

Mésoméries, on parle de :

- **Kékulé** molécule avec un mésomère de type cycle avec un enchaînement  $\pi$  –
- **Zwitterion** molécule neutre avec des charges formelles induites par une différence d'électronégativité  $N - \pi - \sigma - N$ .

Deux types de charges

partielle noté $\delta$ .	Formelle.
---------------------------	-----------

Rmq : une charge partielle est toujours inférieure à celle d'un électron.

Charge Formelle à la répartition des électrons.

### Réaction d'oxydo-réduction

**Réducteur** (par opposition à l'oxydant) atome qui gagne un ou plusieurs électrons.

**Degré d'oxydation** différence d'électrons autour de l'atome.

**Rmq :** pour les ions, le degré d'oxydation nombre d'électrons (exemple :  $Fe^{3+}$  a un degré d'oxydation d'ordre 3).

La différence d'électronégativité doit être  $>0,5$  ( $\Delta\chi > 0,5$ ) pour que l'atome récupère l'électron de l'atome voisin.

**Prototrophie** réaction acido-basique intra moléculaire.

### La dissolution

La dissolution dépend de deux phénomènes :

- La solvation de l'espèce chimique
- La stabilisation des espèces formées. Le nombre de molécules autour des ions dépend de leur taille et de leur charge.

### Les types de catalyseurs

Les catalyseurs sont classés en fonction de la solubilité de ce dernier :

Homogène (soluble)	Hétérogène (non soluble)
--------------------	--------------------------

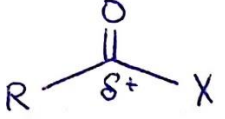
**Composé de coordination** molécule qui possèdent comme atome central un cation ou un métal.

Les atomes les plus

Tableau périodique des atomes les plus présent en biologie :


1H Hydrogène				
...	...	6C Carbone	7N Azote	8O Oxygène
11Na Sodium	12Mg Magnésium	...	15P Phosphore	16S Soufre
19K Potassium	20Ca Calcium	...		17Cl Chlore

### Réactivité des dérivés acides

	<p>Avec X :</p> <p>OH acide carboxylique</p> <p>O-R</p> <p>O-CO-R anhydride d'acyle</p> <p>Cl/... hétéroatome</p> <p>Où R est un arlkyle</p>
---	--

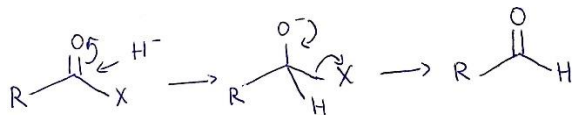
### Substitution

La substitution se fait en deux états :

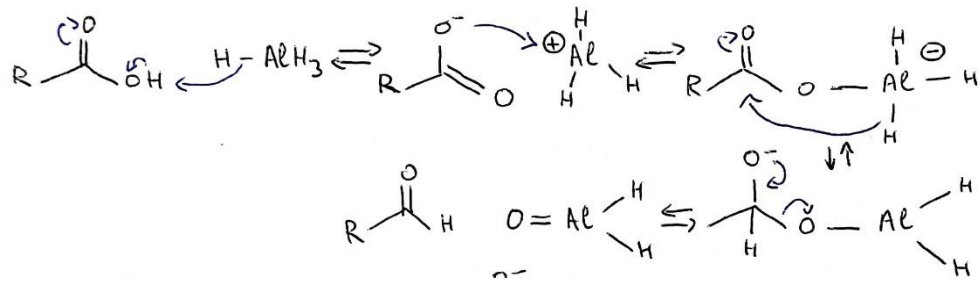
	<ol style="list-style-type: none"> <li>1. Addition</li> <li>2. élimination</li> </ol>
---	---

### Réduction

En présence d'hydrure  $NaBH_4$  ou  $LiAlH_4$ .

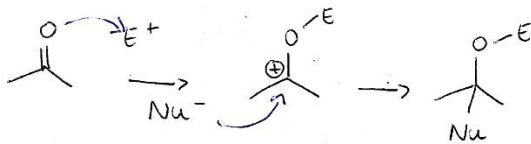


Pour les acides carboxyliques, on a besoin d'utiliser nécessairement du  $LiAlH_4$  pour que le groupement  $O-R$  puisse être partant.



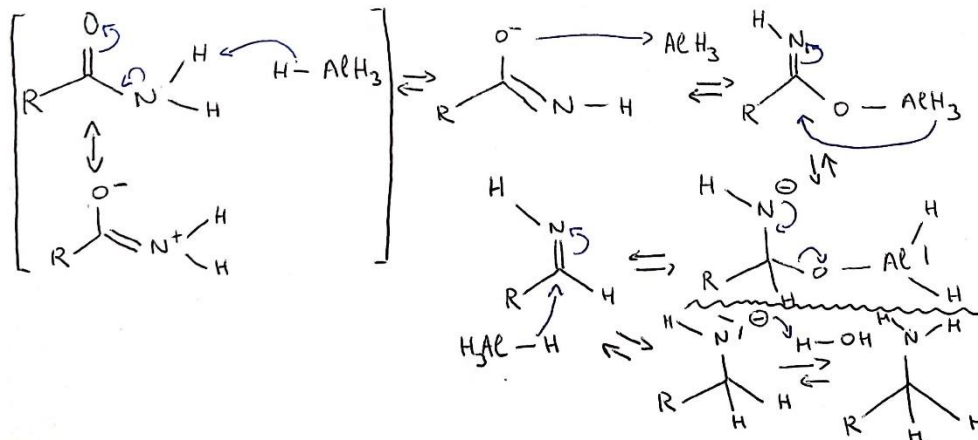
## Addition

On a besoin d'une molécule électrophile et d'un nucléophile :

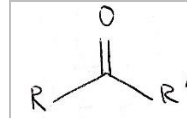


## Amide et nitrites

En milieu d'hydrure ( $AlH_4$ ), on a réduction de l'oxygène.



## Réactivité des carbonyles

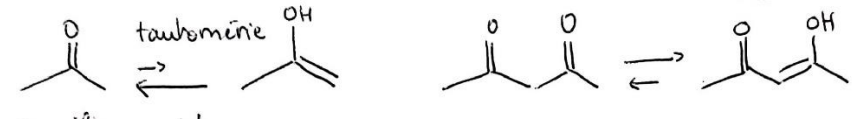


Aldéhyde et cétones

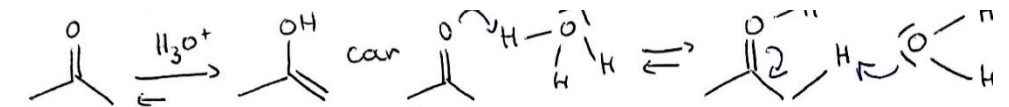
C'est la polarisation de la double liaison par l'oxygène qui rend le carbone nucléophile et ainsi la molécule réactive.

## Tautomérie céto-énolique

Les cétones et les aldéhydes sont soumis à des formes de tautomérie.



La configuration peut être renforcée en milieu acide :



## Addition

### Réduction

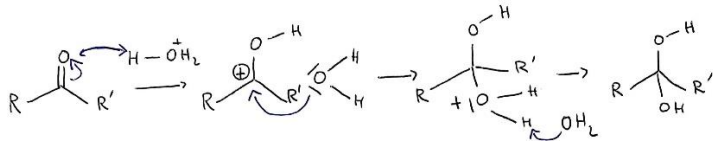
Rappel : La réduction est une addition d'hydrogène.

La réduction se fait en présence d'hydrure ( $H^-$ ) qui peut être produit par :

Base forte (NaH)	Hydrure métallique ( $LiAlH_4$ , $NaBH_4$ )
	$R-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-R' \xrightarrow{H-AlH_3} R-\overset{\overset{O^-}{\mid}}{C}-H \rightleftharpoons R-\overset{\overset{O}{\parallel}}{C}-H \rightleftharpoons R-\overset{\overset{OH}{\mid}}{C}-H$

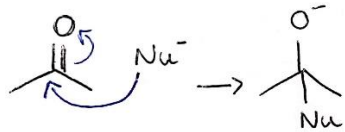
### Addition d'alcool (oxydation)

En présence d' $H_2O$  avec une catalyse acide, on a une sur oxydation :

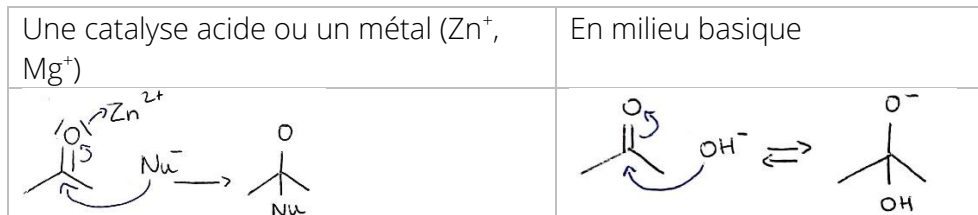


### Addition nucléophile

On peut réaliser une addition nucléophile en utilisant un nucléophile fort



Pour les nucléophiles faibles, on a besoin d'utiliser un catalyseur acide  
faudrait utiliser un activateur pour augmenter la polarisation de la double  
liaison en venant sur l'oxygène.



Rmq. : si le nucléophile n'est pas suffisamment fort, il faut utilisé une  
molécule électrophile pour augmenter la polarité de la liaison OC. On  
évitera l'utilisation de solvant protique qui conduiront à la formation d'un  
alcool.

### Cinétique

Lors d'une réaction avec un intermédiaire réactionnel, c'est l'aspect  
cinétique qui est dominant.

Notion d'énergie d'activation énergie minimum

On peut accélérer une réaction en augmentant la température ce qui a  
pour effet de faciliter :

La rencontre entre les molécules	La vitesse de collision et ainsi leur permettre de passer la barrière de l'énergie d'activation
----------------------------------	---

Vitesse de disparition  $2A \rightarrow B$

Vitesse	Loi de vitesse
$v = \frac{d[B]}{dt} = -\frac{d[A]}{2 \times dt}$	$v = k[A]^2$

La vitesse de disparition de A est deux fois plus que celle de B.

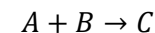
**Réaction élémentaire** réaction en une seule étape.

**Molarité** nombre d'entités chimiques (molécules, ions, radicaux) qui  
participent à une réaction élémentaire.

**Ordre partielle** nombre de molécule de chaque espèce.

**Ordre de réaction** évolution de la concentration de l'espèce.

Calcule de la vitesse en fonction de l'



Loi de vitesse	Vitesse	
$v = k[A]$	$v = -\frac{d[A]}{dt}$	$\frac{[A]}{d[A]} = -kdt$

Solution de l'équation différentielle :  $A = A_0 e^{-kt}$

Rmq. : pour tracer le graphique, on peut linéariser en utilisant  $\ln(A)$

Demi-temps de vie, c'est  $[A] = \frac{[A]_0}{2}$

Électronégativité entre deux atomes :  $||u|| = \delta \times d$

### La dissolution

La dissolution est une réaction chimique qui fait intervenir deux  
phénomènes :

- Dissociation polarité des molécules du solvant.

- Solvatation stabilisation des espèces formées nombre de molécules autour des ions. Dispersion taille et de la charge.

## La catalyse

Il existe deux types de catalyse en fonction de la solubilité de celui-ci :

Homogène (soluble)	Hétérogène (non soluble)
--------------------	--------------------------

Cinétique passage par des intermédiaires non stable  $K(=Q_r)$  faible.

**Composé de coordination** molécule composé d'un cation central ou d'un métal.

Acide gras

Catabolisme des acides gras

pKa des groupements (à connaître par cœur)

Acide carboxylique 4-5

Amine

Alcool I 15-16

Alcool II 16-17

Anhydride d'acyle 11

Ester 16-17

Amide 35

L'atome de S est un bon nucléophile mais un mauvais groupe partant

Un riche attaque un pauvre

Un mou (atome avec qu'un dure (atome très électronégatif avec un faible nombre de couches électroniques).

Exemple : le thiol (S) est un bon électrophile mais un mauvais nucléofuge (groupe partant).

L'oxydation en milieu biologique se déroule par quasiment tout le temps grâce à NAD (NAD+) ou FAD

Gros nuage de S le rend plus facilement polarisable

NOH O par effet inductif donneur o est nucléophile.