

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.

**Force motrice** étape irréversible qui permet de favoriser la réaction dans un sens. Par exemple, lorsqu'une réaction produit un gaz c'est à dire la production d'une molécule qui quitte le système.

### **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 qui fait intervenir un intermédiaire réactionnel. Elle est souvent représentée comme une réaction de tautométrie (le mécanisme ne fait pas apparaître l'intermédiaire).

**Tautométrie** réaction acide base intra-intramoléculaire. Elle a lieu uniquement entre les atomes formant quatre liaisons.

**Transposition** déplacement d'une partie de la molécule.

### **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 :

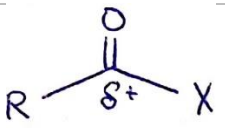
Homogène (soluble)	Hétérogène (non soluble)
--------------------	--------------------------

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

Tableau périodique des atomes les plus présents en biologie :

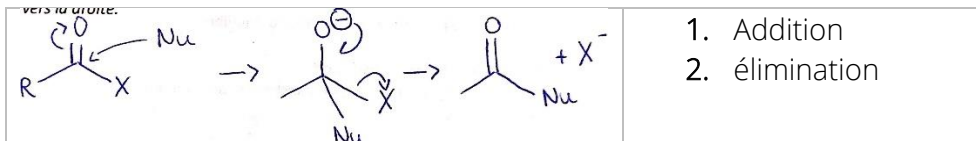
<sup>1</sup> H Hydrogène				
...	...	<sup>6</sup> C Carbone	<sup>7</sup> N Azote	<sup>8</sup> O Oxygène
<sup>11</sup> Na Sodium	<sup>12</sup> Mg Magnésium	...	<sup>15</sup> P Phosphore	<sup>16</sup> S Soufre
<sup>19</sup> K Potassium	<sup>20</sup> Ca Calcium	...		<sup>17</sup> Cl Chlore

### **Réactivité des dérivés acides**

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

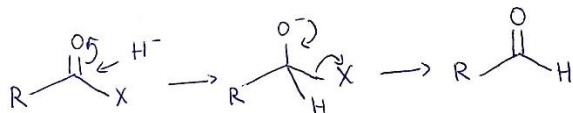
### **Substitution**

La substitution se fait en deux états :

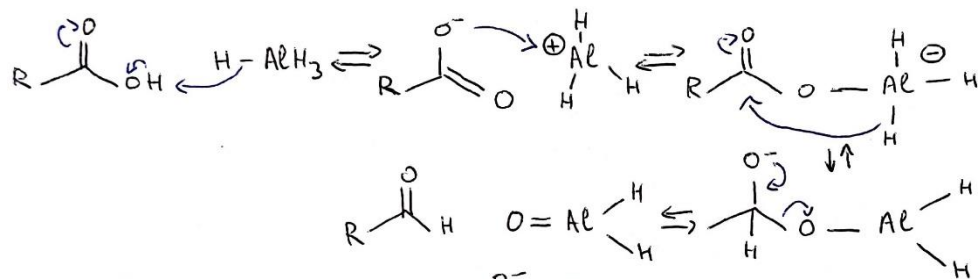


### Oxydo-réduction

En présence d'hydruure  $\text{NaBH}_4$  ou  $\text{LiAlH}_4$ .

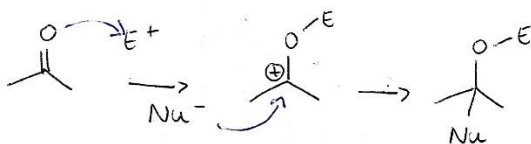


Pour les acides carboxyliques, on a besoin d'utiliser nécessairement du  $\text{LiAlH}_4$  pour que le groupement  $\text{O-R}$  puisse être partant.



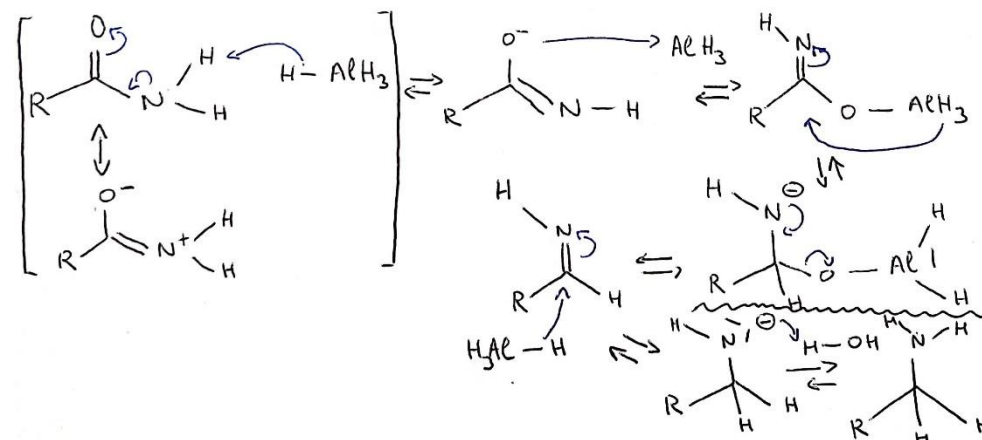
### Addition

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



### Amide et nitrites

En milieu d'hydruure ( $\text{AlH}_4$ ), on a réduction de l'oxygène.



### Réactivité des carbonyles

$\text{R}-\text{C}(=\text{O})-\text{R}'$	Aldéhyde et cétones
--	---------------------

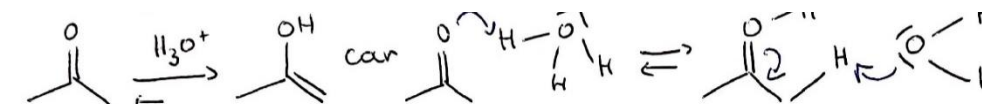
C'est la polarisation de la double liaison par l'oxygène qui rend le carbone nucléophile et ainsi la molécule réactive.

### 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

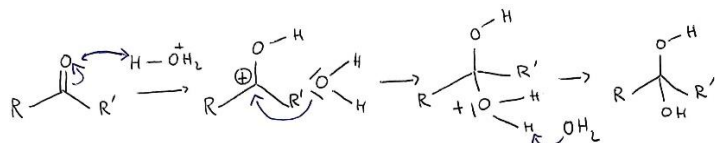
Rappel : La réduction est une addition d'hydrogène.

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

Base forte (NaH)	Hydrure métallique ( $LiAlH_4$ , $NaBH_4$ )

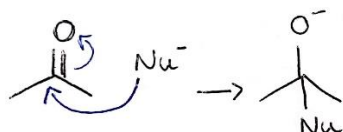
### Addition d'alcool (oxydation)

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.

Catalyse acide ou un métal ( $Zn^{2+}$ , $Mg^{2+}$ )	En milieu basique

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.

## Chimie en biologie

pKa des groupements (à connaître par cœur)

Fonction	pKa
Amide	35
Ester	16-17
Alcool II	16-17
Alcool I	15-16
Anhydride d'acyle	16-17
Amine	9-10
Acide carboxylique	4-5

### Résumé

« Un riche attaque un pauvre » un atome riche en électron attaque à un atome pauvre.

« Un mou c'est-à-dire avec un atome avec plusieurs couches électroniques partira plus difficilement, il sera moins nucléofuge, qu'un atome dur ».

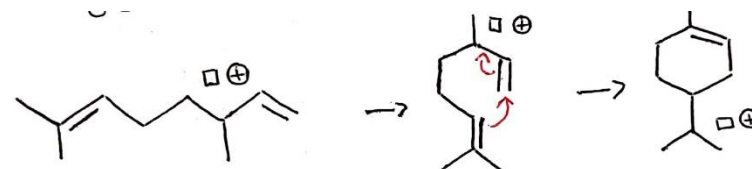
Les mous sont également plus facilement polarisable.

*Exemple : le thiol (S) est un bon électrophile mais un mauvais nucléofuge (groupe partant). On le retrouve à pH physiologique à la fois sous la forme S- et SH.*

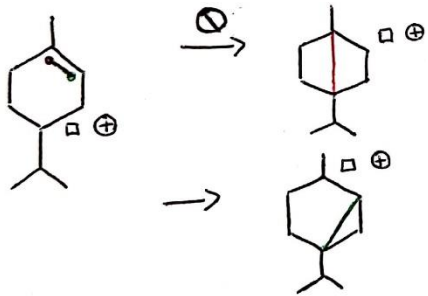
### Les terpènes

On part toujours de la forme limite de résonance la plus stable :

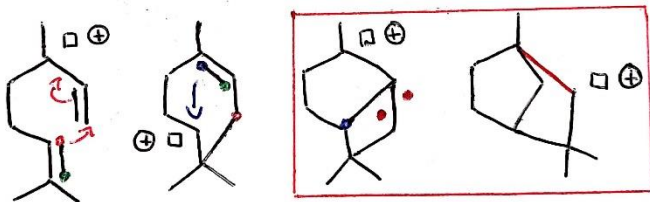
1 - Addition nucléophile intramoléculaire avec un mouvement conjugué des électrons



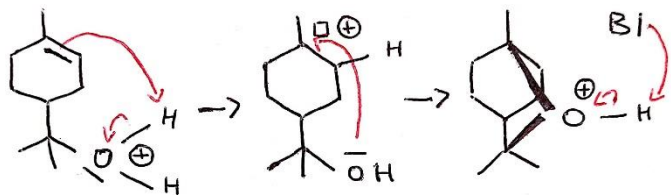
2 - Un grand et un petit cycle (3 et 5) sont préférables à deux cycle à 4 :



4 - Des liaisons C-C peuvent être briser dans le cadre de cycle à 4 atomes :



Exemple de réaction compliquée :

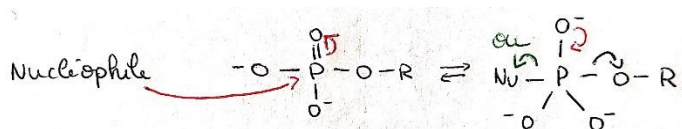


### Type de réaction (catalytique ou anabolitique)

Si une réaction régénère les produits de départ alors elle est de type catalytique (dégradation).

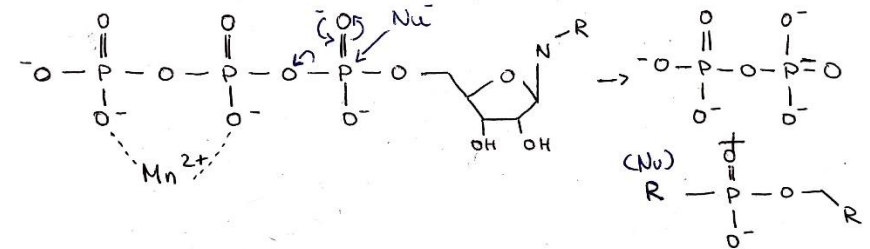
### Rendre un groupe nucléofuge

Addition nucléophile sur un groupement phosphate comme ceux de l'ATP.

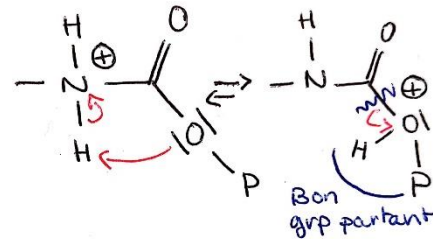


Rendre un groupement mauvais groupe partant en bon groupe partant.

- AMP ( $Mg^{2+}$ ) permet d'éliminer deux groupements phosphate d'une molécule d'ATP

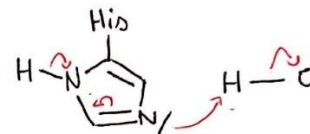


- Autoprotolyse (réaction acido-basique intramoléculaire)



### L'histidine molécule acide-base

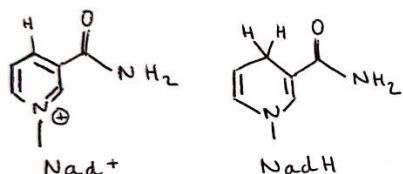
Histidine un acide aminé à la fois base et acide



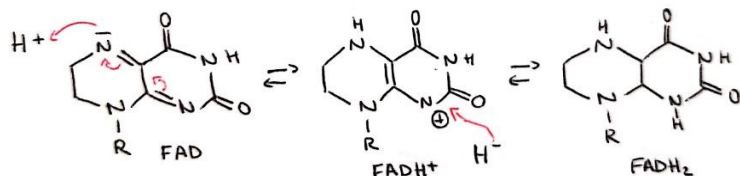
### Réaction d'oxydo-réduction

Pour les réactions d'oxydo-réduction en milieu physiologique généralement par l'intermédiaire de :

- NAD+



- FAD+/FADH<sub>2</sub> par l'ajout de H<sup>+</sup> et H<sup>-</sup>



## 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.

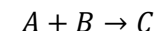
**Réaction élémentaire** réaction en une seule étape.

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

**Ordre partiel** 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.