Mésoméries, on parle de :

* Kékulé molécule avec un mésomère de type cycle avec un enchaînement
* Zwitterion molécule neutre avec des charges formelles induites par une différence d’électronégativité .

Deux types de charges

|  |  |
| --- | --- |
| Partielle noté . | 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 : Fe3+ a un degré d’oxydation d’ordre 3).

La différence d’électronégativité doit être >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 représenter comme une réaction de tautomérie (le mécanisme ne fait pas apparaitre l’intermédiaire).

Tautomérie 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 solvatation 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 présent en biologie :

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

# Réactivité des dérivés acides

|  |  |
| --- | --- |
|  | Avec X :  OH acide carboxylique  O-R  O-CO-R anhydride d’acyle  Cl/… hétéroatome  Où R est un arlkyle |

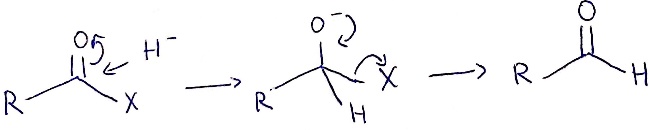
## Substitution

La substitution se fait en deux états :

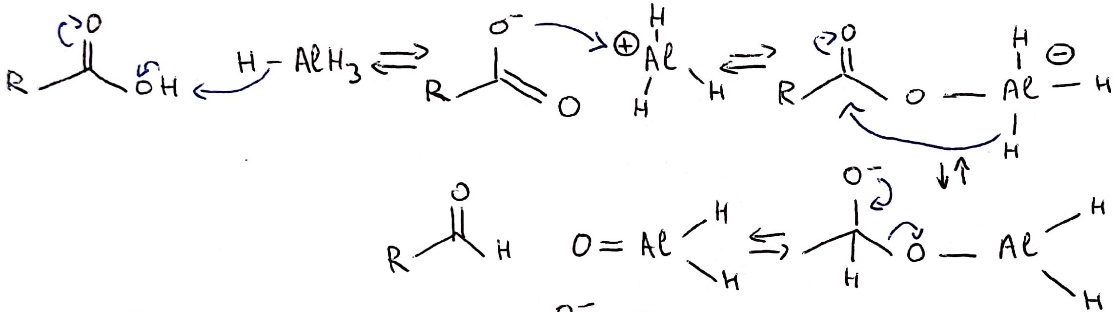
|  |  |
| --- | --- |
|  | 1. Addition 2. élimination |

### Oxydo-réduction

En présence d’hydrure NaBH4 ou LiAlH4.

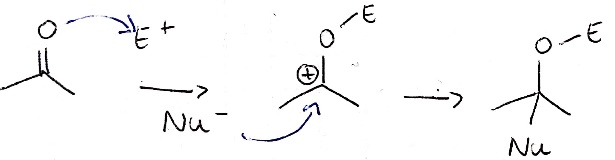


Pour les acides carboxyliques, on a besoin d’utiliser nécessairement du LiAlH4 pour que le groupement O-R puisse être partant.



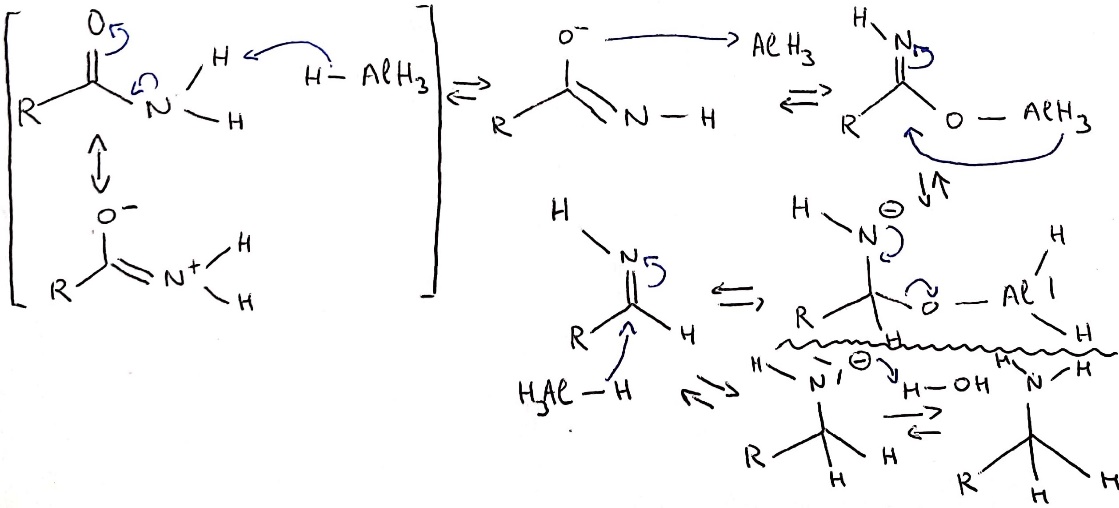
## Addition

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



## Amide et nitrites

En milieu d’hydrure (AlH4), on a réduction de l’oxygène.



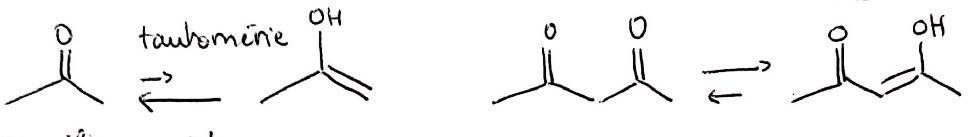
# Réactivité des carbonyles

|  |  |
| --- | --- |
|  | Aldéhyde et cétones |

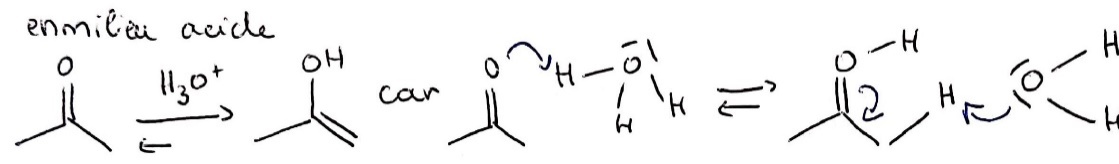
C’est la polarisation de la double liaision par l’oxygène qui rend le carbone nucléophile et ainsi la molécule réactive.

### 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

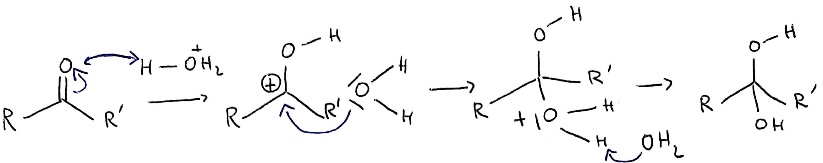
Rappel : La réduction est une addition d’hydrogène.

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

|  |  |
| --- | --- |
| Base forte (NaH) | Hydrure métalique (LiAlH4, NaBH4) |
|  |  |

### Addition d’alcool (oxydation)

En présence d’H2O avec une catalyse acide, on a une sur oxydation :



### Addition nucléophile

On peut réaliser une addition nucléophile en utilisant un nucléophile fort

Une image contenant texte, clipart

Description générée automatiquement

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

|  |  |
| --- | --- |
| Catalyse acide ou un métal (Zn+, Mg+) | En milieu basique |
|  | Une image contenant texte  Description générée automatiquement |

Rmq : si le nucléophile n’est pas suffisament 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 connaitre 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 ».

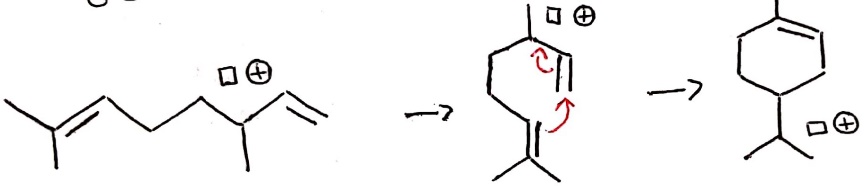
Les mous sont également plus facilement polarisable.

*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.*

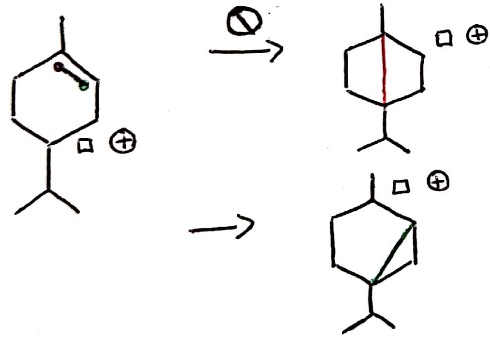
## Les terpènes

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

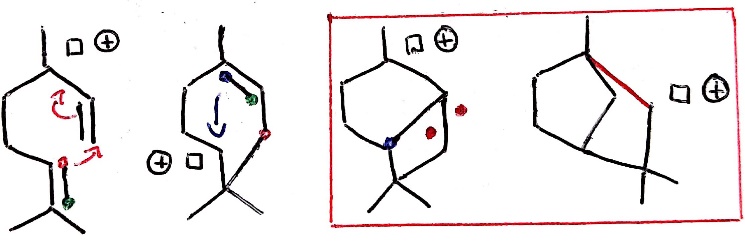
1 - Addition nucléophile intramoléculaire avec un mouvement conjugué des électrons



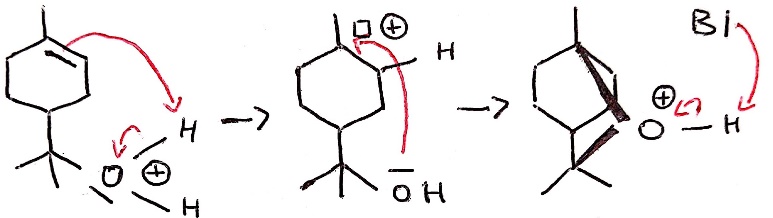
2 - Un grand et un petit cycle (3 et 5) sont préférables à deux cycle à 4 :



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



*Exemple de réaction compliquée :*

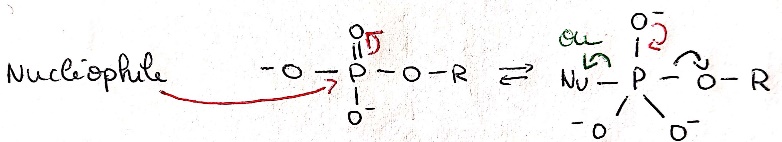


## Type de réaction (catalytique ou anabolitique)

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

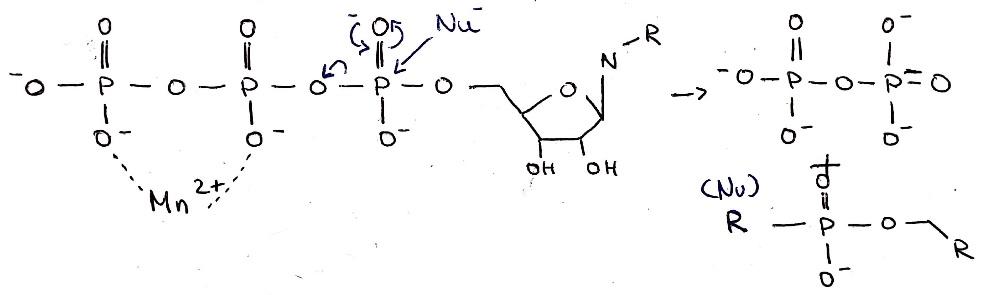
## Rendre un groupe nucléofuge

Addtion nucléophile sur un groupement phosphate comme ceux de l’ATP.

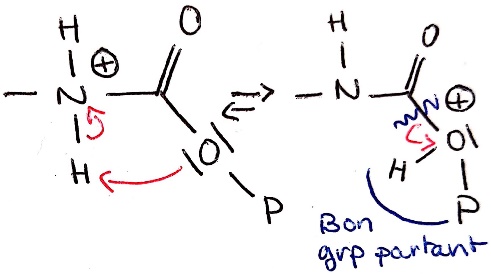


Rendre un groupement mauvais groupe partant en bon groupe partant.

* AMP (Mg2+) permet d’éliminer deux groupements phosphate d’une molécule d’ATP

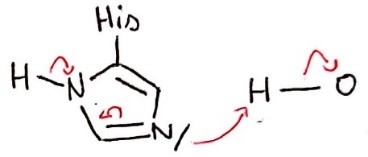


* Autoprotolyse (réaction acido-basique intramoléculaire)



### L’histidine molécule acide-base

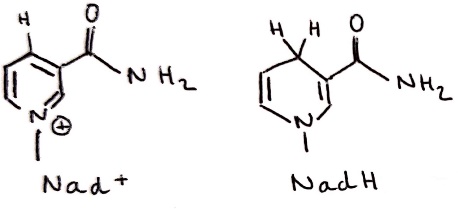
Histidine un acide aminé à la fois base et acide



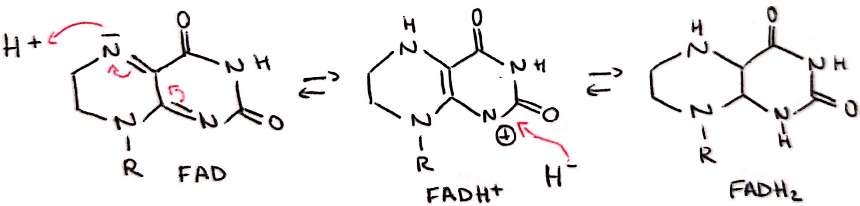
## Réaction d’oxydo-réduction

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

* NAD+



* FAD+/FADH2 par l’ajout de H+ et H-



# 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

|  |  |
| --- | --- |
| Vitesse | Loi de vitesse |
|  |  |

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 |  |
|  |  |  |

Solution de l’équation différentielle :

Rmq : pour tracer le graphique, on peut linéariser en utilisant Demi-temps de vie, c’est

Électronégativité entre deux atomes :

# 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 faible.

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