

Principes généraux de la biochimie

« La biochimie a pour but de décrire, expliquer et exploiter les structures et le comportement des molécules biologiques en se servant de la chimie, de la physique et d'outils mathématiques ou informatiques. »

I Échelles de temps et d'espace de la biochimie

A. Échelle spatiale

Le biochimiste travaille avec des valeurs spatiales comprises entre 10^{-10} m (ou un Å, taille d'un atome) et 10^{-7} m (taille d'un virus).

B. Échelle temporelle

Le biochimiste travaille avec des valeurs temporelles comprises entre 10^{-15} s (temps d'absorption de la lumière) et 1 s (temps de la synthèse d'une protéine).

II Éléments chimiques des systèmes vivants

A. Atomes et particules élémentaires

Atome = élément de base en chimie, constitué de trois particules élémentaires :

Type	Masse	Électrostaticité
proton	$m_p \approx m_n$	- e
neutron	$m_n \approx m_p$	0
électron	$m_e \approx 0$	e

L'atome est essentiellement constitué de vide.

Ils sont rangés dans la classification périodique des éléments de Mendeleïev.

B. Configuration électronique des éléments chimiques

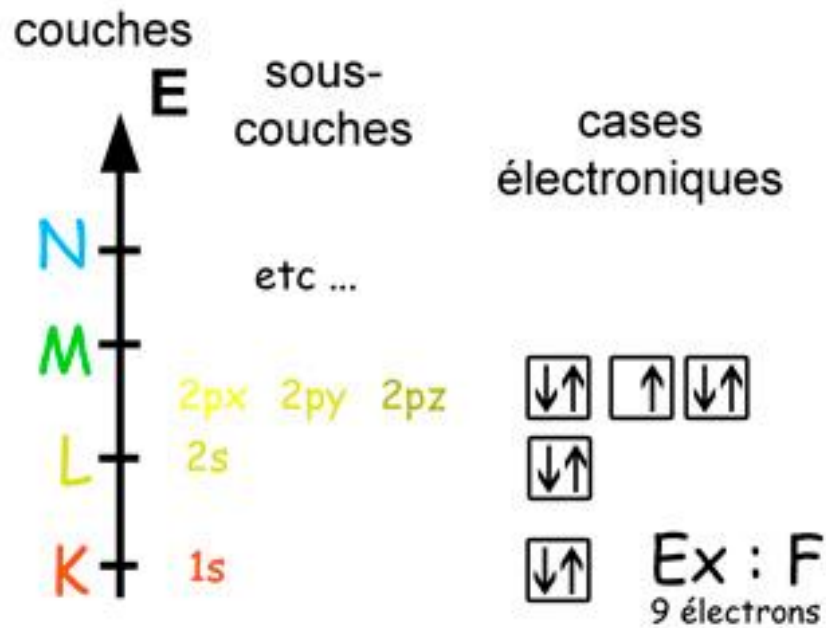
Un atome neutre a autant d'électrons que de protons.

États énergétiques de l'électron :

La répartition spatiale des électrons autour du noyau se fait en fonction :

- _ des couches électroniques
- _ des sous-couches électroniques situées dans les couches
- _ des cases électroniques présentes dans les sous-couches électroniques

à Chaque case électronique est au plus occupée par deux électrons de spins opposés.



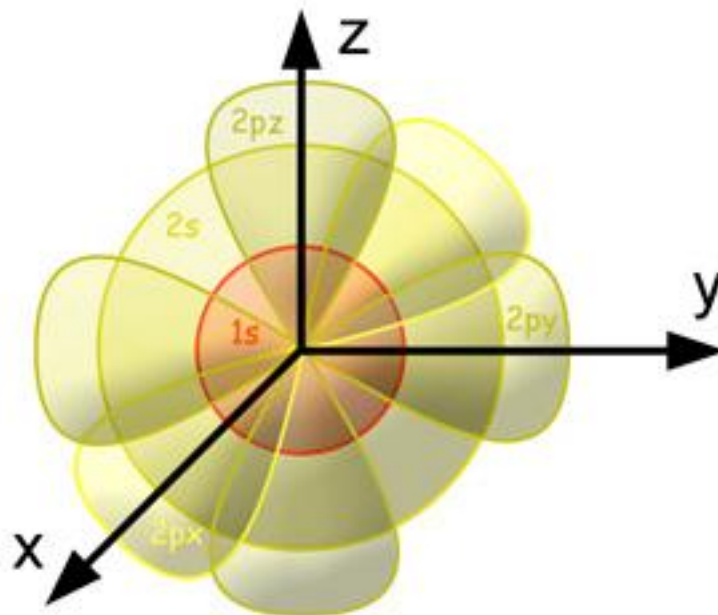
Orbitales atomiques :

Une orbitale atomique est associée à chaque case électronique.

Une orbitale atomique est une portion d'espace autour du noyau dont la probabilité de trouver les électrons dans cette portion est de 99%.

Le nuage électronique est l'ensemble des orbitales autour du noyau.

Représentation en trois dimensions des orbitales :



3. Répartition des éléments chimiques dans la matière vivante

99% de la matière vivante est formée de :
 _ C, H, O, N, P, S
 _ Cl⁻, Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺

+ des oligo-éléments

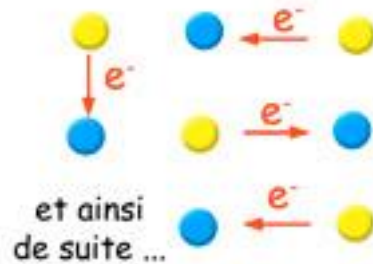
III_ Liaisons chimiques covalentes, fonctions chimiques et molécules des systèmes vivants

A. Liaisons covalentes

Une liaison chimique est en fait une interaction électromagnétique.

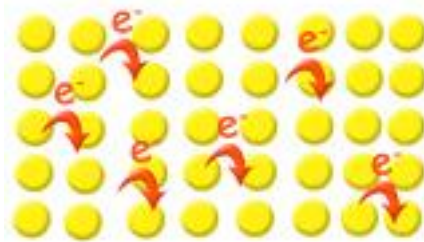
_ Les liaisons ioniques : (Ex : Cl^- et Na^+)

à Interaction attractive de pôles électriques de charges opposées provenant du transfert d'électrons au niveau des couches de valence. Cette interaction n'est pas localisée.



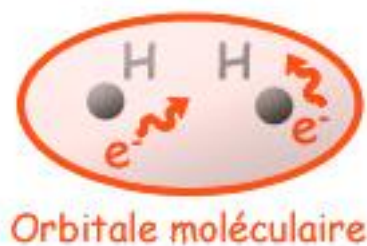
_ Les liaisons métalliques : (Ex : Na)

à Délocalisation des électrons périphériques de chaque atome sur la totalité de l'échantillon de matière. Interaction non-localisée.



_ Les liaisons covalentes : (Ex : H_2)

à Transformation d'orbitales atomiques périphériques en orbitales moléculaires rassemblant par paire d'électrons initialement célibataires dans les atomes localisés.



B. Orbitales moléculaires

_ Les orbitales liantes : de basse énergie, ce sont celles qui participent à la formation des liaisons covalentes.

_ Les orbitales non-liantes (n) : elles contiennent les doublets d'électrons appartenant spécifiquement à un atome.

_ Les orbitales antiliantes (*) : de haute énergie, elles ne contiennent pas d'électrons, en général.

è Il y a deux type d'orbitales liantes :

_ Les orbitales axiales (\hat{a}) : à l'état isolé, une orbitale \hat{a} correspond à la formation d'une liaison simple. La forme de l'orbitale moléculaire correspond à l'axe des deux atomes.

_ Les orbitales latérales (\hat{E}) : associée à une orbitale \hat{a} , elle permet la formation d'une liaison double. Deux orbitales \hat{E} , associées à une orbitale \hat{a} permettent la formation, d'une liaison triple.

C. Orientation des liaisons covalentes autour des atomes

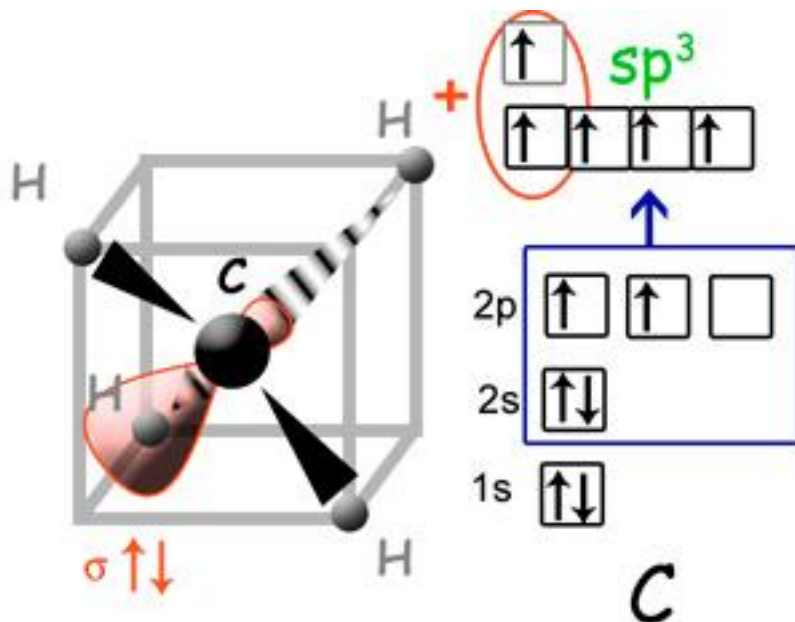
Attention : Ceci n'est valable que pour les atomes des systèmes vivants !

_ La présence de liaisons simples et éventuellement d'orbitales non-liantes confère à la molécule une géométrie tétraédrique (hybridation sp^3).

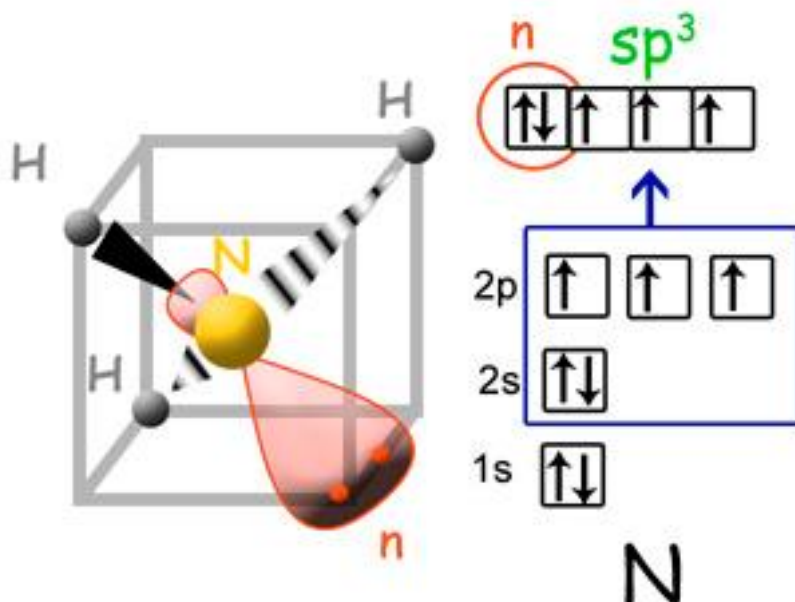
_ La présence d'une liaison double confère à la molécule une géométrie plane (hybridation sp^2).

_ La présence d'une liaison triple confère à la molécule un géométrie axiale (hybridation sp).

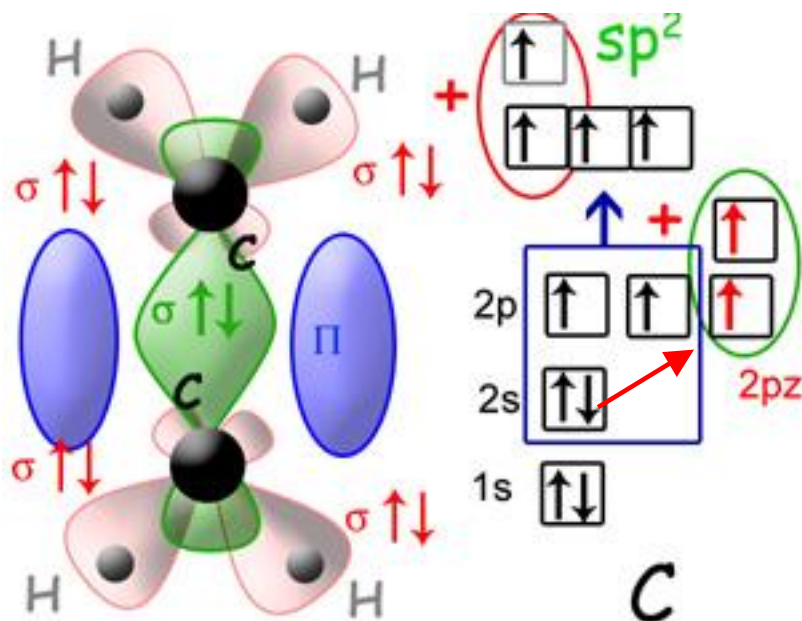
Ex : CH_4



Ex : NH_3



Ex : C₂H₄



D. Liaisons covalentes polaires

Les liaisons purement covalentes lient deux atomes identiques (H₂ ; Cl₂ ; etc ...).

Entre deux atomes différents, les électrons de valence dans les orbitales liantes sont inégalement attirés par les noyaux. L'aptitude d'un atome à attirer les électrons est caractérisée par la valeur de son électronégativité.

On définit ainsi le moment dipolaire $\vec{\mu}$, qui va du pôle négatif vers le pôle positif, de charges ponctuelles $-\hat{O}$ et $+\hat{O}$:

$$\vec{\mu} = \hat{O} * l$$

$\vec{\mu}$ s'exprime en D (Debye). 1 D = 3,34 * 10⁻³⁰ C.m

\hat{O} s'exprime en C.

l s'exprime en m. C'est la distance séparant les deux pôles.

E. Propriétés des liaisons covalentes

On les classe en fonction de quatre propriétés :

- _ ordre : le nombre de liaisons
- _ dimension : distance des deux atomes (H-H ≈ 1 Å sinon 1,5 Å ou 1,3 Å ou 1,2 Å pour les liaisons double ou triple)
- _ Énergie de dissociation : énergie requise pour casser la liaison
- _ Polarité : moment dipolaire

F. Mesures expérimentales de quantité de molécules

Une mole de matière vaut le nombre de molécules contenues dans 12 g de ¹²₆C.

La masse molaire est la masse en g.mol⁻¹ d'une mole de matière.

La masse moléculaire en Da est la masse d'une molécule prise individuellement.

La spectrophotométrie :



Loi de Beer-Lambert :

L'absorbance :

$$A_0 = \log (I_0/I) = \epsilon * C * l$$

IV_ Propriétés tridimensionnelles des molécules biologiques

A. Isoméries de constitution

La formule brute exprime la composition en éléments chimiques d'une substance.

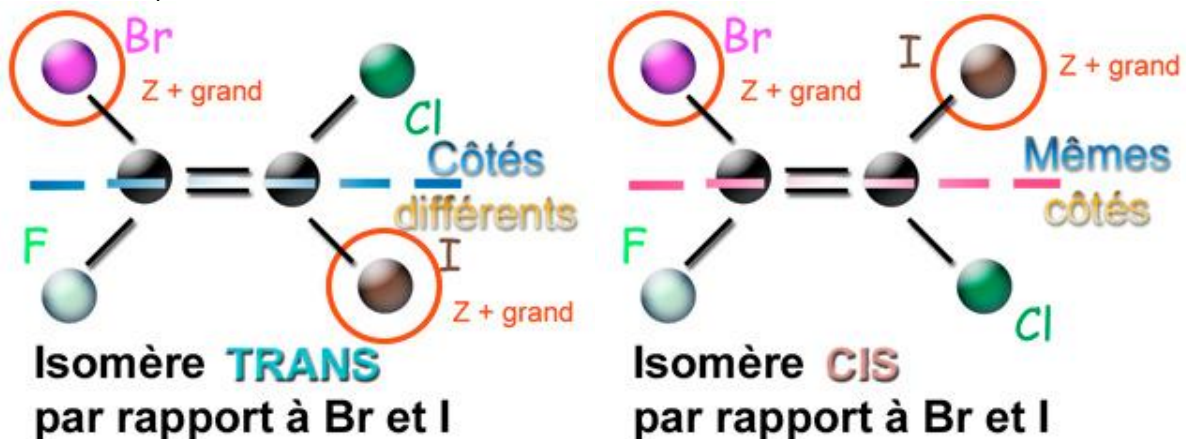
Les isomères sont des molécules différentes décrites par la même formule brute.

Le graphique bidimensionnel décrivant les connexions covalentes liant les atomes d'une molécule est appelé la formule développée.

Les isomères de constitution sont des molécules ayant la même formule brute mais des formules développées différentes.

B. Isoméries cis/trans

L'isomérie cis/trans résulte de l'absence partielle ou totale de libre rotation à température ambiante autour d'une liaison partiellement double (hybride ou par résonance) ou totalement double.

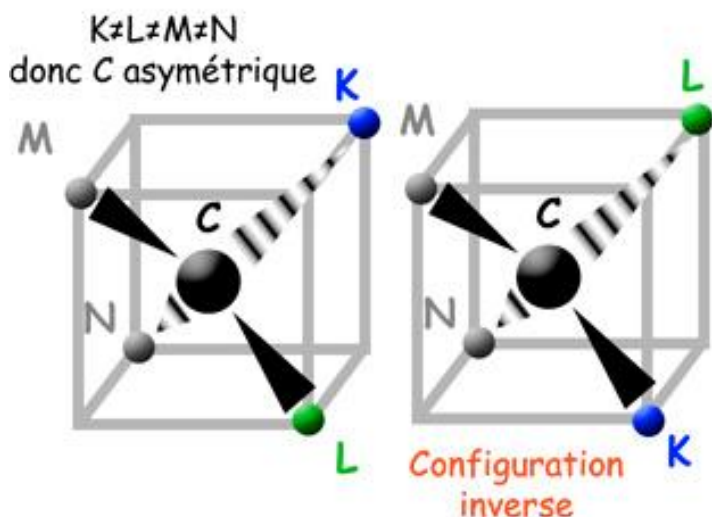


C. Isoméries optiques

Les isoméries optiques résultent essentiellement de la présence d'un ou de plusieurs carbones tétraédriques (hybridés sp^3) dont les quatre substituants sont différents, encore appelés carbones asymétriques.

I Molécules possédant un carbone asymétrique

On appelle configurations inverses les deux façons non-équivalentes de disposer dans l'espace les quatre substituants d'un carbone asymétrique (= changement de place de deux atomes).

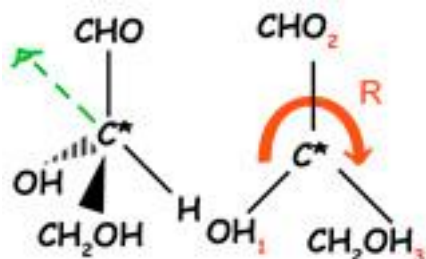


La chiralité est la relation liant les deux configurations inverses d'un carbone asymétrique.

On appelle énantiomères le couple formé par deux isomères de configurations inverses.

La configuration absolue d'un énantiomère est la disposition spécifique des quatre constituants du carbone asymétrique définie selon le système R/S.

Ex : Le R-glycéraldéhyde



- Méthode :
- _ Regarder de manière à cacher la plus petite substance (souvent H)
 - _ Compter par ordre de priorité les substances associées
 - u D'abord les atomes avec le plus grand Z
 - u Les liaisons multiples l'emportent sur les liaisons simples
 - _ Donner un sens à la rotation, R ou S
- à Configuration rectus R (à droite, dans le sens des aiguilles d'une montre) ou configuration sinister S (à gauche, sens inverse).

On appelle un mélange racémique un mélange équimolaire de deux énantiomères.

I Molécules possédant plusieurs carbones asymétriques

Une molécule possédant n carbones asymétriques est l'un des 2^n isomères optiques définis par une même formule chimique développée. Les 2^n isomères optiques se classent en 2^{n-1} paires d'énantiomères. Parmi les 2^n , deux isomères non-énantiomères forment une paire de diastéréoisomères.

Application au cas de carbones asymétriques :

On a :

- _ quatre configurations absolues
RR, SS, RS, SR
- _ deux paires d'énantiomères
(RR,SS) et (RS,SR)
- _ quatre paires de diastéréoisomères
(RR,RS) ; (RR,SR) ; (SS,RS) ; (SS,SR)
- _ Si les quatre substituants des deux carbones asymétriques sont identiques, un plan de symétrie se forme qui rend identiques les deux configurations RS et SR, d'où trois configurations absolues
RR, SS, forme méso(RS \equiv SR)

On appelle l'activité optique la capacité d'une substance à dévier le plan d'une lumière polarisée qui la traverse. La substance est dextrogyre (d) lorsque le plan tourne vers la droite (sens des aiguilles d'une montre) et lévogyre (l) lorsque le plan tourne vers la gauche.

Pouvoir rotatoire spécifique $[\tilde{N}]_{20^\circ\text{C}}^D$:

Angle selon lequel tourne le plan de la lumière polarisée de la raie D du sodium quand elle traverse à 20°C, 10 cm d'une solution de la substance optiquement active de concentration 1 g.mL⁻¹.

Deux énantiomères sont des antipodes optiques s'ils possèdent des activités optiques opposées. **Un mélange racémique est optiquement inactif.**

Loi de Biot :

$$\tilde{N} = [\tilde{N}]_{20^\circ\text{C}}^D * l * C$$

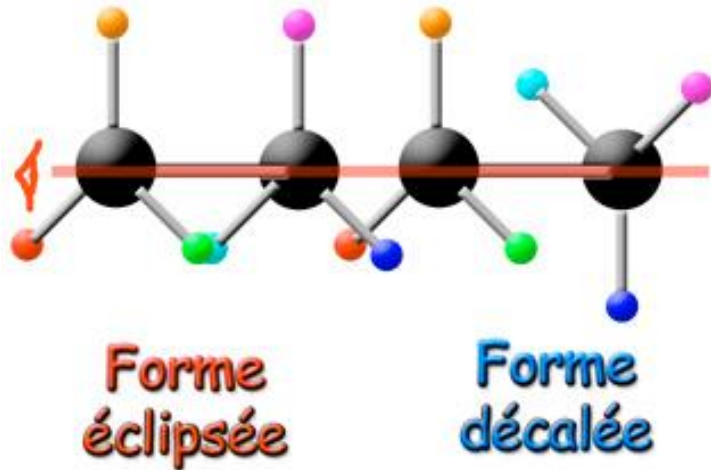
l en dm, C en G.mL⁻¹ et $[\tilde{N}]_{20^\circ\text{C}}^D$ en °C.mol.g⁻¹.dm⁻¹

D. Conformations moléculaires

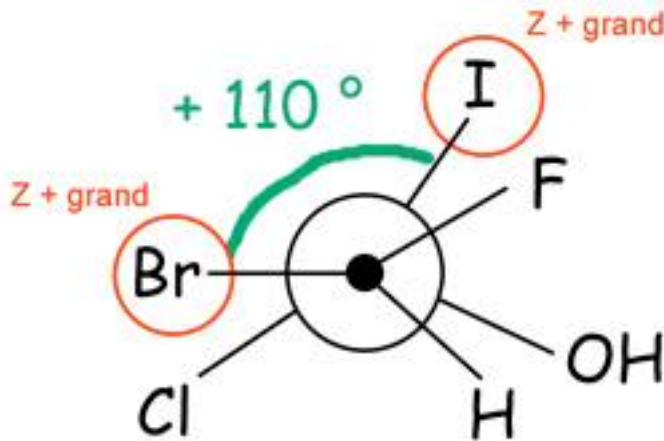
Des conformères sont l'ensemble des dispositions spatiales accessibles à une molécule du fait de la présence de libre rotation intramoléculaire au niveau de ses liaisons simples.

La projection de Newman est la représentation de l'état rotationnel d'une liaison covalente, lorsque l'observateur se positionne sur l'axe de la liaison.

L'angle de torsion est l'angle séparant les deux liaisons prises respectivement comme références de part et d'autre de la rotation libre.



Représentation de la projection de Newman :



V_ Interactions non-covalentes dans les systèmes vivants

A. Propriétés générales des liaisons non-covalentes

Nature physique : Manifestations intra ou extramoléculaires de nature électromagnétique.

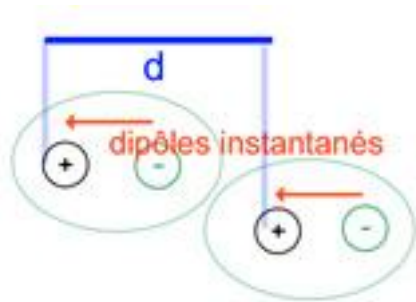
Origine : Résultant de l'existence de forces attractives ou répulsives entre particules électriquement chargées, inégalement réparties dans l'espace de façon instantanée ou permanente.

Énergie de dissociation : En fonction de leurs natures, les liaisons non-covalentes possèdent des énergies de dissociation comprises entre 1 et 30 kJ.mol⁻¹. À température ambiante, les liaisons non-covalentes se font et se défont en permanence (en moyenne toutes les 10⁻¹² s)

Distances de contact non-covalent : Situées dans un domaine compris entre 0,17 nm et 0,4 nm selon la nature des atomes impliqués.

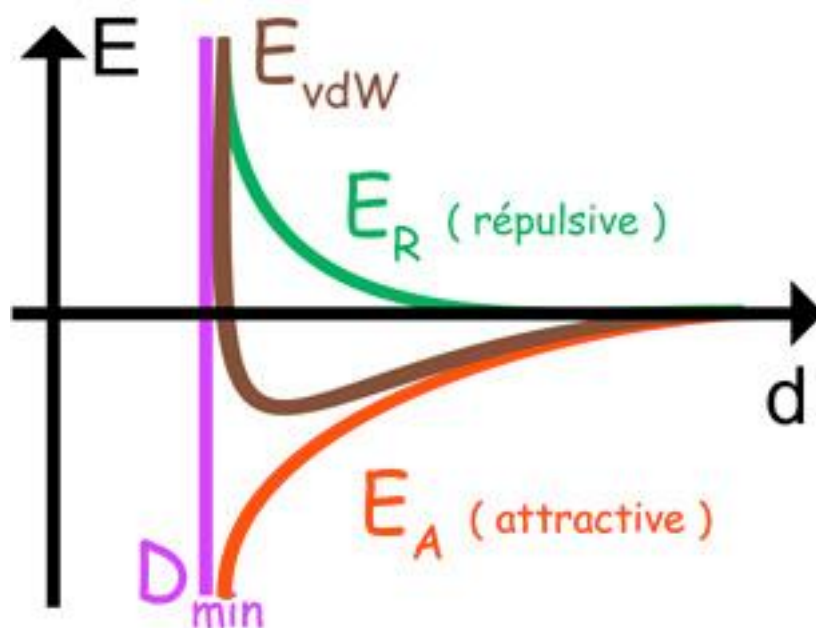
B. Interaction de van der Waals

Origine : Résultant de la capacité de déformation instantanée d'un nuage électronique dans l'espace (polarisabilité).



Conséquence : Rapprochement non-covalent des deux atomes par induction réciproque, stabilisation réciproque et synchronisation dynamique des deux dipôles fluctuants associés respectivement à chaque atome : force de dispersion ou de London.

Comportement énergétique :



C. Interaction électrostatique

Origine : résultant de la présence de charges ponctuelles sur les atomes d'un ion ou d'une molécule contenant des liaisons covalentes polaires.

Conséquence : Rapprochement ou éloignement, et réorientation mutuelle de deux molécules en fonction de leurs distributions respectives de charges ponctuelles.

Comportement énergétique : Les énergies d'interaction électrostatique entre monopôles électriques sont régies par la loi de Coulomb :

$$E_{\text{élec}} = [d / (4\epsilon_0 * E_0)] * [(q_1 * q_2) / (\tilde{\epsilon} * r)]$$

$E_{\text{élec}}$ est en J.

$[d / (4\epsilon_0 * E_0)]$ est la permittivité du vide, c'est une constante.

q_1 et q_2 sont en C.

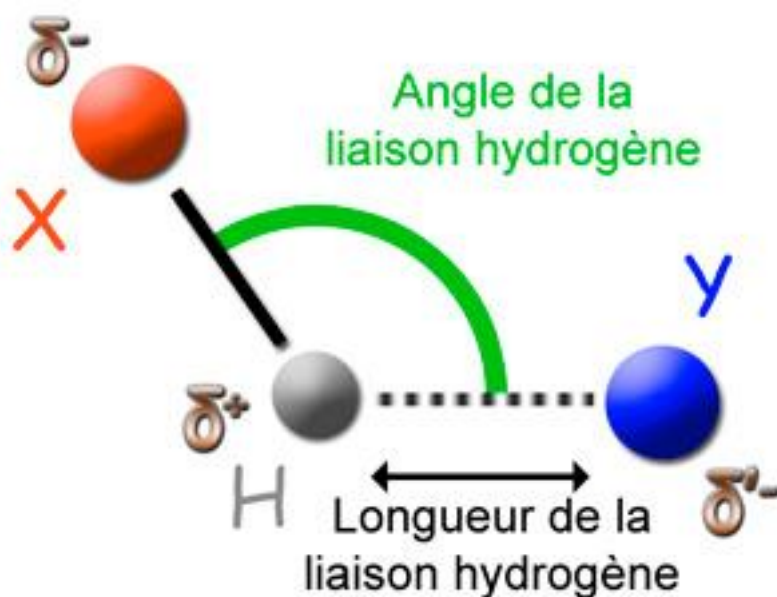
$\tilde{\epsilon}$ est la constante diélectrique du milieu.

r est en m.

Remarque : _ $|E_{\text{elec}}|$ varie entre 4 et 30 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
_ En cas d'interaction attractive forte, la distance est plus petite que la somme des rayons de van der Waals.

D. Liaisons hydrogènes

Description : Cas particulier d'interaction électromagnétique où une liaison covalente polaire entre un atome et H interagit de façon non-covalente avec un autre atome porteur d'une charge ponctuelle négative.



_ Nature de X : O, N, S, rarement C
_ Nature de Y : O, N, S, F, Cl, Br
_ Géométrie : L'angle de la liaison hydrogène est généralement compris entre 120° et 180° (stabilité maximale). Les liaisons hydrogènes fortes ont une longueur qui correspond environ à 70 % de la somme des rayons de van der Waals.