



FACULTÉ DES SCIENCES
ET TECHNOLOGIE

Biochimie structurale

Licence 1- Semestre 1

2012-2013

Christophe Morin

Claire Lacombe

Mail: ch.morin@u-pec.fr

- <http://biochcreteil.canalblog.com>

-Fichiers des cours

-polys de TD

-polys de TP

Annales

Corrections des DS

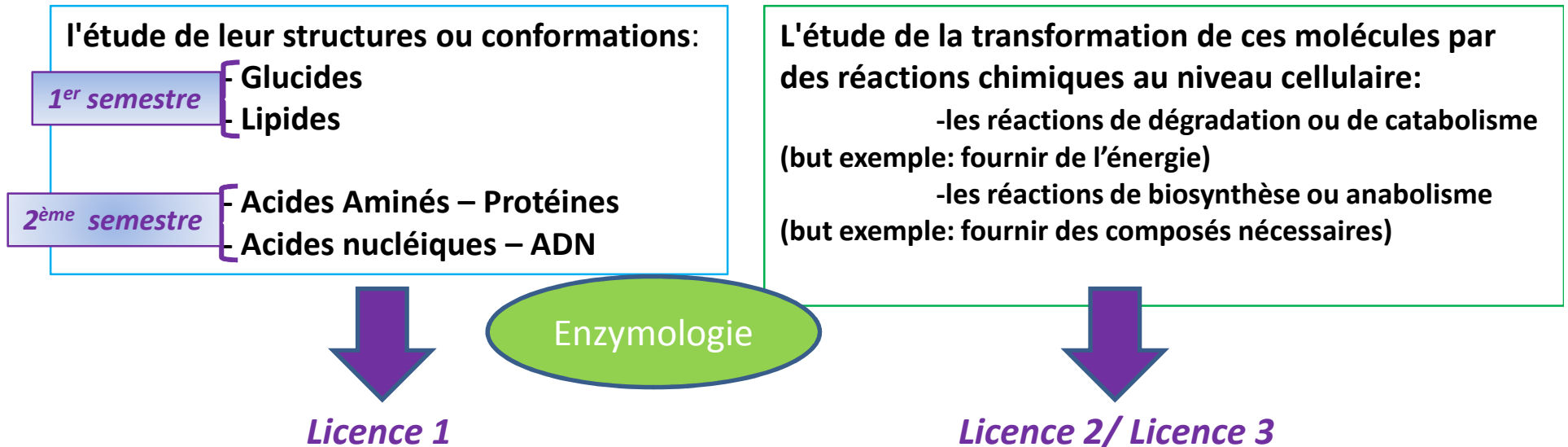
Biochimie structurale

Licence 1- Semestre 1

Introduction

Définition :

«L'étude des substances et des réactions chimiques des organismes vivants »
(Le petit Larousse)



Biochimie structurale

Licence 1- Semestre 1

- Plan:
 - Introduction
 - Les liaisons et fonctions chimiques
 - Cas de l'eau H₂O
 - Les techniques utilisées en Biochimie
 - Les glucides
 - Les lipides et membranes

Biochimie structurale

Licence 1- Semestre 1

- **Introduction**

Les organismes vivants sont caractérisés par 4 grandes familles de molécules:

- Acides aminés/protéines
- Acides nucléiques
- Glucides
- Lipides

Constituées elles-mêmes par un petit nombre d'éléments chimiques:

Élément	Etres humains	Plantes vertes	Bactéries
Oxygène	62.8	77.8	73.7
Carbone	19.3	11.3	12.1
Hydrogène	9.3	8.7	9.9
Azote	5.1	0.8	3.0
Phosphore	0.6	0.7	0.6
Soufre	0.6	0.1	0.3

Biochimie structurale

Licence 1- Semestre 1

- Introduction

La matière vivante est constitué à environ 95% de :

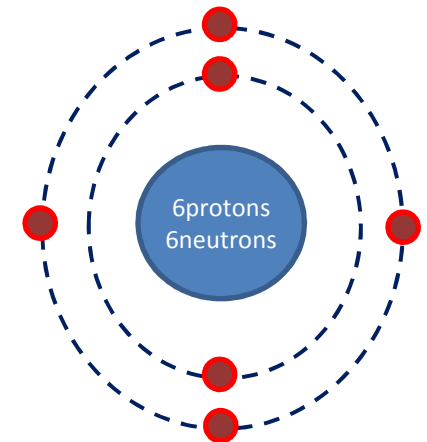
- Carbone,
- Hydrogène,
- Oxygène,
- Azote

Et les organismes vivants sont constitués de 60% à 95% d'eau

Le Carbone est l'élément clef pour la vie organique

L'étude des composés contenant du carbone: chimie organique

Les composés organiques associent le Carbone avec l'H, l'O et l'N



Biochimie structurale

Licence 1- Semestre 1

- Introduction

Le Carbone s'associe alors avec l'H, l'O et/ou l'N pour former les molécules biologiques.

Petits atomes avec un faible numéro atomique Z (1, 6, 7 et 8)

Cherchent à stabiliser leur couche externe (règle de l'octet) en établissant une/des liaisons avec d'autres atomes:

H : 1 électron pour compléter sa couche 1s

O : 2 électrons pour compléter sa couche 2p

N : 3 électrons pour compléter sa couche 2p

C : 4 électrons pour compléter sa couche 2p.

Règle de l'octet:

Un atome tend à s'entourer de 8 «électrons sur sa dernière couche (2 pour les éléments de la 1ère période)

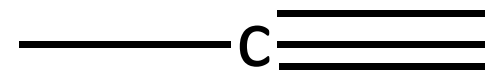
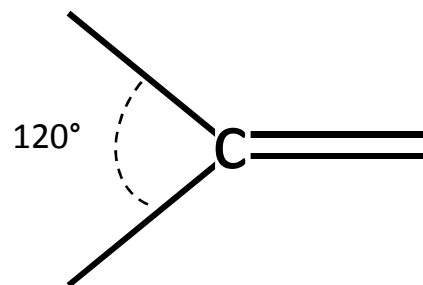
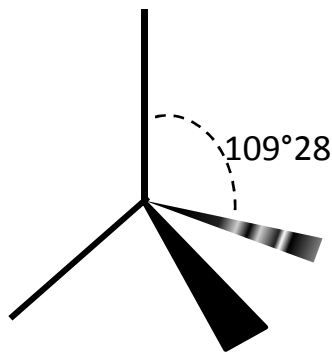
Biochimie structurale

Licence 1- Semestre 1

- Introduction

Le Carbone peut être considéré comme le squelette de la molécule

- capable de partager les 4 électrons de sa dernière couche électronique
- capable d'effectuer 4 liaisons avec d'autres atomes (O, H, N et aussi C!)



Rigidité, disparition des possibilités de rotation

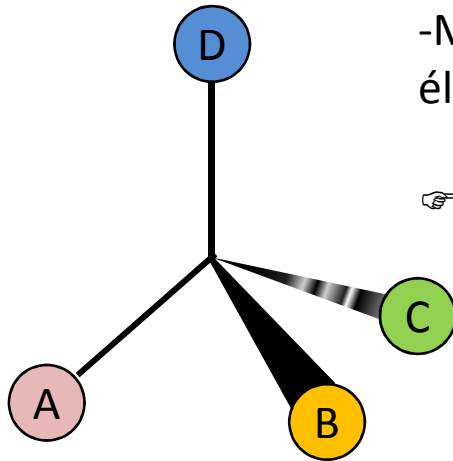
Configuration tétraédrique
Souplesse, liberté de rotation

Biochimie structurale

Licence 1- Semestre 1

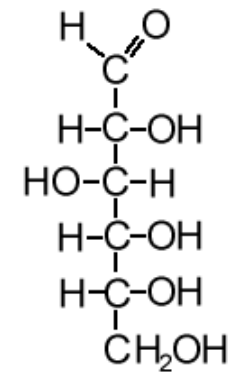
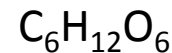
- Introduction

-Lorsque les 4 substituants sont différents, le carbone est dit asymétrique ou **chiral**.

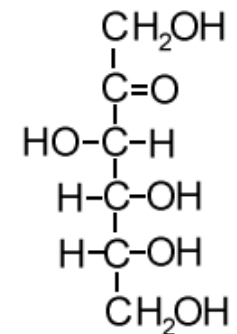


-Molécules **isomères**: composés identiques par leur composition élémentaire mais différents par la disposition des atomes.

☞ *La même formule brute, mais des formules développées différentes*



Glucose



Fructose

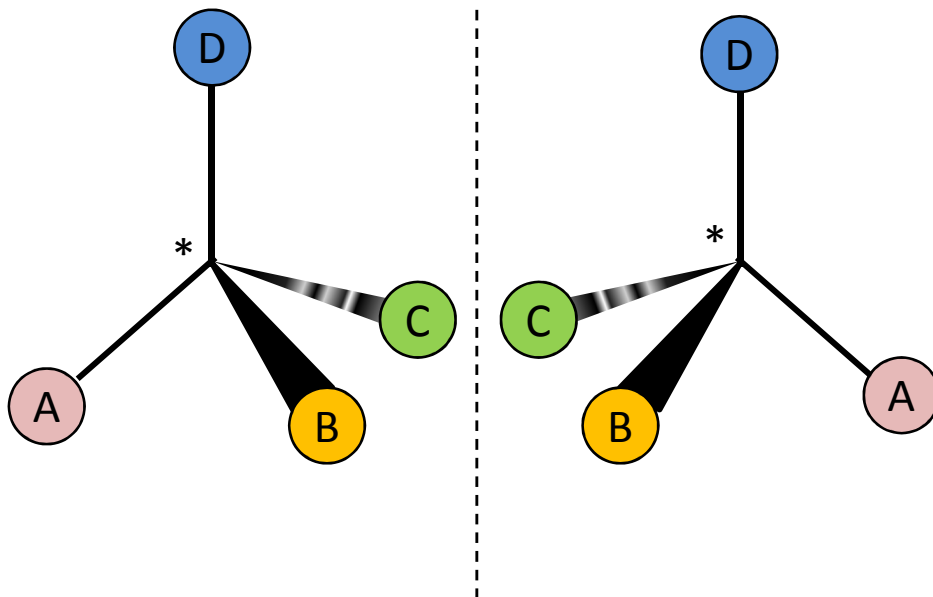
Biochimie structurale

Licence 1- Semestre 1

- Introduction

-Si la molécule existe sous 2 formes **isomères** (configuration) l'une de l'autre: non superposables, mais images l'une de l'autre dans un miroir
→ 2 stéréo-isomères : appelés **énantiomères**.

- ♦ propriétés chimiques et physiques identiques (excepté le pouvoir rotatoire),
- ♦ propriétés biologiques peuvent être totalement différentes.



RMQ: Si une molécule a plusieurs centres de chiralité, on parle de **diastéréoisomérisation**.

De façon générale pour n carbones asymétriques, 2^n stéréoisomères et $2(n-1)$ couples d'énantiomères sont possibles.

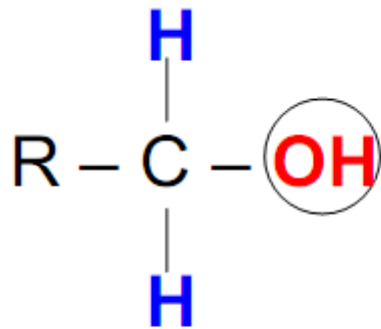
Biochimie structurale

Licence 1- Semestre 1

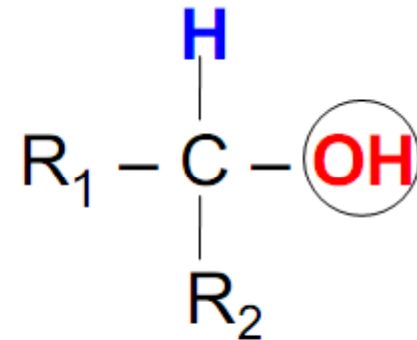
I. Liaisons et fonctions chimiques

A. Principales fonction rencontrées en Biochimie

1. Fonction alcool



Alcool primaire
(alcool I)



Alcool secondaire
(alcool II)

Biochimie structurale

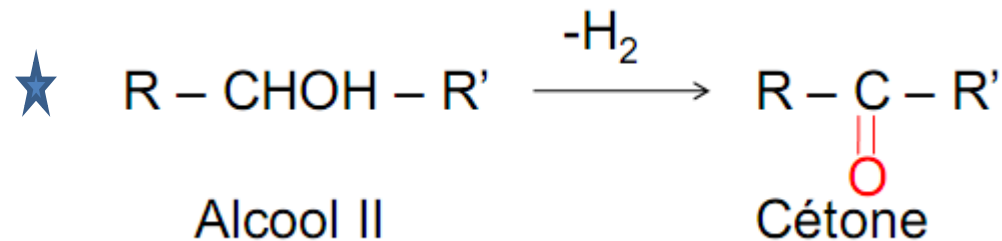
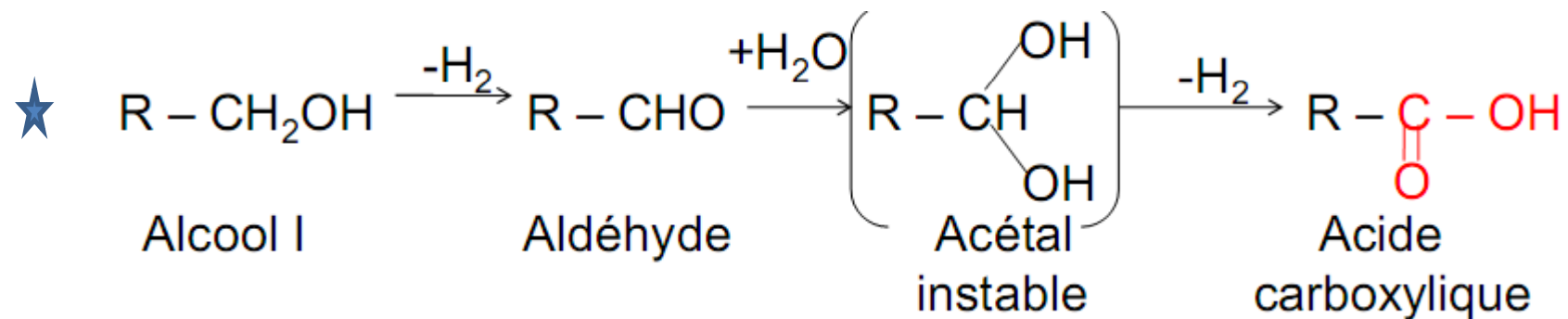
Licence 1- Semestre 1

I. Liaisons et fonctions chimiques

A. Principales fonction rencontrées en Biochimie

1. Fonction alcool

L'oxydation des alcools est effectué en plusieurs étapes dans les organismes vivants



Biochimie structurale

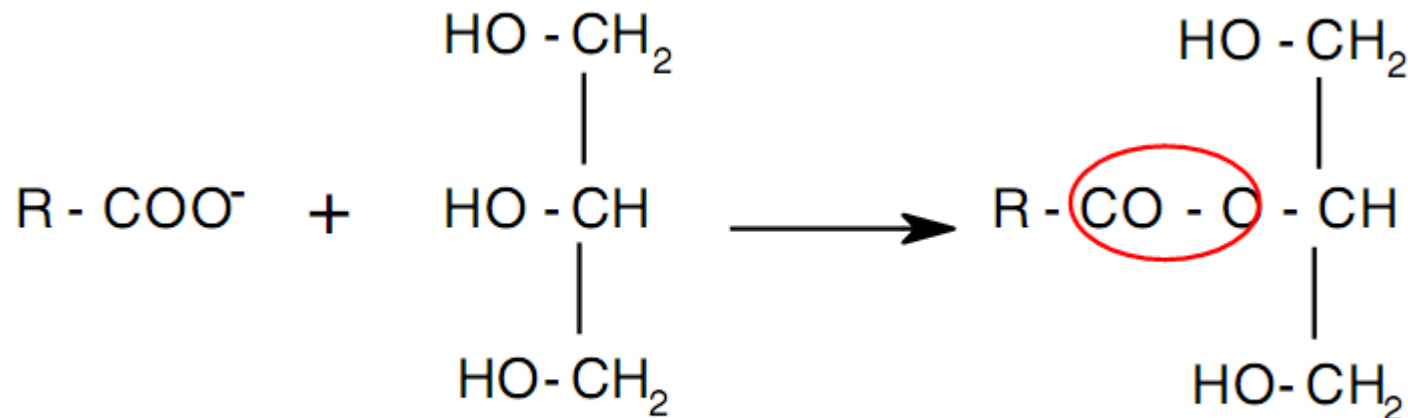
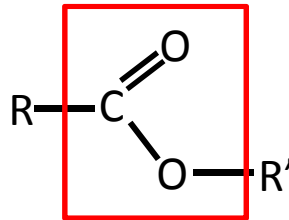
Licence 1- Semestre 1

I. Liaisons et fonctions chimiques

A. Principales fonction rencontrées en Biochimie

1. Fonction alcool

La fonction **ester**



Formation d'ester à partir d'un alcool et d'un acide carboxylique par élimination d'une molécule d'eau

exemple: les glycérides (triglycérides)

Biochimie structurale

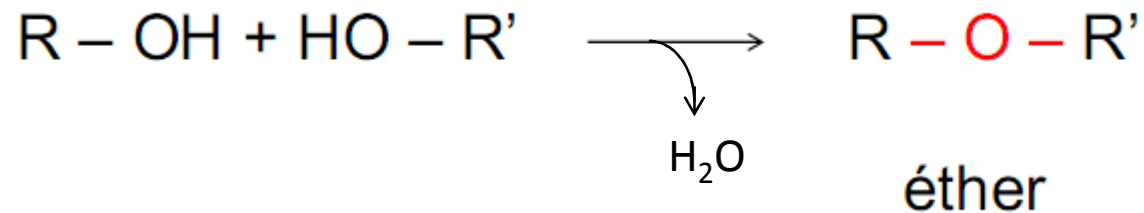
Licence 1- Semestre 1

I. Liaisons et fonctions chimiques

A. Principales fonction rencontrées en Biochimie

1. Fonction alcool

La condensation de deux fonctions alcool conduit à la formation d'un **Ether** et à la libération d'une molécule d'eau



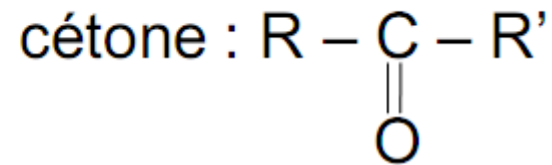
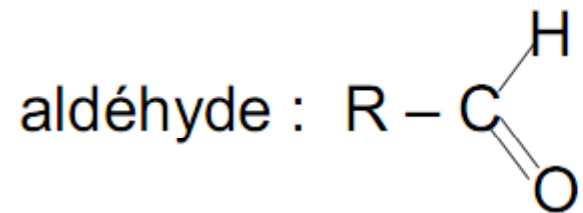
Biochimie structurale

Licence 1- Semestre 1

I. Liaisons et fonctions chimiques

A. Principales fonction rencontrées en Biochimie

2. Fonctions aldéhyde et cétone



Biochimie structurale

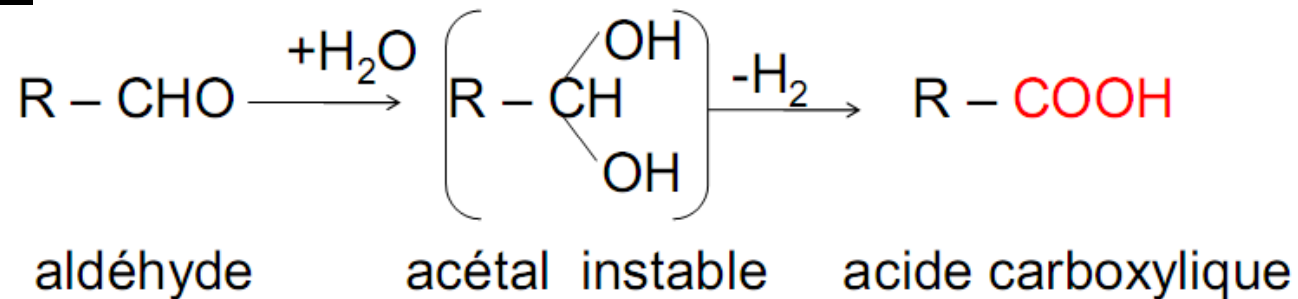
Licence 1- Semestre 1

I. Liaisons et fonctions chimiques

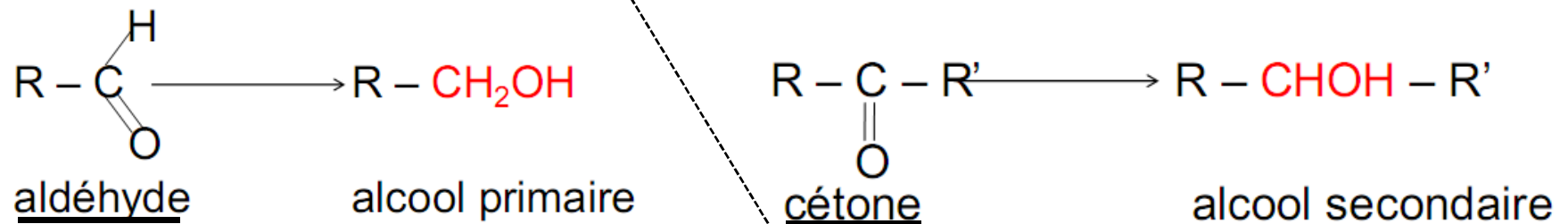
A. Principales fonction rencontrées en Biochimie

2. Fonctions aldéhyde et cétone

Oxydation



Réduction



Biochimie structurale

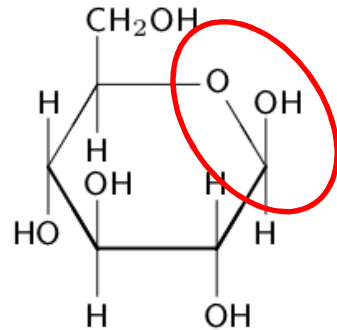
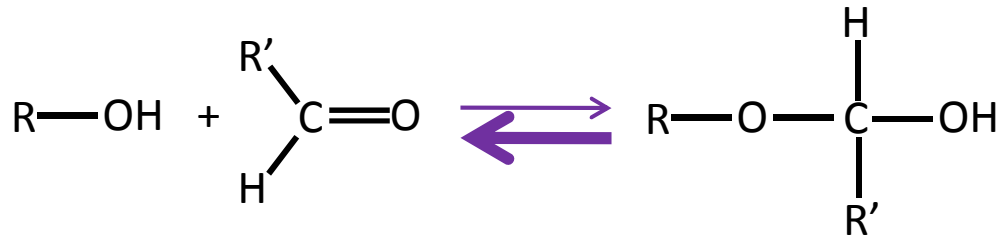
Licence 1- Semestre 1

I. Liaisons et fonctions chimiques

A. Principales fonction rencontrées en Biochimie

2. Fonctions aldéhyde et cétone

Formation d'un hémiacétal



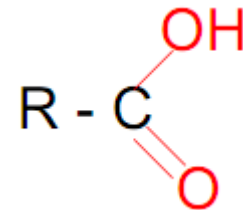
Biochimie structurale

Licence 1- Semestre 1

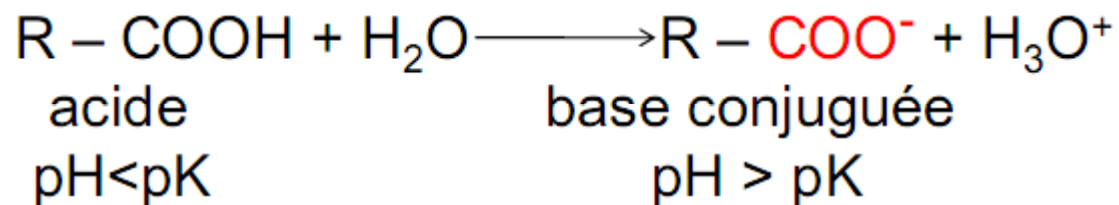
I. Liaisons et fonctions chimiques

A. Principales fonction rencontrées en Biochimie

3. Fonctions acides: acide carboxylique



- **ionisation**

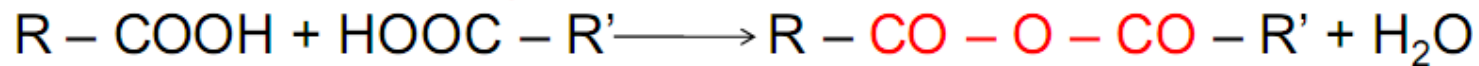


- formation d'**ester** avec un alcool (déjà vu)

- formation d'**amide** avec une amine :



- Formation d'**anhydride d'acide** entre 2 acides



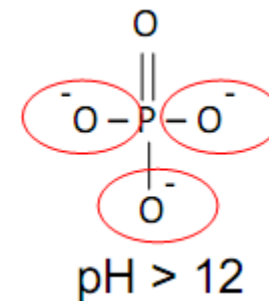
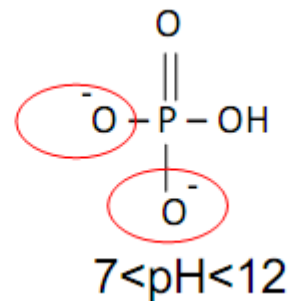
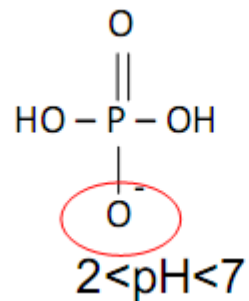
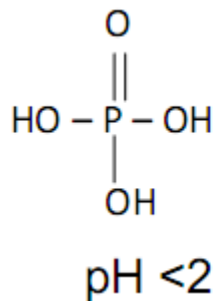
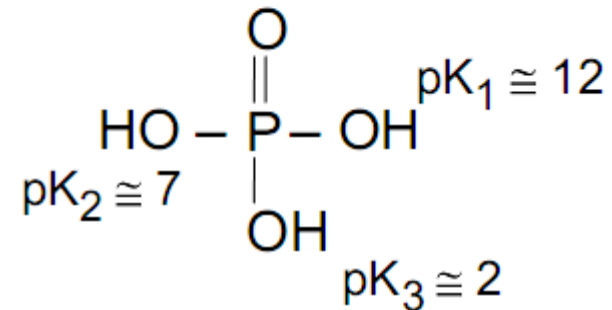
Biochimie structurale

Licence 1- Semestre 1

I. Liaisons et fonctions chimiques

A. Principales fonction rencontrées en Biochimie

4. Fonctions acides: acide phosphorique



Biochimie structurale

Licence 1- Semestre 1

I. Liaisons et fonctions chimiques

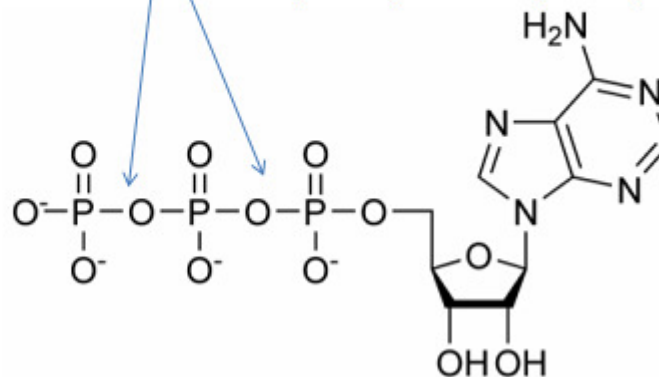
A. Principales fonction rencontrées en Biochimie

4. Fonctions acides: acide phosphorique

- formation d'**amide** avec une amine

- formation d'**anhydride d'acide**

exemple : l'adénosine triphosphate (ATP)



Biochimie structurale

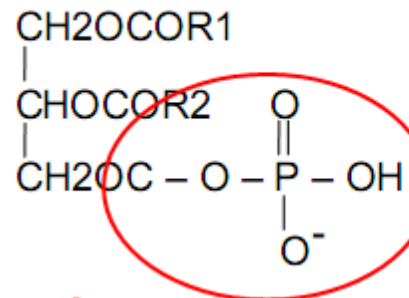
Licence 1- Semestre 1

I. Liaisons et fonctions chimiques

A. Principales fonction rencontrées en Biochimie

4. Fonctions acides: acide phosphorique

- formation d'**ester phosphorique** avec un alcool
(phospholipides, acides nucléiques)



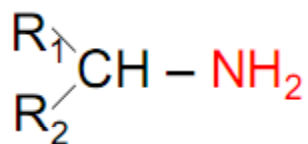
Biochimie structurale

Licence 1- Semestre 1

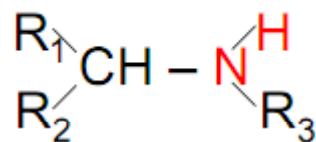
I. Liaisons et fonctions chimiques

A. Principales fonction rencontrées en Biochimie

5. Fonctions amines



amine primaire



amine secondaire

- ionisation



base

pH > pK

acide conjugué

pH < pK

Biochimie structurale

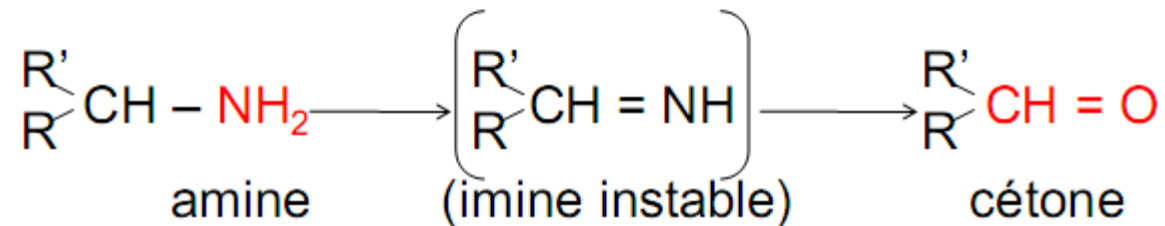
Licence 1- Semestre 1

I. Liaisons et fonctions chimiques

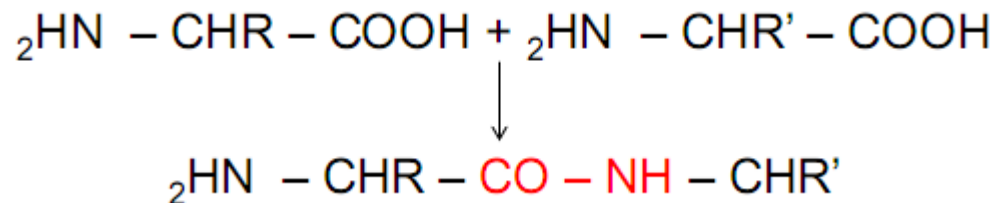
A. Principales fonction rencontrées en Biochimie

5. Fonctions amines

- **oxydation** (conduit à une imine instable qui, elle-même, donne une cétone)



- formation d'**amide** avec un acide carboxylique (déjà vu)



Liaison peptidique

Biochimie structurale

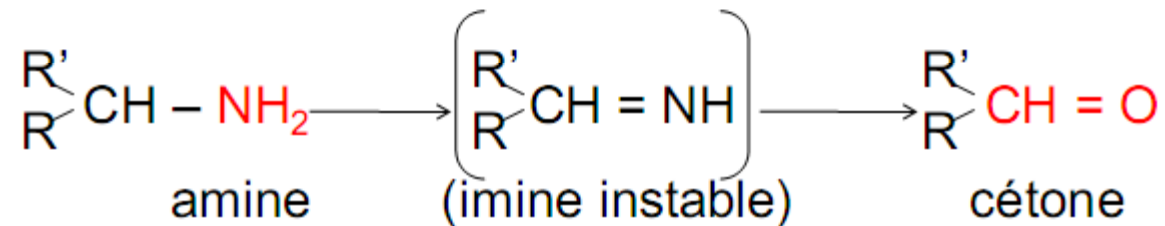
Licence 1- Semestre 1

I. Liaisons et fonctions chimiques

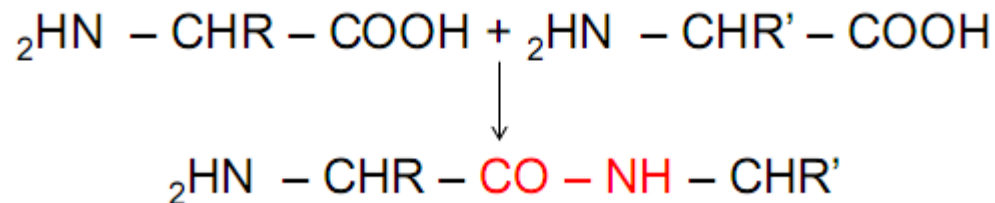
A. Principales fonction rencontrées en Biochimie

5. Fonction amine

- **oxydation** (conduit à une imine instable qui, elle-même, donne une cétone)



- formation d'**amide** avec un acide carboxylique (déjà vu)



Liaison peptidique

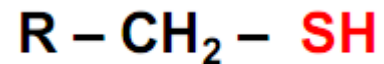
Biochimie structurale

Licence 1- Semestre 1

I. Liaisons et fonctions chimiques

A. Principales fonction rencontrées en Biochimie

6. Fonction Thiol



Acide Aminé : cystéine

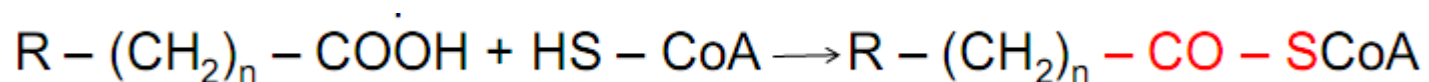
-Formation de **pont disulfure** entre 2 cystéines



-**Oxydation** en Acide sulfonique



- Formation de **thioester** avec un acide (mode d'activation indispensable lors du métabolisme des acides gras)



Biochimie structurale

Licence 1- Semestre 1

I. Liaisons et fonctions chimiques

B. Les liaisons chimiques

1. La liaison covalente

-Liaison impliquant le partage d'électrons entre atomes. Elle résulte de la mise en commun d'un doublet électronique de la couche la plus externe des 2 atomes.

-Ces liaisons ont une direction, une longueur et une énergie déterminées. Énergie de liaison élevée: carbone-carbone 350kJ mol^{-1}

-Chaque atome ne peut faire qu'un nombre déterminé de liaisons covalentes.

L'atome d'hydrogène peut en faire une.

L'oxygène deux qui peuvent être deux liaisons simples ou une double liaison.

L'azote peut en faire trois.

Le carbone peut en faire quatre.

Biochimie structurale

Licence 1- Semestre 1

I. Liaisons et fonctions chimiques

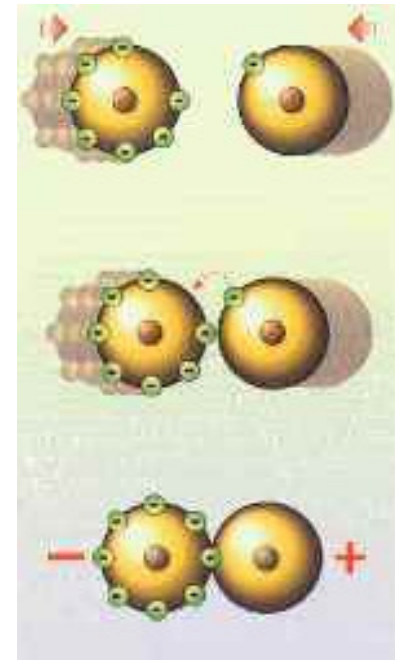
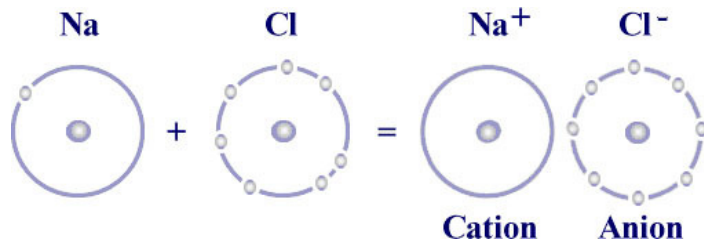
B. Les liaisons chimiques

2. La liaison ionique

-Résulte de l'attraction entre des ions de charges opposées, des atomes ayant des électronégativités très différentes.

Ion: atome ayant perdu (positif : cation) ou gagné (négatif : anion) un ou plusieurs électrons.

Energie de liaison peut être très forte. ($\sim 15\text{kJ mol}^{-1}$)



Biochimie structurale

Licence 1- Semestre 1

I. Liaisons et fonctions chimiques

B. Les liaisons chimiques

3. Les forces de van der Waals

-Dans un atome, la distribution des charges électriques au cours du temps est en moyenne uniforme , mais d'un point de vue instantané, elle est irrégulière. Ceci permet à l'atome d'acquérir une certaine polarité à un moment donné.

-Elles résultent de l'attraction électrostatique entre le noyau positivement chargé d'un atome et le nuage électronique d'un autre.

-Lorsque les atomes sont séparés de moins de 10 Å l'attraction ou la répulsion devient notable.

Les forces d'attraction et de répulsion s'équilibrent pour une certaine distance caractéristique de chaque atome.

-L'énergie de liaison est faible, de l'ordre de 2 à 3 kcal/mol. Elles n'ont d'importance que si elles sont nombreuses et si elles s'exercent entre atomes à courte distance les uns des autres.

Biochimie structurale

Licence 1- Semestre 1

I. Liaisons et fonctions chimiques

B. Les liaisons chimiques

4. Les liaisons hydrogènes

-Tout hydrogène déjà uni à un premier atome très électronégatif dans une liaison covalente, peut établir un second lien avec un atome très électronégatif et peu volumineux : O ou N.

L'interaction électrostatique implique le noyau d'hydrogène d'une molécule d'eau et la paire d'électrons non appariés du noyau d'oxygène de l'autre.

-L'énergie d'une liaison hydrogène est faible: d'environ 20 kJ.mol^{-1} .

-Sa stabilité dépend de sa « géométrie »: d'autant plus stable que l'oxygène et l'hydrogène de la liaison O-H et l'oxygène accepteur seront colinéaires

Biochimie structurale

Licence 1- Semestre 1

I. Liaisons et fonctions chimiques

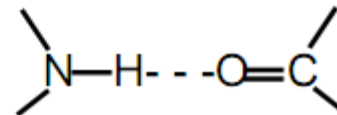
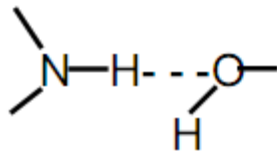
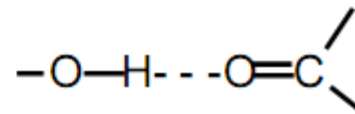
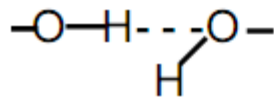
B. Les liaisons chimiques

4. La liaison hydrogène

Elle résulte de l'interaction électrostatique entre un noyau d'hydrogène engagé dans une liaison covalente (avec un atome électronégatif) et porteur d'une charge positive (δ^+) et un atome accepteur chargé négativement (δ^-) (autre atome électronégatif) et également engagé dans la liaison covalente.

Les atomes accepteurs et donneurs d'H sont principalement N et O.

Quelques exemples :



Biochimie structurale

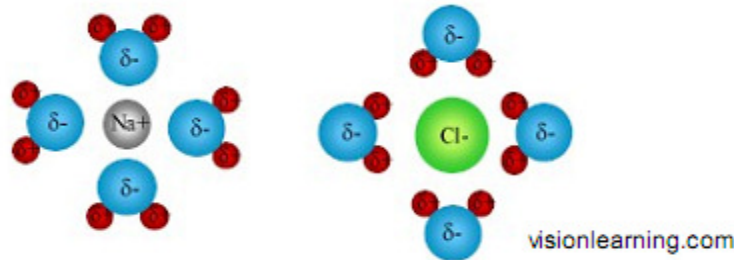
Licence 1- Semestre 1

II. L'eau

C. Solvant « universel »

Peuvent être solubiliser dans l'eau des **molécules hydrophiles**:

- Les molécules **polaires**, pouvant établir des liaisons hydrogène avec l'eau
- Les molécules **ioniques** (sels) : l'eau construit un écran de molécules d'eau autour de l'ion, l'empêchant de se combiner à nouveau avec l'ion de signe opposé.



Insolubles dans l'eau, les substances non polaires (ou apolaires) sont dites **hydrophobes**.

Une molécule possédant des partie hydrophiles et d'autres hydrophobes est dite **amphiphile** ou **amphiphatique**.

Biochimie structurale

Licence 1- Semestre 1

II. L'eau

D. Ionisation de l'eau

Selon Brönsted :

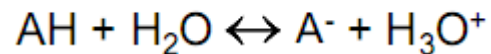
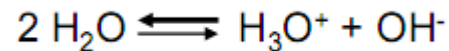
Un **acide** est une espèce chimique susceptible de **céder un proton H⁺**.



Une **base** est une espèce chimique susceptible de **recevoir un proton H⁺**



Cas de l'eau:



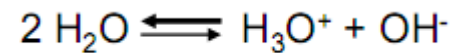
L'eau est à la fois acide et base: amphotère.

Biochimie structurale

Licence 1- Semestre 1

II. L'eau

D. Ionisation de l'eau



Dans l'eau pure (de concentration 55,5 M), à 25°C,
 $[\text{H}_3\text{O}^+] = [\text{OH}^-] = 10^{-7} \text{ M}$

La constante de dissociation de l'eau

$$K_w = [\text{H}_3\text{O}^+][\text{OH}^-] \approx 10^{-14} \text{ M}^2$$

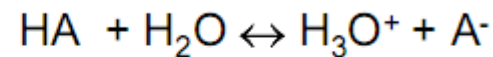
Biochimie structurale

Licence 1- Semestre 1

II. L'eau

E. Equation d'Henderson-Hasselbach

Pour un acide faible en solution :



on a défini pH (potentiel hydrogène) $\text{pH} = -\log [\text{H}^+]$

et $\text{pK}_A = -\log K_A$

avec

$$K_A = \frac{[\text{H}_3\text{O}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

$$\text{pH} = \text{pK}_A + \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{AH}]}$$

Rappels :

acide fort : $\text{pH} = -\log c$

base forte : $\text{pH} = 14 + \log c$

acide faible : $\text{pH} = \frac{1}{2} \text{pK}_A - \frac{1}{2} \log c$

base faible : $\text{pH} = 7 + \frac{1}{2} \text{pK}_A + \frac{1}{2} \log c$

Biochimie structurale

Licence 1- Semestre 1

II. L'eau

F. La solution tampon

Une **solution tampon** est une solution dont *le pH varie peu lorsque de faibles quantités d'acide ou de base y sont ajoutées.*

Une solution tampon peut être fabriquée en utilisant un mélange équimolaire d'un acide faible et de sa base conjuguée.

En présence du mélange équimolaire $[A^-] = [AH]$,

la relation $pH = pKa + \log[A^-]/[AH]$ devient $pH = pKa$.

La solution tampon a donc un pH égal au pKa du couple acide-base mis en jeu.

Cet effet d'amortissement de la variation de pH par le mélange équimolaire de AH/A⁻ est appelé **effet tampon**.

Une solution est dite acide si $[H_3O^+] \gg [OH^-]$

Elle est dite basique ou alcaline si $[H_3O^+] \ll [OH^-]$

Biochimie structurale

Licence 1- Semestre 1

Remarques:

Concentrations et Normalité

La **concentration massique** d'une solution est le rapport de la masse m de soluté par le volume V de la solution, $C = m/V$ (g. L⁻¹).

La **concentration molaire** (ou **molarité**) d'une solution est le rapport du nombre n de moles de soluté par le volume V de la solution, $C = n/V$ (M).

Attention : ne pas confondre avec :

La **normalité** (N) d'une solution acide est le nombre de moles d'ions H₃O⁺ susceptible d'être libéré par litre de solution.

La normalité (N) d'une solution basique est le nombre de moles d'ions OH⁻ susceptible d'être libéré (ou de H₃O⁺ susceptible d'être capté) par litre de solution.

Pour les monoacides et les monobases, $C = N$,

Pour les diacides (dibases), triacides (tribases) $N = 2 C$, $N = 3 C$