

A57.59.56

EXA

ELEMENTS

de

chimie Structurale

Par -

Claude Costes.

A.57/59-56 EX.1

AVANT PROPOS

"Une découverte est une oeuvre d'art, et nous croyons d'une foi impérieuse et inébranlable que la science est bonne en soi".

J.R. OPPENHEIMER

"La science et le bon sens" (1955)

"Il peut être important pour l'homme qui cherche à pénétrer l'essence de la nature, soit pour créer, soit pour expliquer, de se demander quelles transformations se sont produites dans l'image de la nature fournie par la science au cours des dernières décennies".

W. HEISENBERG

"La nature dans la physique contemporaine".
(1962)

Ces Eléments de Biochimie structurale doivent être considérés comme le complément du programme de Chimie enseigné en 1er cycle universitaire et applicable aux molécules qui constituent les structures vivantes.

Les grands types de molécules synthétisées et utilisées dans la nature sont classés et présentés selon des degrés croissants d'organisation et de complexité. D'abord *Les Monomères*, parmi lesquels nous retrouvons les oses, les acides gras et les acides aminés; constituent la première partie. Ils représentent les pièces élémentaires des macromolécules ou des assemblages que nous avons présentés dans la seconde partie, intitulée *Les Polymères*, dans laquelle sont traités les polysides, les protéines et les acides nucléiques. Enfin, une dernière partie consacrée aux *Enzymes* et *Coenzymes* est une introduction à la chimie enzymatique et commence par un rappel de thermodynamique.

Ce Cours n'est pas exhaustif et de nombreux domaines sont absents de cette présentation; de même les techniques analytiques ne sont pas développées: ces questions feront l'objet d'enseignement à option en 2e année de 2e cycle. Cet ouvrage, support d'un enseignement de Biochimie donné en 1re année, n'est pas une fin en soi: son assimilation correspond à celle d'une langue, en commençant par l'alphabet et le vocabulaire que représentent les structures physico-chimiques, qui portent en elles toutes les propriétés des systèmes vivants. La syntaxe de la langue ne pourra être comprise qu'ensuite, avec le démontage des structures métaboliques et génétiques. L'ensemble, c'est-à-dire la "Biochimie structurale" et les "Métabolismes", constituera pour l'étudiant agronome l'indispensable introduction aux enseignements de Physiologie animale ou végétale, de Génétique, de Zootechnie, de Phytotechnie et de Technologie des produits alimentaires.

TABLE DES MATIÈRES

Avant-propos	1
LES MONOMÈRES ET LEURS DÉRIVÉS SIMPLES	1
Les oses et leurs dérivés simples	2
1. Définitions - généralités	2
II. Les structures d'un aldohexose : le glucose	4
1. Formule plane de BAYER	4
2. Formule stéréochimique des oses	5
3. Formule cyclique des oses. Anomérie du C-1-	8
4. Conformations des structures cycliques des oses	15
III. Propriétés chimiques	17
1. Propriétés en milieu basique ou neutre	19
2. Propriétés en milieu acide	24
3. Propriétés dues à la mobilité des H dans les -OH-	26
IV. Polymorphisme des oses	29
V. Dérivés simples des oses	30
1. Biholosides et triholosides	30
2. L'acide ascorbique : vitamine C	31
LES ACIDES GRAS ET LEURS DÉRIVÉS SIMPLES	35
I. Introduction - définitions	35
II. Les acides gras aliphatiques normaux	37
1. Acides saturés	37
2. Acides insaturés	41
III. Les acides gras aliphatiques ramifiés	47
1. Acides saturés	47
2. Acides insaturés	48
3. Propriétés particulières	48
IV. Les acides cycliques	49
1. L'acide lactobacillique (C ₁₉)	49
2. Les acides gras cycliques isolés du Chaulmogra	50
3. Les dérivés de l'acide prostanoïque : les prostaglandines	50
V. Les acides gras hydroxiles	52
1. Acides α hydroxylés	52
2. Acides β hydroxylés	52
3. Acide ricinoléique (C ₁₈)	52
4. Acides ω hydroxylés et polyhydroxylés	53
5. L'acide mévalonique (C ₆)	54
LES STÉROLS - STRUCTURE ET RÉPARTITION DES LIPIDES MEMBRANAIRES	56
I. Généralités	56
II. Structure du cholestérol	57
1. Isomérie	57
2. Structure dans l'espace : conformation moléculaire	59
III. Structure et répartition des lipides dans les membranes cellulaires	62

TABLE DES MATIERES

LES ACIDES AMINÉS NATURELS	66
A. Propriétés générales des acides aminés carboxyliques	66
I. Propriétés physiques et physico-chimiques	66
1. Solubilité - encombrement moléculaire	66
2. Stéréochimie	67
3. Dissociation	69
II. Propriétés chimiques	71
1. Propriétés dues à $-COOH-$	71
2. Propriétés dues à $-NH_2-$	72
3. Réaction avec la ninhydrine : dosage	75
4. Séparation et dosage des acides aminés	76
B. Structures et répartition des acides aminés naturels	79
I. Acides aminés aliphatiques	80
1. Acides aminés monocarboxyliques	80
2. Acides monoaminés dicarboxyliques et leurs amides	81
3. Acides diaminés	82
4. Acides aminés contenant du soufre	84
II. Acides aminés aromatiques	85
III. Acides aminés hétérocycliques	86
IV. Remarques sur les acides aminés naturels	88
1. Répartition des acides aminés dans les protéines	88
2. Acides aminés indispensables	90
LES POLYMÈRES	91
Généralités sur les polymères	92
I. Notion de macromolécule - polymère	92
1. Molécules et macromolécules	92
2. Définition des polymères	93
II. Lois de séquences des monomères	93
1. Homopolymère	93
2. Copolymère	93
3. Chaînes stéréorégulières et non stéréorégulières	94
III. Dispersion des macromolécules - masse macromoléculaire	95
LES POLYOSIDES - LA LIGNINE	97
I. Généralités - définitions	97
II. Amidon	98
1. Constituants non glucidiques	98
2. Constituants glucidiques	99
3. Hydrolyse	99
4. Structure	100
III. Autres polyglycanes	102
1. Glycogène	102
2. Fructosanes ou fructanes	103
3. Mannanes	103
4. Galactanes	104
IV. Les constituants de la paroi des cellules végétales et du bois	104
1. La cellulose	105
2. Les pentohexosanes	108
3. Les matières pectiques	109
4. Les polyhexosamines	110
5. La lignine	111

TABLE DES MATIERES

LES PROTÉINES

114

I. Définitions - généralités	114
1. Définitions	114
2. Représentation des chaînes peptidiques	115
3. Définition des structures	115
II. Principales propriétés physiques des protéines	117
1. Dissociation des protéines	117
2. Solubilité	119
3. Propriétés optiques	120
III. Principales propriétés chimiques	122
1. Analyse élémentaire	122
2. Réactions spécifiques	122
IV. La structure secondaire	136
1. La structure de type kératine β	138
2. La structure hélicoïdale : hélice α	140
3. La structure hélicoïdale torsadée	140
V. Structures tertiaire et quaternaire des protéines	142
1. Définitions	142
2. Propriétés des structures tridimensionnelles	143
3. Exemple de phénomène allostérique : combinaison de la Myoglobine et de l'Hémoglobine avec l'oxygène	146
4. Cas général : transitions allostériques d'une protéine oligomérique	149
VI. Les hétéroprotéines	155
1. Protéolipides et lipoprotéines	155
2. Glycoprotéines : exemple des γ - globulines	156
3. Métalloprotéines	157

LES ACIDES NUCLÉIQUES

166

I. Définitions - ADN et ARN	166
II. Les bases puriques et les bases pyrimidiques et leurs nucléosides	172
III. Nucléotides non cycliques et cycliques	188
IV. Structure primaire des acides nucléiques	190
1. Cas des ADN	190
2. Cas des ARN	191
3. Discussion de la structure primaire de quelques ARN _t	193
V. Structure secondaire des acides nucléiques	195
1. Structure secondaire des ADN	195
2. Structure secondaire des ARN - Cas des ARN _t	199

ENZYMES ET COENZYMES

204

L'énergétique des réactions enzymatiques	205
I. Equilibres chimiques et variations d'enthalpie libre	205
II. Réactions exergoniques et endergoniques	208
1. Définitions et détermination des variations des fonctions thermodynamiques	208
2. Variation d'enthalpie libre des réactions biochimiques réversibles	210

TABLE DES MATIERES

III. Couplage énergétique des réactions - liaisons riches en énergie	211
1. Couplage	211
2. Composés à liaison riches en énergie	212
3. Origine de la forte énergie "libre" des liaisons riches	220
IV. Energie d'activation	223
V. Réactions d'oxydo-réduction	223
1. Expression du potentiel d'oxydo-réduction	228
2. Potentiels d'oxydo-réduction et enthalpie libre	229
LES ENZYMES	232
I. Nature chimique des enzymes	232
1. Généralités	232
2. Localisation des enzymes	233
3. Propriétés physiques des enzymes et structures	235
II. La catalyse enzymatique	238
1. Généralités	238
2. Réversibilité	240
3. Spécificité de la catalyse enzymatique	241
III. Lois d'action des enzymes - théorie de Michaelis	243
1. Combinaison enzyme - substrat	243
2. Représentations graphiques	247
3. Conséquences pour la cinétique des réactions	249
IV. Mécanisme d'action : les centres actifs	251
V. L'activation des enzymes	264
VI. L'inhibition des enzymes	267
1. L'inhibition compétitive	267
2. L'inhibition non compétitive	270
3. Inhibition par blocage du complexe ES ("uncompetitive inhibition")	271
4. Cas général - Les effets allostériques antagonistes	272
5. "Microclimat" et activité enzymatique	274
LES COENZYMES	278
I. Les coenzymes des oxydo-réductases	278
1. Vitamine PP : NAD et NADP : les nicotinamides nucléotides	278
2. Vitamine B ₂ : les flavine-nucléotides : FMN et FAD	281
3. Les quinones isoprénoïdes	285
4. Les cytochromes	294
5. Les pigments membranaires	302
6. L'acide lipoïque ou acide thiocétique	315
II. Coenzymes des transférases	315
1. Coenzymes de transfert des groupements phosphates	315
2. Coenzymes de transfert des groupements sulfates	316
3. Coenzymes de transfert des groupements en C ₁	317
4. Coenzymes de transfert des groupements en C ₂	322
5. Coenzyme de transfert de groupement NH ₂	325
III. Les coenzymes des lyases et des ligases	325
1. La biotine	325
2. La cobalamine ou vitamine B ₁₂	325
3. Les grands types de carboxylation et de décarboxylation à coenzymes	326
RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES GÉNÉRALES	336

Collection conçue à l'intention des étudiants,

DUNOD UNIVERSITÉ est adaptée aux enseignements des Universités,
des classes préparatoires et des Grandes Ecoles.

Ouvrages de base (série marron) :

1^{er} cycle universitaire et classes préparatoires.

Ouvrages fondamentaux (série orange) :

enseignements s'étendant sur les 1^{er} et 2^e cycles universitaires.

Ouvrages de spécialité (série violette) :

2^e cycle universitaire et formation des ingénieurs.

Ces Eléments de Biochimie structurale sont destinés à rassembler des connaissances de base et à illustrer quelques idées simples. Ces connaissances se rapportent aux principales structures physico-chimiques qui fondent l'architecture des cellules vivantes : les molécules sont présentées en partant des monomères (oses, acides gras, acides aminés) jusqu'aux polymères naturels (polyosides, lignines, protéines, acides nucléiques) en passant par certains édifices de complexité intermédiaire ; de même les principaux opérateurs (enzymes, coenzymes, effecteurs) qui interviennent dans les réactions enzymatiques sont étudiés en insistant sur leurs caractères énergétiques.

Les quelques idées générales qui ressortent de cet enseignement sont élémentaires mais parfois oubliées par les biologistes : le fait qu'il n'y a qu'une chimie dont les lois s'appliquent dans les cellules vivantes ; que les propriétés stériques et électriques des molécules portent en elles les principales propriétés des structures vivantes ; que le polymorphisme moléculaire n'est pas une caractéristique des seules macromolécules mais que les monomères eux-mêmes sont protéiformes ; que l'état physico-chimique de l'eau, solvant naturel des molécules biologiques, contribue à déterminer étroitement leurs propriétés chimiques dans les cellules. Ce Cours n'aborde pas les réactions du métabolisme mais vise à donner au lecteur les bases de la chimie biologique : celles qui sont indispensables pour bien comprendre les propriétés des associations supramoléculaires (membranes, organelles) et les mécanismes biologiques cellulaires.

ISBN
2-04-011278-2

ISBN 2-04-011278-2

