

1. Structure et propriétés des biomolécules

Comme la très grande majorité des organismes vivants, le corps humain est composé essentiellement d'eau (65-70 %) et de molécules organiques agencées entre elles selon leurs propriétés et leurs fonctions. Ces biomolécules sont classées en quatre grandes catégories : les glucides ou sucres, les lipides ou corps gras, les protéines et les acides nucléiques. Il s'agit des briques élémentaires entrant dans la « construction » ou « édification » du corps humain. Bien qu'elles aient une nomenclature relativement barbare pour des non-initiés, la structure des macromolécules obéit à des règles plutôt simples.

A. La composition des biomolécules

La plupart des biomolécules étant formées de plusieurs dizaines ou centaines (voire même milliers) d'atomes, la biochimie effraie bon nombre d'étudiants. Cependant, aussi complexes et sophistiquées soient-elles, les biomolécules ne contiennent qu'un très petit nombre d'éléments atomiques différents. En effet, la très grande majorité des composés biochimiques est composée de **carbone** (C, Z = 6), d'**hydrogène** (H, Z = 1), d'**oxygène** (O, Z = 8) et d'**azote** (N, Z = 7). Pour schématiser, il est possible de dire que le corps humain est composé à 98 % de **C, H, O, N...** À ces quatre éléments fondamentaux s'ajoutent quelques atomes non métalliques comme le phosphore (P, Z = 15), le soufre (S, Z = 16), le chlore (Cl, Z = 17) et le calcium (Ca, Z = 20) et quelques atomes métalliques comme le sodium (Na, Z = 11), le magnésium (Mg, Z = 12), le potassium (K, Z = 19) et le fer (Fe, Z = 26).

Afin de structurer les biomolécules, **ces atomes interagissent entre eux en fonction de leur valence**, c'est-à-dire en fonction du nombre d'électrons pouvant être « échangés » avec un autre élément atomique (cf. tableau 1). Ainsi, l'hydrogène ne disposant que d'un seul électron, cet élément ne peut former qu'une seule et simple liaison avec un autre atome, C – H par exemple. L'oxygène et l'azote sont des atomes un peu particuliers. En effet, ils possèdent des électrons appariés et des électrons célibataires. En règle générale, les électrons appariés, représentés par des traits autour du symbole de l'élément atomique, ne sont pas impliqués dans les liaisons entre atomes. Seuls les électrons célibataires, schématisés par des points, sont impliqués dans les liaisons interatomiques. Possédant deux électrons célibataires, l'oxygène peut établir deux liaisons simples avec deux autres atomes (« C – O – H » par exemple) ou une liaison double avec un autre atome (« C = O » par exemple). L'azote possède trois électrons célibataires. Cet élément peut donc former trois liaisons simples (avec l'hydrogène par exemple, ce qui forme la molécule d'ammoniac NH₃), une liaison double et une liaison simple, ou une liaison triple. Par ailleurs, l'oxygène et l'azote sont des éléments très électrophiles, c'est-à-dire qui attirent les électrons à eux. Ces éléments ont donc tendance à polariser les liaisons interatomiques. Cette polarisation des liaisons interatomique est un phénomène important puisqu'elle permet de fonctionnaliser des groupements atomiques et elle explique bon nombre de leurs propriétés.

Tableau 1 : Représentation de Lewis des principaux atomes constituant les biomolécules

Symbole de l'atome	Représentation de Lewis	Valence – Nombre de liaisons
C (Z = 6)		Tétravalence – valence de 4 4 liaisons covalentes possibles
H (Z = 1)		Monovalence – valence de 1 1 liaison covalente possible

Symbole de l'atome	Représentation de Lewis	Valence – Nombre de liaisons
O (Z = 8)		Divalence – valence de 2 2 liaisons covalentes possibles
N (Z = 7)		Trivalence – valence de 3 3 liaisons covalentes possibles

L'élément le plus remarquable dans ce tableau est le carbone. Étant tétravalent, il peut former quatre liaisons covalentes avec d'autres atomes dont le carbone. Cela constitue les **chaînes carbonées**, c'est-à-dire le **squelette des biomolécules**. Par exemple, une molécule de glucose possède un squelette carboné composé de 6 atomes de carbone liés entre eux par simples liaisons covalentes.

Pour déterminer le nombre de carbones constituant le squelette d'une molécule, il faut connaître sa formule brute. En effet, **la formule brute d'une biomolécule renseigne sur sa composition atomique et sur leur nombre respectif**. Pour reprendre l'exemple du glucose, la formule brute de ce sucre est $C_6H_{12}O_6$. Ici, il y a 6 atomes de carbone, 12 atomes d'hydrogène et 6 atomes d'oxygène.

Néanmoins, la formule brute peut porter à confusion. En effet, il est courant que deux molécules différentes aient une formule brute identique. D'ailleurs, **des molécules ayant même formule brute mais des formules développées différentes sont appelées isomères**. Il existe plusieurs catégories d'isomères : des isomères de fonction, de position, de conformation, etc. Il y a donc pléthore de molécules isomériques. Par exemple, le glucose et le fructose ont même formule brute mais ce sont des isomères de fonction. Pour pallier l'abondance naturelle de ces isomères, les biochimistes privilégient une représentation des biomolécules par leur **formule développée plane**. En effet, **les formules développées explicitent la disposition interne des atomes constitutifs d'une molécule les uns par rapport aux autres**, ce qui permet de faire le distinguo entre deux isomères. Pour reprendre l'exemple du glucose et du fructose, seules les formules développées de ces composés permettent de les distinguer (cf. illustration 1).

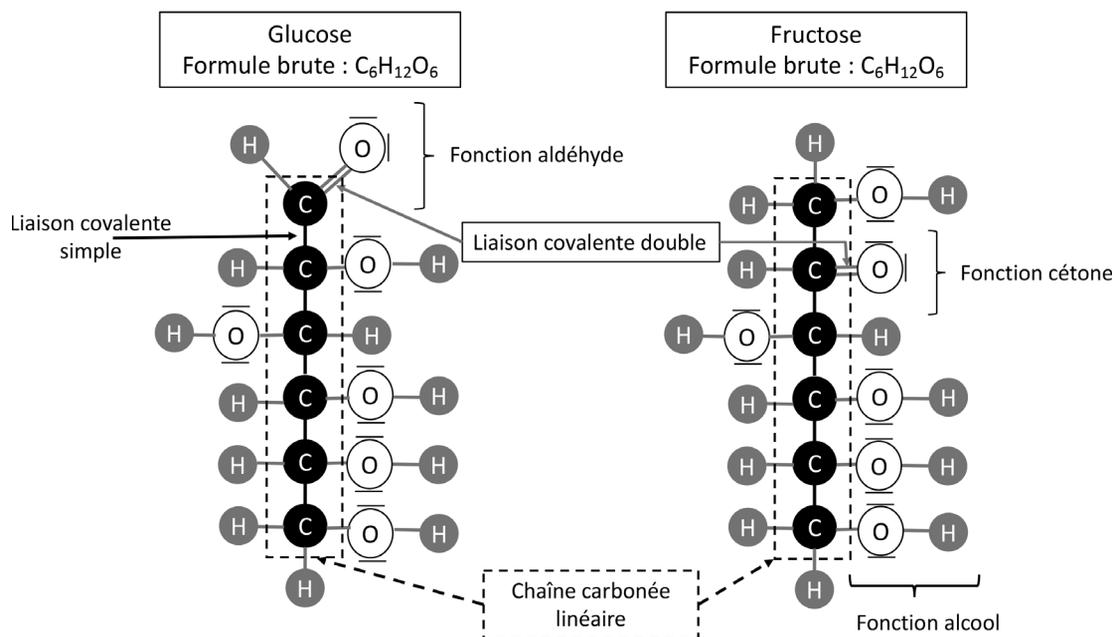


Illustration 1 : Deux isomères de fonction, le glucose et le fructose

B. La structure des biomolécules

1. Les chaînes carbonées

a. Les alcanes

Certaines molécules d'hydrocarbures possèdent une chaîne (ou squelette) carbonée simple : les atomes de carbones sont liés les uns aux autres par une seule liaison covalente. Il s'agit de composés appartenant à la famille des alcanes. Leur formule brute est $C_nH_{(2n+2)}$. Le méthane (CH_4), l'éthane (C_2H_6), le propane (C_3H_8) ou encore le butane (C_4H_{10}) appartiennent à cette famille (cf. illustration 2).

En étudiant la structure du butane, il est possible d'écrire deux formules développées : celle du butane et celle de l'isobutane. Donc, la famille des alcanes contient aussi des isomères. Ces isomères sont des hydrocarbures ramifiés et cette ramification provient de la **substitution** d'un hydrogène porté par un carbone de la chaîne principale – facilement repérable par sa longueur – par un groupement alkyle. Par exemple, sur l'isobutane ci-dessus, un atome d'hydrogène (H) est substitué par un groupement méthyl ($-CH_3$) sur le carbone 2 de la chaîne principale. Cette chaîne principale est un propane. D'où l'autre nomenclature de l'isobutane : le 2-méthylpropane.

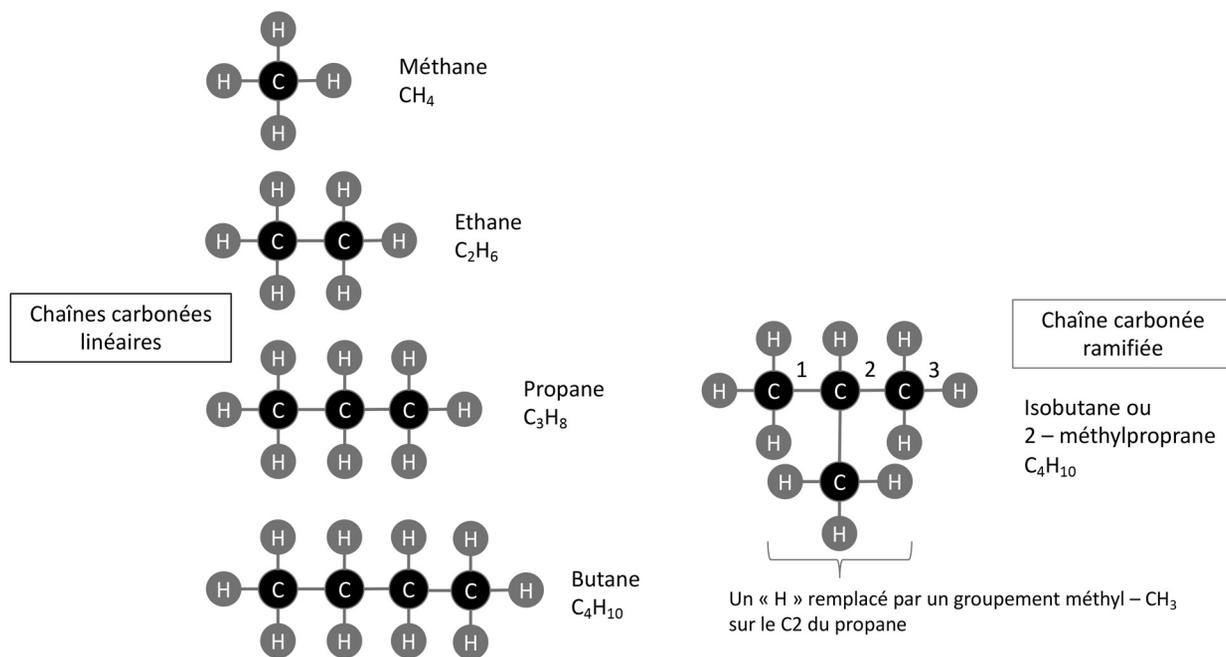


Illustration 2 : Structure des premiers alcanes

En employant la nomenclature référencée dans le tableau 2, il est possible de nommer les molécules. Pour se faire, il suffit de procéder comme ceci :

- Repérer la chaîne principale qui contient le plus grand nombre de carbone et nommer l'alcane ;
- Repérer les substituants alkyles et leur position sur la chaîne principale ;
- Nommer la molécule en précisant d'abord le numéro du carbone portant le groupement alkyle, puis le nommer ;
- Enfin, ajouter le nom de l'alcane.

Par exemple, le 3-éthylpentane possède un groupement éthyle sur le carbone 3 de sa chaîne carbonée (cf. illustration 3).

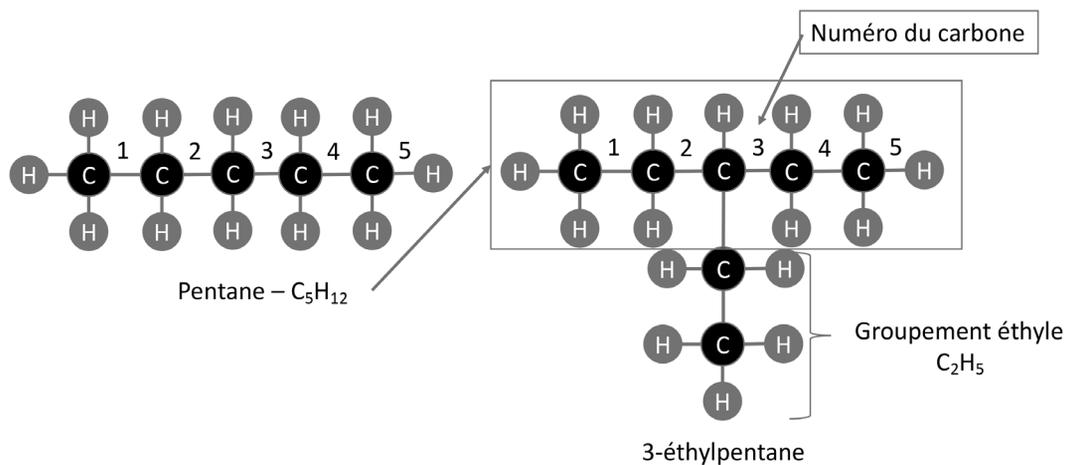


Illustration 3 : Structure du 3-éthylpentane

Tableau 2 : Nomenclature des principaux alcanes et radicaux alkyles associés

Nombre de carbone	Alcane (chaîne principale)	Alkyle (substituant)
1	Méthane – CH_4	Méthyle ($-CH_3$) ou Me
2	Éthane – C_2H_6	Éthyle ($-C_2H_5$) ou Et
3	Propane – C_3H_8	Propyle ($-C_3H_7$) ou Pr
4	Butane – C_4H_{10}	Butyle ($-C_4H_9$)
5	Pentane – C_5H_{12} – « pent » = 5	/
6	Hexane – C_6H_{14} – « hex » = 6	/
7	Heptane – C_7H_{16} – « hept » = 7	/
8	Octane – C_8H_{18} – « oct » = 8	/
10	Décane – $C_{10}H_{22}$	/
12	Dodécane – $C_{12}H_{26}$	Dodécyle
14	Tétradécane – $C_{14}H_{30}$	/
16	Hexadécane – $C_{16}H_{34}$	/
18	Octadécane – $C_{18}H_{38}$	/
20	Docosane – $C_{20}H_{42}$	/

Il est nécessaire de se familiariser avec la nomenclature de ces composés car ils sont retrouvés dans une catégorie importante de biomolécules : **les lipides**. En effet, la série des alcanes et des alkyles correspondants est également appelée **série aliphatique** ou **série grasse**. Cette série englobe aussi les **alcènes**, des alcanes dits **insaturés**.

b. Les alcènes

Les alcènes sont des hydrocarbures dont la caractéristique majeure se résume à la présence d'une ou de plusieurs insaturations sur leur chaîne carbonée (cf. illustration 4). Cette insaturation provient de la formation d'une double liaison entre deux carbones (« $-C = C-$ ») de l'alcane, entraînant la perte de deux hydrogènes, H. Le méthane n'étant formé que d'un seul carbone, une insaturation est difficilement envisageable. En revanche, l'éthane peut devenir l'éthylène. Cette molécule est relativement simple mais cela se complique avec les hydrocarbures aliphatiques plus longs. En effet, plus le nombre de carbones augmente, plus les possibilités d'insaturation(s) augmentent. Ainsi un propane à 5 carbones peut présenter une ou deux insaturations. Et bien entendu, la position de ces doubles liaisons peut varier.

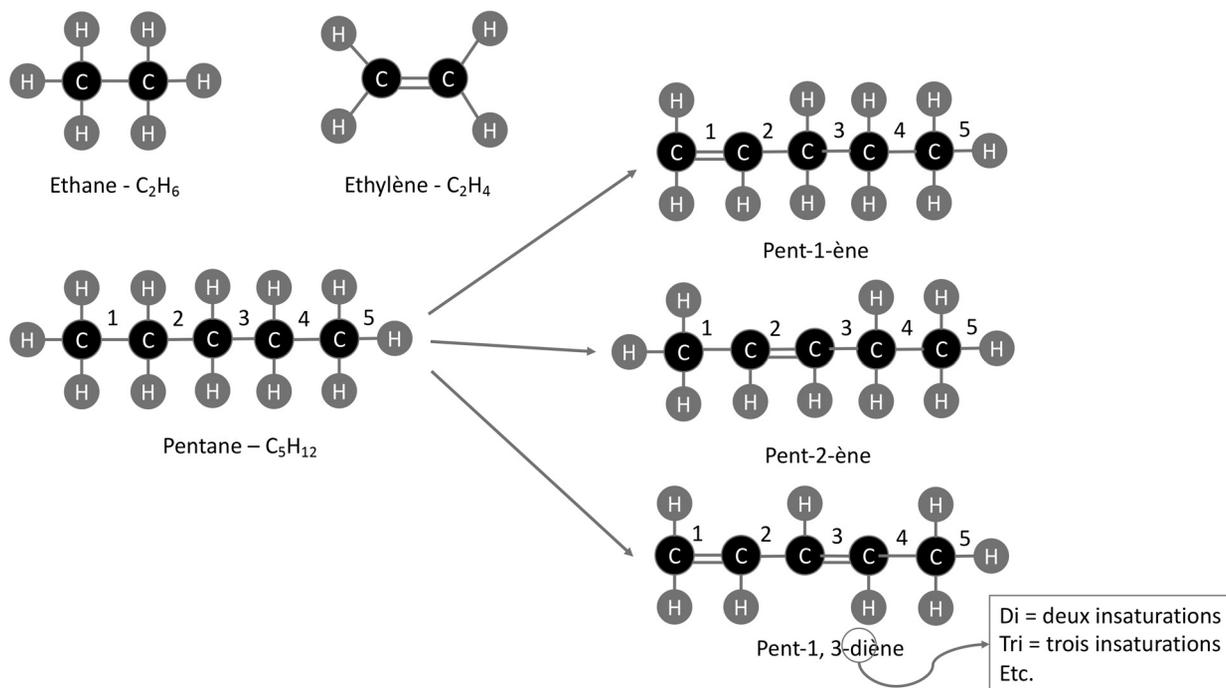


Illustration 4 : Structure des premiers alcènes

Pareillement, il est aisé de nommer ces composés, et voici la méthode :

- Numérotter les carbones constituant la chaîne principale et nommer l'alcane correspondant ;
- Repérer les insaturations ainsi que leur position sur la chaîne carbonée ;
- Attribuer le préfixe de l'alcane, y ajouter le ou les numéros des carbones insaturés et pour finir, y adjoindre le suffixe « -ène » accompagné du préfixe « -di, -tri, -tétra » en fonction du nombre d'insaturations.

Par exemple : le pent-1-ène possède une insaturation sur le carbone 1 du pentane et le pent-1,3-diène possède deux insaturations positionnées respectivement sur les carbones 1 et 3 du pentane.

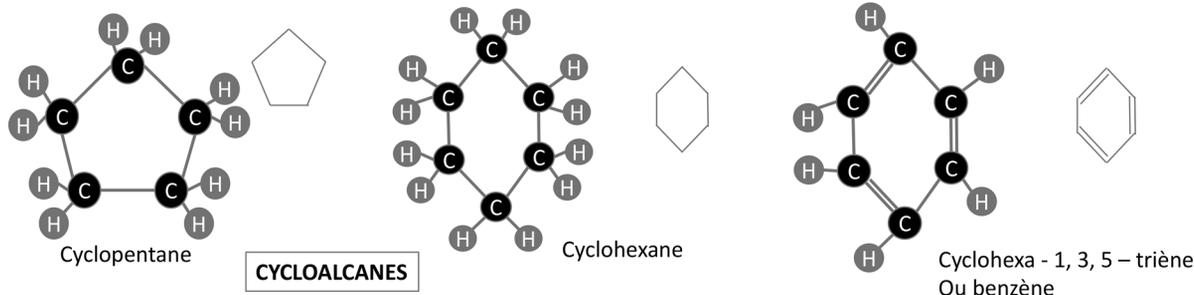
a. Les composés cycliques

Il s'agit d'une série de composés organiques contenant un cycle, c'est-à-dire une chaîne carbonée repliée sur elle-même et fermée (cf. illustration 5). On distingue :

- Les **dérivés carbocycliques**, dont le cycle est constitué exclusivement de carbone, C. Il en existe trois catégories :

- Les cycloalcanes, ayant pour formule brute C_nH_{2n} , structures saturées en hydrogène (H) ;
- Les cycloalcènes, structures insaturées ;
- Les cycles aromatiques ou arènes dont fait partie le benzène.
- Les **dérivés hétérocycliques** contiennent un ou plusieurs atomes différents du carbone. On retrouve fréquemment l'oxygène ou l'azote. Les noyaux hétérocycliques peuvent aussi s'associer avec d'autres cycles pour former des composés plus complexes comme les bases pyrimidiques qui constituent l'ADN.

Dérivés carbocycliques



Dérivés hétérocycliques

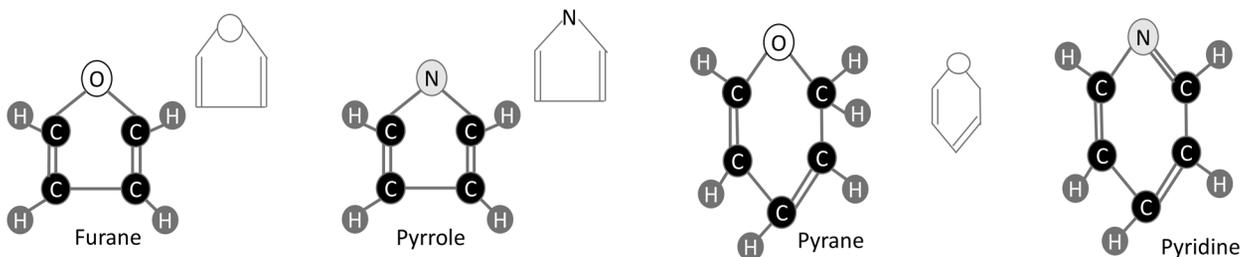


Illustration 5 : Structure des carbocycliques et d'hétérocycliques

2. Les principales fonctions des biomolécules et leurs réactivités

a. Les groupements atomiques fonctionnels : les fonctions

Si la chaîne carbonée détermine le squelette de la molécule, sa réactivité repose sur la présence d'un ou de plusieurs groupements fonctionnels. Ces groupements fonctionnels sont généralement constitués d'hétéroatomes comme l'oxygène, l'azote ou le soufre, greffés sur l'ossature hydrocarbonée de la biomolécule. On les appelle également « **substituants fonctionnels** » car ils se substituent à un hydrogène (H) de l'hydrocarbure. Dans la littérature, on les retrouve aussi sous le terme de « **fonctions** ». En effet, **les propriétés physiques et chimiques des biomolécules sont induites par ses fonctions**. Par exemple, le groupement « $-OH$ » représente une fonction « alcool ». Toutes les biomolécules contenant le groupement « $-OH$ » dans leur structure possèdent des propriétés analogues aux alcools, constituant ainsi une famille.

Bien entendu, **la majorité des biomolécules possèdent plusieurs groupements fonctionnels**. Et chacune de ses fonctions influence la solubilité, l'interactivité moléculaire, ses réactions chimiques, les points de fusion et d'ébullition, etc. **En somme, les groupes fonctionnels vont établir une carte d'identité physico-chimique de la biomolécule.**

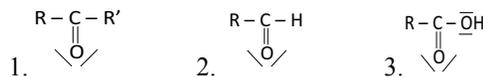
Ces groupements fonctionnels sont particulièrement réactifs car, soit ils possèdent beaucoup de charges négatives, c'est-à-dire des électrons (cf. tableau 1), soit ils en sont dépourvus. En effet, en raison de leurs configurations électroniques, les atomes d'oxygène (O, Z = 8), d'azote (N, Z = 7) et de soufre (S, Z = 16) vont attirer les doublets électroniques impliqués dans des liaisons covalentes à eux, créant ainsi des charges négatives partielles, notées δ⁻ (centres nucléophiles), et des charges positives partielles, notées δ⁺ (centres électrophiles). Ce déséquilibre de charges va permettre aux molécules d'interagir et donc, soit de former des liaisons entre elles, soit de réagir chimiquement.

b. Les principaux groupements fonctionnels

b.1. Les groupements fonctionnels oxygénés

Ce sont des fonctions contenant un ou deux atomes d'oxygène lié(s) par simple ou double liaison covalente avec un atome de carbone. Dans cette classe fonctionnelle, il existe quatre grandes fonctions :

- La **fonction alcool**, également appelée groupement hydroxyle ou groupement « -OH » ;
- Les groupements **carbonyles** de type « -C = O ». Dans cette catégorie, il existe deux fonctions distinctes :
 - Les fonctions cétoniques ou « cétones » de structure (cf. 1. ci-dessous) ;
 - R et R' (= radicaux) représentent soit des groupements alkyles, substitués ou non, soit d'autres groupements fonctionnels. Par exemple, pour le fructose, R = CH₂OH et R' = -CHOH-CHOH-CHOH-CH₂OH.
 - Les fonctions aldéhydiques ou « aldéhydes » de structure (cf. 2.) ;
 - Pareillement, R est un radical représentant l'ensemble de la molécule auquel la fonction est rattachée. Par exemple, pour le glucose, R = -CHOH-CHOH-CHOH-CHOH-CH₂OH.
- La fonction carboxylique, ou acide carboxylique, « -COOH », de structure (cf. 3.) ;



- Cette fonction s'ionise en perdant un hydrogène : « -COOH » → « -COO⁻ » + « H⁺ ». Ce proton libéré va acidifier les solutions, d'où le qualificatif d'acide. **Un acide est une espèce chimique capable de perdre un H⁺.**

► Trois fonctions liées par processus d'oxydoréduction

Bon nombre de voies métaboliques consistent à oxyder ou à réduire des molécules organiques. Il est donc important d'en comprendre le mécanisme global.

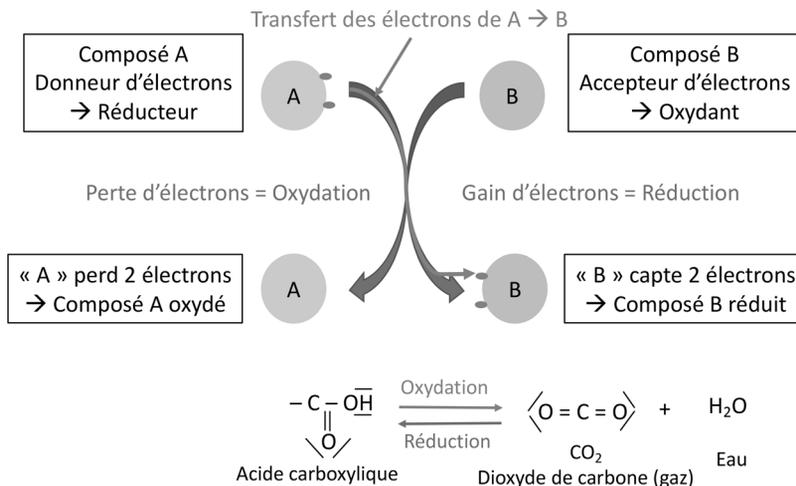


Illustration 6 :Principe de la réaction d'oxydoréduction

Pour faire simple, comme représenté dans l'illustration 6, la réaction d'oxydoréduction consiste à créer un flux d'électrons entre deux molécules : le composé A est un donneur d'électrons et le composé B est un accepteur d'électrons. Si A est un agent réducteur, B est un agent oxydant. Dans le processus d'oxydoréduction, A perd des électrons – on dit qu'il est oxydé – et B gagne des électrons – on dit qu'il est réduit.

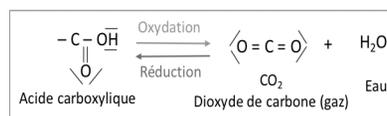
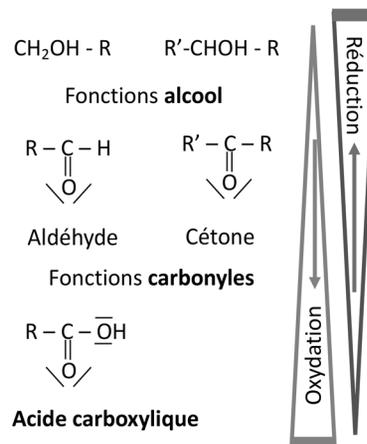
Une petite précision s'impose : les processus d'oxydation ou de réduction ne concernent qu'un seul atome de la molécule, cet atome étant généralement un carbone de son squelette. En effet, il ne s'agit pas d'oxyder ou de réduire la totalité des atomes de la molécule. Qualifier les molécules de réduites ou oxydées est abusif mais il s'agit d'une pratique usuelle.

Par ailleurs, il est possible d'oxyder un atome de carbone par l'insertion d'un atome d'oxygène.

En effet, l'oxygène, très électronégatif, attire à lui les électrons de l'atome de carbone auquel il est attaché, créant ainsi une déplétion en électrons autour de cet atome. Ce carbone sera donc considéré comme oxydé. Et plus on lie un atome de carbone à des atomes d'oxygène, plus il sera oxydé.

En considérant les groupements alcool, carbonyles et d'acide carboxylique, il est possible de remarquer un degré d'oxydation croissant. Ces trois types de groupements sont donc liés par des réactions d'oxydoréduction, ce qui aura son importance dans l'étude des voies métaboliques.

Bien entendu, la réduction ne s'arrête pas à la fonction alcool et l'acide carboxylique ne représente pas la fin des processus d'oxydation. En effet, **les cellules de notre organisme peuvent pousser l'oxydation jusqu'à la formation de dioxyde de carbone (CO₂) et d'eau (H₂O), pour avoir de l'énergie.** Il faut retenir que **l'oxydation est un processus de dégradation des molécules, les transformant à l'état de gaz et d'eau.**



► Trois réactions importantes entre les groupements oxygénés

Les fonctions alcool, carbonylées et d'acide carboxylique vont interagir pour former trois grands types de composés : les éthers, les esters et les anhydres d'acide.

- Un éther est formé quand deux groupements hydroxyles (alcool) interagissent ;
- Un ester est le produit de la réaction entre un hydroxyle et un acide carboxylique ;
- Un anhydre d'acide est issu de la condensation de deux acides carboxyliques.

⚡ **Remarque**

La dernière réaction survient aussi quand deux acides phosphoriques interagissent pour former une **liaison pyrophosphate**, une liaison très énergétique retrouvée dans la molécule d'ATP.

