

PROPRIETES PHYSICOCHIMIQUES DES AMINOACIDES



PROPRIETES PHYSICOCHEMIQUES

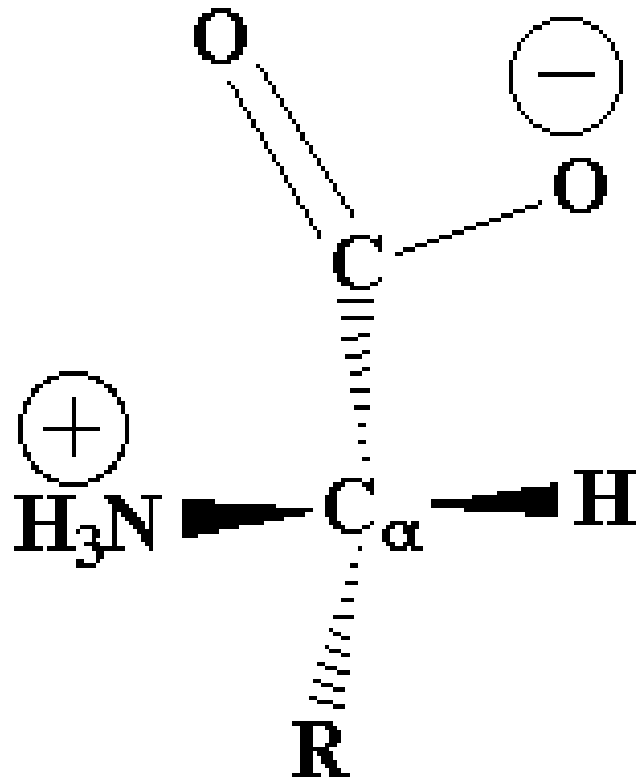
STEREOCHIMIE DES ACIDES AMINES

- ▶ Les acides aminés, à l'exception du glycocolle, sont doués d'**activité optique**, c'est-à-dire qu'ils dévient le plan de la lumière polarisée.
- ▶ Cette activité optique signe la présence dans la molécule d'acide aminé d'au moins un atome de carbone **substitué asymétriquement (C α)**. c'est donc un **centre chiral** dont la conformation définira les **stéréo-isomères, isomères optiques à pouvoir rotatoire spécifique** opposé.
- ▶ chaque acide aminé aura donc deux isomères optiques.
- ▶ Pour les acides aminés qui possèdent plus d'un carbone asymétrique, on aura **2ⁿ isomères optiques**
- ▶ (ⁿ: nombre de carbones asymétriques).

LA SERIE D ET L

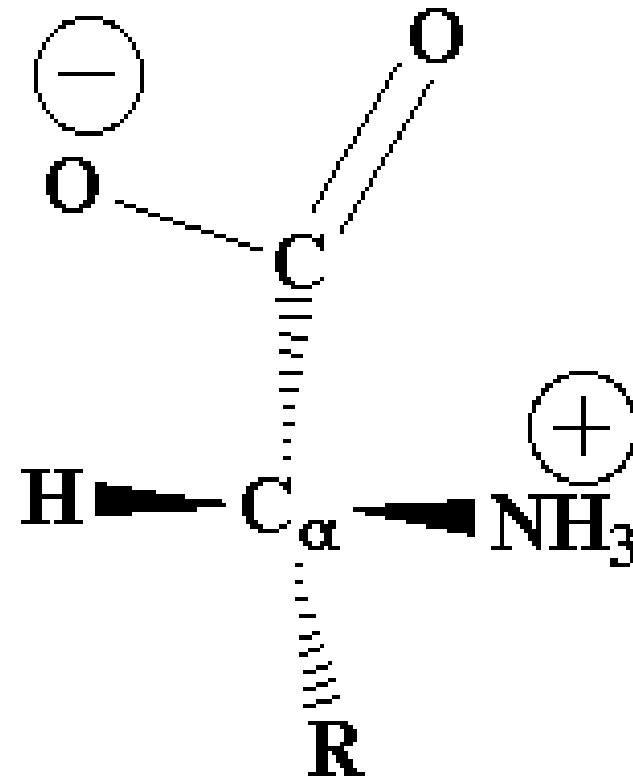
- Il existe deux isomères de configurations, **le D-amine acide et le L-amine acide**, selon que le groupement aminé porté par Ca est à droite ou à gauche de la chaîne carbonée.
- D et L acide aminé sont l'image l'un de l'autre par rapport à un miroir. les deux stéréo-isomères sont dits les **énantiomères**.
- **Seuls les L-acides aminés sont présents dans les protéines naturels.**

Le carbone α est sauf exception chiral et il existe donc des énantiomères : L et D.



acide aminé L

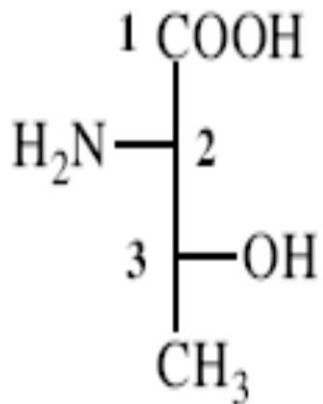
R = chaîne latérale



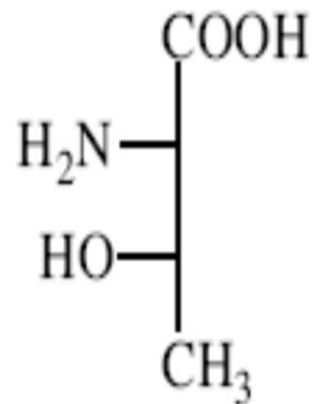
acide aminé D

Cas d'acides aminés ayant un deuxième centre chiral

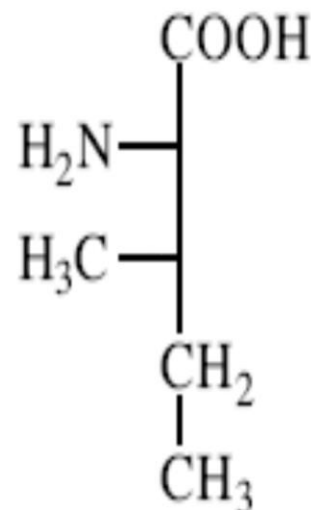
Le carbone 3 (β) de la thréonine et de l'isoleucine est aussi un centre chiral : leur énantiomère (L) existera sous deux formes épimères. On affecte le préfixe "**allo**" à l'épimère que l'on ne trouve pas dans les protéines :



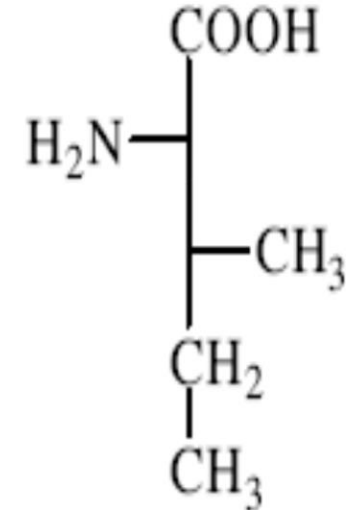
L-Thréonine



L-allo-Thréonine



L-Isoleucine



L-allo-Isoleucine

IONISATION DES ACIDES AMINES

Acide et base

Un acide est un composé susceptible de **céder un proton H^+** [donneur de proton(s)].



en milieu basique La fonction acide s'ionise en libérant un proton, la base du milieu bloque l'ionisation du groupement amine. L'acide aminé se trouve sous forme d'anion.

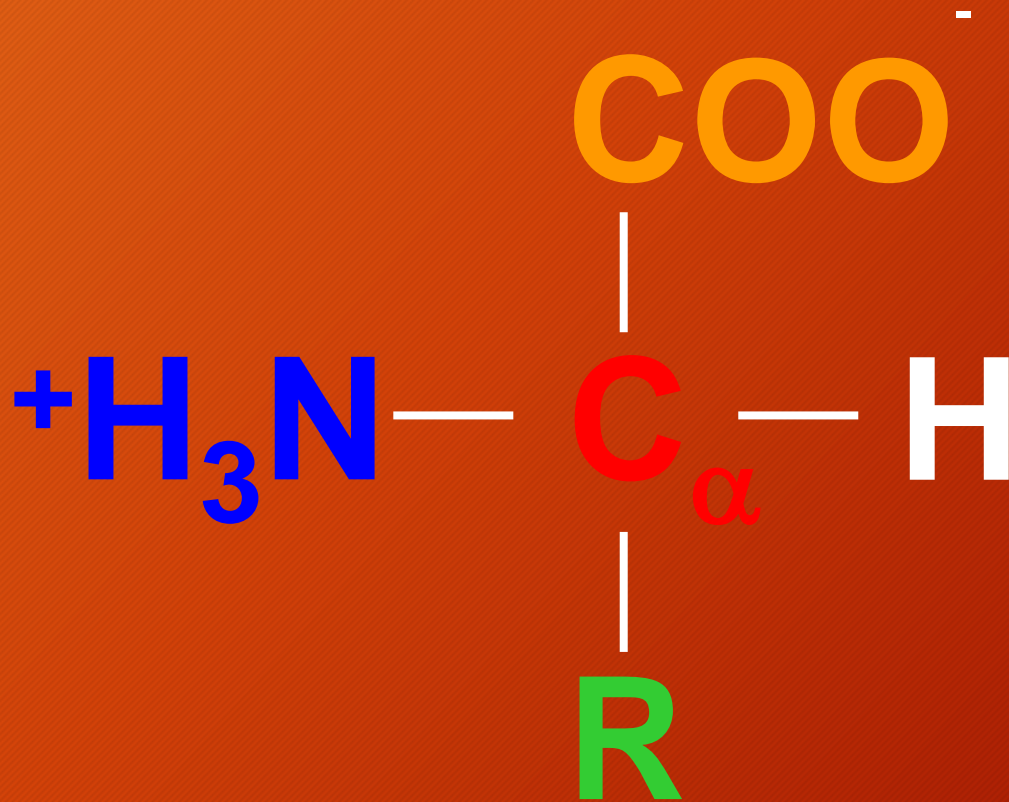
Une base est un composé susceptible de **capter un proton H^+** - [accepteur de proton(s)].



en milieu acide : La fonction amine s'ionise en captant un proton et la dissociation du carboxyl est inhibée. ***L'acide aminé se trouve sous forme de cation.***

- Les acides aminés possèdent au moins **deux groupement ionisables**, le **groupement COOH** et le **groupement NH₂ primaires** (ils sont amphotères).

*Les aminoacides en solution à **pH neutre** se trouvent sous forme d'ions dipolaires ou **zwitterion**.*



L'état d'ionisation d'un aminoacide dépend du pH du milieu.

fonction
acide

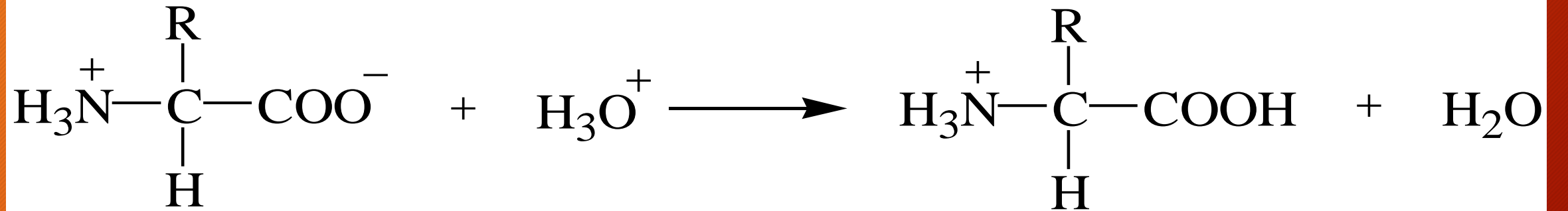


fonction
amine



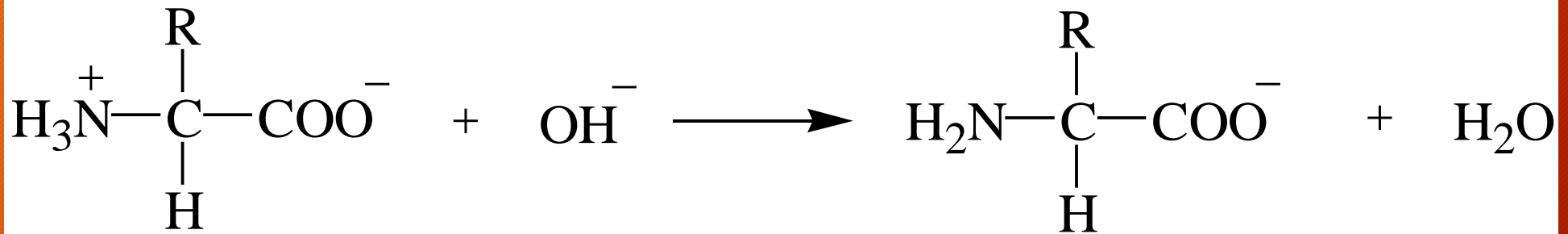
Cette fonction est dite *basique* puisqu'elle ne libère son proton que pour de faibles concentrations de H^+ dans le milieu.

Les zwitterions en milieu acide



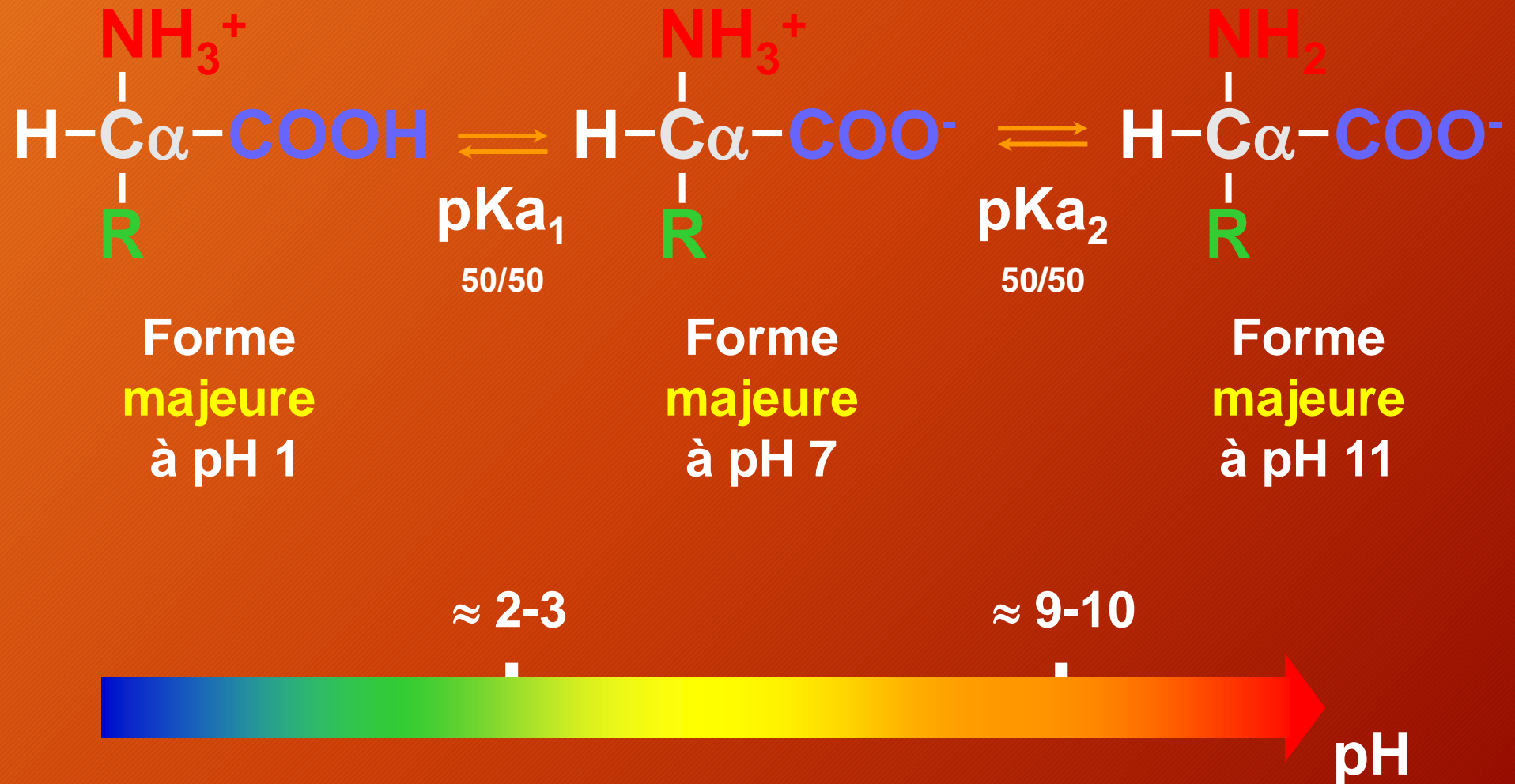
- Le groupement $-\text{COO}^-$ acquière un proton
- Charge globale de l'acide aminé **positive**

Les zwitterions en milieu basique



- Suite à l'ajout d'une base plus forte que NH_3 comme NaOH
 - Le groupement $-\text{NH}_3^+$ donne son proton
 - Charge globale de l'acide aminé **négative**

- En allant du PH très acide au PH alcalin:



- L'acide aminé perd successivement deux protons(diacide); il se caractérise par deux constantes d'ionisations et par conséquent deux PK(**PK1 et PK2**).
- Le PK1 est compris entre PH2 et PH3, il correspond à la dissociation du groupement COOH.
- Le PK2 est au voisinage de PH10, il correspond à la dissociation du groupement NH3.
- Entre ces deux PK se situe le point **isoélectrique ou Phi** pour le quel les charges + et - sont en équilibre: la **charge globale est égale à 0**.
- Au Phi , la charge de l'acide aminé est nulle; lorsqu'il est placé dans un champ électrique, il ne migre pas.
- Si **PH < PHi** : l'acide aminé est chargé positivement et il migre vers la **cathode**.
- Si **PH > PHi** : l'acide aminé est chargé négativement et il migre vers **l'anode**.

$$\text{pHi} = \frac{\text{PK1} + \text{PK2}}{2}$$

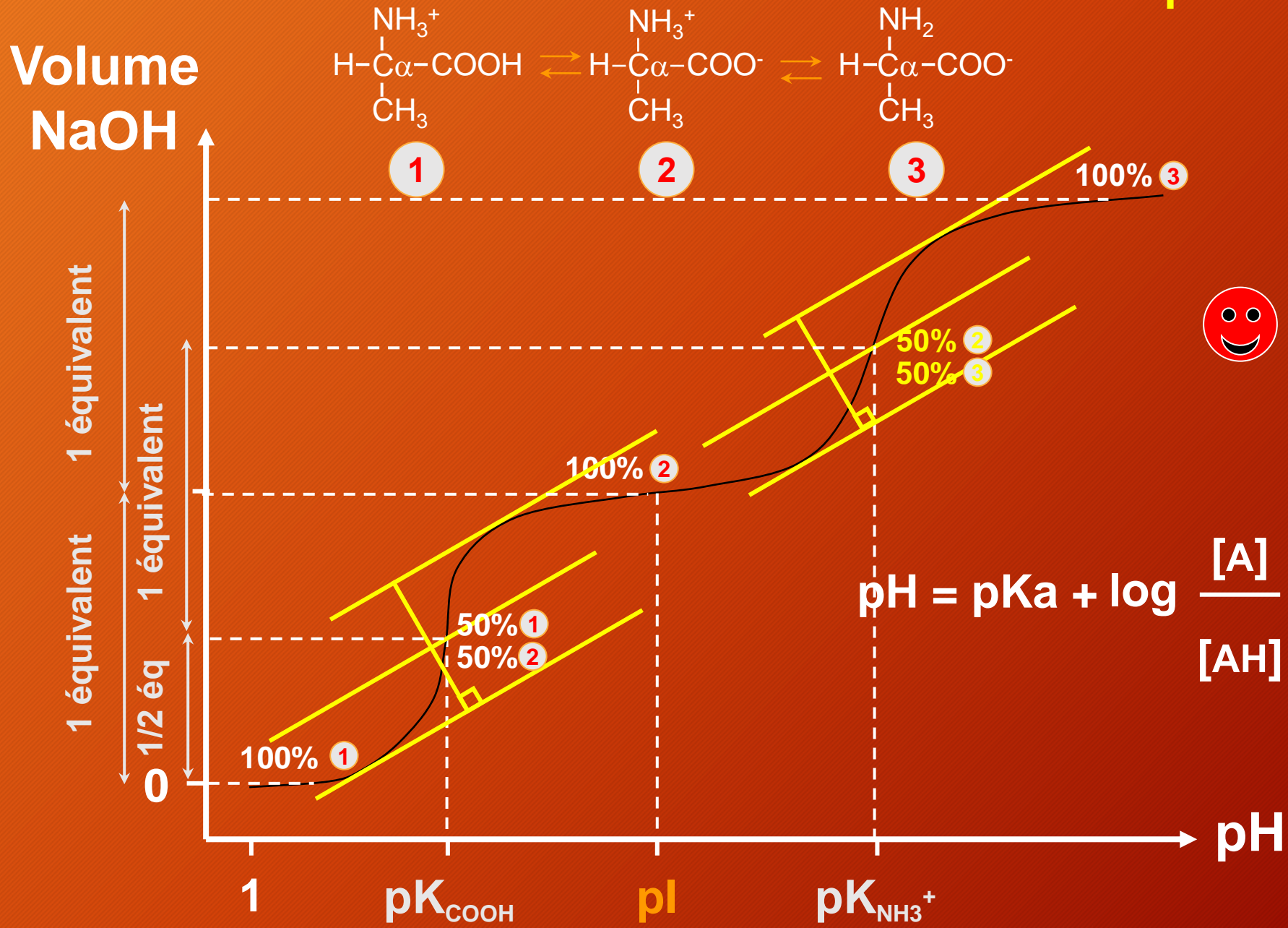
En cas d'un acide aminé acide ou basique: troisième PK qui correspond au PK du groupement radical (**PKr**) ou (**PK3**).

Si c'est un **acide** EX: acide aspartique: $\text{pHi} = \text{PK1} + \text{PKr} / 2$

Si c'est une **base** EX: lysine, arginine: $\text{pHi} = \text{PK2} + \text{PKr} / 2$

Exemple : alanine

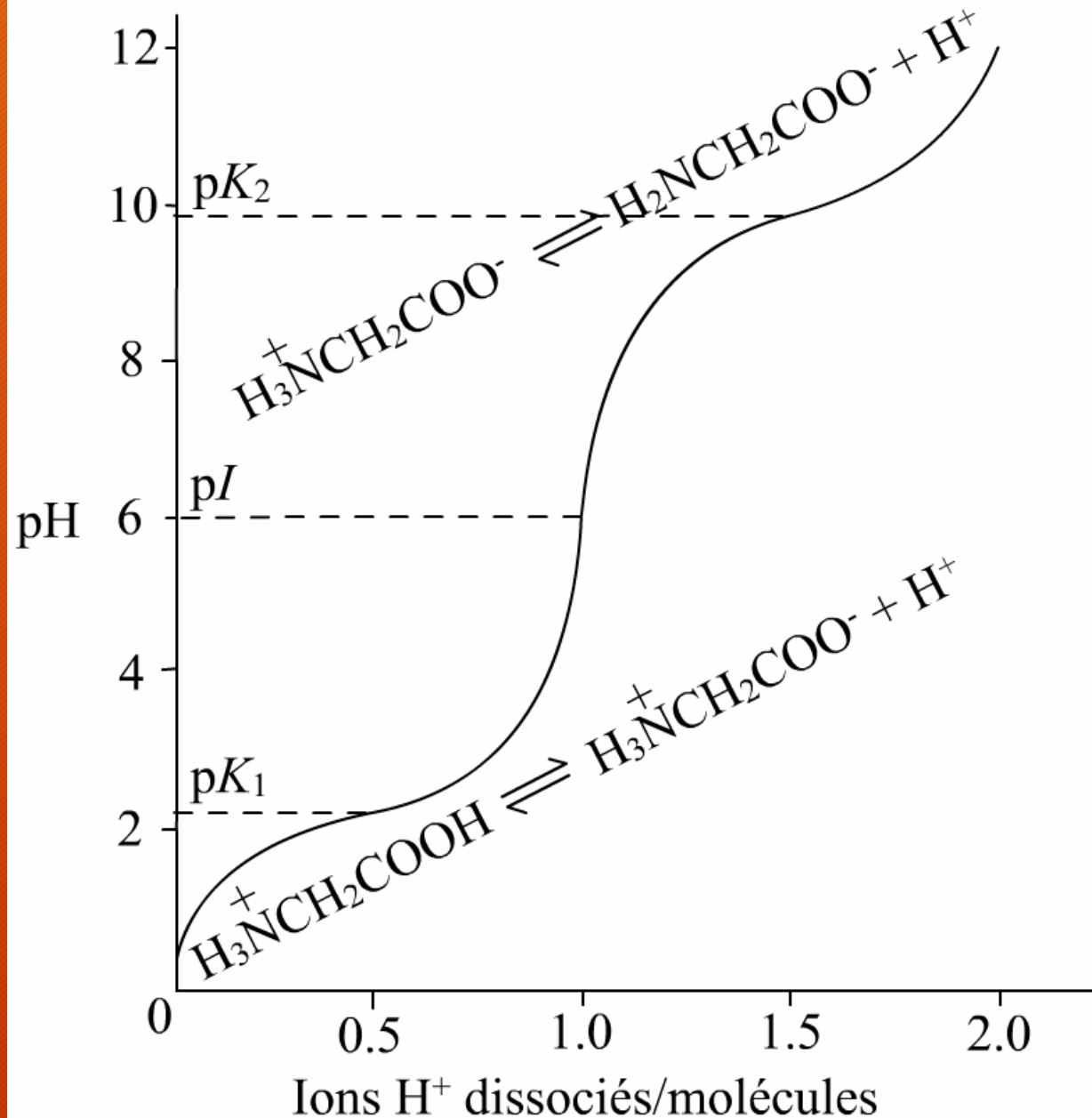
Comment déterminer expérimentalement ces valeurs de pKa ?



Courbe de titration de la glycine

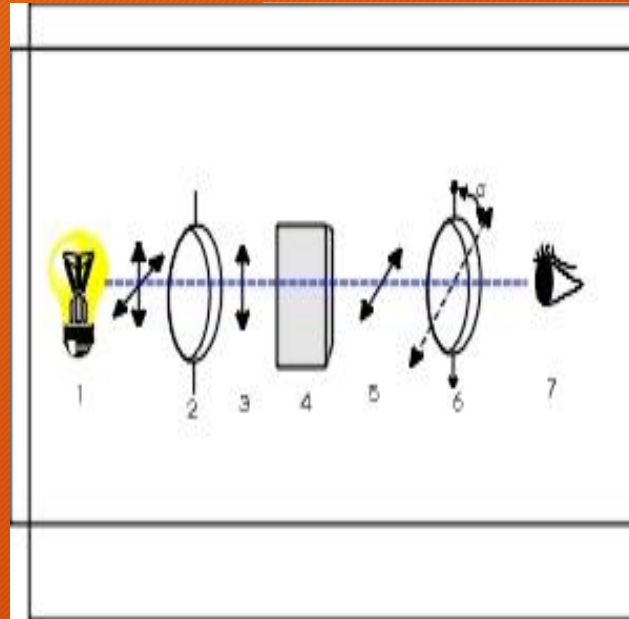
$$\text{pH} = \text{p}K + \log\left(\frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]}\right)$$

$$\text{pI} = 1/2(\text{p}K_i + \text{p}K_j)$$



Pouvoir rotatoire

Deux énantiomères ont mêmes propriétés physiques et chimiques mais diffèrent par leurs propriétés biologiques, par leur activité optique par leur action sur la lumière polarisée : Schéma d'un polarimètre :



1. Lampe au sodium
2. Prisme de Nicol
3. Lumière polarisée plane
4. Cellule contenant l'échantillon
5. Rotation du plan
6. Analyseur
7. Oculaire

Ces molécules placées dans le faisceau d'une lumière polarisée plane provoquent la rotation du plan de polarisation.

• Si la rotation a lieu dans le sens d'une aiguille d'une montre (droite) la molécule est dextrogyre noté (+) .

• Si la rotation s'effectue en sens inverse, (gauche): il est lévogyre not(-).

L'appartenance à la série ne définit pas le sens du pouvoir rotatoire (acide L glutamique + 12° et acide D glutamique - 12°

L-Leucine -11° et D-Leucine +11; L-Alanine +1,8° et D-Alanine -1,8°.

L'importance et le sens de rotation dépendent de la nature de la chaîne latérale, la température, la longueur d'onde de la lumière polarisée utilisée pour la mesure et le pH de la solution.

L'activité optique des composés organiques est mesurée au moyen d'un polarimètre et selon la loi de Biot :

$$J = [J]_D \cdot l \cdot C$$

J est l'angle mesuré expérimentalement

l est la longueur de la cellule en dm

C est la concentration de la substance en g/cm³

$[J]_D$ est le pouvoir rotatoire spécifique d'un composé

chiral, à une t°C bien déterminée et pour une longueur d'onde correspondante à la raie du sodium à 589,3 nm.

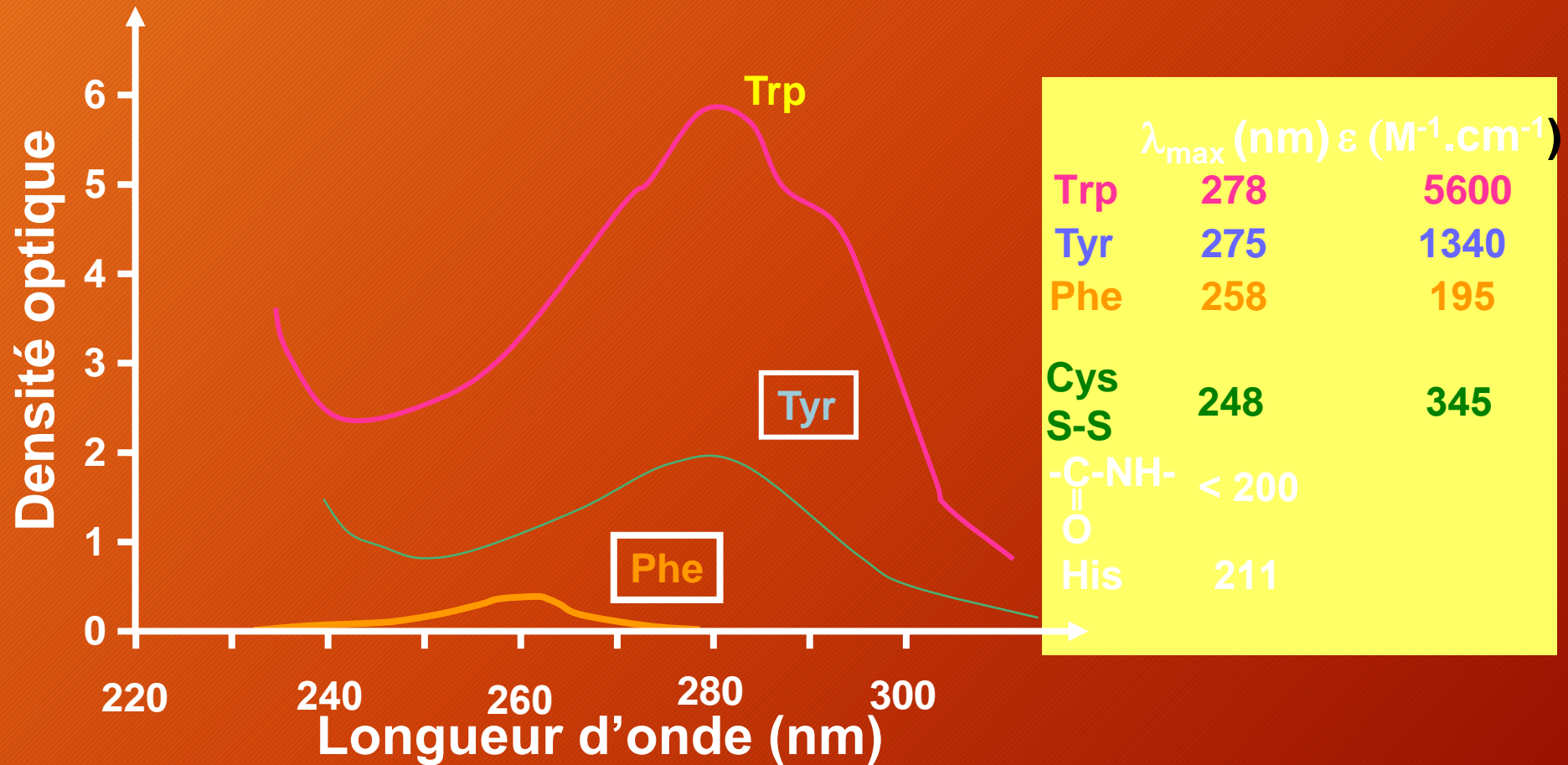
PROPRIETES SPECTRALES

- les aminoacides **n'absorbent pas la lumière visible**, leurs solutions sont incolores.
- Les acides aminés aromatiques absorbent dans **l'U.V.** entre 260 et 280 nm. Au dessus de 260 nm, la plus grande partie de l'absorption ultraviolette des protéines provient de leur teneur en **tryptophane** et parfois en tyrosine
- **La phénylalanine absorbe dans la bande des 260 nm.**
- **La tyrosine et la tryptophane ont un maximum d'absorption vers 280 nm.**

ABSORPTION U.V.-visible



Solutions de tryptophane, tyrosine et phénylalanine à 1 mM



On détecte très souvent la présence de protéines dans un milieu par mesure de la **D.O. à 280 nm.**

SOLUBILITE

La plupart des acides aminés subissent facilement la solvataion par les solvants polaires tels que l'eau, ou l'alcool. **Faible dans les solvant organiques**

- Le **double groupement fonctionnel** commun qui peut s'ioniser et donc favoriser la dissolution

- Les **propriétés de la chaîne latérale** qui peut avoir un caractère plus ou moins polaire ou apolaire. : la solubilité augmente si ce radical R est porteur de **fonctions polaires**

(NH₂, COOH) **ou hydrophiles** (OH).

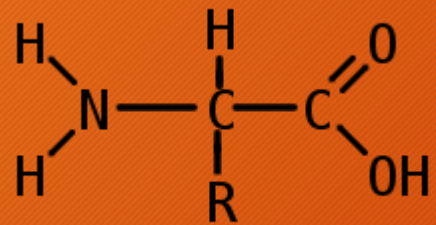
POINT DE FUSION

- ▶ Le point de fusion est élevé $> 200^{\circ}\text{C}$.

***PROPRIETES CHIMIQUES
DES ACIDES AMINES***

***PROPRIETES CHIMIQUES LIEES AU
GROUPEMENT COOH***

ESTERIFICATION



ACIDE AMINE



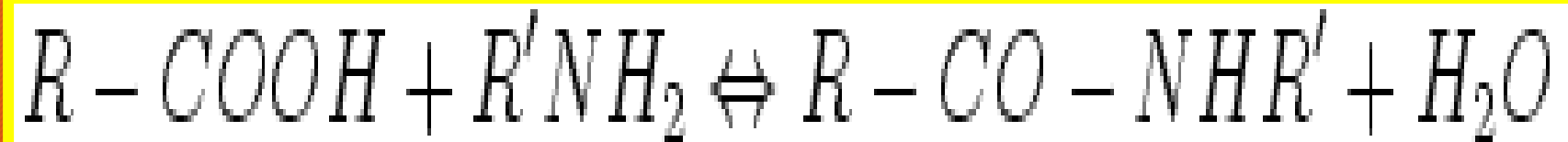
ALCOOL



ESTER

AMIDIFICATION

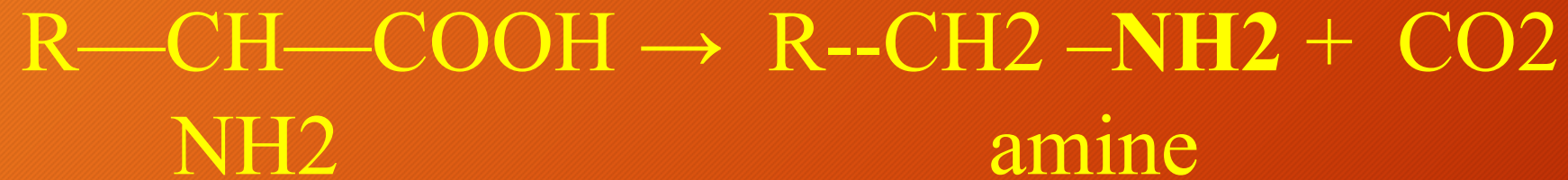
- *Le carboxyle peut former des amides avec les amines.*



- *Asparagine et glutamine sont deux exemples de dérivés physiologiques formés suivant cette réaction.*

DECARBOXYLATION

- Cette réaction est présente dans les organismes vivants pour produire à partir des aminoacides des dérivés (*amines biologiques*) qui peuvent être des *précurseurs* d'autres molécules et ce par des *décarboxylases* spécifiques.



***Peut être utilisé pour le dosage des acides aminés
par la mesure du CO₂ dégagé***

Quelques produits de décarboxylation d'acides aminés

Aminoacide	Amine	Localisation ou rôle
Acide aspartique	α -alanine β -alanine	dans les protéines dans le coenzyme A
Cystéine	mercaptoéthylamine	dans le coenzyme A
Acide glutamique	Acide γ -aminobutyrique	Médiateur du système nerveux central
Histidine	histamine	Action hypotensive
3,4-dihydroxy- Phénylalanine (DOPA)	dopamine	Précurseur de l'adrénaline (hormone)
Sérine	éthanolamine	Dans les phosphatides
5-hydroxy-tryptophane	sérotonine	Hormone tissulaire vasoconstrictrice

Principales amines biogènes

- Action d'une base sur COOH.

FORMATION DE SELS

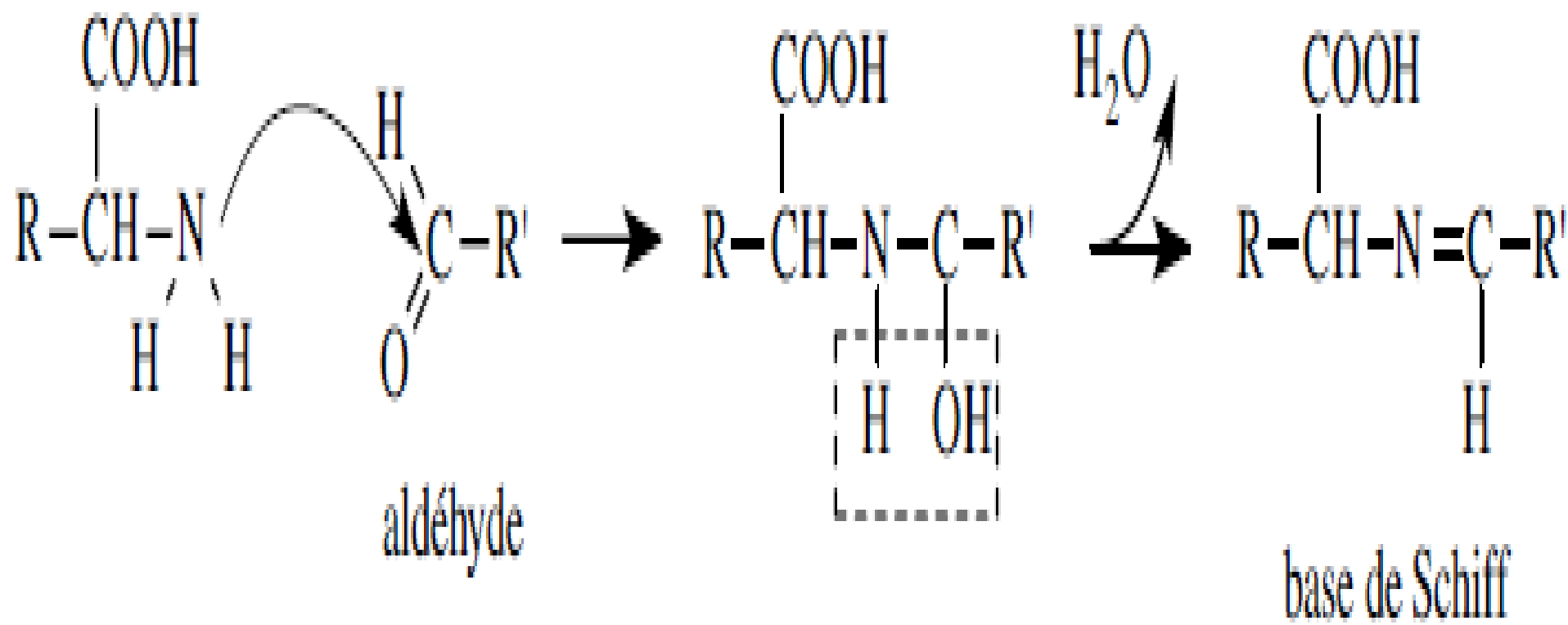


*PROPRIETES CHIMIQUES LIEES AU GROUPEMENT
NH₂*

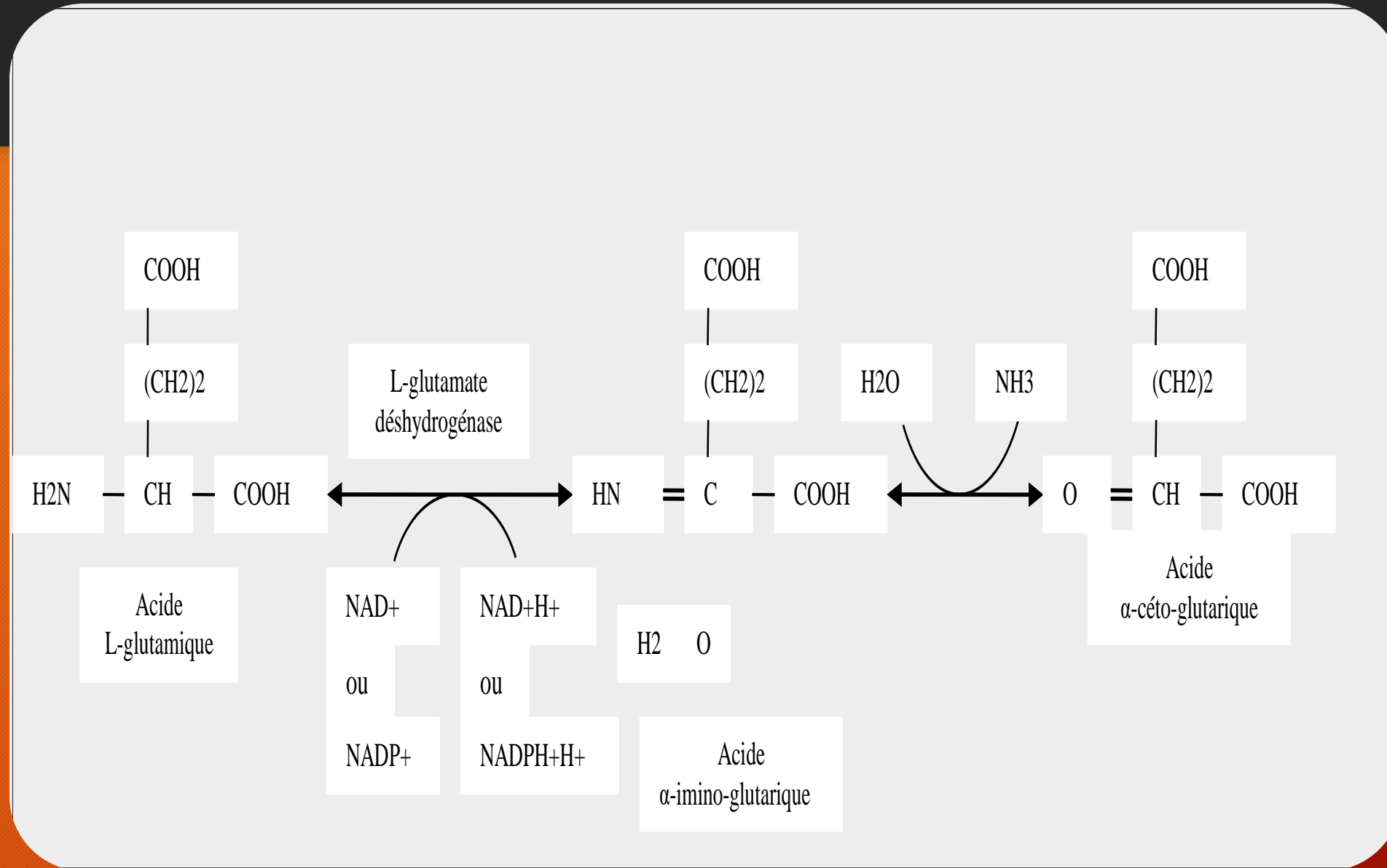
ADDITION DE CARBONYLE

Les fonctions *α -aminés* des aminoacides réagissent réversiblement avec les *aldéhydes* pour donner **des bases de Schiff** qui apparaissent très souvent comme intermédiaires dans des réactions enzymatiques impliquant les aminoacides.

La proline qui contient une fonction amine secondaire ne réagit pas avec les aldéhydes.

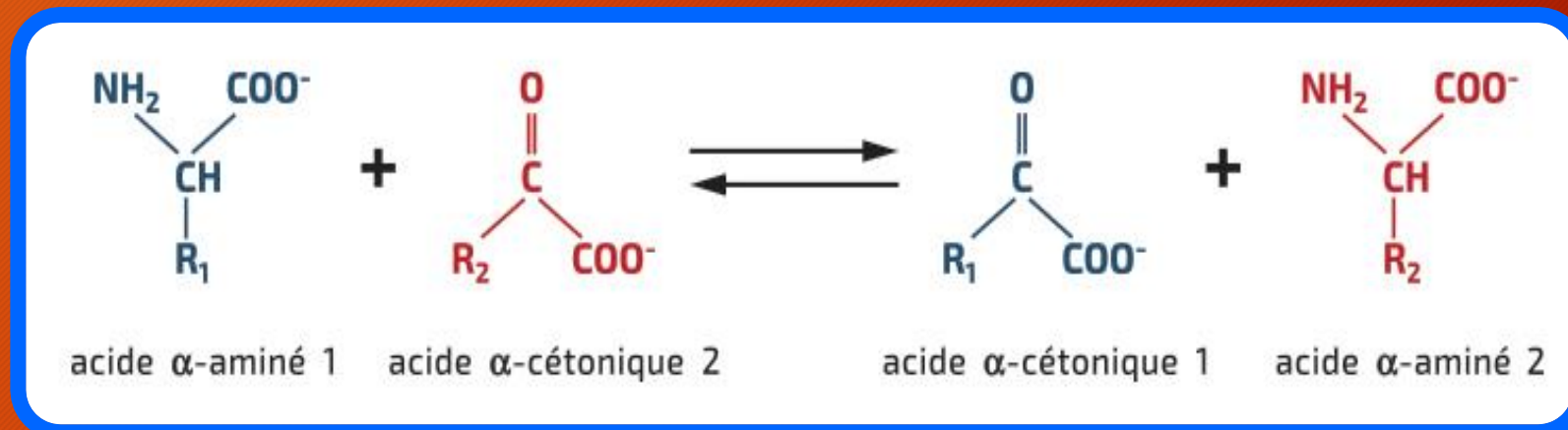


La désamination oxydative Ce processus a lieu en deux étapes.



Les réactions de transamination

Les réactions de transamination, catalysées par des aminotransférases, assurent les échanges d'azote entre les acides aminés et les acides α -cétoniques : l'acide aminé, donneur du groupement amine, devient un acide α -cétonique tandis que l'acide α -cétonique accepteur devient un acide α -aminé.



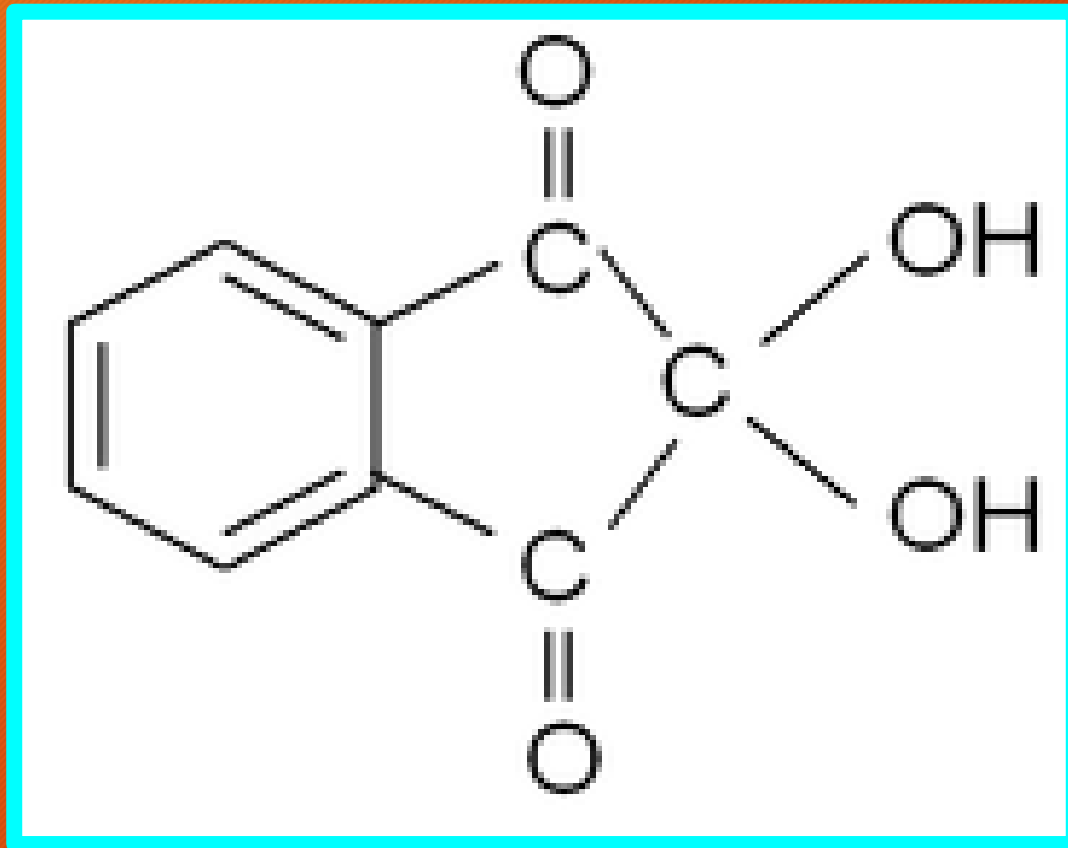
ACTION DE LA NINHYDRINE

► *Décarboxylation et Désamination oxydative:*

Certains oxydants attaquent l'acide aminé et réalisent
Une *désamination* associée à une décarboxylation.

La réaction avec **la ninhydrine** est l'une des plus connues et
utilisée, elle aboutit à un **chromophore violet** pour les amines
Primaires(570nm) ou **jaune pour les amines secondaires**
(440nm).

Non spécifique : d'autres composés ayant des groupements
amines libres : glucosamine, **peptides et protéines**.



La ninhydrine (2,2-dihydroxyindan-1,3-dione);

composé aromatique utilisé comme révélateur

des acides aminés

Au cours de la réaction il y a production de **CO₂**, de **NH₃** et d'un **aldéhyde** ayant un atome de carbone de moins que l'acide aminé dont il provient, avec formation de ninhydrine réduite (**HYDRINDANTINE**).

