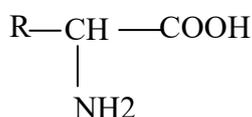


## Acides $\alpha$ -aminés

### DEFINITION ET NOMENCLATURE DES ACIDES $\alpha$ AMINES

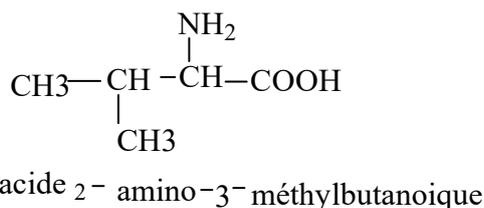
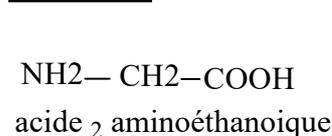
Un acide aminé, ou plus correctement un aminoacide, est un composé possédant à la fois une fonction acide carboxylique  $-\text{COOH}$  et une fonction amine  $-\text{NH}_2$ . Dans un acide carboxylique, le groupe  $-\text{COOH}$  est nécessairement en bout de chaîne. L'atome de carbone directement lié au groupe carboxylique est dit carbone en  $\alpha$  du groupe  $-\text{COOH}$ ; les atomes de carbone suivants sont appelés respectivement carbone en  $\beta$  et carbone en  $\gamma$  du carbone fonctionnel.

Un acide  $\alpha$  aminé est un acide carboxylique dans lequel le groupe amino est porté par l'atome de carbone en  $\alpha$  du groupe  $-\text{COOH}$ . Leur formule générale s'écrit :



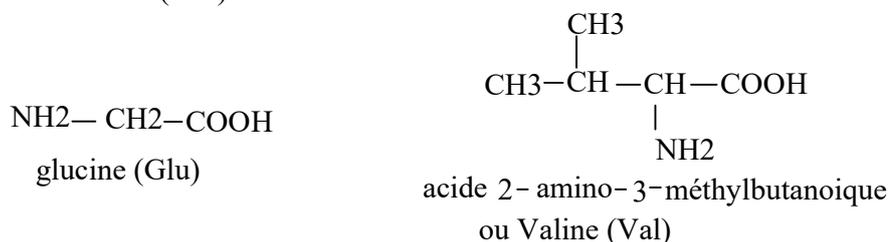
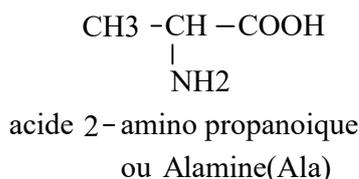
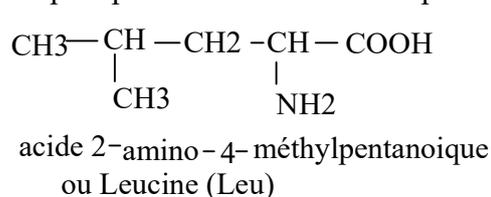
Pour nommer un acide  $\alpha$ -aminé, on cherche le nom de l'acide carboxylique de même squelette carboné, puis on intercale le mot 2-amino après le mot acide.

#### Exemples:



#### Remarque:

La plus part des acide  $\alpha$  aminés portent des noms usuels:

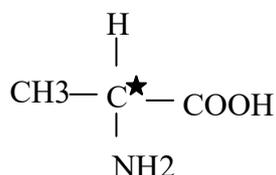


## II. STEREOCHIMIE DES ACIDES $\alpha$ AMINES

### II.1 Carbone asymétrique

Un carbone asymétrique est un carbone lié à quatre atomes ou groupe d'atomes différents. Il est noté C\*. A l'exception de la glycine, toutes les molécules d'acides  $\alpha$  aminés possèdent au moins un atome de carbone asymétrique.

#### Exemple:



## II.2 Chiralité

Une molécule est chirale si elle n'est pas superposable à son image dans un miroir plan.

### Remarque :

- Une molécule ne possédant qu'un atome de carbone asymétrique est chirale
- Les acides  $\alpha$ -aminés sont des molécules chirales à l'exception de la glycine
- Une molécule peut être chirale sans avoir un carbone asymétrique et une molécule possédant plusieurs atomes de carbones symétriques ne peuvent pas être chirale. Elle est alors achirale.

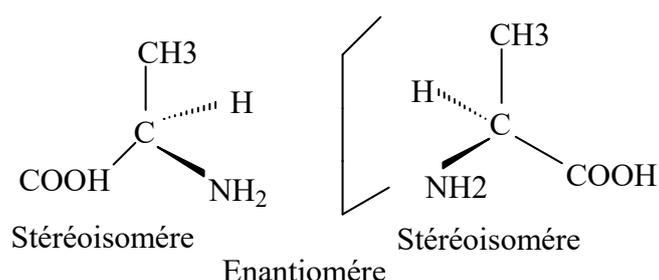
## II.3 Conformation et configuration

La configuration d'une molécule possédant un carbone asymétrique, est déterminée par la façon dont sont disposés les quatre atomes ou groupes d'atomes liés au carbone asymétrique.

La configuration est différente de la conformation; en effet pour passer d'une configuration à une autre, des rotations autour des liaisons covalents ne suffisent pas. Il faut rompre des liaisons et échanger les positions des différents atomes liés au C\*

## II.4 Enantiomère

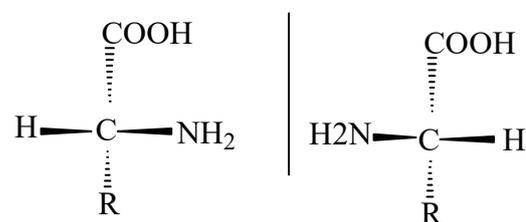
Les acides  $\alpha$  aminés peuvent exister sous deux configurations symétriques l'une de l'autre par rapport à un plan et non superposables. Ces deux stéréo-isomères images l'une de l'autre dans un miroir et non superposables sont appelés énantiomères.



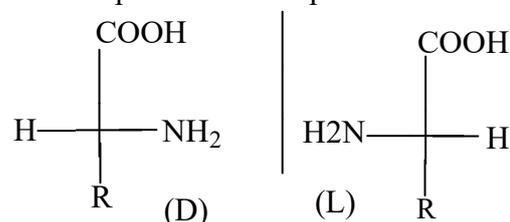
## II.5 Représentation de Fisher

Par convention, on la molécule d'acide  $\alpha$ -aminé est disposée de la façon suivante:

- Le groupe carboxyle -COOH est placé en haut et le groupe alkyle -R est placé en bas.
- Ces deux groupes (-COOH et -R) sont situés en arrière par rapport au plan contenant le carbone asymétrique.
- Le groupe amino -NH<sub>2</sub> et l'atome d'hydrogène H sont situés en avant par rapport au plan contenant le carbone asymétrique.



Pour obtenir la représentation de Fischer on projette orthogonalement sur le plan, la molécule d'acide  $\alpha$ -aminé ainsi disposée dans l'espace.



### Remarque:

- Deux énantiomères ont des représentations de Fischer différentes.
- L'énantiomère dont le groupe amino  $-NH_2$  se projette à droite, dans la représentation de Fischer, est nommée D: on dit qu'il a la configuration D
- L'énantiomère dont le groupe amino  $-NH_2$  se projette à gauche, dans la représentation de Fischer, est nommée L: on dit qu'il a la configuration L.

### III. ACTIVITE OPTIQUE

Une molécule est optiquement active si elle fait tourner le plan de la lumière polarisée vers la gauche ou vers la droite. Une molécule possédant un atome de carbone asymétrique est optiquement active. Si la molécule fait dévier le plan de la lumière vers la gauche, elle est dite lévogyre et est notée (-) son pouvoir rotatoire est négatif. Si la déviation est vers la droite, elle est dite dextrogyre et elle est notée (+) son pouvoir rotatoire est positif.

#### Remarque:

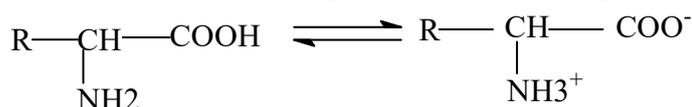
- Il n'existe pas de relation entre la configuration L ou D d'un acide  $\alpha$  aminé et son caractère dextrogyre ou lévogyre. Exemple: la L-alanine est dextrogyre (+)
- Un mélange équimolaire (50%) de chacun des énantiomères est optiquement inactif: c'est un mélange racémique.

### IV. CARACTERE AMPHOLYTE

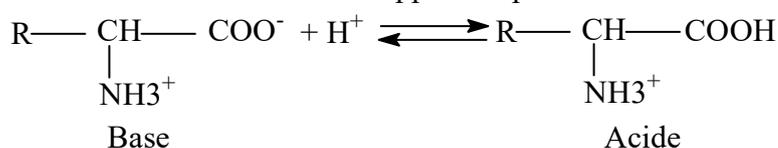
Une acide  $\alpha$  aminé contient, à proximité l'un de l'autre:

- Un groupe carboxyle  $-COOH$ , acide, c'est-à-dire susceptible de donner un proton  $H^+$
- Un groupe amino  $-NH_2$ , basique, c'est-à-dire susceptible d'accepter un proton  $H^+$ .

Cette proximité facilite le transfert intramoléculaire du proton  $H^+$  du groupe  $-COOH$  vers le groupe  $-NH_2$  et permet l'établissement d'un équilibre entre la forme non ionique et électriquement neutre de la molécule d'acide  $\alpha$  aminé et sa forme ionique, elle aussi électriquement neutre, mais porteuse de deux charges opposées :

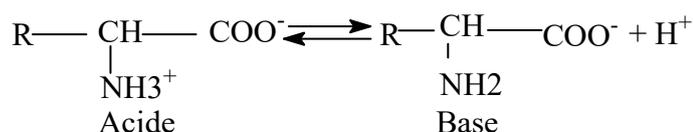


L'ion double ainsi formé est appelé amphion ou zwitterion.



#### ❖ Caractère basique de l'amphion

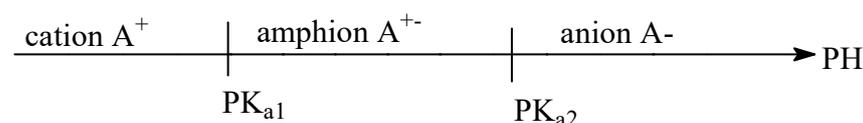
#### ❖ Caractère acide de l'amphion



#### ❖ Domaine de prédominance

En solution aqueuse les acides  $\alpha$  aminés peuvent exister sous différentes formes:

- ✓ Sous forme moléculaire  $NH_2-CH_2-COOH$  quel que soit le PH de la solution,
- ✓ Sous forme de cation  $NH_3^+-CH_2-COOH$ , cette espèce est majoritaire si  $PH < PK_{a1}$
- ✓ Sous forme d'anion  $NH_2-CH_2-COO^-$ , cette espèce est majoritaire si  $PH > PK_{a2}$
- ✓ Sous forme zwitterion  $NH_3^+-CH_2-COO^-$ , cette espèce est majoritaire si le PH de la solution est tel que  $PK_{a1} < PH < PK_{a2}$



### V. CONDENSATION ENTRE MOLECULES D'ACIDE A AMINE

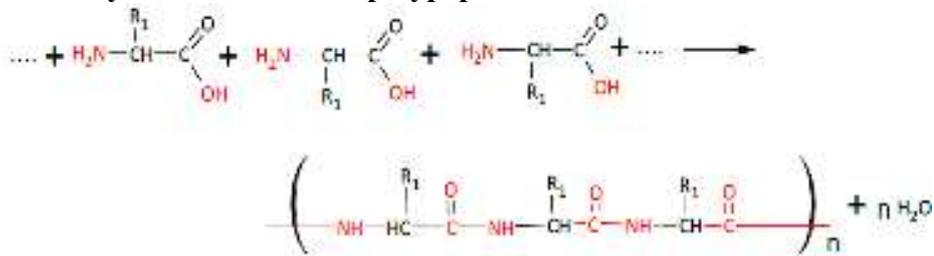
#### V.1 Liaison peptidique

La condensation entre deux molécules d'acide  $\alpha$  aminés s'obtient en éliminant une molécule d'eau entre le groupe  $-NH_2$  de l'un et le groupe carboxyle  $-COOH$  de l'autre selon l'équation:



La molécule obtenue est un dipeptide. Le groupe fonctionnel d'amide monosubstitué (–CO–NH–) qui relie les deux chaînes carbonées est appelé liaison peptidique.

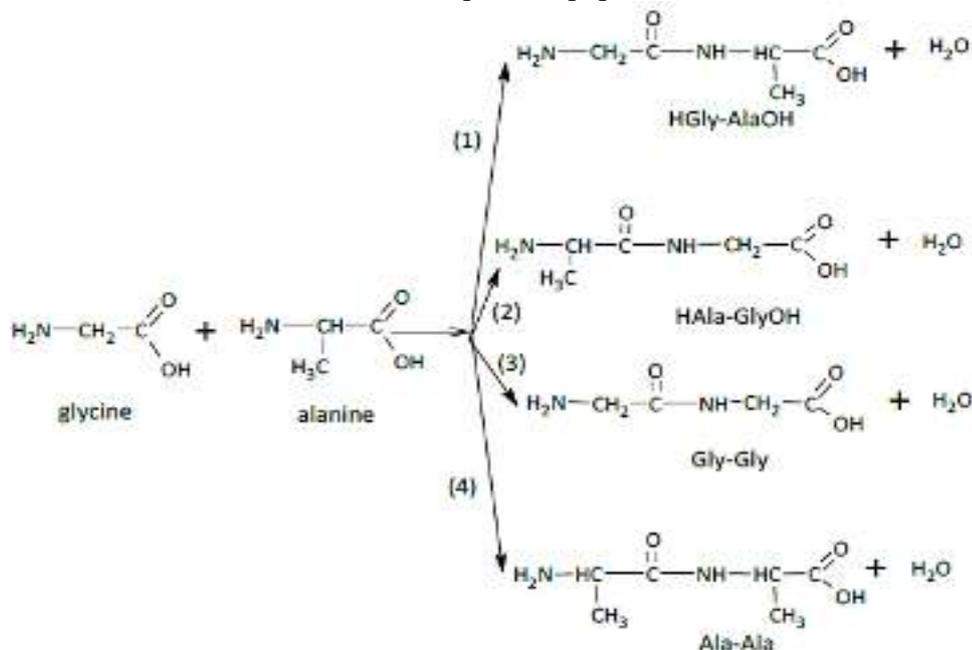
### V.2 Polycondensation: les polypeptides



On obtient un polypeptide qui est caractérisé par la présence de plusieurs liaisons peptidiques. Comme les polypeptides, les protéines sont des polyamides. Seulement les protéines ont des chaînes beaucoup plus longues, sont des macromolécules. Leur masse moléculaire est supérieure à 10000g/mol.

### V.3 Réaction entre deux acide α aminé

Considérons un mélange équimolaire de deux acide α aminés, la condensation entre ces deux molécules peut se faire de différentes manières et on obtient quatre dipeptides différents.



### V.4 Orientation des réactions

Si on veut obtenir un seul dipeptide (par exemple le dipeptide Gly-Ala) à partir d'un mélange équimolaire de glycine et d'alanine, on doit empêcher les autres réactions (2, 3, 4) qui sont des réactions parasites pour cette synthèse. Pour ce la il faut:

- Bloquer ou désactiver les groupes qui ne participent pas à la réaction
- Activer l'un des groupes qui participe à la réaction

**Exemple:** synthèse du dipeptide Gly-Ala

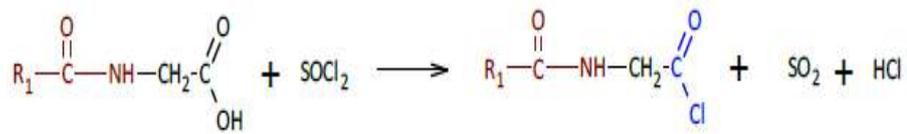
**1<sup>er</sup> étape:** blocage de la fonction –COOH de l'alanine en le transformant en ester



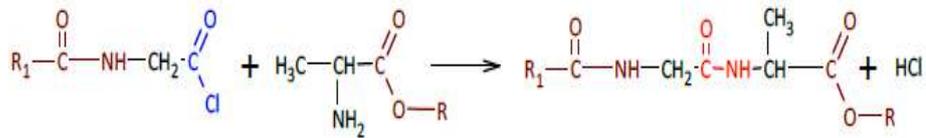
**2<sup>eme</sup> étape:** blocage de la fonction –NH<sub>2</sub> de la glycine en le transformant en amide.



**3<sup>ème</sup> étape:** activation de la fonction – COOH de la glycine en le transformant en chlorure.



**4<sup>ème</sup> étape:** formation de la liaison peptidique



**5<sup>ème</sup> étape:** régénération des groupes bloqués

