

Les acides aminés

Par MMACORP



www.openclassrooms.com

*Licence Creative Commons 4 2.0
Dernière mise à jour le 23/02/2011*

Sommaire

Sommaire	2
Les acides aminés	3
Introduction	4
Une petite précision	4
Une pointe d'Histoire	5
Pour commencer, un peu de chimie... ..	5
Petits rappels de stéréoisométrie	5
Une distinction à faire : isomères de conformation	9
Acide aminé : définition, structure, classification(s) et nomenclatures	10
Quelques généralités	10
Acides aminés et stéréoisométrie	11
Les acides aminés, de drôles d'ions	12
Classements des acides aminés	14
Les acides aminés essentiels et semi-essentiels	18
Quelques acides aminés et dérivés utiles en médecine	18
Une maladie surprenante. Le fautif ? Le tryptophane	20
Nomenclature	21
Le groupement carboxyle	22
Quelques généralités... ..	22
Le groupement amino	34
La désamination :	34
La transamination :	34
Réaction avec les aldéhydes :	35
Vers les protéines	35
La liaison peptidique :	35
Le dosage des acides aminés et des protéines :	36
Q.C.M.	37
Partager	38



Les acides aminés



Par

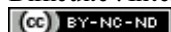
MMACORP

Mise à jour : 23/02/2011

Difficulté : Intermédiaire



Durée d'étude : 2 jours

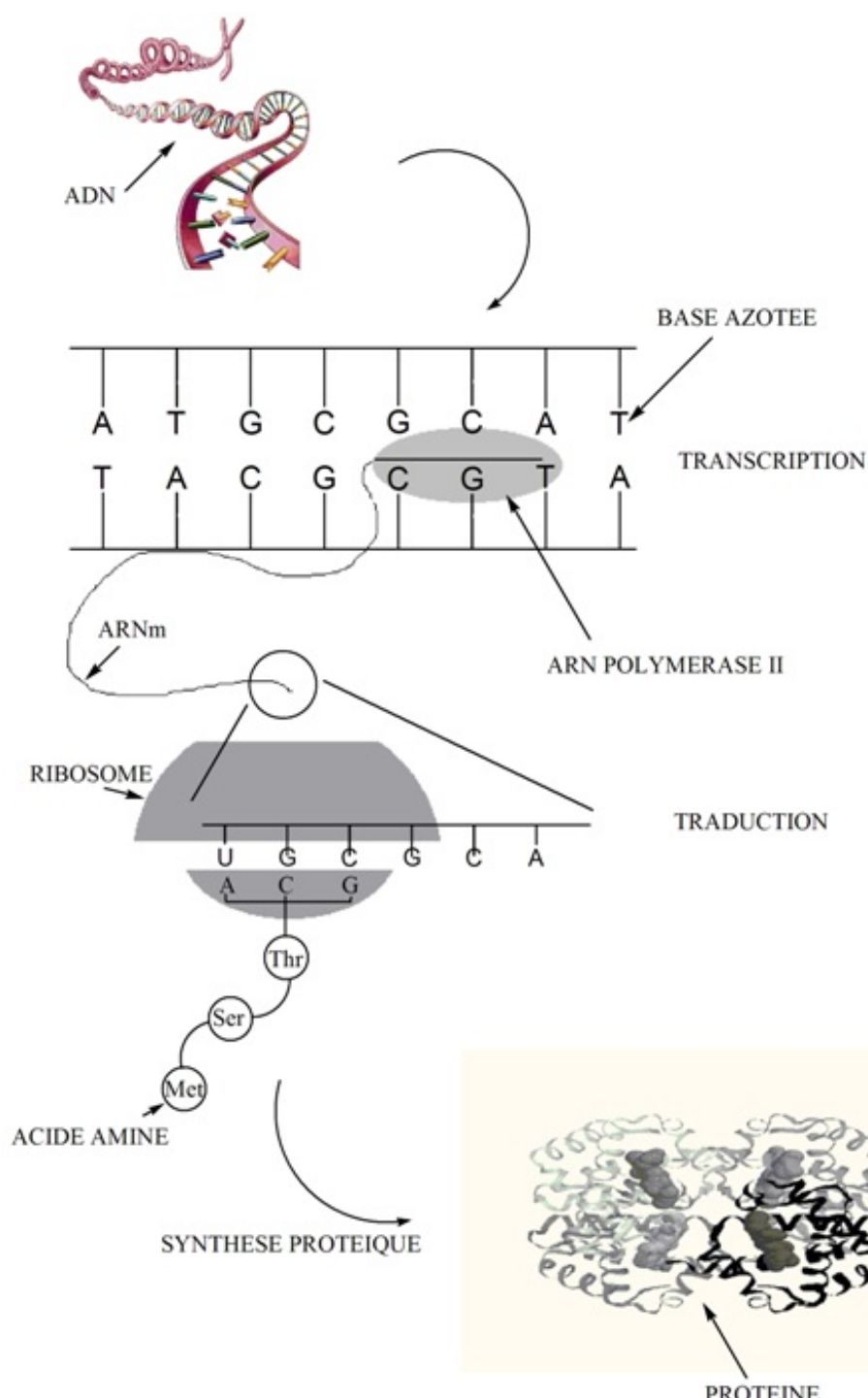


Si vous aimez la biochimie, vous avez fait le bon choix : ce cours traite des acides aminés, les molécules fondamentales du vivant.

On a coutume de dire que c'est l'ADN le pivot de la vie. En effet, une partie de l'ADN est vouée à être transcrite en ARN messenger, qui sert d'intermédiaire entre le langage nucléotidique et le langage des acides aminés lors de la traduction en protéines. Lors de la transcription, la thymine (une base azotée) est remplacée par l'uracile. Cet ARNm va donner la capacité à l'information nucléaire de s'exporter dans le cytoplasme cellulaire, lieu de la traduction. Malgré tout, tous les ARN ne sont pas voués à être traduits en protéines.

Je vous annonce quand même d'emblée la couleur : il va vous falloir un minimum de bases en chimie, mais rassurez-vous, je vous ferai des rappels sommaires au tout début de ce cours, et d'autres par la suite s'il y a besoin.

Par contre, je n'irai pas jusqu'à vous





rappeler les bases du collège/lycée : on commence au niveau

Bac, sinon il me faudrait réécrire un manuel de chimie de l'enseignement secondaire, ce qui n'est pas le but du tutoriel (je ne vais pas vous rappeler par exemple les symboles des éléments chimiques, vous expliquer les équation-bilans, re-détailler les couples acide/base...). Cependant, certaines notions seront nouvelles pour de récents bacheliers : je vous les expliquerai, ne vous inquiétez pas.

Voici un schéma pour mieux vous repérer

Ceci dit, allons-y !

Sommaire du tutoriel :



- Introduction
- Pour commencer, un peu de chimie...
- Acide aminé : définition, structure, classification(s) et nomenclatures
- Le groupement carboxyle
- Le groupement amino
- Vers les protéines
- Q.C.M.

Introduction

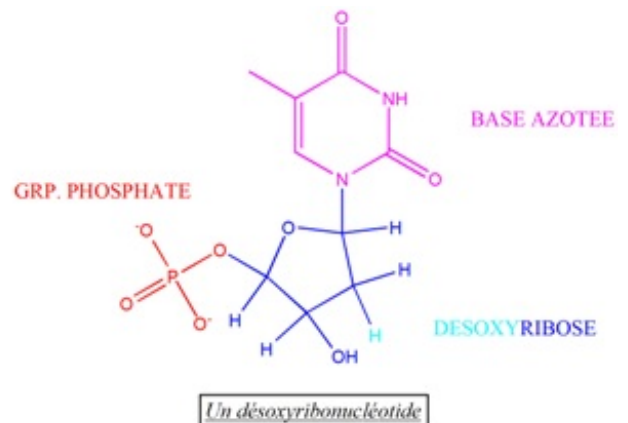
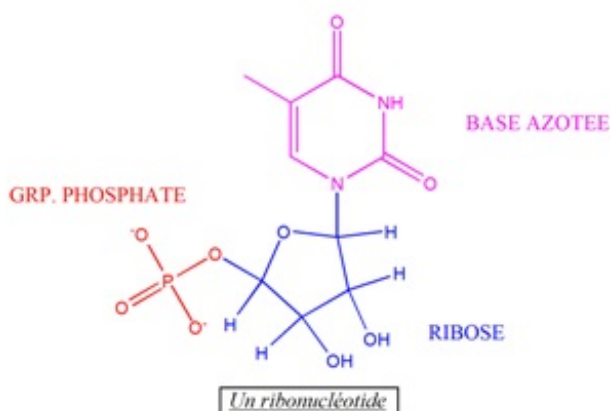
Une petite précision

Je vous ai dit à l'instant que tout l'ADN n'était pas voué à devenir des protéines. Si je dis "une partie", c'est parce que, contrairement à ce que l'on pourrait attendre, seule une fraction de l'ADN est vouée à la fabrication de protéines : la majeure partie de l'ADN est comme un énorme "bazar", qui sert principalement de régulation à cette synthèse protéique, ainsi qu'à la régulation des paramètres cellulaires. Par exemple, vous savez sans doute qu'un individu de sexe féminin est porteur de 2 chromosomes X. Malgré tout, un seul reste actif pour être transcrit : un gène (le gène Xist), s'exprimant sur un des 2 chromosomes X (l'actif), gouverne la synthèse d'un ARN particulier : l'ARN-Xist. Celui-ci est produit en quantité tellement énorme qu'il tapisse complètement l'autre chromosome X, formant ainsi le corpuscule de Barr, structure caractéristique du X inactif. Cet ARN-Xist n'est pas traduit en protéine : on dit qu'il est "non codant".



Je vous perds un peu ? Alors revenons sur nos acides aminés (car c'est quand même pour ça que vous êtes là, non ? 😊) : nous verrons l'ADN une autre fois...

Les acides aminés sont un peu comme les perles d'un collier, qui serait une protéine. Ces acides aminés sont le résultat de l'interprétation d'un codon tri-nucléotidique (ex : AUC) définie dans le code génétique. C'est une table qui indique à quels codons correspondent quels acides aminés. A propos, un codon ne code que pour un seul acide aminé, mais un acide aminé peut être codé par plusieurs codons, définissant ainsi la redondance du code génétique.



Voilà à quoi ressemble un nucléotide. Un triplet de ces molécules forme un codon. Vous voyez qu'il y a une forme "ribose" et une forme "désoxyribose".

Ceci a une grande importance, car seuls les désoxyribonucléotides peuvent entrer dans la composition de l'ADN,

tandis que seuls les ribonucléotides peuvent entrer dans la composition de l'ARN.

Note 1 : ici, je vous ai représenté le thymine monophosphate à gauche, avec la désoxythymine monophosphate à droite. La seule chose qui change, c'est l'absence dans la dTMP d'un hydroxyle, en 2' (c'est une convention de nommage).

Note 2 : Remarquez que l'on pourrait enlever l'hydroxyle en 3' du ribose (c'est un "sucre") sur un désoxyribonucléotide. En fait, ceci est fait par manipulations chimiques, et cela permet de faire un séquençage base après base de l'ADN, car leur incorporation bloque la synthèse au point où ils sont (le mécanisme étant relativement complexe, je ne rentre pas dans les détails).

Pourquoi est-ce que je compare les acides aminés à des perles ? Eh bien c'est parce qu'en les enchaînant via des liaisons spéciales, appelées liaisons peptidiques, on va former la protéine que l'on veut : c'est un peu comme enfiler des perles sur un fil pour former un collier. Cependant, toutes les perles ne sont pas identiques : leur forme varie, et les propriétés intrinsèques des perles vont énormément influencer la forme et la fonction biologique finales de la protéine.

Une pointe d'Histoire

Les acides aminés ont été à la base de la création de la vie sur Terre, très certainement. A ce propos, il existe une théorie très intéressante les concernant, la théorie de la soupe primitive ("primitiv soap" chez les anglo-saxons) et des coacervats d'Oparin.

Autour de -4,2 milliards d'années, la Terre était soumise à un intense bombardement cosmique (astéroïdes, comètes...), ce qui a entraîné un réchauffement significatif de la température terrestre, suffisamment important pour que l'eau ne puisse pas exister autrement que sous forme gazeuse, empêchant ainsi la vie de se développer. Seulement, cette pluie de débris cosmiques a amené des éléments chimiques sur Terre, notamment les 4 atomes fondamentaux du vivant : le C (carbone), le O (oxygène), le N (azote) et le H (hydrogène). Un chimiste, Oparin, a suggéré que, dans les conditions compatibles de température et atmosphérique, sous l'action d'un rayonnement solaire intense, les gaz atmosphériques ont pu donner de petites quantités de molécules organiques (au squelette carboné). Ces molécules auraient été dissoutes par la suite dans les étendues aquatiques terrestres : les océans.

Pour commencer, un peu de chimie...

Petits rappels de stéréoisomérie

Dans la nature, les molécules désignées par un même nom ne sont pas toutes strictement semblables : les substituants portés par un carbone asymétrique ne sont pas agencés toujours de la même manière. Mieux : si l'on considère une molécule à plusieurs carbones tétravalents asymétriques, l'agencement des substituants entre les 2 carbones n'est pas toujours le même. On peut donc déterminer des classements avec plusieurs méthodes, dont certaines sont équivalentes :

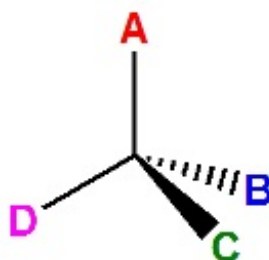
- La méthode de Cram ;
- La méthode de Fisher ;
- La méthode de Newmann.

Voyons brièvement ces 3 méthodes. Mais tout d'abord, on va faire un petit rappel sur les carbones asymétriques :

Un carbone asymétrique, c'est un carbone qui est lié à 4 groupements chimiques différents, groupements que l'on va pouvoir classer selon la règle de Cahn, Ingold et Prelog (que nous allons voir bientôt), en 2 catégories : R et S.

Méthode de Cram

Cette méthode est une méthode qui fait appel à votre sens de l'orientation 3D. Plutôt que de s'embrouiller dans une tonne de paragraphes, regardez cet exemple d'une molécule fictive :



Commençons par une mise au point sur la nomenclature de la méthode de Cram, qui est en fait une méthode de représentation des molécules tridimensionnelles dans le plan :

- Les traits pleins représentent les liaisons chimiques qui sont dans le plan ;
- Le trait rayé représente la liaison qui est derrière le plan ;
- Le trait plein et épais représente la liaison qui est en avant du plan.

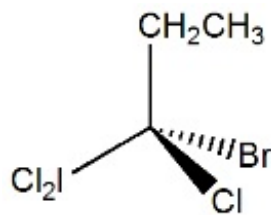
Énonçons maintenant la règle de CIP (ce n'est ni plus ni moins qu'un classement des atomes élémentaires selon leur poids moléculaire) :



Le symbole \triangleright veut dire "prioritaire sur".

Quand la liaison est plurielle (double, triple...), on la considère comme autant de liaisons simples. La priorité des substituants s'établit rang après rang et au sein d'un même rang.

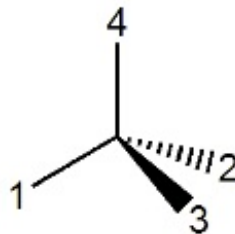
L'ordre de préséance des substituants permet de déterminer la catégorie R/S. Pour vous montrer, voici une molécule : déterminons sa classification R/S.



Prenons le premier rang : **CH_2 vs Br vs Cl vs I**

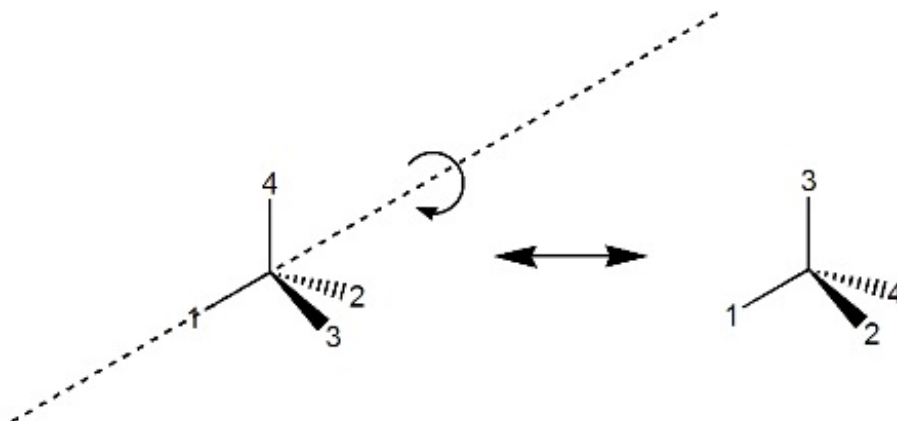
D'après la règle de CIP, l'iode prime sur le brome, qui prime sur le chlore, qui prime sur le groupement CH_2 . On a donc dans l'ordre : **I ; Br ; Cl ; CH_2** .

On aboutit donc à ceci :



Voyons maintenant comment savoir le caractère R/S :

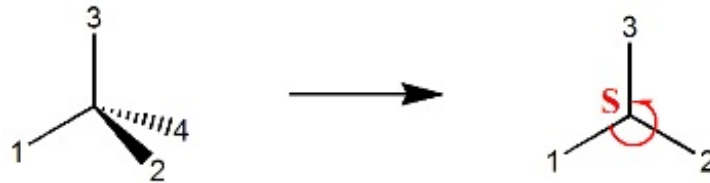
Il faut tout d'abord s'arranger pour que la molécule présente le substituant de plus faible priorité (le 4) à l'arrière du plan. Vous remarquerez ici que la figure ne présente pas le 4 à l'arrière du plan, mais dans le plan : on va tourner la molécule pour mettre le 4 en arrière du plan. Cela donne :



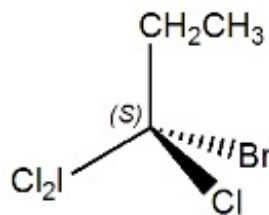


N'échangez pas les positions des 4 substituants à la fois ! Il faut définir un axe selon lequel on va permuter les 3 autres, sinon, on crée une autre molécule. Ici, j'ai choisi un axe qui passe par un autre substituant que le 4, car je veux mettre ce substituant en arrière du plan (on aurait pu prendre l'axe du 2 ou du 3 aussi : on aurait obtenu le même résultat).

Maintenant, faites comme s'il n'y avait pas de 4, et regardez dans quel sens tourne la séquence 1;2;3". Si elle tourne vers la droite (anti-trigo), le carbone est dit R pour "Rectus". Sinon, il est S, pour "Sinister". Sur notre exemple, ça donne ça :



Notre carbone asymétrique est donc S. On le note comme ça :



Si vous avez permuté tous les substituants, vous obtenez un carbone Rectus, alors qu'il est Sinister !



Mais pourquoi cette distinction ? Et quel rapport avec les acides aminés ?

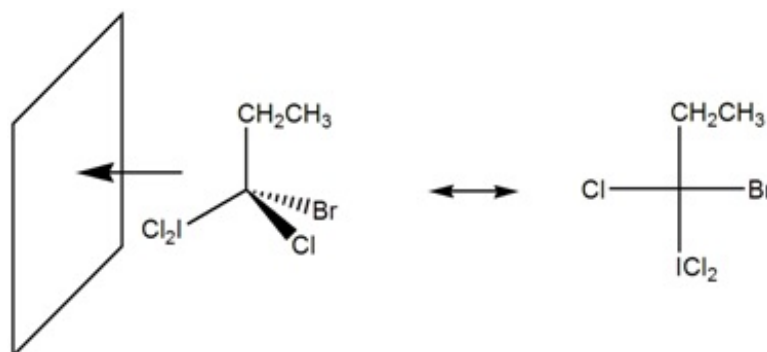
En fait, cette classification permet d'identifier des énantiomères. Ce sont des molécules qui sont images l'une de l'autre dans un miroir. C'est très pratique pour les laboratoires pharmaceutiques, pour déterminer la forme active d'une molécule chirale (c'est une molécule que l'on peut écrire sous la forme d'un couple d'énantiomères). Les acides aminés n'échappent pas à la règle, mais je veux vous introduire l'énantiométrie avant de vous introduire un autre type de classification, qui est à ne pas confondre avec l'énantiométrie.

Méthode de Fisher

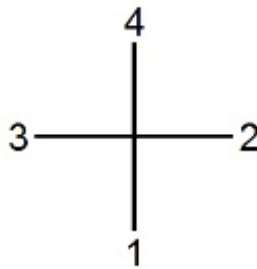
Cette méthode est très prisée par les étudiants en chimie : elle permet de s'affranchir, du moins en partie, de la 3D. Pour cette méthode, il va falloir quand même passer par la représentation de Cram. On va prendre la même molécule que tout à l'heure, pour que vous ne soyez pas perdus :

- Imaginez un plan du côté des liaisons du plan ;
- Écrasez la molécule sur ce plan ;
- Votre représentation de Fisher est prête !

Voyons ce que ça donne :



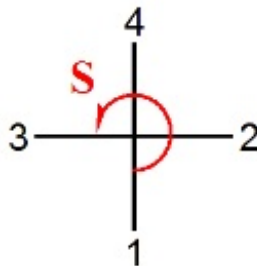
Classons comme pour la méthode de Cram, les substituants selon la règle du CIP :



Là, il faut regarder la position du substituant de plus faible priorité (le 4) :

- S'il est sur la branche horizontale, on inversera l'ordre de la séquence 1;2;3 ;
- S'il est sur la branche verticale, on gardera l'ordre de la séquence 1;2;3.

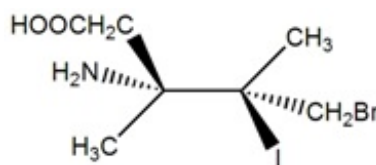
Ici, le "4" est sur la branche verticale : on gardera l'ordre de la séquence 1;2;3. Ça donne :



On constate, ô bonheur, que le résultat par cette méthode est le même qu'avec la méthode de Cram, ce qui confirme que notre petit travail est correct.

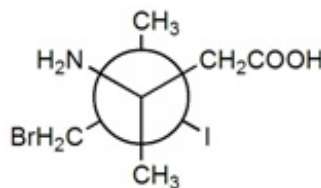
Méthode de Newmann

Là, il va vraiment vous falloir un sens inné de la 3D (mais non, je plaisante ! 😊) : cette méthode consiste à regarder selon l'axe du substituant de plus faible priorité l'aspect de la molécule. Cette méthode ressemble beaucoup à la méthode de Cram, mais elle est surtout utile pour les molécules à au moins 2 carbones asymétriques. Pour illustrer cette méthode, prenons l'exemple de la molécule d'acide 3-amino-5-bromo-4-iodo-3,4-dimethylpentanoïque.



Voilà l'acide 3-amino-5-bromo-4-iodo-3,4-dimethylpentanoïque

On regarde la molécule selon l'axe horizontal : on va avoir la superposition de 2 carbones. le 2e, on va le représenter par un cercle, et on va mettre les substituants qui dépassent. Ça donne :



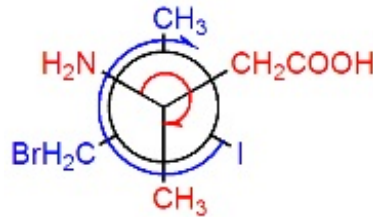
Là, comme on est en projection de Newmann, on ne va pas pouvoir étudier le caractère R ou S du ou des carbones asymétriques, mais on va pouvoir définir une nouvelle classification : érythro/thréo.

Pour ça, on va regarder avec la règle de CIP l'ordre des substituants qui dépassent du carbone, puis on regarde comment tourne la séquence 1;2;3. Si cet ordre est le même pour le carbone 1 que pour le carbone 2, on parle de molécule érythro, sinon, de molécule thréo.



Si la molécule est érythro, il faut vérifier par projection de Fisher si elle n'est pas symétrique par rapport à l'axe horizontal, dans quel cas elle ne serait non pas érythro, mais méso.

Avec notre exemple ça donne :



Les substituants des 2 carbones "tournent" dans le même sens : la molécule est érythro, car elle ne possède pas d'axe de symétrie.

Ne me dites pas que le carbone 1 est R, et le second est R aussi : vous ne pouvez pas le savoir, et la nomenclature érythro/thréo/méso est totalement différente de la nomenclature R/S !!

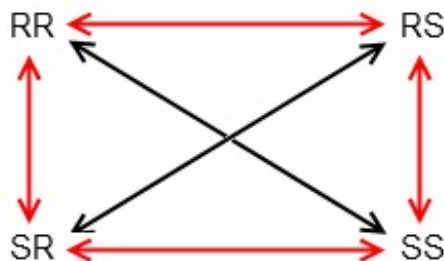
Secret (cliquez pour afficher)

Les carbones sont bien Rectus sinon, mais c'est un vrai coup de bol !

Une distinction à faire : isomères de conformation

Je vous ai parlé jusqu'ici de stéréoisomérisation. Il existe 2 classes de stéréoisomérisation :

- L'isomérisation configurationnelle : elle est en rapport avec les carbones Rectus et Sinister, qui définissent l'énantiomérisation. C'est le fait que 2 molécules sont images l'une de l'autre dans un miroir, mais non superposables, un peu comme vos 2 mains. Cette classe de stéréoisomérisation comporte aussi la diastéréoisomérisation, qui est une "énantiomérisation imparfaite" : elle ne concerne que les molécules d'au moins 2 carbones asymétriques, et dont un seul des deux est l'image de son homologue dans un miroir. Voici une image qui vous illustre ces notions, avec une molécule X de 2 C* :



Les flèches noires représentent les relations d'énantiomérisation, les flèches rouges celles de diastéréoisomérisation.

- L'isomérisation conformationnelle : elle représente les différentes manières d'écrire une même molécule, en jouant sur l'angle entre les différents substituants des molécules. Cette isomérisation est en rapport direct avec l'encombrement stérique, qui est le fait que des groupements volumineux maintenus à proximité sont instables, car ils se gênent mutuellement (imaginez une bouteille de champagne sous pression quand vous la secouez pour le jour de l'an : les molécules de gaz n'ont pas de place entre le liquide et le bouchon, s'agitent, se percutent, et finalement font sauter le bouchon), et rendent la molécule instable. La nature aime ce qui est stable, avec le minimum de tension entre les éléments : ce genre de molécule va se réarranger spontanément pour redonner une forme stable.

Il faut que vous sachiez que des isomères configurationnels sont **DIFFERENTS** (si je le mets en gros, dites-vous qu'il y a une raison 🤪). Ceci veut dire que vous avez à faire, dans le cadre de 2 isomères configurationnels, à des molécules qui vont avoir des propriétés chimiques et biologiques **DIFFERENTES** (rebelote pour le mot en gros 🤪).

Je vais vous donner un exemple pour que ça soit plus clair, avec les acides aminés : ils ont tous (sauf la proline) un énantiomère. Ils ont été ainsi classés dans 2 séries, selon la position du groupement amino en conformation de Fisher. Ceci veut donc dire qu'il y en a un qui a un carbone alpha de conformation Rectus, et l'autre a un carbone alpha de conformation Sinister. Ces séries sont

la série L et la série D (nous en reparlerons plus tard).



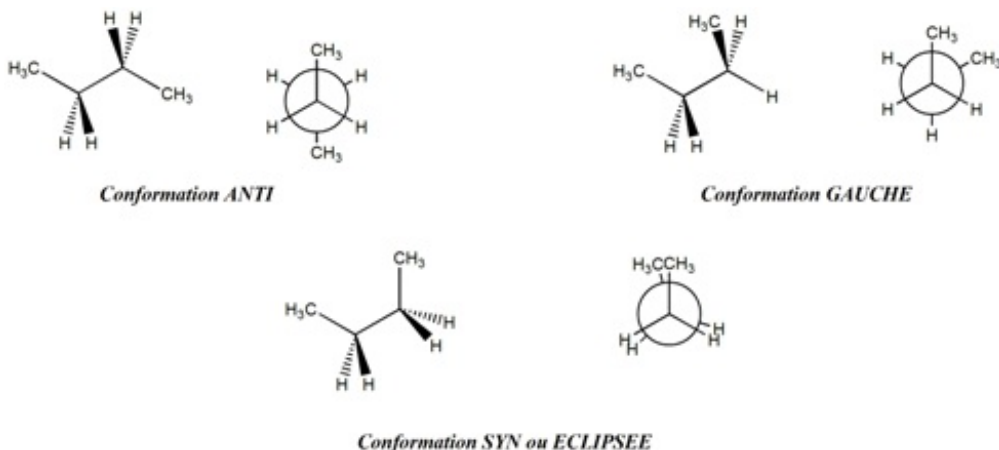
Ces séries sont souvent confondues avec la déviation de la lumière polarisée : une molécule déviant le plan de la lumière polarisée vers la droite est dite "dextrogyre", et une molécule le déviant vers la gauche est dite "lévogyre". Cependant, cela n'a rien à voir avec les lettres "L" et "D" des séries des acides aminés. De même, un L-acide aminé n'a pas forcément un carbone alpha de conformation Rectus (ou Sinister) : cela dépend de la série, certes, mais pas uniquement. Il faut en effet regarder les autres groupements !

Par contre, ce qui est sûr, c'est que si un L-acide aminé a son carbone alpha de conformation **R**, alors son énantiomère, le D-acide aminé correspondant, a son carbone alpha de conformation **S**, et inversement.

Si l'expression "carbone alpha" vous gêne, ne vous inquiétez pas : nous allons voir ça très bientôt, patience ! 😊

Les acides aminés utilisés par les êtres vivants pour leur synthèse protéique sont **TOUS** de la série L, sans exception (à part la glycine, mais vous verrez pourquoi dans le chapitre suivant). Si par malheur, un acide aminé de la série D venait à être incorporé dans une protéine, ça serait l'apocalypse pour l'être vivant qui aurait fait cette boulette monumentale : ils sont quasiment tous **LETAUX** ! Ce fameux étourdi serait donc probablement mort, car les acides aminés de la série D ont des propriétés biologiques extrêmement délétères pour les organismes vivants.

Maintenant, il est possible d'avoir plusieurs sortes d'un même composé. On va prendre l'exemple de la molécule de N-butane. On peut l'écrire sous trois formes différentes : ANTI, GAUCHE et SYN/ECLIPSEE. Ces termes désignent en fait des conformères, autrement dit : des isomères de conformation, ou isomérisation conformationnelle. Ce qui change, c'est la rotation des carbones tétravalents.



Je vous présente les conformères du N-butane.

La conformation ANTI est la plus stable, car les gros groupements sont éloignés au maximum, ce qui génère moins d'encombrement stérique.

La conformation GAUCHE est un peu moins stable, car les -CH₃ sont plus proches et s'encombrent l'un l'autre.

La conformation SYN/ECLIPSEE est la moins stable de toutes, car l'encombrement stérique y est maximal entre les -CH₃. Elle est très énergétique.



Que la molécule soit ANTI, SYN/ECLIPSEE, ou GAUCHE, ça reste la **même molécule** !

C'est ça qui caractérise l'isomérisation conformationnelle : c'est la même molécule, on a juste fait tourner les carbones autour de l'axe selon lequel on regarde en Newmann.

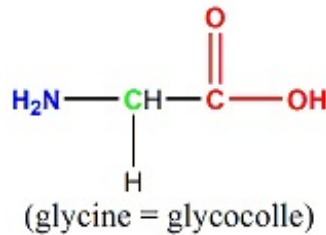
Pour vous en rappeler, pensez au **Rubik's cube®** : vous avez beau tourner les facettes dans tous les sens, ce que vous tenez est toujours un carré !

Acide aminé : définition, structure, classification(s) et nomenclatures

Quelques généralités

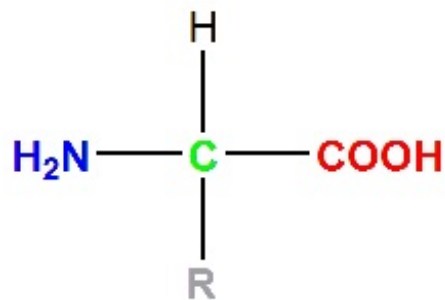
Un acide aminé, c'est une molécule organique possédant un squelette carboné et 2 fonctions particulières : une fonction **amine** et une fonction **acide carboxylique**.

Prenons un exemple d'acide aminé : le glycocolle, encore appelé glycine.



Dans la nature, la plupart des acides aminés sont des acides dits alpha-aminés : l'est le **carbone alpha** qui porte les fonctions **amine** et **acide carboxylique**.

D'une manière générale, un acide aminé peut s'écrire sous cette forme :



Ici, **-COOH** désigne la fonction **acide carboxylique**, **-NH2** désigne la fonction **amine**, et **-R** un **radical**. Le radical, c'est la partie de l'acide aminé qui va lui conférer les propriétés qui vont le distinguer des autres, car tous possèdent les fonctions acide carboxylique et amine, leur donnant des propriétés analogues.



C'est quoi un carbone alpha ?

Le carbone alpha, c'est le carbone qui se trouve juste à côté de la fonction prioritaire de la molécule. Les fonctions ont un ordre de priorité au sein des molécules, ce qui contribue à leur nomenclature. Ici, la fonction prioritaire est la fonction COOH. Le carbone alpha sera donc le carbone juste à côté de la fonction COOH, le carbone bêta (s'il existe) sera juste à côté du carbone alpha.

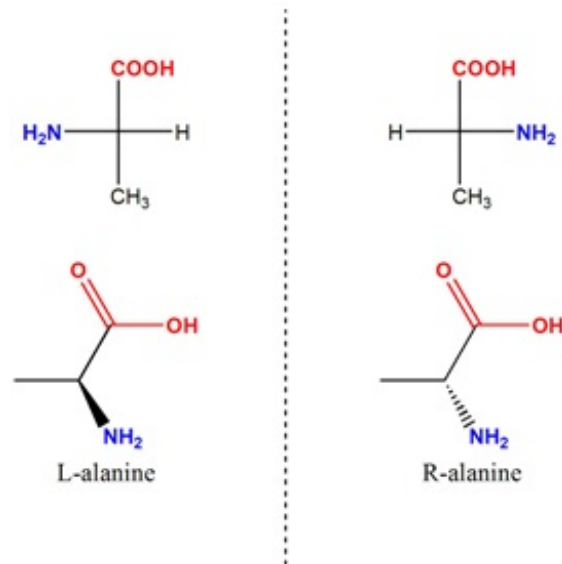


Il existe des acides bêta aminés ! Par exemple : la **β Alanine**. Dans cette molécule, la fonction amine est portée par le carbone bêta !

On ne devrait donc pas dire "acide aminé", mais "acide alpha-aminé", pour ceux qui nous intéressent. Seulement, par abus de langage, on parle des acides aminés tout court pour désigner les acides alpha-aminés.

Acides aminés et stéréoisomérisation

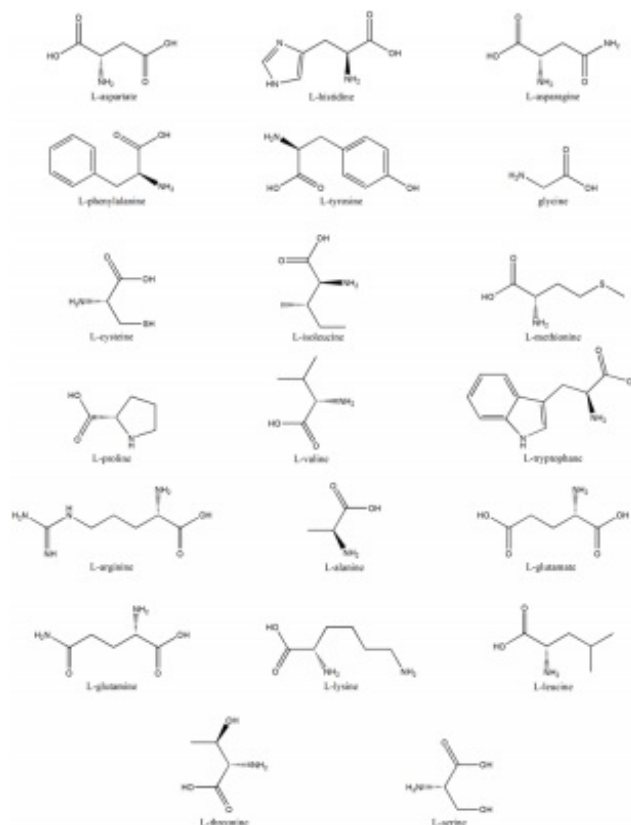
On va prendre un autre acide aminé : l'alanine. Représentons-la en Fischer. On a 2 possibilités :



*A gauche, le groupement amine est à gauche : c'est la L-alanine.
A droite, le groupement amine est à droite : c'est la D-alanine.*

Les acides aminés sont des molécules essentielles pour la synthèse protéique de tous les êtres vivants. Dans le cadre de cette synthèse, ils sont tous de type L, car les acides aminés de type D sont dans l'immense majorité des cas fatals pour cette synthèse.

Voici les différents acides aminés qui rentrent dans la synthèse protéique (cliquez dessus pour l'agrandir) :



Ah ! Maintenant que je vous ai donné tant d'acides aminés, je vois naître dans vos yeux l'idée de classement : on va y venir, patience...

En attendant, on va revenir sur l'écriture des acides aminés, et ~~on va~~ je vais en profiter pour vous donner quelques notions essentielles les concernant.

Les acides aminés, de drôles d'ions

Eh oui ! Les acides aminés sont ~~des ions en fait~~ des molécules chargées !



Hein ? Alors ce que tu nous a dessiné plus haut est faux alors ?

Oui. Tout à fait. En fait les acides aminés ne sont jamais sous forme NH_2/COOH , mais sous 3 types de formes :

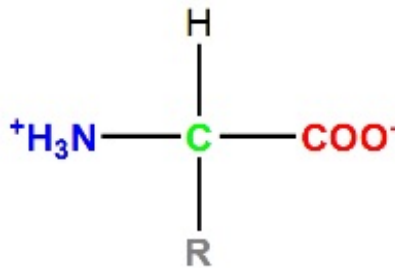
- La forme acide ;
- La forme basique ;
- La forme iso-électrique, ou Zwitterion.

Avant de voir ces 3 formes, il faut vous souvenir d'une chose : les acides aminés ne sont pas des molécules qui sont isolées dans leur bulle protectrice. Ce sont des molécules qui interagissent avec leur milieu, milieu qui a un certain pH (potentiel Hydrogène). C'est le pH du milieu des acides aminés qui va déterminer sa forme ionique.

Oups, j'allais oublier ceci : chaque acide aminé a un pH_i propre à lui. Le pH_i , ou pH iso-électrique, c'est le pH auquel l'acide aminé ne migre pas quand on le place dans un champ électrique. Pour les acides aminés, ce pH est égal au pH isoionique, qui est le pH auquel une molécule est neutre électriquement parlant.

La forme Zwitterion

Celle-ci est atteinte quand le pH du milieu qui entoure l'acide aminé est égal au pH_i de l'acide aminé. On a donc ceci :

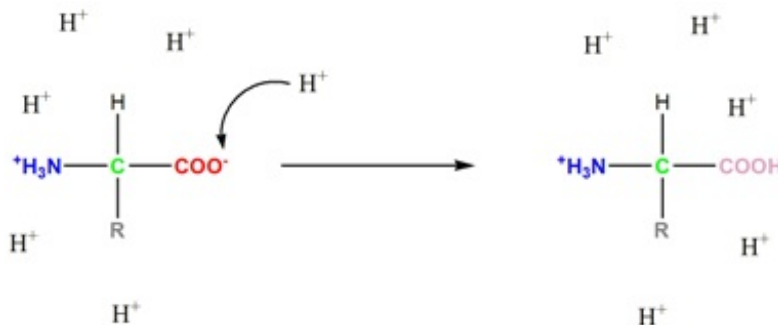


La fonction amine est protonnée, la fonction acide carboxylique est chargée négativement, l'acide aminé est globalement neutre : c'est la forme Zwitterion !

Vous comprendrez avec les autres chapitres le pourquoi de cette forme.

La forme acide

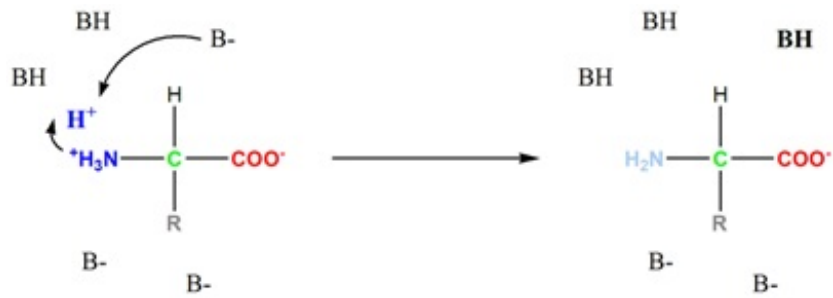
Il arrive que le milieu soit très riche en protons (ions H^+) : le pH du milieu est inférieur au pH_i de l'acide aminé, et les protons peuvent attaquer la fonction acide carboxylique de l'acide aminé en la protonant. On aboutit donc à ceci :



Il y a tellement de protons dans le milieu qu'il y en a un qui attaque la fonction acide carboxylique et s'y greffe. L'acide aminé a une charge globale positive : c'est la forme acide !

La forme basique

Il arrive que le milieu dans lequel est l'acide aminé soit très pauvre en protons, ou riche en bases : le pH de ce milieu devient alors supérieur au pH_i de l'acide aminé, et la fonction amine protonnée (NH_3^+) perd un proton pour compenser. On aboutit à :



Le NH_3^+ perd un proton sous l'influence des bases, et une base le capte pour aboutir à son acide conjugué.
L'acide aminé est chargé globalement négativement : c'est la forme basique !

Souvenez-vous de cette règle d'or :



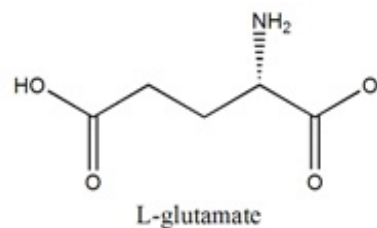
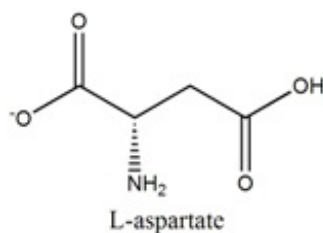
Cas	Charge nette	Forme
$\text{pH} < \text{pHi}$	POSITIVE	ACIDE
$\text{pH} = \text{pHi}$	NEUTRE	ZWITTERION
$\text{pH} > \text{pHi}$	NEGATIVE	BASIQUE

Classements des acides aminés

Les classements sont nombreux, et vous pouvez même inventer le votre si vous le voulez, car vous vous rendez compte que certains acides aminés peuvent rentrer dans plusieurs catégories de classement. Néanmoins, les biochimistes en ont fait qui sont relativement faciles à comprendre, car ils reposent sur une logique simple. Je vais vous en présenter 1 : un classement L par fonctions chimiques remarquables, auquel j'ajouterai quelques commentaires.

Les acides aminés di-acides

- L'aspartate ;
- Le glutamate.

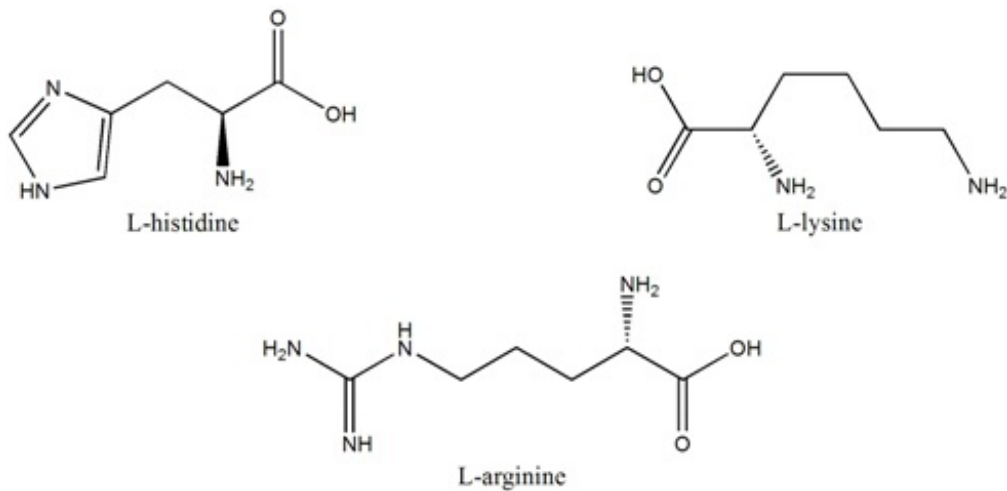


Note : L'aspartate est plus acide que le glutamate (son pHi est plus bas).

L'intérêt d'avoir regroupé ces acides aminés dans cette catégorie, c'est qu'ils ont un pHi plus bas, du fait de leur 2^{ème} fonction COOH . Seulement, cette fonction COOH est très souvent sous forme basique, leur conférant une meilleure basicité par rapport à leurs pairs.

Les acides aminés di-basiques

- L'histidine ;
- La lysine ;
- L'arginine.



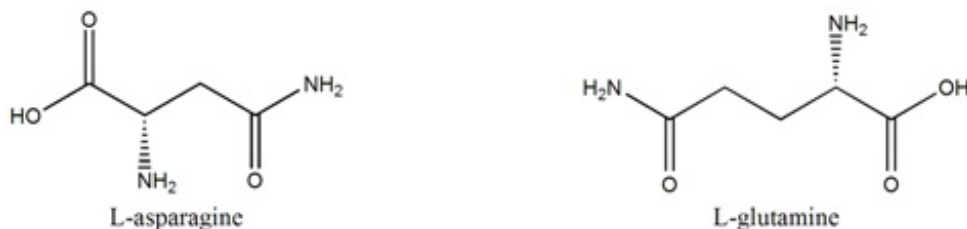
*Note : du moins au plus basique, c'est Histidine - Lysine - Arginine.
Pour vous en souvenir, pensez au système HLA pour les greffes.*

Retenez aussi que le pHi de l'histidine est très proche du pH physiologique du corps humain (7,4)

Ici, l'intérêt réside dans le fait que ces acides aminés possèdent une 2^{ème} fonction amine, souvent protonée, leur conférant un pHi plus élevé que les autres acides aminés. Cette protonation de la fonction confère un caractère acide supérieur à la moyenne des autres acides aminés.

Les acides aminés amides

- L'asparagine ;
- La glutamine.

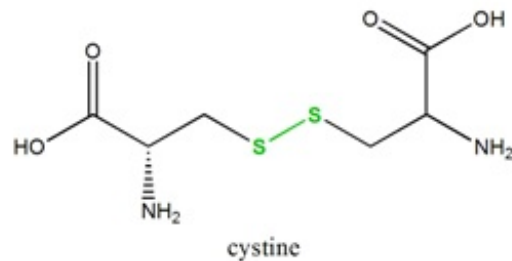
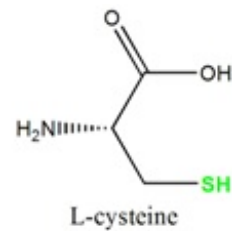
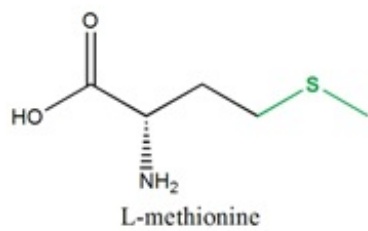


Ce ne sont ni plus ni moins que de l'aspartate et du glutamate, dans lesquels la 2^e fonction acide carboxylique a été amidifiée.

L'intérêt de les avoir classés ensemble, c'est de retrouver une liaison amide. Ils vont pouvoir constituer une réserve de leur acide conjugué (nous verrons pourquoi plus tard), et seront davantage polaires que leurs pairs hydrophobes ou aliphatiques non polaires.

Les acides aminés soufrés

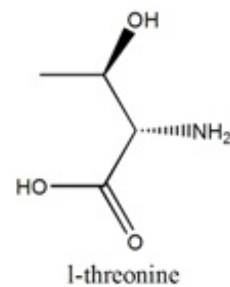
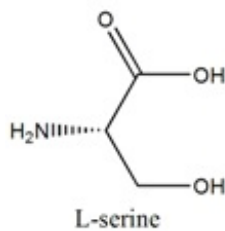
- La méthionine (fonction thioéther);
- La cystéine (fonction thiol).



*On dit que la méthionine est un donneur de méthyle, du fait de la liaison thioéther peu réactive.
En revanche, la fonction thiol de la cystéine est très réactive, ce qui lui permet, avec un
homologue de réaliser un pont disulfure, formant une cystine (état oxydé)*

Les acides aminés alcools, hydrophiles

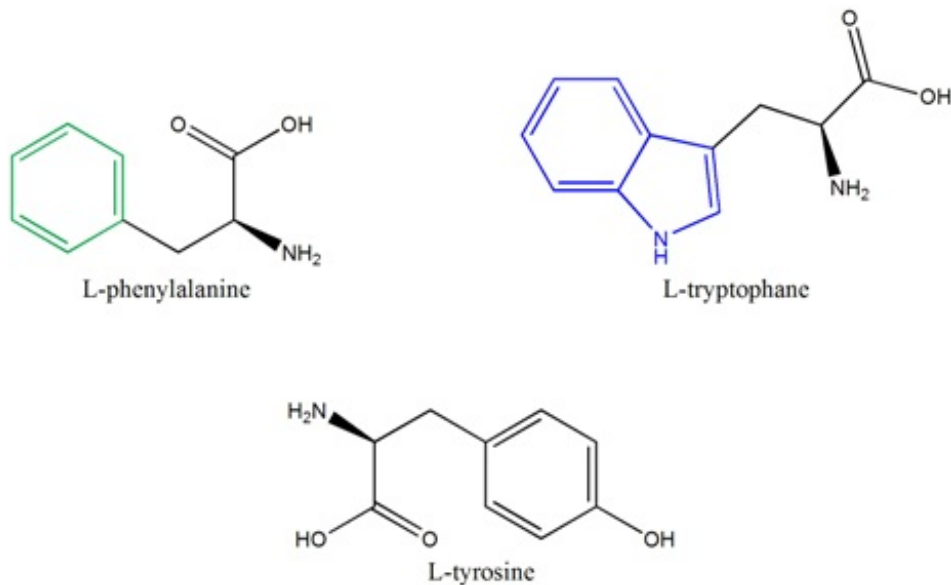
- La sérine (fonction alcool primaire);
- La thréonine (fonction alcool secondaire).



Les acides aminés alcools sont polaires : ils sont davantage hydrophiles que les acides aminés apolaires, et peuvent donc réagir plus facilement en milieu aqueux. Et surtout, ils sont phosphorylables par des protéines kinases, ce qui représente une voie de signalisation intra-cellulaire extrêmement fréquemment utilisée.

Les acides aminés aromatiques

Acide aminé	Particularités	Caractère
Phénylalanine	Alanine + groupement phényl	Hydrophobe
Tryptophane	Noyau indole	
Tyrosine	Fonction alcool secondaire	Hydrophile

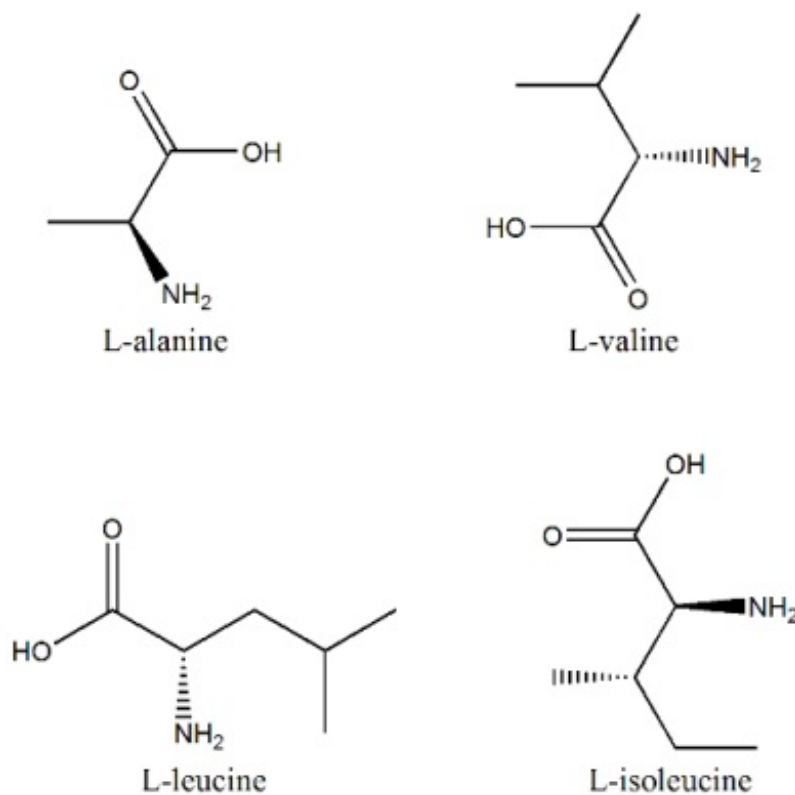


La phénylalanine est porteuse d'un groupement **phényl**,
le tryptophane d'un **noyau indole**, et la tyrosine est en fait une **phénylalanine hydroxylée**.

L'aromaticité confère un grand pouvoir de stabilité : ces acides aminés sont impossibles à fabriquer pour l'organisme, sauf la tyrosine qui l'est à partir de la phénylalanine (c'est une Phe-OH).

Les acides aminés apolaires hydrophobes

- L'alanine ;
- La valine ;
- La leucine ;
- L'isoleucine.

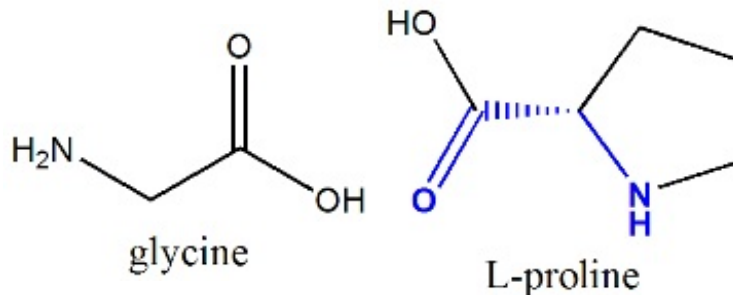


Ces acides aminés n'ont pas de groupements hydrophiles dans leur radical, et donc ont tendance à être hydrophobes. Il est important de noter que la valine est le plus hydrophobe de tous, car elle porte une fonction tri-méthyle apolaire.

Ceux-ci vont constituer les parties hydrophobes des protéines. On les retrouve notamment dans les hélices alpha trans-membranaires (alanine, leucine) ou les cylindres bêta (valine, isoleucine)

Les cas particuliers

- Le glycocolle (= la glycine) : l'acide aminé sans carbone asymétrique ;
- La proline : l'acide aminé hétérocyclique saturé alpha-iminé.



A gauche, le glycocolle : il ne possède pas de carbone asymétrique, et n'est donc ni de la série L, ni D.

*A droite, la proline : on dit que c'est un **acide alpha-iminé**, et c'est le seul acide aminé à avoir un hétérocycle saturé en Hydrogène.*

La proline est un acide aminé très particulier, car, du fait de son hétérocycle saturé, elle est très hydrophile comparé aux acides aminés apolaires ou aliphatiques hydrophobes. De plus, cet hétérocycle a tendance à imposer, dans les hélices alpha (motifs particuliers des protéines), un pas de vis à gauche dans le collagène, riche en proline, alors qu'elle tend naturellement à droite dans d'autres protéines. La plupart du temps, d'ailleurs, la présence d'une proline stoppe l'hélice alpha.

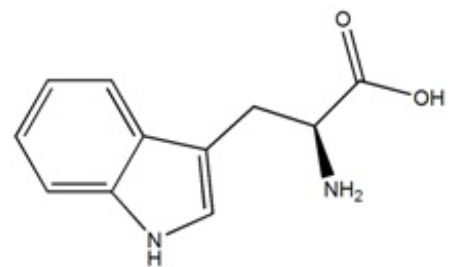


Vous vous souvenez de ce que je vous ai dit tout à l'heure : certains acides aminés peuvent être dans plusieurs catégories. C'est notamment le cas de la tyrosine, qui est un acide aminé aromatique et alcool à la fois (c'est une phénylalanine hydroxylée) : on peut la mettre parmi les acides aminés aromatiques, comme chez les acides aminés alcools. Vous auriez très bien pu faire un groupe d'acides aminés cycliques, avec le Tryptophane, l'histidine, la phénylalanine, la tyrosine et la proline ! Rien ne vous en empêche !

Les acides aminés essentiels et semi-essentiels

Tous les acides aminés n'ont pas la même importance : vous devez savoir qu'il existe 8 acides aminés particuliers. On les appelle les acides aminés essentiels/indispensables : ils doivent être impérativement apportés par l'alimentation car notre corps ne peut pas les synthétiser tout seul. On compte parmi eux :

- La valine ;
- La thréonine ;
- L'isoleucine ;
- La leucine ;
- La méthionine ;
- La phénylalanine ;
- La lysine ;
- Le tryptophane.



Le tryptophane, un acide aminé essentiel.



Une phrase magique pour les retenir : **Le Très Lyrique Tristan Fait Vachement Méditer Isult.**

Autrement dit : Leucine, Thréonine, Lysine, Tryptophane, Phénylalanine, Valine, Méthionine et Isoleucine.

L'histidine et l'arginine sont des acides aminés semi-essentiels : seuls les très jeunes enfants ne sont pas capables de les synthétiser, du fait de leur système enzymatique immature.

Quelques acides aminés et dérivés utiles en médecine

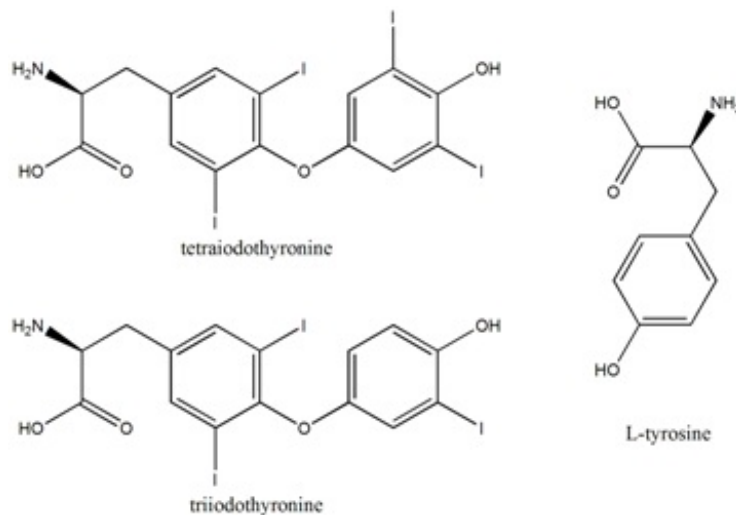
Certains acides aminés sont très importants, à tel point qu'on les dose eux (ou leurs dérivés) systématiquement à la naissance. Il s'agit de :

- La tyrosine ;

- La phénylalanine.

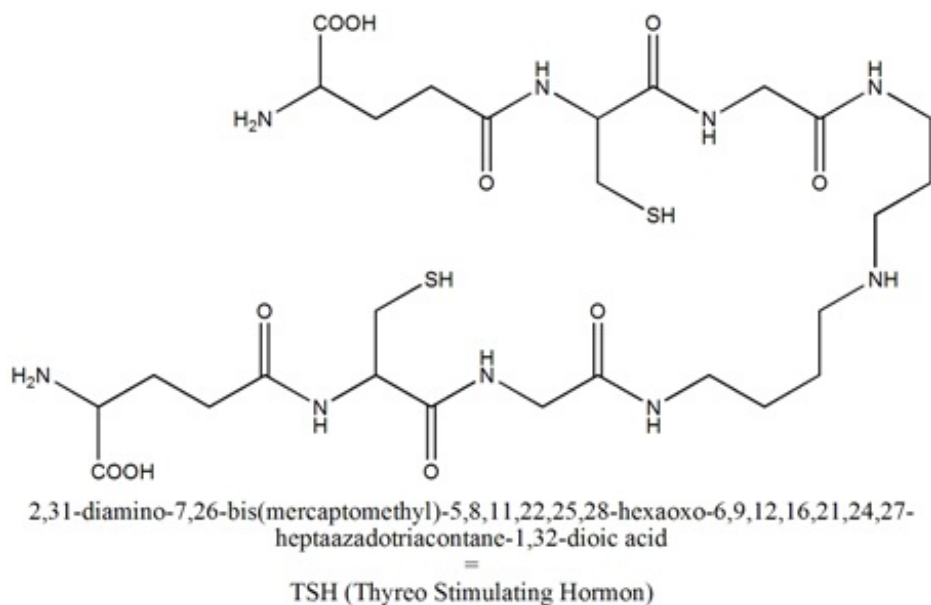
A propos de la tyrosine

La tyrosine, c'est l'acide aminé qui est à la base de toute la synthèse thyroïdienne. A partir de la tyrosine, on va fixer de l'iode (2 sur le groupement phénol), puis, on va ajouter sur l'hydroxyle de ce groupement soit un phénol monoiodé, soit un phénol bi-iodé, pour aboutir respectivement à la triiodothyronine (T2), et à la tétraiodothyronine (T4). Voici ces 2 molécules en image, avec, en parallèle, la tyrosine :



Note : la T3 vient en fait d'une biiodothyronine (T2) et d'une monoiodythyronine (T1), formées par addition respective d'1 et 2 iodes sur le phénol de la tyrosine. La T4 vient quant à elle de deux T2.

En fait, on ne dose pas à la naissance le taux de tyrosine, ni le taux de T3 et de T4. On va doser une hormone très importante au 5e jour après la naissance : la TSH (pour << Thyreo Stimulating Hormon >>). C'est cette hormone qui fait marcher la thyroïde, ou tout du moins qui la stimule. Voici à quoi elle ressemble :



Immonde comme formule chimique, non ?

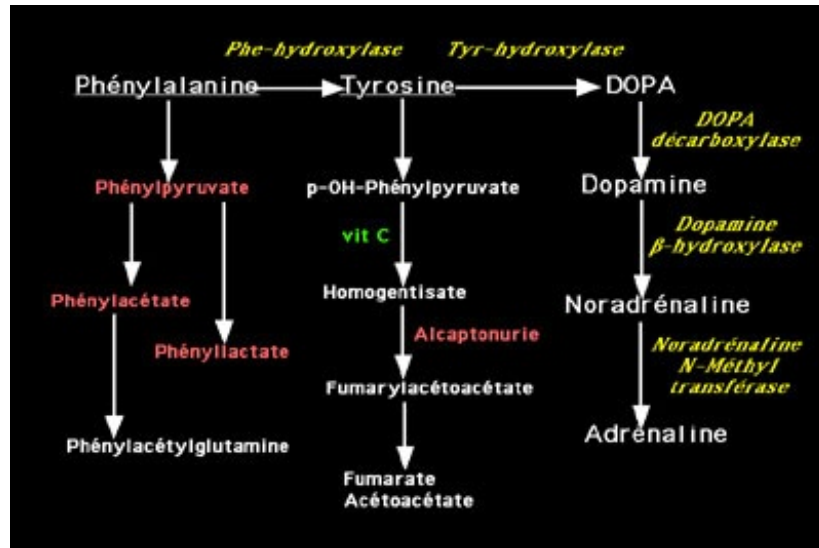


Mais pourquoi tu nous racontes tout ça ? Quel est le rapport entre hormone et acide aminé ?

Eh bien je vous raconte tout ça parce que tous les éléments de la synthèse des hormones thyroïdiennes peuvent constituer autant de bâtons dans les roues de cette dite synthèse : si on manque de tyrosine (qui n'est pourtant pas un acide aminé essentiel), plus de synthèse possible ! D'où l'importance de cet acide aminé (vous ne trouvez pas ?) !

A propos de la phénylalanine

Je suis sûr que vous avez entendu parler d'une maladie très handicapante sur le plan mental : la **phénylcétonurie**. C'est un *excès de phénylalanine dans le sang*, par défaut d'une enzyme qui s'appelle la **phénylalanine hydroxylase**. Comme vous avez tout suivi depuis le début, vous avez sûrement deviné qu'elle transforme la phénylalanine en tyrosine, et vous avez raison. Seulement, cette phénylalanine en excès est très délétère pour le cerveau, et l'organisme fait en sorte du mieux qu'il peut pour qu'elle ne reste pas tranquillement dans son coin : elle va se faire attaquer de toutes parts par des enzymes, la transformant en ses formes cétoniques : les **phénylcétones** (exemple : l'acide phénylpyruvique ou phénylpyruvate). On élimine ces phénylcétones par l'urine, d'où le nom de phénylcétonurie (oui, je sais : les chercheurs ne sont pas très imaginatifs pour les noms de pathologies... 🤔). Voici en image la cascade de transformations annulées par manque de Phe-hydroxylase :



Cette image est disponible à [cette adresse](#).

La partie de gauche vous explique la compensation par l'organisme face à l'excès de phénylalanine. La partie centrale vous donne des dérivés de la tyrosine, essentiels pour la fonction hépatique (la fonction du foie). Enfin, la partie de droite vous donne le métabolisme des catécholamines : des neuromédiateurs essentiels aux fonctions cérébrales.

Vous voyez donc l'importance considérable de la phénylalanine dans l'organisme !

Une maladie surprenante. Le fautif ? Le tryptophane

Vous avez entendu parler de la maladie des langes bleus ?



Hein ?! C'est quoi ton truc ?

Eh bien c'est une maladie de malabsorption au niveau de l'intestin grêle du tryptophane, chez les nouveau-nés. Les bactéries du tube digestif ont tendance à modifier le tryptophane, et à former un composé bleuté, que l'on retrouve dans les selles et dans l'urine, quand elles sont exposées à l'air.



C'est vachement drôle ton truc, c'est pas trop grave si ce n'est qu'une histoire de couleur ! 🤔

Ne rigolez pas ! Ce n'est pas une maladie anodine !

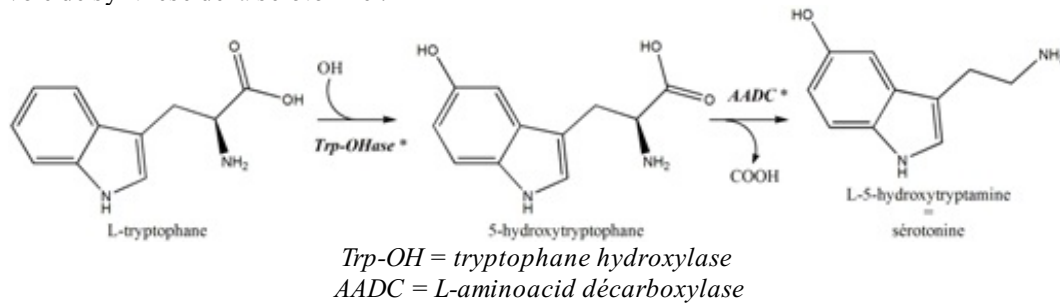
Je vous ai dit que ces nouveau-nés ne peuvent pas absorber le tryptophane, et ça n'est pas sans conséquence !

Le tryptophane, un acide aminé essentiel, vraiment essentiel

Le tryptophane est un acide aminé essentiel. Tant par le fait que le corps humain ne peut pas le fabriquer, que par le fait qu'il est un métabolite central pour l'organisme. Voici 2 applications pratiques qui vous marqueront :

- Le tryptophane, c'est un précurseur d'une hormone qui régule principalement notre humeur et notre comportement alimentaire (faim, satiété...) : la sérotonine. Dans le cerveau, plus précisément dans la glande pinéale (épiphyse), le tryptophane est hydroxylé pour former du 5-OH-tryptophane. Ce composé est ensuite décarboxylé pour obtenir de la 5-OH-tryptamine, autrement appelé Sérotonine. Voici

en image la voie de synthèse de la sérotonine :



- La sérotonine est elle-même un précurseur d'une autre hormone qui cette fois régule le cycle nyctéméral (jour/nuit) en y adaptant notre sommeil : la mélatonine.



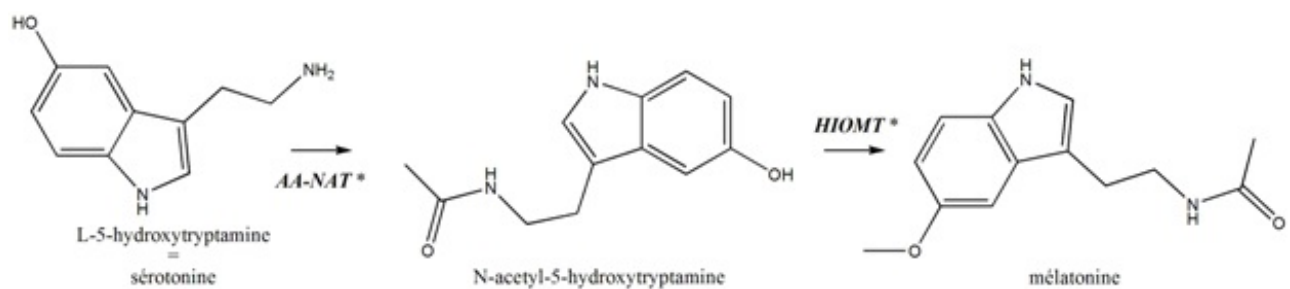
Ne confondez pas la mélatonine avec la mélanine ! La mélanine, c'est un pigment de la peau, mais en aucun cas une hormone !

Vous avez sûrement entendu ce vieux conseil de grand-mère : << bois ton bol de lait chaud avant d'aller dormir ! >>. Eh bien tout simplement parce que le lait est riche en tryptophane (les produits laitiers le sont en général), et donc vous allez pouvoir synthétiser plus facilement de la sérotonine, et de la mélatonine surtout, pour atteindre un pic qui signera votre endormissement.

Chez les adolescents, ce pic est décalé par rapport aux adultes, ce qui explique pourquoi ceux-ci sont de grands fêtards !



Voici en image la voie de la mélatonine, à partir de la sérotonine :



AA-NAT = arylalkylamine-N-acétyltransférase. Cette enzyme est photosensible, et son action est dépendante de la quantité de sérotonine dans l'organisme (moins il y en a, moins elle fonctionne pour préserver le stock de sérotonine) : on dit que c'est une enzyme limitante.

HIOMT = hydroxyindole-O-méthyltransférase. Cette enzyme s'apparente à la COMT : la catéchol-O-méthyltransférase, qui est impliquée dans la synthèse des neuromédiateurs de type catécholamines (dopamine, adrénaline, etc...).

D'après des études scientifiques, il aurait été découvert que la mélatonine était une hormone qui jouait un rôle primordial dans l'organisme, car elle régule la sécrétion de la plupart de nos hormones. Elle est notamment aussi impliquée dans la régulation de la glycémie (taux de sucre dans le sang), de l'appétit (comme la sérotonine), et est également un puissant anti-oxydant, nous protégeant notamment par la destruction ou l'inhibition des FRO (Free Radicals of Oxygen) et des facteurs de stress oxydatif comme l'acide chlorhydrique ou le monoxyde d'azote (mais bon, c'est du détail tout ça 😊).



Attention : je ne veux pas dire que la phénylalanine, la tyrosine et le tryptophane sont des acides aminés plus importants que les autres ! C'est simplement pour illustrer mon propos : si un acide aminé essentiel n'est pas apporté par l'alimentation, alors la carence s'installe : votre corps ne peut pas le synthétiser ! Bon d'accord la tyrosine n'est pas un acide aminé essentiel, mais elle est synthétisée à partir de la phénylalanine, qui est un acide aminé essentiel.

Nomenclature

Pour nommer les acides aminés, on peut :

- Soit utiliser leur nom complet, ce qui n'est pas très utilisé ;
- Soit utiliser un code à 3 lettres, généralement les 3 premières lettres du nom complet de l'acide aminé ;
- Soit utiliser un code à 1 lettre, qui correspond soit à la première lettre de l'acide aminé, soit à la meilleure symbolisation de ce dernier, dans l'esprit de celui/ceux qui a/ont conçu ce code.

Voici un tableau qui vous récapitule les 20 acides aminés protéinogènes, avec leur code à 3 lettres, leur code à 1 lettre et leurs formes acide, neutre et basique :

Acide aminé	Code 3 lettres	Code 1 lettre	Forme acide	Forme neutre	Forme basique
Alanine	Ala	A	$\text{H}_3\text{N}^+ - \text{C}_2\text{H}_4 - \text{COOH}$	$\text{H}_3\text{N}^+ - \text{C}_2\text{H}_4 - \text{COO}^-$	$\text{H}_2\text{N} - \text{C}_2\text{H}_4 - \text{COO}^-$
Cystéine	Cys	C	$\text{H}_3\text{N}^+ - \text{C}_2\text{H}_4\text{S} - \text{COOH}$	$\text{H}_3\text{N}^+ - \text{C}_2\text{H}_4\text{S} - \text{COO}^-$	$\text{H}_2\text{N} - \text{C}_2\text{H}_4\text{S} - \text{COO}^-$
Acide aspartique	Asp	D	$\text{H}_3\text{N}^+ - \text{C}_3\text{H}_4\text{O}_2 - \text{COOH}$	$\text{H}_3\text{N}^+ - \text{C}_3\text{H}_4\text{O}_2 - \text{COO}^-$	$\text{H}_2\text{N} - \text{C}_3\text{H}_4\text{O}_2 - \text{COO}^-$
Acide glutamique	Glu	E	$\text{H}_3\text{N}^+ - \text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2 - \text{COOH}$	$\text{H}_3\text{N}^+ - \text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2 - \text{COO}^-$	$\text{H}_2\text{N} - \text{C}_4\text{H}_6\text{O}_2 - \text{COO}^-$
Phénylalanine	Phe	F	$\text{H}_3\text{N}^+ - \text{C}_8\text{H}_8 - \text{COOH}$	$\text{H}_3\text{N}^+ - \text{C}_8\text{H}_8 - \text{COO}^-$	$\text{H}_2\text{N} - \text{C}_8\text{H}_8 - \text{COO}^-$
Glycine	Gly	G	$\text{H}_3\text{N}^+ - \text{CH}_2 - \text{COOH}$	$\text{H}_3\text{N}^+ - \text{CH}_2 - \text{COO}^-$	$\text{H}_2\text{N} - \text{CH}_2 - \text{COO}^-$
Histidine	His	H	$\text{H}_3\text{N}^+ - \text{C}_5\text{H}_6\text{N}_2 - \text{COOH}$	$\text{H}_3\text{N}^+ - \text{C}_5\text{H}_6\text{N}_2 - \text{COO}^-$	$\text{H}_2\text{N} - \text{C}_5\text{H}_6\text{N}_2 - \text{COO}^-$
Isoleucine	Ile	I	$\text{H}_3\text{N}^+ - \text{C}_5\text{H}_{10} - \text{COOH}$	$\text{H}_3\text{N}^+ - \text{C}_5\text{H}_{10} - \text{COO}^-$	$\text{H}_2\text{N} - \text{C}_5\text{H}_{10} - \text{COO}^-$
Lysine	Lys	K	$\text{H}_3\text{N}^+ - \text{C}_5\text{H}_{11}\text{N} - \text{COOH}$	$\text{H}_3\text{N}^+ - \text{C}_5\text{H}_{11}\text{N} - \text{COO}^-$	$\text{H}_2\text{N} - \text{C}_5\text{H}_{11}\text{N} - \text{COO}^-$
Leucine	Leu	L	$\text{H}_3\text{N}^+ - \text{C}_5\text{H}_{10} - \text{COOH}$	$\text{H}_3\text{N}^+ - \text{C}_5\text{H}_{10} - \text{COO}^-$	$\text{H}_2\text{N} - \text{C}_5\text{H}_{10} - \text{COO}^-$
Méthionine	Met	M	$\text{H}_3\text{N}^+ - \text{C}_4\text{H}_8\text{S} - \text{COOH}$	$\text{H}_3\text{N}^+ - \text{C}_4\text{H}_8\text{S} - \text{COO}^-$	$\text{H}_2\text{N} - \text{C}_4\text{H}_8\text{S} - \text{COO}^-$
Asparagine	Asn	N	$\text{H}_3\text{N}^+ - \text{C}_3\text{H}_5\text{NO} - \text{COOH}$	$\text{H}_3\text{N}^+ - \text{C}_3\text{H}_5\text{NO} - \text{COO}^-$	$\text{H}_2\text{N} - \text{C}_3\text{H}_5\text{NO} - \text{COO}^-$
Proline	Pro	P	$\text{C}_4\text{H}_8\text{N}^+ - \text{COOH}$	$\text{C}_4\text{H}_8\text{N}^+ - \text{COO}^-$	$\text{C}_4\text{H}_9\text{N} - \text{COO}^-$
Glutamine	Gln	Q	$\text{H}_3\text{N}^+ - \text{C}_4\text{H}_7\text{NO} - \text{COOH}$	$\text{H}_3\text{N}^+ - \text{C}_4\text{H}_7\text{NO} - \text{COO}^-$	$\text{H}_2\text{N} - \text{C}_4\text{H}_7\text{NO} - \text{COO}^-$
Arginine	Arg	R	$\text{H}_3\text{N}^+ - \text{C}_5\text{H}_{11}\text{N}_3 - \text{COOH}$	$\text{H}_3\text{N}^+ - \text{C}_5\text{H}_{11}\text{N}_3 - \text{COO}^-$	$\text{H}_2\text{N} - \text{C}_5\text{H}_{11}\text{N}_3 - \text{COO}^-$
Sérine	Ser	S	$\text{H}_3\text{N}^+ - \text{C}_2\text{H}_4\text{O} - \text{COOH}$	$\text{H}_3\text{N}^+ - \text{C}_2\text{H}_4\text{O} - \text{COO}^-$	$\text{H}_2\text{N} - \text{C}_2\text{H}_4\text{O} - \text{COO}^-$
Thréonine	Thr	T	$\text{H}_3\text{N}^+ - \text{C}_3\text{H}_6\text{O} - \text{COOH}$	$\text{H}_3\text{N}^+ - \text{C}_3\text{H}_6\text{O} - \text{COO}^-$	$\text{H}_2\text{N} - \text{C}_3\text{H}_6\text{O} - \text{COO}^-$
Valine	Val	V	$\text{H}_3\text{N}^+ - \text{C}_4\text{H}_8 - \text{COOH}$	$\text{H}_3\text{N}^+ - \text{C}_4\text{H}_8 - \text{COO}^-$	$\text{H}_2\text{N} - \text{C}_4\text{H}_8 - \text{COO}^-$
Tryptophane	Trp	W	$\text{H}_3\text{N}^+ - \text{C}_{10}\text{H}_9\text{N} - \text{COOH}$	$\text{H}_3\text{N}^+ - \text{C}_{10}\text{H}_9\text{N} - \text{COO}^-$	$\text{H}_2\text{N} - \text{C}_{10}\text{H}_9\text{N} - \text{COO}^-$
Tyrosine	Tyr	Y	$\text{H}_3\text{N}^+ - \text{C}_8\text{H}_8\text{O} - \text{COOH}$	$\text{H}_3\text{N}^+ - \text{C}_8\text{H}_8\text{O} - \text{COO}^-$	$\text{H}_2\text{N} - \text{C}_8\text{H}_8\text{O} - \text{COO}^-$

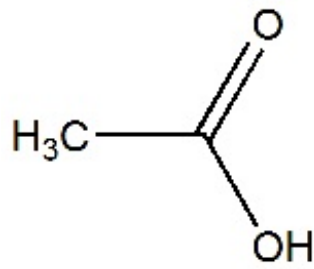
Je suis sûr que le code à 1 lettre vous intrigue, non ? En fait, on prend la première lettre de l'acide aminé, et, quand on a déjà utilisé cette lettre, on met celle qui évoque le plus cet acide aminé. Personnellement, je trouve cette convention d'écriture nébuleuse. Sachant que le tryptophane s'est vu attribué la lettre "W", à cause de son noyau indole bi-cyclique, ***je vous laisse juges...***

Le groupement carboxyle

Quelques généralités...

Tous les acides aminés sont porteurs d'au moins 1 groupement carboxyle : le groupement $-\text{COOH}$. Ce dernier permet de définir une molécule comme étant un acide carboxylique, mais dans le cas des acides aminés, comme le carbone alpha est également porteur de la fonction amine, on laisse tomber le terme "carboxylique".

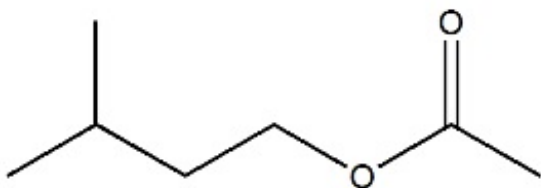
Pour regarder le groupement carboxyle, j'ai pris le plus simple acide carboxylique, l'acide acétique (ou acide éthanoïque) :



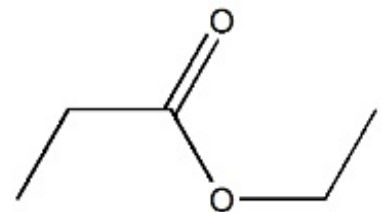
acetic acid

Ce groupe carboxyle est à l'origine de beaucoup de réactions en dehors des acides aminés, par exemple la formation d'esters : des molécules odorantes.

Voici 2 exemples d'esters, pour le fun :



3-methylbutyl acetate



ethyl propanoate

A gauche, l'acétate de 3-méthylbutyle (responsable de l'odeur de banane).

A droite, le propanoate d'éthyle (responsable de l'odeur de fraise).

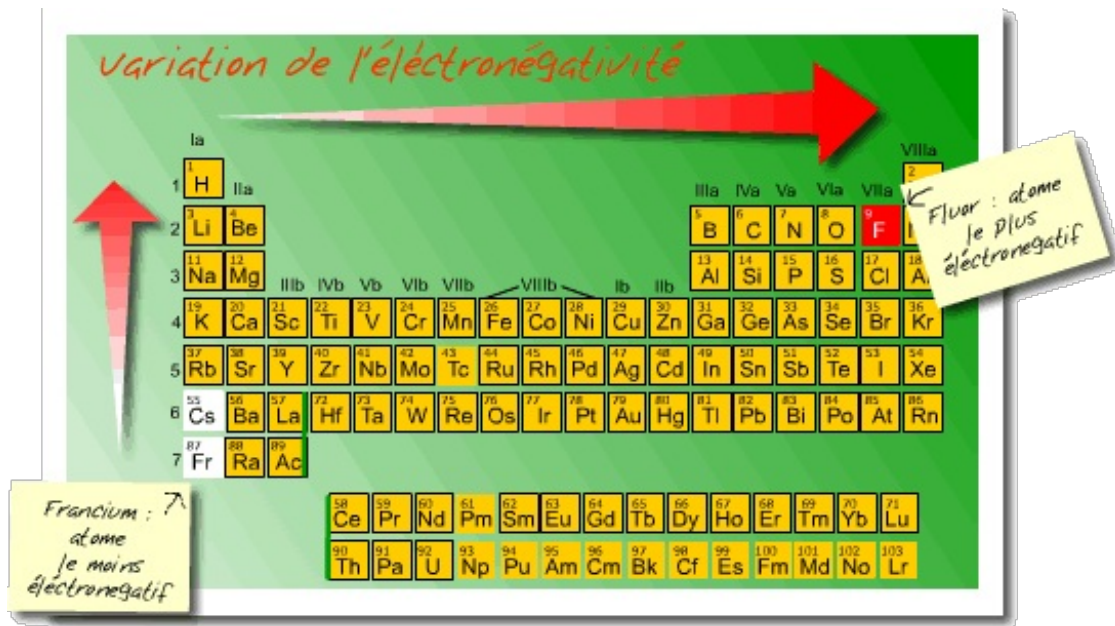
Mais bon, revenons à nos acides aminés : ce qui va nous intéresser, c'est surtout l'hydroxyle (OH).

L'effet inductif, une histoire d'attraction des électrons :

Naturellement que les atomes n'ont pas la même affinité pour les électrons : certains sont dits plus électronégatifs que d'autre. Contrairement à ce que ce mot évoque au premier abord, il veut dire que plus un atome attire les électrons vers lui dans une liaison chimique, plus il est électronégatif. Il vient donc que les liaisons chimiques sont polarisées. Cette polarisation est marquée par la présence de charges partielles au dessus des atomes, ou des groupements polarisants, et sont notées $\delta+$ ou $\delta-$.

Bien entendu, ceci suppose qu'il y ait un ordre de préséance, comme la règle de CIP, pour classer les atomes en fonction de cette électronégativité.

Voici une image du tableau périodique des éléments qui vous montre l'évolution de l'électronégativité en fonction des éléments chimiques :



Cette image est disponible à [cette adresse](#).

Pour les matheux et les graphistes, on peut coder le tableau périodique en enlevant les gaz rares, l'hydrogène, les lanthanides et les actinides, selon une échelle de 0 à 255 de rouge par exemple (pour reprendre la couleur des flèches). On place le résultat dans une matrice, et l'on superpose 2 gradients de couleurs.

Pour ça, il faut déterminer à partir du tableau le nombre de lignes de la matrice, ainsi que son nombre de colonnes, et diviser 255 par ces chiffres pour obtenir le pigment de chaque élément matriciel, un peu comme des pixels.

Pour les calculs, on obtient :

$255/17 = 15$ et $255/6 = 42,5$. On commence à 0;0 (pixel en bas à gauche) et on termine à 255;255 (pixel en haut à droite). J'ai divisé par 17 (et non pas 18) pour la longueur car on commence à 0 : en fait la matrice a une longueur de 18 éléments.

Secret (cliquez pour afficher)

Pour ceux qui s'intéressent aux matrices, celle-ci est de dimension/taille (7;18)

Regardez ce que ça donne :

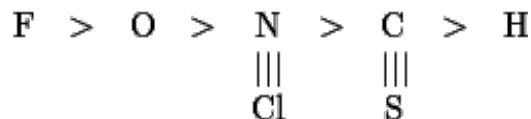
255; 0	255; 15	255; 30	255; 45	255; 60	255; 75	255; 90	255; 105	255; 120	255; 135	255; 150	255; 165	255; 180	255; 195	255; 210	255; 225	255; 240	255; 255
212, 5; 0	212, 5; 15	212, 5; 30	212, 5; 45	212, 5; 60	212, 5; 75	212, 5; 90	212, 5; 105	212, 5; 120	212, 5; 135	212, 5; 150	212, 5; 165	212, 5; 180	212, 5; 195	212, 5; 210	212, 5; 225	212, 5; 240	212, 5; 255
170; 0	170; 15	170; 30	170; 45	170; 60	170; 75	170; 90	170; 105	170; 120	170; 135	170; 150	170; 165	170; 180	170; 195	170; 210	170; 225	170; 240	170; 255
127, 5; 0	127, 5; 15	127, 5; 30	127, 5; 45	127, 5; 60	127, 5; 75	127, 5; 90	127, 5; 105	127, 5; 120	127, 5; 135	127, 5; 150	127, 5; 165	127, 5; 180	127, 5; 195	127, 5; 210	127, 5; 225	127, 5; 240	127, 5; 255
85; 0	85; 15	85; 30	85; 45	85; 60	85; 75	85; 90	85; 105	85; 120	85; 135	85; 150	85; 165	85; 180	85; 195	85; 210	85; 225	85; 240	85; 255
42, 5; 0	42, 5; 15	42, 5; 30	42, 5; 45	42, 5; 60	42, 5; 75	42, 5; 90	42, 5; 105	42, 5; 120	42, 5; 135	42, 5; 150	42, 5; 165	42, 5; 180	42, 5; 195	42, 5; 210	42, 5; 225	42, 5; 240	42, 5; 255
0; 0	0; 15	0; 30	0; 45	0; 60	0; 75	0; 90	0; 105	0; 120	0; 135	0; 150	0; 165	0; 180	0; 195	0; 210	0; 225	0; 240	0; 255

Voici la matrice (elle est grande hein ?)

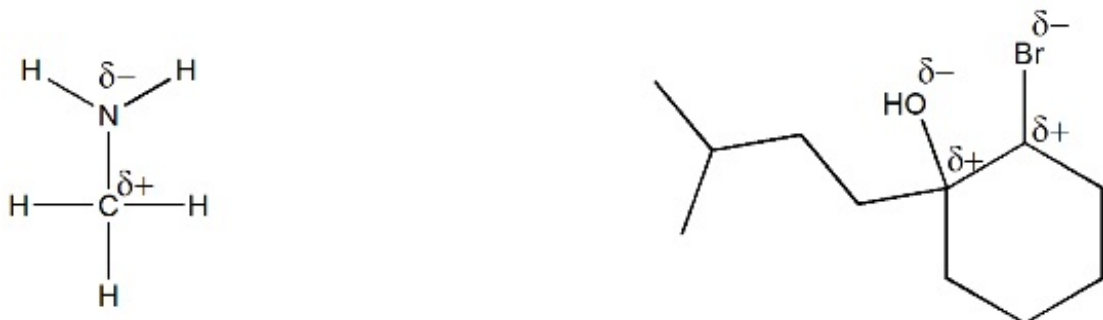
2	3 Li	4 Be											5 B	6 C	7 N	8 O	9 F	
3	11 Na	12 Mg	III B	IV B	V B	VI B	VII B	VII				I B	II B	13 Al	14 Si	15 P	16 S	17 Cl
4	19 K	20 Ca	21 Sc	22 Ti	23 V	24 Cr	25 Mn	26 Fe	27 Co	28 Ni	29 Cu	30 Zn	31 Ga	32 Ge	33 As	34 Se	35 Br	
5	37 Rb	38 Sr	39 Y	40 Zr	41 Nb	42 Mo	43 Tc	44 Ru	45 Rh	46 Pd	47 Ag	48 Cd	49 In	50 Sn	51 Sb	52 Te	53 I	
6	55 Cs	56 Ba	57 *La	72 Hf	73 Ta	74 W	75 Re	76 Os	77 Ir	78 Pt	79 Au	80 Hg	81 Tl	82 Pb	83 Bi	84 Po	85 At	
7	87 Fr	88 Ra	89 +Ac	104 Rf	105 Db	106 Sg	107 Bh	108 Hs	109 Mt	110 Ds	111 Rg	112 Uub	113 Uut	114 Uuq	115 Uup	116 Uuh	117 Uus	

Voici ce que ça donne, codé en dégradé de rouge sur le tableau modifié :
on retrouve que le Francium est l'élément le moins électronégatif,
et que le Fluor est l'élément le plus électronégatif. 🤔

Retenez plus généralement cet ordre, plus simple et plus usuel :



Voici maintenant des exemples pour que vous compreniez bien la polarisation des liaisons chimiques :



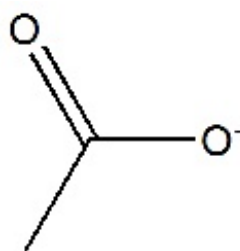
A gauche, c'est la méthylamine, et à droite, c'est la molécule de 3-méthylbutyl-2-bromo-cyclohexanol

On dit que les atomes plus électronégatifs que le Carbone exercent un effet inductif attracteur d'électrons, noté $-I$. Les atomes moins électronégatifs que le Carbone exercent un effet inductif donneur d'électrons, noté $+I$.

Vous comprenez maintenant le sens de la polarisation des liaisons chimiques, et cette polarisation va être à l'origine de nombreuses réactions chimiques.

La mésomérie, une histoire d'électrons mouvants :

Ce qui nous intéresse, c'est surtout la forme conjuguée basique du groupement carboxyle : l'anion carboxylate. Le voici :



acetate

En fait, c'est l'anion éthanoate (= acétate)

L'anion carboxylate est une base faible.



C'est quoi une base faible ? Si tu dis "faible", ça veut dire qu'il y en a des "fortes" ? Et qu'en est-il des acides ?

Oulà, ça fait beaucoup de questions d'un coup ça !

Bon alors, on classe effectivement les acides et les bases selon leur force. Mais d'abord, une petite définition :

Un **acide**, selon Brönsted, est une espèce chimique capable de **céder un proton**.

Une **base**, selon Brönsted, est une espèce chimique capable de **capter un proton**.



Pourquoi dis-tu toujours selon Brönsted ? Il aurait tort ?

Ha ! Elle est bonne celle-là ! 🤪 Non, il n'a pas tort, mais il y a un autre chimiste qui a classé les acides et les bases : Lewis.

Selon Lewis, les **acides** sont des espèces **électrophiles**,
tandis que les **bases** sont des espèces **nucléophiles**.



Ce qui nous intéresse, ce sont les acides et les bases de **Brönsted** : ne vous trompez pas !

Je vous ai parlé tout à l'heure d'effet inductif : l'électronégativité des atomes tend à attirer les électrons vers eux, polarisant ainsi les liaisons chimiques. Et bien sachez qu'il existe un effet plus puissant que l'effet inductif : l'effet mésomère.

Revenons à notre ion carboxylate : l'atome d'oxygène qui est lié doublement au carbone a 2 doublets d'électrons non liants.



Attends une minute, c'est quoi des "doublets" ? Et pourquoi non liants ?

OK, on va faire un petit *a parte* :

Les électrons et le nuage électronique des atomes :

Les atomes sont des entités neutres : ils contiennent des protons (+), des neutrons (o) et des électrons (-). Protons et neutrons sont localisés dans le noyau de l'atome, tandis que les électrons sont localisés en périphérie, dans une zone que l'on appelle le nuage électronique.

Ce nuage électronique est réparti en plusieurs couches électroniques : K, L, M... (généralement, ces 3 là suffisent). Chaque couche peut porter un nombre maximal d'électrons, définissant la configuration électronique de l'atome.

Chaque couche comporte des caractéristiques décrites par des nombres quantiques, que voici :

***n* : le nombre quantique principal.**

Ce nombre quantique désigne une couche électronique, autrement dit un niveau d'énergie électronique.

Ce nombre quantique appartient à l'ensemble des entiers naturels privé de 0.

$n = 1$	→	couche K
$n = 2$	→	couche L
$n = 3$	→	couche M

***l* : le nombre quantique azimutal.**

Les électrons ne se trouvent pas n'importe où dans le nuage électronique : ils se trouvent à plus de 90% de chances sur des trajectoires que l'on nomme "orbitales", contenues dans des "sous-couches".

Le nombre quantique azimutal désigne la sous-couche sur laquelle se trouve un électron.

Ce nombre est compris entre zéro et l'entier naturel juste inférieur au nombre quantique principal : $0 < l < n - 1$. On a donc $l + 1$ qui désigne le nombre de sous-couches de la couche en question.

$n = 1$	\rightarrow	$l = 0$	\rightarrow	1 sous-couche
$n = 2$	\rightarrow \rightarrow	$l = 0$ $l = 1$	\rightarrow	2 sous-couches
$n = 3$	\rightarrow \rightarrow \rightarrow	$l = 0$ $l = 1$ $l = 2$	\rightarrow	3 sous-couches



ASTUCE : le nombre quantique principal vous donne directement le nombre de sous-couches électroniques, qui sera confirmé par le nombre de nombres quantiques azimutaux (ex : pour la couche L, $n=2$ et $l=0$ ou $l=1$ donc on a 2 valeurs de "l", soit "n" sous-couches).

Chaque sous-couche a un nom, dont voici les 4 premières :

$l = 0$	\rightarrow	s (comme "sharp")
$l = 1$	\rightarrow	p (comme "principal")
$l = 2$	\rightarrow	d (comme "diffuse")
$l = 3$	\rightarrow	f (comme "fundamental")

m : le nombre quantique magnétique.

Chaque sous-couche comporte une ou plusieurs orbitales. Ces orbitales peuvent prendre des directions différentes, désignées par le nombre quantique magnétique. Par ailleurs, celui-ci désigne, indirectement, le nombre d'orbitales.

Ce nombre varie entre le nombre quantique azimutal et son opposé : $-l < m < l$.

$l = 0$	\rightarrow	$m = 0$	\rightarrow	1 orbitale
$l = 1$	\rightarrow \rightarrow \rightarrow	$m = -1$ $m = 0$ $m = 1$	\rightarrow	3 orbitales
$l = 2$	\rightarrow \rightarrow \rightarrow \rightarrow \rightarrow	$m = -2$ $m = -1$ $m = 0$ $m = 1$ $m = 2$	\rightarrow	5 orbitales
$l = 3$	\rightarrow \rightarrow \rightarrow \rightarrow \rightarrow \rightarrow \rightarrow	$m = -3$ $m = -2$ $m = -1$ $m = 0$ $m = 1$ $m = 2$ $m = 3$	\rightarrow	7 orbitales



ASTUCE : le nombre d'orbitales, désigné par le nombre quantique magnétique, est **TOUJOURS IMPAIR**.

s : le nombre quantique de spins.

Chaque électron peut avoir une orientation différente selon dans un champ magnétique. Le nombre quantique de spins permet de qualifier le moment cinétique intrinsèque de l'électron, autrement dit sa rotation sur lui même.

Ce nombre ne peut prendre que 2 valeurs : $-\frac{1}{2}$ ou $+\frac{1}{2}$.

Maintenant que vous savez tout, construisez-moi un tableau qui vous permettra de savoir le nombre d'électrons que peut porter une couche électronique, jusqu'à la couche N (n=4) :

Secret (cliquez pour afficher)

couches	→	sous-couches	→	orbitales	→	orientations	→	total électrons
K	→	1	→	1	→	2	→	$1 \times 2 = 2$
L	→	2	→	3	→	2	→	$3 \times 2 = 6$
M	→	3	→	5	→	2	→	$5 \times 2 = 10$
N	→	4	→	7	→	2	→	$7 \times 2 = 14$

La configuration électronique des atomes :

Les atomes sont des éléments neutres de la matière. Ils sont composés d'un noyau et d'un nuage électronique, qui contiennent des particules de charge opposée (le noyau comprend des protons (+) et des neutrons (o), tandis que le nuage électronique comprend des électrons (-)).

La configuration électronique d'un atome est l'écriture qui reflète la répartition des électrons sur les différentes orbitales atomiques. Avec la règle de Hund et le principe d'exclusion de Pauli, ces éléments constituent la base de la répartition des électrons autour du noyau atomique dans le modèle de Bohr.

Prenons notre atome d'oxygène : son nombre de charges (Z) est égal à 8. Son nuage électronique comporte donc 8 électrons, pour compenser la charge des protons. Répartissons donc les électrons sur les orbitales atomiques.

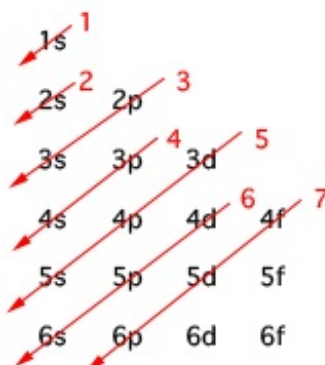


Eh, une minute ! Y a-t-il une méthode particulière ?

Oui. Cette règle a été énoncée par Klechkowski, un chimiste de renom. Cette règle tient compte de la règle de Hund et du principe d'exclusion de Pauli. Voici l'énoncé de la règle :

Le remplissage des orbitales atomiques se fait dans l'ordre des $n + l$ croissants.
En cas d'égalité, le remplissage commence par la sous couche de plus faible n .

Voici une image qui vous explique cette règle (c'est le diagramme de Klechkowski) :



Le diagramme de Klechkowski vous donne l'ordre de remplissage des couches électroniques, à condition de suivre les numéros des flèches.

Appliquons la règle à notre atome d'oxygène :

On commence par remplir la couche K, qui comporte une sous-couche (s) : $1s^2$. Il reste donc 6 électrons.

On remplit maintenant la couche L, qui comporte 2 sous-couches (s et p) : $2s^2 2p^4$. On a notre compte d'électrons.

La configuration électronique de l'oxygène est donc : $1s^2 2s^2 2p^4$

On la note ainsi : ${}^8\text{O} : 1s^2 2s^2 2p^4$

Cependant, vous devez savoir que la règle de Klechkowski, comme toute règle qui se respecte, a des exceptions. Ces exceptions concernent les métaux de transition, ayant une sous-couche "d" incomplète. On assiste à un phénomène que la nature a mis en place pour renforcer la stabilité des éléments : la sous-couche "s" se vide, pour remplir complètement, soit à moitié la sous-couche "d". En fait, il est plus stable d'avoir une sous-couche "d" à moitié remplie, soit complètement remplie, et ceci se fait au détriment de la sous-couche "s". C'est notamment le cas du cuivre, du chrome, du palladium (pour les fans d'Iron Man 😊), et d'autres métaux de transition.

Les doublets liants et non liants :

Les doublets électroniques liants et non liants sont des doublets d'électrons de la couche externe d'un atome. Ces doublets vont lui permettre d'établir des liaisons avec d'autres atomes, pour former des molécules.

Reprenons l'exemple de l'oxygène : sa couche externe comprend 6 électrons. Il est donc bivalent.



Oùlà ! Pourquoi serait-il bivalent ? Il a 6 électrons sur sa couche externe : il devrait pouvoir faire 6 liaisons non ?

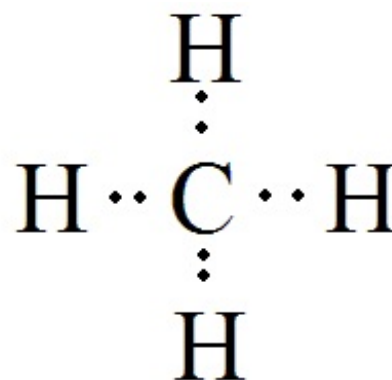
C'est une erreur très fréquente que vous avez faite. Mais rassurez-vous, je l'ai faite aussi quand j'étais à votre place. Pour comprendre l'erreur, il faut revenir à l'état stable d'un atome dans une molécule.

Un atome à l'état stable est un atome qui imite les gaz rares : il faut respecter la règle de l'octet (ou du duet pour l'oxygène), et donc chercher à avoir 8 électrons sur sa couche externe. Quand des liaisons sont établies entre les atomes, ceux-ci partagent ensemble chacun un électron. Regardez sur cette image de la molécule de méthane, représentée sous la convention de Lewis (tous les doublets électroniques apparaissent) :

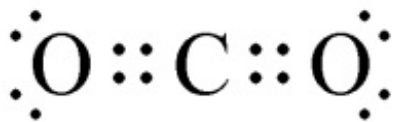
Vous voyez que le carbone ($Z=6$, donc $1s^2 2s^2 2p^2$) a 4 électrons de valence. Il lui en manque donc 4 pour atteindre l'octet. Justement, 4 atomes d'hydrogène ($Z=1$, donc $1s^1$) ont besoin d'un électron de plus pour atteindre le duet : ils mettent en commun leur électron de valence, en échange de quoi le carbone fait de même. On se retrouve donc avec $4+4=8$ électrons de valence pour le carbone, et $1+1=2$ électrons de valence pour les hydrogènes. Le duet et l'octet sont respectés : tout le monde est satisfait !

Notez qu'il existe une autre représentation triviale des molécules, qu'on utilise très souvent pour comprendre les réactions chimiques : la représentation de Kékulé. Cette dernière fait apparaître uniquement les doublets non liants sous la forme de traits autour des atomes, et représente les liaisons chimiques par des traits pleins, contrairement à la représentation de Lewis avec laquelle on les représente avec 2 points.

On va d'ailleurs utiliser une forme mixte Lewis/Kékulé plus tard, notamment lors de l'étude d'une amidification.



Maintenant, pour le cas de l'oxygène, il y a 6 électrons de valence : il manque 2 électrons pour atteindre l'octet : l'oxygène va chercher à se lier doublement à un atome, ou alors à se lier à 2 atomes. Une fois cette/ces liaison/s établie/s, il va lui rester 4 électrons qui ne seront engagés dans aucune liaison chimique : ce sont les doublets non liants.



Je vous présente le dioxyde de carbone, selon la représentation de Lewis

Comme illustration, voici la molécule de dioxyde de carbone, ou CO_2 : remarquez que le carbone est lié doublement à 2 oxygènes. Comme une liaison permet le partage d'un électron, c'est comme si le carbone était lié à 4 oxygènes, partageant ainsi 4 électrons, ce qui lui permet d'atteindre l'octet ($4+4=8$). Les oxygènes sont liés doublement au carbone, et partagent donc 2 électrons chacun avec ce carbone (on retrouve les 4 électrons partagés) : l'octet est atteint pour l'oxygène ($6+2=8$).



Vous devez cependant savoir que certaines molécules ne respectent pas l'octet, et qui pourtant sont stables. C'est le cas par exemple de la molécule d' AlCl_3 (trichlorure d'aluminium), du BF_3 (trifluorure de bore)...

Pour en finir avec ces rappels d'atomistique et des liaisons chimiques, voici un petit tableau qui vous classe les éléments chimiques par rapport à leur valence :

Valences	Éléments
Nulle	He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn
Monovalents	H, Li, Na, K, Rb, Cs, Fr, Ag, Cu, Hg, F, Cl, Br, I, At
Bivalents	Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra, Fe, Ni, Cu, Zn, Cd, Pt, Hg, Sn, Pb, O, S, Se, Te, Po
Trivalents	B, Al, Ga, In, Tl, Fe, Ni, N, P, As, Sb, Bi, Cr
Tétravalents	C, Si, Ge, Sn, Pb, S, Se, Te, Po

Ce tableau est une mise en forme d'un fragment d'article de Wikipédia :

Secret (cliquez pour afficher)

Citation : Wikipédia

Tableau des valences[modifier]

Valence 0: He, Ne, Ar, Kr, Xe, Rn

Valence 1: H, Li, Na, K, Rb, Cs, Fr, Ag, Cu, Hg, F, Cl, Br, I, At

Valence 2: Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Ra, Fe, Ni, Cu, Zn, Cd, Pt, Hg, Sn, Pb, O, S, Se, Te, Po

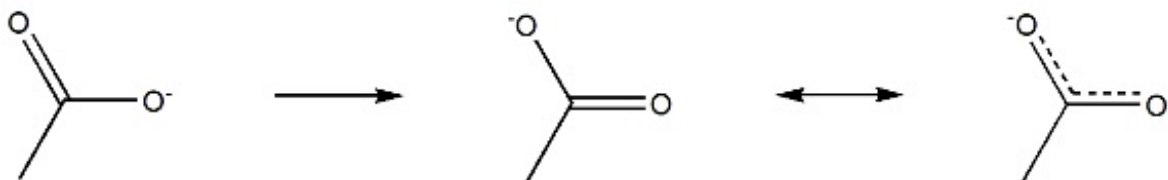
Valence 3: B, Al, Ga, In, Tl, Fe, Ni, N, P, As, Sb, Bi, Cr

Valence 4: C, Si, Ge, Sn, Pb, S, Se, Te, Po

Dans le tableau périodique, on peut retrouver la valence en regardant le dessin au dessus de la colonne. On compte le nombre de point(s) qui indique(nt) la valence.

[Retour sur la mésomérie...](#)

Bon, on revient sur nos doublets non liants de l'oxygène : ces doublets non liants ne restent pas tranquillement dans leur coin. On va plutôt prendre l'oxygène lié simplement au carbone : cet oxygène porte une charge réelle négative, qui a tendance à former une liaison entre oxygène et carbone lié simplement. Si cela arrive, alors le carbone deviendrait pentavalent (2 liaisons doubles et une liaison simple correspondent à 5 liaisons simples au niveau d'engagement des électrons dans les liaisons), ce qui est impossible. Alors, l'autre oxygène attirera un doublet d'électrons de la liaison double vers lui, délocalisant ainsi la charge le long du groupement carboxyle. Voyez en image :



La mésomérie, c'est une délocalisation des électrons des doubles liaisons conjuguées. Ici, voilà l'exemple de l'ion éthanoate. Notez quand même que la représentation de droite n'est pas exacte, mais elle a le mérite de faire comprendre que la charge se délocalise sur le groupement carboxyle.

Cette délocalisation se produit **sans arrêt**, ce qui va rendre le caractère basique du groupement carboxyle moins important que si la base n'était pas conjuguée. Le doublet non liant en trop est moins disponible pour arracher un proton et la transformer en son acide conjugué. Dans un tel cas, on dit qu'une base conjuguée est une base faible.

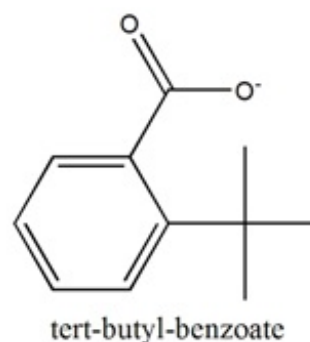
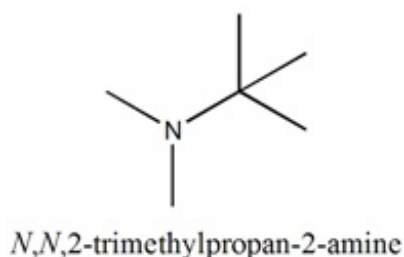
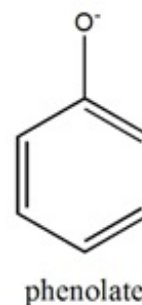
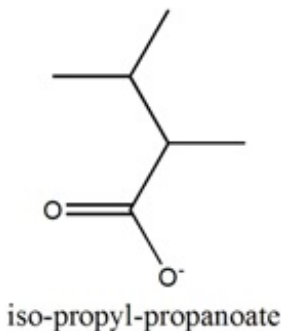
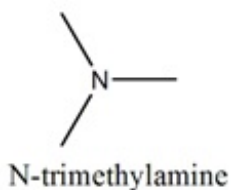
Maintenant, il faut savoir que les groupements adjacents jouent aussi un rôle sur l'acidité/basicité d'une molécule, avec leurs effets inductifs et/ou mésomères. Pour classer des acides et des bases entre-eux, on utilise les règles suivantes :

- Les effets -I et -M (inductifs et mésomères électro-attracteurs) augmentent l'acidité et diminuent la basicité ;
- Les effets +I et +M (inductifs et mésomères électro-donneurs) diminuent l'acidité et augmentent la basicité ;
- Les effets mésomères priment sur les effets inductifs.

Allez, un petit exercice :

Classez-moi les molécules suivantes par ordre de basicité croissante : N-triméthylamine, phénolate, N,N,2-triméthylpropan-2-amine, iso-propyl-propanoate, et tert-butyl-benzoate.

Voici les images de ces molécules :



Secret (cliquez pour afficher)

Correction :

On va commencer par identifier les effets mésomères, qui délocalisent les doublets en trop et diminuent la basicité. On va donc s'intéresser au phénolate, à l'iso-propyl-propanoate, et au tert-butyl-benzoate.

Le phénolate et le tert-butyle-benzoate possèdent un groupement phényle très dilueur de basicité, mais le tert-butyl-benzoate possède un groupement carbonyle (carboxyle sous forme basique), le rendant le moins basique.

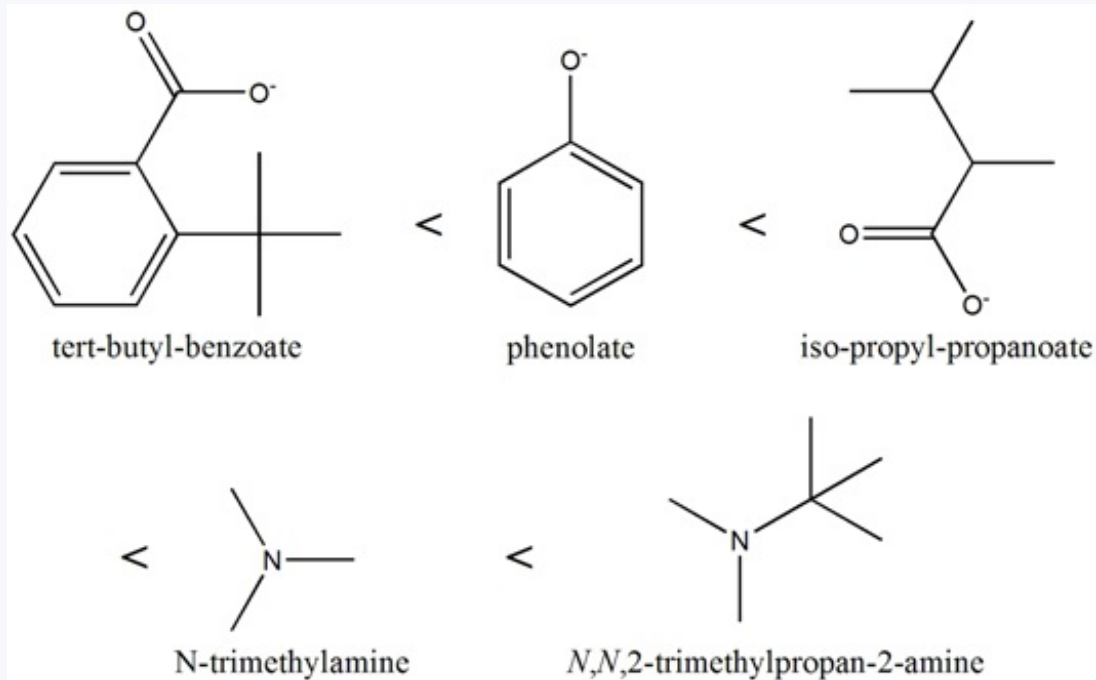
On a donc en dernier le tert-butyle-benzoate, puis le phénolate.

Ensuite, vient l'iso-propyl-propanoate car il est porteur d'une fonction carbonyle diluant la basicité.

On va donc s'intéresser aux 2 amines qui restent : la N-triméthylamine, et la N,N,2-triméthylpropan-2-amine.

Cette dernière est porteuse d'un groupement tert-butyle en plus de 2 groupements méthyles. Ce gros groupement est plus électro-donneur qu'un simple méthyle, et donc cette amine est la plus basique.

On a donc, dans l'ordre croissant de basicité, et en image :



Première réaction : l'amidification...

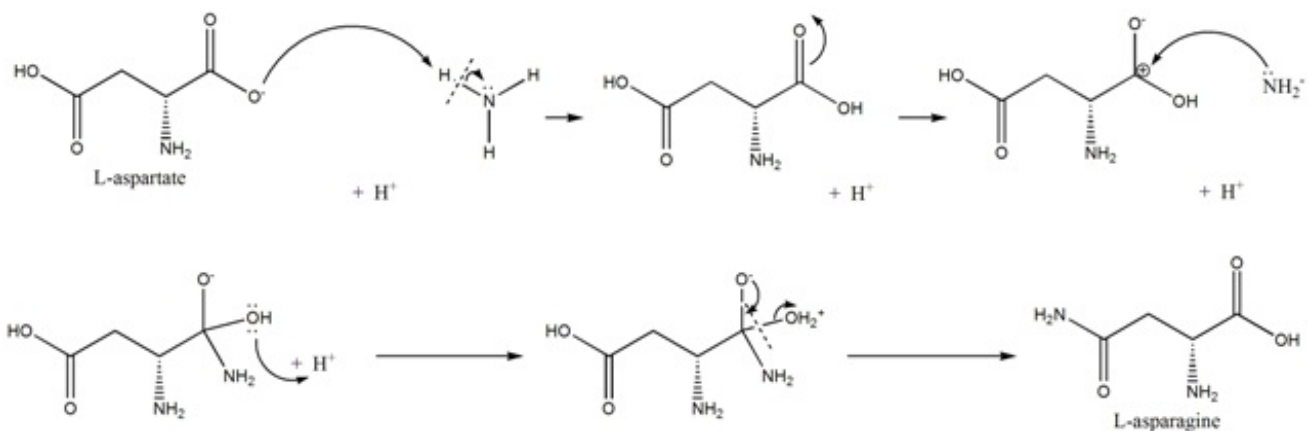
L'amidification, c'est la formation d'un amide à partir d'un acide carboxylique et d'une amine. Vous avez déjà vu des amides au cours de ce tutoriel, et même 2 au moins.



Tu parles de l'asparagine et de la glutamine ?

Oui. Ce sont respectivement le résultat de l'amidification de l'aspartate et du glutamate.

Voici le schéma réactionnel, avec l'asparagine :



Explications : l'aspartate va arracher un proton du NH_3 , ce qui va déclencher la mésomérie de l'acide aspartique. Cette mésomérie va révéler un carbocation (carbone chargé positivement), qui sera attaqué par la base NH_2 . On aura donc la greffe de NH_2 sur l'acide aspartique, qui, dans un milieu acide, va se faire protonner son groupement hydroxyle, qui va partir en emmenant les électrons de la liaison C-O. Ceci provoque la formation d'une double liaison grâce au 3e doublet non liant de l'oxygène basique, qui forme l'asparagine, l'amide recherchée, et de l'eau.

Note : je n'ai pas représenté tous les acteurs de cette réaction, dans un souci de simplification. Sachez cependant que cette réaction nécessite entre autres une enzyme que l'on appelle l'asparagine synthétase, et qui a besoin elle-même d'ATP.

Cette réaction est très utilisée par l'organisme, notamment pour synthétiser de la glutamine. En effet, les différents tissus de l'organisme synthétisent de l'ammoniac, un déchet qui doit être éliminé. Les tissus qui détoxifient l'organisme (pour faire simple) sont le foie et les reins : pour y aller, il faut passer par le sang. Cependant, l'ammoniac est toxique pour les tissus, et notamment pour le sang lui-même : l'organisme le transforme donc en glutamine, qui sera désaminé dans ces organes (nous allons le revoir plus tard).

Je n'ai représenté ici que l'amidification par NH_2 , mais elle peut se faire aussi par des amines plus complexes, ce qui amène à la formation d'une liaison chimique très solide : la liaison peptidique, que nous allons voir bientôt (vous aurez un beau schéma avec).

Deuxième réaction : la décarboxylation...

Cette réaction correspond au fait d'enlever le groupement carboxyle d'un composé. Cette réaction se fait, dans l'organisme, sous l'effet d'enzymes spécialisées. Vous en avez déjà vu 2 exemples dans ce cours.



La formation de l'histamine et de la sérotonine ?

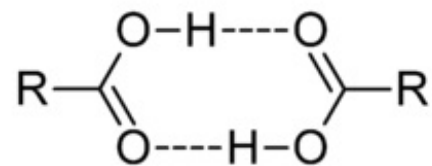
Oui. On forme l'histamine par décarboxylation de l'histidine sous l'effet de l'histidine décarboxylase, et la sérotonine est formée par la décarboxylation du 5-OH-tryptophane sous l'effet de l'AADC (L-aminoacid décarboxylase).

Sur les acides aminés, la décarboxylation conduit à la formation d'amines. Certaines amines interviennent dans la putréfaction des corps, comme la cadavérine et la putrescine, respectivement amines de la lysine et de l'ornithine.

Une propriété à souligner...

Vous avez sûrement remarqué que le groupement carboxyle est polaire, donc hydrophile. Mais ce que vous n'avez pas encore vu, ce sont les liaisons hydrogènes intra et inter-moléculaires. Ce sont des interactions faibles entre les atomes/molécules qui augmentent leur solubilité dans l'eau, et donc augmentent la température d'ébullition de la substance formée.

Pour établir une liaison hydrogène, il faut un hétéroatome porteur d'hydrogènes (comme dans les alcools, les thiols, les amines), et il faut un hétéroatome porteur de doublet(s) libre(s).



Exemple de liaison hydrogène
(de Wikipédia^R)

Pour illustrer cette liaison, il y a un exemple tout à fait frappant, l'eau qui gèle : vous verrez, ça vous rappellera vos souvenirs de classe de neige ! 🧊

L'eau liquide contient des molécules qui sont en perpétuel mouvement les unes par rapport aux autres, mais sont solidaires par le biais de liaisons hydrogènes.

Quand la température baisse, l'agitation moléculaire est moins intense, et les liaisons hydrogènes, moins "secouées", deviennent moins flexibles et tendent à se figer, augmentant la distance intermoléculaire entre molécules d' H_2O : plus l'eau se refroidit, plus elle prend de la place.

Comme les molécules d'eau prennent plus d'espace, l'eau pousse contre les parois de la bouteille et comme le verre ne peut pas s'étirer : la bouteille éclate !



La glace est plus volumineuse que l'eau,
à quantité égale d' H_2O .
Cette image est disponible [à cette adresse](#)

Le groupement amino

C'est le 2^{ème} groupement commun à tous les acides aminés. C'est un groupement très important car il participe aux réactions de désamination et de transamination, qui sont des réactions clés dans l'organisme.

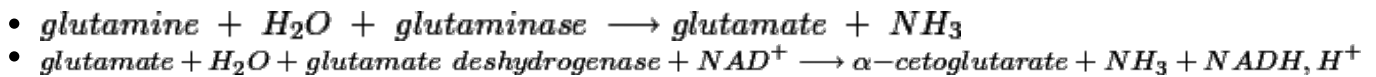
Nous allons voir ces réactions, et une supplémentaire, certes moins centrale mais qui reste cependant importante qualitativement.

La désamination :

La désamination, ce n'est ni plus ni moins l'enlèvement du groupement amino d'un acide aminé. Chez les acides aminés di-basiques, on obtient son acide conjugué standard comme pour la glutamine et l'asparagine, mais dans le cadre d'un acide aminé standard, on aboutit à son α -cétoacide.

Cette réaction se fait en présence d'eau et d'une enzyme spécifique de l'acide aminé à désaminer. Elle aboutit à la formation d'une molécule de NH_3 : l'ammoniac.

Voici 2 exemples pour que vous compreniez bien :



Notez que le NAD^+ est un coenzyme nécessaire pour que la glutamate déshydrogénase remplisse son rôle. Elle le réduit en NADH, H^+ . Ce coenzyme est notamment présent dans le cycle de Krebs et la chaîne respiratoire, mais là n'est pas le sujet...



Et le rôle biologique dans tout ça : à quoi ça sert ?

En fait, cette réaction est une des principales étapes de la détoxification de l'azote. Cela se fait surtout au niveau des reins et du foie, pour synthétiser l'urée, au travers de l'uréogénèse.



L'urée est synthétisée par le **FOIE**, pas par les reins : les reins se chargent de son élimination dans les urines.

La glutamine est l'acide aminé que l'on retrouve en quantité la plus importante dans le plasma sanguin (pour faire simple, c'est le sang moins les globules et les plaquettes). Cela a un très grand intérêt pour l'intestin, car la glutamine est son substrat préférentiel, et la glutamine va constituer la seule source d'azote de l'organisme pendant les périodes de jeûne, via la protéolyse musculaire.

Toutefois, comme la désamination produit de l'ammoniac, que se passe-t-il quand les taux d'ammoniac sont trop élevés ?

Eh bien l'ammoniac en trop va, dans un premier temps stimuler le cycle de l'urée et l'ammoniogénèse. L'ammoniogénèse, c'est l'élimination de l'ammoniac sous forme d'ammoniaque dans les urines (pour compenser la production de protons par les tissus de l'organisme lors des différents métabolismes), avec pour finalité la production de glucose. Seulement, ces mécanismes vont vite être débordés, et alors la donne change radicalement : l'ammoniac en trop va stimuler la production de glutamine à partir du glutamate. On a donc un déficit en α -cétoglutarate par défaut de glutamate, et une souffrance cérébrale par manque d'ATP. Le cerveau n'utilise plus alors le glucose comme substrat préférentiel, mais passe à l'utilisation de corps cétoniques, synthétisés à partir de la glutamine créée par l'excès d'ammoniac. La conséquence immédiate est une acidification du sang, que les reins ne peuvent plus maîtriser, et c'est le coma par acidose métabolique.

Comme quoi, beaucoup de glutamine a certes un avantage, mais aussi un gros inconvénient... 🤔

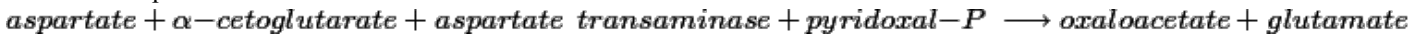
La transamination :

La transamination est une réaction fondamentale dans l'organisme : elle va permettre la synthèse d'acides aminés à partir de leurs α -cétoacides correspondant, par transfert de fonction amine entre l' α -cétoacide et un acide aminé. Il y a 3 couples acide aminé/ α -cétoacide à retenir :

- L'alanine a pour α -cétoacide le pyruvate ;
- Le glutamate a pour α -cétoacide l' α -cétoglutarate ;
- L'aspartate a pour α -cétoacide l'oxaloacétate.

Ce type de réaction nécessite un coenzyme : le phosphate de pyridoxal ou pyridoxal-P (c'est un dérivé de la vitamine B6), ainsi qu'une enzyme spécifique de l'acide aminé qui va perdre son groupement amino : une transaminase. Pour connaître le nom des transaminases, on met en préfixe le nom de l'acide aminé qui va perdre son NH₂.

Voici un exemple de transamination :



Note : les enzymes des transaminations sont en nombre important (il en existe une soixantaine). Cependant, 2 transaminases se distinguent du lot car elles sont très fréquemment utilisées par l'organisme : l'ALAT et l'ASAT. En effet, les transaminations se font souvent avec le couple glutamate/alpha-cétoglutarate, qui a besoin de ces 2 enzymes (pas pour effectuer sa transformation, mais pour assurer le transfert du NH₃ sur le pyruvate ou l'oxaloacétate). C'est une motivation énergétique qui le régit, car l'alpha-cétoglutarate peut entrer dans le cycle de Krebs, une chaîne de réactions dans les mitochondries (des organites intracytoplasmiques) visant à produire du NADH, H⁺ et du FADH₂ pour une autre chaîne métabolique, la chaîne respiratoire, pour former l'énergie cellulaire, le fameux ATP. Notez que l'aspartate, donnant de l'oxaloacétate par ce même procédé, est également un substrat du cycle de Krebs, et l'aspartate participe aussi au cycle de l'urée.



Si on vous a prescrit un bilan hépatique à réaliser par un prélèvement sanguin, on dosera les taux d'ASAT et d'ALAT : ceux-ci augmentent en flèche lors d'une cytololyse hépatique, ce qui est évocateur d'une cirrhose.

Réaction avec les aldéhydes :

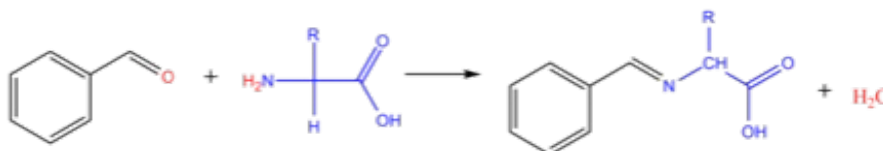
C'est une réaction de condensation : il y a émission d'eau. Si cette réaction se produit avec des aldéhydes aliphatiques, on va former un dérivé hydroxylé du composé non aldéhydique. Par contre, si l'aldéhyde est aromatique, on va avoir formation d'une imine (pensez à la proline, qui est un acide α-iminé), encore appelée base de Schiff.



Quel est l'intérêt dans le cadre de l'organisme ?

Cette réaction est très similaire à la réaction de glycation des protéines (réaction non enzymatique qui attache des résidus oligosaccharidiques aux protéines, les rendant moins efficaces), et on utilise le dosage par exemple de l'hémoglobine glyquée comme reflet du diabète.

Voici un exemple de réaction avec les aldéhydes :



Cette image est disponible sur le site de Wikipédia

Vers les protéines

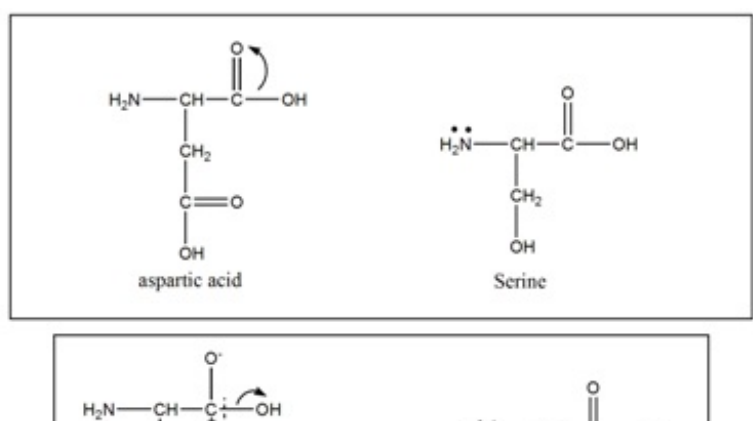
Dans ce dernier chapitre, nous allons aborder la finalité des acides aminés : leur assemblage en protéines. Ainsi nous allons aborder un point central des protéines : la liaison peptidique.

Nous allons aussi nous attarder sur les méthodes de dosage des acides aminés, ainsi que des protéines.

La liaison peptidique :

C'est une liaison covalente responsable de la structure primaire des protéines (enchaînement des acides aminés). C'est une liaison amide formée entre la fonction alpha-carboxylique d'un acide aminé et la fonction alpha-aminée d'un autre acide aminé.

Comme on va assembler un groupement carboxyle



et un groupement amino, étant donné que l'azote est porteur d'un doublet électronique non liant, il y a un phénomène de résonance, responsable de la très grande stabilité de cette liaison. Elle est caractérisée par une rigidité quasi-complète de la liaison C-N (solidité et absence de rotation). Par voie de conséquence, tous les atomes adjacents à cette liaison vont se retrouver dans le même plan : on dit qu'ils sont coplanaires.

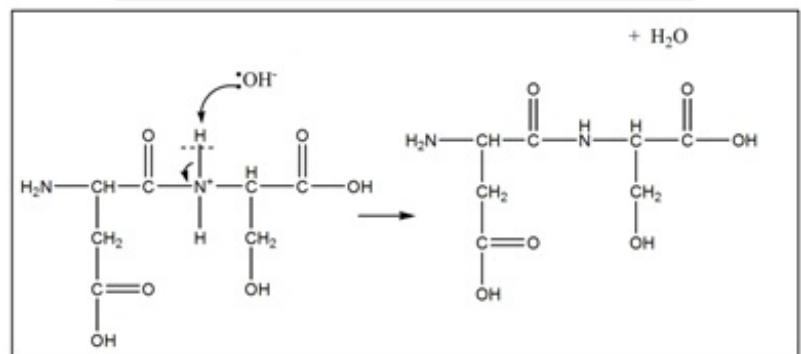
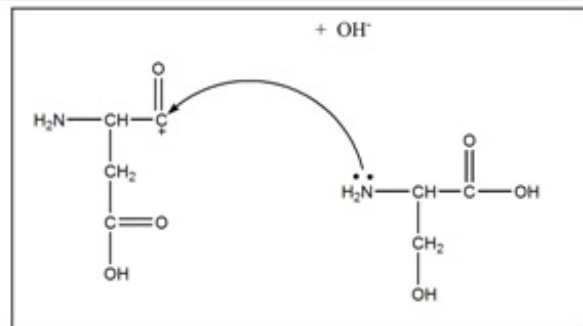
Compte tenu de l'absence de rotation possible entre le C et le N, il y a 2 conformations possibles pour la chaîne peptidique :

- les 2 carbones alpha en position CIS l'un par rapport à l'autre ;
- les 2 carbones alpha en position TRANS l'un par rapport à l'autre.

La conformation TRANS présente moins d'encombrement stérique que la forme CIS, et est moins énergétique, donc plus stable : c'est la forme prédominante.

Toutefois, des mouvements de rotation restent possibles entre :

- Le carbone alpha et l'azote de la fonction amino ;
- Le carbone alpha et le carbone de la fonction acide carboxylique.



On peut doser les protéines par 2 grandes voies d'approche : soit on peut doser la liaison peptidique, soit on peut doser les acides aminés qui les composent.

Le dosage des acides aminés et des protéines :

Le test de la ninhydrine...

La ninhydrine est un composé aromatique utilisé comme révélateur des acides aminés.

Lorsqu'un acide aminé en solution est chauffé avec de la ninhydrine (en excès), il conduit à un chromophore bleu/violet. C'est l'intensité de la coloration qui est à la base de la méthode quantitative de dosage d'acides aminés.

La réaction s'effectue en 3 étapes :

- La première étape correspond à l'action d'une première molécule de ninhydrine sur l'acide aminé pour donner un iminoacide et une molécule de ninhydrine réduite ;
- La deuxième étape correspond à l'action d'une autre molécule de ninhydrine sur l'iminoacide formé à la première étape pour donner un aldéhyde ;
- Finalement, cette deuxième molécule va se condenser avec la molécule de ninhydrine réduite pour former le chromophore.

La spectrophotométrie à 280 nm...

Cette méthode est utilisée pour le dosage des acides aminés aromatiques comme la tyrosine et le tryptophane (entre autres). Cette méthode présente néanmoins deux gros inconvénients :

- Elle n'est pas spécifique des acides aminés : d'autres substances peuvent absorber à 280 nm ;
- Certaines protéines ne contiennent pas d'acides aminés aromatiques.

La réaction du biuret...

Les ions Cu^{2+} en milieu alcalin (pH supérieur à 7) forment, avec les protéines, un complexe coloré en violet dont l'intensité est proportionnelle à la quantité de protéines.

Cette technique est très intéressante car elle dose en fait la liaison peptidique plutôt qu'un acide aminé en particulier. Toutes les protéines sont donc à égalité devant ce dosage, et ce, quelque soit leur composition.

La technique de Lowry...

C'est une réaction spécifique avec la tyrosine très sensible. L'inconvénient majeur est qu'il faut absolument que la protéine comporte de la tyrosine. Par exemple, le collagène (une des grandes protéines de l'organisme dont tous les fabricants de cosmétiques vantent les mérites 😊) est indétectable par la technique de Lowry, mais l'est parfaitement par la méthode du biuret.

Les colorations spécifiques...

Les protéines sont des molécules qui fixent divers colorants. On peut citer les colorations suivantes spécifiques de certains acides aminés :

- Le noir amide ;
- Le bleu de Coomassie ;
- Le rouge ponceau ;
- Le bleu de bromophénol

On utilise cette propriété de fixation des colorants pour révéler les protéines après qu'elles aient été séparées par électrophorèse. Il est toutefois important de noter que toute coloration des protéines les dénaturent (la coloration modifie la structure des protéines, leur faisant perdre leurs propriétés biologiques).

Pour finir, l'intérêt n'est pas de retenir tous les mécanismes dans le détail, mais de retenir le principe de coloration des protéines, utilisé pour les distinguer.

Q.C.M.

Le premier QCM de ce cours vous est offert en libre accès.
Pour accéder aux suivants

[Connectez-vous](#) [Inscrivez-vous](#)

Quel est l'acide aminé phosphorylable ?

- ☐ Alanine
- ☐ Sérine
- ☐ Tryptophane
- ☐ Proline
- ☐ Glutamine

Parmi les propositions suivantes, laquelle est exacte ?

- ☐ L'alanine est un acide aminé essentiel
- ☐ La tyrosine dérive du tryptophane par hydroxylation
- ☐ Les acides aminés sont comme les perles d'un collier, une protéine
- ☐ La forme basique de l'arginine est obtenue pour un pH inférieur à 7
- ☐ La formation d'une liaison peptidique entraîne la libération d'une molécule de CO₂

Soit une solution aqueuse d'acides aminés de pH = 3,1. Quelle est la proposition exacte ?

- ☐ L'acide glutamique (pH_i = 3,2) est sous sa forme neutre (= isoélectrique)
- ☐ La valine est sous sa forme basique
- ☐ Le milieu est pauvre en protons H⁺
- ☐ Une espèce basique aura peu tendance à former son acide conjugué
- ☐ L'acide aspartique (pH_i = 3,0) est sous sa forme basique

A propos des réactions de transaminations, laquelle de ces propositions est exacte ?

- ☐ L'aspartate transaminase (ASAT) transforme l'aspartate en pyruvate
- ☐ les transaminations sont des réactions réversibles
- ☐ En cas de cytolysé hépatique, les taux sanguins d'ASAT et ALAT vont fortement diminuer
- ☐ Les réactions de transamination libèrent de l'ammoniac (NH₃)

- ☐ Les transaminases ont pour coenzyme la biotine (vitamine B8)

Quelle est la proposition exacte ?

- ☐ La formation de la liaison peptidique se fait par une réaction d'amidification
- ☐ L'ammoniac (NH_3) n'est pas toxique pour l'organisme
- ☐ L'urée est produite par les reins
- ☐ Une surabondance de NH_3 entraîne la formation préférentielle de glutamine, n'ayant que des côtés positifs pour l'organisme
- ☐ La L-alanine et la D-alanine sont des isomères de conformation

Quelle technique utiliserez-vous pour doser le collagène présent dans une solution qui ne contient pas autre chose que du collagène ?

- ☐ La technique du biuret
- ☐ La technique de Lowry

Correction !

Statistiques de réponses au QCM

Voilà, nous arrivons au terme de ce tutoriel sur les acides aminés. J'espère que vous avez été intéressé par ce que je vous ai raconté, et que vous aurez compris l'importance de ces éléments du vivant.

Je tiens à remercier tous les Zér0s avec qui ont discuté via le bêta-test avec moi pour bâtir ce tutoriel, l'améliorer, et le peaufiner pour en être arrivé à ce résultat. Merci à tous ces gens pour leur soutien et leur critiques avisées.

À la prochaine pour un nouveau tutoriel, centré ce coup-ci sur les protéines elles-mêmes !

Partager

