

TP chapitre 12

Transformations chimiques autour des acides aminés.

1. Décarboxylation enzymatique

Cette réaction est présente dans les organismes vivants pour produire, à partir des acides aminés, des dérivés. Elle se réalise sous l'action d'enzymes : les décarboxylases.



http://sites.univ-provence.fr/wabim/d_agora/d_biochimie/proteines.pdf

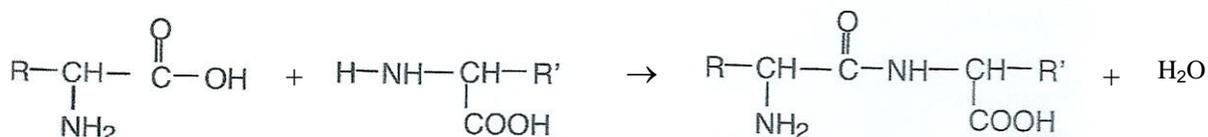
Certaines des amines produites sont douées d'activité physiologique ou pharmacodynamique, comme l'histamine provenant de l'histidine ou la tyramine provenant de la tyrosine.

Beaucoup de ces amines interviennent aussi dans les synthèses biochimiques. C'est le cas de l'éthanolamine résultant de la décarboxylation de la sérine.

2. Synthèse d'un dipeptide

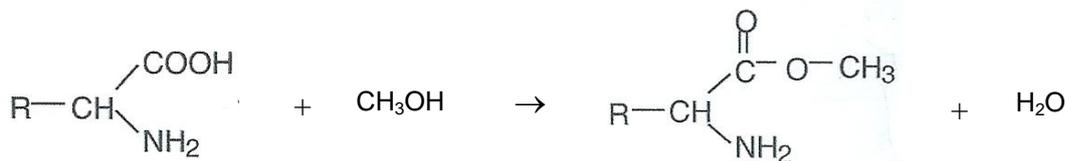
Le dipeptide, peptide le plus simple, est synthétisé à partir de deux acides aminés.

La synthèse d'un peptide est un véritable défi pour le chimiste organicien. En effet, celle-ci nécessite de bloquer des fonctions. Par exemple, dans la réaction dont l'équation est écrite ci-dessous, il faut bloquer la fonction amine d'un acide aminé et la fonction carboxyle de l'autre acide aminé.



La synthèse peptidique est très importante, car elle conduit à la formation des polypeptides, qui eux-mêmes servent à la synthèse des protéines, constituants de la matière vivante.

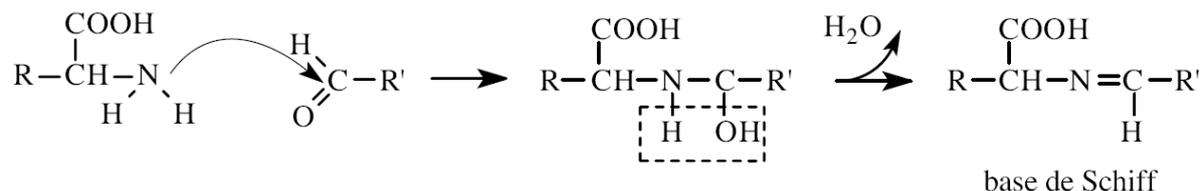
3. Estérification par les alcools



Les esters méthyliques sont volatils et utilisés pour la séparation des acides aminés par chromatographie en phase gazeuse ou pour protéger les groupes carboxyles au cours de la synthèse chimique des peptides (évoquée au 2).

4. Formation d'une « base de Schiff »

Les groupes $-NH_2$ des acides aminés réagissent facilement avec les aldéhydes pour former des molécules appelées « bases de Schiff ». Un des moyens très sensibles de détection des acides aminés utilise cette réaction. Le produit est très fluorescent.



D'après http://sites.univ-provence.fr/wabim/d_agora/d_biochimie/proteines.pdf

Données :

• Groupes caractéristiques :

Fonction	alcool	aldéhyde	cétone	acide carboxylique	ester	amine	amide
Groupe caractéristique	$-OH$	$\begin{array}{c} O \\ // \\ -C \\ \\ H \end{array}$	$\begin{array}{c} O \\ // \\ -C \\ \end{array}$	$\begin{array}{c} O \\ // \\ -C \\ \\ OH \end{array}$	$\begin{array}{c} O \\ // \\ -C \\ \\ O- \end{array}$	$-NH_2$ ou $-NH-$	$\begin{array}{c} O \\ // \\ -C \\ \\ NH- \end{array}$
Nom du groupe	hydroxyle	carbonyle	carbonyle	carboxyle	ester	amine	amide

• Types de réactions

Type de réaction	Equation	Changement
substitution	$A-B + C \rightarrow A-C + B$	Remplacement d'un atome par un autre
addition	$B = C + A-D \rightarrow A-B-C-D$	Addition sur double ou triple liaison
élimination	$A-B-C-D \rightarrow B = C + A-D$ par exemple	Création d'une liaison multiple par exemple

• Echelle d'électronégativité et polarité des liaisons

On rappelle qu'une molécule est un assemblage d'atomes liés par des liaisons covalentes. Une liaison covalente entre deux atomes résulte de la mise en commun de deux électrons, chacun apportant un électron.

En général, l'un des atomes de la liaison covalente attire plus fortement à lui que l'autre les électrons de la liaison. On dit qu'il est plus électronégatif.

On attribue une charge partielle négative δ^- à l'atome le plus électronégatif et une charge partielle δ^+ à l'atome le moins électronégatif.

Par exemple, si l'atome A est plus électronégatif que l'atome B, on écrit : $\delta^- \quad \delta^+$
A — B

On dit que la liaison A — B est polarisée.

L'électronégativité évolue dans le tableau périodique. Elle augmente de bas en haut et de gauche à droite.

Le fluor est donc l'élément le plus électronégatif, le césium le moins électronégatif (On ne prend pas en compte les gaz nobles situés dans la dernière colonne).

H																	He
Li	Be											B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg											Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Sc	Ti	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr
Rb	Sr	Y	Zr	Nb	Mo	Tc	Ru	Rh	Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe
Cs	Ba	La	Hf	Ta	W	Re	Os	Ir	Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn

• Sites donneurs ou accepteurs d'électrons

- Un site donneur d'électrons est un atome riche en électrons. Il peut s'agir d'un atome porteur d'une charge partielle négative δ^- ou d'un atome possédant un ou plusieurs doublets non liants.
- Un site accepteur d'électrons est un atome pauvre en électrons. Il est caractérisé par sa capacité à former une liaison avec un site donneur d'électrons

• Qu'est-ce qu'un mécanisme réactionnel ?

Le mécanisme réactionnel décrit, étape par étape, comment l'espèce organique de départ (le substrat) est transformée en le ou les produits de la réaction, sous l'action d'un réactif (dit nucléophile ou électrophile).

Le mécanisme d'une réaction montre comment les électrons, symbolisés par une flèche se déplacent (emportant les atomes auxquels ils sont liés) pour apporter une explication au déroulement de la réaction, c'est-à-dire aux liaisons qui se forment et aux liaisons qui se rompent.

On a coutume de représenter le déplacement des électrons par des flèches courbes. Par convention, les flèches sont toujours orientées du nucléophile (espèce possédant un site donneur d'électrons) vers l'électrophile (espèce possédant un site accepteur d'électrons).

Questions :

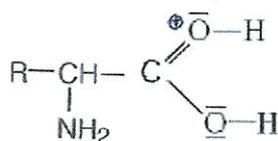
Aspect macroscopique

Pour chacune de ces réactions :

- 1• Reconnaître les groupes caractéristiques présents dans les molécules intervenant dans la réaction
- 2• Indiquer si la transformation met en jeu une modification de chaîne ou une modification de groupe caractéristique
- 3• Déterminer la catégorie de la réaction (substitution, addition ou élimination)

Aspect microscopique

- 4• Déterminer la polarisation des liaisons N-H et C=O présentes dans une molécule d'acide aminé, en lien avec la table d'électronégativité fournie en annexe
- 5• Identifier les sites donneurs et accepteurs d'électrons dans une molécule d'acide aminé.
- 6• Justifier la flèche courbe représentée dans la première étape de la réaction 4.
- 7• Relier par une flèche courbe les sites donneurs et accepteurs d'électrons lors de la première étape du mécanisme réactionnel de la réaction 3, sachant que cette première étape fait intervenir les ions H^+ (catalyseur) et la molécule d'acide aminé, et sachant qu'elle conduit à l'intermédiaire réactionnel suivant :



Thème :Comprendre.