

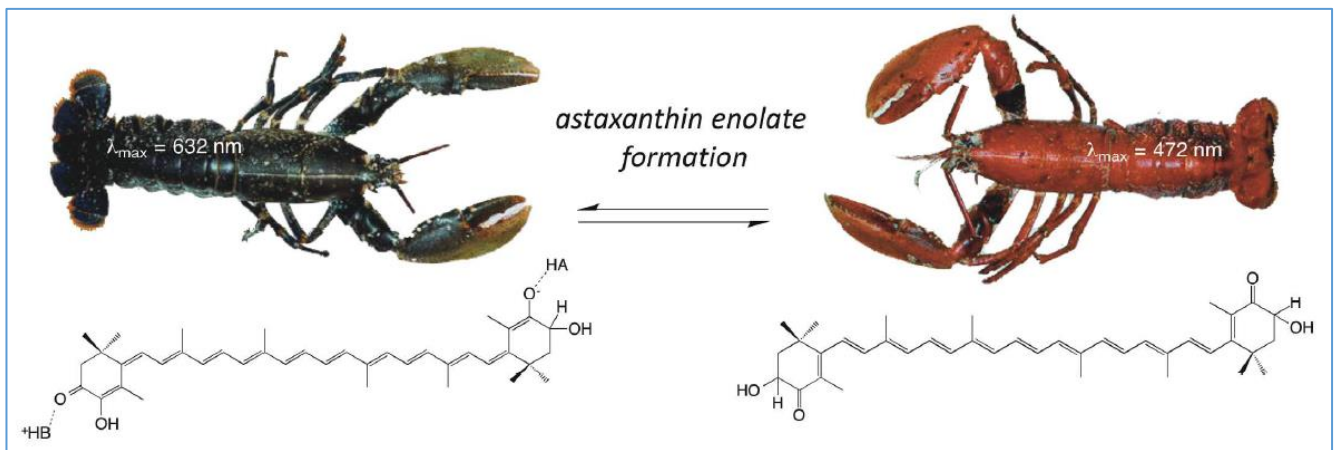
Lobster

<https://pubs.rsc.org/en/Content/ArticleLanding/2015/CP/C4CP06124A#ldivAbstract>

On the origin and variation of colors in lobster carapace. Shamima Begum, Michele Cianci, Bo Durbeej, Olle Falklöf, Alfons Hädener, John R. Helliwell, Madeleine Helliwell, Andrew C. Regan and C. Ian F. Watt – 2015.

Abstract

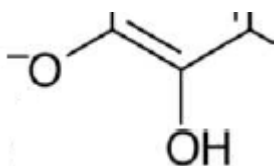
The chemical basis of the blue-black to pink-orange color change on cooking of lobster, due to thermal denaturation of an astaxanthin–protein complex, α -crustacyanin, in the lobster carapace, has so far been elusive. Here, we investigate the relaxation of the astaxanthin pigment from its bound enolate form to its neutral hydroxyketone form, as origin of the spectral shift, by analyzing the response of UV-vis spectra of a water-soluble 3-hydroxy-4-oxo- β -ionone model of astaxanthin to increases in pH, and by performing extensive quantum chemical calculations over a wide range of chemical conditions. The enolization of astaxanthin is consistent with the X-ray diffraction data of β -crustacyanin (PDB code: 1GKA) whose crystals possess the distinct blue color. We find that enolate formation is possible within the protein environment and associated with a large bathochromic shift, thus offering a cogent explanation for the blue-black color and the response to thermal denaturation and revealing the chemistry of astaxanthin upon complex formation.



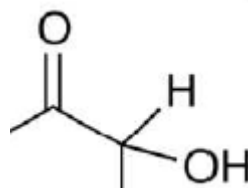
Traduction

La base chimique du changement de couleur bleu-noir à rose-orange lors de la cuisson du homard, en raison de la dénaturation thermique d'un complexe astaxanthine-protéine, la α -crustacyanine, dans la carapace du homard, a jusqu'à présent été insaisissable. Ici, nous étudions la relaxation du pigment astaxanthine de sa forme liée énolate* à sa forme hydroxycétone** neutre, à l'origine du décalage spectral, en analysant la réponse des spectres UV-vis d'un modèle 3-hydroxy-4-oxo- β -ionone soluble dans l'eau de l'astaxanthine à l'augmentation du pH, et en effectuant des calculs chimiques quantiques approfondis sur un large éventail de conditions chimiques. L'énolisation de l'astaxanthine est cohérente avec les données de diffraction des rayons X de la β -crustacyanine (code PDB: 1GKA) dont les cristaux possèdent la couleur bleue distincte. Nous constatons que la formation énolate est possible dans l'environnement protéique et associée à un grand décalage bathochromique, offrant ainsi une explication convaincante de la couleur bleu-noir et de la réponse à la dénaturation thermique et révélant la chimie de l'astaxanthine lors de la formation du complexe.

* énolate



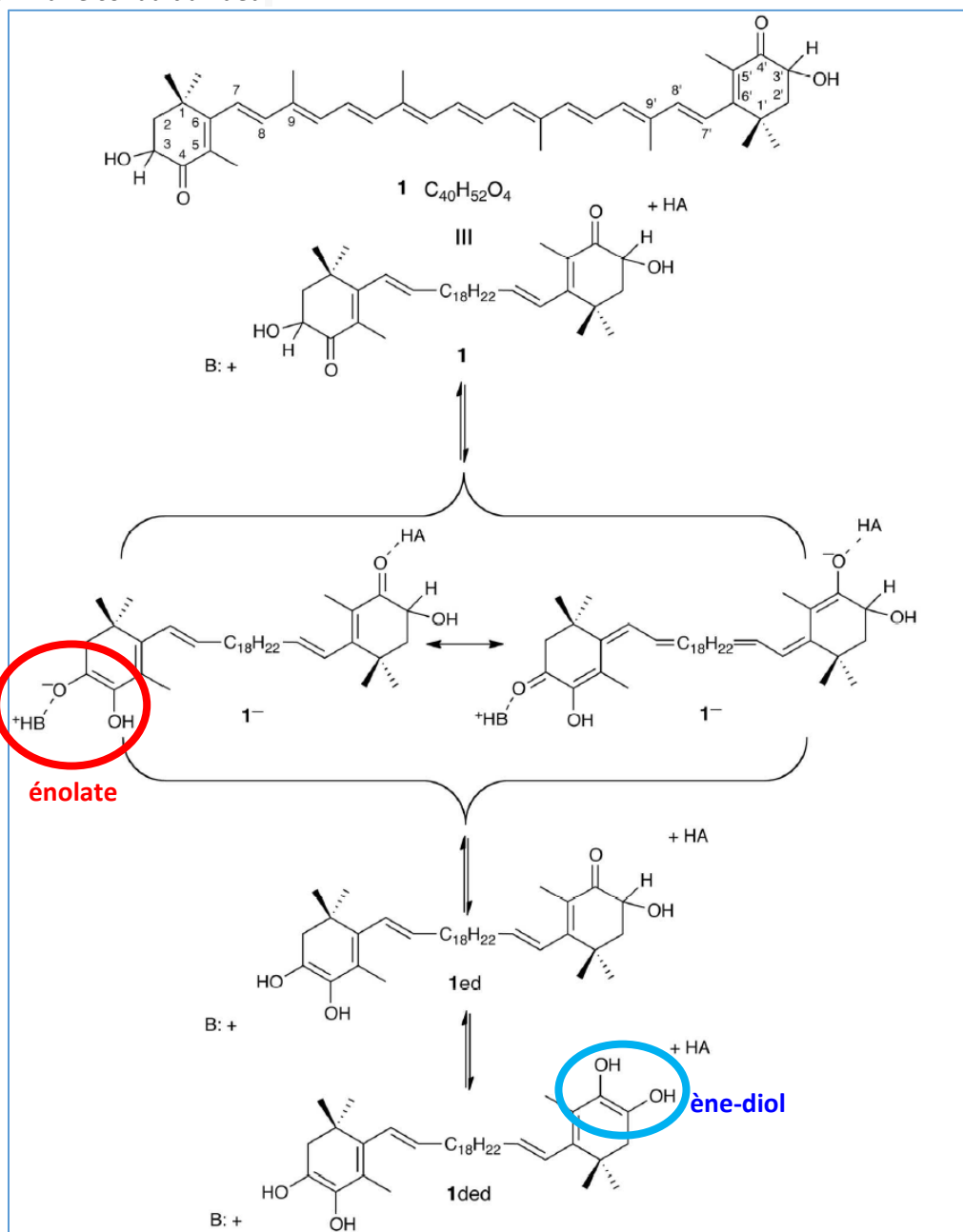
** hydroxycétone



The structure of astaxanthin (1) and acid–base (HA and B) induced tautomerism of astaxanthin producing the enolate 1⁻ and the ene-diol tautomer 1ed. Initial slow deprotonation of 1 at C3 followed by rapid proton transfer from O3 to O4 yield the **enolate 1⁻** capable of extended formal delocalization of the negative charge through the polyene chain to O4'. Reprotonation at O3 yields the ene-diol tautomer 1ed. Further similar chemistry leads to 1ded.

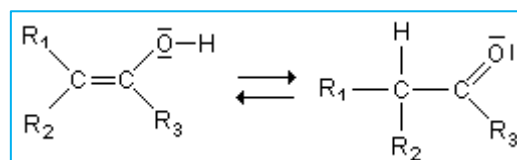
Traduction

La structure de l'astaxanthine (1) et de l'acide-base (HA et B) a induit le tautomérisme de l'astaxanthine produisant l'énolate 1⁻ et le tautomère ène-diol 1ed. La déprotonation lente initiale de 1 en C3 suivie d'un transfert rapide de protons de O3 à O4 donne l'énolate 1⁻ capable d'une délocalisation formelle prolongée de la charge négative à travers la chaîne polyène vers O4'. La reprotonation à O3 donne le tautomère ène-diol 1ed. Une chimie similaire conduit à 1ded.



<https://fr.wikipedia.org/wiki/%C3%89nol>

Les énols sont les formes tautomères des aldéhydes et des cétones énolisables (« transformables en énol »), c'est-à-dire possédant un atome d'hydrogène sur le carbone en α de la fonction carbonyle. Ces composés carbonylés sont en équilibre avec leur forme tautomère, leur énol. On appelle cet équilibre l'équilibre **céto-énolique**.



Adaptés de <https://www.rcsb.org/3d-view/ngl/1gka>

Diverses représentations de la crustacyanine (complexe astaxanthine-protéine)

