La 5ème saveur

Bac S 2017 Inde (Pondichéry) (ancien programme) · Exercice 3 **5 points** **Durée conseillée 50 min**

1.1 Justifier que l'acide glutamique est un acide aminé.

La molécule d'acide glutamique porte un groupe amino $-NH_2$ (famille des amines) et un groupe carboxyle $-COOH$ (famille des acides carboxyliques) ; elle en porte même deux.

Elle possède à la fois un groupe amino et un groupe carboxyle : c'est un **acide aminé**.

PIÈGE
Citer seulement « acide » ou seulement « amine ». Il faut nommer les deux groupes caractéristiques et les repérer sur la formule.

1.2 Indiquer si les molécules A et B, puis A et C, sont identiques, énantiomères ou diastéréoisomères.

Le carbone central est lié à quatre groupes différents ($-H$, $-NH_2$, $-COOH$, $-CH_2-CH_2-COOH$) : il est asymétrique, et c'est le seul de la molécule.

A et C : $-NH_2$ et $-H$ occupent les mêmes positions, mais $-COOH$ et $-CH_2-CH_2-COOH$ sont échangés (en A, $-COOH$ est en avant du plan ; en C, il est en arrière). Un seul échange autour du carbone asymétrique donne l'image dans un miroir, non superposable.

A et B : on passe de A à B par deux échanges ($-NH_2$ avec $-H$, puis $-COOH$ avec $-CH_2-CH_2-COOH$). Deux échanges redonnent la même disposition dans l'espace.

A et B sont **identiques** ; A et C sont **énantiomères**.

COMPRENDRE
Avec un seul carbone asymétrique, il ne peut pas exister de diastéréoisomères. La stéréoisomérie (Cram, énantiomères) relevait de l'ancien programme ; elle n'est plus exigible en spécialité aujourd'hui.

MÉTHODE
Autour d'un carbone asymétrique, échanger deux groupes inverse la configuration ; un nombre pair d'échanges redonne la même molécule, un nombre impair son énantiomère.

1.3 a. Donner la formule semi-développée du groupement R dans le cas de la synthèse de l'acide glutamique. b. Recopier l'étape du mécanisme et représenter les flèches courbes. c. Associer à cette étape une catégorie de réaction, en justifiant.

a. L'acide aminé obtenu s'écrit $R-CH(NH_2)-COOH$. Par comparaison avec l'acide glutamique $HOOC-CH_2-CH_2-CH(NH_2)-COOH$:

$$R = HOOC-CH_2-CH_2^-$$

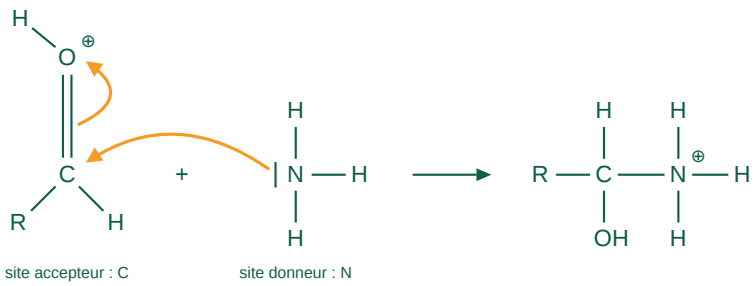
b. Voir le schéma. L'atome d'azote porte un doublet non liant : c'est le site donneur. Le carbone lié à l'oxygène, plus électronégatif ($3{,}4 > 2{,}5$) et ici chargé positivement, est appauvri en électrons : c'est le site accepteur. Une flèche part du doublet de N vers C (formation de la liaison $C-N$) ; une autre part de la double liaison $C=O$ vers O.

c. Deux espèces s'unissent en une seule, sans autre produit, et la double liaison $C=O$ devient une liaison simple.

a. R : $HOOC-CH_2-CH_2^-$; c. cette étape est une **addition**.

PIÈGE
Une flèche courbe part toujours d'un doublet (non liant ou liant) et pointe vers l'atome accepteur. La tracer de C vers N, ou depuis la charge $+$, ne rapporte aucun point.

COMPRENDRE
La seconde flèche est indispensable : sans elle, le carbone aurait cinq liaisons. Le doublet qui bascule sur l'oxygène neutralise sa charge, et c'est l'azote, désormais lié quatre fois, qui porte le $+$.



1.3 · 1.3.b — Étape recopiée, avec les deux flèches courbes (en orange)

2.1 Écrire l'équation de la réaction conduisant au dipeptide GLU-SER à partir de deux acides aminés naturels.

Le groupe carboxyle de l'acide glutamique voisin du groupe amino réagit avec le groupe amino de la sérine :

$$\mathrm{HOOC-CH_2-CH_2-CH(NH_2)-COOH + H_2N-CH(CH_2OH)-COOH}$$
$$\longrightarrow \mathrm{HOOC-CH_2-CH_2-CH(NH_2)-CO-NH-CH(CH_2OH)-COOH + H_2O}$$

$\mathrm{GLU + SER \longrightarrow GLU{-}SER + H_2O}$ (formules ci-dessus)

PIÈGE
Oublier la molécule d'eau : la condensation libère $\mathrm{H_2O}$ (le OH du carboxyle et un H du groupe amino). Vérifier la conservation des atomes.

2.2 Quelle est la fonction créée lors de la formation d'un dipeptide ?

Le groupe $\mathrm{-CO-NH^-}$ apparaît entre les deux acides aminés.

La fonction créée est une fonction **amide** (liaison peptidique).

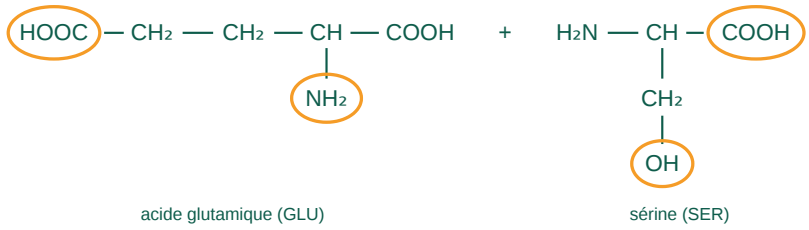
2.3 Entourer, sur les formules des deux réactifs de l'équation précédente, les groupes caractéristiques à protéger.

Seuls doivent réagir le carboxyle de GLU porté par le carbone lié à $\mathrm{-NH_2}$ et le groupe amino de SER. Tous les autres groupes réactifs sont à protéger (schéma) :

- sur GLU : le groupe amino $\mathrm{-NH_2}$ et le carboxyle en bout de chaîne ;
- sur SER : le carboxyle $\mathrm{-COOH}$ et le groupe hydroxyle $\mathrm{-OH}$.

Quatre groupes à protéger : $\mathrm{-NH_2}$ et $\mathrm{-COOH}$ terminal de GLU ; $\mathrm{-COOH}$ et $\mathrm{-OH}$ de SER.

COMPRENDRE
Sans protection, on obtiendrait un mélange : SER-GLU, GLU-GLU, SER-SER, liaison par l'autre carboxyle de GLU. L'hydroxyle de la sérine pourrait de son côté réagir avec un carboxyle pour donner un ester.



2.3 · Groupes à protéger (entourés en orange) ; les deux groupes non entourés forment la liaison

2.4 À l'aide des trois documents, déterminer la solution tampon à choisir pour séparer la sérine de l'acide glutamique par électrophorèse.

Données utiles tampons disponibles : pH 2,0 ; 7,0 ; 12,0 ; sérine : $\mathrm{p}K_{a1} = 2{,}2$ et $\mathrm{p}K_{a2} = 9{,}2$

Pour être séparées, les deux espèces doivent porter des charges différentes ; l'idéal est que l'une migre et que l'autre, neutre, reste au point de dépôt.

- **pH = 2,0** : $\mathrm{pH} < \mathrm{p}K_{a1}$, la sérine est surtout sous forme de cation. Pour l'acide glutamique, le document 3 donne environ 60 % de A^+ et 40 % de A (neutre). Les deux espèces sont chargées positivement et migrent vers le pôle $-$.
- **pH = 12,0** : $\mathrm{pH} > \mathrm{p}K_{a2}$, la sérine est un anion ; l'acide glutamique est sous forme A^{2-} (près de 100 %). Les deux migrent vers le pôle $+$.
- **pH = 7,0** : $\mathrm{p}K_{a1} < \mathrm{pH} < \mathrm{p}K_{a2}$, la sérine est sous forme d'ion portant un $+$ et un $-$, globalement neutre : elle ne migre pas. L'acide glutamique est sous forme A^- (près de 100 %) : il migre vers le pôle $+$.

Il faut choisir le tampon de **pH = 7,0** : la sérine reste au dépôt, l'acide glutamique migre vers le pôle $+$.

PIÈGE
Regarder la charge d'un seul groupe. La forme A de l'acide glutamique et la forme intermédiaire de la sérine portent un $+$ et un $-$: leur charge globale est nulle.

MÉTHODE
Pour chaque pH proposé : 1) forme prédominante de chaque espèce ; 2) charge globale de cette forme ; 3) sens de migration. On retient le pH où les comportements diffèrent le plus.

2.5 Après la séparation, peut-on distinguer la sérine de l'acide glutamique en spectroscopie infrarouge ?

Les deux molécules possèdent les mêmes liaisons $\mathrm{N{-}H}$ (amine), $\mathrm{C{-}H}$, $\mathrm{O{-}H}$ (acide carboxylique) et $\mathrm{C{=}O}$: leurs spectres présentent les mêmes bandes pour ces liaisons.

Seule la sérine possède une liaison $\mathrm{O{-}H}$ d'alcool, attendue entre 3200 et 3400 cm^{-1}. Mais cet intervalle est entièrement compris dans celui de la liaison $\mathrm{N{-}H}$ (3100-3500 cm^{-1}) et touche la bande large $\mathrm{O{-}H}$ d'acide (2500-3200 cm^{-1}), présentes dans les deux spectres.

La sérine a une bande de plus ($\mathrm{O{-}H}$ alcool), mais elle se superpose à celle de $\mathrm{N{-}H}$: avec la seule table fournie, la distinction n'est **pas assurée**.

COMPRENDRE
Une bande n'est exploitable que si elle apparaît dans une zone libre du spectre. En pratique, on comparerait chaque spectre à un spectre de référence, notamment dans la zone des faibles nombres d'onde.