Un acide aminé au rôle majeur, la glutamine

Bac S 2018 Polynésie (ancien programme) · Exercice 3 **5 points** **Durée conseillée 50 min**

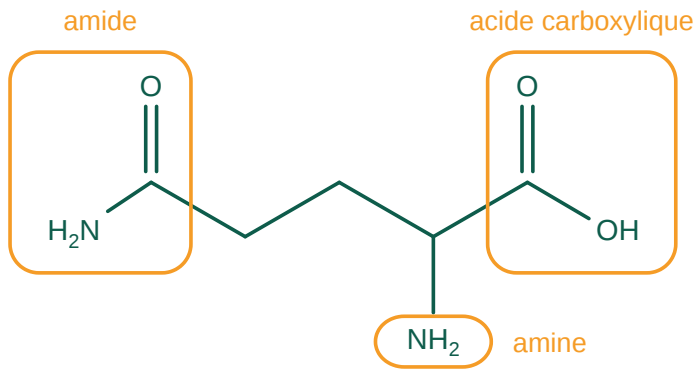
1.1.1 Recopier la représentation topologique de la glutamine, entourer les groupes caractéristiques, nommer les fonctions associées. Pourquoi parle-t-on de molécule polyfonctionnelle ?

Trois groupes caractéristiques (figure) :

- $-CO-NH_2$: groupe amide, fonction **amide** ;
- $-COOH$: groupe carboxyle, fonction **acide carboxylique** ;
- $-NH_2$: groupe amino, fonction **amine**.

La molécule possède plusieurs groupes caractéristiques (ici trois, de natures différentes) : elle est polyfonctionnelle.

PIÈGE
Le NH_2 lié au carbone du $C{=}O$ n'est pas une amine : avec ce $C{=}O$ il forme un amide. De même, $C{=}O$ et OH portés par le même carbone forment un seul groupe carboxyle, ni cétone ni alcool.



1.1.1 · Les trois groupes caractéristiques de la glutamine

1.1.2 Le nom officiel de la glutamine est acide 2-amino-5-amidopentanoïque. Quel est le groupe caractéristique prioritaire ?

Le nom commence par « acide » et se termine par « -oïque » : la molécule est nommée comme un acide carboxylique. Les deux autres groupes n'apparaissent que comme préfixes (« amino », « amido »).

Le groupe prioritaire est le groupe carboxyle $-COOH$.

MÉTHODE
Le groupe prioritaire se lit dans la terminaison du nom, et son carbone porte le numéro 1 de la chaîne. Les autres groupes sont désignés par des préfixes précédés de leur numéro de position.

1.1.3 La glutamine possède deux stéréoisomères de configuration, la L-glutamine et la D-glutamine. Identifier le type de stéréoisomérie en détaillant le raisonnement.

Le carbone n° 2 est lié à quatre groupes tous différents : $-H$, $-NH_2$, $-COOH$ et $-CH_2-CH_2-CO-NH_2$. C'est un atome de carbone asymétrique, et c'est le seul de la molécule.

Avec un seul carbone asymétrique, la molécule est chirale : ses deux configurations sont symétriques l'une de l'autre par rapport à un plan et non superposables.

La L-glutamine et la D-glutamine sont des énantiomères : il s'agit d'une énantiomérie.

PIÈGE
Il n'y a ni double liaison $C{=}C$ ni second carbone asymétrique : des diastéréoisomères sont impossibles ici. Les carbones des groupes $C{=}O$ n'ont que trois voisins, ils ne peuvent pas être asymétriques.

COMPRENDRE
Carbone asymétrique, chiralité et énantiomérie relevaient du programme de Terminale S. Ces notions ne figurent plus au programme actuel de spécialité.

1.1.4 Expliquer pourquoi la forme $H_2N-CO-CH_2-CH_2-CH(NH_3^+)-COOH$ de la glutamine peut être qualifiée de diacide.

Données utiles les deux couples acide-base de la glutamine, $pK_{A1} = 2{,}2$ et $pK_{A2} = 9{,}1$

Un acide de Brønsted est une espèce capable de céder un ion H^+.

D'après les deux couples donnés, cette forme peut en céder deux, l'un après l'autre :

- le groupe $-COOH$ devient $-COO^-$ (premier couple) ;
- le groupe $-NH_3^+$ devient $-NH_2$ (second couple).

Cette forme peut céder deux ions H^+ : c'est un diacide.

COMPRENDRE
Deux coquilles dans les formules du sujet. La base du second couple porte $-NH_2$ et non « NH_2^+ » : la charge doit diminuer d'une unité. Il manque aussi un CH_2 dans la chaîne (la formule brute compte cinq carbones).

1.1.5 Le pH du sang se situe entre 7,35 et 7,45. Identifier, en justifiant, l'espèce de la glutamine qui prédomine dans le sang.

Données utiles $pK_{A1} = 2{,}2$; $pK_{A2} = 9{,}1$

Pour un couple acide-base, l'acide prédomine si $pH < pK_A$ et la base prédomine si $pH > pK_A$.

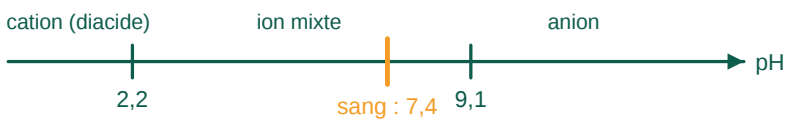
Dans le sang, $pK_{A1} < pH < pK_{A2}$:

- $pH > 2{,}2$: pour le premier couple, la base prédomine, le groupe est sous la forme $-COO^-$;
- $pH < 9{,}1$: pour le second couple, l'acide prédomine, le groupe est sous la forme $-NH_3^+$.

L'espèce prédominante est $H_2N-CO-CH_2-CH_2-CH(NH_3^+)-COO^-$, à la fois base du premier couple et acide du second.

COMPRENDRE
Cette espèce porte une charge positive et une charge négative : elle est globalement neutre. C'est une espèce amphotère, comme tous les acides aminés au voisinage du pH neutre.

MÉTHODE
Tracer un axe de pH, y placer les pK_A par ordre croissant, écrire les espèces de la plus acide à la plus basique, puis repérer le pH étudié : l'espèce prédominante se lit directement.



1.1.5 · Diagramme de prédominance de la glutamine

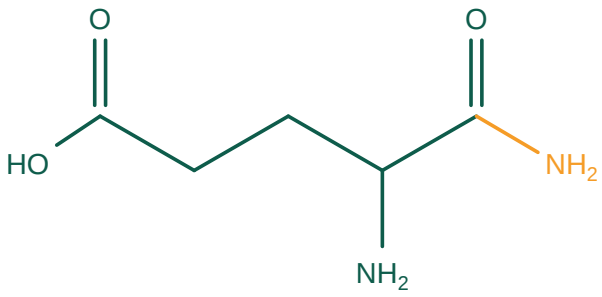
2.1 La fixation d'une molécule d'ammoniac sur l'acide glutamique peut conduire à un autre produit que la glutamine. Donner la représentation topologique de ce produit.

L'acide glutamique possède deux groupes carboxyle ; la glutamine se forme quand l'ammoniac réagit sur le plus éloigné du groupe amino.

Si l'ammoniac réagit sur l'autre groupe carboxyle, celui du carbone voisin du carbone qui porte $-NH_2$, c'est ce groupe qui devient un amide.

Le produit est l'isomère représenté sur la figure : groupe amide sur le carbone voisin de celui qui porte $-NH_2$, groupe carboxyle conservé à l'autre extrémité.

COMPRENDRE
Les deux produits ont la même formule brute $C_5H_{10}N_2O_3$: ce sont des isomères de constitution. Dans l'organisme, l'enzyme oriente la réaction vers un seul des deux groupes carboxyle : la synthèse est sélective.



2.1 · Produit obtenu si l'ammoniac réagit sur l'autre groupe carboxyle

2.2 Recopier l'équation de la réaction entre NH_3 et RCOX, identifier le site donneur et le site accepteur, puis représenter les flèches courbes.

Site donneur de doublet d'électrons : l'atome d'azote de NH_3, qui porte un doublet non liant.

Site accepteur : l'atome de carbone du groupe $C{=}O$, appauvri en électrons par O et X, plus électronégatifs que lui.

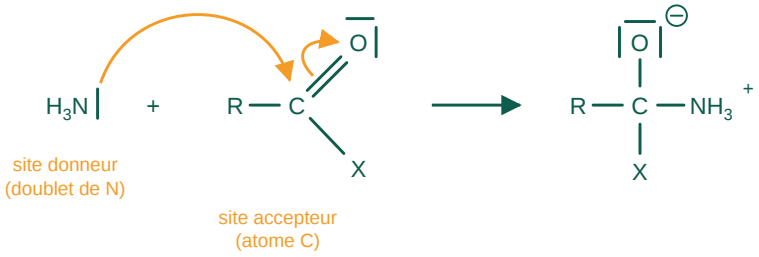
Première flèche : du doublet non liant de N vers l'atome C, elle traduit la formation de la liaison $N{-}C$.

Seconde flèche : d'un doublet de la double liaison $C{=}O$ vers l'atome O. Le carbone garde ainsi quatre liaisons ; O gagne un doublet non liant et la charge négative.

Deux flèches courbes : doublet de N vers C, puis doublet liant de $C{=}O$ vers O (figure).

PIÈGE
Une flèche courbe part toujours d'un doublet d'électrons (liant ou non liant), jamais d'un atome ni d'une charge, et pointe vers l'atome accepteur. La tracer de C vers N, sens inverse, fait perdre les points.

MÉTHODE
Vérifier le produit : N a quatre liaisons et plus de doublet, donc une charge $+$; O a une seule liaison et trois doublets, donc une charge $-$. La charge totale reste nulle.



2.2 · Flèches courbes de l'étape d'addition

2.3.1 Donner trois arguments justifiant que le spectre IR proposé peut correspondre à celui de la glutamine.

Données utiles tableau des bandes d'absorption IR du sujet

- Une bande large et forte s'étend d'environ $2\,500$ à $3\,200\ \text{cm}^{-1}$: liaison $\text{O}-\text{H}$ d'un acide carboxylique.
- L'absorption débute vers $3\,300\ \text{cm}^{-1}$, avec un minimum vers $3\,100\ \text{cm}^{-1}$: liaisons $\text{N}-\text{H}$ d'une amine ou d'un amide ($3\,100$ à $3\,500\ \text{cm}^{-1}$).
- Des bandes fortes apparaissent entre $1\,650$ et $1\,700\ \text{cm}^{-1}$ environ : liaisons $\text{C}=\text{O}$ de l'acide et de l'amide.

Les bandes $\text{O}-\text{H}$ acide, $\text{N}-\text{H}$ et $\text{C}=\text{O}$ sont présentes : le spectre est compatible avec la glutamine.

PIÈGE
L'axe des nombres d'onde est gradué de droite à gauche, et une absorption est un creux de transmittance. Ne pas attribuer la bande $\text{C}=\text{O}$ à un ester ou à une cétone : la glutamine n'en contient pas.

COMPRENDRE
Autre argument possible : la bande très intense vers $1\,600\ \text{cm}^{-1}$, dans l'intervalle $1\,560$ à $1\,640\ \text{cm}^{-1}$ des liaisons $\text{N}-\text{H}$ d'amine ou d'amide. Un spectre IR montre des liaisons : il est compatible avec la molécule, sans la prouver.

2.3.2 Indiquer, en justifiant, le nombre de signaux du spectre de RMN du proton de la glutamine ainsi que leur multiplicité.

Données utiles pas de couplage pour les protons des groupes $-\text{OH}$, $-\text{CO}_2\text{H}$, $-\text{NH}_2$ ou $-\text{NH}$

Formule : $\text{H}_2\text{N}-\text{CO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{NH}_2)-\text{COOH}$. Elle présente six groupes de protons équivalents, donc six signaux.

Un groupe de protons ayant n voisins équivalents, portés par les carbones adjacents, donne un signal à $n+1$ pics. Les protons liés à N ou à O ne se couplent pas.

- NH_2 de l'amide (2 H) : singulet ;
- CH_2 voisin du $\text{C}=\text{O}$ (2 H) : 2 voisins, triplet ;
- CH_2 central (2 H) : $2+1=3$ voisins, quadruplet ;
- CH (1 H) : 2 voisins, ceux du CH_2 central, triplet ;
- NH_2 de l'amine (2 H) : singulet ;
- COOH (1 H) : singulet.

Six signaux : trois singulets, deux triplets et un quadruplet.

PIÈGE
Les deux H du NH_2 ne comptent pas parmi les voisins du CH. Les deux CH_2 ne sont pas équivalents (environnements différents) : ils donnent deux signaux distincts, et les deux NH_2 aussi.

COMPRENDRE
La RMN du proton était au programme de Terminale S ; elle ne figure plus au programme actuel de spécialité, où seule la spectroscopie infrarouge est conservée.