

LC 18 : Structure et propriétés des molécules du vivant (L)

Stéphanie Lockhart, Typhaine Déchelette

14 janvier 2014

Prérequis (Nous plaçons cette leçon en fin d'année de Terminale.)

- Chimie organique : groupes fonctionnels et stéréochimie
- Liaisons hydrogène
- Réactions d'hydrolyse et de saponification

Bibliographie

- [1] P. Arnaud. *Cours de chimie organique*. Dunod, 1996.
- [2] M. Busnel and M. Kéroas. *Sciences physiques et chimiques Terminale ST2S*. Nathan, 2010.
- [3] C. Garrec. *Sciences physiques et chimiques Première ST2S*. Foucher, 2012.
- [4] J.F.L. Maréchal and R. Barbe. *La chimie expérimentale : Tome 2, Chimie organique et minérale*. CAPES et agrégation de sciences physiques. Dunod, 2007.
- [5] J. Mesplède and C. Saluzzo. *Cent manipulations de chimie organique et inorganique*. Bréal, 2004.
- [6] R. Vento. *Sciences physiques et chimiques Terminale ST2S*. Bordas, 2008.

Rapports de jurys Cette leçon est nouvelle, il en existait une proche jusqu'en 2013 qui s'intitulait "Molécules de la santé. Acides aminés et peptides".

2011 : Les bases de la chimie organique biologique ne sont pas souvent acquises. L'illustration expérimentale reste pauvre. Les connaissances sur la structure géométrique des amides et polyamides sont peu assurées.

2005 : Le caractère acido-basique des amino-acides n'est pas toujours mis en évidence.

Nous avons puisé dans les programmes des filières ST2S et STL ainsi qu'en filière scientifique générale.

Table des matières

1	Les protéines	2
1.1	Les acides aminés [2, p.168], [6, p.120]	3
1.2	La liaison peptidique [6, p.133], [2, p.192]	4
1.3	La formation des protéines [6, p.186]	5
2	Les glucides	6
2.1	Hydrolyse des glucides [3, p.165]	6
2.2	Les familles de sucres [3, p.162], [1, p.525]	6
3	Les lipides	8
3.1	Hydrolyse des lipides [1, p.584]	8
3.2	Les triglycérides [2, p.220]	9
3.3	Saponification d'un triglycéride [4, p.99]	10

Cadre de la leçon : Nous nous plaçons dans le cadre de la digestion d'une omelette aux pommes de terre à la bonne huile d'olive provençale! Ce sont des aliments qui contiennent des **protéines**, des **glucides** et des **lipides**, autant de molécules nécessaires à l'organisme, qui entrent dans la catégorie des "molécules du vivant". Nous allons étudier la structure et les propriétés de ces familles de molécules, leur rôle pour l'organisme, la façon dont elles contribuent à son bon fonctionnement :

1.1 Les acides aminés [2, p.168], [6, p.120]

1.1.1 Présentation

Définition : Un acide aminé est un composé organique comportant :

- un groupe carboxyle $COOH$
- un groupe amine NH_2

Lorsque le groupe amine est lié au premier carbone voisin du carbone du groupe carbonyle, on parle d'**acide α -aminé**. Sa formule générale s'écrit :

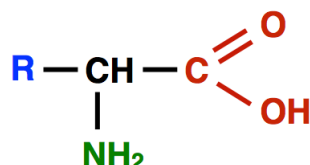


FIGURE 2 – Formule générale d'un acide α -aminé

Le groupe R peut être un atome d'hydrogène (dans le cas de la glycine), un groupe alkyle, mais peut aussi comporter d'autres groupes caractéristiques.

Nomenclature : Le nom d'usage de la molécule remplace en général le nom systématique, par exemple l'acide aminoéthanoïque est appelé glycine, l'acide 2-aminopropanoïque est appelé alanine.

Dans les organismes vivants, il existe environ 150 acides aminés différents mais seuls 20 d'entre eux participent à la synthèse des protéines. Ils sont apportés par l'alimentation et résultent de la dégradation des protéines ou peuvent être synthétisés par l'organisme. Huit acides aminés ne peuvent pas être synthétisés par l'organisme et sont nécessairement apportés par l'alimentation. Ce sont les **acides aminés essentiels**.

1.1.2 Propriétés et représentation de Fischer

Propriété remarquable [6, p.121] : Tous les acides aminés possèdent au moins un carbone asymétrique (sauf la glycine), ce sont des molécules **chirales**. **Montrer l'exemple de l'alanine figure 3.**

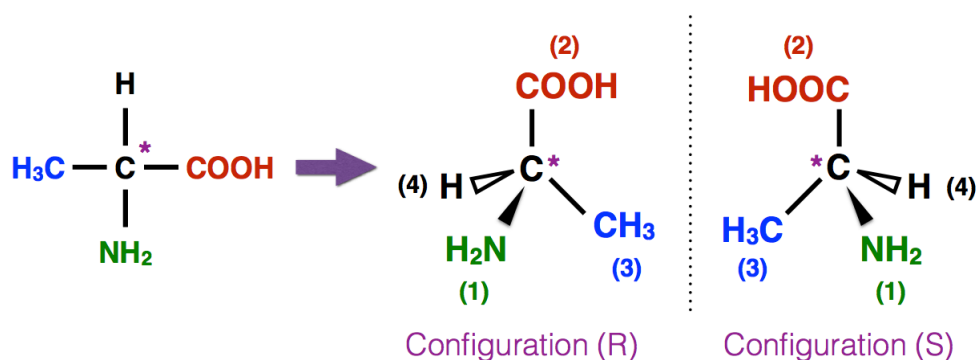


FIGURE 3 – L'alanine possède un carbone asymétrique, elle a donc deux stéréoisomères qui sont images l'un de l'autre par un plan, ce sont des énantiomères, de configuration (R) ou (S).

Représentation de Fischer [2, p.172] Le chimiste allemand E. Fischer a proposé une représentation simple des molécules par projection sur un plan déterminé. La représentation consiste (en ce qui concerne les acides aminés) :

- à disposer la chaîne principale de la molécule verticalement avec le groupe le plus oxydé en haut (ici $COOH$ et donc R est placé en bas)

- à projeter les quatre liaisons sur le plan de la feuille
- à remplacer l'atome de carbone asymétrique par l'intersection de deux traits

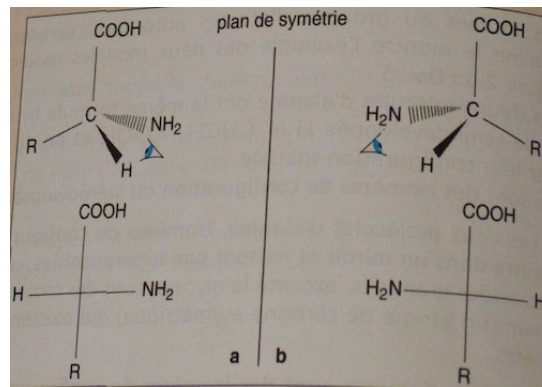


FIGURE 4 – Passage de la représentation de Cram à la représentation de Fischer pour l'alanine. A gauche, la D-alanine, à droite, la L-alanine. Source : [2, p.172]

Cette représentation permet de distinguer les deux énantiomères d'un acide alpha-aminé. Si le groupe amine est projeté :

- à droite, l'énantiomère est de "configuration D" (comme droite ;-)
- à gauche, l'énantiomère est de "configuration L" (comme left ;-)

La lettre *L*– ou *D*– précède ainsi le nom usuel de l'acide alpha-aminé. Notons bien que tous les acides alpha-aminés naturels synthétisés par l'homme sont de configuration L.

Retour sur l'expérience et transition : Révéler la chromatographie et l'interpréter.

Nous avons décrit les acides aminés, leur structure et leurs propriétés. Nous venons de montrer que l'albumine qui est une protéine du blanc d'oeuf contient des acides aminés. Nous avons donc mis en évidence à ce stade que les protéines sont constituées d'acides aminés.

1.2 La liaison peptidique [6, p.133], [2, p.192]

Par quelle réaction entre les acides aminés le corps humain synthétise-t-il ses protéines ? Par une réaction dite de **condensation**. Voyons tout d'abord un exemple, la condensation de la glycine et de l'alanine, figure 5.

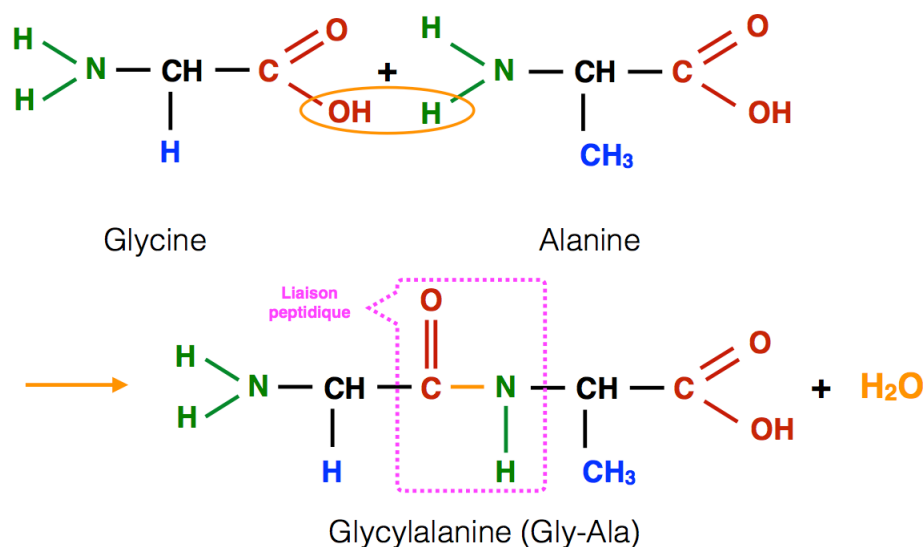


FIGURE 5 – Réaction de condensation entre le groupement carboxyle de la glycine et le groupement amine de l'alanine.

Définition : Une condensation est une réaction au cours de laquelle deux molécules se lient pour en former une autre, avec élimination d'une petite molécule (eau, chlorure, hydrogène...).

La réaction de condensation entre deux molécules d'acides alpha-aminés conduit à l'obtention d'un **dipeptide** par formation d'une **liaison peptidique** avec élimination d'une molécule d'eau. La liaison peptidique s'effectue entre le groupe carboxyle COOH du premier acide aminé et le groupe amine NH₂ du second.

L'équation de la réaction de synthèse d'un dipeptide s'écrit ² : cf. figure 6

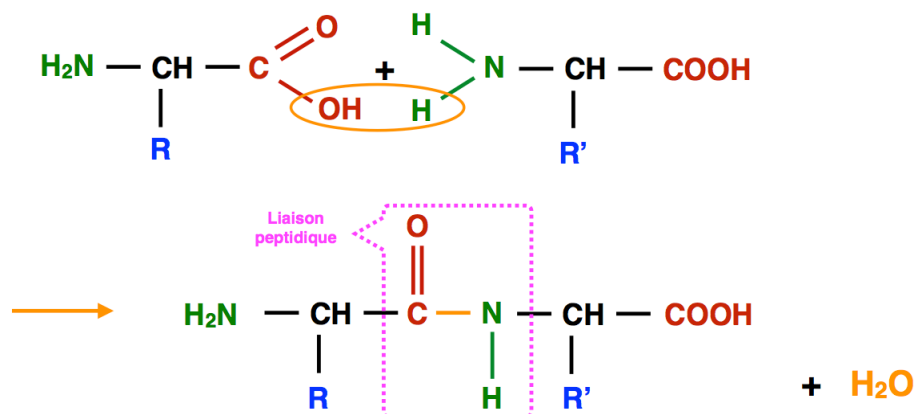


FIGURE 6 – Equation de la synthèse d'un dipeptide obtenu par condensation de deux acides α-aminés.

Propriétés de la liaison peptidique : influence sur la structure de la molécule.

1. La liaison peptidique est un cas particulier du groupe amide CONHR'. Elle est plane et rigide, les quatre atomes C, H, N et O sont dans le même plan.
2. La synthèse d'un dipeptide préserve la stéréochimie de chacun des acides aminés de départ. Reprenons l'exemple proposé au début de cette partie pour nous en convaincre, l'arrangement des groupements autour des carbones asymétriques a été préservé, ceux-ci gardent donc bien la même configuration.

L'hydrolyse d'un dipeptide est la réaction inverse de la condensation. Elle conduit à la formation de deux acides alpha-aminés. L'équation de la réaction d'hydrolyse d'un dipeptide est la même que celle de sa synthèse, mais lue de droite à gauche (cf. figure 6).

1.3 La formation des protéines [6, p.186]

Le dipeptide que nous venons de former comporte encore à ses extrémités les deux groupes COOH et NH₂, susceptibles de réagir à leur tour avec un autre acide aminé. Un dipeptide peut donc réagir avec un acide α-aminé par réaction de condensation et former une deuxième liaison peptidique, on a construit un tripeptide. On peut renouveler cette opération un grand nombre de fois, on parle alors de **polycondensation** et on aboutit à un **polypeptide**. La formation des protéines est donc une **polymérisation naturelle**, les protéines sont des polyamides naturels. Nous reviendrons sur la notion de polymères dans le prochain chapitre.

Définition : Une protéine est une macromolécule biologique contenant des liaisons peptidiques. Pour des enchaînements de moins de 50 acides aminés ($M < 10000 \text{ g.mol}^{-1}$), on parle de polypeptides, au-delà ($M > 10000 \text{ g.mol}^{-1}$), on parle de protéines.

2. Pour des détails sur le mécanisme de cette réaction, se reporter à l'article "Quelques méthodes de la synthèse peptidique" du BUP numéro 737. Il faut en principe protéger les fonctions NH₂ et COOH qui ne doivent pas réagir pour faire une synthèse sélective, puis activer le groupe COOH, et c'est là que ça se complique !

Dans l'organisme : Le corps ne possède pas tous les acides aminés nécessaires à la formation des protéines. Ces acides aminés essentiels sont donc apportés à l'organisme par les protéines contenues dans notre alimentation. Ces protéines sont alors **hydrolysées** c'est-à-dire découpées en acides aminés. Ces acides aminés sont ensuite réarrangés comme expliqué précédemment, par **synthèse peptidique**.

Transition : Le corps a synthétisé des protéines dont certaines ont fonction d'enzymes et permettent de catalyser les réactions qui se produisent à l'intérieur du corps. Nous allons nous intéresser à la glycolyse qui permet à notre organisme d'assimiler les glucides contenues dans les pommes de terre.

2 Les glucides

2.1 Hydrolyse des glucides [3, p.165]

2.1.1 Les glucides, source d'énergie pour l'organisme

Les cellules du corps humain ont besoin d'énergie pour remplir leurs fonctions. Cette énergie est apportée par la dégradation des molécules organiques comme les protéines, les glucides ou les lipides. En ce qui concerne les glucides qui nous intéressent ici, seul le glucose peut traverser les cellules. Les sucres complexes (saccharose, amidon, glycogène) sont donc transformés en glucose qui assure les besoins en énergie de la cellule.

Nous allons illustrer par une expérience l'hydrolyse de l'amidon contenu dans les pommes de terre catalysée par une enzyme, l'amylase.

2.1.2 Hydrolyse enzymatique de l'amidon

MODE OP' : cf. [5, p.175] ATTENTION CHANGEMENTS PAR RAPPORT AU MODE OP'

1. Faire une solution d'amidon avec 100mg d'amidon en poudre dans 100 mL d'eau distillée.
2. En mettre 5mL dans deux tubes à essai
3. Ajouter 1 ou 2 mL de Maxilase dans un des deux tubes
4. Mettre les deux tubes dans le bain thermostaté pendant 20'
5. Faire le test à la liqueur de Fehling sur les deux tubes (1mL de solution A et 1mL de solution B)

Interprétation : Le Maxilase contient l'amylase, enzyme qui catalyse l'hydrolyse de l'amidon dans notre organisme. La réaction a lieu à $37^{°C}$, température de notre corps. Le tube contenant l'enzyme réagit plus vite et donne un magnifique précipité rouge brique lorsqu'on le chauffe en présence de liqueur de Fehling. Le tube sans enzyme ne réagit pas à ce test, le glucose ne s'est donc pas encore formé. L'enzyme a donc permis de catalyser la réaction de transformation de l'amidon en glucose.

2.2 Les familles de sucres [3, p.162], [1, p.525]

Nous venons de parler d'amidon et de glucose. Ce sont deux familles de sucres qui appartiennent au grand groupe des glucides. Le glucose appartient à la famille des "oses", quant à l'amidon il appartient à une deuxième famille : les osides.

Définition : Les glucides sont une famille de molécules organiques comprenant toujours un groupe hydroxyle OH et un groupe carbonyle C=O. Ils se répartissent en deux grandes sous-familles : les oses et les osides.

Propriété : Les glucides sont très solubles dans l'eau. Ils peuvent en effet former des **liaisons hydrogènes** grâce aux groupes hydroxydes qu'ils contiennent. La liaison $O - H$ est polarisée, l'atome d'hydrogène présente une charge partielle positive et est attiré par les atomes d'oxygène des molécules d'eau.

2.2.1 Les oses ou monosaccharides

Ce sont des **sucres simples**, non hydrolysables, directement utilisés par l'organisme. Ils sont appelés "cétoses" s'ils portent une fonction cétone (ex : le fructose) et "aldoses" s'ils portent une fonction aldéhyde (ex : le glucose).

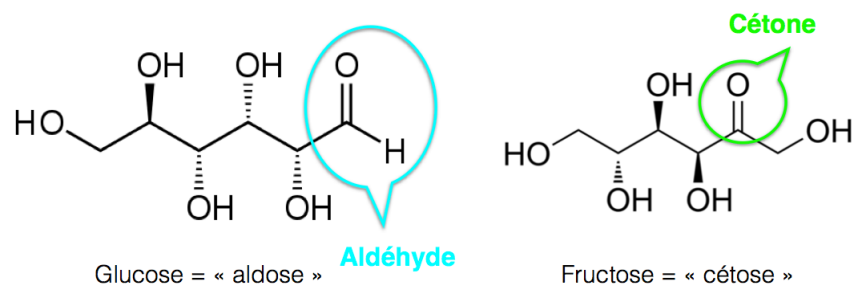


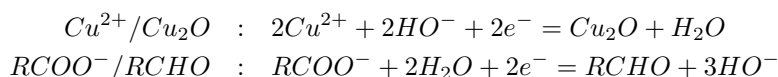
FIGURE 7 – Formules topologiques du glucose et du fructose, isomères de la molécule $C_6H_{12}O_6$

Propriété : On dit que le glucose est un sucre réducteur. En effet, puisque c'est un aldéhyde, il forme, en présence de liqueur de Fehling, à chaud, un précipité rouge brique. Nous exploiterons cette propriété dans la prochaine manipulation.

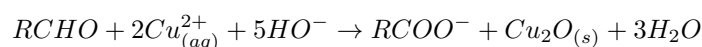
Pour mémoire, même si cela dépasse le cadre de la leçon, la liqueur de Fehling s'obtient par mélange de deux solutions aqueuses :

- une solution saturée de sulfate de cuivre ($CuSO_4$) dans l'eau
- une solution de tartrate de sodium et de potassium dans la soude

Lors de la réaction, l'ion cuivre oxyde l'aldéhyde pour donner un ion carboxylate et un précipité rouge brique d'oxyde de cuivre Cu_2O . Les demi-équations associées aux couples mis en présence s'écrivent, en milieu basique :



D'où l'équation d'oxydoréduction correspondante :



Stereoisomérie : Le glucose présente 4 carbones asymétriques, il aura donc $2^4 = 16$ stéréoisomères.

Non présenté en leçon :

Intéressons-nous à la configuration du carbone C_5 (figure 8). De la même façon que pour les acides α -aminés, on utilise la représentation de Fischer et les préfixes L et D pour indiquer la position du groupement hydroxyle sur l'avant-dernier carbone donc C_5 :

- S'il est à droite, on aura la configuration D (comme droite;-)
- S'il est à gauche, ce sera la configuration L (comme left;-)

Les oses naturels (glucose, fructose, etc.) possèdent généralement la configuration D (c'est-à-dire une configuration (R) du carbone asymétrique le plus éloigné de la fonction carbonyle). On parle de la série D des sucres; la série L étant la série non naturelle. Notons bien que cette dénomination n'indique rien sur le signe du pouvoir rotatoire.

2.2.2 Les osides ou polysaccharides

Ce sont des **sucres complexes** formant des polymères. Ils sont hydrolysables par l'organisme en oses. Le saccharose (extrait du jus de canne à sucre ou de betterave, c'est le sucre ordinaire, résultant de l'association du D-glucose et du D-fructose), le lactose (présent dans le lait et constitué d'une molécule de glucose et d'une molécule de galactose) et l'amidon sont des exemples de sucres complexes.

Lorsque les osides contiennent des hétéroatomes comme le soufre et l'azote, ils sont appelés **hétérosides**. L'ADN (acide désoxyribonucléique) et l'ARN (acide ribonucléique) présents dans les cellules vivantes sont formés de la réunion d'un très grand nombre d'hétérosides.

Transition : La combustion d'un gramme de lipides fournit en moyenne $38kJ$ alors que celle d'un gramme de glucides n'en fournit que 17. Les lipides contenues dans l'huile d'olive constituent donc elles aussi une source d'énergie importante pour l'organisme. Intéressons-nous donc à cette dernière famille de molécules.

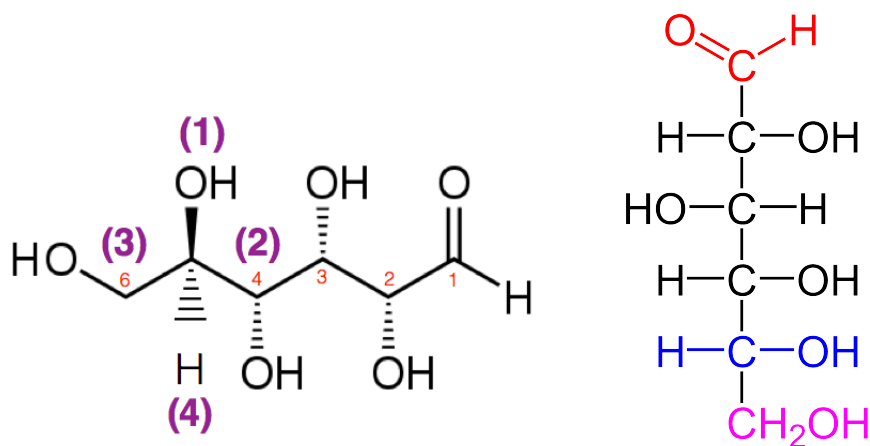


FIGURE 8 – A gauche : Configuration (R) du carbone asymétrique C_5^* . On rappelle que la numérotation est faite à partir du carbone portant la fonction aldéhyde dans ce cas. Les voisins du carbone C_5^* sont OH, C_4^* , C_6 et H. On classe ces groupements par ordre de priorité d'après les règles de Cahn, Ingold et Prelog. Le groupement prioritaire est ici OH. Ensuite, il faut regarder les voisins des deux atomes de carbone. Pour C_4^* , on note OH, C_3^* et H. Pour C_6 , on n'a que OH et deux fois H. L'ordre de priorité des groupements est donc OH > C_4^* > C_6 > H. Le carbone C_5^* est donc de configuration (R). A droite : Représentation de Fischer du D-glucose : le groupement OH porté par l'avant-dernier carbone est à droite de la chaîne.

3 Les lipides

3.1 Hydrolyse des lipides [1, p.584]

Les calories en excès apportées par l'alimentation sont utilisées à la synthèse de graisses qui constituent des réserves sur lesquelles l'organisme peut vivre plusieurs mois (hibernation chez les animaux).

3.1.1 Montage d'une saponification

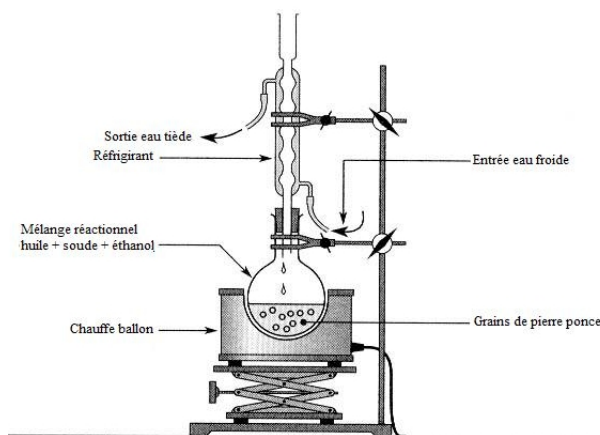


FIGURE 9 – Montage à reflux pour réaliser la saponification de l'huile d'olive

MODE OP' [4, p.99]

1. Introduire environ 10mL d'huile d'olive (à peser précisément si on veut faire un calcul de rendement à la fin) dans un ballon de 100mL.
2. Ajouter avec précaution environ 20mL d'éthanol et une solution aqueuse d'hydroxyde de sodium constituée approximativement de 10g d'hydroxyde de sodium dans 30mL d'eau. L'éthanol permet de rendre partiellement miscibles l'huile et la solution basique. La réaction est ainsi accélérée puisque les réactifs sont alors dans la même phase.

3. Surmonter le ballon d'un réfrigérant à eau. Le milieu réactionnel est chauffé pour accélérer la réaction, le montage à reflux permet de garder tous les réactifs et les produits dans le milieu réactionnel.
4. Le milieu est agité et chauffé à reflux. Le mélange s'éclaircit jusqu'à l'obtention d'une unique phase. Maintenir le chauffage (bain d'huile à 100°C pendant 45 minutes).

3.1.2 L'hydrolyse des lipides dans l'organisme

Revenons à l'huile d'olive. Elle est composée d'oléine qui est un triester. Nous détaillerons cela dans quelques instants. Qu'arrive-t-il à l'oléine une fois dans l'organisme? C'est la bile, un liquide biologique jaune-verdatre, BASIQUE (pH compris entre 7,6 et 8,6) qui favorise la digestion des graisses. [ref? wikipedia?] en coupant les grosses molécules de lipides. La lipase (protéine enzymatique sécrétée par le pancréas) agit sur le triester pour l'hydrolyser.

L'ester est mis en présence d'une base. L'hydrolyse effectuée lors de la digestion sera donc appelée **saponification**. C'est ce qu'on met à profit dans ce montage : l'huile d'olive est mise en présence d'une base : on a choisi la soude, et au bout d'un long temps de chauffage on récupère du glycérol et des sels d'acides oléiques appelés oléates.

3.2 Les triglycérides [2, p.220]

Maintenant que l'expérience est lancée, prenons le temps de présenter plus précisément l'huile d'olive : c'est un triester insaturé dérivé du glycérol et de l'acide oléique. On rappelle que l'ester est obtenu lors de la réaction d'estérification qui met en présence un alcool et un acide carboxylique et qui produit en plus de l'ester de l'eau, suivant la réaction présentée figure 10 :

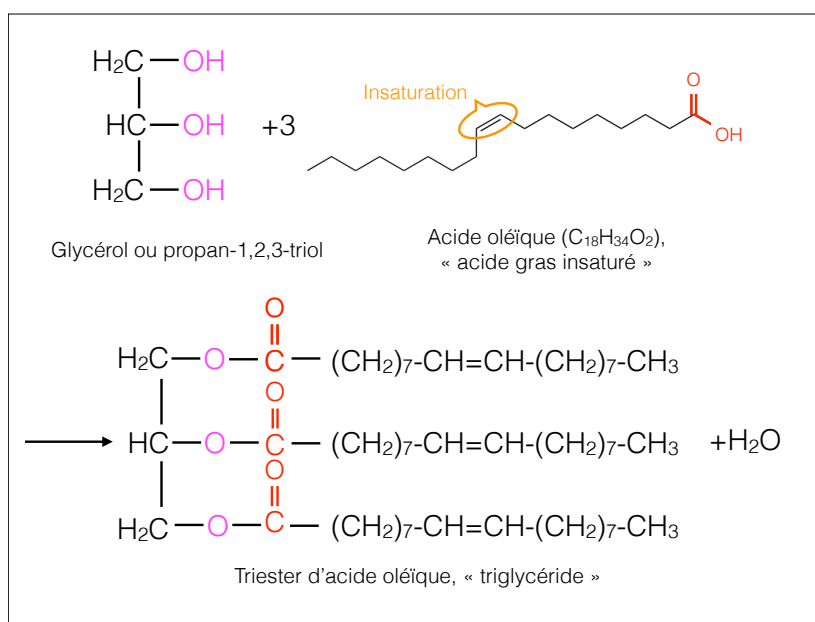


FIGURE 10 – Estérification de l'acide oléique par le glycérol. On obtient un triglycéride et de l'eau.

3.2.1 Le glycérol

La molécule de glycérol comporte trois groupements OH c'est un triol (trois fonctions alcool) de nom systématique propan-1,2,3-triol.

3.2.2 Acides gras

L'acide oléique présente une longue chaîne carbonée non ramifiée avec un nombre pair d'atomes de carbone et un groupement carboxyle, c'est ce qu'on appelle un **acide gras**. La chaîne carbonée contient ici une double liaison ou "insaturation", on parle donc d'**acide gras insaturé**. S'il n'y avait que des liaisons simples, on dirait qu'il est saturé.

Acides gras saturés et insaturés [1, p.583] Quelle différence de propriété y a-t-il entre un acide gras saturé et insaturé? Les esters (glycérides) qui sont issus d'acides gras insaturés sont liquides à température ordinaire (huile, c'est notre cas avec l'huile d'olive), alors que ceux qui sont saturés sont solides à température ambiante (beurre, margarine).

3.2.3 Estérification des acides gras [2, p.217]

Le résultat de la réaction entre le glycérol et l'acide oléique est une molécule comportant trois groupes ester de la forme $R - O - CO - R'$. C'est un triester couramment appelé **triglycéride**. La réaction est une **estérification**.

3.3 Saponification d'un triglycéride [4, p.99]

Revenons à l'expérience que nous avons lancée. Il s'agit, comme nous l'avons dit, de la saponification ou hydrolyse basique de l'huile d'olive. C'est une réaction lente et totale d'équation :

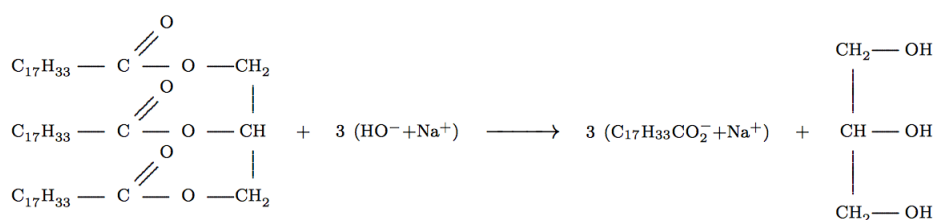


FIGURE 11 – Saponification de l'huile d'olive : l'hydrolyse basique du triglycéride conduit à un sel constitué de la base conjuguée de l'acide oléique et des ions Na^+ et à du glycérol.

3.3.1 Résultat de la saponification

Après 45 minutes de chauffage on obtient une seule phase dans le ballon. L'équation de la réaction nous indique que l'huile, insoluble dans l'eau a formé du glycérol hydrosoluble (mentionner les liaisons hydrogènes vues en cours précédemment) et l'oléate de sodium, fortement soluble à chaud. (commentaire sur le fait qu'il y ait une seule phase malgré le fait qu'il puisse rester de l'huile : cf JFLM2p.99)

3.3.2 Obtention du savon

On cherche à isoler l'oléate de sodium, pour cela nous allons procéder à une phase de **relargage** puis de **filtration**.

MODE OP' :

1. verser le mélange encore chaud dans 150 mL d'une solution saturée de NaCl. C'est ce qu'on appelle dans l'industrie le relargage, on ajoute du NaCl dans l'eau pour diminuer la solubilité de l'oléate de sodium dans l'eau et le faire précipiter.
2. Agiter fortement pour limiter l'emprisonnement d'excès d' HO^- dans l'oléate de sodium.
3. Refroidir à 0°C pour diminuer encore la solubilité.
4. Filtrer sur Buchner avec 3 portions d'eau glacée. Le lavage à l'eau permet de diminuer le pH mais il reste très élevé dans le cas de cette expérience.

Mais alors dans le corps humain, on fabrique du savon ? :) eh oui!³ Mais rassurons-nous, il est vite retransformé en acides gras stockés dans les tissus adipeux en prévision, ou utilisé aussi pour les tissus.

cf [TS nouveau pgramme] pr l'utilisation des acides gras ds le corps : membrane lipidique : liposome propriétés hydrophile-hydrophobe.

Conclusion : Nous avons donc, par cette expérience, mis en évidence le passage des triglycérides aux acides gras, les acides gras étant des molécules importantes dans l'organisme.

3. Pour se convaincre cf. "Les Associations Alimentaires Compatibles" Tome 1 Par Désiré Mérien

Conclusion

L'étude de trois grandes familles de molécules du vivant : les protéines, les glucides et les lipides nous a permis de passer en revue les *groupes fonctionnels* que nous connaissions en chimie organique.

Pour produire de l'énergie, l'organisme hydrolyse les lipides et les glucides à l'aide d'enzymes qui sont des protéines. Celles-ci sont constitués d'acides aminés dont certains sont apportés au corps par hydrolyse des protéines elles-mêmes contenues dans notre alimentation. Nous avons étudié ces éléments simplifiés du métabolisme en réinvestissant des réactions que nous avons apprises auparavant.

Nous reviendrons dans un prochain chapitre sur les polymères évoqués à propos :

- des protéines qui sont des polyamides naturels
- des sucres complexes qui sont des polymères de sucres simples

Nous verrons ainsi que l'homme a imité le fonctionnement de la nature (polycondensations) pour synthétiser de nouveaux matériaux.