

# LC14 — Molécule d'intérêt biologique

18 novembre 2021

Clément Gidel & Pascal Wang

**Niveau :**

**Commentaires du jury**

**Bibliographie**

➤ *Manips chimie Capes*, **Portreu de Buchère**

→ cours

➤ *ESPACE*, **Bordas**

→ conformation protéines

**Prérequis**

- Formules brutes, semi-développée, développée et topologique
- Isomérisation de configuration
- Isomérisation Z/E (1ère S)
- Liaisons chimiques, fonctions chimiques

**Expériences**

- ☞ Saponification rapide
- ☞ Détermination du pKa de la glycérine
- ☞ Polarimétrie avec le glucose (si le temps)

## Table des matières

<b>1 Les acides gras et le savon</b>	<b>3</b>
<b>2 Les glucides</b>	<b>4</b>
2.1 Définitions et propriétés . . . . .	4
2.2 L'exemple du glucose . . . . .	5
<b>3 Les protides</b>	<b>5</b>
3.1 Acide alpha aminé et protéine . . . . .	5
3.2 Etude d'un acide alpha-aminé simple : la glycérine (ou glycérol) . . . . .	5

## Plan : Clément

Plan d'Antoine Olliver est bien, avec le plan d'Antoine Chauchat c'est parfait. Pour la partie du savon, on peut se référer à Pascal. On peut faire une saponification avec un montage à reflux si on se sent bien sinon on fait dans le tube à essai.

Pour la partie glucide, la manip est selon moi optionnelle car la grosse manip est à la fin. Cependant l'application de l'équilibre de conformation est à garder, même si on a pas de manip ! A la limite, une petite animation c'est pas mal !

Partie sur les protéines : on prend l'aspartame mais on dit qu'on va faire une étude approfondie sur la glycérine : le plus basique des alpha aminé. On va déterminer son pKa pour montrer que c'est bien un alpha aminé et on peut aussi déterminer la concentration (mais ici inutile car c'est nous qui avons préparé la solution...). La précision de la manip dans la détermination des volumes équivalents sert bien à trouver le pKa à la demi de la deuxième équivalence.  
**Attention : il reste à faire un diapo sur cette manip qui est quand même pas triviale dans l'exploitation**

C'est une leçon un peu de synthèse : on a acide base, conformation chaise (checker si c'est le prgm de ST2S), il faut donc faire des liens entre les cours précédents et celui-ci, montrer que le formalisme permet de décrire les propriétés macroscopiques (pas trop pour le sucre, on rentre pas dans le détail) des molécules.

## Introduction

Les molécules ont un rôle primordial dans le monde vivant, ce sont elles qui permettent le fonctionnement de tous les organismes et notamment la conversion d'énergie pour l'exploiter à l'avantage de l'organisme. On va dans cette leçon illustrer différentes molécules d'intérêt biologiques selon plusieurs aspects.

## 1 Les acides gras et le savon

**Définition : savon** Ce qu'on appelle communément "savon" est un solide ou un liquide résultant de l'action d'une base sur un corps gras.

**Caractère amphiphile** En général, ce sont des molécules amphiphiles, c'est à dire qu'elles possèdent à la fois une partie hydrophile et une partie hydrophobe (souvent appelée lipophile). Souvent, il s'agit d'un ion carboxylate possédant une longue chaîne carbonnée R. Dessiner  $R - (C = O) - O^-$ . La chaîne carbonnée R est lipophile, puisque c'est la partie organique (apolaire, aprotique) de la molécule, tandis que la partie carboxylate est la partie hydrophile : l'oxygène chargé négativement peut facilement être solubilisé dans l'eau (polaire, protique) par liaison H. On dit que l'ion carboxylate possède un pôle hydrophile qui est le groupement carboxylate  $COO^-$ , aussi appelé tête polaire et un pôle lipophile qui est la longue chaîne carbonnée appelée queue. De telles molécules sont dites amphiphiles (qui aiment les deux). *On parle de molécule tensio-active car elle modifie la tension superficielle.* [Montrer les slides.](#)

**Action d'un savon** Grossièrement, ces molécules vont donc s'attacher aux graisses présentes à la surface du corps via leur partie lipophile, puis être entraînées par l'eau lors du rinçage via leur partie hydrophile. Les micro-organismes comme les bactéries sont en général attachés à ces graisses pour vivre et sont donc entraînés également lors du rinçage. Plus précisément en présence de graisse et d'eau, les molécules de savon forment des micelles et liposomes. [Montrer une image de micelles.](#) Or la paroi bactérienne est composée de lipides, le savon va donc former des micelles autour des bactéries. Cela a pour conséquence de les rendre plus faciles à éliminer au rinçage car les têtes ont de l'affinité avec l'eau. *Le savon pique le yeux car il s'attaque aux graisses qui le protège.*

**Bonus : liposomes, phospholipide** [Wiki](#) Un liposome est une petite vésicule sphérique ("couche sphérique"), formée de 2 couches de phospholipides concentriques. Un phospholipide est un lipide contenant un groupe acide phosphorique en tant que mono ou di-ester. [Polydon.](#) Selon le paramètre d'empilement  $\phi = v/al$ , les micelles sont successivement sphériques, cylindriques et lamellaires, puis d'autres phases plus exotiques peuvent apparaître pour  $\phi \geq 1$ .

**Synthèse d'un savon à partir de l'oléine** [Porteu.](#) Pour synthétiser un savon, on peut partir de l'oléine, triglycéride présent dans les huiles comme l'huile d'olive, sur lequel on fait agir de la soude, ce qui donne l'équation-bilan : [Montrer sur diapo.](#) *Les carboxylates de sodium obtenus sont constitués de chaînes grasses non ramifiées et possédant au moins 10 atomes de carbone. C'est la longueur de ces chaînes carbonnées qui confère aux huiles leurs propriétés grasses et aux carboxylates obtenus à l'issue de la saponification, leurs propriétés détergentes.*

**Saponification** Plus généralement, une telle réaction est appelée saponification. Dans le cadre général, il s'agit de l'hydrolyse basique d'un ester en un ion carboxylate et un alcool *avec un mécanisme d'addition-élimination*. On peut utiliser de la soude (ou du carbonate de potassium  $K_2CO_3$ , aussi appelé potasse) et un corps gras comme de l'huile de tournesol (type trioléine) comme réactifs. *Dans l'antiquité, on utilisait des graisses animales.* Cela produit un oléate (le savon) et du glycérol. [Aorès avoir montré l'équation-bilan compliquée pour l'oléine, on écrit la forme abstraite compacte au tableau, avec le nom des groupes caractéristiques qu'on entoure.](#) *Contrairement à l'hydrolyse acide des esters, la réaction est totale. La dernière étape constituée par la réaction acido-basique de l'acide carboxylique (acide faible) sur l'alcoolate (base forte) est totale et permet de déplacer l'ensemble des étapes inversables précédentes vers la droite*

### Saponification rapide de l'oléine

[Porteu](#) de Buchère CAPES p 308

**Vidéo** [https://www.youtube.com/watch?v=KQv\\_5S84EdM](https://www.youtube.com/watch?v=KQv_5S84EdM) Synthèse, chauffage à reflux, relargage, filtrage et propriété moussante. [On peut tout commenter en live en mettant la vidéo : intérêt du chauffage à reflux, rôle de l'éthanol, nécessité de neutraliser la base.](#)

**Présentation de la synthèse** On mélange dans un tube à essai 3ml d'huile, 2ml de soude concentrée et 1ml

d'éthanol à 95%. On mélange rapidement et on filtre. *Habituellement, la fabrication d'un savon est réalisée par chauffage au reflux pendant un temps assez long. Le mélange ici des réactifs en solution très concentrée (très peu d'éthanol) et l'agitation vigoureuse permet néanmoins l'obtention rapide du savon. Le solvant choisit est un mélange eau/éthanol car l'huile et la soude sont présents dans des phases différentes. La soude est introduit en large excès. C'est pour ceci qu'il faut bien laver le mélange obtenu au NaCl pour se débarrasser de la soude résiduelle.*

**Optionnel : lavage par relargage** Lorsqu'on fabrique un savon par chauffage au reflux dans une quantité assez importante d'éthanol, le savon formé est solubilisé dans le mélange réactionnel. On le fait alors précipiter en le versant dans une solution aqueuse de chlorure de sodium. C'est l'étape dite de relargage, la présence d'ions sodium dans la solution aqueuse diminuant la solubilité du savon et facilitant sa précipitation. Cette étape n'est ici pas rigoureusement indispensable puisque le savon solide est déjà formé. Cela permet néanmoins de le laver sans trop le faire passer en solution.

**Propriétés des savons** On place un petit morceau de savon dans un bécher contenant environ 25 mL d'eau distillée. En agitant vigoureusement sur agitateur magnétique, on peut observer la formation de mousse. *Optionnel : Ajouter alors une petite spatule d'éthanoate de calcium et observer la disparition de la mousse et la formation d'un trouble blanc.*

**Complément : formation de mousse** Lorsqu'on dissout le savon dans l'eau, les molécules se placent à l'interface air-eau, tête polaire vers l'eau et partie hydrophobe vers l'air avec lequel elle a plus d'affinité. Lorsqu'on agite la solution, l'air pénètre dans la solution et les molécules tensioactives vont entourer les petites bulles d'air selon le principe précédent de telle sorte à minimiser le contact direct peu favorable entre l'air et l'eau. La bulle d'air est ainsi stabilisée et la solution mousse.

**Complément : mayonnaise et vinaigrette** Le principe est le même pour une mayonnaise ou une vinaigrette en ajoutant de la moutarde. Dans l'industrie, pour la fabrication de ces deux produits, on utilise de la lecithine, qui est aussi une molécule amphiphile. Cela permet d'avoir une sauce onctueuse en une seule phase (pas comme vous quand vous mélangez de l'huile et du vinaigre et que ça ressemble à rien).

**Complément : élimination d'une tache de gras** L'aptitude d'un savon à éliminer une tache de gras, par exemple déposée sur un tissu, est toujours basée sur l'interaction particulière des molécules amphiphiles avec l'eau et l'huile. La tache de gras (hydrophobe) est en effet insoluble dans l'eau. En présence de savon, cette dernière s'entoure des chaînes grasses du savon pour former une micelle; les têtes polaires sont tournées vers l'extérieur de la micelle et forment des interactions favorables avec l'eau, ce qui permet de décoller la tache de gras du tissu, de la solubiliser et de l'éliminer par rinçage.

**Complément : action des ions calcium** ⚠ Porteu. En présence d'ions calcium, le savon précipite selon la réaction suivante :  $2R - COO^- + Ca^{2+} \rightarrow Ca(R - COO)_2(s)$ . Les molécules tensioactives ne peuvent plus jouer leur rôle : la solution cesse de mousser et un trouble blanc apparaît. Ce phénomène est d'ailleurs l'un des inconvénients majeurs des eaux dures (riches en ions calcium et magnésium).

**Message :** On a vu la structure des acides gras, et leur lien avec utilité pratique via l'exemple du savon.

↓ Nous avons exploré les acides gras. Une autre classe de molécules que l'on trouve dans les aliments sont les glucides

## 2 Les glucides

### 2.1 Définitions et propriétés

**Définition :** l'IUPAC définit les glucoses comme une classe de composés organiques contenant un groupe carbonyle et au moins deux groupes hydroxyles. On peut montrer deux exemples courants de glucides, le glucose et le fructose.

Le glucose et le fructose sont des isomères de fonction (aldéhyde pour le glucose et cétone pour le fructose). Comme on le voit sur ces représentations les glucides sont des molécules polaires pouvant également former de nombreuses liaisons hydrogènes, ils se dissolvent donc bien dans l'eau.

On les a également représenté sous forme linéaire alors que la forme prépondérante de ces glucides est la forme cyclique.

Ici on a représenté des glucides simples également appelés oses : ils possèdent une seule fonction carbonyle (en configuration linéaire) qui peut être transformée en fonction acétal ou hémiacétal dans la forme cyclique.

Il existe également des sucres complexes qui sont des polymères d'oses. Un exemple simple est le saccharose formé à partir du fructose et du glucose :

Il existe des sucres complexes bien plus grands, par exemple le glycogène qui permet le stockage de l'énergie chimique dans le corps. Le glycogène est un polymère du glucose. Le glucose absorbé est stocké sous forme de glycogène après la réaction de glycogénogenèse. Lors d'un effort le glycogène peut se retransformer rapidement en glucose dans le foie grâce à la réaction de glycogénolyse (hydrolyse du glycogène).

Le glucose ainsi reformé peut être oxydé selon la réaction de glycolyse pour produire l'énergie nécessaire au fonctionnement du corps humain.

## 2.2 L'exemple du glucose

Comme on l'a vu le glucose possède une forme linéaire et une forme cyclique, cette dernière étant prépondérante. Le glucose est également une molécule chirale, il y a un équilibre entre deux énantiomères du glucose, le L-glucose et le D-glucose. Seule la forme D-glucose est présente en quantité non négligeable. à cette forme correspondent deux diastéréoisomères représentés sur ??

Ces deux formes présentes des pouvoirs rotatoires spécifiques différents ainsi à l'aide de la loi de Biot on peut remonter à l'équilibre existant entre ces deux formes.

On a  $[\theta_\alpha] = 112.2 \text{ } \hat{\text{A}}^\circ \text{cm}^3/\text{g}/\text{dm}$  et  $[\theta_\beta] = 18.7 \text{ } \hat{\text{A}}^\circ \text{cm}^3/\text{g}/\text{dm}$  Si on prépare une solution de glucose de concentration  $C_0$  connue, en supposant qu'il n'est présent que dans ces deux formes on a également :

$$C_0 = C(\alpha_{\text{gluc}}) + C(\beta_{\text{gluc}}) \quad (1)$$

En faisant une mesure au polarimètre de Laurent on a donc accès aux concentrations respectives des deux formes du glucose. On s'attend à trouver  $\sim 36\%$  de forme  $\alpha$  et  $\sim 64\%$  de forme  $\beta$ .

**Message : On a vu la particularité des glucides, source d'énergie importante pour notre corps (même si 2 fois moins énergétique que les lipides) : Le glucose ainsi reformé peut être oxydé selon la réaction de glycolyse pour produire l'énergie nécessaire au fonctionnement du corps humain. On a aussi vu la structure du glucose et montré que c'était un équilibre entre deux formes cycliques.**

↓ *L'excès de sucre peut avoir des effets néfastes comme le diabète ou l'obésité. Des molécules donnant le goût sucrants sans être des sucres ont été découvertes. L'une d'elles est l'aspartame.*

## 3 Les protides

### 3.1 Acide alpha aminé et protéine

**Définition** On appelle acide alpha aminé un acide carboxylique portant une fonction amine en alpha de la fonction carboxyle.

Dessiner un exemple d'acide alpha aminé.

**Définition** Un polypeptide est une chaîne d'acide aminés liés par une liaison peptidique.

Donner l'équation de la formation de la liaison peptidique.

**Définition** Une protéine est un polypeptide qui s'est replié dans l'espace. Sa forme lui confère sa fonction biologique.

L'aspartame est un dipeptide.

### 3.2 Etude d'un acide alpha-aminé simple : la glycérine (ou glycérol)

#### Détermination du pKa de la glycérine

✎ brénon, oaudat

Tout est bien détaillé dans le livre, on titre l'acide fort en premier, l'acide faible en second avec suivi pH + conductimétrie, ça marche très bien. On remonte à la concentration de l'acide aminé, pas intéressant ce qui nous

intéresse c'est surtout le pKa de l'acide alpha aminé.

On a ainsi fait le lien entre le chapitre acide/base et ce cours où on a mis en évidence le caractère base faible d'un acide alpha aminé.

## Conclusion

Les concepts chimiques sont d'une grande utilité en biologie pour la compréhension du vivant, le domaine d'étude est ainsi la biochimie. Le monde vivant est constitué de molécules qui ont chacune un rôle bien particulier comme le glucose qui stocke l'énergie sous forme de glycogène.

Une compréhension des molécules issues de la biologie peut ouvrir la voie à de nouvelles synthèses plus respectueuses des piliers de la chimie verte.

## Passage : Etienne (oral Blanc for training)

Prérequis : Conformation des cycles à 6 atomes, Stéréoisomérisation, groupes et fonctions en chimie orga, acidité, liaisons faibles

Niveau : Filière STL (télé?)

- I) Glucides
- II) Lipides
- III) Protides

## Plan

Intro : On se base sur programme biochimie STL, modules transversaux (biomolécules). Def d'une biomolécule : molécule qu'on trouve dans organisme vivant et essentiel à l'organisme. 4 grandes familles (on ne traite pas les acides nucléiques dans cette leçon).

### I) Glucide

Def d'un glucide : Biomolécule de formule brute  $C_n(H_2O)_n$  ou carbohydrate. 1) Def d'un ose : (attention tricky) biomolécule carbonnée linéaire qui porte en chaque atome de carbone un groupe hydroxyde, sauf en un où elle porte un groupe carbonyle. Les glucides sont des oses. On projette différents exemples (glucose, fructose, galactose, ribose).

Premier critère de classification : nombre de carbones (pentose : glucose, hexose : fructose, ..). Cependant, la nature du groupe carbonyle est aussi importante (aldose ou cétose).

Projection de Fischer : on regarde de manière à ce que les atomes de carbones en arrière + carbone le plus oxydé en haut. (**important d'être clair, c'est délicat comme passage. Le modèle moléculaire aide mais il faut bien prendre le temps**). C'est important comme représentation car on a que des carbones asymétriques donc  $2^N$  stéréoisomères mais un seul est celui qui nous intéresse!

Vocabulaire : Dernier groupe hydroxyle du squelette du bas à droite, c'est un groupement D (seule configuration dans notre corps).

2) Glucose. Forme linéaire représente 0.3% du glucose naturel : la majorité est sous forme cyclique (réaction de mutarotation). La cyclisation mène à deux produits :  $\alpha$ -glucose ou  $\beta$ -glucose. On fait l'expérience de la polarimétrie : la proportion  $\alpha/\beta$  est fonction de l'angle de déviation. On mesure  $\alpha$  et on en déduit le rapport qui vaut environ 2. La tendance est prévisible grâce à la règle de Barton (au programme? Dans tous les cas on explique avec les mains qui hydroxyle est plus volumineux que l'hydrogène donc plus facile de mettre l'hydrogène en axial).

Autres sucres (polysaccharides, osides) : associations d'oses via une liaison osidique. Exemple : lactose (explication de l'intolérance : la lactase permet de cliver la liaison), saccharose, maltose.

On peut même passer à N oses avec la cellulose (paroi des cellules végétales), amidon et glycogène (réserves d'énergie importante : quand on a besoin de l'énergie on hydrolyse et hop!).

II) Lipides. Def : biomolécule possédant une longue chaîne hydrophobe (lien interactions faible). Longue chaîne carbone pour sur et peut être amphiphile si on a une tête polaire.

1) Acide gras : Acide carboxylique avec énorme chaîne carbonnée (>10 typiquement). Projection de pleins d'exemples. Acides gras saturés (si que liaisons simples : exemple dans graisse animale) et insaturés (dans huile végétale). Formule

générale  $C_nH_{2n}O_2$  pour acide gras saturé et  $C_nH_{2(n-x)}O_2$  avec  $x$  insaturations. Nomenclature des biologistes : nombre atomes de carbones et insaturations ( 18 : 1 pour acide oléique). **Important** : Grande réserve d'énergie (ODGs à donner). Cependant ils sont pas dispo comme ça mais sous forme de triglycéride.

2) Triglycéride. Molécule de glycérol qui est estérifiée 3 fois. Réaction inverse possible en présence d'eau et d'enzyme pour avoir de l'énergie. A l'échelle du labo, on peut réaliser du savon : **Manip du montage de saponification**. On fait précipiter le savon avec un relargage et filtration sur Büchner. Difficile de déterminer le rendement car il reste bcp de soude... On sort cependant la même chose à l'étuve pour éliminer le solvant. On détermine ainsi le rendement. **A titre perso, détailler le mode d'action du savon peut être pas mal!**

3) Phospholipides : on réalise une molécule très amphiphile : constituant fondamental de la membrane plasmique (bicouche lipidique permet à la cellule d'optimiser son contact avec l'extérieur). Texture de la membrane ? Vient de la saturation du lipide : si insaturé on va avoir des trous donc membrane fluide. (**Explications contraires ?**)

III) Protides. La plus abondamment présente dans l'organisme. Def : association linéaire d'acides aminés. On déf maintenant une peptide, association de  $> 50$  acides aminés. 1) Acide alpha aminé. Maintenant on déf un acide aminé : molécule dans laquelle un carbone est lié simultanément à une fonction amine, une fonction acide carboxylique et à un atome d'hydrogène. Sur l'exemple projeté,  $R$  est le radical / chaîne latéral. Seul 22 acides aminés sont les "briques de base". On peut réutiliser la projection de Fischer. On a ici projeté un exemple d'acide aminé S (**tous les acides aminés du vivant sont de série L**).

Prise en compte du milieu, pH neutre donc on devrait avoir déprotoné l'acide carboxylique et protoné l'amine : on a alors une forme ionique globalement neutre : zwitterion. Sur les 22 AM, 3 propriétés différentes : Encombrement spatial, charges, polarité et côté hydrophobe.

Exemple de la sérine (peu encombré, polaire) et la lysine (encombré, chargé, côté polaire et côté apolaire).

2) Protéines. On parle de liaison peptidique. On peut condenser deux acides aminés ensemble pour en former un plus gros avec une liaison covalente. On a un côté C-terminal et N-terminal qui font que la molécule peut se replier sur elle-même. **Attention : le repliement est assuré par des liaisons faibles de types VDW : le tout forme des protéines**. Exemple concret : diapo.