
LC14 : MOLÉCULES D'INTÉRÊT BIOLOGIQUE.

Niveau

Terminale ST2S

Commentaires du jury

— LC 2020 à ne pas confondre avec "molécules pour la santé"...

Bibliographie

—

pré-requis

- Loi de Biot
- Stéréochimie (carbone asymétrique, énantiométrie, chiralité)
- Excès énantiomérique
- Connaissance des fonctions courantes en chimie organique
- Identifier les grandes étapes d'un mécanisme (addition, élimination, substitution)

Expériences

—

Table des matières

1	Le savon et les acides gras	2
1.1	Synthèse du savon	2
1.2	Propriétés du savon	3
2	Les glucides	4
2.1	Définition, nomenclature et représentation	4
2.2	Cas du glucose	6
2.3	Application des propriétés du glucose	6
3	Les protides	8
3.1	Définitions	8
3.2	L'aspartame	8

Introduction

La leçon d'aujourd'hui va parler de molécules dont on entend régulièrement le nom : les glucides, les protéines, les acides gras. Il suffit de regarder la liste des aliments d'un paquet de gâteau pour s'en convaincre. Mais c'est quoi *concrètement* ? Quels sont leurs rôles, les dangers qu'elles représentent ? Nous allons étudier dans cette leçon les caractéristiques et propriétés de ces molécules, à travers divers exemples.

1 Le savon et les acides gras

Savon : On connaît le savon dans la vie de tous les jours, mais c'est une substance qui a une vraie définition chimique : c'est le produit de la réaction chimique entre une base forte et un corps gras.

1.1 Synthèse du savon

Les principaux corps gras que l'on rencontre dans la nature sont les triglycérides (montrer une image et identifier le groupement ester). On en trouve dans les graisses animales, l'huile végétale et les produits laitiers.

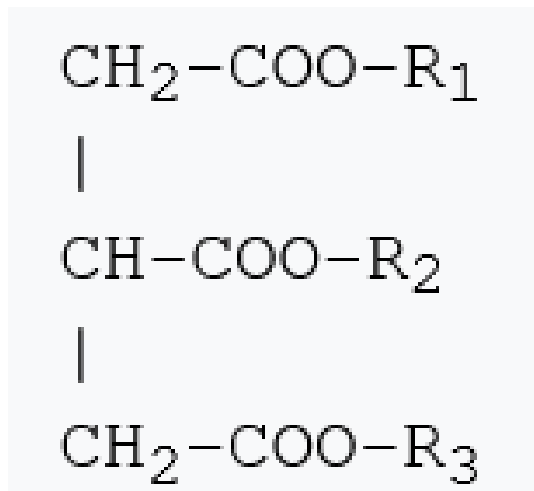


FIGURE 1 – A dessiner en vrai au tableau parce que la c'est moche.

A partir de ces graisses, on synthétise le savon (montrer le bilan). On obtient 3 ions carboxylates avec une longue queue carbonée et une tête polaire, et du glycérol. Ce qu'on appelle savon est les ions carboxylates.

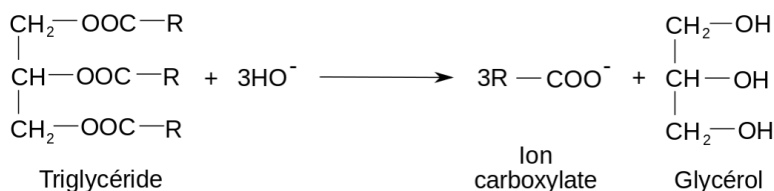


FIGURE 2 – Bilan de la synthèse du savon.

Le savon est synthétisé depuis l'antiquité par les gaulois, qui utilisaient de la graisse de sanglier et de la cendre (qui jouait le rôle de base) pour faire du savon.

On retrouve beaucoup d'acides gras dans la nature. On va citer les cas de l'acide oléique (image) et de l'acide palmitique (autre image).

Attention : confusion de vocabulaire : On parle souvent d'acide gras pour les corps gras. On dit que le corps gras contient des *résidus d'acide gras*, tandis que la réaction de saponification fournit des *acides gras libres*.

L'acide oléique (en tant que corps gras) est un des principaux constituants de l'huile d'olive (d'où son nom est issu : il en constitue 55 à 80 %). Un autre exemple très commun est l'acide palmitique, dont le nom est issu de l'huile de palme.

On remarque une petite différence de structure entre les deux acides gras : l'un présente une double liaison, l'autre non. On parle alors respectivement d'acide gras **insaturé**, et d'acide gras **saturé** : les carbones de l'acide palmitique sont saturés en hydrogène, ce qui n'est pas le cas de l'acide oléique. Il semble que les acides gras saturés soient néfastes pour la santé et la concentration (étude de mai 2020), ce qui n'est pas le cas des acides gras insaturés naturels. Les études montrent une corrélation uniquement, aucun lien direct n'a été formellement établi. Les 2 sont différenciés sur les paquets alimentaires ("acides gras : dont saturés").

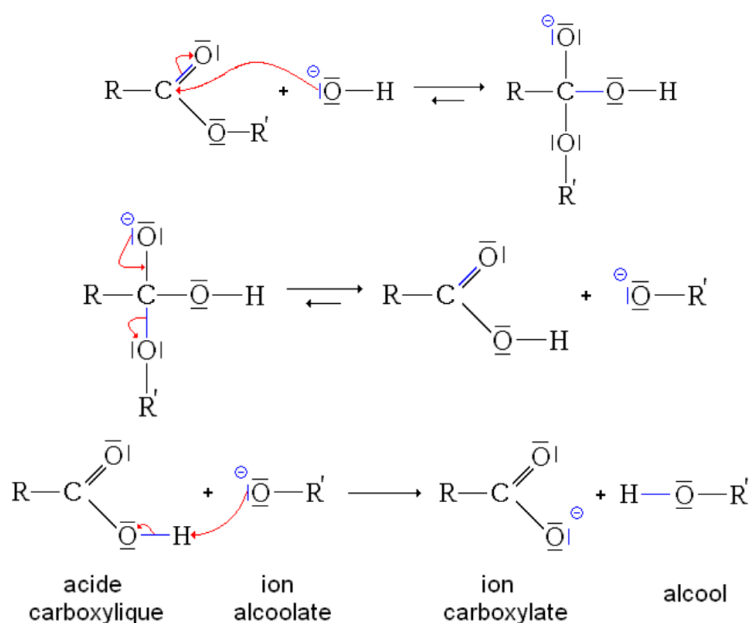


FIGURE 3 – Mécanisme de la saponification.

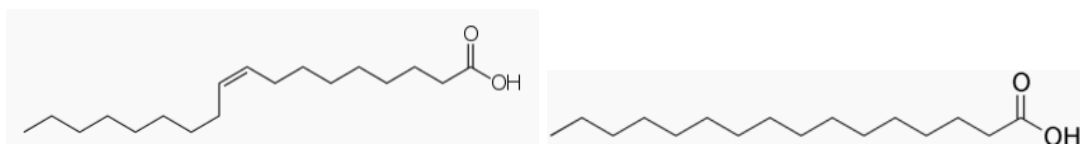


FIGURE 4 – Acides oléique et palmitique.

Les acides gras insaturés naturels sont sous forme cis. La forme trans aurait des effets dépressifs et néfastes pour la santé plus importants encore que les acides gras saturés. Or, la forme trans est un résidu de formation d'acides gras saturés à partir d'acides gras insaturés naturels (donc cis), qui forme la margarine par exemple.

Les corps gras constituent une forme de réserve d'énergie, car ils sont source d'ATP par libération d'acides gras. Les acides gras permettent aux êtres vivants de stocker environ 37 kJ d'énergie (9 kcal) par gramme de lipides, contre environ 17 kJ pour les glucides (4 kcal). Ils sont stockés sous forme de triglycérides. Ils sont dits libres lorsqu'ils sont sous forme d'acide gras. (Pour passer de l'acide gras à l'ATP on fait : β -oxydation puis dégradation par le cycle de Krebs. 106 ATP pour une molécule d'acide palmitique)

On va réaliser la synthèse du savon selon le bilan écrit tout à l'heure.

Porteur de Buchère : Mélanger 3 mL d'huile d'olive, 2 de soude et 1 d'éthanol. Lavage + filtration sur Buchner avec de la saumure.

1.2 Propriétés du savon

On a vu que le savon avait une longue queue carbonée, apolaire. Cette partie est soluble en phase organique. À l'inverse, sa tête est polaire (schéma), elle aime plutôt les solvants polaires. On dit que c'est une molécule **amphiphile** : elle possède à la fois un groupe hydrophile (= qui a des affinités avec l'eau) et un groupe hydrophobe (qui a des affinités avec les corps apolaires).

Mais c'est en fait cette propriété qui nous intéresse ! La saleté sur notre peau est principalement constituée de molécules apolaires, donc qui se lie à la queue apolaire du savon. La tête hydrophile se lie à l'eau : ainsi, le savon permet de faire le lien entre la saleté et le gras et de retirer le gras.

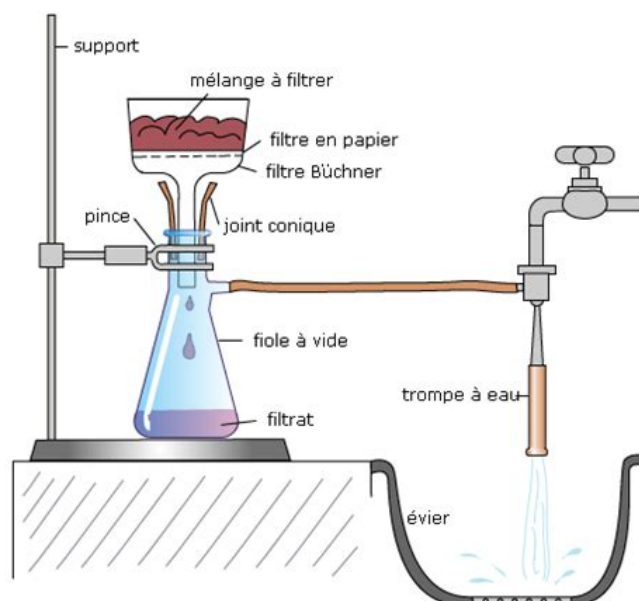


FIGURE 5 – Schéma de principe de la filtration sur Buchner.

Observation expérimentale : le savon fait des bulles. On le montre en faisant mousser le savon qu'on vient de fabriquer. Cela est lié à un arrangement spécifique des molécules, qui stabilise les interfaces de savon : il y a formation d'un film savonneux avec des molécules amphiphiles qui font une double interface (air - savon - eau - savon - air, montrer une image).

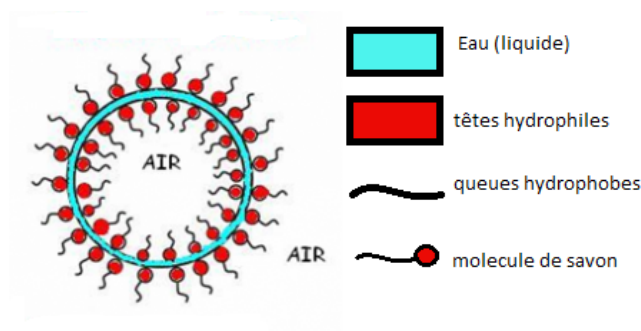


FIGURE 6 – Les molécules amphiphiles dans les bulles d'air.

Dans l'eau, on retrouve aussi des structures qui tendent à minimiser les interactions entre les parties apolaires et les molécules d'eau : les mycelles et les liposomes. A noter que les liposomes sont à la base de la structure cellulaire (schéma) ! Quasiment toutes les cellules du vivant sont faites avec cette structure (mais avec des phospholipides).

Transition : on a vu quelques propriétés des acides gras. On en retrouve dans le corps, mais aussi dans beaucoup d'aliments... Comme les glucides.

2 Les glucides

2.1 Définition, nomenclature et représentation

Les glucides sont une classe de composés organiques comprenant un groupement carbonyle (aldéhyde ou cétone) et au moins 2 groupes hydroxyles (OH). Des exemples assez classiques sont le cas du glucose et du fructose (images). Le suffixe -ose désigne le fait que ce sont des glucides. On va se concentrer surtout sur le glucose.

Propriétés des glucides :

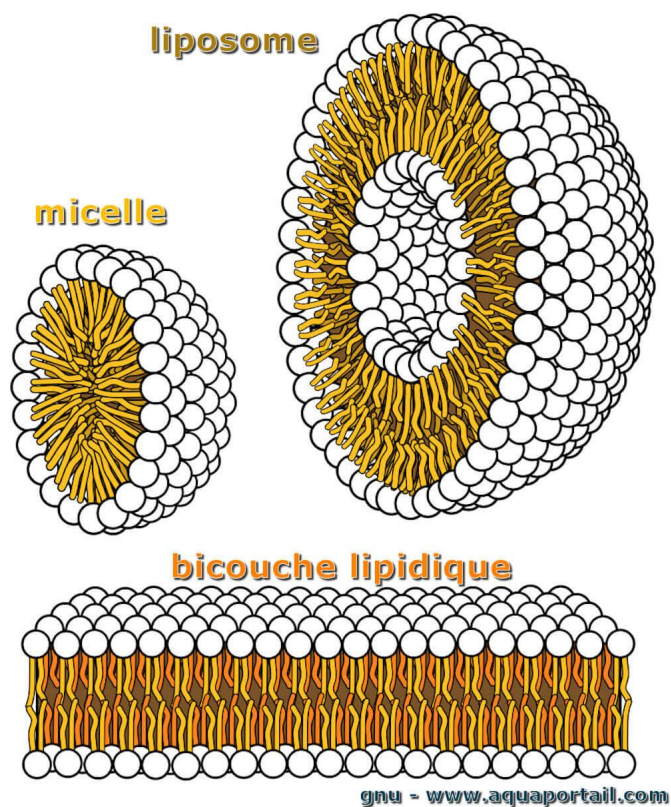


FIGURE 7 – Schéma de principe des micelles.

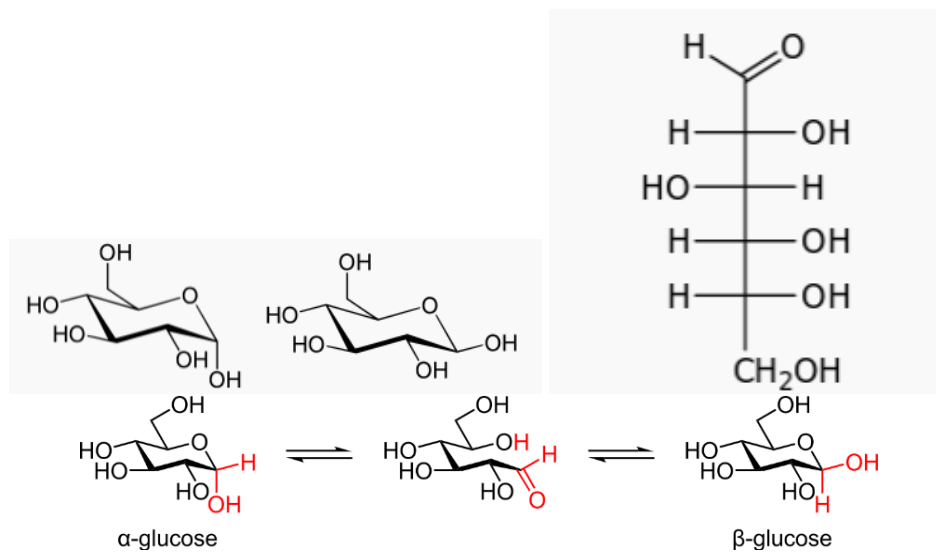


FIGURE 8 – Conformères du glucose et glucose en chaîne ouverte : dessiner les formules topo au tableau.

- Les glucides se dissolvent bien dans l'eau : on peut dissoudre plus d'un kilogramme de sucre dans un kilogramme d'eau ! Cela est dû aux liaisons hydrogène qui se font entre l'eau et les alcools du glucose. *Vrai jusqu'à un certain point : les polymères de glucose sont insolubles, cf plus bas).*
- Les glucoses possèdent un groupement carbonyle, qui est assez oxydant.
- L'oxydation du glucose est une voie de production d'énergie pour les organismes vivants (on forme alors du pyruvate, à la base de l'acide lactique !), et même le seul mode de production pour le cerveau (via le processus de glycolyse). Ce processus fournit de l'ATP (adénosine triphosphate), dont la séparation fournit l'énergie du corps humain (le corps humain consomme et régénère une quantité de l'ordre de la masse du corps humain en ATP par jour :OOO). On peut remonter à la quantité d'énergie dans un carré de sucre en le brûlant (= oxydation !) et en mesurant l'énergie fournie. Montrer le bilan de la réaction. Les glucides contiennent globalement une certaine quantité d'énergie.

On représente souvent les glucides à l'aide de la représentation de Fischer : carbone le plus oxydé en haut. Les traits horizontaux désignent des substituants pointant vers le spectateur. On différencie les -oses en séries L (laevus) ou D (dexter) : selon le groupement prioritaire du carbone du bas est à droite ou à gauche. Cela ne préjuge pas du caractère lévogyre ou dextrogyre de la molécule, ni du caractère R ou S du carbone considéré.

2.2 Cas du glucose

Le glucose est donc une espèce chirale. Il est présent sous plusieurs formes : la forme linéaire et la forme cyclique (images). En fait, les deux formes s'appellent glucose mais on les différencie par un préfixe, α ou β qui correspond à leur conformation (HP : la conformation la plus stable est la β : c'est celle qui est utilisée pour faire les fibres de cellulose, ie le bois. C'est ce qui explique la difficulté que l'on a à digérer les fibres !)

On précise aussi la configuration du glucose : on identifie un carbone asymétrique dans le glucose linéaire. On peut déterminer sa configuration absolue sur un exemple. La nature synthétise uniquement le D-glucose. On sait que les molécules chirales ont une activité optique, on peut faire un rappel sur la loi de Biot. Dans le cas du glucose, il y a un équilibre entre plusieurs formes, qui fait que la forme énantiopure produite naturellement ne subsiste pas en phase aqueuse.

Mesure de l'excès énantiomérique du glucose. (Blanchard, chimie organique expérimentale page 259) Parler de toutes les formes du glucose. On suppose connue les valeurs du pouvoir rotatoire spécifique du glucose α et β . On se place à l'équilibre, et on fait une mesure de pouvoir rotatoire. On en déduit l'excès diastéréoisomérique. Les élèves connaissent l'excès énantiomérique, c'est la même idée. Les pouvoirs rotatoires sont :

$$[\alpha_\alpha]_D^{20} = 112.2^\circ \quad [\alpha_\beta]_D^{20} = 18.7^\circ$$

On s'attend à un pouvoir rotatoire de la solution de $\theta = 52.7^\circ$

On définit l'excès diastéréoisomérique comme

$$ed = |x_\alpha - x_\beta|$$

Avec x_α la fraction molaire de α . Cela s'exprime en pourcent.

On a introduit une concentration C_0 (exprimée en g/mol) de sucre au départ. On a $C_0 = C_\alpha + C_\beta$, donc d'après la loi de Biot :

$$\theta = [\alpha]^\circ l C_\alpha + [\beta]^\circ l C_\beta = l C_0 [\beta]^\circ + l C_\alpha ([\alpha]^\circ - [\beta]^\circ)$$

$$\text{Donc } C_\alpha = \frac{\theta - l C_0 [\beta]^\circ}{l ([\alpha]^\circ - [\beta]^\circ)}$$

Pour 52.7° et $C_0 = 1$ g/mol, on doit avoir $C_\alpha = 0.36$ g/mol, $C_\beta = 0.64$ g/mol et ainsi $ed = 27\%$ pour la forme α .

2.3 Application des propriétés du glucose

Pouvoir oxydant :

On admet que le groupement carbonyle du glucose a un certain pouvoir oxydant. En fait, c'est ce qui rentre en jeu dans la glycolyse ! Cependant, c'est un problème pour les plantes : s'il y a trop d'espèces oxydantes, cela abîme les parois des canaux de sève. Or, des espèces oxydantes, il y en a partout dans les plantes, puisqu'elles fonctionnent

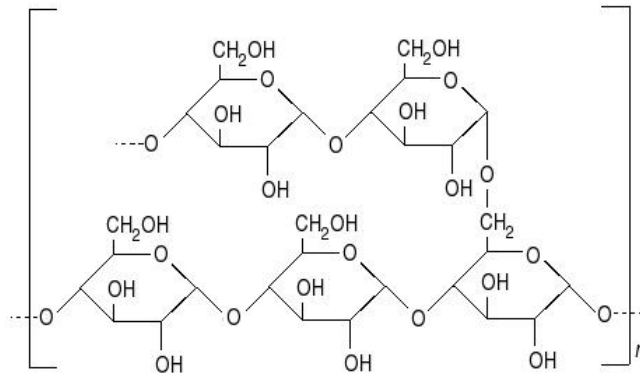


FIGURE 9 – Motif de l'amidon des glucoses sont reliés.

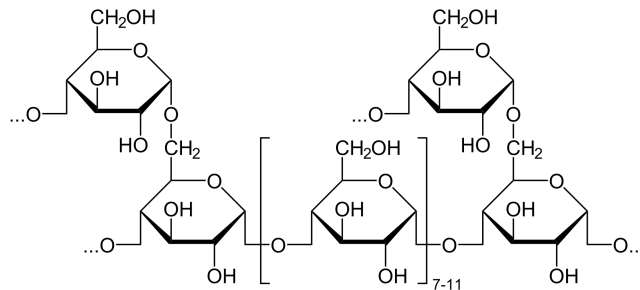


FIGURE 10 – Structure du glycogène.

avec du dioxygène. Pour éviter cela, on va parler du saccharose : c'est l'association de 2 glucoses (image). Le glucose sous forme cyclique n'est plus oxydant (il n'y a plus le carbonyle) : la dimérisation de glucoses donne le saccharose, qui les maintient en forme cyclique, ce qui empêche l'oxydation et permet le transport du glucose au sein de la plante.

Application : mécanisme de la formation du saccharose ?

Polymérisation :

La cellule végétale contient beaucoup de glucose : c'est une source d'énergie intéressante. Cependant, son stockage est problématique : si leur concentration est trop élevée dans la cellule, la cellule va se remplir d'eau pour essayer de les diluer (c'est un phénomène d'osmose). Mais la capacité de la cellule n'est pas infinie, et elle finirait par exploser ! Pour résoudre ce problème, le glucose polymérise en amidon. Mécanisme pour l'amidon ? formule générale ?

Les glucides sont aussi stockés dans le foie juste après les repas, sous forme d'un autre polymère : le glycogène. Pour récupérer le glucose sous forme utilisable, le mécanisme est la glycolyse : c'est l'hydrolyse du glycogène par l'eau (catalysée par l'enzyme phosphorylase... encore un type de molécule du vivant assez incroyable). Equation bilan de la glycolyse.

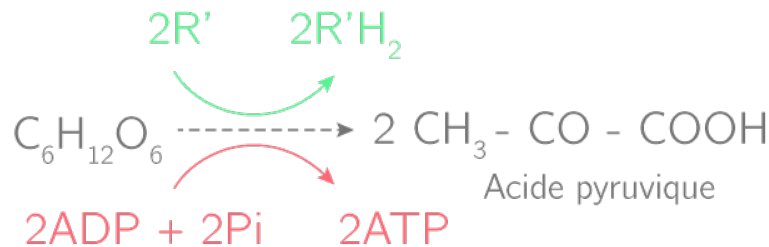


FIGURE 11 – Equation bilan de la glycolyse : ADP = adénine diphosphate, NAD⁺ = coenzyme oxydée, P_i = acide phosphorique, R' = coenzyme oxydée, R'H₂ = coenzyme réduite.

On vient juste de voir plusieurs formes de polymères : en fait, on retrouve souvent cette structure faite de

briques élémentaires dans les molécules du vivant ; il suffit de penser à l'ADN. Dans l'alimentation, on peut penser à l'aspartame, qui a un fort pouvoir sucrant et qui ne présente pas les risques d'obésité ou de diabète qu'a le sucre.

3 Les protides

3.1 Définitions

Pour parler de protides, on doit d'abord définir les acides α -aminés : ce sont des molécules organiques possédant un acide carboxylique, et un groupement amine en α du carbone portant l'acide. On en différencie environ 500 différents dans le vivant, dont 149 sont présents dans les protéines. Toutes les protéines de tous les êtres vivants connus ne sont constituées — à quelques exceptions près — que de 22 acides aminés différents.

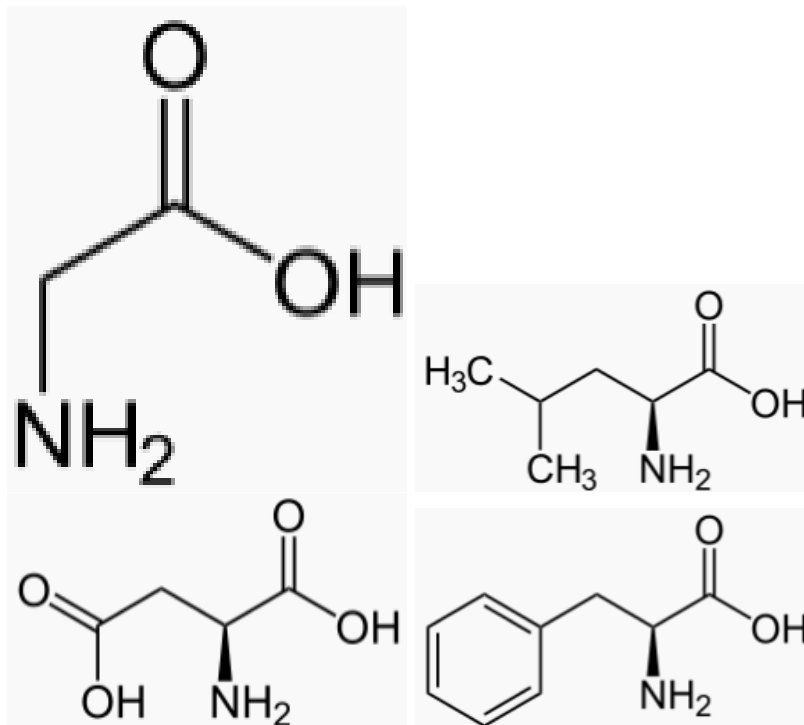


FIGURE 12 – Exemples de peptides : glycine, leucine, acide aspartique, phenylalanine.

Les protides désignent les acides aminés, et les chaînes d'acides aminés. On parle de *polypeptides* quand ce sont des chaînes courtes d'acide aminés (entre 10 et 100 unités), et de *protéines* lorsqu'il s'agit de chaînes plus longues. Images de peptides.

Une liaison entre deux peptides est une *liaison peptidique*. On va parler du cas de l'aspartame.

3.2 L'aspartame

L'aspartame est un dipeptide. Ça n'est pas une protéine ! Pour la synthèse peptidique, cf la LC stratégie de synthèse.

Elle est beaucoup utilisée dans l'industrie alimentaire en raison de son pouvoir sucrant : elle est perçue comme 800 fois plus sucrée que le... sucre de cuisine, le saccharose. Son utilisation est controversée car c'est un agent soupçonné d'être cancérigène.

Conclusion

On a utilisé aujourd'hui plusieurs concepts chimiques pour comprendre le vivant à l'échelle moléculaire. Ne perdons pas de vue que le fonctionnement du monde du vivant est basé sur des molécules, dont le rôle, connu ou non, semble généralement assez spécifique. On peut évoquer les exemples du glucose.

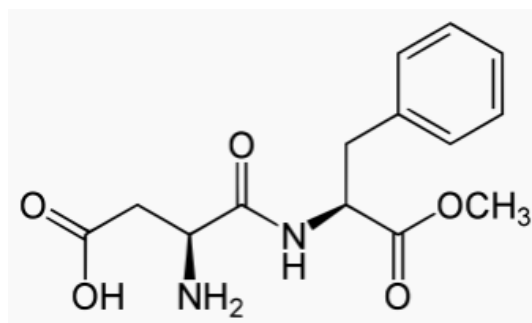


FIGURE 13 – *Molécule d'aspartame.*

Les molécules issues ou inspirées du vivant constituent un vaste domaine de recherche. Nous n'avons pas abordé les enzymes aujourd'hui, mais il s'agit de macromolécules qui catalysent la plupart des réactions du domaine du vivant. Beaucoup de ces catalyses sont énantiospécifique, aspect très recherché et assez rare en chimie : une meilleure maîtrise permettrait la mise en place de nouvelles voies de synthèse, plus en accord avec les principes de la chimie verte.