

## SERIE D'EXERCICES SUR C9 : LES ACIDES $\alpha$ -AMINES

### EXERCICE 1 :

Les protéines entrent dans la constitution des organismes vivants et participent à leur fonctionnement en intervenant dans un grand nombre de réactions biochimiques. Ce sont des macromolécules constituées par association d'acides aminés par liaison peptidique. On se propose d'identifier un dipeptide noté D, résultant de la réaction entre deux acides aminés A et B.

1/ Des méthodes d'analyse quantitative ont permis de déterminer les pourcentages massiques de carbone, d'hydrogène et d'azote du composé A ; soient : % C = 40,45 ; % H = 7,87 ; % N = 15,72.

a/ Le composé A ne contenant qu'un atome d'azote par molécule, vérifier que sa formule brute s'écrit:  $C_3H_7NO_2$ .

b/ Le composé A est précisément un acide  $\alpha$ -aminé. Ecrire sa formule semi-développée et donner son nom dans la nomenclature officielle.

2/ Par réaction de A avec un autre acide  $\alpha$ -aminé B de formule:  $C_4H_9 - CH(NH_2) - COOH$ , on obtient le dipeptide D.

a/ Ecrire la formule semi-développée de B sachant que sa molécule contient deux atomes de carbone asymétriques et donner son nom dans la nomenclature officielle.

b/ Ecrire, à l'aide de formules développées, l'équation-bilan traduisant la synthèse du dipeptide D sachant que A est l'acide  $\alpha$ -aminé N-terminal. Entourer la liaison peptidique.

3/ On effectue une décarboxylation de A par chauffage. Le composé organique azoté E obtenu est dissout dans de l'eau pour donner une solution (S).

a/ Ecrire l'équation-bilan de la réaction de décarboxylation de A. Nommer le produit E.

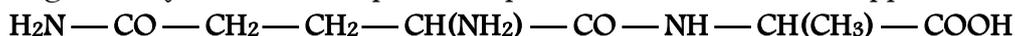
b/ La concentration molaire de (S) est  $C = 0,15 \text{ mol L}^{-1}$  et son  $pH = 12$ . Déterminer le  $pK_a$  du couple acide-base correspondant à E.

### EXERCICE 2 :

La glutamylalanine, dipeptide formé à partir de la glutamine et de l'alanine, est un produit de dégradation incomplète de la digestion des protéines. Il est connu pour avoir des effets physiologiques.

#### 1/ La molécule du dipeptide :

La molécule de la glutamylalanine est représentée par la formule semi-développée ci-contre :



a/ Recopier la formule. Encadrer les groupes fonctionnels et les nommer.

b/ Indiquer la liaison peptidique.

c/ Repérer par un astérisque (\*) les atomes de carbone asymétriques dans la molécule.

#### 2/ Etude de l'acide $\alpha$ -aminé N-terminal du dipeptide :

a/ Définir un acide  $\alpha$ -aminé.

b/ Montrer que la molécule de glutamine est chirale.

c/ Donner la représentation de Fisher de la L-glutamine

#### 3/ Etude de l'acide $\alpha$ -aminé C-terminal du dipeptide :

L'alanine, l'acide  $\alpha$ -aminé C-terminal de la glutamylalanine, est aussi un acide aminé qui se retrouve dans les mêmes sources alimentaires que la glutamine. Elle fait augmenter le taux de sucre dans le sang et contribue à la formation des globules blancs, elle est donc indispensable au maintien d'une bonne santé.

a/ En solution aqueuse la molécule d'alanine se présente sous forme d'un ion dipolaire entre autres espèces chimiques. Donner la formule et le nom de cet ion.

b/ Ecrire l'équation-bilan de la réaction de l'ion dipolaire en milieu très acide puis en milieu très basique. Quels sont les couples acide-base auxquels participe l'ion dipolaire?

c/ Les  $pK_a$  des couples précédents valent 2,3 et 9,9. Proposer un diagramme de prédominance des espèces d'une solution aqueuse d'alanine.

d/ On réalise la décarboxylation d'une masse  $m = 15 \text{ g}$  de l'alanine.

➤ Ecrire l'équation-bilan de cette réaction en utilisant les formules brutes des composés.

➤ Le rendement de la réaction de cette décarboxylation est  $r = 65 \%$ . Trouver la masse du produit organique obtenu.

**EXERCICE 3 :**

Les acides  $\alpha$ -aminés jouent un rôle important dans la vie, en particulier en biochimie. Ce sont les éléments constitutifs des protéines.

1/ L'acide  $\alpha$  aminé A, de formule semi-développée  $\text{CH}_3\text{—CH}(\text{CH}_3)\text{—CH}(\text{NH}_2)\text{—CO}_2\text{H}$  fait partie des vingt principaux acides  $\alpha$ -aminés des organismes vivants.

a/ Donner, dans la nomenclature officielle, le nom de l'acide  $\alpha$  aminé A.

b/ Donner la représentation de Fischer des deux énantiomères de cet acide  $\alpha$ -aminé.

2/ On réalise la réaction de condensation d'un acide  $\alpha$ -aminé B de formule semi-développée

$\text{R—CH}(\text{NH}_2)\text{—CO}_2\text{H}$  sur l'acide  $\alpha$ -aminé A (R est un radical alkyl ou un atome d'hydrogène).

On ne tiendra pas compte, dans cette question, de l'isomérisation optique et on ne considèrera que les réactions possibles entre A et B.

a/ Combien de dipeptides peut-on alors obtenir ? Ecrire les équations des réactions mises en jeu.

b/ Encadrer la liaison peptidique pour chaque dipeptide obtenu.

c/ Sachant que chaque dipeptide a une masse molaire  $M = 174 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ , déterminer la formule semi-développée et le nom de l'acide  $\alpha$  aminé B.

3/ L'acide  $\alpha$  aminé B ressemble beaucoup, quand il est pur, à un corps à structure ionique. Il se présente en effet sous la forme d'un ion bipolaire (amphion ou zwitterion).

a/ Ecrire la formule semi développée de cet ion bipolaire.

b/ Justifier son caractère amphotère.

c/ En déduire les couples acide/base qui lui sont associés.

d/ Les  $\text{pK}_a$  de ces couples acide/base ont pour valeur  $\text{pK}_{a1} = 2,3$  et  $\text{pK}_{a2} = 9,6$ .

► Associer à chaque couple acide/base un  $\text{pK}_a$ .

► Compléter le diagramme ci-dessous en y indiquant les espèces acido-basiques majoritaires de l'acide  $\alpha$  aminé B pour chaque domaine de pH.

**EXERCICE 4 :**

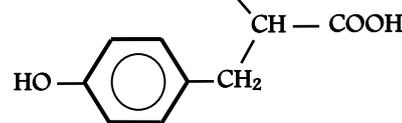
La tyrosine est l'un des composés organiques participant à la biosynthèse des protéines. Elle intervient dans la synthèse de la mélanine, le pigment naturel de la peau et des cheveux. Elle est considérée comme un antioxydant et a aussi une action sur la dépression ou l'anxiété.

Dans ce qui suit, on se propose de retrouver la formule brute de la tyrosine que l'on peut noter  $\text{C}_x\text{H}_y\text{O}_z\text{N}_t$  et d'étudier quelques unes de ses propriétés chimiques.

1/ La combustion de 648 mg de tyrosine donne 1,42 g de dioxyde de carbone et 354 mg d'eau. On suppose que l'hydrogène du composé est complètement oxydé en eau et le carbone en dioxyde de carbone. A partir des résultats de cette combustion, calculer les pourcentages massiques de carbone et d'hydrogène dans la tyrosine. En déduire la formule brute de la tyrosine sachant que sa molécule  $\text{H}_2\text{N—CH—COOH}$  contient un seul atome d'azote et que sa masse molaire est de  $181 \text{ g}\cdot\text{mol}^{-1}$ .

2/ La formule semi-développée de la tyrosine est écrite ci-contre:

Recopier la formule et encadrer le groupe fonctionnel caractéristique des acides  $\alpha$ -aminés présent dans la molécule de tyrosine.



3/ Dans la suite on adopte pour la formule semi-développée de la tyrosine l'écriture simplifiée

$\text{R—CH}_2\text{—CH}(\text{NH}_2)\text{—COOH}$  et on suppose que le groupement R ne participe à aucune réaction.

a/ Montrer que la molécule de tyrosine est chirale puis donner les représentations de Fischer des configurations L et D de la tyrosine.

b/ En solution aqueuse, la tyrosine existe sous la forme d'un amphion. Ecrire la formule semi-développée de l'amphion et indiquer les couples acide/base qui lui correspondent.

c/ En solution aqueuse, il existe une valeur de pH appelé  $\text{pH}_i$  du point isoélectrique, notée  $\text{pH}_i$ , où la concentration de l'amphion est maximale.

Les  $\text{pK}_a$  des couples acide/base associés à l'amphion ont les valeurs  $\text{pK}_{a1} = 2,2$  et  $\text{pK}_{a2} = 9,1$ .

Etablir la relation entre  $\text{pH}_i$ ,  $\text{pK}_{a1}$  et  $\text{pK}_{a2}$ . En déduire la valeur de  $\text{pH}_i$  pour la tyrosine.

d/ On désire synthétiser un dipeptide à partir de la tyrosine et de l'alanine de formule



► Indiquer le nombre de dipeptides qu'on peut théoriquement obtenir à partir d'un mélange de tyrosine et d'alanine.

► Indiquer les différentes étapes de la synthèse du dipeptide tyrosine-alanine où la tyrosine est N-terminal.