



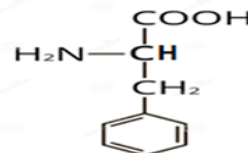
SERIE D'EXERCICES SUR LES ACIDES α AMINES

EXERCICE 1

La phénylalanine est un acide α -aminé aromatique naturel, présent dans la majorité des protéines. Son importance biologique est double : elle intervient dans la structure des protéines, mais elle est aussi un précurseur de la tyrosine, puis de neurotransmetteurs comme la dopamine ou l'adrénaline.

On donne ci-contre la formule de la phénylalanine :

Dans tout l'exercice la phénylalanine sera notée l'acide α -aminé A.



1. Donner le nom de A dans la nomenclature officielle et montrer que sa molécule est chirale.

2. Donner la représentation de Fischer de chacun des énantiomères de A et les nommer.

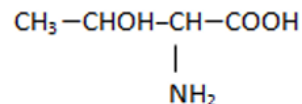
3. Dans la solution aqueuse d'acide α -aminé A on retrouve un ion particulier le zwitterion (**A $\pm$**)

3.1. Donner les couples acide- base (**Z/Z $^+$** et **Z $^+$ /Z**) auxquels participe cet ion et montrer son caractère amphotère.

3.2. On considère une solution de phénylalanine de concentration molaire $C = 4 \cdot 10^{-2} \text{ mol/L}$.

On donne $\text{pK}_{a1}(\text{Z}^+/\text{Z}) = 2,2$ et $\text{pK}_{a2}(\text{A}/\text{Z}) = 9,1$. Calculer la concentration de l'espèce prépondérante quand le pH est voisin de $\text{pH} = 12$.

3.1. La thréonine (Thr) est un acide α -aminé de formule semi-développée ci-contre :



3.1.1. Quelle est la particularité optique de cette molécule d'acide α -aminé ?

3.1.2. On procède maintenant à la réaction de condensation de la thréonine avec la phénylalanine. Parmi les dipeptides possibles, on désire synthétiser uniquement le dipeptide **P** pour lequel, thréonine est l'acide C-terminal. Ecrire, à l'aide des formules semi-développées, l'équation bilan de la réaction qui permet d'obtenir le dipeptide **P**. Entourer la liaison peptidique.

3.2. L'acide α -aminé A donne par décarboxylation B

3.2.1. Donner la formule semi-développée et le nom de B.

3.2.2. Ecrire l'équation de la réaction de B avec l'eau et préciser le couple acide /base auquel appartient B. (0,5pt)

3.2.3. On considère la solution aqueuse de B de concentration initiale C_B , en faisant les approximations nécessaires, démontrer que le pK_a du couple auquel appartient B s'écrit : $\text{pK}_a = 2(\text{pH} - 7) + \text{pC}$ avec $\text{pC} = -\log C_B$. Calculer le pK_a pour $\text{pC} = 2$ et $\text{pH} = 10,9$.

EXERCICE 2

"Des acides α -aminés et des protéines sont utilisés comme complément alimentaire durant un programme sportif intense afin de reconstruire les muscles et de produire de l'énergie. Parmi les acides α -aminés utilisés dans la synthèse des protéines, trois d'entre eux sont particulièrement importants : la leucine, l'isoleucine et la valine."

2.1 Une solution aqueuse contient un acide α -aminé A de formule $\text{R}-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-\text{COOH}$ où R est un groupe alkyle ramifié.

On dissout 2,0 g de l'acide α -aminé A dans un volume de 250 mL d'eau. On prélève un volume $V_A = 10 \text{ mL}$ de cette solution que l'on dose par une solution d'hydroxyde de sodium de concentration $C_b = 1,0 \cdot 10^{-1} \text{ mol/L}$.

Le volume de base versé pour atteindre l'équivalence est $V_b = 6,1 \text{ mL}$.

2.1.1 Définir l'équivalence acido-basique.

2.1.2 Déterminer la masse molaire de l'acide α -aminé A. En déduire sa formule semi-développée et son nom dans la nomenclature officielle.

2.1.3 Montrer que la molécule de l'acide α -aminé A est chirale. Donner la représentation de Fischer de l'énantiomère L de A.

2.2 On considère la leucine de formule : $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-\text{CH}_2-\underset{\text{NH}_2}{\text{CH}}-\text{COOH}$

En solution aqueuse la leucine donne trois formes ionisées correspondant à deux couples acido-basiques dont les pK_a sont $\text{pK}_{a1} = 2,4$ et $\text{pK}_{a2} = 9,6$.

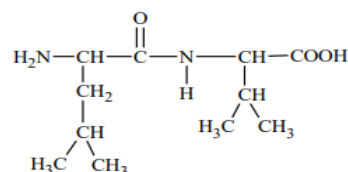
2.2.1 Ecrire les formules semi-développées des trois formes ionisées. Attribuer les pK_a aux deux couples acide-base correspondants.

2.2.2 Une solution de la leucine de concentration $C_L = 1,0 \times 10^{-1} \text{ mol/L}$ à un $\text{pH} = 6,0$ à 25°C . Calculer les concentrations molaires des espèces chimiques présentes dans cette solution.

2.3 Les acides α -aminés sont les unités structurales de base des protéines. Soit le dipeptide de formule semi-développée ci-contre :

Ecrire l'équation-bilan de la réaction de condensation conduisant à la formation de ce dipeptide et encadrer la liaison peptidique du dipeptide.

$M(\text{C}) = 12 \text{ g.mol}^{-1}$; $M(\text{H}) = 1 \text{ g.mol}^{-1}$; $M(\text{O}) = 16 \text{ g.mol}^{-1}$; $M(\text{N}) = 14 \text{ g.mol}^{-1}$



EXERCICE 3

« Les acides α -aminés jouent un rôle important dans la structure, le métabolisme et la physiologie des cellules des êtres vivants. Ils constituent l'essentiel du corps humain après l'eau.

La glutamine est l'acide aminé le plus abondant dans le sang et les muscles. Elle joue un rôle dans la synthèse des protéines et la protection immunitaire. »

On se propose de synthétiser un dipeptide à partir de la glutamine et un acide α -aminé **A** de formule brute $C_xH_yO_2N$. La composition centésimale massique de **A** est : 40,4% de carbone, 7,87 % d'hydrogène et 15,7% d'azote.

2.1 Montrer que la formule brute de **A** est $C_3H_7O_2N$.

2.2 Donner la formule semi développée de **A** et son nom dans la nomenclature officielle.

2.3 La molécule **A** est-elle chirale ? justifier

2.4 Donner la représentation de Fischer des deux énantiomères de l'acide α -aminé **A** en précisant leur configuration.

2.5 La formule semi-développée de la glutamine s'écrit :

$$\begin{array}{ccccccc} \text{NH}_2 & - & \text{C} & - & \text{CH}_2 & - & \text{CH}_2 & - & \text{CH} & - & \text{CO}_2\text{H} \\ & & || & & & & & & | & & \\ & & \text{O} & & & & & & \text{NH}_2 & & \end{array}$$

2.5.1 Nommer les trois groupes fonctionnels présents dans la glutamine

2.5.2 Ecrire l'équation-bilan de la synthèse du dipeptide dont la glutamine est N terminal (Glu-A).

2.5.3 On désire obtenir 110 g du dipeptide. Quelle masse de glutamine faut-il utiliser si le rendement est de 75% ?

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 $C_xH_yO_zN_t$ et d'étudier quelques unes de ses propriétés chimiques.

2.1 La combustion de 648 mg de tyrosine donne 1,42 g de dioxyde de carbone et 354 mg d'eau.

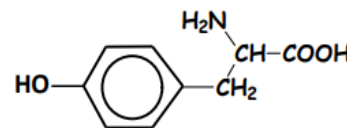
On suppose que l'hydrogène du composé est complètement oxydé en eau et le carbone en dioxyde de carbone.

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 contient un seul atome d'azote et que sa masse molaire est de 181 g.mol^{-1}

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

Recopier la formule et encadrer le groupe fonctionnel caractéristique des acides α aminés présent dans la molécule de tyrosine.

2.3 Dans la suite, on adopte pour la formule semi-développée de la tyrosine l'écriture simplifiée $\mathcal{R}-\text{CH}_2-\text{CHNH}_2-\text{COOH}$ et on suppose que le groupement $\mathcal{R}$ ne participe à aucune réaction.



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

2.3.2 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.

2.3.3 En solution aqueuse, il existe une valeur de pH appelé pH du point isoélectrique, notée pH_i , pour laquelle la concentration de l'amphion est maximale. Les 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 pH_i , pK_{a1} et pK_{a2} . En déduire la valeur de pH_i pour la tyrosine.

On donne les masses molaires en g.mol^{-1} : $M(\text{O}) = 16$; $M(\text{N}) = 14$; $M(\text{C}) = 12$; $M(\text{H}) = 1$

EXERCICE 5

Les acides aminés α -aminés sont des composés organiques azotés qui jouent un rôle important dans le fonctionnement des organismes vivants, en intervenant dans un grand nombre de réactions biochimiques. Les acides α -aminés, en particulier, constituent les matières de base des polypeptides et des protéines qui peuvent intervenir dans les systèmes de régulation et jouer le rôle d'enzymes (catalyseurs biologiques).

On considère un dipeptide obtenu par condensation d'une molécule de glycine (acide 2-amino éthanoïque) et d'une molécule d'un autre acide α -aminé A. La molécule de A ne comporte que des atomes C, O, H et N et possède un seul atome de carbone asymétrique.

5.1. Le dipeptide a une masse molaire qui vaut $M = 146 \text{ g.mol}^{-1}$.

5.1.1. Déterminer les formules semi-développées possibles du dipeptide.

5.1.2. Donner la formule semi-développée de A et son nom dans la nomenclature officielle.

5.1.3. Représenter les deux énantiomères de A à l'aide de la représentation de Fischer en précisant leur configuration.

5.2. On désire obtenir uniquement le dipeptide D_1 dans lequel la glycine est l'acide aminé C-terminal. Ecrire la formule semi-développée de D_1 . Combien d'atome(s) de carbone asymétrique(s) possède le dipeptide D_1 ? Le(s) marquer par un astérisque (C*) sur la formule de D_1 .

5.3. En solution aqueuse, l'acide α -aminé A donne un ion dipolaire appelé Zwitterion qui coexiste avec un cation et un anion en des proportions différentes selon le pH de la solution.

5.3.1. Ecrire les équations des deux réactions du Zwitterion avec l'eau.

5.3.2. Attribuer aux couples acide-base du Zwitterion les valeurs de pK_A : $pK_1 = 2,3$ et $pK_2 = 9,7$.

5.3.3. Quelle est l'espèce prépondérante dans le duodénum (partie initiale de l'intestin grêle, il a un rôle essentiel dans la digestion des aliments et l'assimilation des minéraux par l'organisme) où le pH est voisin de 7,4 ?

5.4. L'acide α -aminé A donne, par décarboxylation, une amine B.

5.4.1. Donner la formule semi-développée et le nom de l'amine B.

5.4.2. Ecrire l'équation-bilan de la réaction de l'amine B avec l'eau.

Préciser le couple acide/base auquel appartient B.

5.5. On considère une solution aqueuse de l'amine B de concentration initiale C.

5.5.1. En supposant que la valeur de C est telle $[\text{OH}^-] \ll C$, démontrer que le pH de cette solution est donné par la relation : $\text{pH} = 7 + \frac{1}{2} (\text{p}K_a + \log C)$.

5.5.2. En déduire la valeur du pH d'une solution à $10^{-1} \text{ mol. L}^{-1}$ de l'amine. Le pK_a du couple acide/base auquel appartient B vaut : $pK_a = 10,7$

EXERCICE 6

Données : masses molaires atomiques (g.mol^{-1}) : $M(\text{C}) = 12$, $M(\text{H}) = 1$, $M(\text{N}) = 14$, $M(\text{O}) = 16$.

Les acides aminés sont le fondement de tous les processus vitaux, car ils sont absolument indispensables à l'intégralité des processus métaboliques. Leur tâche principale consiste à assurer le transport optimal ainsi que le stockage optimisé de toutes les substances nutritives (c'est-à-dire de l'eau, des lipides, des glucides, des protéines, des minéraux et des vitamines).

L'analyse d'un composé B a révélé qu'il n'est constitué que de carbone, de l'hydrogène, de l'oxygène et de l'azote, dans les proportions massiques : C : 40,45 ; N : 15,73 ; H : 7,86.

5-1). Sachant que la molécule du composé B ne renferme qu'un atome d'azote, déterminer sa formule brute. Ecrire les formules semi-développées possibles.

5-2). Le composé est en fait un acide α -aminé, écrire sa formule semi-développée et donner son nom dans la nomenclature officielle.

5-3). La molécule du composé B est-elle chirale ? Justifier.

5-4). Qu'appelle-t-on énantiomères ? Donner une représentation de Fischer de chacun des énantiomères de B et le nommer.

5-5). Dans la solution aqueuse de l'acide α -aminé B, quel ion ($B^\pm$) particulier trouve-t-on ? Donner les deux couples acide-base ($B^\pm/B^-$ et $B^+/B^\pm$) auxquels participe cet ion et écrire les demi-équations protoniques correspondantes.

5-6). Montrer qu'il existe une valeur du pH, notée pH_i pour laquelle la solution est isoélectrique (c'est-à-dire qu'elle contient autant de moles d'ions B^+ que de moles d'ions B^-). Calculer cette valeur pH_i . On donne $pK_a(B^+/B^\pm) = 2,34$ et $pK_a(B^\pm/B^-) = 9,69$.

5-7). Préciser l'espèce majoritaire dans la solution aqueuse de B lorsque son pH prend les valeurs suivantes : 1,8 ; 10,7 et 8,3. Justifier sans calcul.

5-8). On effectue la décarboxylation de B, il se forme un autre composé organique A.

5-8-1). Ecrire l'équation bilan de la réaction.

5-8-2). Préciser la fonction chimique et le nom du composé organique A.

5-9). On dissout le composé organique A dans l'eau :

Ecrire l'équation traduisant l'action de l'eau sur A. Préciser les couples acide-base en présence.

5-10) Le composé B porte également le nom d'alanine.

On donne la formule de la glycine : $\text{H}-\text{CH}(\text{NH}_2)-\text{CO}_2\text{H}$. On veut faire la synthèse du dipeptide noté Ala-Gly

5-10-1). Ecrire l'équation de cette réaction de synthèse. Encadrer la liaison peptidique.

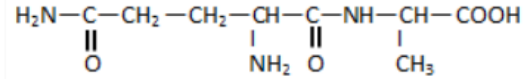
5-10-2). Quelles sont les fonctions que l'on doit activer ou bloquer pour y parvenir ?

EXERCICE 7

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.

1.1. La molécule du dipeptide.

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



1.1.1. Recopier la formule. Encadrer les groupes fonctionnels et les nommer.

1.1.2. Repérer la liaison peptidique.

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

1.2. Etude de l'acide α -aminé N-terminal du dipeptide.

La glutamine, l'acide α -aminé N-terminal du dipeptide, est l'acide aminé le plus abondant dans le sang et dans les muscles. Le corps est capable de synthétiser lui-même la L-glutamine que l'on retrouve aussi dans la viande, le poisson, les produits laitiers, les céréales et les légumineuses. Parmi les rôles de la L-glutamine, on peut citer l'amélioration des performances physiques, la réduction de la sensation de fatigue chez les joueurs de football....

1.2.1. Définir un acide α -aminé.

1.2.2. Montrer que la molécule de glutamine est chirale.

1.2.3. Donner la représentation de Fisher de la L-glutamine

1.3 Etude de l'acide α -aminé C-terminal du dipeptide.

L'alanine, l'acide α -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.

1.3.1. 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.

1.3.2. 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 ?

1.3.3. Les pKa des couples précédents valent 2,3 et 9,9. Proposer un diagramme de prédominance des espèces d'une solution aqueuse d'alanine.