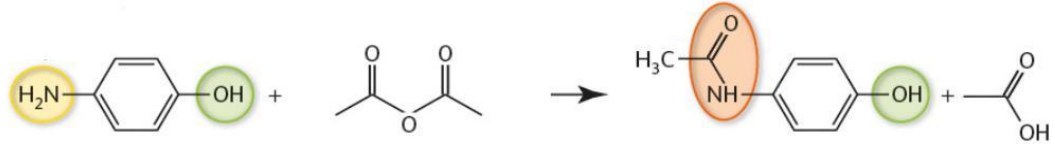


Pour s'échauffer une vidéo sur une molécule intéressante : [l'amoxicilline](#)

Réactif chimiosélectif

La synthèse du paracétamol est une réaction sélective.

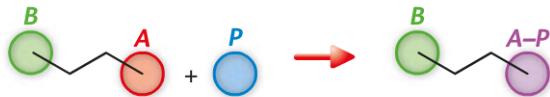


Dans cet exemple, l'anhydride éthanoïque transforme un groupe caractéristique d'une espèce polyfonctionnelle sans modifier l'autre : c'est un réactif chimiosélectif.

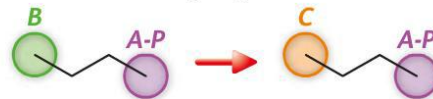
Protection, transformation, déprotection

Lorsque le réactif utilisé lors de la transformation chimique d'une espèce polyfonctionnelle n'est pas chimiosélectif, on effectue la protection d'un groupe caractéristique pour obtenir le produit attendu. Cette stratégie se décompose en trois étapes.

• Protection



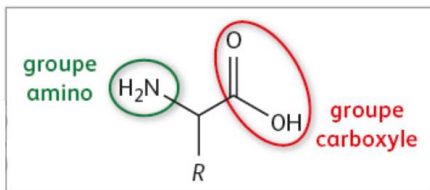
• Transformation du groupe à modifier



• Déprotection



Acide aminé :



Formule générale d'un acide α -aminé.
R est un groupe d'atomes spécifique à chaque acide α -aminé.

Prix Nobel de chimie en 1902



En 1894, Emil Fischer mit au point de nouvelles méthodes pour purifier les acides α -aminés et déterminer la manière dont ils se combinent les uns

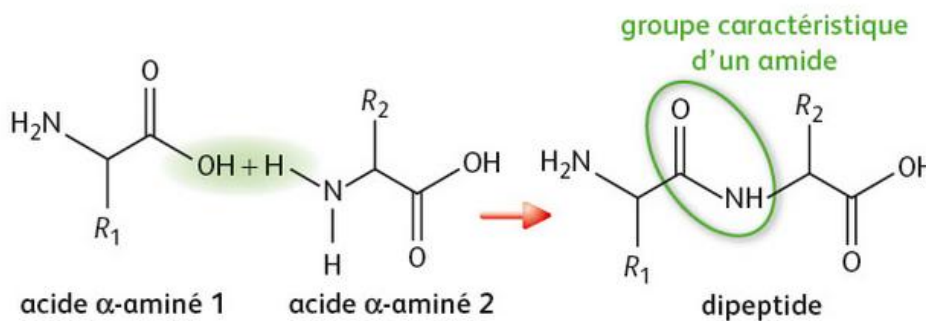
avec les autres au sein d'une protéine.

En 1907, il parvint à lier 18 acides α -aminés pour former un polypeptide. Ses découvertes ont contribué à une meilleure compréhension des protéines. Il reçut le prix Nobel de chimie en 1902 pour ses études sur les sucres et les purines.

Liaison peptidique :

• Deux acides α -aminés liés entre eux par une « liaison peptidique » forment un dipeptide. Le type de molécule formée dépend du nombre d'acides α -aminés liés entre eux.

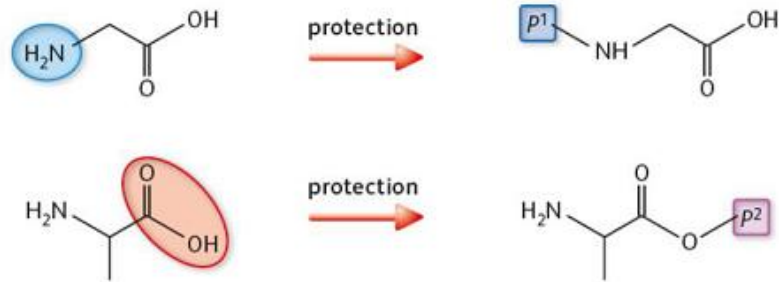
Nombre d'acides α -aminés liés entre eux	inférieur à 10	entre 10 et 100	supérieur à 100
Type de molécule	oligopeptide	polypeptide	protéine



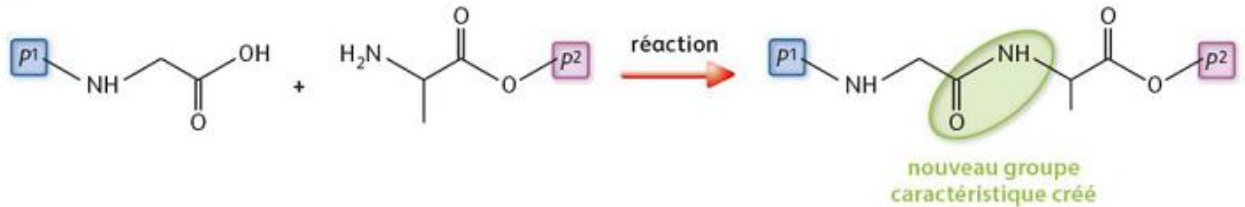
La synthèse peptidique :

Pour synthétiser un dipeptide **unique** à partir de deux acides α -aminés, il faut réaliser dans l'ordre les étapes suivantes :

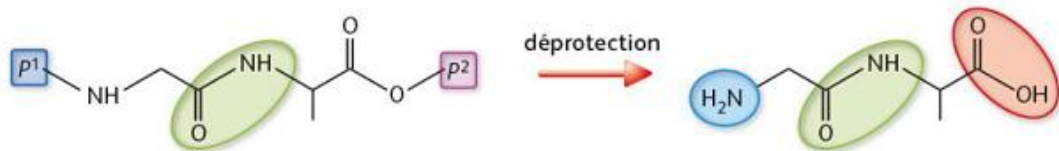
- 1 protéger le groupe amino du premier acide α -aminé et le groupe carboxyle du deuxième acide α -aminé ;



- 2 effectuer la réaction entre le groupe carboxyle du premier acide α -aminé et le groupe amino du deuxième acide α -aminé ;



- 3 déprotéger le groupe amino et le groupe carboxyle protégés lors de la première étape.



APPLICATION : SYNTHÈSE DE L'ASPARTAME

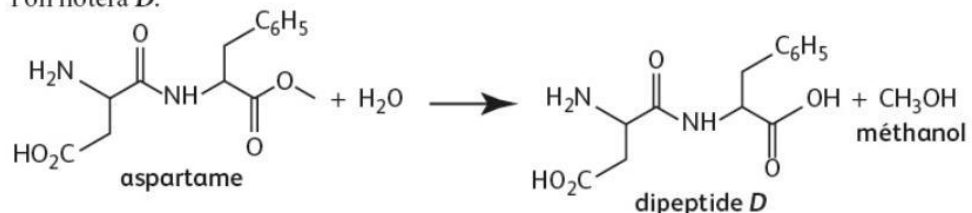


Les boissons « light » contiennent de l'aspartame.

L'aspartame est un édulcorant intense utilisé dans l'industrie agroalimentaire pour sucrer les boissons à faible apport énergétique (sous le code E951). Découvert en 1965, il peut être synthétisé à partir de deux acides α -aminés naturels. Comment s'assurer que la mise en présence de ces deux molécules polyfonctionnelles ne conduise qu'à l'aspartame ?

Hydrolyse de l'aspartame :

L'aspartame est un édulcorant intense qui s'hydrolyse partiellement en un dipeptide que l'on notera *D*.



Questions

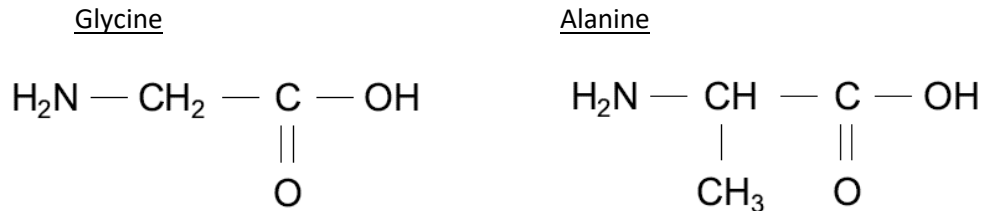
- Recopier la formule topologique du dipeptide *D*. Entourer ses groupes caractéristiques et nommer les plus simples.
- Écrire les formules semi-développées des acides α -aminés dont *D* se compose :
 - l'acide aspartique, de formule brute $C_4H_7NO_4$;
 - la phénylalanine, de formule brute $C_9H_{11}NO_2$.
 - Combien de dipeptides différents peut-on obtenir à partir d'un mélange d'acide aspartique et de phénylalanine ?
 - Quel groupe caractéristique de la phénylalanine doit être protégé lors de la synthèse de l'aspartame ?
 - Montrer que deux groupes caractéristiques de l'acide aspartique doivent être protégés lors de la synthèse de l'aspartame.

EXERCICE : LA SOIE D'ARAIGNÉE

La soie que produisent les araignées pour tisser leurs toiles ou envelopper leurs proies possède des propriétés physico-chimiques si exceptionnelles (finesse, régularité, élasticité, solidité, imputrescibilité, etc...) qu'elle est devenue un sujet d'étude pour de nombreux scientifiques. Cet exercice aborde plusieurs aspects de la soie d'araignée considérée comme un matériau d'avenir.

1. Composition de la soie d'araignée

La soie d'araignée est essentiellement composée de fibroïne, une molécule constituée de plusieurs centaines d'acides aminés reliés les uns aux autres par des liaisons peptidiques. Les deux principaux acides aminés présents dans la fibroïne sont la glycine (40 % environ) et l'alanine (25-30 % environ) dont les formules semi-développées sont indiquées ci-dessous.



1.1. Pourquoi les molécules de glycine et d'alanine appartiennent-elles à la famille des acides aminés ?

1.2. La molécule de glycine possède-t-elle des stéréoisomères ? Argumenter.

1.3. La molécule d'alanine compte deux stéréoisomères.

Donner la représentation de Cram de ces deux stéréoisomères, puis justifier le type de relation de stéréoisomérisation qui les lie.

2. Biomimétisme chimique

Actuellement, les chimistes cherchent à réaliser des fibres artificielles reproduisant les propriétés de la soie d'araignée en créant des polypeptides dont la composition et la structure sont les plus proches possible de celles de la fibroïne. Les polypeptides sont de longues molécules obtenues par l'assemblage de plusieurs acides aminés. La réaction permettant d'assembler deux acides aminés est appelée « synthèse peptidique ».

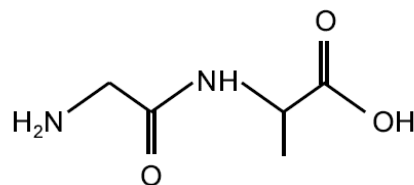
Pour synthétiser un dipeptide donné, les chimistes protègent au préalable les fonctions organiques qui ne doivent pas réagir ensemble, puis font réagir les fonctions non protégées (synthèse peptidique), et enfin déprotègent les fonctions n'ayant pas participé à la synthèse. En l'absence de ces précautions, plusieurs dipeptides différents peuvent être obtenus au terme de la synthèse peptidique.

2.1. Écrire la formule topologique du dipeptide Gly-Gly. Nommer la nouvelle fonction chimique présente dans ce dipeptide

2.2. Combien de dipeptides différents peut-on, a priori, obtenir par synthèse peptidique d'un mélange de glycine (Gly) et d'alanine (Ala), sous la forme d'un unique énantiomère chacun ?

Argumenter votre réponse.

2.3. La fabrication de fibres artificielles aussi élastiques et solides que la soie d'araignée utilise le dipeptide Gly-Ala comme motif de base de la chaîne polypeptidique. La formule topologique de ce dipeptide est la suivante :



Ce dipeptide étant obtenu par synthèse peptidique en faisant réagir de la glycine (Gly) et de l'alanine (Ala), préciser la (ou les) fonction(s) que l'on doit protéger sur chacune de ces deux molécules pour obtenir uniquement le dipeptide Gly-Ala.