

EXERCICE II. LE BYSSUS DE LA MOULE (9 points)

Les moules sont des mollusques qui ont la faculté de s'accrocher à toutes sortes de supports : rochers, cordes, coques de bateau.

Une glande sécrète le byssus, une colle très puissante qui durcit sous forme de filaments élastiques résistant à l'eau, aux rayonnements ultraviolets et au sel.

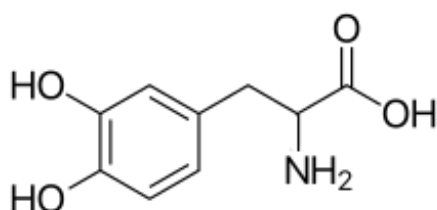


Cet exercice étudie quelques propriétés remarquables de ces filaments.

La recherche de nouveaux adhésifs efficaces en milieu aqueux a conduit à isoler les deux principales protéines responsables de l'adhésion du byssus : la Mfp-3 et la Mfp-5 (Mfp pour *Mussel foot protein*) contenant de la L-3,4-dihydroxyphénylalanine, un acide aminé rare plus communément appelé L-DOPA.

Les parties 1 à 4 de cet exercice sont indépendantes

1. Propriétés adhésives



3,4-dihydroxyphénylalanine

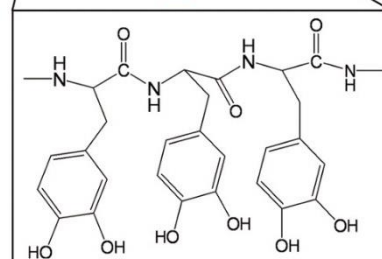
Mfp5

SSEEYKGGYYPGNAYHYHSGGSYHG
 SGYHGGYKGGKYYGKAKKYYYKYKNS
 GKYYLKKARKYHRKGYKYYGGSS

Mfp3

ADYYGPNYGPERRYGGGNYNRYNRY
 GRRYGGYKGWNNGWNRGRRGKYW

Y: DOPA
S: Phosphoserine
R: Hydroxyarginine

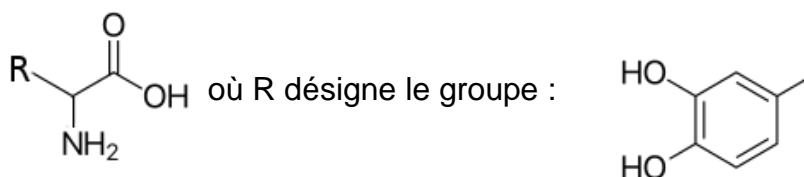


Séquençage de la Mfp-3 et de la Mfp-5

d'après Haeshin et al. Proceedings of the National Academy of Sciences of The United States of America. Vol. 103. N°35. 2006.

1.1. L'introduction indique que le byssus contient un acide aminé rare, la 3,4-dihydroxyphénylalanine. Justifier que cette molécule est bien un acide aminé.

Dans la suite de l'exercice, on simplifiera la formule de la 3,4-dihydroxyphénylalanine :

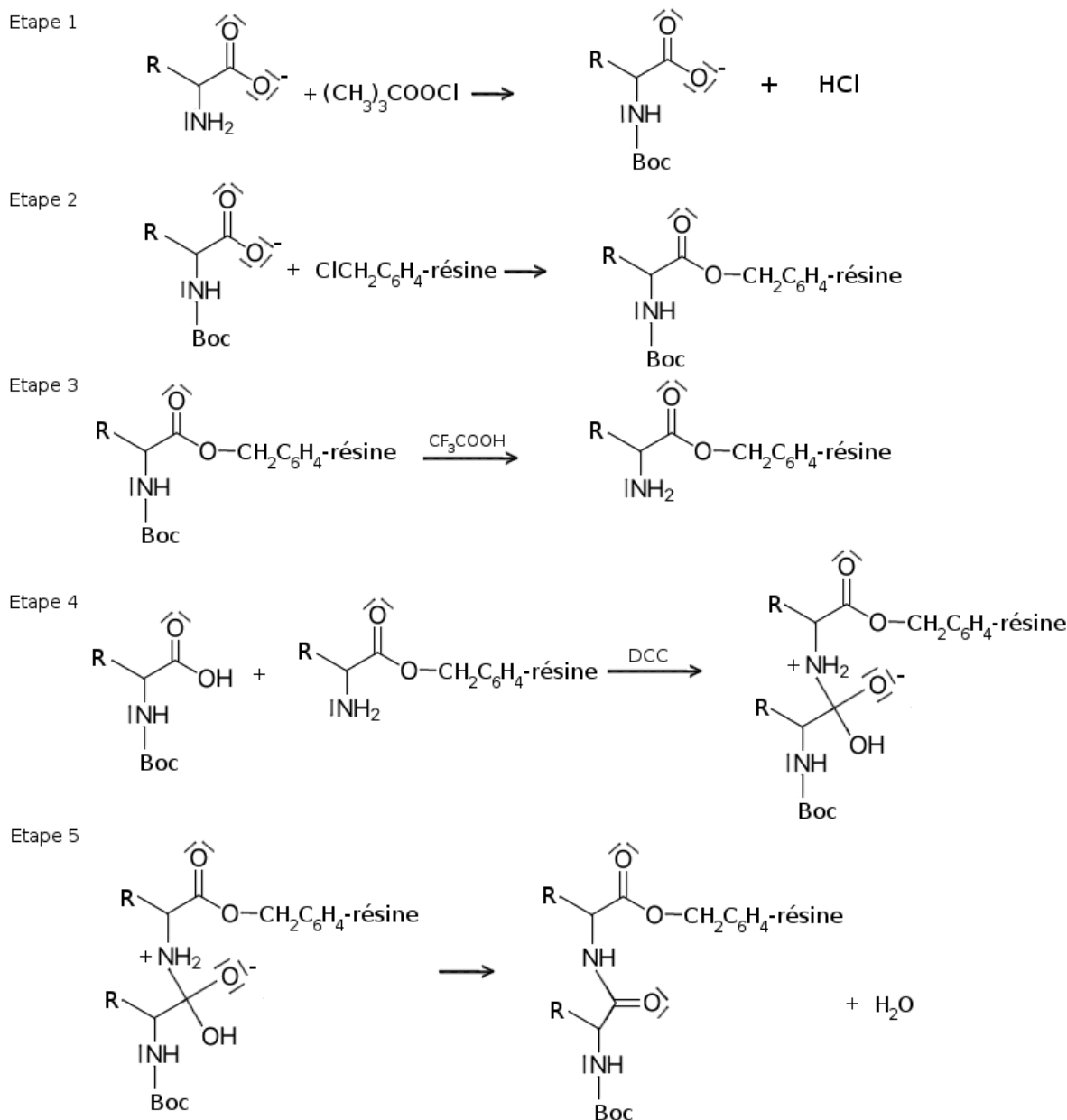


1.2. La L-DOPA est un des deux énantiomères de la 3,4-dihydroxyphénylalanine. Représenter ces deux énantiomères.

2. Synthèse des protéines des filaments du byssus

La synthèse en laboratoire des protéines Mfp-3 et Mfp-5 est étudiée à l'Université de l'Illinois, notamment pour l'élaboration d'adhésifs à usage médical. Pour obtenir un rendement convenable, on réalise une synthèse dite convergente, c'est-à-dire la création de petits polypeptides qui sont ensuite assemblés pour former la protéine finale.

On étudie ici la création d'un dipeptide obtenu à partir de deux molécules de L-3,4-dihydroxyphénylalanine. Des étapes de la synthèse sont présentées ci-dessous :



(Dans l'étape 4, DCC désigne le *N,N*-Dicyclohexylcarbodiimide)

La première étape consiste à protéger le groupe amino de l'acide aminé par addition d'un groupe 1,1-diméthyléthoxycarbonyle $(\text{CH}_3)_3\text{COOC}^-$, noté Boc en abrégé.

2.1. Justifier la nécessité de cette première étape pour la suite de la synthèse.

Dans la L-3,4-dihydroxyphénylalanine, le groupe carboxyle est un acide faible dont le pKa est proche de 2,2 alors que le groupe amino est une base faible caractérisée par un pKa proche de 9,4.

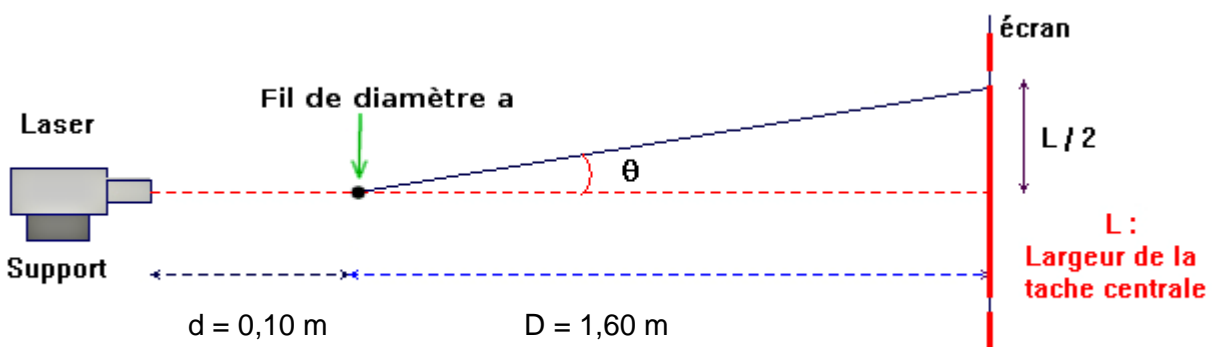
- 2.2. Montrer à l'aide d'un diagramme de prédominance que le pH doit être supérieur à 9,4 pour l'étape 1.
- 2.3. Compléter, sur l'**ANNEXE À RENDRE AVEC LA COPIE**, l'étape 4 en faisant apparaître les flèches courbes du mécanisme réactionnel.
- 2.4. À quelle catégorie de réactions correspondent respectivement l'étape 4 et l'étape 5 du mécanisme ? Justifier.
- 2.5. En une phrase, préciser quelle serait l'étape suivante qui permettrait la croissance de la chaîne peptidique par l'ajout d'un troisième acide aminé.

3. Extraction des protéines des filaments du byssus

Données Masse volumique du byssus : $\rho = 640 \text{ kg.m}^{-3}$

Pourcentage massique du byssus en Mfp-3 et Mfp-5 : 0,9 %

Pour s'arrimer, une moule forme un réseau d'une cinquantaine de filaments de byssus qui mesurent entre 4 et 6 cm de long. Pour déterminer leur diamètre, on procède à des expériences de diffraction avec trois fils étalons et un filament de byssus que l'on peut assimiler à un cylindre.



Montage expérimental de diffraction. La longueur d'onde du laser est $\lambda = 630 \text{ nm}$.

Fil étalon	Diamètre a en μm
F ₁	60
F ₂	90
F ₃	120

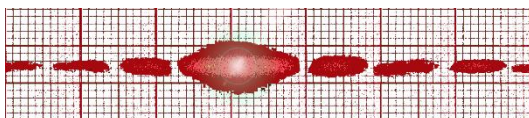


Figure A

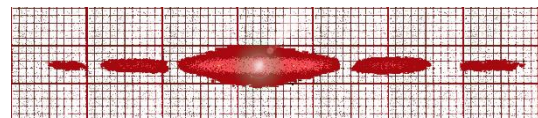


Figure B

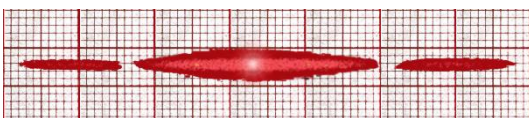


Figure C

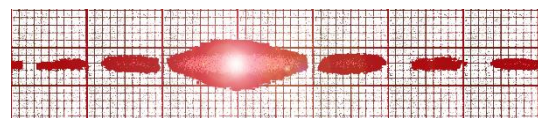


Figure obtenue avec le filament de byssus

On rappelle que l'écart angulaire θ du faisceau peut être relié à la longueur d'onde λ (en m) de la lumière monochromatique et au diamètre a (en m) du fil par l'équation :

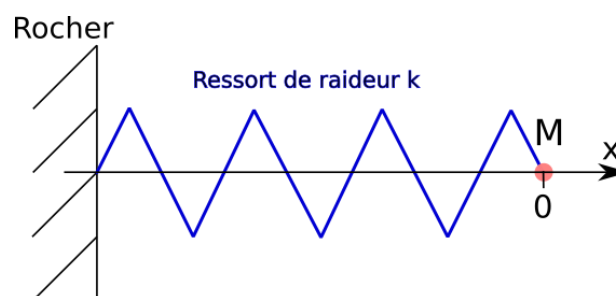
$$\theta = \frac{\lambda}{a}$$

- 3.1.** Associer chacune des figures A, B et C à l'un des fils F_1 , F_2 et F_3 . Justifier.
- 3.2.** On souhaite déterminer la valeur du diamètre a du filament de byssus.
- 3.2.a.** Établir la relation entre l'écart angulaire θ et la largeur L de la tache centrale de diffraction. On se placera dans le cas où l'on peut faire l'approximation $\tan \theta \approx \theta$ pour un angle θ petit.
- 3.2.b.** Montrer par un calcul que le diamètre a vaut environ $100 \mu\text{m}$.
- 3.3.** À l'université de Pohang en Corée du Sud, les recherches visent à obtenir les protéines adhésives Mfp-3 et Mfp-5 en les extrayant à partir de véritables filaments de byssus.
- 3.3.a.** En prenant une longueur moyenne de 5 cm pour les filaments du byssus, déterminer la masse de protéine adhésive extraite à partir d'une seule moule.
- 3.3.b.** Estimer le nombre de moules qu'il faut traiter pour obtenir 1 gramme de protéines adhésives extraites des filaments de byssus. Conclure sur la pertinence d'une exploitation des ressources naturelles.

4. Propriétés élastiques des filaments de byssus

Les propriétés adhésives du byssus ne suffisent pas à expliquer la résistance de l'ancrage des moules, surtout en période de tempête hivernale.

Pour étudier le comportement dynamique de la moule soumise aux vagues, on assimile celle-ci à un point matériel M et le réseau de filaments de byssus à un ressort de raideur $k = 500 \text{ N}\cdot\text{m}^{-1}$. Initialement, la moule est à l'abscisse $x = 0$ et, à $t = 0$, la vague lui communique une vitesse initiale $v_0 = 2 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ dirigée suivant l'axe x .



Données

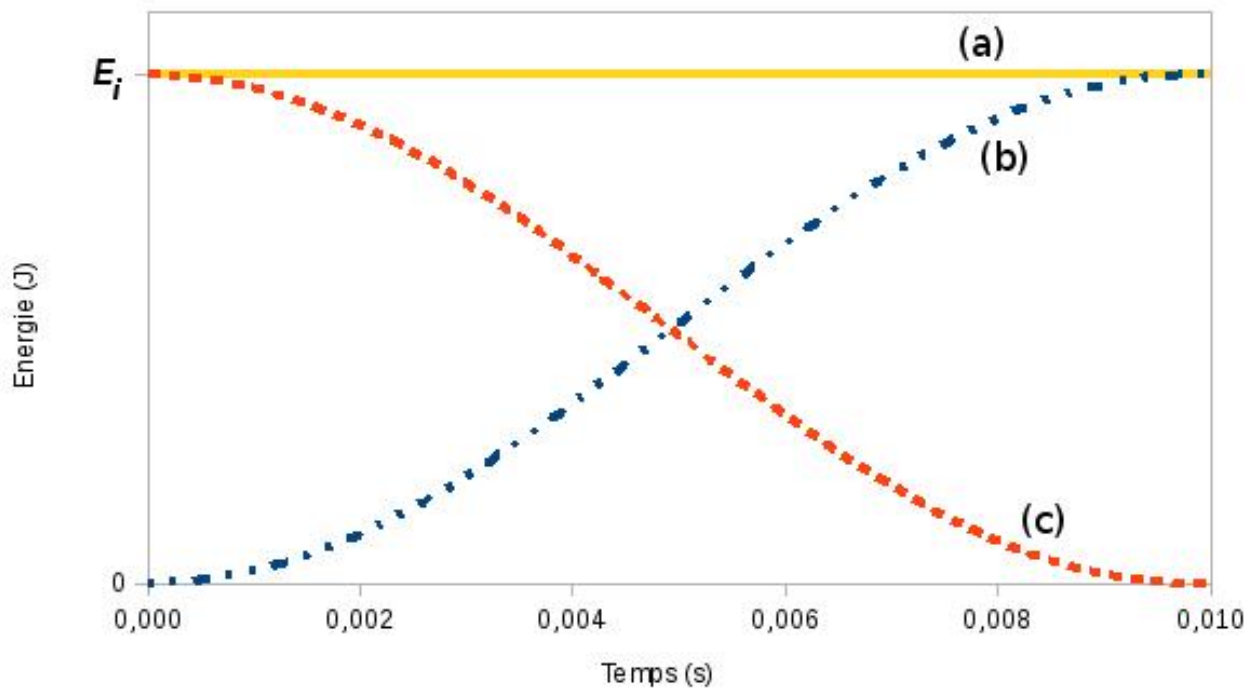
Masse d'une moule : $m = 20 \text{ g}$

Force maximale avant rupture du réseau de filaments de byssus : $F_{\text{max}} = 5,1 \text{ N}$

L'intensité de la force de rappel d'un ressort d'axe (O, x) est $F = k \cdot x$ et l'énergie potentielle élastique E_{pe} du ressort est donnée par la relation :

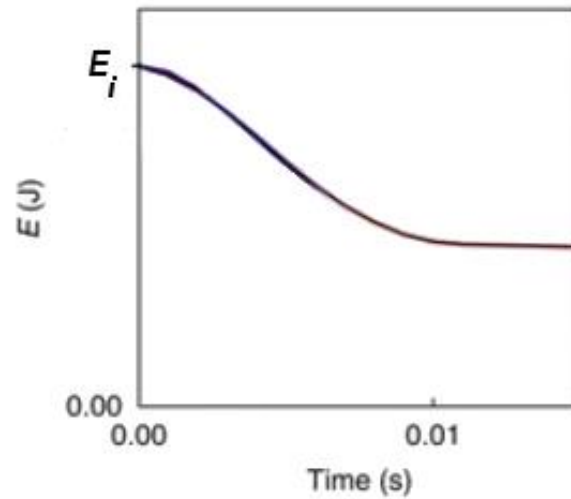
$$E_{pe} = \frac{1}{2} k \cdot x^2$$

Dans cette partie, on néglige les variations d'énergie potentielle de pesanteur et, dans un premier temps, on considère que l'énergie mécanique se conserve durant le mouvement. Les évolutions temporelles des énergies sont représentées sur le graphique ci-après :



- 4.1. Identifier parmi les courbes (a), (b) et (c) celle qui correspond à l'énergie cinétique E_c , à l'énergie potentielle élastique E_{pe} et à l'énergie mécanique E_m . Justifier brièvement.
- 4.2. Calculer la valeur de l'énergie mécanique initiale que l'on note E_i .
- 4.3. Montrer que l'allongement maximal x_{max} (à $t = 0,010$ s) des filaments de byssus est de l'ordre de 1,3 cm.
- 4.4. En déduire la valeur maximale de la force de rappel F que le réseau de filaments de byssus devrait exercer et conclure.

En réalité, les filaments jouent aussi un rôle d'amortisseur et dissipent de l'énergie.



Évolution temporelle de l'énergie mécanique en situation réelle. *D'après Qin et Buehler, Nature Communications, Vol 4, 2013.*

4.5. Montrer que la dissipation d'énergie par le réseau de filaments de byssus permet à la moule de rester accrochée à son support malgré la tempête.

ANNEXE À RENDRE AVEC LA COPIE

Annexe de l'exercice II

Question 2.3.

