

LC13 - Stéréochimie et molécules du vivant (Lycée)

Nabil LAMRANI

2019-2020

Bibliographie

- [1] Chimie - Terminal S - Programme 2012, Bellin.
- [2] B. Fosset, J.-B. Baudin et F. Lahitète, Chimie - Tout-en-un - PCSI - 4ème édition, Malakoff: Dunod, 2016.
- [3] Physique Chimie - Terminale S, Lelivrescolaire.fr.
- [4] P. Arnaud, B. Jamart, J. Bodiguel et N. Brosse, Chimie organique, Paris: Dunod, 2015.
- [5] Terminale STL-CBSV, Collection Numérique - Académie de Montpellier.
- [6] B. Fosset, Chimie tout-en-un PC-PC*, Dunod, 2014.

Table des matières

Bibliographie.....	1
Niveau :	1
Prérequis :	2
Introduction [1]	2
I - Généralités sur la stéréochimie : résumé [1] [2] [3]	4
II – Les molécules du vivant : l'exemple des acides α -aminés [4] [1] [3]	11
1 – généralités	11
2 - Forme générale et configuration	13
3 – Peptides et protéines.....	14
III - La stéréochimie et le vivant : exemples dans le domaine de la biologie [1] [5]	17
1 – Transport des ions dans une cellule et conformation de protéines.	17
2 - Chimie de la vision et diastéréoisomères	18
3 - La chimie des odeurs et du gout.....	20
Conclusion	21

Niveau :

Terminale STL-SPCL / STL-CBSV / ST2S / S

Prérequis :

- Polarisation de la lumière.
- Représentations de molécules (Cram, Newman).
- Isomérie plane.
- Notions introductives de la stéréoisomérie.
- Fonctions chimiques usuelles.

Introduction [1]

Les origines de la stéréochimie de configuration remontent à la découverte par le physicien français *Malus* de la lumière polarisée plane en 1809. *Biot* en 1812, suivant une observation antérieure de *Arago* en 1811, découvre qu'une lame de quartz, taillée perpendiculairement à l'axe de son cristal, fait tourner le plan de la lumière polarisée, mettant pour la première fois en évidence la notion de pouvoir rotatoire. C'est toutefois au génie de *Pasteur* que l'on doit l'extension de cette découverte des cristaux aux molécules elles-mêmes, par l'analyse en 1848 des solutions du tartrate double de sodium et d'ammonium issus de tonneaux de vins (figure n°1).

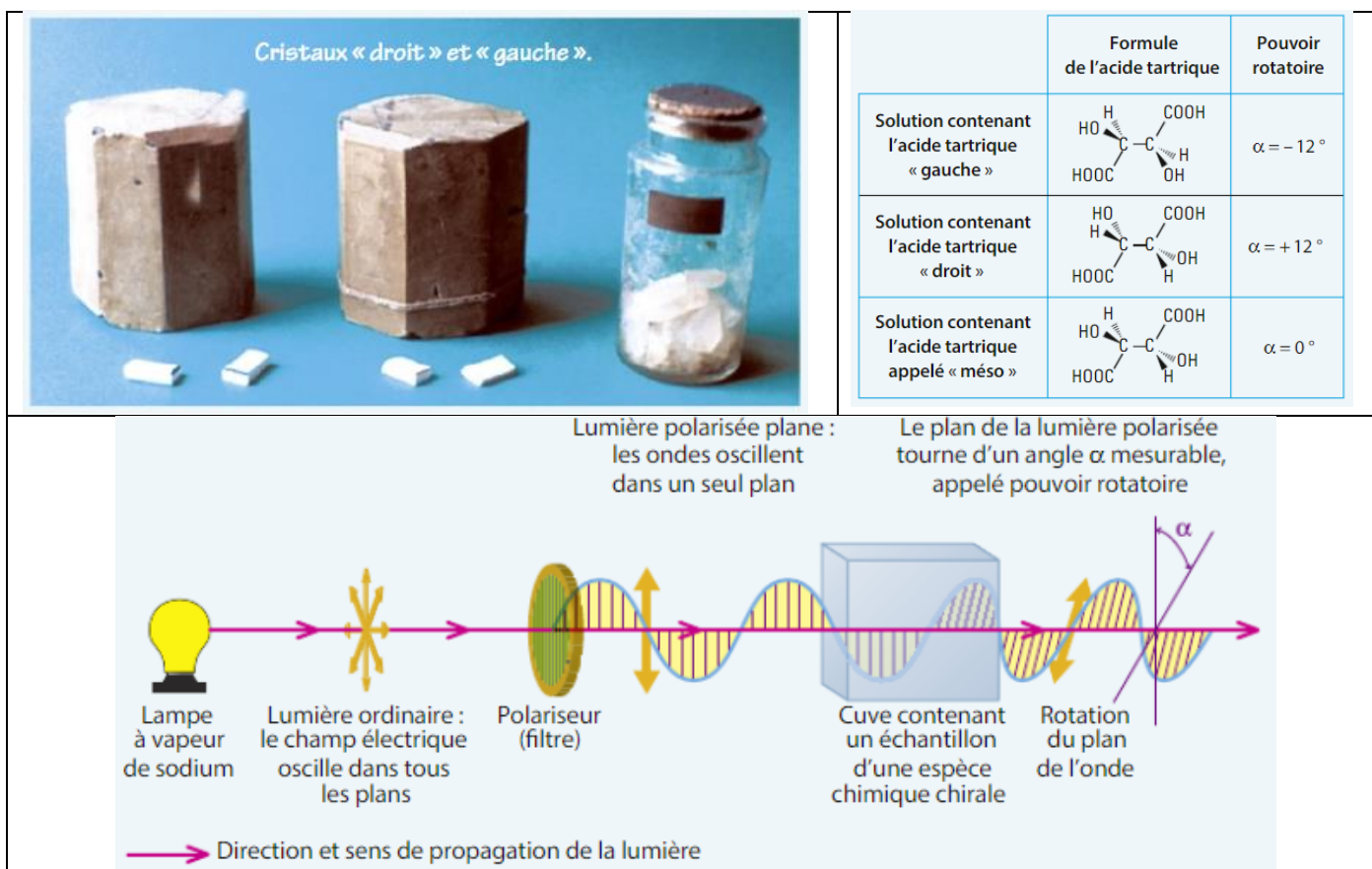


Figure 1 - L'acide tartrique, de formule brute $C_4H_6O_6$, se présente sous trois formes différentes qui peuvent être mises en évidence expérimentalement en mesurant leurs pouvoirs rotatoires respectifs (d'après TS chimie – Bellin – programme 2012).

En 1874, les chimistes français *Le Bel* et néerlandais *van't Hoff* émettent l'hypothèse que les doublets d'un atome de carbone engagé dans 4 liaisons simples adoptent un arrangement

spatial tétraédrique (figure n°2). Ils fondent ainsi les bases de la chimie dans l'espace : la stéréochimie. La représentation de Cram, proposée en 1953 par le chimiste américain *Donald Cram*, symbolise cette structure tridimensionnelle.



Figure 2 - Modèles de tétraèdres en carton construits par van't Hoff pour illustrer la géométrie des atomes de carbone tétravalents.

Nous abordons dans cette leçon les bases de la stéréochimie, l'introduction de grandes familles de molécule du vivant ainsi que l'importance de la stéréochimie dans le monde du vivant.

Nous nous basons sur la séquence d'enseignement complète ci-dessous :

Plan de la séquence

I - Stéréochimie : généralités

- 1 - Notion d'isomérisation
- 2 - Les différentes représentations spatiales des molécules organiques
- 3 - Stéréoisomérisation
 - 3-a - Enantiomères
 - 3-b - Diastéréoisomères

II - Molécules du vivant

- 1 - Les oses
- 2 - Les acides α -aminés
- 3 - Les acides gras

III - La stéréochimie et le vivant

- 1 - Exemple dans le domaine de la biologie
 - 1-a - La chimie de la vision
 - 1-b - La chimie des odeurs et du goût
 - 1-c - Les phéromones
- 2 - Exemple dans le domaine de santé

Dans cette leçon d'agrégation de 30 minutes nous choisissons aujourd'hui de reprendre sous forme de carte mentale les éléments clefs de la première partie que nous considérons donc comme déjà traité. Nous traitons ensuite complètement le cas d'une grande famille de molécules : les acides aminés en choisissant de ne citer que quelques aspects des autres familles abordées dans la séquence. Enfin nous illustrerons l'importance de la stéréochimie dans le vivant en abordant quelques exemples de la troisième partie nous laissant la possibilité de profiter de la séance de question pour revenir sur les notions abordés ou non abordés durant ces 30 minutes.

I - Généralités sur la stéréochimie : résumé [1] [2] [3]

Dans la première partie de cette séquence nous avons complété la notion d'**isomères** découverte en première spécialité c'est-à-dire, le fait que des **molécules différentes** pouvaient avec la **même formule brute** en introduisant de nouvelles isoméries.

Nous y avons découvert les différents type d'isoméries résumées dans la carte mentale suivante que nous avons construit progressivement en rappelant ou en introduisant les différents types de représentations de molécules organique (formule brute, développée, semi-développée, topologique, représentation de Cram, de Newman ...)



Nous avons réactivé ensemble nos connaissances sur la notions d'**isomérie de constitution** que nous avons découvert en première en introduisant les **formules brutes, semi-développées et développés** (figure n°2).

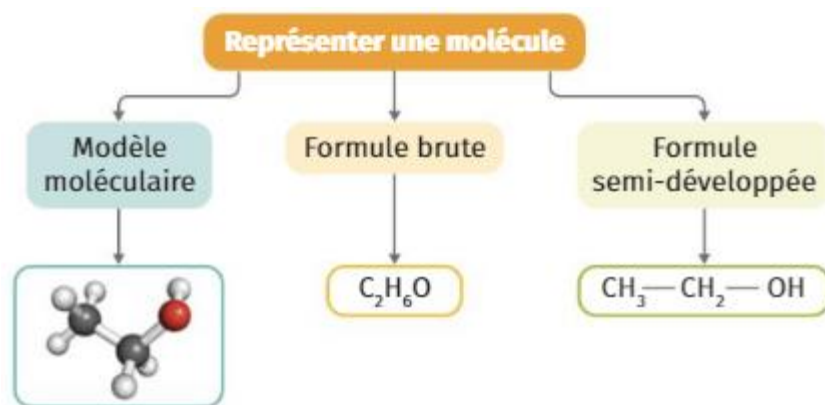


Figure 3 -Modèle moléculaire, formule brute et formule semi-développée de l'éthanol.

Exemples d'isomères de constitution :

Isomérisation de fonction	<p>Exemples</p> $\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—COOH}$ (acide) $\text{HOCH}_2\text{—CH=CH—CH}_2\text{OH}$ (dialcool, ou « diol ») $\text{CH}_3\text{—CHOH—CH}_2\text{—CHO}$ (aldéhyde-alcool) qui ont tous trois pour formule brute $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$.
Isomérisation de chaîne	<p>Exemples</p> $\begin{array}{ccc} \text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_3 & \text{et} & \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3\text{—CH—CH}_3 \end{array} \\ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3\text{—CH—CH}_2\text{—CH}_2\text{—OH} \end{array} & \text{et} & \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3\text{—C—CH}_2\text{—OH} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} \end{array}$
Isomérisation de position	<p>Exemples</p> $\begin{array}{ccc} \text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—OH} & \text{et} & \begin{array}{c} \text{CH}_3\text{—CH—CH}_2\text{—CH}_3 \\ \\ \text{OH} \end{array} \end{array}$ <p style="text-align: right;">(position d'un — OH)</p> $\begin{array}{ccc} \text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH=CH}_2 & \text{et} & \text{CH}_3\text{—CH=CH—CH}_3 \end{array}$ <p style="text-align: right;">(position de la double liaison)</p>

Figure 4 - exemples d'isomères de constitution

Puis nous avons dégagé, la notion de **Stéréoisomérisation** en commençant par apprendre à différencier les **isomérisations de conformation** des **isomérisations de configuration**.

Deux structures moléculaires dont l'enchaînement des liaisons et des atomes est le même, mais qui diffèrent par la disposition des atomes dans l'espace, sont appelés stéréoisomères.

- **Stéréoisomères de conformation** : deux stéréoisomères sont dits de conformation si, pour passer de l'un à l'autre, on effectue une rotation autour d'une ou plusieurs liaisons simples. Il peut exister une infinité de conformations pour une même molécule.
- **Stéréoisomères de configuration** : deux stéréoisomères sont dits de configuration si, pour passer de l'un à l'autre, il est nécessaire de rompre et créer des liaisons. Deux stéréoisomères de configuration sont non superposables

Exemple d'isomérisie de conformation :

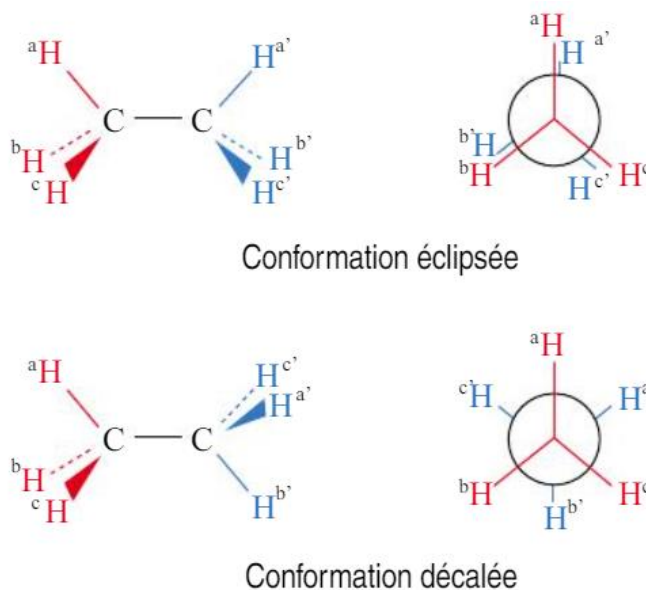


Figure 5 - la molécule d'éthane, exemple de stéréoisomères de conformation

En particulier nous y avons discuté les **aspects énergétiques** de ces **conformations** :

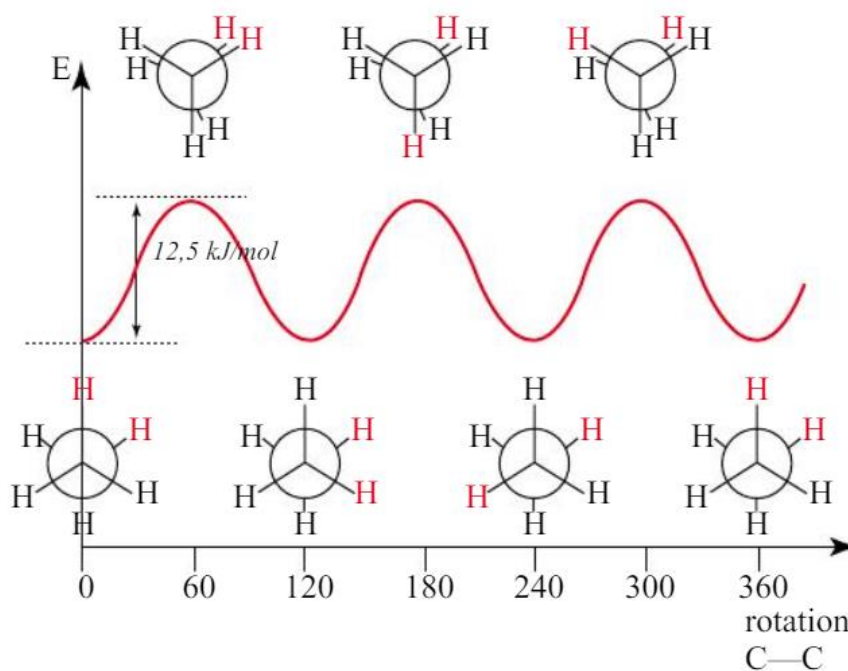


Figure 6 - Stéréoisomères de conformation et aspect énergétique sur l'exemple de l'éthane

S'agissant des isomérisies de configuration, je rappelle que c'est l'introduction des notions de **carbones stéréogènes** (ou **asymétrique**) et de **chiralité** qui nous ont permis de dégager la notion d'énantiomères en insistant sur leurs caractéristiques chimiques et physiques.

Deux stéréoisomères de configuration qui sont images l'un de l'autre dans un miroir plan sont appelés énantiomères.

A titre d'exemple revenons sur le cas de l'acide lactique ou l'acide 2-hydroxypropanoïque grâce à ce module moodle hébergé sur l'Académie d'Orléans Tours et basé que l'application Java Jmol (figure n°7):

http://sciences-physiques-moodle.ac-orleans-tours.fr/moodle/pluginfile.php/3348/mod_resource/content/4/index2-jsmol.htm

Figure 7 - L'application Jmol sur l'exemple de l'acide lactique

On y découvre deux stéréoisomères de configuration de l'acide lactique de configuration dites absolue R et S images l'une de l'autre dans un miroir plan.

Remarque sur les Configuration R/S :

La façon dont ceux-ci s'organisent dans l'espace permet d'attribuer par convention une configuration dite absolue à chacun des énantiomères. Ces configurations sont dites le plus souvent R (rectus) ou S (sinister). En chimie des sucres et des acides aminés, ces configurations sont quelques fois dites L ou D comme nous le verrons dans la suite. Dans tous les cas, la nature de la configuration adoptée par convention, sur la base d'un classement par rang de priorité des substituants (règle de *Cahn, Ingold* et *Prelog* ; figure n°8)), est indépendante du pouvoir rotatoire mesuré expérimentalement (un énantiomère de configuration S peut être lévogyre ou dextrogyre et inversement).

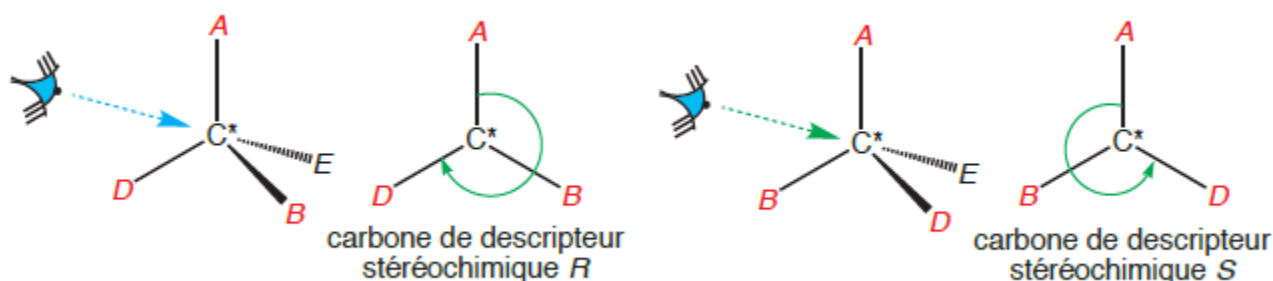


Figure 8 - Indications qualitatives des règles de Cahn, Ingold et Prélog

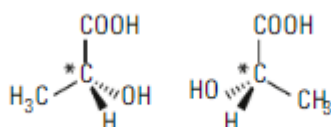
Deux énantiomères ont des propriétés chimiques identiques lorsqu'ils réagissent avec des réactifs ou des catalyseurs achiraux. En revanche, leurs propriétés chimiques sont différentes lorsqu'ils réagissent avec des réactifs ou catalyseurs chiraux.

Un couple d'énantiomères a les mêmes propriétés physiques.

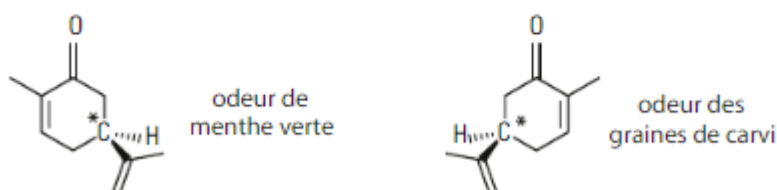
Un mélange racémique est un mélange équimolaire (égalité des quantités de matière) de deux énantiomères. Un tel type de mélange est optiquement inactif.

Exemples de couples énantiomères et propriétés physicochimiques :

Exemple Les deux énantiomères de l'acide lactique ont les mêmes valeurs de pK_A dans l'eau : 3,9.



Exemple Les deux énantiomères de la carvone provoquent au niveau des récepteurs olfactifs des sensations odorantes différentes



Enfin nous avons pu dégager la notion de diastéréoisomères dans le cas des molécules comportant des carbone stéréogènes, comportant une double liaison $C=C$ ou un encore un cycle.

Deux stéréoisomères de configuration qui ne sont pas images l'un de l'autre dans un miroir sont appelés diastéréoisomères.

A titre d'exemple, revenons brièvement sur le cas de la thréonine, un acide aminés, membre de la famille sur laquelle nous allons consacrer la deuxième partie de cette leçon. Cette molécule, présente deux atomes de carbone asymétriques et illustre une première grande classe d'espèces pour lesquelles il existe des couples de diastéréomères. Les règles de nomenclature des carbones symétriques de ces molécules sont identiques à celles étudiées précédemment. Dans le cas général, chaque atome de carbone asymétrique peut présenter deux configurations, et par conséquent il existe au maximum $2^2 = 4$ stéréoisomères de configuration.

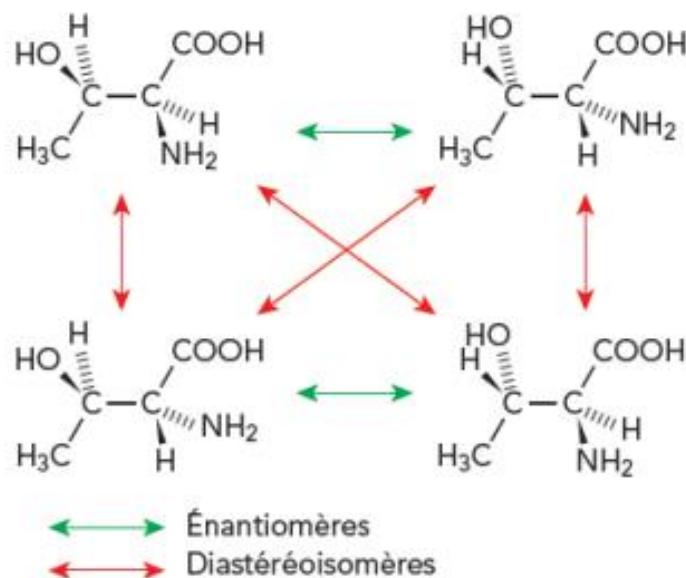


Figure 9 - Relations d'isomérisation entre stéréoisomères de la thréonine

Nous rappelons à travers le schéma de la figure n°9 les relations d'isomérisation que l'on peut établir dans ce cas.

Nous reviendrons sur les autres diastéréoisomérisations plus tard dans l'exposé.

Rappelons enfin que :

Deux diastéréoisomères ont des propriétés chimiques et physiques différentes

Exemple :

Exemple Il existe deux diastéréoisomères pour l'acide but-2-ènedioïque : l'acide maléique et l'acide fumarique. Leur température de fusion est de 131 °C et 287 °C respectivement, et leur solubilité dans l'eau de 780 g · L⁻¹ et 6,3 g · L⁻¹.

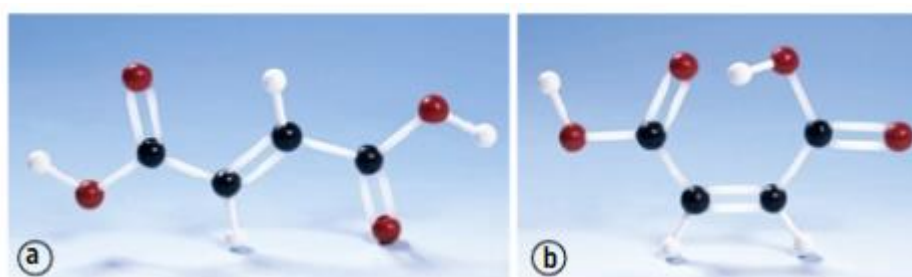


Figure 10 - Modèles moléculaires de l'acide fumarique [a] et de l'acide maléique [b].

Remarque : dans l'exemple ci-dessus, Les groupes carboxyles sont soit du même côté de la double liaison (configuration Z, de l'allemand *zusammen*, « ensemble »), soit en diagonale (configuration E, de l'allemand *entgegen*, « opposé »).

Une conséquence de la propriété précédente est que des diastéréoisomères sont facilement séparables, contrairement aux énantiomères. Il suffit de choisir un solvant dans lequel seul l'un des diastéréoisomères est soluble et procéder à une filtration.

Par contre la séparation d'énantiomère d'un mélange racémique en particulier passe par nécessairement pas une réaction. Pour séparer deux énantiomères, on introduit un réactif chiral dans le mélange : la réaction aboutit à la formation de deux diastéréoisomères, qui sont aisément séparable comme le montre le procédé dit de dédoublement racémique décrit dans la figure n°11.

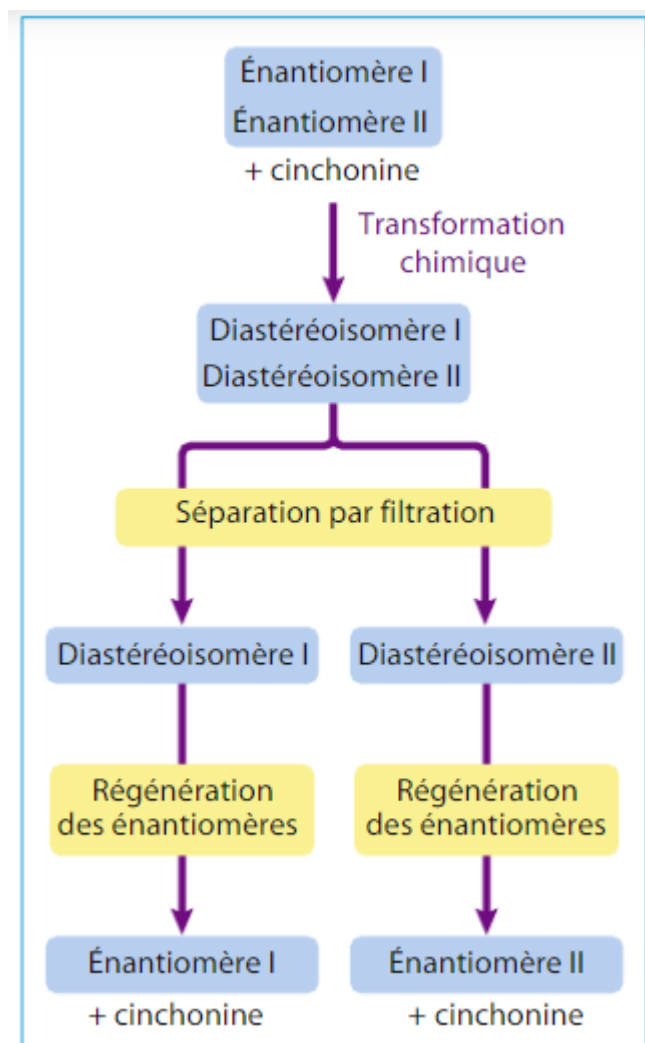


Figure 11 - Principe du dédoublement de l'acide tartrique racémique

C'est ce procédé que Pasteur en 1849 a utilisé pour parvenir à séparer les deux énantiomères de l'acide tartrique présenté en introduction en le faisant réagir avec une espèce chirale : la cinchonine naturelle. Dans cette approche, les diastéréoisomères obtenus sont séparés par filtration. Et l'énantiomère recherché est ensuite régénéré.

Transition : Les principales connaissances et capacités de cette première partie étant réactivées, nous allons pouvoir, les consolider en traitant de la description de molécules spécifiques du vivant, les acides α -aminés.

II – Les molécules du vivant : l'exemple des acides α -aminés [4] [1] [3]

1 – généralités

En 1839, le chimiste hollandais Gerrit Mulder publia des résultats sur l'analyse de la fibrine du sang, des albumines du sérum sanguin et de l'oeuf. Ceux-ci indiquaient que c'étaient des composés quaternaires (C, H, O, N) avec des pourcentages quasiment identiques pour ces quatre atomes et qui contenaient des traces variables de soufre et de phosphore. En 1938, sur la suggestion du chimiste suédois Berzelius, Mulder désigna ces composés sous le nom de protéines (du grec : prééminence). Après une période d'identification des composants, les acides α -aminés, Fischer et Hofmeister présentèrent chacun, le même jour, lors d'un congrès en 1902 le mode de liaison des acides aminés dans les protéines : la liaison peptidique.

Les protéines sont des biomolécules de première importance :

- par leur présence universelle dans le monde vivant, seuls des viroïdes en sont dépourvus.
- par leur abondance cellulaire : c'est le premier constituant après l'eau (10 fois plus que les glucides)
- par leur extrême diversité : elles assurent des fonctions vitales tant structurales que dynamiques et de plus elles sont le support de la spécificité des "espèces".

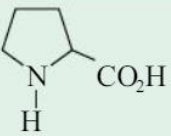
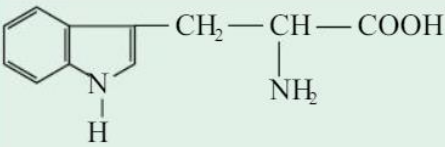
Sur un ensemble de quelques 300 aminoacides, pour le moment inventoriés, seuls 20 (figure n°7) de ceux-ci composent les protéines en tenant compte du fait que certains aminoacides non standard, trouvés dans les protéines, sont modifiés après la traduction (modification post traductionnelle).

Les noms de ces 20 aminoacides, dont le dernier à être caractérisé fut la thréonine en 1935, n'obéissent à aucune nomenclature et évoquent soit leurs sources, soit leurs propriétés physiques ou encore un quelconque caractère analytique.

On a l'habitude d'utiliser des abréviations à trois lettres ou à une lettre pour cette série de vingt aminoacides.

Les aminoacides sont dits « neutres » s'ils possèdent autant de fonctions acide que de fonctions amine, « acides » s'ils possèdent plus de fonctions acide que de fonctions amine, et « basiques » s'ils possèdent plus de fonctions amine que de fonctions acide. Dans la deuxième colonne figurent les abréviations usuelles par lesquelles on les désigne.

Acides α -aminés « neutres »		
Glycine (ou glycolle)	Gly	$\text{H}_2\text{N} - \text{CH}_2 - \text{CO}_2\text{H}$
Alanine	Ala	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{CH} - \text{CO}_2\text{H} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$
Valine	Val	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{CH} - \text{CH} - \text{CO}_2\text{H} \\ \quad \quad \\ \text{H}_3\text{C} \quad \quad \text{NH}_2 \end{array}$

Leucine*	Leu	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{CO}_2\text{H} \\ \qquad \qquad \\ \text{CH}_3 \qquad \text{NH}_2 \end{array}$
Isoleucine	Ile	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{CH} - \text{CO}_2\text{H} \\ \qquad \qquad \\ \text{H}_3\text{C} \qquad \text{NH}_2 \end{array}$
Sérine	Ser	$\begin{array}{c} \text{HOCH}_2 - \text{CH} - \text{CO}_2\text{H} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$
Thréonine	Thr	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{CH} - \text{CH} - \text{CO}_2\text{H} \\ \qquad \\ \text{OH} \quad \text{NH}_2 \end{array}$
Méthionine*	Met	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 - \text{S} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{CO}_2\text{H} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$
Cystéine	Cys	$\begin{array}{c} \text{HS} - \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{CO}_2\text{H} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$
Proline	Pro	
Phénylalanine*	Phe	$\begin{array}{c} \text{C}_6\text{H}_5 - \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{COOH} \\ \\ \text{NH}_2 \end{array}$
Tyrosine	Tyr	$\text{HO} - \text{C}_6\text{H}_4 - \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{COOH} \\ \\ \text{NH}_2$
Tryptophane*	Try	
Acides α-aminés « acides »		
Acide aspartique	Asp	$\text{HO}_2\text{C} - \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{CO}_2\text{H} \\ \\ \text{NH}_2$
Acide glutamique	Glu	$\text{HO}_2\text{C} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH} - \text{CO}_2\text{H} \\ \\ \text{NH}_2$

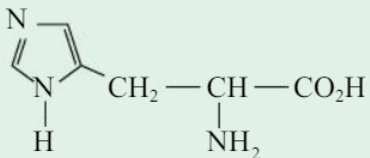
Acides α-aminés « basiques »		
Lysine*	Lys	$\text{H}_2\text{N} - (\text{CH}_2)_4 - \underset{\text{NH}_2}{\text{CH}} - \text{CO}_2\text{H}$
Arginine	Arg	$\text{H}_2\text{N} - \underset{\text{NH}}{\text{C}} = \text{NH} - (\text{CH}_2)_3 - \underset{\text{NH}_2}{\text{CH}} - \text{CO}_2\text{H}$
Histidine	His	
Acides α-aminés carbonylés « amidoacides »		
Asparagine	Asp	$\text{H}_2\text{N} - \text{CO} - \text{CH}_2 - \underset{\text{NH}_2}{\text{CH}} - \text{COOH}$
Glutamine	Glu	$\text{H}_2\text{N} - \text{CO} - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \underset{\text{NH}_2}{\text{CH}} - \text{COOH}$

Figure 12 - Les vingt aminoacides constituant principaux des protéines naturelles

Les animaux supérieurs sont incapables de biosynthétiser la totalité de ces aminoacides. Chez l'homme, l'isoleucine, la leucine, la lysine, la méthionine, la phénylalanine, la thréonine, le tryptophane et la valine doivent être apportés par la ration alimentaire, ils sont qualifiés d'indispensables. A ceux-ci, on peut ajouter des aminoacides essentiels que l'organisme synthétise à une vitesse trop lente : l'arginine et l'histidine, qui sont indispensables pour le nouveau-né ou l'enfant.

2 - Forme générale et configuration

Toutes les molécules citées dans le tableau précédent présentent une fonction amine portée par le même carbone voisin du carbone porteur de la fonction acide carboxylique. Cela justifie l'appellation acide α-aminé de cet ensemble de molécules polyfonctionnelles (figure n°13)

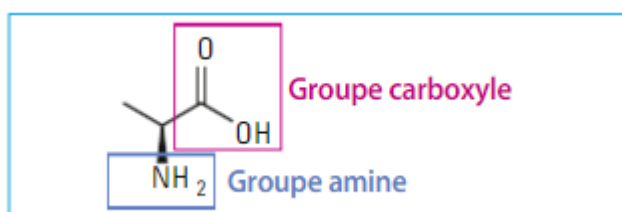


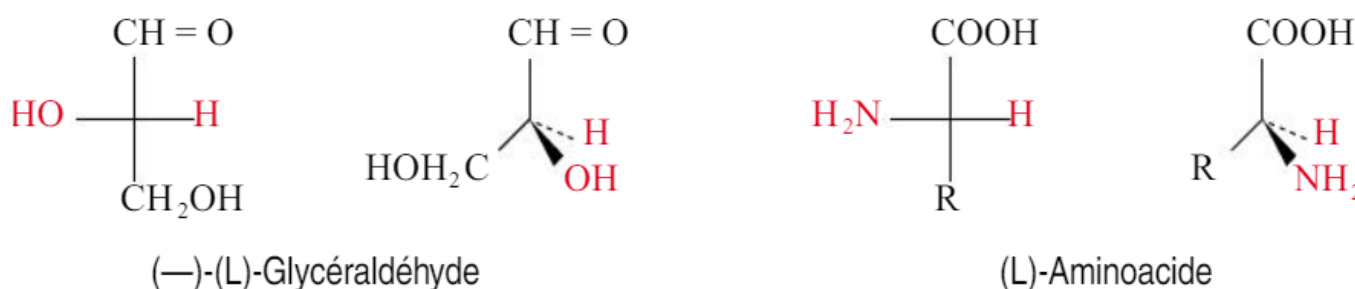
Figure 13 - La L-alanine est un acide aminé : c'est une molécule polyfonctionnelle.

Mis à part le cas de la glycine, les α-aminoacides possèdent au moins un carbone asymétrique en α de la fonction acide, et sont donc optiquement actifs, avec une forme dextrogyre (+) et une forme lévogyre (-).

Il est remarquable de noter que les aminoacides qui jouent un rôle dans les processus biologiques ont tous la même configuration absolue, et appartiennent à la « série L » par référence au (-)-(L)-glycéraldéhyde.

Un point d'éclaircissement s'impose s'agissant de ce nouveau type de stéréo-descripteurs qui s'appuie sur une nouvelle représentation à ce stade de la séquence: la représentation de Fisher.

Remarque : les éléments mentionnés ici sont normalement traités lorsque l'on aborde les oses.



A propos de la représentation de Fischer :

Par convention, dans une représentation de Fischer, les liaisons horizontales sont en avant du plan de la feuille et les liaisons verticales extrémales sont en arrière du plan de la feuille.

Cette représentation doit cependant se faire avec deux conventions arbitraires pour pouvoir dire qu'elle est de Fischer :

- dans une représentation de Fischer, la chaîne carbonée est toujours verticale ;
- dans une représentation de Fischer, le carbone le plus oxydé est toujours placé en haut.

Il n'y a pas de relation systématique en nomenclature L/D de Fischer et S/R de Cahn, Ingold et Prelog.

Les oses simples se caractérisent par la présence d'un groupe carbonyle. Dans une représentation de Fischer des oses le groupe carbonyle est toujours placé en haut.

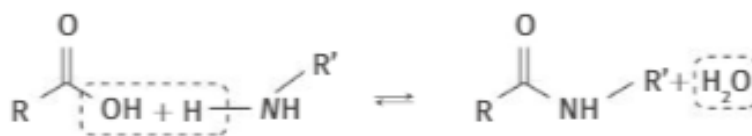
En partant de la représentation de Fischer de l'ose, on place toujours la chaîne carbonée verticale et en plaçant le groupe carbonyle en haut. Il faut alors analyser la configuration de l'atome de carbone asymétrique le plus bas de la chaîne carbonée (attention : ce n'est que rarement l'atome de carbone le plus bas dans la chaîne carbonée !). Si le groupe hydroxy -OH de cet atome de carbone est à gauche, l'ose est dit L, s'il est à droite, il est dit D.

3 – Peptides et protéines.

Les protéines sont les constituants essentiels de nombreux tissus vivants, végétaux ou animaux (protéines fibreuses formant la peau, les muscles, les cheveux, la soie, la laine...) et en outre, jouent souvent un rôle primordial dans divers processus vitaux (enzymes, hormones, protéines globulaires comme l'hémoglobine, l'albumine, les protéines du plasma sanguin, protéines participant au déterminisme génétique).

Elles résultent de la condensation d'un grand nombre de molécules d'acides aminés, selon le schéma conduisant à des chaînes plus ou moins longues, linéaires ou cycliques. La liaison —CO—NH— , qui constitue le groupement caractéristique de ces enchaînements est appelée « liaison peptidique ».

Ainsi c'est la formation d'une fonction amide à partir de la fonction amine primaire (ou secondaire) d'un acide aminé sur la fonction acide carboxylique d'un autre acide aminé qui lie ces deux acides aminés dans un dipeptide :



La figure n°14 montre un enjeu de cette synthèse dont les conséquences seront abordées dans la leçon sur les stratégies en synthèse organique lorsqu'il s'agira de protection de fonction.

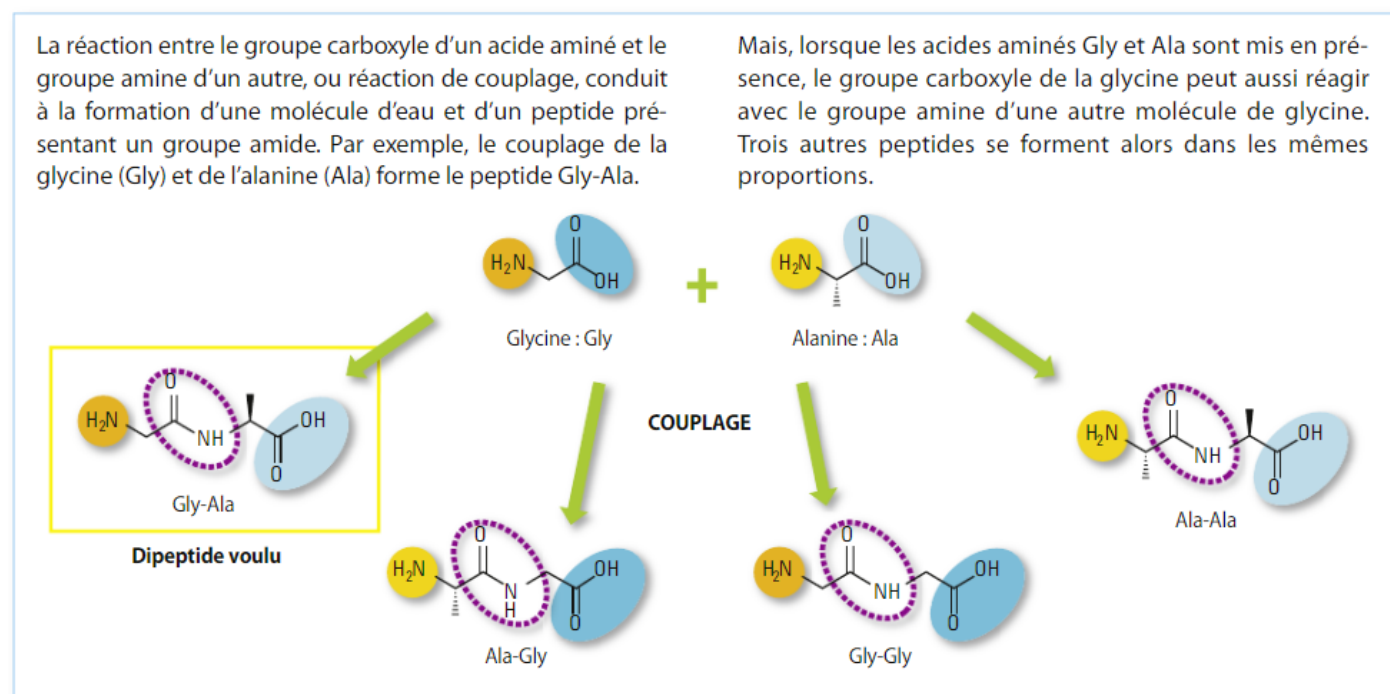


Figure 14 - enjeu de la synthèse d'un dipeptide

La séquence des acides aminés (l'ordre dans lequel ils sont enchaînés les uns aux autres) au sein d'un peptide (ou d'une protéine) définit sa structure primaire. La géométrie tridimensionnelle des longues chaînes d'acides aminés constitue la structure secondaire des protéines. Il existe deux arrangements importants :

- l'hélice α où la chaîne peptidique est enroulée en hélice dont chaque spire comporte environ quatre liaisons peptidiques, donc environ quatre acides aminés, leurs groupes R (groupe porté latéralement par la chaîne principale) étant tournés vers l'extérieur de cette sorte de « solénoïde » (figure n°15).
- Le feuillet β où les chaînes peptidiques se placent parallèlement (ou antiparallèlement) et sont associées par des liaisons hydrogène. Les chaînes latérales se disposent d'un côté ou de l'autre du plan du feuillet

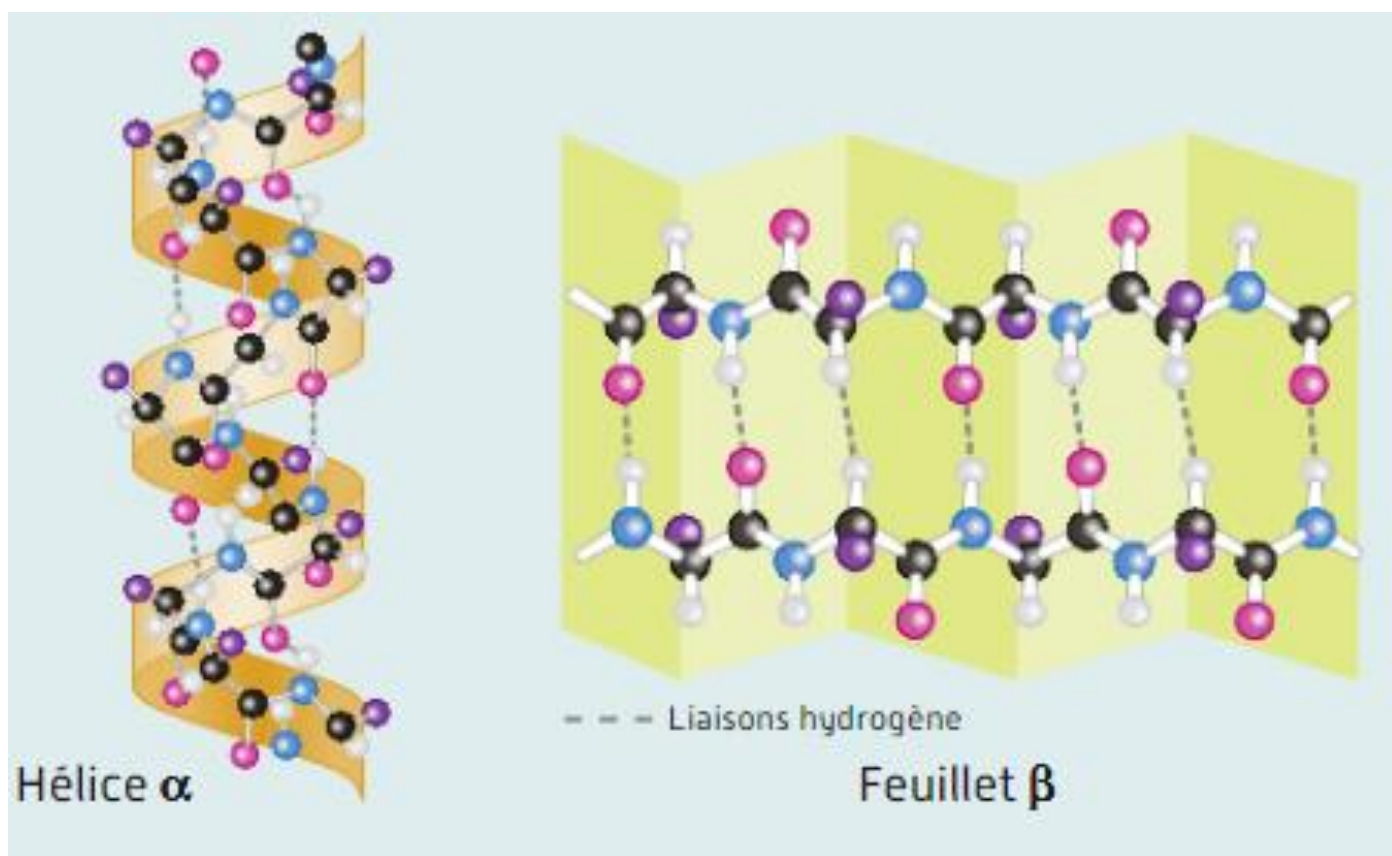


Figure 15 - structure secondaire des protéines

Les protéines adoptent une conformation qui leur confère leurs propriétés spécifiques. Une conformation active peut être altérée par la variation d'un paramètre physico-chimique comme le pH, la concentration en certains cations, la température ou la présence de solvants autre que l'eau ou de tensioactifs. On peut citer le cas de La principale protéine du blanc d'œuf est l'ovalbumine qui lorsqu'elle est chauffée, ou placée dans une solution acide (vinaigre), voit sa conformation altérée : le blanc d'œuf coagule et devient solide.

Transition : Abordons pour terminer quelques exemples illustrant l'impact de la stéréochimie dans le vivant.

III - La stéréochimie et le vivant : exemples dans le domaine de la biologie [1] [5]

Quelques exemples pour illustrer le champs d'impact des notions de stéréochimie visées par notre leçon. En commençant par un exemple impliquant des conformères de protéines dans la transmission de l'influx nerveux.

1 – Transport des ions dans une cellule et conformation de protéines.

Les canaux potassiques (figure n°16) transportent les ions potassium K^+ à travers la membrane des cellules. On les trouve par exemple dans la membrane des cellules excitables comme les neurones qui produisent des influx nerveux sous forme de signaux électriques. Ils constituent un filtre sélectif, ne laissant passer aucun anion et en moyenne qu'un seul ion Na^+ pour 10 000 ions K^+ . La protéine du canal potassique d'un neurone est constituée de 4 sous-unités (comprenant chacune plusieurs hélices α).

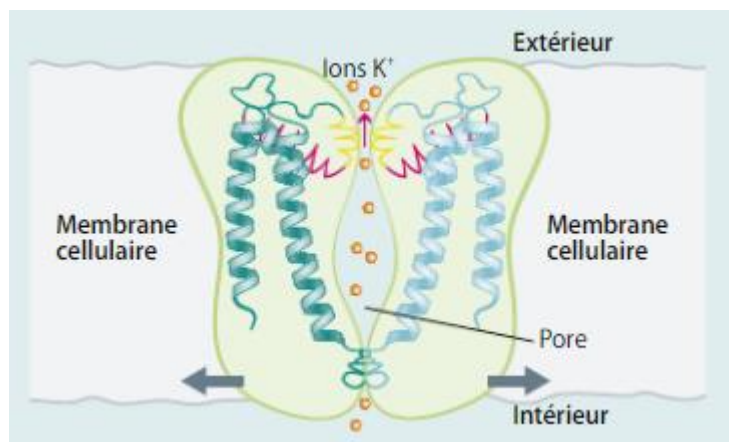


Figure 16 - Canal potassique d'un neurone (en coupe). Seules 2 sous-unités sur les 4 sont représentées.

Le canal potassique peut passer d'un état « ouvert » à un état « fermé », selon son environnement ionique. Dans un neurone au repos, la répartition inégale des ions K^+ et Na^+ de part et d'autre de la membrane entraîne une différence de potentiel entre l'intérieur, chargé négativement, et l'extérieur, chargé positivement. Dans cette situation, le canal potassique est fermé. Lorsque le neurone est excité, la polarisation de la membrane s'inverse transitoirement. Certains acides aminés du canal s'ionisent, ce qui déstabilise la conformation « fermée » : des hélices α de même charge se repoussent, et le canal passe à la conformation « ouverte » (figure n°17). Ce changement de conformation joue un rôle clé dans la propagation de l'influx nerveux.

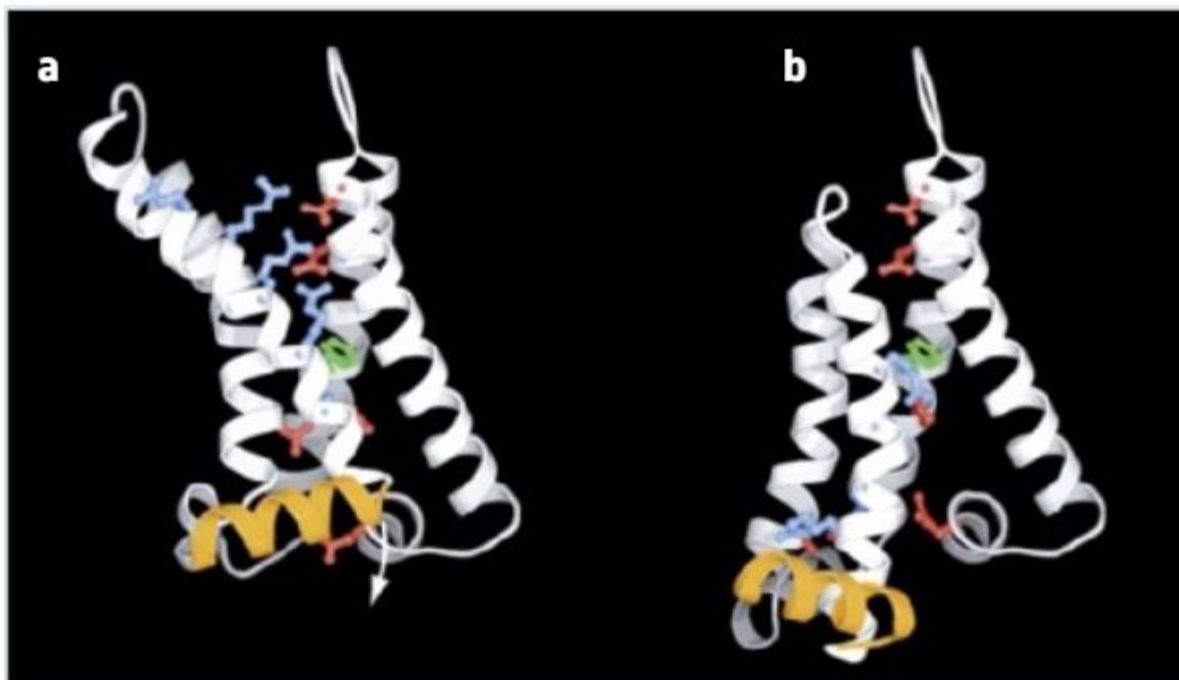


Figure 17 - Une partie du canal potassique ouvert (a) et fermé (b)

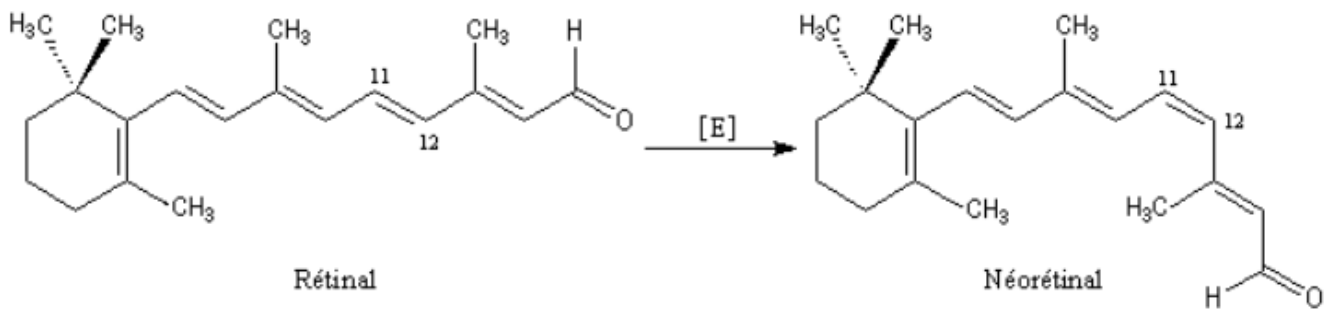
Transition :

2 - Chimie de la vision et diastéréoisomères

L'oeil est un récepteur de lumière extrêmement sensible. Quelques photons seulement suffisent à un oeil placé dans le noir le plus complet depuis plusieurs minutes pour qu'il détecte de la lumière. Le domaine des longueurs d'onde auquel il est sensible est par contre assez restreint: 400-800nm. La rétine, partie photosensible de l'œil est constituée de deux types de cellules: les cônes et les bâtonnets. Les bâtonnets sont les plus sensibles ; ils sont responsables de la vision en lumière atténuée. Ils absorbent vers 500nm et sont insensibles à la partie rouge extrême du spectre, ce qui correspond à la perception d'images dans le bleu-vert (vision crépusculaire). Les cônes moins nombreux permettent en lumière suffisante, la vision colorée. Il existe trois types de cônes absorbant dans trois régions différentes du spectre, dans le bleu, dans le vert et dans le rouge, permettant ainsi la reconstitution fine des couleurs (trichromie). L'absence ou la présence en nombre insuffisant d'un de ces trois types de cônes conduit au daltonisme. La partie centrale de la rétine (partie centrale de la vision) ne contient que des cônes.

Dans les bâtonnets, d'un point de vue chimique, la vision nocturne met en jeu un mécanisme complexe que l'on simplifier à notre niveau pour montrer l'implication de deux couples de diastéréoisomères.

Dans l'obscurité, ce mécanisme implique le rétinol est le précurseur biochimique d'une molécule importante dans la chimie de la vision : le rétinol, représenté à gauche ci-dessous. Le rétinol qui possède une stéréochimie E, peut être isomérisé en néorétinol de stéréochimie Z, sous l'action d'une enzyme de la famille des isomérases.

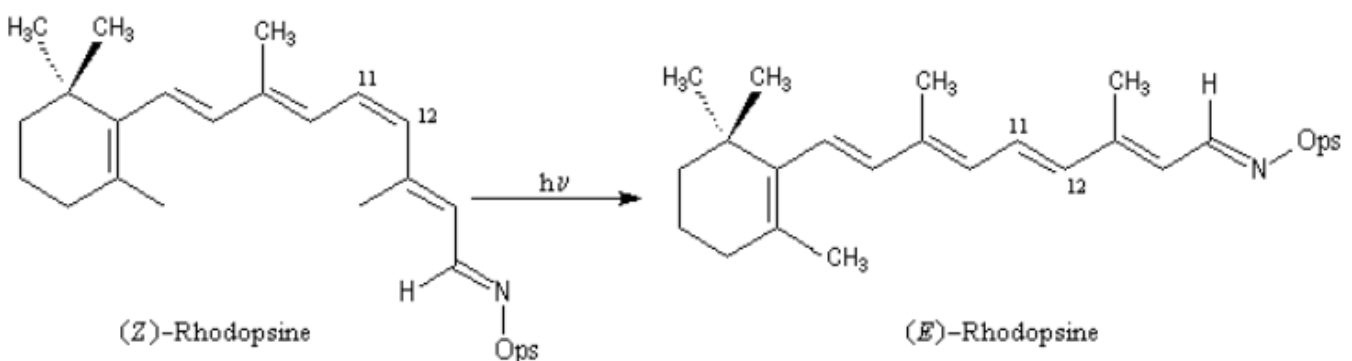


Le néorétinal réagit alors avec une protéine capable de réagir à l'énergie lumineuse : une opsrine. Il se forme alors une molécule mixte la rhodopsine :



Figure 18 - La rhodopsine

Sous l'action de la lumière, la (Z)-rhodopsine peut s'isomériser en 10^{-12} s pour donner le diastéréoisomère (E). Ce dernier qui est instable, évolue en 10^{-9} s environ pour reformer le rétinol. Cette cascade de réactions est à l'origine de l'influx nerveux transmis au cerveau par le nerf optique.



Transition : terminons notre exposé en montrant pour finir l'implication d'énantiomères dans la perception des odeurs et du goût.

3 - La chimie des odeurs et du goût

Comme nous venons de la voir dans la partie précédente, de nombreuses fonctions de l'organisme comme la circulation de l'influx nerveux ou encore l'action thérapeutique d'un médicament, font intervenir la fixation de molécules, appelés substrats, sur un récepteur qui est une protéine. La fixation se fait sur une partie de la protéine dont la géométrie est spécifique au substrat : le site actif.

La fixation se fait par l'établissement de liaisons de faible énergie entre le récepteur et son substrat : les géométries doivent être complémentaires (figure n°19)

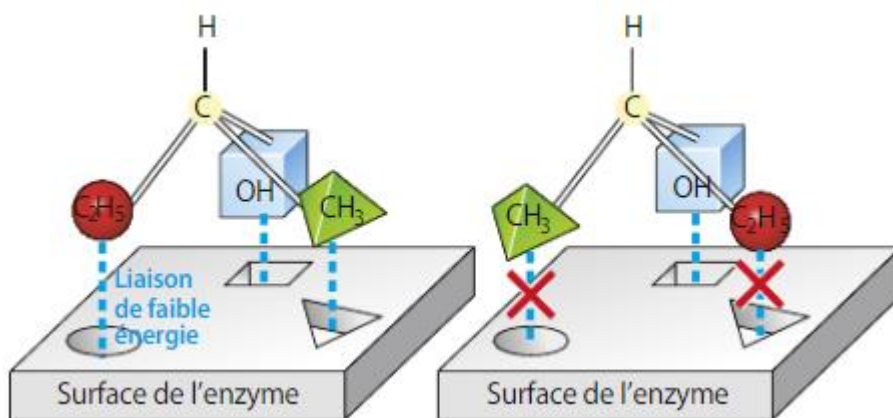
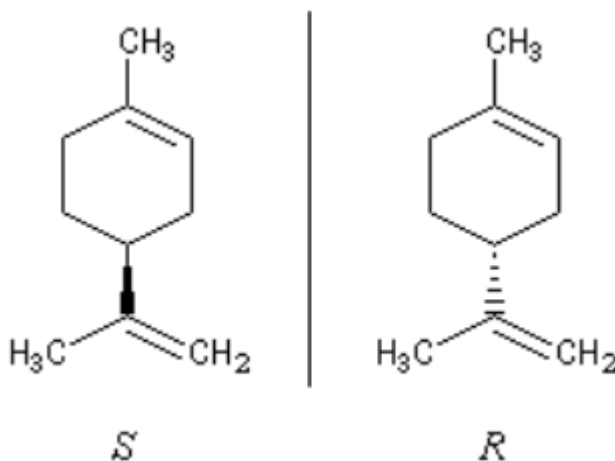


Figure 19 - Reconnaissance d'un des deux énantiomères du butan-2-ol par le site actif d'une enzyme

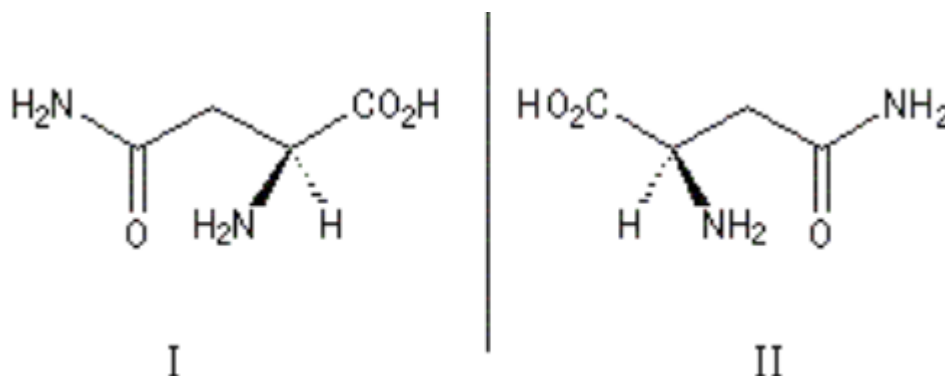
La perception des odeurs et du goût répond au mêmes principes.

A titre d'exemples, nous pouvons citer les couples d'énantiomères suivants :

- Le limonène qui est constitué de deux énantiomères qui sont utilisés dans l'industrie des parfums :
 - le (R)-limonène possède une odeur d'orange ;
 - le (S)-limonène a une odeur de citron.



La (S)-asparagine (I) représentée ci-contre, qui se trouve à l'état naturel dans les jeunes asperges auxquelles elle confère une saveur amère caractéristique et son énantiomère d'origine synthétique (II), la (R)-asparagine (découverte en 1886 par A. Piutti) et qui possède un goût sucré



Conclusion

Dans cette leçon nous avons parcourus les différents types de stéréoisomérisie de conformations ou de configurations susceptible d'être rencontrées.

A cette occasion nous avons pu découvrir de nouvelles représentations (Fisher) et (Haworth, non traité aujourd'hui) et de nouveaux stéréo descripteurs.

Nous nous sommes alors penché sur des grandes familles de molécule du vivant pour mieux approfondir l'intérêt de disposer des outils de la stéréochimie.

En particulier nous nous sommes penchées sur des phénomènes complexes du vivant dont une première approche peut être décrite en impliquant les notions visées aujourd'hui.

Bien d'autres thématiques sont concernées par les outils dont l'on dispose désormais et nous aurons tout loisir d'y revenir. Je pense en particulier au domaine de la santé et à la synthèse de médicaments ou mais également aux réactions biochimiques stéréospécifiques au cœur même du vivant et de ses origines.