

Chiralité

Objectif :

Visualiser à l'aide de modèles moléculaires et d'un logiciel de simulation (molview.org) les différentes configurations ou conformations d'une molécule.

- ❖ Pour mieux comprendre la notion de chiralité, sur le PC, lancer le jeu proposé à l'adresse suivante : <http://acver.fr/3gl>

I. Sur les traces de Pasteur :

La plupart des acides α -aminés constituant les protéines sont des espèces chirales. Quelle particularité de leur structure explique cette propriété ?

Document 1

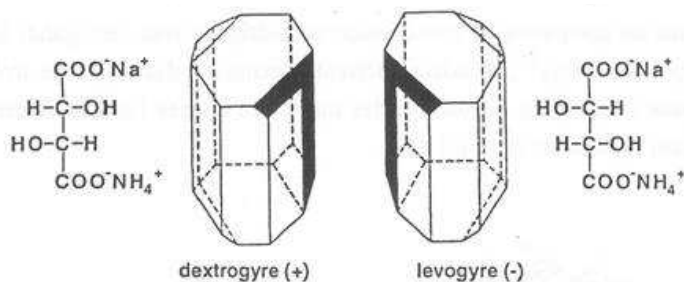


En 1848, Louis Pasteur remarque que l'échantillon de sel d'acide tartrique qu'il observe au microscope est composé de deux formes de cristaux. L'orientation des facettes n'est pas toujours la même, il distingue des cristaux « gauches » et des cristaux « droits » (doc. 2). L'une de ces formes est l'image de l'autre dans un miroir, et ne lui est pas superposable : les cristaux sont donc des objets chiraux.

Pasteur trie manuellement les deux formes de cristaux, et étudie leurs propriétés optiques après dissolution dans l'eau. En étudiant séparément les deux formes, il constate que leurs propriétés optiques sont différentes alors que leurs propriétés chimiques sont identiques : il postule que les molécules d'acide tartrique sont elles-mêmes chirales. Cette expérience est la première mise en évidence de la chiralité des molécules et marquera l'histoire de la chimie.

Elle amènera ainsi les chimistes français Le Bel et hollandais Van't Hoff, en 1874, à postuler la géométrie tétraédrique des doublets liants de l'atome de carbone. La chiralité des molécules organiques s'explique ainsi par la présence d'au moins un atome de carbone qui porte quatre groupes d'atomes différents : cet atome de carbone est appelé asymétrique. La présence d'un unique atome de carbone asymétrique dans une molécule implique que celle-ci est chirale.

Document n°2 : cristaux « gauches » et « droits »



Document n°3 L'acide tartrique de formule brute $C_4H_6O_6$ se présente sous trois formes différentes :

	Formule de l'acide tartrique	Pouvoir rotatoire
Acide tartrique « gauche »		$\alpha = -12^\circ$
Acide tartrique « droit »		$\alpha = 12^\circ$
Acide tartrique « méso »		$\alpha = 0^\circ$

Q1. Quelles observations expérimentales menées par Louis Pasteur ont permis de mettre en évidence la chiralité des molécules d'acide tartrique ?

Q2. Avec la boîte de modèles moléculaires, fabriquer les trois stéréoisomères de l'acide tartrique

Q3. En quoi, l'hypothèse formulée par Louis Pasteur, est-elle avant-gardiste ?

Q4. Représenter la géométrie tétraédrique de l'atome de carbone. Que signifie le terme « doublet liant » ?

Q5. On s'intéresse aux acides α -aminés suivants :

- alanine ou acide 2-aminopropanoïque ($C_3H_7NO_2$),
- glycine ou acide aminoéthanoïque ($C_2H_5NO_2$),
- valine ou acide 2-amino-3-méthylbutanoïque ($C_5H_{11}NO_2$).

Sur l'ipad, aller sur le site molview.org. Rechercher chaque molécule en tapant son nom. Donner sa représentation de Cram.

Y indiquer les atomes de carbone asymétriques avec un astérisque (*).

Dessiner un éventuel énantiomère correspondant.

II. Les molécules présentes dans le vin :

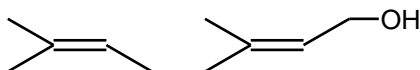


à consommer avec modération

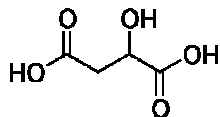
Document n°5 : Quelques molécules présentes dans le vin

Le vin contient de nombreuses espèces organiques qui contribuent à ses propriétés gustatives : des alcools, des sucres ou encore des acides. En voici quelques exemples :

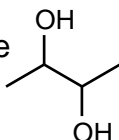
A. Le géraniol qui donne au vin des arômes de rose.



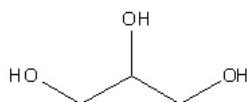
B. L'acide malique dont la quantité est un indicateur de l'acidité du vin.



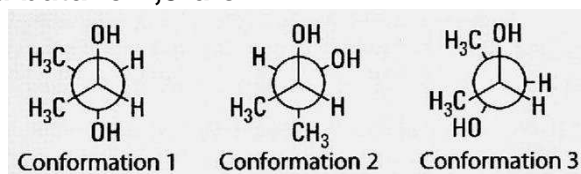
C. Le butane-2,3-diol qui se forme lors de la fermentation du glucose.



D. Le glycérol qui contribue à l'onctuosité du vin.



Document n°6 : Quelques conformations du butane-2,3-diol



Les résultats expérimentaux montrent que la conformation 2 du butane-2,3-diol est plus stable que sa conformation 1.

Document n°7 : Liaison hydrogène intramoléculaire

La liaison hydrogène est une interaction essentiellement électrostatique, toujours attractive. Lorsqu'une molécule comporte des groupes $-OH$ et/ou $-COOH$ suffisamment proches dans l'espace, une liaison hydrogène intramoléculaire est susceptible de se former. Elle s'établit entre un atome d'hydrogène lié à un atome d'oxygène et un autre atome d'oxygène qui porte un doublet non-liant.

Q6. Proposer une explication au fait que la conformation 2 du butane-2,3-diol est plus stable que la conformation 1.

Q7. Par analogie avec la molécule d'éthane, identifier les conformations décalées (ou étoilées) et éclipsées de la molécule de butane-2,3-diol du document 6.

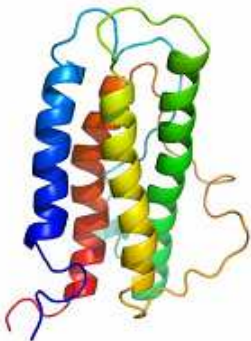
Q8. À l'aide de molview.org, rechercher les molécules du document 5 afin de :

- repérer les éventuels atomes de carbone asymétriques (C*),
- donner les représentations de Cram des molécules contenant des atomes C*.
- dessiner les éventuels énantiomères des molécules contenant des atomes C*.

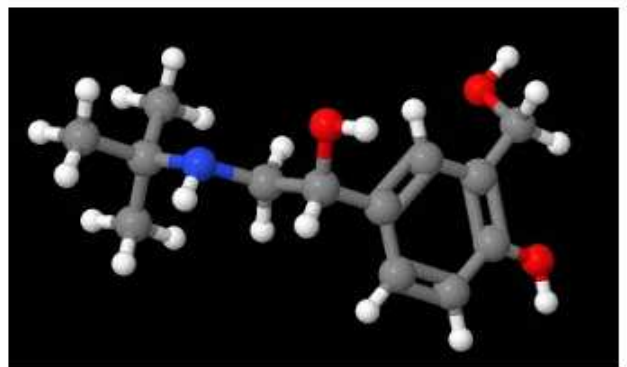
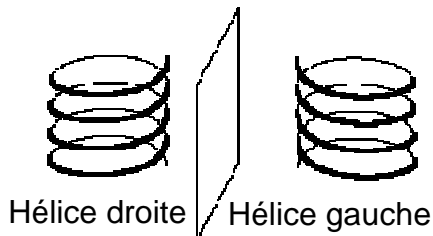
III. les molécules du dopage :

Document n°8 : Structure en hélice des protéines

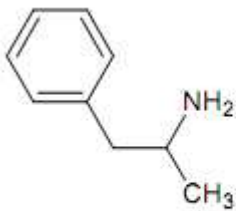
Il y a conformation en hélice lorsque le squelette principal de la protéine adopte un repliement hélicoïdal périodique. Dans l'immense majorité des cas, cette hélice tourne dans le sens horaire. Elle est alors dite «droite». Inversement, lorsqu'une hélice tourne dans le sens anti-horaire, elle est dite «gauche».



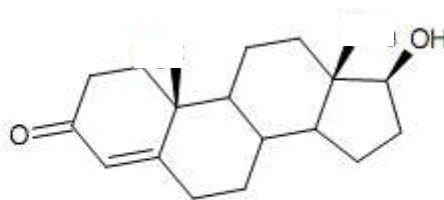
Érythropoïétine (E.P.O.)



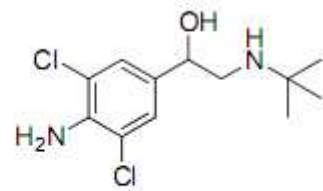
salbutamol



amphétamine



testostérone



clenbutérol

Document 9 : Le salbutamol

Le dopage au salbutamol, contenu dans la Ventoline® pour les asthmatiques, semble être très répandu. À tel point que le pourcentage de sportifs de haut niveau asthmatiques atteint des proportions inquiétantes. Les Jeux olympiques d'hiver à Lillehammer seront ainsi surnommés les « Jeux olympiques des asthmatiques », avec 70% des athlètes en compétition fournissant des ordonnances pour leur problème d'asthme. Même s'il semble exact que le sport de haut niveau puisse provoquer cette maladie. En 1998, 33% des 238 cas de dopage sur le Tour de France concernaient le salbutamol. En France, l'asthme touche 6,5% de la population.

Document 10 : Dépistage de la prise de testostérone

Les contrôles anti dopage sont effectués en deux étapes, une première étape dite de criblage, une deuxième étape de confirmation. Lors de la première étape, le diagnostic de la prise de testostérone se fait à partir du rapport testostérone/épitestostérone (rapport T/E). En effet, l'épitestostérone n'est pas un anabolisant et sa quantité n'augmente pas avec la prise de testostérone. [...]. Le rapport normal est autour de 1,25 pour les Caucasiens et de 0,5 pour les Asiatiques. Le seuil de positivité autrefois fixé à 6, est actuellement fixé à 4. Cette valeur seuil pose un problème d'une part parce que certains individus se situent naturellement au-delà de ce seuil, mais surtout parce que des individus ayant une valeur normale pourront prendre de faibles doses de testostérone, pour par exemple faire du re-équilibre hormonal, sans être déclarés positifs. Par ailleurs, une consommation élevée de boisson avant un contrôle dilue suffisamment l'urine pour rendre l'épitestostérone non-mesurable ce qui gêne la réalisation du test.

Si la valeur relevée du rapport est supérieure ou égale à 4, des recherches supplémentaires sont menées.

Dopage sanguin, testostérone, nandrolone, GH : difficultés du dépistage Michel AUDRAN Professeur des universités, directeur du laboratoire de biophysique et de bioanalyse, Faculté de Pharmacie de Montpellier (mars 2007)

Q9. Quelle conformation dans l'espace adoptent les protéines ? L'E.P.O vérifie-t-elle le sens de la majorité des protéines ?

Q10. Connaissez-vous une autre biomolécule en forme d'hélice ? Si oui, laquelle ?

Q11. Décrire de manière détaillée la structure de la testostérone (groupes caractéristiques, présence d'atomes de carbone asymétriques).

Q12. L'épitestostérone est un diastéréoisomère de la testostérone : la seule différence porte sur l'orientation du groupement hydroxyle. Avec molview.org, visualiser la molécule d'épitestostérone. Représenter l'épitestostérone.

Q13. Quelle est la différence entre Ventoline® et salbutamol ?

Q14. Dans quel cas peut-on prescrire de la Ventoline® ?

Q15. Dans quels cas le salbutamol est-il considéré comme un dopant ?

Q16. Avec molview.org, visualiser la molécule de salbutamol. Combien d'atome(s) de carbone asymétrique(s) contient-elle ? Donner sa formule topologique et le(s) repérer par *.

Q17. Décrire, en une ligne ou deux, les méthodes utilisées pour détecter le dopage à la testostérone.