

Les objets chiraux qui nous entourent

Dmitri Savostianoff promo 63

Tout d'abord, petit retour aux aspects fondamentaux. En 1848, au début de sa carrière scientifique (Fig-1) Louis Pasteur (1822-1895) résolut un problème qui allait se révéler d'importance capitale dans le développement de la chimie et de la biologie moderne : la séparation des deux formes de l'acide tartrique (Fig-2). Le seul acide tartrique

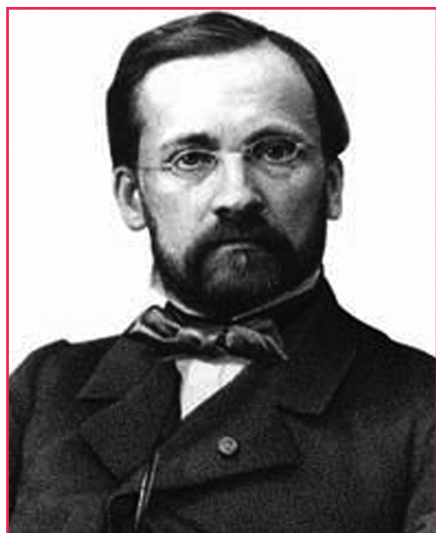


Fig-1 Louis Pasteur jeune, à l'âge de ses travaux sur la chiralité

connu à l'époque était un sous-produit classique de la vinification, utilisé dans la teinturerie. Parfois, au lieu de l'acide tartrique attendu, on obtenait un autre acide, qu'on appela *acide racémique* (qui vient du raisin) puis acide paratartrique. Une solution d'acide tartrique, ou de chacun de ses sels, faisait tourner le plan d'une lumière polarisée la traversant, alors qu'une solution de l'*acide paratartrique*, comme de chacun de ses sels, ne causait aucun effet, bien que les deux composés aient la même formule brute. En 1844, Mitscherlich avait affirmé que le "tartrate de soude et d'ammoniaque"

Bien connue des chimistes, indissolublement liée à sa découverte par Pasteur, la notion de chiralité (du grec χείρ, la main) paraît bien obscure aux non-chimistes (malheureusement très majoritaires sur notre planète). Condition même de la Vie, la chiralité se manifeste partout dans la nature, dans les objets les plus grands (galaxies) comme les plus modestes (tire-bouchons, ciseaux). Pour mieux faire comprendre cette notion, interrogeons-nous sur la nature chirale (ou achirale) de tout ce qui nous entoure.

(qui fait tourner le plan de polarisation de la lumière) et le "paratartrate de soude et d'ammoniaque" (inactif sur la lumière) avaient la même forme cristalline. Pasteur refit ses observations et s'avisait d'un détail qui avait échappé à Mitscherlich : dans le tartrate les cristaux présentaient une dissymétrie (« hémétrie »), toujours orientée de la même façon ; en revanche, dans le paratartrate, il coexistait deux formes de cristaux, images non superposables l'une de l'autre dans un miroir, et dont l'une était précisément identique à celle du tartrate. Il sépara manuellement les deux sortes de cristaux du paratartrate, en fit deux solutions et observa un effet de rotation du plan de polarisation de la lumière,

dans un sens opposé et de même valeur, pour les deux échantillons. Le hasard faisant bien les choses, la découverte de l'hémétrie des cristaux de paratartrate n'a été possible que grâce à la tendance au dédoublement spontané par cristallisation (un phénomène assez rare) des deux énantiomères de l'acide paratartrique ou racémique.

La déviation du plan de polarisation par les solutions étant considérée, depuis les travaux de Biot, comme liée à la structure de la molécule, Pasteur conjectura que la dissymétrie de la forme cristalline correspondait à une dissymétrie interne de la molécule, et que cette dernière pouvait exister sous deux formes dissymétriques inverses l'une de l'autre. C'était la première apparition de la notion de chiralité des molécules.

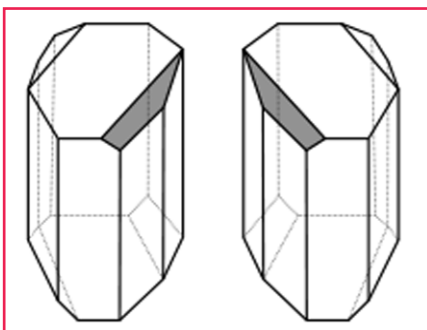


Fig-2 Cristaux G et D d'acide tartrique

Les travaux de Pasteur ont abouti, quelques années plus tard, à la naissance de la stéréochimie avec la publication de l'ouvrage *la Chimie dans l'Espace* par Van't Hoff qui, en introduisant la notion d'asymétrie de l'atome de carbone, a grandement contribué à l'essor de la chimie organique moderne. Quant au terme même de chiralité on le doit, en 1898, à Lord Kelvin (1824-1907).

Images dans un miroir et plans de symétrie

Un objet ou un système est appelé **chiral** s'il n'est pas superposable à son reflet dans un miroir (le reflet de la main droite dans un miroir est une main gauche). De tels objets peuvent exister sous deux formes, appelées **énantiomorphes** ou, en se référant à des molécules, des **énantiomères**.

Dans le cas contraire, il est dit **achiral**. Il est **isomorphe** de son reflet dans un miroir avec lequel il partage les mêmes propriétés géométriques.

En règle générale, les objets chiraux sont infiniment plus nombreux que les objets achiraux qui constituent des cas particuliers, souvent isolés et énumérables selon les symétries qui les définissent.

La chiralité peut être comparée à un simple problème de gants (ou de chaussures). Tous les enfants ont déjà été confrontés à un problème de chiralité en mettant la main droite dans le gant gauche et inversement. Un gant est un objet chiral car il n'est pas superposable à son image dans un miroir. Les lettres de l'alphabet français sont à cet égard un exemple intéressant. Toutes celles (on ne tiendra compte que des majuscules) qui ont un plan de symétrie (vertical ou horizontal) sont achirales : A, B, C, D, E, I, M, O, T, U, V, W, X, Y, les autres : F, J, K, L, N, P, Q, R, S, Z, sont chirales. Conséquence évidente : tout ce qui est écrit est chiral (livres, journaux, etc.)

La distribution d'éléments différents dans l'espace, par exemple autour d'un point, peut conduire à des situations non identiques, donc des objets différents. Ainsi les dés à jouer sont des objets chiraux : la règle de construction veut que la somme des faces opposées soit égale à sept. Posons le *six* sur la face supérieure et par conséquent le *un* sur la face inférieure, puis le *cinq* devant donc le *deux* derrière. Il reste deux façons non équivalentes de terminer : le *quatre* à gauche et le *trois* à droite, ou inversement. On obtient deux formes énantiomorphes, images l'une de l'autre dans le miroir.

L'hélice (et par extension les cordes/ficelles tournées, pas de vis, tire-bouchons, poignées de porte, etc.) et le ruban de Möbius, sont également chiraux.

Un Univers chiral ?

La question n'est pas tout à fait triviale. Tous les objets tournants (Fig-3) sont chiraux dès lors qu'ils ont un « haut » et un « bas », c'est-à-dire qu'ils ne sont pas



Fig-3 Une galaxie "barrée"

strictement symétriques par rapport à leur plan de rotation. C'est le cas de tous les corps célestes des plus grands (galaxies, amas de galaxies) aux plus petits (météorites) ; on peut donc assurément opter pour l'affirmative. Peut-on imaginer pour autant un autre Univers reflet du nôtre ? Du coup, on est en pleine science-fiction. Et si les fameux trous noirs qui avalent toute la matière qui les entoure dans leurs gouffres gravitationnels nous faisaient communiquer avec cet autre Univers ? Encore un thème qui ne devrait pas laisser les auteurs de science-fiction indifférents.

Notre Terre, qui n'a aucun plan de symétrie (et surtout pas l'équateur en raison de la présence des différents continents et de sa rotation) l'est de manière évidente avec ses forces de Coriolis qui font tourner les cyclones en sens opposés dans les deux hémisphères. Du plus grand au plus petit (le spin de l'électron) la chiralité est donc partout.

Homochiralité terrestre : énigme et ... question quasi philosophique

En biochimie, la chiralité omniprésente dans les acides aminés et la plupart des éléments de construction du vivant, intervient aussi dans la réplication des protéines, notamment pour expliquer le comportement pathogène et difficile à traiter de certains virus ou de maladies auto-immunes, et en physique sub-

nucléaire pour les phénomènes de spin. Mais le plus étrange, c'est l'homochiralité terrestre. C'est-à-dire que les molécules chirales de la matière vivante existent toutes sous une seule forme énantiomère. Ainsi, les acides aminés constituant les protéines sont L et les sucres de l'ADN sont D. Cependant, lorsqu'un chimiste synthétise ce genre de molécules, il obtient un mélange racémique des deux formes.

Plusieurs théories ont été échafaudées pour expliquer ce phénomène : origine extra-terrestre de la vie, action de la lumière polarisée circulairement sur des molécules « prébiotiques », etc.

L'une des hypothèses privilégiées pour expliquer l'apparition des « excédents énantiomériques » initiaux est qu'ils proviendraient de l'interaction de lumière circulairement polarisée (CPL) avec la matière, introduisant ainsi l'asymétrie initiale. L'expérience pluridisciplinaire Chiral MICMOC (Matière Interstellaire et Cométaire, Molécules Organiques Complexes) de l'équipe « Astrochimie et Origines » de l'Institut d'Astrophysique Spatiale a finalement obtenu un résultat majeur pour cette problématique par l'obtention de molécules chirales énanti-sélectionnées (L ou D en excès), à partir de l'irradiation UV-CPL de molécules simples et achirales, analogues de glaces interstellaires. Il n'en demeure pas moins que l'homochiralité terrestre pose un problème quasi philosophique. Supposons qu'un jour nous soyons enfin en contact avec des preuves incontestables de vie extra-terrestre, voire même extérieure au système solaire. La première question qui se posera sera celle de la nature biochimique de ces organismes vivants. Supposons que leur chimie soit comme la nôtre entièrement fondée sur le carbone, très semblable et de plus « homochirale » de la nôtre. Quel argument pour les tenants du « créationisme » ! Ou, au contraire, tout un monde vivant, totalement incompatible avec le nôtre, fondé sur des acides aminés D et des sucres L. Beau sujet de science-fiction.

Petit catalogue, par définition incomplet

Pour terminer je propose un petit exercice à nos lecteurs : essayez d'établir la nature chirale ou achirale des objets qui vous entourent. La plupart du temps la

réponse est facile, parfois il faut se creuser un peu la tête...

En voici en attendant une petite liste ; après quoi, à vous de jouer :

- la Terre
- les mains, les pieds (mais en gros il y en a autant de gauches que de droites) ;
- tous les êtres vivants – même s'il en existait de parfaitement symétriques (?), l'homochiralité terrestre les rendrait chiraux ;
- tire-bouchons (on trouve dans les magasins de farces et attrapes des tire-bouchons pour gauchers) ;
- les queues des cochons (mais il y en a autant qui tournent à droite qu'à gauche) ;
- les coquilles d'escargots - très majoritairement elles tournent à droite quand on regarde leur sommet (apex) ;



Un couple d'escargots, à gauche le "dextre", à droite le "senestre" rarissime

- cordes, fils, ficelles torsadées ;
- ciseaux ;
- casseroles à bec verseur latéral ;
- serrure ;
- poignées de portes ;

- montres ;
- gants ;
- chaussures ;
- chaussettes japonaises (mais pas les nôtres) ;
- fermoirs de collier ;
- boutons (les femmes sont le reflet des hommes et réciproquement) ;
- nœuds de cravate ;
- fermetures éclair (certaines) ;
- coquilles de la plupart des mollusques ;
- écriture - lettres ;
- mains, pieds ;
- automobiles ;
- carrefours circulaires ;
- routes ;
- gares, trains... ■