

T.P : Chapitre 10

La chiralité

1. « Le monde de la chiralité »

« Celui qui n'éclate pas de rire, lorsqu'il se penche pour regarder ses pieds nus, celui-là n'a soit aucun sens de l'humour, soit aucun sens de la symétrie. »

C'est par cette phrase humoristique que le mathématicien et philosophe Descartes (1596- 1650) exprima le premier, sans le nommer, le phénomène de chiralité. Mais qu'entend-on par chiralité ?

Les chimistes du XX^e siècle observèrent que des structures moléculaires identiques, c'est-à-dire possédant les mêmes enchaînements atomiques, pouvaient se différencier par le fait qu'elles n'étaient pas superposables, l'une étant image de l'autre dans un miroir.

Le physicien Lord Kelvin (1824-1907) donna, en 1898, un nom à cette propriété : il l'appela « chiralité ». Ce mot vient du grec « Kheir » qui signifie la main. Qui n'a jamais remarqué, en effet, que les deux mains d'un individu sont images l'une de l'autre dans un miroir ?

Cette notion de chiralité conduit directement aux notions de « gauche » et de « droite », notions omniprésentes dans notre vie quotidienne. Nous vivons, en effet, dans une société conçue et réalisée presque exclusivement pour les droitiers. Ainsi, le pas de vis et le tire bouchon tournent à droite de telle façon qu'ils s'enfoncent d'un geste naturel de la main droite. Il en est de même pour les casseroles avec un bec verseur : elles sont construites pour les droitiers. Pourquoi les gauchers ont-ils des difficultés à se servir de ces objets ? Parce que, comme dans le cas des mains, il s'agit de systèmes chiraux. [...]

Chacun pressent la notion de symétrie cachée derrière ce terme de chiralité, mais rappelons nous d'abord la définition simple qu'en a donnée le mathématicien Weyl (1885-1955) : un objet est symétrique si, après avoir été soumis à une certaine action, son apparence n'est pas modifiée. L'action la plus simple de toutes est le déplacement dans l'espace. On peut ainsi, sans en modifier l'apparence, déplacer une sphère, un cube, un réseau cristallin ; l'objet et l'image coïncident par une simple translation. Par contre, on ne peut pas faire coïncider la main droite et la main gauche par un simple déplacement dans l'espace. C'est donc une autre opération de symétrie qui intervient dans le phénomène de chiralité : la réflexion dans un miroir plan. L'image virtuelle d'une main droite est une main gauche. Les deux mains sont symétriques par rapport au miroir plan. Et, si on parle d'asymétrie, c'est pour indiquer que l'on a perdu la symétrie par déplacement et qu'il ne reste que la symétrie par rapport à un plan.

Cette notion de symétrie ou d'asymétrie apparaît également dans l'écriture.

TÔT!TÔT TARD | D'AT

Par exemple, le mot Tard se lit de gauche à droite mais son image dans un miroir se lit de droite à gauche. Pour le palindrome TÔT, le problème du sens de lecture ne se pose pas. Mais là ne s'arrête pas les différences. Les lettres constituant le mot présentent entre elles également des différences importantes. En effet, si A et T sont identiques à leur image dans un miroir, R et D se transforment en Я et D. Mais par une simple rotation dans le plan D peut redonner D. Par contre, aucun mouvement de rotation ou de translation plane de Я permet de retrouver la lettre R. La lettre R est donc un objet chiral. On dit alors que R/Я est un couple d'énantiomères ⁽¹⁾. [...]

Nous allons voir que le phénomène d'énantiométrie intervient de façon fondamentale dans les processus biologiques et chimiques. Au niveau économique, l'enjeu est important pour les chimistes. Une « chiro-technologie » est née et s'est beaucoup développée, notamment dans le domaine pharmaceutique.

La chiralité dans la nature

Nous vivons dans un monde chiral. La chiralité est, en effet, une propriété qui existe à toutes les échelles de grandeur et les formes chirales nous entourent sans que nous en soyons toujours conscients. Par exemple, la rotation des anticyclones se fait dans le sens des aiguilles d'une montre dans l'hémisphère nord et dans le sens contraire dans l'hémisphère sud. De même, on retrouve la chiralité dans l'essence même de la vie puisque la molécule d'ADN enroulée de façon hélicoïdale (hélice α) ⁽²⁾ est chirale.

Thème : Comprendre.

Nous subissons d'une certaine manière cet état de fait puisque quantité d'objets usuels doivent être ou sont chiraux. C'est évidemment le cas d'une paire de chaussures ou de gants, d'une paire de ciseaux, mais également d'une montre bracelet avec un remontoir, conçue pour être portée à la main gauche et remontée de la main droite. Même les mains sur un piano doivent s'accommoder de leur relation d'énantiomérisation et, si Maurice Ravel (1875-1937) a écrit, en 1931, un concerto « pour la main gauche » c'était à l'intention du pianiste Wittgenstein qui avait perdu son bras droit. De même, de nombreux éléments de construction dans l'art ou l'architecture sont chiraux ; c'est le cas des colonnes enroulées d'un autel baroque ou de l'enroulement en spirale d'un escalier, mais également des deux sculptures d'escargots de Bourgogne. Par ailleurs, la symétrie d'un objet ou d'un édifice attire souvent l'attention et c'est l'une des raisons pour laquelle de nombreuses structures chirales apparaissent également par deux en architecture. [...]

De même, les plantes grimpantes présentent fréquemment dans leur développement une chiralité bien définie comme, par exemple, le haricot à rame ou la glycine qui s'enroule en hélice droite tandis que le houblon s'enroule en hélice gauche. Ainsi, au printemps, les agriculteurs enroulent-ils les nouvelles pousses de houblon autour du fil de fer servant de tuteur en spirale gauche. [...]

L'Actualité chimique, Mars 1995, Claude Gros et Gilles Boni

(1) *Enantiomères* : se dit de deux objets images l'un de l'autre dans un miroir et non superposables

(2) *Hélice α* : enroulement en sens inverse des aiguilles d'une montre lorsqu'on parcourt l'hélice dans le sens ascendant

2. Pasteur et la chiralité

Pour les chimistes, Pasteur est en premier lieu considéré comme l'un des pères de la stéréochimie, domaine de la chimie moderne basé sur l'arrangement en trois dimensions des molécules. En séparant manuellement les deux sortes de cristaux d'acides tartriques, Pasteur découvre la dissymétrie moléculaire. Le seul acide tartrique qu'on connaissait à l'époque était un sous-produit classique de la vinification, utilisé dans la teinturerie. Il établit que la dissymétrie de la forme cristalline correspond à une dissymétrie interne de la molécule et montre la relation entre la constitution des cristaux et l'orientation de la lumière polarisée. La notion de chiralité apparaît par la mise en évidence qu'une molécule peut exister sous deux formes dissymétriques inverses l'une de l'autre.

Extrait du concours « Saga de la chimie moderne » (AIC 2011), ENSCR Rennes

3. Prix de Nobel de Chimie 2001 et chiralité

Le prix Nobel de chimie 2001 a été attribué pour moitié à l'Américain William S. Knowles et au Japonais Ryoji Noyori, et pour l'autre moitié à l'Américain K. Barry Sharpless. Les trois chercheurs sont ainsi récompensés par l'Académie des sciences de Suède pour leurs travaux sur la synthèse des molécules chirales.

Il arrive que pour une même formule chimique il existe deux molécules différentes qui sont l'image l'une de l'autre dans un miroir. On les appelle des molécules chirales. Lors de la synthèse de base de ces molécules chirales, les deux formes sont présentes en quantités égales. Les travaux de William S. Knowles, effectués en 1968 et perfectionnés en 1980 par Ryoji Noyori, ont montré qu'il était possible de favoriser un type de molécule chirale au détriment de l'autre grâce à des métaux dits « de transition » qui catalysent la réaction. Ils ont particulièrement développé cette technique pour un type majeur de réactions chimiques appelées hydrogénations.

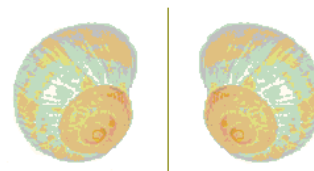
En 1980, K. Barry Sharpless a développé des catalyseurs métalliques pour d'autres réactions importantes : les oxydations. Aujourd'hui, ces techniques de catalyse par chiralité sont largement utilisées dans l'industrie pharmaceutique car la structure précise des molécules actives dans un médicament est pour beaucoup dans son efficacité.

<http://www.sciencesetavenir.fr/actualite/sante/20011010.OBS9284/prix-nobel-de-chimie-pour-les-catalyses-par-chiralite.html>

Thème : Comprendre.

4. Un exemple d'objet chiral

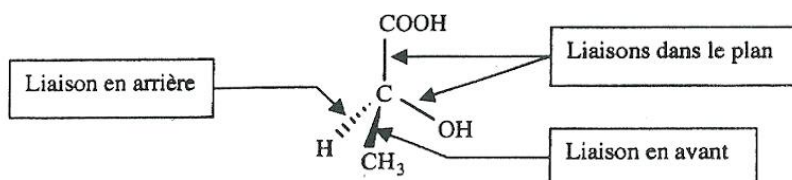
Chacune des coquilles d'escargots représentées ci-contre est chiral :



<http://www.faidherbe.org/site/cours/dupuis/enantio.htm#1>

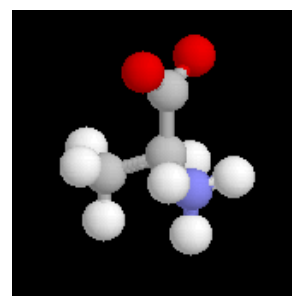
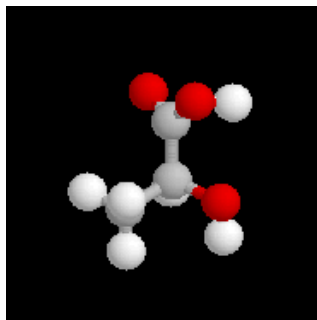
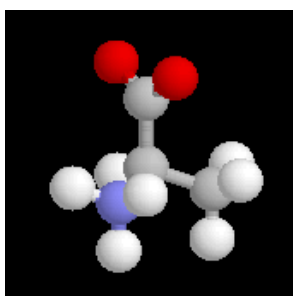
5. Chiralité et représentation des molécules

Une molécule chirale est souvent représentée selon la **convention de Cram**. Cette représentation de la molécule dans l'espace fait apparaître les liaisons en perspective.



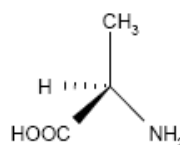
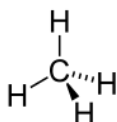
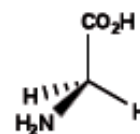
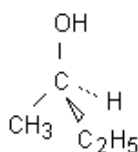
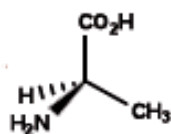
Questions :

1. Que signifie « chiralité » ?
2. Quels exemples d' « objets » chiraux dans la vie de tous les jours peut-on citer ? (Possibilité de faire un ou des dessin(s) mettant en évidence la chiralité)
3. Parmi les molécules ci-dessous, deux sont images l'une de l'autre dans un miroir et non superposables. Lesquelles ?



<http://www.faidherbe.org/site/cours/dupuis/enantio.htm#1>

4. Parmi les molécules ci-dessous (représentations de Cram), trois présentent le phénomène de chiralité (On dit qu'elles sont chirales).



5. Quelle est une condition portant sur l'un des atomes de carbone de la molécule (dit atome de carbone asymétrique) pour qu'une molécule soit chirale ?
6. La molécule d'acide tartrique, sur laquelle Pasteur a mis en évidence la chiralité, a pour formule semi-développée HOOC-CHOH-CHOH-COOH. Pourquoi cette molécule est-elle chirale ?
7. Quelles applications de la chiralité peut-on citer ?