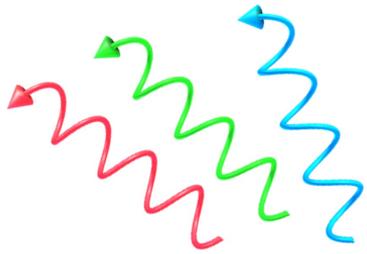
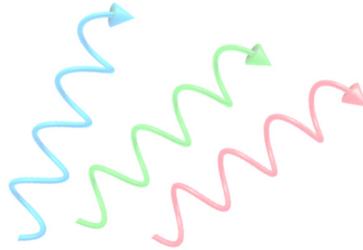


Les molécules chirales: de l'autre côté du miroir



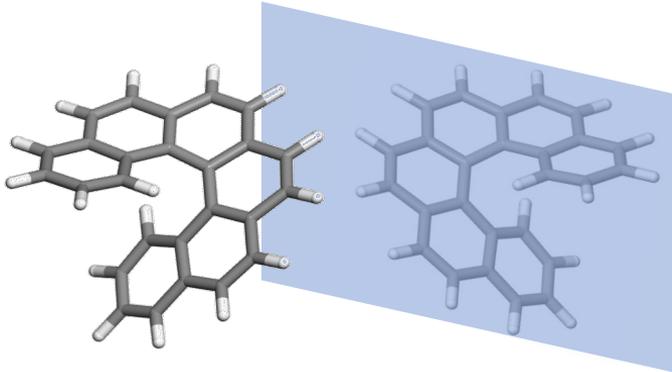
*De l'autre côté
du miroir*



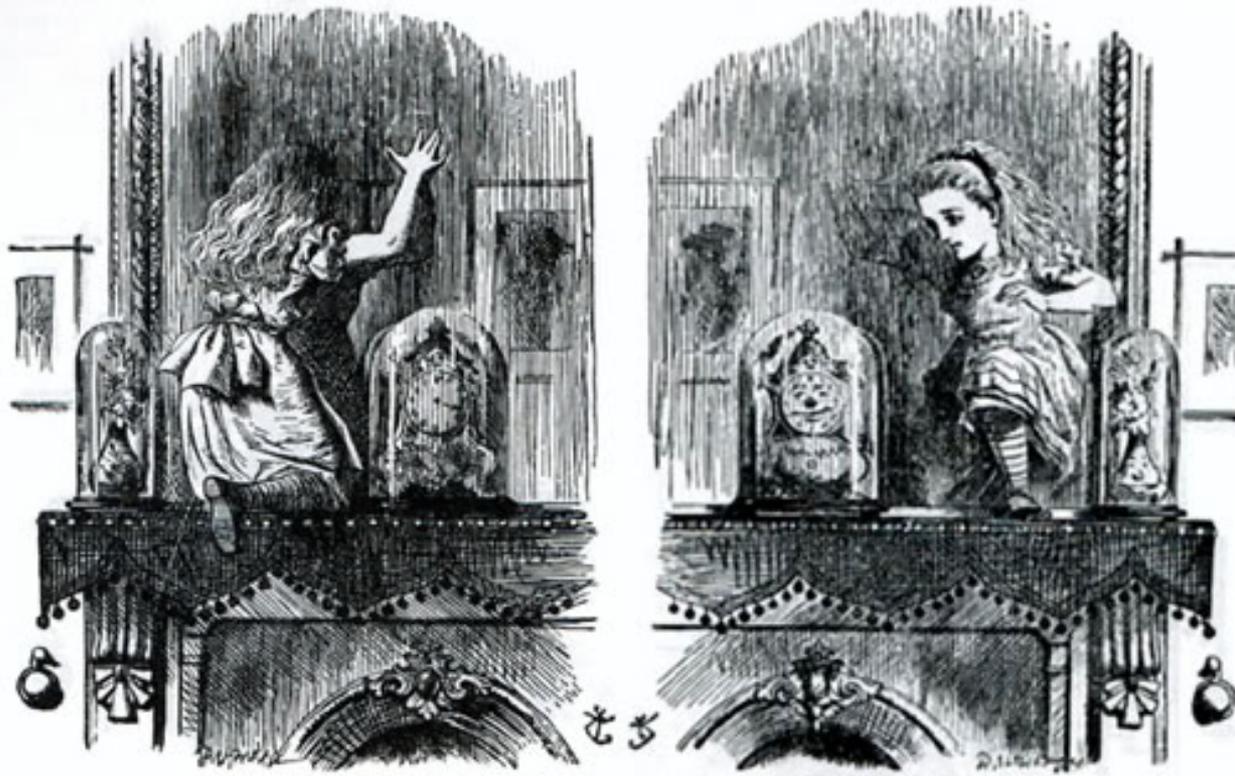
La chiralité,

la lumière polarisée ...

l'homochiralité de la vie ...



Alice: de l'autre côté du miroir (Lewis Carroll 1871)



« Ce serait
merveilleux si on
pouvait entrer dans
la maison du Miroir!

...

Peut-être que le lait
du Miroir n'est pas
bon à boire »

Pasteur, l'artiste et l'image miroir

Joseph Gal NATURE CHEMISTRY | VOL 9 | JULY 2017 | pp 604-605



Figure 2 | Pasteur's lithograph²¹ of Charles Chappuis. The text under the image: "Portrait of my philosophy classmate Ch. Chappuis made in Besançon in 1841 L. Pasteur".

En lithographie, l'image définitive sur le papier **est l'image miroir sur une pierre calcaire**, du dessin original. En faisant le portrait de son ami Chappuis, Pasteur envoie une lettre à ses parents: (14 Juin 1841)

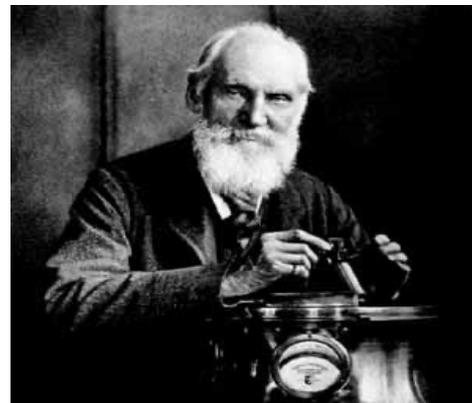
« Mais j'ai grand peur d'une chose, que sur le papier le portrait ne soit pas aussi bien que sur la pierre; c'est ce qui arrive toujours; **aussi j'ai pris bien soin en le faisant de le regarder souvent dans un miroir**. Il est également ressemblant.»



Qu'est-ce qu'un objet « chiral » ?

Lord Kelvin (1884)

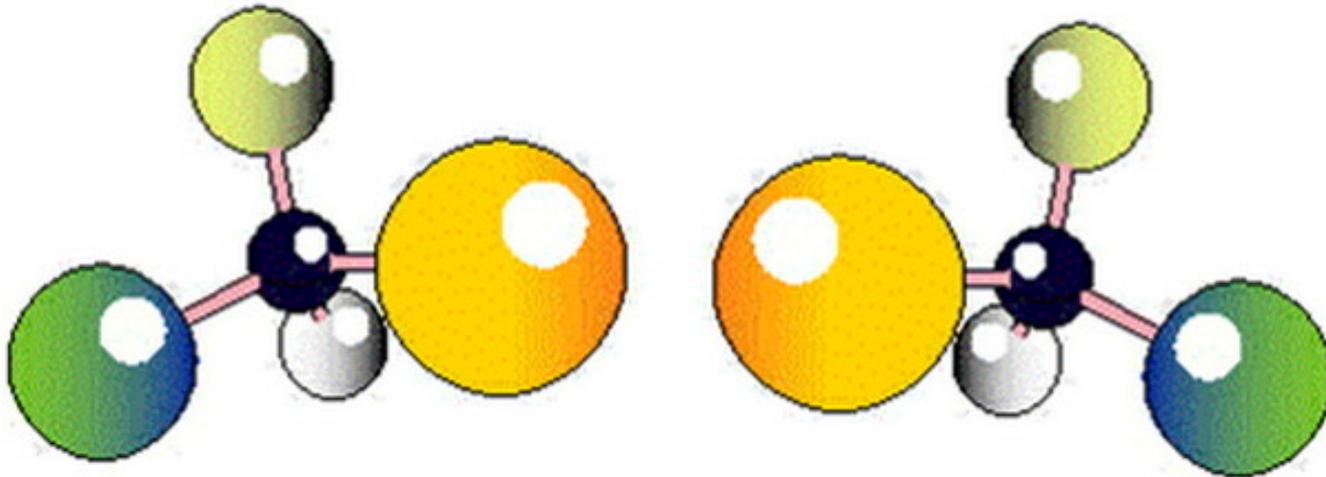
« J'appelle ***chiral*** toute figure géométrique ou tout ensemble de points qui n'est pas superposable à son image dans un miroir. Je parle alors de ***chiralité*** »



Du grec *ch[e]jir* « *Χηειρ* » : main

Mieux connu sous le nom de **Lord Kelvin** que **William Thomson**, il a laissé son nom à l'[échelle de température](#), dite absolue, mesurée en [kelvins](#)

La chiralité et la chimie dans l'espace



Cette **molécule**, avec 4 atomes différents autour de l'atome de carbone, est chirale

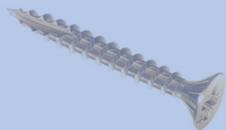
Deux formes énantiomères
Stéréodescripteurs : R/S, L/D, M/P

La chiralité est partout!



Une chaussette n'est pas chirale!

La chiralité est partout!



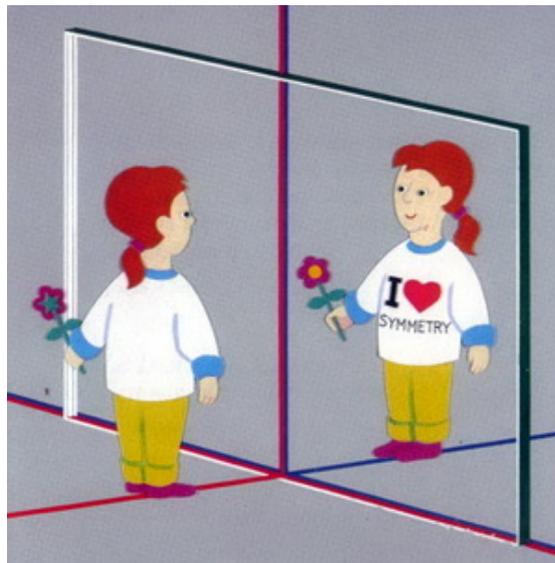
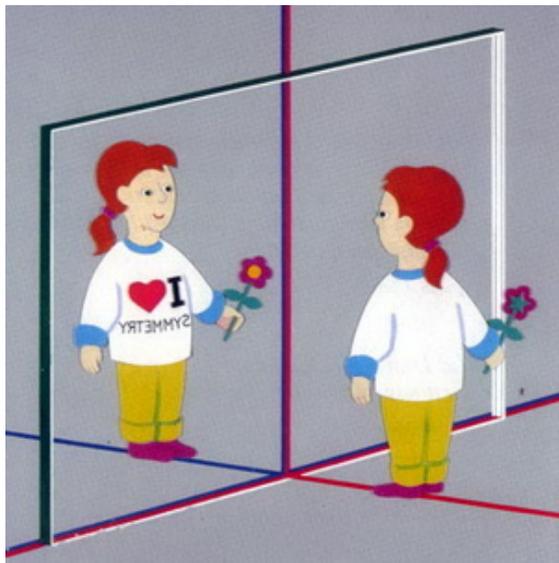
***Une chaussette n'est pas chirale!
Sauf les chaussettes japonaises...***

La « dissymétrie » du vivant



**Les escargots ont une
coquille qui tourne
toujours dans le même
sens.**

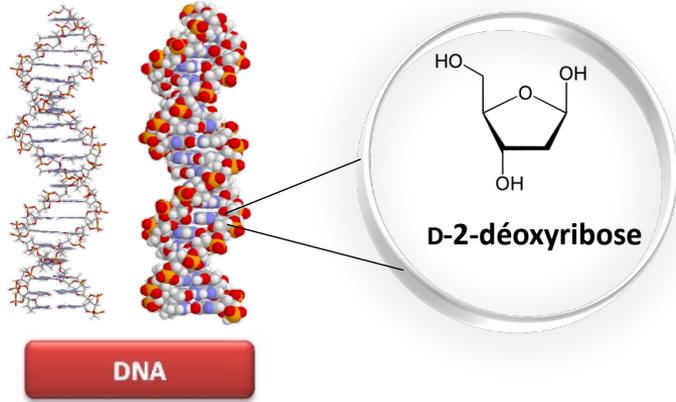
La « dissymétrie » du vivant



On pourrait penser que **l'homme** est achiral (=symétrique), mais le cœur, situé en général à gauche, et d'autres **dissymétries internes** ou externes montrent qu'il n'en est rien.

Image: *Reflections on Symmetry: In Chemistry ... Elsewhere*, J. Heilbronner, J. D. Dunitz, E. Heilbronner

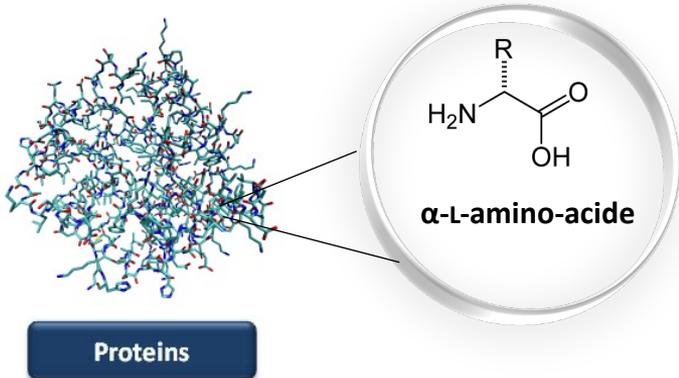
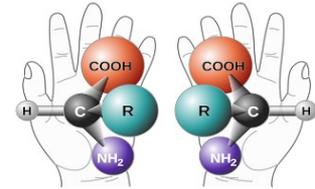
La nature a fait un choix



Tous les acides aminés naturels essentiels à la vie sont L!

Tous les sucres naturels sont D!

Homochiralité



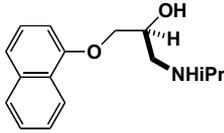
Vie et chiralité ?

L'origine de la vie ?

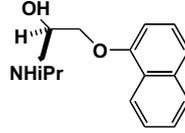
Existence d'une vie extraterrestre ?

20 acides aminés essentiels (sauf glycine)

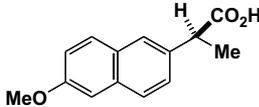
La chiralité dans les médicaments



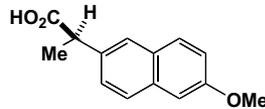
S-propranolol : β -bloquant



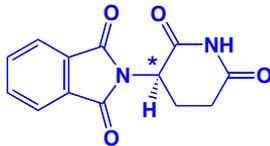
R-propranolol : contraceptif



S naproxène : antiinflammatoire



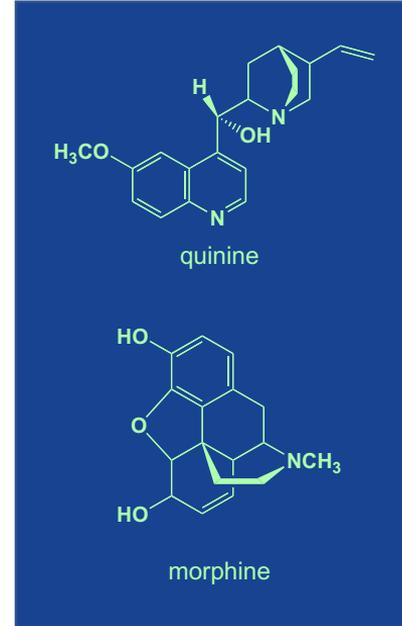
R naproxène : inactif



R-(+)-thalidomide
anti-vomitif



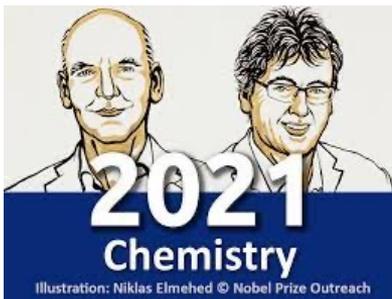
S-(-)-thalidomide
tératogène



Ecorce de quinquina
Anti-paludique

Graines de pavot
Anti-douleur

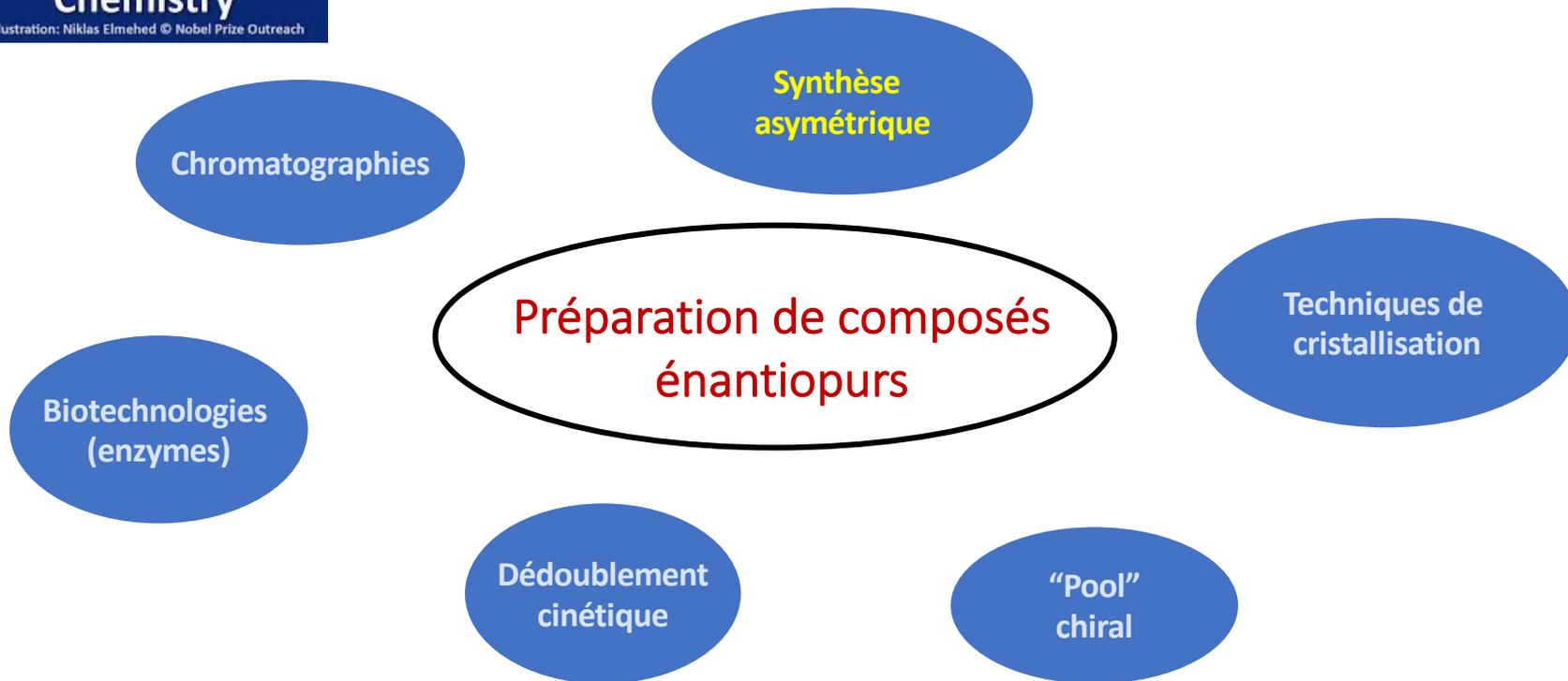




Prix Nobel de Chimie 2021

Benjamin List et David MacMillan

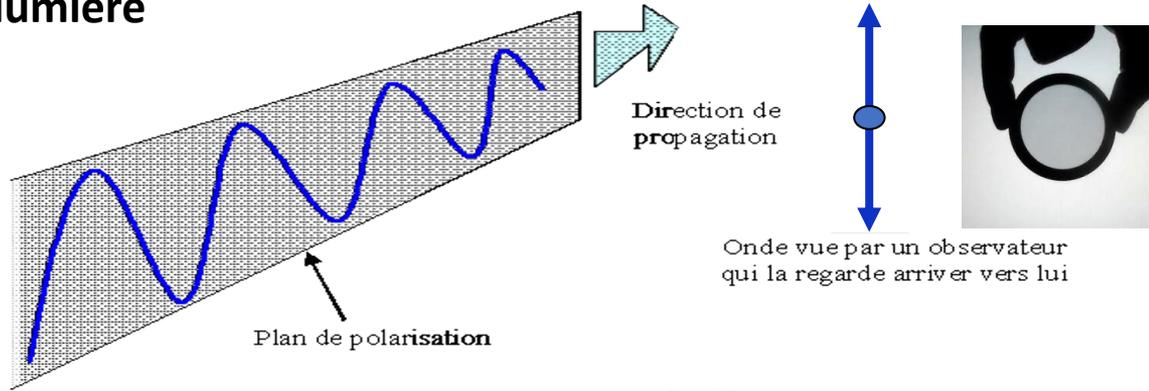
pour le développement de l'organocatalyse asymétrique



Un peu d'histoire (lumière et cristaux)

Polarisation de la lumière

Malus (1808)

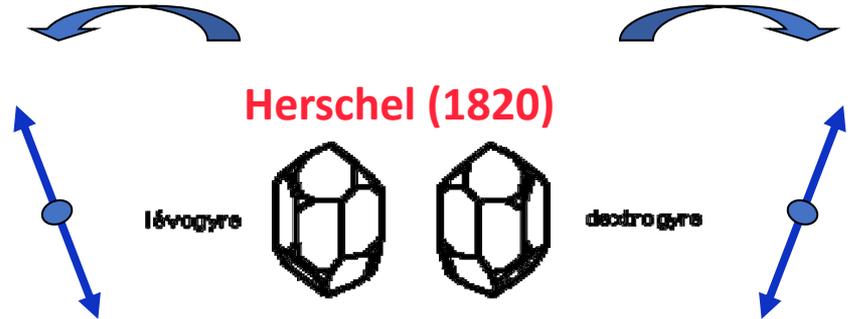


Cristaux hémiedres de quartz

Arago (1811)

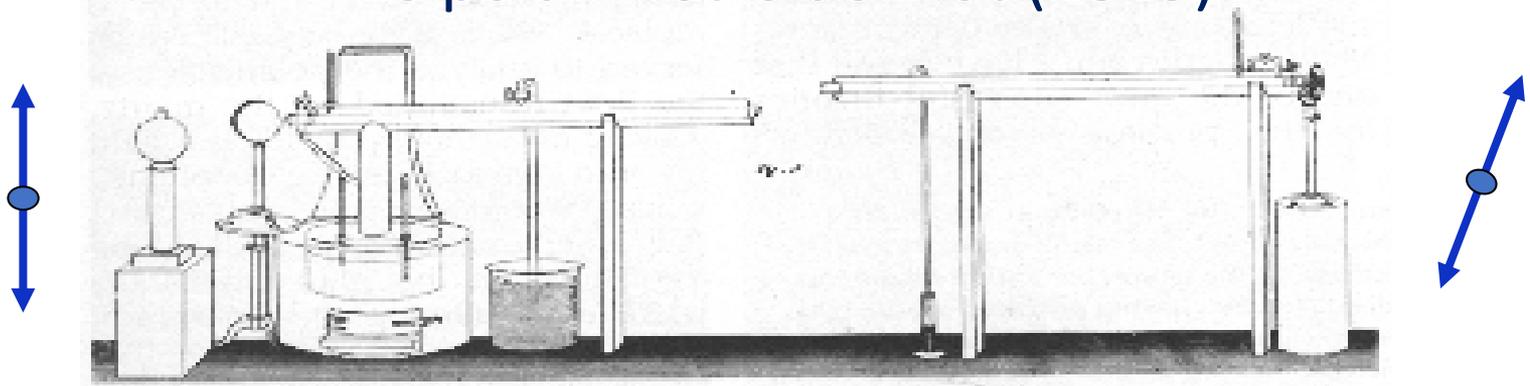


Herschel (1820)



Les substances qui font tourner le plan de polarisation de la lumière polarisée rectilignement ont un pouvoir rotatoire.

Le polarimètre de Biot (1815)



Solutions de camphre, glucose, acide tartrique (**dextrogyre**)



Jean-Baptiste Biot
(1777-1862)

Physicien, astronome
Mentor de Pasteur



Camphrier



Raisin

pouvoir rotatoire : $\alpha = K/\lambda^2$
 λ : longueur d'onde

$$\alpha = [\alpha]_T \cdot \ell \cdot c$$

Le pouvoir rotatoire α est proportionnel à la longueur de la cuve utilisée et à la concentration de l'espèce dans la solution.

Le pouvoir rotatoire spécifique $[\alpha]_T$ d'une espèce dépend de la longueur d'onde de la radiation utilisée, de la température et du solvant dans laquelle l'espèce est solubilisée. Il s'exprime en $\text{deg.g}^{-1}.\text{mL}.\text{dm}^{-1}$.

Les tartrates de Pasteur (1848)



1820 Kessler (chimiste alsacien)

Synthèse d'un **acide mystérieux** raffinage du tartrate acide de potassium issu de la vinification

Acide paratartrique ou **racémique** (Gay-Lussac **1828**)

Berzelius : même composition que l'acide tartrique mais cristaux différents

Polarimètre de **Biot** : **pouvoir rotatoire nul**

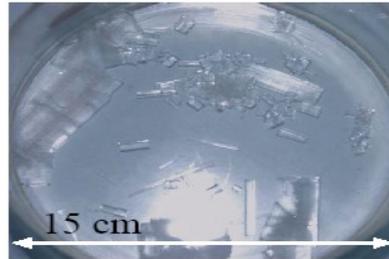
Mitscherlich (1844) : les sels doubles de sodium et d'ammonium de **l'acide tartrique** et de **l'acide racémique** sont identiques!

Les tartrates de Pasteur (1848)



Louis PASTEUR
1822-1895

Tartrate
dans de l'alcool (< 23°C)



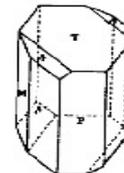
Cristaux hémipèdres (microscope)



Premier dédoublement (spontané)!

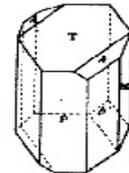
Expérience reproduite par le Dr. Thierry RUCHON

Fig. 4.

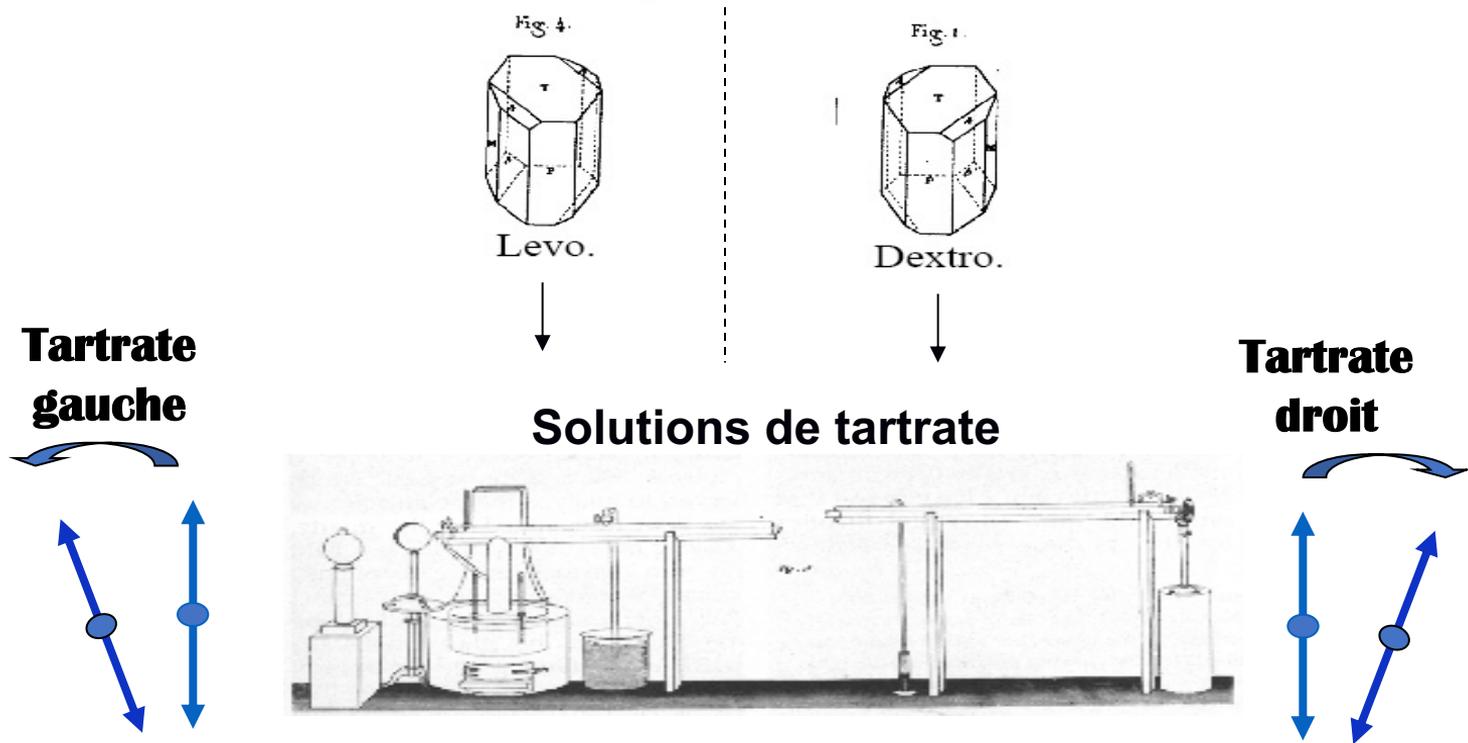


Levo.

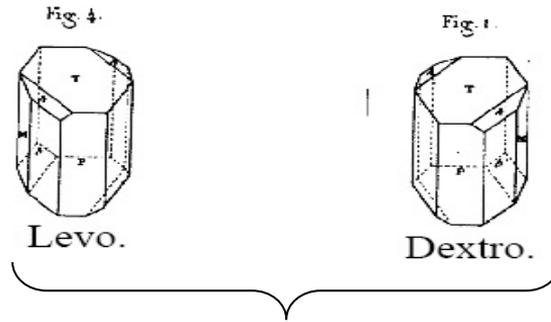
Fig. 1.



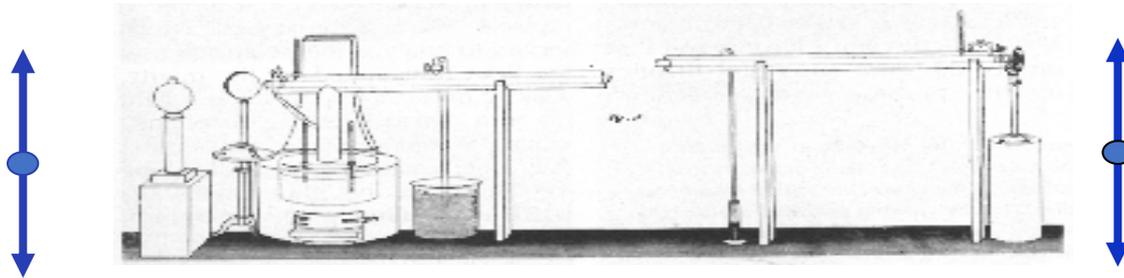
Dextro. 18



Les substances qui font tourner le plan de polarisation de la lumière polarisée rectilignement ont un pouvoir rotatoire.



Solutions de tartrate racémique



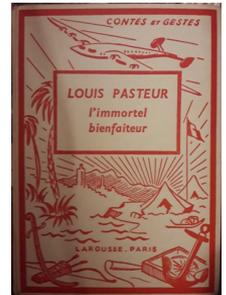
Pouvoir rotatoire nul!

Lien entre le cristal et la substance (molécule)!

Biot (71 ans) et Pasteur (25 ans)



« Mon cher enfant, j'ai tant aimé les sciences dans ma vie que cela me fait battre le cœur. »



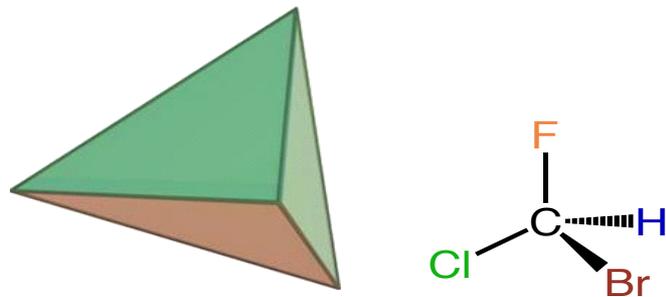
Pasteur pose les bases structurales de la dissymétrie moléculaire

1860 : deux leçons à la *Société Chimique de Paris* : Pasteur propose deux explications pour la dissymétrie moléculaire

1. Arrangement des atomes selon un tétraèdre

(*R*)-CHFCIBr : $[\alpha] = -1.6^\circ \text{ deg.kg}^{-1}.\text{dm}^2$

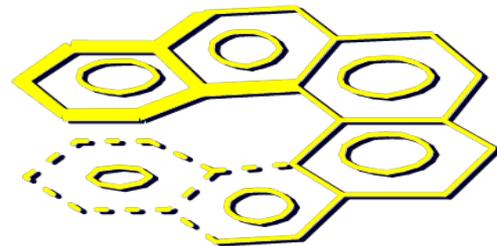
(raie sodium, pur, avec une masse volumique de 1.91 kg.dm^{-3} à 25°C)



2. Arrangement hélicoïdal

(*P*)-Hexahélicène : $[\alpha] = +3640 \text{ deg.g}^{-1}.\text{mL.dm}^{-1}$

(raie sodium, chloroforme, 24°C)

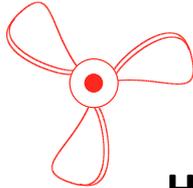
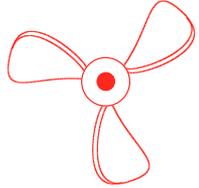
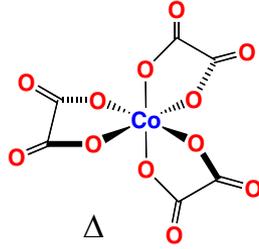
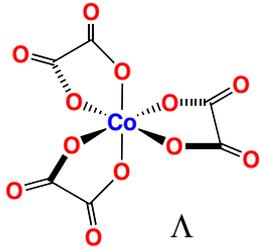


Confirmé par

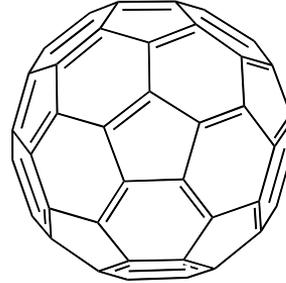
Le Bel, van't Hoff (1874), Lord Kelvin (1902),

Diversité des molécules chirales

Complexes de cobalt



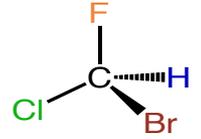
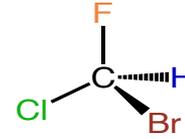
Fullerènes



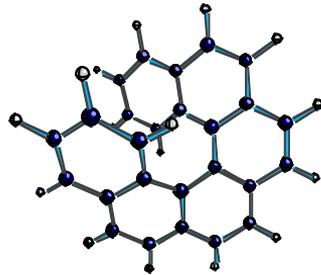
Le footballène C₆₀ (achiral)

Symétrie I_h

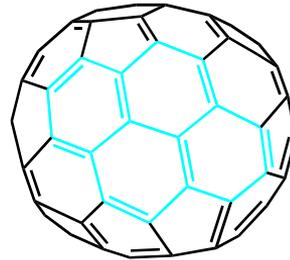
Carbone asymétrique



Hélicène

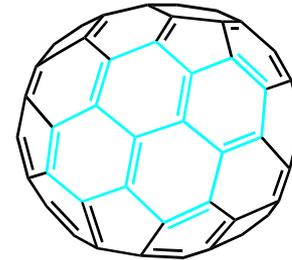


[6]-hélicène



C₇₆

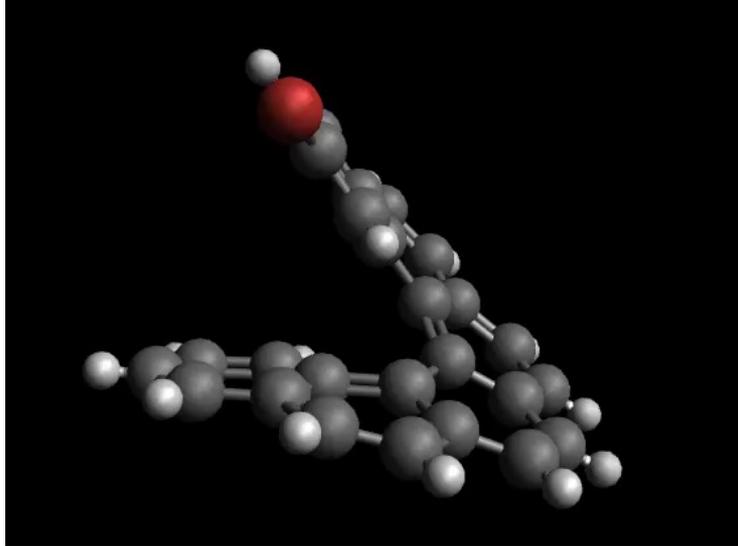
Symétrie D_2



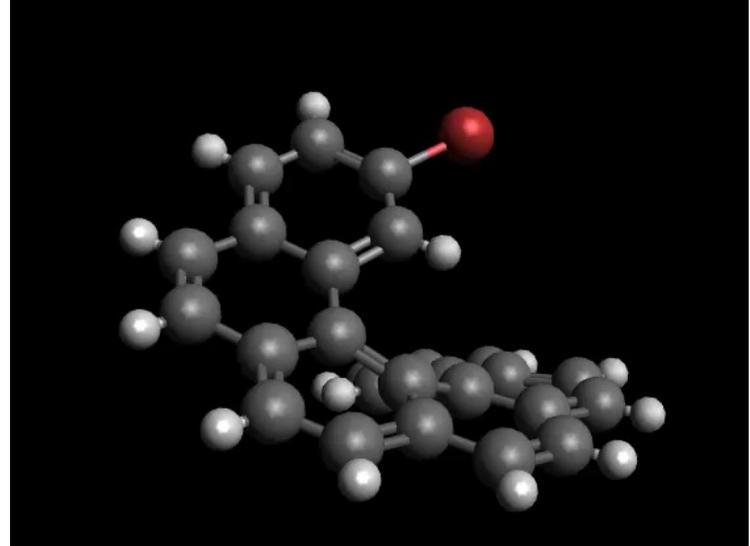
ent-C₇₆



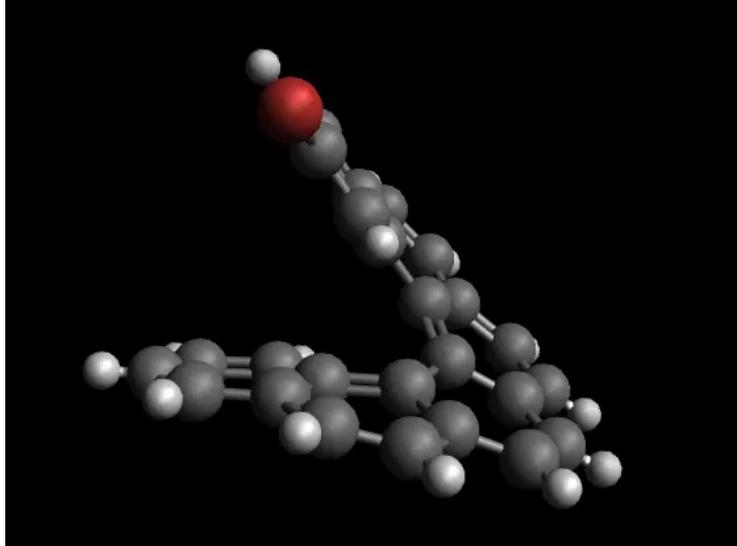
Hélice droite



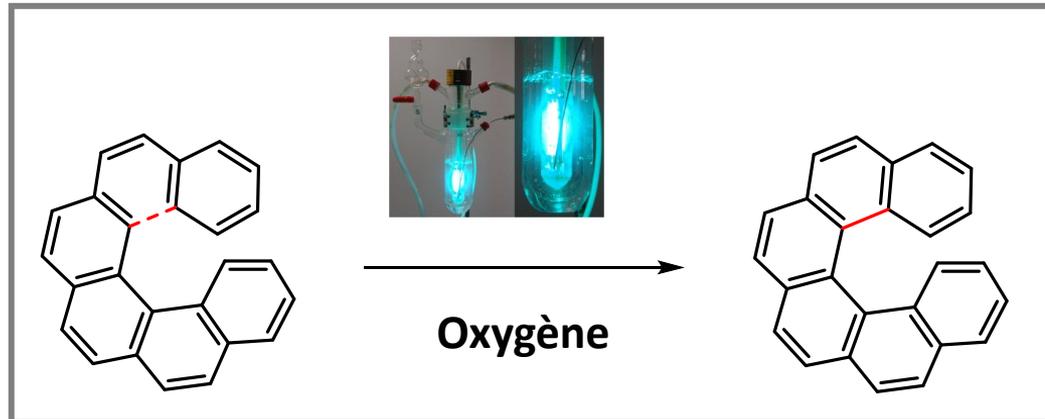
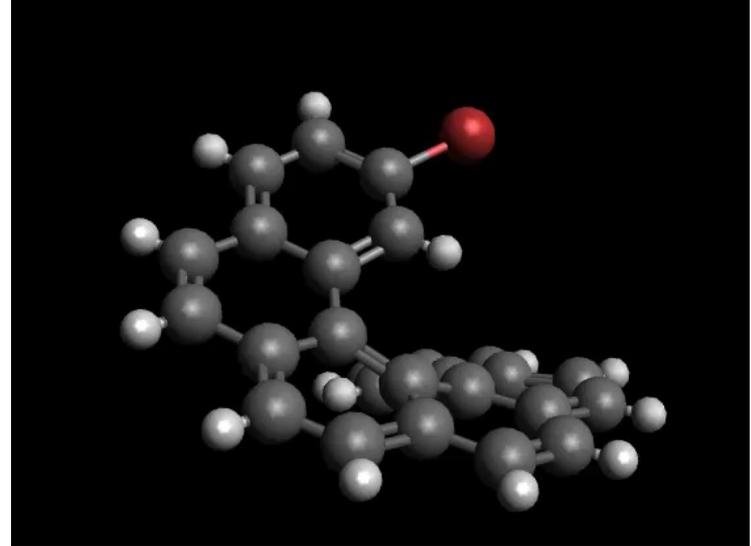
Hélice gauche



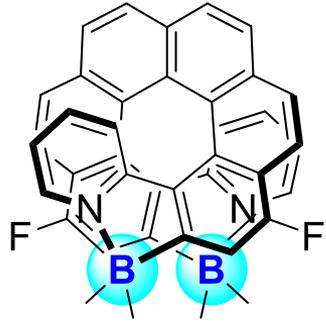
Hélice droite



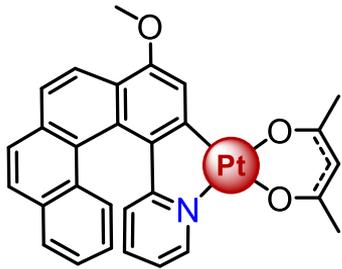
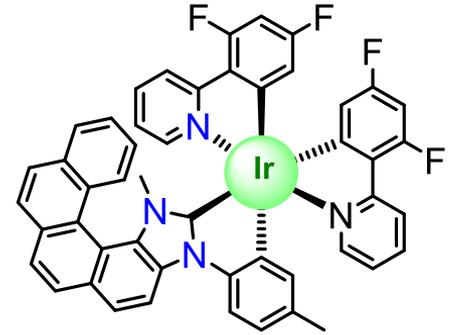
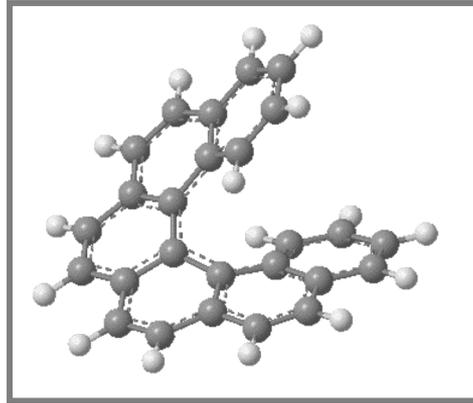
Hélice gauche



L'ingénierie moléculaire



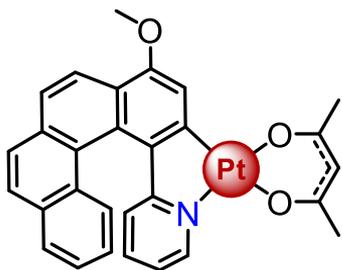
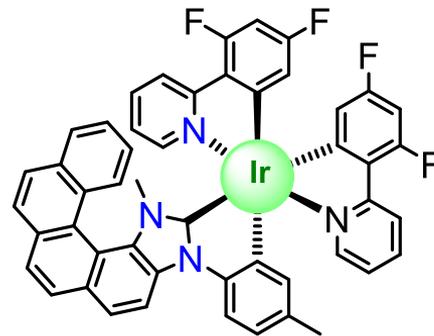
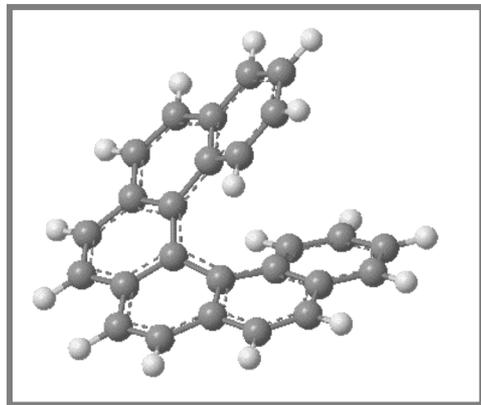
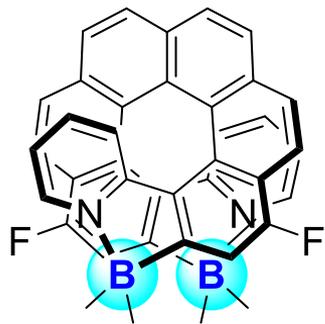
shutterstock.com - 103106678



Émission de lumière

$$[\alpha]_D^{23} = + 1480 \text{ deg.g}^{-1}.\text{mL}.\text{dm}^{-1} \text{ (pouvoir rotatoire spécifique de la molécule)}$$

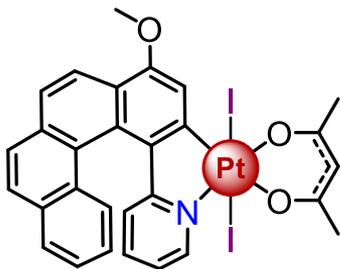
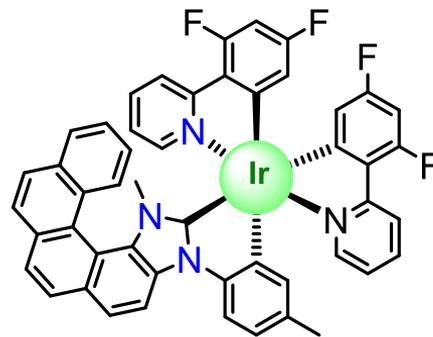
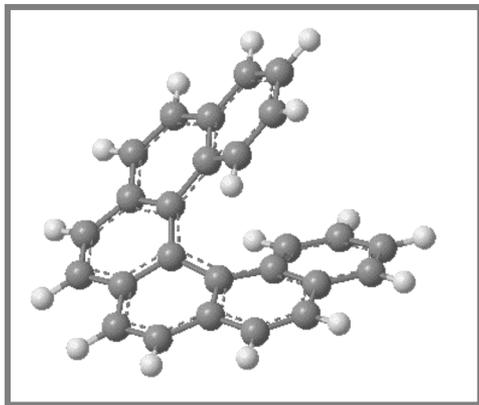
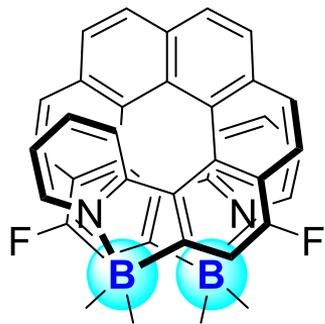
L'ingénierie moléculaire et l'émission de lumière polarisée



Émission de lumière polarisée circulairement

$$[\alpha]_D^{23} = +1480 \text{ deg.g}^{-1}.\text{mL}.\text{dm}^{-1} \text{ (pouvoir rotatoire spécifique de la molécule)}$$

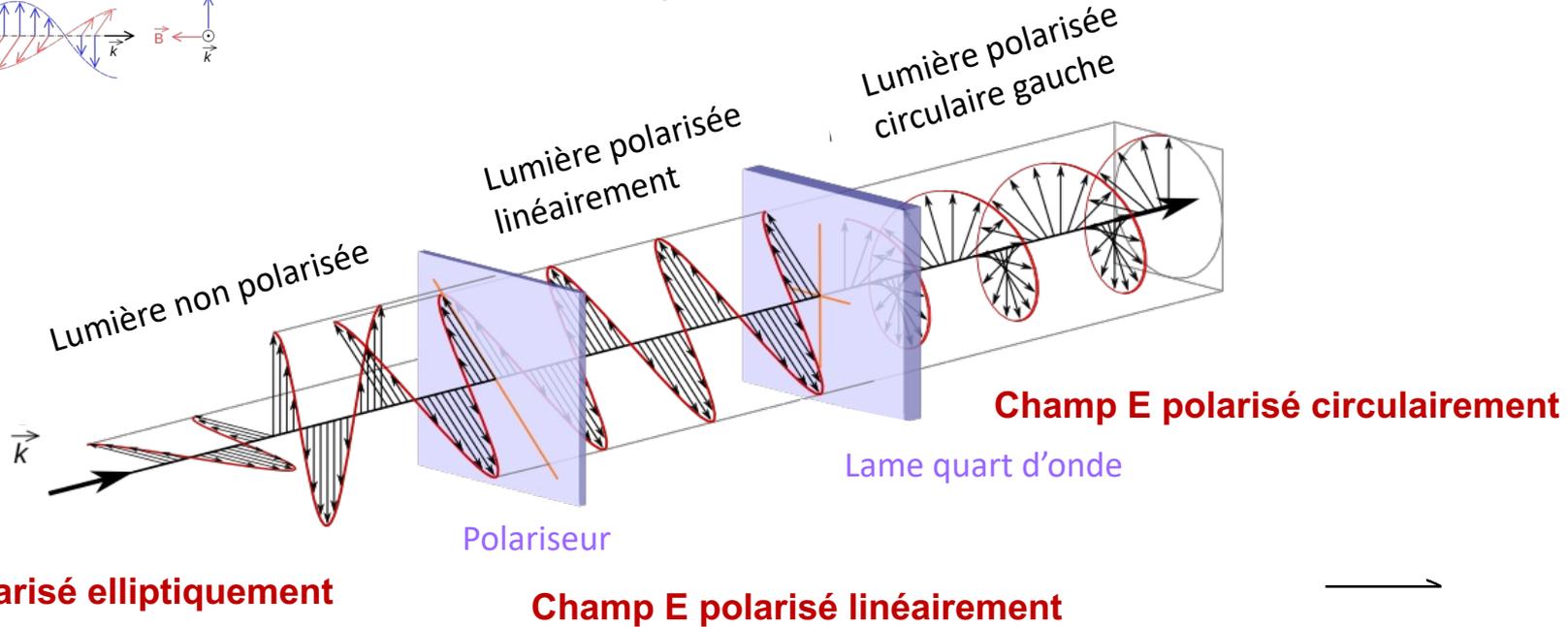
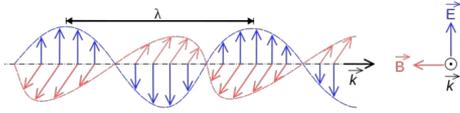
L'ingénierie moléculaire et l'émission de lumière polarisée



$$[\alpha]_D^{23} + 100$$

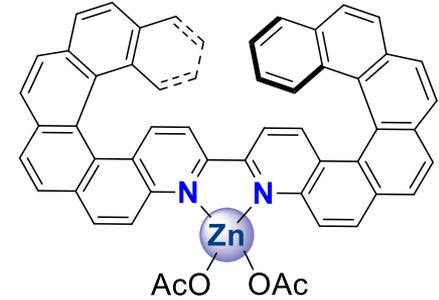
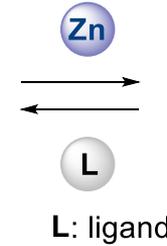
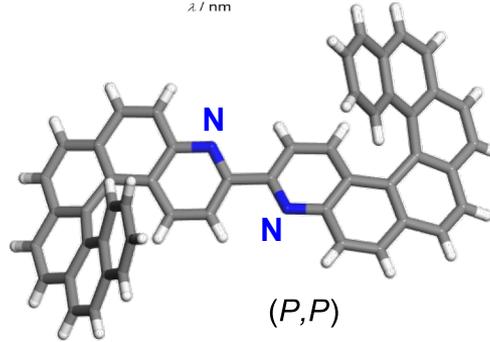
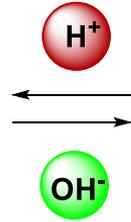
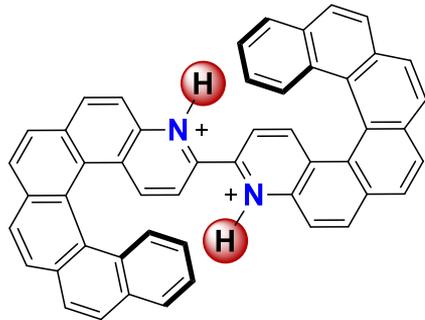
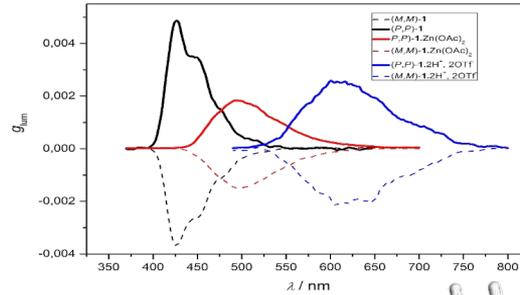
Extinction de lumière polarisée circulairement

La lumière polarisée

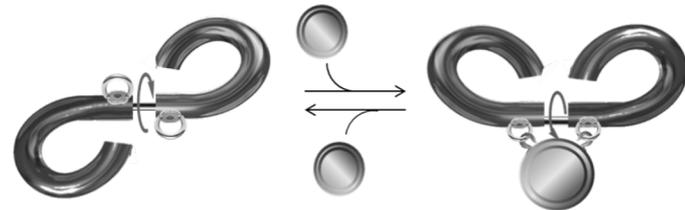


L'ingénierie moléculaire en action

Spectroscopie d'émission polarisée



Mouvement moléculaire
Commutation
Détection d'un ion
Codage de la lumière



La chiralité et les applications technologiques?

Affichage 3D



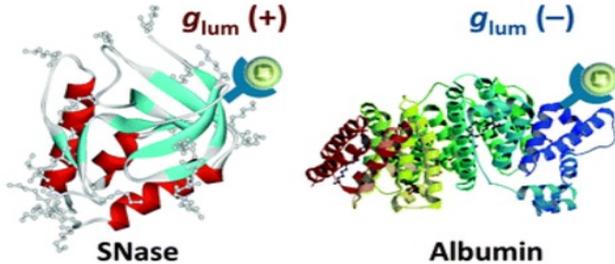
Commutateurs chiroptiques (encodage de la lumière)



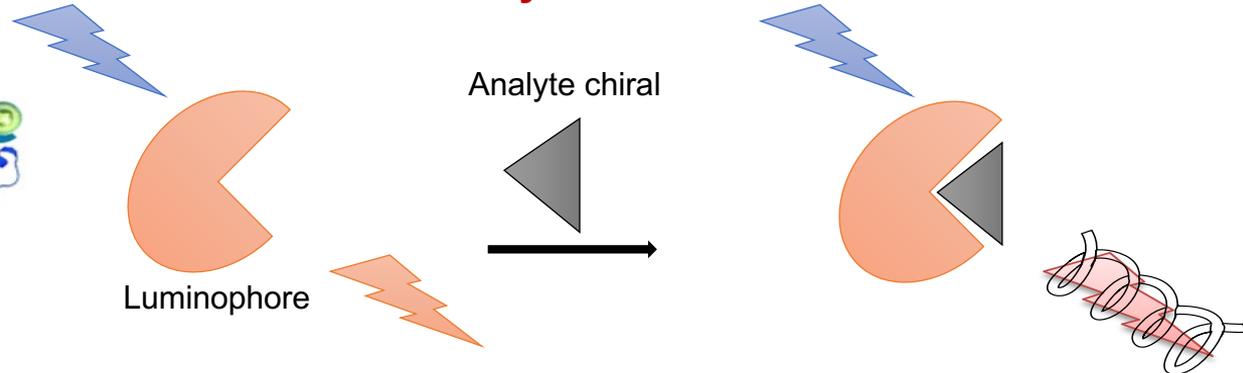
Smartphones / écrans ordi OLED et polarisation



Imagerie biologique



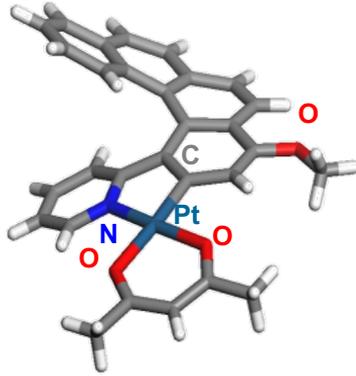
Détection d'analyte



L'ingénierie moléculaire dans les OLEDs



Pt (II)

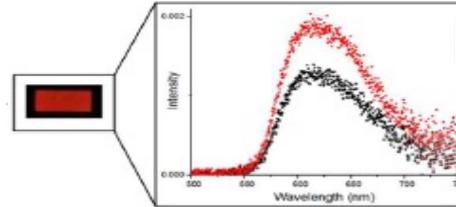


$$[\alpha]_D^{23} = +1480 \text{ deg}\cdot\text{g}^{-1}\cdot\text{mL}\cdot\text{dm}^{-1}$$

1% de la lumière polarisée
circulairement

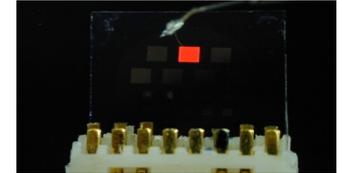


*Fuchter, Campbell, et al.,
J. Am. Chem. Soc., 2016, 138, 9743*



*Circularly Polarized
Electroluminescence*

**20% de la lumière polarisée
circulairement!**

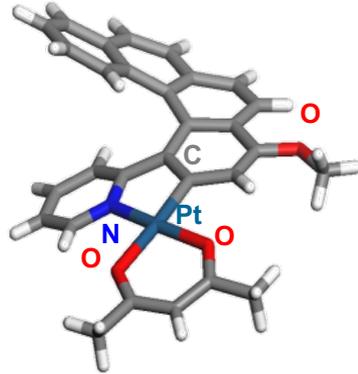


L'ingénierie moléculaire dans les OLEDs

Fuchter, Campbell, et al.,
J. Am. Chem. Soc., **2016**, 138, 9743

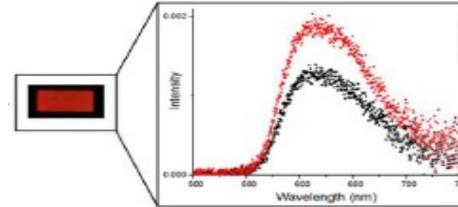


Pt (II)



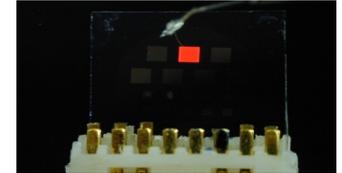
$$[\alpha]_D^{23} = +1480 \text{ deg.g}^{-1}.\text{mL.dm}^{-1}$$

1% de la lumière polarisée
 circulairement

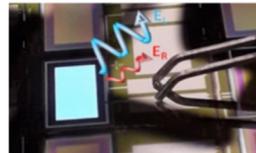


Circularly Polarized
 Electroluminescence

**20% de la lumière polarisée
 circulairement!**

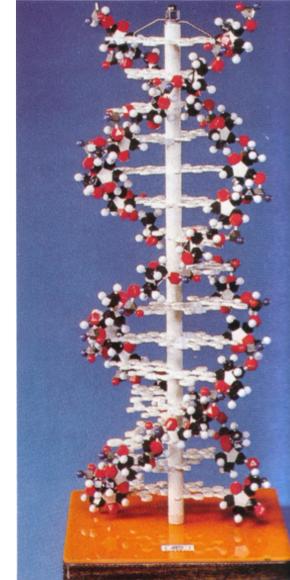
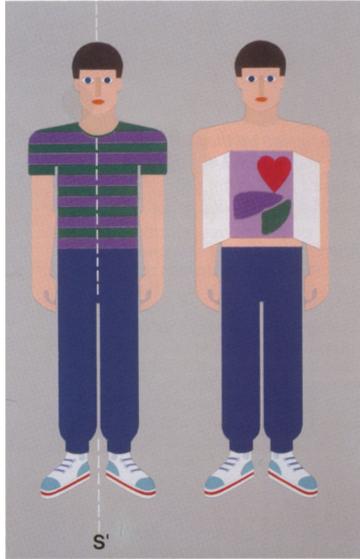


Recherches actuelles :
 amélioration des performances



ITN HELACHIROLED

La dissymétrie du monde vivant



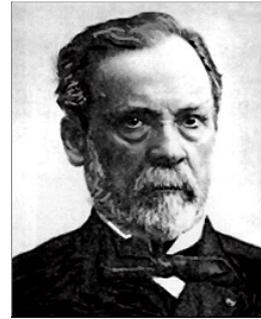
Vie et chiralité ?

L'origine de la vie ?

Existence d'une vie extraterrestre ?

« L'univers est dissymétrique »

Pasteur (1883)



« J'ai fait vivre des petites graines de *penicillium glaucum*, de cette moisissure qu'on trouve partout, à la surface de cendres et d'acide paratartrique, et j'ai vu l'acide tartrique gauche apparaître. »

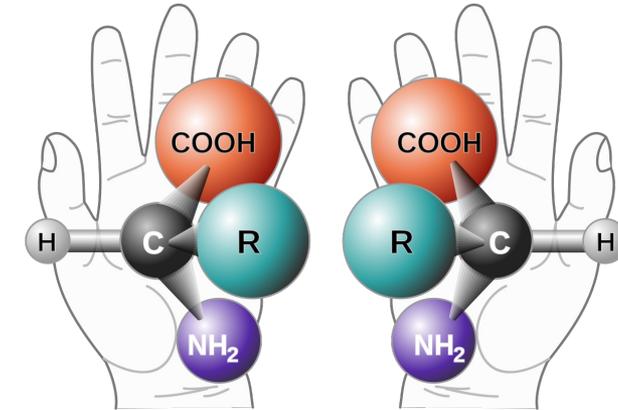
Découverte majeure :
destruction asymétrique par des micro-organismes

« Me demanderez-vous : quelles sont les forces dissymétriques qui président à l'élaboration des principes immédiats naturels? ... les forces cosmiques dissymétriques.... Un des liens entre la vie à la surface de la terre et le cosmos.... »

Comment créer de l'excès énantiomérique?

Cristallisation

Adsorption
sélective sur des
cristaux chiraux



Synthèse
énantiosélective
sur du quartz
chiral

Electrons à spin
polarisé

Radiation
électromagnétique
polarisée
circulairement

Différence
d'énergie
inhérente aux
deux
énantiomères

Processus d'amplification
(polymérisation, effets non linéaires, ...)

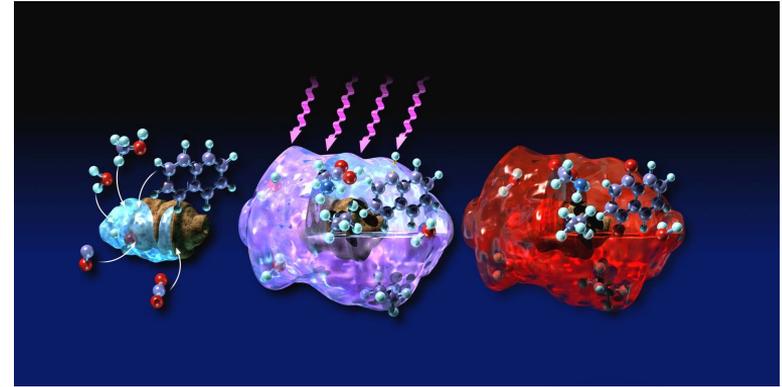
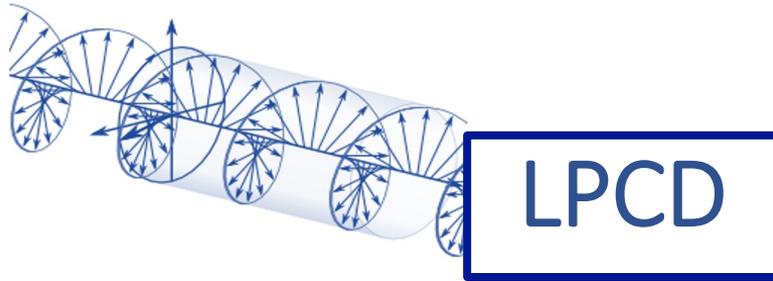
Léger excès d'un énantiomère



Un énantiomère prépondérant!

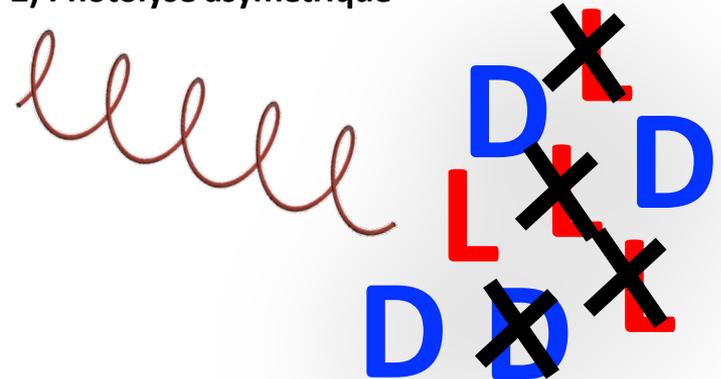
Lumière UV polarisée circulairement

1) Photo-synthèse asymétrique



La chimie de l'espace

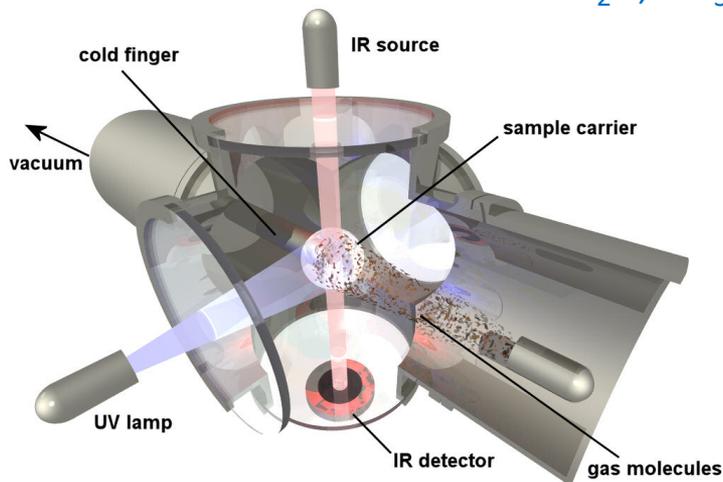
2) Photolyse asymétrique



Photosynthèse asymétrique d'amino-acides

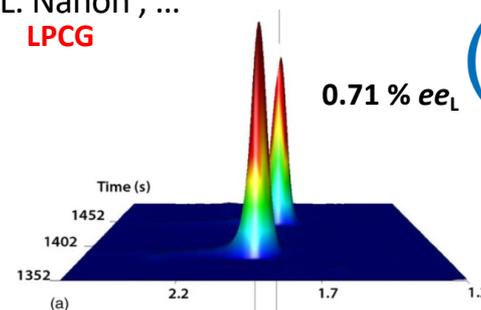
L. D'Hendecourt, U. Meiereinrich, C. Meinert, L. Nahon , ...

Modèle de glace
interstellaire (80K)
 H_2O , NH_3 , $^{13}\text{CH}_3\text{OH}$ (2:1:1)

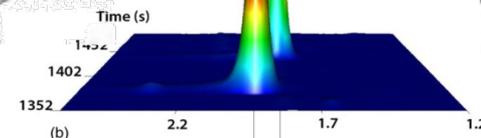
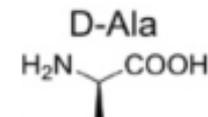
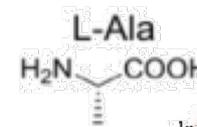


LPCG

0.71 % ee_L

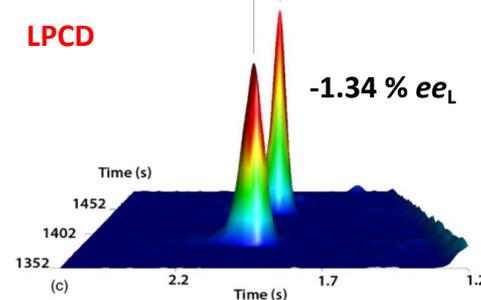


LPL



LPCD

-1.34 % ee_L

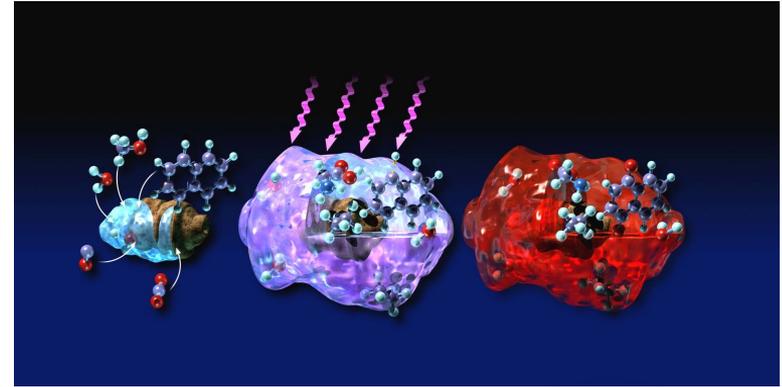
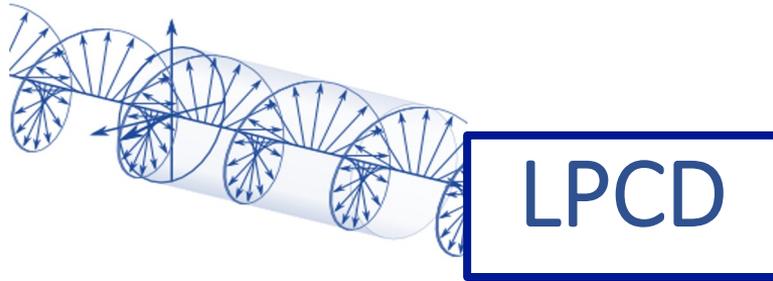


de Marcellus et al. *Astroph. J. Letters* **727** (2011), L27

Modica et al. *Astroph. J. Letters* **727** (2014) L27.

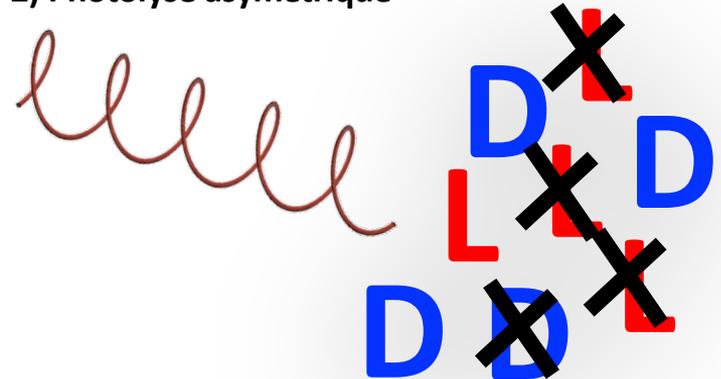
Lumière UV polarisée circulairement

1) Photo-synthèse asymétrique



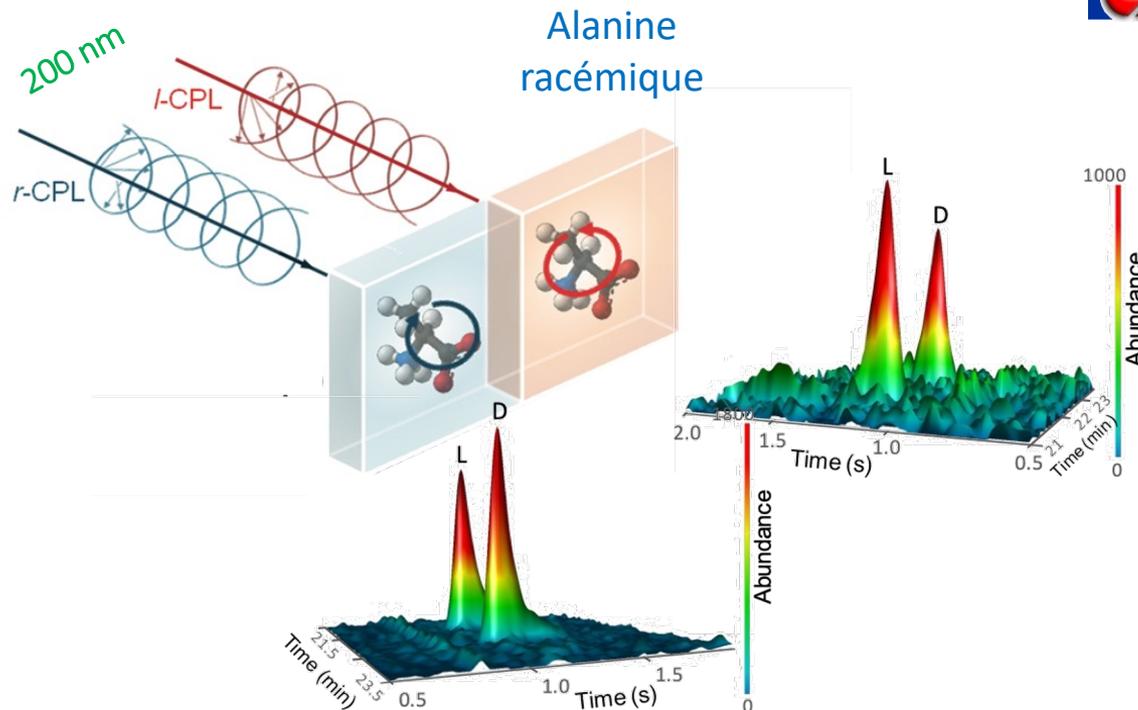
La chimie de l'espace

2) Photolyse asymétrique

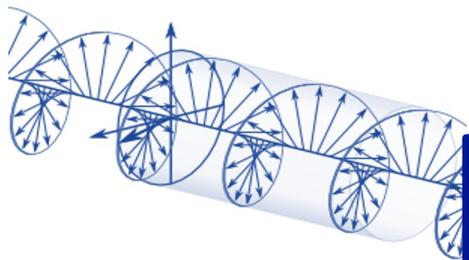


Photolyse asymétrique de cristaux d'alanine

L. D'Hendecourt, U. Meiereinrich, C. Meinert, L. Nahon , ...

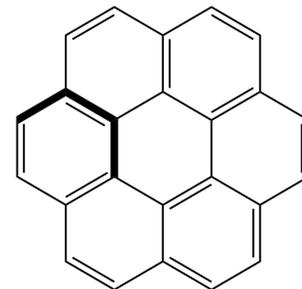
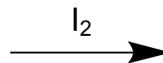
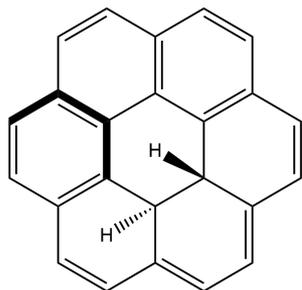
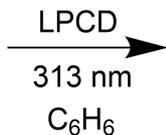
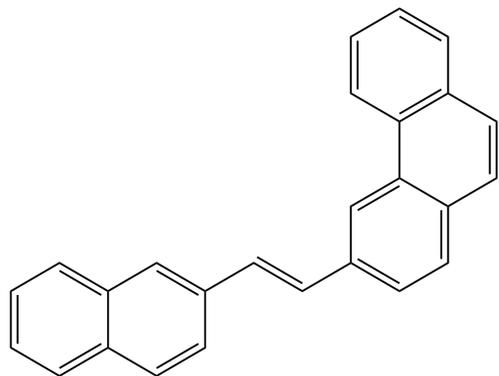


Photosynthèse asymétrique



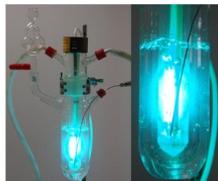
LPCD

Lumière polarisée
circulairement droite



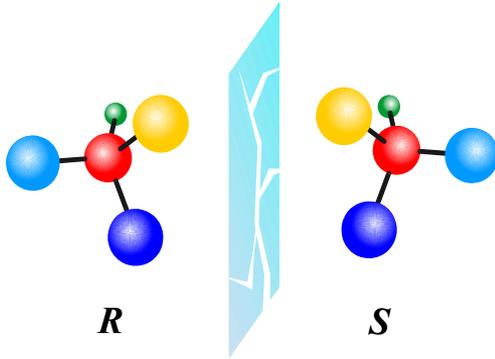
M-(-) [6]-hélécène
 $[\alpha]_{436}^{23} = -30 \text{ deg.g}^{-1}.\text{mL.dm}^{-1}$
(dans CHCl₃)
ee environ 0,2 %

Kagan et collaborateurs, 1971



Violation de parité (PV) dans les molécules

Le miroir brisé



$$\Delta E_{PV} = 2E_{PV}$$

$$\Delta E_{PV} \text{ c.a. } 10^{-17} \text{ kT}$$

Mesure : un défi !

Provient de l'**interaction nucléaire faible**

(une des quatre forces fondamentales :
électromagnétique, gravitationnelle,
nucléaires faible et forte)

**Interaction entre particules élémentaires
(avec échange de bosons)**

Un effet fondamental

**Provoque une brisure de symétrie spatiale entre les molécules
droites et gauches**

La parité : une symétrie brisée

Opérateur de parité P : $(x, y, z) \xrightarrow{P} (-x, -y, -z)$

1956
Lee et Yang

Prédiction de
violation de la
Parité dans l'
interaction faible



Chen Ning Yang



Tsung-Dao (T.D.) Lee

1957
Wu et al.

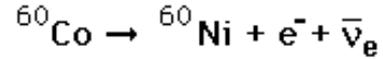
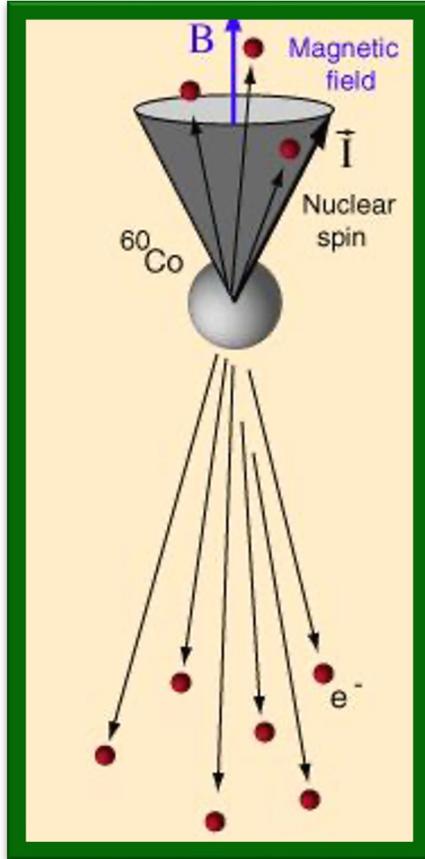
Première observation
expérimentale
désintégration β du cobalt 60



Chien-Shiung Wu

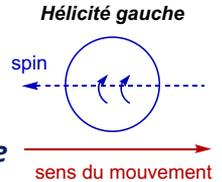
(prix Nobel de Physique 1957)

L'expérience de Mme Wu sur la désintégration β du cobalt-60



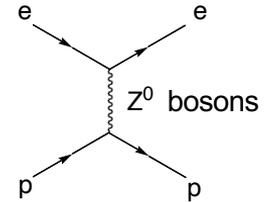
1957 : Wu et al. – Première observation expérimentale dans la désintégration β du cobalt 60.

Emission β préférentielle dans la direction opposée au spin nucléaire



1974 : M.-A and C. Bouchiat – Effets de PV dans des transitions interdites du césium

1979 : Barkov et Zolotorev
Pouvoir rotatoire de vapeurs de métaux lourds (Bi,Cs,Pb)

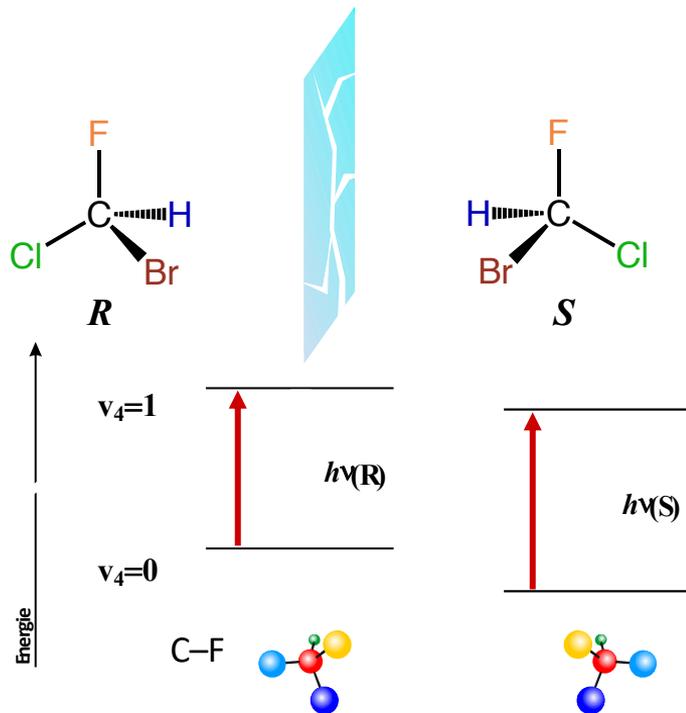


Recherche sur la violation de parité dans les molécules

Violation de parité dans les molécules

Spectroscopie infrarouge ultra-résolue

B. Darquié, A. Amy-Klein, C. Daussy, C. Chardonnet, C. Bordé, ...
Laboratoire de Physique des Lasers, Villetaneuse



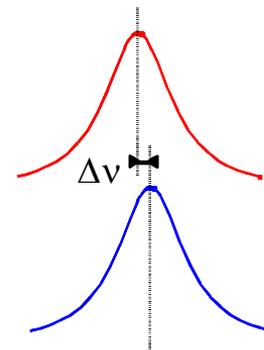
**Réalisation d'une mesure précise
des fréquences de transition
des deux énantiomères de CHFClBr**

Test 2000

$$\nu(+)-\nu(-) = -4.2 \pm 0.6 \pm 1.6 \text{ Hz}$$

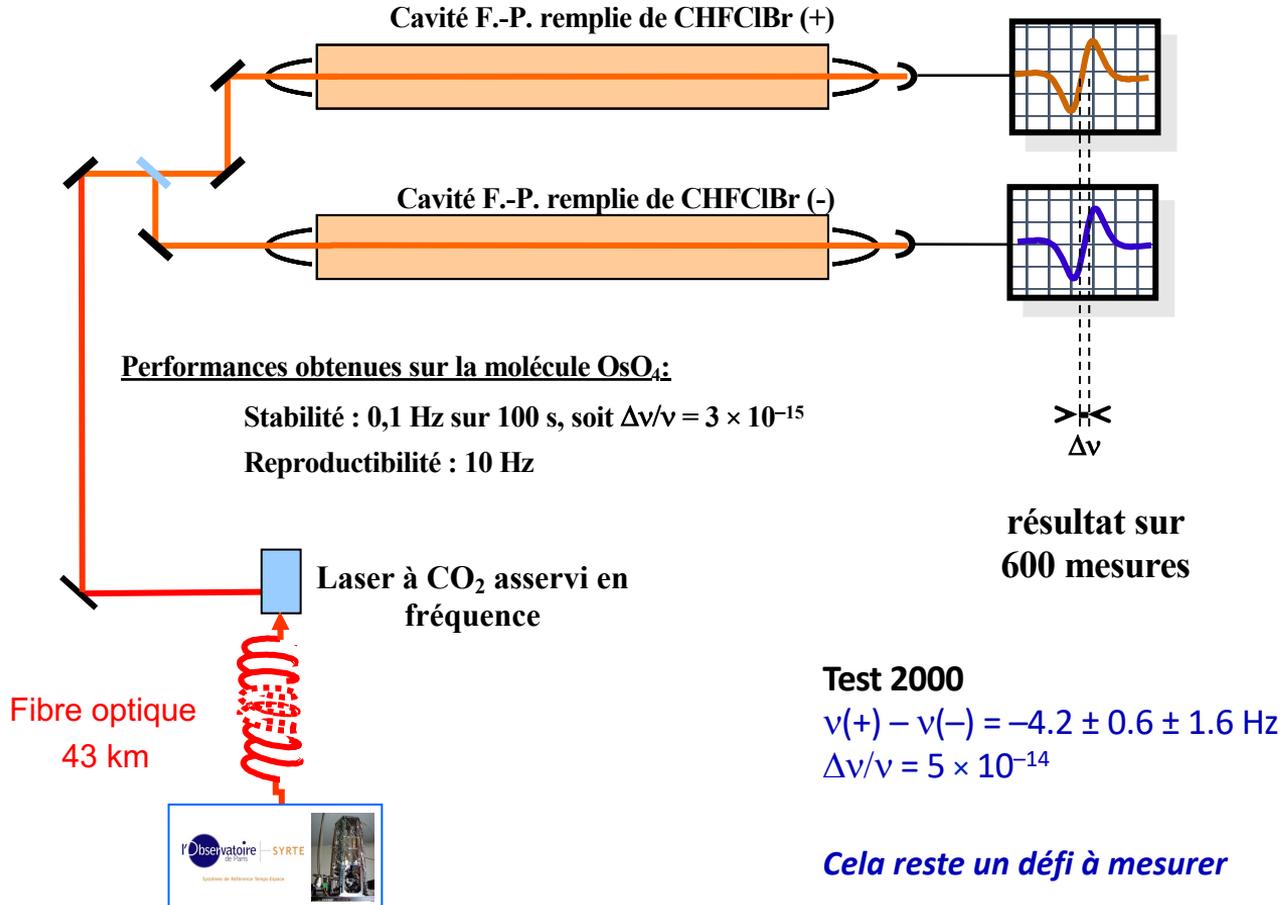
$$\Delta\nu/\nu = 5 \times 10^{-14}$$

Cela reste encore un défi à mesurer

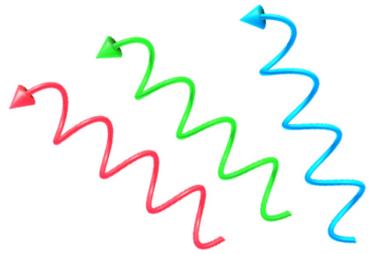


Principe de la première expérience

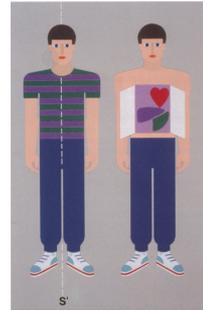
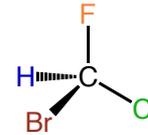
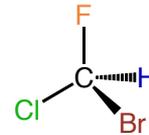
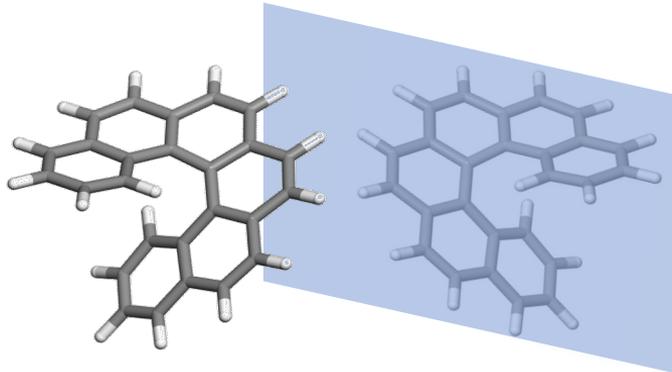
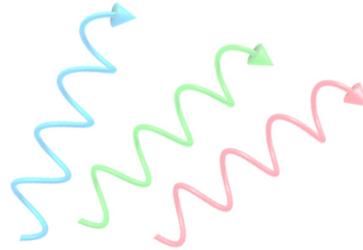
LPL, Villetaneuse



Les molécules chirales: de l'autre côté du miroir



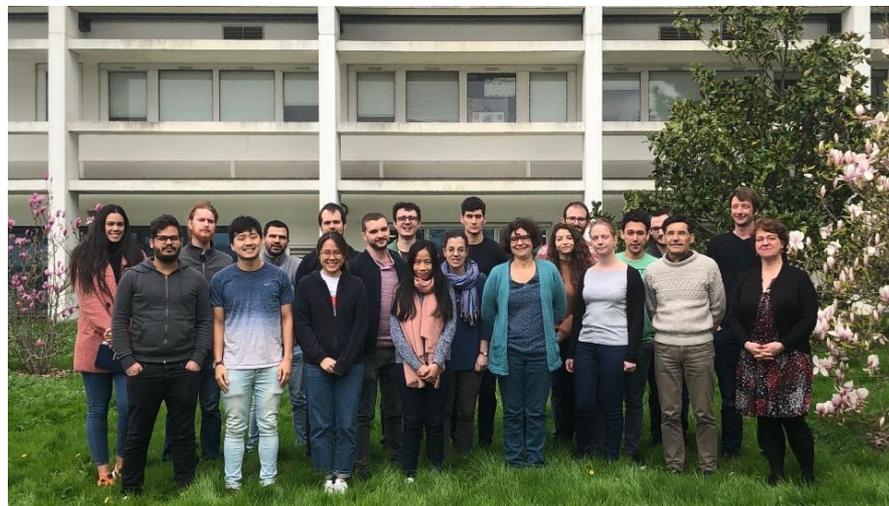
*De l'autre côté
du miroir*



La chiralité ...

La lumière polarisée ...

L'homochiralité de la vie ...

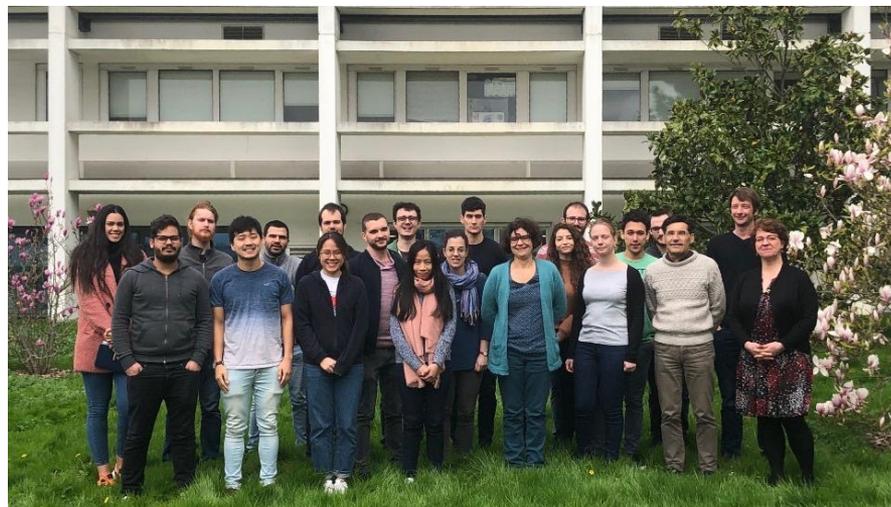


Chiralité fondamentale et appliquée

Phosphore, hétérochimie
Organométalliques
Opto-électronique
Diodes, cellules solaires, ...

Prof. M. Hissler, Dr. J. Crassous, Dr. P.-A. Bouit, Dr. Ludovic Favereau, Dr. Anne Pensel

Les étudiants, les collaborateurs, les financeurs



Chiralité fondamentale et appliquée

Phosphore, hétérochimie

Organométalliques

Opto-électronique

Diodes, cellules solaires, ...

Cornelia Meinert, Laurent Nahon, Benoît Darquié

Prof. M. Hissler, Dr. J. Crassous, Dr. P.-A. Bouit, Dr. Ludovic Favereau, Dr. Anne Penseil

MERCI !!!!

Les étudiants, les collaborateurs, les financeurs