Séance du 26 avril 2021

La chiralité

Philippe VIALLEFONT
Académie des Sciences et Lettres de Montpellier
Professeur honoraire à l'Université Montpellier 2

MOTS CLÉS
Définition, miroir, configuration et nomenclature en Chimie, interactions médicamenteuses, homochiralité, origine.

RÉSUMÉ
Après avoir indiqué que l'exposé reprend les sentiments qu'il éprouve lorsqu'il parle de chiralité l'auteur évoque le miroir et les différentes pistes de réflexions qui en sont issues. Par la suite il aborde la chiralité en chimie en se bornant à la seule nomenclature relative aux configurations moléculaires. Il montre ensuite l'importance de celle-ci en biologie tant au niveau des médicaments que des synthèses enzymatiques. L'auteur aborde enfin le difficile problème de l'homochiralité et de son origine. Il conclut en montrant que la chiralité est une propriété universelle de l'Univers.

KEYWORDS
Definition, mirror, configuration and nomenclature in chemistry, drug interactions, homochirality, origin.

ABSTRACT
After indicating that the presentation takes up the feelings he has when talking about chirality, the author evokes the mirror and the different lines of thought that have emerged from it. He then discusses chirality in chemistry, confining himself to the nomenclature relating to molecular configurations. He then shows the importance of chirality in biology, both in terms of drugs and enzymatic synthesis. The author finally addresses the difficult problem of homochirality and its origin. He concludes by showing that chirality is a universal property of the universe.

Monsieur le Président,
Monsieur le Secrétaire perpétuel
Chères Consœurs, Chers Confrères,

Avant d'entrer dans le vif du sujet dont je souhaite vous parler, je voudrais le préciser. Le titre de mon exposé est la chiralité vue par un chimiste et en aucun cas la chiralité en chimie. Certes, je vous parlerai de chimie mais j'ai souhaité voir beaucoup plus large et vous donner un témoignage personnel : qu'évoque, que pense à propos de cette notion de chiralité le chimiste que j'ai été pendant l'essentiel de ma carrière professionnelle dont la moitié a été consacrée à sa maitrise ?

Le plan de mon intervention :

- Qu'est-ce que la chiralité ? La chiralité ou plus exactement l'instrument de la chiralité, le miroir et la littérature.
- La chiralité en chimie en mettant l'accent sur la nomenclature vous permettant ainsi d'interpréter un peu la composition du médicament que vous prenez, ce qui m'amène à parler de :
- La Chiralité en biologie,
- La chiralité et l'origine de la vie,
- Une très rapide conclusion.

C'est évidemment un programme plus qu'ambitieux, chaque thème demandant en fait plusieurs heures de développement, mais, comme je l'ai dit plus haut, il s'agit d'un simple témoignage : qu'évoque pour moi le mot chiralité ? Cela m'amènera à parler de choses éloignées de mes connaissances ; je ne ferai que les effleurer, ce ne sont souvent que des pistes de réflexion. Qu'est-ce donc que la chiralité ? Pour l'introduire je vous présente cette œuvre de Durer : « mains en prière (1508) » (figure 1) ; Ou encore cet extrait de « la création d'Adam » de Michel-Ange (figure 2)

Figure 1 : Durer, les mains en prière

Figure 2 : Michel-Ange : extrait de la Création d'Adam

Pourquoi ces représentations de mains ? Dans le mot chiralité, terme introduit en 1888 par Lord Kelvin, vous avez reconnu la racine grecque Χείρ qui veut dire main, en fait la chiralité est la particularité d'un objet qui possède les propriétés de la main droite et de la main gauche (figure 3). En effet, main droite et main gauche sont semblables et images l'une de l'autre dans un miroir plan ; elles sont symétriques par rapport à ce miroir plan et l'image n'est pas susceptible de se superposer par simple translation ou rotation.

Ce phénomène de chiralité est un phénomène général qui concerne tous objets qui ne présentent ni plan ni centre de symétrie, vous concevez alors qu'il s'agit d'une propriété que l'on va rencontrer très souvent ; nous citerons dans cet exposé nombre

Figure 3 : Main droite, Main Gauche

d'exemples, la montre de notre poignée en est un, la serrure des portes en est un autre, de même que votre soulier ou votre gant ou encore une pièce de monnaie.

Ce phénomène de chiralité est un phénomène général qui concerne tous objets qui ne présentent ni plan ni centre de symétrie, vous concevez alors qu'il s'agit d'une propriété que l'on va rencontrer très souvent ; nous citerons dans cet exposé nombre d'exemples, la montre de notre poignée en est un, la serrure des portes en est un autre, de même que votre soulier ou votre gant ou encore une pièce de monnaie.

Un autre exemple est montré ci-dessous en décoration (figure 4). Si l'ensemble de ce retable parait être semblable dans sa partie droite et dans sa partie gauche, ces deux parties ne le sont pas ; on le voit en particulier au niveau des colonnes (pas à droite, pas à gauche) : les deux colonnes de droite et de gauche ne peuvent se superposer.

Figure 4 : Notre Dame du Mont Carmel (Saint Paul de Léon)

Le miroir, instrument de la chiralité, est très présent dans la littérature et la philosophie, sujet que je ne traiterai que très superficiellement, car je n'y ai aucune compétence et notre ancienne Présidente, Madame Courtes, nous a donné il y a quelques années, en 2007, une leçon magistrale dans une communication intitulée : « *La symbolique du miroir et la tradition platonicienne ».*

En littérature et en philosophie de très nombreux textes se rapportent au miroir. Xénophon et Sénèque y voit l'opposition entre tyrannie et sagesse tandis que pour La Boétie il s'agit de la notion de servitude volontaire. Le miroir est souvent considéré comme miroir de vérité, l'homme devenant miroir de lui-même, comme objet de vérité parfois agréable et parfois douloureuse.

On rejoint ici Narcisse et je ne peux m'empêcher de citer ces quelques vers de Paul Valéry :

Se surprendre soi-même et soi-même saisir,
Nos mains s'entremêler, nos maux s'entre-détruire,
Nos silences longtemps de leurs songes s'instruire
La même nuit en pleurs confondre nos yeux clos
Et nos bras refermés sur les mêmes sanglots

Étreindre un même cœur, d'amour prêt à se fondre….
Quitte enfin le silence, ose enfin me répondre,
Bel et cruel Narcisse, inaccessible enfant,
Tout orné de mes biens que la nymphe défend…

On peut aussi évoquer le classique Baudelaire :

Un homme épouvantable entre et se regarde dans la glace.
« Pourquoi vous regardez vous au miroir, puisque vous ne pouvez-vous
y voir qu'avec déplaisir ? » L'homme épouvantable me répond : Monsieur, d'après
les immortels principes de 89, tous
les hommes sont égaux en droits ; donc je possède le
droit de me mirer ; avec plaisir ou déplaisir, cela ne regarde que ma conscience. »
Au nom du bon sens, j'avais sans doute raison ; mais, au point
de vue de la loi, il n'avait pas tort.

Ou encore Lamartine dans l'infini dans les cieux :

C'est une nuit d'été ; nuit dont les vastes ailes
Font jaillir dans l'azur des milliers d'étincelles ;
Qui, ravivant le ciel comme un miroir terni,
Permet à l'œil charmé d'en sonder l'infini ;

Je ne le ferai pas, mais on pourrait discuter du rôle du miroir d'ornement et de la notion de désir, du miroir brisé (7 ans de malheur) ou encore de la glace sans tain et de la notion du secret. On pourrait également argumenter, à la suite de Kant et de Dolto, sur la prise de conscience du moi par les jeunes enfants.

Peut-être puis-je ici me risquer à citer Teilhard de Chardin : *« Quand pour la première fois, dans un vivant, l'instinct s'est aperçu au miroir de lui-même c'est le Monde tout entier qui a fait un pas »*

Bien sûr on pourrait aussi lire l'avenir de l'Académie selon la direction du vol des oiseaux dans le jardin tout proche. Enfin, l'antimatière n'est-elle pas l'image dans un miroir de la matière où les charges électriques des protons et des électrons sont échangées.

Enfin, je termine mon évocation personnelle de la chiralité à travers le miroir par « la conduite du miroir » de Bachelard qui, à ce propos, nous montre combien une idée simple est une fausse évidence et est complexe.

On pourrait discuter aussi du sentiment d'harmonie qui se dégage d'une belle symétrie.

Certes, si vous consultez les articles sur la chiralité, ce n'est pas cet aspect que vous trouverez très développé chez Internet, mais celui de la chiralité en sciences ; vous verrez que l'on peut l'aborder par les mathématiques et la notion de groupes de symétrie ou par la physique avec la notion de spin mais c'est surtout en chimie que les développements sont importants. Vous y trouverez de façon détaillée une présentation exhaustive.

Pour cet exposé je ne rentrerai pas dans la chimie à proprement parler, je me contenterai d'introduire la nomenclature qui permet de préciser la disposition des atomes d'une molécule dans l'espace, dispositions essentielles pour aborder leurs propriétés.

R, S, D, L, d, l, (+) (-) sont des consonnes ou des signes que nous allons rencontrer, il y a de quoi se perdre car chaque lettre chaque signe a une signification précise.

Si nous regardons un atome de carbone (figure 5), un atome d'azote pris dans une structure rigide ou sous forme d'ammonium quaternaire, un atome de phosphore ou de

soufre le phénomène de chiralité saute aux yeux à la suite des travaux de Biot, de Pasteur et surtout de Lebel et de van't Hoof, à la fin du XIX^{ème} siècle (figure 6).

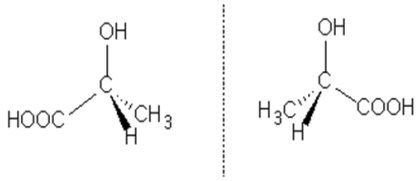
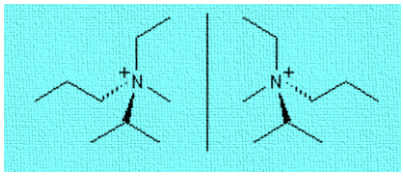
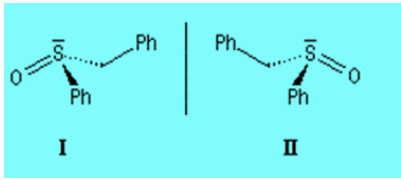


Figure 5 : Chiralité autour d'un atome de carbone





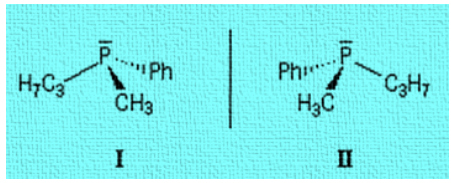


Figure 6 : Chiralité de molécules autour d'un atome d'azote N, de soufre S ou de phosphore P

Prenons le plus simple : un atome de carbone en position centrale dans la molécule d'acide lactique. Regardons l'atome de carbone central, cet atome possède quatre liaisons dirigées vers les sommets d'un tétraèdre régulier avec quatre atomes ou groupes d'atomes différents ; dans ce cas cette molécule ne comporte ni plan ni centre de symétrie : il s'agit d'une molécule chirale qui ne peut être confondue avec son image dans un miroir. Ces deux images sont dites énantiomères, l'une dévie la lumière polarisée linéairement à droite (sens des aiguilles d'une montre) ce qui sera noté d ou (+), l'autre dévie la lumière polarisée à gauche (sens contraire) ce qui sera noté l ou (-), sans qu'il y ait de relations entre la structure chirale R ou S – la configuration - et le sens de la déviation dextrogyre (d) (+) ou lévogyre (l) (-). Ce pouvoir rotatoire, l'angle de déviation de la direction de polarisation, est une propriété de la molécule qui dépend des conditions opératoires : température, pH, solvant…Il faut noter qu'il n'y a aucune relation entre configuration d'une molécule et pouvoir rotatoire.

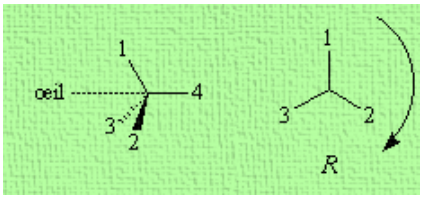
Une molécule chirale présente une activité optique à quelques rares exceptions près, réciproquement un composé, qui présente une activité optique, est chiral.

Comme vous le savez, c'est Pasteur qui, lors de son étude bien connue de l'acide tartrique isolé par Scheele dès 1769 et dont la chiralité a été mise en évidence par Biot en 1832, a mis en évidence la relation entre activité optique et structure moléculaire en séparant les cristaux de sels de l'acide des deux configurations. Il faut noter que seul l'isomère (+) est naturel.

En fait, c'est le physicien Malus, vers 1809, qui, ayant mis en évidence le phénomène de polarisation de la lumière, a étudié l'interaction entre lumière et matière et qui a remarqué que le plan de vibration d'une lumière polarisée linéairement était modifié par la traversée de la substance et que l'intensité de la lumière était reliée à

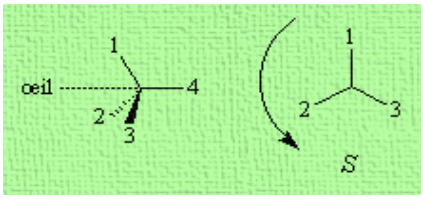
l'angle de rotation du plan de la lumière après la traversée, selon l'équation toute simple : $I = I° \cos^2\alpha$.

J'ai parlé plus avant de R et de S, en fait, il s'agit de repérer les deux énantiomères, le ααschéma ci-dessous montre comment ils sont repérés (Règle de Cahn, Ingold et Prélog). On classe dans un premier temps les substituants par ordre d'importance décroissante (il existe des règles pour cela), et on regarde la molécule selon l'axe carbone et le plus petit substituant (figures 7 et 7bis)



Si les substituants défilent par priorité décroissante dans le sens des aiguilles d'une montre, la configuration absolue est R (rectus).

Figure 7 :détermination des configurations R et S



Si les substituants défilent par priorité décroissante dans le sens inverse des aiguilles d'une montre, la configuration absolue est S (sinister).

Figure 7bis : détermination des configurations R et S

Il est à noter qu'il ne faut pas confondre la notion de configuration et la notion de conformation, la première concerne la disposition des atomes dans l'espace, les uns par rapport aux autres, la seconde concerne les différentes formes que peut prendre une molécule en fonction des libres rotations autour des simples liaison qui ont une symétrie axiale.

En l'absence d'un environnement chiral, ces deux énantiomères ont les mêmes propriétés physiques et chimiques, mais il n'en est pas de même si l'environnement est lui-même chiral, les interactions avec cet environnement étant différentes d'un énantiomère à l'autre. Nous allons voir que cela a une importance fondamentale en biologie.

Figure 8 :

Chiralité de l'ADN et
Enroulement du Houblon

Est-ce à dire qu'il faut qu'une molécule possède un atome dit asymétrique pour qu'elle soit chirale ? Il n'en est rien. Voici par exemple le cas des hélices, je cite quatre exemple : le plus classique des exemples étant la molécule d'ARN ou d'ADN ce qui

montre sans ambiguïté le rôle de cette chiralité, avez-vous remarqué que dans les châteaux les escaliers pour monter au donjon sont systématiquement des hélices dextrogyres de façon qu'un ennemi droitier ne puisse facilement se servir de son épée dans cet escalier ? Dans le règne végétal, j'ai pris l'exemple du houblon (hélice gauche) ou des haricots (hélice droite), l'une ou l'autre n'étant pas interchangeable (figure 8).

Il ne faut pas croire que le phénomène de chiralité est limité aux atomes tétra-coordonnés, il est général, et je cite en chimie organo métallique les complexes de Werner (1912) : par exemple le tris(éthylène diamine) Co3 dans lequel le cobalt est hexavalent (figure 9). Ce type de complexe a ouvert la porte à une partie importante de la chimie de synthèse en permettant la catalyse asymétrique.

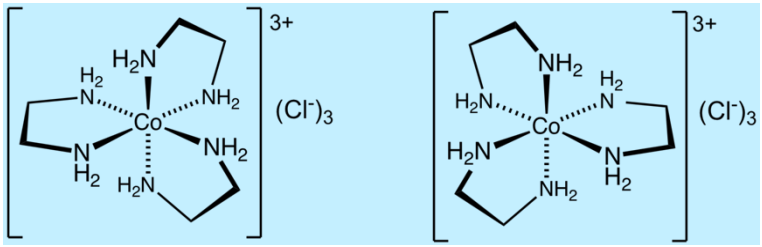


Figure 9 : Molécule chirale et Cobalt hexacoordonné

Une molécule peut posséder plusieurs centres d'asymétrie, dans ce cas le nombre des stéréo-isomères est de 2^n, n étant le nombre de centre d'asymétrie. La morphine, exemple classique, possède 5 centres d'asymétrie, elle a donc 32 stéréo-isomères (en fait 30)

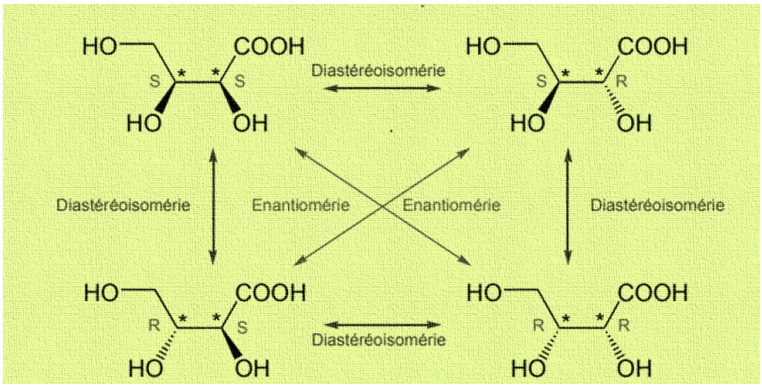


Figure 10 : Relation de diastéréoisomèrie et d'énantiomèrie

Dans l'exemple ci-dessus, nous avons 2^2 isomères soit quatre isomères R-R R-S S-S et S-R (figure 10), parmi ces isomères R-R est image dans un miroir de S-S, S-R est image de R-S, ces molécules, images l'une de l'autre, sont donc respectivement des énantiomères tandis que les quatre molécules isomères les unes par rapport aux autres sont dites diastéréoisomères. Il faut se souvenir que les diastéréoisomères sont des molécules différentes, donc de propriétés différentes. On joue sur cette différence pour isoler chaque énantiomère à l'état pur : on fait réagir le mélange d'énantiomères A (le racémique) avec un seul énantiomère de B, on obtient ainsi deux diastéréoisomères aux propriétés différentes que l'on peut séparer, la réaction inverse permet d'isoler chaque énantiomère de A à l'état pur (figure 11).

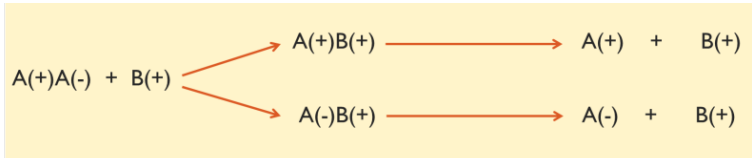


Figure 11 : Dédoublement (Résolution) d'un mélange racémique

La liaison entre A et B peut être covalente donc de forte énergie ou, au contraire, mettre en jeu de simples interactions de faible énergie, liaison hydrogène ou force de Van der Waals, ouvrant ainsi la voie aux techniques chromatographiques.

J'ai défini la notion de R et S et de d et l, de (+) et de (-), qu'en est-il de L et D ? Les notations L et D se réfèrent à la configuration des molécules comme R et S. Il s'agit d'une notation ancienne abandonnée depuis 1960 qui n'est utilisée à l'heure actuelle que par les biochimistes, essentiellement pour définir la configuration d'un acide aminé ou d'un sucre.

Dans le cas des acides aminés, la formule dans l'espace est projetée sur un plan de façon que la fonction acide soit en haut et la chaîne verticale, si dans cette projection le groupe NH_2 se projette à droite, la configuration sera D, s'il se projette à gauche, elle sera L (figure 12).

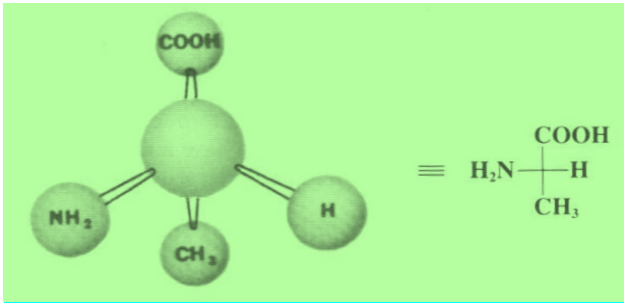


Figure 12 : détermination de la configuration D ou L d'un aminoacide

Pour les sucres (figure 13), il s'agit toujours de projeter la formule dans l'espace sur un plan de telle façon que la chaine soit verticale et l'atome le plus oxydé en haut, la chiralité est donnée par l'atome de carbone asymétrique se trouvant en bas de la chaine : si le OH est projeté à droite la chiralité sera D, s'il est projeté à gauche la chiralité est L.

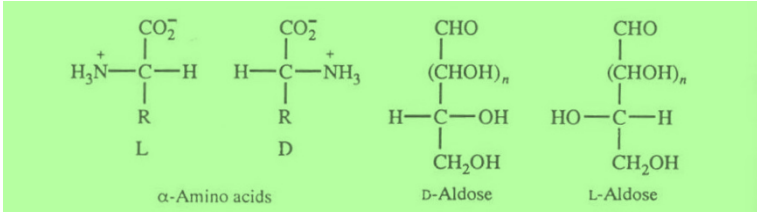


Figure 13 : Configuration D et L des aminoacides et des sucres

En possession de ces nomenclatures vous pourrez lire presque sans problème la composition de vos médicaments car plus de trente pour cent de ceux-ci comportent un principe actif chiral. À titre d'exemple vous saurez que la chloroquine est un mélange racémique tandis que le captopril est constitué du seul énantiomère S.

En biologie, la chiralité joue un rôle fondamental : la coquille des escargots en est une preuve : si l'on regarde un escargot à partir du sommet de l'enroulement de sa

coquille, l'*apex*, la rotation se fait systématiquement dans le sens des aiguilles d'une montre. On dit que les coquilles des escargots sont « dextres ». Seule, une infime proportion est senestre, selon les sources : un sur 20 000 à 70 000 (figure 14).

Il semble que les généticiens puissent expliquer ce phénomène, phénomène qui est général puisque chez l'homme le cœur est à gauche et le foie à droite.

Autre rôle de la chiralité dans les phénomènes biologiques : les enzymes, elles-mêmes chirales, reconnaissent les énantiomères ; ainsi dans l'exemple suivant deux systèmes enzymatiques sont utilisés dans la synthèse de l'acide malique 2S, 3R (figure 15).

Figure 14 les escargots dextres et senestres

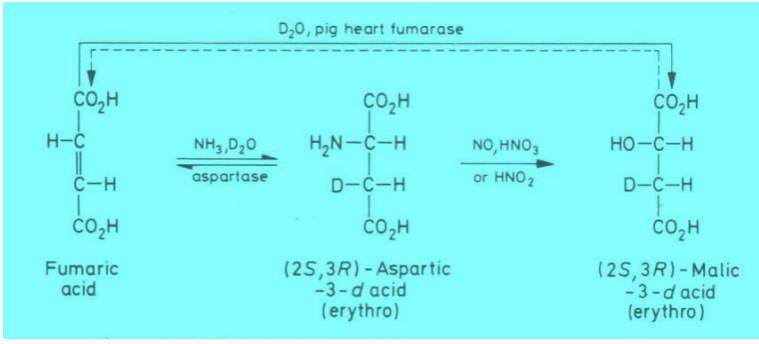


Figure 15 : les enzymes permettent la synthèse de molécules sous une seule chiralité

Dans le cas des médicaments, une attention particulière est nécessaire, tout le monde se souvient de la thalidomide. Cette molécule possède un atome asymétrique, donc elle possède deux énantiomères, l'isomère de configuration R a des propriétés sédatives tandis que l'isomère S est un puissant tératogène (figure 16).

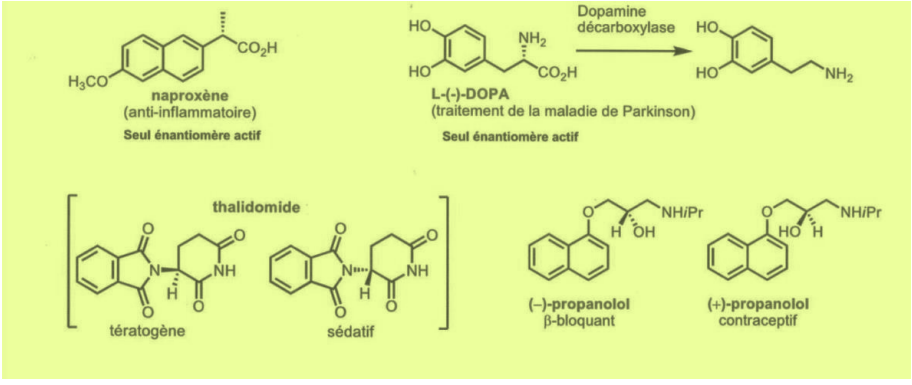


Figure 16 : Les différents énantiomères de molécules chirales ont des propriétés biologiques différentes

Pour le physiologiste, il faut donc s'assurer, avant toute mise sur le marché, des propriétés de l'un et de l'autre des isomères ; pour le chimiste, il faut être capable de synthétiser à l'état pur l'un et l'autre des stéréo-isomères et de s'assurer que, dans les

conditions d'utilisation, l'un des isomères ne se transforme pas dans l'autre, ce qui pose la question de la séparation des deux énantiomères afin de les doser et de vérifier leur comportement in vitro et in vivo. Pour le chimiste, la synthèse de chaque stéréo-isomère à l'état pur est en général très difficile, si on prend l'aspartame qui contient deux aminoacides, la phénylalanine et l'acide aspartique deux centres d'asymétrie, il faudra préparer les quatre isomères (2^2) RR, SS, SR, RS. L'isomère RR (LL) a un pouvoir édulcorant 200 fois plus important que le saccharose, les autres diastéréoisomères ont un goût amer très prononcé lequel perturbe les plats qui, lorsqu'ils en contiennent, ont été chauffés, le chauffage entrainant l'inversion de R en S ou réciproquement.

Un cas intéressant est représenté par la molécule de 11-hydroxy-10-methylaporphine qui est un agoniste puissant dans sa configuration R et est un antagoniste non moins puissant dans sa configuration S du récepteur 5-HT de la sérotonine (figure 17).

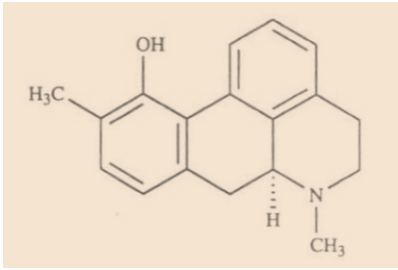


Figure17 : R-11-hydroxy-10-methylaporphine

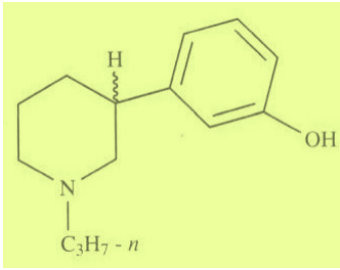


Figure 18 : 3-hydroxyphenyl)-N-n-propylpipéridine

Plus intéressant encore est le cas de la 3-3-(3-hydroxyphenyl)-N-n-propylpipéridine (figure 18) ; à haute dose l'énantiomère R stimule sélectivement le récepteur dopaminergique présynaptique, alors que, à basse dose, il stimule le postsynaptique, l'énantiomère S ayant les propriétés contraires.

On retrouve très souvent dans la nature ces différences d'action. La carvone dextrogyre S (-) est issue du fenouil, du cumin ou de l'aneth, tandis que l'isomère lévogyre R (+) se trouve dans la menthe, chaque stéréo-isomère ayant un goût différent. Les deux énantiomères du limonène sont l'un dans le citron, l'autre dans les oranges (figure 19). Il en est de même pour les parfums.

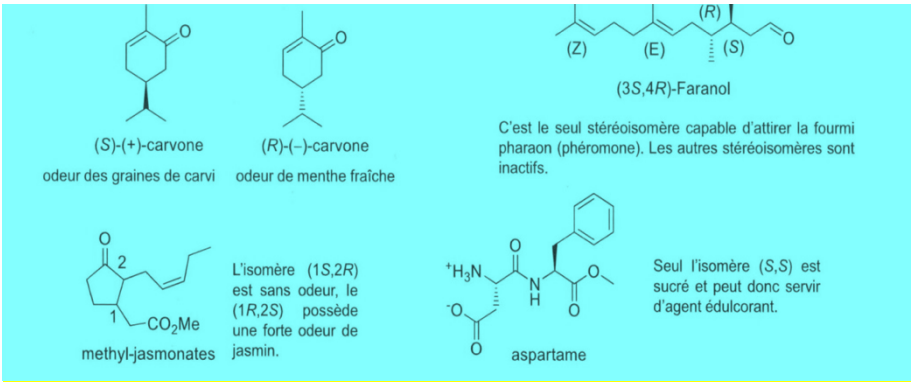


Figure 19 : autres exemples de propriétés différentes de molécules selon leurs conformations

Les phéromones, substances analogues aux hormones, émises par des animaux, dont l'homme, et les végétaux sont également un exemple de molécule chirale, elles servent comme messagers spécifiques à une espèce et permettent ainsi de contrôler avec les phéromones sexuelles les populations d'insectes. Il faut noter que ces phéromones peuvent être détectées à de très grandes distances 10 km pour certains papillons, 100 km pour la lamproie marine !

Pourquoi cela ? La théorie des trois points évoquée depuis 1933 semble répondre à la question (figure 20).

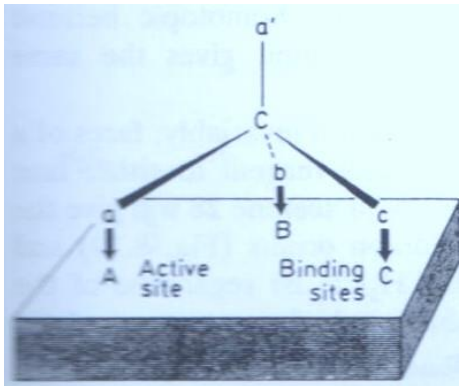


Figure 20 : Schéma illustrant la théorie des trois points

Les interactions entre les molécules et les récepteurs des animaux ou des végétaux fonctionnent selon le principe clefs-serrures : un énantiomère R inter-réagit avec un récepteur de configuration donnée tandis que l'autre, de configuration S, réagit avec un autre récepteur d'une autre configuration, l'interaction de l'un avec son récepteur pouvant modifier, à la marge, les conformations pour permettre la réalisation de ce contact. De façon générale, le ligand et le récepteur doivent être complémentaire, les groupements fonctionnels de l'un doivent être en vis-à-vis avec ceux de l'autre, la complémentarité est obligatoire, pour cela, souvent, une certaine adaptabilité faisant appel à la notion de conformation est nécessaire.

Dans ce dernier schéma, il s'agit de la réduction d'une molécule d'acide pyruvique mettant en jeu le transfert d'un hydrogène depuis la pyridine du coenzyme NADH (figure 21).

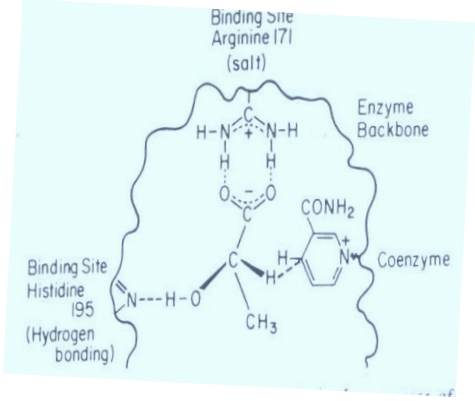


Figure 21 : Schéma des trois points appliqué à la réduction de l'acide pyruvique

Reste maintenant à évoquer un problème difficile, celui de l'homo-chiralité de la nature : tous les aminoacides naturels sont L, tous les sucres sont D. Le sont-ils également dans l'univers ? Le sont-ils uniquement sur notre terre ? Cela résulte-t-il d'une volonté créationniste, d'un effet du hasard, d'un effet d'enrichissement au cours des millions de siècles ou l'effet de radiations polarisées circulairement issues de galaxies lointaines, telle la nébuleuse d'Orion, ayant influé sur les synthèses dans l'espace ?

Quand je pense chiralité, je me pose ces questions, les spécialistes en débattent, les tenants de la Création, du créationnisme et du darwinisme se font la guerre.

En fait, les aminoacides D existent en faible quantité dans la nature, on en trouve dans l'espace mais aussi sur terre, dans la composition de protéines dans le règne animal comme végétal. Dans le système nerveux central, on trouve de la D-sérine et du D-aspartate. La D-sérine, en particulier, est un Co-agoniste, un neuromodulateur, du récepteur NMDA dont le ligand naturel est la glycine et l'on sait le rôle que joue ce récepteur dans la schizophrénie.

D'une façon générale, le vieillissement s'accompagne d'une inversion de configuration de certains aminoacides, les enzymes ne reconnaissant plus ces protéines, il en résulte de graves dysfonctionnements, en particulier visibles, parait-il, dans la formation des plaques séniles responsables de la maladie d'Alzheimer, dans la cataracte, ou encore dans les manifestations dégénératives des cartilages ; la digestion d'aliments contenant des protéines avec des aminoacides D est toujours difficile, les enzymes ne pouvant les briser et permettre le passage à travers la barrière intestinale. Ce changement de configuration des aminoacides avec le temps a conduit certains à en faire un outil de datation au même titre que le carbone 14, bien que les conditions de vieillissement soient incertaines.

Certes, au-delà de cette homo-chiralité, rien ne permet vraiment, de nos jours de savoir comment les molécules interstellaires se sont formées et unies pour donner naissance à la vie. Dans un des derniers Chemical Reviews (2020, 120, 11, 4766-4805) j'ai retenu cette phrase : « *il est illusoire de conclure que le problème des origines de la vie est insoluble et il est également faux de penser qu'il a été résolu »,* une des principales difficultés étant que nous ne connaissons pas les conditions dans lesquelles les réactions chimiques ont pu se faire, il y a des millions d'année, et qui sont, nécessairement, très différentes des conditions actuelles. En fait, il semble que cet excès de l'énantiomère lévogyre soit apparu avant même l'apparition du soleil et donc de la terre et soit issu de l'espace, en effet à partir de la chondrite Asuka 12236 formée dans des étoiles anciennes mortes avant que le soleil ne commence à se former, on a pu extraire des aminoacides avec un excès de 1,6%, ce qui a tendance à montrer que cet excès n'est pas dû au hasard mais résulte de chimie prébiotique dans le magma originel soumis à des radiations polarisées. Cette hypothèse, qui fait suite aux travaux d'Henri Kagan à Orsay en 1971, a été corroborée par une expérience réalisée avec le synchrotron Soleil qui a permis d'obtenir de l'alanine avec un excès énantiomérique de 1,3 %. Toutefois, un doute persiste car il pourrait s'agir, au niveau de la chondrite, d'une pollution ou d'un artefact, et il est nécessaire de confirmer ce résultat, d'où la nécessité d'aller rechercher dans l'espace de nouveau astéroïdes.

Une autre expérience un peu plus ancienne repose sur l'aimantation du fer dans le magma interstellaire ; en modifiant la direction de l'aimantation et grâce au champ magnétique, on a pu produire en laboratoire des molécules avec un excès de chiralité non négligeable. Cette vision fait suite à une hypothèse basée elle-même sur celle de Darwin, mettant en cause la synthèse des molécules chirales dans les argiles, du fait de leurs structures en feuillets, des particules de fer qu'elles contiennent et de leur aimantation.

Une autre hypothèse pourrait être avancée relevant de la thermodynamique, l'énergie d'un système homochiral étant préférable à celle d'un assemblage de briques droites et gauches R et S. Mais dans cette hypothèse pourquoi gauche et non droite ? Elle semble donc ne pouvoir être retenue.

Dans une tribune récente du journal *Le monde*, Louis d'Hendecourt, directeur de recherche au CNRS à l'institut d'astrophysique, nous rappelle, de plus, qu'il n'existe aucune signature, qu'aucune molécule ne peut être attribuée de manière certaine à une action biologique. Je citerai également cette phrase de Trinh Xuan Thuan dans son livre

« La mélodie secrète : « *La nature s'est montrée inventive et a su dans un milieu extrêmement inhospitalier, dans le froid glacial et le vide presque parfait du milieu interstellaire, fabriquer un véritable zoo de molécules* » (figure 22). Il en tire comme conclusion « *Il serait bien présomptueux de penser qu'elle nous a réservé l'exclusivité de la vie* ».

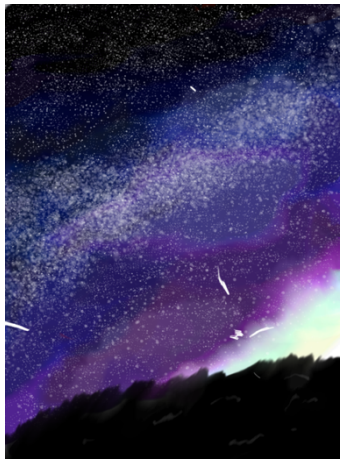


Figure 22 : Vue imagée de l'Univers
(M. Viallefont)

Me voilà arrivé au terme de mon propos. Vous l'avez probablement trouvé parfois quelque peu abscond, parfois enfonçant des portes ouvertes, mais vous pouvez constater, une fois de plus, que la chimie, la plus simple des sciences complexes selon notre défunt confrère Robert Corriu, est quand même suffisamment complexe, et amène à réfléchir, aussi bien en termes de littérature et de philosophie qu'en termes de science, à la création du monde et à l'évolution de cette création. Elle n'est pas seulement synthèse de nouveaux matériaux ou de nouveaux médicaments, ou encore compréhension des processus métaboliques dans lesquels la chiralité joue un rôle fondamental de même que dans, semble-t-il, la totalité de l'Univers : il apparait alors que l'asymétrie est une composante majeure du monde.

BIBLIOGRAPHIE

Pour celles ou ceux qui voudraient approfondir le sujet en chimie consultez l'ouvrage de Ernest L. Eliel et Samuel H. Wien : *Stereochimie of Organic Compounds*, John Wiley & Sons, INC

Nota : À cause du confinement sanitaire dû à la Covid 19, cette présentation a été présentée en visio-conférence.