

L'anisotropie magnéto-chirale

La chiralité est la propriété des objets de pouvoir exister en deux configurations spatiales, images non superposables l'une de l'autre dans un miroir, appelées des énantiomères, et par ce fait, elle est présente dans beaucoup de domaines scientifiques, tels la chimie, la biologie, l'astronomie ou encore la physique [1].

Si la nature synthétise des molécules chirales, comme des sucres ou des acides aminés, de façon parfaitement énantiosélective, la chimie de synthèse classique peine à reconnaître et à sélectionner une des deux configurations d'une molécule chirale. Cette sélection est pourtant essentielle pour bon nombre d'applications, thérapeutiques entre autres. Il est connu qu'appliquer un champ magnétique à un système chiral permet de discriminer par voie optique ou électrique les deux énantiomères d'un composé. Récemment, il a été démontré que des simples mesures de permittivité diélectrique sous champ magnétique sur des isolants chiraux permettent aussi de distinguer entre les deux formes [2].

Chiralité, courant électrique et champ magnétique

Beaucoup d'objets peuvent exister sous deux configurations énantiomériques, images l'une de l'autre dans un miroir. Ce phénomène, qui implique une brisure de symétrie spatiale du système, s'appelle la chiralité, du grec *kheir*, « main », car nos mains ont cette même caractéristique. Ceci est particulièrement fréquent pour des molécules organiques. Le monde vivant n'utilise généralement qu'un seul énantiomère des molécules chirales : tous les acides aminés formant les protéines sont lévogyres, alors que tous les sucres de l'ADN sont dextrogyres. L'origine de cette sélection, baptisée homochiralité du vivant, est inconnue à ce jour et son explication, qui est étroitement liée à l'origine de la vie sur Terre, continue d'être un sujet de recherche intense [1].

Appliquer un champ magnétique à un système change la symétrie temporelle de l'ensemble, car le signe d'un champ magnétique change avec le renversement de la direction du temps, c'est-à-dire quand on remplace partout dans la description le temps t par son opposé $-t$. Les lois fondamentales de la physique imposent que les deux situations sont indiscernables. Ceci est fondamentalement différent de la chiralité, qui concerne la symétrie spatiale, et où les lois fondamentales imposent que l'image miroir d'une situation soit indiscernable de l'original. Cette différence n'est pas toujours bien appréciée, parce que les deux manifestations optiques les plus connues de la chiralité et du champ magnétique, l'activité optique et l'effet Faraday respectivement, se ressemblent beaucoup (figure 1).

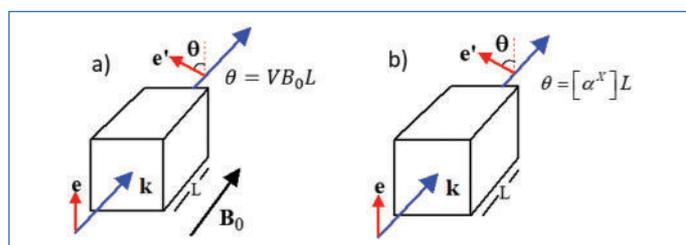


Figure 1 - Représentation schématique de l'effet Faraday (a) et de l'activité optique (b). Dans les deux cas, le plan de la polarisation linéaire e de la lumière incidente est tournée après son passage à travers le milieu. B_0 est le champ magnétique, L est la longueur de l'échantillon, e et e' la polarisation de la lumière avant et après avoir traversé l'échantillon. θ est l'angle de rotation de la polarisation après la traversée de l'échantillon. V est la constante de Verdet, caractéristique pour le milieu, $[\alpha^x]$ est la rotation spécifique du milieu chiral, de signe opposé pour les deux énantiomères. La différence fondamentale entre les deux effets apparaît si on réfléchit la lumière après son premier passage pour un passage de retour à travers le milieu. Pour l'effet Faraday, la rotation finale de la polarisation après un aller-retour sera doublée et de grandeur égale à $2VB_0L$, tandis que pour l'activité optique, cette rotation sur le retour annule celle sur l'aller et la valeur finale sera nulle.

Cette ressemblance a mené Louis Pasteur à essayer d'influencer la cristallisation de tartrates chiraux avec un champ magnétique ; d'autres tentatives depuis se sont toutes révélées infructueuses.

Anisotropie magnéto-chirale

L'application d'un champ magnétique à un système chiral crée une situation où, à la fois, la symétrie spatiale et la symétrie temporelle sont changées. Ceci permet l'existence de toute une nouvelle famille de phénomènes, collectivement connue sous le nom d'anisotropie magnéto-chirale, qui est caractérisée par le fait que n'importe quel flux à travers un système chiral sera différent s'il est parallèle ou antiparallèle à un champ magnétique externe ou une aimantation intrinsèque. La première manifestation de ce phénomène, théoriquement prévu de longue date, était l'observation de cette anisotropie dans la luminescence des complexes chiraux d'euporium sous champ magnétique [3]. Tandis que cette luminescence est isotrope dans des complexes non chiraux, ou en absence de champ magnétique, l'anisotropie magnéto-chirale fait que l'intensité de cette luminescence parallèle au champ est différente de celle antiparallèle au champ. Depuis, l'anisotropie magnéto-chirale optique a été observée dans beaucoup de matériaux, à travers tout le spectre électromagnétique, des micro-ondes jusqu'aux rayons X [4]. Elle a aussi permis de réaliser de la photochimie énantiosélective avec de la lumière non polarisée, par exemple dans une solution initialement racémique d'oxalate de chrome [5].

Un autre membre de la famille des phénomènes d'anisotropie magnéto-chirale a ensuite été observé dans les propriétés électriques des métaux [6,7] et des semi-conducteurs chiraux [8]. Tandis que la résistance électrique avec le courant parallèle ou antiparallèle à un champ magnétique est la même pour des conducteurs non chiraux, la résistance d'un conducteur chiral est différente si le courant passe parallèlement ou antiparallèlement au champ magnétique, une différence qui est inversée pour les deux énantiomères du conducteur (figure 2). La première observation de cet effet électrique magnéto-chiral anisotrope (noté eMChA) dans le cas d'un conducteur moléculaire chiral cristallin [7] a été possible avec un dérivé chiral du

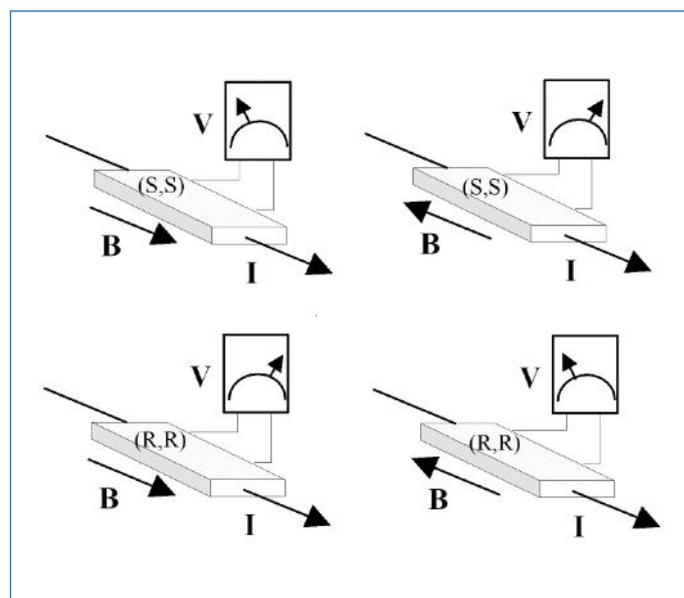


Figure 2 - Représentation schématique de l'anisotropie magnéto-chirale électrique pour les deux énantiomères d'un conducteur ((S,S) et (R,R)) et les deux orientations relatives du courant électrique I et le champ magnétique B , montrant les différences en résistance électrique (le rapport V sur I) pour les différents cas.

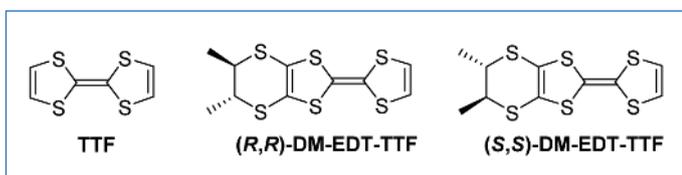


Figure 3 - Tétrathiafulvalène (TTF) et les deux énantiomères du DM-EDT-TTF qui ont conduit aux sels cristallins conducteurs (DM-EDT-TTF)₂ClO₄ pour lesquels l'effet mChA a été observé.

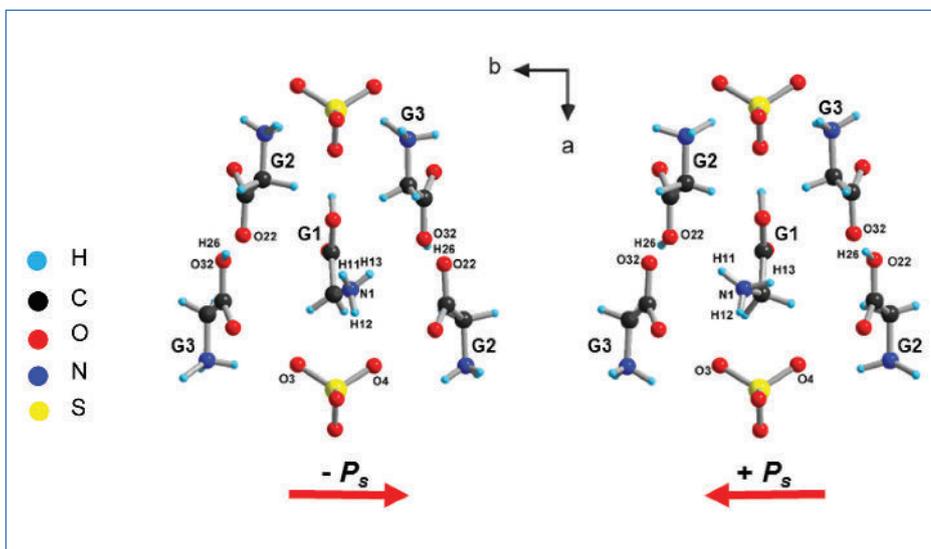


Figure 4 - Maille cristalline des deux énantiomères de sulfate de triglycine, avec leur polarisation P_s . Les propriétés ferroélectriques viennent principalement du dipôle C-N1 sur le fragment G1. Le mouvement de ce dipôle, sous l'influence d'un champ électrique externe le long de l'axe b, fait aussi bouger des protons H26 entre G2 et G3, ce qui correspond à un moment magnétique transitoire qui peut se coupler à un champ magnétique externe le long l'axe b.

tétrathiafulvalène (TTF), à savoir le diméthyl-éthylènedithio-TTF (DM-EDT-TTF) sous la forme de ses deux énantiomères (*R,R*) et (*S,S*) (figure 3), préparés par une synthèse multi-étapes énantiosélective [9]. Ces précurseurs ont été électrocristallisés en présence du sel organique de perchlorate [(*n*-Bu)₄N]ClO₄ pour conduire à des sels cristallins chiraux formulés (DM-EDT-TTF)₂ClO₄ qui montrent un comportement métallique de la température ambiante jusqu'à environ 40 K. L'électrocristallisation est une méthode électrochimique de croissance cristalline, utilisant des précurseurs électroactifs qui, par application d'un faible courant, peuvent s'oxyder (dans le cas des dérivés TTF) pour générer des espèces radicaux cations TTF⁺ stables qui, dans certaines conditions expérimentales (solvant, température, électrolyte support, intensité du courant), forment des phases cristallines conductrices.

La famille des anisotropies magnéto-chirales a été très récemment élargie dans des matériaux ferroélectriques chiraux et isolants, comme le sulfate de triglycine, [(NH₃⁺CH₂COOH)₂·(NH₃⁺CH₂COO⁻)](SO₄²⁻) (figure 4), un ferroélectrique souvent utilisé dans des capteurs infrarouges, ou le sel de Rochelle (tartrate double de sodium et de potassium), qui a fait l'objet des fameuses séparations chirales par Pasteur. Il s'avère qu'on peut discriminer les deux énantiomères *via* des mesures simples de permittivité diélectrique sous champ magnétique avec un courant alternatif [2]. Tandis que les cristaux du sel de Rochelle sont chiraux grâce à la présence d'ions tartrate, les cristaux du sulfate de triglycine, étant composés de molécules achirales, contiennent des domaines de chiralité opposée à température ambiante.

Cependant, une chiralité unique peut être imposée dans tout le cristal lorsqu'il est refroidi à partir de la phase achirale, présente au-dessus de 322 K, dans un champ électrique intense orienté au long de l'axe polaire *b*, car l'orientation du groupe ammonium N1H₃⁺ de la glycine G1 peut être contrôlée avec la direction de ce champ électrique (figure 4). Le mouvement de ce groupe, portant une charge électrique, correspond à un courant dit de déplacement. Cette fois-ci, c'est la direction de ce courant de déplacement relative au champ magnétique qui détermine la permittivité. Cet effet devrait exister dans n'importe quel isolant chiral (gaz, liquide ou solide), mais c'est le caractère collectif et fort du mouvement des charges liées dans un ferroélectrique proche de la transition de phase entre la phase ferroélectrique (où les dipôles électriques sont tous alignés) et la phase paraélectrique (où les dipôles électriques n'ont seulement qu'une légère préférence d'alignement parallèle au champ électrique) qui fait que cette manifestation de l'anisotropie magnéto-chirale compte parmi les plus fortes jamais observées. Des différences relatives entre les constantes diélectriques pour des courants de déplacement parallèle ou antiparallèle au champ magnétique de l'ordre de 0,1 % ont été observées proche des transitions ferroélectrique-paraélectrique, avec des champs magnétiques de l'ordre de 1 tesla.

Implications des résultats

Ces résultats ouvrent la possibilité d'utiliser à terme ce type d'effet pour caractériser la composition énantiomérique d'une solution ou d'un solide, un enjeu majeur dans l'industrie pharmaceutique. Tandis que cette découverte a été faite sur des systèmes organiques qui n'ont pas de rapport direct avec le monde vivant et que la grandeur

observée de l'effet reste modeste, de loin insuffisante pour expliquer l'homochiralité du vivant, elle peut cependant donner un nouveau souffle à l'hypothèse que la vie sur Terre aurait commencé dans un champ magnétique.

- [1] G.H. Wagnière, *On chirality and the universal asymmetry: Reflections on image and mirror image*, Wiley-VCH, 2007.
- [2] G.L.J.A. Rikken, N. Avarvari, Dielectric magnetochiral anisotropy, *Nat. Commun.*, 2022, 13, 3564.
- [3] G.L.J.A. Rikken, E. Raupach, Observation of magneto-chiral dichroism, *Nature*, 1997, 390, p. 493-494.
- [4] M. Atzori, C. Train, E.A. Hillard, N. Avarvari, G.L.J.A. Rikken, Magneto-chiral anisotropy: From fundamentals to perspectives, *Chirality*, 2021, 33(12), p. 844-857.
- [5] G.L.J.A. Rikken, E. Raupach, Enantioselective magneto-chiral photochemistry, *Nature*, 2000, 405(6789), p. 932-935.
- [6] G.L.J.A. Rikken, J. Fölling, P. Wyder, Electrical magnetochiral anisotropy, *Phys. Rev. Lett.*, 2001, 87, 236602.
- [7] F. Pop, P. Auban-Senzier, E. Canadell, G.L.J.A. Rikken, N. Avarvari, Electrical magneto-chiral anisotropy in a bulk chiral molecular conductor, *Nat. Commun.*, 2014, 5, 3757.
- [8] G.L.J.A. Rikken, N. Avarvari, Strong electrical magnetochiral anisotropy in tellurium, *Phys. Rev. B* 99, 2019, 245153.
- [9] F. Pop *et al.*, Chirality driven metallic versus semiconducting behavior in a complete series of radical cation salts based on dimethyl-ethylenedithio-tetrathiafulvalene (DM-EDT-TTF), *J. Am. Chem. Soc.*, 2013, 135(45), p. 17176-86.

Cette fiche a été préparée par **Geert L.J.A. RIKKEN**, directeur de recherche au CNRS (geert.rikken@lncmi.cnrs.fr), Laboratoire national des Champs magnétiques intenses, Toulouse/Grenoble, et **Narcis AVARVARI**, directeur de recherche au CNRS (narcis.avarvari@univ-angers.fr), SFR MATRIX, MOLTECH-Anjou, Angers.

Les fiches « Un point sur » sont coordonnées par Jean-Pierre FOULON (jpfoulon@wanadoo.fr). Elles sont regroupées en téléchargement libre sur www.lactualitechimique.org.