

Discrimination chirale dans une monocouche de Langmuir

David ANDELMAN et Pierre-Gilles de GENNES

Résumé — On envisage des tensioactifs « tripodes », qui posent à la surface de l'eau, trois groupes fonctionnels ($i=A, B, C$) liés à un carbone asymétrique, dont la 4^e valence porte une chaîne aliphatique. Deux molécules au contact sont supposées former deux liaisons intermoléculaires (ij et $i'j'$). A chacune de ces liaisons (ij) est associée une énergie V_{ij} qui est négative (attractive) si (i) et (j) ont tendance à s'associer.

On forme par comptage les fonctions de partition Z_{++}, Z_{+-} pour une paire de molécules de même chiralité (Z_{++}) ou de chiralité opposée (Z_{+-}). Si $\Delta \equiv Z_{++} - Z_{+-} > 0$, on aura tendance à la ségrégation chirale dans une monocouche dense (cas homochiral HOC). Si $\Delta < 0$, on n'attend pas de ségrégation (cas hétérochiral HEC). Ce modèle conduit à certaines règles pratiques :

- (α) si les seules liaisons possibles sont entre groupes identiques ($V_{ij} \rightarrow +\infty$ pour $i \neq j$) \rightarrow HEC;
- (β) si toutes les interactions sont du type dispersion (avec $V_{ij} = -M \alpha_i \alpha_j$, où α_i est la polarisabilité du groupe i) \rightarrow HEC;
- (γ) si A est un groupe apolaire, B un groupe chargé (+), et C un groupe chargé (-) \rightarrow HOC. On a la même prédiction si les charges sont remplacées par des dipôles verticaux;
- (δ) si A est un groupe aliphatique, B un groupe aromatique, et C un groupe chargé \rightarrow HEC;
- (ϵ) si l'une des liaisons entre groupes identiques (par ex. AA) est beaucoup plus forte que les autres (V_{AA} très négatif) \rightarrow HEC;
- (ϕ) si un des groupes (A) est « passif » (V_{Aj} indépendant de j) et si V_{BC} est fortement attractif \rightarrow HOC.

Chiral discrimination in a Langmuir monolayer

Abstract — We consider detergents with a "tripod" shape, containing three functional groups ($i=A, B, C$) bound to an asymmetric carbon atom, which lie at the water surface. The fourth valence of the carbon carries an aliphatic chain. Two neighboring detergent molecules are assumed to associate via two intermolecular bonds (ij and $i'j'$). To each of these bonds is associated an energy V_{ij} which is negative (attractive) if i and j do tend to associate.

By direct counting, we write down the partition functions Z_{++}, Z_{+-} for a pair of molecules with the same chirality (Z_{++}) or with opposite chiralities (Z_{+-}). If $\Delta \equiv Z_{++} - Z_{+-} > 0$, we expect a homochiral case (HOC) leading to segregation in dense phases. If $\Delta < 0$, we have the reverse, heterochiral case (HEC).

This model leads to certain practical rules:

- (α) if the only allowed bonds are between identical groups ($V_{ij} \rightarrow +\infty$ if $i \neq j$) \rightarrow HEC;
- (β) if all interactions are of the Van der Waals type (with $V_{ij} = -M \alpha_i \alpha_j$, where α_i is the polarisability of group i) \rightarrow HEC;
- (γ) if A is apolar, B is charged (+) and C is also charged but of opposite sign (-) \rightarrow HOC. A similar conclusion holds if we replace the charges by dipoles normal to the water surface;
- (δ) if A=aliphatic, B=aromatic, C=charged \rightarrow HEC;
- (ϵ) if one of the bonds between identical groups (e.g. AA) is much stronger than the others \rightarrow HEC;
- (ϕ) if one of the groups (A) is "passive" (V_{Aj} independent of j) and if V_{BC} is strongly attractive \rightarrow HOC.

I. PRINCIPES. — Si deux antipodes L et D sont peu compatibles en phase dense, on peut espérer les séparer par dédoublement spontané à partir d'un mélange racémique [1]. Nous sommes loin de pouvoir prédire ces situations « homochirales » à partir de la structure moléculaire [2]. Nous nous restreignons ici à des phases *bidimensionnelles* (monocouches de Langmuir) qui ont deux avantages importants : (a) les arrangements moléculaires sont plus simples à classer; (b) la pression de surface Π peut être variée dans un intervalle large. Les équations d'état (pression Π /surface A) d'un antipode et du mélange racémique correspondant ont été étudiées sur de l'eau ultrapure par l'école d'Arnett [3] : par exemple, avec un stéaramide chiral (sur une solution sulfurique), le racémique est moins compressible qu'un énantiomère pur, ce qui décrit une tendance homochirale (HOC). Un résultat de même signe a été vu par Bouloussa et Dupeyrat [4]

Note présentée par Pierre-Gilles de GENNES.

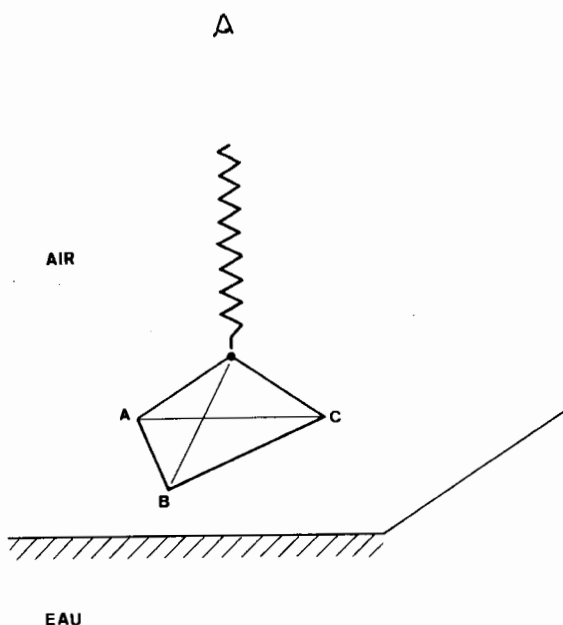


Fig. 1

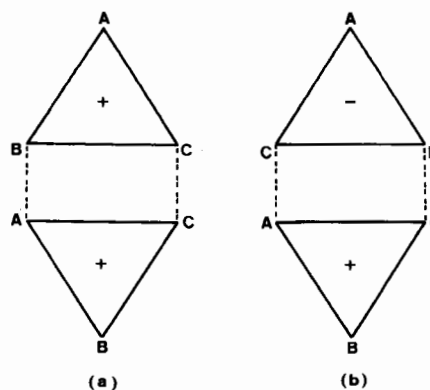


Fig. 2

Fig. 1. — Une molécule « tripod » à l'interface eau air. Pour l'énantiomère représenté (+), le cycle ABC est parcouru dans le sens trigonométrique pour un observateur regardant vers le bas.

Fig. 1. — A "tripod" molecule at the water air interface. For the enantiomer (+) which is shown, the cycle ABC, as seen from above, is counterclockwise.

Fig. 2. — Exemples d'associations entre tripodes permises par le modèle, pour deux molécules : (a) de même chiralité; (b) de chiralité opposée. Les interactions prises en compte sont définies par des traits pointillés.

Fig. 2. — Examples of associations between two tripods which are allowed in the model: (a) homochiral; (b) heterochiral. The interactions which are taken into account are marked by dotted lines.

sur une miristylalanine. Par contre, sur le système hexadécanol-thiophosphate 2 glycinol (qui comporte deux atomes chiraux) étudié récemment par Guedeau et Dvolaitsky [5], le signe est inverse (hétérochiral HEC). Enfin, dans certains cas, comme celui de la dipalmitoyl phosphatidyl choline [6], le carbone chiral est masqué et les isothermes de Langmuir sont les mêmes pour l'énantiomère et le racémique.

Notre objectif est de prédire la tendance (HOC ou HEC) à partir de considérations chimiques simples, pour une molécule « tripod » comportant un carbone chiral, lié à trois groupes fonctionnels ABC qui reposeront sur la surface de l'eau, et à une longue chaîne aliphatique. A, B, C, peuvent être constitués par exemple par un méthyle, un chlore, une fonction alcool ou amine, etc. Il y a deux énantiomères (+) et (−), représentés dans notre modèle par des triangles équilatéraux d'orientations opposées (fig. 1). L'existence de triades orientées ABC a déjà été utilisée dès 1961 par Amaya [7] pour décrire certaines associations chirales à trois dimensions.

Nous formulons ensuite deux hypothèses restrictives :

(a) nous discutons seulement l'association de deux molécules : si les paires (+ +) sont favorisées vis-à-vis des paires (+ −), la tendance est homochirale. Ceci est analogue en esprit à une équation d'état discutée à partir du 2^e viriel. (Dans un article séparé [8], nous analyserons l'équation d'état de la monocouche dense et les transitions fluide solide);

(b) nous postulons que l'association en paires se fait par établissement de deux⁽¹⁾ liaisons entre groupes (fig. 2). (Les situations à une seule liaison ne contribueraient pas de toute façon aux effets chiraux.) Ces « liaisons » intermoléculaires peuvent être de type Van der Waals, hydrogène, interactions coulombiennes entre charges ou dipole dipole, etc.

II. MÉTHODE. — La liaison entre groupe (i) et groupe (j) est caractérisée par une énergie V_{ij} . Au total il y a donc dans notre modèle six constantes d'interaction V_{AA} , V_{AB} , ... Connaissant les V_{ij} , on calcule facilement la fonction de partition des paires. Par exemple, sur la figure 2a, on lit une contribution à la fonction Z_{++} relative à une paire homochirale

$$(1) \quad Z_{++} = \exp[-(V_{AB} + V_{CC})/kT] + \dots$$

(T = température, k = constante de Boltzmann). On posera

$$(2) \quad f_{ij} = \exp[-V_{ij}/kT]$$

Pour discuter le poids relatif des paires homo et hétérochirales, on peut former le rapport Z_{++}/Z_{+-} (qui est la quantité utile pour une formulation thermodynamique détaillée) ou la différence

$$(3) \quad \Delta = Z_{++} - Z_{+-}$$

qui se prête mieux à une discussion simple ($\Delta > 0 \rightarrow \text{HOC}$).

Le comptage explicite donne

$$(4) \quad \Delta = -[f_{AA}f_{BB} + f_{BB}f_{CC} + f_{CC}f_{AA}] + f_{AB}^2 + f_{BC}^2 + f_{CA}^2 \\ - 2[f_{AB}f_{BC} + f_{BC}f_{CA} + f_{CA}f_{AB}] + 2[f_{AA}f_{BC} + f_{BB}f_{CA} + f_{CC}f_{AB}]$$

Nous allons voir que cette expression d'aspect austère se simplifie pour beaucoup de cas pratiques.

III. APPLICATIONS. — 1. Dans la limite de hautes températures ($V_{ij}/kT \ll 1$) $\Delta = 0$ au 1^{er} ordre en V. Pour des molécules en rotation libre, on sait que les forces à deux corps n'induisent pas d'effets chiraux [9].

2. Si les seules liaisons permises sont entre groupes identiques ($f_{ij} = 0$ pour $i \neq j$) $\Delta < 0$ ($\rightarrow \text{HEC}$).

3. Si deux groupes identiques ne peuvent jamais venir en contact ($f_{ij} = 0$), il reste trois paramètres $f_{AB} = x$; $f_{BC} = y$; $f_{CA} = z$ et

$$(5) \quad \Delta = x^2 + y^2 + z^2 - 2(xy + yz + zx).$$

Dans le 1^{er} quadrant ($x, y, z > 0$), les régions HEC sont à l'intérieur d'un cône de révolution centré sur l'axe 111 et tangent aux plans $x=0$, $y=0$, $z=0$. L'extérieur est HOC.

4. Si un groupe (A) est « passif » ($f_{Ai} = w$ indépendant de i)

$$(6) \quad \Delta = (f_{BC} - w)^2 - (f_{BB} - w)(f_{CC} - w).$$

En particulier si l'interaction BC est fortement attractive (f_{BC} grand), on a $\Delta > 0$ (HOC).

5. Considérons le cas d'un groupe A peu sélectif ($f_{AB} = f_{AC} = v$) et de groupes B et C chargés électriquement. Si les répulsions coulombiennes au contact sont fortes, $f_{BB} = f_{CC} = 0$, alors que $f_{BC} = w \gg 1$.

Alors, en posant $f_{AA} = u$, on trouve

$$(7) \quad \Delta = w^2 + 2w(u - 2v).$$

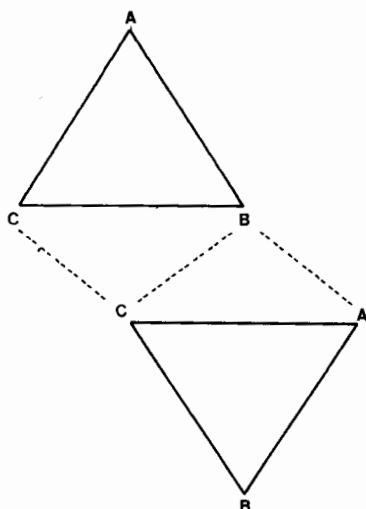


Fig. 3. — Exemple d'association qui n'est pas prise en compte par le modèle.

Fig. 3. — An association which is not incorporated in the model.

Dès que $w > 2(2v - u) \rightarrow \text{HOC}$.

(Cette conclusion subsiste, si l'on remplace les charges sur B et C par des dipôles verticaux = deux dipôles opposés s'attirent.)

6. Si toutes les interactions sont purement Van der Waals

$$(8) \quad V_{ij} = -M \alpha_i \alpha_j$$

(où α_i est la polarisabilité du groupe i) Δ est ≤ 0 ($\rightarrow \text{HEC}$).

Nous ne sommes pas parvenus à démontrer cette propriété de façon analytique, mais nous l'avons vérifiée par analyse numérique et par l'étude de divers cas particuliers. Par exemple dans la limite des températures élevées, on trouve

$$(9) \quad \Delta = -\frac{1}{2} \left(\frac{M}{kT} \right)^3 (\alpha_A - \alpha_B)^2 (\alpha_B - \alpha_C)^2 (\alpha_C - \alpha_A)^2 \leq 0.$$

7. Supposons que les groupes A et B ont uniquement des interactions de type Van der Waals (par ex. A = méthyle, B = phényle), alors que le groupe C est chargé ($f_{CC} = 0$) et interagit peu avec A et B ($f_{CA} = f_{CB} \sim 0$) parce que C préfère être hydraté. Alors :

$$(10) \quad \Delta = \exp\left(\frac{2M}{kT} \alpha_A \alpha_B\right) \left\{ 1 - \exp\left[\frac{M}{kT} (\alpha_A - \alpha_B)^2\right] \right\}$$

et un argument de convexité montre que $\Delta < 0$ ($\rightarrow \text{HEC}$).

IV. DISCUSSION. — Les surfactants tripodes définissent probablement le meilleur système modèle pour voir des effets de chiralité dans une monocouche. Mais notre modèle ne leur rend pas totalement justice :

(a) il se peut que deux molécules adjacentes ne disposent pas leurs groupes (ii') et (jj') sous forme de deux liaisons (ij) ($i'j'$) mais réalisent par exemple une disposition où un groupe est à égale distance de deux autres (fig. 3). De telles associations donneraient un décompte très différent, qui reste à faire;

(b) il est clair que les associations de paires ne peuvent pas prédire avec rigueur les associations en phase solide. Ce problème est envisagé dans un article séparé, où nous discutons d'état fondamental des tripodes denses, au moins pour certains modèles simples sur réseau.

Mais, malgré ses fortes limitations, le présent modèle montre comment des considérations physicochimiques simples peuvent aider à prédire la ségrégation chirale.

(¹) C'est à ce niveau que notre problème s'écarte complètement de celui de la référence [7], où trois groupes d'une molécule s'associent à trois groupes de la deuxième.

Nous avons bénéficié de discussions étendues avec O. Bouloussa, M. Dvolaitzky et J. Jacques.

Note reçue le 22 avril 1988, acceptée le 25 avril 1988.

RÉFÉRENCES BIBLIOGRAPHIQUES

- [1] J. JACQUES, A. COLLET et S. H. WILEN, *Enantiomers, Racemates and Resolutions*, J. Wiley and Sons, New York, 1981.
- [2] P. E. SCHIPPER, *Aust. J. Chem.*, 35, 1513, 1982; 28, 1975, p. 1161; *Optical activity and chiral discrimination*, S. F. MASON éd., Reidel, Dordrecht, 1979.
- [3] M. V. STEWARD et E. M. ARNETT dans *Topics in Stereochemistry*, N. L. ALLINGER, E. L. ELIEL et S. H. WILEN éd., J. Wiley and Sons, New York, 1982, p. 195-262; E. M. ARNETT, J. CHAS, B. J. KINZIG, M. V. STEWARD, O. THOMSON et R. J. VERBIAR, *J. Am. Chem. Soc.*, 104, 1982, p. 389-400.
- [4] O. BOULOUSSA et M. DUPEYRAT, *Biochim. Biophys. Acta* (à paraître).
- [5] M. DVOLAITSKY et M. A. GUEDEAU-BONDEVILLE, dans *Proceedings of the International Symposium on New Trends in Physics and Physical Chemistry of Polymers*, 3rd. chemical Congress of North America, Toronto, June 1988.
- [6] E. M. ARNETT et J. M. GOLD, *J. Am. Chem. Soc.*, 104, 1982, p. 636-639; D. A. WISHER, T. ROSARIO-JANSEN et M.-D. TSAI, *J. Am. Chem. Soc.*, 108, 1986, p. 8064-8068.
- [7] K. AMAYA, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 34, 1961, p. 1689-1693; *ibid.*, 1962, p. 1803-1806; *ibid.*, 53, 1980, p. 3510-3512.
- [8] D. ANDELMAN et P. G. DE GENNES, *C.R. Acad. Sci. Paris* (à paraître).
- [9] L. SALEM, X. CHAPUISAT, G. SEGAL, P. C. HIBERTY, C. MINOT, C. LEFORESTIER et P. SAUTET, *J. Am. Chem. Soc.*, 109, 1987, p. 2887-2894.

Laboratoire de Physique de la Matière condensée,
Collège de France, 75231 Paris Cedex 05.

