

Les impossibles en chimie

PIERRE LASZLO

La chimie est un art combinatoire assorti de règles. Dans leurs «figures libres», les chimistes synthétisent des molécules pour le plaisir de la difficulté vaincue ; dans leurs «figures imposées», ils fabriquent des molécules, déjà identifiées, pour l'industrie et la pharmacie. L'étrange est que des molécules faites pour l'amour de l'art aient des applications. Ainsi, les cristaux à symétrie d'ordre 5, considérés comme une merveille inutile, constituent des alliages antifriction.

Toute nouvelle molécule est un outil en quête d'applications, et il semble impossible d'inventer une molécule dont on puisse assurer qu'elle ne servira à rien : l'impossible majeur en chimie est de dire ce qui est impossible. Le chercheur est ainsi fait : le fruit défendu l'attire irrésistiblement.

La plupart de ce qui m'a été enseigné comme impossible au cours de mes études s'est révélé pratiquement réalisable. Semblables aux règles auxquelles s'astreignent écrivains et poètes, les impossibles incitent les chimistes aux transgressions. On m'avait appris que l'atome de carbone avait toujours quatre liaisons ; depuis, on a observé et créé des molécules, fugaces mais bien réelles, où ce carbone est lié à cinq ou six autres atomes.

Un autre impossible de la chimie du carbone, apparaissant alors comme impossibilité de principe, concerne les hydrocarbures saturés, qu'on appelle aussi paraffines : on m'avait seriné qu'on ne pouvait faire réagir ces substances extrê-

mement stables. L'an dernier, le prix Nobel de chimie a été décerné à George Olah, qui a trouvé des milieux tellement acides que même ces molécules s'y transforment. Un autre dogme était l'absence de réactivité des gaz rares : on a synthétisé depuis des dizaines de composés des gaz rares. On les qualifiait d'inertes, alors que c'était notre imagination qui était inerte.

Un impossible de principe a été très bien énoncé dès sa première formulation par Louis Pasteur : c'est l'impossible de synthétiser un composé asymétrique en l'absence d'asymétrie.



À bel arbre, chimie somptueuse. On a isolé du tremble une dizaine de terpènes d'une classe nouvelle, formés par la nature, suivant un plan inédit lui aussi. Cet arbre est le théâtre d'une guerre chimique. Des moisissures de diverses espèces hostiles combattent au cœur du bois, qu'elles font pourrir. Parallèlement des champignons émettent des acides, benzoïque et salicylique, inhibant diverses enzymes de ces moisissures.

L'IMPOSSIBLE SYNTHÈSE CHIRALE

Il existe deux catégories d'objets : ceux qui sont identiques à leur image dans un miroir et ceux qui en diffèrent.

Parmi les lettres majuscules, il y a des lettres qui ont un «sens» et des lettres qui n'en ont pas. Par exemple, le A majuscule est une lettre qui n'a pas de «sens» : elle est la même, qu'on la lise de gauche à droite ou de droite à gauche, tandis que S, R, F, G sont toutes des lettres ayant un «sens». On distingue ainsi, parmi les majuscules de l'alphabet, celles ayant un «sens», les lettres chirales, et celles qui sont symétriques parce qu'elles se lisent identiquement vers la gauche ou vers la droite. Les lettres symétriques sont identiques à leur image dans un miroir, celles qui ont un «sens» sont différentes. La même distinction est vraie dans l'espace à trois dimensions : ma main gauche, image de ma main droite dans un miroir, en diffère. Un tire-bouchon, un escalier en colimaçon, de nombreux coquillages, pratiquement toutes les molécules du vivant ont un sens et

appartiennent soit à une série gauche, comme la main gauche, soit à une série droite, comme la main droite. Les chimistes savent synthétiser ces molécules pour qu'elles soient toutes comme des mains gauches ou des mains droites. Toutefois, ils ne peuvent le faire en l'absence d'une source d'asymétrie, en l'absence d'un environnement où des objets, généralement des molécules, ont déjà un sens, soit de main gauche, soit de main droite.

Le physicien arrive à briser la symétrie pour faire un objet asymétrique à partir de forces qui sont symétriques. Une barre symétrique sur laquelle on appuie va flamber, c'est-à-dire qu'elle va s'incurver. On ne sait pas où le bombement va avoir lieu, mais on va créer une asymétrie à partir de forces symétriques : une petite fluctuation amènera une asymétrie. On a créé ainsi une asymétrie à partir de la symétrie, mais sur un cas

seulement : or, en chimie, on met en jeu des populations de milliers de milliards de milliards d'objets. Si l'on peut observer une déviation par rapport à la production égale de formes gauches et droites, statistiquement, sur le nombre colossal de molécules créées, on observe toujours une population strictement identique (50-50) d'objets gauches et d'objets droits.

Cette impossibilité de principe s'est affaiblie depuis Pasteur, qui était convaincu que la synthèse asymétrique était impossible en l'absence du vivant. Nous avons su dépasser cet interdit avec des molécules asymétriques n'appartenant pas au vivant.

Un des très grands problèmes connexes non résolus est celui de l'origine de la vie, puisque la vie est asymétrique : comment la première asymétrie est-elle apparue ? Cette double question, origine de la vie, origine de l'asymétrie moléculaire, est ardue. Le rationaliste que je suis souhaite une réponse scientifique plutôt que métaphysique, ou de science-fiction. Il n'est pas sûr qu'on la trouve... Il est certain qu'on ne l'a pas encore trouvée.

LA PRÉPONDÉRANCE DE LA FORME GAUCHE

Hormis quelques exceptions, les sucres des substances naturelles appartiennent à la série droite, et nous ne savons pas quand et comment cette sélection s'est imposée. Il est tout à fait possible qu'une légère prépondérance de la forme gauche soit apparue à un certain endroit de la planète et que, pour des raisons contingentes, cette abondance plus grande ait entraîné petit à petit l'incorporation dans des formes plus élaborées ; la sélection darwinienne aidant, cette forme a expulsé l'autre. Mais cela reste une hypothèse, et des dizaines d'autres causes ont été invoquées.

Deux questions passionnent actuellement les chimistes : l'auto-assemblage et la reconnaissance moléculaire.

Comment les molécules individuelles se regroupent-elles pour s'auto-assembler en structures d'ordre supérieur dotées de propriétés que les molécules n'avaient pas à l'état individuel ? Examinons le cas des phospholipides, ces molécules en forme d'allumettes avec une tête polaire et une queue hydrocarbonée. Leur tête se met de préférence en contact avec l'eau et leur queue hydrocarbonée exclut l'eau : ces phospholipides s'assemblent et forment ainsi ce qu'on appelle des bicouches lipidiques, c'est-à-dire les constituants des membranes cellulaires. L'évolution biologique impose une séparation entre l'intérieur et l'extérieur de la