

ARTICLE DE FOND

L'Univers : de la chimie à l'astronomie

André Brack

Centre de biophysique moléculaire, CNRS, Orléans, brack@cnsr-orleans.fr

La chimie se décline dans tous les domaines, elle est à la base de toute matière, elle permet d'expliquer l'émergence de la vie. Après avoir proposé une définition de la vie et comment celle-ci est apparue sur Terre l'auteur passe successivement en revue les vertus exceptionnelles de l'eau et du carbone puis décrit la production de molécules organiques dans la « soupe primordiale » et enfin il se préoccupe de la recherche d'une vie extraterrestre.

De tout temps, l'existence de vie au-delà de la Terre a nourri l'imaginaire humain. Mais comment définir la vie ? Sont considérés comme vivant, *a minima*, des systèmes moléculaires ouverts (recevant donc matière et énergie) capables de s'auto reproduire et d'évoluer, c'est-à-dire capables de produire plus d'eux-mêmes par eux-mêmes et capables de générer des systèmes plus aptes à se reproduire par suite de légères erreurs de copie.

Sur Terre, le passage de la matière à la vie se fit dans l'eau, véritable berceau de la vie, il y a 4 milliards \pm 200 millions d'années avec des molécules organiques construites sur un squelette d'atomes de carbone auxquels sont associés des atomes d'hydrogène, d'oxygène, d'azote, de soufre et de phosphore. La Terre primitive consistait en de petits continents, ressemblant à l'Islande d'aujourd'hui, entourés de bassins d'eau peu profonde mais chaude, de l'ordre de 50 à 80 °C. La tectonique de plaques s'est apparemment mise en place dès le premier 1,5 milliard d'années de la Terre. L'atmosphère de la Terre primitive était dominée par du dioxyde de carbone accompagné, dans une moindre mesure, par de l'azote et de la vapeur d'eau. Elle était dépourvue d'oxygène mais possédait probablement du méthane dont la teneur reste difficile à apprécier et fait toujours débat.

Il est admis que l'eau liquide était présente à la surface de la Terre peu de temps après sa formation, il y a plus de 4 milliards d'années, comme l'attestent les rapports isotopiques de l'oxygène mesurés dans un zircon, petit cristal de silicate de zirconium contenant des traces d'uranium et de thorium permettant de le dater, vieux de 4,4 milliards d'années retrouvé dans des sédiments d'Australie occidentale. Trop petite, comme la Lune et Mercure, la Terre aurait été incapable de retenir une atmosphère nécessaire au maintien de l'eau liquide à sa surface. Trop grosse, comme Saturne et Jupiter, elle

aurait été gazeuse et la présence de l'eau n'y aurait pas été possible. Une planète trop près de son étoile va acquérir une température élevée sous l'effet du rayonnement stellaire. L'eau s'évapore en chargeant l'atmosphère de grandes quantités de vapeur d'eau qui contribuent à l'effet de serre et au réchauffement climatique. Le phénomène rétroactif risque d'entraîner un effet de serre divergent : l'eau de surface est transférée dans la haute atmosphère où elle est photodissociée en hydrogène, qui s'évade dans l'espace, et en oxygène qui se combine aux roches de la croûte planétaire. Une planète loin de son étoile peut abriter de l'eau liquide à sa surface si elle arrive à maintenir un effet de serre permanent. Toutefois, l'eau risque de provoquer sa propre disparition en dissolvant les gaz à effet de serre. Dissous par la pluie, les gaz à effet de serre vont se transformer en roches sédimentaires au fond des océans. L'effet de serre va s'atténuer, la température chuter au point de transformer toute l'eau en glace dans le sol pour former du pergélisol. Sur Terre, par exemple, le volcanisme et la tectonique de plaques recyclent le dioxyde de carbone en décomposant les carbonates enfouis dans le manteau par subduction. La position de la Terre est telle qu'elle n'a probablement jamais connu dans son histoire ni l'effet de serre divergent de Vénus, ni la glaciation divergente de Mars.

Les vertus de l'eau

Compte tenu de sa masse moléculaire, l'eau devrait être un gaz à la surface de la Terre. Son état liquide résulte du réseau dense de liaisons hydrogène liant les atomes d'oxygène aux atomes d'hydrogène. En plus de son aptitude à former des liaisons hydrogène, l'eau possède un important moment dipolaire de 1.85 debye. Cet important moment dipolaire favorise la formation des groupes ionisés, NH_3^+ et COO^- , capables

d'échanger des liaisons hydrogène avec les molécules d'eau, augmentant d'autant leur solubilité.

L'eau organise les molécules organiques qui possèdent deux types de groupes chimiques carbonés, les groupes hydrophobes qui ne contiennent que des atomes de carbone et d'hydrogène et qui, de ce fait, sont incapables de former des liaisons hydrogène et les groupes hydrophiles qui contiennent des atomes d'oxygène, d'azote et de soufre capables d'échanger des liaisons hydrogène avec l'eau. Lorsque ces deux groupes coexistent dans une même molécule, la dualité confère à cette molécule des géométries spécifiques. Lorsque les groupes sont séparés, comme dans les acides gras et les phospholipides, il se forme des micelles, des vésicules ou des liposomes par agrégation des groupes hydrophobes. En proche voisinage, les groupes hydrophiles et hydrophobes confèrent à la molécule des géométries spécifiques qui dépendent étroitement de l'ordonnement de ces groupes (la séquence), comme nous l'avons démontré au laboratoire avec des peptides synthétiques (mini-protéines).

L'eau est également un réactif chimique qui peut conduire certaines réactions chimiques à emprunter des chemins spécifiques. Un mélange constitué des acides aminés protéiques et non protéiques les plus abondants de la météorite de Murchison a été polymérisé dans l'eau, à Orléans. Le mélange isolé en fin de réaction a été enrichi en acides aminés protéiques. Dans cette réaction, l'eau joue un rôle déterminant car c'est elle qui oriente la réaction dans le sens souhaité. Par ailleurs, la synthèse d'un acide aminé se fait habituellement selon la réaction de Strecker qui implique l'acide cyanhydrique, un aldéhyde et l'ammoniac pour former un aminonitrile. Ce dernier ne peut se transformer en acide aminé qu'en présence de deux molécules d'eau.

L'eau produit des argiles par altération des silicates. Dès que l'eau fut présente à la surface de la Terre, de grandes quantités d'argiles furent en suspension dans les océans primitifs. Les argiles offrent une structure très ordonnée, une grande capacité d'adsorption et une protection contre les effets délétères des UV, elles concentrent les composés organiques et servent de matrice de polymérisation.

L'eau est un bon dissipateur de chaleur. Les fluides hydrothermaux grâce à la chaleur fournie en permanence par le magma constituent des réacteurs chimiques potentiels. Des températures élevées sont nécessaires pour mener à bien les synthèses organiques, mais elles présentent en même temps un sérieux danger car la survie des briques du vivant formées est très courte aux températures élevées. On peut cependant évoquer des phénomènes de trempes thermiques de 350 °C à 0 °C puisque la température de l'eau des fonds océaniques est voisine de 0 °C. Des

chercheurs japonais ont réussi à polymériser la glycine, l'un des vingt acides aminés protéiques, en mimant les conditions de trempes thermiques propres aux systèmes hydrothermaux sous-marins.

Les vertus du carbone

Toute la vie terrestre repose sur la chimie macromoléculaire. Les polymères de nucléotides forment les acides nucléiques ADN et ARN, des polymères d'hydrates de carbone stockent l'énergie, des chaînes hydrocarbonées forment les lipides des membranes et des polymères d'acides aminés constituent les protéines. Toutes ces macromolécules sont construites sur une ossature d'atomes de carbone et la vie sur Terre serait tout simplement impossible sans cette ossature. Il est difficile d'imaginer un autre élément offrant la même propension à former les édifices de plus en plus complexes nécessaires au développement de la vie.

Le silicium est souvent proposé comme une alternative possible. Il est tétravalent comme le carbone et est donc susceptible de générer les édifices moléculaires de plus en plus sophistiqués permettant l'évolution des systèmes vivants. Situé juste en dessous du carbone dans le tableau périodique des éléments, l'atome de silicium est plus gros. Il s'en forme donc moins dans le cœur des étoiles et, de ce fait, il est moins abondant dans l'Univers. Cependant, de par le mode de formation du Système Solaire, le silicium s'est retrouvé être très abondant dans la croûte terrestre où il représente 27,7 % de celle-ci, contre 0,094 % pour le carbone. À la différence de son cousin le carbone, le silicium n'a donc jamais été une denrée rare sur Terre. Si la chimie macromoléculaire du silicium avait eu les qualités requises pour se développer sur Terre, elle aurait dû donner naissance à une vie fondée sur le silicium, bien plus qu'une vie fondée sur le carbone, beaucoup plus rare. Or il n'en est rien. De par sa taille plus grande, l'atome de silicium forme des liaisons généralement plus faibles avec les autres atomes et génère des polymères plus fragiles, du moins dans les conditions environnementales qui ont prévalu à la surface de la Terre tout au long de son histoire. Placé dans des conditions extrêmes de température et de pression, le silicium peut néanmoins conduire à des polymères relativement stables mais se pose alors un problème de solubilité.

La production des molécules organiques de la "soupe primordiale"

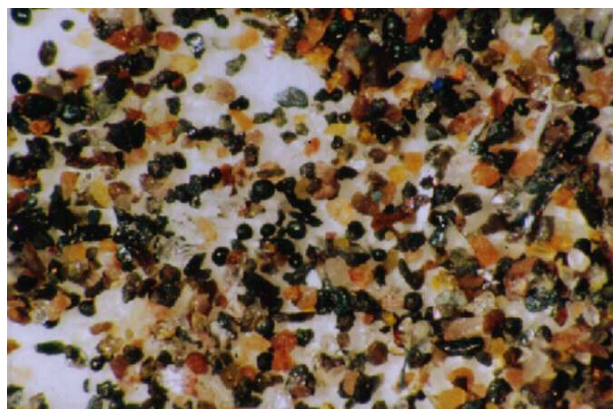
Les formes de carbone les plus simples capables de produire des molécules organiques sont gazeuses : dioxyde de carbone et monoxyde de carbone pour les formes oxydées, méthane pour la forme réduite. Le premier scénario "organique" fut proposé par le

biologiste et géologue anglais Charles Darwin lorsqu'il écrivait en 1871 au botaniste anglais Joseph Hooker : "Mais si (et quel énorme si !) l'on pouvait concevoir dans quelque petite mare chaude toutes sortes de sel d'ammonium et de phosphates, de la lumière, de la chaleur, de l'électricité etc., pour qu'un composé protéique puisse se former par voie chimique...". Le modèle d'une soupe primordiale fut perfectionné par Alexandre Oparin en 1924, puis par John Haldane en 1929, indépendamment du premier. Tous deux suggérèrent que les molécules organiques de la soupe furent synthétisées dans l'atmosphère terrestre. Oparin pensait que l'atmosphère primitive était dominée par le méthane alors que pour Haldane, les molécules organiques se seraient formées à partir de dioxyde de carbone. L'hypothèse d'Oparin se trouva confortée en 1953 par l'expérience de Stanley Miller qui obtint des acides aminés en soumettant un mélange de méthane, d'ammoniac, d'hydrogène et de vapeur d'eau à l'action d'un arc électrique simulant les orages de la Terre primitive. Mais l'atmosphère primitive était formée majoritairement de dioxyde de carbone, d'azote, d'eau avec des quantités mineures d'autres gaz tels que méthane, hydrogène sulfuré, monoxyde de carbone. Lorsque l'on refait l'expérience de Miller en passant progressivement du méthane au dioxyde de carbone, la production d'acides aminés devient de plus en plus faible. Si l'atmosphère primitive était réellement dominée par du dioxyde de carbone, elle ne pouvait probablement pas être la source exclusive de la matière organique nécessaire à l'émergence de la vie terrestre. Aujourd'hui, on estime que d'autres filières ont dû contribuer à la production de molécules organiques.

Les événements hydrothermaux présentent un environnement réducteur favorable à la synthèse des molécules organiques car les gaz qui s'en échappent sont riches en hydrogène, azote, oxyde de carbone, dioxyde de carbone, méthane, anhydride sulfureux, hydrogène sulfuré et l'énergie thermique est fournie en continu au système par le magma. Par exemple, les gaz qui s'échappent du système hydrothermal Rainbow sur la dorsale océanique au large des Açores renferment hydrogène, monoxyde et dioxyde de carbone, une situation favorable à la réaction de Fischer-Tropsch, une réaction connue pour produire des hydrocarbures à partir d'hydrogène et de monoxyde de carbone en présence de fer et à des températures de l'ordre de 150-300 °C. Des hydrocarbures comprenant entre 16 et 29 atomes de carbone ont effectivement été détectés dans ces fluides. À ce jour, aucun acide aminé n'a pu être détecté dans les fluides hydrothermaux.

La source extraterrestre représente la troisième filière possible. Les météorites carbonées représentées

typiquement par les météorites d'Orgueil et de Murchison, renferment des composés organiques comme des hydrocarbures aliphatiques. Des hydrocarbures aromatiques polycycliques, kérogènes et fullerènes sont également présents. Des composés plus proches des composés biologiques ont été identifiés : acides carboxyliques, acides aminés, hétérocycles azotés, amines, amides, alcools, etc. La météorite carbonée de Murchison renferme plus de 70 acides aminés différents. Au nombre de ceux-ci on trouve 8 acides aminés protéiques. Dans plusieurs météorites carbonées, il existe un excès de la forme gauche (la forme biologique) des acides aminés pouvant atteindre 9 %. La découverte d'un rayonnement infrarouge polarisé circulairement dans le nuage moléculaire OMC1 de la nébuleuse d'Orion suggère que l'excès de forme gauche ayant conduit à la rupture de symétrie biologique pourrait avoir une origine extraterrestre. Des collectes de poussières interplanétaires dans les glaces du Groenland et de l'Antarctique par l'équipe de Michel Maurette permettent d'évaluer à environ 5×10^{24} g la quantité de micrométéorites accrétées par la Terre pendant les 200 millions d'années du bombardement intense. Considérant que 20 % en poids de ces micrométéorites ne fondent pas pendant la traversée atmosphérique et qu'elles contiennent en moyenne 2,5 % de carbone organique, la masse totale de kérogène livrée à la Terre fut de l'ordre de $2,5 \times 10^{22}$ g, représentant une couche de 40 m d'épaisseur de "marée noire" à la surface de la Terre. Pour donner un ordre de grandeur, cette valeur représente 25 000 fois la valeur actuelle du carbone biologique recyclé à la surface de la Terre ($\approx 10^{18}$ g). Un acide aminé, l'acide α -amino isobutyrique a été détecté dans une de ces micrométéorites. ■



Micrométéorites (50- 100 μ m) collectées dans la glace de l'Antarctique (crédit Michel Maurette).

NDLR : La suite de l'article sera publiée dans le prochain numéro des Cahiers Clairaut.