
6. La matière organique dans l'espace

De la poussière d'étoiles aux molécules complexes

La matière organique est aujourd'hui le matériau de base pour la construction de tout organisme vivant terrestre, et, à une échelle plus microscopique encore, pour l'édification des macromolécules qui les constituent. Mais elle n'est pas uniquement présente sur Terre, et on en retrouve partout dans l'univers. Ainsi, la lune principale de Saturne – Titan – est couverte de lacs de méthane et d'éthane liquides, tandis que son atmosphère est saturée de composés carbonés issus de la chimie la plus incroyable. On découvre même progressivement que les comètes et les météorites représentent de gigantesques réservoirs de molécules fondées sur la chimie du carbone, à tel point d'ailleurs qu'aujourd'hui, on imagine que ce sont elles qui, jadis, ont enrichi la Terre primitive en matière organique et, peut-être, favorisé l'émergence de la vie. Mais d'où provient toute cette matière organique ? Comment apparaît-elle dans l'espace ? Comment est-elle arrivée sur Terre ou sur Titan ? C'est ce que nous allons tenter d'aborder dans ce chapitre.

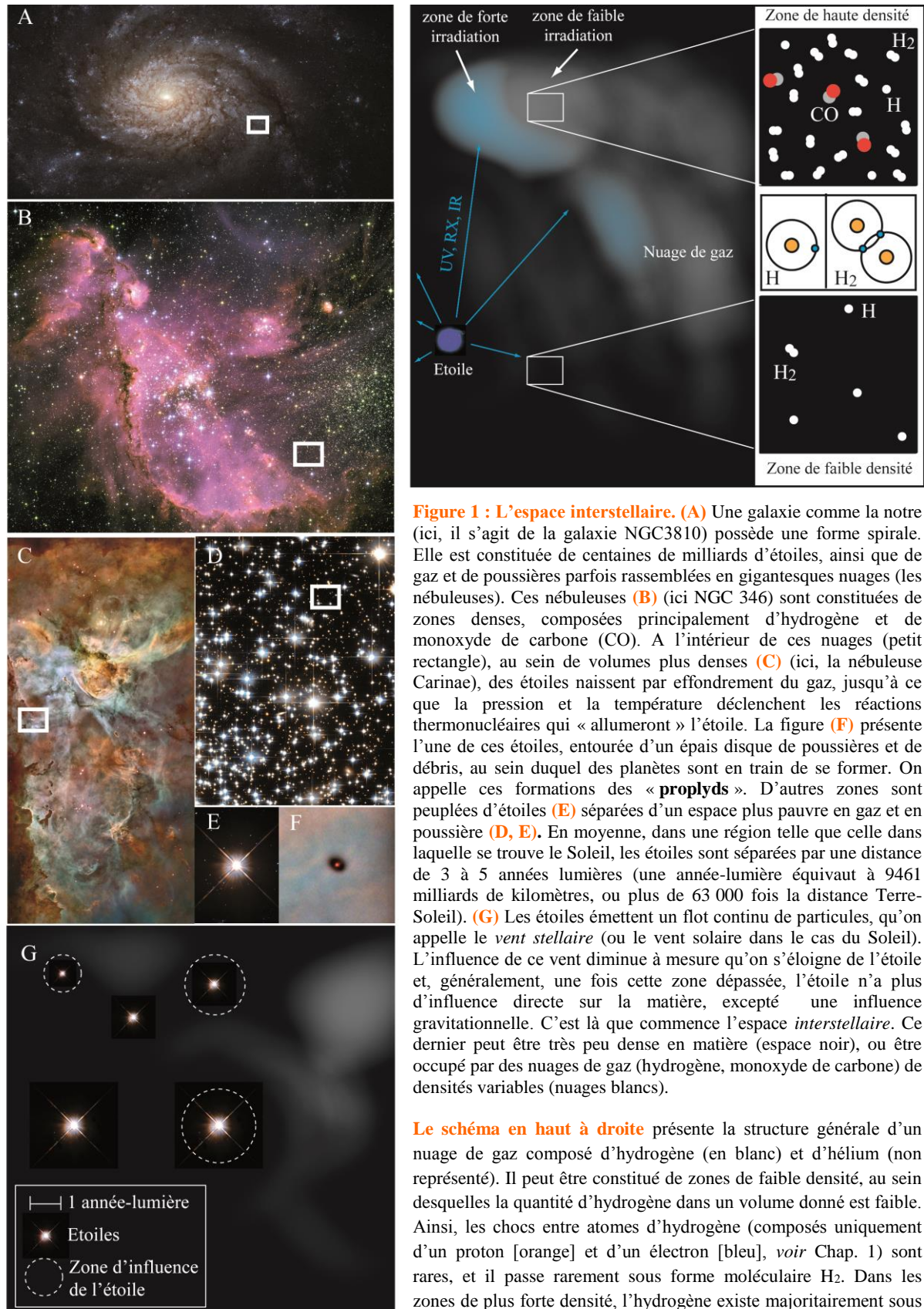
1. Introduction : quelque part dans l'espace.

Imaginons, pour le temps de ce chapitre, que vous possédiez un vaisseau capable de voyager rapidement, mais aussi qu'il puisse se déplacer dans le temps. C'est avec lui que vous allez reconstituer l'histoire du système solaire, ainsi que de toute la matière qui s'y trouve, en particulier la matière organique. Vous appuyez sur le bouton rouge, devant vous, et soudain, en l'espace d'une seconde, vous vous retrouvez loin dans le passé, avant que la Terre ne soit formée, et même bien avant que le Soleil lui-même ne se soit allumé. Vous vous trouvez dans l'espace, il y a plus de cinq milliards d'années.

L'espace interstellaire correspond au volume d'espace entre les étoiles, c'est-à-dire les zones situées en-dehors de la zone d'influence du vent de particules qu'elles émettent (**Fig. 1, A-G**). Cette zone est froide, et la température moyenne y avoisine les 10 à 20 K (Kelvins), c'est-à-dire -263 à -253°C, proches du zéro absolu. Il y règne le vide le plus absolu, à l'intérieur duquel vous ne pourriez compter que 20 à 50 atomes par cm³ (centimètre cube). Cela peut paraître significatif, mais sachez que le vide le plus parfait que l'homme soit capable de produire sur Terre contient plusieurs centaines de milliers de fois plus de matière. Dans cet endroit, il n'y a donc *quasiment* rien, si ce ne sont des rayonnements émis par les étoiles les plus proches, distantes tout de même de plusieurs (3 à 5) années-lumière en moyenne. Plus près des étoiles, la température peut parfois

grimper entre -220 et -170°C, mais rarement au-delà. Bien sûr, très proche des étoiles, la température est infiniment plus grande, et peut atteindre plusieurs milliers, voire plusieurs millions de degrés.

La matière présente dans le milieu interstellaire comprend principalement de l'hydrogène (~90,8 % en nombre) et d'hélium (9,18 %) sous forme gazeuse ([Giri, 2013](#)). Les zones les plus denses (100 à 10⁶ atomes/cm³), qui sont également les plus froides (10-50 K) sont essentiellement composées d'hydrogène moléculaire (H₂). C'est le cas des grands nuages constituant certaines nébuleuses (**Fig. 1, A-G**). Dans ces zones, on trouve également des quantités non négligeables de monoxyde de carbone (CO) (parmi les 0,12 % restants). C'est là que naissent les étoiles. Il existe également des zones beaucoup moins denses en gaz, correspondant à des nébuleuses plus diffuses, au sein desquelles la température est plus élevée (80-100 K), et où les rayonnements énergétiques sont plus importants, notamment à cause de la présence de jeunes étoiles très actives ou de géantes bleues. L'hydrogène y existe sous forme atomique neutre (H). En effet, la densité de matière y est si faible que peu d'atomes se rencontrent pour se combiner en H₂. Si la température et les rayonnements sont plus intenses, alors l'hydrogène peut exister sous forme ionisée (chargée). Bien entendu, en-dehors des nébuleuses (denses ou diffuses), la densité de matière est extrêmement faible (**Fig. 1**). Pour finir, signalons qu'il existe également une minuscule fraction de matière comprenant tout le



(A) Credit: ESA/Hubble and NASA, (B) Credit: NASA, ESA and A. Nota (ESA/STScI, STScI/AURA), (C) Credit: NASA, ESA, N. Smith (University of California, Berkeley), and The Hubble Heritage Team (STScI/AURA), (D) Credit: NASA, ESA and H. Richer (University of British Columbia), (E) Credit: ESA/Hubble & NASA, (F) Mark McCaughrean (Max-Planck-Institute for Astronomy), C. Robert O'Dell (Rice University), and NASA/ESA

reste. Le carbone (C), l'azote (N), l'oxygène (O), le silicium (Si) par exemple, sont issus des restes d'étoiles ayant terminé leur cycle de vie.

2. D'où viennent les atomes des nébuleuses ?

Si l'hydrogène et l'hélium étaient présents dès les débuts de l'univers, la majorité des atomes plus lourds sont issus des réactions nucléaires au sein des étoiles (Gargaud, 2005). C'est ce qu'on appelle la **nucléosynthèse**. Le Soleil est une étoile naine de faible masse par rapport à d'autres. Elle représente tout de même 330 000 fois celle de la Terre ($1,989 \cdot 10^{30}$ kg). Il est principalement constitué d'hydrogène (74 %) et d'hélium (24 %), mais en raison de sa masse, et de la pression gigantesque qui règne en son cœur, la température interne est si élevée (plusieurs dizaines de millions de degrés) que ces éléments existent sous la forme d'atomes ou d'atomes ionisés ou encore de plasmas. Vous savez également (Chap. 3) que plus la température est élevée et plus l'énergie cinétique des particules est élevée. Elle est si élevée, dans ce cas, que lors des collisions, l'énergie dégagée permet en quelque sorte de "vaincre" les forces électromagnétiques répulsives qui éloignent normalement les noyaux de même charge entre eux. Ce faisant, la force forte – impliquée dans la cohésion des noyaux – prend le dessus, et il en résulte une **fusion** des noyaux avec un dégagement d'énergie gigantesque (Encart 1). Ce sont des réactions de **fusion nucléaire**. De nouveaux atomes apparaissent. Dans une étoile telle que le Soleil, ces réactions conduisent à la formation constante d'atomes d'hélium (He) et, lorsque la température dépasse 14 millions de Kelvins, de béryllium (Be) et de bore (B) (Fig. 2) (Gargaud, 2005). Au sein d'étoiles plus massives, on peut observer l'apparition de carbone (C), d'azote (N), d'oxygène (O), de fluor (F). Ce processus dure tant que les étoiles sont pourvues d'hydrogène. Au sein des étoiles plus massives, un cycle dit CNO (carbone-azote-oxygène) conduit à la formation de ces atomes.

Lorsqu'une étoile épuise son carburant (l'hydrogène), son cœur se contracte, et provoque une augmentation de la température. En même temps, son enveloppe se dilate, et elle passe au stade d'étoile géante ou sub-géante. Elle utilise alors l'hélium qu'elle a produit au cours de sa vie (Gargaud, 2005). Dans ce cas de figure, le cœur d'hélium des étoiles devient plus chaud, et la température peut monter jusqu'à 10^8 K (cent millions de degrés), et la fusion de l'hélium conduit à l'apparition du carbone. L'utilisation de l'hélium peut commencer de manière brutale ou progressive, selon que l'étoile est de masse comparable au soleil ou plus massive (~ deux fois plus massive et au-delà). Une fois l'hélium lui aussi épuisé, le cœur de l'étoile commence à se contracter à nouveau, et son enveloppe se dilate encore davantage, devenant une géante rouge. Dans le cas du Soleil, le stade géante rouge va conduire progressivement à l'apparition d'instabilités dues à l'épuisement du carburant nucléaire, et l'étoile finira à terme par éjecter dans l'espace une bonne partie du matériel dont elle est constituée – et de ce fait les *atomes* qu'elle a produits – et ne subsister que sous la forme d'une étoile très petite, et très dense, une naine

blanche, entourée d'une nébuleuse de gaz et de poussières. Si l'étoile est plus massive, la perte de matière due à l'éjection ne réduit pas suffisamment sa masse, et elle continue à utiliser les matériaux dont elle est à présent constituée. La température, la pression et l'énergie interne sont telles qu'elle devient capable d'utiliser le carbone, ce qui conduit à l'apparition d'oxygène, de néon, etc... Les étoiles les plus massives conduisent à la synthèse d'éléments encore plus lourds, dont le fer. A la fin, leur carburant une fois épuisé, ces étoiles finissent en supernova, et le cataclysme résultant de cette explosion (ondes de choc, énergie dégagée, etc...) peuvent déclencher la formation de nouveaux noyaux atomiques lourds (Gargaud, 2005). C'est donc aux étoiles, et à tous les processus nucléaires qui se déroulent au cours de leur vie que nous devons l'existence des atomes que nous connaissons dans la nature.

3. La naissance progressive des molécules.

Les conditions de température et de pression existant au sein et à proximité des étoiles ne permettent pas l'existence de molécules. En réalité, elles apparaissent dans des zones plus froides (Gargaud, 2005). Comment les molécules organiques sont-elles apparues dans l'univers ?

Imaginons que nous nous trouvions, quelque part dans l'univers, il y a cinq milliards d'années. Nous sommes au cœur d'un nuage d'hydrogène, contenant les restes de supernovae ayant vécu il y a bien longtemps. En mourant, elles ont libéré une grande partie des atomes qu'elles ont synthétisés. Vos appareils de mesure vous indiquent que, dans cette nébuleuse (Fig. 2), en plus de l'hydrogène, il existe de nombreux autres atomes, comme le carbone, l'oxygène, l'azote, le silicium, etc... En fait, lorsque les atomes sont éjectés de l'étoile au sein de laquelle ils ont vu le jour, ils s'éloignent sous forme de gaz (ionisés ou neutres), et, en même temps, la température baisse. Cette décroissance en température autorise certains éléments à passer de la phase gazeuse à la phase solide, un processus que l'on appelle **condensation**. Comme la température de condensation n'est pas la même pour tous les éléments, ce phénomène apparaît pour différents atomes/molécules en fonction de la distance à l'étoile. Par exemple, dès que la température le permet, les atomes de silicium vont commencer à se recombiner avec d'autres éléments, comme l'oxygène, le carbone, les métaux, etc... et conduire à l'apparition de minéraux (comme les silicates) sous la forme de petits grains. Le carbone peut former du graphite, ou en se combinant avec de l'oxygène, du monoxyde de carbone (CO) ou du dioxyde de carbone (CO₂). Le graphite et les silicates peuvent s'assembler, et former de minuscules grains de poussière de quelques micromètres (millionièmes de mètres, 10^{-6} mètres) de diamètre. Ces minéraux, au gré des collisions et des recombinaisons, vont former des grains de toutes tailles, sur lesquels l'eau (H₂O) issue de la combinaison de l'oxygène et de deux hydrogènes, va se condenser, et former une couche de glace. La glace enrobant ces grains contient du CO₂, du monoxyde de carbone (CO), de l'ammoniac (NH₃), du méthane (CH₄). Ces éléments vont avoir une importance capitale.

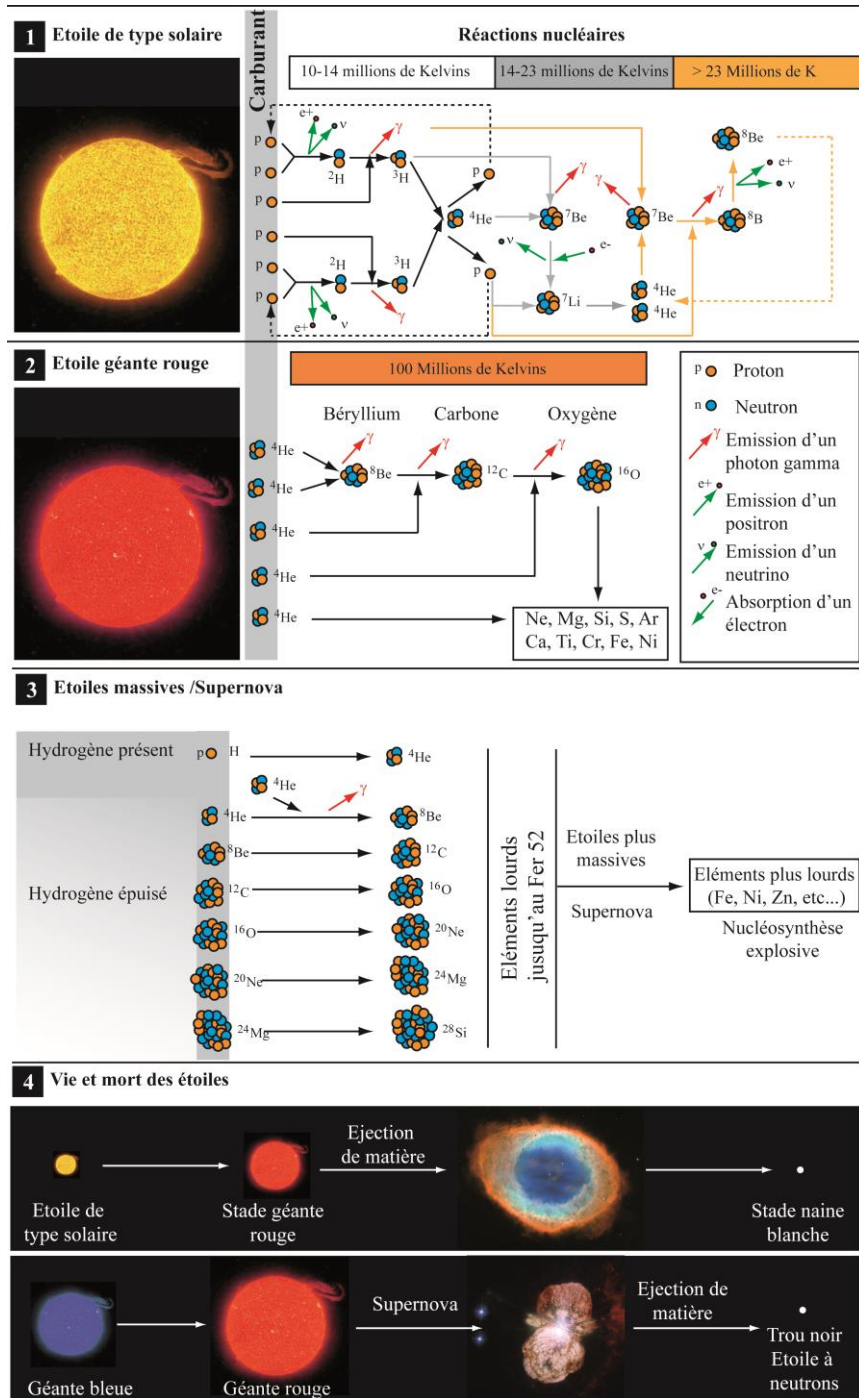


Figure 2 : La nucléosynthèse stellaire ou comment naissent les noyaux atomiques. (1) Les atomes naissent au sein des étoiles. Toutes les étoiles sont constituées majoritairement d'hydrogène et d'hélium, mais diffèrent par leur masse. Le Soleil est une étoile de masse très moyenne, au sein de laquelle la température et la pression permettent des réactions de fusion de l'hydrogène (H). Dans de telles conditions, les atomes et les électrons sont souvent dissociés et, de ce fait, constituent un « plasma ». Les noyaux d'hydrogène (qui sont des **protons**) peuvent, dans ces conditions extrêmes, se fusionner entre eux (ce qu'on appelle une réaction de **fusion nucléaire**) et donner du deutérium (^2H , constitué d'un proton et d'un neutron) après émission d'un positron et d'un neutrino (flèches noires). Le deutérium peut à nouveau réagir avec un autre atome de tritium, et donner naissance à l'hélium (He), avec libération de deux protons. C'est ce qu'on appelle la chaîne proton-proton, une suite de réactions nucléaires qui se produisent au cœur des étoiles, à des températures comprises entre 10 et 14 millions de Kelvins. Lorsque la température est plus élevée (14-23 millions de Kelvins) (flèches grises), les conditions sont telles que le tritium peut réagir avec l'hélium et donner naissance au béryllium-7 (^7Be), qui peut lui-même conduire à la formation de lithium (Li) ou à nouveau d'hélium. Si la température dépasse les 23 millions de Kelvins, alors le béryllium-7 peut, en plus, être formé par réaction entre le tritium et l'hélium, et ce ^7Be peut ensuite réagir avec un proton, et donner du bore (^8B) et finalement du béryllium-8 (^8Be) (flèches orange). **(2)** Lorsqu'une étoile a épuisé son hydrogène, elle devient une géante rouge. Les conditions qui y règnent sont telles que les réactions de fusion permettent la synthèse d'atomes plus lourds, comme le carbone ou l'oxygène, lesquels peuvent permettre à leur tour, la synthèse d'atomes plus lourds (généralement pas plus lourds que le fer). **(3)** Si l'étoile est massive, lorsque l'hydrogène est épuisé, l'utilisation du carbone et de l'oxygène devient possible, et toute une série d'atomes sont synthétisés (néon, magnésium, calcium, silicium, etc...). Si l'étoile est très massive, elle explose en supernova, et ce processus génère une énergie telle que des réactions de fusion nucléaire se produisent. Elles conduisent à la formation de tous les atomes lourds (nickel, zinc, uranium, etc...).

Encart 1 – Nucléosynthèse et énergie.

Au cœur des étoiles, l'hydrogène (un proton) est utilisé pour recombinaison des protons entre eux, et donner de l'hélium. Le noyau de l'hélium est composé de deux protons et de deux neutrons. Si l'on mesurait la masse de deux protons et deux neutrons, on devrait trouver, théoriquement, la masse du noyau de l'hélium. Or ce n'est pas le cas. L'hélium est *plus léger* ! Pourquoi ? Où est passée une partie de la masse de l'hélium ? **Elle a été transformée en énergie.** Pour n'importe quelle réaction de fusion nucléaire, la masse de la particule (l'atome) finale est *toujours* inférieure à la masse des constituants de départ lorsqu'ils sont isolés. Cette différence de masse (qu'on note Δm mathématiquement) est toujours associée à une production d'énergie correspondante. En d'autres termes, lorsqu'une fusion a lieu, elle **dégage de l'énergie** (on note cette variation d'énergie ΔE). Il existe une formule, pour calculer la quantité d'énergie libérée pour une différence de masse donnée, et elle découle de la théorie de la relativité restreinte d'Albert Einstein :

$$\Delta E = \Delta m \cdot c^2$$

Formulée différemment, elle est facilement reconnaissable :

$$E = mc^2$$

Autrement dit, la variation d'énergie (l'apport) (ΔE) qui résulte d'une variation de masse (Δm) constatée lors d'une **fusion nucléaire** est égale à cette variation de masse multipliée par le carré de la vitesse de la lumière (c^2) dans le vide. [E en joules (J), m en kg, c en m/s.]

Une fois ces grains formés (**Fig. 3**), ils peuvent dériver dans l'espace pendant des millions, voire des milliards d'années (**Giri, 2013**). Ils subissent des collisions, des échauffements, mais surtout des irradiations massives à cause des rayonnements puissants en provenance des étoiles : rayons ultra-violet (UV), rayons X, lumière polarisée, rayons infrarouges (IR), particules énergétiques ionisées, etc... L'exposition aux rayonnements dépend de l'environnement stellaire, de la densité de gaz et de poussières de la zone au sein de laquelle ils se trouvent, de l'activité des étoiles à proximité, etc (**Giri, 2013**). Les couches externes des poussières sont donc potentiellement soumises à des conditions d'intense bombardement. Les petites molécules qui se trouvent dans cette glace peuvent être altérées par ces rayonnements. En fait, les photons UV, X, gamma, ou les particules énergétiques sont capables de casser les liaisons entre les molécules, et ainsi de favoriser des réactions chimiques qui relèvent de la photo-chimie et de la chimie radicalaire. Quels que soient les processus à l'œuvre, les analyses de météorites et de comètes ont montré que dans la couche supérieure du manteau de glace, des composés organiques se forment (**Giri, 2013**). A ce stade, rappelons-le, le système solaire n'est pas encore en train de se former.

4. Le cas particulier des étoiles carbonées.

Il existe un type d'étoiles en fin de vie, des géantes rouges, appelées **étoiles carbonées** (*carbon star*, en Anglais). Lorsqu'elles épuisent leur hydrogène et se mettent à utiliser l'hélium, elles produisent de grandes quantités de carbone.

Cet élément s'accumule, et peut être détecté dans ses couches supérieures (qui, contrairement à l'intérieur de l'étoile, sont beaucoup plus froides, avec des températures de quelques milliers de degrés à peine). Lorsqu'elles perdent de l'énergie, et qu'elles commencent à expulser leur enveloppe externe, ces étoiles sont entourées d'un nuage de matière très dense, qui s'étend progressivement autour de l'étoile. On parle d'**astrosphère**. Des mesures astrométriques ont démontré que ces nuages contiennent énormément de carbone et surtout... des **molécules organiques** (voir **Tableau 1**) ! L'étoile IRC+10216 est un exemple d'étoile carbonée. On a détecté dans l'astrosphère qui l'entoure des dizaines de composés organiques simples. Le tableau 1 présente quelques exemples de ces composés.

Tableau 1 : Composés organiques détectés dans l'astrosphère (l'enveloppe éjectée) de l'étoile carbonée IRC+10216.

Molécules détectées	Exemples
Composés organiques simples	HCN (acide cyanhydrique)
	C ₂ H ₂ (acétylène)
	CH ₄ (méthane)
	C ₂ H ₄ (éthylène)
	CH ₃ CN (acétonitrile)
Cyanopolynes	HC ₃ N
	H—C≡C—C≡N
	HC ₅ N
	H—C≡C—C≡C—C≡N
	HC ₇ N HC ₉ N HC ₁₁ N

Les étoiles carbonées enrichissent le milieu interstellaire de composés organiques qui se forment dans l'enveloppe turbulente qu'elles expulsent. Les conditions qui règnent dans ces astrosphères sont telles qu'on pense aujourd'hui qu'elles sont capables de disperser des molécules organiques simples de manière non-destructive, jusqu'à des distances importantes et, de fait, elles ont déjà été détectées dans certaines nébuleuses (**Giri, 2013**).

5. Les premiers acides aminés.

Arrêtons-nous un moment à cette époque lointaine où, quelque part dans l'univers, une nébuleuse primitive était composée de gaz (H, He) et de poussières (silicates, graphite, molécules simples). Comment, dans ce contexte, les premières molécules organiques sont-elles nées dans les poussières interstellaires ? C'est là que ce que vous avez appris dans les chapitres précédents (**Chap. 1 à 5**) va enfin s'appliquer à l'exobiologie !

Comme toutes les molécules organiques que nous allons voir sont apparues bien longtemps avant que la vie ne naisse, toutes les réactions chimiques qui leur ont donné naissance sont dites **abiotiques**, et sont étudiées par une branche de l'exobiologie qui s'intéresse à la **chimie prébiotique** (la chimie « avant la vie »). Dans ce cadre particulier, et

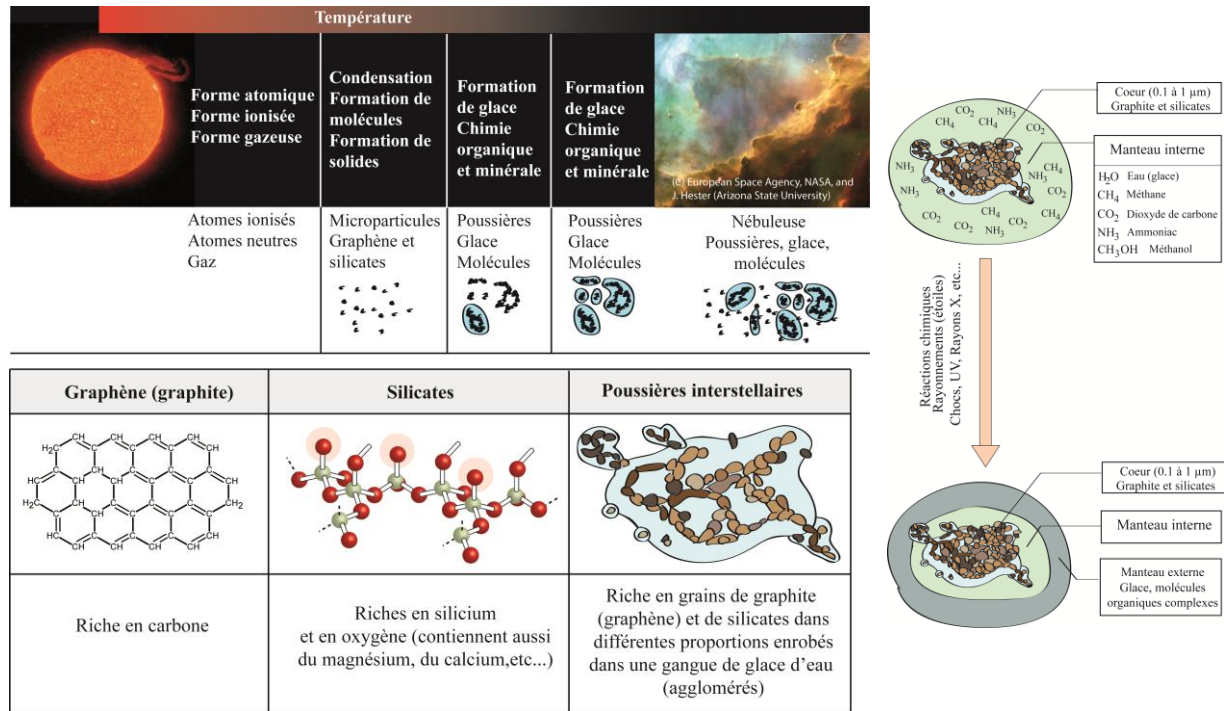


Figure 3 : Naissance des poussières interstellaires et... de la matière organique. A mesure que les atomes synthétisés au cœur des étoiles s'éloignent, ils passent de la forme gazeuse à la forme solide, on dit qu'ils se **condensent**. Le carbone, par exemple, peut former du graphite (graphène), un réseau d'atomes de carbone tous liés entre eux par des liaisons simples ou doubles. Le silicium, quant à lui, peut se lier à l'oxygène (liaisons tétraédriques, car il peut se lier à 4 substituants comme le carbone), et former des cristaux ou des structures qu'on retrouve dans les silicates. Ces silicates s'associent également, en raison de charges négatives des oxygènes) à des cations comme le magnésium, le calcium, et même l'aluminium, et forment des minéraux. Ces condensats finissent par se rassembler au hasard de leurs rencontres, et forment de microscopiques poussières riches en silicates et en graphite. Ces poussières peuvent s'agglomérer et former des structures plus grandes. Lorsque ces poussières s'éloignent encore des étoiles (ou des supernovae), l'eau présente dans l'espace se condense à leur surface, et une croûte solide se forme, les enrobant d'un manteau glacé. Dans cette glace, on trouve également des molécules simples, formées à partir des éléments libérés par les étoiles : le dioxyde de carbone (CO_2), le méthane (CH_4), l'ammoniac (NH_3) et le méthanol (CH_3OH). A cause des chocs qu'ils subissent (qui dissipent de l'énergie), des rayons énergétiques en provenance des étoiles (rayons gamma, rayons X, rayons UV, etc...) et des variations de température qui peuvent en résulter, les molécules très simples qui se trouvent dans le manteau glacé des poussières interstellaires réagissent entre eux, et forment des composés organiques (formés à partir de C, N, O, H), parfois très simples, comme les acides aminés, et parfois très complexes, comme les polyaromatiques cycliques (PAH) ou les composés réfractaires et les tholins. C'est là que la matière organique naît, au milieu de l'univers. Tout cela reste également valable pour des zones de l'espace où se trouvent des nébuleuses (restes de supernovae ou d'étoiles ayant expulsé leur enveloppe, exemple de la nébuleuse Messier 17, **crédit photo** : European Space Agency, NASA, and J. Hester, Arizona State University).

puisque nous nous trouvons dans l'espace, il s'agit même d'**astrochimie**.

Les grains de poussière interstellaires sont constitués d'un cœur de silicates et de graphite – riche en carbone. Ils sont entourés d'une couche de glace d'eau et d'autres composés au sein de laquelle sont piégées des molécules très simples (méthane, ammoniac, dioxyde de carbone, etc...). Comment ces constituants primordiaux extrêmement simples ont pu conduire, par exemple, aux acides aminés ? Les études menées en laboratoire ont montré que, dans des conditions simulant l'environnement spatial (température basse, entre 10 et 80 Kelvins, rayons énergétiques), les molécules présentes dans les glaces sont dégradées et, à cause de l'apport énergétique des rayonnements, peuvent se recombiner entre elles pour donner des molécules organiques contenant également de l'azote (N) ou de l'oxygène (O) (**Fig. 3**).

Les photons énergétiques émis par les étoiles peuvent briser les liaisons covalentes entre certaines molécules. Chaque

fragment récupère un électron de la liaison dans un processus qu'on appelle une réaction **radicalaire** (En effet, un fragment de molécule possédant un tel électron libre est appelé un **radical**) (**Fig. 4**). Ces réactions radicalaires sont très efficaces, et permettent à des groupements chimiques d'être libérés de certaines molécules, et greffés sur d'autres. La chimie radicalaire, combinée à la chimie « classique », le tout dans les glaces chargées de composés simples, irradiées, parfois chauffées, parfois choquées par des ondes issues de supernovae, provoquent l'apparition de composés plus complexes (**Fig. 5**).

Ainsi, on a pu montrer en laboratoire que dans de telles conditions, et par -210°C , des acides aminés tels que la glycine, l'alanine, l'acide aspartique ou la valine peuvent se former. Ce sont tous les trois des acides aminés qu'on trouve aujourd'hui dans les protéines (**Fig. 5, voir aussi Chap. 4**). D'autres types d'acides aminés, qui ne se trouvent pas dans les protéines, peuvent être synthétisés (isovaline, acide gamma-isobutyrique, etc...). De même, on a détecté l'apparition d'adénine, l'une des **bases azotées** trouvée dans les nucléotides de l'ADN ou de l'ARN (**voir Chap. 4**). Le propos de ce chapitre n'est pas de donner toutes les

molécules obtenues dans ce genre d'expériences ou encore celles détectées dans l'espace. L'essentiel est de comprendre qu'au sein des glaces interstellaires, sans que la moindre planète soit à proximité, et cela loin des étoiles (en dehors des systèmes planétaires et de la zone d'influence), des molécules organiques complexes peuvent se former.

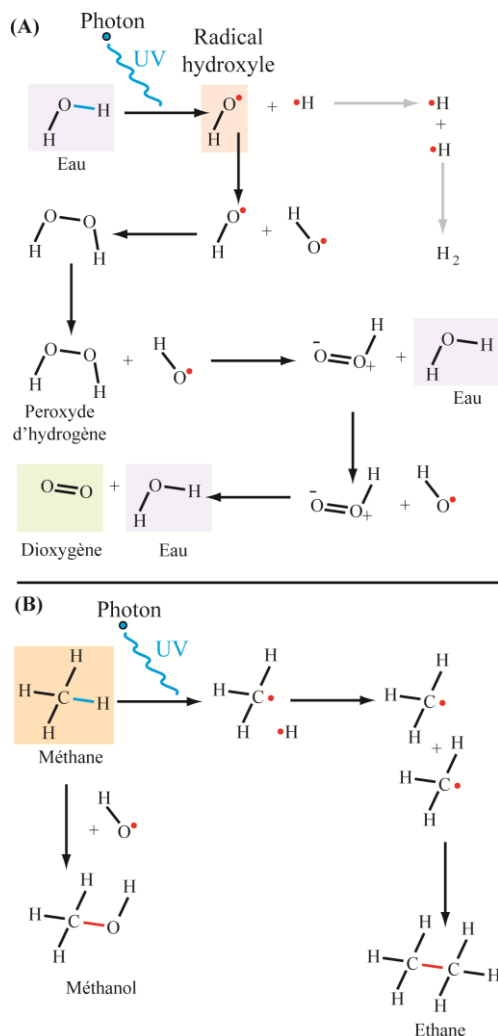


Figure 4 : Réactions radicalaires. (A) Exemple de la photodissociation de l'eau par les rayons UV. Lorsqu'un photon UV est absorbé par l'une des liaisons de l'eau (en bleu), elle est rompue, et les deux électrons de la liaison sont partagés équitablement entre le radical hydroxyle (OH avec un point rouge, qui représente cet électron) et l'hydrogène (avec le second électron). L'hydrogène peut réagir avec un autre hydrogène radicalaire, et donner de l'hydrogène moléculaire H₂. Le radical hydroxyle peut, quant à lui, réagir avec un autre radical hydroxyle et donner le peroxyde d'hydrogène (ou *eau oxygénée*), laquelle peut aussi être impliquée dans des réactions et finalement donner de l'eau et de l'oxygène moléculaire (dioxygène, O₂). (B) Le méthane peut être photodissocié par un photon UV de haute énergie, et une liaison C—H être rompue. Le radical méthyle (CH₃ point) peut ensuite réagir avec d'autres molécules ou radicaux, tels que lui-même, ou le radical hydroxyle (produit comme précédemment) et donner un autre composé organique, l'éthane, ou un alcool, le méthanol. Ce genre de réactions ont lieu dans les glaces interstellaires aussi bien que dans la haute atmosphère des planètes, sous l'effet des rayons stellaires. C'est par exemple le cas dans l'atmosphère dense de Titan, riche en molécules organiques (voir chapitre suivant, **Chap. 7**).

Les synthèses de la glycine ou de l'alanine sont « simples », car elles n'impliquent pas beaucoup d'étapes. Mais il faut comprendre que toutes ces réactions se produisent de manière continue, tant que les conditions sont favorables, et qu'elles conduisent à l'apparition de très nombreux composés, dont la diversité est proprement gigantesque. Dans les glaces interstellaires, on a détecté des molécules géantes – des **macromolécules** – issues de la polymérisation (la mise en commun par des liaisons covalentes) de molécules précurseurs plus petites, telles que les acides aminés (mais pas seulement), qu'on appelle des **tholins**. Sur les poussières gelées, les réactions chimiques sont tellement diversifiées qu'on voit apparaître une croûte de glace sale, remplie de fractions non-solubles, constituées de très grosses molécules comme les polyaromatiques cycliques (PAH) (**Fig. 5, tableau 2**). Ces composés sont souvent **réfractaires**, car ils sont solides à température ordinaire, et souvent insolubles dans les solvants tels que l'eau (ou même des solvants organiques pour les analyses en laboratoire). Ils forment une gangue au sein des poussières et de la glace.

La **Figure 5** résume ce que nous avons vu sur la synthèse de molécules organiques dans les poussières interstellaires, surtout en ce qui concerne les acides aminés (la glycine, le plus simple, et l'alanine), ainsi que l'adénine. Un tableau comprenant des exemples de molécules organiques interstellaires est proposé à la fin de ce chapitre (**Tableau 2**). Cette liste, extraite de la littérature scientifique (**Giri, 2013; Gargaud, 2005; Munoz-Caro, 2013; Ehrenfreund, 2010; Menten, 2011; Pizzarello, 2010**), est loin d'être exhaustive, puisque, chaque année, des dizaines de molécules sont identifiées et caractérisées.

Les poussières et les glaces interstellaires rencontrent aléatoirement des conditions extrêmement différentes, qui impliquent et déclenchent une diversité tout aussi ahurissante de mécanismes de synthèse. Nous n'avons que survolé le sujet. Si la **Fig. 5** présente quelques mécanismes possibles pour la synthèse de deux acides aminés (la glycine et la valine) et d'une base azotée (l'adénine), il faut rester conscients que beaucoup d'autres voies de synthèse sont possibles, utilisant d'autres mécanismes, et déclenchés par d'autres contextes physicochimiques. Les astrochimistes savent aujourd'hui que la diversité des molécules organiques interstellaire est probablement beaucoup plus grande que ce qui était imaginé auparavant. Elles peuvent être produites au voisinage des étoiles (*voir § 4 et tableau 1*) ou au sein et sur la surface des particules de poussière (**Fig. 5, tableau 2**). Songez également que nous n'avons pas encore discuté de ce qui se passe *dans les systèmes planétaires*, plus près des étoiles, sur la surface ou à l'intérieur des comètes, des astéroïdes ou des corps glacés (que nous verrons dans le chapitre suivant !).

6. Une histoire de chiralité.

La chimie organique à l'intérieur de la glace irradiée pourrait permettre la synthèse d'acides aminés aussi bien que de bases azotées.

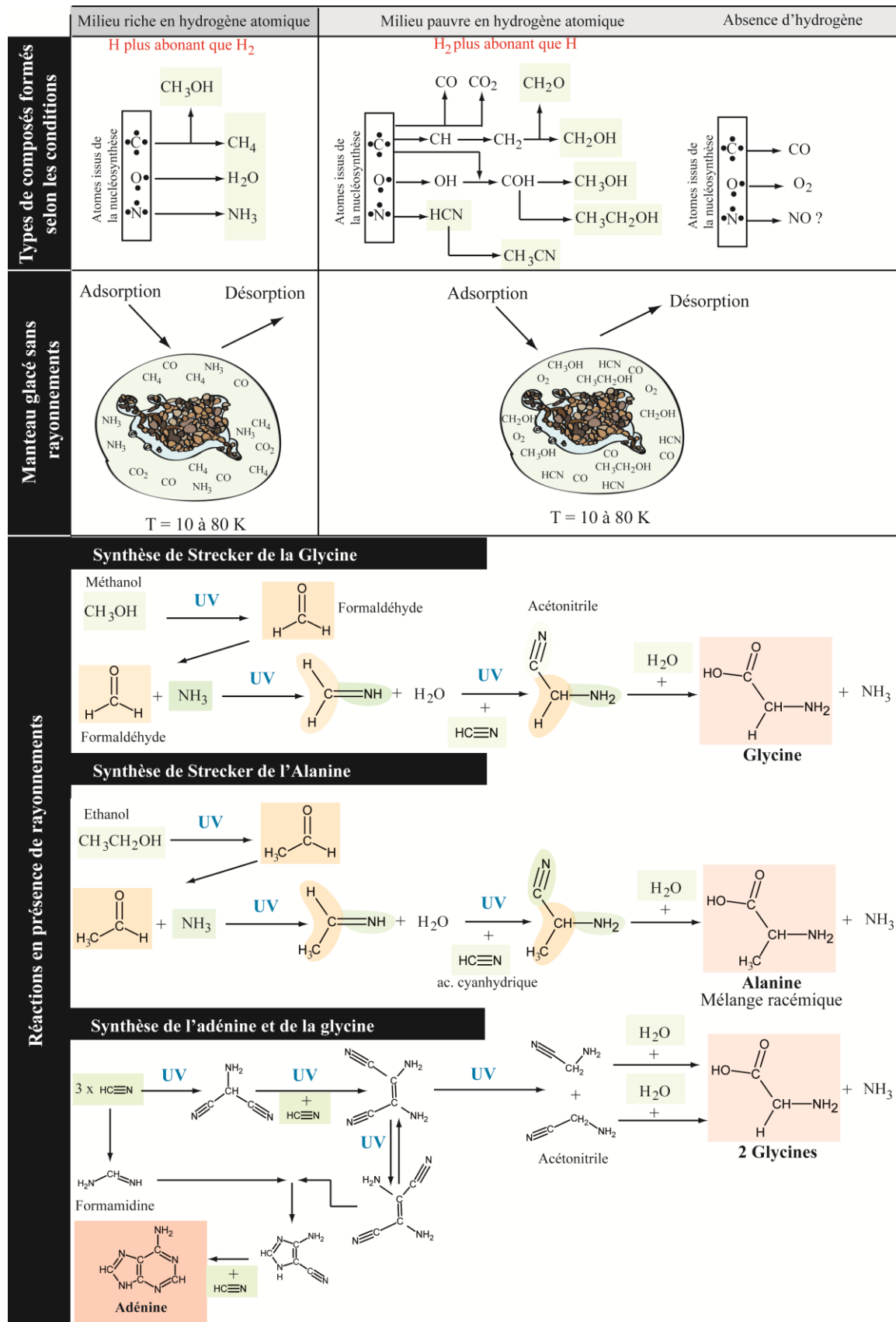
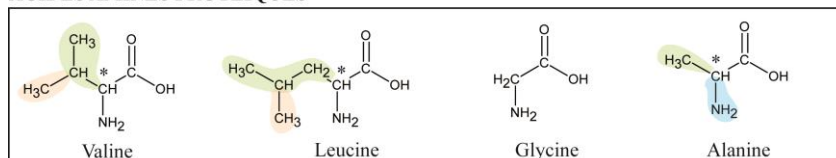


Figure 5 : Synthèses organiques ayant lieu au sein des glaces interstellaires (quelque exemples). L'apparition de molécules simples à partir des atomes synthétisés par les étoiles (première partie) dépend des conditions. Le facteur important est l'abondance en hydrogène atomique (par rapport à l'hydrogène moléculaire). Ces molécules simples se condensent sous forme de glaces à la surface des poussières interstellaires ou y adhèrent par adsorption. Une fois piégées dans les glaces, ces molécules peuvent réagir entre elles, et former d'autres molécules. Ce processus est particulièrement riche lorsque les poussières glacées sont irradiées (rayonnements des étoiles, UV, rayons X, etc...). Trois exemples sont donnés pour la synthèse de la glycine (à partir de méthanol, d'eau et d'ammoniac), de l'alanine (à partir d'éthanol, d'eau et d'ammoniac) et de l'adénine (et de la glycine, par une autre voie) à partir de cyanogène. le tout sous l'influence des rayons ultraviolets.

ACIDES AMINES PROTEIQUES



ACIDES AMINES NON-PROTEIQUES

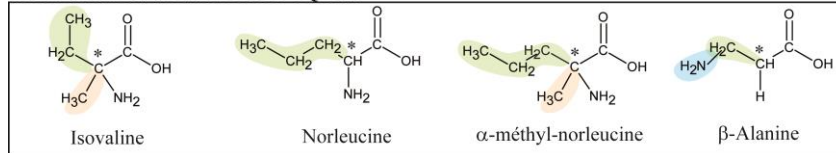


Figure 6 : Acides aminés protéiques et acides aminés non-protéiques. Quelques exemples d'acides aminés retrouvés dans les météorites. Les acides aminés dits « protéiques » sont ceux qu'on retrouve actuellement dans les protéines des organismes vivants. Les autres sont présents dans les météorites, mais pas utilisés pour la construction des protéines chez les organismes vivants.

Nous avons vu dans le chapitre précédent (**Chap. 5**) que lorsque le carbone est entouré de quatre groupements différents entre eux, il est asymétrique et la molécule qu'ils composent est chirale. Vous savez aussi que les acides aminés utilisés par la vie pour construire les protéines sont tous de forme « gauche » (L-acides aminés). Or, lors de réactions chimiques n'impliquant pas la vie, les synthèses d'acides aminés devraient conduire à l'obtention de mélanges racémiques (voir **Chap. 5**, particulièrement **Encart 2**), c'est-à-dire constitués d'autant de formes L que de formes D. Dans les glaces interstellaires (mais aussi dans les comètes ou les astéroïdes présents dans les systèmes planétaires), les mécanismes de synthèse devraient, là aussi, théoriquement conduire à la production de mélanges d'acides aminés racémiques. Pour la glycine, cela n'a pas d'importance, car elle n'est pas chirale (le carbone tétravalent central n'est pas entouré de quatre groupes différents), mais dans le cas de la valine, la réaction utilisant le méthanol (CH_3OH), le cyanogène (HCN) et l'eau (H_2O) sous l'influence de rayonnements UV, conduit à un mélange racémique de L-alanine et de D-alanine **dans des conditions de laboratoire**. C'est le cas également pour tous les autres acides aminés synthétisés de manière abiotique par les chimistes.

L'analyse de la matière organique détectée dans les météorites (voir **Chap. 8**), et issue de la matière organique spatiale contient également des acides aminés. Or, dans ce cas, on a noté une préférence significative de la forme L par rapport à la forme D (quelques pourcents). Certains dérivés d'acides aminés présents dans la météorite de Murchison (tels que l' α -méthyl-norleucine et l'isovaline, voir **Fig. 6**) peuvent présenter un excès énantiomérique de la forme « gauche » jusqu'à 18,5 % (Kvenvolden, 1971; Cronin, 1997; Glavin, 2009; Pizzarello, 2000; Giri, 2013; Meinert, 2011). Pour l'instant, aucun excès de formes D n'a été mesuré, ce qui suggérerait que l'origine de la symétrie « gauche » de la vie aurait une origine spatiale.

Cette constatation est importante, dans la mesure où les astrochimistes et les planétologues pensent que la matière organique présente sur Terre avant l'apparition de la vie, provient de comètes et d'astéroïdes au sein desquels elle a été synthétisée par des processus similaires à ceux en cours dans les glaces interstellaires (Ehrenfreund, 2010; Giri, 2013; Munoz-Caro, 2013; Meinert, 2011). Pourtant, la vie terrestre moderne n'utilise que la forme L des acides aminés

pour construire les protéines nécessaires à son maintien. Aujourd'hui, cette préférence pour les formes L (on dit que la vie est **asymétrique**) provient du fait que la biosynthèse des acides aminés est effectuée par des enzymes (des protéines catalysant des réactions chimiques) qui produisent une forme L, et non une forme D. La biochimie des enzymes est dite **énantiosélective**. Néanmoins, l'un des problèmes majeurs de l'exobiologie est de comprendre *comment* les formes L ont été sélectionnées lors des premiers pas des formes vivantes, lorsque les systèmes de biosynthèse des organismes n'existaient pas encore, et que le monde était encore davantage celui de la chimie que celui de la biologie. *Comment et pourquoi les formes L des acides aminés ont-elles été « favorisées » ?*

L'un des moyens de répondre (mais ce n'est pas le seul) est d'émettre l'hypothèse que cette asymétrie du vivant a pour origine un phénomène physico-chimique sous-jacent, qui suppose qu'il existe des mécanismes naturels qui pourraient rendre une réaction de synthèse **énantiosélective**, c'est-à-dire capable de favoriser la synthèse d'une forme énantiomérique par rapport à l'autre (la forme L par rapport à la forme D, par exemple). Un tel mécanisme chimique produirait un mélange non-racémique et expliquerait ce qui a été observé pour les acides aminés analysés dans les météorites telles que celles de Murchison ou de Murray (Pizzarello, 2000). Est-ce possible ?

Oui. Il existe plusieurs types de mécanismes conduisant à une synthèse asymétrique (énantio-sélective), mais nous n'aborderons que l'un d'entre eux ici, car il pourrait avoir cours dans le milieu interstellaire. Des chimistes ont montré (Evans, 2012; Meinert, 2011) que des glaces analogues aux glaces interstellaires, et placées dans des conditions de température, de pression et de rayonnement semblables à celles existant dans l'espace, peuvent produire un excès de L-alanine à partir de monoxyde de carbone (CO) de dioxyde de carbone (CO_2), d'eau (H_2O), d'ammoniac (NH_3) et de méthanol (CH_3OH). Comment ont-ils procédé ?

Pour qu'une synthèse devienne asymétrique alors qu'elle est intrinsèquement aléatoire, il faut qu'un paramètre physique ou chimique sélectionne l'une des voies de synthèse et pas l'autre. Dans ce cas, il s'agissait de la lumière, et plus particulièrement de la lumière UV caractérisée par une propriété « chirale ». Un photon étant un « grain » d'énergie, il ne peut pas être chiral, mais il ne faut pas oublier que ces objets physiques sont également des ondes associées à un

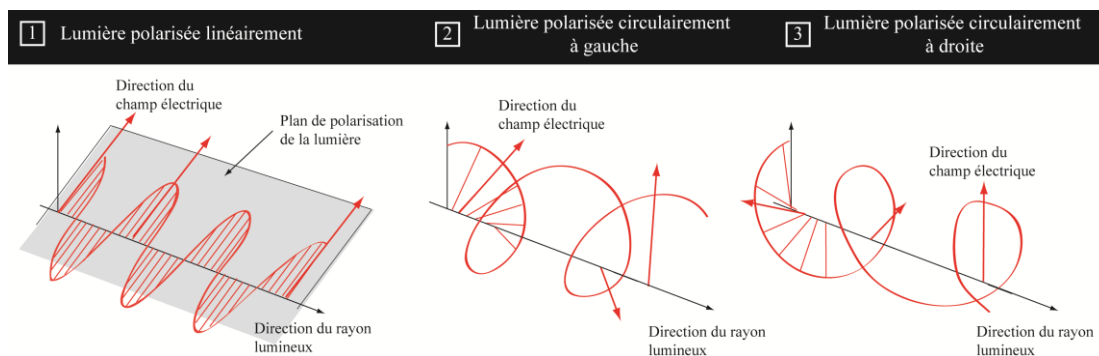


Figure 7 : Lumière polarisée linéairement et lumière polarisée circulairement. Dans le cas de la lumière non polarisée, un rayon lumineux est constitué d'une infinité d'ondes dont les plans de polarisation sont orientés aléatoirement dans toutes les directions. Lorsqu'elle est polarisée (à l'aide d'un filtre), seules les ondes contenues dans un seul plan peuvent traverser, et on obtient un rayon de lumière polarisée linéairement (dont le plan de polarisation est le même pour toutes les ondes). Si ce plan varie et change de direction *au cours du temps*, on peut observer que la direction du plan de polarisation « tourne ». C'est pour cette raison qu'on parle de lumière polarisée **circulairement**. Selon que le plan tourne à gauche, ou à droite, la lumière est polarisée « à gauche » ou « à droite ».

champ électrique et un champ magnétique (ce sont des ondes **électromagnétiques**) qui, eux aussi, ont des directions (voir **Chap. 5**). Dans le chapitre précédent, vous avez vu, de manière simplifiée, que ces ondes sont planes (elles sont contenues dans un plan) (voir aussi **Fig. 7**). La lumière est polarisée lorsqu'on sélectionne l'un des plans possibles grâce à un filtre. Toutefois, lorsqu'elle est **polarisée circulairement**, la direction du champ électrique « tourne » au lieu d'être fixe (**Fig. 7**). La lumière peut être polarisée circulairement « à gauche » ou « à droite ». Il en résulte une géométrie chirale (celle du *vecteur direction du champ électrique au cours du temps*). C'est un concept un peu complexe, qui n'a pour but que de montrer que ce type de lumière (circulairement polarisée) peut interagir *différemment* avec des molécules chirales.

Vous savez déjà que les deux formes énantiomériques d'une même molécule peuvent dévier le plan de polarisation (fixe, dit *linéaire*) de la lumière dans un sens ou dans l'autre (« gauche » ou « droite »). Lorsque la lumière est circulairement polarisée, les photons énergétiques (par exemple ultra-violet) peuvent rompre des liaisons covalentes (**Fig. 4**). Si la lumière est polarisée circulairement (à gauche ou à droite), ce processus sera différent dans le cas d'une molécule « gauche » et d'une molécule « droite ». Dans le cas de l'expérience sur les analogues de glace interstellaire, la lumière UV polarisée circulairement « à gauche » favorise la synthèse de la L-alanine (forme « gauche », tandis que la lumière polarisée circulairement « à droite » favorise celle de la D-alanine (forme droite). Il en résulte donc une synthèse énantio-sélective (**Evans, 2012; Meinert, 2011**). Si la lumière UV n'est pas circulairement polarisée, on obtient un mélange racémique de D- et de L-alanine.

La lumière UV polarisée circulairement est rencontrée au sein des nébuleuses, là où se trouvent justement les particules de poussière glacées du milieu interstellaire. Dans ces conditions, il serait possible que, dans l'espace, les synthèses prébiotiques soient énantiosélectives, ce qui expliquerait l'excès énantiomérique parfois important (18,5 % pour certains acides aminés) qu'on trouve dans les météorites.

Il existe, bien entendu, d'autres hypothèses, dont nous reparlerons peut être un jour.

Conclusion

Les molécules organiques peuvent être synthétisées dans le milieu interstellaire où les conditions sont bien éloignées de celles rencontrées sur Terre. Il s'agit de réactions chimiques **abiotiques**, complètement indépendantes de l'existence de la vie. Ces processus ont lieu à la surface et à l'intérieur de grains de poussière gelés présents dans les nébuleuses et les nuages de gaz sous l'influence des rayonnements en provenance des étoiles. Ainsi, la synthèse de molécules organiques commence *bien avant la naissance d'un système planétaire*. Dans le prochain chapitre, nous verrons que la chimie organique se poursuit au sein des systèmes planétaires, à l'intérieur des comètes et des astéroïdes, mais aussi à la surface des planètes.

REFERENCES

- Cronin, JR, Pizzarello, S. 1997. Enantiomeric excesses in meteoritic amino acids. *Science*. 1997, 275, pp. 951-955.
- Ehrenfreund, P., Cami, J. 2010. Cosmic carbon chemistry: From the interstellar medium to the early earth. *Cold Spring Harb Perspect Biol*. 2010, Vol. 2, p. a002097.
- Evans, A. C., Meinert, C., Giri, C., Goesmann, F., Meierhenrich, U. J. 2012. Chirality, photochemistry and the detection of aminoacids in interstellar ice analogues and comets. *Chem Soc rev*. 2012, Vol. 41, pp. 5447-5458.
- Gargaud, M., Claeys, P., Martin, H. 2005. *Des atomes aux planètes habitables*. [éd.] PU Bordeaux. PU Bordeaux. 2005. ISBN-10: 2867813646.
- Giri, C., Goesmann, F., Meinert, C., Evans, A. C., Meierhenrich, U. J. 2013. Synthesis and chirality of aminoacids under interstellar conditions. *Top Curr Chem*. 2013, Vol. 333, pp. 41-82.
- Glavin, DP., Dworkin, JP. 2009. Enrichment of the amino acid L-isovaline by aqueous alteration on CI and CM meteorite parent bodies. *Proc Natl Acad Sci*. 2009, 106, pp. 5487-5492.

Kvenvolden, KA, La. wless, JG, Ponnampuruma, C. 1971. Non-protein amino acids in the Murchison meteorite. *Proc Natl Acad Sci USA*. 1971, 68, pp. 486-490.

Meinert, C., De Marcellus, P., Le Segeant d'Hendecourt, L., Nahon, L., Jones, N. C., Hoffmann, S. V., Bredehöft, J. H., Meierhenrich, U. J. 2011. Photochirogenesis : photochemical models on the absolute asymmetry formation of amino acids in interstellar space. *Physics of Life Rev.* 2011, Vol. 8, pp. 307-330.

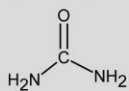
Menten, K. M., Wyrowski, F. 2011. Molecules detected in interstellar space. *Interstellar molecules*. Springer Tracts in Modern Physics, 2011, Vol. 241, Chap. 2.

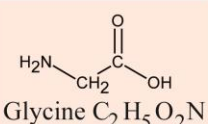
Munoz-Caro, G. M., Dartois, E. 2013. Prebiotic chemistry in icy grain mantles in space. An experimental and observational approach. *Chem Rev Soc*. 2013, Vol. 42, pp. 2172-2185.

Pizzarello, S., Cronin, JR. 2000. Non-racemic amino acids in the Murray and Murchison meteorites. *Geochim Cosmochim Acta*. 2000, 64, pp. 329-338.

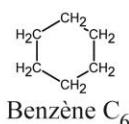
Pizzarello, S., Shock, E. 2010. The organic composition of carbonaceous meteorites : the evolutionary story ahead of biochemistry. *Cold spring harb perspect biol*. 2010, Vol. 2, a002105.

Tableau 2 : Exemples de molécules organiques détectées dans l'espace. Le haut du tableau présente les molécules simples (à gauche) détectées dans le milieu interstellaire avec, surlignées en gris, celles que nous avons rencontrées (synthèses de Strecker des acides aminés) dans le texte. Les fullerènes (à 60 ou 70 atomes de carbone) sont de très grosses molécules en forme de cages (ballon de football), elles aussi détectées dans le milieu interstellaire. La partie du bas présente quelques exemples de polyaromatiques cycliques (PAH, *poly aromatic hydrocarbons*, en Anglais) connus, et deux exemples de ce que seraient des polyaromatiques cycliques mixtes macromoléculaires. C'est ce genre de grandes molécules qu'on trouve dans les glaces interstellaires, mais aussi dans les comètes ou les astéroïdes, et qui résultent de l'incorporation de molécules organiques plus simples (celles du haut) en macromolécules par des réactions chimiques nombreuses et incessantes.

Molécules détectées dans le milieu interstellaire			
•CH ₃	Radical méthyle	CH ₃ SH	Méthanethiol
CH ₄	Méthane	HCONH ₂	Formamide
•C≡N	Radical Cyanogène	CH ₃ CH ₂ CN	Méthylacétylène
HC≡N	Cyanogène	H ₃ CNH ₂	Méthylamine
CO	Monoxyde de carbone	CH ₂ CHCN	Acrylonitrile
CO ₂	Dioxyde de carbone	HC ₄ CN	Cyanodiacétylène
CP	Monophosphide de carbone	H ₃ C—CHO	Acétaldéhyde
CS	Monosulfide de carbone	H ₃ CC ₂ C≡N	Cyanodiacétylène
C ₂ O	Monoxyde de dicarbone	H ₂ CHOCHO	Glycolaldéhyde
C ₃ N	Cyanoethynyl	HCOOCH ₃	Méthylformate
C ₃ O	Monoxyde de tricarbone	H ₃ C—COOH	Acide acétique
C ₃ O	Sulfite de tricarbone	H ₂ NCH ₂ ·C≡N	Aminoacétonitrile
H ₂ CN	Amidogène de méthylène		Urée
H ₂ CO	Formaldéhyde	CH ₃ CHNH	Ethanimine
H ₂ CS	Thioformaldéhyde	CH ₃ CHCHO	Propenal
HC≡CH	Acétylène	H ₃ C—O—CH ₃	Diméthyléther
CH ₃ CN	Acétonitrile	CH ₃ CH ₂ OH	Ethanol
CH ₃ OH	Méthanol		

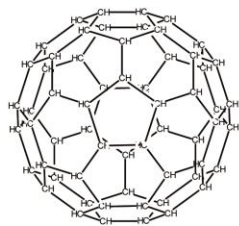


Glycine C₂H₅O₂N

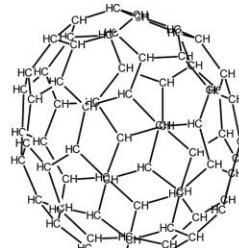


Benzène C₆H₁₂

Composés à très grand nombre de carbones



Fullerène (60 C)



Fullerène (70 C)

Polyaromatiques cycliques (PAHs) (Estimations)

