

Université de Strasbourg
IUT Robert Schuman
<http://chemphys.u-strasbg.fr/mpb/teach/originevie.html>

HOMOCHIRALITE

A l'Origine de la vie sur Terre

Sophie Bennhar
1er année DUT Chimie
2008-2009

dirigé et complété par : **Marie-Paule Bassez**
Professeur

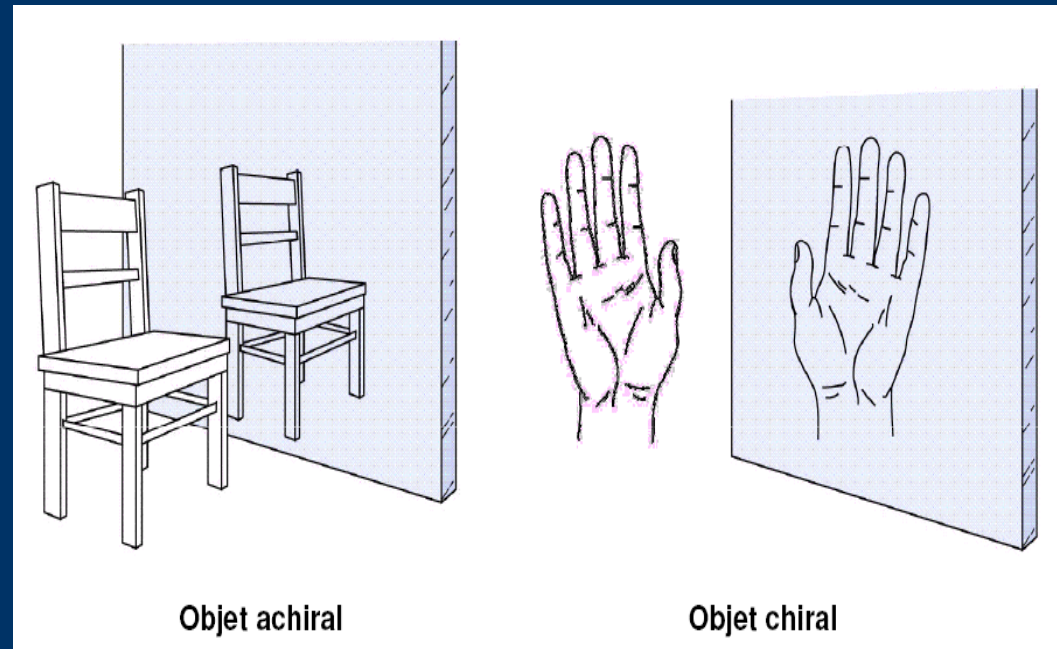


La Chiralité

- La chiralité d'une molécule ou de n'importe quelle forme indique le fait qu'elle ne peut être superposée d'aucune façon à son image dans un miroir.
- Un objet présentant cette propriété est dit chiral.

(gr. kheir = chiral)

Animation



Les énantiomères

Les molécules chirales existent sous deux formes appelées énantiomères. Chimiquement, il n'existe pas de différence de propriétés entre les deux (par ex. la vitesse d'estérification est la même).

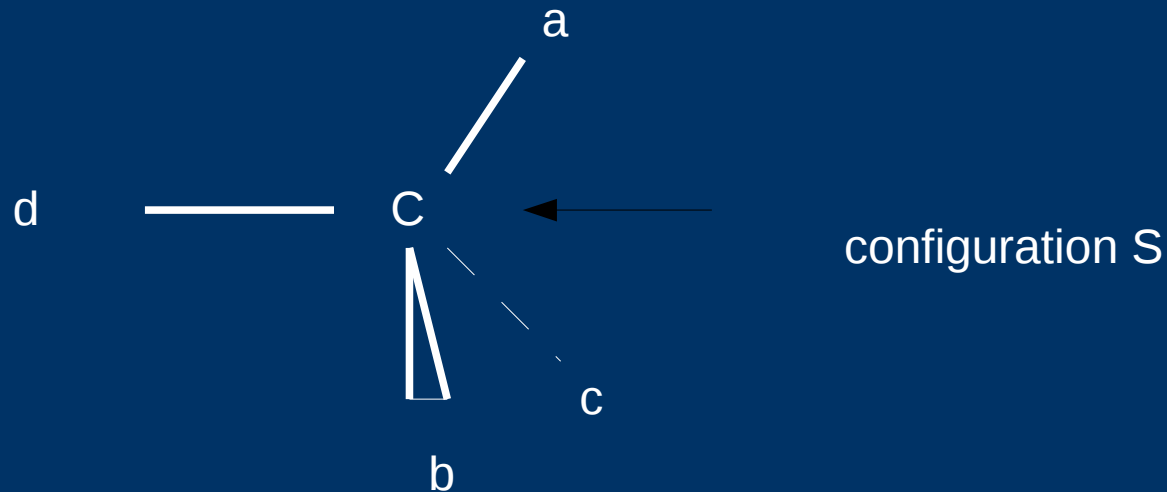
Trois sortes de nomenclature permettent de différencier les énantiomères:
(d/l ou +/-), D/L et R/S.

Pour différencier les deux énantiomères, il faut en appeler à la physique pour constater que l'un dévie le plan de polarisation de la lumière vers la gauche et l'autre vers la droite. Les énantiomères sont ainsi respectivement appelés lévogyres et symbolisés par l ou (-) ou dextrogyres, d ou (+).

La notation R/S de Cahn-Ingold-Prelog, désigne la configuration dans l'espace d'un carbone chiral substitué par 4 groupements différents. Un ordre de priorité, basé sur Z, est établi entre les 4 substituants. (rem: conformation = structure obtenue par rotation de groupements autour d'une liaison)

énantiomères R et S

La notation R et S



Quand 2 atomes de 1er rang sont identiques, on considère ceux de 2ème rang:
ex: CH_2Br (a) > CH_2OH (b) > CH_3 (c) > H (d)

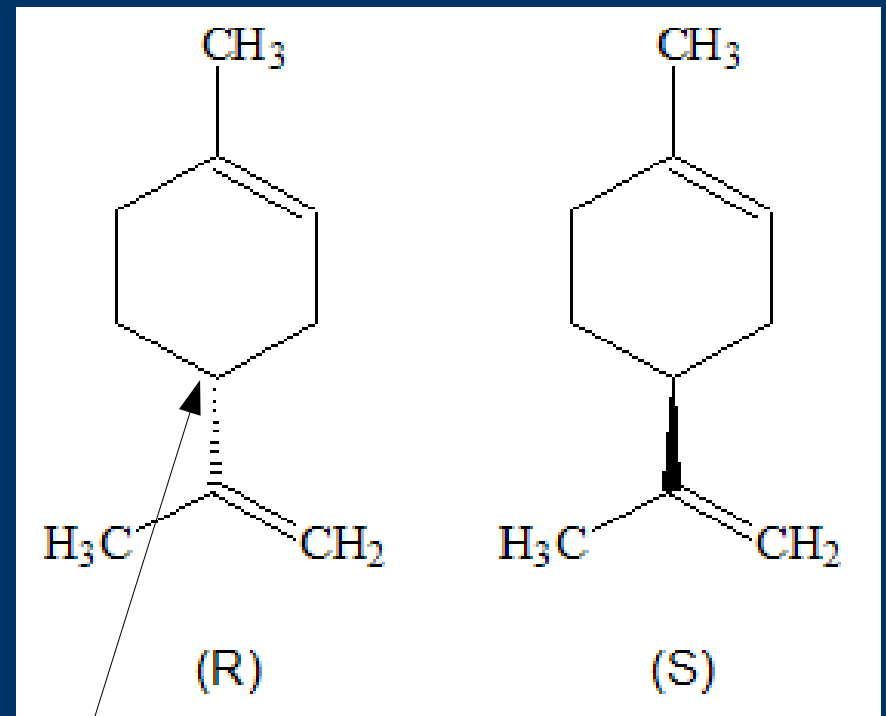
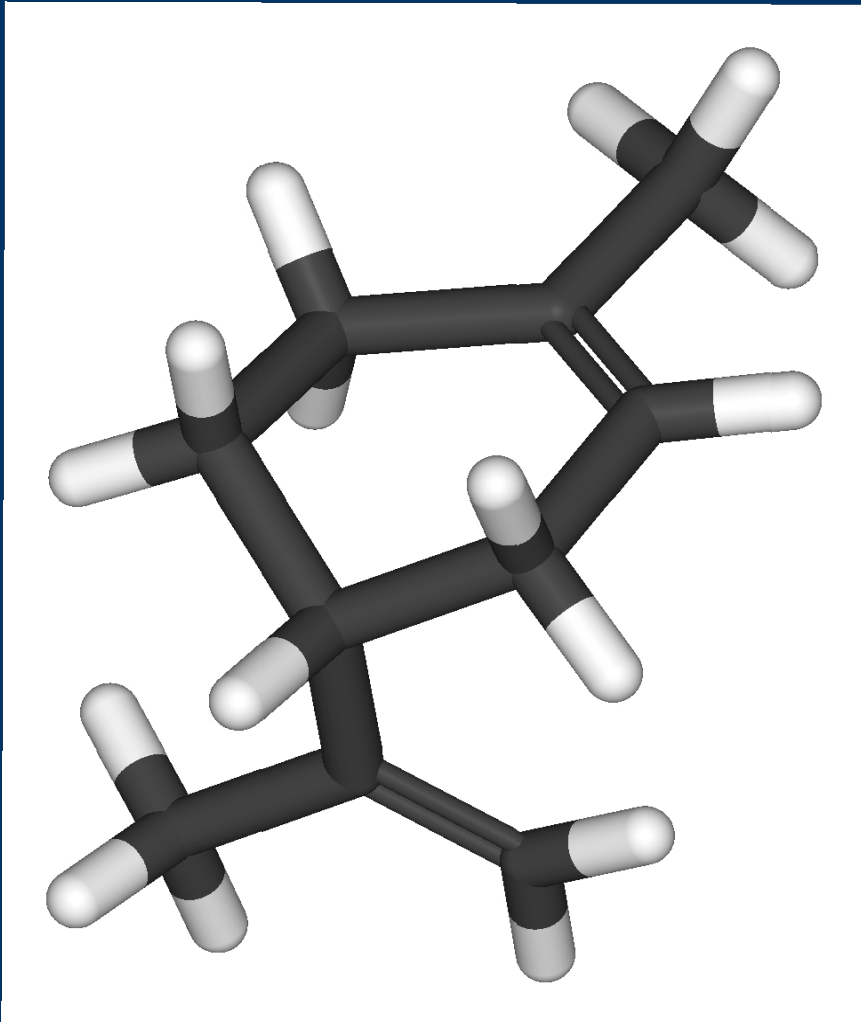
On regarde dans la direction du substituant de plus faible priorité: d; puis on tourne de la + grande priorité à la + faible: de a à c.

Rotation vers la gauche = sinister, S; vers la droite = rectus, R.

cf. l'exemple des 4 stéréoisomères de l'acide aminé extraterrestre:
2-a-2,3-dmpa, acide 2-amino-2,3-diméthylpentanoïque
(*diapo 18 du chapitre L'Origine de la Vie, les acides aminés*).

Les énantiomères R et S

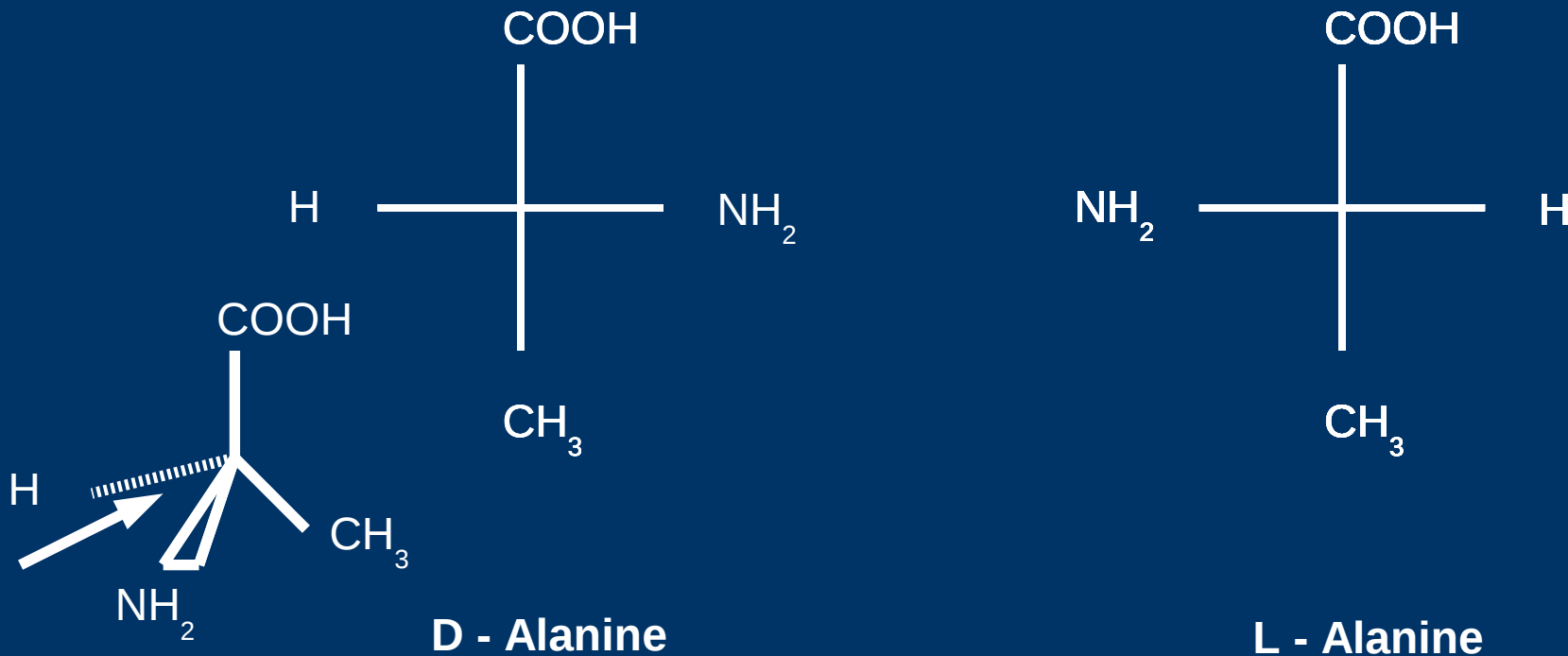
Dans le domaine biologique, la configuration d'un composé a une influence sur l'odeur, la saveur, l'activité thérapeutique, herbicide ou insecticide.



R-limonène (odeur d'orange) et S-limonène (citron)
Une molécule et son image ds un miroir: 2 configurations non superposables.

carbone asymétrique

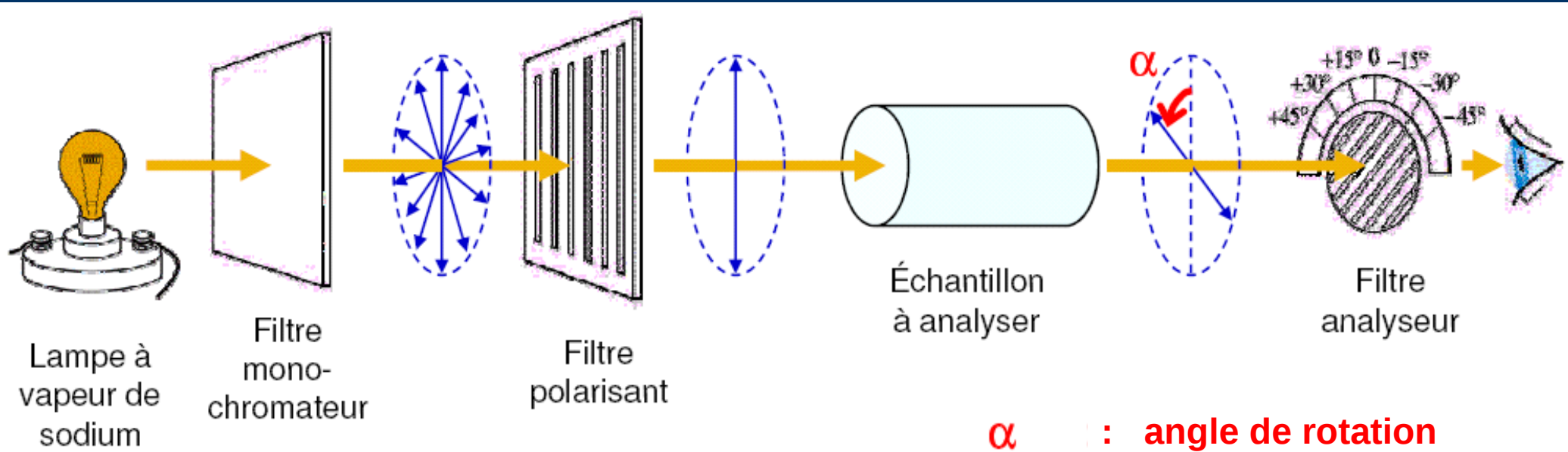
La notation D et L



La nomenclature D/L s'applique aux acides α -aminés et aux glucides. L'ac am est représenté selon Fischer avec la fonction carboxylique (-COOH) en haut, les liaisons C-C étant orientées vers le plan de projection. Si -NH₂ porté par le 1er C asymétrique est à droite, l'ac am est D. [Carey-Sundberg p.74]

La L-alanine en sol. aqu. est dextrogyre: L(+)-alanine $[\alpha]_D^{25} = + 2.7$ [2]

Les énantiomères dextrogyre et lévogyre



La lampe est la source d'un rayonnement polychromatique qui traverse un filtre monochromateur sélectionnant une onde de longueur d'onde λ . Après le filtre polarisant, la lumière oscille dans un seul plan. L'échantillon fait tourner ce plan de polarisation. Le filtre analyseur indique l'angle de rotation. Sur la fig. l'angle de déviation vu par l'oeil est vers la droite. Il est >0 ; l'énantiomère est dextrogyre, d ou (+). Un énantiomère lévogyre est noté l ou (-).

$$\text{Pouvoir rotatoire spécifique} = [\alpha]_{\lambda}^T = \alpha / (l \cdot c) \quad (\text{deg} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1})$$

T en $^\circ\text{C}$, λ (raie D de la lampe au sodium: 589,3 nm), α en degrés,
 l: longueur de la cellule (dm) c: concentration (g/cm^3)

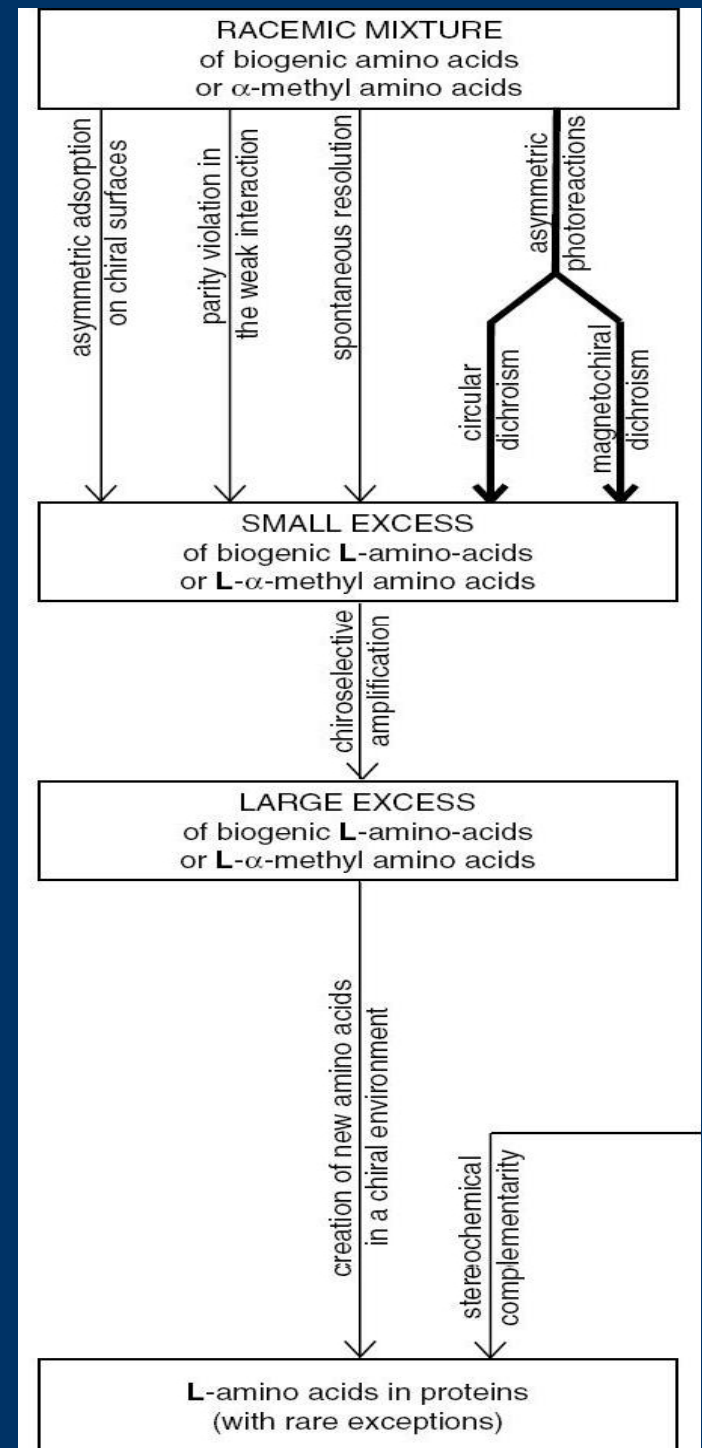
Quelle est l'origine de l'homochiralité sur la Terre?

L'homochiralité caractérise le fait de n'exister que sous une forme énantiomère. Les acides aminés constituant les protéines sont L - et les sucres de l'ADN sont D -.

Cependant, lorsqu'un chimiste synthétise ce genre de molécules, il obtient un mélange racémique des deux formes.

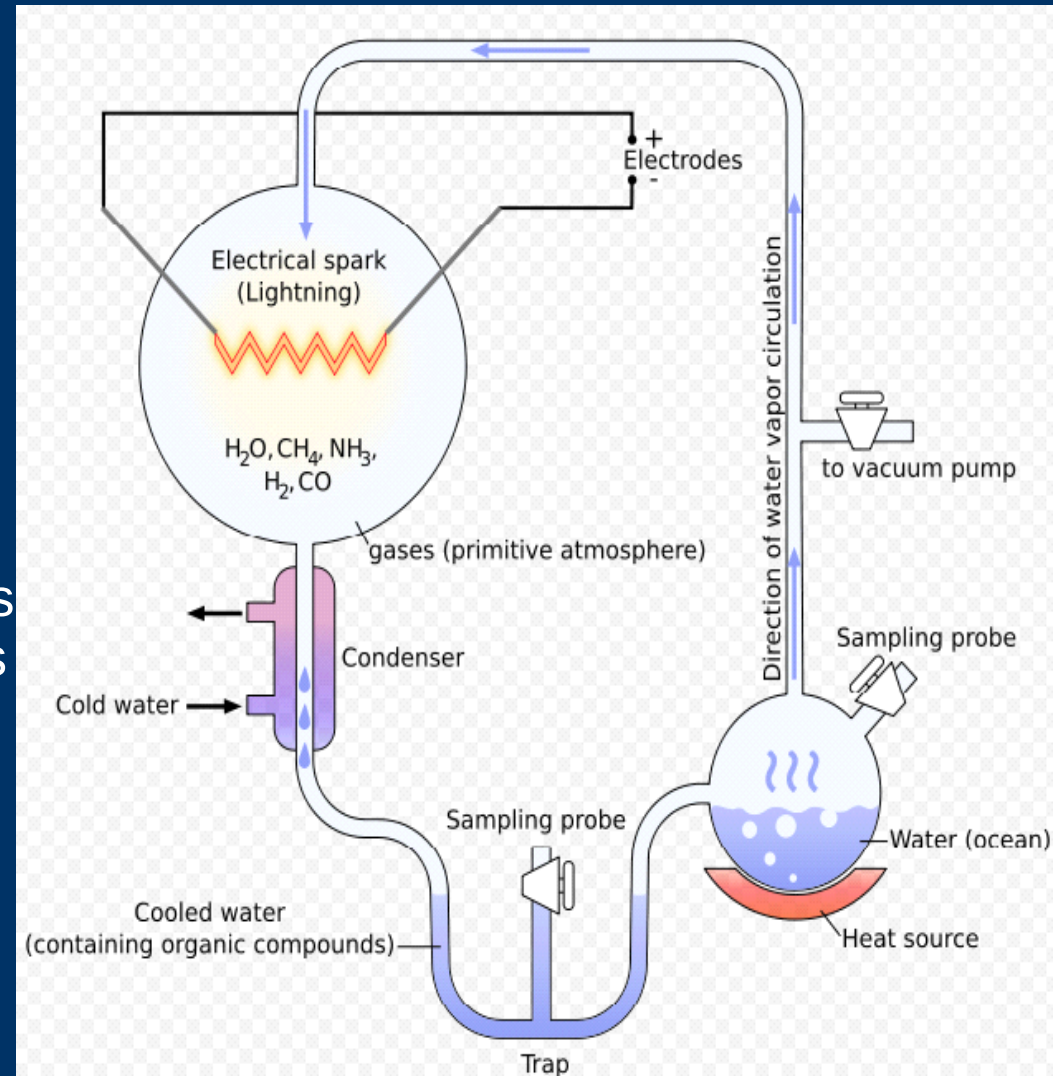


- Une explication de l'homochiralité biomoléculaire est la création d'un excès énantiomérique puis l'amplification de cet excès. Il y a plusieurs hypothèses pour la création de l'excès énantiomérique .
1. L'adsorption asymétrique sur des surfaces minérales (chirales)
 2. Au niveau moléculaire, la violation de la parité dans l'interaction faible a été proposée: la force nucléaire faible ou interaction faible est suggérée pour induire des trajets hélicoïdaux des électrons dans les atomes, conduisant à une chiralité.
 3. Résolution (séparation) spontanée des énantiomères par cristallisation spontanée: cristallisation autocatalytique, autocatalyse asymétrique,
 4. Réactions de photolyse asymétrique, que nous allons étudier (plutôt origine extraterrestre).
- Concernant l'amplification, celle-ci peut survenir lors de changement d'état telle la cristallisation ou lors de réactions chimiques comme la polymérisation.



Miller-Urey

- En 1953, les scientifiques Stanley Miller et Harold Clayton Urey réalisent l'expérience de Miller-Urey qui révèle que des composés organiques peuvent être obtenus, dans des conditions hypothétiques présentes sur la Terre il y a plusieurs milliards d'années, à partir de composés inorganiques.
- De l'eau, du méthane, de l'ammoniac et de l'hydrogène sont enfermés dans un ballon en verre stérile relié à un autre ballon contenant de l'eau. L'eau est chauffée et s'évapore. Une décharge électrique entre les électrodes simule les éclairs présents dans l'atmosphère. Puis les produits synthétisés sont refroidis et se recondensent, ainsi que l'eau qui retourne dans le ballon.
- 17 des 20 acides aminés des protéines ont pu être synthétisés sous forme d'un mélange racémique.



Cette théorie, proposant une origine terrestre des molécules prébiotiques à partir de matière inorganique, n'est pas suffisante pour expliquer l'homochiralité présente sur Terre car, dans cette expérience, les acides aminés ont été synthétisés dans des proportions racémiques. De plus, l'atmosphère de la Terre il y a plusieurs milliards d'années n'est pas réellement connue. Une hypothèse d'atmosphère primitive contenant du CO_2 a été proposée. Les scientifiques ont alors suggéré une origine extraterrestre des molécules prébiotiques avec un apport météoritique et cométaire. En effet, la météorite de Murchison pourrait nous suggérer une origine extra-terrestre de l'homochiralité.



Murchison

En 1969 une météorite s'écrase près du village de Murchison, en Australie. C'est une chondrite carbonée de type CM. ~80 acides aminés ont été trouvés, dont certaines qui sont présentes dans les protéines terrestres. Certains acides aminés montrent un excès énantiomérique L-.

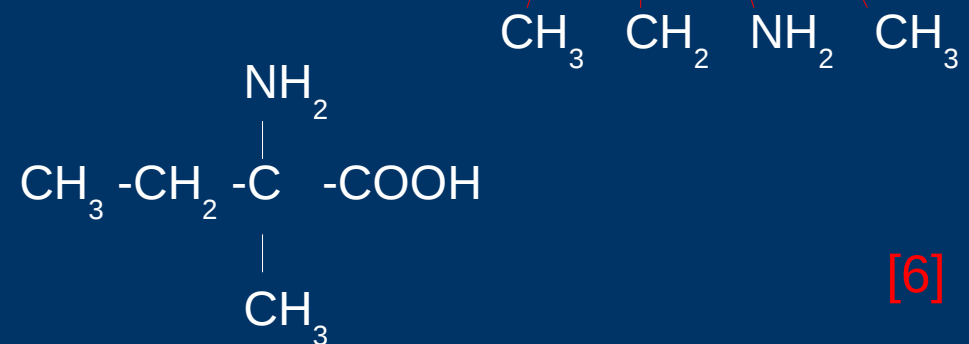


Un fragment de la météorite de Murchison et, dans le tube, un peu de matériel qui en a été extrait.

[5]

L'isovaline

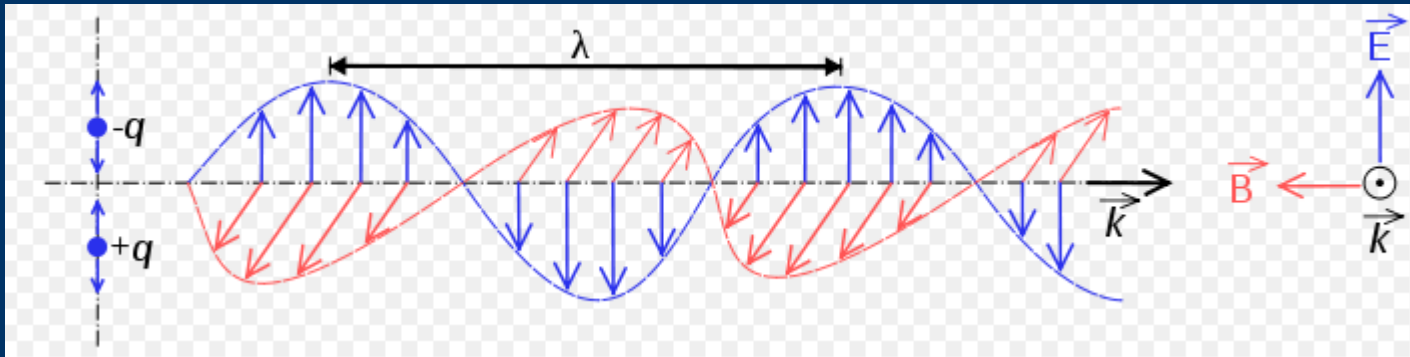
- Prenons l'exemple de l'isovaline, un acide aminé α -méthylé, avec une chaîne carbonée en C_5 , non protéique et très rare sur Terre. Elle présente un excès important des formes L- dans la météorite de Murchison et dans la météorite d'Orgueil tombée en 1864 dans le département de Tarn-et-Garonne. Ces excès sont respectivement de 18,5,2% (+/- 2,6) et de 15,2% (+/- 4,0).
- L'origine extra-terrestre de la vie sur Terre conduit à envisager la possibilité de son existence ailleurs.



- L'homochiralité sur terre aurait donc pour origine une matière organique extraterrestre.
- Une des hypothèses est que cette dissymétrie serait apparue au cours de leur voyage jusqu'à la Terre. Ces molécules auraient été exposées à un champ, lui-même chiral, la Lumière Polarisée Circulairement (CPL) dans l'UV lointain qui aurait induit une photochimie asymétrique conduisant à la création d'un excès énantiomérique.



CPL



- On peut se représenter la lumière polarisée circulairement comme un tire-bouchon qui tournerait soit dans le sens droit, soit dans le sens gauche, deux états de la lumière, non superposables, images l'un de l'autre dans un miroir... une lumière "chirale" en quelque sorte.
- Une lumière polarisée circulairement a son vecteur champ électrique qui tourne autour de sa direction de propagation.

La lumière polarisée circulairement pourrait induire l'asymétrie.

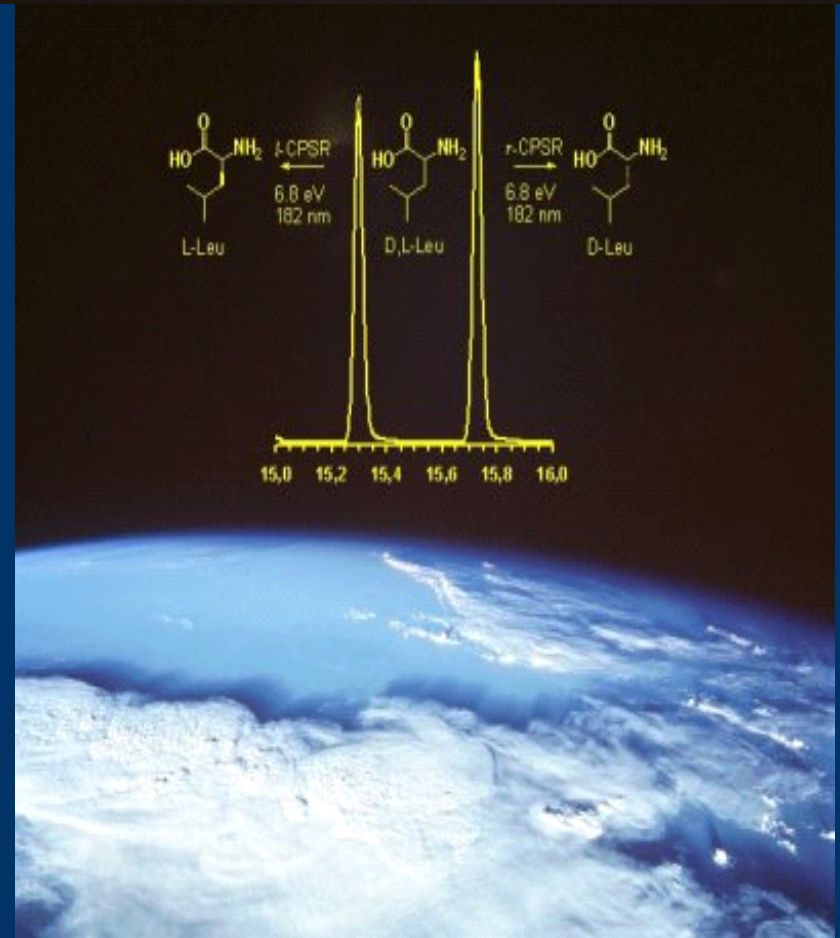
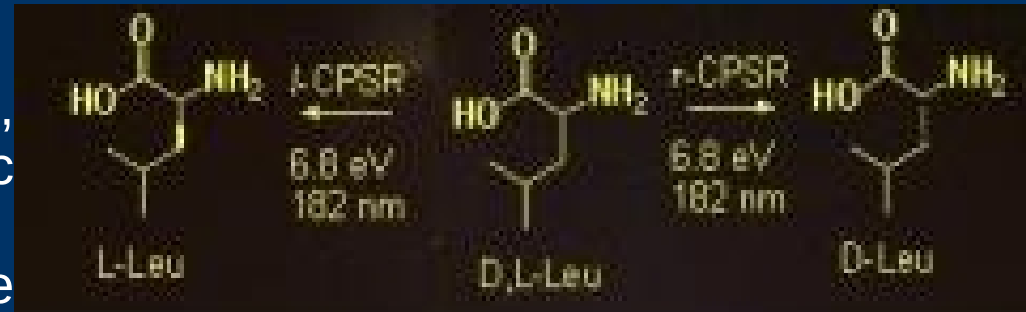
[8]

direction de propagation

- Soit l'acide aminé leucine, synthétisé en laboratoire, donc constitué d'un mélange racémique 50 % L- et 50 % D- leucine. Une lumière polarisée circulairement gauche, l-CPL, (l-CPSR left circularly polarized synchrotron radiation) à 182nm, va dégrader progressivement les molécules D- (car la forme D- leucine absorbe plus de lumière gauche). Les molécules L- deviennent en surnombre.

Dans le cas d'une lumière polarisée circulairement droite à 182 nm, c'est l'énantiomère D- leucine qui est "favorisé".

Fig. Après irradiation, les 2 énantiomères sont séparés sur une colonne chromatographique de 25m: Chirasil-L-Val.



Un pas vers l'origine de l'homochiralité

- Afin de tester cette hypothèse, des chercheurs ont exposé un mélange racémique de leucine, à l'état solide, à une irradiation au moyen d'un rayonnement dans l'ultraviolet (UV) polarisé circulairement. Le but était d'induire un déséquilibre entre les deux formes énantiomères de la leucine par une photochimie équivalente à ce qui a pu se produire dans l'espace interstellaire.
- Pour cela, ils ont utilisé le Rayonnement Synchrotron (RS) de la ligne SU-5 du Lure (Orsay) en mode CPL. Après 3h d'irradiation, les échantillons de leucine ont été analysés et un excès de 2,6 % de la forme D- a été observé avec une lumière polarisée droite à 182 nm.



La ligne de lumière synchrotron SU-5 du LURE (Orsay) où les échantillons d'acides aminés ont été irradiés induisant une asymétrie à l'état solide. On distingue à gauche la cellule d'irradiation et au centre le polarimètre permettant de calibrer la polarisation du rayonnement UV lointain.

Nébuleuse d'Orion

On a découvert, en 1997, que la nébuleuse d'Orion produit de la lumière polarisée circulaire à 17% dans l'infrarouge (IR). On peut supposer que les rayons ultraviolet (UV) sont également polarisés circulairement.



nébuleuse d'Orion en lumière visible

[11]

- L'origine de l'homochiralité reste encore inconnue mais de nombreuses théories ont déjà été étudiées, notamment celle de l'origine extra-terrestre. Cependant tout n'est pas expliqué et rien n'est sûr, ce ne sont que des hypothèses. On n'a pas encore réussi à obtenir un excès énantiomérique de 100% en laboratoire.
- Il faut encore continuer les recherches et peut être trouver d'autres alternatives qui n'ont pas encore été étudiées.



Références

- [1] Routaboul C., *Chap11 Stéréochimie*, 2008, Med.Grenoble (UJF)
- *Molécules chirales sans centre chiral*, " univ-Var "
- [2] J. Clayden, N. Greeves, S. Warren, P. Wothers, *Chimie Organique*, de Boeck, 2003.

Handbook of chemistry,

- [3] Alain Jorissen and Corinne Cerf, *Asymmetric photoreactions as the origin of biomolecular homochirality*, *Orig Life Evol Biosphere*, 32, 129-142, 2002.
- [4] http://fr.wikipedia.org/wiki/Expérience_de_Miller-Urey
- [5] © Argonne National Laboratory
- [6] Cronin J.R., Pizzarello S., *Enantiomeric excesses in meteoritic amino acids*, *Science*, 275, 951-955, 1997.

Glavin, D.P.; Dworkin, J.P, *Enrichment of the amino acid L-isovaline by aqueous alteration on CI and CM meteorite parent body*, *PNAS*, 106 (14) 5487-5492, 2009.

(Liquid Chromatography/Fluorescence Detection: LC/FD).

<http://astrobiology.gsfc.nasa.gov/analytical/PDF/GlavinDworkin2009.pdf>

- [7] NASA
- [8] <http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbase/phyopt/polclas.htm>
- [9] Nahon L, Alcaraz C, *SU-5: a calibrated variable-polarization synchrotron radiation beam line in the vacuum-ultraviolet range*, *Appl Optics* 43: 1024-37, 2004.
- [10] Uwe J.Meierhenrich, Laurent Nahon, Christian Alcaraz, Jan Hendrik Bredehöft, Soren V. Hoffmann, Bernard Barbier and André Brack, *Asymmetric vacuum UV photolysis of the amino acid leucine in the solid state*, *Angew. Chem. Int. Ed.*44: 2-5, 2005.

Uwe J. Meierhenrich, *Amino Acids and the Asymmetry of Life*, Springer-Heidelberg, p.111-115, 2008.

- [11] " Galerie d'images "
http://messier.obspm.fr/more/m042-043_more.html

<http://www.astronomic.fr/>
- [12] Muriel Gargaud, Didier Despois, Jean-Paul Parisot, Jacques Reisse, Jean-Marie Lehn, *Les Traces du Vivant*, Presse Univ de Bordeaux, 2003
- [13] G. L. J. A. Rikken and E. Raupach, *Enantioselective magnetochiral photochemistry*, *Nature*, 405, p. 932-935, 2000.
- [14] P. van de Weghe, *Réactions stéréosélectives*, Univ-Rennes ,