

Chimie organique et exobiologie:
des relations vieilles de plus de deux siècles
mais toujours sources d'incompréhension

Jacques Reisse

Université Libre de Bruxelles

Académie royale de Belgique

La chimie aujourd'hui

Au niveau de la recherche, frontières de moins en moins marquées entre Ch.Org. et Ch.Inorg.

La chimie physique n'est plus du ressort exclusif de la chimie inorganique. La thermodynamique de non-équilibre est une science adulte.

Développement de disciplines hybrides: bio-inorganique, bio-organique, bio-organique-inorganique

Importance de la chimie dite bio-inspirée (Livage, Sanchez)

Explosion de la chimie supramoléculaire et des nanosciences

La chimie organique selon Berzelius (premier quart du 19^{ème} siècle)

Chimie des substances extraites des êtres vivants (plantes, animaux, champignons)

Ces substances ne peuvent être synthétisées au laboratoire (vitalisme)

Séparation irréductible entre Ch. Org et la chimie qui n'est pas organique et qui donc est qualifiée d'inorganique.

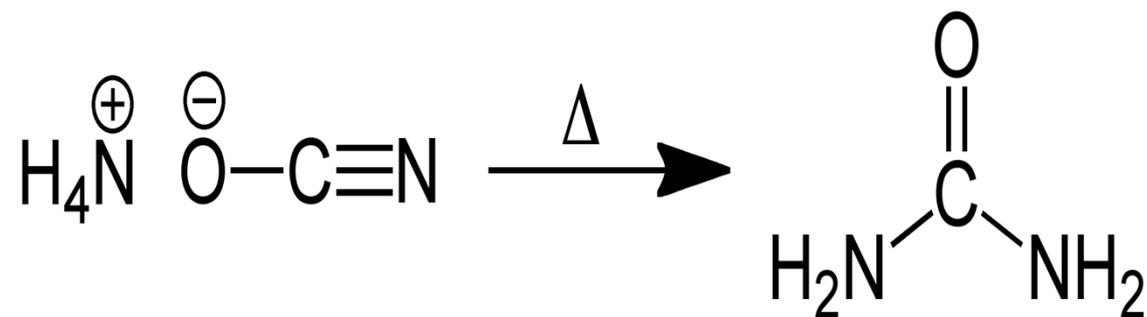
Cette séparation absurde perdure toujours dans l'enseignement de la chimie.

Définition actuelle de la chimie organique

Chimie des molécules contenant au moins une
liaison C – H

(on évite ainsi les discussions oiseuses à propos du graphite, des graphènes, du diamant, des fullerènes, du CO₂ , du CO, des carbures, de l'acide carbonique et des carbonates)

Pourquoi une nouvelle définition était-elle nécessaire?



Friedrich Wöhler (1800-1882)

Médecin et professeur allemand, élève de Berzelius et l'un des fondateurs de la chimie moderne

Premières préparations de métaux comme l'aluminium, le béryllium et l'yttrium

Découverte de groupes d'atomes transférables (radicaux)

1828: synthèse de l'urée et premier (petit) coup porté au vitalisme qui survivra encore durant des décennies (et même aujourd'hui!)

Collectionneur de météorites

La météorite d'Alais et son étude par le chimiste Thénard

- Chute observée le 15 mars 1806 à 17h30
- Étudiée par Monge, Fourcroy, Berthollet et Thénard dès 1806 (mesure du contenu en C: 2,5%)

“...elle laisse sur le papier des traces à peu près comme le crayon... Elle prend le poli des bitumes par le frottement...elle répand au feu une légère odeur de bitume”

Berzelius à propos d'Alais (1834)

*“I was so suspicious, because **this meteorite contained water**, that I was ready to throw my sample away”*

“The question arose in my mind, does this carbonaceous earth contain humus or a trace of other organic substances. Could this give a hint to the presence of organic formations on other planets?”

La météorite de Kaba

Etudiée par Wöhler en 1858 et 1859

“I am still convinced that besides free carbon this meteorite contains a low melting point, carbon-containing substance which seems to be similar to certain fossil hydrocarbon-like substances”

La météorite d'Orgueil

Chute le 14 mai 1864, à 20h

Observation d'un fragment par Daubrée

“Sans entrer dans les détails des caractéristiques de la météorite d'Orgueil, je voudrais signaler qu'elle ressemble à du charbon de lignite”

CRAS **58**, 984 (1864)

La météorite d'Orgueil

Etudiée par Cloëz (1864)

“Il existe donc une similitude remarquable entre la composition élémentaire de ces substances humiques terrestres et celle de la matière carbonée dans la météorite”*

*Lignite de la région de Kassel et matière noire extraite du sable des Landes

Etudiée par Berthelot (1868)

Hydrogénation d'un échantillon et obtention, après distillation, d'un liquide semblable au pétrole

La matière organique dans les chondrites: origine abiotique ou biotique?

Réponses très variables selon les chercheurs, selon les époques

Question qui resurgit régulièrement

Problème de la contamination voire de la falsification dans le cas des « spores » d'Orgueil

Importance des mesures isotopiques

Caractère racémique ou non des mélanges de molécules chirales (qui ne peut plus être utilisé aujourd'hui comme critère)

Les éléments les plus abondants dans l'Univers

En nombre d'atomes si Si = 1

¹H	28000
⁴He	2700
¹⁶O	24
¹²C	10
¹⁴N	3

Les éléments constitutifs de l'eau et des molécules organiques sont des éléments abondants dans l'Univers

Il est donc normal que l'eau et des molécules organiques d'origine abiotique soient détectées en de nombreux endroits (nuages interstellaires, planètes et leurs satellites, comètes, météorites, astéroïdes)

Cela ne semble pas normal pour certains physiciens!

Complex organic compounds-one of the main markers of carbon-based life forms-have always been thought to arise from living organisms. But new research by physicists in Hong Kong published yesterday in the journal Nature suggests that these compounds can be synthesized in space even when life is not present

Extrait d'un article de Physicsword.com publié par l'Institute for Physics (novembre 2011)

Première source d'incompréhension entre chimistes organiciens et (certains) exobiologistes

La vieille définition de la molécule organique, celle d'avant 1828, est toujours utilisée en exobiologie et acceptée par des comités éditoriaux de revues scientifiques

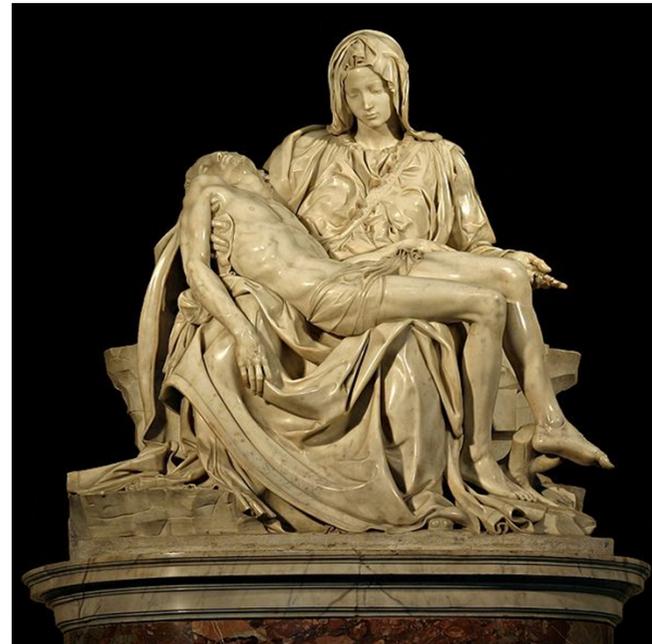
Implicitement, « organique » reste évocateur de « vie »

“Radio astronomers have discovered a vast array of organic molecules in the interstellar medium.

*We are thus led to the **inescapable conclusion** that life must be common place in the cosmos”*

C. Ponnampereuma (1998)

Imaginons l'historien d'art qui...



Autre source d'incompréhension:
invoquer l'exobiologie alors qu'il ne s'agit que de
cosmochimie organique

*“NASA Study finds new kind of organics in
Stardust Mission...Certain PAHs chemicals varieties also
contain oxygen and nitrogen...*

*According to scientists, continued analysis of these
celestial specks may well yield important insights into
evolution of the sun, its planets and possibly, **even the
origin of life**” (2004)*

Autre source d'incompréhension:
évoquer la possibilité de vie dans les solvants
organiques, en l'absence d'eau liquide

*None of the arguments above proves that anything as exotic as a silicon-based life using liquid nitrogen or **liquid methane as solvent** exists. But some understanding of silicon chemistry suggest that **apolar solvent/silicon chemistry life** is not as implausible as biochemists might believe..*

- W. Bains in Astrobiology (2004)

Titan: un monde organique qui fait (trop) rêver

!Communiqué de la NASA (2010)

*Two new papers based on data from NASA's Cassini spacecraft scrutinize the complex chemical activity on the surface of Saturn's moon Titan. While non-biological chemistry offers one possible explanation, some scientists believe these chemical signatures bolster the argument for a primitive, exotic form of life or precursor to life on Titan's surface. According to one theory put forth by astrobiologists, the signatures fulfill two important conditions necessary for a hypothesized "**methane-based life**."*

Have we discovered evidence for life on Titan?

by Chris McKay, NASA Ames Research Center, Moffett Field CA
(2005)

*Benner et al. (2004) first suggested that the liquid hydrocarbons on Titan could be the basis for life, playing the role that water does for life on Earth. Those researchers pointed out that "... in many senses, **hydrocarbon solvents are better than water** for managing complex organic chemical reactivity.*

Les questions à se poser

Est-il possible d'atteindre un haut niveau de structuration au niveau supramoléculaire dans un solvant organique et, en particulier, dans de l'éthane ou du méthane liquide?

L'eau est-elle vraiment « unique »?

L'association : étape majeure dans la structuration moléculaire

En phase gazeuse, l'association est favorable du point de vue enthalpique mais elle est **toujours défavorable du point de vue entropique**

A + B comparé à A—B

$$\Delta H^\circ = H^\circ_{A-B} - (H^\circ_A + H^\circ_B) \quad \text{négatif}$$

$$T\Delta S^\circ = T\{S^\circ_{A-B} - (S^\circ_A + S^\circ_B)\} \quad \text{négatif}$$

(Rappel: $\Delta G^\circ = \Delta H^\circ - T\Delta S^\circ$)

Pourquoi ΔS^0 est-il négatif en phase gazeuse?

$3 N_A$ d.l. pour A dont $(3N_A - 6)$ d.l. de vibration

$3 N_B$ d.l. pour B dont $(3N_B - 6)$ d.l. de vibration

$3 (N_A + N_B)$ d.l. pour A--B dont

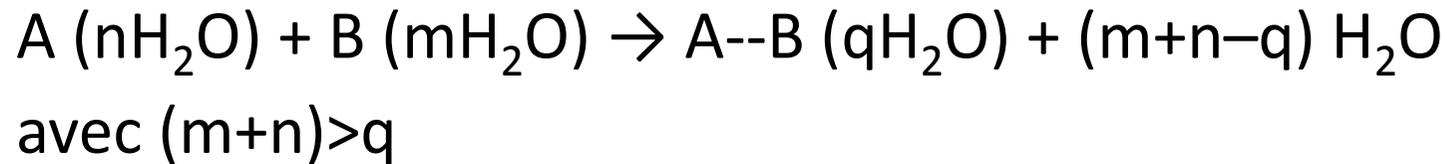
$\{3 (N_A + N_B) - 6\}$ d.l. de vibration

Bilan: perte de 3 d.l. de translation, de 3 d.l. de rotation
gain de 6 d.l. de vibration

ΔS°_v (positif) ne compense jamais $\{\Delta S^{\circ}_t + \Delta S^{\circ}_r\}$ (négatif)

$\Delta S^{\circ} = \Delta S^{\circ}_t + \Delta S^{\circ}_r + \Delta S^{\circ}_v$ est donc négatif

L'association dans l'eau: l'eau comme « marieuse »



Si A et B sont hydrophobes, l'eau au "contact de A et de B est plus structurée que l'eau "éloignée" de A et de B

$(m+n-q)$ molécules d'eau sont ainsi "libérées" ,
l'entropie de l'eau croît

L'eau comme « marieuse » moléculaire:
l'association est « entropy driven »

ADN + ARN-polymérase

$$K = 2 \cdot 10^{11} \text{ M}^{-1} (25^\circ\text{C})$$

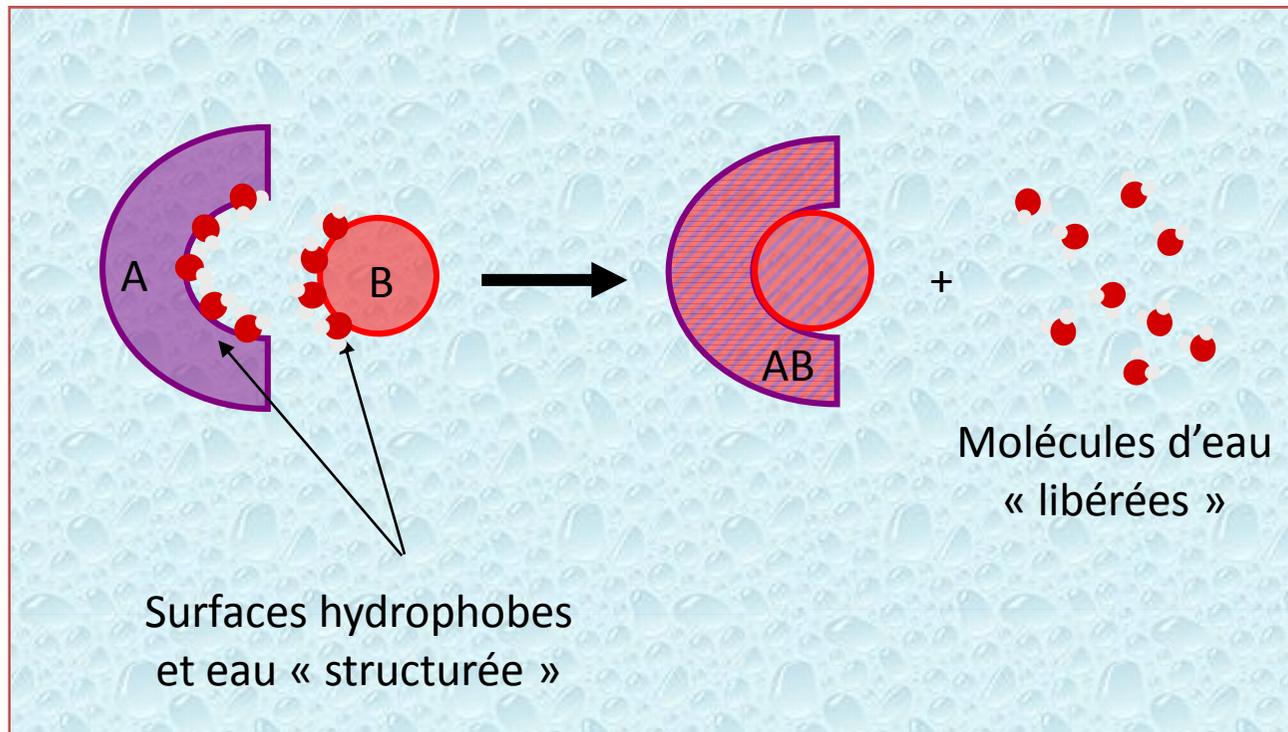
et pourtant $\Delta H^\circ = + 229 \text{ kJ/môle}$

mais $T\Delta S^\circ = + 294 \text{ kJ/môle}$

et donc $\Delta G^\circ = - 65 \text{ kJ/môle}$

Association en phase aqueuse

Origine du gain d'entropie



L'eau comme « marieuse » moléculaire accélère l'union des conjoints!

Réaction Diels-Alder entre cyclopentadiène et naphthoquinone (k en $M^{-1}s^{-1}$)

<i>Solvant</i>	k
hexane	1
éthanol	15
1-propanol	20
eau	4950

L'eau est irremplaçable!

L'eau joue un rôle déterminant dans la structuration des molécules en systèmes supramoléculaires et notamment pour la formation des membranes

Elle accélère des réactions entre solutés hydrophobes

Elle est un réactif doué de propriétés acide et basique (base de Lewis)

Elle joue le rôle de donneur et d'accepteur de protons

CH_4 ni même NH_3 ne peuvent la remplacer!

Il n'y a ni poisson, ni bactérie dans les lacs de Titan!

Comment tenter de limiter les incompréhensions entre chimie (organique) et exobiologie?

L'exobiologie, dans son volet « chimie pré-biotique » et « autres formes de vie » devrait mieux tenir compte de l'état de développement des sciences dont elle dépend et donc, en premier lieu, de la chimie.

Elle devrait intégrer les immenses progrès de la chimie bio-organique et bio-inorganique et ceux de la chimie supramoléculaire et de la chimie bio-inspirée.

Elle devrait mieux ajuster ses objectifs. Ce qui était de la chimie pré-biotique hier (ex. Urey-Miller) ne l'est plus aujourd'hui.

Elle devrait renoncer aux effets d'annonce et ne pas mélanger science et science-fiction.