

Chimie prébiotique

La théorie de la génération spontanée a longtemps fourni une réponse satisfaisante à la question de l'origine de la vie. En Chine Ancienne, on croyait que les pucerons étaient créés à partir des bambous ; des documents sacrés d'Inde mentionnent la formation spontanée de mouches à partir de la saleté et de la transpiration ; des inscriptions Babyloniennes indiquent que la boue pouvait générer des vers.

Selon les philosophes grecs, la vie était inhérente à la matière, elle était éternelle et apparaissait spontanément quand les conditions étaient favorables. Cette théorie a traversé l'Antiquité, le Moyen-Âge et la Renaissance.

Les premières approches expérimentales sur ce sujet ont été publiées au XVII^e siècle par le flamand Van Helmont sur les souris et le toscan Redi sur les asticots. Ce n'est qu'à la fin du XIX^e siècle avec les travaux de Pasteur sur la stérilisation que la théorie de la génération spontanée fut abandonnée¹. Depuis, de nombreux modèles d'apparition de la vie² ont été élaborés, s'appuyant sur les progrès des méthodes d'analyse et de spectroscopie.

Ce sujet aborde quelques aspects de la chimie prébiotique (avant la vie) et quelques éléments de l'origine de l'apparition de la vie sur Terre : l'expérience de Miller proposant une reproduction de premières synthèses organiques élémentaires sur la Terre primitive (partie 1), des modèles pour rendre compte de l'apparition de la chiralité sur Terre (partie 2) et des conditions pour des synthèses prébiotiques de composés plus élaborés (partie 3).

1. Indiquer la valeur admise aujourd'hui par la communauté scientifique pour l'âge de la Terre (à 10 % près) et l'ordre de grandeur de l'âge des premières traces de vies admises comme probables.

Une des définitions de la vie³ s'appuie sur le fonctionnement de la cellule, caractérisée par :

- Une membrane pour assurer son confinement
- Un métabolisme pour synthétiser ses propres composants à partir de précurseurs
- Un dispositif de répllication de l'information pour se reproduire

2. Citer, sans commentaires, un composé ou une famille de composés jouant un rôle important pour chacun de ces trois aspects (membrane, métabolisme, dispositif de répllication).

¹ A. Brack, in *The Molecular Origins of Life*, ed. A. Brack (Cambridge Univ. Press, 1998), p. 1.

² Par exemple l'estimation du nombre de molécules différentes nécessaires à l'apparition de la vie : F. Dyson, *Origins of Life*, (Cambridge Univ. Press, 1985).

³ M. Gargaud, H. Martin, P. López-García, T. Montmerle, R. Pascal, *Le Soleil, la Terre... la vie* (Éd. Belin – Pour la science, 2009), p. 119.

Données numériques

Charge élémentaire : $e = 1,60 \times 10^{-19} \text{ C}$

Constante d'Avogadro : $N_A = 6,02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$

Constante de Boltzmann : $k_B = R/N_A = 1,38 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$

Constante des gaz parfaits : $R = 8,31 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

Constante de gravitation : $G = 6,67 \times 10^{-11} \text{ m}^3 \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{s}^{-2}$

Constante de Faraday : $F = N_A \cdot e = 9,65 \times 10^4 \text{ C} \cdot \text{mol}^{-1}$

Constante de Planck : $h = 6,62 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$

Magnéton de Bohr : $\mu_B = 9,27 \times 10^{-24} \text{ J} \cdot \text{T}^{-1}$

Masse de la Terre : $M_T = 5,97 \times 10^{24} \text{ kg}$

Permittivité diélectrique du vide : $\epsilon_0 = 8,85 \times 10^{-12} \text{ A}^2 \cdot \text{s}^4 \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{m}^{-3}$

Masses molaires atomiques, en $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$:

H : 1,0 ; C : 12,0 ; O : 16,0 ; Mg : 24,3 ; Si 28,1 ; Fe : 55,8

$\text{p}K_a$ de couples acide-base, à 298 K :

$\text{p}K_a (\text{NH}_4^+ / \text{NH}_3) = 9,2$

L'alanine est engagée dans deux couples de $\text{p}K_a$ successifs 2,3 et 9,7.

L'acide citrique $((\text{HO}_2\text{C}-\text{CH}_2)_2\text{C}(\text{OH})\text{CO}_2\text{H})$, abrégé H_3Cit est engagé dans trois couples de $\text{p}K_a$ successifs 3,1 ; 4,8 et 6,4.

Conversion d'unités :

$1,00 \text{ D} = 3,34 \times 10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m}$

$1,00 \text{ cal} = 4,18 \text{ J}$

$1,00 \text{ \AA} = 1,00 \times 10^{-10} \text{ m}$

Définition de la fonction tangente hyperbolique th :
$$\text{th}(x) = \frac{e^x - e^{-x}}{e^x + e^{-x}} .$$

Partie 1. L'atmosphère terrestre primitive et l'expérience de Miller

Dans une expérience⁴ de 1953, Stanley L. Miller montrait qu'une atmosphère constituée de méthane, ammoniac, eau et dihydrogène, activée par des éclairs, pouvait être le siège de la synthèse de petites molécules organiques, notamment des acides aminés, briques des protéines actuelles : cette voie constitue un modèle de chimie « prébiotique ».

Le dihydrogène favorise cette chimie prébiotique mais sa présence dans l'atmosphère hadéenne (première période géologique de la Terre) est sujette à caution ; une source possible de ce gaz est la réaction de serpentinisation de la fayalite dans les dorsales océaniques.

1.A. Structure de la fayalite et de la forstérite

L'olivine est un mélange d'un silicate de fer (fayalite, Fe_2SiO_4) et d'un silicate de magnésium (forstérite, Mg_2SiO_4) dont la structure cristallographique commune est indiquée sur la figure 1. La maille est orthorhombique, et les paramètres des deux mailles sont indiqués dans le tableau 1.

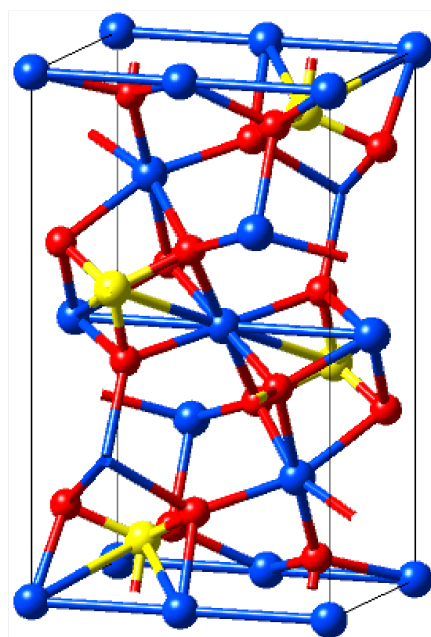


Figure 1 : structure cristallographique de la fayalite et de la forstérite (métal en bleu, silicium en jaune, oxygène en rouge).

Fayalite (Fe_2SiO_4)	$a_{\text{Fe}} = 482 \text{ pm}$	$b_{\text{Fe}} = 1\,048 \text{ pm}$	$c_{\text{Fe}} = 609 \text{ pm}$
Forstérite (Mg_2SiO_4)	$a_{\text{Mg}} = 476 \text{ pm}$	$b_{\text{Mg}} = 1\,021 \text{ pm}$	$c_{\text{Mg}} = 598 \text{ pm}$

Tableau 1 : paramètres des mailles orthorhombiques de la fayalite et de la forstérite.

Le tableau 2 fournit les positions adimensionnées de trois entités proches voisines dans les mailles (positions identiques pour la fayalite et la forstérite).

⁴ S.L. Miller, *Science*, **1953**, 117, 528.

	x / a	y / b	z / c
métal (Fe ou Mg)	0,00	0,00	0,00
Si	0,42	0,10	0,25
O	0,27	0,16	0,03

Tableau 2 : positions adimensionnées d'entités voisines dans la maille de la fayalite et de la forstérite.

Le tableau 3 fournit les rayons covalents (r_c) et ioniques (dans l'échelle de Shannon et Prewitt, r_i) des entités présentes dans les mailles de fayalite et de forstérite dans leur coordinence et leur état d'oxydation adéquats.

	r_c / pm	r_i / pm
Fe	125	75 (bas spin) 92 (haut spin)
Mg	145	86
Si	118	40
O	73	124

Tableau 3 : rayons covalents et ioniques des entités présentes dans la fayalite et la forstérite.

3. Justifier que la structure indiquée figure 1 correspond bien à la formule de la fayalite et de la forstérite. Identifier le type d'environnement géométrique de chacun des métaux dû aux entités oxygène.
4. Déterminer la valeur de la masse volumique de la fayalite.
5. Justifier la présence de deux valeurs de rayons ioniques pour le fer, l'une à « bas spin », l'autre à « haut spin ». Expliquer pourquoi le rayon bas spin est inférieur au rayon haut spin.
6. D'après les données fournies, identifier quel modèle de liaison à l'état solide semble constituer la meilleure description de la fayalite et de la forstérite. Justifier quantitativement la réponse.
7. Le cas échéant, déterminer l'état de spin du fer. Montrer que ce résultat était prévisible.

1.B. Caractéristiques thermodynamiques de la fayalite

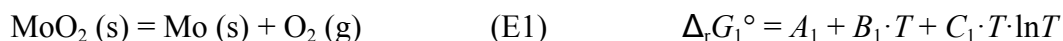
Les caractéristiques thermodynamiques de la fayalite ont été déterminées⁵ par mesures de tension à vide (force électromotrice) de cellules électrochimiques de constitution suivante :

- électrode de gauche (potentiel d'oxydoréduction E_G) : référence comportant MoO_2 (s), Mo (s) et O_2 (g) à l'équilibre,
- électrode de droite (potentiel d'oxydoréduction E_D) : système comportant Fe (s), SiO_2 (s) (sous forme de quartz), Fe_2SiO_4 (s) et O_2 (g) à l'équilibre,
- électrolyte : zircone (ZrO_2) stabilisée (« électrolyte CSZ ») permettant le transport des ions oxyde.

À la température $T_{\text{exp}} = 1\,183\text{ K}$, la tension à vide mesurée est $U = E_D - E_G = -43,7\text{ mV}$.

⁵ H.S.C. O'Neill, *American Mineralogist*, **1987**, 72, 67.

On fournit l'expression de l'enthalpie libre standard $\Delta_r G_1^\circ$ de la réaction d'équation (E1) de décomposition de l'oxyde de molybdène en fonction de la température T exprimée en K (valable entre 1 000 et 1 450 K) :



avec $A_1 = 603\,268 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1}$; $B_1 = -337,460 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$; $C_1 = 20,6892 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$

Par ailleurs, les entropies molaires standard à $T_1 = 1\,100 \text{ K}$, $S^\circ(T_1 = 1\,100 \text{ K})$ et les différences d'enthalpies molaires standard entre $T_1 = 1\,100 \text{ K}$ et $T_0 = 298 \text{ K}$, $H^\circ(T_1 = 1\,100 \text{ K}) - H^\circ(T_0 = 298 \text{ K})$, sont regroupées dans le tableau 4.

	$S^\circ(T_1 = 1\,100 \text{ K})$ / $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$	$H^\circ(T_1 = 1\,100 \text{ K}) - H^\circ(T_0 = 298 \text{ K})$ / $\text{J} \cdot \text{mol}^{-1}$	C_p° / $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$
Fe (s)	72,50	30 469	43,3
SiO ₂ (s)	123,19	52 855	73,0
Fe ₂ SiO ₄ (s)	367,38	137 482	195,2
O ₂ (g)	246,92	26 200	35,5

Tableau 4 : entropies molaires standard $S^\circ(T_1 = 1\,100 \text{ K})$, différences d'enthalpies molaires standard $H^\circ(T_1 = 1\,100 \text{ K}) - H^\circ(T_0 = 298 \text{ K})$ et capacités thermiques molaires standard (C_p°) entre 1 100 et 1 183 K (supposées constantes entre ces deux températures).

8. Montrer que la tension à vide U des cellules s'exprime simplement en fonction des fugacités en dioxygène dans l'électrode de droite ($f(\text{O}_2, D)$) et dans l'électrode de gauche ($f(\text{O}_2, G)$) par la relation (R1) :

$$U = \frac{R \cdot T_{\text{exp}}}{4 \cdot F} \cdot \ln \left(\frac{f(\text{O}_2, D)}{f(\text{O}_2, G)} \right) \quad (\text{R1})$$

9. En déduire la valeur de l'enthalpie libre standard de la réaction d'équation (E2) à $T_{\text{exp}} = 1\,183 \text{ K}$, $\Delta_r G_2^\circ(T_{\text{exp}} = 1\,183 \text{ K})$.



10. Déterminer alors la valeur de l'enthalpie standard de la réaction d'équation (E2) à $T_0 = 298 \text{ K}$, $\Delta_r H_2^\circ(T_0 = 298 \text{ K})$.

Les auteurs ont effectué la détermination expérimentale de $\Delta_r H_2^\circ$ ($T_0 = 298 \text{ K}$) à partir de mesures de tension à vide U à des températures différentes avec différentes électrodes de référence.

Les expériences ont été réalisées en série : une série est constituée d'une suite de mesures effectuées à des températures croissantes et d'une suite de mesures effectuées aux mêmes températures, dans le sens décroissant.

11. Justifier l'intérêt de procéder ainsi.

Les auteurs ont tracé le graphe (figure 2) des différentes valeurs ainsi obtenues pour $\Delta_r H_2^\circ(T_0 = 298 \text{ K})$ en fonction de la température T de mesure de U .

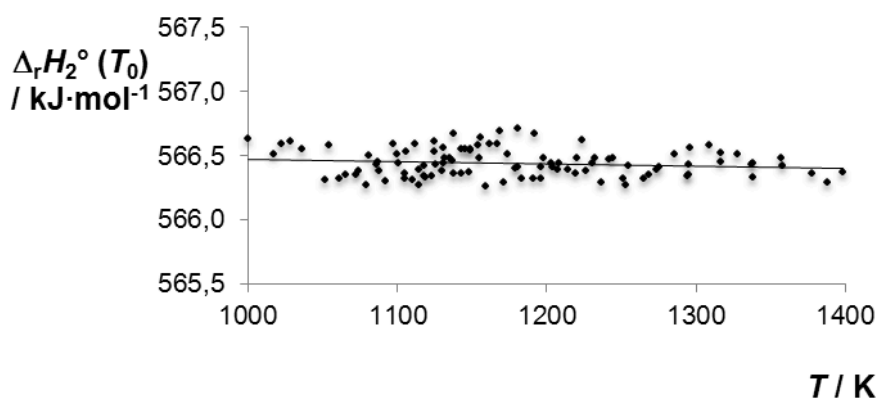


Figure 2 : valeurs de $\Delta_r H_2^\circ(T_0 = 298 \text{ K})$ en fonction de la température de mesure. La droite entre les points est la droite de régression, de pente $-0,13 \pm 0,12 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$.

12. Commenter la dispersion des résultats des mesures. Indiquer si la température à laquelle la mesure de la tension à vide U est effectuée induit un biais sur la détermination de la valeur de $\Delta_r H_2^\circ(T_0 = 298 \text{ K})$.

Les mesures à différentes températures permettent aussi aux auteurs d'obtenir une relation empirique pour l'enthalpie libre standard $\Delta_r G_2^\circ$ de la réaction d'équation (E2) en fonction de la température T (exprimée en K), valable entre 1 042 K et 1 184 K :

$\Delta_r G_2^\circ = A_2 + B_2 \cdot T + C_2 \cdot T \cdot \ln T$, avec $A_2 = 562\,377 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}$; $B_2 = -103,384 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$; $C_2 = -5,4771 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$.

13. Justifier l'intérêt d'exprimer d'une enthalpie libre standard de réaction sous la forme d'une somme de trois termes $A + B \cdot T + C \cdot T \cdot \ln T$. Identifier la signification physique du coefficient C .

14. Commenter la valeur de $\Delta_r H_2^\circ(T_0 = 298 \text{ K})$ obtenue en extrapolant à $T_0 = 298 \text{ K}$ la relation $\Delta_r G_2^\circ = A_2 + B_2 \cdot T + C_2 \cdot T \cdot \ln T$ (obtenue expérimentalement et valable entre 1 042 K et 1 184 K).

1.C. Formation de dihydrogène par serpentinitisation

Dans les dorsales océaniques, la fayalite contenue dans l'olivine réagit avec l'eau liquide pour conduire à de la silice, de la magnétite (Fe_3O_4) et du dihydrogène. La silice formée réagit alors avec la forstérite contenue dans l'olivine, en présence d'eau, pour conduire, au cours d'une réaction exothermique, à la serpentine $\text{Mg}_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$, qui donne son nom à l'ensemble du processus.

Le dihydrogène formé par la serpentinitisation de l'olivine est ensuite libéré dans l'atmosphère essentiellement par le volcanisme. L'atmosphère hadéenne ne contenait ni dioxygène ni ozone pour absorber les rayonnements ultra-violet du Soleil : la photolyse du dihydrogène était donc possible.

On rappelle que la vitesse v_{lib} de libération pour échapper à l'attraction gravitationnelle de la Terre est donnée par la relation (R2) où M_T est la masse de la Terre et d la distance au centre de la Terre :

$$v_{lib} = \sqrt{\frac{2 \cdot G \cdot M_T}{d}} \quad (R2)$$

15. Écrire les équations (E3) et (E4) des deux réactions impliquées dans le processus de serpentinisation avec les coefficients stœchiométriques entiers minimaux et les interpréter en termes d'oxydoréduction.

À l'aide des grandeurs thermodynamiques mesurées par les expériences présentées dans la partie 1.B, on peut déterminer les enthalpie et entropie standard de la réaction d'équation (E3), supposées indépendantes de la température :

$$\Delta_r H_3^\circ = 86,3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} \text{ et } \Delta_r S_3^\circ = 157,2 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}.$$

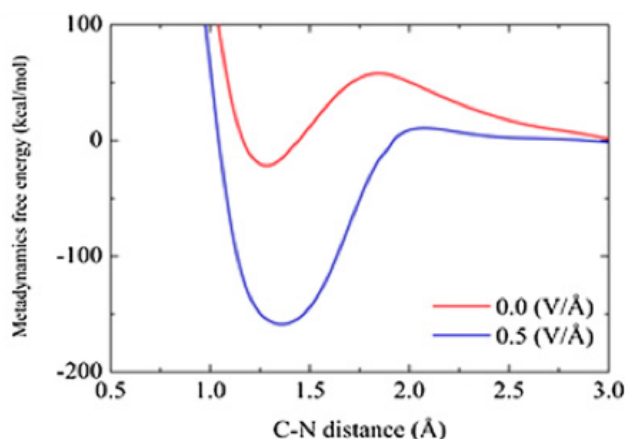
16. On observe que la production de dihydrogène est la plus rapide à environ 300 °C, mais plus lente pour des températures inférieures et supérieures : indiquer si les éléments fournis ici permettent de rendre compte de cette observation.

17. En effectuant les hypothèses nécessaires, analyser quantitativement la possibilité ou non d'échappement d'hydrogène de l'atmosphère hadéenne vers l'espace.

1.D. Simulation d'une expérience de Miller

De nombreuses variantes de l'expérience historique de Miller ont été mises en œuvre, notamment en remplaçant le méthane par le monoxyde ou le dioxyde de carbone, composés plus probables dans l'atmosphère primitive. On étudie ici un travail récent⁶ de simulation de la réaction entre l'ammoniac et le monoxyde de carbone pour conduire au formamide (méthanamide, HCONH_2), en phase aqueuse, en présence d'un champ électrique intense ($5 \times 10^9 \text{ V} \cdot \text{m}^{-1}$, valeur supposée compatible avec les conditions de l'expérience de Miller).

L'article⁶ présente les résultats de simulations de réactions entre l'ammoniac et le monoxyde de carbone pour conduire, dans un premier temps, au formamide HCONH_2 ; il fournit le graphique de la figure 3 pour l'évolution de l'enthalpie libre molaire (« free energy », en $\text{kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$) d'un système contenant initialement CO et NH_3 en solution aqueuse en fonction de la seule distance internucléaire C-N (il s'agit en fait de la projection de l'espace multidimensionnel des coordonnées de réaction sur la distance C-N), en l'absence de champ électrique et en présence d'un champ électrique de valeur $5 \times 10^9 \text{ V} \cdot \text{m}^{-1}$.



⁶ A.M. Saitta, F. Saija, *Proc. Natl. Acad. Sc.* **2014**, *111* (38), 13768.

Figure 3 : enthalpie libre molaire G du système en fonction de la distance C–N, en l'absence de champ électrique (courbe rouge) et en présence d'un champ électrique de $5 \times 10^9 \text{ V} \cdot \text{m}^{-1}$ (courbe bleue).

L'article⁶ définit trois « états de transition » (ET) (« putative transition states »⁷ en version originale) pour la réaction entre l'ammoniac et le monoxyde de carbone en solution aqueuse : ET1 : $\text{CO} + \text{NH}_2^-$; ET2 : $\text{HCO}^+ + \text{NH}_3$; ET3 : $\text{H}_3\text{N}-\text{CO}$. Le tableau 5 indique les probabilités de formation de chacun de ces « états de transition » et leur fréquence globale de formation, en absence et en présence de champ électrique ($5 \times 10^9 \text{ V} \cdot \text{m}^{-1}$).

	En absence de champ	En présence de champ
ET1 : $\text{CO} + \text{NH}_2^-$	29 %	23 %
ET2 : $\text{HCO}^+ + \text{NH}_3$	1 %	50 %
ET3 : $\text{H}_3\text{N}-\text{CO}$	70 %	27 %
Fréquence globale de formation des ET	f_1	$1,2 \times f_1$

Tableau 5 : probabilités de formation des trois états de transition et fréquence globale de leur formation en absence de champ électrique et en présence d'un champ électrique de $5 \times 10^9 \text{ V} \cdot \text{m}^{-1}$.

En l'absence de champ électrique, ET1 conduit ensuite au formamide dans environ 33 % des cas, ET2 dans 50 % des cas et ET3 dans 5 % des cas.

Dans la conclusion de l'étude de la formation du formamide, l'article comporte la phrase : « the larger availability of protons in the presence of an external field is very likely the reason why the barriers and energetics are so different in the two cases » (les deux cas en question sont l'absence et la présence de champ électrique).

On donne figure 4 une représentation conventionnelle des orbitales haute occupée (HO) et basse vacante (BV) de l'ammoniac.

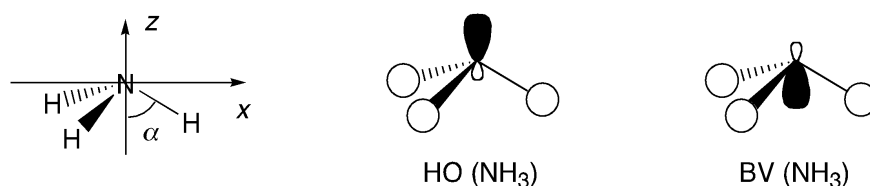


Figure 4 : systèmes d'axes pour décrire la molécule NH_3 et représentations conventionnelles de ses orbitales moléculaires HO et BV.

On indique les énergies des orbitales frontalières de l'ammoniac et du monoxyde de carbone fournies par la base de données Orbimol⁸ : $E(\text{HO}(\text{NH}_3)) = -10,6 \text{ eV}$; $E(\text{BV}(\text{NH}_3)) = 4,2 \text{ eV}$; $E(\text{HO}(\text{CO})) = -13,1 \text{ eV}$; $E(\text{BV}(\text{CO})) = 1,2 \text{ eV}$.

Dans la molécule d'ammoniac, la distance internucléaire N–H est $d_{\text{NH}} = 101 \text{ pm}$ et l'angle de valence entre liaisons N–H est $\theta = 107^\circ$ (ce qui correspond à un angle $\alpha = 68^\circ$ entre l'axe z de symétrie de la molécule d'ammoniac et une liaison N–H, angle α indiqué figure 4). Par

⁷ « Putative » peut se traduire par « présumé ».

⁸ <http://www.lct.jussieu.fr/pagesperso/orbimol/fr/index-fr.shtml>

ailleurs, la base de données Orbimol fournit une charge partielle + 0,12 sur chaque atome d'hydrogène.

18. Prévoir, dans le cadre de l'approximation des orbitales frontalières, l'interaction privilégiée entre l'ammoniac et le monoxyde de carbone. En déduire la structure de Lewis de l'entité résultant de cette interaction.

19. Montrer que les informations expérimentales sur la molécule d'ammoniac ne permettent pas de justifier la valeur expérimentale, $\mu_{\text{exp}} = 1,47 \text{ D}$, de son moment dipolaire. À l'aide d'une orbitale de l'ammoniac fournie figure 4, proposer une interprétation, accessible à un étudiant de niveau L2, pour rendre compte de cette valeur expérimentale.

L'enthalpie libre standard d'activation pour l'inversion de la conformation de l'ammoniac d'une pyramide à son image dans un miroir (figure 5) *via* une structure plane dans laquelle l'atome d'azote est au barycentre des trois atomes d'hydrogène, est $\Delta_r G^{\circ\ddagger} = 23 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ à 298 K.

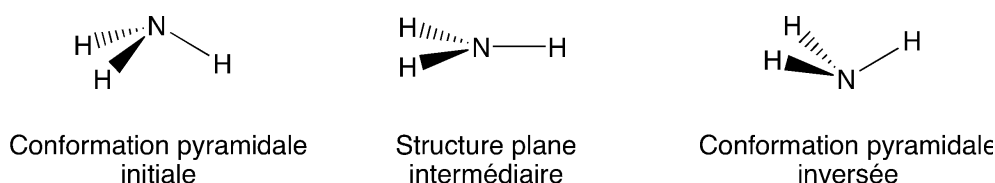


Figure 5 : inversion de la conformation de l'ammoniac *via* une structure plane

20. Indiquer si cette information permet de retrouver la valeur expérimentale de la constante de vitesse d'inversion de la conformation de la molécule d'ammoniac : $k_{\text{inv}} = 4,7 \times 10^{10} \text{ s}^{-1}$ à 298 K. Proposer alors une interprétation à ce phénomène d'inversion conformationnelle de l'ammoniac.

21. Dans l'hypothèse où le moment dipolaire de l'ammoniac reste inchangé par rapport à la situation en l'absence de champ électrique, déterminer la valeur de la différence d'énergie d'interaction des deux conformations stables de la molécule d'ammoniac avec un champ électrique orienté le long de l'axe z et de valeur $E = 5 \times 10^9 \text{ V}\cdot\text{m}^{-1}$. Commenter la valeur obtenue.

22. À partir de la figure 3, analyser l'influence théorique du champ électrique sur le déroulement de la formation du formamide à partir d'ammoniac et de monoxyde de carbone.

23. Discuter l'opportunité du choix de l'expression « état de transition » auprès d'étudiants pour la simulation décrite dans l'article⁶.

24. Indiquer si l'approche par les orbitales frontalières effectuée précédemment est en accord avec les résultats en l'absence de champ électrique.

25. Résumer comment, d'après les résultats de cet article, la présence d'éclairs dans une expérience du type de celle de Miller permet d'accélérer la formation de formamide par réaction entre l'ammoniac et le monoxyde de carbone en solution aqueuse.

Partie 2. Création de chiralité : acides aminés et brisure de symétrie

Les météorites constituent des témoignages de la composition du nuage au sein duquel s'est formé le système solaire. Les « chondrites carbonées » sont parmi les plus anciennes météorites, elles contiennent du silicium, de l'oxygène, du fer, du magnésium et de 2 à 5 % en masse de carbone, dont une partie est de la matière organique, entre autres sous forme d'acides aminés comme ceux représentés figure 6.

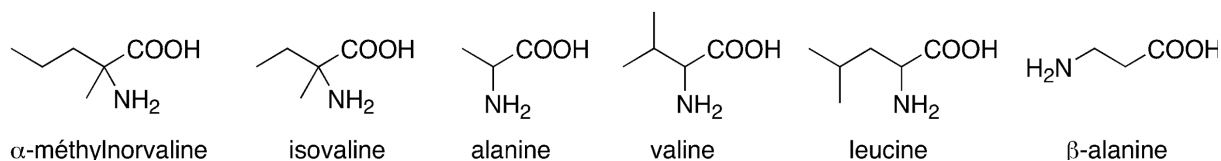


Figure 6 : quelques acides aminés présents dans les météorites.

Le 28 septembre 1969, une chondrite carbonée d'environ 100 kg contenant 2 % de carbone et 10 % d'eau est tombée près du village de Murchison (environ 100 km au nord de Melbourne), qui lui a donné son nom. La composition de cette météorite est l'objet d'intenses recherches.

2.A. Traitement d'un échantillon de la météorite

L'extraction de la matière carbonée soluble de la météorite est effectuée selon le protocole suivant⁹ :

« Several interior fragments of a Murchison stone obtained from the Center for Meteorite Studies at Arizona State University were cleared of fusion crust to a depth of approximately 2 mm and powdered in an agate mortar. The powder, weighing 10.9 g, was extracted in a sealed evacuated vial with 25 mL of triple-distilled water at 100°C for 20 h with stirring and intermittent sonication. The extract was separated from the powder by centrifugation followed by three 5 mL water rinses of the powder. The total extract was then concentrated, transferred to an hydrolysis vial, dried in a desiccator over NaOH, and, after sealing the vial under vacuum, hydrolyzed with liquid (~2 mL) 6N HCl, for 24 h, at 100°C. After evaporation of the acid, the hydrolyzed extract was applied to a 4.5 × 30 cm cation exchange column (BIORAD AG-50, x4). The column was eluted with 200 mL of water and then with 100 mL of 2N ammonium hydroxide. The ammonium hydroxide eluate containing all the basic compounds of the water extract was dried by rotary evaporation, redissolved in citrate buffer (pH 3.3, 0.20 mol/L Na⁺), applied to a reversed-phase semiprep C₁₈ column (Supelcosil LC-18, 25 cm x 10 mm), and eluted with the same citrate buffer at a flow rate of 45 mL per hr. This latter procedure separates the amino acids of a mixture on the basis of their acidity and chain length. The first eluting fraction (~4 min. eluting time) contained, in full, the dicarboxylic amino acids to five-carbon (5C) chain length plus the 3C and 4C α-amino acids. The subsequent fractions were collected with various elution times and, based on previous standard runs, contained longer chain amino acids of interest, such as isovaline and α-methylnorvaline, in one fraction. Each fraction was again desalted by cation exchange, as described above, using a small column of ~10 × 25 cm resin. »

26. Commenter l'expression « ammonium hydroxide » du protocole.

⁹ S. Pizzarello, Y. Huang, M. Fuller, *Geochim. Cosmochim. Acta* **2004**, 68 (23), 4963.

27. Évaluer approximativement les concentrations des deux espèces majoritaires issues de l'acide citrique dans le « tampon citrate » ($\text{pH} = 3,3$, $[\text{Na}^+] = 0,20 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$).
28. Dessiner la forme majoritaire de l'alanine au cours des différentes phases du traitement de l'échantillon de météorite.
29. Montrer comment ce traitement permet de séparer les acides aminés des molécules comportant exclusivement un groupe carboxyle ou exclusivement un groupe amine.

2.B. Un modèle pour l'origine de la « brisure de symétrie »

Des excès énantiomériques significatifs ont été mesurés pour les acides α -méthyl- α -aminés présents dans la météorite de Murchison^{10,11} : de 2 % pour l' α -méthylnorvaline (en faveur de l'isomère L) à 18 % pour l'isovaline (en faveur de l'isomère L). En revanche, ceux mesurés en faveur de l'isomère L pour les acides α -hydrogénés- α -aminés (alanine, valine), inférieurs à 2 %, ne sont pas considérés comme significatifs et ces acides α -hydrogénés- α -aminés présents dans la météorite de Murchison sont considérés comme racémiques (ou pratiquement racémiques).

Plusieurs scénarios sont envisagés pour justifier la présence d'acides aminés en mélange non racémique dans la météorite de Murchison^{12,13}. Il a été démontré expérimentalement¹⁴ que la photolyse de films de leucine ou d'alanine racémique par un rayonnement UV (182 nm pour la leucine) polarisé circulairement conduit à un mélange enrichi en un énantiomère ou l'autre selon le sens de polarisation circulaire de la lumière.

Le but de cette partie est l'étude du modèle de cette photolyse énantiosélective au cours de laquelle deux énantiomères sont décomposés par irradiation, à deux vitesses différentes¹⁵ (figure 7).



Figure 7 : photolyse de deux énantiomères (L et D).

L'étude est conduite en solution, chaque vitesse de réaction est d'ordre 1 par rapport à l'énantiomère concerné et les produits de la photolyse n'interviennent pas dans les mesures.

Lors de l'irradiation d'un mélange de deux énantiomères par de la lumière polarisée circulairement, les deux énantiomères n'absorbent pas la lumière avec la même probabilité et se décomposent donc à des vitesses différentes.

Dans le cas de la photolyse d'un mélange racémique de leucine L et D, la constante de vitesse k_{L} de décomposition de l'énantiomère L est proportionnelle à ϵ_{L} , coefficient d'extinction molaire de l'énantiomère L avec la lumière polarisée circulairement utilisée dans l'expérience ; de même, la constante de vitesse k_{D} de décomposition de l'énantiomère D est proportionnelle à ϵ_{D} . Dans le cas de lumière polarisée circulairement gauche, à 182 nm, on a $k_{\text{D}} > k_{\text{L}}$.

¹⁰ S. Pizzarello, J.R. Cronin, *Geochim. Cosmochim. Acta* **2000**, 64 (2), 329.

¹¹ D.P. Glavin, J.P. Dworkin JP, *Proc. Natl. Acad. Sci.* **2009**, 106 (14) 5487.

¹² C. Meinert, P. de Marcellus, L. Le Sergeant d'Hendecourt, L. Nahon, N.C. Jones, S.V. Hoffmann, J. H. Bredehöft, U.J. Meierhenrich, *Phys. Life Rev.* **2011**, 8, 307.

¹³ I. Myrgorodska, C. Meinert, Z. Martins, L. Le Sergeant d'Hendecourt, U.J. Meierhenrich, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, 54, 1402.

¹⁴ U.J. Meierhenrich, L. Nahon, C. Alcaraz, J.H. Bredehöft, S.V. Hoffmann, B. Barbier, A. Brack, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2005**, 44, 5630.

¹⁵ G. Balavoine, A. Moradpour, H.B. Kagan, *J. Am. Chem. Soc.* **1974**, 96 (16), 5152.

$$g = 2 \cdot \frac{k_D - k_L}{k_D + k_L}$$

On définit alors le facteur d'anisotropie g entre les deux énantiomères :

La photolyse par la lumière polarisée est conduite sur un mélange racémique de concentration initiale globale C_0 .

30. Expliciter, à l'aide d'un schéma, sur l'exemple de l'alanine, la signification de la nomenclature « L » pour les acides aminés.

31. Les auteurs de la référence¹² indiquent avoir mesuré un excès énantiomérique de « 1,34 % ($\pm 0,40$ %, 3σ) » : expliquer la signification de cette notation, éventuellement en s'appuyant sur un schéma.

32. Identifier l'énantiomère majoritaire (L ou D) à une date $t > 0$. Justifier la réponse.

33. Montrer que, à une date t , l'excès énantiomérique ee du mélange s'exprime par la relation (R3) faisant intervenir la fonction tangente hyperbolique th :

$$ee = \text{th} \left[\frac{(k_D - k_L)t}{2} \right] \quad (\text{R3})$$

34. Définir le taux d'avancement de la réaction de photolyse du mélange racémique à une date t , noté τ , en fonction de C_0 et des concentrations en L et D à la date t .

À partir des relations précédentes et des définitions, on peut établir l'expression du taux d'avancement τ à la date t (R4) (expression qu'on ne demande pas de démontrer) :

$$\tau = 1 - \frac{1}{2} \left[\left(\frac{1+ee}{1-ee} \right)^{\frac{1}{2} \frac{1}{g}} + \left(\frac{1+ee}{1-ee} \right)^{-\frac{1}{2} \frac{1}{g}} \right] \quad (\text{R4})$$

35. Déterminer le taux d'avancement nécessaire pour obtenir un excès énantiomérique de 5 % en leucine par photolyse à 182 nm (longueur d'onde pour laquelle $g = 0,02$). Commenter.

La figure 8 fournit l'évolution de l'excès énantiomérique ee en fonction du taux d'avancement τ , pour cinq valeurs de g .

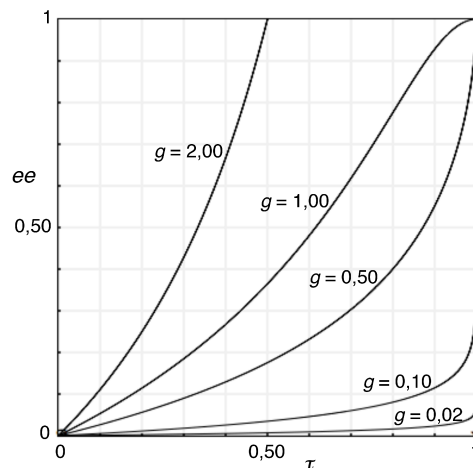


Figure 8 : excès énantiomérique ee en fonction du taux d'avancement τ pour cinq valeurs du facteur d'anisotropie g indiquées à côté des courbes correspondantes.

36. Justifier l'évolution des courbes quand g varie. Montrer que la valeur de τ assurant $ee = 1,00$ pour $g = 2,00$ est prévisible sans calcul.

2.C. Amplification de chiralité : réaction de Soai

La « réaction de Soai¹⁶ » (Figure 9) se produit entre un aldéhyde aromatique (noté **A**) et le diisopropylzinc (noté **Z**) pour conduire à un alcoolate de zinc chiral (dont l'énantiomère de descripteur stéréochimique R est simplement noté **R** et l'énantiomère S est noté **S**), dans le solvant cumène à 0 °C. Une hydrolyse acide conduit ensuite à l'alcool de même configuration.

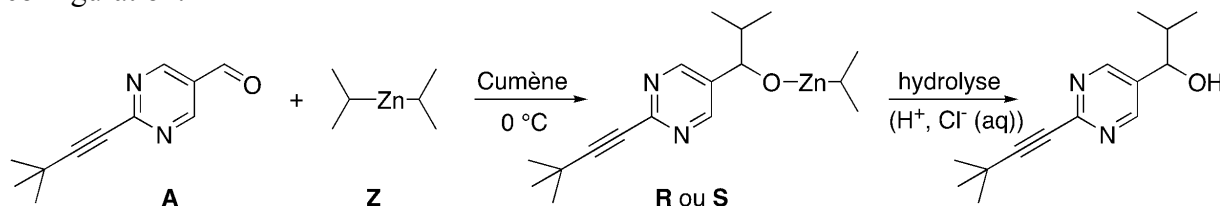


Figure 9 : la réaction de Soai.

La réaction de Soai est connue depuis 1995 comme un exemple de réaction présentant de très importants effets d'amplification de chiralité : le mélange de **A** et **Z** en présence de mélanges de **R** et **S** présentant de très faibles excès énantiomériques comme catalyseurs, conduit à la formation préférentielle d'un énantiomère (**R** ou **S**) avec un très fort excès énantiomérique. Il s'agit donc d'une réaction « énantiomériquement autocatalytique » qui présente de plus un effet « d'inhibition mutuelle » des énantiomères.

On propose un modèle mécanistique¹⁷ représenté figure 10 pour interpréter ce phénomène d'amplification de chiralité :



Figure 10 : un modèle mécanistique pour la réaction de Soai.

Les notations de la figure 9 sont conservées, **RS**, **RR**, **SS** sont des dimères dans lesquels les descripteurs des deux atomes asymétriques sont R et S (dimère **RS**, appelé dimère hétérochiral), R et R , S et S (respectivement dimères **RR** et **SS**, appelés dimères homochiraux). La structure topologique supposée de ces dimères est indiquée figure 11.

¹⁶ I. Sato, H. Urabe, S. Ishiguro, T. Shibata, K. Soai, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, 42 (3), 315.

¹⁷ T. Buhse, *J. Mex. Chem. Soc.* **2005**, 49 (4), 328 ; J.R. Islas, D. Lavabre, J.M. Grevy, R.H. Lamonedá, A. Del Rio, H.R. Cabrera, J.C. Micheau, T. Buhse, *Proc. Natl. Acad. Sci.* **2005**, 102 (39), 13743.

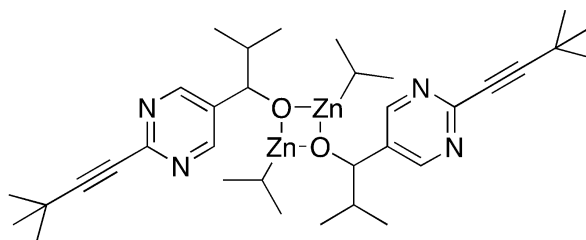


Figure 11 : dimère d'alcoolate de zinc.

37. Déterminer si le modèle mécanistique de la figure 10 privilégie la formation d'un énantiomère (**R** ou **S**) sur l'autre.

38. Dans ce modèle mécanistique, indiquer les étapes correspondant à l'autocatalyse énantiomérique et à l'inhibition mutuelle des deux énantiomères.

39. Établir une relation entre la constante thermodynamique de l'équilibre de la réaction d'équation $\mathbf{R} + \mathbf{S} = \mathbf{RS}$, la concentration de référence $C^\circ = 1,00 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et les constantes k_2 et k_3 , dans l'hypothèse où ces réactions directe (k_2) et inverse (k_3) sont des actes élémentaires

40. Exprimer des conditions, impliquant certaines des constantes de vitesse k_0 à k_5 , pour qu'une importante amplification de l'excès énantiomérique puisse se produire par ce type de mécanisme à partir d'un mélange de **R** et **S** de très faible excès énantiomérique.

La figure 12 présente l'évolution des concentrations en **A**, **R** et **S** (échelle arbitraire) et de l'excès énantiomérique du mélange de **R** et **S** (échelle logarithmique à gauche, correspondant à l'excès énantiomérique ee exprimé en %) au cours du temps selon le modèle étudié : l'excès énantiomérique initial vaut $1,0 \times 10^{-5} \%$ et après 100 s de réaction, il vaut 85 %, correspondant bien à une très importante amplification de chiralité. Pour le tracé de ce graphe :

- les valeurs choisies pour les constantes de vitesse sont $k_0 = 1,0 \times 10^{-6} \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$; $k_1 = 1,0 \text{ L}^2\cdot\text{mol}^{-2}\cdot\text{s}^{-1}$; $k_2 = 1,0 \times 10^5 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$; $k_3 = k_5 = 10 \text{ s}^{-1}$; $k_4 = 10 \text{ L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{s}^{-1}$;
- les concentrations initiales choisies sont $[\mathbf{A}]_0 = [\mathbf{Z}]_0 = 1,0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$; $[\mathbf{R}]_0 + [\mathbf{S}]_0 = 0,10 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ avec un excès énantiomérique initial $ee_0 = 1,0 \times 10^{-5} \%$ en faveur de **R**.

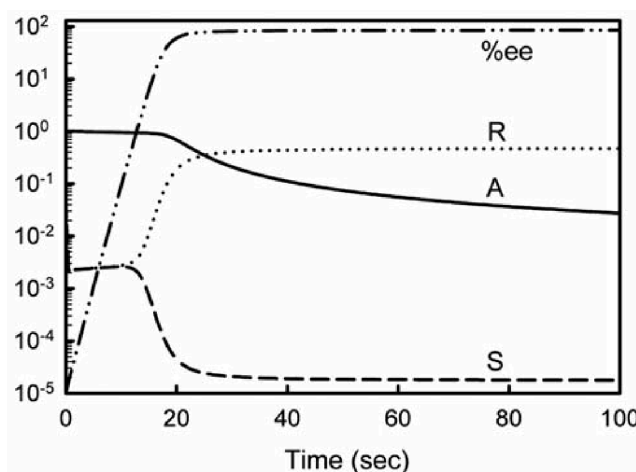


Figure 12 : évolutions temporelles des concentrations en **A**, **R** et **S** et de l'excès énantiomérique ee calculées numériquement à partir du modèle de la figure 10.

41. Expliquer qualitativement l'évolution temporelle des concentrations en **R** et **S** au cours du temps. En déduire si ce modèle rend bien compte de l'effet autocatalytique observé expérimentalement.

Une autre propriété spectaculaire de la réaction de Soai est la formation d'un mélange enrichi en un énantiomère (aléatoirement **R** ou **S**) à partir d'un mélange d'un autre aldéhyde aromatique **A'** (représenté figure 13) et **Z** ne comportant initialement ni **R** ni **S**¹⁸ ; on supposera que **A'** a le même comportement que **A**.

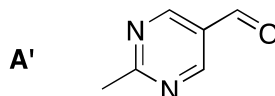


Figure 13 : formule topologique de l'aldéhyde aromatique **A'**.

42. Expliquer en quoi ce résultat expérimental est inattendu.

La figure 14 présente l'évolution de l'excès énantiomérique final (valeur positive si **R** est majoritaire, valeur négative si **S** est majoritaire) selon le modèle étudié en fonction de la valeur de la constante k_2 . Chaque point représente le résultat d'un calcul pour une valeur de k_2 . Pour le tracé de ce graphe :

- les constantes de vitesse sont les mêmes que pour la figure 12 : $k_0 = 1,0 \times 10^{-6} \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$; $k_1 = 1,0 \text{ L}^2 \cdot \text{mol}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$; $k_3 = k_5 = 10 \text{ s}^{-1}$; $k_4 = 10 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$; mais k_2 (exprimée en $\text{L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) est variable
- les concentrations initiales sont $[\text{A}]_0 = [\text{Z}]_0 = 1,0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$; $[\text{R}]_0 = [\text{S}]_0 = 0$.

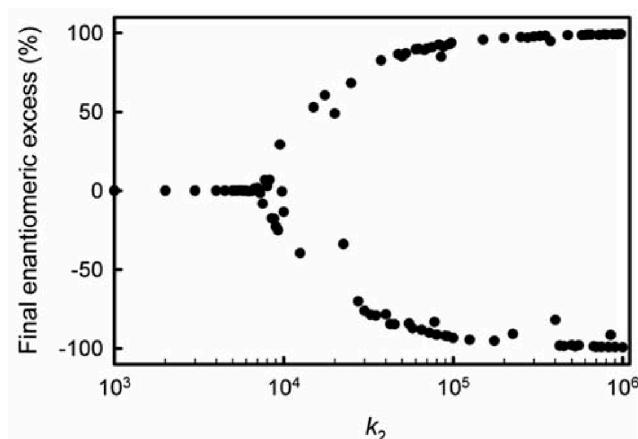


Figure 14 : évolution de l'excès énantiomérique final en fonction de la valeur de k_2 .

43. Interpréter ce graphe et proposer des arguments pour expliquer comment un mélange de **A** et de **Z** seuls peut conduire à un mélange enrichi en **R** ou en **S**, à la fois expérimentalement et dans des simulations.

44. Expliciter l'importance des résultats obtenus par l'étude de la réaction de Soai dans le cadre de la prépondérance des acides aminés L sur Terre.

2.D. Un modèle de synthèse abiotique des acides aminés

Un modèle de fabrication abiotique possible des acides α -aminés à la surface des poussières interstellaires est la synthèse de Strecker : par réaction avec l'ammoniac, une cétone (ou un aldéhyde) est transformée en imine, qui subit l'addition de cyanure d'hydrogène pour conduire à un aminonitrile qui est ensuite hydrolysé en acide α -aminé.

45. Indiquer la suite de réactions (les mécanismes ne sont pas demandés) permettant la synthèse de l'isovaline par la synthèse de Strecker.

¹⁸ D.A. Singleton, L.K. Vo, *Org. Lett.* **2003**, 5 (23), 4337.

46. Expliquer si cette voie de synthèse permet de justifier la présence de β -alanine dans la météorite de Murchison.

47. En admettant que les phénomènes de brisure de symétrie peuvent se produire de la même façon avec les acides α -méthyl- α -aminés et les acides α -hydrogénés- α -aminés, justifier le fait que les acides α -hydrogénés- α -aminés soient détectés en mélange racémique dans la météorite de Murchison, contenant 10 % d'eau.

Partie 3. Quelles conditions pour les réactions prébiotiques terrestres ?

3.A Des ions métalliques pour transformer le dioxyde de carbone

Miller a proposé une origine hétérotrophe de la vie où les réactions auraient eu lieu dans l'atmosphère. La communauté scientifique penche maintenant plutôt pour une origine autotrophe de la vie au fond des océans où les métaux auraient joué un rôle important. En effet, les ions métalliques alcalins ou alcalino-terreux étaient alors les contre-cations de molécules organiques chargées négativement et les ions des métaux de transition étaient catalyseurs de réactions d'activation de petites molécules (H_2O , N_2 , CO_2 , $\text{CO}\dots$) permettant d'utiliser leur potentiel énergétique pour la synthèse de molécules de taille plus grande.

La formation de petites molécules organiques à partir de CO_2 correspond à une forte réduction ; ce processus nécessite donc un puissant réducteur. Wächterhäuser¹⁹ propose un « iron-sulfur world » dans lequel H_2S et FeS jouent le rôle de réducteur et se transforment en pyrite FeS_2 . En effet, des sources hydrothermales océaniques primitives s'échappaient de nombreux gaz dont H_2S (vers 100 °C) et l'océan primitif contenait des quantités notables d'ions fer (II). Wächterhäuser suggère en outre que toutes les réactions aient eu lieu à la surface des cristaux de sulfure de fer. Russell, Martin et Hall penchent pour un milieu basique pour ces mêmes réactions où les sulfures métalliques auraient formé des membranes permettant d'augmenter localement les concentrations des réactifs et de créer des vésicules prébiotiques, ancêtres des cellules.

48. Les auteurs qualifient FeS de catalyseur²⁰. En vous appuyant sur la transformation du dioxyde de carbone en acide méthanoïque, commenter cette affirmation.

L'étude thermodynamique de réactions d'oxydoréduction peut se faire à l'échelle moléculaire ou à l'échelle macroscopique.

À l'échelle moléculaire on s'intéresse au niveau énergétique des électrons échangés. Les deux schémas de la figure 15 schématisent un échange électronique entre un métal et une espèce en solution.

¹⁹ G. Wächterhäuser, *Prog. Biophys. Molec. Biol.*, **1992**, 58, 85-201.

²⁰ W. Martin, M.J. Russell, *Phil. Trans. R. Soc. B*, **2007**, 362, 1887.

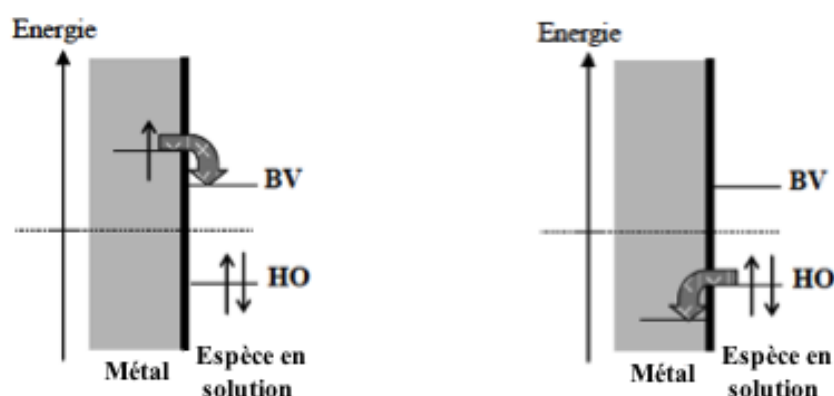


Figure 15 : échange électronique entre un métal et une espèce en solution.

49. Préciser pour chacun des deux schémas de la figure 15 s'il correspond à une oxydation ou une réduction de l'espèce en solution.

Les sulfures de fer se présentent notamment sous forme de pyrrhotites, sulfures de fer de formule Fe_{1-x}S où $0 < x < 0,2$. Schoonen²¹ a étudié le transfert direct d'électrons d'une pyrrhotite vers CO_2 (figure 16).

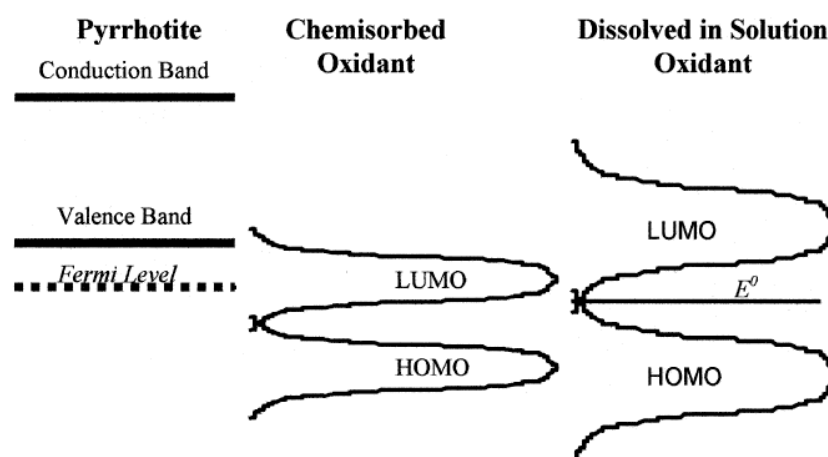


Figure 16 : représentation schématique des niveaux d'énergie dans une pyrrhotite et des oxydants chimisorbés ou en solution aqueuse (« LUMO » = BV ; « HOMO » = HO).

50. Indiquer dans quel sens a lieu le transfert d'électron entre la pyrrhotite et l'oxydant. Identifier la condition énergétique, impliquant les paramètres mentionnés figure 16, pour que ce transfert soit possible.

À l'échelle macroscopique, l'énergie de l'électron est associée à son potentiel électrochimique. On peut donc relier l'échelle des potentiels d'électrode à l'échelle des énergies électroniques.

51. Indiquer le lien entre énergie et potentiel d'électrode pour un électron appartenant au matériau de l'électrode. Justifier alors la présence de deux échelles sur la figure 17.

²¹ M.A.A. Schoonen, Y. Xu, J. Bebie, *Origins Life Evol. Biosphere*, **1999**, 29, 5.

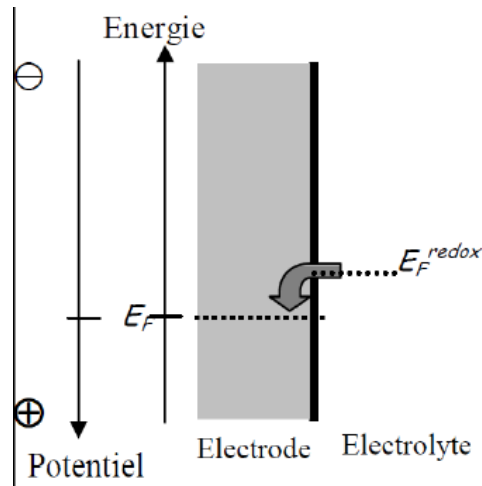


Figure 17 : représentation schématique des niveaux d'énergie d'un électron.

52. Indiquer à quel type de réaction d'oxydoréduction correspond la figure 17 pour l'espèce électroactive en solution.

Le diagramme de bandes pour un système où coexistent de la pyrite dopée n et de la pyrrhotite est fourni figure 18.

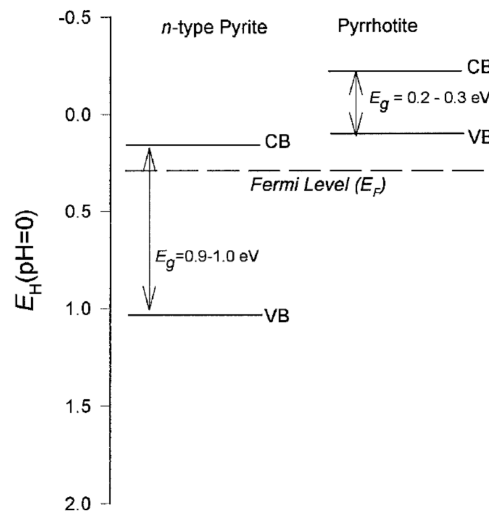


Figure 18 : diagramme schématique de bandes pour un système composé de pyrite (FeS_2) dopée n et de pyrrhotite.

53. Indiquer où se trouverait le niveau de Fermi pour de la pyrite non dopée isolée. Comparer à la position de ce niveau dans la figure 18 et justifier pourquoi les niveaux de Fermi des deux composés (pyrite et pyrrhotite) coïncident dans cette figure.

Par analogie avec le niveau de Fermi dans un solide, on peut définir une énergie de Fermi d'oxydoréduction pour un électron en solution (demi-somme des niveaux des HO et BV de l'espèce électroactive), comme indiqué figure 19.

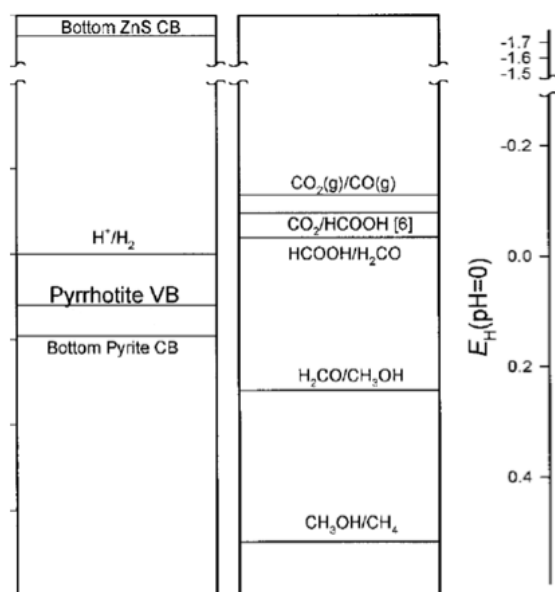


Figure 19 : à gauche une reprise de la figure 18 ; à droite, potentiel apparent d'oxydoréduction ($\text{pH} = 3$) à 25°C de quelques couples d'espèces monocarbonées.

54. En utilisant les données de la figure 19, indiquer si la réduction directe de CO_2 par la pyrrhotite est possible.

Heinen et Lauwers écrivent dans le résumé de leur article²² : « The reaction of iron sulfide (FeS) with H_2S in water, in presence of CO_2 , under anaerobic conditions was found to yield H_2 and a variety of organic sulfur compounds, mainly thiols and small amounts of CS_2 and dimethylsulfide ».

Les énergies (exprimées en potentiel d'électrode, en V) des HO (« HOMO ») et BV (« LUMO ») de quelques composés monocarbonés sont données figure 20, extrait de la référence²¹ d'après les données²³.

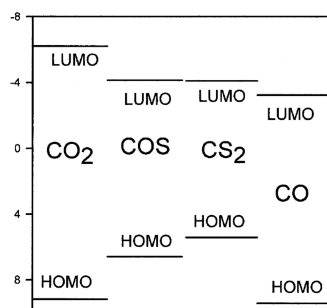


Figure 20 : énergies des HO et BV de quelques espèces monocarbonées.

55. Proposer des intermédiaires plausibles pour la réduction de CO_2 dans les conditions étudiées et une suite de réactions permettant de passer du réactif initial (CO_2) au méthanthiol (CH_3SH) en expliquant le raisonnement suivi.

Hüber et Wächterhäuser²⁴ ont montré qu'il est possible de coupler le méthanthiol à du monoxyde de carbone pour obtenir le thioester $\text{CH}_3\text{--CO--SCH}_3$ qui est lui-même hydrolysé en

²² W. Heinen, A.M. Lauwers, *Origins Life Evol. Biosphere*, **1996**, 26, 131.

²³ Lias, S. G.: 1977, NIST Standard Reference Database Number 69, Mallard, W. G. and Linstrom, P. J. (eds.), National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg MD (<http://webbook.nist.gov>)

²⁴ C. Huber, G. Wächterhäuser, *Science*, **1997**, 26, 245

acide $\text{CH}_3\text{--COOH}$. C'est la première d'une suite de créations de liaisons C–C pouvant mener à des composés organiques complexes.

La réaction avec le monoxyde du carbone aurait eu lieu à la surface d'un composé du type (Fe,Ni)S jouant cette fois le rôle de **catalyseur**. Parmi les sulfures métalliques qui catalysent ces réactions, on trouve notamment la mackinawite (FeS ou Fe_{1+x}S avec une structure en feuillets ; des atomes Ni peuvent remplacer des atomes de fer ou s'intercaler entre les feuillets dans des sites tétraédriques) et la greigite (Fe_3S_4 mais dont il existe une « variante » Fe_5NiS_8).

La structure de la mackinawite est donnée figure 21 : elle présente des feuillets faisant apparaître des unités Fe_2S_2 qu'on retrouve de nos jours dans des sites actifs de protéines de type hydrogénases.

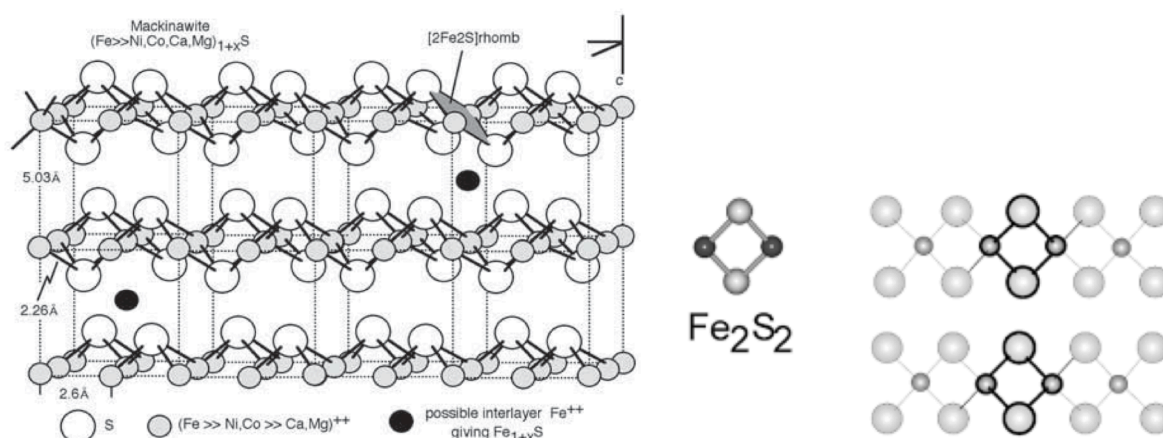


Figure 21 : structure de la mackinawite.

La structure de la greigite est indiquée figure 22. On y observe des unités cubanes Fe_4S_4 (explicitées figure 23) qu'on retrouve dans la structure de nombreuses protéines d'organismes vivants actuels.

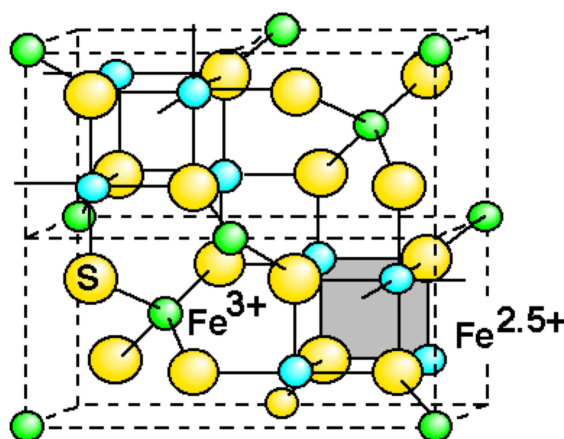


Figure 22 : structure de la greigite²⁵ (S en jaune, Fe^{3+} en vert, $\text{Fe}^{2.5+}$ en bleu).

²⁵ M.J. Russell, A.J. Hall, *J. Geol. Soc. (London)*, **1997**, 154, 377.

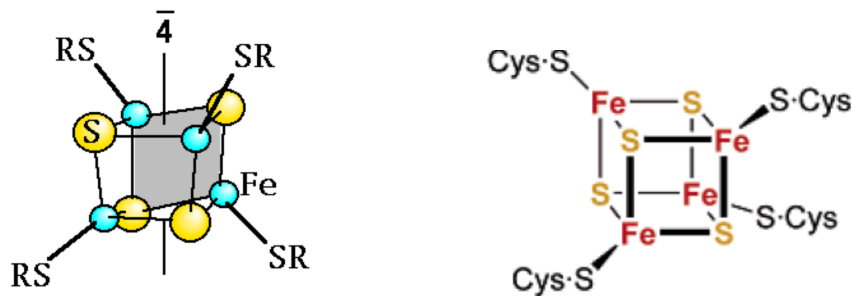
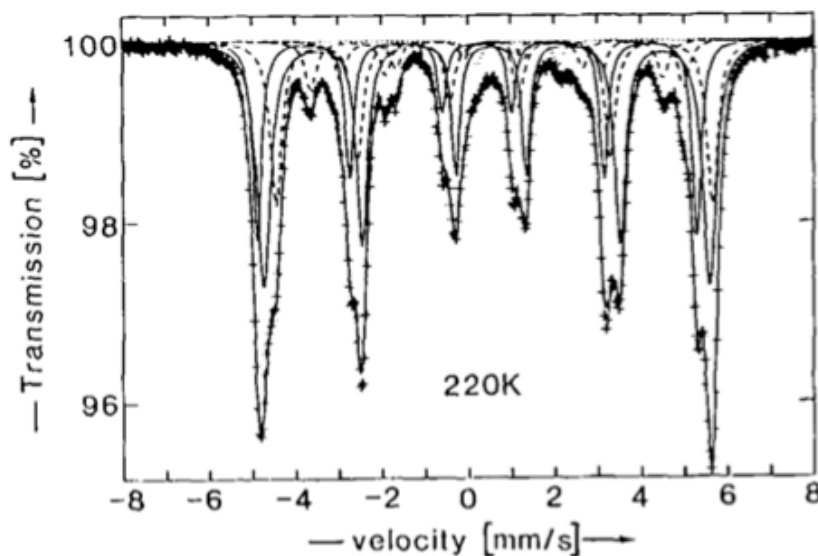


Figure 23 : structures cubanes de cœur de protéines.

56. Indiquer le(s) degré(s) d'oxydation des ions du fer de la greigite (Fe_3S_4), analogue soufré de la magnétite Fe_3O_4 ayant une structure spinelle. Expliquer pourquoi la figure 22 indique à la fois Fe^{3+} et $\text{Fe}^{2,5+}$.

La greigite, comme la magnétite, est ferrimagnétique. Les particules naturelles de greigite pure sont très petites et présentent donc un effet de superparamagnétisme qui empêche une mesure précise des propriétés magnétiques. Les particules de greigite naturelle suffisamment grosses pour être étudiées contiennent également de la smythite et de la sidérite.

Le spectre Mössbauer d'un tel échantillon naturel de greigite²⁶ est donné figure 24. Un bon accord avec ce spectre est obtenu si on superpose trois sextets pour la smythite (lignes tiretées), un doublet pour la sidérite (ligne pointillée) et deux sextets pour la greigite (lignes pleines).



Mössbauer spectrum of the greigite-smythite sample at 220K fitted with two greigite sextets (full lines), three smythite sextets (dashed lines) and one siderite doublet (dotted lines).

Figure 24 : spectre Mössbauer d'un échantillon naturel de greigite.

57. Interpréter la partie du spectre concernant la greigite (lignes pleines).

²⁶ R. Vandenberghe, E. De Grave, *Hyperfine Interactions*, **1991**, 68, 319.

Pour comprendre les propriétés du centre actif des protéines contenant une structure $[\text{Fe}_2\text{S}_2]$ (analogue à la mackinawite) ou cubane $[\text{Fe}_4\text{S}_4]$ (analogue à la greigite), de nombreux analogues synthétiques ont été étudiés²⁷.

Il existe une très grande variété de structures car les ligands SR (figure 23 à gauche) sont souvent l'extrémité thiolate d'une cystéine (figure 23 à droite) elle-même reliée à la protéine mais ces ligands peuvent quelquefois être des ligands azotés ou oxygénés.

Pour l'échange d'un seul électron, le potentiel standard apparent à $\text{pH} = 7$ des protéines à centre actif $[\text{Fe}_2\text{S}_2]$ varie de $-0,46 \text{ V}$ à $+0,35 \text{ V}$ ²⁸ (pour des ligands soufrés).

58. Proposer une explication à une telle amplitude de potentiel standard apparent. Indiquer la fonction principale des protéines dites « fer-soufre » des systèmes vivants actuels.

On s'intéresse ici aux structures dont le cœur est de type $[\text{Fe}_2\text{S}_2]$. Les atomes de fer sont au centre de structures tétraédriques distordues dont les quatre sommets sont, dans la plupart des cas, occupés par des atomes de soufre : deux sulfures en pont et deux atomes appartenant à des cystéines (figure 25). La distance entre les deux ions du fer est d'environ $2,7 \times 10^{-10} \text{ m}$ et leur interaction est antiferromagnétique.

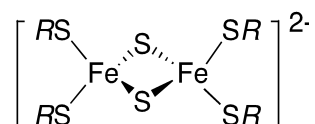


Figure 25 : analogues de centres actifs de protéines à cœur $[\text{Fe}_2\text{S}_2]$.

59. En explicitant le raisonnement, déterminer la valeur du spin électronique d'un ion Fe^{II} et d'un ion Fe^{III} dans cet environnement. En déduire le spin total pour une entité $[\text{Fe}_2\text{S}_2]$ avec $\text{Fe}^{\text{III}}-\text{Fe}^{\text{III}}$ et avec $\text{Fe}^{\text{III}}-\text{Fe}^{\text{II}}$.

Un groupe de protéines dites protéines de Rieske présente la particularité de posséder des ions du fer dans des environnements différents. En plus des deux ions sulfure pontants, on trouve deux atomes de soufre (appartenant à des fragments cystéine) pour un ion du fer, comme dans le cas général, et deux atomes d'azote (appartenant à des fragments histidine) pour l'autre ion du fer (figure 26).

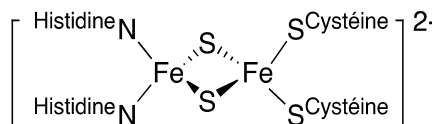


Figure 26 : structure du cœur des protéines de Rieske.

La présence des atomes d'azote ne modifie pas le spin local ni total pour cette entité.

60. Proposer une justification au fait que le remplacement du soufre par l'azote ne modifie pas les spins.

Un analogue de protéine de Rieske a été synthétisé pour la première fois en 2008 et étudié²⁹. Il s'agit de $[\text{NEt}_4]_2[\{\text{N}_2\}\text{Fe}_2\text{S}_2\{\text{S}_2\}]$ où $\{\text{N}_2\}$ est un ligand diazoté bidenté et $\{\text{S}_2\}$ le ligand disoufré bidenté *o*-xylène- α,α' -dithiol, tous deux représentés figure 27.

²⁷ P. Venkateswara Rao, R.H. Holm, *Chem. Rev.*, **2004**, 104, 527.

²⁸ C. Housecroft, A. Sharpe, *Chimie inorganique*, (de Böeck Éd., 2010).

²⁹ J. Ballmann et al., *Angew.Chem.Int.Ed.*, **2008**, 47, 9537.

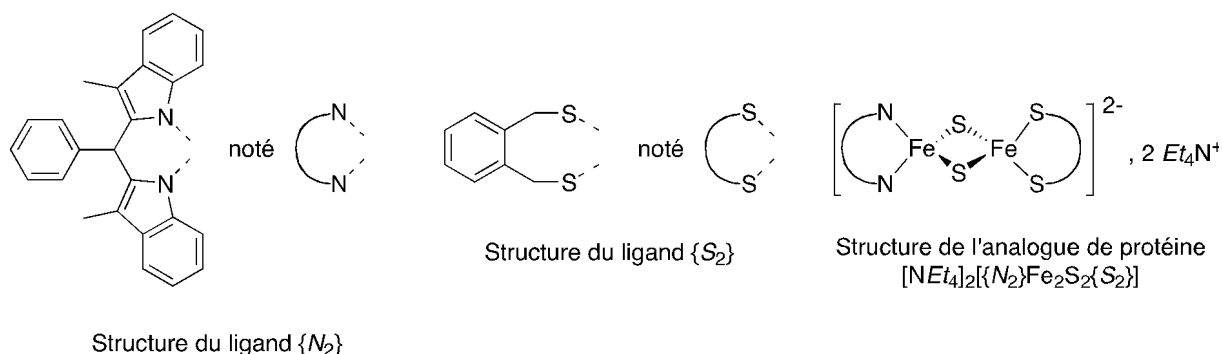


Figure 27 : structure et notation abrégée des ligands $\{N_2\}$ et $\{S_2\}$ et de l'analogue de protéine $[NEt_4]_2[\{N_2\}Fe_2S_2\{S_2\}]^{2-}$ étudié

Le spectre Mössbauer en champ nul (enregistré à 80 K) du composé $[\{N_2\}Fe_2S_2\{S_2\}]^{2-}$ est donné figure 28 (référence : ^{57}Fe à température ambiante).

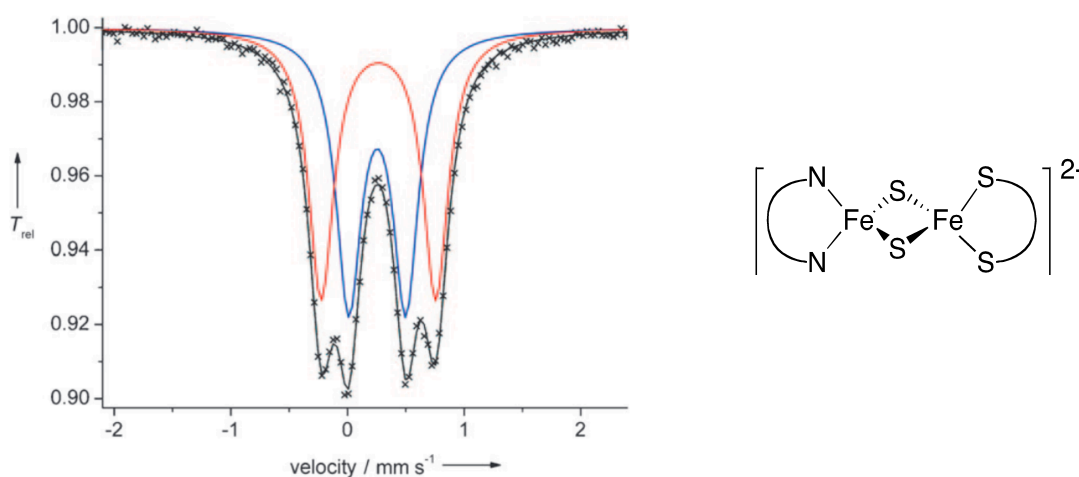


Figure 28 : spectre Mössbauer du composé $[\{N_2\}Fe_2S_2\{S_2\}]^{2-}$ ($\times$: points expérimentaux ; trait plein noir : somme des deux sous-spectres bleu et rouge donnant un bon ajustement)
On donne figure 29 les spectres Mössbauer des composés $[Cl_2Fe_2S_2Cl_2]^{2-}$ et $[\{N_2\}Fe_2S_2Cl_2]^{2-}$ enregistrés dans les mêmes conditions.

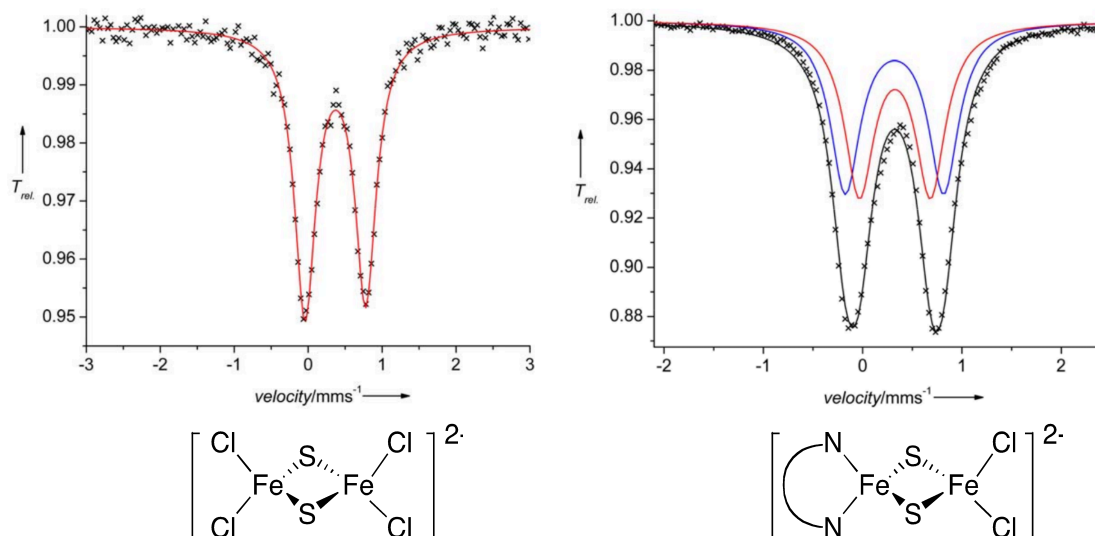


Figure 29 : à gauche, spectre Mössbauer de $[\text{Cl}_2\text{Fe}_2\text{S}_2\text{Cl}_2]^{2-}$ (× : points expérimentaux ; trait plein rouge : ajustement) ; à droite, spectre Mössbauer de $[\{\text{N}_2\}\text{Fe}_2\text{S}_2\text{Cl}_2]^{2-}$ (× : points expérimentaux ; trait plein noir : somme des deux sous-spectres bleu et rouge donnant un bon ajustement avec les points expérimentaux).

Le tableau 6 regroupe les déplacements isomériques et les couplages quadripolaires déterminés à partir des spectres Mössbauer de $[\text{Cl}_2\text{Fe}_2\text{S}_2\text{Cl}_2]^{2-}$, $[\{\text{N}_2\}\text{Fe}_2\text{S}_2\text{Cl}_2]^{2-}$ et $[\{\text{N}_2\}\text{Fe}_2\text{S}_2\{\text{S}_2\}]^{2-}$.

Complexe	Déplacement isomérique $\delta / \text{mmol}^{-1}$	Couplage quadripolaire $\Delta Q / \text{mmol}^{-1}$
$[\text{Cl}_2\text{Fe}_2\text{S}_2\text{Cl}_2]^{2-}$	0,37	0,82
$[\{\text{N}_2\}\text{Fe}_2\text{S}_2\text{Cl}_2]^{2-}$	0,32 ; 0,32	0,72 ; 0,99
$[\{\text{N}_2\}\text{Fe}_2\text{S}_2\{\text{S}_2\}]^{2-}$	0,26 ; 0,27	0,49 ; 0,88

Tableau 6 : caractéristiques des spectres Mössbauer de $[\text{Cl}_2\text{Fe}_2\text{S}_2\text{Cl}_2]^{2-}$, $[\{\text{N}_2\}\text{Fe}_2\text{S}_2\text{Cl}_2]^{2-}$ et $[\{\text{N}_2\}\text{Fe}_2\text{S}_2\{\text{S}_2\}]^{2-}$.

61. Expliquer à quoi correspondent les deux sous-spectres bleu et rouge de la figure 28. Prévoir l'allure (aucune valeur de δ ou de ΔQ n'est attendue) du spectre pour le composé $[\{\text{S}_2\}\text{Fe}_2\text{S}_2\{\text{S}_2\}]^{2-}$ et pour le composé $[\{\text{S}_2\}\text{Fe}_2\text{S}_2\{\text{S}_2\}]^{3-}$ en expliquant le raisonnement.

La susceptibilité magnétique de $[\{\text{N}_2\}\text{Fe}_2\text{S}_2\text{Cl}_2]^{2-}$ et $[\{\text{N}_2\}\text{Fe}_2\text{S}_2\{\text{S}_2\}]^{2-}$ a également été mesurée en présence d'un champ $B = 0,50$ T. On donne figure 30 les courbes représentant l'évolution du moment magnétique effectif en fonction de la température pour ces deux complexes.

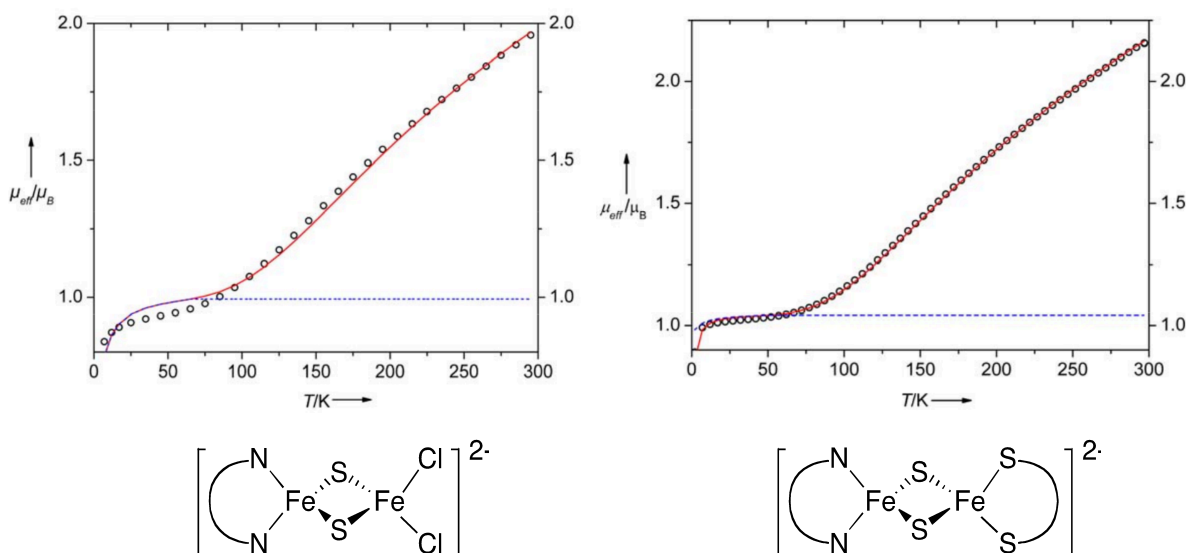


Figure 30 : évolution du quotient du moment magnétique effectif μ_{eff} par le magnéton de Bohr μ_B en fonction de la température (o : valeurs expérimentales ; ligne tiretée bleue : contribution d'impureté paramagnétique type Fe^{III} ; ligne pleine : courbe ajustée). À gauche : complexe $[\{\text{N}_2\}\text{Fe}_2\text{S}_2\text{Cl}_2]^{2-}$; à droite : complexe $[\{\text{N}_2\}\text{Fe}_2\text{S}_2\{\text{S}_2\}]^{2-}$.

Les courbes ont été ajustées en utilisant l'Hamiltonien $H = -2J \cdot \mathbf{S}_1 \cdot \mathbf{S}_2 + g \cdot \mu_B \cdot (\mathbf{S}_1 + \mathbf{S}_2) \cdot \mathbf{B}$; g est fixé à 2,000. Les résultats obtenus sont indiqués dans le tableau 7 :

Complexe	J / cm^{-1}	proportion d'impureté paramagnétique
$[\{N_2\}Fe_2S_2Cl_2]^{2-}$	- 184	3,0 %
$[\{N_2\}Fe_2S_2\{S_2\}]^{2-}$	- 161	3,1 %

Tableau 7 : proportion d'impureté paramagnétique et valeur de J déduite des mesures de moment magnétique effectif de $[\{N_2\}Fe_2S_2Cl_2]^{2-}$ et $[\{N_2\}Fe_2S_2\{S_2\}]^{2-}$.

62. Donner la signification des différents termes intervenant dans l'expression de l'Hamiltonien. Interpréter les valeurs de J (signe et amplitude) et les relier aux informations données par les courbes de la figure 30.

63. Comparer le rôle de l'élément fer dans la chimie prébiotique à son rôle actuel dans la chimie du vivant.

3.B. Des micro-gouttelettes d'eau comme réacteurs

Des scénarios de chimie prébiotique proposent un modèle de « micelles inverses » avec des micro-gouttelettes d'eau en suspension dans l'air (aérosols) qui joueraient le rôle de réacteurs prébiotiques. Ces micro-gouttelettes sont formées par action du vent à la surface des océans, leur rayon est de l'ordre de 0,1 à 1 μm , inférieur aux gouttelettes contenues dans les nuages (10 à 100 μm) et aux gouttes de pluie (1 mm).

Des observations de spectrométrie de masse par ablation laser ont ainsi montré que les micro-gouttelettes d'origine marine actuelles contiennent environ 10 % (en masse) de matière organique³⁰.

On modélise cette matière organique par l'acide stéarique ($H_3C-(CH_2)_{12}-COOH$), espèce présente dans les océans actuels et produite par la décomposition de membranes lipidiques. La solubilité de l'acide stéarique dans l'eau est de 0,6 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ à 25 °C.

64. Estimer le nombre de molécules d'acide stéarique dissoutes dans une gouttelette d'eau de 0,1 μm de rayon.

65. Proposer alors une justification à la présence de 10 % en masse d'acide stéarique dans les gouttelettes.

66. Prévoir, en justifiant la réponse, si la fraction massique d'acide stéarique est plus ou moins élevée que 10 % dans des gouttelettes de rayon plus élevé.

³⁰ G.B. Ellison, A.F. Tuck, V. Vaida, *J. Geophys. Res.* **1999**, 104 (D9), 11 633.

En admettant la présence d'acides aminés à concentrations faibles et d'acides carboxyliques à longue chaîne carbonée dans les océans primitifs, des auteurs³¹ ont proposé la formation de vésicules dans l'océan à partir de micro-gouttelettes ; ce scénario est schématisé figure 31 :

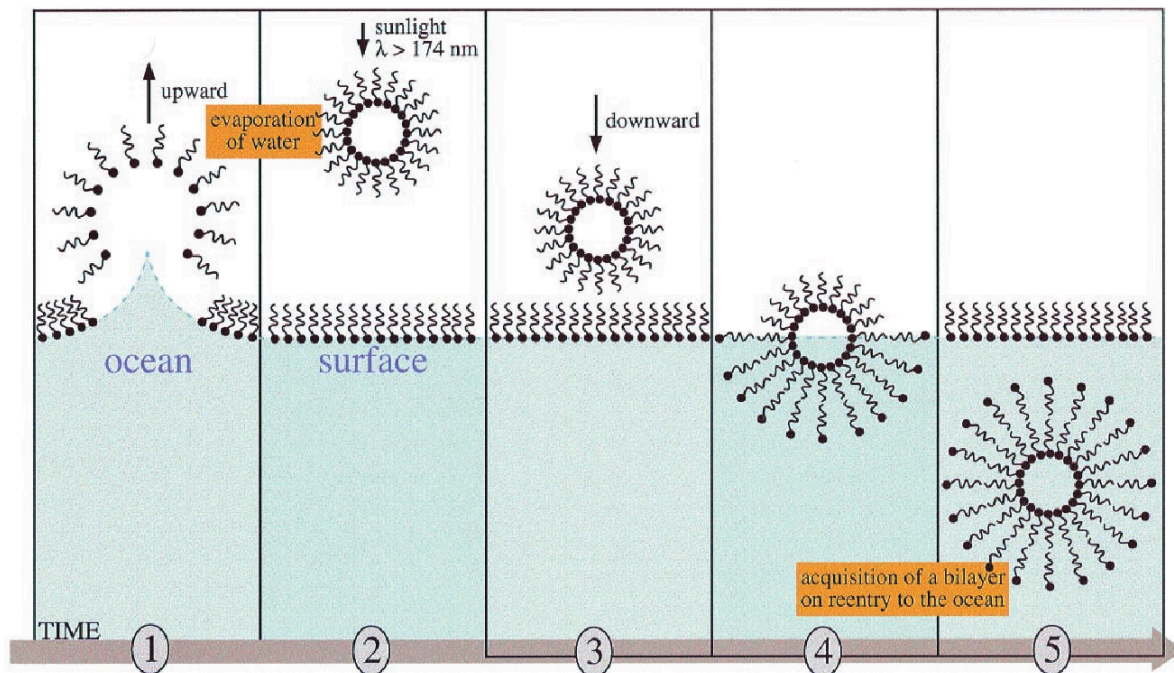


Figure 31 : un scénario hypothétique pour la formation de vésicules dans l'océan.

67. Analyser ce scénario et montrer comment il peut constituer une hypothèse raisonnable pour la synthèse de protéines malgré la faible concentration en acides aminés dans l'océan.

À l'aide d'équations issues de la mécanique des fluides, on peut déterminer la vitesse de chute de gouttelettes d'eau dans l'air en fonction de leur rayon et de leur altitude. La figure 32 présente un réseau de courbes reliant la vitesse de chute de gouttelettes (en km par jour) en abscisses à l'altitude en ordonnées (corrélée à la pression), pour différents rayons de gouttelettes (exprimés en μm et indiqués en haut du diagramme, à côté de chaque courbe).

³¹ C.M. Dobson, G.B. Ellison, A.F. Tuck, V. Vaida, *Proc. Natl. Acad. Sc.* **2000**, 97 (22), 11864.

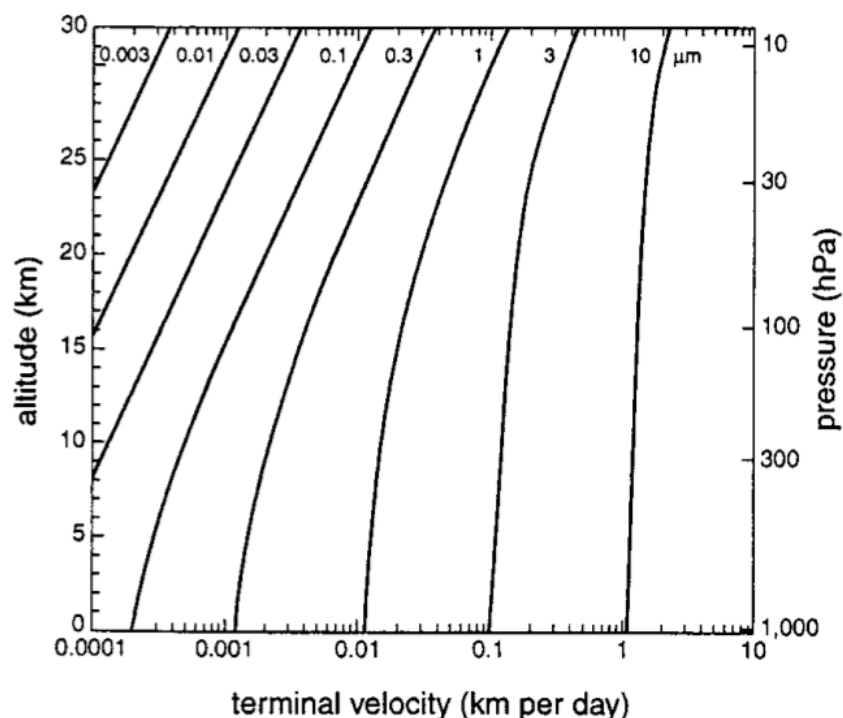


Figure 32 : vitesse de chute de gouttelettes (abscisses) de différents rayons (exprimés en μm et indiqués en haut du diagramme, à côté de chaque courbe) en fonction de l'altitude et de la pression correspondante (ordonnées).

68. Justifier les évolutions de la vitesse de chute observées en fonction des différents paramètres.

69. En déduire une raison supplémentaire pour laquelle une gouttelette est un réacteur prébiotique d'autant plus efficace qu'elle est plus petite.

Ces réacteurs microscopiques offrent ainsi des conditions favorables à l'apparition de la vie. Ce sont aussi des systèmes permettant des suivis simples et efficaces des transformations qui y ont lieu : par exemple l'évolution du volume de gouttelettes permet de contrôler l'activité de levures.

En présence de glucose, le métabolisme des levures est dominé par la fermentation, traduite par l'équation de réaction (E5) où P_i désigne l'ion phosphate sous une de ses formes acido-basiques, ADP l'adénosine diphosphate et ATP l'adénosine triphosphate :



Des auteurs³² ont récemment étudié le métabolisme de cellules de levures : ils les ont introduites dans une émulsion de gouttelettes d'eau (diamètre de l'ordre de $10 \mu\text{m}$) dans une phase continue hydrophobe (alcane, composés organofluorés et tensio-actifs pour stabiliser l'émulsion et afin d'améliorer l'adhésion entre les gouttelettes).

Dans un premier temps, les auteurs ont étudié le comportement de deux gouttelettes contenant des solutions aqueuses de glucose de concentrations différentes, au contact l'une de l'autre, l'une ayant une concentration initiale en glucose de $20 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$ et l'autre de $5 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$. Ils ont mesuré l'évolution du volume de chaque goutte au cours du temps et obtenu les résultats indiqués figure 33 :

³² L. Boitard, D. Cottinet, C. Kleinschmitt, N. Bremond, J. Baudry, G. Yvert, J. Bibette, *Proc. Natl. Acad. Sc.* **2012**, 109 (19), 7181.

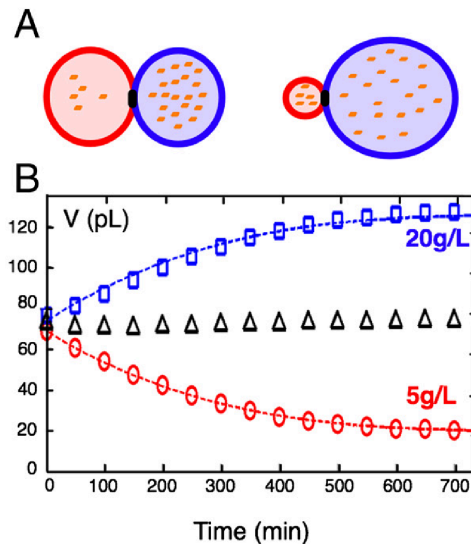


Figure 33 : **A** : une représentation des deux gouttelettes à l'état initial et à l'état final : à gauche, deux gouttelettes à l'état initial, au contact l'une de l'autre, celle de gauche (rouge) contient une solution aqueuse de glucose à 5 g·L⁻¹, celle de droite (bleue) une solution aqueuse de glucose à 20 g·L⁻¹ ; à droite les deux gouttelettes à l'état final. **B** : évolution du volume (V, en pL) : ellipses rouges, volume de la gouttelette de gauche (initialement à 5 g·L⁻¹ de glucose) ; rectangles bleus, volume de la gouttelette de droite (initialement à 20 g·L⁻¹ de glucose) ; triangles noirs, volume moyen des deux gouttelettes.

70. Interpréter qualitativement le phénomène observé figure 33. En s'appuyant sur un argument quantitatif, commenter les valeurs du volume des deux gouttelettes à l'état final.

Lorsque le glucose est remplacé par l'éthanol, la même expérience ne conduit à aucune variation de volume des gouttelettes.

71. Proposer une justification à cette différence de comportement entre le glucose et l'éthanol.

Les auteurs ont ensuite préparé une émulsion de gouttelettes dans la même phase continue hydrophobe que précédemment et l'ont placée entre deux plaques distantes de 25 μm, de telle sorte qu'il n'y a qu'une seule couche de gouttelettes au contact les unes des autres : il se forme un réseau bidimensionnel, dont une photographie est présentée figure 34.

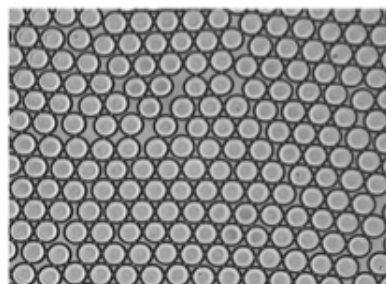


Figure 34 : réseau formé par des gouttelettes, dont la section a un diamètre d'environ 50 μm, comprises entre deux plaques distantes de 25 μm.

Toutes ces gouttelettes contiennent une solution aqueuse de nutriments nécessaires au développement de cellules de levure (*Saccharomyces cerevisiae*) (ces nutriments sont en excès) et du glucose en tant que réactif limitant de leur croissance. L'expérience est conduite

de façon à ce que, initialement, une gouttelette sur 25 contienne une cellule de levure, les autres ne contiennent pas de cellule de levure.

Dans ces conditions, le nombre β de cellules de levure dans une gouttelette croît en fonction du temps t selon une loi exponentielle de la forme (R5) :

$$\beta = \beta_0 \cdot 2^{t/\tau} \quad (\text{R5})$$

où $\beta_0 = 1$ est le nombre initial de cellules dans la gouttelette et τ le temps de doublement de la population des cellules de levure.

L'évolution du volume des gouttelettes contenant initialement une cellule de levure est indiquée figure 35. On suppose que l'évolution de la concentration en glucose dans chaque gouttelette est assez lente pour que son volume s'adapte instantanément à la concentration en glucose de la solution aqueuse qu'elle contient.

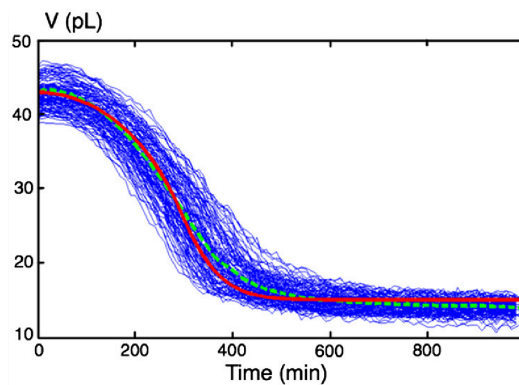


Figure 35 : chaque ligne bleue correspond à l'évolution du volume (V , en pL) d'une gouttelette en fonction du temps, la ligne continue rouge est la moyenne de toutes courbes bleues et la ligne tiretée verte un modèle d'évolution de ce volume.

On note $m(t)$ la masse de glucose dans une gouttelette à la date t , m_0 la masse initiale de glucose dans une gouttelette, $V(t)$ le volume d'une gouttelette à la date t et V_0 son volume initial. Les auteurs relient ces grandeurs à l'aide de la relation (R6) :

$$\frac{m(t)}{m_0} = \frac{V(t)}{V_0} \quad (\text{R6})$$

72. Justifier la relation (R6).

73. Interpréter l'allure de l'évolution du volume des gouttelettes en fonction du temps fournie figure 35.

On note Y , le nombre de cellules créées par gramme de glucose, appelé « rendement en glucose de fabrication de biomasse » pour la croissance des cellules et q leur demande temporelle massique en glucose pour assurer leur métabolisme, exprimée en grammes de glucose par cellule et par minute.

74. Établir l'équation différentielle reliant la dérivée temporelle de la masse m de glucose dans une gouttelette au nombre β de cellules dans une gouttelette et à la dérivée temporelle de β .

Lorsque l'expérience est conduite de telle sorte qu'un nutriment nécessaire à la croissance du nombre des cellules soit le réactif limitant et que le glucose ($100 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$) soit en excès, l'évolution du rapport V/V_0 (avec $V_0 = 80 \text{ pL}$) en fonction du temps est représentée figure 36.

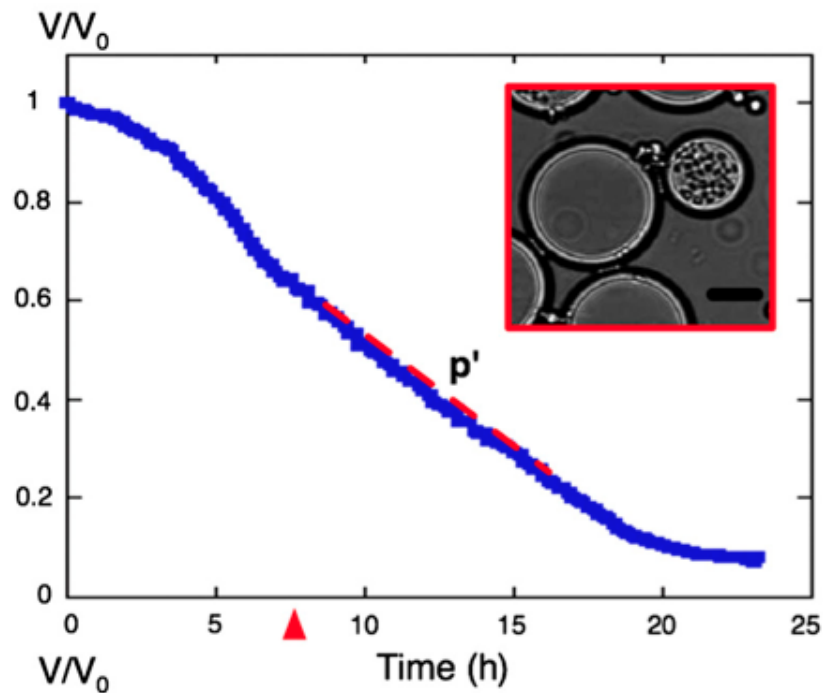


Figure 36 : évolution temporelle du rapport V/V_0 (à partir de $V_0 = 80$ pL) pour une gouttelette contenant du glucose en excès ($100 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$) et un nutriment nécessaire à la croissance des cellules en défaut.

75. Justifier l'allure de la courbe de la figure 36, en particulier la partie affine (segment rouge tiré, de pente p') entre 8 et 16 h.

76. La gouttelette étudiée figure 36 possède environ 40 cellules de levure entre 8 et 16 h. Déterminer numériquement q , demande temporelle massique en glucose des cellules de *Saccharomyces cerevisiae* pour assurer leur métabolisme.

77. Ce problème a abordé quelques études relatives à la modélisation de la synthèse de petites molécules organiques prébiotiques. Citer une autre activité de recherche sur la thématique de la chimie prébiotique.