

### L'asymétrie de la vie : une origine extraterrestre ?

**Résumé** Comment la vie est-elle apparue sur Terre ? Pourquoi les molécules du vivant sont-elles asymétriques ? Dans cet article sont résumées les récentes analyses des échantillons de météorites et d'analogues de matière organique issus de glaces interstellaires simulées en laboratoire, une matière supposée être, au moins en partie, la matière organique originelle de notre système solaire. L'origine de l'asymétrie biochimique est discutée à travers l'influence de la lumière circulairement polarisée (LCP), observée dans de nombreuses régions de formation d'étoiles. Un intérêt particulier est porté aux récentes avancées des travaux de notre groupement de recherche, basés essentiellement sur une approche expérimentale de simulation de ces glaces en laboratoire.

**Mots-clés** Chiralité, acides aminés, sucres, comète, météorite, origine de la vie.

**Abstract** The asymmetry of life: an extraterrestrial origin?

How did life begin? How did the single handedness of the molecular building blocks of the complex trinity – DNA, RNA, proteins – come about? Among all the theories regarding the origin of biomolecular asymmetry, those focusing on asymmetric photochemical processes using circularly polarized light (CPL) in interstellar environments appear to be the most promising. Here, insights from recent analyses of meteorites and interstellar ice analogs are discussed along with the influence of CPL on the organic precursor molecules of life.

**Keywords** Chirality, amino acids, sugars, comet, meteorite, origin of life.

#### Origine et asymétrie des molécules du vivant

L'origine de la vie sur Terre reste une énigme non résolue à ce jour. Comment se sont formées les molécules essentielles à l'émergence de la vie ? Quelle est la raison de leur asymétrie constatée dans les processus biologiques ? Les résultats expérimentaux de notre groupement de recherche soutiennent l'hypothèse que le milieu interstellaire est un environnement propice tout d'abord à leur synthèse puis à leur sélection énantiomérique. Ces molécules peuvent se retrouver ensuite dans les comètes et les astéroïdes, des objets ayant très probablement ensemencé la Terre primitive en matière organique. Cette hypothèse, connue sous le nom d'apport exogène de matière organique, est généralement mise en avant par la communauté des astrophysiciens et s'appuie sur une observable précieuse et indiscutable, l'analyse de météorites

primitives datant de la naissance du système solaire, retrouvées en abondance à la surface de la Terre, y compris à la période actuelle.

Nos études se concentrent sur la formation des briques essentielles de la vie, ainsi que sur l'origine de leur asymétrie. En effet, les acides aminés constituant les protéines des organismes vivants sont tous, à quelques rares exceptions près, de configuration L. À l'inverse, les deux sucres à la base de l'ADN et de l'ARN – le 2-désoxyribose et le ribose – ne s'y retrouvent qu'en configuration D (voir figure 1).

Les expériences de synthèse non biologique (abiotique) produisent généralement des mélanges racémiques (de composition égale en produits de configuration L et D) de ces molécules. L'origine de l'homochiralité dans les molécules-clés du vivant a donné lieu à de nombreuses hypothèses. Ainsi une grande variété de processus et d'environnements

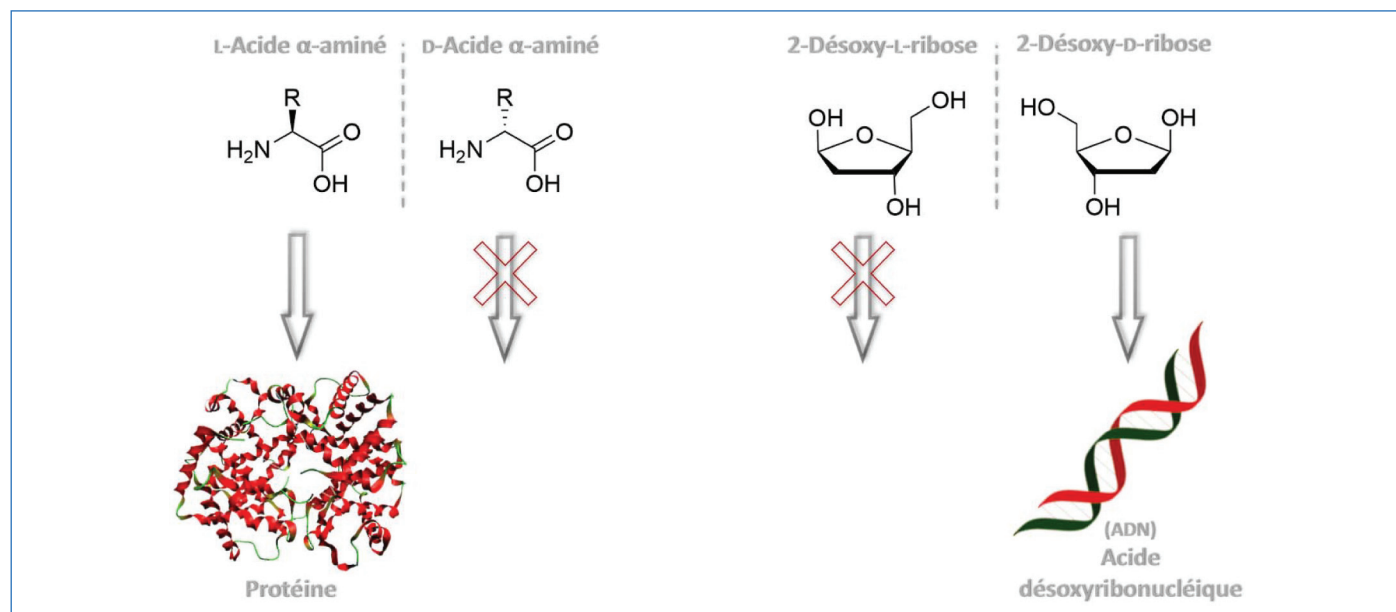


Figure 1 - Composition asymétrique des biopolymères : les protéines sont uniquement composées d'acide aminé L et l'ADN de 2-désoxyribose de configuration D.

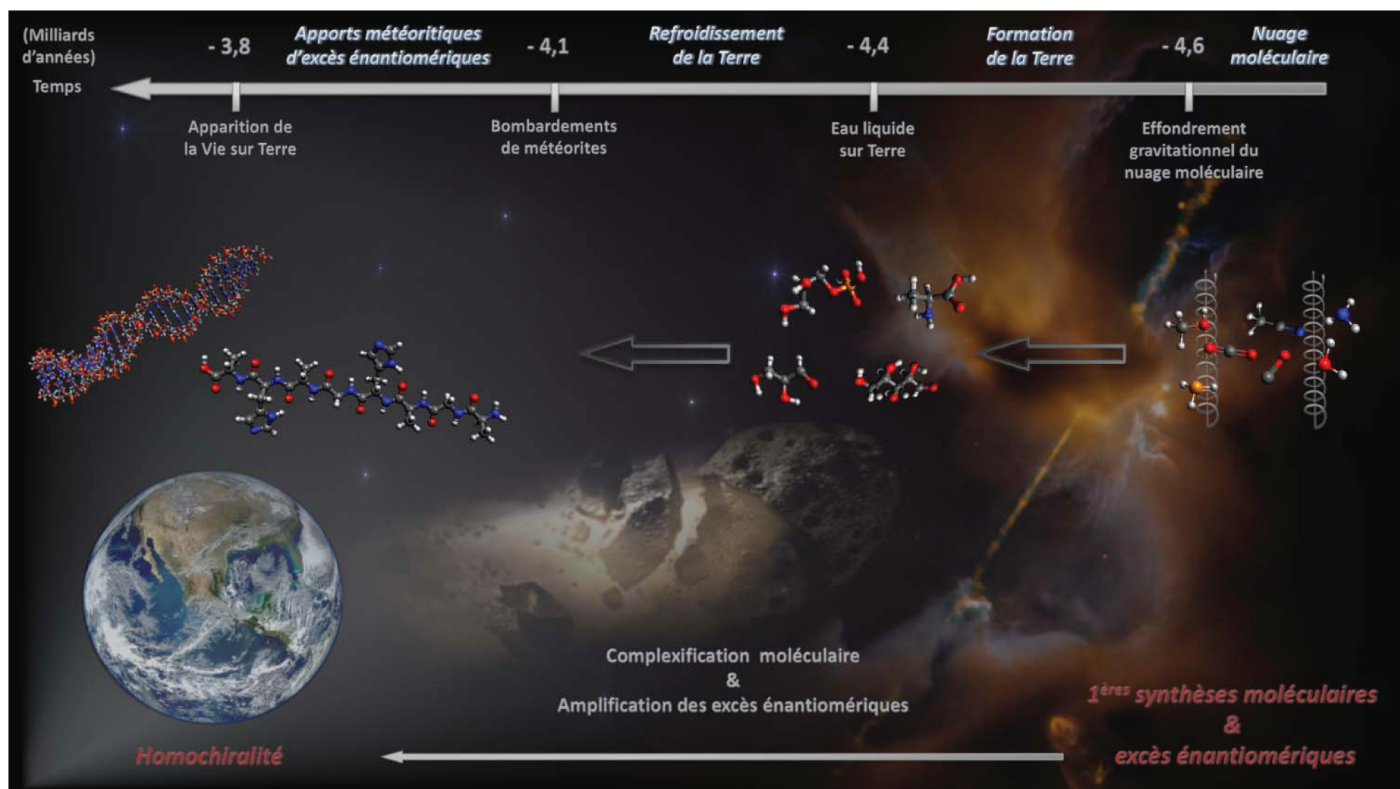


Figure 2 - Synthèse et évolution des premières molécules chirales, par interaction de la lumière circulairement polarisée (LCP) dans les nuages moléculaires, menant aux biopolymères.

pouvant entraîner de telles ruptures de symétrie ont été étudiés, aussi bien sur un plan théorique et conceptuel qu'en laboratoire.

Nos recherches sont basées sur l'hypothèse selon laquelle des processus photochimiques seraient à l'origine de la formation et de l'asymétrie des briques élémentaires du vivant [1]. La synthèse de ces molécules se ferait à partir de molécules simples présentes dans les glaces observées dans les nuages moléculaires. Elle suivrait des processus photochimiques induits par le rayonnement ultraviolet généralement présent dans ces milieux ainsi que par de la lumière circulairement polarisée (LCP) souvent observée dans les régions de formation stellaire. Ces hypothèses sont effectivement supportées par la détection de LCP d'abord dans le nuage moléculaire de la nébuleuse d'Orion (OMC-1) [2-3], puis dans la plupart des lieux de formation d'étoiles (et donc de planètes) qui sont accessibles à l'observation de la LCP [4]. À l'autre bout du scénario proposé, la découverte d'acides aminés présentant des excès énantiomériques de la forme L dans plusieurs météorites [5-6] suggère une forte connexion entre les molécules du nuage moléculaire parent et celles présentes dans les météorites. Ainsi, les molécules essentielles à la vie sur Terre seraient d'origine extraterrestre, apportant avec elles une asymétrie initiale issue d'un processus astrophysique déjà documenté par l'observation (figure 2). La connexion entre l'astrochimie, la cosmochimie et l'astrobiologie semble trouver ici un scénario plausible [7] !

### La lumière circulairement polarisée (LCP)

La LCP interagit différemment avec les formes énantiomères d'une molécule chirale grâce à sa chiralité intrinsèque (voir encadré 1). Il est alors possible d'enregistrer des spectres de dichroïsme circulaire qui correspondent à la différence d'absorption entre les lumières polarisées gauche et

#### Encadré 1

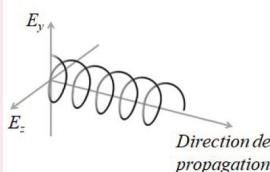
##### La LCP en bref

La lumière est une onde électromagnétique composée d'un champ électrique (noté généralement  $E$ ) et d'un champ magnétique (noté  $B$ ), orthogonaux. À travers les équations de Maxwell, les champs  $E$  et  $B$  sont liés : la connaissance de l'un suffit pour connaître l'autre.

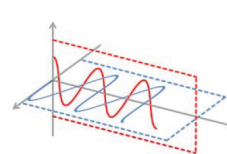
Pour simplifier, le raisonnement est limité au champ  $E$ . Si le champ  $E$  dessine un cercle dans le plan d'onde, on parle de polarisation circulaire (LCP). Elle existe sous deux formes : la LCP gauche ( $l$ -LPC) et la LCP droite ( $r$ -LPC), qui se distinguent par la direction de rotation du vecteur champ électrique autour du vecteur d'onde (a).

Le champ électrique  $E$  peut être décomposé selon deux composantes perpendiculaires, l'une polarisée verticalement,  $E_y = E_0 \sin(kz \cdot \omega t)$  (en rouge), et l'autre polarisée horizontalement,  $E_x = E_0 \cos(kz \cdot \omega t)$  (en bleu), où  $E_0$  est l'amplitude commune et perpendiculaire des deux composantes du champ électrique avec un déphasage  $\varphi$  entre les deux de  $\pi/2$  (b).

a) Lumière circulairement polarisée droite ( $r$ -LPC)



b) Les deux composantes de la lumière circulairement polarisée droite ( $r$ -LPC)



droite :  $\Delta\varepsilon = \varepsilon_D - \varepsilon_L$  ( $\varepsilon$  : coefficient d'extinction). Cette interaction préférentielle pour un énantiomère permet d'induire une photolyse énantiosélective d'un mélange racémique. Autrement dit, pour une longueur d'onde spécifique, un énantiomère est photo-détruit moins rapidement que l'autre, créant ainsi un excès énantiomérique [8]. La première photolyse énantiosélective a été effectuée en 1929 par Kuhn et Braun sur un mélange racémique d'acide

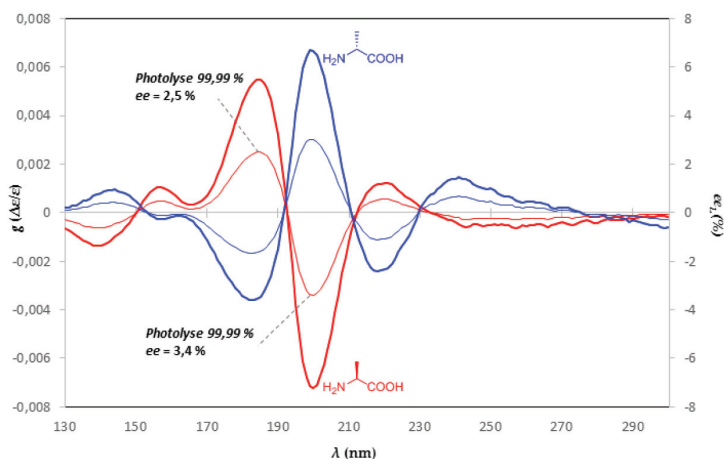


Figure 3 - Spectres d'anisotropie de la L-alanine (ligne rouge épaisse) et de la D-alanine (ligne bleue épaisse) à l'état solide dans l'UV. Les spectres des énantiomères sont opposés et représentatifs de la différence d'absorption de la l-LCP et de la r-LCP par l'énantiomère. Les lignes bleues et rouges fines représentent l'excès énantiomérique induit par irradiation avec la l-LCP ou la r-LCP à chaque longueur d'onde pour un taux de réaction  $\zeta$  de 99,99 %.

## Détection de molécules prébiotiques dans des météorites

Les analyses de matière météoritique ainsi que les observations astronomiques et certaines missions spatiales ont révélé la présence de molécules prébiotiques dans différents environnements extraterrestres. Nous retraçons ci-après les grandes lignes des récentes avancées dans la détection des trois grandes classes de biomolécules – acides aminés, sucres et composés phosphorés – dans les météorites, mais aussi dans les analogues de glaces interstellaires.

Parmi les objets extraterrestres, les météorites sont les plus précisément analysées car, présentes dans nos laboratoires, elles sont accessibles à de nombreuses méthodes de chimie analytique. Il existe plusieurs classes de météorites qui se distinguent selon leur composition chimique. Les chondrites carbonées forment une classe de météorites très recherchées pour leur importante teneur en carbone. Au milieu du XIX<sup>e</sup> siècle, les premières analyses de chondrites carbonées rapportèrent la présence de composés organiques macromoléculaires [14-15]. Malgré la forte probabilité de contamination terrestre, ces études ont suscité un engouement scientifique et public pour une possible origine extraterrestre de la vie.

En 1969, la chute en Australie de la météorite de Murchison, une chondrite carbonée, a été l'un des événements majeurs pour la recherche de composés organiques d'origine extraterrestre. La rapidité de la collecte a minimisé les risques de contamination. Les premières analyses révélèrent la présence de sept acides aminés, dont cinq protéinogènes [16]. L'année suivante, huit autres acides aminés furent détectés dans un échantillon de cette même météorite [17]. La même année, l'analyse d'une autre météorite carbonée, la météorite de Murray, mettait en évidence la présence de dix-sept acides aminés, dont six protéinogènes [18]. Ces résultats montrent que les acides aminés peuvent être formés selon un processus abiotique extraterrestre. Les analyses de la météorite de Murchison se poursuivent et à ce jour, pas moins de 96 acides aminés comprenant des acides aminés simples, des acides di-aminés, des acides aminés dicarboxyliques et des hydroxy-acides aminés ont été identifiés [19].

L'origine extraterrestre des molécules organiques trouvées dans des météorites est confirmée par la mesure du taux de contamination par des espèces chimiques terrestres. Ce taux est mis en évidence par la présence d'acides aminés de configuration D dont l'occurrence est rare dans la biosphère, le rapport isotopique du carbone  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$  plus élevé que celui sur Terre, et la présence d'acides aminés peu abondants sur notre planète comme l'isovaline, un acide aminé  $\alpha$ -méthylé.

Les premiers excès énantiomériques météoritiques de la forme L furent découverts à partir de 1997 dans les météorites de Murray (de 1 à 6 %) et de Murchison (de 2,8 à 9,2 %) pour des acides aminés  $\alpha$ -méthylés rares ou manquants sur Terre, alors que les acides aminés  $\alpha$ -hydrogénés furent retrouvés dans des proportions racémiques [5, 20-21]. Il est possible que les acides aminés  $\alpha$ -hydrogénés aient subi une racémisation plus rapide facilitée par l'hydrogène labile porté par le carbone asymétrique. En 2009, l'étude détaillée des acides aminés contenant cinq carbones (isomères de la valine) de plusieurs météorites a permis de rapporter, jusqu'à présent, les plus hauts excès énantiomériques [6]. L'isovaline a été détectée avec un excès spectaculaire de la forme L de 15,2 % dans la météorite d'Orgueil et de 18,6 % dans la météorite de Murchison. Toutefois, il est possible que les phases

$\alpha$ -bromopropanoïque [9]. Un demi-siècle plus tard, la première photolyse asymétrique d'un acide aminé, la leucine, a produit des excès L ( $ee_L = (L - D)/(L + D)$ ) de -2,5 % avec la l-LCP et 2 % avec la r-LCP [10].

Notre groupement de recherche a récemment développé une méthode de formation de films d'acides aminés sous forme solide qui permet de s'affranchir de l'absorption du rayonnement par le solvant (eau). Cette méthode a rendu possible l'utilisation de longueurs d'onde dans la gamme UV-C (100-280 nm) dans laquelle les acides aminés présentent d'intenses transitions dichroïques. Ces conditions sont plus représentatives des conditions du milieu interstellaire puisqu'elles permettent de placer les acides aminés sous une forme solide et amorphe (désordonnée) [11].

Plus récemment, notre équipe a mesuré pour la première fois des spectres d'anisotropie d'acides aminés sous forme solide (figure 3) [12]. Ces spectres constituent une avancée majeure puisqu'ils permettent de prédire l'excès énantiomérique induit par LCP pour chaque longueur d'onde dans l'UV à des énergies capables de photolyser efficacement les molécules considérées.

En se basant sur ces résultats, il est alors possible de sélectionner la longueur d'onde pour laquelle l'excès énantiomérique sera maximum. Ces relations permettent désormais de prédire non seulement le signe mais aussi la valeur de l'excès énantiomérique selon l'équation suivante :

$$ee \geq (1 - (1 - \zeta)^2) \times 100$$

où  $\zeta$  représente le taux de réaction, c'est-à-dire la proportion de molécules ayant été photolysées [9]. Les prédictions ont été confirmées en irradiant des mélanges racémiques d'acides aminés sous forme solide et en mesurant l'excès énantiomérique pour différentes longueurs d'onde [13]. Nos résultats ont également mis en évidence un effet miroir entre l'irradiation par la l-LCP et la r-LCP. Pour l'alanine, les valeurs des  $ee_L$  obtenus étaient de signe opposé : 4,2 % avec la l-LCP et -4,2 % avec la r-LCP à 200 nm ; 3,2 % avec la r-LCP et -3,1 % avec la l-LCP à 184 nm. Le signe et les valeurs des excès énantiomériques sont en accord avec les bandes d'absorption des spectres d'anisotropie de ces acides aminés à 200 et 184 nm et les taux de réactions  $\zeta$ .

d'altération, notamment aqueuse, subies par les corps extraterrestres aient eu un effet amplificateur de l'excès énantiomérique initial.

Les analyses d'échantillons extraterrestres ne se sont pas cantonnées à la recherche d'acides aminés. Avant la chute de la météorite de Murchison, des sucres tels que le glucose, le mannose, le xylose et l'arabinose avaient été détectés [22]. Cependant, les méthodes utilisées à cette époque étaient limitées et les expériences sujettes aux contaminations. Il a fallu attendre 2001 pour que de nombreux dérivés de sucres (oses alcool, oses acide) ainsi qu'un sucre non chiral soient identifiés dans les météorites de Murchison et de Murray [23]. En particulier, la détection de sucres rares et non biologiques a confirmé l'origine abiotique de ces dérivés de sucres.

Les premières analyses énantiosélectives de dérivés de sucres météoritiques furent réalisées quelques années plus tard à partir de plusieurs météorites [23]. Hormis quelques exceptions, les dérivés de sucres présentaient tous un excès énantiomérique de la forme D. Par exemple, les oses acides à cinq carbones ont été détectés en excès de la forme D, jusqu'à un  $e_D$  de 82 %. L'excès énantiomérique de la forme D de l'acide arabinonique est à noter puisque les formes L de celui-ci ainsi que celle de sa forme réduite, l'arabinose, sont majoritaires dans la nature. De même, l'acide lyxonique, naturellement rare, présente lui aussi un excès de la forme D.

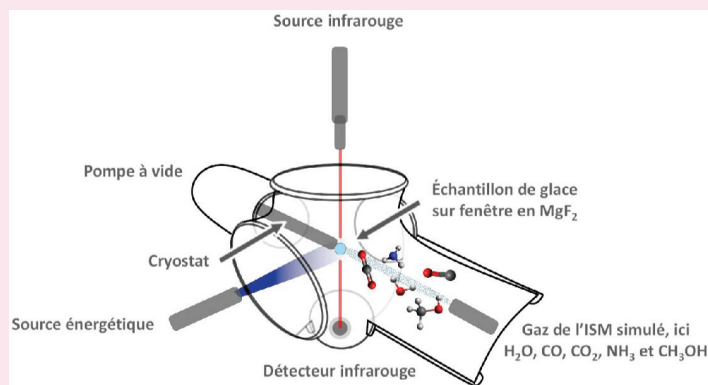
La richesse et la diversité chimiques mises en lumière dans les échantillons extraterrestres montrent que le milieu interstellaire est propice à une chimie organique complexe. Les objets extraterrestres, dont la filiation interstellaire est plus que probable, peuvent désormais être vus comme ayant ensemencé notre planète avec les molécules essentielles à l'apparition de la vie, en qualité (composition chimique) comme en propriété physique essentielle (leur rupture initiale de symétrie).

## Synthèse interstellaire de molécules prébiotiques

Les nuages interstellaires, aussi appelés nuages moléculaires, sont composés de gaz – essentiellement du dihydrogène – et de particules très fines appelées grains de poussière interstellaire. Dans ce gaz, on trouve aussi des molécules simples composées de carbone, d'azote et d'oxygène [24]. Les faibles températures des grains (~ 10-20 K) entraînent une condensation des molécules au contact de ces grains de poussière et la formation de manteaux de glaces interstellaires. L'irradiation de cette matière par divers rayonnements, notamment UV, est à l'origine de nombreuses réactions menant à des structures moléculaires plus complexes. À la différence de la chimie du gaz qui est une chimie exclusivement bimoléculaire, la chimie des glaces est une chimie du solide qui permet la croissance de molécules bien plus complexes et abondantes. Notre groupement de recherche a développé une grande expertise pour reproduire ces phénomènes en laboratoire et ainsi synthétiser des analogues de glace interstellaire dans des conditions simulant celles du milieu interstellaire ou pré-cométaire (*encadré 2*) [7]. Des molécules simples détectées dans le milieu interstellaire, telles que l'eau, l'ammoniac ou le méthanol, sont nébulisées sous vide poussé et condensées sur une fenêtre inerte tout en étant irradiées par différentes sources énergétiques, le tout à des températures très basses. La formation de nouvelles espèces chimiques est suivie par des méthodes spectroscopiques [25]. Les analogues de glace sont ensuite analysés par des méthodes de chromatographie multidimensionnelle en phase gazeuse. Cette étape permet

### Encadré 2

#### La glace interstellaire synthétique



Montage expérimental de la synthèse de molécules dans les conditions du milieu interstellaire (ISM).

Les molécules représentatives de l'ISM, telles que l'eau, le monoxyde et le dioxyde de carbone, l'ammoniac ou encore le méthanol, sont déposées sur une fenêtre de fluorure de magnésium (transparent aux rayons infrarouges) à basse température (< 80 K) et basse pression. La composition de l'ISM est variable et cette liste est donc non exhaustive. Ce mélange, représentant un analogue de glace interstellaire, est irradié avec des rayonnements ultraviolets : polarisés pour la synthèse asymétrique de molécules, ou non polarisés. Les spectres infrarouges sont enregistrés pendant l'expérience pour suivre l'évolution de cet analogue de glace interstellaire ainsi que son épaisseur. Après réchauffement jusqu'à température ambiante, les résidus de matière organique obtenus sont analysés par différentes techniques analytiques, dont la chromatographie gazeuse énantiosélective. Pour une description précise des analogues de glace interstellaire, voir [25].

l'identification et la quantification des molécules formées qui présentent une très grande diversité chimique.

Au début des années 2000, deux équipes ont réalisé la synthèse de plusieurs acides aminés détectés dans les météorites, dont plusieurs protéinogènes, dans des conditions mimant le milieu interstellaire. Le premier groupe a irradié un mélange d'eau, de méthanol, d'ammoniac et d'acide cyanhydrique par du rayonnement UV [26]. La seconde équipe a montré que l'acide cyanhydrique pouvait être remplacé par du monoxyde et du dioxyde de carbone [27]. Ces différences dans la composition du mélange de réactifs n'ont pas entraîné de changement majeur dans la composition finale. Pour ces deux expériences, la glycine était l'acide aminé formé le plus abondant. La glycine est le plus simple des acides aminés, mais aussi le seul à avoir été détecté directement dans l'espace, et plus précisément dans la chevelure de la comète 67P/Churyumov-Gerasimenko par la mission Rosetta [28]. Notre équipe a aussi détecté des sucres dans des échantillons de glaces interstellaires simulées à partir d'un mélange d'eau, de méthanol et d'ammoniac. L'irradiation par un rayonnement UV a conduit à la formation d'aldéhydes simples, de dialdéhydes, et surtout d'hydroxyaldéhydes [29]. Parmi ces aldéhydes, deux ont un rôle majeur dans les procédés prébiotiques : le glycolaldéhyde et le glyceraldéhyde, qui sont proposés comme intermédiaires clés dans la synthèse de ribonucléotides, les monomères de l'ARN [30]. Plusieurs équipes de recherche se sont récemment illustrées en détectant les unités monomères chirales constitutives de l'ARN (le ribose) et de l'ADN (le 2-désoxyribose) dans des analogues de glaces interstellaires (*figure 4*) [31-32]. Ces études ont

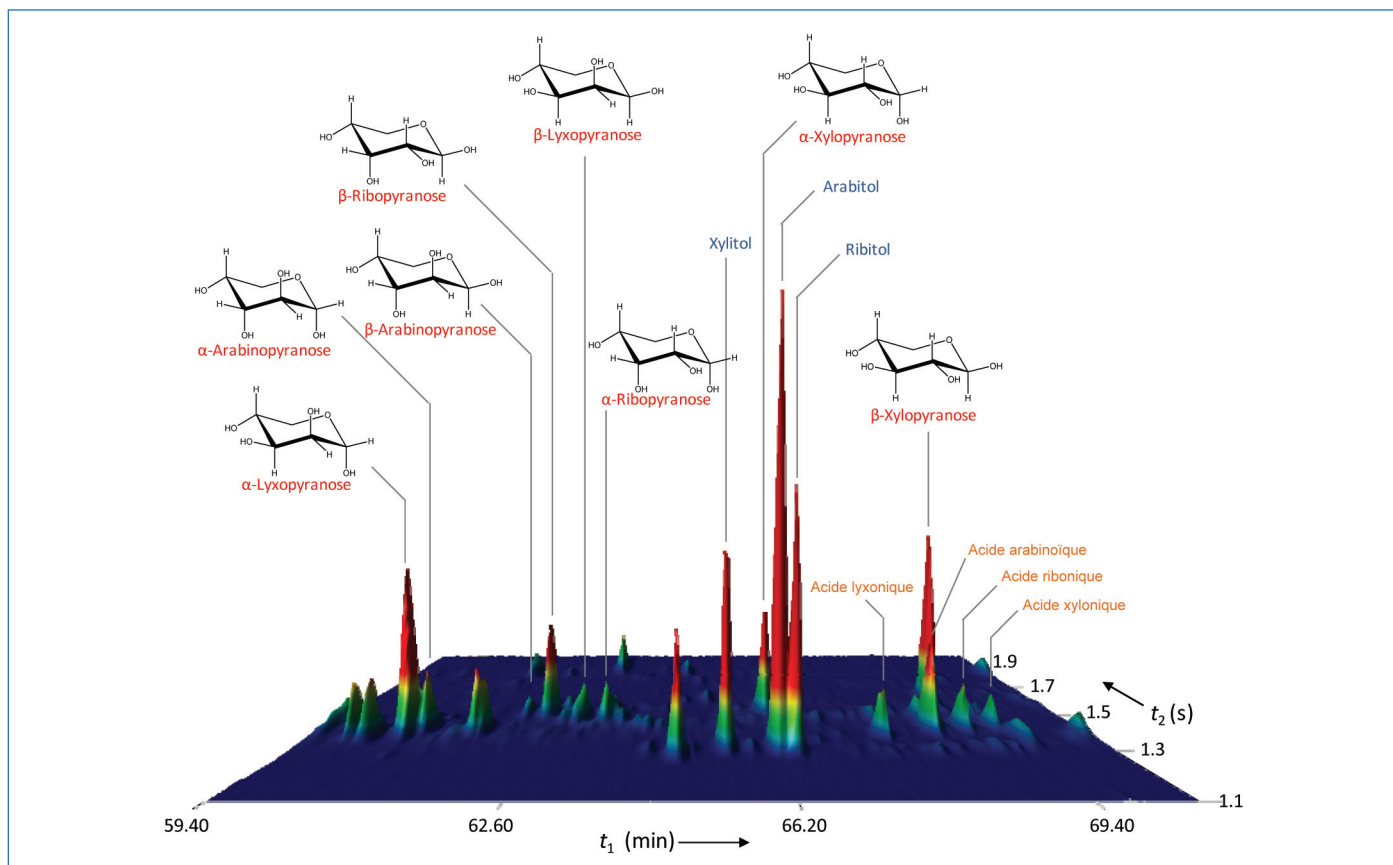


Figure 4 - Chromatogramme bidimensionnel en phase gazeuse du ribose et d'autres sucres simples extraits du résidu organique d'un analogue de glaces interstellaires.

suggéré la possibilité d'une origine extraterrestre des sucres qui sont à la base du matériel génétique.

Outre le carbone, l'azote et l'oxygène, le phosphore complète la famille des éléments essentiels à la vie. Il est présent dans les biopolymères d'ADN et d'ARN qui stockent l'information génétique. Les molécules phosphorylées jouent un rôle central dans un grand nombre de processus métaboliques assurant les fonctions vitales de l'organisme, comme le stockage et le transport de l'énergie chimique.

La présence de molécules contenant un atome de phosphore dans le milieu interstellaire a été mise en évidence par des mesures spectroscopiques réalisées depuis l'observatoire spatial européen Herschel de la région circumstellaire CW Leonis (IRC + 10216) [33]. Cette observation a été confirmée par la détection *in situ* de phosphine ( $\text{PH}_3$ ) dans la chevelure de la comète 67P/Churyumov-Gerasimenko par la sonde Rosetta [28]. Notons au passage que le phosphore interstellaire est un élément présent dans le gaz et qu'il est donc susceptible de s'hydrogéner pour former la phosphine ( $\text{PH}_3$ ) en entrant dans les nuages moléculaires au contact des grains froids, comme c'est le cas pour l'oxygène ( $\text{H}_2\text{O}$ ), l'azote ( $\text{NH}_3$ ) et le carbone ( $\text{CH}_4$ ). Toutes ces molécules ont été observées dans les années 1990-2000 par les satellites ISO et Spitzer. En intégrant cette molécule de phosphine dans la composition initiale de glace interstellaire simulée, trois molécules centrales des voies de synthèse des composés organiques phosphorylés ont été formées et détectées : les acides phosphorique, phosphonique et pyrophosphorique [34].

Les expériences mentionnées jusqu'ici ont démontré la possibilité de former de nombreuses molécules « biologiques » comme les acides aminés, les sucres et potentiellement les composés organiques phosphorylés. Pour des limitations techniques, la plupart de ces études ne se sont pas intéressées

à la chiralité de ces molécules. Notre groupement de recherche a combiné plusieurs méthodes expérimentales qui ont permis la synthèse énantiosélective de molécules prébiotiques dans des conditions interstellaires.

### Synthèse et excès énantiomérique

Jusqu'à présent, les conditions interstellaires limitent la détection de la LCP au proche infrarouge. Ce rayonnement a été mis en évidence dans deux régions de formation stellaire : le nuage moléculaire d'Orion et la nébuleuse de la Patte de Chat [2-3]. Récemment, une équipe japonaise a montré que cette lumière LCP est présente dans douze régions de formation stellaire, ce qui en fait un phénomène très général [4]. Ces mesures indiquent que notre système solaire et les molécules prébiotiques se seraient formés dans un environnement soumis à une irradiation de LCP.

La majorité des études sur des processus photochimiques induits par un rayonnement UV circulairement polarisé et dans des conditions similaires au milieu interstellaire ont porté sur la formation d'acides aminés. Des excès énantiomériques faibles mais significatifs ont été mesurés pour l'alanine dans des analogues de glaces interstellaires : - 1,3 % et 0,7 % après irradiation avec la *r*-LCP et la *l*-LCP, respectivement [35].

En particulier, nos travaux ont établi des relations entre le signe des excès énantiomériques induits et l'hélicité droite ou gauche de la LCP. Nous avons également mis en évidence une dépendance de l'excès énantiomérique au nombre de photons chiraux reçus par molécule irradiée. Ces prédictions ont été confirmées lors de la synthèse en conditions interstellaires de cinq autres acides aminés protéinogènes présentant des excès énantiomériques compris entre - 0,2 et - 2,5 % [36].

Ces expériences ont démontré que des processus photochimiques impliquant la LCP constituent une voie de synthèse et de rupture de symétrie de molécules biologiques. Les nuages interstellaires seraient à la fois le lieu de synthèse des premières molécules prébiotiques et de création d'excès énantiomérique. Selon ce modèle, les molécules prébiotiques ont été conservées dans les restes du disque protoplanétaire (astéroïdes et comètes) durant la formation des planètes du système solaire. Elles auraient finalement rejoint la Terre lors de collisions. Ces molécules se seraient alors retrouvées dans un environnement physico-chimique ayant favorisé la mise en place d'une chimie prébiotique débouchant sur l'émergence du vivant.

### Perspectives : confirmer l'origine extraterrestre des briques élémentaires du vivant par des analyses d'échantillons collectés dans l'espace

Les études sur l'origine extraterrestre des briques de la vie se sont construites sur la formation, la détection *in situ* et *ex situ*, ainsi que les simulations dans des laboratoires d'astrochimie de molécules prébiotiques simples. Aujourd'hui, et notamment grâce à l'évolution des outils d'analyse et de modélisation de haute performance, il devient possible de caractériser des quantités infimes dans des échantillons extraterrestres comme des météorites ou les échantillons prélevés sur des astéroïdes. La sonde Hayabusa 2, lancée par l'agence spatiale japonaise JAXA, a récemment réalisé une manœuvre d'une grande complexité pour aller au contact de l'astéroïde Ryugu et prélever de la matière datant de 4,5 milliards d'années ! Les responsables de la mission espèrent avoir collecté environ 100 milligrammes de ce matériau précieux. Le retour sur Terre de ces échantillons est prévu pour décembre 2020. Leur analyse par des techniques nettement plus élaborées et précises que celles embarquées sur les sondes spatiales (e.g. Stardust et/ou Rosetta) apportera des réponses aux grandes questions scientifiques telles que la formation de notre système solaire, sa composition chimique, et les conséquences du bombardement météoritique à la fin de la période d'accrétion.

Grâce au soutien de l'Europe, du CNRS et du CNES, notre laboratoire développe des protocoles analytiques innovants basés sur la chromatographie bidimensionnelle en phase gazeuse pour répondre aux appels d'offres d'analyse des échantillons originaux des missions spatiales en cours et à venir très prochainement. Ces méthodes permettent la quantification au niveau de la picomole pour des sucres et de la femtomole pour des acides aminés. Notre expertise dans ces méthodes d'identification et de quantification nous permettra de répondre, en partie, aux questions de l'origine des briques essentielles à la vie. Nos développements spectroscopiques apporteront quant à eux des réponses sur les causes de leur caractère asymétrique qui est probablement l'un des marqueurs les plus fondamentaux du scénario brièvement décrit ici.

Les auteurs remercient tous les collaborateurs ayant participé aux travaux et discussions décrits dans cet article – Laurent Nahon (synchrotron SOLEIL), Søren V. Hoffmann (synchrotron ISA, Danemark) et Grégoire Danger (Université Aix-Marseille) –, ainsi que les financeurs des projets présentés – le Conseil européen de la recherche (ERC StG 804144), l'Agence spatiale française (CNES), l'Agence nationale de la recherche (ANR) pour UCA<sup>JEDI</sup> [ANR-15-IDEX-01], [ANR-18-CE29-0004-01] et le Programme National de Physique Chimie du Milieu Interstellaire (CNRS-PCMI).

- [1] García A.D., Meinert C., Sugahara H., Jones N.C., Hoffmann S.V., Meierhenrich U.J., The astrophysical formation of asymmetric molecules and the emergence of a chiral bias, *Life*, **2019**, 9, p. 29.
- [2] Bailey J. et al., Circular polarization in star-formation regions: implications for biomolecular homochirality, *Science*, **1998**, 281, p. 672.
- [3] Kwon J. et al., Near-infrared circular polarization of NGC 6334-V, *Astrophys. J. Lett.*, **2013**, 765, p. L6.
- [4] Kwon J. et al., Near-infrared polarimetry of the outflow source AFGL 6366S: detection of circular polarization, *Astrophys. J.*, **2018**, 156, p. 1.
- [5] Cronin J.R., Pizzarello S., Enantiomeric excesses in meteoritic amino acids, *Science*, **1997**, 275, p. 951.
- [6] Glavin D.P., Dworkin J.P., Enrichment of the amino acid L-isovaline by aqueous alteration on CI and CM meteorite parent bodies, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **2009**, 106, p. 5487.
- [7] Le Sergeant d'Hendecourt L., Modica P., Meinert C., Nahon L., Meierhenrich U., Interstellar ices: a possible scenario for symmetry breaking of extraterrestrial chiral organic molecules of prebiotic interest, *J. of Interd. Method. and Issues in Science*, **2019**, arxiv.org/abs/1902.04575.
- [8] Inoue Y., Ramamurthy V., *Chiral photochemistry, molecular and supramolecular photochemistry*, Marcel Dekker, **2004**.
- [9] Kuhn W., Braun E., Photochemische Erzeugung optisch aktiver Stoffe, *Naturwissenschaften*, **1929**, 17, p. 227.
- [10] Meierhenrich U.J., Nahon L., Alcaraz C., Bredehöft J.H., Hoffmann S.V., Barbier B., Brack A., Asymmetric vacuum UV photolysis of the amino acid leucine in the solid state, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2005**, 44, p. 5630.
- [11] Meierhenrich U.J., Filippi J.-J., Meinert C., Bredehöft J.H., Takahashi J., Nahon L., Jones N.C., Hoffmann S.V., Circular dichroism of amino acids in the vacuum-ultraviolet region, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2010**, 49, p. 7799.
- [12] Meinert C. et al., Anisotropy spectra of amino acids, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2012**, 51, p. 4484.
- [13] Meinert C., Hoffmann S.V., Cassam-Chenai P., Evans A.C., Giri C., Nahon L., Meierhenrich U.J., Photonenergy-controlled symmetry breaking with circularly polarized light, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2014**, 53, p. 210.
- [14] Berzelius J.J., Ueber Meteorsteine, *Ann. Phys. Chem.*, **1834**, 109, p. 113.
- [15] Wöhler F., Die organische Substanz im Meteorsteine von Kaba, *Sitzber. Akad. Wiss. Wien, Math. Naturw. Kl.*, **1859**, 109, p. 349.
- [16] Kvenvolden K. et al., Evidence for extraterrestrial amino-acids and hydrocarbons in the Murchison meteorite, *Nature*, **1970**, 228, p. 923.
- [17] Kvenvolden K.A., Lawless J.G., Ponnampereuma C., Nonprotein amino acids in the Murchison meteorite, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **1971**, 68, p. 486.
- [18] Lawless J.G., Kvenvolden K.A., Peterson E., Ponnampereuma C., Moore C., Amino acids indigenous to the Murray meteorite, *Science*, **1971**, 173, p. 626.
- [19] Myrgorodska I., Meinert C., Martins Z., Le Sergeant d'Hendecourt L., Meierhenrich U.J., Molecular chirality in meteorites and interstellar ices, and the chirality experiment on board the ESA cometary Rosetta mission, *Angew. Chem. Int. Ed.*, **2015**, 54, p. 1402.
- [20] Cronin J.R., Pizzarello S., Amino acid enantiomer excesses in meteorites: origin and significance, *Adv. Space Res.*, **1999**, 23, p. 293.
- [21] Pizzarello S., Cronin J.R., Non-racemic amino acids in the Murray and Murchison meteorites, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **2000**, 64, p. 329.
- [22] Kaplan I.R., Degens E.T., Reuter J.H., Organic compounds in stony meteorites, *Geochim. Cosmochim. Acta*, **1963**, 27, p. 805.
- [23] Cooper G., Rios A.C., Nuevo M., Monosaccharides and their derivatives in carbonaceous meteorites: a scenario for their synthesis and onset of enantiomeric excesses, *Life*, **2018**, 8, p. 36.
- [24] Mayo Greenberg J., Chirality in interstellar dust and in comets: life from dead stars, *AIP Conf. Proc.*, **1996**, 379, p. 185.
- [25] Ghiavassa T., Borget F., Aycard J.-P., Dartois E., Le Sergeant d'Hendecourt L., La chimie des glaces interstellaires : à la recherche des molécules du vivant ?, *L'Act. Chim.*, **2005**, 283, p. 12.
- [26] Bernstein M.P., Dworkin J.P., Sandford S.A., Cooper G.W., Allamandola L.J., Racemic amino acids from the ultraviolet photolysis of interstellar ice analogues, *Nature*, **2002**, 416, p. 401.
- [27] Muñoz Caro G.M., Meierhenrich U.J., Schutte W.A., Barbier B., Arcones Segovia A., Rosenbauer H., Thiemann W.H.-P., Brack A., Greenberg J.M., Amino acids from ultraviolet irradiation of interstellar ice analogues, *Nature*, **2002**, 416, p. 403.
- [28] Altwegg K. et al., Prebiotic chemicals – amino acid and phosphorus – in the coma of comet 67P/Churyumov-Gerasimenko, *Sci. Adv.*, **2016**, 2, p. e1600285.
- [29] de Marcellis P., Meinert C., Myrgorodska I., Nahon L., Buhse T., Le Sergeant d'Hendecourt L., Meierhenrich U.J., Aldehydes and sugars from evolved precometary ice analogs: importance of ices in astrochemical and prebiotic evolution, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, **2015**, 112, p. 965.

- [30] Powner M.W., Gerland B., Sutherland J.D., Synthesis of activated pyrimidine ribonucleotides in prebiotically plausible conditions, *Nature*, **2009**, 459, p. 239.
- [31] Meinert C. *et al.*, Ribose and related sugars from ultraviolet irradiation of interstellar ice analogs, *Science*, **2016**, 352, p. 208.
- [32] Nuevo M., Cooper G., Sandford S.A., Deoxyribose and deoxysugar derivatives from photoprocessed astrophysical ice analogues and comparison to meteorites, *Nat. Commun.*, **2018**, 9, p. 5276.
- [33] Agúndez M., Cernicharo J., Decin L., Encrenaz P., Teyssier D., Confirmation of circumstellar phosphine, *Astrophys. J. Lett.*, **2014**, 790, p. L27.
- [34] Turner A.M. *et al.*, An interstellar synthesis of phosphorus oxoacids, *Nat. Commun.*, **2018**, 9, p. 3851.
- [35] de Marcellus P., Meinert C. *et al.*, Non-racemic amino acid production by ultraviolet irradiation of achiral interstellar ice analogs with circularly polarized light, *Astrophys. J. Lett.*, **2011**, 727, p. L27.
- [36] Modica P., Meinert C., de Marcellus P., Nahon L., Meierhenrich U.J., Le Sergeant d'Hendecourt L., Enantiomeric excesses induced in amino acids by ultraviolet circularly polarized light irradiation of extraterrestrial ice analogs: a possible source of asymmetry for prebiotic chemistry, *Astrophys. J. Lett.*, **2014**, 788, p. 79.

**Adrien D. GARCIA**, doctorant, **Jérémie TOPIN**, maître de conférences, **Raphaël L. PEPINO**, doctorant, **Uwe J. MEIERHENRICH**, professeur, et **Cornelia MEINERT\***, chargée de recherche au CNRS, Institut de Chimie de Nice, Université Côte d'Azur, CNRS, UMR 7272.

**Louis LE SERGEANT D'HENDECOURT**, directeur de recherche au CNRS, Laboratoire de Physique des Interactions Ioniques et Moléculaires, Aix-Marseille Université, CNRS, UMR 7345.

**Cornelia Meinert a reçu la Médaille de bronze du CNRS en 2018.**

\*Courriel : [Cornelia.Meinert@univ-cotedazur.fr](mailto:Cornelia.Meinert@univ-cotedazur.fr)

© John PUSCEDU/CNRS Photothèque.



**Cornelia Meinert**

## Dernière parution de la collection **CHIMIE ET...**

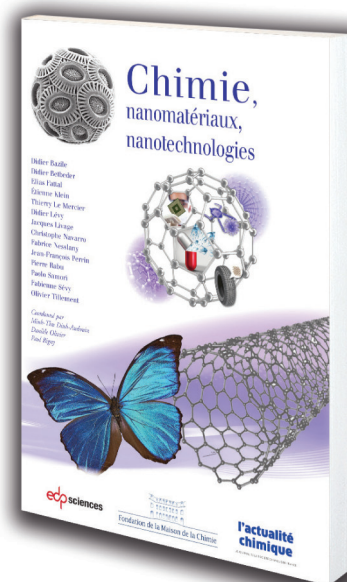
### Chimie, nanomatériaux, nanotechnologies

Coordination éditoriale par M.-T. Dinh-Audouin, D. Olivier et P. Rigny

On rencontre les nanotechnologies partout : dans nos smartphones, les nouveaux médicaments, l'alimentation ou les cosmétiques, dans les nouveaux matériaux pour le bâtiment, l'automobile ou l'énergie... Ils intriguent, ils inquiètent, ils enthousiasment, mais que sont-ils ?

Cet ouvrage reprend les exposés d'experts de l'industrie et des laboratoires qui font comprendre les propriétés étonnantes et prometteuses des nanomatériaux. Le thème coordinateur de ces exposés est l'utilisation de la chimie dans tous ses aspects – organique ou supramoléculaire pour la nanomédecine, inorganique ou polymère pour la nanoélectronique –, sa puissance d'innovation et son rôle clé pour mettre à notre disposition cette spectaculaire richesse de propriétés.

Les questions sur la sécurité des nanomatériaux ne sont pas absentes : on voit le soin qui est déployé dans les laboratoires pour qu'ils soient caractérisés et pour mesurer les risques potentiels évalués. L'ambiguïté première (les nanomatériaux sont-ils utiles ? Ou dangereux ?) nous confronte à nous-mêmes : sommes-nous pour le progrès ? Ou sommes-nous en face d'innovations au simple but de développer la consommation ? De quoi apprendre le nouveau monde technologique et réfléchir !



ISBN : 978-2-7598-2376-5  
240 pages couleur  
Prix : 25 € TTC

Commandez en ligne sur [laboutique.edpsciences.fr](http://laboutique.edpsciences.fr)

**edp sciences**