

Le rayonnement synchrotron et l'asymétrie du vivant

André Brack, Uwe Meierhenrich et Laurent Nahon

Résumé Les systèmes vivants sont asymétriques, non seulement au niveau macroscopique mais surtout au niveau moléculaire. Les constituants élémentaires des polymères biologiques existent sous deux formes spéculaires, mais seule l'une des deux est utilisée pour aboutir à des systèmes moléculaires organisés homochiraux. Les excès énantiomériques mesurés sur des acides aminés météoritiques ouvrent une perspective séduisante quant à l'origine de cette homochiralité. Dans ce contexte, des films solides de D,L-leucine ont été soumis au rayonnement ultraviolet polarisé circulairement de la ligne de lumière SU5 du synchrotron du LURE à Orsay. Un enrichissement énantiomérique de l'ordre de 2,6 % a été obtenu. Dans une autre série d'expériences, seize acides aminés ont été synthétisés sous rayonnement UV lointain non polarisé. Ces expériences se prolongent aujourd'hui sur la ligne de lumière à polarisation variable DESIRS de SOLEIL.

Mots-clés Homochiralité biologique, excès énantiomérique, chondrite carbonée, énantiosélectivité, photolyse, photosynthèse, rayonnement synchrotron.

Abstract **Synchrotron radiation and the asymmetry of life**
Living systems are asymmetric at the macroscopic level, and even more importantly, at the molecular level. The building blocks of the biological polymers exist as two mirror-image forms but only one form is used to finally generate homochiral systems. The enantiomeric excesses measured for amino acids present in some carbonaceous chondrites open an interesting approach. In this context, solid films of racemic leucine were exposed to the UV circularly polarised synchrotron radiation of LURE in Orsay. An enantiomeric enrichment of 2.6% has been induced. In another run of experiments, sixteen amino acids were obtained when irradiating ices of simple molecules under non-polarised vacuum ultraviolet light. These experiments are presently extended by using the circularly polarised synchrotron radiation of the DESIRS beamline at SOLEIL.

Keywords Biological homochirality, enantiomeric excess, carbonaceous chondrite, enantioselectivity, photolysis, photosynthesis, synchrotron radiation.

« Celui qui n'éclate pas de rire, lorsqu'il se penche pour regarder ses pieds nus, celui-là n'a soit aucun sens de l'humour, soit aucun sens de la symétrie » (Descartes). L'asymétrie biologique n'est pas seulement macroscopique mais surtout moléculaire : les systèmes vivants n'utilisent qu'une seule des deux formes spéculaires des constituants élémentaires. C'est ainsi que les protéines ne renferment que la forme L des acides aminés.

Origine de l'homochiralité* biologique

Au titre des forces physiques chirales* susceptibles d'induire des dégradations ou des synthèses asymétriques et de conduire ainsi à des excès énantiomériques* (e.e), le rayonnement polarisé circulairement est particulièrement prometteur avec le nouvel éclairage apporté par l'analyse des météorites. Les chondrites carbonées sont des roches qui renferment entre 1,5 et 4 % de carbone, essentiellement organique [1-2]. Au nombre des milliers de molécules organiques identifiées dans la météorite de Murchison [3], il y a plus de 90 acides aminés dont huit font partie des vingt acides aminés protéiques. Bien que la plupart des acides aminés météoritiques soient sous forme racémique*, des e.e d'énantiomères L* ont été trouvés dans les météorites de Murchison (e.e 2,8-9,2 %) et Murray (e.e 1,0-6,0 %) pour six acides aminés α -méthyles. Ces acides aminés sont inconnus ou très rares dans la biosphère terrestre, de sorte que les e.e observés ne peuvent pas être attribués à une éventuelle contamination terrestre.

Les excès énantiomériques observés dans les météorites pourraient provenir d'une polarisation circulaire similaire à celle observée dans l'infrarouge dans un nuage moléculaire d'Orion [4]. Un tel rayonnement, sans doute aussi présent à courte longueur d'onde, pourrait induire dans l'UV des e.e d'acides aminés déposés ultérieurement sur la Terre primitive [5].

Glossaire

Les termes suivis d'un astérisque* dans le texte sont définis ci-dessous.

Chiralité : propriété des molécules non superposables à leur image dans un miroir plan.

Dichroïsme circulaire : différence d'absorption entre les polarisations circulaires droite et gauche pour un énantiomère donné.

Énantiomères : paire de molécules chirales, images l'une de l'autre dans un miroir plan.

Énantiosélectivité : propriété d'une réaction qui produit sélectivement un des deux énantiomères.

Excès énantiomérique : pourcentage de l'énantiomère dominant diminué du pourcentage de l'énantiomère minoritaire.

Homochiralité : propriété d'un système qui ne contient qu'un seul des deux énantiomères d'une molécule chirale.

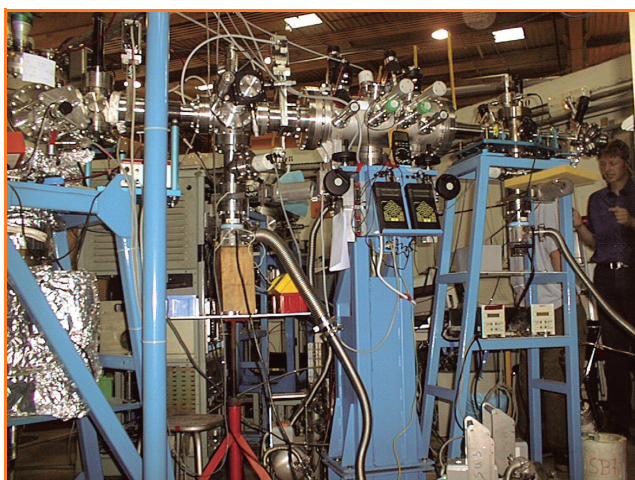
Racémique : mélange en égale abondance des deux énantiomères d'une molécule chirale.

Le rayonnement synchrotron : un outil de choix

Afin de simuler le rayonnement UV proche et lointain (dit VUV) très présent dans l'espace interstellaire et susceptible d'induire une riche photochimie, le rayonnement synchrotron est un outil précieux. En effet, ce rayonnement obtenu en faisant circuler des électrons ultra-relativistes dans un anneau de stockage permet, sur les installations modernes pourvues d'onduleurs « exotiques », de contrôler la polarisation du rayonnement émis et d'obtenir dans certains cas une parfaite polarisation circulaire [6]. Conjugué à la forte intensité de l'émission et à son accordabilité spectrale aisée sur toute la gamme du VUV, on obtient avec les lignes de lumière telles que SU5 au Lure [7] et aujourd'hui DESIRS [8] à SOLEIL des outils uniques permettant notamment d'induire des processus photo-induits asymétriques sur des systèmes chiraux [9].

Photodécomposition d'acides aminés sous rayonnement synchrotron polarisé

Des films solides de leucine contenant des proportions équivalentes des formes L et D ont été soumis au rayonnement dans l'UV lointain polarisé circulairement de la ligne de lumière SU5 du LURE (figure). Au préalable, nous avons enregistré le spectre de dichroïsme circulaire* [10] pour pouvoir sélectionner la longueur d'onde d'irradiation la plus efficace. Un enrichissement en l'un des énantiomères de l'ordre de 2,6 % a été obtenu en irradiant à 182 nm [11], traduisant une photolyse asymétrique à cette longueur d'onde. Ces expériences se prolongent aujourd'hui sur DESIRS à SOLEIL avec l'induction d'excès énantiomériques plus importants et la généralisation du phénomène à d'autres acides aminés.



Dispositif utilisé pour exposer des films de leucine au rayonnement synchrotron polarisé de la ligne SU5 du LURE (Orsay).

Irradiation d'analogues de glaces interstellaires

Pour conforter l'hypothèse d'une synthèse d'acides aminés dans l'espace interstellaire, des mélanges de glaces d'eau, d'ammoniac, de méthanol, de monoxyde et de dioxyde de carbone ont été irradiés sous UV lointain non polarisé dans des conditions mimant celles du milieu interstellaire. Nous avons identifié seize acides aminés dont six font partie des vingt acides aminés protéiques [12-13].

L'extension en cours de ce travail consiste, en collaboration avec l'équipe de Louis d'Hendecourt (Institut d'Astrophysique Spatiale à Orsay), à réaliser des irradiations d'analogues de glaces interstellaires présentes dans les nuages moléculaires,

glaces dont la composition chimique commence à être très bien établie. Ces glaces, composées de CH₃OH, NH₃ et H₂O, sont irradiées par le rayonnement synchrotron polarisé circulairement de la ligne DESIRS de SOLEIL. Elles évoluent chimiquement vers la constitution d'un résidu organique réfractaire où l'on cherche à détecter en aval une possible synthèse asymétrique d'acides aminés. L'analyse multidimensionnelle et énantiosélective* par GCxGC/TOF-MS indique un excès énantiomérique significatif et supérieur de 1,3 % pour l'acide aminé alanine [14]. Cet excès est comparable à celui mesuré dans les météorites primitives.

Références

- [1] Pizzarello S., Shock E., The organic composition of carbonaceous meteorites: the evolutionary story ahead of biochemistry, *Cold Spring Harb. Perspect. Biol.*, **2010**, 2:a002105.
- [2] Pizzarello S., The chemistry that preceded life's origin: a study guide from meteorites, *Chem. Biodiv.*, **2007**, 4, p. 680.
- [3] Schmitt-Kopplin P., Gabelica Z., Gougeon R.D., Fekete A., Kanawati B., Harir M., Gebefuegi I., Eckel G., Hertkorn N., High molecular diversity of extraterrestrial organic matter in Murchison meteorite revealed 40 years after its fall, *Natl. Acad. Sci. USA*, **2010**, 107, p. 2763.
- [4] Fukue T., Tamura M., Kandori R., Kusakabe N., Hough J.H., Bailey J., Whittett D.C.B., Lucas P.W., Nakajima Y., Hashimoto J., Extended high circular polarization in the Orion massive star forming region: implications for the origin of homochirality in the solar system, *Orig. Life Evol. Biosph.*, **2010**, 40, p. 335.
- [5] Meinert C., Filippi J.-J., Nahon L., Hoffmann S.V., d'Hendecourt L., de Marcellus P., Bredehöft J.H., Thiemann W.H.P., Meierhenrich U.J., Photochirogenesis: photochemical models on the origin of biomolecular homochirality, *Symmetry*, **2010**, 2, p. 1055.
- [6] Nahon L., Corlier M., Peaupardin P., Marteau F., Marcouille O., Brunelle P., Alcaraz C., Thiry P., A versatile electromagnetic planar/helical crossed undulator optimized for the SU5 low energy high resolution beamline at Super-ACO, *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A*, **1997**, 396, p. 237.
- [7] Nahon L., Alcaraz C., SU5: a calibrated variable-polarization synchrotron radiation beam line in the vacuum-ultraviolet range, *Applied Optics*, **2004**, 43, p. 1024.
- [8] www.synchrotron-soleil.fr/portal/page/portal/Recherche/LignesLumiere/DESIRS
- [9] Nahon L., Garcia G., Powis I., Meierhenrich U., Brack A., Advanced search for the origin of life's homochirality: asymmetric photon induced processes on chiral compounds with far UV circularly polarized synchrotron radiation, *SPIE Proceedings: Instruments, Methods and Missions for Astrobiology X*, **2007**, 6694, p. 69403.
- [10] 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.
- [11] 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.
- [12] 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.
- [13] Meierhenrich U.J., *Amino Acids and the Asymmetry of Life – Caught in the Act of Formation*, Springer, **2008**.
- [14] De Marcellus P., Meinert C., Nuevo M., Filippi J.-J., Danger G., Deboffe D., Nahon L., Le Sergeant d'Hendecourt L., Meierhenrich U.J., Non-racemic amino acid production by ultraviolet irradiation of achiral interstellar ice analogs with circularly polarized light, *The Astrophysical Journal Letters*, **2011**, 727, p. L27.



A. Brack



U. Meierhenrich



L. Nahon

André Brack (auteur correspondant)

est directeur de recherche honoraire CNRS, Centre de Biophysique moléculaire, Orléans¹.

Uwe Meierhenrich

est professeur à l'Université de Nice-Sophia Antipolis, Laboratoire de Chimie des Molécules Bioactives et des Arômes².

Laurent Nahon

est responsable de la ligne DESIRS du synchrotron SOLEIL³.

¹ Centre de Biophysique moléculaire, CNRS, Rue Charles Sadron, F-45071 Orléans Cedex 2.

Courriel : brack@cns-orleans.fr

² Université de Nice-Sophia Antipolis, Laboratoire de Chimie des Molécules Bioactives et des Arômes, UMR 6001 CNRS, 28 avenue Valrose, F-06108 Nice Cedex 2.

Courriel : Uwe.Meierhenrich@unice.fr

³ Ligne DESIRS, Synchrotron SOLEIL, L'Orme des Merisiers, Saint-Aubin, BP 48, F-91192 Gif-sur-Yvette Cedex.

Courriel : laurent.nahon@synchrotron-soleil.fr