

THESE

présentée

pour obtenir le grade de

DOCTEUR
DE L'UNIVERSITE LOUIS PASTEUR
DE STRASBOURG

par

Stéphane Dubant

**Molécules d'intérêt prébiotique dans des
simulations d'événements hydrothermaux:
vers la synthèse d'acides *n*-carboxyliques**

MM.	P. Albrecht	Directeur de thèse
	D. Uguen	
	M. Franck-Neumann	Examineurs
	W. Michaelis	
	J. Reisse	

Avec l'achèvement de ce travail et la possibilité de jeter sereinement un œil sur ces quelques années au Laboratoire de Géochimie Bioorganique, il me semble plus que justifié de remercier un certain nombre de personnes sans qui cette thèse n'aurait pas été la même. Tout d'abord, je tiens à remercier monsieur Pierre Albrecht, le directeur de ce laboratoire, qui m'a non seulement accordé sa confiance et m'a permis d'acquérir une formation plus complète, mais m'a également confié un sujet que je trouve particulièrement intéressant.

Je remercie également Messieurs les Professeurs Walter Michaelis, Daniel Uguen et Jacques Reisse, ainsi que Messieurs Pierre Albrecht et Michel Franck-Neumann de me faire l'honneur d'évaluer ce travail.

Un grand merci au GRK 532 qui a non seulement financé cette thèse mais m'a également permis d'élargir mes horizons scientifiques lors des "workshops" et des séminaires répartis au cours de ces trois années, ainsi que de rencontrer nombre de chimistes de différents domaines.

Il m'a aidé au jour le jour, m'a permis de garder le moral lorsque rien ne marchait (ce qui arrive certainement à tout thésard), a toujours de nouvelles idées très intéressantes, à toujours pris le temps de m'écouter et de donner son avis, est toujours prêt à partager son savoir, pour tout cela et pour sa bonne humeur constante, je tiens particulièrement à remercier Pierre Adam.

Merci également aux autres étudiants qui ont partagé avec moi ces quelques années, en particulier Nicolas Rouquette, Claude LeMilbeau, Sabine Mehay et Pierre LeMetayer pour la bonne humeur qu'ils ont su faire régner et leur complicité. Mais je n'oublie pas ceux qui ont été juste de passage, Laura Chiappini, Audrey Bednarczyk, Joachim Maurer et Frederic Jamil. Merci aussi à Yanek Hebting qui m'a guidé lors de mes débuts dans le laboratoire. Je remercie aussi les étudiants du R5.1 qui sont également de joyeux drilles.

Mes remerciements vont également à tous les membres du Laboratoire de Géochimie Bioorganique, à savoir Philippe Schaeffer (lorsque le sujet débordait sur la géologie) à Jean-Michel Trendel (pour les cafés le matin et l'approvisionnement en livres), à Estelle Motsch (pour les leçons et l'aide en SM ainsi que pour le moule à kouglhopf), à Clément Richert (pour m'avoir prêté sa machine et m'avoir enseigné l'CLHP, le squash et l'art du kouglhopf), à Patrick Wehrung (pour le bon fonctionnement de tous les appareils), à Agnès Schmitt (pour les questions administratives), à Marie-Claude Schweigert (qui m'a beaucoup aidé lors de mes débuts en chimie prébiotique tant par ses connaissances que sa motivation), à Gaby Schmitt (pour son constant souci de la sécurité des autres et sa bonne humeur), ainsi qu'à Armelle Charrié-Duhaut (pour son investissement dans l'intérêt général). Ils ont tous su maintenir une ambiance de travail studieuse et agréable.

Un grand merci à Mr Chaumont et Mme Liebs, qui m'ont permis d'effectuer sur leurs machines des analyses qui se sont révélées fort utiles par la suite et au Pr. Chetcutti pour son aide avec la chimie organométallique.

Enfin, je remercie l'ensemble des personnes qui m'ont soutenu durant le temps de ces travaux, ma famille, Amélie, ainsi que tous mes amis les Boulets (ils se reconnaîtront).

"Chacun a raison de son propre point de vue, mais il n'est pas impossible que tout le monde ait tort."

Ghandi

Sommaire

Sommaire	1
Abréviations	5
Introduction Générale	7
<i>Bibliographie Introduction</i>	15
1. Synthèse prébiotique de composés lipidiques dans des conditions simulant celles des événements hydrothermaux	17
1.1 <i>Introduction</i>	19
1.2 <i>Mises au point des conditions simulant un fumeur noir</i>	22
1.2.a Choix des réactifs mis en jeu	22
1.2.b Expériences de simulation mettant en jeu le dioxyde de carbone comme seule source de carbone	23
1.2.b.1 Présentation et résultats bruts de la simulation	23
1.2.b.2 Origine du COS et CS ₂	24
1.2.b.3 Origine des produits de réduction du dioxyde de carbone (CO et CH ₃ SH)	24
1.2.b.4 Origine des produits en C ₂ dans les expériences mettant en jeu CO ₂ comme seule source de carbone	27
1.2.b.4 Conclusions concernant les expériences réalisées avec le dioxyde de carbone	28
1.2.c Expériences mettant en jeu le monoxyde de carbone comme seule source de carbone	29
1.2.c.1 Présentation et résultats bruts de la simulation	29
1.2.c.2 Origine de COS, CO ₂ et de CS ₂	29
1.2.c.3 Formation des thiols, acides et dérivés d'acides carboxyliques	31
1.2.d Optimisation des paramètres lors de nos expériences	33
1.2.d.1 Evaluation du meilleur sulfure métallique comme catalyseur	33
1.2.d.2 Evaluation de l'influence du facteur temps	36
1.2.d.3 Evaluation du pH optimal	37
1.2.d.4 Evaluation du paramètre température	38
1.2.d.5 Influence de la quantité de sulfure d'hydrogène lors de la simulation	39
1.2.d Bilan de l'optimisation	40
1.3 <i>Conclusion</i>	41
1.4 <i>Bibliographie partie 1</i>	43
2. Elucidation des mécanismes réactionnels mis en jeu dans la synthèse de composés lipidiques à partir de CO/CO₂ et H₂S : Expériences de simulation sur des composés modèles	47
2.1 <i>Introduction</i>	49
2.2 <i>Réactivité de divers substrats modèles : Implication sur les mécanismes réactionnels</i>	49
2.2.1 Réactivité d'un thiol dans nos conditions hydrothermales	50

2.2.2	Réactivité d'un thioether	60
2.2.3	Réactivité de composés au degré d'oxydation des acides carboxyliques	62
2.2.4	Réactivité de composés comportant une double liaison	64
2.2.5	Réactivité des alcools dans nos conditions expérimentales	67
2.2.6	Conclusions	69
2.3	<i>Proposition de mécanismes</i>	70
2.3.1	Nature du catalyseur lors de nos expériences	71
2.3.2	« Water-Gas shift reaction », soufrée ou non soufrée	79
2.3.3	Mécanisme de formation du méthanethiol	82
2.3.4	Mécanisme pour la formation des thiols et équivalents acides carboxyliques	83
2.3.5	Mécanisme de réduction des thiols en alcanes, de formation de thioéthers ou d'alcènes à partir de thiols	86
2.3.6	Formation de l'acétone et de propane-2-thiol au cours de nos expériences	89
2.3.7	Mécanisme de formation de liaison carbone-carbone dans les expériences sans monoxyde de carbone	91
2.3.8	Conclusions	93
2.4	<i>Conclusion</i>	94
2.5	<i>Bibliographie partie II</i>	96

3. Rôle potentiel des sulfures métalliques dans les transformations subies par la matière organique dans les sédiments anoxiques riches en soufre et les réservoirs pétroliers 101

3.1	<i>Introduction</i>	103
3.2	<i>Réactions d'échange de soufre entre la matière organique et le sulfure d'hydrogène dans les réservoirs pétroliers catalysées par les sulfures métalliques</i>	104
3.3	<i>Sulfuration de la matière organique catalysée par les sulfures métalliques dans les sédiments riches en soufre</i>	106
3.4	<i>Réduction de la matière organique sédimentaire catalysée par les sulfures métalliques</i>	109
3.5	<i>Formation abiotique d'alcanes linéaires et addition de carbone sur certaines molécules lors de la diagenèse</i>	111
3.5.1	Formation abiotique d'alcanes	111
3.5.2	Origine possible des 3-alkyl et 3-carboxystéroïdes	112
3.6	<i>Conclusion</i>	114
3.7	<i>Bibliographie Partie 3</i>	115

4. Similitudes entre voies réactionnelles d'organismes anaérobies et voies réactionnelles rencontrées dans nos expériences de simulation hydrothermale 122

4.1	<i>Introduction</i>	124
4.2	<i>Du dioxyde de carbone à l'acide acétique: chemins rapprochés entre nos expériences de simulation et la voie de Wood-Ljungdahl</i>	124
4.3	<i>Réduction de thiols en alcanes dans les expériences de simulation hydrothermale et formation du méthane lors de la méthanogenèse : des similitudes frappantes</i>	128

4.4	<i>Analogies entre le rôle biologique des clusters fer/soufre et la réactivité des sulfures métalliques dans les expériences de simulation hydrothermale</i>	130
4.5	<i>Conclusion</i>	132
4.6	<i>Bibliographie partie 4</i>	133
5.	Conclusion générale	136
6.	Partie Expérimentale	142
	<i>6.1 Indications Générales</i>	<i>144</i>
	6.1.1 Mesures par spectrométrie de masse	144
	6.1.2 Techniques chromatographiques	145
	<i>6.2 Expériences de simulation en autoclave</i>	<i>146</i>
	6.2.1 Mise en œuvre d'une simulation	146
	6.2.2 Analyse des phases gazeuses et aqueuses	147
	<i>6.3 Expériences de simulation en flacons de verres</i>	<i>149</i>
	6.3.1 Mise en œuvre d'une simulation	149
	6.3.2 Analyse des phases gazeuses et aqueuses	152
	<i>6.4 Conditions d'analyses utilisées</i>	<i>153</i>
	6.4.1 Analyses par chromatographie gazeuse	153
	6.4.2 Analyses par chromatographie liquide haute performance	153
	<i>6.5 Evaluation des quantités de produits formées au cours de certaines expériences de simulation</i>	<i>154</i>
	<i>6.6 Analyses par diffraction des rayons X</i>	<i>156</i>
	<i>6.7 Données de spectrométrie de masse</i>	<i>157</i>

Abréviations

CCM: chromatographie sur couche mince

CG: chromatographie en phase gazeuse

CG-SM: chromatographie gazeuse couplée à la spectrométrie de masse

CODH/ACS: Carbone Monoxyde Déshydrogénase/ Acétyl Coenzyme A Synthase

DIF: détecteur à ionisation de flamme

FH4: tétrahydrofolate

CLHP: chromatographie liquide haute performance

CLHP-SM: chromatographie liquide haute performance couplée à la spectrométrie de masse

HS-HTP: 7-mercaptoheptanoyl-thréonine-phosphate

IC: ionisation chimique (SM)

IE: impact électronique (SM)

ID: mode introduction directe (SM)

L: ligand donneur de deux électrons dans un complexe

MPT: tétrahydrométhanoptérine

SM: spectrométrie de masse

UV: ultraviolet

Introduction Générale

« Comment le non vivant a-t-il pu engendrer une forme de vie, si simple soit-elle ? », voilà la question à laquelle la chimie prébiotique tente d'offrir un scénario valable. Cette discipline a vraiment pris son essor en 1953, suite à la publication par Miller des résultats de ses expériences de simulation d'une atmosphère primitive (mélange de gaz comprenant méthane, ammoniac, eau et hydrogène)¹. Il avait réussi à mettre en évidence la formation abiotique d'acides aminés après avoir appliqué pendant une semaine des décharges électriques à son mélange.

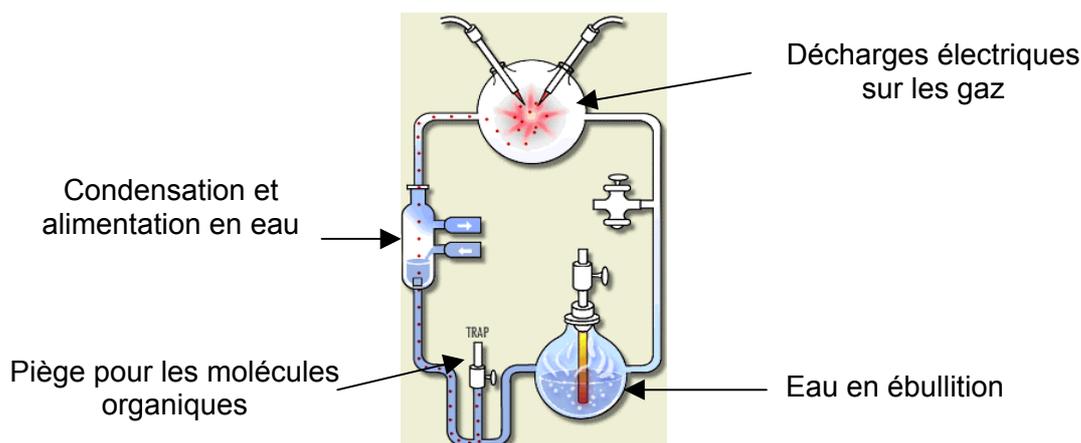


Figure 1: schéma du montage de l'expérience de Miller

Même si depuis, le mélange de gaz utilisé par Miller s'est révélé être une représentation d'atmosphère primitive probablement inadéquate (car trop réductrice²), cette expérience aura eu le mérite d'ouvrir le domaine de l'origine chimique de la vie à l'expérimentation. De nombreuses expériences ont été tentées depuis, pour synthétiser à partir de composés très simples la plupart des grandes familles de molécules constituant aujourd'hui l'ensemble des êtres vivants, tels les bases nucléiques ou les sucres.

Ainsi, Oro et al³ ont montré qu'une solution d'acide cyanhydrique suffisamment concentrée va spontanément former des purines. Ils proposent alors un scénario dans lequel un lagon contenant ce réactif va subir une forte évaporation due au rayonnement solaire, pour atteindre une concentration suffisante qui permettra la formation spontanée de ces bases nucléiques. Par la suite, une montée du niveau de la mer va disperser les molécules formées dans l'océan et assurer ainsi leur diffusion. De même, la synthèse prébiotique de sucres (dont le ribose est le représentant le plus important) par la réaction de Formose⁴, n'a jusqu'à présent pu être réalisée qu'avec des concentrations de formaldéhyde assez importantes (de l'ordre de 0,15M) et nécessite donc là encore des conditions permettant d'atteindre de telles concentrations en milieu naturel.

La première limitation de ce type de recherche vient donc de la nécessité de connaître les conditions environnementales qui régnaient sur Terre il y a plusieurs milliards d'années, pour que les scénarios envisagés pour la synthèse prébiotique de molécules soient crédibles. Les

données géologiques doivent donc permettre de déterminer un certain nombre de points, tels la composition atmosphérique, la présence d'eau liquide, de terres émergées ainsi que la nature des roches présentes. Ces informations permettent aux chercheurs de proposer des scénarios, en mettant en oeuvre des expériences simulant les conditions régnant sur la Terre primitive, telles qu'on peut les déduire d'après les hypothèses géologiques, et conduisant aux molécules importantes pour la vie.

Deux théories ont émergé quant à la nature du premier organisme apparu sur Terre et, selon celle que l'on adopte, certaines contraintes s'imposent. La première théorie implique une origine « hétérotrophe » de la vie. Dans ce scénario, une grande variété de molécules déjà complexes est formée en divers endroits selon des voies réactionnelles variées. Une fois réunies, celles possédant les propriétés adéquates vont s'organiser spontanément et former un proto-organisme : ici, les constituants précèdent le futur organisme qui s'assemble de lui-même et les voies ayant conduit à la formation des composés organiques ne seront pas forcément utilisées par le "proto-organisme" (on appelle communément cette hypothèse « théorie de la soupe prébiotique »). La deuxième hypothèse implique une origine « autotrophe » de la vie⁵. Dans cette hypothèse, une série de voies réactionnelles va permettre de synthétiser à partir de matériaux simples l'ensemble des composantes nécessaires à la construction et à la pérennité d'un "proto-organisme": ici, les cycles de fonctionnement de l'organisme le précédent, vont se charger de fabriquer le futur organisme et seront ensuite intégrés dans ses mécanismes internes.

De nos jours, le plus simple des organismes vivants est déjà une entité très complexe, dont la machinerie interne permet de synthétiser les molécules la constituant et celles dont elle a besoin pour se reproduire. Les matériaux présents à l'origine sur Terre sont, quant à eux, certainement très simples, tels les gaz mis en jeu par Miller. On peut alors envisager, qu'avant même que n'apparaisse une entité qualifiable d'organisme, des systèmes se mettent en place, qui seraient par la suite la base du mécanisme de fonctionnement du premier organisme. Ce "proto-organisme" pourrait avoir commencé par utiliser les composés très simples dont il aurait disposé pour les transformer en molécules plus élaborées. Il y aurait donc eu une complexification des matériaux disponibles. Pourtant, toutes les molécules synthétisées n'auraient certainement pas eu les propriétés nécessaires au bon fonctionnement du "proto-organisme", ou bien certaines auraient été meilleures que d'autres. Une sélection assimilable à une sélection de type Darwinienne aurait sans doute eu lieu. On qualifie ce phénomène supposé « d'évolution moléculaire ». Les molécules les plus appropriées réagiraient préférentiellement, excluant celles qui ne seraient pas adéquates sur le simple critère de la meilleure réactivité. Par la suite, la synthèse des composés les plus appropriés serait favorisée par le "proto-organisme", donc celle des molécules initialement synthétisées de façon abiotique mais dont les propriétés étaient les plus adaptées.

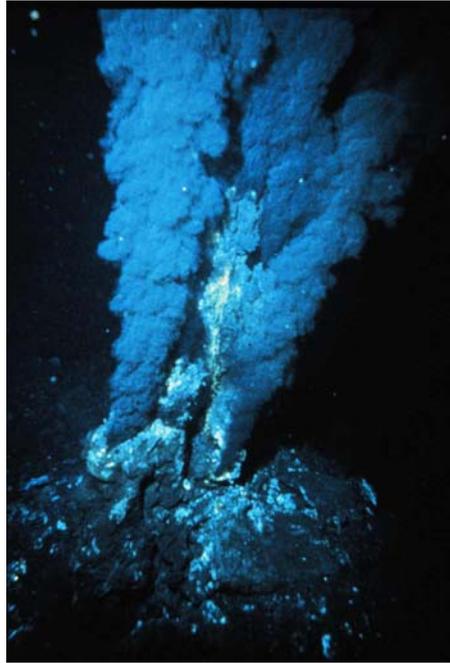


Photo 1: Fumeur noir

Pour qu'un tel phénomène puisse prendre place, on comprend aisément qu'il faut à notre "proto-organisme" une source constante de matière, des conditions réactionnelles stables sur une période de temps importante, mais suffisamment douces pour assurer la stabilité de molécules sensibles, à la température par exemple.

Les événements hydrothermaux sous-marins, ou fumeurs noirs (Photo 1) ont attiré l'attention des chimistes prébioticiens comme sites potentiels de l'origine de la vie. En 1977, grâce à un sous-marin baptisé « Alvin », des géologues ont découvert leur existence. Ils découvrirent

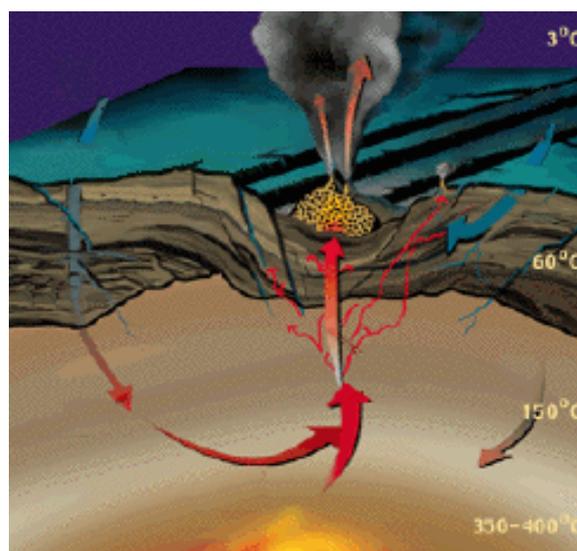


Figure 2: Schéma d'un fumeur noir

par la même occasion un écosystème dans lequel l'énergie solaire n'intervient pas. La chaleur est fournie par de l'eau chauffée au contact du magma et les microorganismes y vivant utilisent l'oxydation du sulfure d'hydrogène émis par l'évent comme source d'énergie primaire.

Les fumeurs noirs sont des phénomènes géologiques relativement courants aux alentours des dorsales océaniques. La Figure 2 en montre le principe de fonctionnement. L'eau s'infiltre dans des failles du plancher sous-marin et se réchauffe à proximité du magma. A chaud, elle extrait les roches en contact, dissout les sels et métaux et commence son ascension sous pression par un entraînement lié à une émission de divers gaz sous pression par la croûte terrestre. Arrivée en surface, au contact de l'eau de mer à 3°C environ, les cations métalliques présents dans le fluide émis précipitent et forment une cheminée qui ne cesse de grandir. L'eau à la sortie de la cheminée a un pH d'environ 3,0 et l'eau de mer d'environ 8,0. Sur une courte distance aux alentours du cône d'expulsion, le pH croît graduellement de 3 à 8, offrant une gamme de pH assez variée. La température de l'eau à la sortie varie selon les sites entre 10 et 350°C. Là encore, la température varie selon un gradient entre la température d'expulsion du fluide et les 3°C de l'eau de mer.

Mais ces paramètres physiques ne sont pas les seuls atouts des événements hydrothermaux. En effet, les fluides émis par les fumeurs noirs contiennent de nombreuses molécules ayant un potentiel reconnu en chimie prébiotique. Le dioxyde de carbone ainsi que le sulfure d'hydrogène⁶ sont les premiers d'entre eux, mais le monoxyde de carbone (bien que sa présence soit controversée), le oxysulfure de carbone, le dihydrogène et le méthane sont aussi présents, ainsi que, plus rarement, l'ammoniac, mais en quantités bien inférieures. De plus, comme nous l'avons évoqué précédemment, les cations métalliques dissous lors du passage de l'eau en profondeur vont précipiter avec le sulfure d'hydrogène sous l'action du refroidissement et former des cheminées constituées de sulfures métalliques (dont le fer est le plus abondant, voir Figure 3). Ces minéraux possèdent des capacités réductrices et catalytiques maintenant démontrées qui peuvent avoir une importance considérable en chimie prébiotique⁷.

	Cuivre %	Fer %	Zinc %	Nickel %
Echantillon 1	Traces	46,13	Non détecté	Traces
Echantillon 2	0,46	48,49	0,23	Traces
Echantillon 3	2,82	45,59	Traces	Non détecté

Figure 3: Exemples de teneurs de quelques métaux dans une cheminée hydrothermale (prélèvement à des endroits différents de la cheminée)

De nombreux autres métaux sont présents dans les fumeurs noirs, tels que le manganèse, le plomb, le cobalt, l'argent, le chrome ou même l'or. On peut également trouver plusieurs autres cations divalents tels le calcium ou le magnésium, eux-mêmes susceptibles de précipiter sous forme de sulfures avec le sulfure d'hydrogène présent. Bien entendu, les données du tableau précédent ne sont pas le reflet d'une généralité mais bien du cas précis de dépôts de sulfures d'un événement hydrothermal de l'océan Pacifique⁸ et les proportions entre les différents métaux peuvent varier grandement selon les sites.

L'ensemble des paramètres cités précédemment, la présence de plusieurs gaz et de sulfures métalliques variés, un gradient de pH et de température, font des événements hydrothermaux des sites particulièrement intéressants pour la chimie prébiotique. Wächtershäuser a émis l'hypothèse que les sulfures métalliques de la cheminée (surtout le sulfure de fer) sont les catalyseurs d'un jeu de réactions pouvant servir de métabolisme primitif à un proto-organisme⁵ et que les événements hydrothermaux sont un site idéal pour une émergence autotrophe de la vie. Or, le simple fait d'appeler une entité « organisme » implique l'existence d'une barrière entre le milieu extérieur et l'endroit où prennent place les réactions assurant la survie de l'entité. Actuellement, cette barrière appelée membrane cellulaire est constituée de divers lipides plus ou moins complexes dont la vraisemblance prébiotique peut être mise en question. La crédibilité de l'hypothèse de Wächtershäuser implique donc qu'il existe dans l'environnement des événements hydrothermaux, une voie prébiotique de formation de composés amphiphiles simples, s'organisant en membranes cellulaires primitives à travers la formation, par exemple, de micelles.

Le travail présenté dans cette thèse propose une voie prébiotique d'obtention de lipides linéaires, en particulier d'acides *n*-carboxyliques à longues chaînes, qui pourraient être les lipides ayant permis d'isoler le proto-organisme de l'eau de mer⁹. Cette voie fait intervenir une succession de réactions de réduction et de formation de liaisons carbone-carbone impliquant le dioxyde de carbone, le sulfure d'hydrogène et catalysées par des sulfures métalliques.

Ce document, présentant le résultat des travaux de cette thèse, se découpe en quatre parties :

- Nous verrons dans un premier temps les conditions qui ont été mises au point pour simuler les réactions pouvant se produire au niveau des événements hydrothermaux. Des expériences de simulation impliquant certains gaz hydrothermaux (principalement le dioxyde de carbone et le sulfure d'hydrogène) ainsi que des sulfures métalliques ont montré la capacité des événements hydrothermaux à synthétiser des composés organiques complexes (thiols, thioesters, thioacides, disulfures...) à partir de ces gaz simples. L'importance de la formation *in situ* de monoxyde de carbone a pu être mise en évidence et expliquée par l'équilibre de la « Water-Gas shift reaction ».

- Nous proposerons ensuite des mécanismes permettant d'expliquer la formation des divers composés observés. Pour cela, un certain nombre d'expériences modèles ont été réalisées, mettant en jeu soit des molécules détectées dans les expériences de simulation précédentes pour mieux comprendre leur évolution, soit des composés n'ayant pas de vraisemblance prébiotique mais pouvant nous permettre de mieux comprendre les mécanismes mis en jeu.
- Nous mettrons en avant les implications que peuvent avoir les réactions que nous avons décrites dans des environnements naturels actuels. En effet, certaines réactions mises en évidence dans nos expériences de simulation pourraient jouer un rôle dans des phénomènes abiotiques d'altération affectant la matière organique durant la sédimentation.
- Enfin, nous établirons un lien entre les réactions mises au point au laboratoire et la capacité de certaines enzymes d'organismes anaérobies à effectuer les mêmes réactions. En effet, la synthèse de l'acétyl-CoenzymeA par la voie de Wood, ou la formation du méthane dans les archéobactéries méthanogènes ne sont pas sans rappeler des phénomènes que nous avons pu mettre en évidence au cours de nos expériences de simulation.

Bibliographie Introduction

1. S. L. Miller; *A Production of Amino Acids Under Possible Primitive Earth Conditions*; Science **117**; 528-9 (1953).
2. S. L. Miller and G. Schlesinger; *Carbon and Energy Yields in Prebiotic Synthesis Using Atmospheres Containing CH₄, CO and CO₂*; Origins of Life **14**; 83-90 (1984).
3. J. Oro and A. P. Kimball; *Synthesis of Purines under Possible Primitive Earth Conditions. II. Purine Intermediate from Hydrogen Cyanide*; Archives of Biochemistry and Biophysics **96**; 293-313 (1962).
4. A. G. Cairns-Smith, P. Ingram, G. L. Walker; *Formose Production by Minerals. Possible Relevance to the Origin of Life*; Journal of Theoretical Biology **35**; 601-4 (1972).
5. G. Wächtershäuser; *Life as We Don't Know It*; Science **289**; 1307-8 (2000).
6. S. Yokoyama, A. Koyama, A. Nemoto, H. Honda, E.-I. Imai, K. Hatori, K. Matsuno; *Amplification of Diverse Catalytic Properties of Evolving Molecules in a Simulated Hydrothermal Environment*; Origins of Life and Evolution of the Biosphere **33**; 589-95 (2003).
7. E. Blöchl, M. Keller, G. Wächtershäuser, K. O. Stetter; *Reactions Depending on Iron Sulfide and Linking Geochemistry with Biochemistry*; Proceedings of the National Academy of Sciences USA **89**; 8117-20 (1992).
8. R. Hekinian, M. Fevrier, J. L. Bischoff, P. Picot, W. C. Shanks; *Sulfide Deposits from the East Pacific Rise Near 21°N*; Science **207**; 1433-44 (1980).
9. C. Huber and G. Wächtershäuser; *Activated Acetic Acid by Carbon Fixation on (Fe,Ni)S Under Primordial Conditions*; Science **276**; 245-7 (1997).

1. Synthèse prébiotique de composés lipidiques dans des conditions simulant celles des événements hydrothermaux

1.1 Introduction

La nécessité pour un organisme (ou "proto-organisme") d'être isolé du milieu extérieur implique, comme nous l'avons évoqué dans l'introduction générale, l'établissement de barrières isolant de son environnement. Leur formation dans des conditions prébiotiquement raisonnables est donc une étape cruciale dans le cadre de l'émergence de la vie. En effet, leur présence lui permettrait d'effectuer des réactions qui seraient défavorisées dans son environnement (par des phénomènes d'hydrolyse par exemple). De nos jours, la quasi-totalité des membranes cellulaires, barrières qui assurent la séparation du milieu extérieur et du milieu intérieur chez tous les êtres vivants, sont constituées de phospholipides (phosphoglycérolipides). Dans une paroi cellulaire, les phospholipides sont agencés en bicouches (Figure 5, 2), ce qui isole les fonctions vitales de la cellule de l'extérieur mais en permettant tout de même aux éléments essentiels à la survie de l'organisme de diffuser à travers la membrane.

Les phospholipides sont des molécules assez complexes et donc peu probables comme composés prébiotiques ayant servi à l'établissement des premières parois cellulaires. On sait

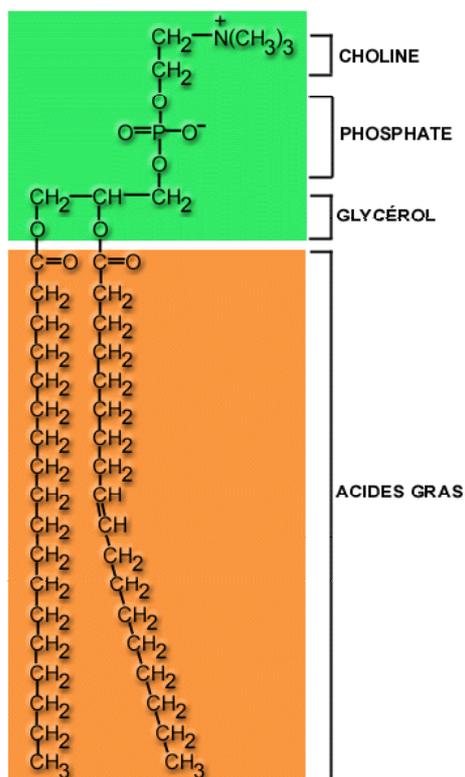


Figure 4: exemple de constituant d'une paroi cellulaire actuelle

néanmoins que la propriété première de ces constituants de membranes est l'amphiphilie. Dans cet optique, Keller et al.¹ ont montré que des phosphates de polyprényles (qu'ils ont postulé comme prébiotiquement disponibles) forment spontanément des vésicules (ou des bicouches) dans l'eau. Il est de même tout à fait envisageable que de simples acides *n*-carboxyliques soient des précurseurs des composants des membranes actuelles. En effet, ce sont des molécules amphiphiles et, comme le montre la Figure 4, ils sont encore présents sous forme d'ester de glycérol dans les phospholipides membranaires des organismes vivants. De plus, la capacité des vésicules (ou bicouches) constituées d'acides carboxyliques à encapsuler des molécules (des bases nucléiques adsorbées sur des argiles de type Montmorillonite en l'occurrence) a été mise en évidence par Hanczyc et al.² dans des conditions supposées prébiotiques.

La formation de vésicules prébiotiques devrait

donc non seulement assurer ces fonctions, mais aussi fournir un milieu hydrophobe dans lequel les substrats lipophiles peuvent se concentrer. De plus, il a été montré que parallèlement à la formation de vésicules, on constate l'apparition de propriétés vectorielles³. Cependant, la formation spontanée de vésicules dans l'eau requiert tout de même des concentrations assez importantes en composé amphiphile.

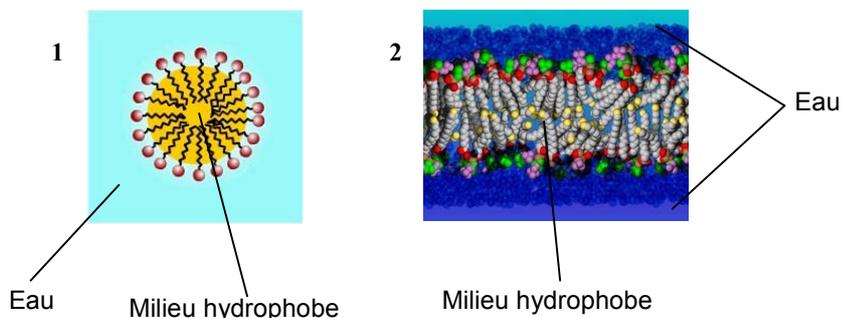


Figure 5: Schéma d'une micelle (1) et d'une bicouche (ou vésicule) (2)

Les concentrations requises pour la formation de micelles (Figure 5, 1) en solution aqueuse sont moins grandes que pour la formation des bicouches et leur présence serait un avantage important lors de synthèses prébiotiques, puisqu'on introduirait ainsi dans le milieu un environnement plus lipophile qui pourrait favoriser certaines réactions importantes, telles la formation de liaisons de type amide par exemple^{4,5}. Dans le cas des acides *n*-carboxyliques, la concentration micellaire critique (CMC, ou concentration à partir de laquelle des micelles se forment spontanément dans l'eau) est, comme le montre la Figure 6, une fonction directe du nombre d'atomes de carbones de la chaîne. Elle décroît de manière assez rapide avec l'augmentation de la longueur de la chaîne⁶. Les acides de moins de huit atomes de carbone ne forment pas de micelles.

Bien que ces acides soient des molécules structurellement simples, elles n'en sont pas pour autant faciles à synthétiser dans des conditions prébiotiquement raisonnables. Chen et Bahnemann⁷ ont décrit la synthèse de l'acide acétique dans des conditions semblables à celles régnant aux alentours d'événements hydrothermaux et mettant en présence du dioxyde de carbone et de la magnétite (Fe_3O_4), mais on ne trouve pas dans les produits de réaction de composés à plus de deux atomes de carbone. Rushdi et Simoneit⁸ ont, quant à eux, montré que l'on pouvait obtenir des acides *n*-carboxyliques à longue chaîne, parmi de nombreux autres composés organiques réduits, en faisant réagir du monoxyde de carbone et du dihydrogène (générés par décomposition à chaud de l'acide oxalique) selon une réaction de type Fischer-Tropsch. Mais il est probable que le Fe° constituant le réacteur joue un rôle catalytique important. De plus, le rendement de cette réaction diminue considérablement lorsque l'on

accroît la quantité d'eau présente. Il n'existe donc, à ma connaissance, aucune synthèse raisonnable d'acides *n*-carboxyliques et plus généralement de constituants lipidiques en conditions prébiotiques.

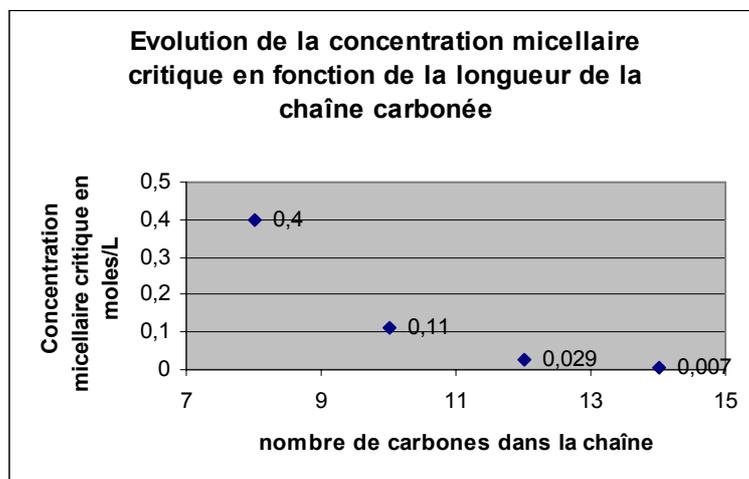


Figure 6: Graphique montrant l'évolution de la concentration micellaire critique pour un acide *n*-carboxylique en fonction de la longueur de chaîne

Pourtant, certains travaux nous ont conduit à penser que la synthèse de composés amphiphiles dans des conditions simulant celles des fumeurs noirs est parfaitement raisonnable. Ainsi, Heinen et Lauwers⁹ ont montré que lors de réactions impliquant du sulfure d'hydrogène et du dioxyde de carbone en présence de sulfure de fer, des thiols possédant des longueurs de chaînes allant jusque 5 atomes de carbone ont été formés (mais aucune indication n'est donnée sur leur voie de formation). D'autre part, Huber et al.¹⁰, ont constaté la formation de thioacétate de méthyle (Équation 1) dans des conditions qui pourraient elles aussi être compatibles avec l'environnement des événements hydrothermaux (bien que la présence de monoxyde de carbone soit controversée, comme nous le verrons par la suite). Il est donc possible à la fois de former des liaisons carbone-carbone et de former des composés ayant des fonctions de type acide carboxylique, bien que dans des conditions légèrement différentes.



Équation 1: Formation de thioacétate de méthyle par réaction du monoxyde de carbone avec le méthanthiol en présence de sulfures métalliques

Nous avons donc entrepris d'étudier la possibilité que des composés de type lipidique tels que les acides *n*-carboxyliques puissent être formés dans des environnements hydrothermaux à l'aide d'expériences de simulation en laboratoire.

1.2 Mises au point des conditions simulant un fumeur noir

1.2.a Choix des réactifs mis en jeu

Il nous a fallu tout d'abord choisir un composé carboné en C₁ qui serait la base de nos expériences de simulation. Les possibilités pour les gaz se résument donc au monoxyde de carbone, au dioxyde de carbone ou au méthane si l'on ne regarde que les gaz ayant une vraisemblance géochimique¹¹. Ce dernier a été immédiatement écarté car il n'est pas présent aux abords de tous les fumeurs noirs et lorsqu'il l'est, ses proportions sont très faibles. Le monoxyde de carbone a été détecté à plusieurs reprises dans les fluides d'événements hydrothermaux mais son origine est controversée. En effet, il pourrait provenir d'une réaction de réduction du dioxyde de carbone par la paroi du récipient utilisé pour le prélèvement de l'échantillon (généralement des parois métalliques d'acier ou de titane)¹². Son utilisation dans des expériences de simulation réalistes de l'environnement hydrothermal est donc contestée. Le dioxyde de carbone est bien plus abondant et répandu que les deux autres gaz cités, et par conséquent, est le meilleur candidat bien qu'il soit certainement moins réactif que le monoxyde de carbone.

L'utilisation du sulfure d'hydrogène nous a semblé incontournable, puisqu'il est l'un des deux gaz les plus abondants aux abords des fumeurs noirs (avec le dioxyde de carbone). De plus, ses propriétés réductrices sont bien connues^{13,14,15}. Il a même été montré qu'il est capable d'induire la formation réductive de liaisons carbone-carbone dans l'eau avec des aldéhydes comme substrats¹⁶. Or ces deux aspects, réduction et formation de liaisons carbone-carbone sont importants lorsque l'objectif est la formation de composés possédant une chaîne carbonée longue, totalement réduite.

Les cheminées des événements hydrothermaux sont constituées de sulfures métalliques variés (mais avec un fort taux de sulfure de fer). Or ces sulfures possèdent des propriétés catalytiques qui peuvent avoir une influence sur les réactions se produisant au niveau des fumeurs noirs. Des sulfures métalliques ont donc également été mis en jeu dans les expériences de simulation que nous avons réalisées. Ils ont été formés *in situ* lors de nos expériences par réaction entre les cations métalliques (+II) et du sulfure de sodium (Na₂S).

De plus, la présence d'une grande quantité d'eau au cours de nos expériences s'impose par la simple localisation que nous avons envisagée: les événements hydrothermaux sous-marins. Nos expériences de simulation auront donc lieu dans les conditions résumées dans la Figure 7 (avec MS= sulfures de différents métaux tels que fer, nickel, plomb, cobalt, ...):

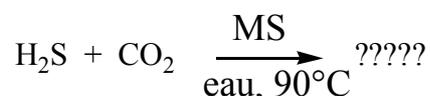


Figure 7: Résumé général des conditions choisies pour simuler l'environnement des fumeurs noirs

1.2.b Expériences de simulation mettant en jeu le dioxyde de carbone comme seule source de carbone

1.2.b.1 Présentation et résultats bruts de la simulation

Nous avons tout d'abord conduits deux expériences de simulation en parallèle. La première a été réalisée dans une bouteille en verre (50 mL) en mettant en présence du dioxyde de carbone (1 atm), du sulfure de sodium (3 mmol), de l'eau (20 mL), du chlorure de fer ou de nickel (1 mmol), le pH étant ajusté à 5,0 par l'ajout d'acide chlorhydrique. La seconde expérience de simulation a lieu dans un autoclave en acier inoxydable (100 mL) avec les réactifs suivants: eau (25 mL), chlorure de fer (II) ou de nickel (II) (1 mmol), sulfure de sodium (1 mmol), acide chlorhydrique (0,01 mole/L), dioxyde de carbone (8 bars) et sulfure d'hydrogène (4 bars), température de 90°C. L'analyse qualitative des gaz issus de la réaction, par chromatographie en phase gazeuse couplée à la spectrométrie de masse ou à un catharomètre, et de la phase aqueuse par chromatographie liquide haute performance a permis de mettre en évidence la présence d'un certain nombre de composés, identiques quel que soit la nature du réacteur (voir Figure 8). Ces composés résultent soit de modifications du degré d'oxydation du carbone de CO₂ (CO ou MeSH), soit de substitutions par le soufre du sulfure d'hydrogène (COS et CS₂), soit de la combinaison de réactions de réduction et de formation de liaisons carbone-carbone (EtSH et CH₃COOH). La formation de thiols de longueur de chaîne variable est un phénomène déjà décrit par Heinen et Lauwers⁹, mais la formation au cours de la même expérience d'un acide carboxylique (ici acétique) et de monoxyde de carbone n'a, à notre connaissance, pas été évoquée.

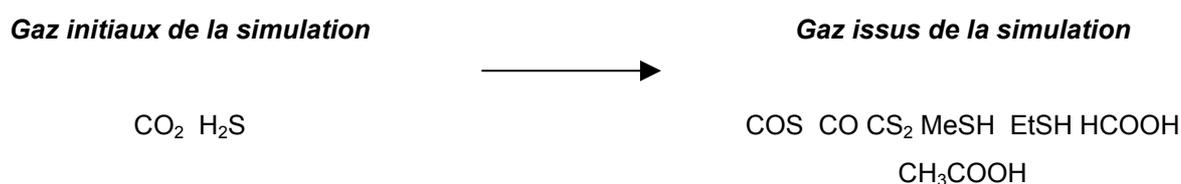


Figure 8: Composés formés au cours d'une expérience de simulation mettant en jeu le dioxyde de carbone, le sulfure d'hydrogène et le sulfure de fer dans l'eau

La formation d'acide acétique est d'autant plus importante que ce dernier fait partie de la catégorie de molécules qui est notre objectif, c'est à dire un composé ayant une chaîne carbonée totalement réduite d'une part (certes courte dans ce cas) et une fonction acide carboxylique. Il est donc possible de synthétiser au moins un acide carboxylique dans nos conditions de simulation, mais une longueur de chaîne plus importante doit être atteinte pour que des micelles puissent se former.

1.2.b.2 Origine du COS et CS₂

Ces produits sont très certainement en partie le fruit d'un équilibre à plusieurs éléments décrit dans la Figure 9. Cet équilibre est connu et est déplacé vers la formation de dioxyde de carbone en milieu aqueux. La présence de ces deux sulfures de carbone est donc explicable en tant que produits secondaires, dont la formation n'a que peu de rapport avec l'objectif qui est le nôtre.



Figure 9: Equilibre postulé pour la formation de COS et CS₂ avec CO₂

1.2.b.3 Origine des produits de réduction du dioxyde de carbone (CO et CH₃SH)

Le monoxyde de carbone est le produit d'une réduction à 2 électrons d'une molécule de dioxyde de carbone (sa présence implique celle d'acide formique, son produit d'hydratation). Comme nous l'avons expliqué auparavant, sa présence dans les fluides émis par les événements hydrothermaux est mise en doute et il est suggéré qu'il serait le résultat d'une réduction du dioxyde de carbone catalysée par les parois métalliques du récipient ayant servi aux prélèvements. Un phénomène similaire pourrait expliquer sa présence au cours de nos expériences de simulation, les parois métalliques de notre autoclave pouvant éventuellement permettre cette réduction. Pour nous en assurer nous avons réalisé une expérience semblable à celle décrite précédemment mais à moindre pression, dans un flacon en verre, où le seul catalyseur possible est le sulfure de fer initialement précipité *in situ*. Nous avons, là encore, détecté du monoxyde de carbone par chromatographie gazeuse couplée à un catharomètre. Une explication possible est la formation de ce composé par la réaction connue sous le nom de « Water-Gas shift reaction » (Équation 2). Elle permet la formation du monoxyde de carbone à partir de dioxyde de carbone, mais nécessite pour cela la présence d'hydrogène. En ce qui concerne la présence d'hydrogène au niveau des fumeurs noirs mais aussi dans nos expériences de simulation, Blöchl et al.¹⁷ ont suggéré que le dihydrogène puisse être formé par réaction du sulfure de fer avec le sulfure d'hydrogène, et qu'il s'agirait là d'un phénomène répandu dans l'environnement. Or, le sulfure de fer a été utilisé dans nos expériences et est largement répandu au niveau des fumeurs noirs. Ainsi, ce phénomène, maintenant prouvé,



Équation 2: "Water-Gas shift reaction"

pourrait bien être la clef de la formation du monoxyde de carbone dans nos expériences. En effet, si ce phénomène se produit au niveau des fumeurs noirs, alors tous les éléments nécessaires sont présents pour que puisse s'établir l'équilibre de la « Water-Gas shift reaction » : du dioxyde de carbone en abondance, du dihydrogène formé *in situ* et un catalyseur hétérogène, les sulfures métalliques (plusieurs exemples montrent qu'ils sont capables de catalyser cette réaction^{18,19,20}).

Ces hypothèses ont pu être testées grâce à l'analyse par chromatographie gazeuse couplée à un catharomètre des gaz formés lors de nos expériences de simulation. Ainsi, nous avons pu mettre en évidence dans une expérience de simulation mettant en jeu uniquement du dioxyde de carbone, du sulfure d'hydrogène, du sulfure de fer (ou de nickel), dans l'eau, la formation de monoxyde de carbone mais également celle de dihydrogène (voir Figure 10). La présence d'oxygène est une contamination liée au prélèvement de l'échantillon, l'azote est le gaz utilisé pour dégazer la solution initiale mais le dihydrogène est bien issu de néoformation et non de contamination puisque l'injection d'air dans les mêmes conditions montre un pic bien plus faible.

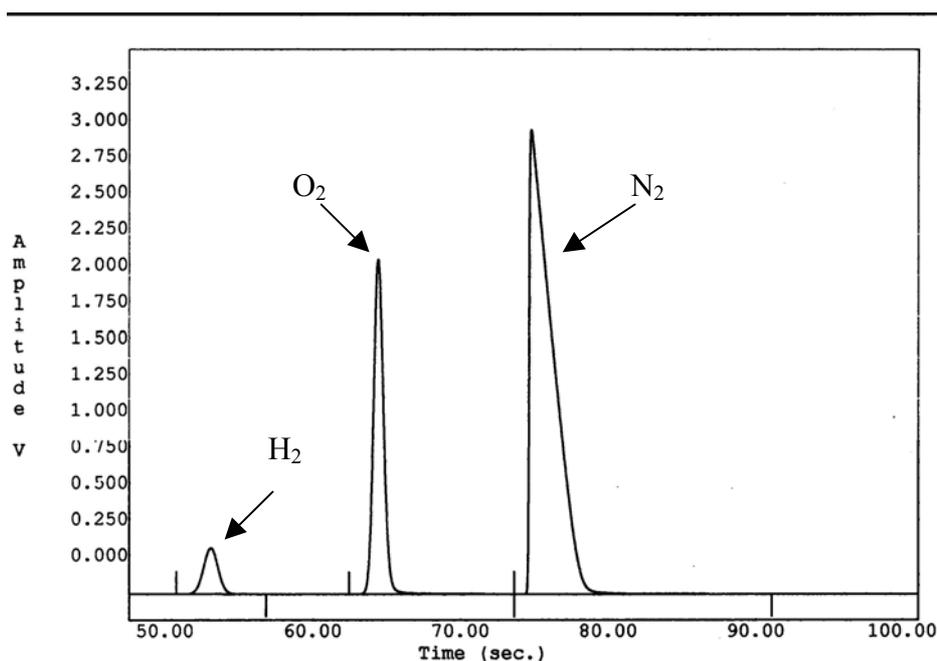


Figure 10: Chromatogramme en phase gazeuse du gaz de tête issu d'une expérience comprenant CO₂ et H₂S dans l'eau en présence de FeS

Toutes les composantes de la « Water-Gas shift reaction » sont donc présentes dans nos expériences et l'établissement de cet équilibre fournit une explication raisonnable à la présence de monoxyde de carbone, non seulement dans nos expériences, mais aussi dans tout environnement dans lequel dioxyde de carbone et sulfures métalliques sont présents. La détection de monoxyde de carbone dans les fluides de fumeurs noirs ne serait donc pas uniquement le résultat d'artéfacts liés à l'échantillonnage, une partie étant vraiment présente

dans les gaz émis. La réaction clef est ici la formation de dihydrogène selon le processus décrit par Blöchl et al.¹⁷, qui permet l'établissement de l'équilibre réactionnel. Nous avons également montré que le sulfure de nickel est capable, au même titre que le sulfure de fer, de catalyser la formation de dihydrogène (l'espèce NiS₂ étant connue et probablement l'autre produit de la réaction). Les autres sulfures métalliques n'ont pas été testés dans cette optique mais il est probable qu'au moins le cobalt réagisse de manière similaire. Bien que le nickel et le cobalt soient présents en bien plus faible quantité que le fer, ils contribuent vraisemblablement à la synthèse abiotique de dihydrogène dans l'environnement des fumeurs noirs.

Le méthanethiol est le fruit d'une réduction bien plus importante que celle menant du dioxyde de carbone au monoxyde de carbone. La formation de méthanethiol s'observe fréquemment dans les processus industriels visant la formation de l'oxysulfure de carbone et de dihydrogène à partir de sulfure d'hydrogène et de monoxyde de carbone (un équivalent soufré de la « Water-Gas shift reaction »²¹ décrite dans la Figure 11) et, le plus souvent, constitue une réaction secondaire que l'on cherche à éviter même si certains se sont intéressés à catalyser sa synthèse en utilisant notamment des sulfures métalliques^{22,23}.

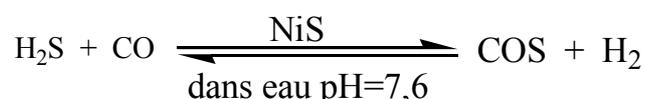


Figure 11: Equivalent « soufré » de la « Water-Gas shift reaction » envisagé dans nos conditions expérimentales

Le mécanisme de formation du méthanethiol dans ces conditions n'est, à notre connaissance, toujours pas bien établi, mais sa présence dans nos expériences s'explique très probablement par un processus identique à celui conduisant à la formation de méthanethiol dans les procédés industriels. La formation de monoxyde de carbone revêt donc une importance toute particulière puisqu'il pourrait être une espèce intermédiaire clé lors de la réduction du dioxyde de carbone à l'état de méthanethiol.

De plus, la Figure 11 donne une voie de formation de l'oxysulfure de carbone et du dihydrogène alternative à celle mettant en jeu une réaction d'échange entre le sulfure d'hydrogène et le dioxyde de carbone (Figure 8).

1.2.b.4 Origine des produits en C₂ dans les expériences mettant en jeu CO₂ comme seule source de carbone

Les deux composés, éthanethiol et acide acétique (que nous avons détecté à l'état de traces par CLHP), sont très importants puisqu'ils montrent que dans nos conditions de simulation hydrothermale, des liaisons carbone-carbone se forment. Heinen et Lauwers¹¹ ont montré la formation de thiols allant jusqu'à des longueurs de chaîne de 5 carbones dans des conditions similaires (impliquant du dioxyde de carbone et du sulfure de fer). Pourtant, ils n'ont pas évoqué la présence d'un quelconque acide carboxylique lors de leurs expériences. Huber et al.¹⁰ ont quant à eux, montré l'obtention d'un dérivé d'acide acétique (le thioester de méthyle) dans des expériences mettant en jeu du méthaneithiol avec du monoxyde de carbone en présence d'un mélange sulfure de fer/sulfure de nickel dans l'eau. L'acide acétique qu'ils ont pu détecter, a été attribué à l'hydrolyse du thioacétate de méthyle. Il semble donc qu'il soit possible de former un acide carboxylique par substitution de la fonction SH du méthaneithiol par du monoxyde de carbone.

Si la formation de thiols de longueurs diverses est possible à partir de dioxyde de carbone comme le suggèrent Heinen et Lauwers⁹, et si l'insertion du monoxyde de carbone (formé dans nos conditions expérimentales) au niveau d'un thiol est possible quelle que soit la nature de la chaîne hydrocarbonée portant la fonction thiol, alors on peut espérer obtenir des acides carboxyliques avec des chaînes carbonées se rapprochant des longueurs nécessaires à la formation de micelles à partir d'une source de carbone en C₁. Dans le cas de nos expériences de simulation, la présence d'éthanethiol suggère que nous puissions également détecter de l'acide propionique. Tel ne fut pas le cas. Ceci peut sans doute s'expliquer ainsi : la quantité d'éthanethiol est plus faible que celle de méthaneithiol, or l'acide acétique (vraisemblablement issu du méthaneithiol) n'a pu être mis en évidence qu'à l'état de trace par CLHP. Il est donc fort probable que l'acide propionique qui a pu être synthétisé au cours de la réaction soit en dessous de nos limites de détection. Il n'est donc pas possible, à ce stade, de conclure quant à la généralité de la réaction d'insertion du monoxyde de carbone au niveau d'un thiol.

La Figure 12, qui montre la voie réactionnelle envisagée, met bien en évidence le rôle crucial du monoxyde de carbone. Il intervient par deux fois. La première fois, il subit une réduction qui conduit au méthaneithiol. Ce dernier est alors capable de réagir avec une autre molécule de monoxyde de carbone pour former l'acide acétique.

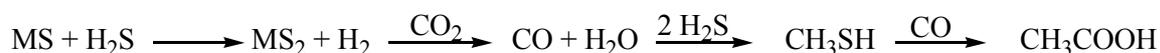


Figure 12: Voies réactionnelles envisagées conduisant du dioxyde de carbone à l'acide acétique dans nos expériences de simulation

1.2.b.4 Conclusions concernant les expériences réalisées avec le dioxyde de carbone

L'essence même de ce système catalytique repose donc sur la capacité des sulfures métalliques à former en présence de sulfure d'hydrogène et de manière parfaitement abiotique du dihydrogène qui permet l'établissement de l'équilibre de la « Water-Gas shift reaction ». Cette réaction va amorcer le processus de formation du monoxyde de carbone. Par ailleurs, la réaction de formation de l'oxysulfure de carbone à partir de monoxyde de carbone va également générer du dihydrogène. Une partie du dihydrogène va être utilisée pour former du méthanthiol par des processus de réduction, mais ce dihydrogène peut aussi être utilisé pour former à nouveau du monoxyde de carbone, permettant ainsi l'établissement d'un cycle décrit dans la Figure 13.

Des réactions tests mettant en jeu cette fois-ci du monoxyde de carbone comme unique source de carbone, dans des conditions réactionnelles identiques par ailleurs, nous ont permis de confirmer toute l'importance de ce composé. Nous avons alors réalisé plusieurs séries d'expériences de simulation en laboratoire mettant en jeu le monoxyde de carbone, dans le but de mieux comprendre les réactions mises en jeu dans les expériences réalisées avec le dioxyde de carbone. Il est clair que les proportions de monoxyde de carbone ne reflètent pas celles effectivement présentes en milieu naturel, mais permettent de cerner plus directement le rôle du monoxyde de carbone dans les expériences réalisées.

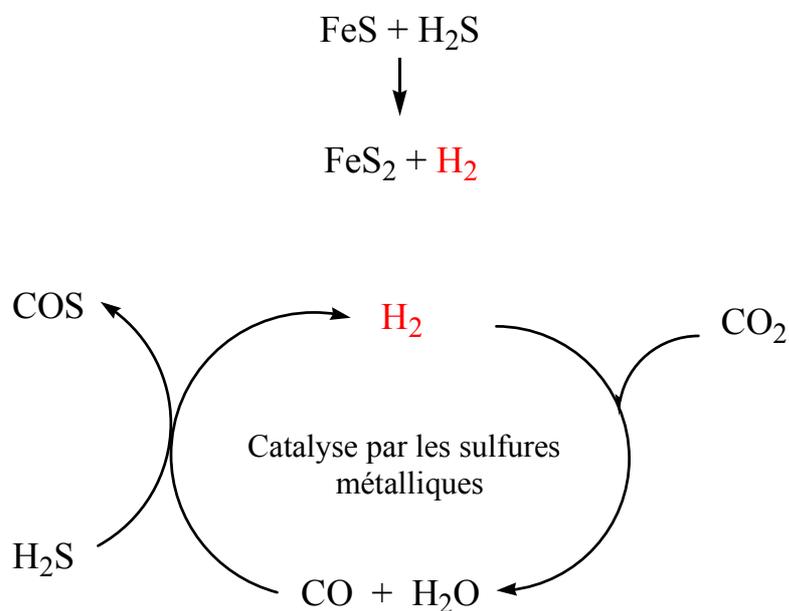


Figure 13: Cycle réactionnel proposé pour la formation de COS au départ de dioxyde de carbone et de sulfure de fer

1.2.c Expériences mettant en jeu le monoxyde de carbone comme seule source de carbone

1.2.c.1 Présentation et résultats bruts de la simulation

Nous avons, dans un premier temps, effectué une simulation test dans des conditions réactionnelles identiques à celles utilisées dans le cas du dioxyde de carbone, ce dernier étant simplement remplacé par du monoxyde de carbone, en proportions identiques : eau (25 mL), chlorure de fer (II) ou de nickel (II) (1mmole), sulfure de sodium (1mmole), acide chlorhydrique (0,01 mole/L), monoxyde de carbone (8 bars) et sulfure d'hydrogène (4 bars), dans un autoclave en acier inoxydable (100mL). L'expérience a été réalisée à 90°C. Cette réaction pilote, nous a permis de confirmer la meilleure réactivité du monoxyde de carbone par rapport au dioxyde de carbone, puisque sur une période de temps identique, un composé carboné à chaîne plus longue, le propanethiol, a pu être détecté, comme le montre clairement la Figure 14.

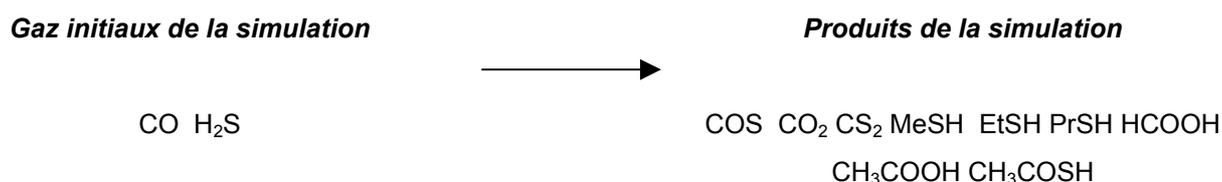


Figure 14: Bilan des gaz formés lors d'une simulation mettant en jeu du monoxyde de carbone, du sulfure d'hydrogène en présence de sulfure de nickel dans l'eau

Si la plupart des composés cités dans la Figure 14 étaient attendus, la présence d'acide thioacétique (identifié par comparaison de son spectre de masse et de son temps de rétention en CG-SM avec une référence commerciale) ne l'était pas. Nous reviendrons plus précisément sur sa formation par la suite. La formation d'un thiol possédant une chaîne carbonée plus longue que dans les expériences précédentes, le propanethiol, a effectivement pu être confirmé par comparaison du spectre de masse et du temps de rétention en CG avec ceux d'une référence commerciale.

1.2.c.2 Origine de COS, CO₂ et de CS₂

La caractérisation de l'oxysulfure de carbone et du dihydrogène lors d'une expérience mettant en jeu le monoxyde de carbone dans un flacon en verre à basse pression, suggère que l'équilibre présenté dans la Figure 11 s'est effectivement établi dans nos conditions opératoires.

- l'oxysulfure de carbone a été caractérisé par CG-SM et plus particulièrement par son spectre de masse. En effet, ce composé n'étant plus commercialement disponible en France, nous n'avons pu comparer les temps de rétentions. Cependant, le spectre de masse obtenu (voir Figure 15) est parfaitement superposable avec le spectre de la bibliothèque et avec le spectre obtenu à partir d'oxysulfure de carbone généré par une réaction connue dans la littérature pour la synthèse de l'oxysulfure de carbone et mettant en jeu du monoxyde de carbone et des polysulfures²⁴.
- La mise en évidence du dihydrogène a été réalisée par chromatographie en phase gazeuse couplée à un catharomètre. Une estimation approximative de la quantité présente dans la phase gazeuse a été obtenue par intégration de la surface du pic et comparaison avec une référence injectée dans les mêmes conditions. Sur un volume de gaz de 27 mL, environ 350 ppm de dihydrogène ont été mis en évidence.

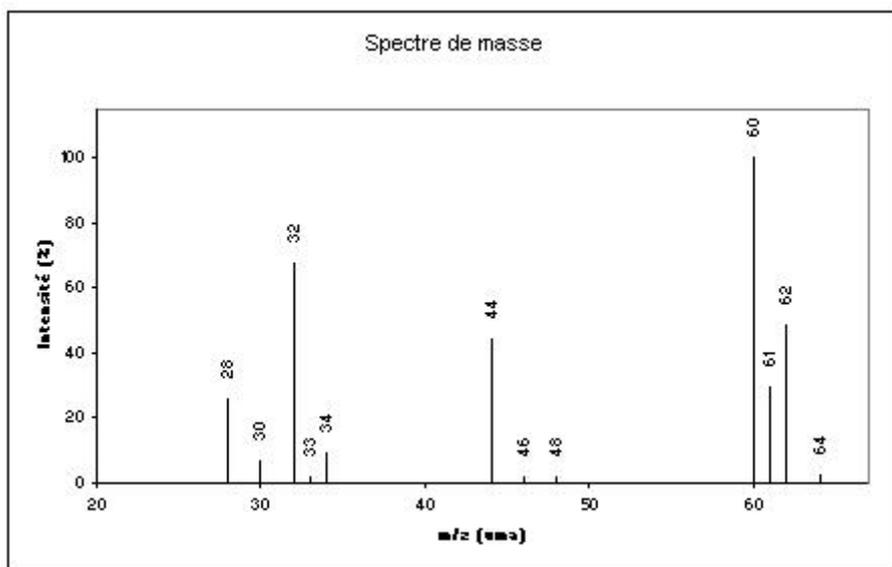


Figure 15: Spectre de masse en EI du sulfure de carbonyle, mis en évidence au cours de nos simulations mettant en jeu CO et H₂S

Si la formation de l'oxysulfure de carbone et du disulfure de carbone pouvait être le fruit d'un équilibre entre le dioxyde de carbone et le sulfure d'hydrogène dans les expériences de simulation mettant en jeu le dioxyde de carbone comme seule source de carbone, ces composés soufrés ainsi que le dioxyde de carbone ne sont pas présents au départ lors des expériences réalisées avec le monoxyde de carbone. Une autre voie de formation de ces composés peut être envisagée. La formation de l'oxysulfure de carbone s'explique assez simplement par le mécanisme que nous avons évoqué dans la Figure 11 (analogue soufré de l'équilibre de la "Water-Gas shift" reaction). Dès lors que l'oxysulfure de carbone est présent

le dioxyde de carbone et le disulfure de carbone peuvent être formés à travers l'équilibre que nous avons évoqué précédemment dans la Figure 9.

Si l'oxysulfure de carbone et le dihydrogène sont bien formés *via* l'équilibre décrit dans la Figure 11, on pourrait s'attendre à ce que la quantité d'oxysulfure de carbone et de dihydrogène soit la même. Mais, de nombreuses réactions annexes viennent modifier les proportions des différents composés, comme l'hydrolyse de l'oxysulfure de carbone, la probable consommation du dihydrogène pour réduire d'autres composés, ou sa formation selon d'autres voies réactionnelles.

L'ajout d'une référence interne (le butanol) et l'intégration des pics chromatographiques en CG de deux expériences, l'une mettant en jeu le dioxyde de carbone et l'autre le monoxyde de carbone, comme unique source de carbone, nous a permis de montrer que la formation de l'oxysulfure de carbone (comme de méthanethiol d'ailleurs) est bien plus importante lorsque le monoxyde de carbone est utilisé. Cela tend à confirmer le rôle primordial du monoxyde de carbone comme intermédiaire réactionnel, même dans les expériences où le dioxyde de carbone est la seule source de carbone.

1.2.c.3 Formation des thiols, acides et dérivés d'acides carboxyliques

Lors de nos expériences de simulation, nous avons pu mettre en évidence la formation de propanethiol (Figure 16), donc possédant un carbone de plus que l'éthanethiol, le thiol de masse la plus élevée rencontré lors d'expériences avec le dioxyde de carbone comme seule source de carbone. Il semble donc possible de synthétiser de manière abiotique des composés possédant une chaîne carbonée réduite et de longueur variable à partir de monoxyde de carbone et de sulfure d'hydrogène en présence d'un sulfure métallique comme catalyseur.

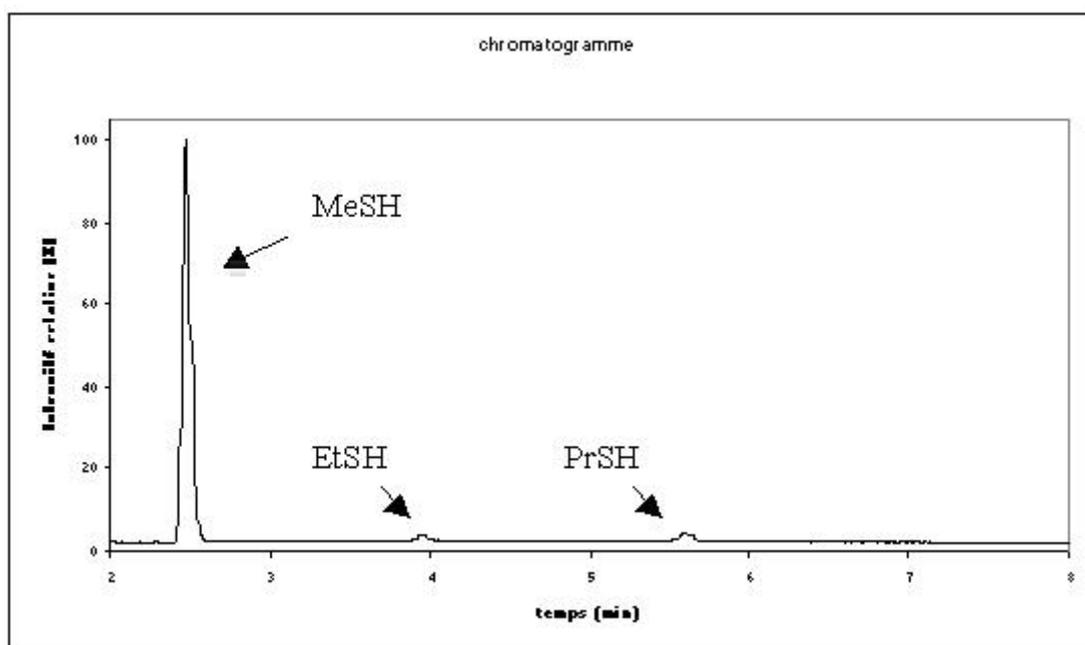


Figure 16: Extrait du chromatogramme en phase gazeuse du gaz de tête de la simulation montrant la formation de thiols possédant jusqu'à trois atomes de carbone lors d'une simulation comprenant CO et H₂S en présence de NiS

Puisque le monoxyde de carbone est la seule source de carbone et qu'un thiol de masse plus élevée que ceux détectés dans les expériences avec le dioxyde de carbone, il semblerait que l'étape clef du processus d'élongation de chaîne serait l'addition de monoxyde de carbone au niveau des thiols formés au cours de ces expériences.

Nous avons également pu mettre en évidence de l'acide acétique par CLHP, bien qu'en très faible quantité. Nous n'avons pas pu déterminer précisément la concentration finale en acide acétique mais elle était légèrement inférieure à 1,5 mg/L (chromatogramme en phase liquide dans la Figure 17). Une origine probable de l'acide acétique est l'hydrolyse de l'acide thioacétique que nous avons mis en évidence dans ces expériences. Nous reviendrons en fin de chapitre sur la formation de ce composé, mais il semble raisonnable de penser que les acides carboxyliques que nous avons obtenus soient des produits de seconde génération issus de l'hydrolyse des thioacides correspondants et ne soient pas formés directement.

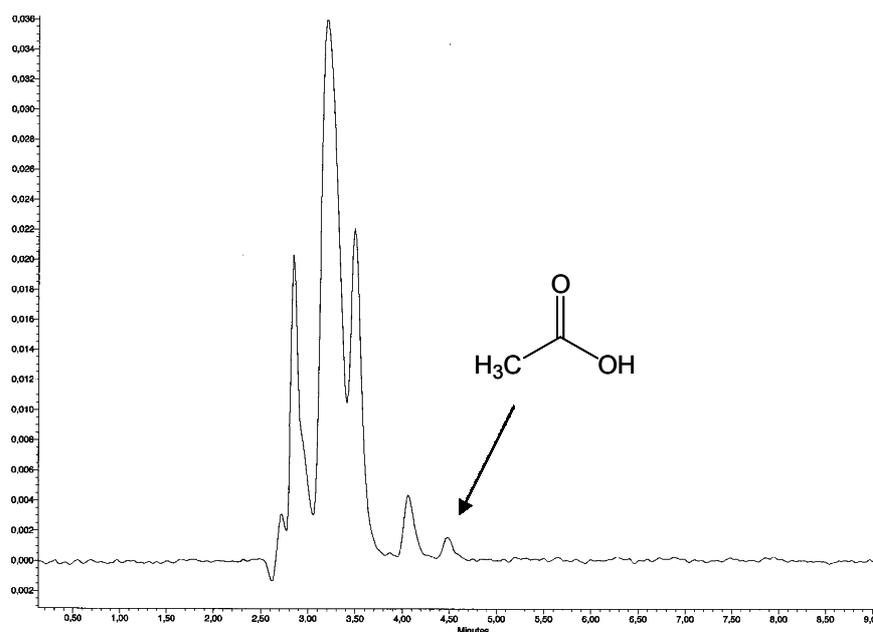


Figure 17: Chromatogramme liquide issu d'un échantillon obtenu lors d'une expérience de simulation mettant en jeu CO₂, H₂S en présence de NiS

Dans le but d'améliorer les rendements et les longueurs de chaînes des composés dans nos expériences, nous avons cherché, tout en gardant des conditions réactionnelles compatibles avec l'environnement des fumeurs noirs, à optimiser nos expériences. Pour cela, nous avons fait varier un certain nombre de paramètres afin de dégager les conditions optimales.

1.2.d Optimisation des paramètres lors de nos expériences

Comme nous l'avons expliqué dans l'introduction, les conditions physico-chimiques aux alentours d'un événement hydrothermal présentent de grandes variations tant au niveau de la température que du pH ou du potentiel rédox par exemple. De plus, chaque événement hydrothermal possède ses caractéristiques propres. En fonction de ces variations, certaines réactions peuvent être plus ou moins favorisées. Donc, pour permettre la synthèse de composés ayant une chaîne carbonée la plus longue possible à partir d'un composé en C₁, nous avons cherché à optimiser les conditions de nos expériences de simulation en jouant sur différents paramètres, tout en restant dans une plage de conditions réalistes par rapport à l'environnement des événements hydrothermaux, espérant ainsi favoriser la formation d'acides *n*-carboxyliques à longue chaîne. Pour cela, plusieurs séries d'expériences ont été réalisées dans des flacons en verre, en utilisant le monoxyde de carbone comme source de carbone puisqu'il s'est révélé meilleur que le dioxyde de carbone et que sa présence au niveau des événements hydrothermaux s'explique parfaitement. On peut ainsi gagner en réactivité en supprimant l'étape de réduction du dioxyde de carbone.

Au cours des paragraphes à venir nous avons utilisé des graphiques pour donner une vision plus claire des proportions relatives des différents composés obtenus dans les différentes expériences selon les conditions utilisées. La mesure de ces proportions a été réalisée sur les gaz issus de nos expériences par la technique « headspace ». L'intégration des pics obtenus par CG-SM est corrigée par l'ajout dans chaque expérience d'une référence interne (butanol). Donc, même si les valeurs indiquées sur les axes des graphiques ne sont pas indicatives de concentrations précises, elles permettent tout de même d'effectuer des comparaisons de concentrations relatives pour un produit dans différentes expériences. Chaque valeur indiquée sur un graphique est la moyenne de trois mesures sur des expériences différentes.

1.2.d.1 Evaluation du meilleur sulfure métallique comme catalyseur

Outre le sulfure de fer qui catalyse l'ensemble des réactions que nous avons décrites dans la première partie de ce chapitre et qui est de loin le sulfure métallique le plus abondant aux alentours des fumeurs noirs, nous avons voulu tester le potentiel d'autres sulfures métalliques présents au niveau des événements hydrothermaux comme catalyseurs de ces réactions. Il est, en effet, possible qu'ils soient plus efficaces que le sulfure de fer. Pour faciliter les analyses, nous avons suivi uniquement les concentrations de certains composés formés rapidement lors de nos expériences et faciles à analyser: l'oxysulfure de carbone, le méthane-thiol et l'éthane-thiol. Les cations divalents que nous avons testés au cours d'expériences réalisées

dans des conditions identiques sont : Mn^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} et Pb^{2+} , qui précipitent sous forme de sulfures en présence de sulfure d'hydrogène dans l'eau. Les cations divalents que nous avons testés au cours d'expériences réalisées dans des conditions identiques sont : Mn^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} et Pb^{2+} , qui précipitent sous forme de sulfures en présence de sulfure d'hydrogène dans l'eau.

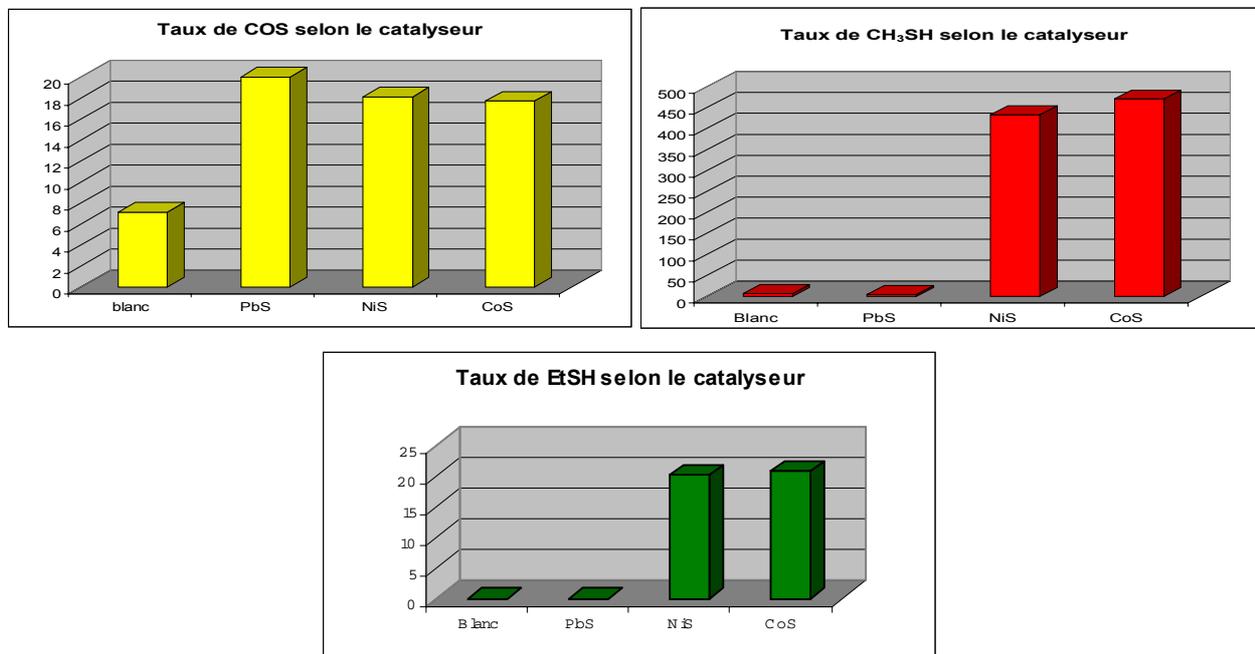


Figure 18: Comparaison de la quantité relative de COS, MeSH, et EtSH selon le métal catalyseur après 30h

La Figure 18 montre les résultats obtenus pour les trois métaux qui se sont révélés être les meilleurs du groupe ci-dessus. Le plomb semble être un bon catalyseur pour la formation de l'oxysulfure de carbone, mais la quantité de méthanthiol détectée n'est pas plus importante que dans le blanc (il s'agit donc d'un bon catalyseur de l'équivalent soufré de la "Water-Gas shift reaction"). Le nickel et le cobalt sont donc bien plus intéressants, puisqu'ils forment non seulement des quantités conséquentes d'oxysulfure de carbone en comparaison de la simulation à blanc (plus du double) mais aussi parce qu'ils sont capables de catalyser la formation du méthanthiol (réaction de réduction quasi inexistante lorsqu'il n'y a pas de catalyseur).

Des métaux, autres que le fer, semblent donc apporter une contribution aux réactions de chimie organique abiotique possibles sur les sites des fumeurs noirs. Les résultats expérimentaux de Huber et al.¹⁰ avaient montré l'existence d'une synergie entre le sulfure de fer et le sulfure de nickel pour la formation de l'acide acétique à partir de monoxyde de carbone et de méthanthiol. Des proportions fer/nickel : 50/50 accroissent de manière sensible la quantité d'acide acétique qu'ils ont pu détecter. Nous avons donc voulu voir s'il en était de

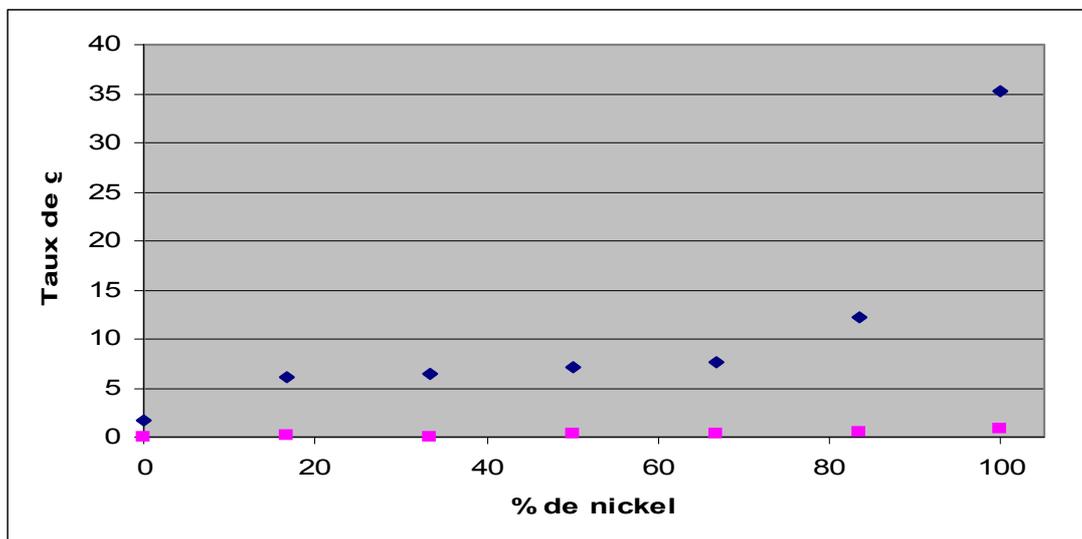


Figure 19: Evolution de la quantité relative d'oxysulfure de carbone (bleu) et de méthanethiol (rose) selon le pourcentage de nickel dans un mélange nickel/fer

même pour l'obtention des thiols dans nos conditions expérimentales. Dans nos expériences, aucune synergie n'a pu être mise en évidence entre le fer et le nickel et ce, quelles que soient les proportions de chaque métal. La Figure 19 montre que la quantité d'oxysulfure de carbone ou de méthanethiol augmente avec l'accroissement du pourcentage de nickel dans le catalyseur fer/nickel pour atteindre un maximum pour 100% de nickel. Nous avons aussi testé des catalyseurs à base d'un mélange de sulfures de nickel et de cobalt, puisqu'il s'agit des métaux les plus efficaces que nous ayons testé, tout au moins pour la formation de l'oxysulfure de carbone, du méthanethiol et de l'éthanethiol. Sur la Figure 18, on constate que les taux de gaz formés sont assez proches pour ces deux métaux. Les mélanger n'améliore pas leur réactivité, et l'on trouve là encore des valeurs très proches. Les composés qui sont donc importants dans nos expériences sont le fer, le nickel et le cobalt, mais chacun pour ses propriétés intrinsèques puisque précipiter des sulfures mixtes n'améliore pas la production de l'oxysulfure de carbone ou de thiols. Même si ces derniers sont présents en bien plus faible quantité que le fer dans les environnements naturels, ils peuvent néanmoins contribuer de manière significative à la formation des composés d'intérêt prébiotique. Le fait que ces métaux soient tous les trois des métaux de transition de la colonne VIII de la classification périodique des éléments n'est certainement pas un hasard, mais nous reviendrons sur ce point lorsque nous aborderons le mécanisme envisagé pour expliquer la formation des différents composés rencontrés.

De plus, nous avons pu réaliser des expériences de simulation avec un catalyseur proche de ceux rencontrés dans les environnements naturels en remplaçant les sulfures métalliques précipités par de la roche concassée provenant d'un fumeur noir actuel (qui a par ailleurs été étudié par Langmuir et al.¹¹). De l'oxysulfure de carbone, du méthanethiol, des traces d'éthanethiol ainsi que du disulfure de carbone ont pu être mis en évidence au cours de cette

expérience. La présence de ces gaz dans une simulation incluant uniquement des solides provenant réellement d'une source hydrothermale sous-marine tend à prouver que ces réactions sont susceptibles d'avoir lieu dans un environnement naturel. Même si la composition de l'échantillon utilisé ne correspond pas forcément à ce que l'on pouvait rencontrer il y a plusieurs millions d'années, cela reste la meilleure approximation possible. Cette expérience permet également de confirmer, dans une certaine mesure, qu'il n'y a pas dans les autres constituants des cheminées hydrothermales d'espèces chimiques susceptibles d'inhiber la formation des différents composés que nous avons rencontré au cours de nos diverses expériences de simulation.

Puisque le nickel s'est révélé être un bon catalyseur à la fois pour la formation de l'oxysulfure de carbone et des thiols, nous avons décidé de l'utiliser lors des expériences devant servir à optimiser les autres paramètres de nos expériences de simulations.

1.2.d.2 Evaluation de l'influence du facteur temps

La connaissance de l'évolution des quantités des différents gaz formés au cours de la réaction peut nous apporter des informations sur la filiation des molécules entre elles. Si, par exemple, et comme nous l'avons suggéré dans le paragraphe précédent, un thiol est formé par addition d'une molécule de monoxyde de carbone sur le thiol possédant un carbone de moins,

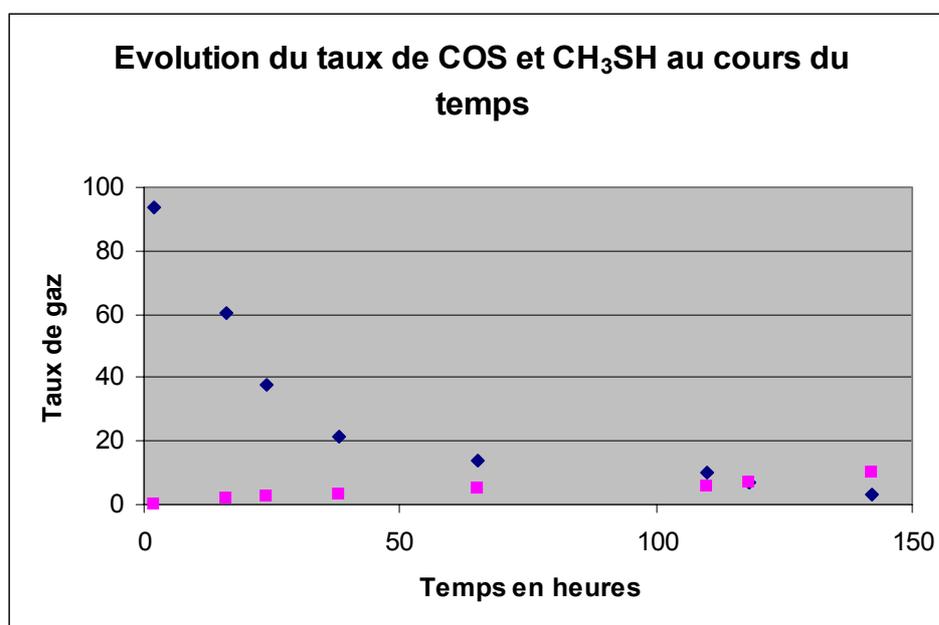


Figure 20: Evolution de la quantité relative de COS (en bleu) et CH₃SH (en rose) formée au cours du temps lors de simulations comprenant CO et H₂S en présence de NiS à 90°C

cela doit se refléter sur l'évolution des concentrations au cours du temps. Nous avons alors lancé une série d'expériences que nous avons analysées après des laps de temps différents.

La concentration maximale d'oxysulfure de carbone est très rapidement atteinte et ne fait ensuite que décroître par la suite (Figure 20). La quantité de méthane thiol semble quant à elle augmenter au cours du temps de manière assez régulière. Le facteur temps semble jouer un rôle important quant à la quantité de méthane thiol formée. La Figure 21 met bien en évidence le fait que les proportions de méthane thiol et d'éthane thiol augmentent avec le temps et ce, quel que soit le métal utilisé dans le catalyseur. On peut également envisager que le méthane thiol soit le précurseur de l'éthane thiol, car le premier peut s'observer après 2h30 de réaction pour le nickel et le cobalt, alors que l'autre n'est détectable qu'ultérieurement. Le décalage peut s'expliquer par le fait qu'une certaine quantité de méthane thiol doit être présente pour que la quantité d'éthane thiol qui en dériverait soit mesurable. Si effectivement, l'éthane thiol est issu du méthane thiol, alors le facteur temps devient primordial si l'on veut obtenir des chaînes de longueurs suffisantes pour la formation de micelles (C_8 au moins) en partant du monoxyde de carbone et en mettant en jeu un catalyseur plus efficace que dans la nature.

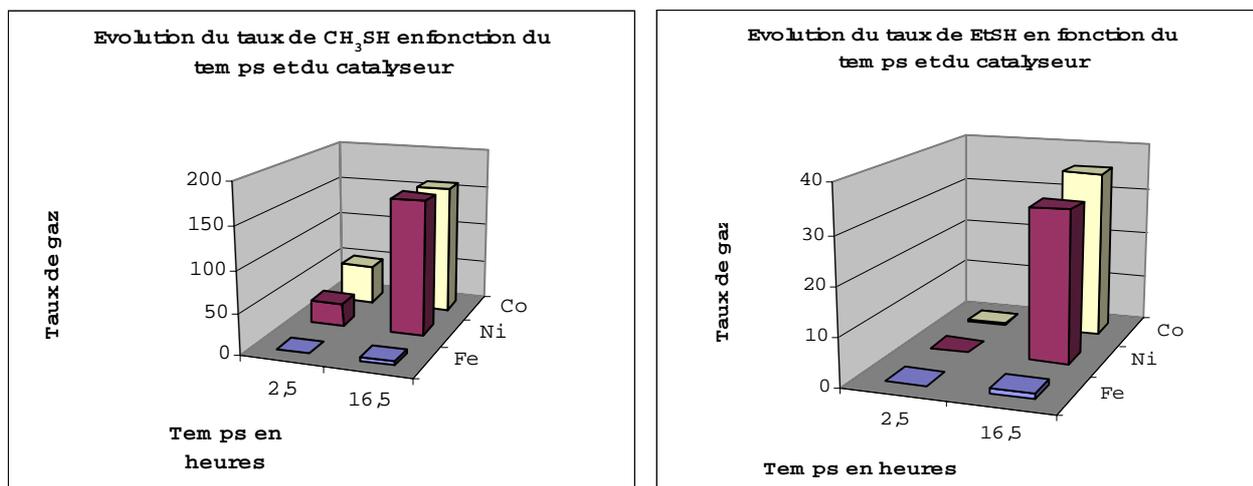


Figure 21: Evolution des quantités relatives de CH_3SH et $EtSH$ en fonction du temps et du catalyseur lors d'expériences de simulation mettant en jeu CO et H_2S à $90^\circ C$

1.2.d.3 Evaluation du pH optimal

Les mesures effectuées sur les fluides émis par les fumeurs noirs ont révélé un pH proche de 2,0. Si l'on admet que l'eau de mer avait un pH identique au moment de l'émergence de la vie que de nos jours, il devait alors exister un gradient de pH entre la sortie de la cheminée (pH acide) et le pH de l'eau de mer (pH=8,0 environ). Toute une gamme de pH est donc prébiotiquement raisonnable et peut être envisagée pour nos expériences de simulation. Nous

avons donc entrepris une série d'expériences de simulation avec des pH initiaux s'étalant sur la gamme 2,0-8,0. Les mesures de pH en fin d'expérience ont permis de mettre en évidence une baisse du pH dans tous les cas. La formation d'acide formique par hydrolyse du monoxyde de carbone (mise en évidence dans toutes nos expériences de simulation par CLHP) peut expliquer en partie cette acidification. De même, la formation d'acide acétique (ou de n'importe quel autre acide plus long synthétisé au cours de la réaction), même en faible quantité peut contribuer à cette dérive acide du pH. La tendance générale est une augmentation de la quantité de thiol synthétisée à pH plus faible, bien que la variation soit peu importante pour des pH compris entre 2,0 et 4,0 (Figure 22). Travailler à un pH de cet ordre de grandeur semble donc tout indiqué pour optimiser les conditions de formation de chaînes carbonées plus longues, compte tenu de l'hypothèse émise dans le paragraphe précédant qui fait du méthanthiol le précurseur de l'éthanethiol, lui-même précurseur du propanethiol, etc..... Aucune conclusion ne peut être tirée sur l'influence du pH sur la formation des dérivés d'acide. En effet, la durée très courte de ces expériences et les faibles quantités de monoxyde

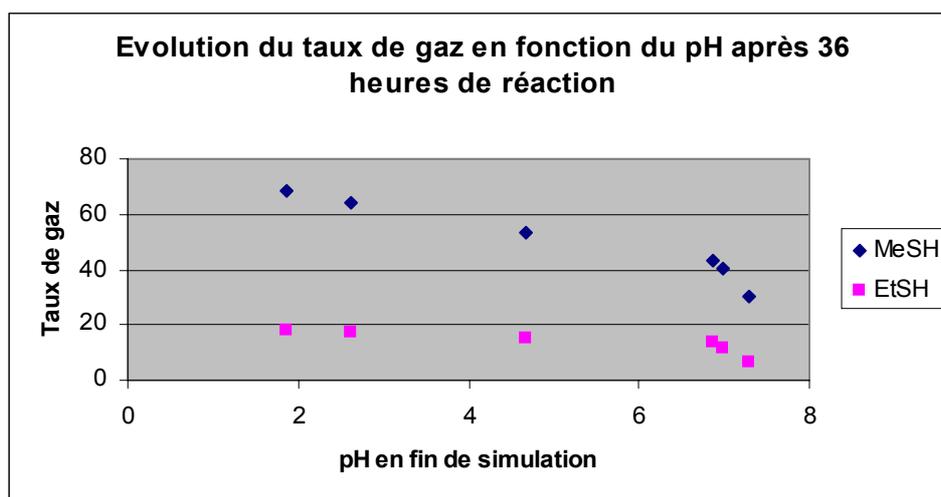


Figure 22: Evolution de la quantité relative de MeSH et EtSH en fonction du pH mesuré après 36 heures de réaction à 90°C lors de simulations comprenant CO et H₂S en présence de NiS

de carbone et sulfure d'hydrogène mises en jeu expliquent sans doute que nous n'ayons pas pu détecter la moindre trace d'acide acétique ou d'un acide plus long.

1.2.d.4 Evaluation du paramètre température

Comme dans le cas du pH, il existe un gradient de température aux alentours des fumeurs noirs, entre les fluides au sortir de la cheminée (jusque 300°C) et l'eau de mer (2°C de nos jours). De nombreuses molécules d'intérêt biologique sont relativement peu stables à des températures supérieures à 100°C dans l'eau (bases nucléiques, peptides, céto-acides...).

Nous avons donc choisi de limiter nos expériences à des températures comprises entre la température ambiante et 90°C. Travailler à des températures plus basses (de l'ordre de celle de l'eau de mer en profondeur par exemple) ne nous a pas semblé judicieux. En effet, le fait de disposer d'une température supérieure à celle des océans est l'une des caractéristiques qui rendent le site des événements hydrothermaux tellement attractif.

La Figure 23 montre que l'évolution n'est pas la même selon le gaz observé. La quantité d'oxysulfure de carbone détectée est bien plus importante à température ambiante qu'à chaud

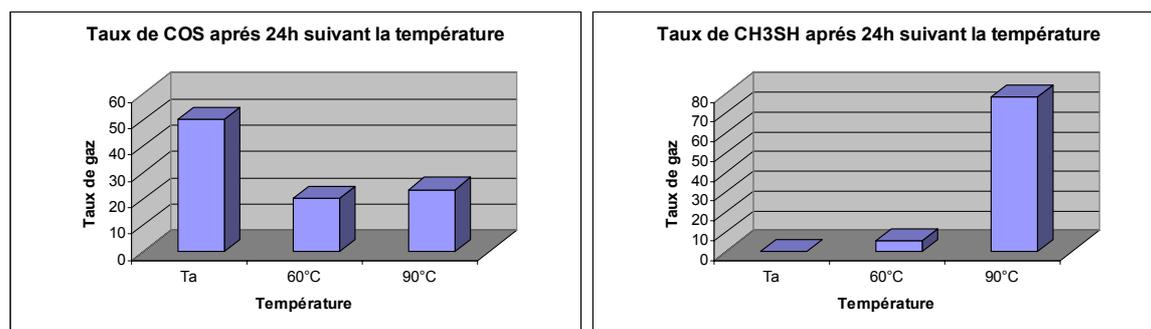


Figure 23: Mesures de la quantité relative de COS et CH₃SH suivant la température lors de simulations comprenant CO et H₂S en présence de NiS

(bien qu'elle soit légèrement plus importante à 90°C qu'à 60°C). La tendance inverse s'observe dans le cas du méthanthiol dont la production est accrue considérablement à 90°C par rapport à 60°C ou à la température ambiante. Puisque le méthanthiol semble être le précurseur de l'ensemble des composés à chaîne carbonée plus longue que nous avons mis en évidence, favoriser sa formation au cours de nos expériences doit être une priorité : travailler à une température de 90°C devrait donc nous permettre d'améliorer les rendements pour l'ensemble de nos produits.

1.2.d.5 Influence de la quantité de sulfure d'hydrogène lors de la simulation

Les proportions des différents gaz (dioxyde de carbone, sulfure d'hydrogène, monoxyde de carbone, etc....) dans les fumeurs noirs sont variables selon les sites, mais une concentration importante en sulfure d'hydrogène est presque toujours observée. Nous nous sommes donc intéressés à l'effet produit par une variation de la proportion de ce composé par rapport au monoxyde de carbone. La quantité de sulfure d'hydrogène a été contrôlée en le générant *in situ* à partir d'une solution molaire de sulfure de sodium. De plus, le pH initial de la simulation a été corrigé, de manière à être identique dans chaque expérience, par l'ajout d'une quantité d'acide chlorhydrique déterminée au cas par cas, en fonction de la quantité de sulfure de sodium ajoutée.

Les expériences de simulation mettaient en jeu une phase aqueuse saturée en monoxyde de carbone par barbotage, et une phase gazeuse contenant 1 atm de ce dernier. Nous avons

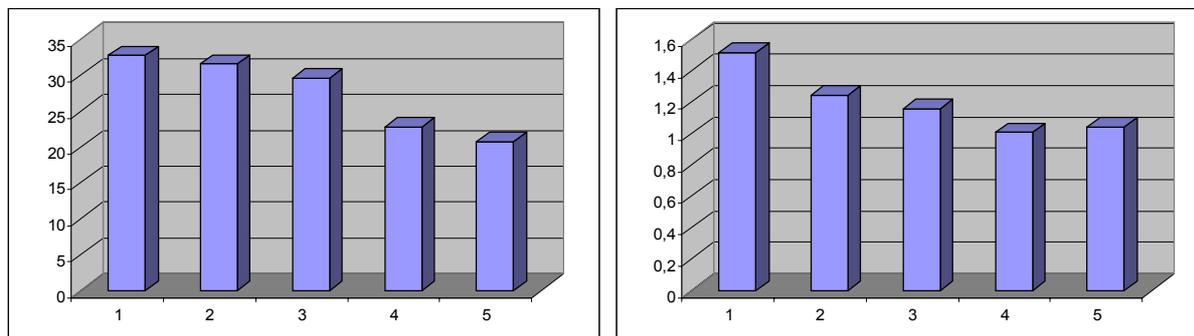


Figure 24: Evolution de la quantité de COS (gauche) et CH₃SH (droite) en fonction du volume (en mL) de solution 1M en Na₂S ajouté dans des simulations comprenant du CO en présence de Ni²⁺ après 24h

donc estimé la quantité de monoxyde de carbone à 1,1 mmol, en le considérant comme un gaz parfait, et compte tenu des volumes mis en jeu.

La Figure 24 montre que lorsque les quantités de sulfure d'hydrogène et de monoxyde de carbone sont proches les rendements en oxysulfure de carbone et en méthanthiol sont meilleurs. Les quantités synthétisées de ces deux composés sont d'autant plus faibles que l'on augmente la quantité de sulfure d'hydrogène. Pourtant, d'après la Figure 11, on s'attendrait à ce que la quantité d'oxysulfure de carbone augmente lorsque l'on augmente la quantité de substrat (équilibre se déplaçant vers la droite). L'évolution inverse pourrait peut-être s'expliquer par une saturation des sites catalytiques du sulfure métallique par le sulfure d'hydrogène lorsqu'il est présent en grande quantité (à quantité de monoxyde de carbone égale). Il entre alors en compétition avec le monoxyde de carbone au niveau du catalyseur. Cette hypothèse semble confirmée par le fait que lorsque le monoxyde de carbone est deux fois plus concentré que le sulfure d'hydrogène, le taux d'oxysulfure de carbone ne subit pas de variation énorme par rapport à la simulation où ils sont à stoechiométrie égale.

Travailler avec des rapports proches de la stoechiométrie ou bien avec un excès de monoxyde de carbone est donc préférable par rapport à un excès de sulfure d'hydrogène pour former des quantités plus importantes de méthanthiol, précurseur probable des molécules plus lourdes de nos expériences.

1.2.d Bilan de l'optimisation

Comme nous l'avons déjà expliqué précédemment, l'optimisation des différents paramètres que nous avons évoqués n'a pas de prétention de réalisme, mais doit plutôt nous

permettre de favoriser les réactions de synthèse de thiols et d'acides. D'autre part, mieux appréhender l'effet des différents paramètres peut fournir des informations sur les voies réactionnelles mises en jeu au cours de nos expériences de simulation. Les travaux réalisés nous ont ainsi permis d'optimiser certains paramètres et d'arriver à cette configuration :

- utilisation du nickel +(II) seul
- température d'environ 90°C
- temps de réaction : 36 heures minimum
- pH plutôt acide (4,0 environ)
- quantité de sulfure d'hydrogène inférieure ou égale à celle de monoxyde de carbone

L'adaptation aux expériences sous pression de ces paramètres, mis au point dans des flacons en verre à une pression proche de celle atmosphérique, a effectivement permis une augmentation de la quantité de thiols formés, mais a aussi permis de mettre en évidence la formation de butanethiol (en faibles quantités) et d'acide thioacétique par CG-SM. Pour évaluer la quantité globale de dérivés d'acides générée au cours de cette expérience, nous avons voulu hydrolyser les thioacides et les thioesters éventuellement formés. Pour cela, nous avons ramené le pH de la solution à 10 et avons chauffé à 60°C pendant quelques heures. La chromatographie liquide haute performance nous a permis d'évaluer à 2,5 mg/L (41 µmole/L) environ, la quantité d'acide acétique formée. De plus, des traces d'acide propionique ont pu être mises en évidence, en concentration légèrement inférieure à 1 mg/L (12,5 µmole/L).

Enfin, nous avons pu constater la formation d'une faible quantité de propane-2-thiol au cours de cette expérience. Sa présence pourrait ouvrir une voie prébiotique vers la formation de composés branchés. En effet, si ce dernier est capable de subir le phénomène d'homologation au même titre que les thiols primaires, on pourrait obtenir du 2-méthylepropane-1-thiol et continuer à accroître la longueur de la chaîne.

Des expériences ont également été réalisées à des pressions de monoxyde de carbone plus importantes (allant jusqu'à 50 bars) mais n'ont pas montré la formation de thiols plus longs ou d'une quantité plus importante d'acides carboxyliques.

1.3 Conclusion

La formation de chaîne alkyle avec comme seul composé carboné de départ un oxyde de carbone (mono ou di) a été démontrée par l'obtention d'alkylethiols et d'acides carboxyliques (C₁ à C₄). Lors des expériences impliquant le dioxyde de carbone comme unique source de carbone, la présence de monoxyde de carbone a pu être mise en évidence. Ce composé provient sans doute de l'établissement dans nos expériences de simulation de l'équilibre de la « Water-Gas shift reaction » grâce au dihydrogène formé par la réaction entre le sulfure de fer (FeS) et le sulfure d'hydrogène (avec formation simultanée de pyrite FeS₂)¹⁷. Le monoxyde

de carbone s'est révélé crucial, puisque lorsqu'il est engagé comme seule source de carbone, de bien meilleurs résultats sont obtenus qu'avec le dioxyde de carbone. Il semble être l'espèce réactive clé, permettant la formation de liaisons carbone-carbone par l'intermédiaire du méthanthiol (qui en est issu par sulfuration et réduction), et qui est capable de réagir avec le monoxyde de carbone pour former un dérivé d'acide acétique. Nous avons également mis en jeu le nickel +(II) dans des expériences de simulation et montré lors d'expériences mettant en jeu le monoxyde de carbone, qu'il est un meilleur catalyseur que le fer +(II) ou qu'un mélange des deux métaux. Pourtant, en milieu naturel, si le monoxyde de carbone est effectivement généré par réduction du dioxyde de carbone selon l'équilibre de la "Water-Gas shift reaction", alors le fer jouerait un rôle bien plus important et une synergie serait envisageable. En effet, cet équilibre requiert la présence de dihydrogène qui peut être générée dans l'environnement par la transformation de FeS en pyrite en présence de sulfure d'hydrogène. Le sulfure de fer FeS pourrait jouer ce rôle de source d'hydrogène et donc de monoxyde de carbone (comme le résume la Figure 25) et la petite quantité de nickel +(II) ou d'un autre métal de transition conduisant à la formation de sulfure métallique, présente pourrait servir de catalyseur aux réactions de formation des composés organiques que nous avons pu mettre en évidence.



Figure 25: Equation bilan de la formation de monoxyde de carbone par réduction du dioxyde de carbone en présence de sulfure d'hydrogène et de sulfure de fer

La formation de méthanthiol au cours de nos expériences revêt une importance particulière. Ce composé semble, en effet, être le précurseur de toutes les diverses molécules rencontrées dont les thiols à chaînes carbonées plus longues et les dérivés d'acides carboxyliques.

Les conditions de nos expériences de simulation ont été affinées pour optimiser l'obtention des composés ciblés mais restent tout à fait compatibles avec l'environnement des fumeurs noirs. La présence de composés amphiphiles, ici des acides *n*-carboxyliques, aux alentours des événements hydrothermaux semble parfaitement raisonnable. La formation de micelles (ainsi que de bicouches), devant permettre l'apparition d'une phase lipophile dans le milieu, est donc elle aussi géochimiquement vraisemblable.

1.4 Bibliographie partie 1

1. M. Keller, D. Hafenbradl, K. O. Stetter, G. Teller, Y. Nakatani, G. Ourisson; *A One-Step Synthesis of Squalene from Farnesol under Prebiotic Conditions*; *Angewandte Chemie International Edition* **34**; 1898-900 (1995).
2. M. M. Hanczyc, S. M. Fujikawa, J. W. Szostak; *Experimental Models of Primitive Cellular Compartments: Encapsulation, Growth, and Division*; *Science* **302**; 618-22 (2003).
3. G. Ourisson et Y. Nakatani; *Can the Molecular Origin of Life Be Studied Seriously?*; *Compte Rendu de l'Académie des Sciences Paris*; **322**; 323-34 (1996).
4. M. Blocher, D. Liu, P. Walde, P. L. Luisi; *Liposome-Assisted Selective Polycondensation of alpha-Amino Acids and Peptides*; *Macromolecules*; **32**; 7332-4 (1999).
5. P. L. Luisi, P. Walde, M. Blocher, D. Liu; *Research on the Origin of Life: Membrane Assisted Polycondensations of Amino Acids and Peptides*; *Chimia*; **54**; 52-3 (2000).
6. K. Shinoda; *The Effect of Alcohols on the Critical Micelle Concentrations of Fatty Acid Soaps and the Critical Micelle Concentration of Soap Mixtures*; *Journal of Physical Chemistry* **58**; 1136-41 (1954).
7. Q. W. Chen and D. W. Bahnemann; *Reduction of Carbon Dioxide by Magnetite: Implications for the Primordial Synthesis of Organic Molecules*; *Journal of the American Chemical Society* **122**; 970-1 (2000).
8. A. I. Rushdi and B. R. Simoneit; *Lipid Formation by Aqueous Fischer-Tropsch-Type Synthesis over a Temperature Range of 100 to 400°C*; *Origins of Life and Evolution of the Biosphere* **31**; 103-18 (2001).
9. W. Heinen and A. M. Lauwers; *Organic Sulfur Compounds Resulting from the Interaction of Iron Sulfide, Hydrogen Sulfide and Carbon Dioxide in an Anaerobic Aqueous Environment*; *Origins of Life and Evolution of the Biosphere* **26**; 131-50 (1996).
10. C. Huber and G. Wächtershäuser; *Activated Acetic Acid by Carbon Fixation on (Fe,Ni)S Under Primordial Conditions*; *Science* **276**; 245-7 (1997).

11. C. Langmuir, S. Humphris, D. Fornari, C. V. Dover, K. V. Damn, M. K. Tivey, D. Colodner, J.-L. Charlou, D. Desonie, C. Wilson, Y. Fouquet, G. Klinkhammer, H. Bougault; *Hydrothermal Vents Near a Mantle Hot Spot: the Lucky Strike Vent Field at 37°N on the Mid-Atlantic Ridge*; *Earth and Planetary Science Letters* **148**; 69-91 (1997).
12. L. Merlivat, F. Pineau, M. Javoy; *Hydrothermal Vent Waters at 13°N on the East Pacific Rise: Isotopic Composition and Gas Concentration*; *Earth and Planetary Science Letters* **84**; 100-8 (1987).
13. P. Schneckeburger, P. Adam, P. Albrecht; *Thioketones as Key Intermediates in the Reduction of Ketones to Thiols by HS⁻ in Natural Environments*; *Tetrahedron Letters* **39**; 447-50 (1998).
14. R. Mayer, M. Nitzschke, J. Jentzsch; *Die basenkatalysierte Umsetzung von Die basenkatalysierte Umsetzung von Ketonen mit Schwefelwasserstoff*; *Angewandte der Chemie*; **21**; 1011-4 (1963).
15. Meissner et U. Pandit; *Lodel Studies of the Thymidilate Synthase Reaction. The Mechanism of Reduction of 5-Uracylmethylenepyridinium Salts by Benzyl Thiol*; *Tetrahedron Letters*; **33**; 2999-3002 (1992).
16. Y. Hebting; *Elucidation de Mécanismes de Réduction de la Matière Organique Sédimentaire. Nouveaux Aspects de la Chimie des Sulfures*; *Laboratoire de Géochimie Bioorganique ULP*; 91-118 (2002).
17. E. Blöchl, M. Keller, G. Wächtershäuser, K. O. Stetter; *Reactions Depending on Iron Sulfide and Linking Geochemistry with Biochemistry*; *Proceedings of the National Academy of Sciences USA* **89**; 8117-20 (1992).
18. M. Laniecki and A. Mickiewicz; *Ni-Mo zeolites as Catalysts for the Water-Gas Shift Reaction*; *Studies in Surface Science and Catalysis* **83**; 363-70 (1984).
19. H. Kisch and W. Schlammann; *Photochemical Water-Gas Shift Reaction Catalyzed by Zinc Sulfide*; *Chemische Berichte* **119**; 3483-6 (1986).

20. A. A. Andreev, V. J. Kafedjiysky, R. M. Edreva-Kardjieva; *Active Forms for Water-Gas Shift Reaction on NiMo-Sulfide Catalysts*; Applied Catalysis, A: General **179**; 223-8 (1999).
21. F. Faraji, I. Safarik, O. P. Strausz; *CO-Catalyzed Conversion of H₂S to H₂+S. 1. Reaction Between CO and H₂S*; Industrial & Engineering Chemistry Research **35**; 3854-60 (1996).
22. J. Barrault, M. Boulinguez, C. Forquy, R. Maurel; *Synthesis of Methyl Mercaptan from carbon Oxides and Hydrogen Sulfide with Tungsten-Alumina Catalysts*; Applied Catalysis **33**; 309-30 (1987).
23. G. Mul, I. E. Wachs, A. S. Hirschon; *Catalytic Synthesis of Methanethiol from Hydrogen Sulfide and Carbon Monoxide over Vanadium-Based Catalysts*; Catalysis Today **78**; 327-37 (2003).
24. A. K. Jr, A. Goifman, D. Rizkov, O. Lev; *Formation of Carbonyl Sulfide by the Reaction of Carbon Monoxide and Inorganic Polysulfides*; Environmental Science and Technology **37**; 1865-72 (2003).

2.Elucidation des mécanismes réactionnels mis en jeu dans la synthèse de composés lipidiques à partir de CO/CO₂ et H₂S : Expériences de simulation sur des composés modèles

2.1 Introduction

Nous avons vu dans le chapitre précédent que les oxydes de carbone et le sulfure d'hydrogène sont capables de réagir en présence de sulfures métalliques dans des conditions simulant celles rencontrées aux abords des événements hydrothermaux pour former d'abord du méthanthiol, puis à partir de cet intermédiaire clé, des thiols ainsi que des acides carboxyliques à chaînes plus longues, des composés importants dans le cadre de ce travail. Si la filiation entre les différents composés semble claire, elle ne constitue pas à elle seule une base suffisamment solide pour proposer un mécanisme global permettant d'expliquer les différents produits que nous avons pu mettre en évidence. Nous avons, de ce fait, voulu tester l'effet des conditions réactionnelles de nos expériences de simulation sur un jeu de composés modèles possédant des fonctionnalités différentes (thiols aliphatiques ou aromatiques, dérivés d'acides carboxyliques, composés insaturés...). Ces substrats ont été choisis spécifiquement pour apporter des informations sur les mécanismes réactionnels mis en jeu et la filiation entre les différentes molécules obtenues lors de nos expériences de simulation.

Au cours de ce chapitre, nous présenterons donc tout d'abord l'ensemble des réactions observées sur les différents substrats mis en jeu puis, grâce aux informations fournies par ces expériences de simulation, nous proposerons un mécanisme réactionnel global susceptible de rendre compte de la réactivité des différents composés modèles, ainsi que de la synthèse de composés organiques complexes à partir d'une source de carbone en C₁ observée dans les expériences de simulation réalisées. L'ensemble des expériences dont nous parlerons dans cette partie sont décrites avec un catalyseur à base de nickel, mais ces expériences ont également été testées avec un catalyseur à base de fer et donnent des rendements moins bons (par comparaison de l'intégration des pics chromatographiques après ajout d'une référence interne).

2.2 Réactivité de divers substrats modèles : Implication sur les mécanismes réactionnels

Les différents substrats que nous avons ajoutés lors de nos expériences de simulation peuvent être séparés en deux catégories :

- les substrats possédant des fonctions analogues à celles des composés détectés lors d'expériences de simulation mettant en jeu du monoxyde ou dioxyde de carbone. Leur devenir doit nous apporter des informations non seulement sur les mécanismes mis en jeu pour leur formation dans nos expériences mais aussi sur la filiation entre les différents composés (thiols primaires linéaires, thioacides, thioesters et acides carboxyliques).

- les substrats choisis spécifiquement pour les informations qu'ils peuvent nous apporter (alcènes, thiol aromatique, thiol secondaire et alcool).

Cependant, nous aborderons dans la suite de ce document les différents substrats selon leur fonctionnalité.

2.2.1 Réactivité d'un thiol dans nos conditions hydrothermales

Les observations faites au cours des expériences décrites dans le chapitre précédent laissent penser que la quantité d'un thiol présente dans le milieu détermine la quantité du thiol possédant un carbone de plus qui va se former. L'ajout d'un thiol linéaire primaire donné dans le milieu réactionnel devrait donc favoriser la formation d'homologues supérieurs. Nous nous sommes également intéressés à des thiols secondaires et aromatiques, pour tester la polyvalence de nos conditions réactionnelles.

- Thiols primaires linéaires: l'ajout initial de méthanethiol dans une expérience de simulation nous a effectivement permis de mettre en évidence par CG-SM (avec ajout d'une référence interne et intégration des pics chromatographiques) une quantité plus importante d'éthanethiol (Figure 26) que lors d'une simulation non dopée réalisée dans des conditions identiques par ailleurs. D'autre part, la formation de thioacétate de méthyle a également été observée.

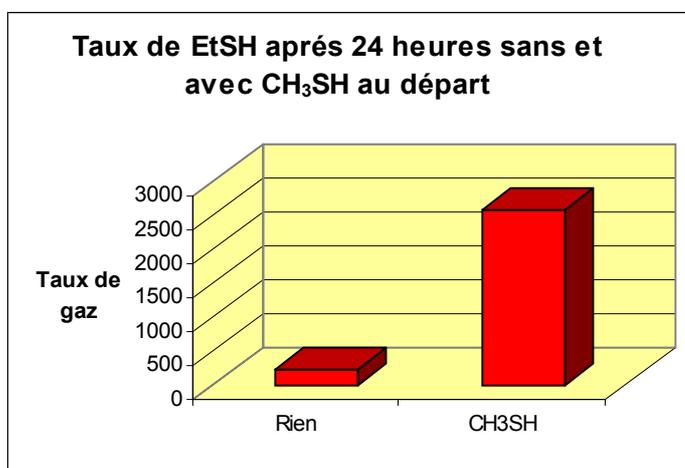


Figure 26: Taux relatifs de EtSH après 24h à 90°C obtenu dans des expériences de simulations mettant en jeu CO/H₂S et du NiS avec et sans CH₃SH

Cette expérience permet de confirmer la filiation entre un thiol en C_n et un thiol en C_{n+1} pour des composés à chaîne carbonée courte. Pour un ajout de 2 mmoles de CH₃SH, les proportions d'éthanethiol formées après 24 heures sont environ 10 fois plus importantes que lors des expériences réalisées sans ajout. Le méthane thiol détecté à la fin de cette expérience représente une quantité environ 40 fois supérieure à celle que l'on peut rencontrer lors des

expériences de simulation non dopées. Ce résultat montre donc clairement que la formation du méthane-thiol par réduction et sulfuration des oxydes de carbone est une étape cruciale vers la synthèse de composés à longue chaîne.

Le phénomène d'élongation que nous avons mis en évidence dans le cas du méthane-thiol pourrait aussi être capable de conduire à l'homologation de thiols ayant une longueur de chaîne plus importante, donc plus lipophile et ce malgré leur moins bonne solubilité dans un milieu aqueux. Nous avons donc testé la réactivité du dodécyle- et de l'octadécylethiol dans des expériences de simulation mettant en jeu également du sulfure d'hydrogène, du monoxyde de carbone et des sulfures métalliques. Dans les deux cas, nous avons pu mettre en évidence le thiol (principalement sous forme de mono- ou disulfures mixtes avec le thiol de départ) ainsi que l'acide carboxylique (exemple de spectre de masse après dérivatisation en esters de butyles dans la Figure 27) homologués d'un carbone grâce à leurs spectres de masses et leurs temps de rétentions respectifs obtenus par CG-SM et comparés avec ceux issus de références commerciales.

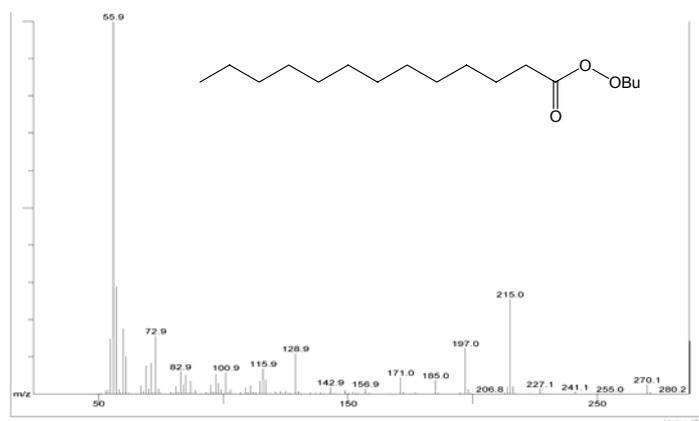


Figure 27: Spectre de masse de l'ester de butyle de l'acide tridécanoïque issu d'une simulation mettant en jeu l'octadécylethiol en présence de CO, H₂S et NiS

La Figure 28 montre les réactions d'homologation observées sur différents thiols soumis aux conditions réactionnelles de nos expériences de simulation. Ces réactions ont lieu pour le méthane-thiol (le plus petit des thiols) comme pour des thiols bien plus longs et lipophiles. Il semble donc que la réaction d'homologation d'un thiol dans l'eau puisse avoir lieu quelle que soit la longueur de chaîne. Il est donc parfaitement raisonnable, à partir de là, d'envisager, l'obtention de chaînes hydrocarbonées saturées longues par homologation successive de thiol en partant du méthane-thiol.

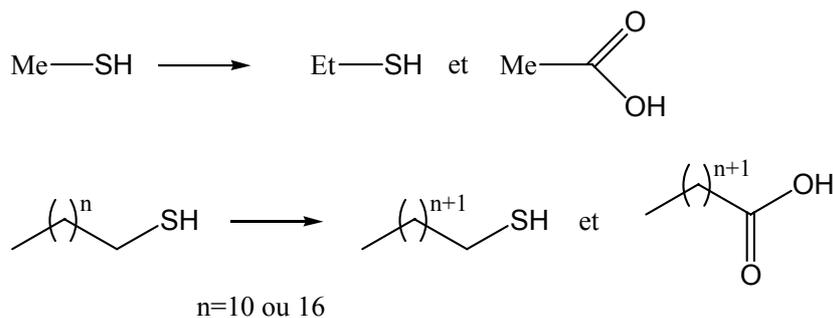


Figure 28: Réactivité des thiols linéaires dans nos expériences de simulation hydrothermale mettant en jeu un mélange CO/H₂S en présence de sulfure métallique

En plus des composés évoqués précédemment, d'autres composés soufrés, le diméthylsulfure et le diméthylsulfure, ont également pu être mis en évidence au cours de nos expériences, plus particulièrement dans celles dopées en méthane-thiol.

La formation d'un disulfure à partir d'un thiol est une réaction d'oxydation qui, par exemple, se fait très bien en présence d'oxygène qui est un bon accepteur d'électrons. Comme nos expériences de simulation sont réalisées en milieu anoxique, la formation de disulfures ne peut s'expliquer que par une réaction d'oxydo-réduction mettant en jeu des thiols comme réducteurs et une espèce inconnue, mais qui ne peut être l'oxygène, qui joue le rôle d'oxydant.

La formation du diméthylsulfure met, quant à elle, vraisemblablement en jeu deux molécules de méthane-thiol (seul composé en C₁ suffisamment réduit) avec libération d'une molécule de sulfure d'hydrogène. Si le mécanisme de cette réaction reste à clarifier, il semble clair que les métaux (sous forme de sulfures ou d'autres sels) y jouent un rôle déterminant. En effet, une expérience de simulation menée en parallèle nous a permis de confirmer que ce produit ne se forme pas en absence de métaux et que sa formation nécessite soit la présence de sulfure métallique (Ni, Fe) ou même simplement la présence de chlorure de nickel. D'autre part, si l'action du sulfure d'hydrogène est primordiale dans la formation de l'éthane-thiol à partir de méthane-thiol, l'expérience menée en présence de chlorure de nickel et de méthane-thiol (et donc en l'absence d'hydrogène sulfuré qui conduirait à la précipitation de sulfure métallique) a permis de montrer que la formation de diméthylsulfure, diméthylsulfure et thioacétate de méthyle a lieu même en l'absence de sulfure d'hydrogène.

Les conditions réactionnelles que nous utilisons étant incontestablement réductrices, il nous a semblé intéressant de voir également si un thiol pouvait être réduit en alcane. Nous avons alors réalisé une expérience de simulation mettant en jeu l'octanethiol et du sulfure d'hydrogène en présence de sulfure de nickel. Cette expérience a été réalisée en l'absence de monoxyde de carbone dans le but de s'affranchir des réactions d'allongement de la chaîne carbonée.

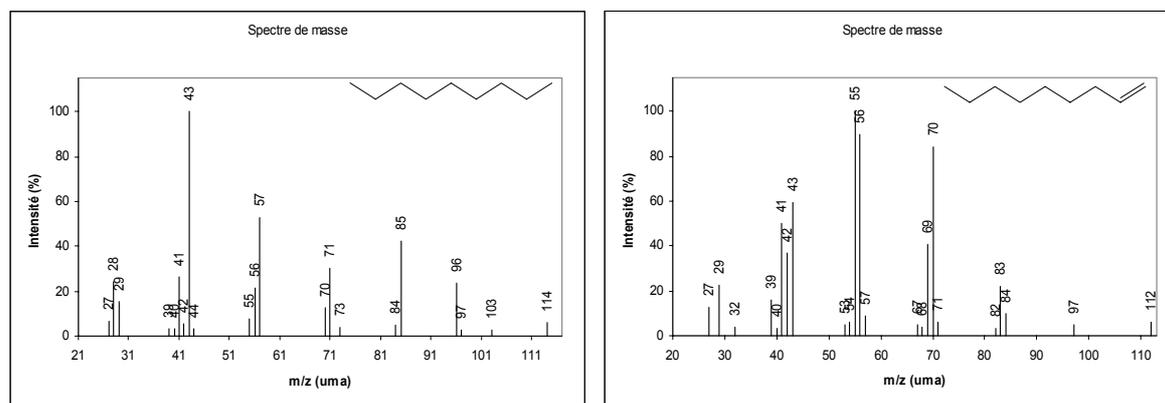


Figure 29: Spectres de masse en EI de l'octane et de l'octène obtenus par réduction de l'octanethiol ou élimination de H₂S en présence d'un mélange CO/H₂S et de sulfure métallique dans l'eau à 90°C pendant 4 jours

L'analyse par CG-SM du mélange réactionnel après extraction au chlorure de méthylène montre la présence de dioctylsulfure et de dioctyldisulfure formés vraisemblablement de manière similaire au diméthylesulfure et diméthyledisulfure dans les expériences réalisées avec le méthane-thiol. Cela confirme que le monoxyde de carbone ne joue aucun rôle dans la formation de ces produits. Nous avons aussi pu montrer la présence, bien qu'en très faibles proportions, d'octène et d'octane (Figure 29) par analyse par CG-SM de la tête de gaz de l'expérience. La formation d'octène pourrait s'expliquer par exemple par une simple élimination de sulfure d'hydrogène favorisée par un pH légèrement acide, et conduisant à la formation d'une double liaison. La formation d'octane dans les mêmes conditions est plus difficile à expliquer.

En effet, cette réaction implique de remplacer une fonction thiol (SH) par un hydrogène. Deux voies générales sont envisageables pour parvenir à ce résultat :

- une voie directe soit ionique, soit radicalaire par remplacement de la fonction SH par un atome d'hydrogène
- une voie indirecte par réduction de l'octène préalablement formé par élimination d'une molécule de sulfure d'hydrogène.

Cette réduction de l'octène pourrait être une simple hydrogénation sachant, d'une part, que de l'hydrogène est formé dans le milieu réactionnel par réaction du sulfure d'hydrogène avec le sulfure métallique (voir Partie 1.2.b.3) et d'autre part que les sulfures métalliques, et plus particulièrement le sulfure de nickel peuvent être des catalyseurs d'hydrogénation^{1,2,3,4}. Nous reviendrons dans la suite de ce chapitre sur le mécanisme de formation de l'octène et de l'octane. Quoiqu'il en soit, la réaction de réduction d'un thiol en alcane pourrait donc être possible dans des conditions hydrothermales relativement douces ou dans tout environnement anoxique contenant des sulfures métalliques et du sulfure d'hydrogène.

- Thiol secondaire: Toujours concernant la réactivité des thiols dans des conditions hydrothermales, nous avons testé la réactivité d'un thiol secondaire, l'acide mercaptosuccinique, dans le but de tester si l'addition du monoxyde de carbone est possible également sur un thiol secondaire. Cette expérience a conduit à la formation de trois produits (voir Figure 30): les produits les plus importants sont dans l'ordre, le composé de départ, l'acide succinique, le disulfure de l'acide mercaptosuccinique et l'acide maléique (à l'état de traces). Tous ces produits ont été mis en évidence par CG-SM (spectres de masse et temps de rétention) après leur dérivatisation en esters de butyle. Aucun produit homologué possédant plus de 4 atomes de carbone n'a pu être détecté alors que tous les autres produits généralement rencontrés lors d'expériences similaires mettant en jeu CO, H₂S et NiS (oxysulfure de carbone, méthanethiol, éthanethiol,...) y sont présents. Ceci montre que cette expérience a été réalisée dans de bonnes conditions

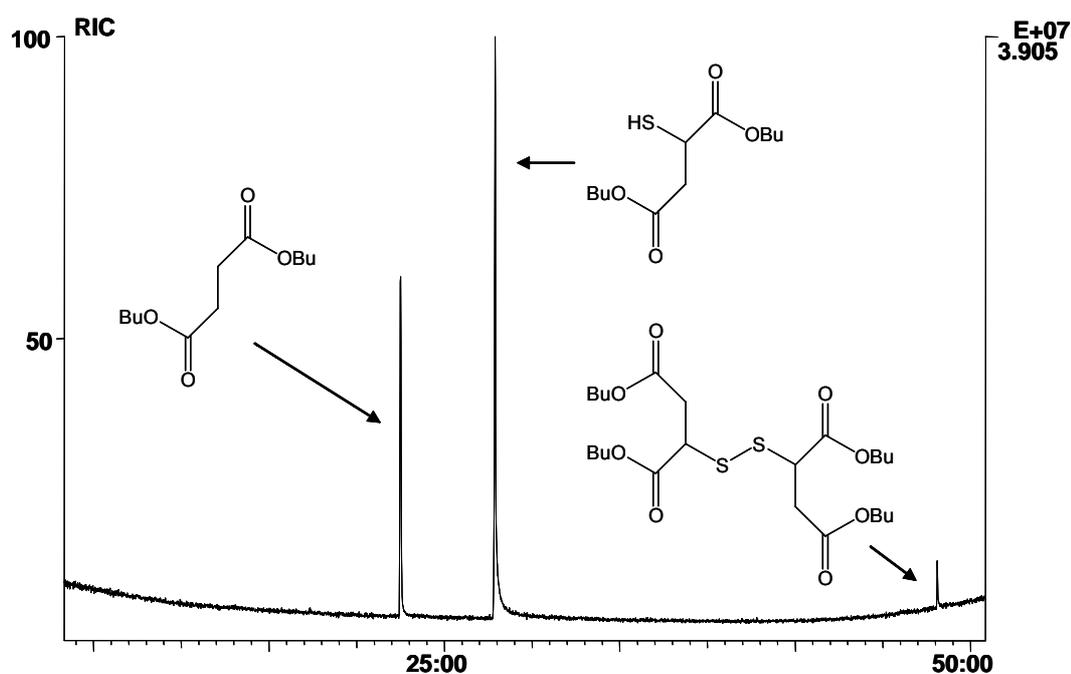


Figure 30: Molécules obtenues à partir de l'acide mercaptosuccinique dans des expériences mettant en jeu CO et H₂S en présence de NiS (6 jours à 90°C)

d'anoxie, et que l'absence de réaction d'addition du monoxyde de carbone sur l'acide mercaptosuccinique est certainement liée à un autre facteur.

Il est intéressant de noter (bien que non visible sur le chromatogramme), là encore, la présence d'un produit d'élimination de sulfure d'hydrogène, ici l'acide maléique, bien qu'à l'état de trace ainsi que celle de l'acide succinique où la fonction thiol a été totalement réduite. Ce résultat ne nous fournit cependant pas d'information supplémentaire quant aux mécanismes mis en jeu dans la réduction ou l'élimination des fonctions thiols. Il est possible que le fait que le monoxyde de carbone ne se soit pas additionné au niveau de la fonction thiol comme on aurait pu l'attendre soit lié à un encombrement stérique dû à la présence d'un groupement acide carboxylique sur un atome de carbone en α de la fonction thiol.

Pour nous assurer de la capacité des thiols secondaires à réagir dans nos conditions de simulation hydrothermale avec le monoxyde de carbone en présence de sulfures métalliques, nous avons utilisé un second substrat modèle de type thiol secondaire, le propane-2-thiol, dans des conditions par ailleurs similaires (monoxyde de carbone, sulfure d'hydrogène et sulfure de nickel dans l'eau). Au cours de cette expérience, nous avons non seulement pu mettre en évidence les dimères mono- et disoufrés du thiol de départ mais également du 2-méthylepropane-1-thiol par couplage CG-SM. La réaction décrite dans la Figure 31 confirme que les thiols secondaires réagissent, au même titre que les thiols primaires pour former des chaînes carbonées plus longues.

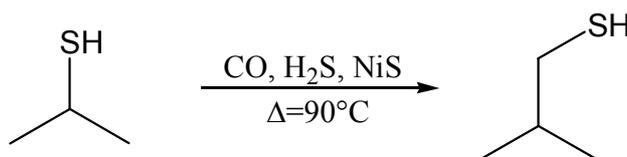


Figure 31: Réaction d'homologation d'un thiol secondaire en présence de CO,H₂S et NiS à 90°C pendant 3 jours

- Thiol aromatique: Enfin, la dernière catégorie de thiols à laquelle nous nous sommes intéressés est celle des thiols aromatiques, par l'intermédiaire du thiophénol. Avec ce composé, deux types d'expériences de simulation ont été réalisées: des expériences mettant en jeu ou non du sulfure d'hydrogène.

La Figure 32 montre l'ensemble des composés que nous avons pu mettre en évidence dans l'expérience de simulation réalisée avec le thiophénol en présence de sulfure d'hydrogène. Ils

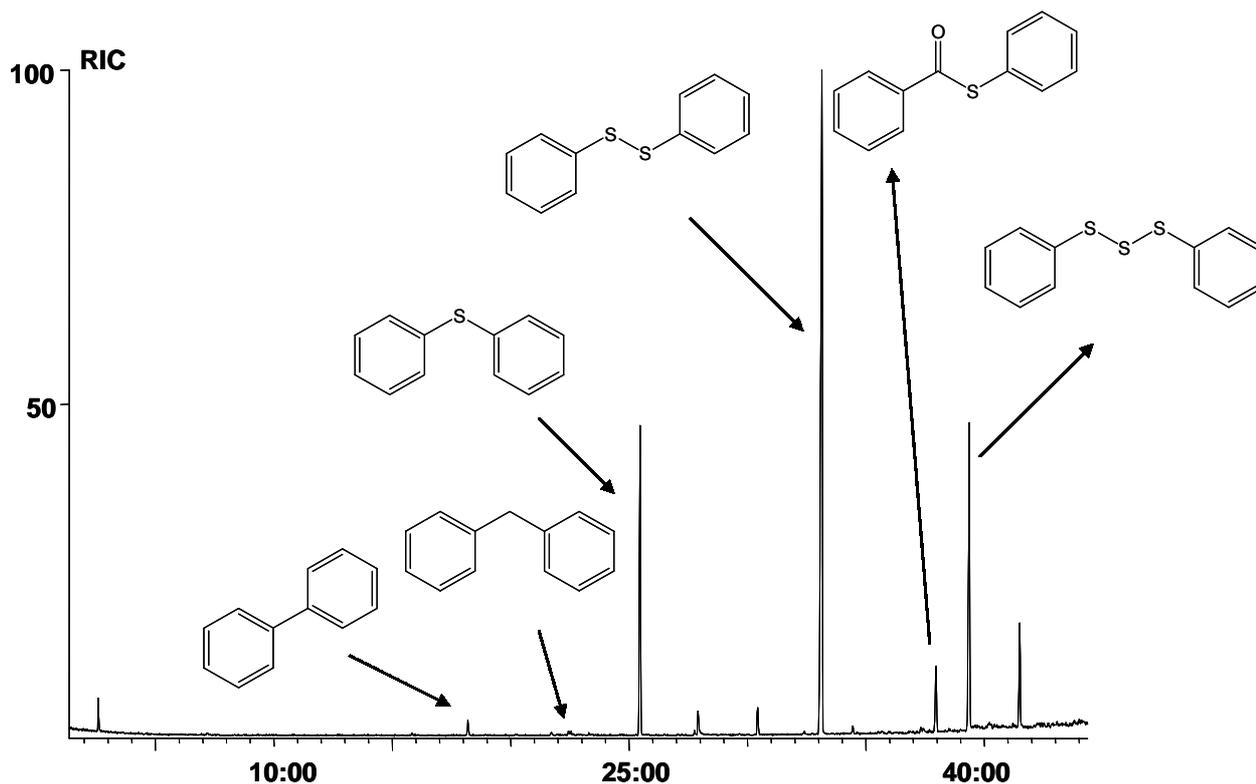


Figure 32: Chromatogramme en phase gazeuse issu d'une expérience de simulation mettant en jeu le thiophénol, CO et H₂S en présence de NiS

ont été caractérisés CG-SM (temps de rétention et spectres de masses par comparaison avec des références commerciales) après extraction au dichlorométhane.

En présence de sulfure d'hydrogène, le benzylthiol, le thiobenzoate de phényle, le diphenylsulfure et le diphenyldisulfure ont pu être mis en évidence. Ceci démontre que les thiols aromatiques possèdent une réactivité similaire à celle des thiols aliphatiques (addition de monoxyde de carbone, éventuellement réduction, ou formation de pont monosulfure). La présence de diphenylméthane ainsi que de biphenyle est un point intéressant puisqu'il y a eu formation de liaisons carbone-carbone mais on ne retrouve pas d'atome de soufre dans ces molécules. La formation de biphenyle résulte certainement d'une réaction impliquant deux molécules de thiophénol alors que dans le cas du diphenylméthane, une molécule de thiophénol a sans doute réagi avec un benzylethiol (ou un groupement benzyle). Ces composés présentent un intérêt particulier pour la compréhension des mécanismes réactionnels mis en jeu au cours de nos expériences, nous y reviendrons par la suite dans ce manuscrit. Si la formation de liaisons carbone-carbone a déjà été observée dans nos expériences de simulation (formation de thioacétate de méthyle et d'éthanethiol dans des expériences mettant en jeu le méthane-thiol), la formation du biphenyle à partir de thiophénol (également observé en absence de sulfure d'hydrogène) est le premier exemple de formation de liaisons carbone-carbone dans nos expériences ne mettant pas en jeu le monoxyde de

carbone. Il s'agit d'une donnée précieuse pour envisager les mécanismes réactionnels. En effet, la formation de biphenyle ne peut pas s'expliquer par un mécanisme ionique et suggère que des réactions de type différent, joue un rôle majeur au cours de nos expériences. La Figure 33 montre les composés dont nous avons pu montrer la formation en fonction de la présence ou non de sulfure d'hydrogène.

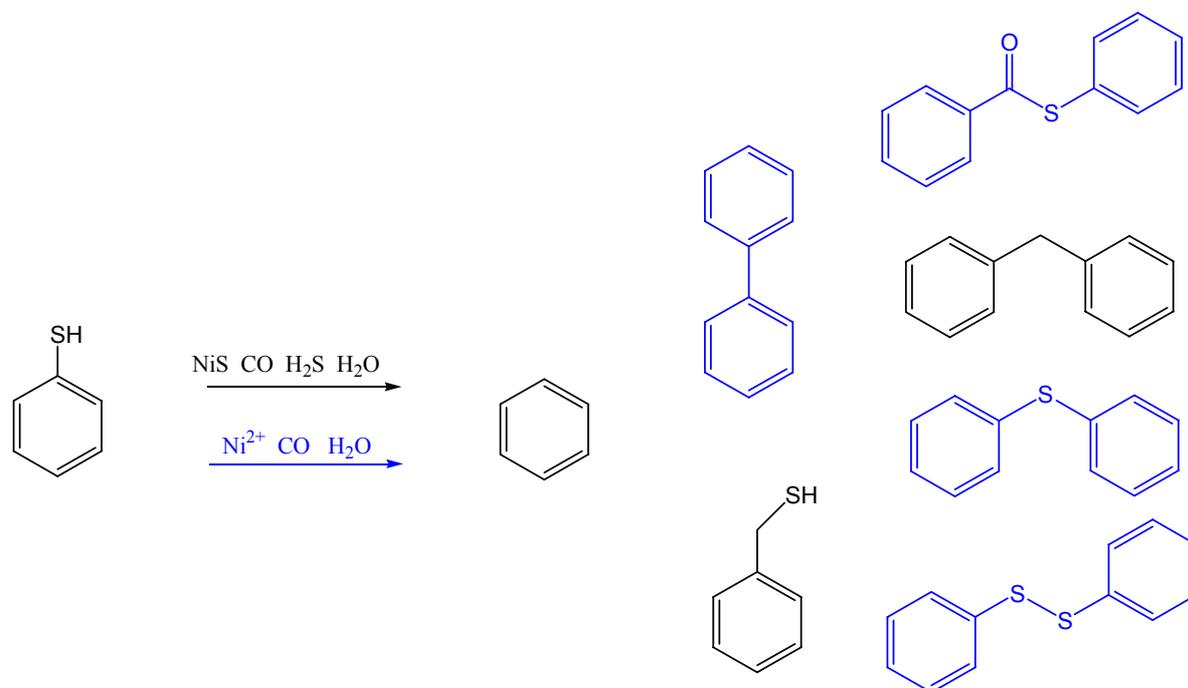


Figure 33: Bilan de la simulation hydrothermale modèle mettant en jeu du thiophénol (en bleu, les molécules obtenues même en absence de sulfure d'hydrogène) en présence de CO et Ni²⁺ à 90°C pendant 3 jours

Ces expériences, mettant en jeu le thiophénol (un substrat lipidique), et donnant des composés plus lourds (donc extractibles avec un solvant organique non miscible à l'eau), nous ont également permis d'évaluer le rendement de formation de certaines molécules. La Figure 4 montre un bilan massique de certains composés obtenus à partir de thiophénol grâce à l'ajout initial d'une référence interne (un alcane linéaire considéré comme inerte dans nos conditions réactionnelles). On constate qu'après deux jours de réaction, le thiophénol reste le composé très largement majoritaire dans le milieu, mais d'autres molécules se sont formées, bien qu'en faibles proportions. Les autres molécules décrites dans la Figure 33 et absentes du présent tableau, sont soit trop volatiles et ont dû être perdues lors de l'évaporation des solvants (mais sont tout de même détectées par « headspace »), soit présentes en trop petites quantités pour que l'intégration des pics correspondants de CG-DIF soit significative. Cette expérience de simulation mettant en jeu du thiophénol est un bon modèle qui permet de mettre en évidence l'ensemble des réactions pouvant avoir lieu lors de nos expériences de simulation

hydrothermale. Cette expérience a également permis de constater que la proportion d'un thiol qui est convertie en thioester est très faible (0,09%), et seule une fraction de ce thioester va être hydrolysée en l'acide carboxylique correspondant.

Composé	Thiophénol	Diphényldisulfure	Diphénylsulfure	Biphényle	Thioester
Masse finale extractible en mg	26,613	0,499	0,046	0,035	0,021
% massique dans l'extrait	97,8	1,8	0,17	0,14	0,09

Figure 34: Bilan massique de certains composés détectés lors d'une expérience mettant en jeu le thiophénol en présence de CO/H₂S et de NiS (2 jours, 90°C)

Cela signifie donc que seule une faible quantité du substrat de départ est convertie en acide carboxylique et qu'il faudrait donc pour la synthèse d'acides gras linéaires à partir d'oxydes de carbones, une période de temps considérable pour atteindre des concentrations égales aux concentrations micellaires critiques et espérer la formation de micelles. Pourtant, il est important de se rendre compte que nos expériences sont des modèles permettant de rendre compte de phénomène pouvant avoir lieu en milieu naturel à une plus grande échelle (les cheminées de fumeurs noirs atteignent plusieurs mètres de hauteur et les quantités de gaz comme de catalyseurs sont de nombreuses fois supérieures à celles de nos expériences). Ces expériences de laboratoire ont lieu sur une échelle de temps infime en comparaison des temps géologiques.

- Bilan: Le schéma de la Figure 35 établit le bilan des composés formés à partir d'un thiol soumis aux conditions de nos expériences de simulation hydrothermale : homologation, formation des mono- et disulfures correspondants, réduction en alcane, élimination ou formation de dérivés d'acides carboxyliques. Toutes les expériences décrites mettent en jeu soit un cation métallique divalent au départ (nickel ou fer) soit un sulfure métallique lorsqu'elles sont réalisées en présence de sulfure d'hydrogène qui va réagir avec les cations métalliques pour conduire à un précipité de sulfure métallique. Aucune de ces réactions ne fonctionne en milieu anoxique en absence initiale d'un cation métallique. Les résultats obtenus montrent clairement que l'utilisation combinée du sulfure d'hydrogène et du monoxyde de carbone est nécessaire à l'élongation d'une chaîne carbonée entièrement réduite mais l'absence de monoxyde de carbone ne gêne en rien d'autres réactions mises en évidence telles que les phénomènes de réduction ou la formation de monosulfures.

Le fait que l'étape d'addition du monoxyde de carbone sur un thiol puisse avoir lieu également en présence de cation nickel (II) en l'absence de sulfure d'hydrogène et donc sans sulfure métallique initialement présent, est un point crucial. En effet, la question se pose alors

de la nature de l'espèce qui catalyse les réactions mises en évidence. Nous avons envisagé quatre scénarios pouvant fournir une explication à ce phénomène :

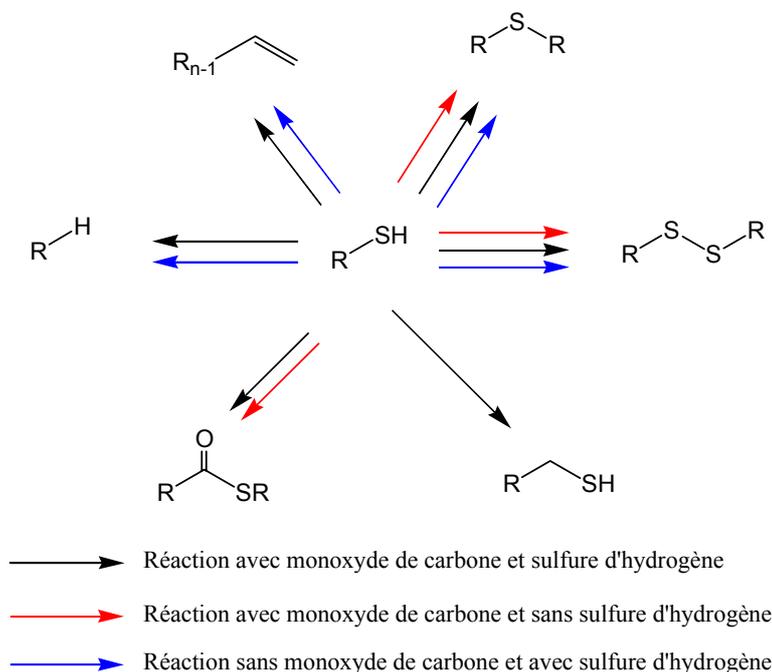


Figure 35: Schéma bilan des réactions obtenues avec un thiol pour substrat lors de d'expériences mettant en jeu H₂S, CO ou un mélange des deux en présence de Ni²⁺

- le catalyseur est bien le sulfure de nickel. Dans le cas des expériences mettant en jeu un thiol et le nickel (II) en l'absence d'hydrogène sulfuré, le sulfure de nickel pourrait être formé au fur et à mesure de la réaction par exemple au cours de la réaction de formation du monosulfure à partir d'un thiol (réaction observée également en absence de sulfure d'hydrogène). En effet, une molécule de sulfure d'hydrogène doit être libérée lors de ce processus et peut réagir avec le cation divalent présent pour former du NiS (cela implique alors que le Ni²⁺ seul présent au départ soit capable de catalyser la formation du monosulfure).
- le catalyseur est le cation Ni²⁺ : cela signifie qu'au cours des expériences réalisées en présence de sulfure de nickel, c'est la faible quantité dissociée de Ni²⁺ qui catalyse les réactions observées. Dans ce cas, le rendement de formation du thioacétate de méthyle dans les expériences mettant en jeu le monoxyde de carbone et le méthanthiol devrait donc être bien meilleur en absence de sulfure d'hydrogène, mais ce n'est pas le cas.
- le catalyseur est l'ion Ni²⁺ ayant une sphère de coordination composée de molécules de méthanthiolate.

- le catalyseur est du Ni^0 . Il tirerait son origine de la réduction de Ni^{2+} en solution ou du sulfure de nickel (dans le cas des expériences réalisées avec H_2S) en nickel métal par les thiols ou le sulfure d'hydrogène. Il catalyserait la formation de tous les autres composés rencontrés.

La nature exacte du catalyseur sera discutée plus loin dans ce chapitre.

2.2.2 Réactivité d'un thioether

Les expériences de simulation hydrothermale que nous avons réalisées et qui mettaient en jeu CO/H_2S en présence de sulfure métallique nous ont permis de mettre en évidence la formation du diméthylsulfure. Par ailleurs, comme nous l'avons vu dans le paragraphe précédent, tout alkylethiol soumis à nos conditions réactionnelles conduit au dialkylsulfure correspondant. Il nous a semblé intéressant de savoir si la formation de dialkylsulfures est une voie de garage ou non et quelle est la réactivité spécifique de ces composés.

Ainsi, lorsque nous avons engagé dans une même expérience du diméthylsulfure et de l'éthanethiol en présence de sulfure d'hydrogène et de sulfure de nickel (et en absence de monoxyde de carbone), nous avons pu mettre en évidence la formation d'un thioether mixte,

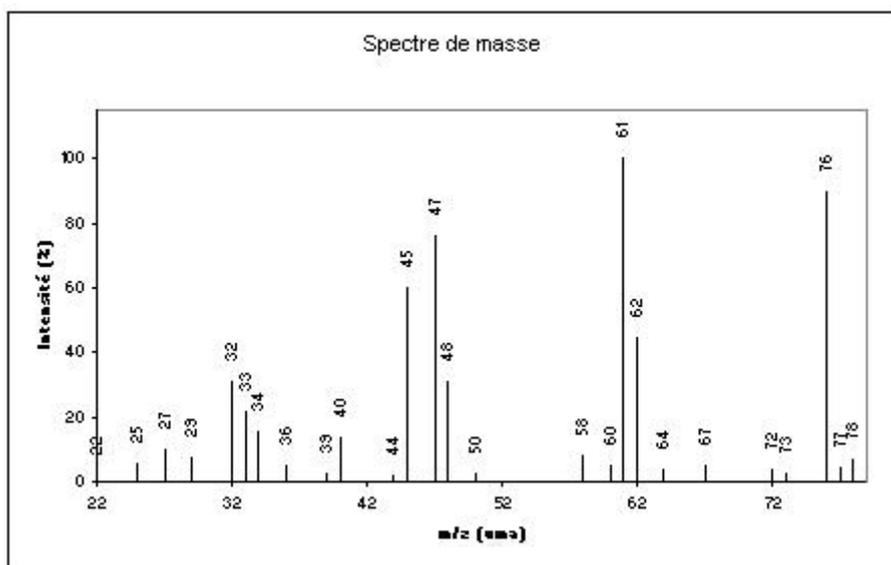


Figure 36: Spectre de masse en EI du méthyléthylester, obtenu lors d'une expérience de simulation mettant en jeu MeSMe et EtSH en présence de NiS

le méthyléthylsulfure (Figure 36). En présence de monoxyde de carbone, on observe parallèlement à la formation du thioéther mixte, celle des thioacétates de méthyle et d'éthyle. Toutes ces identifications ont été effectuées par comparaison des spectres de masse et des

temps de rétention des produits détecté par CG-SM (technique "headspace") avec des références commerciales.

S'il peut s'agir lors de la formation du thioether mixte d'un échange entre un groupement méthyle et un groupement éthyle, il pourrait s'agir en ce qui concerne la formation du thioacétate de méthyle, d'une insertion de carbonyle dans la liaison carbone-soufre, conduisant à la formation d'un composé au degré d'oxydation d'un acide carboxylique et possédant un atome de carbone de plus que le composé de départ. Bien entendu, on peut également envisager que la formation du thioacétate de méthyle dans cette expérience passe par la formation préalable de méthanethiol et que l'insertion de monoxyde de carbone ait lieu au niveau du méthanethiol.

La formation de ces divers composés montre bien qu'un dialkylesulfure est réactif dans nos expériences de simulation hydrothermale et qu'il peut également, comme les thiols, conduire à la formation de composés ayant une chaîne carbonée incrémentée par insertion d'une molécule de monoxyde de carbone. En absence de sulfures métalliques précipités (donc sans sulfure d'hydrogène) mais avec du monoxyde de carbone et du nickel (II) en solution, le diméthylesulfure s'est révélé inerte. La formation attendue de thioacétate de méthyle n'est pas observée. On peut alors conclure de ces différentes observations que l'hypothèse selon laquelle le nickel au degré d'oxydation +II est le catalyseur de l'addition du monoxyde de carbone au niveau de thiol n'est pas satisfaisante et amène à quelques contradictions.

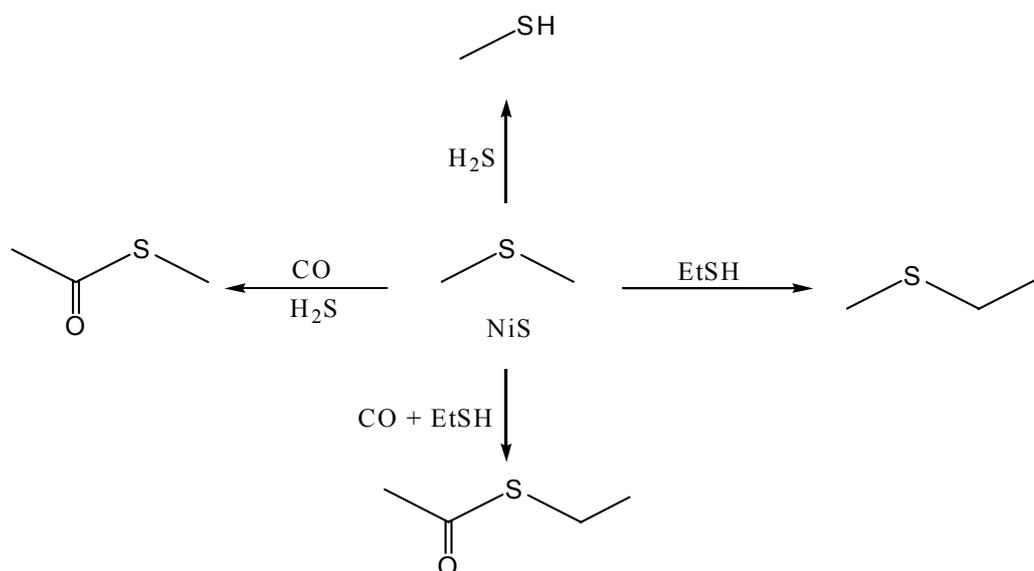


Figure 37: schéma de réactivité du diméthylesulfure dans diverses conditions réactionnelles, en présence de sulfure de nickel et de sulfure d'hydrogène dans l'eau et à 90°C

2.2.3 Réactivité de composés au degré d'oxydation des acides carboxyliques

Les expériences précédentes (voir Partie 1.2.d) nous avaient montré que les proportions relatives d'acide thioacétique ou de thioacétate de méthyle formés au cours de nos expériences de simulation hydrothermale sont directement liées aux proportions relatives de sulfure d'hydrogène et de méthanthiol dans le milieu réactionnel. De manière similaire à ce que nous avons envisagé pour les thioethers, nous avons voulu connaître la réactivité des thioacides et thioesters dérivés d'acides carboxyliques dans nos conditions de simulation hydrothermale pour savoir s'ils sont susceptibles d'évoluer ou si l'hydrolyse est la seule voie réactionnelle possible pour eux. De même, nous nous sommes intéressés au devenir des acides carboxyliques dans un environnement hydrothermal.

Des expériences réalisées dans nos conditions standards mettant en jeu le monoxyde de carbone, le sulfure d'hydrogène, le sulfure de nickel mais dopées en acide thioacétique ou en thioacétate de méthyle ont conduit à la formation d'une quantité d'éthanethiol bien plus importante que celle de méthanthiol, alors que des proportions inverses sont généralement observées dans les expériences réalisées sans ajout d'acide thioacétique ou de thioacétate de méthyle (comparaisons effectuées par CG-SM, technique "headspace" avec ajout d'un étalon interne et intégration des pics chromatographiques). Il semble donc clair que l'éthanethiol est directement le résultat de la réduction de l'acide thioacétique ou du thioacétate de méthyle dans nos conditions réactionnelles. Par ailleurs, il a également été possible de détecter du propanethiol après seulement 24h de réaction alors que ce composé n'apparaît dans les expériences faites sans acide thioacétique ou de thioacétate de méthyle qu'après un temps bien plus long et dans des proportions bien plus faibles. La détection de propanethiol après un temps de réaction si court est sans doute le résultat de la réaction d'homologation des thiols décrite dans la Partie 2.2.1 et ayant lieu au niveau de l'éthanethiol généré en proportion importante dans le cas de ces expériences par la réduction du thioester ou du thioacide en C₂.

Les mêmes expériences, identiques en tous points, mais réalisées sans monoxyde de carbone ont conduit, elles aussi, à la formation de proportions significatives d'éthanethiol. Par contre, le propanethiol, produit d'homologation n'a pas été observé. Les réactions de réduction affectant les thioacides et thioesters ne sont donc pas liées à la présence de CO et sont dues exclusivement à l'interaction des substrats avec le sulfure d'hydrogène et les sulfures métalliques.

Les mêmes expériences (avec et sans CO) réalisées en remplaçant l'acide thioacétique ou le thioacétate de méthyle par de l'acide acétique n'ont pas conduit à une augmentation significative des proportions d'éthanethiol dans le milieu par rapport à une expérience test réalisée dans les mêmes conditions mais sans ajout préalable d'acide acétique. Les acides carboxyliques semblent donc inertes dans nos conditions de simulation. Le schéma de la Figure 38 résume la réactivité des différents substrats.

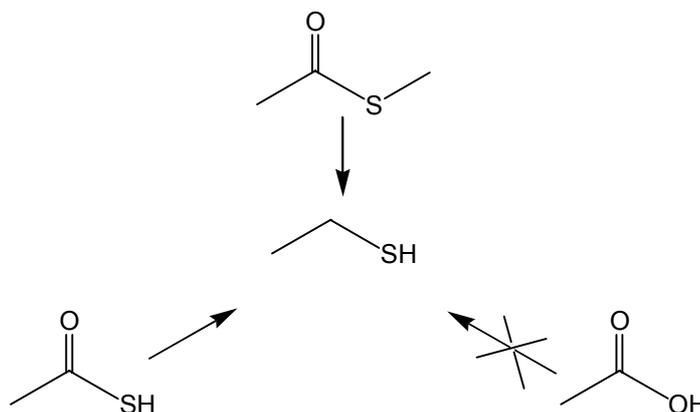


Figure 38: Réactivité de dérivés d'acide acétique pour la formation d'éthanethiol en présence de H₂S et CO ou de H₂S seul et d'un sulfure métallique

Au cours de l'expérience mettant en jeu l'acide thioacétique en absence de monoxyde de carbone, il est remarquable que des traces de méthanethiol aient également pu être mises en évidence. En l'absence de CO et de CO₂ dans le milieu, le substrat de départ est la seule source de carbone disponible dans cette expérience. Ce résultat suggère donc clairement que la réaction d'incorporation du monoxyde de carbone sur un thiol conduisant à un thioacide ou à un thioester que nous avons mise en évidence est une réaction réversible. Il est donc probable qu'à partir du thioacide ou du thioester, nous ayons généré une espèce intermédiaire identique à celle obtenue par l'insertion du monoxyde de carbone sur un thiol - espèce que l'on peut considérer comme un équivalent d'acyle - et que cette étape soit réversible.

Le rôle clé d'une espèce métallique catalytique lors de la réaction de réduction des thioacides ou thioesters en thiols est très claire, puisqu'en absence de sulfure métallique précipité *in situ*, on n'observe pas l'apparition de thiol quel que soit le substrat initialement introduit dans le milieu. La Figure 39, montre l'équilibre envisagé entre le méthanethiol et le monoxyde de carbone, d'une part, et l'acide thioacétique, d'autre part. La nature de l'intermédiaire réactionnel impliquant la présence d'un métal catalyseur, quelle que soit sa nature reste à déterminer.

Les expériences de simulation que nous avons réalisées ne nous ont par contre pas permis de déterminer si l'intermédiaire réactionnel intervenant au niveau de l'équilibre entre thioacide, thiol et CO est aussi sur la voie qui conduit à la réduction des thioacides et

thioesters. Le fait qu'à la fois les thioacides et les thioesters peuvent être réduits suggère que leur réduction passe par un intermédiaire probablement analogue.

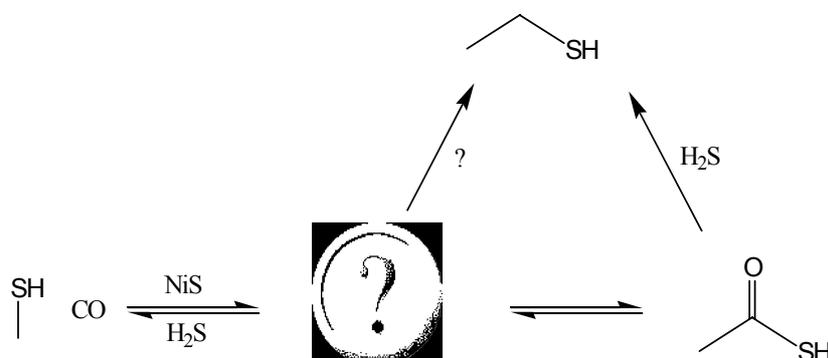


Figure 39: Représentation de l'équilibre entre le méthanethiol et l'acide thioacétique lors d'expériences de simulation mettant en jeu CO et H₂S en présence de NiS

Nous avons corroboré l'ensemble des données exposées dans ce paragraphe en testant des composés à chaînes carbonées plus longues - l'acide butyrique et le thioester méthylique de l'acide butyrique – au cours d'expériences réalisées dans les conditions hydrothermales habituelles mais en absence de monoxyde de carbone.

- le thioester méthylique de l'acide butyrique a été très rapidement réduit en butanethiol.
- l'acide butyrique est resté inerte. En effet, la présence de butanethiol n'a pas pu être mise en évidence et la quantification par CLHP-UV de l'acide butyrique dans le mélange réactionnel a permis de confirmer que sa concentration même au bout de 4 semaines est restée identique à la concentration de départ.

La stabilité des acides carboxyliques dans nos conditions réactionnelles simulant les conditions régnant au niveau des sources hydrothermales est un point crucial. Ce résultat suggère qu'une fois formés à proximité de sources hydrothermales sous-marines, les acides carboxyliques peuvent s'accumuler (éventuellement sous forme complexée avec des minéraux) pour atteindre des concentrations permettant la formation de micelles.

2.2.4 Réactivité de composés comportant une double liaison

Enfin, comme nous l'avons indiqué lors du paragraphe sur la réactivité des thiols, nous avons pu mettre en évidence la formation de doubles liaisons dans nos expériences de simulation hydrothermale lorsque la structure de la molécule de départ le permet. Ainsi, nous

avons voulu tester leur réactivité pour essayer de mieux comprendre la voie réactionnelle conduisant à leur formation et savoir si la formation d'une double liaison est une étape nécessaire du processus d'homologation des thiols (formation de l'éthanethiol à partir du méthaneethiol se révélerait alors être un cas particulier).

Nous avons tout d'abord sélectionné l'acide fumarique comme composé modèle. Lors d'expériences de simulation mettant en jeu l'acide mercaptosuccinique, nous avons pu mettre en évidence l'acide maléique, un isomère de l'acide fumarique. Les produits formés sont analogues à ceux décrits dans la Figure 30, à savoir l'acide succinique, l'acide maléique, un monosulfure dérivé de l'acide mercaptosuccinique et le disulfure correspondant. Trois réactions principales ont ainsi été observées:

- une sulfuration de la double liaison conduisant au monosulfure et au disulfure dérivés de l'acide mercaptosuccinique.
- une réduction de la double liaison selon un mécanisme jusque là non élucidé.
- une isomérisation de l'acide fumarique conduisant à l'isomère le plus stable, l'acide maléique.

Le fait que la double liaison soit capable de subir une sulfuration montre que les composés insaturés formés lors des expériences de simulation hydrothermale ne sont pas inertes par la suite. On peut à nouveau former un équivalent de thiol, qui doit pouvoir subir à son tour un allongement de la chaîne. Comme on peut également former un alcène par élimination d'un thiol dans nos expériences de simulation, ceci montre donc que la formation des doubles liaisons à partir des thiols est sans doute un phénomène réversible. Le fait qu'on n'observe pas de produits (thioacides, thioesters, ...) issus de l'addition d'une molécule de monoxyde de carbone est lié sans doute à l'encombrement stérique dû à la présence des deux fonctions acides carboxyliques sur la double liaison initiale, de manière similaire à ce qui a été observé dans le cas de l'acide mercaptosuccinique.

Le second composé possédant une double liaison auquel nous nous sommes intéressés est l'acide 4-penténoïque. Sa double liaison située en bout de chaîne est très accessible et devrait donc être réactive. La Figure 40 montre un chromatogramme en phase gazeuse des produits issus de l'expérience réalisée avec l'acide 4-penténoïque et mettant en jeu CO, H₂S et du sulfure de nickel en milieu aqueux. Après filtration du sulfure de nickel et évaporation de l'eau, les produits issus du mélange réactionnel ont été estérifiés en présence de butanol. Les produits obtenus ont été caractérisés par leur spectre de masse (obtenu par CG-SM) et par la comparaison de leur temps de rétention en CG avec des standards lorsque ceux-ci étaient commercialement disponibles.

On note, parmi les produits obtenus deux diacides carboxyliques qui pourraient être deux produits d'addition du monoxyde de carbone sur la double liaison. Le produit portant le groupement carboxyle supplémentaire en position terminale est plus important que celui

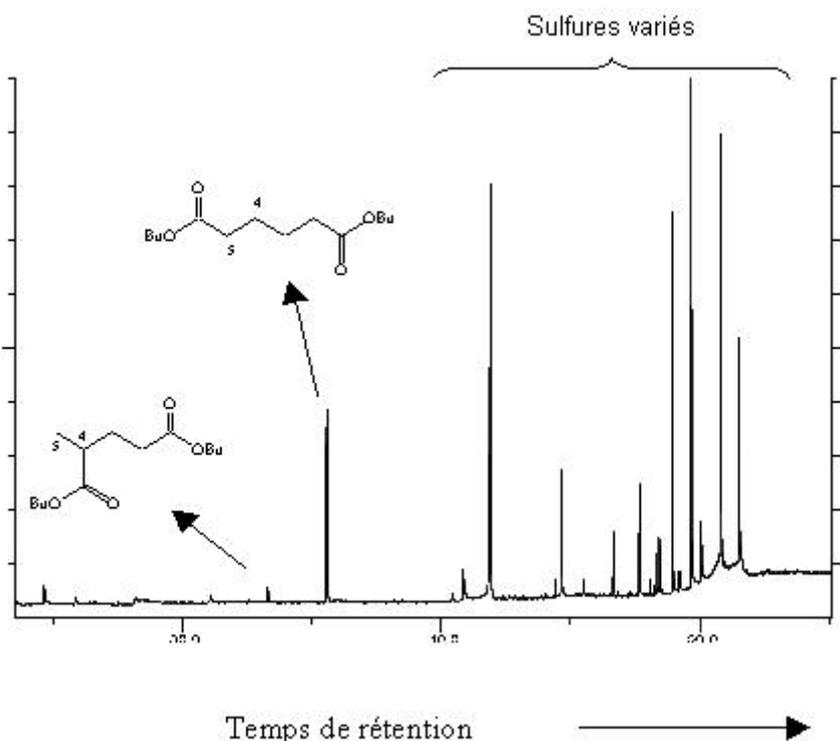


Figure 40: Chromatogramme en phase gazeuse des produits issus de la réaction de l'acide 4-penténoïque avec CO/H₂S en présence de sulfure métallique (4 jours, 90°C) après dérivatisation en ester de butyle

portant le groupement carboxyle en position 4 (structure confirmée par coinjection de la référence en CG). En fait, cette sélectivité serait assez proche de celle rencontrée dans les réactions d'addition de type radicalaire et diffère clairement de la sélectivité observée lors de l'addition de monoxyde de carbone sur une double liaison selon la réaction de Koch⁵ qui passe par la formation d'un carbocation et suit donc les règles de Markovnikov. L'ensemble des pics situés en fin de chromatogramme correspond à des dimères mono- ou disoufrés vraisemblablement issus de la sulfuration de la double liaison de l'acide 4-penténoïque. Le grand nombre d'isomères observés peut s'expliquer d'une part, par le fait qu'au moins deux positions (4 et 5) peuvent avoir été sulfurés (conduisant à la formation d'au moins 4 composés dans le cas des dimères monosoufrés), et d'autre part, par le fait que dans le cas où les atomes de soufre sont situés sur la position 4 des unités penténoïques, ces positions deviennent asymétriques ce qui conduit à des diastéréomères séparables en CG.

Des analyses complémentaires du brut de réaction par CLHP ont révélé la présence d'acide pentanoïque en faible quantité. La détection dans les produits de la réaction du composé possédant une double liaison totalement réduite et des produits d'addition du monoxyde de carbone peut s'expliquer par des réactions que nous avons aussi observées lors d'expériences mettant en jeu un thiol comme produit de départ et dans lesquelles des

composés insaturés ainsi que les hydrocarbures saturés apparentés avaient été mis en évidence. De plus, une proportion importante de composés soufrés a été formée au cours de cette réaction que l'on retrouve sous forme de mono- ou disulfure.

On peut donc conclure du fait que l'on obtienne des thiols dans des expériences mettant en jeu des doubles liaisons et inversement que dans les mêmes conditions, les thiols soient partiellement transformés en alcènes correspondants que, dans nos conditions expérimentales, il pourrait y avoir un équilibre entre thiols et composés insaturés correspondants (Figure 41). Il n'est donc pas possible de déterminer de manière certaine quelles sont les espèces réactives intermédiaires expliquant la réduction de thiols et doubles liaisons et celles intervenant dans l'addition du monoxyde de carbone.

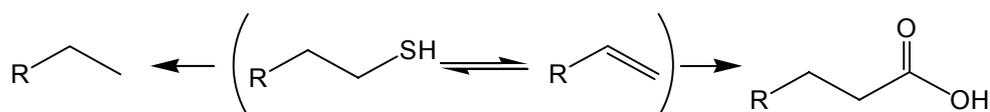


Figure 41: Réactivité thiol/double liaison lors de nos expériences de simulation hydrothermale mettant en jeu H₂S/CO en présence de sulfure métallique

Cependant, le fait que la formation d'acide acétique ou du thioester et du thioacide correspondant soit possible à partir du méthanthiol (pas de réaction d'élimination possible) laisse penser que le passage par la formation d'une double liaison n'est pas une étape nécessaire pour l'addition du monoxyde de carbone.

Dans les réactions mettant en jeu un alcène et réalisées en absence de monoxyde de carbone, seuls les composés de sulfuration et de réduction ont pu être observés. Cela montre encore une fois que le monoxyde de carbone ne participe pas de manière active aux réactions de réduction au cours de nos expériences de simulation. Cependant, aucune de nos expériences ne permet de trancher entre le sulfure d'hydrogène ou le dihydrogène comme source directe d'hydrogène lors des "hydrogénations/réductions" de doubles liaisons.

2.2.5 Réactivité des alcools dans nos conditions expérimentales

Shinoda⁶ a montré que la présence d'alcools dans une solution aqueuse contenant des acides carboxyliques diminue de manière conséquente la concentration micellaire critique. Bien que nous n'ayons à aucun moment rencontré d'alcools au cours de nos expériences, nous avons voulu connaître leur réactivité dans nos conditions expérimentales, pour savoir s'il est envisageable qu'ils contribuent à la stabilisation des micelles d'acides *n*-carboxyliques.

Nous avons pour cela effectué des expériences de simulation mettant en jeu le monoxyde de carbone, le sulfure d'hydrogène, du sulfure de nickel et du butan-1-ol. Un seul composé issu d'une réaction impliquant le butan-1-ol a pu être mis en évidence : le formiate de butyle

(identifié par son temps de rétention et son spectre de masse, voir Figure 42, ion moléculaire absent dans le spectre issu de l'échantillon comme dans celui issu de la référence) en CG-SM, technique "headspace"). Comme nous l'avons exposé précédemment, la formation d'acide formique dans des expériences incluant du monoxyde de carbone n'est pas vraiment une surprise. Cependant, nos expériences avec le butanol ont été réalisées dans l'eau, à un pH légèrement acide. L'hydrolyse du formiate de butyle devrait donc être favorisée dans notre milieu réactionnel par rapport à sa formation par simple condensation entre un acide et un alcool. Cela implique que sa formation ne s'explique sans doute pas par une réaction d'estérification due à la présence simultanée d'un acide et d'un alcool.

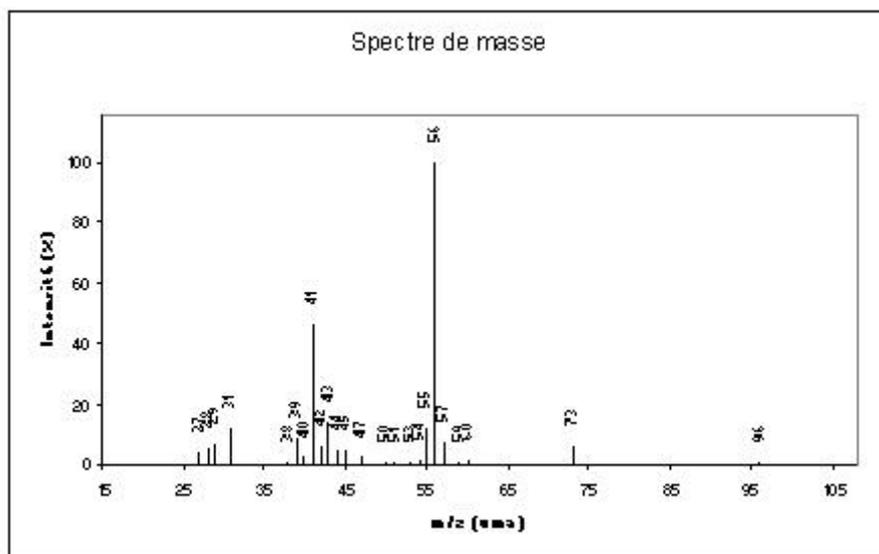


Figure 42: Spectre de masse en EI du formiate de butyle obtenu lors d'une expérience de simulation mettant en jeu CO/H₂S en présence de butanol et de NiS

La Figure 43 montre la voie réactionnelle que nous avons envisagée pour la formation de ce composé. Il est possible que lors de la formation de l'oxysulfure de carbone ou même du méthanthiol, il se forme dans le milieu de l'acide thioformique (de manière similaire à la formation d'acide thioacétique à partir de monoxyde de carbone et de méthanthiol). Ce composé va ensuite être soumis aux attaques des nucléophiles présents dans le milieu, l'eau ou le butanol. Le butanol étant un meilleur nucléophile que l'eau⁷, c'est lui qui va préférentiellement attaquer le thioacide, formant ainsi le formiate de butyle.

La présence d'alcools dans nos milieux réactionnels risque donc de conduire à la formation d'esters par réactions de ces alcools avec des thioesters ou thioacides qui seront ensuite progressivement hydrolysés par l'eau. Ils risquent donc d'avoir un effet négatif sur la formation de composés à chaînes plus longues par piégeage des thioesters et thioacides. En effet, nous avons montré que les dérivés d'acides de type thioacides ou thioesters sont des intermédiaires clés susceptibles de conduire à la formation de composés à chaîne carbonée plus longue. Si ces dérivés d'acides sont, même partiellement, consommés par les alcools, la

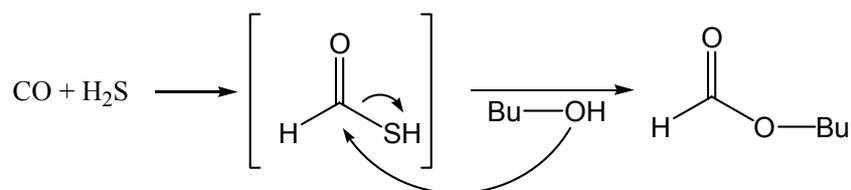


Figure 43: Voie réactionnelle de formation de formiate de butyle à partir du mélange monoxyde de carbone/sulfure d'hydrogène en présence de butan-1-ol et de sulfure de nickel 90°C

quantité de composés homologués formée s'en trouvera réduite (d'autant plus que ces esters vont libérer après hydrolyse des acides carboxyliques dont nous avons montré l'inertie dans nos conditions réactionnelles). La présence d'alcool serait donc bénéfique à l'étape de formation des micelles mais serait un handicap à la synthèse d'acides *n*-carboxyliques longs.

2.2.6 Conclusions

Nous avons pu établir un certain nombre de points grâce aux diverses molécules que nous avons testées dans nos expériences de simulation:

- la plupart des composés formés au cours de nos expériences le sont probablement de manière réversible (thioéthers, alcènes, thioacides et thioesters)
- les acides carboxyliques sont stables dans les conditions de simulation ce qui est favorable à leur accumulation
- le monoxyde de carbone n'intervient de manière directe que lors de l'ajout d'un carbone, toutes les étapes de réduction pouvant se faire par le sulfure d'hydrogène seul dès lors que des sulfures métalliques sont présents
- aucune des réactions décrites ne marche en absence de métal (sous forme de sulfure métallique ou de sel dissous)

La formation de méthanthiol dans nos expériences de simulation hydrothermale permet d'envisager raisonnablement la formation d'acides *n*-carboxyliques dans ce type d'environnement. En effet, nous avons pu mettre en évidence un processus itératif d'élongation de la chaîne carbonée d'un thiol. Ainsi, à partir de méthanthiol, il est envisageable d'atteindre n'importe quelle longueur de chaîne, tout en restant dans des conditions géochimiquement vraisemblables. La Figure 44 présente la filiation entre certaines molécules rencontrées dans nos expériences de simulation mettant en jeu uniquement du sulfure d'hydrogène et du monoxyde de carbone en présence de sels métalliques dans l'eau.

Ainsi, un thiol possédant *n* carbones dans son squelette carboné conduit aisément à la formation de thiols ou dérivés d'acides carboxyliques à *n*+1 atomes de carbone et ce quelle que soit la longueur de la chaîne carbonée (ce processus opère aussi sur les thiols

aromatiques). A chaque étape d'accroissement de la chaîne carbonée, une partie du thiol conduit à la formation d'un thioester ou thioacide dont une partie sera convertie en l'acide carboxylique correspondant inerte dans nos conditions opératoires, alors que le reste sera susceptible d'être réduit en thiol. La quantité de thiol homologué formée est donc plus faible puisqu'une partie se transforme en acide carboxylique. Il est également envisageable que la formation du thiol homologué ne nécessite pas la formation intermédiaire d'un thioacide ou thioester. Atteindre des longueurs de chaînes carbonées permettant la formation de micelles requiert donc une quantité de réactifs initiaux importante ainsi qu'un temps réactionnel prolongé, mais reste un phénomène envisageable dans un environnement naturel.

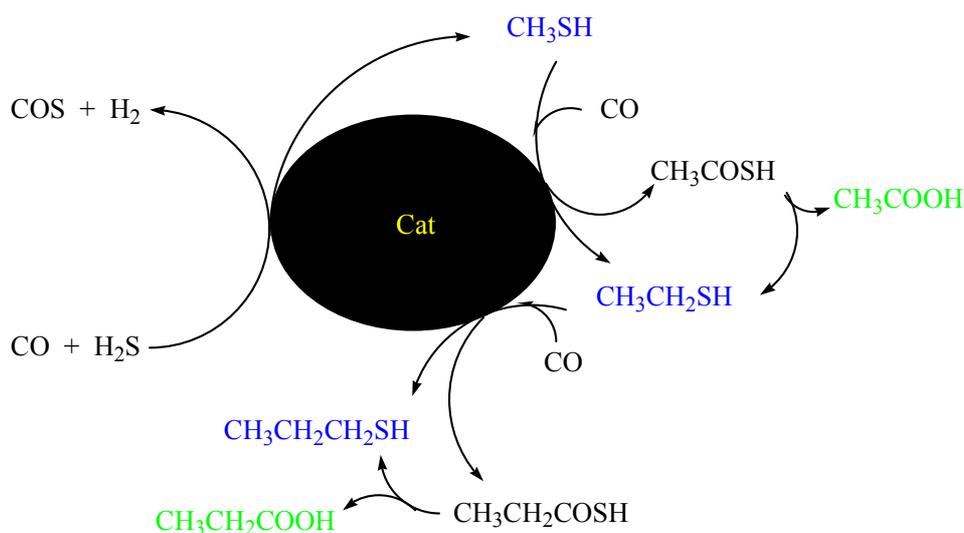


Figure 44: Bilan des processus conduisant à la formation de thiols et dérivés d'acides à partir de monoxyde de carbone et de sulfure d'hydrogène en présence d'un catalyseur métallique

2.3 Proposition de mécanismes

Les réactions décrites dans la partie précédente nous ont donné une vision globale de la réactivité d'un certain nombre de fonctions dans nos expériences de simulation hydrothermale (Figure 45). Nous nous sommes alors attachés à comprendre quels mécanismes pouvaient expliquer la formation des diverses molécules rencontrées.

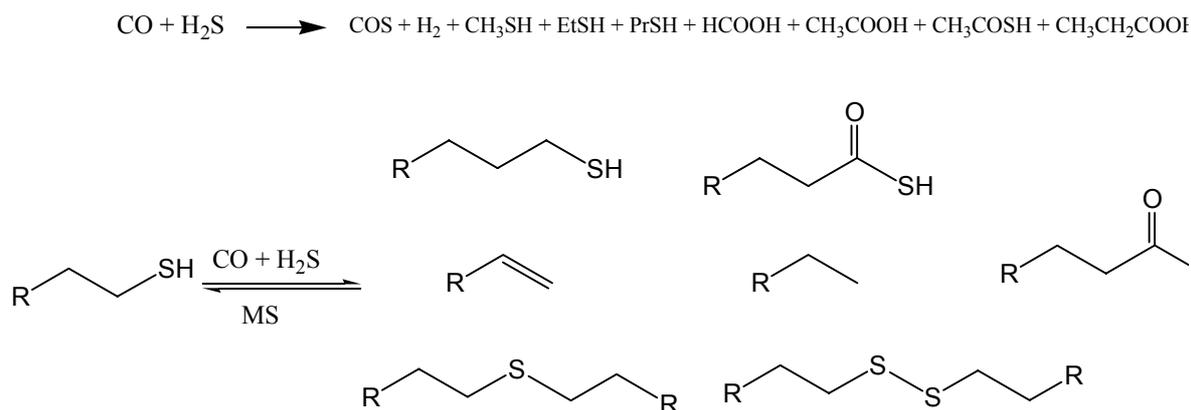


Figure 45: Bilan des molécules rencontrées lors de nos expériences de simulation hydrothermale mettant en jeu CO et H₂S en présence de sulfure métallique

Comme nous l'avons indiqué précédemment, la présence initiale de métal dans nos expériences est essentielle, qu'il soit sous forme de sulfure ou de sel métallique. En effet, aucune des réactions que nous avons décrites ne fonctionne en son absence. Bien que les différents composés obtenus puissent résulter de processus indépendants, il semble néanmoins qu'il existe une catégorie de réactions où les métaux jouent un rôle pouvant rendre compte de l'ensemble des processus qui ont été mis en évidence dans les expériences réalisées. Au cours de ce chapitre, nous nous intéresserons d'abord à l'équivalent soufré de l'équilibre de la "Water-Gas shift reaction" et au rôle que pourraient y jouer les métaux. Puis, nous nous intéresserons plus particulièrement aux réactions qui interviennent dans la synthèse d'acides carboxyliques et de thiols à chaînes linéaires. Il s'agit notamment de réactions de formation de liaisons carbone-carbone mettant en jeu thiols et monoxyde de carbone, ainsi que de réactions de réduction des thioesters (ou thioacides) qui sont au centre du processus itératif d'allongement de chaîne. Dans un premier temps, nous nous intéresserons tout d'abord à la nature réelle des espèces catalytiques dans nos expériences de simulation: s'agit-il de sulfures métalliques, de cations divalents aqueux, de métal au degré d'oxydation zéro ou bien la présence de ces diverses espèces est-elle nécessaire?

2.3.1 Nature du catalyseur lors de nos expériences

Le premier point important pour pouvoir proposer un mécanisme général pour expliquer les réactions que nous avons rencontrées est de connaître la nature des espèces catalytiques présentes dans nos expériences de simulation et qui sont susceptibles d'expliquer la formation des produits observés. Initialement, dans nos expériences de simulation, un sulfure métallique

est précipité dans des conditions anoxiques par ajout d'une solution molaire de sulfure de sodium (Na₂S) dans une solution du métal sous forme de cation divalent. Ces précipités de sulfures (NiS, notamment) ont des propriétés catalytiques reconnues en industries qui peuvent expliquer une partie des réactions qui ont été mises en évidence telles que la catalyse de la Water-Gas shift reaction⁸ ou la réduction des doubles liaisons¹ bien qu'une étude détaillée des mécanismes mis en jeu dans ces réactions n'existe pas dans la littérature et que les conditions réactionnelles soient différentes.

La réaction sans doute la plus intéressante que nous ayons mise en évidence dans nos expériences de simulation est la réaction de formation de liaisons C-C par insertion de monoxyde de carbone au niveau de thiols conduisant aux thioacides et thioesters puis, par hydrolyse, aux acides carboxyliques. Un autre étape clé, qui est au cœur du processus itératif qui conduit en principe du méthanthiol à des thiols et acides carboxyliques de toutes longueurs, est la réduction des thioacides et thioesters en thiols qui permet la répétition de la réaction de formation de liaison C-C mettant en jeu le monoxyde de carbone.

En ce qui concerne la réaction de formation de liaison C-C, une réaction similaire avait déjà été observée par Huber et al.⁹ dans des expériences mettant en jeu du méthanthiol et du monoxyde de carbone en présence de nickel et de sulfure de fer et conduisant au thioacétate de méthyle. De même Cody et al.¹⁰ qui avaient réalisé des expériences à haute température (250 degrés) et sous pression (250 Mpa) mettant en jeu du nonylethiol et du monoxyde de carbone en présence de sulfure métallique avaient observé la formation d'acides carboxyliques en C₁₀, C₁₁ ou même C₁₂ (plusieurs isomères). La formation intermédiaire de thioacides ou thioesters dans le cas de ces expériences n'a pas été mentionnée mais est probable compte tenu de la similitude des conditions expérimentales et ceci bien que les conditions de température aient été bien plus drastiques.

Cody et al.¹⁰ ont également proposé que la formation d'un acide carboxylique à partir d'un thiol sous pression de monoxyde de carbone à chaud, qu'ils ont mis en évidence, se fasse *via* une élimination d'une molécule de sulfure d'hydrogène, formant ainsi une double liaison qui subit alors une addition de monoxyde de carbone selon une réaction similaire à une réaction de Koch¹¹, et catalysée par la présence de complexes métal-carbonyle (donc de métal au degré d'oxydation zéro qu'il a pu mettre en évidence grâce à la spectroscopie UV ou RAMAN). Or, si ce mécanisme peut s'appliquer à la rigueur au cas du méthanthiol (composé en C₁) via un ion carbonium, il ne s'applique certainement pas au cas du thiophénol (la formation d'une double liaison ni même d'un carbonium n'étant envisageable). Pourtant, des réactions d'homologation de thiols, de formation de dérivés d'acides carboxyliques ou de réduction ont pu être mises en évidence dans les expériences mettant en jeu ces deux substrats. Un mécanisme alternatif doit donc certainement être envisagé.

En ce qui concerne le mécanisme envisagé par Huber et al.⁹ pour expliquer la formation de thioacétate de méthyle à partir de méthanthiol et de monoxyde de carbone, ces auteurs ont

proposé qu'il présente des analogies avec le mécanisme de formation de l'acide acétique par l'acetylCoenzymeA synthase (une enzyme à cluster Ni/Fe soufre) selon la voie de Wood, une voie de synthèse de l'acide acétique répandue dans les organismes anaérobies. Ce mécanisme ferait intervenir au sein d'un sulfure métallique mixte (Ni, Fe) un centre Ni portant un groupement méthyle issu du méthanethiol et un centre Fe portant un ligand CO puis une réaction d'insertion de CO au niveau de la liaison méthyle-Ni. Si l'idée de la formation de liaisons carbone-métal au niveau de thiols est intéressante et pourrait par exemple permettre de rendre compte de la similitude entre les réactions des alkyl- et arylthiols dans nos conditions expérimentales ainsi que, peut-être, des réactions de formation de liaisons C-C telles que celles conduisant du thiophénol au biphényle, le point crucial de l'origine et de la formation des liaisons carbone-métal n'est absolument pas abordé par Huber et al.⁹. Il s'agit là d'un point important qui a été étudié en détail dans le contexte de la synthèse anaérobie d'acide acétique selon la voie de Wood¹² mais aussi de la méthanogenèse (liaison méthyle-nickel au niveau du facteur F430) ou des réactions de la vitamine B12 (liaison C-Co)¹³. Les liaisons carbone-métal s'établissent toujours par insertion au niveau d'une espèce métallique réduite telle que, par exemple, Ni(1) ou Co(1) avec modification du degré d'oxydation du métal. La formation de liaisons carbone-métal selon ce processus est également connue en chimie, notamment avec les métaux de transitions¹⁴.

Sur la base de ces observations, nous avons donc envisagé la possibilité que des espèces métalliques réduites par rapport au métal au degré d'oxydation +II soient formées dans nos conditions opératoires et jouent un rôle clé dans les diverses réactions qui ont été mises en évidence. Par ailleurs, il faut noter que les données de la littérature ne sont pas en contradiction avec la possibilité de réduire les sels et sulfures de nickel et de cobalt dans nos conditions expérimentales. En effet, la formation de nickel ou de cobalt carbonyle (donc de métaux au degré d'oxydation zéro) a été observée par Windsor et Blanchard¹⁵, lors de réactions mettant en jeu du NiS ou du CoS en présence de monoxyde de carbone en milieu aqueux (soit dans des conditions très proches des nôtres) pour réaliser la synthèse de métaux carbonyles. Cependant, le mécanisme n'est pas bien compris. Il est probable que le sulfure de sodium utilisé comme réactif dans leur expérience intervienne dans la réduction du nickel (II) pour former du nickel carbonyle gazeux. Puisque dans les expériences décrites par Windsor et Blanchard, le métal (0) sous forme de métal carbonyle se retrouve dans une phase différente, il est retiré du milieu au fur et à mesure de sa formation. Sa synthèse peut donc se poursuivre de manière continue même si en faible quantité. Afin de mettre en évidence la présence de ces espèces réduites, nous avons analysé le catalyseur solide issu de réactions de simulation mettant en jeu du nickel +II et du sulfure d'hydrogène dans l'eau, par diffraction des rayons X.

Nous avons ainsi pu mettre en évidence que la nature du solide présent dans nos expériences varie au cours du temps (Figure 46). Après 4 jours de réaction, on peut voir sur le

diffractogramme que le solide n'est que faiblement cristallisé. On constate cependant, la présence de deux raies caractéristiques du nickel métallique (marquées sur le diffractogramme par les deux barres verticales). Ce dernier est donc bien présent dans la phase solide, bien qu'en petite proportion (d'après la faible intensité des raies observées). Les autres pics sont attribués à la présence de NiSO₄, issu certainement de l'oxydation de NiS lors du traitement pour isoler et sécher le solide. La présence de nickel réduit est donc confirmée lors de nos expériences. Il est probable que le reste du solide soit constitué de minéraux comprenant du nickel et du soufre (peut-être du Ni₃S₂) dans un état amorphe. Le deuxième diffractogramme correspond à l'analyse du solide issu d'une expérience réalisée sur une durée de 3 mois. La millerite est le seul minéral qu'il est possible de détecter. Il s'agit de NiS bien cristallisé. La présence de nickel métallique n'a pas pu y être mise en évidence. Ces deux diffractogrammes nous permettent donc de conclure que le minéral présent dans nos expériences évolue au cours du temps. Lors de l'ajout de sulfure de sodium, le sulfure métallique précipite sous une forme amorphe et on a apparition d'espèces métalliques réduites. Avec le temps, le minéral va s'organiser sous la forme la plus stable (la millerite dans le cas du nickel). Au cours de l'expérience réalisée sur plusieurs mois, 5 prélèvements de gaz ont été réalisés. Lors des 3 premiers, on pouvait constater une évolution de la nature des gaz présents (présence de composés de plus en plus longs). Après 1,5 mois, l'évolution avait cessé. Il est possible que le minéral qui précipite en début d'expérience possède des propriétés catalytiques que ne possède pas la millerite bien cristallisée qui se forme au bout d'un certain temps. De manière similaire, nous avons pu constater grâce aux rayons X que lorsque l'on précipite le sulfure de fer, il est tout d'abord amorphe et ne présente aucun pic de diffraction caractéristique d'un cristal organisé après 3 jours de réaction (on ne détecte pas la présence de fer métallique). Après 2 semaines, le diffractogramme est toujours pauvre en informations, mais l'apparition de certaines raies suggère que de la mackinawite

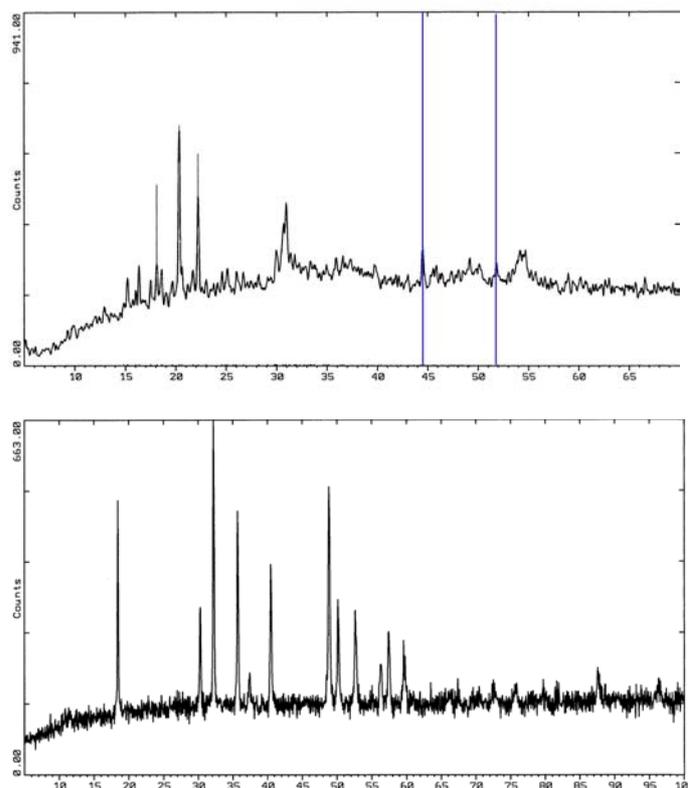


Figure 46: Diagramme de poudre du minéral issu de simulations mettant en jeu H₂S et Ni²⁺ seuls à 70°C après 4 jours et 3 mois

(Fe₉S₈) soit présente. Ce minéral est intéressant car pour qu'il soit équilibré au niveau des charges, il faut soit qu'un des atomes de fer soit au degré d'oxydation zéro, soit que deux atomes de fer soient au degré d'oxydation +I (cas le plus probable). La présence de métal réduit dans nos expériences de simulation semble là encore confirmée. Les expériences de Wächtershauser indiquent qu'avec le temps, on va observer la formation de pyrite (FeS₂). Le fer semble donc suivre un processus similaire à celui du nickel, le passage d'une phase amorphe partiellement réduite à une phase cristalline.

Nous avons également pu confirmer la présence de nickel (0) dans une expérience mettant en jeu du thiophénol en présence de monoxyde de carbone, de sulfure d'hydrogène et de chlorure de nickel. Après 2 jours, un dépôt d'aspect métallique est apparu sur la paroi en verre du réacteur (sous la forme d'un miroir brillant). Son analyse par rayon X a montré la présence indubitable de nickel réduit (voir Figure 47), probablement issu du nickel (0) présent dans la phase gazeuse sous forme de complexes de type nickel/carbonyle.

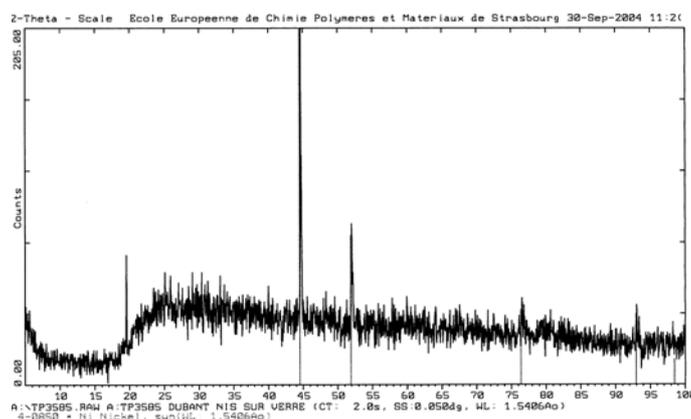


Figure 47: Diffractogramme du dépôt métallique sur la paroi d'un réacteur en verre d'une expérience mettant en jeu du thiophénol en présence de H₂S, CO et NiCl₂

Il est remarquable que dans les expériences que nous avons réalisées et mettant en jeu des ions Ni²⁺, du monoxyde de carbone et un thiol (tel que le méthanthiol ou le thiophénol) en absence de sulfure de sodium ou d'hydrogène (et donc de sulfure métallique au début de l'expérience tout du moins) nous avons également pu observer la formation d'un miroir métallique que nous pensons être lié à la formation de Ni⁰ à la surface du flacon en verre dans laquelle ces expériences ont été réalisées.

Pour conclure, plusieurs indices semblent montrer la présence de métal (0) dans des expériences mettant en jeu du métal +(II) (que ce soit sous forme de sel dissous lors des expériences réalisées sans sulfure d'hydrogène ou sous forme de sulfure métallique dès lors qu'elles mettent en jeu le sulfure d'hydrogène ou un thiol). Deux cas peuvent donc être envisagés:

- Lors des expériences mettant en jeu un thiol et du métal +(II): Nous proposons ici, que les ions nickel en solution soient réduits par les thiols pour former du nickel métal et des disulfures.
- Lors de réactions mettant en jeu du sulfure d'hydrogène et donc des sulfures métalliques, la petite quantité de cation métallique en solution (au vu des constantes de dissociation très faibles des sulfures métalliques) serait quant à elle réduite principalement par le sulfure d'hydrogène (2 HS⁻/HSSH), la formation d'une liaison disulfure fournissant les électrons nécessaires à la réduction du métal. Il est possible également que le couple NiS/Ni intervienne directement dans la réaction rédox sans faire intervenir l'ion Ni²⁺ dissous.

Les potentiels rédox des couples thiols/disulfures (ou du couple 2 HS⁻/HSSH), même s'ils varient selon la nature des thiols (mais restent aux alentours de -0,2 V), sont supérieurs à ceux de la plupart des couples M²⁺/M qui nous concernent et selon les lois de la thermodynamique, dans le cas du nickel, c'est le cation Ni²⁺ qui resterait le plus stable dans les conditions mises en oeuvre (voir Figure 48). Pourtant, on peut envisager que ces couples soient suffisamment proches les uns des autres pour qu'une fois l'équilibre établi dans le milieu, une certaine quantité de métal au degré d'oxydation zéro, suffisante pour assurer son rôle de catalyseur, soit formée.

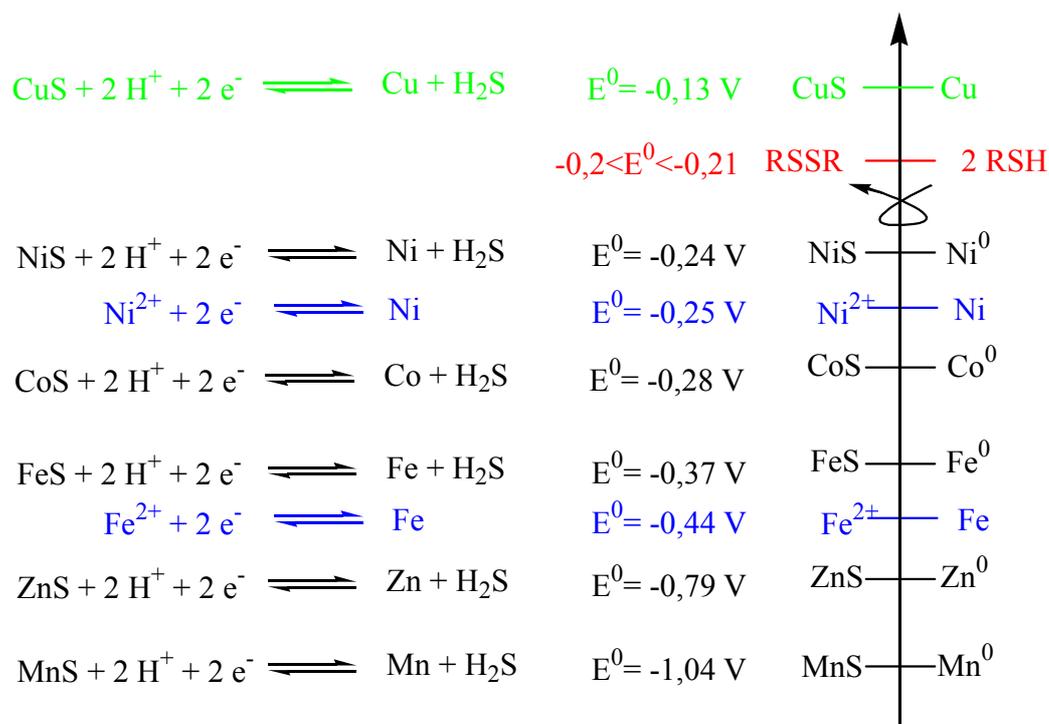


Figure 48: Potentiel rédox des couples M²⁺/M en présence de H₂S en milieu acide

Ceci pourrait rendre compte, au moins partiellement, du fait que le nickel donne de meilleurs rendements que le fer lors de nos expériences de simulation. En effet, le potentiel standard du couple Ni²⁺/Ni est plus élevé que celui du couple Fe²⁺/Fe (données tirées du Handbook of Chemistry and Physics¹⁶, des travaux de Licht¹⁷ et de Eldjarn et al.¹⁸). La quantité de Ni⁰ à l'équilibre serait donc plus grande que celle de Fe⁰, en partant de concentrations initiales identiques en M²⁺. Avec le nickel, nous aurions tout simplement un plus grand nombre de sites disponibles pour la catalyse. Il est important de noter, cependant, qu'à quantités égales, on ne puisse tirer de conclusions quand au pouvoir catalytique respectif du Ni⁰ et du Fe⁰. En ce qui concerne le cobalt, le potentiel standard du couple Co²⁺/Co est de -0,27 V (-0,25 V pour le couple Ni²⁺/Ni) et il présente une réactivité très proche de celle du nickel.

Si les métaux au degré d'oxydation zéro sont effectivement les espèces centrales des processus de synthèse abiotique que nous avons pu mettre en évidence, alors le fait que ni le sulfure de manganèse ni le sulfure de chrome ne favorisent la formation de composés à chaînes longues pourrait s'expliquer, au moins en partie, par le fait que le potentiel standard du couple M²⁺/M est très bas (respectivement -1,185 V et -0,913 V) dans le cas de ces métaux. Il en résulte que la quantité de métal au degré d'oxydation zéro est très basse à l'équilibre. Il est, cependant, possible également que ni le chrome ni le manganèse au degré d'oxydation zéro ne soient capables de catalyser la réaction de formation de liaison C-C entre un thiol et le monoxyde de carbone.

C'est sans doute le cas pour le cuivre. En effet, le potentiel rédox du couple Cu²⁺/Cu (-0,13 V) est plus élevé que celui du couple Ni²⁺/Ni. Il en résulte que le cuivre +(II) devrait être réduit en métal au degré d'oxydation zéro en proportions plus grandes que le nickel +(II) dans nos réactions. Le fait que les réactions que nous observons dans les expériences réalisées avec le nickel, le fer ou le cobalt ne fonctionnent pas en présence de sulfure de cuivre montre que le Cu⁰ n'est sans doute pas un bon catalyseur de la réaction. Cependant, il est également envisageable que le cuivre (0) ne soit pas formé dans nos conditions expérimentales pour des raisons de cinétique.

De manière à renforcer l'hypothèse selon laquelle du métal au degré d'oxydation zéro puisse jouer un rôle au cours dans nos expériences, nous avons voulu nous assurer qu'il est effectivement capable de favoriser les réactions que nous avons observées tels que la formation de liaison C-C par réaction entre un thiol et le monoxyde de carbone. Ainsi a été réalisée une expérience mettant en jeu du méthanethiol, du sulfure d'hydrogène, du monoxyde de carbone, et du nickel (0). Nous avons pu mettre en évidence presque l'ensemble des produits rencontrés auparavant dans des expériences analogues où le sulfure de nickel avait été utilisé comme catalyseur initial. La Figure 49 montre l'ensemble des molécules issues de réactions du méthanethiol avec le monoxyde de carbone et le sulfure d'hydrogène en présence

de Ni⁰. Le seul produit que nous n'ayons pu détecter est le diméthyldisulfure. Il est possible que son absence vienne du fait que la présence de métal au degré d'oxydation zéro en grande quantité assure un potentiel rédox assez bas dans le milieu réactionnel qui se traduit par la réduction des disulfures en thiols.

La mise en évidence de Ni⁰ dans nos expériences ainsi que le fait que le Ni⁰ est à même de catalyser le jeu de réactions que nous avons mis en évidence dans les expériences réalisées avec Ni²⁺ ou NiS, plaide de manière significative pour l'hypothèse selon laquelle les métaux au degré d'oxydation zéro jouent un rôle central dans le jeu de réactions conduisant à la formation de thiols et d'acides à chaînes linéaires que nous avons mise en évidence. Par ailleurs, nous avons également pu mettre en évidence la formation d'une catégorie de composés que nous n'avions pas encore rencontrée, les carbonyles (ici l'acétaldéhyde et l'acétone). Le fait que de tels composés puissent être détectés peut se révéler utile pour comprendre les mécanismes mis en jeu. Ils pourraient en effet être des précurseurs de l'éthanethiol et du propan-2-thiol. En effet, en milieu aqueux et en présence d'hydrogène sulfuré, les carbonyles sont efficacement transformés en thiols (Schneckenburger et al.¹⁹).

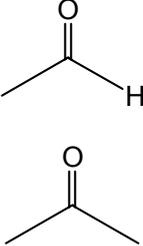
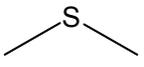
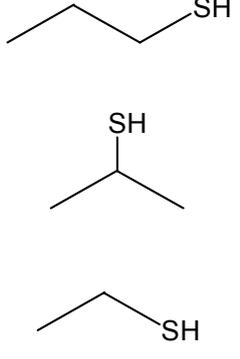
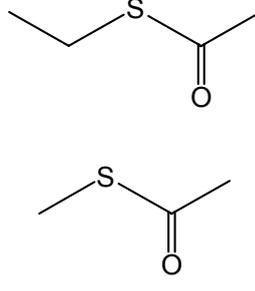
Carbonyles	méthylsulfures	thiols	Dérivés d'acides
			

Figure 49: Bilan de l'ensemble des molécules formées lors d'une expérience de simulation avec du monoxyde de carbone et du sulfure d'hydrogène en présence de Ni(0) (90°C, 2 jours)

De plus, il est intéressant de noter que des différents métaux que nous avons testés, seuls les métaux de la colonne VIII de la classification périodique des éléments donnent des résultats probants tout en étant géochimiquement vraisemblables. Ils sont aussi connus pour donner, au degré d'oxydation zéro, des complexes métaux carbonyles stables.

La présence de métal (0) dans nos expériences de simulation contenant initialement des sulfures métalliques a été établie dans le cas du nickel. Il est donc envisageable que pour la plupart de ces réactions, les sulfures métalliques ne soient pas par eux-mêmes les catalyseurs

des réactions que nous avons observées, mais que la faible part de métal zéro formé suffise à les catalyser. Nous avons pris le parti d'écrire les mécanismes des réactions se produisant dans nos expériences en partant de métal au degré d'oxydation zéro, sous forme de complexe métal-carbonyle (bien que les thiols ou le sulfure d'hydrogène puissent également faire office de ligands fournissant deux électrons). La chimie organométallique de ces complexes permet en effet, comme nous allons le voir, d'expliquer raisonnablement la plupart des réactions que nous avons rencontrées et plus particulièrement les réactions de formation de liaisons carbone-carbone et de réduction conduisant aux thiols et aux acides à chaîne linéaire *via* les thioacides et thioesters correspondants.

2.3.2 « Water-Gas shift reaction », soufrée ou non soufrée

Le monoxyde de carbone joue un rôle crucial dans nos expériences de simulation. Ce gaz a été détecté dans les environnements des fumeurs noirs mais son origine est discutée et certains auteurs ont même proposé que la détection de ce gaz au niveau des fumeurs noirs soit due à un artefact²⁰. Pourtant, nous avons montré que les sulfures métalliques qui ont été mis en œuvre dans les expériences de simulation et qui sont également présents au niveau des fumeurs noirs, sont capables de catalyser la « Water gas shift reaction ». A partir de là, la présence concomitante du dioxyde de carbone et de l'hydrogène assure la formation de monoxyde de carbone.

En ce qui concerne l'origine de l'hydrogène, il a été montré qu'il peut être issu de la réaction du sulfure de fer avec de l'hydrogène sulfuré qui conduit, d'une part, à la pyrite et, d'autre part, à l'hydrogène. Il s'agit là d'une réaction de base sur laquelle repose la théorie d'une origine autotrophe de la vie proposée par Blöchl et al.²¹. Cette réaction a été bien étudiée et est maintenant clairement établie^{22,23}.

Puisque, d'une part, le dihydrogène est certainement généré dans les cheminées de fumeurs noirs au moins selon la réaction mettant en jeu sulfures métalliques et H₂S et que le dioxyde de carbone est l'un des gaz les plus abondants dans les émanations hydrothermales et que, d'autre part, nous avons montré que les sulfures sont capables de catalyser la « Water Gas shift reaction » l'hypothèse de la présence du monoxyde de carbone au niveau des sources hydrothermales sous marines s'en trouve fortement corroborée. Le mécanisme de la « Water-Gas shift reaction » n'est toujours pas clairement établi, et dépend de la nature du catalyseur et de la température de réaction²⁴.

Nous avons évoqué dans le chapitre précédent la formation d'oxysulfure de carbone et de dihydrogène à partir de monoxyde de carbone et de sulfure d'hydrogène à travers un équilibre similaire à celui de la « Water-Gas shift reaction ». Cette réaction est utilisée dans le milieu industriel pour la synthèse de dihydrogène, d'autant plus que l'oxysulfure de carbone formé peut être recyclé pour régénérer du sulfure d'hydrogène avec la formation de dioxyde de carbone en sous-produit.

Au cours des expériences que nous avons réalisées, nous avons pu vérifier que l'équilibre de l'équivalent soufré de la « Water gas shift reaction » était établi à la fois dans les expériences réalisées avec des sulfures métalliques (voir Partie 1.2.b.3) et dans celles réalisées avec du métal (0) (puisque l'oxysulfure de carbone a pu être mis en évidence). Comme du métal (0) est vraisemblablement formé dans les expériences mettant initialement en jeu du sulfure métallique et, d'autre part, que du sulfure métallique est certainement formé lorsque H₂S et du métal (0) sont utilisés simultanément, il est difficile de dire, *in fine*, quel est le catalyseur effectivement mis en jeu. Il est également possible que les sulfures métalliques et le métal (0) soient capables tous les deux de catalyser la « Water Gas shift reaction ». Il est fort probable cependant, que ces deux types de catalyseurs ne fonctionnent alors pas selon le même principe. Nous suggérons dans la Figure 50, un mécanisme impliquant une catalyse par du nickel (0) pour expliquer l'équivalent soufré de la « Water-Gas shift reaction ».

Le catalyseur possédant une sphère de coordination comprenant du monoxyde de carbone va subir une insertion oxydante de sulfure d'hydrogène, conduisant à la formation d'un groupement SH et d'un groupement hydrogène liés au catalyseur (1) (phénomène d'insertion oxydante dans la liaison SH, un processus qui a été étudié par Rasch et Tobisch²⁵). Le

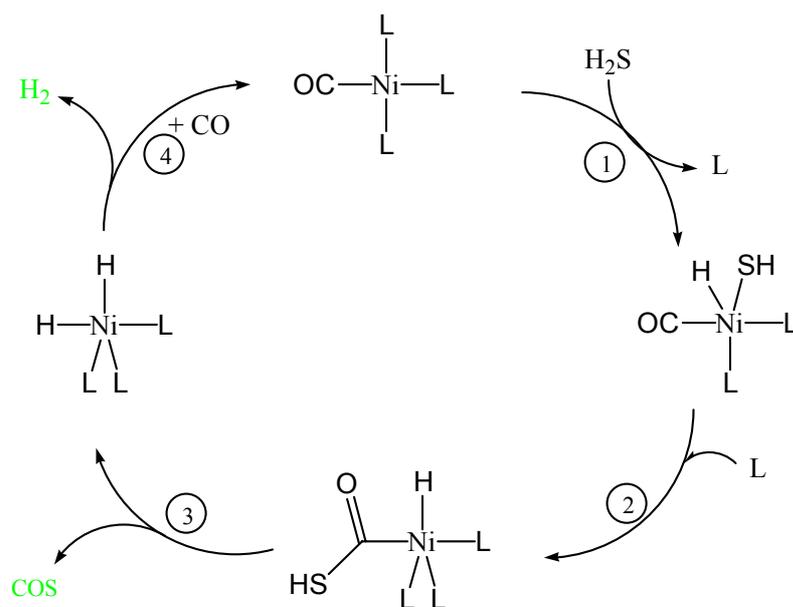


Figure 50: Proposition de mécanisme pour l'équivalent soufré de la "Water-Gas shift reaction" catalysée par le nickel (0)

monoxyde de carbone peut ensuite réagir avec le groupement thiol pour former l'équivalent d'une molécule d'acide thioformique (2) liée au catalyseur. Par la suite, une étape d'élimination semblable à une réaction de β -élimination (dont nous parlerons plus en détail par la suite) conduirait à la libération d'une molécule d'oxysulfure de carbone tout en formant une nouvelle liaison hydrogène-métal (3). Enfin, une élimination réductrice impliquant les deux atomes d'hydrogène encore liés au catalyseur, va conduire à la formation de dihydrogène tout en régénérant le catalyseur initial (4). Ce processus est à rapprocher de celui décrit par Yoshida et al.²⁶ pour expliquer la "Water-Gas shift reaction" en présence de platine. Ils ont proposé un mécanisme dans lequel une attaque nucléophile d'un ligand hydroxyle a lieu sur une molécule de monoxyde de carbone, formant ainsi un complexe possédant un ligand hydrogène et un ligand de type acide formique. Le nickel ne peut sans doute pas rompre une liaison oxygène-hydrogène, mais la liaison soufre-hydrogène est plus facile à rompre. Après l'étape (2) du cycle réactionnel, il existe une alternative à la formation d'oxysulfure de carbone, il s'agit d'une élimination réductrice entre l'hydrogène lié au métal et le groupement de type acide thioformique, conduisant effectivement à la libération d'acide thioformique selon un processus également décrit par Yoshida et al.²⁶ conduisant dans leur cas à une élimination réductrice d'acide formique.

Cette réaction semble se produire dans nos expériences puisque nous avons pu mettre en évidence la formation de formate de butyle lors de simulation mettant en jeu le monoxyde de carbone, le sulfure d'hydrogène et le butanol en présence de NiS. La formation de ce formiate résulte très probablement d'une réaction entre le butanol et l'acide thioformique formé *in situ* (voir Partie 2.2.5).

L'ensemble de ces réactions ayant lieu au niveau du catalyseur dans ce schéma réactionnel sont réversibles, on peut donc présumer qu'au bout d'un laps de temps donné, un équilibre est atteint dans le milieu réactionnel au cours de nos expériences de simulation. Pourtant, les expériences décrites dans le chapitre précédent montrent qu'il y a une décroissance constante de la quantité d'oxysulfure de carbone sur une période de temps assez longue, bien qu'une valeur minimum semble être atteinte. Cela indique qu'il est certainement consommé par une autre réaction (telle que l'hydrolyse en dioxyde de carbone et sulfure d'hydrogène) et que le temps nécessaire à l'établissement de cet équilibre est plus important. Il est donc possible qu'au cours de nos réactions, l'équilibre de la "Water-Gas shift reaction" ($\text{CO} + \text{H}_2\text{O}$ conduisant à la formation de $\text{CO}_2 + \text{H}_2$) ne soit pas établi de façon directe mais qu'il transite par la formation d'oxysulfure de carbone qui serait ensuite hydrolysé.

2.3.3 Mécanisme de formation du méthanthiol

La formation de méthanthiol lors de réactions industrielles de production d'hydrogène par l'équivalent soufré de la « Water-Gas shift reaction » est un phénomène indésirable connu pour être catalysé par certains catalyseurs utilisés dans l'industrie²⁷. Pourtant, il n'existe à notre connaissance aucune explication concernant son mécanisme de formation dans les réacteurs à haute pression utilisés pour la production d'hydrogène. Dans nos expériences de simulation, la formation de ce composé est primordiale, puisqu'il est le thiol le plus simple, à partir duquel tous les autres thiols ainsi que les acides carboxyliques seront obtenus. Le mécanisme proposé dans la Figure 51 permet d'expliquer la formation de méthanthiol selon une voie réactionnelle compatible avec les autres mécanismes que nous envisagerons par la suite pour certaines réactions fondamentales se produisant dans les conditions utilisées pour nos expériences de simulation.

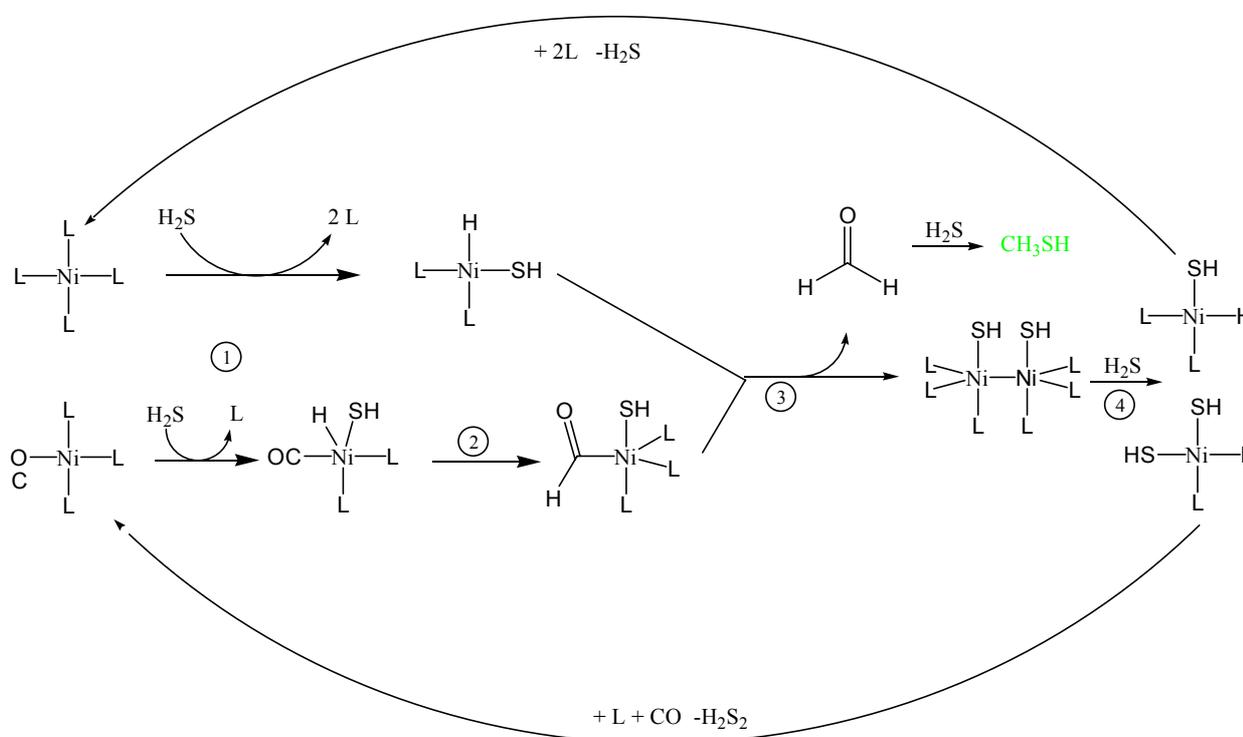


Figure 51: Proposition de mécanisme pour la formation du méthanthiol à partir de monoxyde de carbone, de sulfure d'hydrogène en présence de nickel (0)

Tout d'abord, des insertions oxydantes de sulfure d'hydrogène ont lieu sur deux atomes de métal (1) (processus identique à celui décrit dans le paragraphe précédent²⁵). Sur l'un d'entre eux, un ligand monoxyde de carbone va s'insérer dans la liaison métal-hydrogène (2). Ensuite, une élimination réductrice bimoléculaire va conduire à la formation d'une liaison métal-métal et de formaldéhyde (3) (probablement selon un mécanisme similaire à celui décrit pour la synthèse d'aldéhydes par Martin et al.²⁸). Ce dernier, comme bon nombre de composés

possédant une fonction carbonyle peut, par la suite, aisément être réduit en thiol par la simple action du sulfure d'hydrogène¹⁹. Une étape d'addition oxydante binucléaire, par exemple le sulfure d'hydrogène, peut ensuite former deux complexes (4) (ce type de réaction est décrit par Chisholm et Rothwell dans leur revue sur les complexes possédant des liaisons métal-métal et impliquant des métaux de transitions²⁹), dont les atomes de métal peuvent être réduits au degré d'oxydation zéro par une étape ultérieure d'élimination réductrice (ce qui permet de régénérer le catalyseur initial).

Bien que le mécanisme que nous avons proposé fasse intervenir du métal au degré d'oxydation zéro, il semble d'après la littérature que des mécanismes alternatifs impliquant les sulfures métalliques et non des espèces métalliques réduites puissent être envisagés^{30,31}. Il est donc possible qu'au cours de nos expériences, la synthèse de méthanethiol, au même titre que celle d'oxysulfure de carbone soit catalysée par les sulfures métalliques, par le métal au degré d'oxydation zéro formé *in situ* ou (très certainement) par les deux.

2.3.4 Mécanisme pour la formation des thiols et équivalents acides carboxyliques

Nous avons traité, dans le paragraphe précédent, le cas de la formation du méthanethiol, le thiol le plus petit qui d'après nous ne se forme pas par un processus strictement identique à celui des autres thiols, comme nous le verrons. Nous n'aborderons pas la formation de l'acide formique dans nos conditions. En effet, ce dernier est synthétisé dans nos expériences, comme dans toute expérience impliquant du monoxyde de carbone et de l'eau³². Puisque les acides carboxyliques semblent inertes dans nos conditions, la formation de l'acide formique ne présente pas d'intérêt particulier, et contribuera uniquement à l'acidification du milieu réactionnel. Nous avons montré qu'en partant d'un thiol en C_n, nous pouvions former à la fois un thiol et un dérivé d'acide en C_{n+1}. Le monoxyde de carbone étant la seule source de carbone réactive dans le milieu, il est envisageable de penser qu'un intermédiaire unique se forme comme précurseur des acides et des thiols homologués et qu'ensuite le chemin réactionnel se scinde en deux, l'un conduisant au thiol par réduction et le second à l'acide carboxylique. Nous proposons donc le schéma présenté dans la Figure 52 pour expliquer à la fois la formation des thiols et des dérivés d'acides, en présence de nickel au degré d'oxydation zéro (le fer et le cobalt seraient eux aussi capables de fonctionner selon un cycle réactionnel assez similaire).

Au départ, nous disposons donc d'un catalyseur métallique ayant du monoxyde de carbone dans sa sphère de coordination (complexe à 18 électrons, nous avons indiqué quatre ligands monoxyde de carbone, mais un seul suffit, les autres pouvant être n'importe quel ligand fournissant deux électrons). La première étape de ce schéma réactionnel est l'addition oxydante du thiol sur le catalyseur (1) (un phénomène d'insertion de métal dans une liaison

carbone-soufre déjà rencontré par ailleurs³³) après la libération d'un site de coordination par le départ d'un ligand (toujours complexe à 18 électrons). Cela entraîne une modification du degré d'oxydation du catalyseur, qui devient du nickel +(II). Au cours de cette addition, le métal est inséré dans la liaison carbone-soufre du thiol. Le catalyseur dispose alors dans sa sphère de coordination d'un ligand alkyle et d'un ligand monoxyde de carbone. Il s'ensuit alors un phénomène bien connu, une attaque du monoxyde de carbone par le groupement alkyle³⁴ (bien que ce phénomène soit souvent appelé insertion de monoxyde de carbone), conduisant à la formation d'un groupement acyle lié au catalyseur (on forme alors un complexe à 16 électrons) (2). Le phénomène de migration n'étant pas réducteur pour le métal, on dispose toujours d'un atome de nickel +(II).

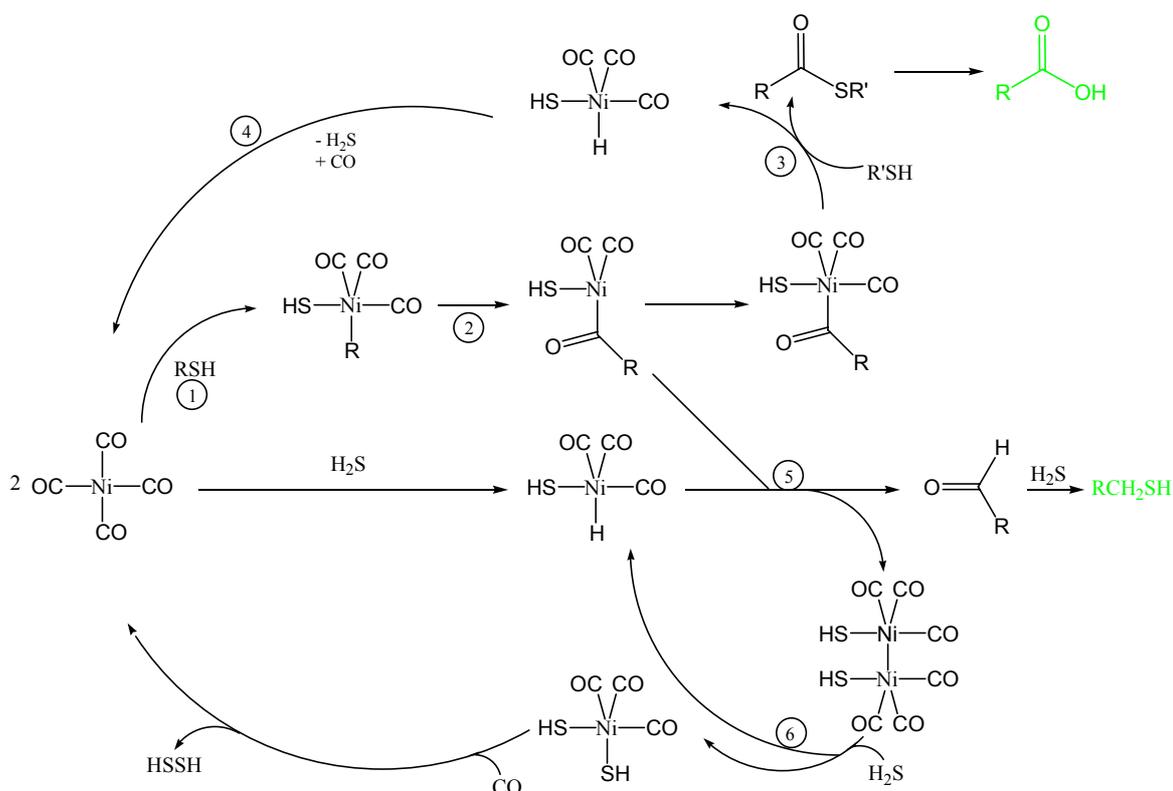


Figure 52: Proposition de cycles réactionnels permettant d'expliquer la formation de thioalcools ou de thioacides à partir d'un thiol et de monoxyde de carbone en présence de nickel (0)

A ce stade, deux voies réactionnelles peuvent alors être envisagées:

- Le complexe capte un nouveau ligand pour satisfaire à la règle des 18 électrons (deux ligands sont les plus probables d'après les proportions des différents réactifs: le monoxyde de carbone et le sulfure d'hydrogène). Le groupement acyle subit ensuite une attaque de la part d'un nucléophile libre (un phénomène connu et décrit par Heck³⁵). Un thioester (ou un thioacide si R=H) est libéré. Par hydrolyse, ce dernier donne un acide carboxylique, composé amphiphile stable dans nos conditions de

simulation hydrothermale. Le catalyseur est ensuite régénéré par une élimination réductrice de sulfure d'hydrogène \ddagger . Puisque l'addition oxydante d'un thioester sur un métal réduit semble possible dans nos conditions réactionnelles, on peut alors expliquer la formation d'éthanethiol dans les expériences réalisées avec l'acide thioacétique. On pourrait, en effet, lier le groupement acyle au catalyseur par insertion oxydante du thioacide. Celui-ci peut alors réagir selon la voie $\textcircled{5}$ (l'absence de monoxyde de carbone ne gênant en rien ce processus), qui conduit au thiol par réduction puis sulfuration (voir ci-dessous).

- Une réaction intermoléculaire a lieu. Un second complexe, issu de l'insertion oxydante d'une molécule de sulfure d'hydrogène sur un métal réduit, fournit un hydrogène activé. Une élimination réductrice bimoléculaire libère un aldéhyde et une liaison métal-métal est formée entre les atomes de nickel des deux complexes mis en jeu $\textcircled{5}^{28}$. Cette hypothèse est corroborée par les travaux de Nappa et al.³⁶ qui ont montré une réaction similaire mettant en jeu des complexes manganèse/carbonyle ayant dans un cas un ligand hydrogène et dans l'autre un ligand méthyle. La formation d'acétaldéhyde a pu être mise en évidence au cours de leur expérience, ainsi que la formation d'une liaison métal-métal. Ce nouveau complexe peut subir une addition oxydante binucléaire (par une molécule de sulfure d'hydrogène par exemple \blacktriangle , et selon un processus démontré pour les complexes possédant des liaisons métal-métal dont des exemples sont donnés par Chisholm et Rothwell²⁹) permettant de rompre la liaison métal-métal et régénérer ensuite le catalyseur. Les deux atomes de nickel passent lors de l'élimination réductrice bimoléculaire au degré d'oxydation +I. Lors de l'étape suivante d'addition oxydante binucléaire, chaque atome de nickel va retourner au degré d'oxydation +II. L'aldéhyde ainsi formé est ensuite aisément réduit en thiol¹⁹ par le sulfure d'hydrogène. Un thiol homologué d'un carbone par rapport au thiol initial est ainsi obtenu. Mais, la réaction ne s'arrête pas là. En effet, ce thiol homologué peut lui aussi s'insérer sur le catalyseur régénéré en fin de cycle et suivre le même processus, permettant virtuellement d'atteindre n'importe quelle longueur de chaîne.

Chacune des deux voies proposées (conduisant à la formation de l'un ou l'autre des composés finaux) font intervenir des étapes d'additions oxydantes, puis d'éliminations réductrices, assurant ainsi que le catalyseur puisse servir dans un nombre important de cycles catalytiques.

2.3.5 Mécanisme de réduction des thiols en alcanes, de formation de thioéthers ou d'alcènes à partir de thiols

Huber et Wächtershäuser⁹ ont mis en évidence la formation de méthane dans des expériences mettant en jeu le méthanethiol en présence de sulfure d'hydrogène et d'un mélange FeS/NiS. Cependant, ils n'abordent pas la question du mécanisme de formation de cet alcane. La Figure 47 montre notre hypothèse mécanistique pour expliquer la réduction des thiols en alcanes. Elle est basée sur les mécanismes faisant intervenir du métal au degré d'oxydation zéro que nous avons proposé pour le processus d'homologation des thiols et la

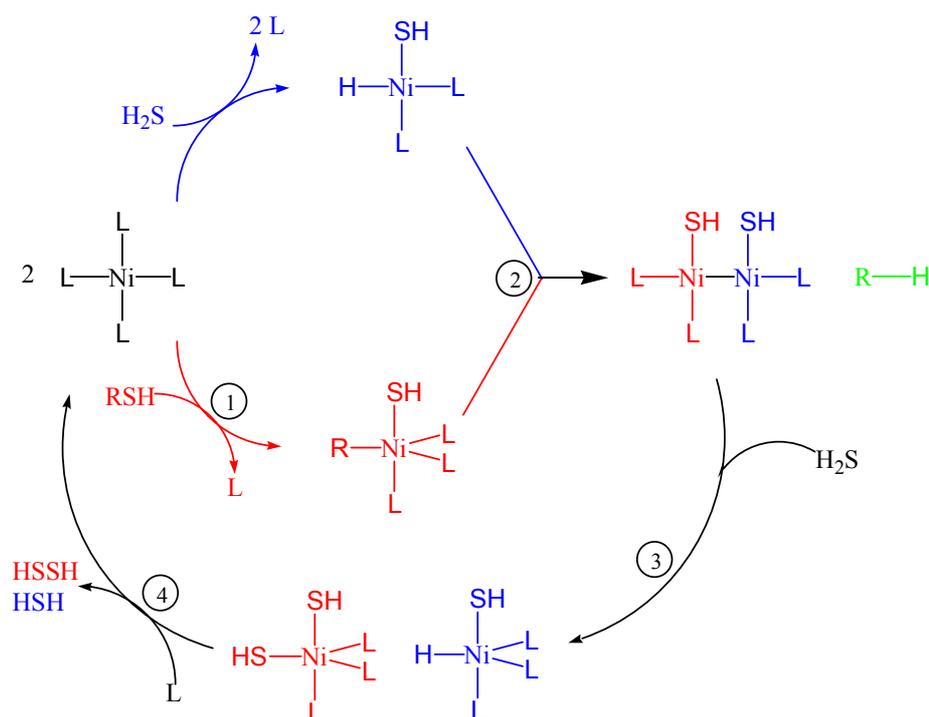


Figure 53: Proposition de mécanisme pour la réduction d'un thiol en alcane par l'action du sulfure d'hydrogène en présence de nickel (0)

synthèse d'acides et de thioacides à partir de thiols et de monoxyde de carbone. Ce dernier n'intervient pas dans cette réaction, il n'est donc pas nécessaire de le faire apparaître dans la sphère de coordination du métal, mais sa présence est possible et ne gêne en rien les réactions décrites. Comme dans le cas précédent, la première étape est une insertion oxydante d'un thiol³³ sur le catalyseur après libération d'un site de coordination (1). Parallèlement, un second métal subit une insertion oxydante de sulfure d'hydrogène. Une élimination réductrice bimoléculaire (2) peut alors conduire à la formation d'une molécule d'alcane et d'une liaison métal-métal selon un processus rencontré pour la formation de toluène par des complexes de manganèse³⁶. Le complexe bimétallique ainsi formé peut ensuite subir une addition oxydante de sulfure d'hydrogène (3) (un processus décrit dans le cas de substrats de natures différentes²⁹).

Les deux complexes en résultant subissent alors tous deux une élimination réductrice conduisant à la formation de sulfure d'hydrogène et de HSSH d'une part, ainsi qu'à la régénération du catalyseur d'autre part (4).

D'autre part, la formation d'un alcène à partir d'un thiol peut s'expliquer dans des conditions très similaires. En effet, une fois le thiol additionné sur le catalyseur, et si ce dernier possède un site de coordination libre, une réaction appelée β -élimination d'hydrogène (Figure 54) expliquerait simplement la formation d'alcènes en faible quantité dans nos expériences de simulation à partir d'un thiol ayant subi l'insertion d'un métal dans la liaison carbone-soufre. L'équilibre entre un alcène et un alcane passant par la formation de ce type de complexes, a pu être mis en évidence dans un cas particulier par Doherty et Bercaw³⁷, ce qui renforce la validité de cette hypothèse selon laquelle ces processus sont effectifs pour nos expériences de simulation.

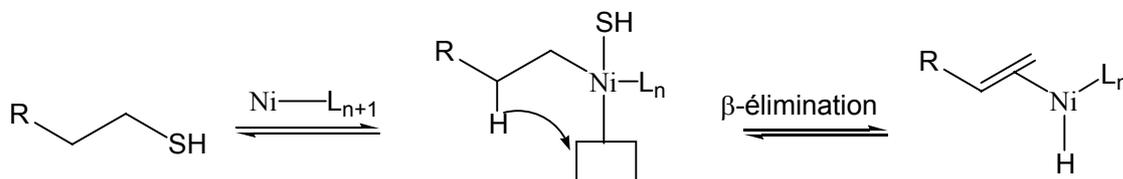


Figure 54: Mécanisme possible pour expliquer la formation d'un alcène à partir d'un thiol par réaction avec du métal (0)

Il s'agit d'une réaction qui permet à un complexe à 16 électrons de retrouver une configuration électronique optimale sans l'intervention d'un ligand extérieur. Puisque cette réaction est réversible, elle peut aussi expliquer la formation de thiols, d'hydrocarbures saturés ou de dérivés d'acides carboxyliques à partir d'un composé insaturé (Figure 40).

En effet, ce type de mécanisme peut expliquer les réactions d'addition du monoxyde de carbone sur les positions 4 et 5 de l'acide penténoïque, que nous avons observées lors des expériences avec des composés modèles. Ce mécanisme est cohérent avec le fait que le monoxyde de carbone soit additionné préférentiellement sur le carbone 5, le carbone terminal. En effet, si un alcène est compris dans la sphère de coordination d'un métal ayant subi une insertion oxydante de sulfure d'hydrogène, il peut réagir avec un hydrogène et former un groupement alkyle (lié préférentiellement par le carbone terminal dans notre cas mais cette sélectivité est parfois inversée selon les complexes³⁸) qui peut donc réagir avec un groupement SH (formation de thiol terminal), ou un autre hydrogène (formation d'alcane) ou avec un monoxyde de carbone (pour former un groupement acyle qui pourra réagir selon les deux voies décrites dans la Figure 52).

En ce qui concerne la formation de thioéthers à partir de thiols au cours de nos expériences de simulation, le mécanisme de la Figure 55 peut être envisagé. Pour cette réaction également, la présence de monoxyde de carbone ne s'impose pas plus qu'elle ne gêne

la formation du thioéther. La première étape consiste en une addition oxydante d'un thiol sur le métal après la libération d'un site de coordination (1). Le métal est alors inséré dans la liaison carbone-soufre³³. Simultanément, un autre métal subit une insertion oxydante d'une

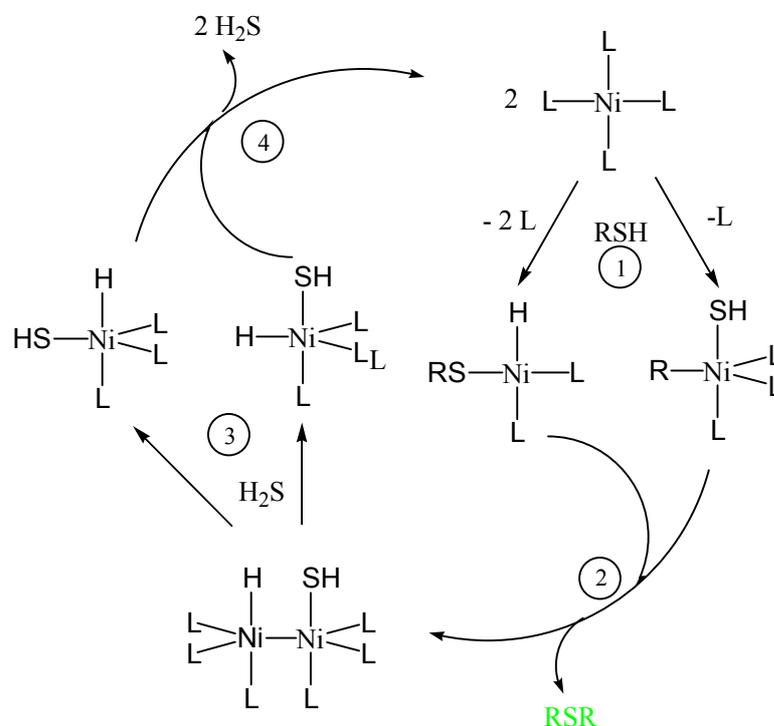


Figure 55: Mécanisme de formation de thioéther à partir d'un thiol en présence de Ni(0) dans l'eau

autre molécule de thiol, le métal étant alors inséré dans la liaison hydrogène-soufre²⁵. Ces deux complexes vont ensuite réagir dans un processus d'élimination réductrice bimoléculaire qui va conduire à la formation d'une liaison métal-métal et du thioéther correspondant (2)³⁹. La liaison métal-métal serait ensuite rompue lors d'une addition oxydante binucléaire (de sulfure d'hydrogène par exemple) (3)²⁹. Des éliminations réductrices de sulfure d'hydrogène permettront ensuite de régénérer le catalyseur (métal au degré d'oxydation zéro) (4).

De plus, nous avons montré que la formation de thioéther est réversible, puisque nous avons pu mettre en évidence la formation de thioéthers mixtes dans des expériences mettant en jeu un thiol et un thioéther en présence de sulfures métalliques, ainsi que l'ouverture du thioéther de départ pour conduire à des thiols.

La Figure 56 montre le mécanisme que nous avons envisagé pour la réaction d'ouverture d'un thioéther.

Un thioéther peut effectuer une addition oxydante sur le catalyseur (1)³³. Par ailleurs, un autre complexe métallique va subir une insertion oxydante de sulfure d'hydrogène²⁵. Les deux complexes ainsi formés réagiraient alors selon un processus d'élimination réductrice bimoléculaire, conduisant à la libération d'un thiol et à la formation d'un complexe

bimétallique (2)³⁹. La liaison métal-métal pourrait ensuite être rompue par une insertion oxydante binucléaire (3)²⁹. Une élimination réductrice sur chacun des complexes en résultant conduirait à la formation de sulfure d'hydrogène et d'une deuxième molécule de thiol. Au

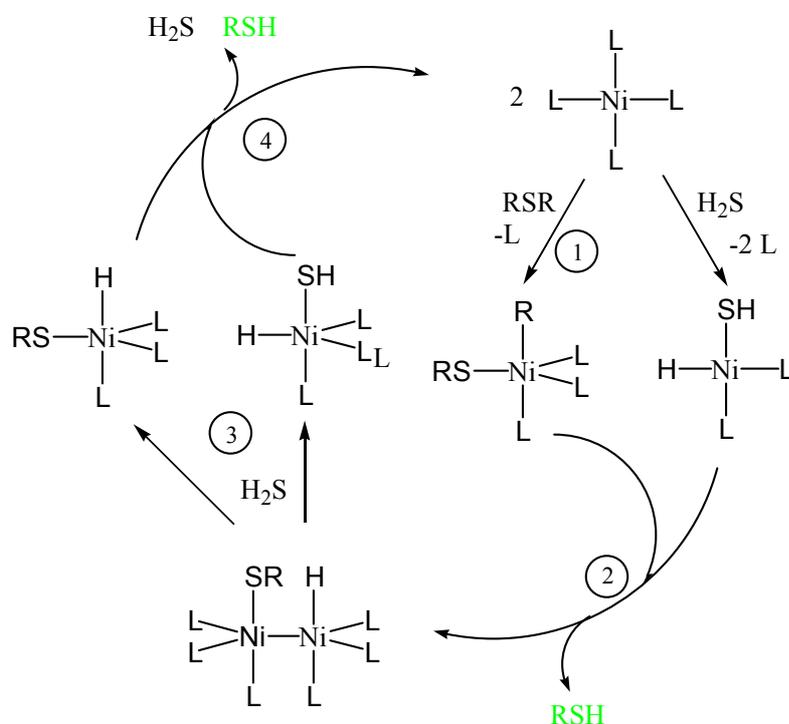


Figure 56: Ouverture d'un thioéther par un métal réduit, conduisant en présence de H₂S à la formation de deux molécules de thiols

cours de cette réaction le métal retourne à son degré d'oxydation initial et peut entrer dans un nouveau cycle catalytique.

2.3.6 Formation de l'acétone et de propane-2-thiol au cours de nos expériences

Les voies réactionnelles que nous avons présentées jusqu'à présent, expliquent la formation d'aldéhydes, de thioesters et de thiols fonctionnalisés sur le carbone en bout de chaîne à partir de monoxyde de carbone et de sulfure d'hydrogène. Pourtant, nous avons pu observer dans les mêmes conditions expérimentales, la formation d'acétone et de propane-2-thiol (voir Partie 2.2.1). La formation de propane-2-thiol s'explique très simplement dès lors que de l'acétone est présente (par une réduction due à l'action du sulfure d'hydrogène, selon un processus identique à celui décrit pour les aldéhydes¹⁹). La synthèse de l'acétone ou de cétones en général (précurseurs de thiols secondaires), dans nos conditions expérimentales serait donc une étape clé pour l'obtention de composés branchés, puisque nous avons montré

que le monoxyde de carbone peut s'additionner sur un thiol secondaire, pour conduire à un thiol homologué branché.

Des composés non linéaires et peut-être même des unités isopréniques pourraient ainsi être obtenues. La Figure 57 montre le mécanisme envisagé pour la réaction de formation de

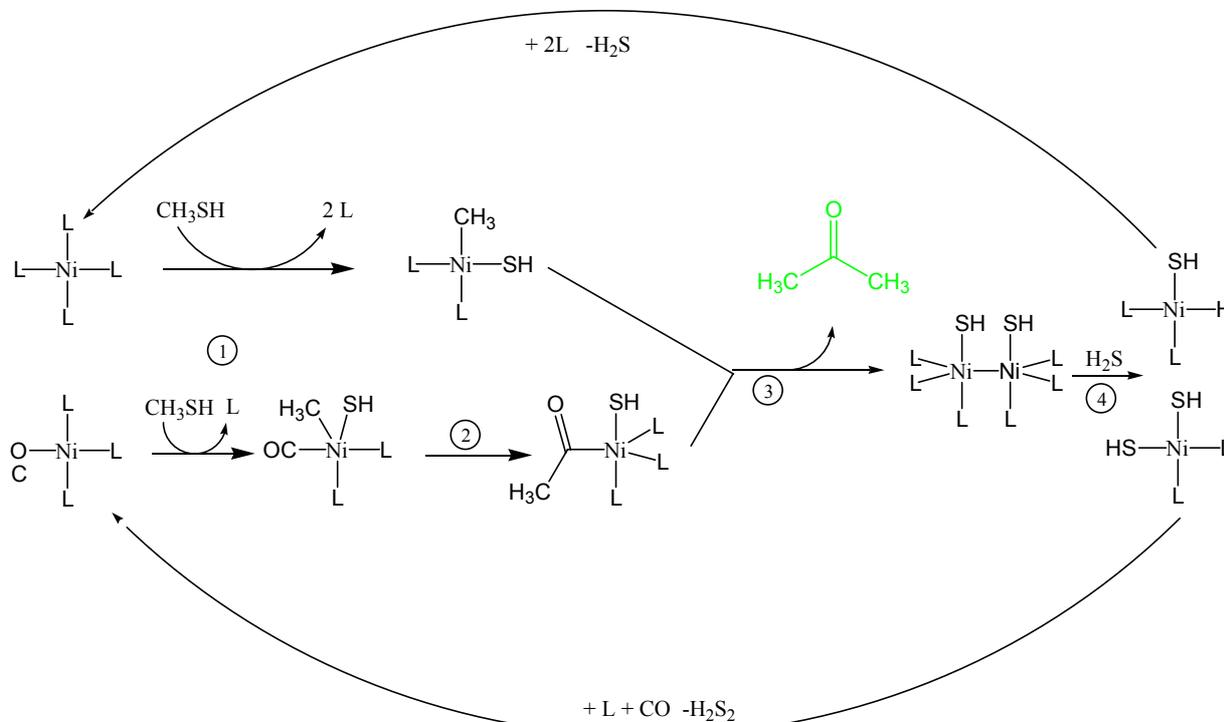


Figure 57: Mécanisme proposé de formation de l'acétone à partir du groupement acyle lié au métal et de méthanthiol

l'acétone au cours de nos expériences. Tout d'abord, une molécule de méthanthiol effectue une addition oxydante sur un métal réduit conduisant à un groupement méthyle lié au métal (1)³³. Ce dernier peut alors attaquer une molécule de monoxyde de carbone pour former un groupement acyle (2) lié au métal³⁴. Une élimination réductrice intermoléculaire de ce groupement acyle avec le groupement méthyle d'un autre complexe provenant de l'insertion oxydante du méthanthiol sur le nickel (0), va conduire à la formation de l'acétone ainsi qu'à la création d'une liaison métal-métal (3)³⁹. Cette liaison peut être ensuite rompue par une addition oxydante binucléaire de sulfure d'hydrogène (4)(par exemple)²⁹ conduisant à la formation de deux complexes, qui après des éliminations réductrices de H₂S et HSSH respectivement, permettront de ramener les deux atomes de métal à leur degré d'oxydation initial (soit zéro).

2.3.7 Mécanisme de formation de liaison carbone-carbone dans les expériences sans monoxyde de carbone

Nous avons évoqué dans le paragraphe sur la nature du catalyseur l'utilisation du thiophénol comme substrat dans nos conditions de simulation hydrothermale (le bilan des molécules obtenues étant reporté dans la Figure 33). Ce substrat nous a semblé intéressant non seulement pour s'assurer de la polyvalence des réactions mises en jeu (il s'agit d'un composé aromatique alors que nous utilisons plutôt des composés aliphatiques), mais aussi pour appréhender encore mieux le mécanisme. Dans l'ensemble des mécanismes que nous avons proposés, la première étape de nos schémas réactionnels consiste en une addition oxydante d'un composé (souvent un thiol) sur le catalyseur. Or il existe au moins trois mécanismes pour cette réaction :

- l'addition concertée : le ligand (comme le dihydrogène) va partager une liaison σ avec le catalyseur qui va être rompue avec une insertion des deux atomes d'hydrogène sur le métal
- la réaction SN_2 : le substrat va subir une attaque nucléophile du catalyseur avec départ d'un groupe partant. Ce dernier va ensuite être fixé sur le catalyseur après libération d'un site de coordination
- le mécanisme radicalaire : le catalyseur va subir une oxydation à un électron en fixant un ligand (qui fournit aussi un électron pour former la liaison). Il résulte de cette réaction la formation d'un composé radicalaire initialement non fixé au métal qui par la suite, soit se fixera sur le métal, soit initiera une réaction en chaîne.

C'est le dernier cas qui nous semble le plus cohérent avec nos expériences. En effet, le radical phényle est assez stable et pourrait donc être formé aux cours de nos expériences (et ce même si le radical HS \cdot est lui aussi stable). De plus, s'il s'agirait d'une réaction en chaîne, une réaction de terminaison du processus radicalaire pouvant être la formation de biphényle, un composé que nous avons effectivement observé dans nos expériences de simulation. Cependant, cette voie n'est pas la seule pouvant conduire à la formation de biphényle. La Figure 58 montre une autre voie réactionnelle envisageable, expliquant la formation de biphényle dans le milieu. Tout d'abord, deux complexes métalliques subissent chacun une addition oxydante de thiophénol (1) (selon un processus similaire à ce que l'on peut rencontrer pour d'autres liaisons carbone-soufre³³). Puis, ils réagissent ensemble selon un processus d'élimination réductrice bimoléculaire, formant ainsi à la fois du biphényle et une liaison métal-métal (2) (processus connu pour d'autres substrats³⁹). Cette dernière est ensuite rompue par une addition oxydante binucléaire (3) (processus connu pour d'autres substrats²⁹). Les deux complexes en résultant sont ensuite réduits par élimination réductrice pour reformer le catalyseur initial.

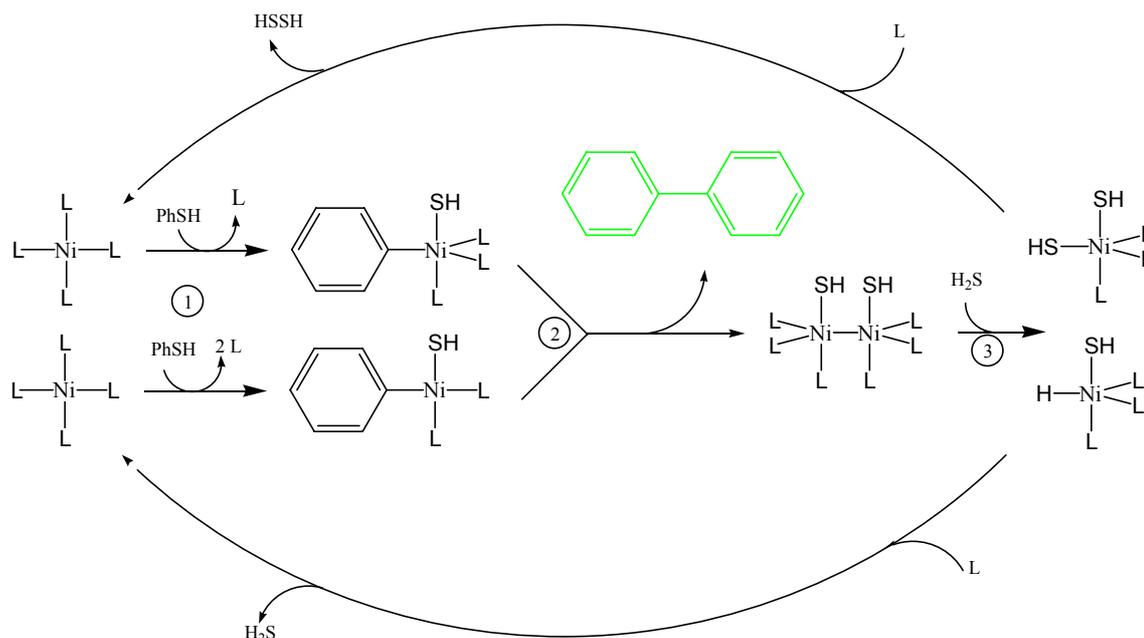


Figure 58: Mécanisme de formation du biphenyle à partir de thiophénol en présence de Ni (0)

La présence d'autres composés, tel le diphenylesulfure ou le biphenylméthane, corrobore la présence de groupements phényles liés au catalyseur. En effet, on peut envisager un processus très similaire au schéma de la Figure 58 mais dans lequel un des phényles lié au métal subit une insertion de monoxyde de carbone. L'élimination réductrice bimoléculaire en résultant va conduire à la formation de benzophénone. Le carbonyle de ce composé peut ensuite subir une réduction en thiol puis en alcane par l'action du sulfure d'hydrogène selon les processus que nous avons expliqués auparavant.

Il est également possible que la formation du biphenylméthane puisse s'expliquer de manière plus simple par une élimination réductrice directe de ce composé (Figure 59). Un benzylthiol synthétisé par ailleurs au cours de l'expérience et ayant effectué une insertion oxydante sur un métal (0), serait le partenaire d'un groupement benzyle lié à un autre métal. Les deux groupements réagiraient alors selon un processus semblable à celui que nous avons décrit dans le cas de la formation du biphenyle. Ce mécanisme nous semble plus vraisemblable du fait qu'aucune trace de benzophénone n'a pu être détectée (ni même de biphenylméthanethiol qui serait un intermédiaire probable entre la benzophénone et le biphenylméthane).

Nous avons également envisagé que ce type de mécanisme puisse conduire à la formation de liaisons carbone-carbone dans le cas de thiols non aromatiques, mais nous n'avons pu mettre ce phénomène en évidence jusqu'à présent (notamment pour l'octanethiol).

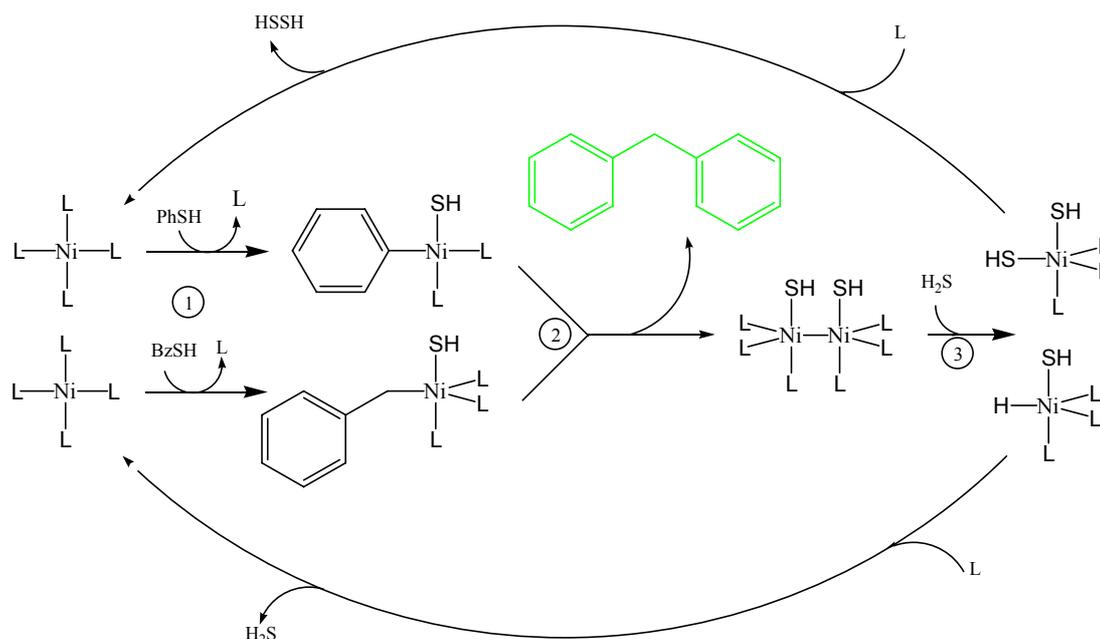


Figure 59: Mécanisme proposé pour la formation du diphenylméthane à partir de thiophénol dans nos conditions de simulations hydrothermales

2.3.8 Conclusions

Les diverses expériences réalisées nous ont permis d'émettre des hypothèses sur la nature exacte des espèces servant de catalyseurs au cours de nos réactions :

- les sulfures métalliques comme les métaux réduits sont capables de catalyser la formation du monoxyde de carbone à partir du dioxyde de carbone (par la "Water-Gas shift reaction").
- nous avons mis en évidence la présence de métaux réduits dans nos conditions réactionnelles par diffraction des rayons X, dont la présence semble nécessaire lors de l'étape d'insertion du monoxyde de carbone sur un thiol.

Le dihydrogène nécessaire à l'établissement de l'équilibre de la "Water-Gas shift reaction" mis à part, l'ensemble des réactions que nous avons pu mettre en évidence s'explique très bien par des réactions de type addition oxydante/élimination réductrice au niveau de catalyseurs réduits. La réaction d'attaque du monoxyde de carbone par des groupements alkyles est un phénomène connu dans la chimie des métaux de transitions, qui permet d'expliquer l'ajout d'un carbone sur la chaîne d'un thiol inséré sur le métal.

Au cours de ce chapitre, nous avons proposé un certain nombre de réactions impliquant des processus bimoléculaires et conduisant à la formation de liaisons métal-métal. Ils nous ont

semblé être les plus raisonnables, car on ne peut effectuer ni sur le Ni⁰, ni sur le Fe⁰, les deux additions oxydantes nécessaires à la formation d'un complexe possédant les ligands adéquats (le degré d'oxydation +IV n'étant pas disponible pour ces deux métaux), devant conduire à la formation des composés organiques que nous avons pu mettre en évidence. Une autre hypothèse pour la formation de ces complexes, aurait été d'envisager des réactions de transmétallation, mais ce type de réaction se produit généralement entre deux métaux différents (d'un métal vers un autre plus électronégatif ⁴⁰). Or nous avons principalement réalisé des expériences mettant en jeu un seul type de métal, donc les réactions de transmétallation ne peuvent sans doute pas rendre compte des phénomènes que nous avons pu mettre en évidence. Les mécanismes bimoléculaires semblent donc bien être la solution la plus réaliste par rapport à nos conditions expérimentales.

2.4 Conclusion

Nous avons montré au cours de cette partie, la polyvalence de nos conditions réactionnelles :

- en présence de sulfure d'hydrogène et de sulfures métalliques, le dioxyde de carbone est en partie réduit en monoxyde de carbone (« Water-Gas shift reaction») grâce à la formation *in situ* de dihydrogène. Cette réaction constitue le cœur du processus de formation de liaisons carbone-carbone. En effet, le monoxyde de carbone est l'espèce réactive capable d'être réduite en méthanethiol mais aussi celle qui est capable de s'additionner sur ce dernier pour l'homologuer en éthanethiol.
- le phénomène d'homologation des thiols se produit pour des thiols linéaires à courte comme à longue chaîne carbonée, mais peut aussi avoir lieu sur des thiols aromatiques (comme le thiophénol) ou des thiols secondaires, offrant ainsi une voie de formation prébiotique pour des composés ramifiés. La formation de dérivés d'acides à partir de thiols a pu être, elle aussi, mise en évidence quelle que soit la nature du thiol mis en jeu. La synthèse abiotique d'acides carboxyliques susceptibles de former des micelles dans des conditions de simulation hydrothermale, est donc envisageable. Cette voie de formation de composés amphiphiles par des réactions mettant en jeu des oxydes de carbone, du sulfure d'hydrogène et des sulfures métalliques, offre donc une voie réactionnelle prébiotiquement valable pour la formation de micelles et de membranes cellulaires primitives.
- des réactions annexes (entendre par là, non nécessaire à l'obtention d'acides *n*-carboxyliques), mais néanmoins géochimiquement pertinentes, ont également pu être mises en évidence. Ainsi, la réduction des thiols en alcanes par la simple action du sulfure d'hydrogène en présence de sulfures métalliques, est parfaitement envisageable lors de la diagenèse. De même, la formation ou l'ouverture de thioéthers catalysée par les sulfures métalliques pourrait avoir une influence sur l'incorporation

du soufre dans la matière organique (au cours de la diagenèse ou au cours de la maturation des pétroles par exemple comme nous le verrons par la suite).

Les réactions de simulation entreprises avec un substrat initialement ajouté dans le milieu réactionnel nous ont permis de mieux comprendre la filiation entre les différentes espèces rencontrées, et ainsi, de proposer des mécanismes réactionnels pouvant expliquer chaque réaction que nous avons mise en évidence. La synthèse du méthane est une étape cruciale, puisqu'il est à l'origine de toute chaîne carbonée plus longue. Sa formation requiert la présence de sulfure métallique ou de métal (0). Toutes les autres réactions rencontrées fonctionnent très bien si le catalyseur est un métal au degré d'oxydation zéro, en absence totale de sulfure métallique. La présence de métal si réduit n'est, a priori, pas évidente, mais a pu être mise en évidence par diffraction des rayons X dans le cas du nickel (et avec une forte probabilité dans le cas du fer) et s'explique par la capacité des thiols (ou de l'espèce HS⁻) à former des ponts disulfures, libérant ainsi deux électrons qui peuvent réduire le métal +(II) en métal (0). Le potentiel rédox des couples M²⁺/M correspondants détermine les espèces pouvant être réduites, à savoir le nickel, le cobalt, et plus difficilement le fer (trois métaux de transition de la colonne VIII). La présence de métaux de transition réduits permet d'envisager une catalyse métallique impliquant des étapes successives d'additions oxydantes et d'éliminations réductrices, impossible si le catalyseur est déjà oxydé (comme dans les sulfures métalliques). Cependant, la présence de sulfures métalliques n'est pas sans influence, puisqu'ils sont eux aussi capables de catalyser la "Water Gas shift reaction", qui est une réaction primordiale dans ce contexte. Sulfures métalliques et métaux réduits apportent chacun leurs propriétés spécifiques et permettent à l'ensemble des réactions décrites de se produire.

2.5 Bibliographie partie II

1. A. Olivas, J. Cruz-Reyes, V. Petranovskii, M. A. Fuentes; *Synthesis and Characterization of Nickel Sulfide Catalyst*; Journal of Vacuum Science and Technology A; **16**; 3515-20 (1998).
2. X. Wang, G. Li, U. S. Ozkan; *Hydrogenation of Hexanal over Sulfided Ni-Mo/gamma-Al₂O₃ Catalysts*; Journal of Molecular Catalysis A: Chemical; **217**; 219-29 (2004).
3. Y. Hatano, M. Yamada, A. Okagami, A. Amano; *Structure and Catalytic Activity of Supported Nickel Sulfide. Part I. Formation of Nickel Sulfide-Phase and Reactions of Cyclopropane thereon.*; Sekiyu Gakkaishi; **25**; 100-5 (1982).
4. Y.-B. Zheng et X.-L. Huang; *Catalytic Performance of Nickel Catalysts in Hydrogenation Reaction of Isoprene in Model Compounds*; Shiyu Huagong; **32**; 1024-7 (2003).
5. M. B. Smith et J. March; *Hydrocarboxylation* dans March's Advanced Organic Chemistry; John Willey and Sons, I.; 1035-7;(2001).
6. K. Shinoda; *The Effect of Alcohols on the Critical Micelle Concentrations of Fatty Acid Soaps and the Critical Micelle Concentration of Soap Mixtures*; Journal of Physical Chemistry; **58**; 1136-41 (1954).
7. M. B. Smith et J. March; *The effect of the Attacking Nucleophile* in March's, Advanced Organic Chemistry; John Wiley and Sons, I.; 438-45; (2001).
8. A. A. Andreev, V. J. Kafedjiysky, R. M. Edreva-Kardjieva; *Active Forms for Water-Gas Shift Reaction on NiMo-Sulfide Catalysts*; Applied Catalysis, A: General; **179**; 223-8 (1999).
9. C. Huber et G. Wächtershäuser; *Activated Acetic Acid by Carbon Fixation on (Fe,Ni)S Under Primordial Conditions*; Science; **276**; 245-7 (1997).
10. G. D. Cody, N. Z. Boctor, J. A. Brandes, T. R. Filley, R. M. Hazen, H. S. Jr; *Assaying Catalytic Potential of Transition Metal Sulfides for Abiotic Carbon Fixation*; Geochimica et Cosmochimica Acta; **68**; 2185-96 (2004).

11. Z. Xiuhua, G. Kunmin, S. Yibing, S. Qihong, X. Yanping; *Synthesis of Carboxylic Acids by Koch Carbonylation and its Industrial Application Prospect*; Huagong Jinhan; **18**; 23-6 (1999).
12. J. Seravalli, S. Zhao, S. W. Ragsdale; *Mechanism of Transfer of the Methyl Group from (6S)-Methyltetrahydrofolate to the Corrinoid/Iron-Sulfur Protein Catalyzed by the Methyltransferase from Clostridium Theroaceticum: A Key Step in the Wood-Ljungdahl Pathway of Acetyl-CoA Synthesis*; Biochemistry; **38**; 5728-35 (1999).
13. J. Shey, C. M. McGinley, K. M. McCauley, A. S. Dearth, B. T. Young, W. A. Donk; *Mechanistic Investigation of a Novel Vitamin B12-Catalyzed Carbon-Carbon Bond Forming Reaction, the Reductive Dimerization of Arylalkenes*; Journal of Organic Chemistry; **67**; 837-46 (2002).
14. J. Halpern; *Oxidative-Addition Reactions of Transition Metal Complexes*; Accounts of Chemical Research; **3**; 386-92 (1970).
15. A. A. Blanchard, J. R. Rafter, W. B. Jr; *Formation of Carbonyls and Related Compounds*; Journal of the American Chemical Society; **56**; 16-7 (1934).
16. *Electrochemical Series; Table Idans Handbook of Chemistry and Physics*; CRC Press, I.; D-151-5; (1986).
17. S. Licht; *Aqueous Solubilities, Solubility Products and Standard Oxidation-Reduction Potentials of the Metal Sulfides*; Journal of the Electrochemical Society; **135**; 2971-5 (1988).
18. L. Eldjarn et A. Pihl; *The Equilibrium Constants and Oxidation-Reduction Potentials of Some Thiol-Disulfide Systems*; Journal of the American Chemical Society; **79**; 4589-93 (1957).
19. P. Schneckenburger, P. Adam, P. Albrecht; *Thioketones as Key Intermediates in the Reduction of Ketones to Thiols by HS⁻ in Natural Environments*; Tetrahedron Letters; **39**; 447-50 (1998).
20. L. Merlivat, F. Pineau, M. Javoy; *Hydrothermal Vent Waters at 13°N on the East Pacific Rise: Isotopic Composition and Gas Concentration*; Earth and Planetary Science Letters; **84**; 100-8 (1987).

21. E. Blöchl, M. Keller, G. Wächtershäuser, K. O. Stetter; *Reactions Depending on Iron Sulfide and Linking Geochemistry with Biochemistry*; Proceedings of the National Academy of Sciences USA; **89**; 8117-20 (1992).
22. D. Rickard; *Kinetics of Pyrite Formation by the H₂S Oxidation of Iron(II) Monosulfide in Aqueous Solutions between 25 and 125°C: The Rate Equation*; *Geochimica et Cosmochimica Acta*; **61**; 115-34 (1997).
23. D. Rickard et G. W. III; *Kinetics of Pyrite Formation by the H₂S Oxidation of Iron(II) Monosulfide in Aqueous Solutions Between 25 and 125°C: The Mechanism*; *Geochimica et Cosmochimica Acta*; **61**; 135-47 (1997).
24. C. Rhodes, G. J. Hutchings, A. Ward; *Water-Gas shift reaction: Finding the Mechanistic Boundary*; *Catalysis Today*; **23**; 43-58 (1995).
25. G. Rasch et S. Tobisch; *The Insertion Reaction of Nickel (Ni and Ni₂) into Oxygen-Hydrogen, Sulfur-Hydrogen, Oxygen-Oxygen, and Sulfur-Sulfur Bonds. A CNDO treatment*; *Revue Roumaine de Chimie*; **32**; 1085-95 (1987).
26. T. Yoshida, Y. Ueda, S. Otsuka; *Activation of Water Molecule. 1. Intermediates Bearing on the Water Gas Shift Reaction Catalyzed by Platinum(0) Complexes*; *Journal of the American Chemical Society*; **100**; 3941-2 (1978).
27. F. Faraji, I. Safarik, O. P. Strausz; *CO-Catalyzed Conversion of H₂S to H₂+S. 1. Reaction Between CO and H₂S*; *Industrial & Engineering Chemistry Research*; **35**; 3854-60 (1996).
28. B. D. Martin, K. E. Warner, J. R. Norton; *Mechanism of the Reaction of a Solvated Rhenium Acyl Complex with Neutral Transition-Metal Hydrides. Relative Nucleophilicity of Such Hydrides*; *Journal of the American Chemical Society*; **108**; 33-9 (1986).
29. M. H. Chilsholm et I. P. Rothwell; *Chemical Reactions of Metal-Metal Bonded Compounds of the Transition Elements*; *Progress in Inorganic Chemistry*; **29**; 1-72 (1982).

30. G. Mul, I. E. Wachs, A. S. Hirschon; *Catalytic Synthesis of Methanethiol from Hydrogen Sulfide and Carbon Monoxide over Vanadium-Based Catalysts*; *Catalysis Today*; **78**; 327-37 (2003).
31. J. Barrault, M. Boulinguez, C. Forquy, R. Maurel; *Synthesis of Methyl Mercaptan from Carbon Oxides and Hydrogen Sulfide with Tungsten-Alumina Catalysts*; *Applied Catalysis*; **33**; 309-30 (1987).
32. H. Pichler et Buffleb; *The synthesis of free formic acid from carbon monoxide and water*; *Brennstoff-Chemie*; **23**; 73-7 (1942).
33. W. D. Jones et R. M. Chin; *Carbon-Sulfur Bond Cleavage by Cobalt. Reaction of CpCo(C₂H₄)₂ with Dibenzothiophene*; *Journal of Organometallic Chemistry*; **472**; 311-6 (1994).
34. R. H. Crabtree; *Insertion and Elimination; Reactions Involving CO* dans *The Organometallic Chemistry of the Transition Metals*; John Wiley and Sons, I; 174-81; (2001).
35. R. F. Heck; dans *Organic Synthesis via Metal-Carbonyls*; New York ; 373-403; (1968).
36. M. J. Nappa, R. Santi, S. P. Diefenbach, J. Halpern; *Diverse Mechanisms of Carbon-Hydrogen Bond Formation through Binuclear Reductive Elimination Reactions*; *Journal of the American Chemical Society*; **104**; 619-21 (1982).
37. N. M. Doherty et J. E. Bercaw; *Kinetics and Mechanism of the Insertion of Olefins into Transition-Metal-Hydride Bonds*; *Journal of the American Chemical Society*; **107**; 2670-82 (1985).
38. J. P. Collman, L. S. Hegedus, J. R. Norton, R. G. Finke; *Migratory Insertions Involving Carbon sigma-Bonded Groups* dans *Principles and Applications of Organotransition Metal Chemistry*; Sausalito; 1987.
39. J. Halpern; *Binuclear oxidative addition-reductive elimination reactions*; *Inorganica Chimica Acta*; **62**; 31-7 (1982).

40. J. P. Collman, L. S. Hegehus, J. R. Norton, R. G. Finke; dans Principles and Applications of Organotransition Metal Chemistry ; Sausalito ; *Metal Alkyls from Transmetallation - Insertion Processes*; 704-704; 1987.

3. Rôle potentiel des sulfures métalliques dans les transformations subies par la matière organique dans les sédiments anoxiques riches en soufre et les réservoirs pétroliers

3.1 Introduction

Dans les parties précédentes, nous avons présenté des expériences en laboratoire simulant les phénomènes qui ont lieu aux abords des fumeurs noirs et qui nous ont permis de mettre en évidence un certain nombre de réactions conduisant à la formation des composés résultant de la combinaison de réactions de formation de liaisons C-C et de réactions de réduction tels que, par exemple, des n-acides carboxyliques ou des thiols linéaires à partir de monoxyde ou de dioxyde de carbone et de sulfure d'hydrogène en présence de sulfures métalliques. Nous avons également proposé un mécanisme pour ces réactions où les sulfures métalliques et des métaux au niveau d'oxydation 0 jouent un rôle clé. Ainsi, les expériences de simulation que nous avons réalisées suggèrent que les fumeurs noirs soient des lieux privilégiés où auraient pu avoir lieu les premières étapes de l'évolution chimique permettant à partir d'espèces en C₁ la formation de composés hydrocarbonés plus complexes.

Cependant, les événements hydrothermaux ne sont pas les seuls environnements naturels dans lesquels les réactions que nous avons décrites peuvent avoir lieu. En effet, dans les sédiments anoxiques sièges d'une intense sulfato-réduction ou dans certains réservoirs pétroliers, par exemple, la présence simultanée de sulfures métalliques, de sulfure d'hydrogène ainsi que de dioxyde de carbone permet vraisemblablement une partie des réactions que nous venons de décrire dans les chapitres précédents. Nous discuterons, dans un premier temps, celles qui sont susceptibles de jouer un rôle géochimique significatif dans la transformation de la matière organique sédimentaire. Il s'agit, notamment, de réactions de réduction, de réactions de sulfuration, de réactions d'échanges d'atomes de soufre. Par ailleurs, nous discuterons aussi de la possibilité que les sources d'hydrocarbures trouvées récemment et pour lesquelles une source abiotique avait été postulée¹ puissent être issus des processus de synthèse de composés aliphatiques que nous avons mis en évidence.

Nous aborderons au cours de cette partie quatre points particuliers:

- échange dans les réservoirs pétroliers entre le soufre issu de la réduction des sulfates et celui de la matière organique
- sulfuration de la matière organique lors de la diagenèse
- phénomènes de réduction affectant la matière organique sédimentaire
- formation abiotique d'hydrocarbures et de thiols linéaires: formation de liaisons C-C au niveau de lipides dans les sédiments.

3.2 Réactions d'échange de soufre entre la matière organique et le sulfure d'hydrogène dans les réservoirs pétroliers catalysées par les sulfures métalliques

Plusieurs études portant sur l'isotopie du soufre lié à la matière organique des pétroles dans les réservoirs pétroliers, ont montré que celle-ci était susceptible d'être modifiée par des phénomènes d'altération. C'est le cas plus particulièrement lors du phénomène de réduction thermique des sulfates² affectant les pétroles dans les réservoirs profondément enfouis à haute température ou, comme cela a été mis en évidence plus récemment, lors de la biodégradation anaérobie des pétroles.

La thermo-réduction des sulfates (TSR) est un ensemble de réactions se produisant à haute température dans les réservoirs pétroliers profonds et qui conduit à l'accumulation d'H₂S et à la formation de CO₂ par réduction des sulfates et oxydation de la matière organique.

L'étude moléculaire d'échantillons naturels ayant subi la TSR a montré que celle-ci s'accompagne d'une augmentation importante de l'abondance des constituants organo-soufrés (notamment alkylbenzothiophènes, alkyl dibenzothiophènes, alkylthianes et thiolanes...). Il avait été montré, par ailleurs, que la composition isotopique d'H₂S ainsi que celle du soufre global lié à la matière organique dans les réservoirs ayant subi la TSR tend vers celle de l'anhydrite associée au réservoir. Ceci indique qu'une sulfuration de la matière organique avec les espèces réduites du soufre formées par TSR conduisant à la formation de nouveaux composés soufrés a lieu ou encore qu'une réaction d'échange entre le soufre organique et l'hydrogène sulfuré formé par TSR est possible².

D'autre part, des travaux antérieurs avaient montré que la biodégradation anaérobie affectant certains pétroles dans les réservoirs pouvait être accompagnée par une augmentation de la teneur en soufre parallèlement à un enrichissement en isotope léger du soufre organique (³²S). L'enrichissement en isotope léger du soufre de ces pétroles pourrait s'expliquer par une contribution externe de soufre issue de réduction bactérienne des sulfates se produisant lors de la biodégradation anaérobie du pétrole. Cette contribution externe pourrait provenir soit de la néoformation de composés organiques ou encore de réactions d'échanges entre le soufre initialement lié à la matière organique et l'hydrogène sulfuré formé lors de la biodégradation anaérobie à partir des sulfates du réservoir.

Au cours des expériences de simulation hydrothermale que nous avons pu mener, nous avons mis en évidence un certain nombre de réactions abiotiques impliquant les sulfures métalliques (notamment le sulfure de fer) et des molécules organiques soufrées suggérant que des réactions de sulfuration ou d'échange de soufre mettant en jeu des thioéthers et le sulfure d'hydrogène sont possibles. Or les sulfures métalliques tels que la pyrite sont assez répandus dans les réservoirs pétroliers. On dispose donc dans certains réservoirs pétroliers de

conditions anoxiques, de teneurs conséquentes en sulfure d'hydrogène et en sulfures de fer et de températures permettant vraisemblablement un certain nombre des réactions que nous avons décrites dans les chapitres précédents.

La Figure 60 montre un mécanisme, basé sur la réactivité démontrée des thioéthers lors de nos expériences de simulation, et fournissant une voie possible d'incorporation d'un atome de soufre provenant du sulfure d'hydrogène dans une liaison de type pont monosulfure et pouvant même conduire à terme à la substitution de l'atome de soufre initialement présent dans le thioéther par un atome de soufre provenant de sulfure d'hydrogène extérieur. Un tel processus conduirait évidemment à une substitution partielle de la composition isotopique du soufre dans les composés organo-soufrés sédimentaires par celle du sulfure d'hydrogène avec lequel ils sont en contact.

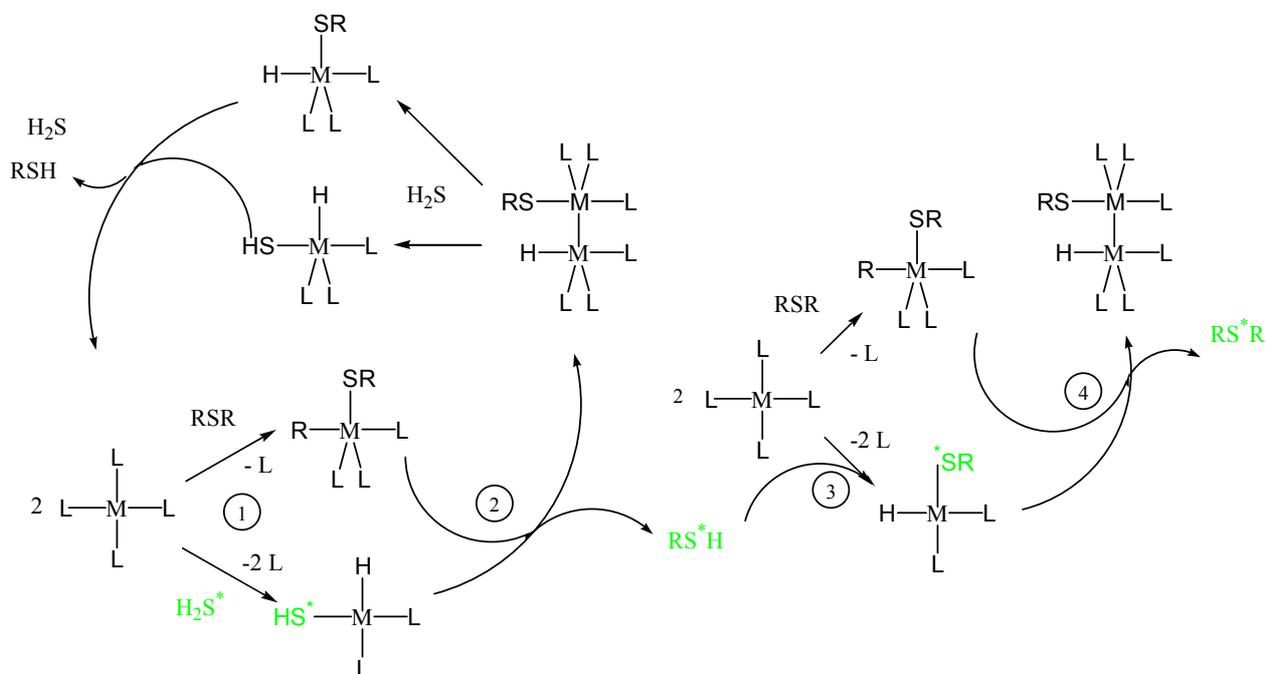


Figure 60: Proposition de mécanisme pouvant justifier en partie de la dérive isotopique observée dans les réservoirs pétroliers et basée sur la réactivité des thioéthers et des sulfures métallique en présence de sulfure d'hydrogène

En ce qui concerne le mécanisme d'un tel processus, on peut donc envisager tout d'abord que le sulfure métallique puisse être en partie réduit en métal (0) par l'action du sulfure d'hydrogène. A partir de là, des schémas réactionnels similaires à ceux que nous avons déjà proposés sont alors envisageables. Ainsi, un thioéther pourrait d'abord effectuer une addition oxydante sur le métal (1) alors que simultanément, une molécule de sulfure d'hydrogène ferait de même sur un autre métal. Une élimination réductrice bimoléculaire conduirait alors à la formation d'une molécule de thiol comprenant un atome de soufre provenant du sulfure d'hydrogène extérieur (2). Le métal retourne alors à son degré d'oxydation initial selon les

processus décrits dans la Partie 2.3 (voir plus particulièrement Partie 2.3.5 et références citées). Le thiol libéré précédemment peut à nouveau effectuer une insertion oxydante, le métal s'insérant dans la liaison soufre-hydrogène (3). Le groupement ainsi formé peut réagir avec un groupement alkyle issu de l'insertion d'une autre molécule de thioéther (ou du second thiol libéré par le processus d'ouverture du premier thioéther) sur un métal, selon un processus d'élimination réductrice bimoléculaire (4). La molécule de thioéther libérée par ce processus est identique à celle de départ mais comporte un atome de soufre issu d'une molécule de sulfure d'hydrogène extérieur.

L'effet d'un tel processus sur un pétrole dans un réservoir serait le remplacement progressif au niveau des liaisons thioéthers et thiols du soufre initialement lié à la matière organique par du soufre provenant du sulfure d'hydrogène présent dans le réservoir pétrolier qu'il soit issu du processus de biodégradation anaérobie ou encore de la TSR. Un tel phénomène est donc susceptible, en parallèle avec la néoformation de nouveaux composés soufrés dans les réservoirs (qui est un processus clairement établi tout au moins en ce qui concerne le phénomène de TSR), de contribuer à la modification de la composition isotopique du soufre organique dans les pétroles dans les réservoirs.

3.3 Sulfuration de la matière organique catalysée par les sulfures métalliques dans les sédiments riches en soufre

L'abondance des composés organo-soufrés dans les pétroles et sédiments issus de milieux de dépôt anoxiques sièges d'une intense sulfato-réduction a engendré, au cours de ces dernières années, de nombreux travaux qui ont conduit à émettre un certain nombre d'hypothèses concernant leur mode de formation.

Ainsi, l'identification précise de nombreux composés organo-soufrés sédimentaires^{3,4,5,6,7,8} ainsi que l'étude structurale de composés macromoléculaires où le soufre joue le rôle d'agent réticulant^{9,10,11,12,13,14} de même que l'identification de structures organo-soufrées dans des sédiments récents^{15,16,17,18,19,20,21} ont permis de montrer que les réactions de sulfuration conduisant aux composés organo-soufrés sédimentaires ont lieu à un stade très précoce de l'enfouissement par réaction entre des molécules fonctionnalisées (cétones et doubles liaisons plus particulièrement) issues des lipides précurseurs biologiques et des espèces inorganiques du soufre d'origine bactérienne (H_2S , soufre élémentaire ou sulfures et polysulfures). Ces incorporations de soufre doivent donc se produire dans des conditions douces (de pH et de température) compatibles avec celles qui règnent dans le sédiment au moment de son dépôt.

En ce qui concerne les mécanismes chimiques proprement dits de ces réactions de sulfuration, elles ont été l'objet au cours de ces dernières années de nombreux travaux faisant

appel à des expériences de simulation mettant en jeu des lipides fonctionnalisés tels qu'on peut en trouver dans les environnements naturels et des espèces réduites du soufre tels que le sulfure d'hydrogène, le soufre élémentaire ou les polysulfures dans diverses conditions^{22,23,24,25,26,27,28}.

Il a ainsi été possible de montrer, par exemple, que les carbonyles étaient efficacement sulfurés dans des conditions compatibles avec celles régnant dans les environnements naturels par le sulfure d'hydrogène ou les polysulfures selon un processus de sulfuration réductrice conduisant à des thiols ou à des dimères de ces thiols liés par des ponts polysulfures^{25,26}. D'autre part, il a été établi que les doubles liaisons conjuguées peuvent être sulfurées par addition de Michael des ions hydrogénosulfures ou polysulfures²⁴ alors que les doubles liaisons non conjuguées peuvent être sulfurées selon une sélectivité de type Markovnikov par les polysulfures²³. La pertinence géochimique de cette réaction de sulfuration est clairement établie. Enfin, a également été proposé²⁹ un mécanisme radicalaire photochimiquement induit pour une part des réactions de sulfuration de doubles liaisons conduisant aux composés organo-soufrés sédimentaires.

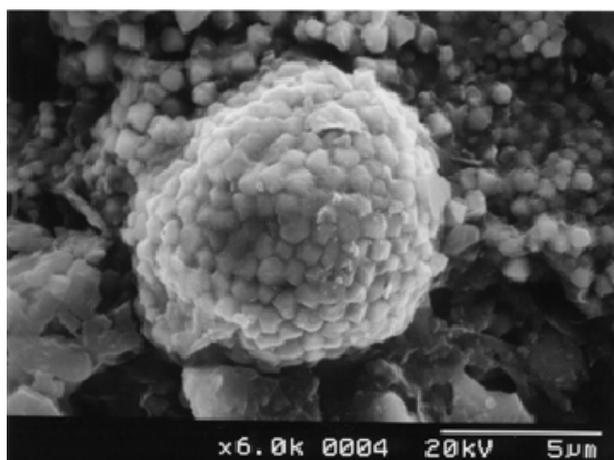


Figure 61: Photo au microscope électronique à balayage d'un framboïde de pyrite

Si les espèces réduites du soufre tels que H_2S , le soufre élémentaire ou les polysulfures mis en jeu dans les expériences de simulation qui viennent d'être décrites sont abondantes dans les sédiments anoxiques où se produit la sulfato-réduction, on y rencontre généralement aussi des sulfures métalliques et plus particulièrement FeS et FeS_2 (souvent dans des structures de type framboïdales, Figure 61)³⁰. Or les expériences de simulation que nous avons réalisées dans le contexte de la chimie prébiotique ont permis de mettre en évidence des réactions de sulfuration de double liaisons, notamment, où la présence de métaux joue un rôle tout à fait déterminant. Ainsi, dans la Partie 2.2.4, nous avons montré que la double liaison de l'acide 4-penténoïque pouvait être sulfurée pour conduire à des thiols (sulfuration en positions 4 et 5). La sulfuration a lieu préférentiellement sur la position terminale.

Il est donc tout à fait possible que dans les environnements naturels les sulfures de fer puissent catalyser des réactions de sulfuration de doubles liaisons. Ce type de réactions de sulfuration suivrait alors la voie réactionnelle décrite dans la Figure 62 et faisant intervenir du métal au degré d'oxydation 0 selon des processus décrits dans la Partie 2.3.5 (voir également références citées).

Ainsi, après addition oxydante sur un métal réduit (1) et coordination de la double liaison sur métal un atome d'hydrogène pourra être fourni à la double liaison comprise dans la sphère de coordination du complexe (2) (par la réaction inverse d'une β -élimination). Une élimination réductrice du groupement alkyl lié au métal et du groupement thiyl permet alors de libérer une molécule portant une fonction thiol et de régénérer le catalyseur initial (3) (métal au degré d'oxydation 0).

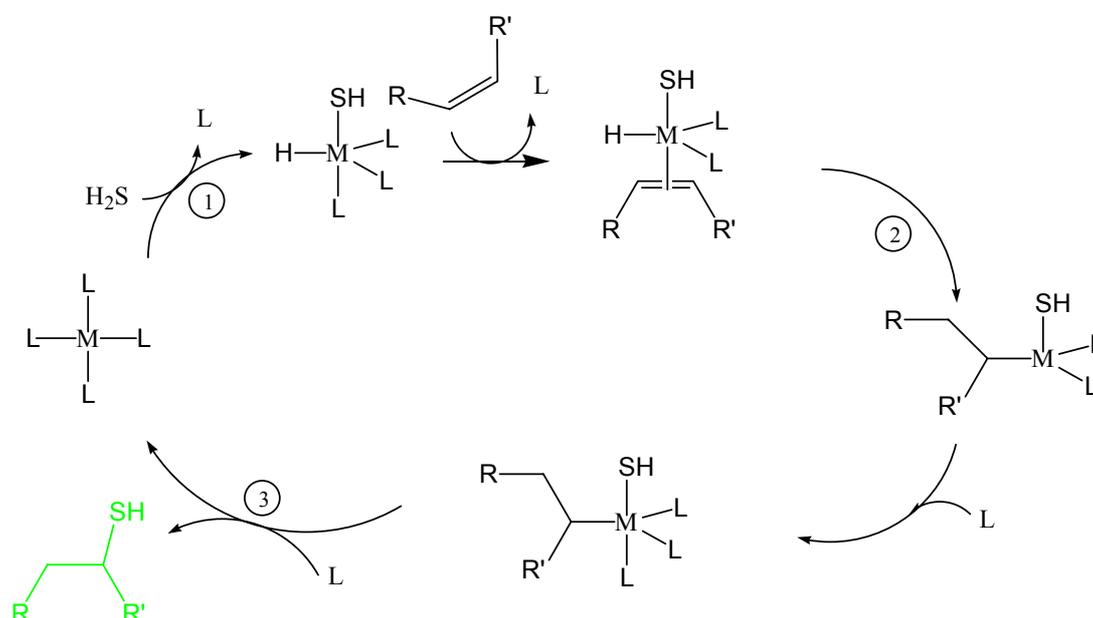


Figure 62: Voie alternative d'incorporation de soufre dans la matière organique par addition de sulfure d'hydrogène sur une double liaison: une catalyse par des métaux réduits formé *in situ*

Lors d'expériences de simulation que nous avons réalisées avec l'acide 4-penténoïque et mettant également en jeu du monoxyde de carbone, nous avons constaté que le substrat avait complètement été consommé après seulement 5 jours pour conduire à la formation des différents produits d'addition (de monoxyde de carbone ou de sulfure d'hydrogène). Cela montre que la réaction est assez rapide, ce qui en fait une méthode compétitive d'incorporation de soufre dans la matière organique sédimentaire pourvu que les bonnes conditions réactionnelles soient réunies.

3.4 Réduction de la matière organique sédimentaire catalysée par les sulfures métalliques

On observe dans les milieux de dépôt anoxiques, sièges d'une intense sulfato-réduction, des réactions de réduction très efficaces de la matière organique d'origine biologique. Ces réactions de réduction jouent un rôle fondamental dans la transformation et la préservation de la matière organique déposée en milieu anoxique. Elles peuvent, par exemple, conduire à la réduction totale des hopanoïdes bactériens (polyols) en hydrocarbures, ou encore à la réduction des doubles liaisons des caroténoïdes^{31,32,33,34}. L'analyse de sédiments récents anoxiques semble montrer qu'une grande partie de ces réductions soit le résultat de transformations non biologiques. L'étude des processus réductifs abiotiques affectant la matière organique sédimentaire constitue un champ de recherche qui vient à peine d'être abordé. Rien n'était connu jusque là d'un point de vue chimique et mécanistique concernant ces réactions de réduction qui étaient simplement qualifiées d'« hydrogénations ».

Au cours des dernières années, le rôle possible des sulfures (H_2S , HS^-) dans les réactions abiotiques de réduction se produisant dans les sédiments sièges d'une intense réduction bactérienne des sulfates a été étudié plus en détail à l'aide d'expériences de simulation dans l'eau dans des conditions douces de pH et de température et faisant intervenir l'hydrogénosulfure de sodium, H_2S , ainsi que des lipides analogues à ceux qui sont présents dans les sédiments récents^{25,27,35,36}. Ces expériences ont permis de montrer que les espèces réduites du soufre jouaient effectivement un rôle dans les processus réductifs affectant la matière organique dans les environnements naturels. Il a notamment pu être montré que:

- Les carbonyles peuvent être sulfurés de manière réductrice par le sulfure d'hydrogène pour conduire à des thiols ou à des dimères polysulfurés²⁵.
- Les thiols allyliques peuvent être désulfurés par le sulfure d'hydrogène pour conduire aux alcènes correspondants selon un processus que l'on pourrait qualifier de « désulfuration allylique »²⁷.
- Les doubles liaisons conjuguées au carbonyles ou dans les systèmes polyéniques des caroténoïdes peuvent être réduites (« hydrogénées ») par le sulfure d'hydrogène³⁵.

Les expériences de simulation que nous avons réalisées dans un contexte de chimie prébiotique (en particulier la réduction de l'octanethiol en octane par la simple action du sulfure d'hydrogène en présence de sulfure métallique, ou la réduction de composés insaturés en saturés), nous ont conduit à penser que des phénomènes similaires pouvaient avoir lieu lors de la diagenèse précoce, sur des substrats plus lipidiques, d'autant plus que comme nous l'avons évoqué dans le paragraphe précédent, le fer est un élément souvent rencontré dans les sédiments. Nous avons donc réalisé des expériences impliquant un thiol stéroïdique (le 3- α -

thiocholestane) dans l'eau en présence de sulfure d'hydrogène et de fer ainsi que de monoxyde de carbone (Figure 63).

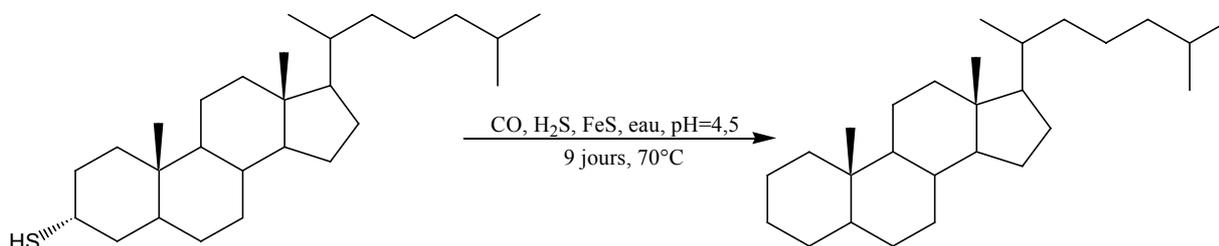


Figure 63: Réaction de réduction d'un thiol stéroïdique en alcane par l'action du sulfure d'hydrogène dans l'eau à 70°C en présence de sulfure de fer

Après 9 jours de réaction à 70°C, nous avons pu mettre en évidence la formation de traces de cholestane (spectre de masse dans la Figure 64). Au cours des expériences réalisées auparavant dans le laboratoire, il avait été montré que l'action du sulfure d'hydrogène seul ne permettait pas une réduction complète d'un substrat et qu'une fonctionnalité subsistait toujours sur les molécules engagées³⁵. La présence de sulfure de fer permet de réduire entièrement un substrat. Il est donc envisageable qu'une voie entièrement abiotique, impliquant le sulfure d'hydrogène et le sulfure de fer, permette la réduction totale en alcane d'un substrat lors de la diagenèse selon un processus qui ne fait pas intervenir de réactions à haute température telles que le cracking et les réactions d'échange d'hydrogène qui se produisent lors de la maturation des pétroles³⁷.

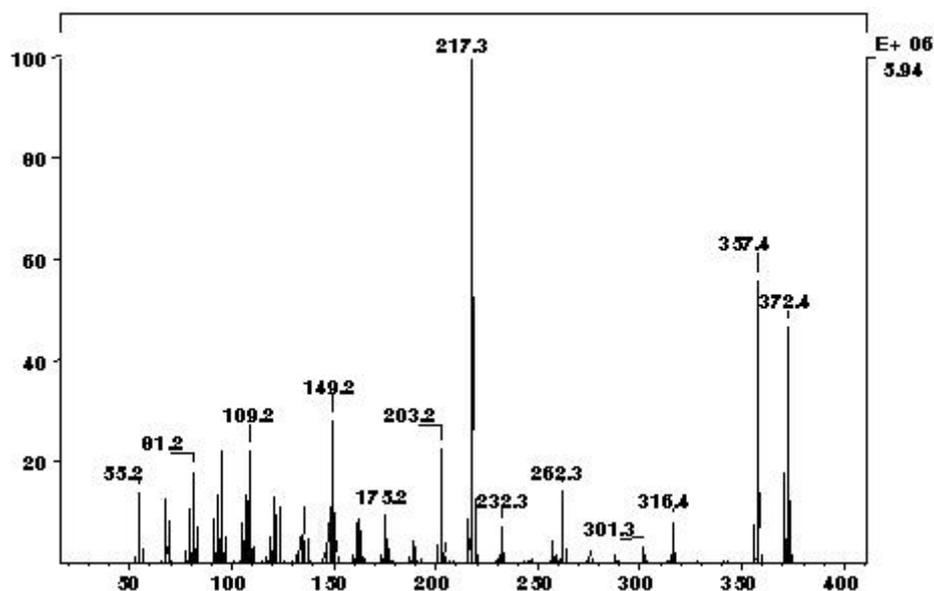


Figure 64: Spectre de masse en EI du cholestane issu de la réduction du 3- α -thiocholestane par H₂S en présence de CO et de NiS

3.5 Formation abiotique d'alcanes linéaires et addition de carbone sur certaines molécules lors de la diagenèse

3.5.1 Formation abiotique d'alcanes

Il a été montré que la formation de méthane à partir de dioxyde de carbone est un phénomène ayant effectivement lieu au niveau des événements hydrothermaux^{38,39}. De même, la formation abiotique d'alcanes linéaires dans certains environnements naturels a été mise en évidence¹. L'hypothèse selon laquelle ces composés sont d'origine abiotique repose notamment sur une étude de leur composition isotopique du carbone qui montre que les homologues supérieurs au méthane (éthane, propane, etc...) sont légèrement appauvris en ¹³C par rapport au méthane alors que la tendance inverse est généralement observée pour des hydrocarbures légers d'origine thermolytique¹.

Le seul mécanisme envisagé jusqu'à présent pour expliquer cette formation géochimique d'alcanes par polymérisation d'unités en C₁ est la réaction de Fischer-Tropsch⁴⁰. Elle permet de former des alcanes (ou des acides carboxyliques) à longue chaîne à partir d'un mélange d'oxyde de carbone et de dihydrogène^{41,42}. L'oxyde de carbone proviendrait de poches de gaz contenues dans la croûte terrestre ou des émanations des fumeurs noirs et le dihydrogène serait le résultat de la serpentinisation^{43,44} (oxydation de l'olivine en serpentine et réduction des hydrogènes de l'eau). Au cours de ce phénomène, du fer au degré d'oxydation +II s'oxyde en Fe +III pour réduire les hydrogènes de l'eau en dihydrogène.

Nous proposons dans ce paragraphe une autre voie réactionnelle pouvant fournir un apport d'alcanes d'origine abiotique dans l'environnement. En effet, nous avons montré dans la deuxième partie de ce manuscrit que le dioxyde de carbone est capable de réagir avec le sulfure d'hydrogène en présence de sulfure métallique (notamment de fer et de nickel) pour former des thiols de longueurs de chaînes variables et que ces derniers sont susceptibles d'être réduits en alcanes dans les mêmes conditions. Ainsi, au cours de la formation de thiols homologués à partir d'un thiol, à chaque étape, une partie est convertie en alcane par réaction avec un équivalent d'hydrure au lieu de réagir avec le monoxyde de carbone pour subir la réaction d'homologation (Figure 65).

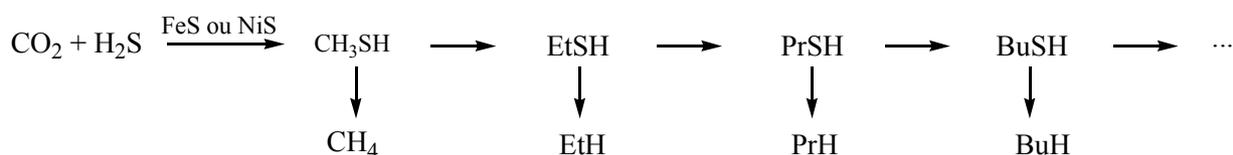


Figure 65: Voie réactionnelle envisagée pour la formation abiotique d'alcanes en milieu naturel à partir de dioxyde de carbone et de sulfure d'hydrogène en présence de sulfure métallique

La formation abiotique d'alcane allant du méthane à des chaînes plus longues par ce type de mécanisme est donc parfaitement envisageable de nos jours au niveau des événements hydrothermaux par exemple lorsque la concentration en sulfure d'hydrogène y est suffisante.

3.5.2 Origine possible des 3-alkyl et 3-carboxystéroïdes

Lors de la diagenèse dans certains environnements, la formation de carboxystéroïdes (Figure 66) a pu être mise en évidence^{45,46,47}. La distribution de ces composés a une correspondance parfaite avec celle des composés stéroïdiques dont ils sont issus⁴⁸. Cela implique que leur formation est soit le résultat d'un processus biologique peu sélectif et donc capable d'altérer l'ensemble des stéroïdes présents dans la matière organique, soit le résultat d'un processus abiotique qui ne ferait aucune discrimination liée à la structure du stéroïde initial.

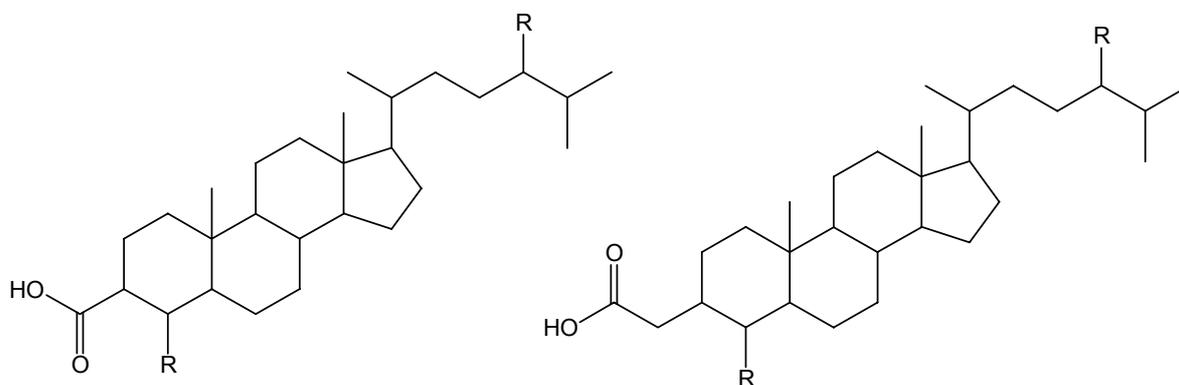


Figure 66: Structure générale de carboxystéroïdes pouvant éventuellement se former lors de la diagenèse

A cet égard, nous proposons ici une voie abiotique pouvant conduire à la formation de ce type de carboxystéroïdes dans les sédiments anoxiques dès lors que du sulfure d'hydrogène, du fer et du dioxyde de carbone sont présents. La présence de stéroïdes liés à des structures macromoléculaires par des ponts di ou polysulfures a été mise en évidence dans de nombreux sédiments et pétroles⁴⁹. Comme nous avons montré que le monoxyde de carbone peut s'ajouter sur des thiols (même secondaires) pour conduire à des acides carboxyliques, et qu'il peut avoir été formé par réduction du dioxyde de carbone dans des sédiments anoxiques par l'intermédiaire du sulfure de fer, on peut alors envisager l'addition de monoxyde de carbone sur les thiols ou sulfures stéroïdiques selon le processus que nous avons envisagé pour la formation des acides linéaires lors de nos expériences de simulation hydrothermale. On peut ainsi soit former le 3-carboxystéroïde, soit un thiol homologué qui sera lui-même susceptible de subir l'addition de monoxyde de carbone, conduisant ainsi à la formation de carboxystéroïdes possédant une chaîne carbonée plus ou moins longue.

Les expériences de simulation que nous avons conduites dans cette optique ne nous ont cependant pas permis de mettre en évidence la formation de ces carboxystéroïdes. Il est possible que ce manque de réactivité soit lié à un problème de solubilité du stéroïde en phase aqueuse couplé avec une cinétique de réaction très lente. Le phénomène de réduction que nous avons mis en évidence dans le paragraphe 3.4 et qui a été observé dans des conditions strictement identiques à celles utilisées au cours de cette expérience ne serait alors peut-être pas le résultat de processus d'insertion d'espèces métalliques dans la liaison carbone-soufre comme nous l'avons postulé pour les réactions d'intérêt prébiotique. La réduction serait alors le résultat de l'hydrogénation de la double liaison issue de l'élimination d'une molécule de sulfure d'hydrogène du thiol stéroïdique. Le dihydrogène serait généré *in situ* par le processus décrit par Blöchl et al.⁵⁰ et le sulfure de fer servirait de catalyseur d'hydrogénation.

3.6 Conclusion

Au cours de cette partie, nous avons pu montrer qu'une bonne compréhension des mécanismes mis en jeu lors de nos expériences de simulation peut avoir un intérêt dans la compréhension de phénomènes en dehors de la chimie prébiotique. Ainsi, la synthèse abiotique de thiols de longueur de chaîne variable et leur réduction ultérieure en alcanes lors de réactions mettant en jeu uniquement un mélange de dioxyde de carbone et de sulfure d'hydrogène en présence de sulfure métallique, offre une nouvelle voie pouvant expliquer la formation d'hydrocarbures possédant une signature isotopique non biologique dans certains environnements naturels. De même, la formation et l'ouverture de liaisons carbone-soufre, un phénomène que nous avons pu démontrer lors de réactions impliquant des sulfures métalliques et des thioéthers, pourraient en partie expliquer la dérive isotopique du soufre lors de la maturation de la matière organique dans le sol. Des études plus approfondies sont actuellement en cours au laboratoire sur ce point précis. Nous avons également pu mettre en évidence un phénomène de réduction des thiols en alcanes géochimiquement vraisemblable lors de la diagenèse précoce.

3.7 Bibliographie Partie 3

1. B. S. Lollar, T. D. Westgate, J. A. Ward, G. F. Slater, G. Lacrampe-Couloume; *Abiogenic Formation of Alkanes in the Earth's Crust as a Minor Source for Global Hydrocarbon Reservoirs*; *Nature*; **416**; 522-4 (2002).
2. H. G. Machel; *Bacterial and Thermochemical Sulfate Reduction in Diagenetic Settings - Old and New Insights*; *Sedimentary Geology*; **140**; 143-75 (2001).
3. M. E. Kohnen, J. S. Sinninghe-Damsté, M. Baas, A. C. Kock-van-Dalen, H. L. Ten-Haven, J. Rullkotter, J. W. DeLeeuw; *Origin and Diagenesis of C25 and C30 highly Branched Isoprenoid Sulphur Compounds: Further Evidence for the Formation of Organically-Bound Sulphur during Early Diagenesis*; *Geochimica et Cosmochimica Acta*; **54**; 3053-63 (1990).
4. J. P. Werne, D. J. Hollander, A. Behrens, P. Schaeffer, P. Albrecht, J. S. Sinninghe-Damsté; *Timing of Early Diagenetic Sulfurization of Organic Matter: A Precursor-Product Relationship in Holocene Sediments of the Anoxic Cariaco Basin, Venezuela*; *Geochimica et Cosmochimica Acta*; **64**; 1741-51 (2000).
5. J. Poinot, P. Schneckenburger, P. Adam, P. Schaeffer, J. M. Trendel, A. Riva, P. Albrecht; *Novel Polycyclic Sulfides Derived from Regular Polyprenoids in Sediments: Characterization, Distribution and Geochemical Significance*; *Geochimica et Cosmochimica Acta*; **62**; 805-14 (1998).
6. S. C. Brassel, C. A. Lewis, J. W. DeLeeuw, F. DeLange, J. S. Sinninghe-Damsté; *Isoprenoid Thiophenes: Novel Products of Sediment Diagenesis?*; *Nature*; **320**; 160-2 (1986).
7. J. Valisolalao, N. Perakis, B. Chappe, P. Albrecht; *A Novel Sulfur Containing C35 Hopanoid in Sediments*; *Tetrahedron Letters*; **25**; 1183-6 (1984).
8. A. Behrens, P. Schaeffer, P. Albrecht; *14b, 22R-epithiosteranes, a Novel Series of Fossil Steroids Widespread in Sediments*; *Tetrahedron Letters*; **38**; 4921-4 (1997).

9. P. Adam, B. Mycke, J. C. Schmid, P. Albrecht; *Steroid Moieties Attached to Macromolecular Petroleum Fraction via di- or polysulfide bridges*; *Energy and Fuels*; **6**; 553-9 (1992).
10. M. E. Kohnen, J. S. Sinninghe-Damsté, A. C. Kock-van-Dalen, J. W. DeLeeuw; *Sulphur-Bund Steroid and Phytane Carbon Skeletons in Geomacromolecules: Implications for the Mechanism of Incorporation of Sulphur into Organic Matter*; *Geochimica et Cosmochimica Acta*; **57**; 2515-28 (1993).
11. H. H. Richnow, A. Jenisch, W. Michaelis; *The Chemical Structure of Macromolecular Fractions of a Sulfur-Rich Oil*; *Geochimica et Cosmochimica Acta*; **57**; 2767-80 (1993).
12. P. Schaeffer, C. Reiss, P. Albrecht; *Geochemical Study of Macromolecular Organic matter from Sulfur Rich Sediments of Evaporitic Origin (Messinian of Sicily)*; *Organic Geochemistry*; **23**; 567-81 (1995).
13. P. Adam, J. C. Schmid, B. Mycke, C. Strazielle, J. Connan, A. Huc, A. Riva, P. Albrecht; *Structural Investigation of Non-Polar Sulfur Cross-Linked Macromolecules in Petroleum*; *Geochimica et Cosmochimica Acta*; **57**; 3395-419 (1993).
14. I. C. Hofmann, J. Hutchinson, J. N. Robson, M. I. Chicarelli, J. R. Maxwell; *Evidence for Sulphide Links in a Crude Oil Asphaltene and Kerogens from Reductive Cleavage by Lithium in Ethylamine* dans *Advances in Organic Geochemistry 1991*; Oxford; 371-87; (1992).
15. S. G. Wakeham, J. S. Sinninghe-Damsté, M. E. Kohnen, J. W. DeLeeuw; *Organic Sulfur Compounds Formed during Early Diagenesis in Black Sea Sediments*; *Geochimica et Cosmochimica Acta*; **59**; 521-33 (1995).
16. M. D. Kok, W. I. Rijpstra, L. Robertson, J. Volkman, J. S. Sinninghe-Damsté; *Early Steroid Sulfurization in Surface Sediments of a Permanently Stratified Lake (Ace Lake, Antarctica)*; *Geochimica et Cosmochimica Acta*; **64**; 1425-36 (2000).
17. T. R. Filley, K. H. Freeman, R. T. Wilkin, a. P. Hatcher; *Biogeochemical Controls on Reaction of Sedimentary Organic Matter and Aqueous Sulfides in Holocene Sediments of Mud Lake, Florida*; *Geochimica et Cosmochimica Acta*; **66**; 937-54 (2002).

18. A. Barbé, J. O. Grimalt, J. J. Pueyo, J. Albaigés; *Characterization of Model Evaporitic Environments through the Study of Lipid Components* dans *Advances in Organic Geochemistry* 1989 ; Oxford; 815-28; (1990).
19. F. Kenig et A. Y. Huc; *Incorporation of Sulfur in Recent Organic Matter in a Carbonate Environment* dans *Geochemistry of Sulfur in Fossil Fuels* ; Washington; 170-85; (1990).
20. P. Adam, P. Schneckenburger, P. Schaeffer, P. Albrecht; *Clues to the Early Diagenetic Sulfurization Processes from Mild Chemical Cleavage of Labile Sulfur-Rich Geomacromolecules*; *Geochimica et Cosmochimica Acta*; **64**; 3485-503 (2000).
21. J. O. Grimalt, I. Yruela, C. Saiz-Jimenez, J. Toja, J. W. DeLeeuw, J. Albaigés; *Sedimentary Lipid Biogeochemistry of an Hypereutrophic Alkaline Lagoon*; *Geochimica et Cosmochimica Acta*; **55**; 2555-77 (1991).
22. E. B. Krein et Z. Aizenshat; *Proposed Thermal Pathway for Sulfur Transformations in Organic Macromolecules: Laboratory Simulation Experiments* dans *Geochemical Transformation of Sedimentary Sulfur* ; Washington; 59-79; (1995).
23. W. deGraaf, J. S. Sinninghe-Damsté, J. W. DeLeeuw; *Laboratory Simulation of Natural Sulfurization I. Formation of Monomeric and Oligomeric Isoprenoid Polysulphides by Low-Temperature Reactions of Inorganic Polysulfides with Phytol and Phytadiene*; *Geochimica et Cosmochimica Acta*; **56**; 4321-8 (1992).
24. R. T. LaLonde, L. M. Ferrara, M. P. Hayes; *Low-Temperature Polysulfide Reactions of Conjugated ene Carbonyls: A Reaction Model for the Geologic Origin of S-Heterocycles*; *Organic Geochemistry*; **11**; 563-71 (1987).
25. P. Schneckenburger, P. Adam, P. Albrecht; *Thioketones as Key Intermediates in the Reduction of Ketones to thiols by HS⁻ in Natural Environments*; *Tetrahedron Letters*; **39**; 447-50 (1998).
26. S. Schouten, G. B. vanDriel, J. S. Sinninghe-Damsté, J. W. DeLeeuw; *Natural Sulphurization of Ketones and Aldehydes; a Key Reaction in the Formation of Organic Sulphur Compounds*; *Geochimica et Cosmochimica Acta*; **57**; 5111-6 (1993).

27. Y. Hebting, P. Adam, P. Albrecht; *Reductive Desulfurization of Allylic Thiols by HS-/H₂S in Water Gives Clues to Chemical Reaction Widespread in Natural Environment*; *Organic Letters*; **5**; 1571-4 (2003).
28. E. Krein et Z. Aizenshtat; *The Formation of Sulfur Compounds during Diagenesis: Simulated Sulfur Incorporation and Thermal Transformation*; *Organic Geochemistry*; **21**; 1015-25 (1994).
29. P. Adam, E. Philippe, P. Albrecht; *Photochemical Sulfurization of Sedimentary Organic Matter: a Widespread Process at Early Diagenesis in Natural Environments*; *Geochimica et Cosmochimica Acta*; **62**; 265-71 (1998).
30. Z. Sawlowicz; *Framboids: From their Origin to Application*; *Mineralogic Transactions*; **88**; 1-80.
31. J. J. Boon, H. Hines, A. L. Burlingame, J. Klok, W. I. Rijpstra, J. W. DeLeeuw, K. E. Edmunds, G. Eglinton; *Organic Geochemical Studies of Solar Lake Laminated Cyanobacterial Mats* dans *Advances in Organic Geochemistry 1981*; 207-27 (1983).
32. M. P. Koopmans, J. W. DeLeeuw, J. S. Sinninghe-Damsté; *Novel Cyclised and Aromatised Diagenetic Products of β -carotene in the Green River Shale*; *Organic Geochemistry*; **26**; 451-66 (1997).
33. C. D. Watts et J. R. Maxwell; *Carotenoid Diagenesis in Marine Sediments*; *Geochimica et Cosmochimica Acta*; **41**; 493-7 (1977).
34. P. Schaeffer, A. Behrens, P. Adam, G. Schmitt, S. Bernasconi, P. Albrecht; *Early Diagenetic Reduction of Carotenoids in Sulfur-Rich Sediments: a Biologically-Mediated Process or Not?* (2004).
35. Y. Hebting, P. Schneckenburger, P. Adam, P. Schaeffer, P. Albrecht; *Non-Biological Reduction of Sedimentary Organic Matter in Immature or Recent Sulfur-Rich Sediments: Role of H₂S as an Efficient Reducing Agent* (2004).
36. Y. Hebting; *Elucidation des Mécanismes de Réduction de la Matière Organique Sédimentaire. Nouveaux Aspects de la Chimie des Sulfures*; Thèse de Doctorat; Université Louis Pasteur; **2002**.

37. M. P. Koopmans, W. I. Rijpstra, J. W. DeLeeuw, M. D. Lewan, J. S. Sinninghe-Damsté; *Artificial Maturation of an Immature Sulfur- and Organic Matter-Rich Limestone from the Ghareb Formation, Jordan*; *Organic Geochemistry*; **28**; 503-21 (1998).

38. N. G. Holm et J. L. Charlou; *Initial Indications of Abiotic Formation of Hydrocarbons in the Rainbow Ultramafic Hydrothermal System, Mid-Atlantic Ridge*; *Earth and Planetary Science Letters*; 1-8 (2001).

39. D. I. Foustoukos et W. E. Jr; *Hydrocarbons in Hydrothermal Vent Fluids: The Role of Chromium-Bearing Catalysts*; *Science*; **304**; 1002-5 (2004).

40. A. I. Rushdi et B. R. Simoneit; *Lipid Formation By Aqueous Fischer-Tropsch-Type Synthesis Over a Temperature Range of 100°C to 400°C*; *Origins of Life and Evolution of the Biosphere*; **31**; 103-18 (2001).

41. M. E. Dry; *Commercial Conversion of Carbon Monoxide to fuels and Chemicals*; *Journal of Organometallic Chemistry*; **372**; 117-27 (1989).

42. V. U. Rao, G. J. Stiegel, G. J. Cinquegrane, R. D. Srivastava; *Iron-Based Catalysts for Slurry-Phase Fischer-Tropsch Process: Technology Review*; *Fuel Processing Technology*; **30**; 83-107 (1992).

43. T. M. McCollom et J. S. Seewald; *A Reassessment of the Potential for Reduction of Dissolved CO₂ to Hydrocarbons during Serpentinization*; *Geochimica et Cosmochimica Acta*; **65**; 3769-78 (2001).

44. J. L. Charlou, Y. Fouquet, H. Bougault, J. P. Donval, J. Etoubleau, P. Jean-Baptiste, A. Dapigny, P. Appriou, P. A. Rona; *Intense CH₄ Plumes Generated by Serpentinization of Ultramafic Rocks at the intersection of the 15°20'N Fracture Zone and the Mid-Atlantic Ridge*; *Geochimica et Cosmochimica Acta*; **62**; 2323-33 (1998).

45. P. Schaeffer, F. Fache-Dany, J. M. Trendel, P. Albrecht; *Polar Constituents of Organic Matter Rich Marl from Evaporitic Series of the Mulhouse Basin*; *Organic Geochemistry*; **20**; 1227-36 (1993).

46. F. Dany, J. Riolo, J.-M. Trendel, P. Albrecht; *3β-Carboxysteranes, a Novel Family of Fossil Steroids*; *Chemical Communications*; 1228-9 (1990).

47. P. Schaeffer, F. Fache-Dany, S. Trifilieff, J.-M. Trendel, P. Albrecht; *Characterisation of Novel 3-Carboxyalkyl-Steranes Occuring in Geological Samples*; *Tetrahedron*; **50**; 12633-42 (1994).
48. P. Schaeffer; *Marqueurs Biologiques de Milieux Evaporitiques* ; Thèse de Doctorat; Université Louis Pasteur; **1993**
49. P. Adam, P. Schneckenburger, P. Schaeffer, P. Albrecht; *Clues to the Early Diagenetic Sulfurization Processes from Mild Chemical Cleavage of Labile Sulfur-Rich Geomacromolecules*; *Geochimica et Cosmochimica Acta*; **64**; 3485-503 (2000).
50. E. Blöchl, M. Keller, G. Wächtershäuser, K. O. Stetter; *Reactions Depending on Iron Sulfide and Linking Geochemistry with Biochemistry*; *Proceedings of the National Academy of Sciences USA*; **89**; 8117-20 (1992).

4. Similitudes entre voies réactionnelles d'organismes anaérobies et voies réactionnelles rencontrées dans nos expériences de simulation hydrothermale

4.1 Introduction

Les travaux réalisés ont permis de mettre en évidence un certain nombre de similitudes frappantes entre les réactions rencontrées dans nos expériences de simulation hydrothermale et des réactions catalysées par des enzymes à clusters (Ni, Fe, Co)-S et intervenant dans des voies métaboliques d'organismes anaérobies (bactéries acétogènes, archéobactéries méthanogènes, notamment). C'est le cas, notamment, des réactions élémentaires qui jouent un rôle dans le processus abiotique de synthèse organique conduisant à la formation de thiols, thioesters et (thio)acides carboxyliques ou encore dans diverses réactions de réduction.

Nous discuterons dans ce chapitre plus particulièrement des réactions de formation d'acides carboxyliques à partir d'un alkylethiol et de CO, ainsi que des équilibres de la « Water gas shift reaction » qui présentent des similitudes avec des étapes intervenant dans la biosynthèse de l'acide acétique par la voie de Wood/Ljungdahl et sont catalysées dans les organismes anaérobies par une même enzyme, la CO deshydrogénase/ acétyl Coenzyme A synthase. Nous ferons également un parallèle entre la réaction de désulfuration des thiols en hydrocarbures que nous avons mise en évidence et la dernière étape du processus de méthanogenèse catalysé par certaines archéobactéries où le méthylcoenzyme M (un composé soufré) est réduit en méthane. Enfin, nous évoquerons le cas des enzymes appelées hydrogénases, qui interviennent dans de nombreuses réactions rédox dans les organismes vivants et les ferrédoxines, des protéines à centres Fe-S dont le rôle est le transport d'électrons.

4.2 Du dioxyde de carbone à l'acide acétique: chemins rapprochés entre nos expériences de simulation et la voie de Wood-Ljungdahl

La voie de Wood-Ljungdahl est un ensemble de réactions métaboliques qui permettent à certaines bactéries (acétogènes par exemple) ou à des archéobactéries anaérobies (méthanogènes, notamment) de croître de manière autotrophe avec le dioxyde de carbone comme source de carbone¹. Ce processus est rendu possible par la présence, dans les bactéries comme dans les archéobactéries, d'une enzyme bifonctionnelle : la Carbone Monoxyde Déshydrogénase/Acétyle Coenzyme A Synthase (CODH/ACS). Cette enzyme catalyse deux réactions, la réduction du dioxyde de carbone en monoxyde de carbone (apport de deux électrons) et la formation de l'acétyle CoA par réaction d'un groupement méthyle avec une molécule de monoxyde de carbone, puis par réaction du groupement acyle formé avec la fonction thiol du Coenzyme A.

- **Fonction CODH :** Cette fonction permet tout simplement la réduction du dioxyde de carbone en monoxyde de carbone par réaction avec le dihydrogène selon un processus

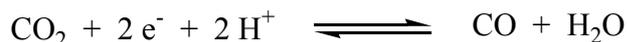


Figure 67: Equation bilan de formation du monoxyde de carbone par la CODH

arable à celui de la « Water-Gas shift reaction ». La réaction se résume à celle décrite dans la Figure 67. Cette réaction est réversible comme le montre la production de dioxyde de carbone et de dihydrogène lorsque les bactéries sont incubées en présence d'un excès de monoxyde de carbone². Il est, de plus, intéressant de noter que la CODH est capable de catalyser l'équivalent soufré de cette réaction, impliquant la formation d'oxysulfure de carbone à partir de monoxyde de carbone et de sulfure d'hydrogène.

- **Fonction ACS :** Il s'agit dans ce cas d'une réaction en plusieurs étapes : tout d'abord la molécule de monoxyde de carbone synthétisée par la fonction CODH se lie au site catalytique. Ensuite, un groupement méthyle transporté par un corrinoloïde (CH₃ lié à un atome de cobalt) est transféré sur le site actif de l'enzyme au niveau d'un atome de nickel et réagit avec le monoxyde de carbone pour former un groupement acyle^{3,4,5}. Une attaque du groupement acyle par la fonction thiol du Coenzyme A conduit à la formation du thioester acétyl CoA.



Figure 68: Bilan de la formation de l'acétyl CoA dans les organismes utilisant la voie de Wood-Ljungdahl

Le schéma général de ces réactions est décrit dans la Figure 69. Le site actif de cette enzyme est composé d'un cluster hétérobimétallique, contenant majoritairement du fer et un peu de nickel, avec une sphère de ligands soufrés. Il a récemment été établi que la présence du nickel est indispensable puisqu'il est le site privilégié de fixation du monoxyde de carbone et par la suite du groupement acyle⁶. Le site catalytique de cette enzyme possède donc deux sites de fixation, mais l'étape cruciale, la migration du groupement méthyle sur le monoxyde de carbone a lieu sur un même site. L'attaque ultérieure par la fonction thiol est favorisée par sa complexation au niveau du deuxième emplacement du site catalytique. Le degré d'oxydation du nickel, le métal qui lie à la fois le monoxyde de carbone et le groupement méthyle, varie au cours de la réaction entre +I et +III.

On peut noter que ce processus de formation de l'acétyl-CoA est réversible et peut conduire à la libération de monoxyde de carbone dans le milieu lorsque l'enzyme est mise en présence d'acétyl-CoA⁷. Ce phénomène n'est pas sans rappeler la formation de méthanthiol à partir d'acide thioacétique observée dans nos expériences de simulation (voir Partie 1.2.d).

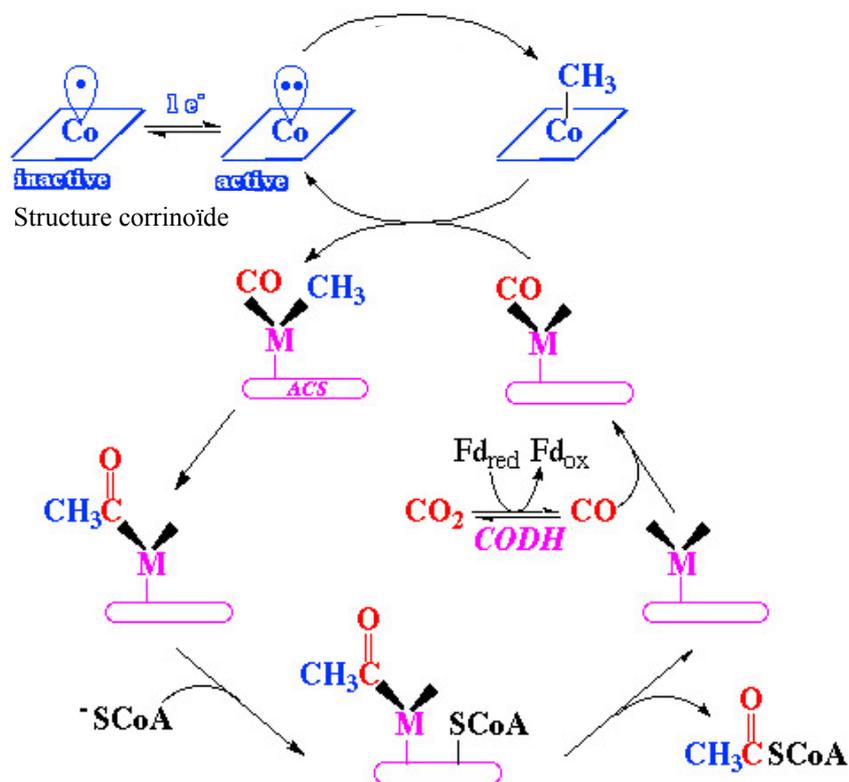


Figure 69: Schéma global de l'activité de l'enzyme CODH/ACS et conduisant à la formation de $CH_3COSCoA$

La combinaison des deux fonctions (CODH et ACS) donne à cette enzyme la capacité de réaliser des réactions semblables à celles que nous avons pu mettre en évidence dans nos expériences de simulation. En effet, cette enzyme catalyse comme les sulfures métalliques que nous avons utilisés dans nos expériences l'équilibre de la « Water shift gas reaction » et permet, d'autre part la synthèse d'un thioester par insertion du monoxyde de carbone au niveau d'une liaison méthyle-métal suivie du piégeage du groupement acyle formé par un thiol. Il semble donc que dans les systèmes biologiques comme dans nos expériences de simulation, le monoxyde de carbone soit un intermédiaire clé qui peut être formé par réduction de dioxyde de carbone par le dihydrogène via la « Water-Gas shift reaction ».

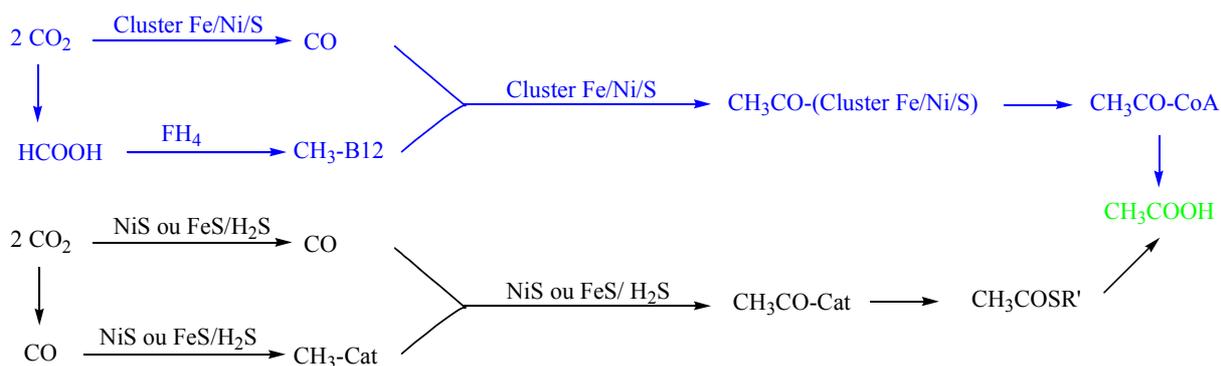


Figure 70: Schéma récapitulatif des voies réactionnelles selon Wood¹ (bleu) et dans nos simulations hydrothermales (noir) pour la formation de l'acide acétique

La Figure 70 permet de comparer aisément la voie biologique d'incorporation du carbone par les méthanogènes et les réactions rencontrées dans nos expériences de simulation. Dans les deux cas, la «Water-Gas shift reaction» permet de convertir une molécule de dioxyde de carbone en monoxyde de carbone qui servira dans la synthèses du groupement acyle, alors qu'en parallèle une autre molécule de dioxyde de carbone est réduite à l'état de groupement méthyle. Dans le cas des systèmes biologiques, une enzyme appelée Formiate déshydrogénase qui est également une enzyme à cluster Fe/S⁸ convertit tout d'abord le dioxyde de carbone en acide formique (réduction à 2 électrons). C'est ensuite le tétrahydrofolate (FH₄, Figure 71) qui va assurer la réduction jusqu'au degré d'oxydation du méthanol ou méthanethiol (la fixation de l'acide formique a lieu au niveau des azotes en gras et la réduction se fait par élimination d'eau puis réduction successive par ajout d'un hydrogène à la fois). Dans nos expériences de simulation, le dioxyde de carbone est réduit tout d'abord en monoxyde de carbone (réduction à 2 électrons).

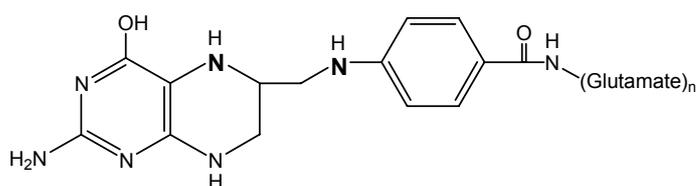


Figure 71: Structure du tétrahydrofolate (ou FH4)

Cette première étape peut être considérée comme analogue à celle rencontrée dans les systèmes biologiques et conduisant à l'acide formique puisque l'acide formique est un hydrate du monoxyde de carbone et puisque les sulfures métalliques jouent un rôle dans cette étape aussi bien dans la voie enzymatique que dans nos expériences de simulation. Par la suite, c'est à nouveau le catalyseur métal/soufre en présence de sulfure d'hydrogène qui va permettre dans le cas des expériences de simulation de réduire le monoxyde de carbone en groupement alkyle utilisable (sous forme de méthanethiol par exemple) pour la synthèse de l'acide

acétique. Dans ce cas, il y a une divergence entre la voie métabolique et nos expériences de simulation, puisque l'origine du méthyle servant à la synthèse de l'acide acétique selon la voie de Wood passe par une réduction de l'acide formique issu du dioxyde de carbone au niveau de cofacteurs tels que le tétrahydrofolate dans le cas de bactéries acétogènes⁹ ou une tétrahydrométhanoptérine dans le cas des archéobactéries¹⁰.

Il y a donc de grandes similitudes entre le processus d'assimilation du dioxyde de carbone conduisant à l'acide acétique par des organismes selon la voie de Wood-Ljungdahl et le mécanisme postulé pour expliquer, notamment, la formation d'acide acétique que nous avons mise en évidence dans nos expériences de simulation, à la fois par la nature du catalyseur (combinaison métal/soufre) et celle des réactions catalysées (« Water-Gas shift reaction », réaction entre un alkyle lié à un métal et du monoxyde de carbone et formation de thioester).

4.3 Réduction de thiols en alcanes dans les expériences de simulation hydrothermale et formation du méthane lors de la méthanogenèse : des similitudes frappantes

Les bactéries méthanogènes possèdent, comme certaines bactéries acétogènes, l'enzyme CODH/ACS, qui leur permet d'assimiler le dioxyde de carbone et de croître de manière autotrophe. La formation de méthane sert, quant à elle, à produire de l'énergie, et est donc par conséquent directement reliée à la formation des dans le microorganisme. Il y a des analogies particulièrement évidentes entre la dernière étape de la méthanogenèse dans les archéobactéries - la réduction du méthylecoenzyme M, un composé soufré - et la réduction des thiols en alcanes observée dans nos expériences de simulation. Il s'agit dans les deux cas de réactions que l'on peut qualifier de désulfurations et où les métaux de transition jouent un rôle primordial.



Figure 72: Dernière étape lors de la formation du méthane par les microorganismes méthanogènes

Au cours de la méthanogenèse, du dioxyde de carbone va être amené au degré d'oxydation méthyle au niveau de la tétrahydrométhanoptérine (MPT), une molécule proche du tétrahydrofolate que nous avons évoqué précédemment. Le Coenzyme M va alors abstraire ce dernier de la MPT (voir Figure 72) et va le transporter sous forme de thioéther mixte (méthylcoenzyme M) jusqu'au coenzyme F430 où aura lieu la réduction finale. Au niveau de ce coenzyme à nickel (structure dans la Figure 73), une autre molécule appelée composé B ou

HS-HTP (7-mercaptoheptanoyl-thréonine-phosphate) va permettre la réduction du groupement méthyle en méthane. En effet, la formation d'un pont disulfure entre le coenzyme M et le composé B permet la réduction. Durant cette réaction, le degré d'oxydation du nickel oscille entre +I et +II. Tada et Masuzawa¹¹ ont émis l'hypothèse basée sur la mise au point d'un système biomimétique, que l'on forme un intermédiaire thyl radicalaire qui donne un disulfure stable en cédant le groupement méthyle au nickel du F430 (liaison carbone-métal). Ce disulfure sera par la suite réduit par une hétérodisulfure réductase qui régénère ainsi les deux cofacteurs (M et B) pour qu'ils puissent être réutilisés (et dont on peut remarquer qu'elle fonctionne en utilisant des clusters fer/soufre). En résumé, la dernière étape consiste à réduire un groupement S-méthyle en méthane par formation d'un disulfure.

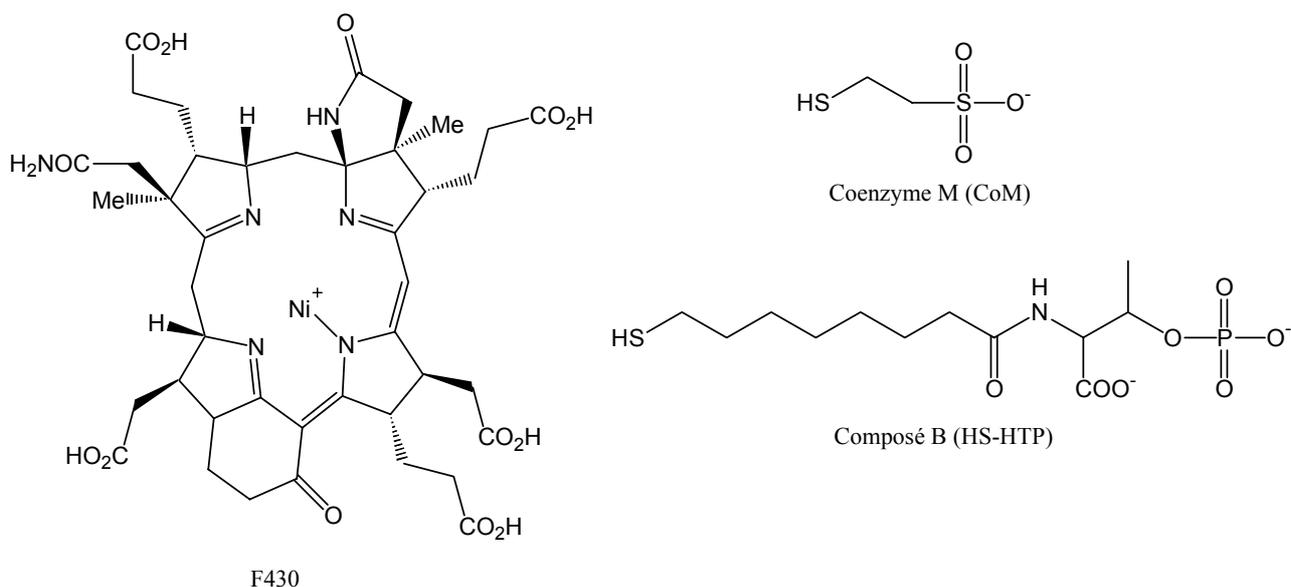


Figure 73: Structure du coenzyme F430, du coenzyme M et du composé B, nécessaire pour l'étape finale de formation du méthane lors de la méthanogenèse

Lors d'expériences de simulation mettant en jeu de l'octanethiol et en absence de monoxyde de carbone, nous avons pu mettre en évidence la formation d'octane ainsi que de dioctyldisulfure, suggérant que, comme lors de la méthanogenèse, l'étape de réduction conduisant à un hydrocarbure soit liée à la formation d'une liaison disulfure. Néanmoins, la quantité de dioctyldisulfure formée ne compense pas exactement celle d'octane. Il faut noter que de nombreuses réactions annexes influent sur les proportions de disulfures telles que, par exemple, la formation d'anions polysulfures (il y a du sulfure d'hydrogène dans le milieu réactionnel), ou bien la formation de nickel (0) à partir de nickel(II). La similitude entre la réduction du méthylecoenzyme M et la désulfuration des thiols dans nos expériences de simulation est d'autant plus troublante que dans les deux cas, un métal de transition (le nickel

chez les méthanogènes) intervient, bien que le processus exact mis en jeu dans les méthanogènes soit encore le sujet de débats à l'heure actuelle¹².

4.4 Analogies entre le rôle biologique des clusters fer/soufre et la réactivité des sulfures métalliques dans les expériences de simulation hydrothermale

Dans de nombreux processus impliquant des réactions d'oxydo-réduction dans les organismes actuels, le rôle de relais entre le réducteur et l'oxydant (transport d'électrons) peut y être assuré par une catégorie de coenzymes appelées ferrédoxines qui sont des protéines possédant des centres fer/soufre tels que celui présenté dans la Figure ([Fe₄S₄])¹³. Ces centres fer/soufre sont généralement maintenus au sein de la structure de la ferrédoxine par des ligands soufrés (tels que les thiols de cystéines). Ces ferrédoxines participent notamment à des réactions rédox catalysées par des enzymes possédant elles aussi des centres fer/soufre ou plus généralement métal/soufre, tels que les nitrogénases, les hydrogénases¹⁴ ou, comme cela a été présenté dans le partie 4.2, les COdéshydrogénases/acétylCoAsynthases.

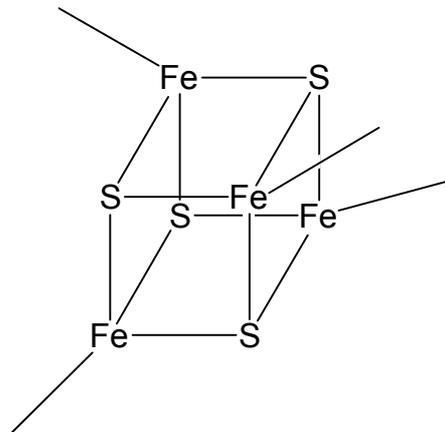


Figure 74: Structure d'un type de cluster Fe/S de ferrédoxine se rencontrant dans de nombreux organismes intervenant dans des réactions rédox

Dans ces clusters, le fer peut prendre plusieurs degrés d'oxydation, ce qui permet à ces clusters de servir ensuite soit de réducteur (si un Fe(III) a été préalablement réduit en Fe(II)), soit d'oxydant (phénomène inverse). Par exemple, une transition couramment utilisée dans les organismes vivants est le passage de [Fe₄S₄]⁺ (1 Fe³⁺) à [Fe₄S₄]²⁺ (2Fe³⁺) mais d'autres existent également et interviennent dans des réactions nécessitant divers potentiels rédox. En effet, le potentiel rédox de ces clusters varie en fonction du nombre de Fe(II) et de Fe(III) qui sont présents (on peut rencontrer des clusters à 4 Fe(II), qui possèdent un potentiel très bas¹⁵).

La nature très simple de ces clusters fer/soufre qui résultent simplement de l'assemblage de cations ferreux et du sulfure d'hydrogène pourrait être interprétée comme un indice de primitivité. Cette simplicité milite fortement en faveur de l'hypothèse d'une origine prébiotique pour ces clusters qui ont été intégrés par les organismes vivants comme cofacteurs et catalyseurs dans les réactions rédox pour mieux s'en servir.

A cet égard, on peut constater un parallèle dans le rôle des clusters fer/soufre dans le coenzyme ferredoxine lors de la synthèse de l'acétyl-CoA, par exemple, et lors de nos expériences de simulation (Figure 75). Dans l'enzyme, des centres fer/soufre permettent de transférer les électrons du dihydrogène au dioxyde de carbone pour former du monoxyde de carbone (et grâce à l'action conjointe du centre fer/soufre de l'enzyme ACS/CODH), et dans l'autre de transférer les électrons du soufre contenu dans le sulfure d'hydrogène et le cluster au dioxyde de carbone pour effectuer la même réduction.

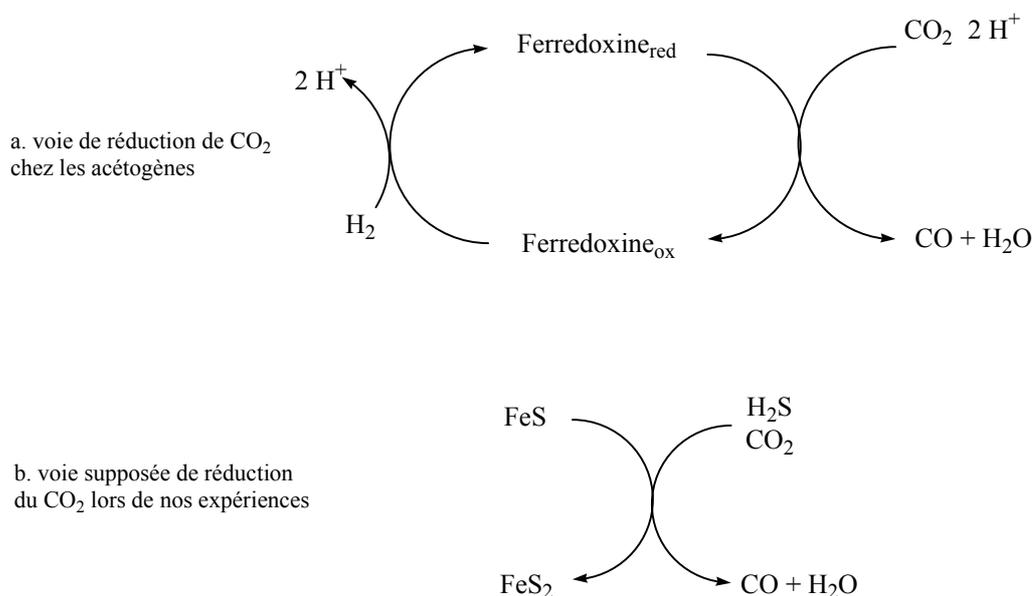


Figure 75: Comparaison des voies de réduction du dioxyde de carbone chez les organismes acétogènes et lors de nos simulations

Bien entendu, le processus n'est certainement pas exactement le même, mais il présente des analogies très claires.

4.5 Conclusion

Il semble que certaines voies réactionnelles rencontrées dans des bactéries phylogénétiquement anciennes présentent des ressemblances frappantes avec les réactions mises en évidence dans nos expériences de simulation hydrothermale:

- La synthèse de l'acide acétique par la voie de Wood-Ljungdahl implique des étapes successives de réduction proches de celles rencontrées dans nos expériences (et impliquant l'enzyme CODH/ACS) et l'étape de formation de l'acétyl CoA par attaque d'un thiol au niveau d'un acyle lié à un métal, est fortement similaire au mécanisme que nous avons proposé pour la formation du thioacétate de méthyle par exemple.
- La formation du méthane dans les organismes méthanogènes implique une étape de réduction d'un groupement méthyle qui se fait par formation d'un pont disulfure en présence du cofacteur F430, un phénomène dont nous avons envisagé le pouvoir réducteur primordial dans le cadre de nos expériences de simulation.
- Les ferrédoxines, cofacteurs importants dans les enzymes hydrogénases, nitrogénases et CODH, possèdent une réactivité spécifique qui leur permet de transférer le pouvoir réducteur de l'hydrogène aux composés devant être réduits dans l'organisme, grâce à leur centre fer/soufre. Dans nos expériences, la présence de centres métal/soufre est elle aussi nécessaire et permet de transférer le pouvoir réducteur du sulfure d'hydrogène aux composés devant être réduits, notamment.

Enfin, il est intéressant de constater que les enzymes et cofacteurs que nous avons cités précédemment possèdent tous des métaux de transition dans leur site actif et le plus souvent associés à du soufre.

4.6 Bibliographie partie 4

1. J. Pelmont; *La voie de Wood* dans Bactéries et Environnement ; Presses Universitaires de Grenoble; 368-368; 1993.
2. L. C. Seefeldt, M. E. Rasche, S. A. Ensign; *Carbonyl Sulfide and Carbon Dioxide as New Substrates, and Carbon Disulfide as a New Inhibitor, of Nitrogenase*; *Biochemistry*; **34**; 5382-9 (1995).
3. G. C. Tucci et R. H. Holm; *Nickel-Mediated Formation of Thioesters from Bound Methyl, Thiols, and Carbon Monoxide: A Possible Reaction Pathway of Acetyl-Coenzyme A Synthase Activity in Nickel Containing Carbon Monoxide Deshydrogenases*; *Journal of the American Chemical Society*; **117**; 6489-96 (1995).
4. R. C. Linck, C. W. Spahn, T. B. Rauchfuss, S. R. Wilson; *Structural Analogues of the Bimetallic Reaction Center in Acetyl CoA Synthase: A Ni-Ni Model with Bound CO*; *Journal of the American Chemical Society*; **125**; 8700-1 (2003).
5. J. Seravalli, S. Zhao, S. W. Ragsdale; *Mechanism of Transfer of the Methyl Group from (6S)-Methyltetrahydrofolate to the Corrinoid/Iron-Sulfur Protein Catalyzed by the Methyltransferase from Clostridium Theroaceticum: A Key Step in the Wood-Ljungdahl Pathway of Acetyl-CoA Synthesis*; *Biochemistry*; **38**; 5728-35 (1999).
6. S. Menon et S. W. Ragsdale; *Evidence That Carbon Monoxide Is an Obligatory Intermediate in Anaerobic Acetyl-CoA Synthesis*; *Biochemistry*; **35**; 12119-25 (1996).
7. S. A. Raybuck, N. R. Bastian, L. D. Zydowsky, K. H. Orme-Johnson, C. T. Walsh; *Nickel-Containing CO Deshydrogenase Catalyzes Reversible Decarbonylation of Acetyl CoA with Retention of Stereochemistry at the Methyl Group*; *Journal of the American Chemical Society*; **109**; 3171-3 (1987).
8. J. Pelmont; *La formiate deshydrogénase* dans Bactéries et Environnement; Presses Universitaires de Grenoble; 363-4; 1993.

9. J. E. Clark, S. W. Ragsdale, L. G. Ljungdahl, J. Wiegel; *Levels of Enzymes Involved in the Synthesis of Acetate from CO₂ in Clostridium Thermoautotrophicum*; Journal of Bacteriology; **151**; 507-9 (1982).
10. P. VanBeelen, J. W. VanNeck, R. M. deCock, G. D. Vogels, W. Guijt, C. A. Haasnoot; *5,10-Methenyl-5,6,7,8-tetrahydromethanopterin, a One-Carbon Carrier in the Process in Methanogenesis*; Biochemistry; **23**; 4448-54 (1984).
11. M. Tada et Y. Masuzawa; *Biomimetic Methane Generation and Disulfide Formation by Catalysis with a Nickel Complex*; Chemical Communications; 2161-2 (1997).
12. U. Deppenmeier; *The Unique Biochemistry of Methanogenesis*; Progress in Nucleic acid Research and Molecular Biology; **71**; 223-83 (2002).
13. J. W. Peters; *Structure and Mechanism of Iron-Only Hydrogenases*; Current Opinion in Structural Biology; **9**; 670-6 (1999).
14. J. Pelmont; *Les Hydrogénases dans Bactéries et Environnement*; Presses Universitaires de Grenoble; 660-8; 1993.
15. C. Zhou, J. W. Raebiger, B. M. Segal, R. H. Holm; *The Influence of Net Charge on the Redox Potentials of Fe₄S₄ Cubane-Type Clusters in Aprotic Solvents*; Inorganica Chimica Acta; **300-302**; 892-902 (2000).

5. Conclusion générale

Au cours de cette thèse, nous avons pu mettre en évidence un certain nombre de phénomènes ayant des implications non seulement dans le domaine de la chimie prébiotique, mais également dans le cadre de la géochimie et ainsi mettre en lumière de nouveaux aspects de la chimie dans l'eau.

Les événements hydrothermaux semblent des lieux propices à la formation abiotique d'acides *n*-carboxyliques à chaînes longues, précurseurs prébiotiques de lipides membranaires. En effet, les réactions que nous avons pu mettre en évidence au cours de nos expériences de simulation et mettant en jeu des oxydes de carbone (CO₂ ou CO) en présence de sulfure d'hydrogène et de sulfure métallique (Fe, Ni ou Co principalement) paraissent le confirmer:

- nous avons montré que le dioxyde de carbone, le gaz carboné le plus abondant dans les événements hydrothermaux, peut être réduit en monoxyde de carbone et ultimement en méthanthiol, par l'action conjuguée du sulfure d'hydrogène et des sulfures métalliques. En effet, nous avons pu montrer que la formation de dihydrogène selon le mécanisme de transformation du FeS en FeS₂ en présence de sulfure d'hydrogène, permet l'établissement de l'équilibre de la "Water-Gas shift reaction" et donc de former du monoxyde de carbone. Ce dernier est ensuite réduit en méthanthiol dans les mêmes conditions.
- un phénomène d'homologation des thiols (linéaires avec des longueurs variables ou aromatiques) a également pu être mis en évidence dans des conditions identiques à celles de la formation de méthanthiol, rendant ainsi crédible la formation de chaînes hydrocarbonées saturées longues dans un environnement hydrothermal à travers un processus itératif permettant de transformer un thiol en son homologue supérieur (donc conduisant de CO à un thiol ou acide carboxylique à longue chaîne). De plus, lors de l'homologation d'un thiol, on peut constater la formation d'une petite quantité d'acide carboxylique. Leur formation permet donc d'envisager la présence d'acides *n*-carboxyliques à longue chaîne et donc de micelles prébiotiques aux alentours d'événements hydrothermaux.

La formation de dihydrogène est très importante puisqu'elle est nécessaire à la formation de monoxyde de carbone (par l'établissement de l'équilibre de la "Water-Gas shift reaction"), un composé crucial dans nos expériences. En milieu naturel, la présence de fer est donc primordiale, pour fournir le pouvoir réducteur. Cependant, les autres espèces métalliques présentes en plus faibles quantités sont de meilleurs catalyseurs des réactions que nous avons mises en évidence. Ainsi, le nickel s'est révélé être le catalyseur le plus efficace pour les réactions de formation de liaison carbone-carbone et de réduction lors de nos expériences, mais pourtant en milieu naturel, il est beaucoup moins abondant que le fer.

L'étude des mécanismes mis en jeu pour effectuer ces réactions nous a conduit à supposer la formation *in situ* de métal (Fe, Ni, ou Co) à des degrés d'oxydations réduits. Bien que leur formation puisse sembler surprenante en milieu aqueux, nous avons pu mettre en évidence la présence de Ni⁰ et probablement d'un minéral Fe/S dans lequel certains atomes de fer doivent être au degré d'oxydation +I. Ces espèces métalliques réduites sont les seules qui puissent expliquer l'ensemble des phénomènes que nous avons rencontrés, en particulier la formation de liaisons carbone-carbone. D'ailleurs, nous avons pu montrer à l'aide d'expériences mettant en jeu le Ni(0) que celui-ci catalyse l'ensemble des réactions observées, confirmant ainsi sa validité comme catalyseur de nos réactions. L'étape clé de ce processus de formation de liaison carbone-carbone serait l'insertion d'une molécule de monoxyde de carbone dans la liaison carbone-métal issue de l'insertion oxydante d'un thiol sur un métal réduit. Par la suite, deux voies réactionnelles seraient envisageables, une conduisant directement à la production de thioacide, l'autre *via* la formation d'un aldéhyde (selon un processus intermoléculaire impliquant un deuxième complexe possédant un ligand hydrogène) conduisant ensuite à un thiol par réduction. Ce dernier serait alors disponible pour un nouveau cycle catalytique. Le thioacide serait quant à lui hydrolysé en acide carboxylique, inerte dans nos conditions réactionnelles.

D'autre part, les nombreuses similitudes entre les réactions que nous avons mises en évidence et celle catalysées par des enzymes de bactéries anaérobies intervenant dans la voie de Wood-Ljungdahl d'assimilation du dioxyde de carbone pour former de l'acide acétique, dans la méthanogenèse (réduction Me-CoM en méthane), et dans la biochimie des ferrédoxines (réactions de réduction), nous ont apparu comme particulièrement troublantes et ce d'autant plus qu'elles mettent en jeu des enzymes possédant des clusters métal/soufre dans leur site actif et qu'elles sont censément phylogénétiquement anciennes.

Le sulfure de fer, le plus répandu dans la nature, peut également jouer un rôle dans des phénomènes prenant place de nos jours dans l'environnement. Ainsi, il peut catalyser, selon des processus semblables à ceux que nous avons mis en évidence au cours de nos expériences, des réactions d'échange entre du soufre lié à la matière organique et le sulfure d'hydrogène, contribuant ainsi à la dérive isotopique observée lors de la biodégradation et la maturation des pétroles (TSR). Des travaux complémentaires sont actuellement en cours au laboratoire pour approfondir ce point. De plus, le phénomène de formation de thiols par réaction entre des oxydes de carbone et le sulfure d'hydrogène en présence de sulfure métallique pourrait être à l'origine d'un apport abiotique d'alcanes dans l'environnement puisque ces thiols peuvent être réduits en alcanes dans les mêmes conditions que celles conduisant à leur formation.

Par ailleurs, la réduction complète de thiols (linéaires et stéroïdiques) en hydrocarbures saturés fournit pour la première fois une voie de réduction géochimique potentielle,

conduisant aux hydrocarbures saturés, et ne faisant pas intervenir de réactions à hautes températures (cracking et échange d'hydrogène).

Ce travail tend à confirmer que les événements hydrothermaux sont des sites particulièrement intéressants dans le domaine de l'origine de la vie. Un certain nombre de réactions semblent pouvoir y prendre place qui permettent de synthétiser des molécules complexes à partir de gaz simples. Pourtant, nous n'avons pas pu, pour l'instant, mettre en évidence au cours de nos expériences la formation, à partir d'un composé en C_1 , de composés à longues chaînes ($>C_8$) permettant d'espérer la formation de micelles (ainsi que de bicouches), bien que nous ayons mis en évidence une voie permettant d'y parvenir. Cela est sans doute lié au fait que nous travaillons dans un récipient clos dans lequel nous sommes limités à la quantité de matière que nous introduisons au départ, ainsi qu'aux limites d'un équilibre qui ne manque pas de s'établir dans un milieu fermé. D'autre part, à l'heure actuelle, la synthèse hydrothermale de bases nucléiques, de sucres et d'acides aminés à partir des gaz émis par les fumeurs noirs n'a pas été démontrée. Or ces molécules sont particulièrement importantes, notamment pour le transfert de l'information d'une génération à une autre. Une première étape nécessaire serait la réduction du diazote (gaz émis par les fumeurs noirs) en ammoniac dans des conditions douces, permettant l'incorporation d'azote dans des molécules organiques.

6. *Partie Expérimentale*

6.1 Indications Générales

6.1.1 Mesures par spectrométrie de masse

Les spectres de masse ont été obtenus soit en impact électronique (IE), soit en ionisation chimique (IC) par couplage CG-SM sur:

- un appareil FINNIGAN MAT TSQ 700 couplé à un chromatographe en phase gazeuse VARIAN 3400 équipé d'un injecteur "on-column" et à un ordinateur DATA GENERAL DG10
- un appareil CARLO ERBA MAT QMD 1000 couplé à un chromatographe en phase gazeuse FISIONS GC 8000 SERIES équipé d'un injecteur "split-splitless" et à un ordinateur DIGITAL
- un appareil VARIAN 1200 L couplé à un chromatographe en phase gazeuse CP-3800 et à un ordinateur DELL

Les conditions d'utilisation ont été les suivantes:

- IE, énergie d'ionisation: 70 eV
- en ionisation chimique, les gaz réactants utilisés ont été l'isobutane et l'ammoniac.
- Température de la source:

- FINNIGAN MAT TSQ 700	180°C
- CARLO ERBA MAT QMD 1000	150°C
- VARIAN 1200 L	180°C

- colonnes capillaires en quartz:

J&W	DB1	30 m x 0,32 mm x 5 µm (épaisseur de film)
J&W	DB5	30 m x 0,25 mm x 0,1 µm (épaisseur de film)
J&W	DB-WAX	30 m x 0,25 mm x 0,1 µm (épaisseur de film)

- température de l'injecteur:

FINNIGAN MAT TSQ 700: 35°C, programmation: 35-300°C, 250°C/mn

CARLO ERBA MAT QMD 1000: 90°C, sans programmation

Les expériences de SM-SM ont été réalisées avec de l'argon comme gaz de collision et des énergies comprises entre 8 et 15 eV.

6.1.2 Techniques chromatographiques

Chromatographie en phase gazeuse (CG)

Les analyses de chromatographie en phase gazeuse ont été effectuées sur des chromatographes FISIONS et HEWLETT PACKARD équipés d'injecteurs "on-column" et de détecteurs à ionisation de flamme (FID).

Colonnes capillaires utilisées:

Sur FISIONS Série 8000:

J&W DB5 30 m x 0,25 mm x 0,1 μ m (épaisseur de film)

J&W DB-WAX 30 m x 0,25 mm x 0,1 μ m (épaisseur de film)

Sur HEWLETT PACKARD, HP 6890:

Les HP-5 30 m x 0,32 mm x 0,25 μ m (épaisseur de film)

Chromatographie liquide haute performance (CLHP)

Les analyses de chromatographie en phase liquide à haute pression ont été effectuées grâce aux systèmes suivants:

- pompe WATERS 510 couplée à un détecteur UV monochromatique SPECTRAPHYSICS SP8490
- pompe 660-MS couplée à un détecteur UV à barrette de diodes WATERS 510 (DAD)

L'injection des échantillons est faite à l'aide d'un passeur automatique WATERS 717 autosampler, permettant d'assurer une bonne reproductibilité entre les différentes injections.

Les séparations ont été effectuées sur les colonnes suivantes:

- colonne analytique SUPELCO 250 x 4,6 mm DISCOVERY RP amide C16, 5 μ m
- colonne analytique AGILENT 250 x 4,6 mm ZORBAX SB-Aq, 5 μ m
- colonne analytique VARIAN 250 x 4,6 mm POLARIS, 5 μ m
- colonne analytique SUPELCO 250 x 4,6 mm SUPELCOGEL H,

L'utilisation de la colonne SUPELCOGEL H nécessite de débarrasser les échantillons de tous les cations présents. Pour cela, des aliquotes de nos expériences ont été filtrées sur une phase DOWEX 500WX8-200 (échangeuse de cations) que nous nous sommes procurés chez SIGMA.

6.2 Expériences de simulation en autoclave

6.2.1 Mise en œuvre d'une simulation

Dans un manchon en verre de 100 mL, 1 mmole de cation métallique divalent (sous forme de chlorure de nickel ou de fer) est dissoute dans 20 mL d'eau permutée. Un barreau aimanté est ensuite ajouté avant de faire barboter de l'argon pendant 1 heure. Le mélange réactionnel est ensuite acidifié avec 0,21 mmoles d'acide chlorhydrique (de manière à avoir un pH acide qui sera par la suite compensé par l'ajout de Na_2S). Un pilulier contenant 1,1 mmole de sulfure de sodium (Na_2S) est ensuite placé en flottaison dans le manchon en verre. Le manchon est ensuite placé dans le corps métallique de l'autoclave. Un barreau aimanté est maintenu en suspension au dessus du pilulier à l'aide d'un aimant placé à l'extérieur du corps de l'autoclave (voir Figure 76). Ce dernier est ensuite fermé de manière parfaitement étanche.

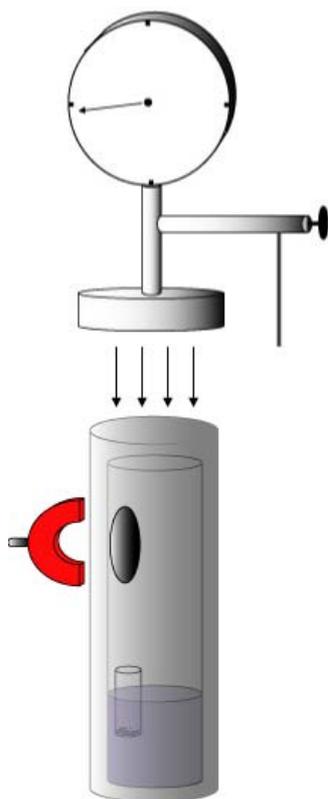


Figure 76: Schéma de mise en œuvre d'une simulation en autoclave

Le schéma de la Figure 79 permet de mieux suivre et comprendre les étapes décrites dans la suite de ce paragraphe. Les mises sous pression et purges du montage et de l'autoclave avec les différents gaz sont effectuées en jouant sur les trois robinets trois voies numérotés 2, 3 et 4. Le volume de gaz contenu dans l'autoclave est purgé plusieurs fois avec l'oxyde de carbone mis en jeu pour la réaction (mono ou dioxyde de carbone). Une pression de 10 bars d'oxyde de carbone est ensuite appliquée pendant 5 mn, puis le gaz est évacué. Les conduites de gaz sont ensuite purgées en faisant passer un flux de sulfure d'hydrogène. Par la suite, l'autoclave est chargé avec 5 bars de sulfure d'hydrogène et il est ensuite fermé grâce à la vanne d'arrêt 1. Les tuyaux sont à nouveau purgés mais cette fois avec l'oxyde de carbone. Une pression légèrement supérieure à celle contenue dans l'autoclave est ensuite appliquée à l'ensemble du montage isolé de l'autoclave proprement dit par la vanne d'arrêt 1. Celle-ci est ouverte et une pression partielle en oxyde de carbone peut être ajoutée dans l'autoclave jusqu'à la pression désirée soit ici 5 bars (lecture sur le manomètre de l'autoclave jusqu'à la graduation 10 bars), en jouant sur la vanne du manomètre branché sur la bouteille d'oxyde de carbone. La

vanne d'arrêt 1 est ensuite fermée pour toute la durée de l'expérience. Le gaz contenu dans le reste du montage est évacué et ce dernier est entièrement purgé avec de l'argon. L'autoclave est ensuite inséré dans une calotte thermostatée qui nous permet de régler la température

désirée entre T_a et 300°C , dans notre cas 90°C . Un second contrôle de la température est assuré par un deuxième appareil de contrôle qui coupe l'alimentation en cas de dépassement d'une température limite de sécurité. Lors des expériences mettant en jeu du monoxyde de carbone, l'intégrité de l'autoclave et l'absence de fuites, est contrôlée en continu par la présence d'un détecteur spécifique à ce gaz. Le temps réactionnel est de 4 jours, des expériences plus longues n'ayant pas conduit à des changements importants de concentrations en produits d'arrivées. La Figure 77 montre le bilan obtenu pour des réactions de simulation de ce type.

Oxyde de carbone mis en jeu (5 bars)	Quantité d'acide acétique détectée (en mg/L)	Quantité d'acide propionique détectée (en mg/L)	Thiol le plus long détecté
CO ₂	1,1	-	éthanethiol
CO	2,5	1,0	butanethiol

Figure 77: Bilan des produits formés lors d'expériences conduites en présence de NiS et de 5 bars de sulfure d'hydrogène dans l'eau à 90°C pendant 4 jours

6.2.2 Analyse des phases gazeuses et aqueuses

Les gaz de tête après chaque expérience de simulation ont été analysés par chromatographie gazeuse, couplée à la spectrométrie de masse, avec comparaison des temps de rétention et des spectres de masse des produits obtenus avec ceux de références commerciales. Le prélèvement des gaz contenus dans l'autoclave a été effectué selon le protocole suivant: une ampoule à gaz (voir Figure 78) est connectée à la purge de l'autoclave et on purge plusieurs fois la tuyauterie et l'ampoule par une alternance vide/argon, en finissant par de l'argon. La vanne d'arrêt 1 de l'autoclave ainsi que la vanne de sortie de l'ampoule sont ensuite ouvertes simultanément et le mélange gazeux est évacué à travers l'ampoule à gaz. Les robinets étanches de l'ampoule sont alors fermés en commençant par le robinet côté purge, puis la vanne d'arrêt 1 de l'autoclave est fermée. 1mL de gaz est ensuite prélevé à la seringue, à travers le septum, puis injecté en CG-SM dans un injecteur split réglé sur 30 mL/mn.

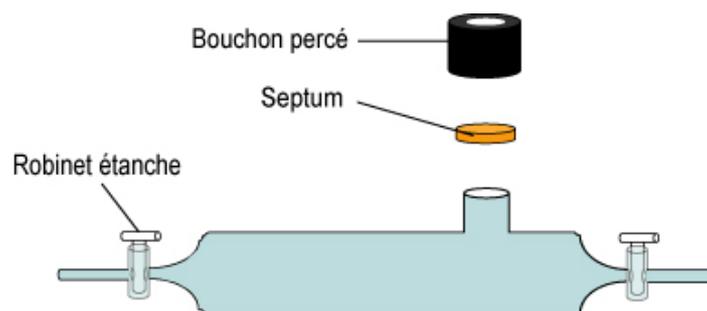


Figure 78: Schéma d'une ampoule à gaz

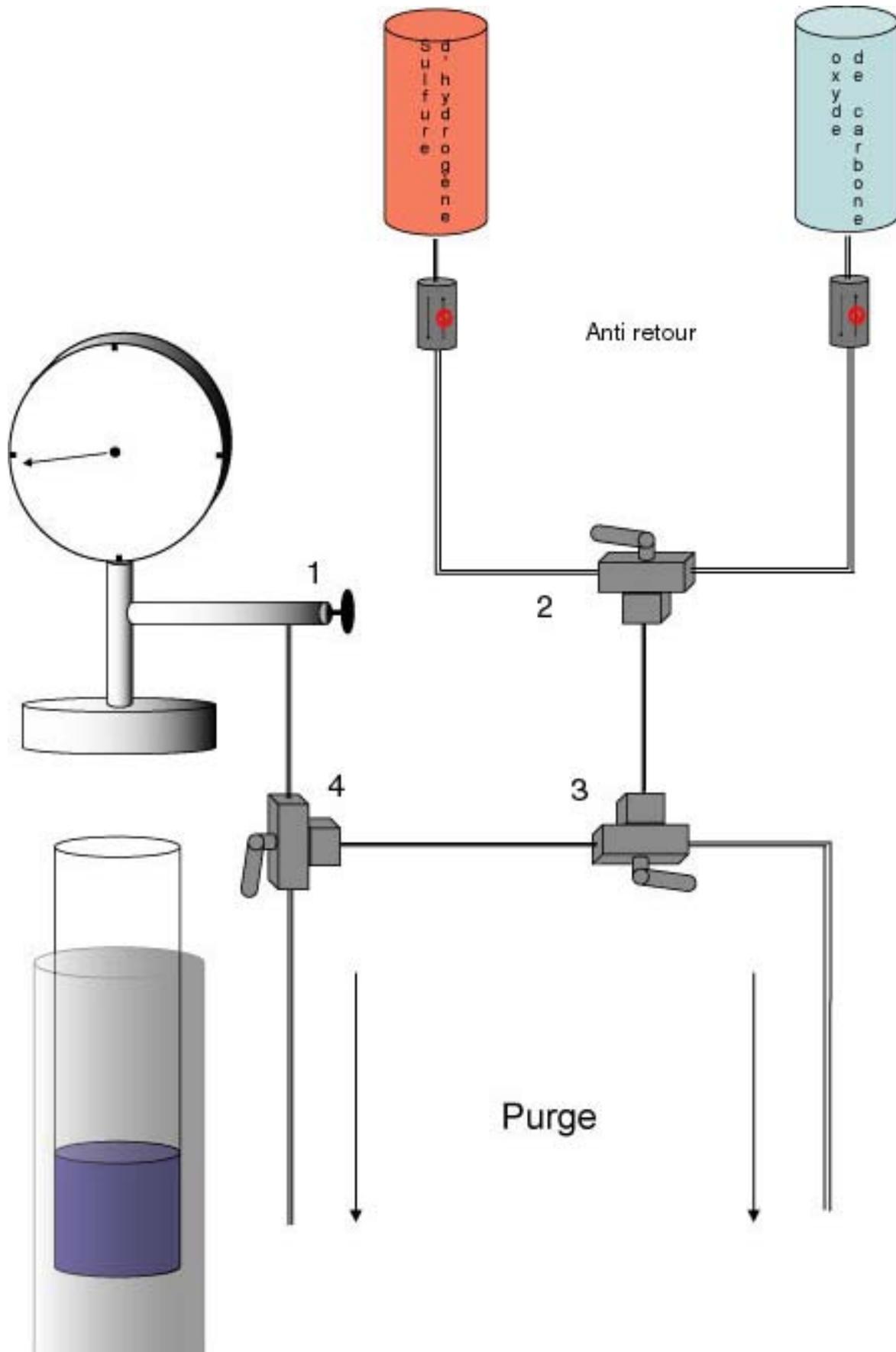


Figure 79: Montage élaboré pour permettre le mélange de deux gaz sous pression dans un autoclave à une seule entrée

Après l'évacuation complète du reste du gaz contenu dans l'autoclave, une aliquote de la phase liquide est prélevée, et sera analysée par chromatographie liquide haute performance après avoir été filtrée sur des filtres à seringues (pores 0,40 microns). L'identification des composés est assurée par des coinjections avec des produits de références sur deux types de colonnes différentes (voir Partie 6.4.2).

6.3 Expériences de simulation en flacons de verres

La présence de pollution dans les expériences que nous avons mises en œuvre, a été vérifiée par la réalisation de blancs permettant de s'assurer que tous les produits que nous avons détectés sont bien issus de réactions ayant lieu dans le flacon de verre.

6.3.1 Mise en œuvre d'une simulation

Dans un flacon en verre de 75 mL avec filetage, 1 mmole de cation métallique divalent (sous forme de chlorure de nickel ou de fer) est dissoute dans 25 mL d'eau permutée (ce volume peut varier de manière à obtenir un volume constant entre deux expériences, suivant la quantité de solution de Na_2S ajoutée, voir dans la suite du protocole). Deux types de flacons en verre ont été utilisés au cours de nos expériences (Figure 80):

- Des flacons possédant un seul orifice: ils sont scellés à l'aide de bouchons à jupe

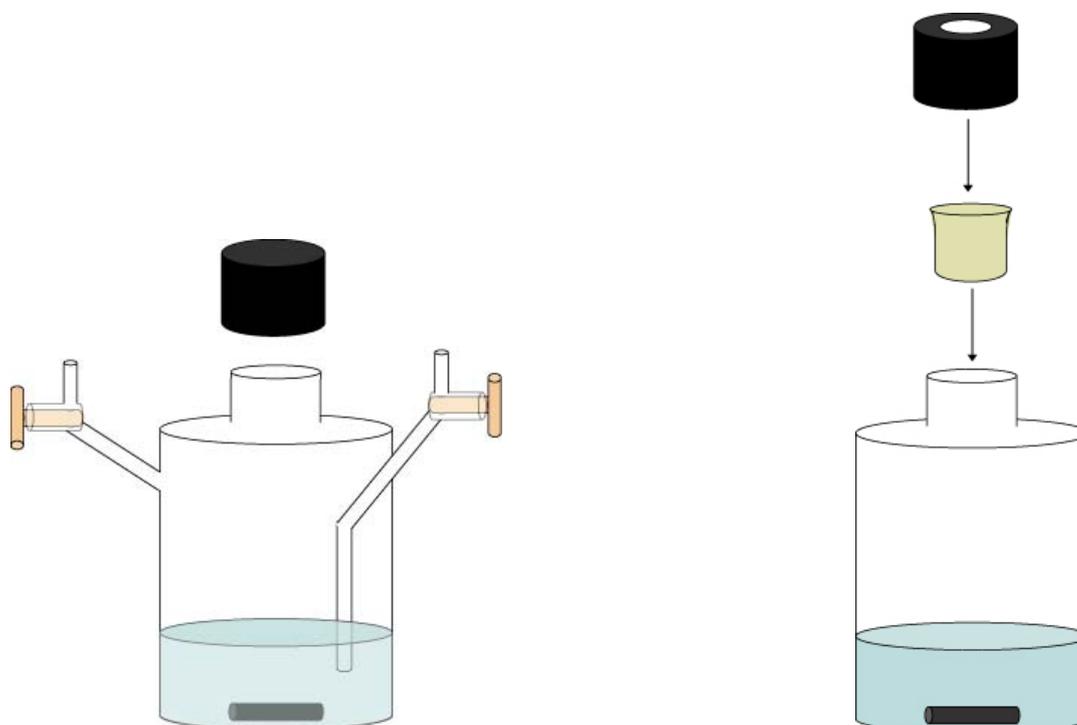


Figure 80: Schéma des deux types de montages utilisés pour les simulations en flacons de verre

rabattable de taille RIN 2 dont la jupe a été préalablement découpée. Le septum est ensuite maintenu sur le flacon par un bouchon vissable dans lequel un trou a été percé, permettant ainsi un accès au septum. Le mélange est dégazé par un barbotage d'argon pendant 1 heure, le mélange étant sous agitation. Pour cela, deux aiguilles percent le septum, assurant une entrée et une sortie au flux d'argon. De même, le flacon va être chargé en oxyde de carbone (monoxyde ou dioxyde) par barbotage pendant 30 mn. Par la suite, le sulfure métallique et le sulfure d'hydrogène sont générés *in situ* par l'ajout à la seringue d'une solution 1 M en sulfure de sodium. Le flacon est ensuite placé dans un four à 90°C, à l'abri de la lumière pour une période de temps variable selon les expériences. Dans le cas d'expériences sur des substrats organiques, ceux-ci sont ajoutés directement en solution avant de boucher le flacon s'ils ne sont pas trop volatiles (risque de perte lors du dégazage), soit ajoutés à la seringue après le dégazage s'ils risquent trop d'être entraînés lors du barbotage d'argon.

- Des flacons possédant trois orifices, dont deux fermés avec des robinets en téflon: un pilulier contenant la quantité adéquate de sulfure de sodium est placé dans le flacon (introduit par le col large) et le bouchon est mis en place. Un barbotage d'argon pendant 1 heure permet une purge du flacon dans lequel on fait barboter ensuite l'oxyde de carbone pendant 10 mn. Les deux robinets en téflon sont ensuite fermés et le flacon placé dans un bain de sable à 90°C, à l'abri de la lumière (il ne peut être placé dans un four comme dans le cas précédent puisque le coefficient de dilatation du verre et du téflon ne sont pas les mêmes et le flacon se briserait au niveau des robinets). Les éventuels substrats organiques sont soit ajoutés dès le départ dans la phase aqueuse s'ils ne sont pas trop volatiles, ou placés dans le pilulier s'ils craignent le dégazage. L'utilisation de cette méthode permet d'éviter les pollutions éventuellement liées au septum en caoutchouc utilisé dans la méthode précédente. Avec ce système, le milieu réactionnel n'est en contact qu'avec du verre et du téflon.

Le sulfure de sodium ajouté et excédentaire par rapport aux chlorures métalliques, formera du sulfure d'hydrogène. Pour s'assurer qu'il soit présent très majoritairement sous cette forme (et non pas sous forme de HS^- ou S^{2-}), nous avons additionné au préalable un volume déterminé d'acide chlorhydrique à la seringue. Le pH initial du milieu réactionnel dans les deux types d'expériences de simulation est donc constant, ajusté grâce à l'ajout d'acide chlorhydrique.

On peut séparer les expériences réalisées en bouteilles de verre en deux catégories, celles avec du sulfure d'hydrogène et celles sans ce dernier. La Figure 81 est un exemple des résultats obtenus lors de l'étude de la réactivité des différents sulfures métalliques dans nos

conditions. Les valeurs du tableau sont sans unités (car relatives et obtenues par intégration des pics chromatographiques avec celui d'une référence interne, voir Partie 6.5) mais permettent tout de même d'effectuer des comparaisons. Les quantités de chaque composé initial sont typiques de nos expériences de simulation. Durant les expériences destinées à déterminer des conditions optimales, nous avons fait varier des paramètres comme le pH entre 2,0 et 6,5 (à travers la quantité de HCl) ou la quantité de sulfure d'hydrogène de 0,5 mmoles à 5 mmoles (à travers la quantité de Na₂S ajoutée tout en compensant la dérive du pH par l'ajout d'une quantité additionnelle de HCl) ou le temps réactionnel entre 2,5 heures et 2 semaines. Les analyses ont été réalisées par prélèvement d'un volume constant du gaz de tête et injection en CG-SM.

	Blanc	PbS	NiS	CoS	FeS	NiS/CoS
COS	71283	199694	180863	177122	137453	172579
CH ₃ SH	51	46	4336	4711	2212	4569
EtSH	-	-	20,9	20,8	5,4	22
CH ₃ COOH	-	-	traces	traces	traces	-

Figure 81: Bilan en valeurs relatives de la formation de différents composés organiques (obtenus par intégration de pics CG-SM et comparaison avec une référence interne) après 36 heures à 90°C et dans les conditions suivantes: CO (1 atm), Na₂S (1,1 mmoles), MCl₂ (1 mmole ou 0,5/0,5 mmoles) HCl (0,21 mmoles), eau permutée (20 mL)

Au cours des expériences mettant en jeu un substrat organique, nous avons choisi d'ajouter une quantité égale à 1,5 mmoles du composé en question. Lorsque ce dernier est suffisamment lipidique, nous avons réalisé une extraction en fin de réaction selon le protocole suivant: filtration pour s'affranchir du minéral présent, acidification du milieu à l'acide chlorhydrique le cas échéant (pour s'assurer d'avoir les éventuels acides sous leur forme protonée), extraction en ampoule à décanter avec 3 fois 20 mL de chlorure de méthylène, puis séchage au sulfate de magnésium. Pour l'analyse des acides carboxyliques, nous avons réalisé l'estérification par ajout sur le résidu séché après extraction de 5 mL d'une solution 1,5 M d'acide chlorhydrique dans le butanol, et chauffage à 60°C pendant 2 heures, puis évaporation. Les esters obtenus sont analysés par CG-SM.

Ci-dessous, une liste des différents substrats organiques dont nous avons testé la réactivité dans nos conditions réactionnelles:

Acide thioacétique (sous forme de sel de potassium), acide maléique, acide mercaptosuccinique, acide 4-penténoïque, thiobutanoate de méthyle, méthanethiol (sous forme d'une solution aqueuse de méthanethiolate de sodium), éthanethiol, 2-propanethiol, butanethiol, octanethiol, dédocylthiol, octadécylthiol, thiophénol, diméthylsulfure, 3- α -thiocholestane, butanol.

Nous avons corrigé le pH lors des expériences mettant en jeu des sels, en ajoutant 1,5 mmole supplémentaire d'acide chlorhydrique.

Certaines expériences, réalisées en absence de sulfure d'hydrogène (tous les autres paramètres étant identiques par ailleurs) ont également nécessité d'ajuster le pH en modifiant la quantité d'acide chlorhydrique ajoutée. Dans le cas du thiophénol, dont nous avons ajouté 30 mg sous forme thiol, nous avons réduit la quantité d'acide chlorhydrique pour ajuster le pH à 5,0. Dans le cas du méthanethiol, dont nous avons ajouté 2 mmoles sous forme de sel de sodium, nous avons acidifié le mélange réactionnel avec 2,1 mmoles d'acide chlorhydrique.

6.3.2 Analyse des phases gazeuses et aqueuses

L'identification des produits présents dans les phases gazeuses ou dans les phases organiques après extraction par CG-SM, est réalisée par comparaison des temps de rétention et des spectres de masse des produits issus de nos expériences avec ceux de références commerciales. Dans le cas de l'étude des phases gazeuses, la méthode de prélèvement de gaz est différente selon le type de flacon que nous avons utilisé pour effectuer la simulation.

- Pour les flacons équipés d'un seul col et d'un septum: une aliquote de 1mL du gaz de tête est directement prélevée à la seringue à travers le septum du flacon réactionnel pour être ensuite injectée en CG-SM.
- Pour les flacons équipés de robinets en téflons: un petit septum est adapté à l'une des extrémités proche d'un robinet juste après le lancement de la simulation. L'aliquote de 1 mL est donc prélevée à la seringue à travers ce septum, après avoir ouvert le robinet correspondant. Il faut choisir le robinet monté sur la voie ne trempant pas dans le mélange réactionnel. En effet, le flacon étant légèrement sous pression, le liquide a tendance à remonter dans le tuyau jusqu'à la seringue si le mauvais embout est choisi.

Au terme des temps impartis (entre 24h et 7 jours) aux expériences de simulation, une aliquote de la phase aqueuse est prélevée, filtrée (sur des filtres de diamètre 0,40 microns) puis analysée directement par chromatographie liquide haute performance sans concentration préalable. L'identification des produits est assurée par des coinjections avec des produits de référence commerciaux sur deux types de phases différentes.

L'un des avantages des expériences réalisées en flacon de verre par rapport à celles réalisées en autoclave est de pouvoir effectuer des prélèvements sans avoir à arrêter l'expérience en cours, puisqu'il n'y a pas eu de contact du milieu réactionnel avec l'air ambiant.

6.4 Conditions d'analyses utilisées

6.4.1 Analyses par chromatographie gazeuse

Les conditions d'analyse diffèrent selon la nature des composés analysés.

- Les composés lipophiles issus d'expériences impliquant oxyde de carbone et sulfure d'hydrogène sont analysés par chromatographie gazeuse après dérivation des acides carboxyliques en esters de butyle ou directement après extraction:
 - colonne J&W DB-5 30 m x 0,32 mm x 0,25 μm (épaisseur de film), programme de température: 40°C-200°C (4°C/mn); 200°C-300°C (10°C/mn); isotherme 30 mn, gaz vecteur: hydrogène, 2,5 mL/mn ou programme de température: 40°C-200°C (10°C/mn); 200°C-300°C (10°C/mn); isotherme 30 mn, gaz vecteur: hydrogène, 2,5 mL/mn dans le cas de composé initiaux contenant plus de 10 carbones
 - colonne J&W DB-WAX 30 m x 0,25 mm x 0,1 μm (épaisseur de film), programme de température: 40°C-200°C (4°C/mn); 200°C-250°C (10°C/mn); isotherme 30 mn, gaz vecteur: hydrogène, 2,5 mL/mn
- Les gaz issus des expériences contenant les oxydes de carbone et le sulfure d'hydrogène sont analysés en chromatographie gazeuse par la technique "headspace":
 - colonne J&W DB1 30 m x 0,32 mm x 5 μm (épaisseur de film), programme de température: 50°C (5mn); 50°C-250°C (10°C/mn); isotherme 5 mn, gaz vecteur: hydrogène avec pression en tête de colonne de 100 kPa

6.4.2 Analyses par chromatographie liquide haute performance

Cette méthode a été utilisée pour analyser les divers petits acides carboxyliques (maximum en C₆) rencontrés au cours de nos réactions de simulation.

Trois colonnes différentes ont été utilisées:

- colonne analytique SUPELCO 250 x 4,6 mm DISCOVERY RP amide C16, 5 μm
- colonne analytique AGILENT 250 x 4,6 mm ZORBAX SB-Aq, 5 μm
- colonne analytique VARIAN 250 x 4,6 mm POLARIS, 5 μm

Lors de l'utilisation des trois colonnes ci-dessus, les conditions d'analyses ont été les mêmes, mais les différentes colonnes permettent de corroborer les identifications basées sur des

co-injections (temps de rétention et sélectivités différentes). D'autre part, certains produits sont mieux séparés sur une colonne que sur les autres.

Conditions d'utilisation:

- Phase mobile: eau/acide sulfurique (pH=2,0)
- Débit: 1 mL/mn
- Détecteurs: barrette de diode ou détecteur UV monochromatique, $\lambda=210$ nm
- Echantillon filtré sur des filtres ayant des pores de dimension 0,40 microns
- Volume d'injection: 20 μ L

Pour une séparation optimale de l'acide formique et de l'acide acétique, nous avons utilisé la colonne suivante:

- colonne analytique SUPELCO 250 x 4,6 mm SUPELCOGEL H

Elle requiert l'élimination de la moindre trace de cations autres que H^+ dans nos échantillons. Pour cela, des aliquotes des nos mélanges réactionnels ont été filtrées sur une phase DOWEX 500WX8-200 (échangeuse de cations, SIGMA).

Conditions d'utilisation:

- Phase mobile: eau/acide phosphorique (pH=1,0)
- Débit: 0,1 mL/mn
- Détecteurs: barrette de diode ou détecteur UV monochromatique, $\lambda=210$ nm
- Echantillon filtré sur des filtres ayant des pores de dimension 0,40 microns puis passé sur une résine Dowex échangeuse de cations
- Volume d'injection: 5 μ L

6.5 Evaluation des quantités de produits formées au cours de certaines expériences de simulation

Au cours de nos travaux, nous avons à plusieurs reprises comparé des quantités de gaz formés dans des expériences de simulation en flacon différentes. Lors de ces expériences, même si la quantité d'un réactif varie entre deux flacons, le volume de phase liquide et de phase gazeuse reste quant à lui le même (on ajuste le volume d'eau permutée ajoutée). De plus, pour s'assurer que les expériences de simulation sont les plus semblables possible, le temps de dégazage et de chargement de la simulation sont chronométrés et se font à pression égale (on règle le débit une fois pour toute au début de la série). Enfin, après écoulement du

temps désiré, les expériences sont arrêtées dans l'ordre où elles ont été lancées (le temps entre chaque expérience étant mesuré lors de la mise en œuvre). Elles sont ramenées à température ambiante, puis on injecte dans chaque flacon 1mL d'une solution diluée de 1-butanol dans l'eau à travers le septum. On prélève alors 1mL de la phase gazeuse avec une seringue qui est ensuite injectée en CG-SM. L'intégration du pic de butanol nous permettra ensuite de corriger l'intégration des produits formés lors de la réaction. Le butanol a été choisi car il n'est pas affecté par nos conditions réactionnelles (d'autant plus que le temps de contact est court). Cette méthode nous permet donc de comparer entre elles les quantités d'un produit formées dans différentes conditions réactionnelles, mais ne donne pas d'indication sur la quantité absolue réellement synthétisée.

D'autre part, nous avons conduit plusieurs quantifications de petits acides carboxyliques par CLHP/UV. Après nous être assurés par des coinjections sur différentes colonnes de la nature de l'acide (acétique, propionique...), nous avons préparé des solutions de concentrations connues de ces acides et avons ainsi pu obtenir des droites d'étalonnage en fonction d'une concentration et de la valeur de l'intégration du pic CLHP (pour un volume d'injection donné). On injecte ensuite un volume identique d'une aliquote filtrée issue d'une expérience. On peut ensuite lire sur la droite d'étalonnage la concentration de l'acide en fonction de l'intégration du pic CLHP.

Enfin, la quantification lors des expériences de simulation incluant du thiophénol a été réalisée de la manière suivante. Les alcanes s'étant révélés inertes dans nos conditions réactionnelles, nous avons ajouté une quantité connue d'un alcane linéaire (le nC₁₇) dans le milieu réactionnel de l'expérience mettant en jeu le thiophénol. En fin d'expérience, le milieu réactionnel est extrait au dichlorométhane, puis analysé par CG-DIF. On peut alors calculer la concentration des autres composés présents en comparant l'aire des différents pics à l'aire du pic correspondant au nC₁₇. Au préalable la nature des molécules correspondant aux différents pics a été déterminée grâce à la spectrométrie de masse. On peut donc corriger l'aire des pics obtenus par le détecteur DIF en fonction du nombre d'atomes de carbone entre les molécules, selon la formule suivante:

$$C_{comp} = \frac{A_{comp}}{A_{c17}} \times C_{c17} \times \left(\frac{Mc_{c17}}{Mc_{comp}} \right) \times \left(\frac{Mt_{comp}}{Mt_{c17}} \right)$$

comp: composé à quantifier, C: concentration (en g/L), A: aire du pic, Mc: masse de carbone d'un composé, Mt: masse moléculaire totale

Après vérification de la nature exacte des composés par comparaison des spectres de masse et des temps de rétention avec ceux de références commerciales (lorsque le produit est

disponible), nous avons donc pu déterminer les concentrations suivantes pour les composés détectés lors de cette expérience:

Composé	Thiophénol	Diphényldisulfure	Diphénylsulfure	Biphényle	Thioester
Masse finale extractible en mg	26,613	0,499	0,046	0,035	0,021
% massique dans l'extrait	97,8	1,8	0,17	0,14	0,09

Figure 82: Bilan massique des principaux composés détectés lors d'une expérience mettant en jeu le thiophénol (30 mg) en présence de CO (1 atm), Na₂S (1,1 mmoles), NiCl₂ (1 mmole) et HCl (0,21 mmoles), 2 jours, 90°C

6.6 Analyses par diffraction des rayons X

Ce type d'analyses a été réalisé sur un appareil D5000 Xray Diffractometer de marque Siemens à une longueur d'onde de 1,5406 Å et sur un temps d'accumulation variable entre 1 et 4 heures.

Le solide issu d'expériences de simulation a été filtré sous vide, puis rincé plusieurs fois à l'eau, puis à l'acétone et enfin séché sous un léger flux d'argon. La poudre obtenue a ensuite été finement broyée à l'aide d'un pilon et d'un mortier en bakélite.

Dans le cas de l'analyse du solide déposé sur la paroi en verre, il a subi les mêmes rinçages que précédemment ainsi que le séchage, puis il a directement été analysé. La Figure 83 montre les résultats que nous avons obtenus en fonction de la nature de l'expérience et du temps. Aucune de ces expériences ne mettait en jeu de monoxyde de carbone.

Conditions expérimentales	Temps de réaction	Raies de diffraction notables (2θ en °)	Nature du minéral
NiCl ₂ (1mmole) H ₂ S (2mmoles), eau	4 jours	44,5; 51,9	Ni(0)
NiCl ₂ (1mmole) H ₂ S (2mmoles), eau dépôt sur paroi en verre	4 jours	44,5; 51,9; 76,4; 92,9	Ni(0)
NiCl ₂ (1mmole) H ₂ S (2mmoles), eau	3 mois	18,5; 30,3; 32,2; 35,8; 37,3; 40,5; 43,9; 50,2; 53,7; 56,2; 57,5; 59,7; 87,6	Millérite (NiS)
FeCl ₂ (1mmole) H ₂ S (2mmoles), eau	4 jours	17,7; 30,1; 38,9; 50,4	Mackinawite (Fe ₉ S ₈)

Figure 83: Bilan des analyses par diffraction des rayons X réalisées sur les solides issus d'expériences de simulation

Le nickel (0) et la millerite ont pu être indexés de manière certaine avec les références 4-0850 (uniquement lors de l'analyse du dépôt métallique sur la paroi en verre) et la référence 15-0037 respectivement. Pour les autres minéraux, un certain nombre de raies de diffractions manquaient (la faible intensité des raies majeurs laissant supposer que les autres soient noyées dans le bruit de fond), ne permettant pas une identification certaine.

6.7 Données de spectrométrie de masse

La liste ci-dessous comprend les données de spectrométrie de masse que nous avons obtenues en EI pour les composés analysés par CG-SM.

- Composés volatiles analysés par "headspace"

Acétaldéhyde: $m/z = 44$ (M^+ , 72%); 41 (100%); 28 (52,5%)

Acétone: $m/z = 58$ (M^+ , 36%); 43 (100%)

Acide thioacétique: $m/z = 76$ (M^+ , 11%); 61 (12,5%); 43 (100%)

Benzène: $m/z = 78$ (M^+ , 100%); 77 (16%); 52 (10%)

Benzylethiol: $m/z = 124$ (M^+ , 40%); 91 (100%); 65 (20%)

Biphényle: $m/z = 154$ (M^+ , 100%); 82 (21,5%); 76 (21%)

Biphénylméthane: $m/z = 168$ (M^+ , 100%); 167 (85%); 165 (35%); 91 (30%)

Butanethiol: $m/z = 90$ (M^+ , 68%); 56 (100%); 47 (31%); 41 (84%)

Diéthyl disulfure: $m/z = 122$ (M^+ , 85%); 94 (72%); 66 (100%)

Diméthyl disulfure: $m/z = 94$ (M^+ , 100%); 79 (48,5); 47 (43,5%); 45 (75%)

Diméthyl monosulfure: $m/z = 62$ (M^+ , 100%); 47 (75%); 35 (25%)

Disulfure de carbone: $m/z = 78$ (M^+ , 9%); 76 (100%); 44 (6,2%)

Ethanethiol: $m/z = 62$ (M^+ , 100%); 47 (36%); 45 (24%); 29 (20%); 27 (11%)

Formate de butyle: $m/z = 73$ (6,5%); 56 (100%); 41 (49%); 31 (14,5%)

Isobutylthiol: $m/z = 90$ (M^+ , 69%); 75 (10%); 56 (65%); 43 (80%); 41 (100%)

Méthanethiol: $m/z = 48$ (M^+ , 82%); 47 (100%); 45 (47%); 33 (3%)

Octane: $m/z = 114$ (M^+ , 8%); 96 (26%); 57 (56%); 43 (100%)

Octène: $m/z = 112$ (M^+ , 6,5%); 83 (23%); 70 (85%); 55 (100%); 43 (60%)

Propanethiol: $m/z = 76$ (M^+ , 100%); 61 (33%); 43 (50%); 41 (34,5%); 27 (10%)

Propane-2-thiol: $m/z = 76$ (M^+ , 100%); 61 (8%); 43 (29,5%); 41 (21%)

Oxysulfure de carbone: $m/z = 60$ (M^+ , 100%); 44 (42%); 32 (66%)

Thioacétate de méthyle: $m/z = 90$ (M^+ , 100%); 43 (52%); 32 (32%); 28 (67%)

Thioacétate d'éthyle: $m/z = 104$ (M^+ , 36%); 62 (5%); 43 (100%)

- Composés analysés par CG-SM classique

Diocadécyl disulfure: $m/z = 570$ (M^+ , 5%); 317 (12%); 285 (18%); 57 (100%)

Diocadécyl monosulfure: $m/z = 538$ (M^+ , 7%); 285 (100%); 55 (42%)

Didodécyl disulfure: $m/z = 402$ (M^+ , 8%); 234 (13%); 201 (17,5%); 57 (100%)

Didodécyl monosulfure: $m/z = 370$ (M^+ , 7%); 201 (100%); 55 (39,5%)

Diester de butyle de l'acide 1,6 hexanedioïque: $m/z = 185$ (58,5%); 156 (20%); 143 (21,5%); 129 (100%); 56 (23%)

Diester de butyle de l'acide fumarique: $m/z = 173$ (34%); 155 (78%); 117 (100%); 99 (48%); 56 (87%)

Diester de butyle de l'acide mercaptosuccinique: $m/z = 262$ (M^+ , 6,5%); 188 (14%); 132 (100%); 104 (42%); 57 (32%)

Diester de butyle de l'acide succinique: $m/z = 175$ (6%); 157 (16%); 101 (100%); 56 (14%)

Diester de butyle du disulfure de l'acide mercaptosuccinique: $m/z = 522$ (M^+ , 12%); 449 (4%); 262 (35,5%); 132 (59,5%); 57 (100%)

Diocetyl disulfure: $m/z = 290$ (M^+ , 100%); 178 (28%); 145 (25%); 71 (27%); 57 (28%)

Diphényl disulfure: $m/z = 218$ (M^+ , 100%); 185 (12%); 154 (9%); 109 (16,5%)

Diphényl sulfure: $m/z = 186$ (M^+ , 100%); 152 (2,5%); 109 (2%); 92 (3%)

Diphényl trisulfure: $m/z = 250$ (M^+ , 100%); 186 (10%); 141 (39,5%)

Ester de butyle de l'acide tridécanoïque: $m/z = 270$ (M^+ , 4,5%); 215 (30%); 129 (10%); 56 (100%)

Nonadécane-thiol: $m/z = 300$ (M^+ , 35%); 267 (45,5%); 67 (100%); 56 (90%)

3- α -thiocholestane: $m/z = 372$ (M^+ , 49%); 357 (58,5%); 316 (8%); 217 (100%)

Thiophénolate de l'acide benzylique: $m/z = 214$ (M^+ , 6%); 105 (100%); 77 (11%)

Tridécane-thiol: $m/z = 216$ (M^+ , 40%); 185 (47,5%); 113 (81%); 67 (100%); 56 (95%)