

Les surfaces minérales dans les scénarios de chimie prébiotique

Jean-François Lambert
Thomas Georgelin
Maguy Jaber

I. Historique

Bernal, Lahav, Ferris, Wächtershäuser, Cairns-Smith

II. Systématique

Coévolution

Confinement

Synthèse de macromolécules

Métabolisme de surface

III. Perspectives

Complexité des surfaces minérales

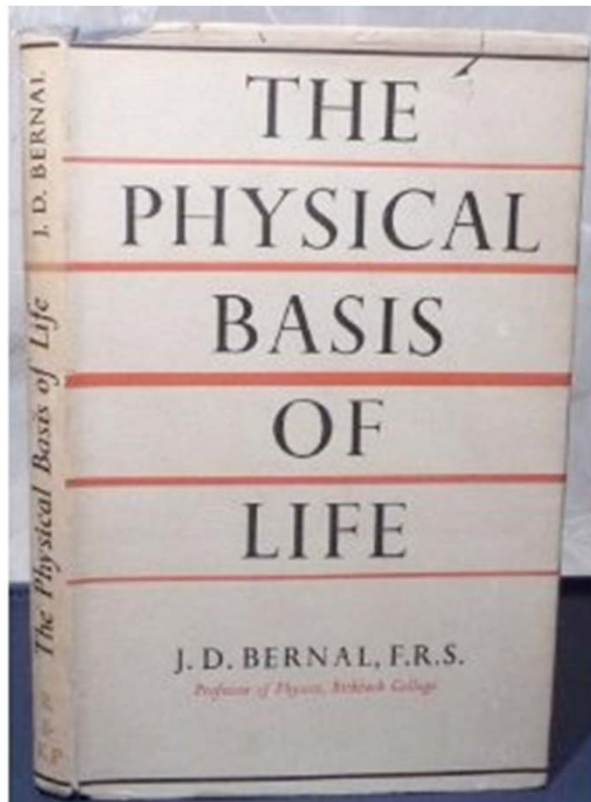
Chimie des systèmes

Stabilité cinétique

I. Historique

Historique

Bernal, **1951**



concentration de
biomolécules,

formation prébiotique de
protobiopolymères

Premiers tests expérimentaux

Lahav **1978**

polymérisation des acides aminés

Peptide Formation in Prebiotic Era - Thermal Condensation of Glycine in **Fluctuating** Clays Environments.

Science **1978**, 201 (4350), 67-69.

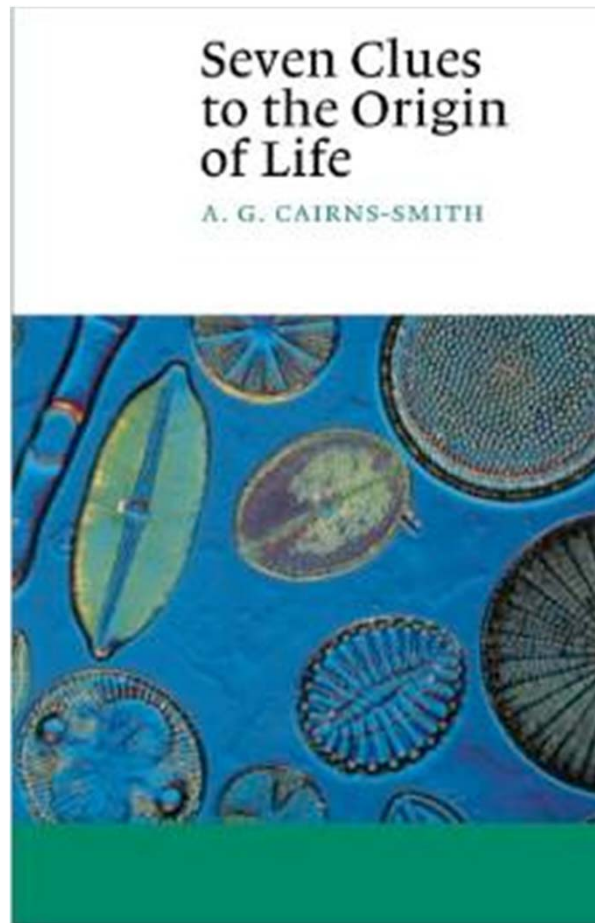
Travaux poursuivis par Bujdák & Rode, Lambert et al...

Ertem, Ferris **1997**

polymérisation des nucléotides

Template-Directed Synthesis Using the Heterogeneous Templates Produced by Montmorillonite Catalysis. A Possible Bridge between the Prebiotic and RNA Worlds. *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, 119, 7197-7201

Genetic takeover: Cairns-Smith **1982**



Proto-métabolisme de surface: Wächtershäuser

Pyrite Formation, the First Energy Source for Life: A Hypothesis.
System. Appl. Microbiol. **1988**, 10, 207-210.

Before Enzymes and Templates: Theory of Surface Metabolism.
Microbiol. Rev. **1988**, 452.

Evolution of the First Metabolic Cycles.
Proc. Nati. Acad. Sci. USA **1990**, 87 (200-204)

Groundworks for an Evolutionary Biochemistry: The Iron-Sulfur World.
Progr. Biophys. Molec. Biol. **1992**, 58, 85-201

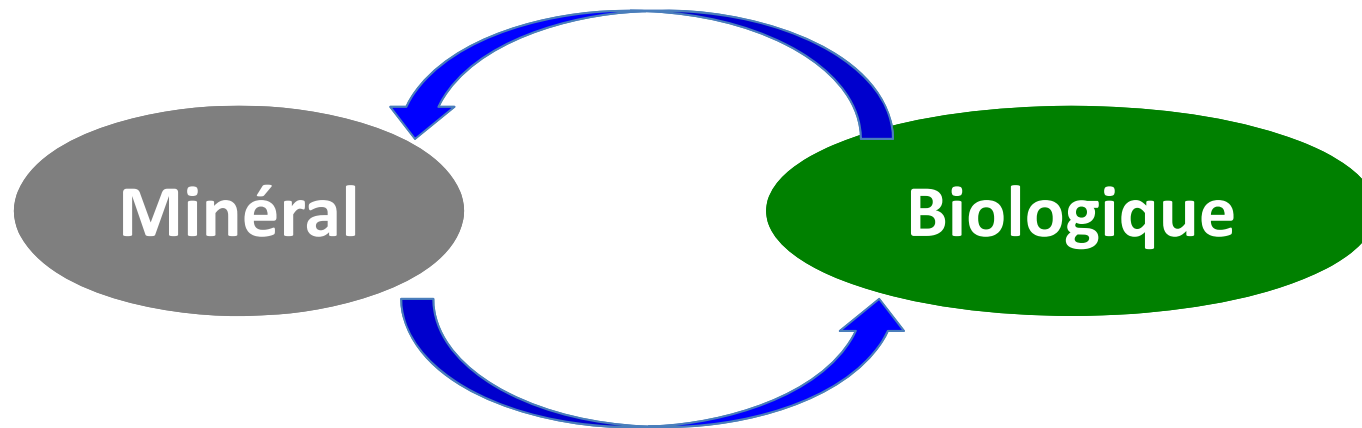
II. Systématique des recherches actuelles

A. Monde minéral / Monde(s) biologique(s)

Hazen, R. M. et al
Needs and Opportunities in Mineral
Evolution Research
Amer. Mineral. **2011**, 96, 953–963

~~Succession?~~

Coévolution



Minéraux: de l'évolution abiotique à la coévolution

TABLE 1 THREE ERAS AND TEN STAGES OF EARTH'S MINERAL EVOLUTION

Era/Stage	Age (Ga)	Cumulative no. of species
Prenebular "Ur-Minerals"	>4.6	12
Era of Planetary Accretion (>4.55 Ga)		
1. Primary chondrite minerals	>4.56 Ga	60
2. Achondrite and planetesimal alteration	>4.56 to 4.55 Ga	250
Era of Crust and Mantle Reworking (4.55 to 2.5 Ga)		
3. Igneous rock evolution	4.55 to 4.0 Ga	350 to 500*
4. Granite and pegmatite formation	4.0 to 3.5 Ga	1000
5. Plate tectonics	>3.0 Ga	1500
Era of Biologically Mediated Mineralogy (>2.5 Ga to Present)		
6. Anoxic biological world	3.9 to 2.5 Ga	1500
7. Great Oxidation Event	2.5 to 1.9 Ga	>4000
8. Intermediate ocean	1.9 to 1.0 Ga	>4000
9. Snowball Earth events	1.0 to 0.542 Ga	>4000
10. Phanerozoic era of biomineralization	0.542 Ga to present	4400+

Hazen, 2010

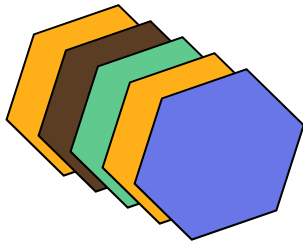


ces minéraux ont pu pré-exister à la vie

ces minéraux coexistaient avec une biosphère

Cairns-Smith « Genetic takeover »

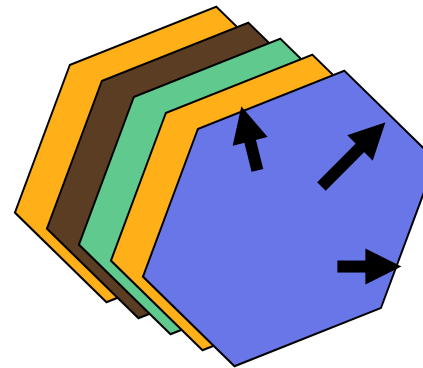
Les argiles **sont** les premiers êtres vivants



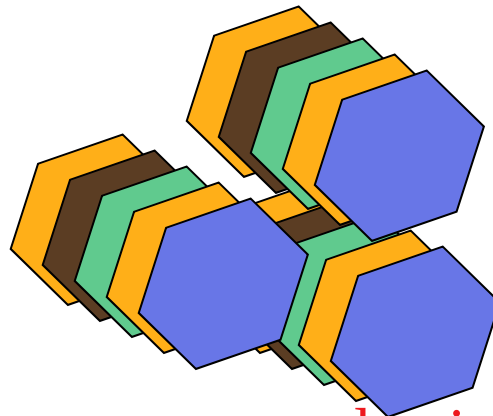
ex. 4 types de feuillets
en une certaine succession
(...B-O-V-M-O...)



a. information



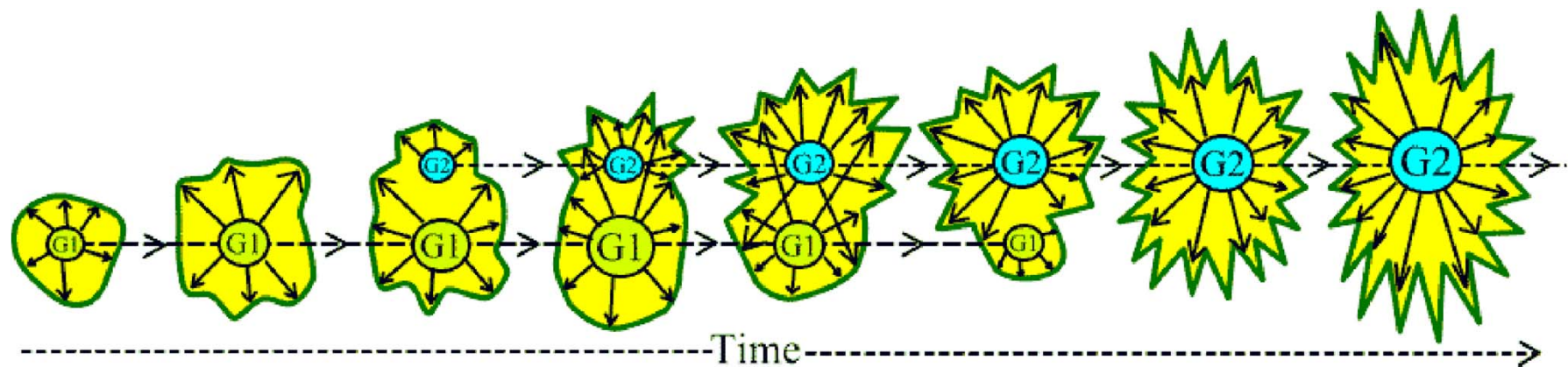
b. croissance



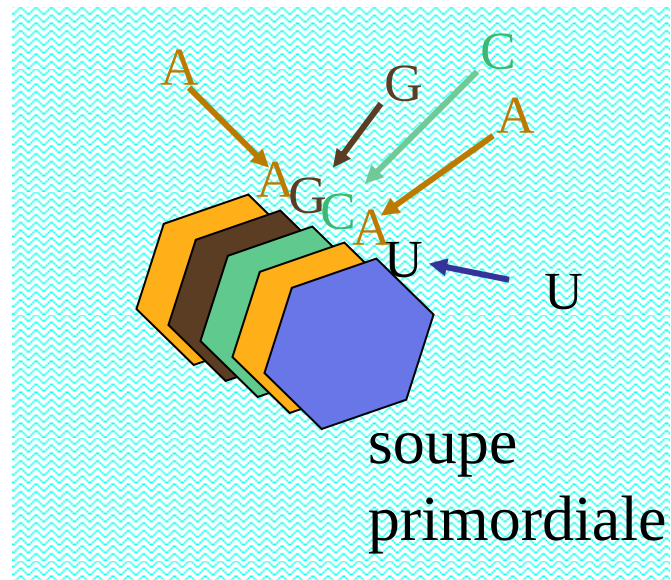
c. « reproduction »

2. Début d'évolution darwinienne:

Certains « génotypes argileux » croissent, ou se reproduisent, mieux que d'autres



3. Ultérieurement, l'adsorption sélective de nucléotides aurait « traduit » l'information-argiles en information-ARN



Tests de Cairns-Smith?

Bullard & al, Faraday Disc. 12, 549 (2007)

« test of Cairns-Smiths' crystal-as-genes hypothesis »

~~Argiles~~

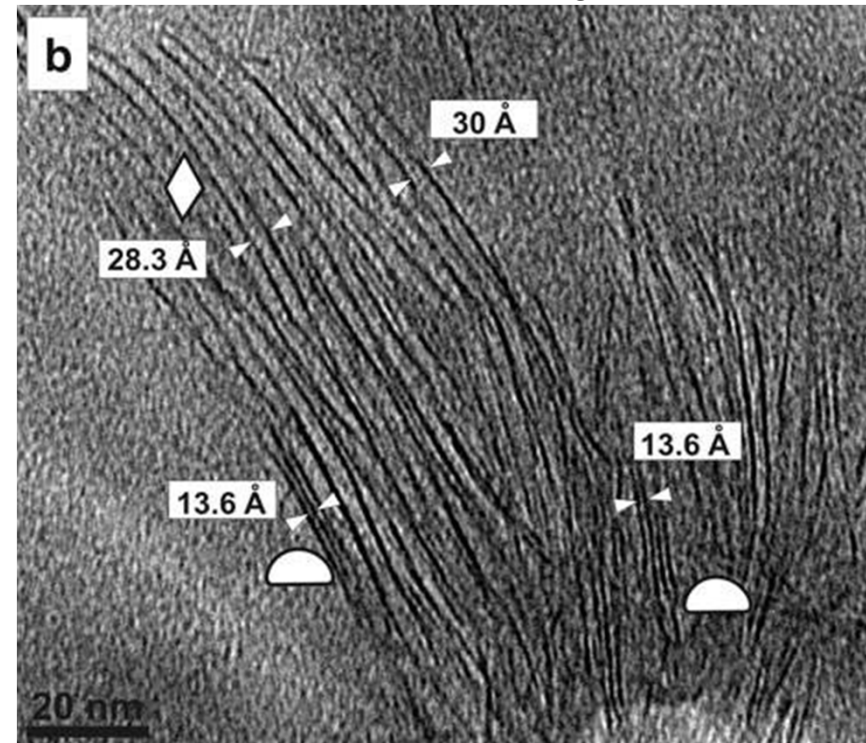
trop difficile

propagation de dislocations dans la croissance de cristaux d'hydrogénophthalate de potassium

Schumann & al, Astrobiology, 12, 549 (2012)

synthèse saponites: réplique de zones à charge substitutionnelle différente

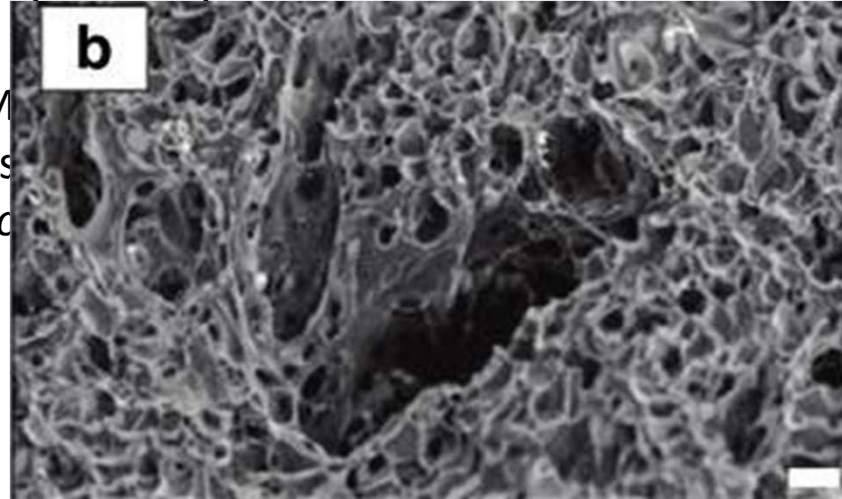
révélée par expansion C_{18}



Confinement?

Macroscopique: pierre ponce

Brasier, M.
Pumice as
Astrobiolo

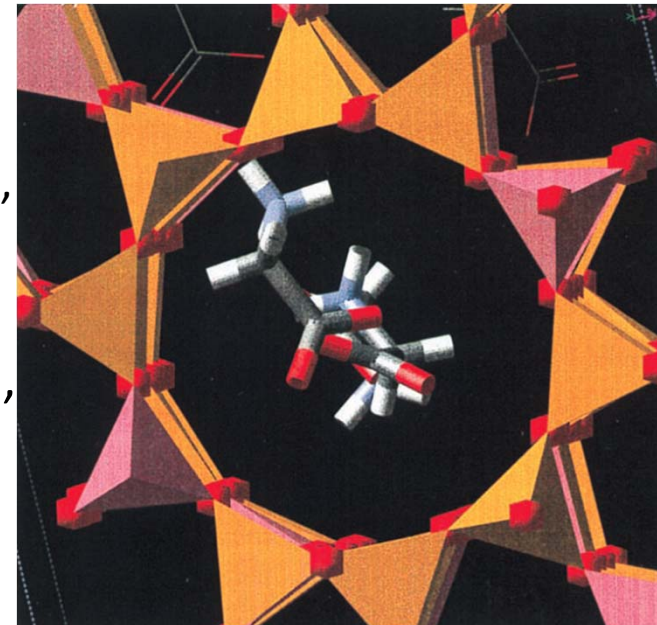


, D.,
fe.

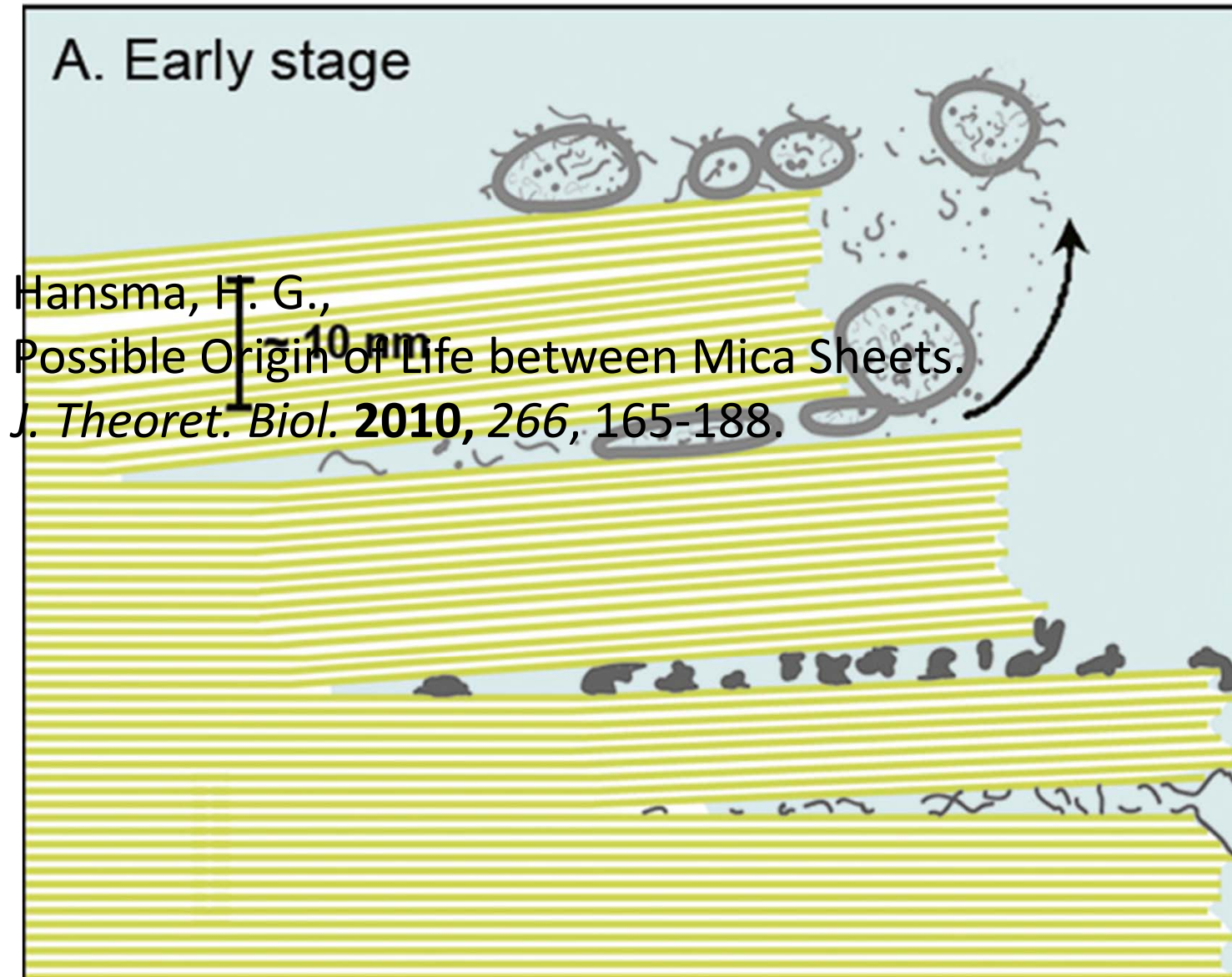
Microporosit : z olithes

Smith, J. V.,
Biochemical Evolution I: Polymerization on Internal,
Dealuminated Zeolites and Feldspars.
Proc. Nati. Acad. Sci. USA **1998**, 95, 3370-3375.

Sans porositt : couche diffuse au voisinage d'

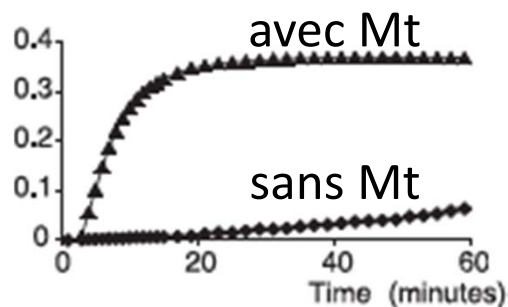


Dans les argiles: porosité ajustable

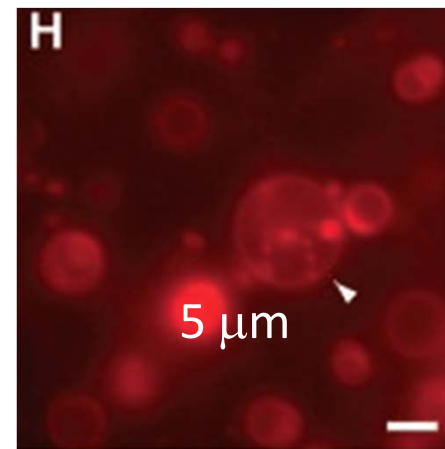


- **Hypothèse** : les argiles ont eu un rôle dans la formation de vésicules lipidiques (les agents d'encapsulation modernes)

La montmorillonite accélère la conversion de micelles d'acides gras en vésicules



L'argile se retrouve parfois piégée dans les vésicules



Hanczyc MM, Fujikawa SM, Szostak JW
Experimental Models of Primitive Cellular Compartments:
Encapsulation, Growth, and Division.
Science 302:618-622 (2003)

Polymérisation?

Distinguer thermodynamique et cinétique

Thermodynamique

effet de l'adsorption ? Non

Marshall-Bowman, K.; Ohara, S.; Sverjensky, D. A.; Hazen, R. M.; Cleaves, H. J., Catalytic Peptide Hydrolysis by Mineral Surface: Implications for Prebiotic Chemistry *Geochim. Cosmochim. Acta* **2010**, 74 (20), 5852-5861.

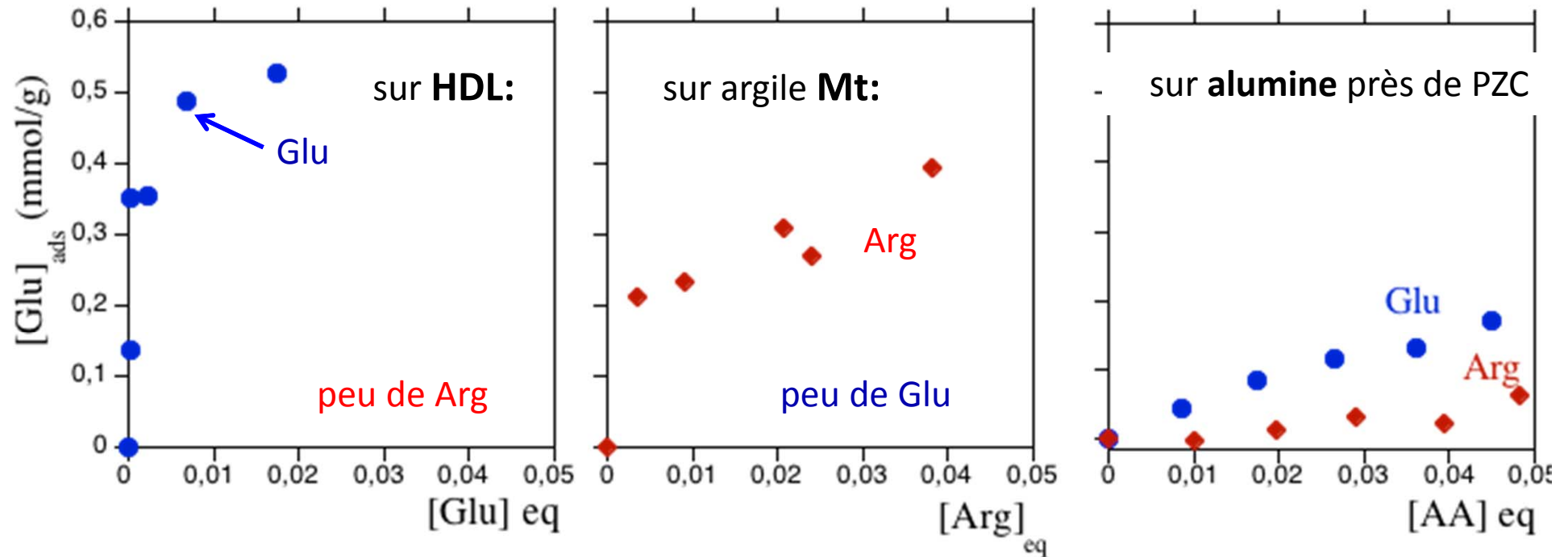
* Couplage avec conditions macroscopiques
Séchage favorise condensations

Cinétique

effets spécifiques de groupes de surface Si-OH, Al-OH

Sélectivité d' Adsorption?

Pour un même couple d'acides aminés, Arg + Glu



Sélectivité de polymérisation?

ex Système (Arg+Glu)/SiO₂

avant polymérisation:

indices d'adduits (HGlu⁻, H₂Arg⁺) coadsorbés

après polymérisation:

dimères: cyclo-ArgGlu, cyclo-Arg₂,

trimère: **cyclo-Arg₂Glu**,

tétramère: Arg₂Glu₂, cyclo-Arg₂Glu₂,

hexamères: **cyclo-Arg₃Glu₃**, Arg₃Glu₃

Structuration secondaire?

Martra, G.; Deiana, C.; Sakhno, Y.; Barberis, I.; Fabbiani, M.; Pazzi, M.; Vincenti, M.,
The Formation and Self-Assembly of Long Prebiotic Oligomers Produced by the Condensation of
Unactivated Amino Acids on Oxide Surfaces.
Angew. Chem. **2014**, 53, 4671–4674.

Métabolisme de surface sur sulfures?

Huber, C.; Wächtershäuser, G.,
Activated Acetic Acid by Carbon Fixation on (Fe,Ni)S under Primordial
Conditions.

Science **1997**, 276 (5310), 245-247.



Huber, C.; Eisenreich, W.; Hecht, S.; Wächtershäuser, G.,
A Possible Primordial Peptide Cycle.

Science **2003**, 301, 938-940

Phe dimérise en présence de CO et FeS

Aucune caractérisation des phases minérales;
mécanisme hypothétique; dimérisation défavorisée à l'équilibre

Adsorption énantiosélective?

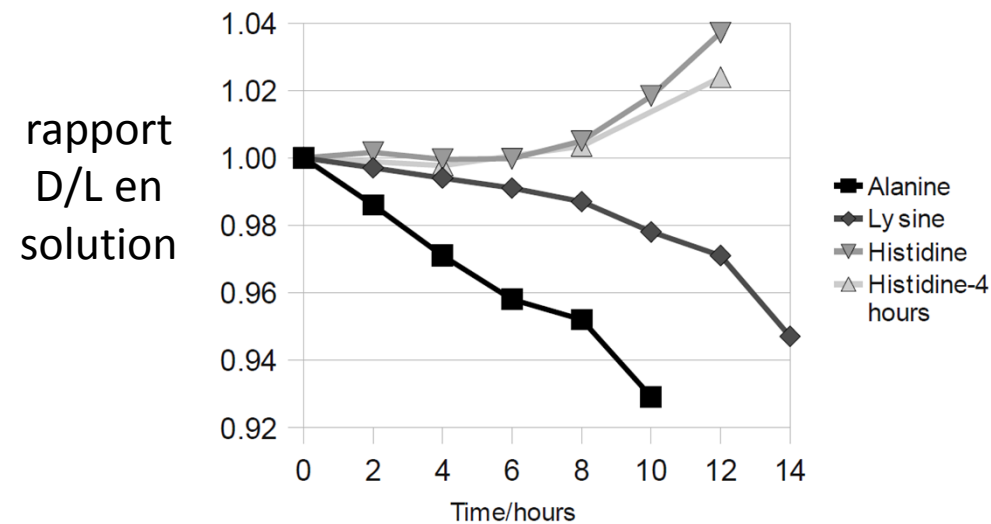
- Sur des surfaces chirales (quartz, calcite):
Soai, Sverjensky & Hazen J. *Phys. Chem. B* (2001)

- Enantiosélectivité d'adsorption dans les argiles?

Premières suggestions, Jackson 1971

AA L sont plus fortement adsorbés sur kaolinites que AA D

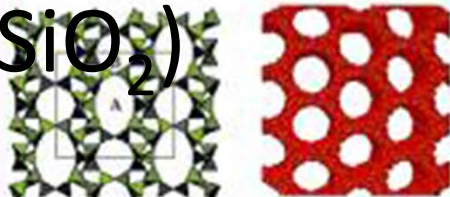
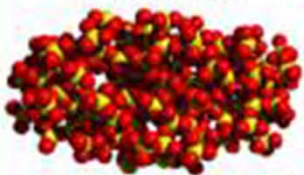
Fraser, 2010: vermiculite



III. Perspectives

Ce qui manque: 1

Complexité des surfaces minérales

Dense	Porous	
Periodic	Non-periodic	Periodic
• Quartz-like 	• Amorphous • Variable pore size • Irregular arrangement 	• Crystalline • Constant pore size • Regular arrangement 
Non-periodic		
• Glass-like 	Sponges Aerogels Inert support, chromatography	Zeolites MCM's Catalysts, molecular sieves

exemple: la silice (SiO_2)

Rimola, A.; Costa, D.; Sodupe, M.; Lambert, J.-F.; Ugliengo, P., Silica surface features and their role in the adsorption of bio-molecules: computational modeling and experiments.

Chem. Rev. **2013**, *113*, 4216–4313

Nature moléculaire du site réactionnel

silanols terminaux et liaison H

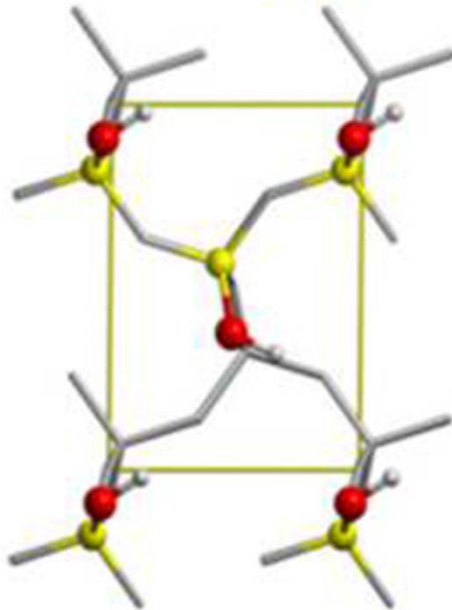
ex. sur silice cristalline

1. isolés

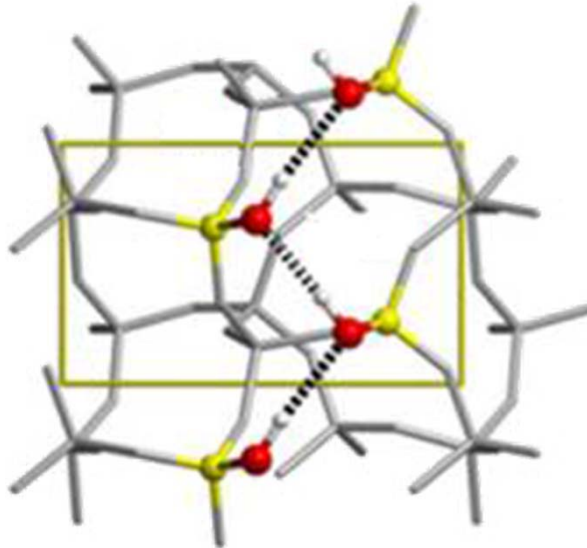
2. associés (linéaires)

3. associés (cycliques)

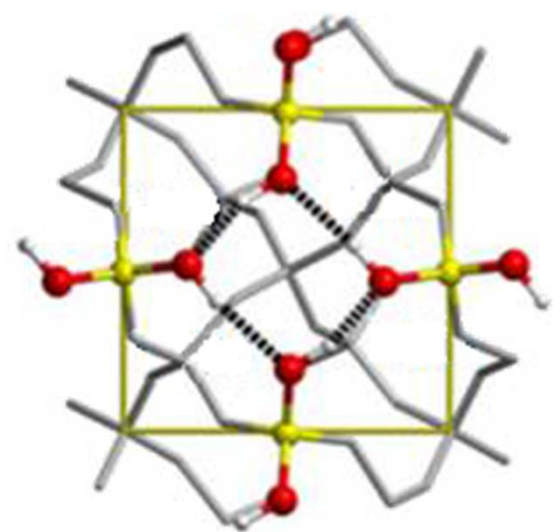
cristobalite (100)



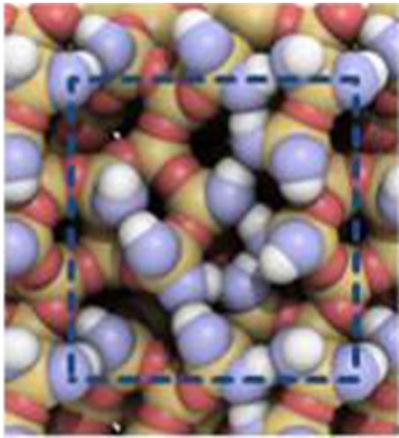
cristobalite (101)



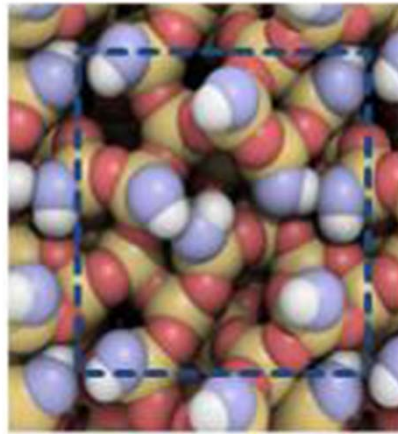
cristobalite (110)



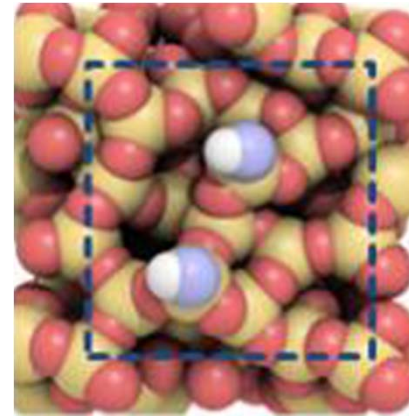
ex. sur silice amorphe



7,2 OH/nm²



4,5 OH/nm²

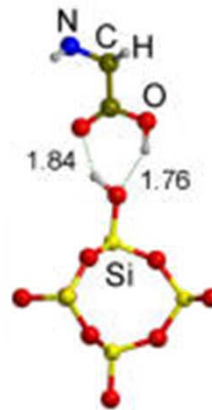


1,5 OH/nm²

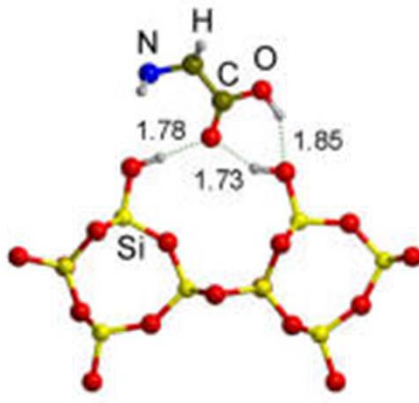
Liaison H et fixation d'acides aminés

Modélisation moléculaire

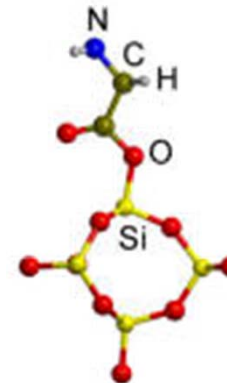
Single H-bonding



Double H-bonding



Surface mixed anhydride

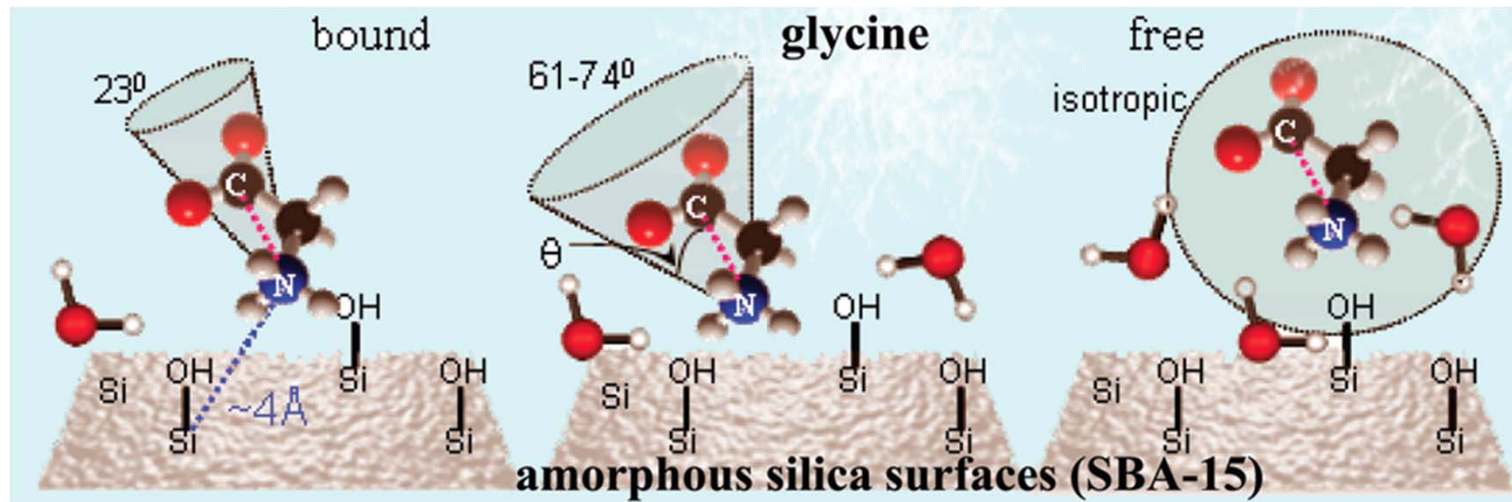


Liaison H et fixation d'acides aminés

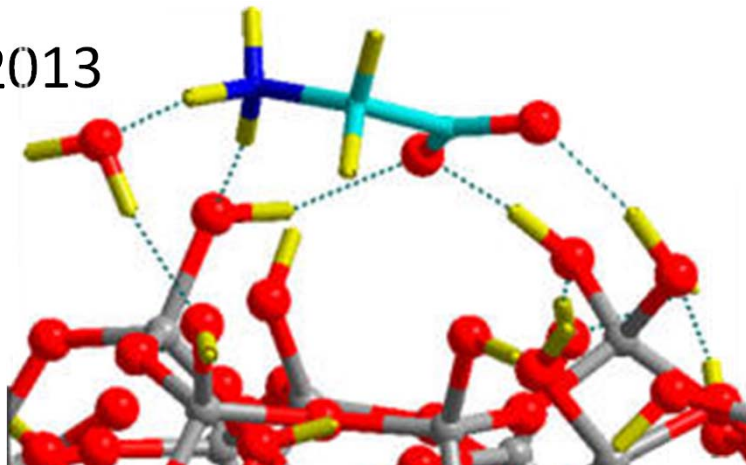
Investigations expérimentales

RMN avancée:

Ben Shir et al. 2010, 2012, 2014



Folliet et al. 2013



Ce qui manque: 2

Une approche « Chimie des systèmes »

Ruiz-Mirazo et al:

"finding thermodynamically plausible chemical pathways toward life (...) requires looking into at least moderately complex mixtures"

Développer techniques d'analyse: SM (MALDI, ESI)...

Sélectionner les biomolécules:

infos sur les AA « primordiaux »

systèmes montrant auto-organisation, auto-réplication...

en milieu homogène

Milieux complexes réalistes (eau de mer)

Ce qui manque: 3

Stabilité cinétique (DKS)

Réacteur traversé (système ouvert)

Renouvellement des réactifs

Leçons de la catalyse hétérogène (G. Ertl)



Intégrer l'effet de gradients (T , $a_{\text{H}_2\text{O}}$...)

Cyclage des conditions macroscopiques

Leçons de la Géochimie

C'est tout pour aujourd'hui

... mais ça ne fait que commencer

Merci!