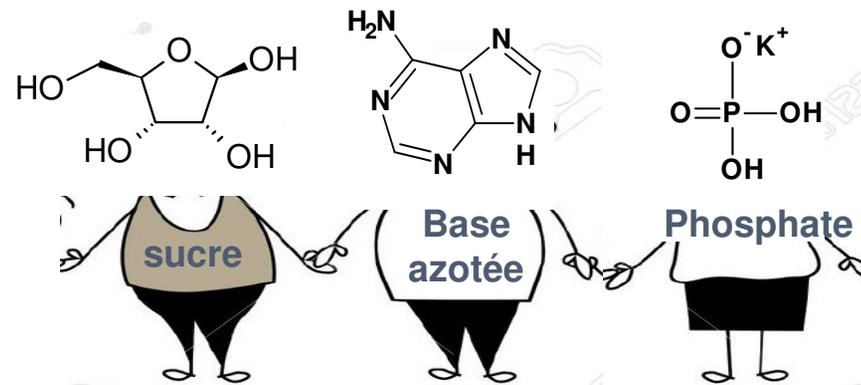


Synthèse prébiotique des ribonucléotides sur des surfaces minérales

Projet soutenu par l'attribution d'une allocation
doctorale Région Ile-de-France



Silice amorphe

Origines de la vie



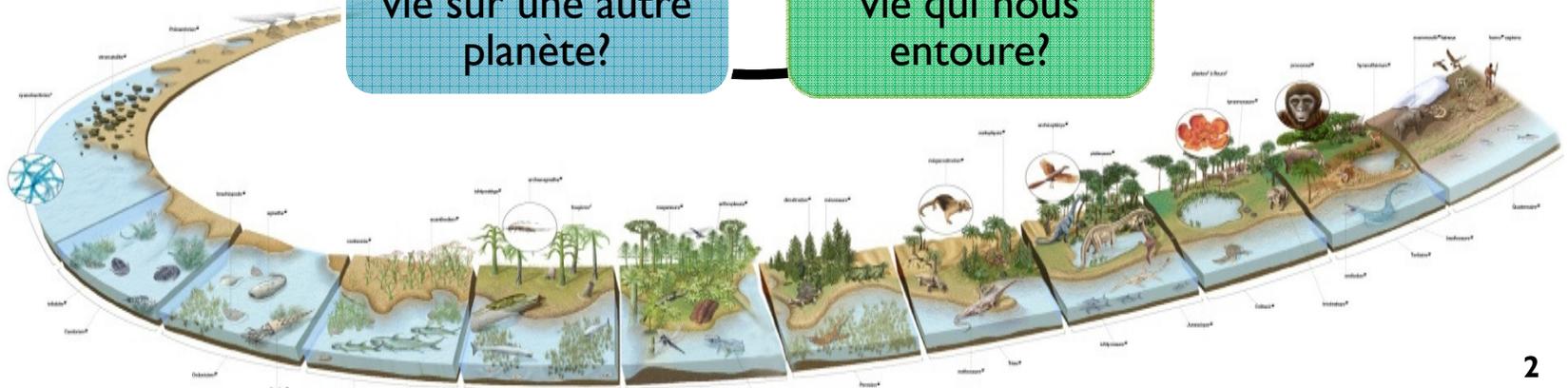
Quelles étaient les premières formes de la vie sur terre?

Comment la vie sur terre a pu émerger?

Depuis quand la vie sur terre existe?

Peut-il avoir de la vie sur une autre planète?

D'où provient la vie qui nous entoure?



Contexte général

Réactivité du ribose

Formation de nucléotides

Conclusions

Perspectives

Origines de la vie



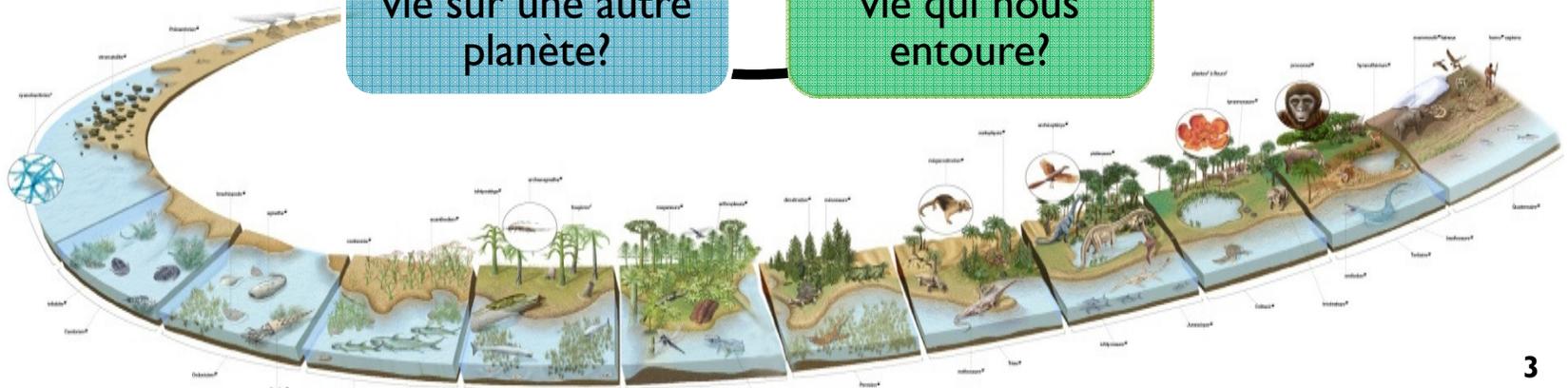
Quelles étaient les premières formes de la vie sur terre?

Comment la vie sur terre a pu émerger?

Depuis quand la vie sur terre existe?

Peut-il avoir de la vie sur une autre planète?

D'où provient la vie qui nous entoure?



Contexte général

Réactivité du ribose

Formation de nucléotides

Conclusions

Perspectives

Origines de la vie



Quelles étaient les premières formes de la vie sur terre?

Précurseurs moléculaires

Monde protéique **OU** Monde ARN?

ARN

- 1- Support d'information génétique
- 2- Fonction catalytique



Contexte général
Réactivité du ribose
Formation de nucléotides
Conclusions
Perspectives

Origines de la vie



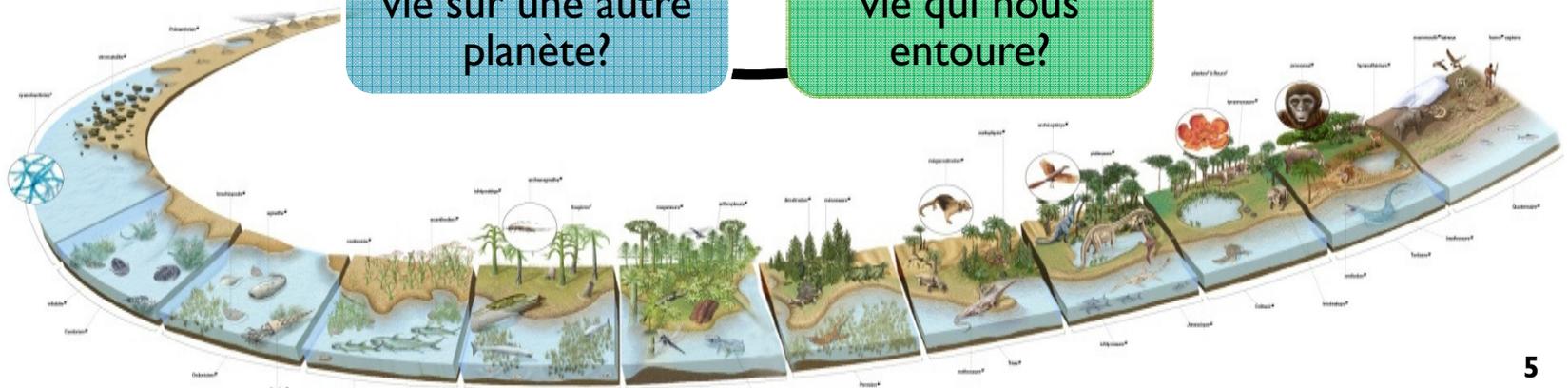
Quelles étaient les premières formes de la vie sur terre?

Comment la vie sur terre a pu émerger?

Depuis quand la vie sur terre existe?

Peut-il avoir de la vie sur une autre planète?

D'où provient la vie qui nous entoure?



Contexte général

Réactivité du ribose

Formation de nucléotides

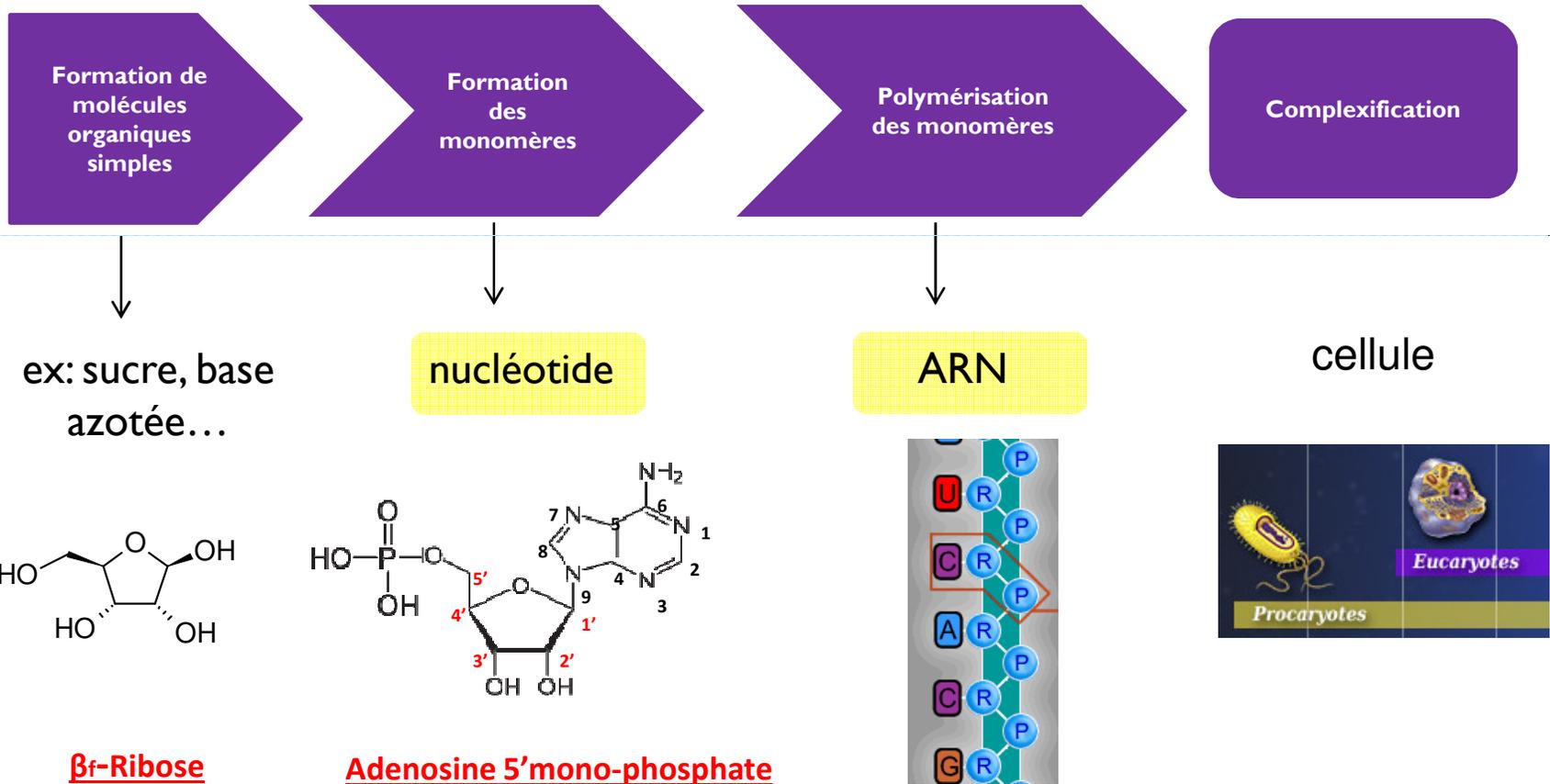
Conclusions

Perspectives

Origines de la vie

Comment la vie sur terre a pu émerger?

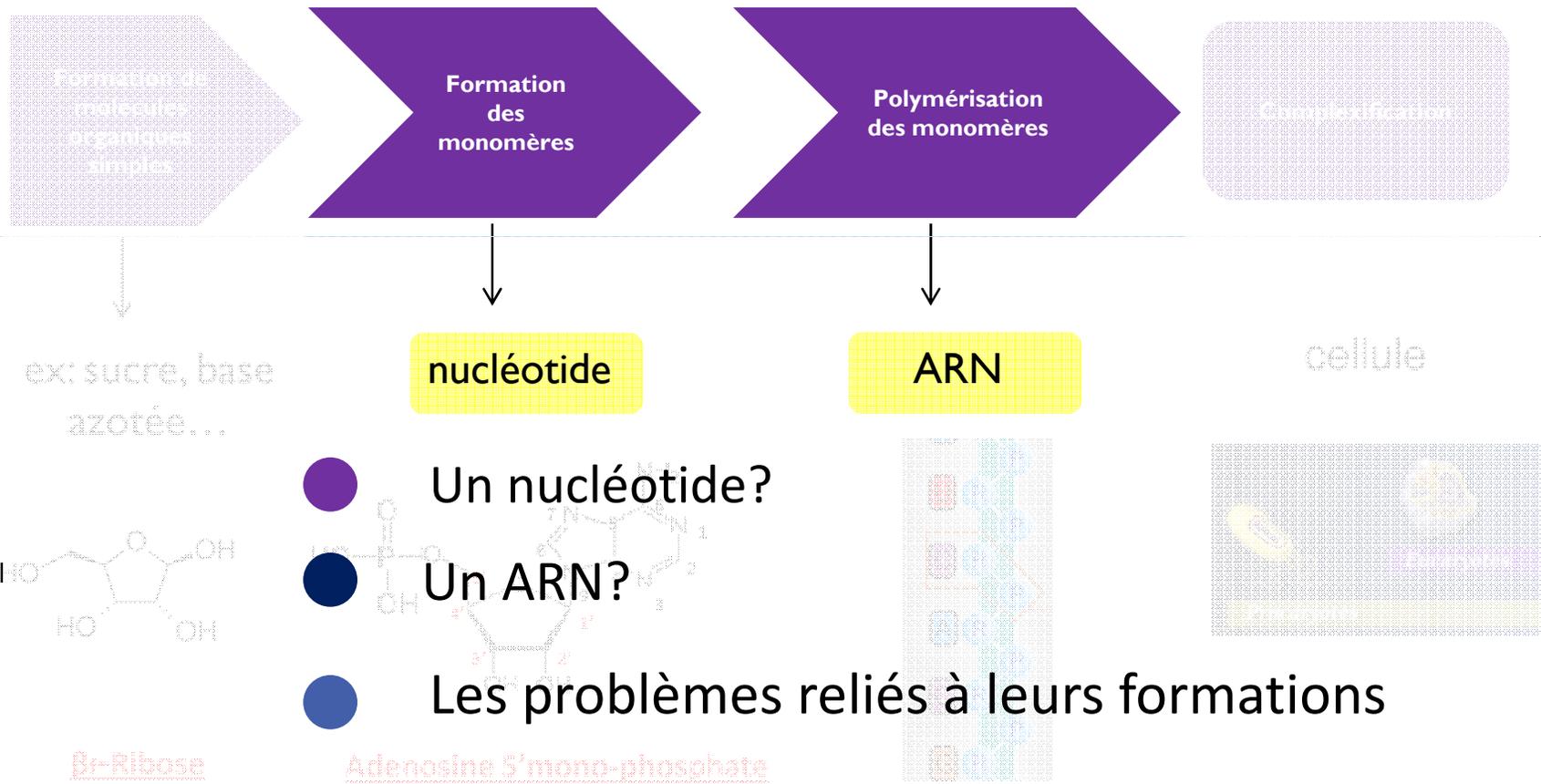
Contexte général
Réactivité du ribose
Formation de nucléotides
Conclusions
Perspectives



Origines de la vie

Comment la vie sur terre a pu émerger?

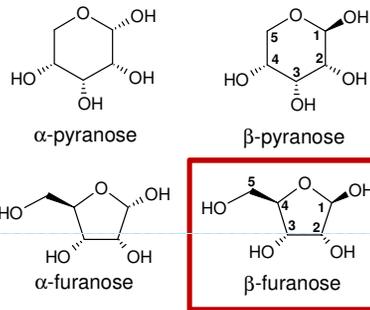
Contexte général
Réactivité du ribose
Formation de nucléotides
Conclusions
Perspectives



Nucléotides

Un nucléotide est formé de:

- Sucre: le β -D-ribofuranose

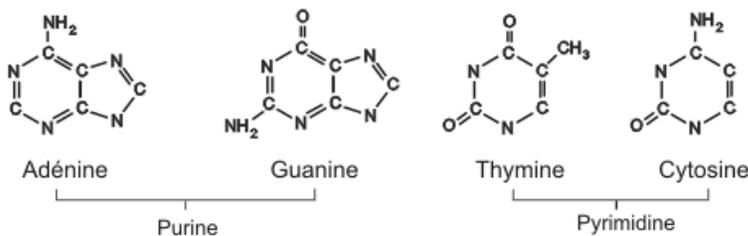


En solution :

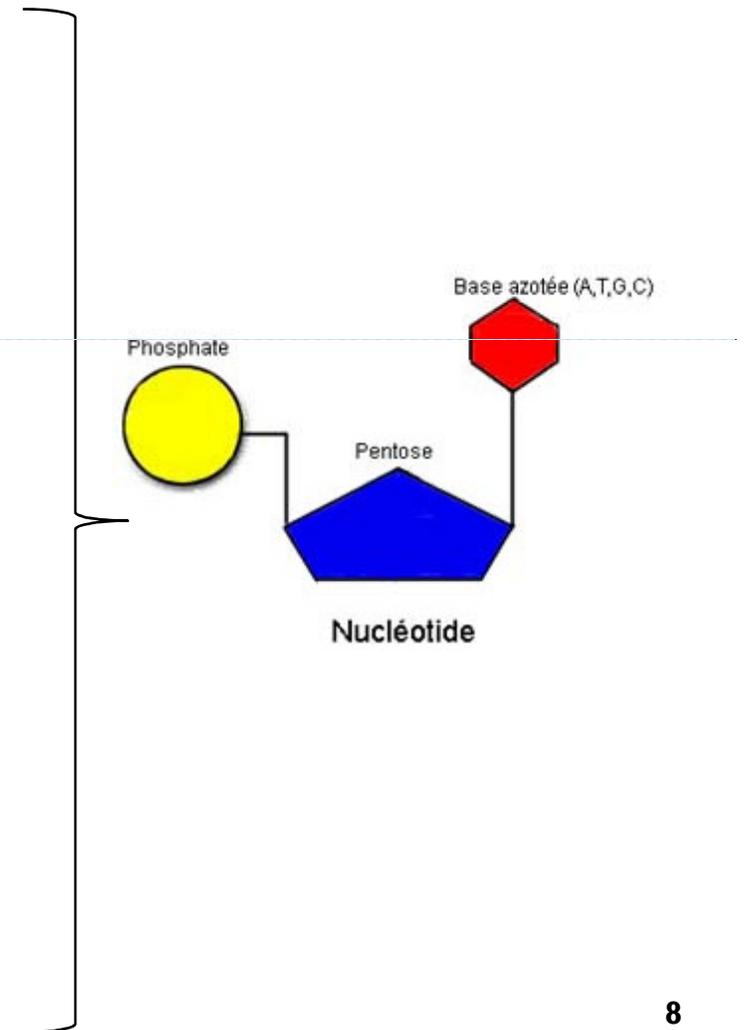
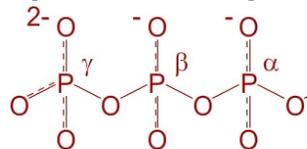
- β -pyranose : 62%
- α -pyranose 20%
- **β -furanose : 12%**
- α -furanose : 6 %

Ortiz et al. 2005

- Une base azotée:



- Un groupement phosphate

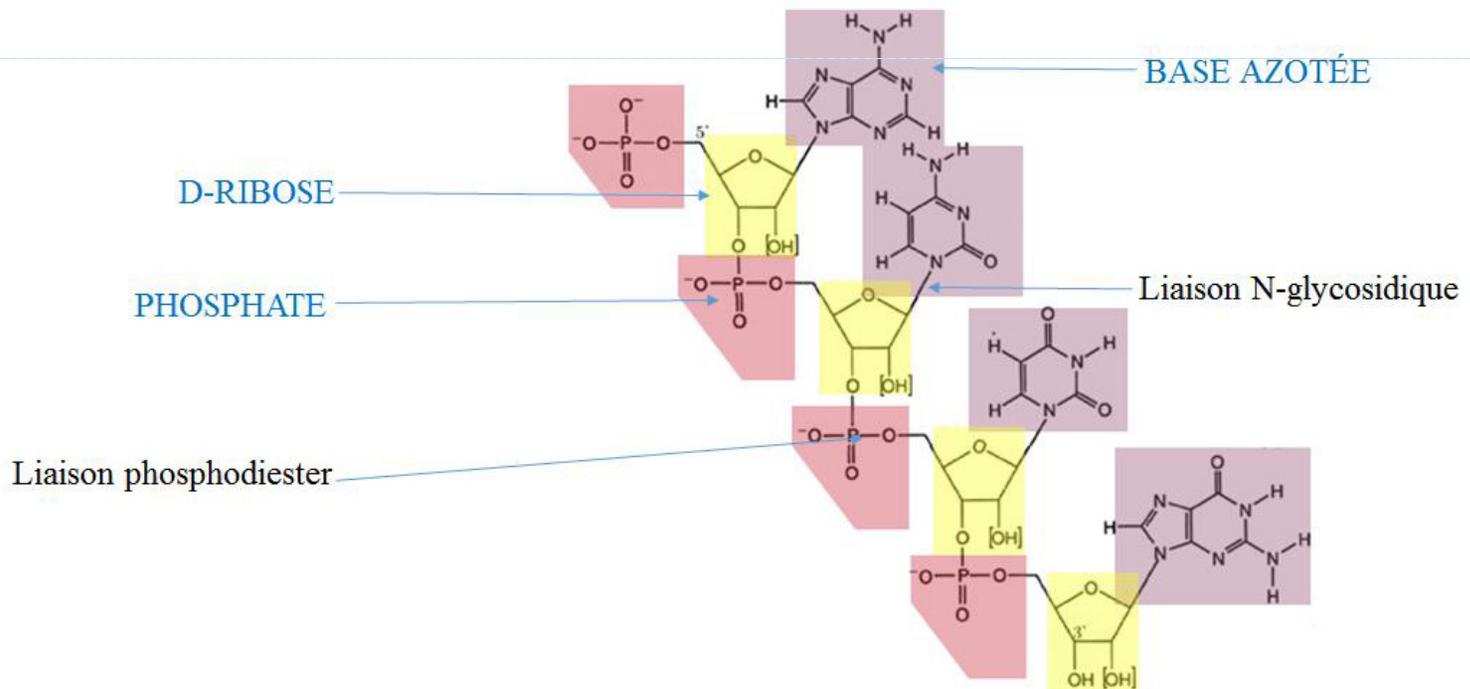


- Contexte général
- Réactivité du ribose
- Formation de nucléotides
- Conclusions
- Perspectives

ARN

ARN: acide ribonucléique

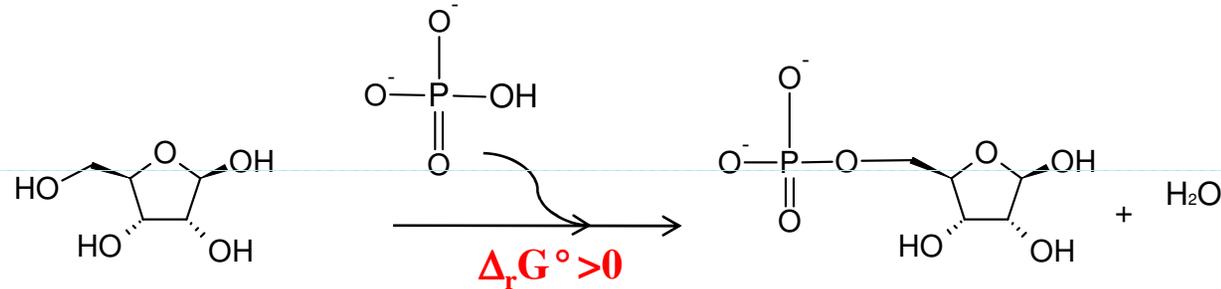
- Une biomolécule, constituée d'un enchaînement de ribonucléotides reliés entre eux par des liaisons phosphodiester



Problèmes reliés à la formation de nucléotides

1- Les réactions de condensation sont défavorables en milieu aqueux (Le Châtelier):

Ex:



2- La molécule de ribose :

- instable en solution
- forme anomérique β -furanose mineure en solution

Lambert *et al.* 2003, Mayagotta *et al.* 2004 , Georgelin *et al.* 2014

Contexte
général

Réactivité du
ribose

Formation
de
nucléotides

Conclusions

Perspectives

Etat de l'art

- 1- La glycosylation des bases canoniques pyrimidiques dans des conditions prébiotiques n'a toujours pas abouti expérimentalement

Kenyon & Steinman 1969, Sanchez & Orgel 1970

Contexte
général

Réactivité du
ribose

Formation
de
nucléotides

Conclusions

Perspectives

- 2- Formation des nucléosides puriques par chauffage d'un mélange de base et de sucre en présence de certains sels et minéraux:

Problèmes : - Concentration élevée (10^{-2} M)
- Faible rendement (<10%)

Maurel *et al.* 1989, Singh *et al.* 2013, Orgel *et al.* 1972, Hud *et al.* 2007

- 3- Rôle des surfaces minérales

- Stabilisation moléculaire sur des surfaces et condensation

Bernal *et al.* 1951, Cairn-Smith *et al.* 1975, Lahav *et al.* 1978, Ferris *et al.* 1996, Georgelin *et al.* 2015

Objectifs de l'étude

- Etudes séparées de l'adsorption et de la réactivité de ces trois espèces (phosphate; ribose; nucléobases) sur une surface minérale
- Synthèse de nucléotides à l'interface par condensation de ces trois constituants
- Oligomérisation: formation d'ARN, Condensation des nucléotides sur la surface minérale

Contexte
général

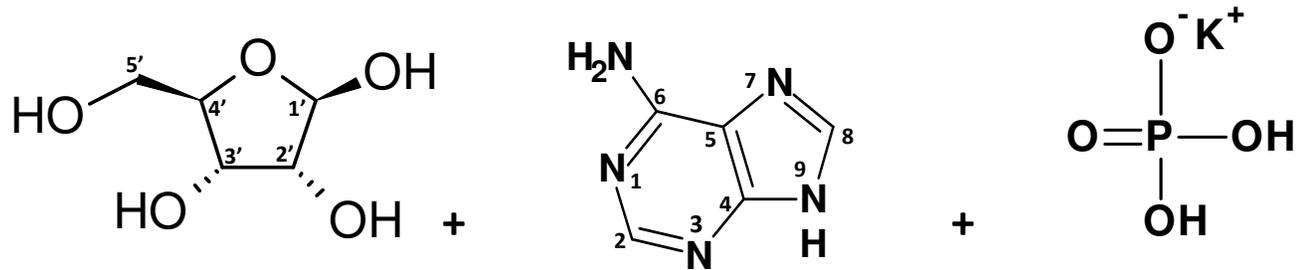
Réactivité du
ribose

Formation
de
nucléotides

Conclusions

Perspectives

Plan de travail



silice amorphe

1-Etude de la réactivité thermique du phosphate et du ribose séparément sur la surface de la silice amorphe

2-Phosphorylation du ribose

3-Glycosylation de la base azotée

Contexte
général

Réactivité du
ribose

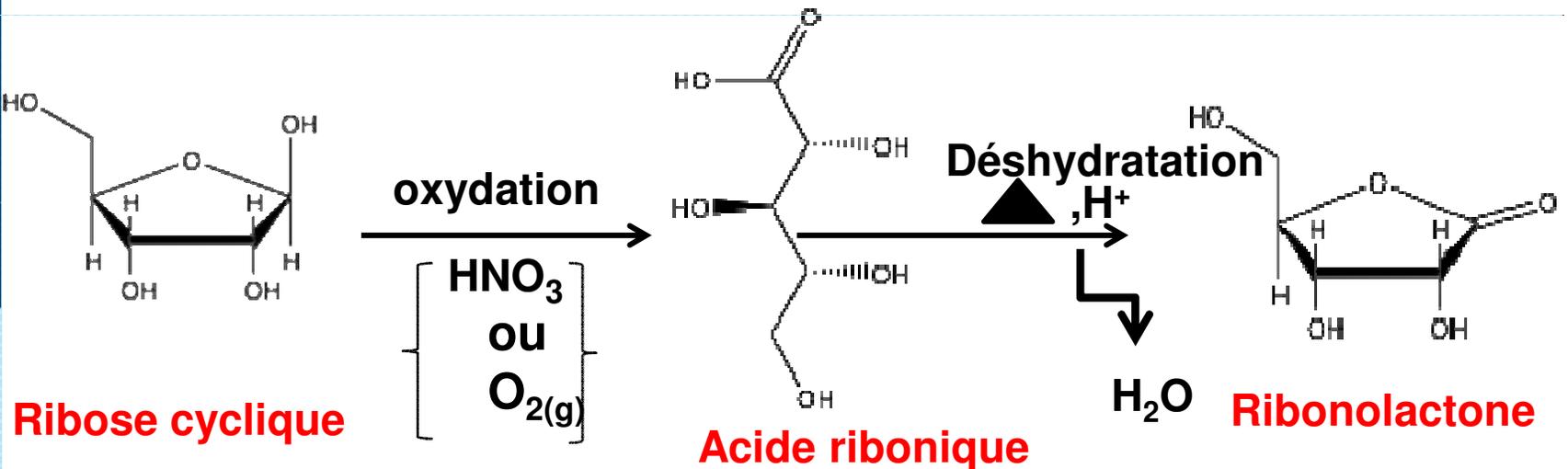
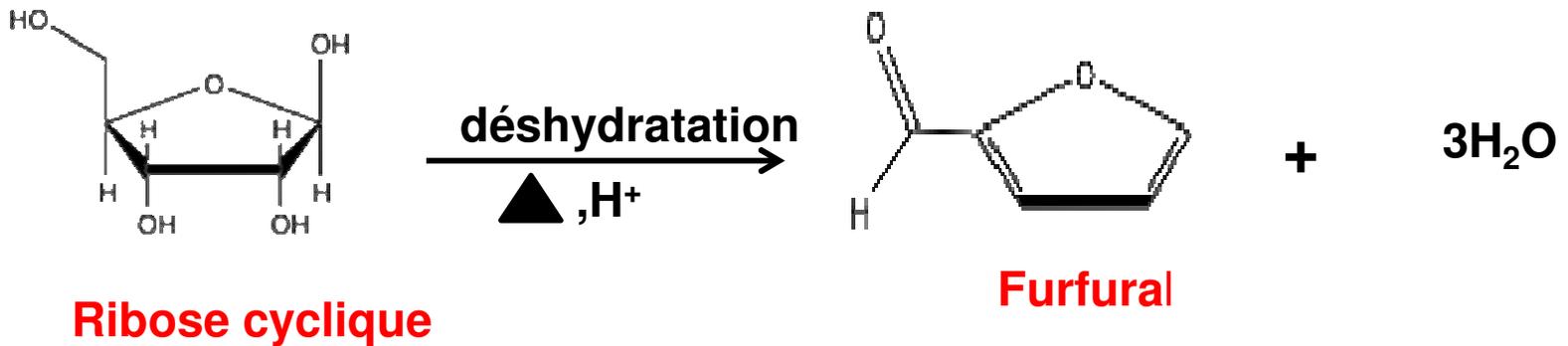
Formation
de
nucléotides

Conclusions

Perspectives

Rappel sur les mécanismes réactionnels du ribose: Effet du traitement thermique

Contexte général
Réactivité du ribose
Formation de nucléotides
Conclusions
Perspectives



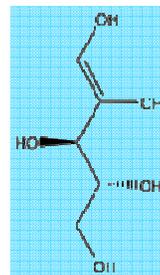
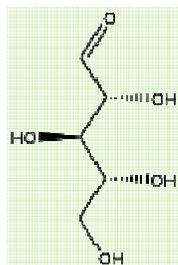
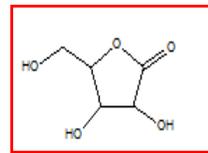
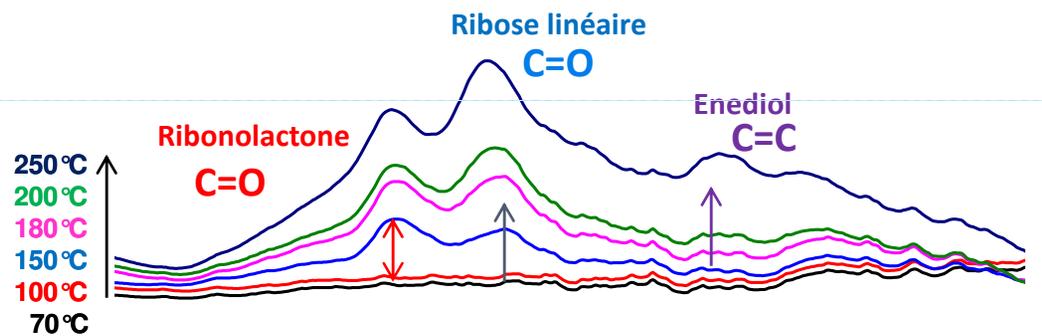
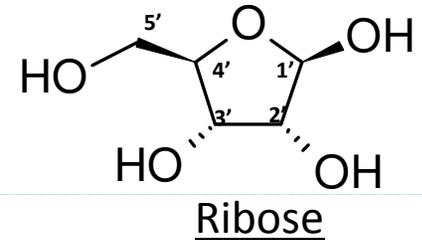
Réactivité thermique du D-Ribose/SiO₂: FTIR

❖ **Ribose massique**: polymérisation à partir de 90°C, mais modifications des monomères (« caramélisation »)

❖ **Ribose/ SiO₂: Réactivité différente**

❖ **FTIR in situ**:

Spectres corrigés par rapport au spectre enregistré à T_a sous vide



- Qui est l'oxydant ? O₂
- FTIR sous vide vs O₂
- ATG -ms: pas de H₂ dégagé



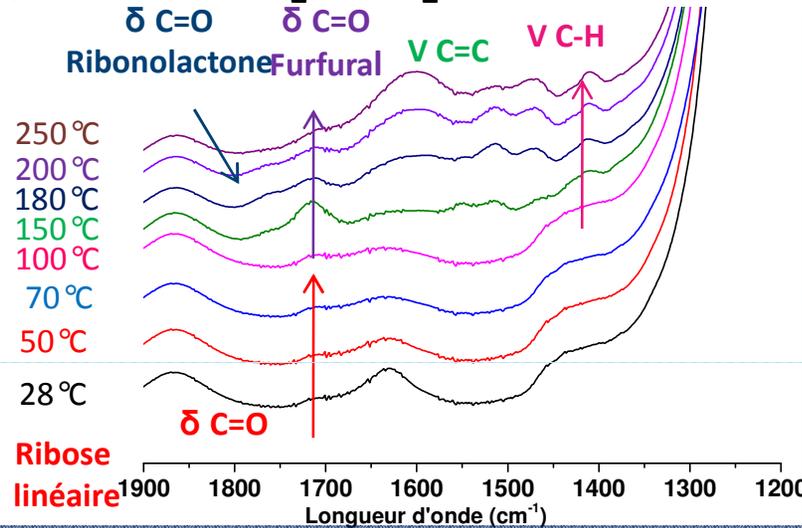
- Contexte général
- Réactivité du ribose
- Formation de nucléotides
- Conclusions
- Perspectives

Réactivité thermique du D-Ribose/SiO₂ en présence des sels métalliques: Mg²⁺, Ca²⁺, Sr²⁺

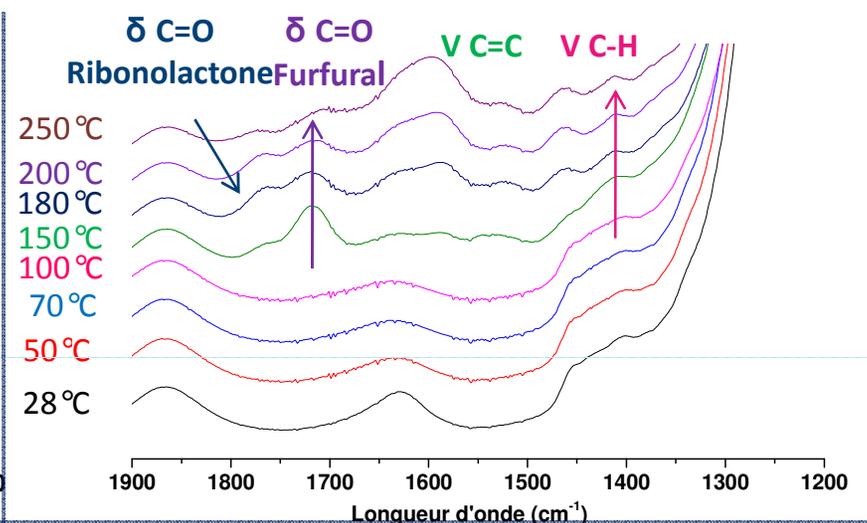


- Contexte général
- Réactivité du ribose
- Formation de nucléotides
- Conclusions
- Perspectives

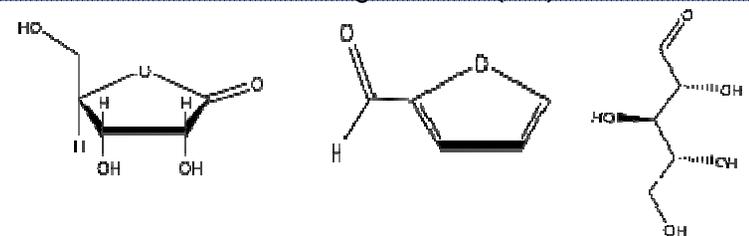
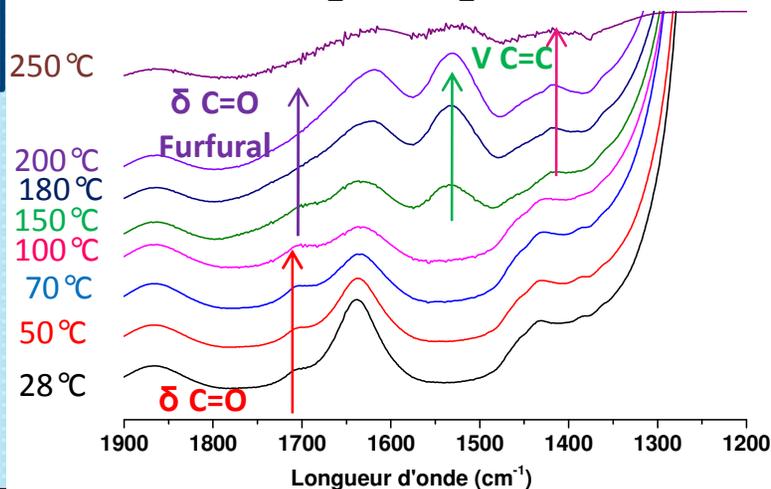
(Ribose: CaCl₂)/SiO₂



(Ribose: SrCl₂)/SiO₂



(Ribose: MgCl₂)/SiO₂



Ribonolactone

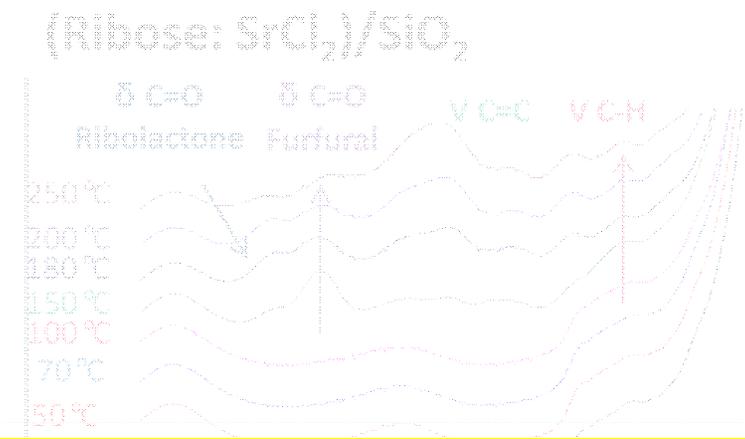
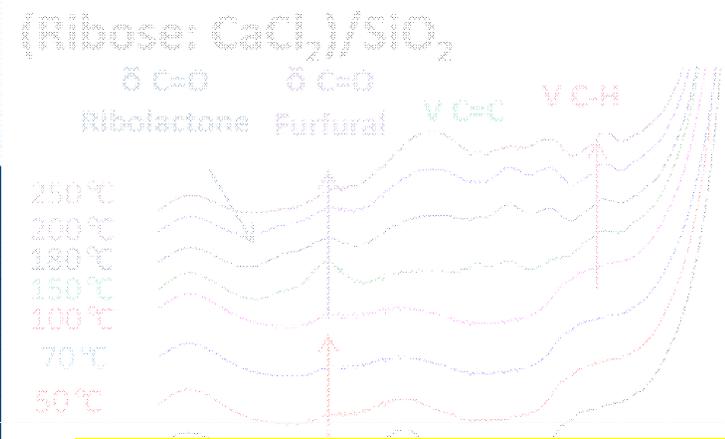
Furfural

Ribose linéaire

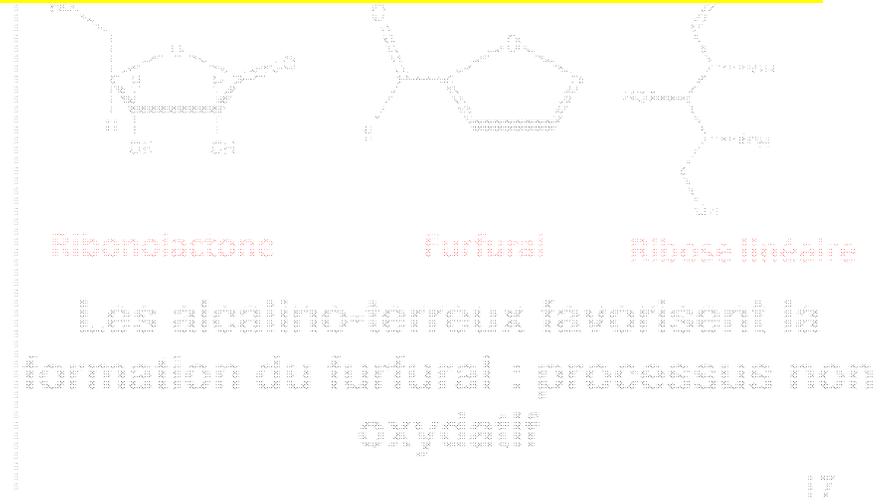
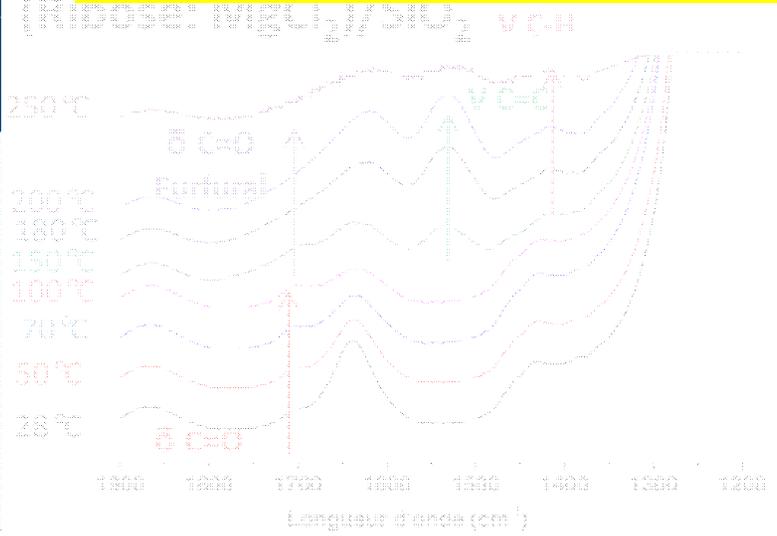
Les alcalino-terreux favorisent la formation du furfural : processus non oxydatif

Réactivité thermique du D-Ribose/SiO₂ en présence des sels métalliques: Mg²⁺, Ca²⁺, Sr²⁺

- Contexte général
- Réactivité du ribose
- Formation de nucléotides
- Conclusions
- Perspectives



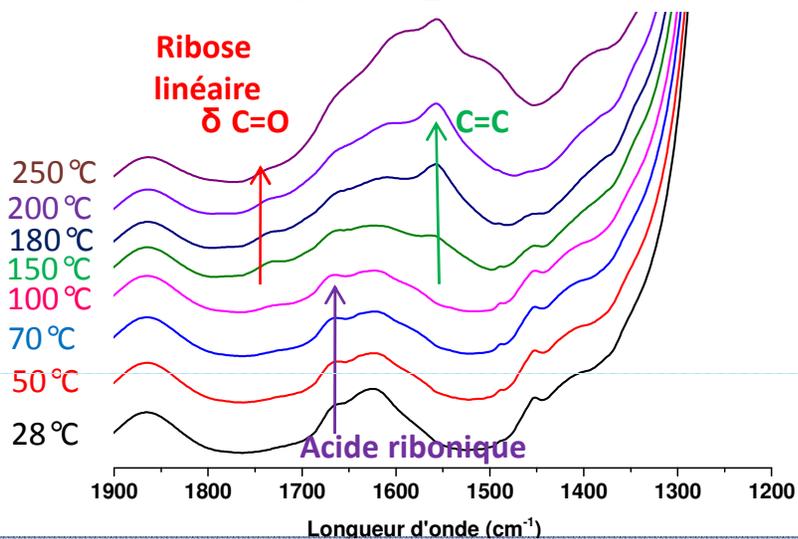
Les alcalino-terreux favorisent la formation du furfural : processus non oxydatif



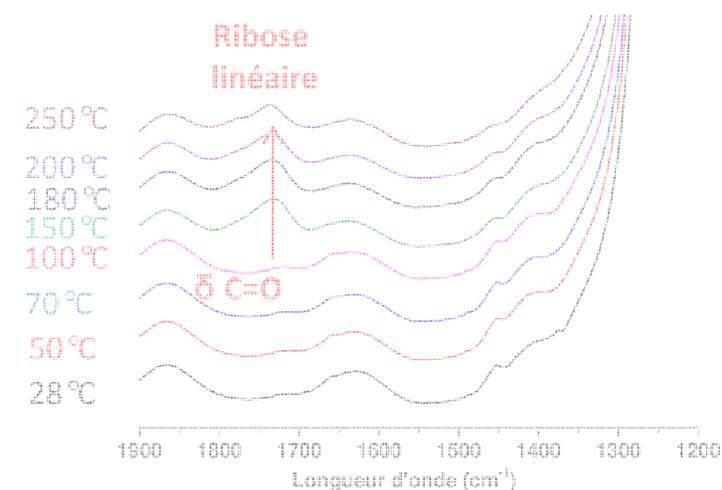
Réactivité thermique du D-Ribose/SiO₂ en présence des sels métalliques: Fe³⁺, Cu²⁺, Zn²⁺

Contexte général
Réactivité du ribose
Formation de nucléotides
Conclusions
Perspectives

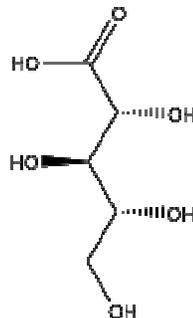
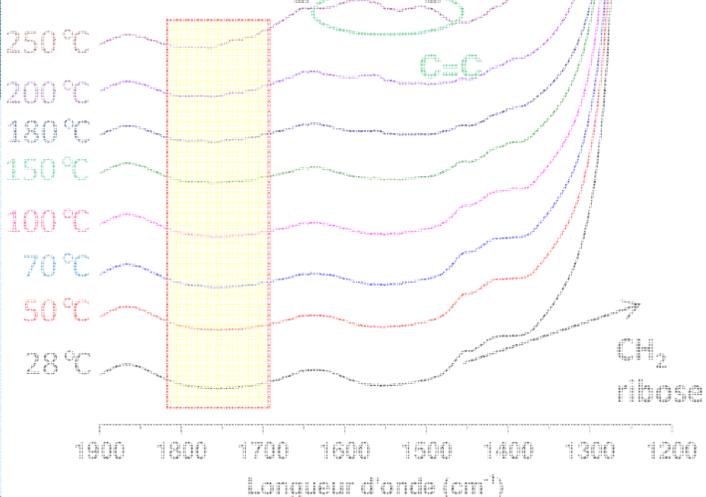
(Ribose: FeCl₃)/SiO₂



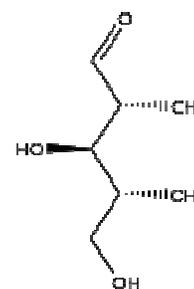
(Ribose: CuCl₂)/SiO₂



(Ribose: ZnCl₂)/SiO₂



Acide ribonique

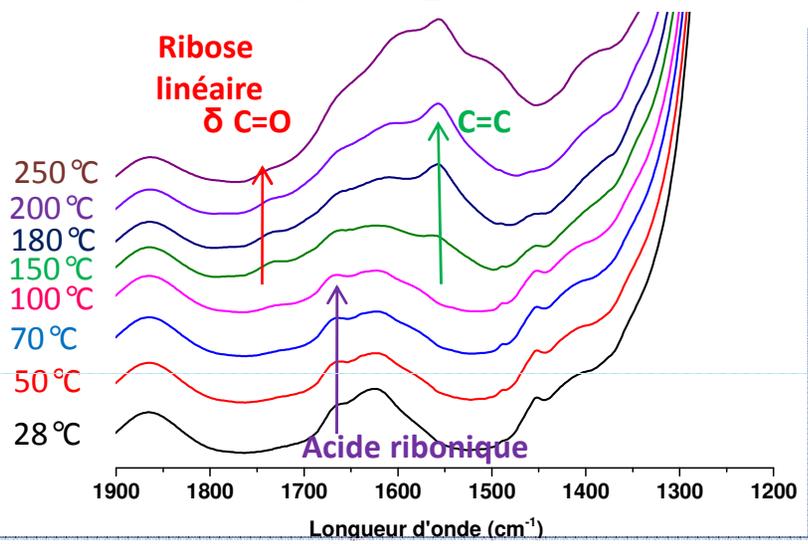


Ribose linéaire

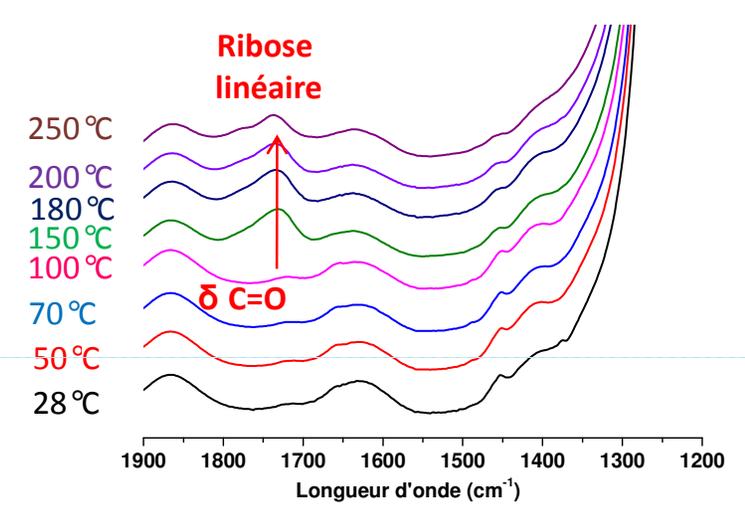
Réactivité thermique du D-Ribose/SiO₂ en présence des sels métalliques: Fe³⁺, Cu²⁺, Zn²⁺

- Contexte général
- Réactivité du ribose
- Formation de nucléotides
- Conclusions
- Perspectives

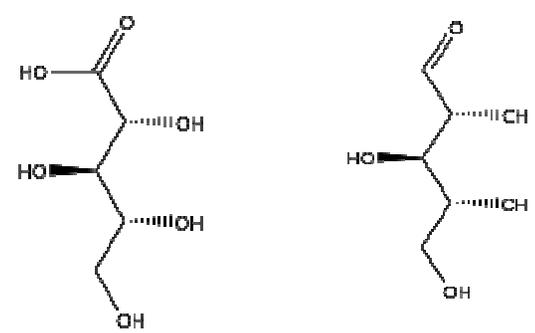
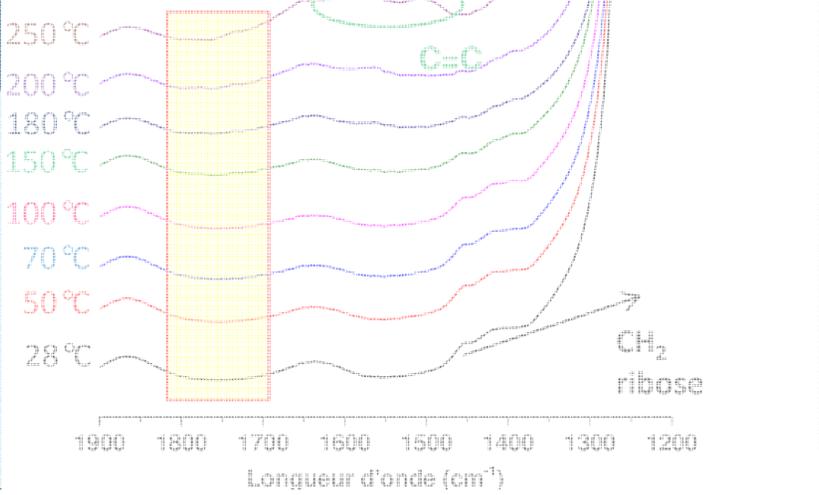
(Ribose: FeCl₃)/SiO₂



(Ribose: CuCl₂)/SiO₂



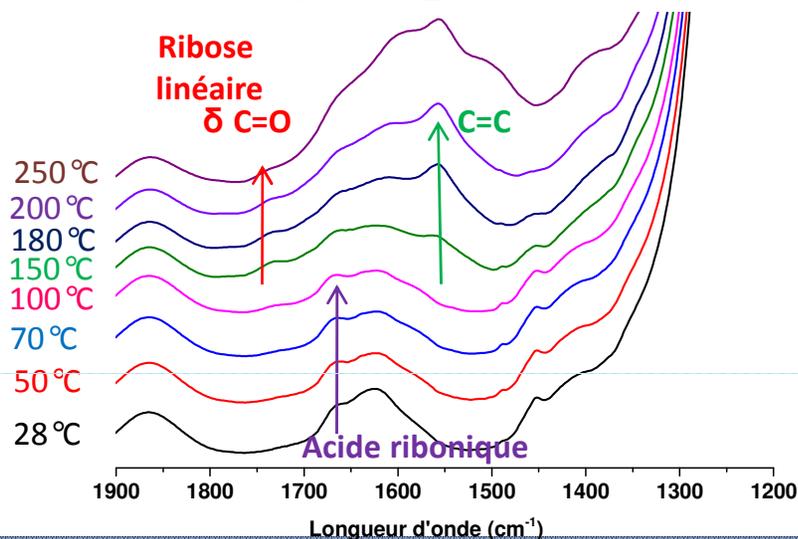
(Ribose: ZnCl₂)/SiO₂



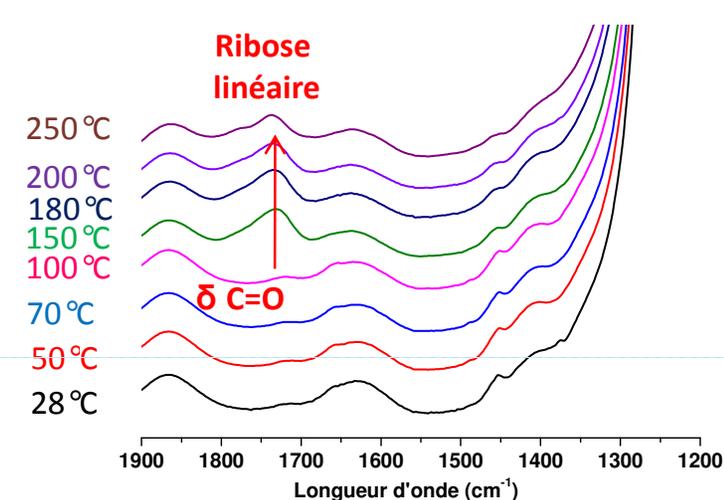
Réactivité thermique du D-Ribose/SiO₂ en présence des sels métalliques: Fe³⁺, Cu²⁺, Zn²⁺

- Contexte général
- Réactivité du ribose
- Formation de nucléotides
- Conclusions
- Perspectives

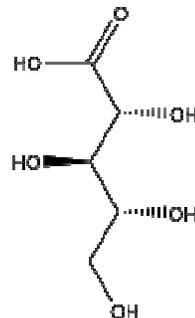
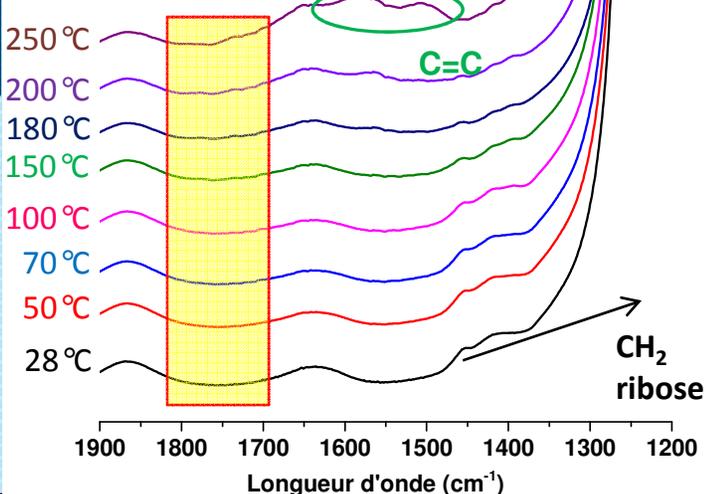
(Ribose: FeCl₃)/SiO₂



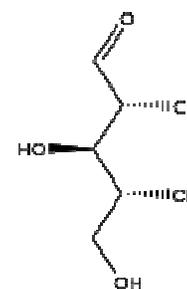
(Ribose: CuCl₂)/SiO₂



(Ribose: ZnCl₂)/SiO₂



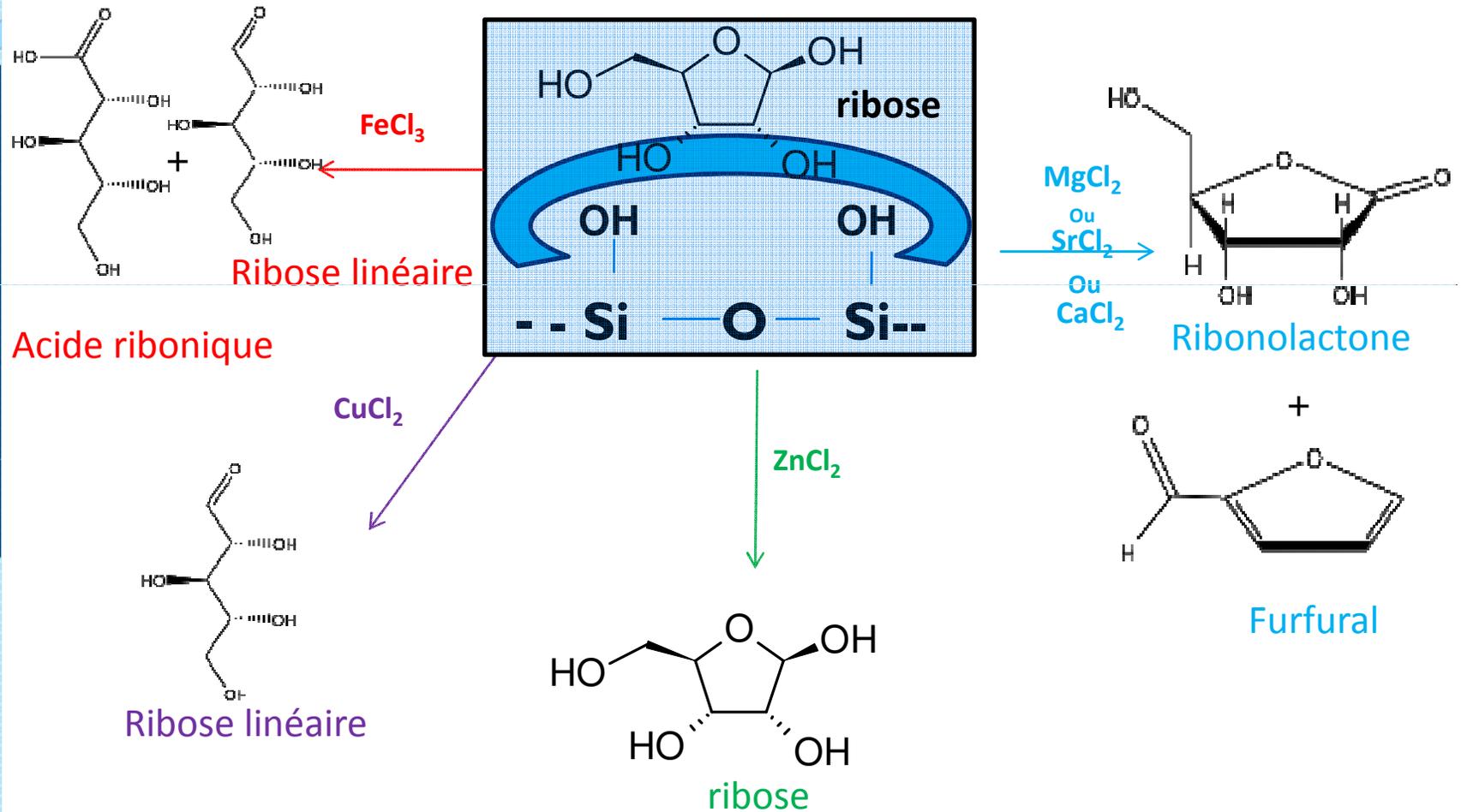
Acide ribonique



Ribose linéaire

Réactivité thermique du D-Ribose/SiO₂: Bilan récapitulatif

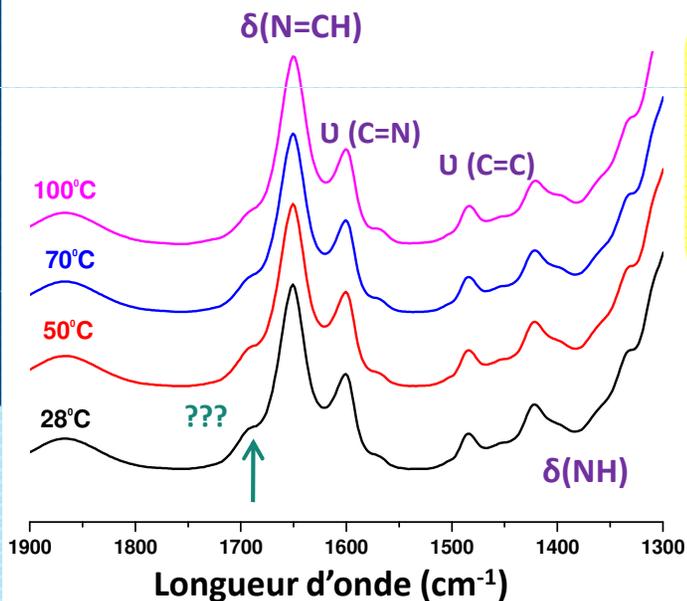
Contexte général
Réactivité du ribose
Formation de nucléotides
Conclusions
Perspectives



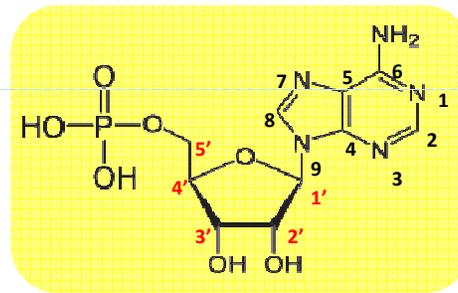
Co-adsorption de (Ribose+ KH_2PO_4 +Adénine)/ SiO_2

Analyse FTIR in situ:

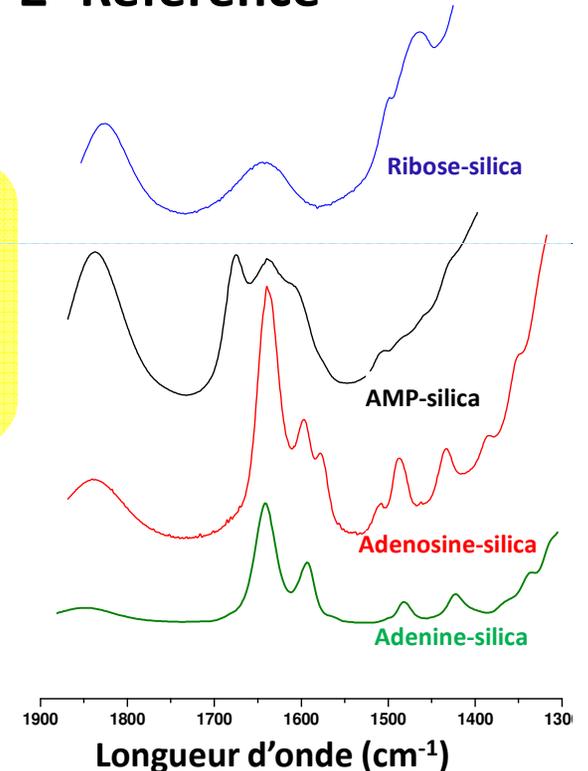
1- Activation thermique



Adenosine 5' mono-phosphate



2- Référence



Formation de l' AMP par co-adsorption de ces trois composants sur la surface de la silice amorphe

Contexte général

Réactivité du ribose

Formation de nucléotides

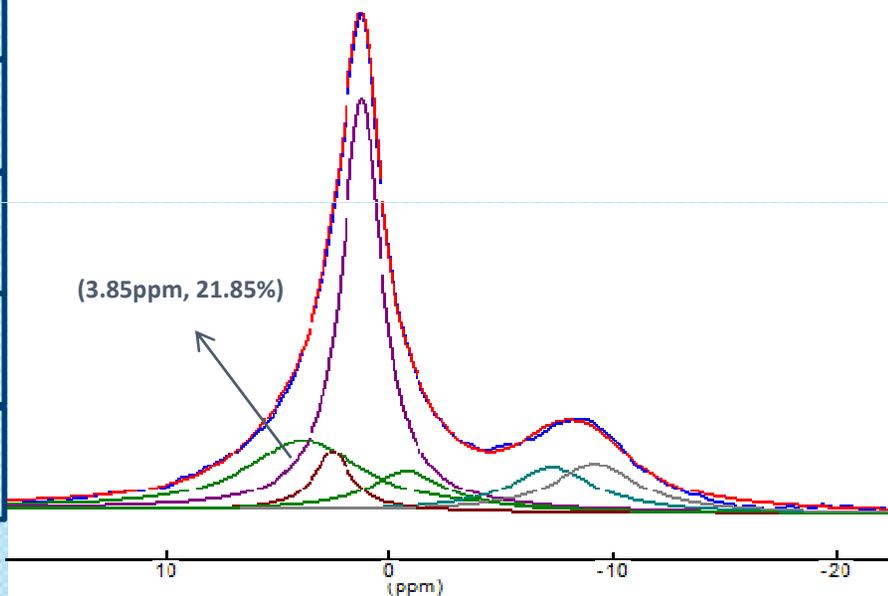
Conclusions

Perspectives

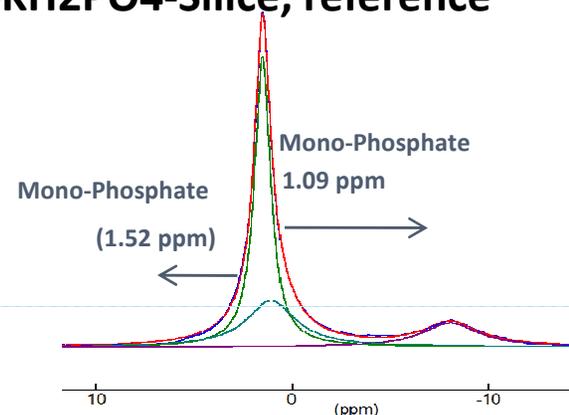
Co-adsorption de (Ribose+ KH_2PO_4 +Adénine)/ SiO_2

Décomposition de la RMN de ^{31}P :

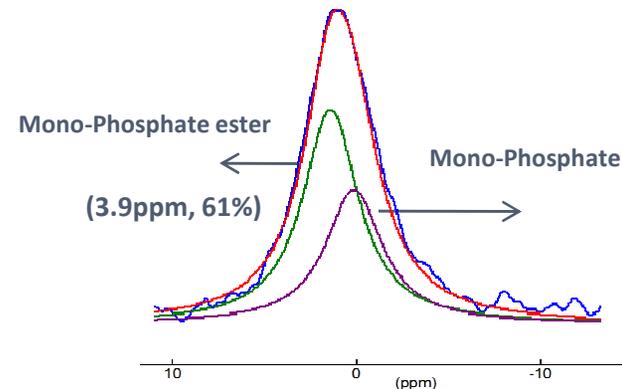
1-(Adénine+ribose+phosphate)-Silice



2- KH_2PO_4 -Silice, référence



3-AMP-Silice, référence



Formation de l'AMP par co-adsorption sur la silice, à 70 °C

Contexte
général

Réactivité du
ribose

Formation
de
nucléotides

Conclusions

Perspectives

Conclusions

1- Haute stabilisation thermique du ribose adsorbé sur la surface de la silice :

- Forme cyclique : en présence de zinc
- Forme linéaire : en présence de cuivre

2- Formation de l'AMP sur la surface de la silice par co-adsorption de ses trois constituants

Contexte
général

Réactivité du
ribose

Formation
de
nucléotides

Conclusions

Perspectives



Contexte général
Réactivité du ribose
Formation de nucléotides
Conclusions
Perspectives

Perspectives (en cours de réalisation):

- 1-Phosphorylation du ribose en présence des sels métalliques : augmenter les rendements
- 2-Effet du rayonnement UV et du pH sur la stabilité des molécules et sur leurs condensations : phosphorylation et glycosylation
- 3- Oligomérisation : condensation des nucléotides (AMP-UMP) sur la surface de la silice
- 4- Influence d'autres surfaces minérales sur ces réactions de condensation: Montmorillonite, saponite...

Support Financier



ACAV

Île de France

Yannick Millot (LRS: [RMN](#))

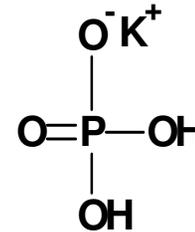
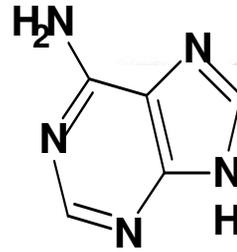
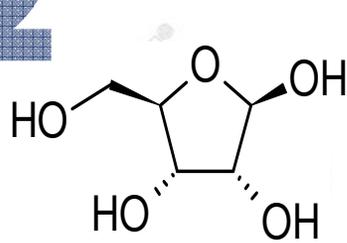
France Costa-Torro (IMPC: [RMN](#))

Emilie-Laure Zins (MONARIS: [ATR](#))

merci

pour

votre



Attention!

Silice amorphe

« Savoir où l'on veut aller, c'est très bien, mais il faut encore montrer qu'on y va »