

# Pétrole prébiotique, Chiralité prébiotique

Mekki-Berrada Ali, individuel, Paris France. [mekali@free.fr](mailto:mekali@free.fr)

J'ai proposé 2 posters : « pétrole prébiotique » pour la question n°15 et « chiralité prébiotique » pour la question n°14.

J'ai commencé ce travail théorique sur les origines de la vie en individuel à partir de 2006 . J'ai suivi le cheminement de ma réflexion en me posant, étape par étape, les questions les plus basiques et en posant comme postulat la réponse à la première question. Ces questions sont tout à fait indépendantes de celles de ce workshop dont je n'ai pris connaissance qu'en 2014.

Aussi on comprendra mieux ma démarche en exposant ici l'historique de mes travaux et mes réflexions actuelles issues du workshop, à la place d'un résumé étendu de ces 2 articles qui sera de toute façon incomplet. Les résumés tirés des articles publiés sont exposés en dernier avec les liens internet correspondant.

## Historique de mes travaux jusqu'au workshop OQOL2014

Mes recherches sur un système ouvert constitué d'un réseau simple de réactions chimiques catalysées par un groupement de quelques acides aminés et d'un coenzyme se sont trouvées vite dans une impasse.

### *Pétrole prébiotique*

La voie des liposomes m'est apparue très vite prometteuse notamment par la délimitation d'un intérieur où peut progresser l'ordre et la possibilité d'une synthèse abiotique de leurs acides gras. Seulement cette synthèse se confronte à la polémique du pétrole abiotique.

Aussi j'ai posé comme postulat de départ pour l'investigation sur les origines de la vie, le postulat suivant:

**"La classe des molécules les plus complexes du vivant qui puissent avoir une origine géochimique et abiotique c'est la classe des acides gras à longues chaînes aliphatiques".**

À partir de là, comme le pétrole abiotique paraît se former dans la croûte terrestre, j'ai cherché à établir l'état des recherches sur la constitution d'une soupe prébiotique en profondeur de la croûte terrestre et non en surface, car aux acides gras il faut ajouter les éléments N, P et S. Cette idée me paraissait dès le début contre-intuitive pour l'azote et le soufre, car l'azote se trouve essentiellement dans l'atmosphère et le soufre et ses dérivés inhibent la synthèse du pétrole synthétisé par le procédé Fischer-Tropsch, utilisé en industrie. Et ce d'autant plus que j'étais à contre-courant des théories sur les origines de la vie et de leurs résultats, théories qui partent de l'expérience de Miller-Urey qui, elle, se déroulerait dans une atmosphère primitive riche en N<sub>2</sub> et qui n'existe plus à cause de l'apparition de l'oxygène O<sub>2</sub>.

Mais cette soupe prébiotique souterraine que j'ai appelée "pétrole prébiotique" a un avantage énorme par rapport à celle issue de l'atmosphère primitive, c'est qu'elle est actuelle. Il suffit de démontrer son existence géochimique, même indirectement à cause de l'omniprésence du pétrole fossile. Cet avantage est aussi d'ordre conceptuel. Son existence n'est pas due à un phénomène unique du passé, qu'on ne peut plus reproduire, mais elle est due à un processus qui se produit continuellement et donc qu'on peut reproduire nous-mêmes.

### *Chimio-osmose prébiotique*

Cet article essaye de répondre à la question primordiale : peut-il y avoir échange entre l'intérieur organisé, comme le suppose le postulat, et l'extérieur du liposome avec ou sans têtes hydrophiles ? La compréhension de ces échanges chez le vivant met en œuvre 4 processus physiques essentiels : des voies de passage (canaux), un potentiel électro-chimique, un périplasma et la ségrégation Na/K. Tout ça chapeauté par des protéines.

A l'origine, les protéines n'existant pas, il reste la possibilité que des acides aminés de la soupe

prébiotique s'accrochent aux têtes hydrophiles et s'enfoncent dans la membrane pour former des voies de passage aidés par des différences de potentiel localisés et temporaires de très faible puissance. Encore faut-il que les têtes existent ! Cet article pose beaucoup de questions pour un maigre résultat : comment vont s'établir des différences de potentiel conséquents ? pourquoi et comment la ségrégation Na/K va-t-elle s'établir ? Le périplasma est-il nécessaire au début de cette évolution moléculaire ?

### *Chiralité prébiotique*

Cet article essaye de résoudre le problème de la synthèse des têtes hydrophiles à partir du glycérol qui semble inexistant dans les conditions prébiotiques, en tout cas d'après la littérature que j'ai présentée dans l'article « pétrole prébiotique ».

En fait l'article « chiralité prébiotique » commence par démontrer les chiralités des sucres et des acides aminés pour résoudre le problème de la cohésion du liposome entamée incorrectement dans « chimio-osmose prébiotique ».

L'hypothèse d'une estérification du DHA-P suivie d'une hydrogénation par H<sub>2</sub> (soupe prébiotique), catalysées toutes les 2 par la surface polyanionique (acides gras) et en synergie avec la mise en place de la cohésion mécanique due à la chiralité des L-acides aminés semble cohérente avec les réactions enzymatiques correspondantes.

Ce résultat semble encourageant mais en fait il est anormal car il contrevient au principe que les réactions chimiques spontanées (création de liaison covalente) sont incompatibles en général avec l'activité enzymatique. Si les recherches sur les origines de la vie avancent toujours les réactions spontanées comme début de l'évolution moléculaire, c'est parce qu'elles partent de la soupe prébiotique et espèrent résoudre le problème plus tard.

En tout cas j'ai pris ce résultat tel quel et au lieu de le rejeter je me suis posé la question suivante : Pourquoi et comment les réactions spontanées ont pu être écartées ? Et parmi elles, les réactions faisant intervenir H<sub>2</sub>O sont les plus nombreuses et les plus importantes alors que la bactérie est faite de 70 % d'eau en volume.

C'est avec ces questionnements de canaux d'échange et de réactions spontanées que j'ai abordé le séminaire OQOL2014, intéressé en premier par la prestation orale sur « Towards co-evolution of membrane and metabolism » n° 04-1 qui concerne mes 3 articles.

## **Développements à la suite du séminaire**

Ces développements sont le résultat de l'intérêt que j'ai porté à toutes les prestations, les posters compris. C'est une prise de conscience et non une déduction à partir d'une discussion ou bien une hypothèse émise par quelqu'un.

C'est en écoutant la prestation « Towards co-evolution of membrane and metabolism » qui traite de la perméabilité de peptides à travers la membrane que j'ai réalisé que les voies de passage à travers la membrane pouvaient se former dès la formation du liposome et qu'elles pouvaient ensuite évoluer en canaux protéiques. J'ai publié un article juste après le séminaire sous le titre « évolution de la membrane prébiotique » pour démontrer les processus physiques en action (lire le résumé ci-dessous pour la suite).

- Les conséquences conceptuelles immédiates à la suite de cette hypothèse, c'est que
  - On ne cherche plus à imaginer l'établissement des voies de passage, mais à suivre leur transformation en canaux protéiques ;
  - La ségrégation Na/K peut se faire sans comprendre le pourquoi et le comment ;
  - grâce à cette ségrégation les potentiels électro-chimiques peuvent être plus puissants, sans atteindre la puissance en présence d'un périplasma ;
  - Les acides aminés peuvent intervenir dans l'évolution moléculaire plus facilement et précocement car ils peuvent remplacer les acides gras des voies d'échange au lieu de s'accrocher aux têtes hydrophiles des phospholipides pour pénétrer dans la membrane.

- Et ceci tout en gardant les potentialités évolutives offertes par les surfaces polyanioniques puis zwitterioniques des vésicules reverses (dans l'huile) et des liposomes en formation et par la synergie de la cohésion mécanique due aux acides aminés (voir chiralité prébiotique).
- Ensuite, le fait que la ségrégation Na/K puisse se réaliser, m'a poussé à chercher
  - Comment peut-elle s'établir ? L'hydratation de Na et Li ralentit leurs déplacements entre 2 électrodes plus que pour K. Ce qui fait qu'ils ont plusieurs couches d'hydratation, la dernière avec des molécules H<sub>2</sub>O plus libres. Donc l'ensemble peut se déplacer plus facilement.
  - Pourquoi y a-t-il ségrégation ? Les sels de K s'hydratent relativement peu par rapport à ceux de Na et Li. K s'associe donc plus aux ions minéraux. C'est pourquoi le rapport Na/K est très grand dans l'eau de mer que dans la croûte terrestre. Dans le liposome les ions de type minéral sont le phosphate et le radical ammonium. Donc il y reste avec eux.
  - Conséquence : Je comprends mieux l'éviction des réactions spontanées dans le métabolisme, en tout cas celles qui utilisent H<sub>2</sub>O. Les hydrolyses ne pourraient plus utiliser les H<sub>2</sub>O adsorbées sur les surfaces et les protéines, et les H<sub>2</sub>O produites par les réactions inverses, sont éliminées par Na qui sort du liposome. Ce qui déplace l'équilibre de ces dernières réactions vers des molécules métastables, « riches en énergie » (anhydrides de phosphate), ou vers des molécules à liaison covalente plus solide (liaison peptidique). Il y a synergie entre ségrégation et estérification des acides gras.
- Ces développements m'ont permis d'entrevoir l'évolution moléculaire après l'initialisation du métabolisme:

- On peut dire que l'étape d'initialisation du métabolisme s'achève quand la surface des acides gras sera entièrement estérifiée, le système atteignant alors un état stationnaire loin de l'équilibre.

Les réactions spontanées n'existent plus : les hydrolyses sont interdites et celles qui produisent H<sub>2</sub>O sont bloquées par la stabilisation de la ségrégation Na/K. Ces dernières réactions sont surtout des phosphorylations en relation directe avec l'estérification des acides gras et donc avec la ségrégation Na/K.

- De ce point de vue la synthèse des nucléotides monophosphates comme décrite dans « chiralité prébiotique » paraît comme une réaction spontanée non liée à la catalyse effectuée par la surface d'acides gras. Et à la stabilisation de la ségrégation Na/K elle sera présente ce qui n'est pas compatible avec le métabolisme biotique.

Une hypothèse minimaliste serait la catalyse des nucléotides monophosphates par la surface des acides gras de la même façon, à peu près, que l'estérification des têtes carboxyliques (hydrogénation par H<sub>2</sub>, puis estérification par DHA-P). Les bases nucléiques étant hydrophobes, s'incorporeraient dans la membrane et présenteraient leur azote réactif, à côté des têtes carboxyliques, qui fixera un D-glycéraldéhyde-3P et un acétaldéhyde (désoxynucléotide) ou un glycolaldéhyde (nucléotide).

- La suite de l'évolution moléculaire est le fait des acides aminés. Avec la disparition des H<sub>2</sub>O mobiles, les acides aminés auront tendance à s'assembler plus fortement par des liaisons hydrogènes entre leurs zwitterions.

Dans certains endroits, les pores, au niveau des têtes hydrophiles ou simplement entourés d'une bonne couche d'hydratation, ils formeront des structures analogues aux peptides, développant des forces physiques (dipôles électriques avec les hélices alpha par exemple), nettement plus faibles et moins spécifiques (ne dépendant pas de la séquence d'acides aminés), mais favorisant néanmoins la création de liaisons covalentes. Ces réactions ne sont pas spontanées, elles sont dirigées par les contraintes imposées par la ségrégation Na/K, et elles sont localisées. Des réactions de transfert de groupes phosphorylés ne nécessitant pas de H<sub>2</sub>O, et des hydrolyses de liaisons anhydrides utilisant des H<sub>2</sub>O adsorbées, couplées à des réactions sans H<sub>2</sub>O peuvent alors s'effectuer.

## La liste des résumés dans l'ordre chronologique

### Pétrole prébiotique

Le travail théorique et bibliographique sur l'origine géochimique de la vie, que je présente ici part du postulat suivant:

***"La classe des molécules les plus complexes du vivant qui puissent avoir une origine géochimique et abiotique c'est la classe des acides gras à longue chaîne aliphatique".***

Cette idée provient de la polémique sur le pétrole abiotique pour l'industrie, et des premières mesures d'hydrocarbures abiotiques au niveau des dorsales médio-océaniques ( Charlou J.L. et al. 2002, Proskurowski G. et al. 2008 ). Pour aller plus loin et proposer une expérimentation globale sur l'origine de la vie, je propose dans cet article l'idée que la soupe prébiotique, ou pétrole prébiotique, serait issue de la diagénèse du mélange clathrates de gaz/sédiments. Les gaz, H<sub>2</sub> H<sub>2</sub>S N<sub>2</sub> CO<sub>2</sub> CH<sub>4</sub>, sont produits au niveau des dorsales, et à grande échelle sur le plancher océanique, par la serpentinisation. Les sédiments contiendraient les hydrogénéphosphates comme source de phosphate et les minéraux nécessaires à la catalyse surfacique.

Les conditions extrêmes dans lesquelles vivent certains procaryotes et les pressions et températures des gisements de pétrole fossile sous-marins sont proches. La pression hydrostatique tourne autour de 1,5 kbar et la température est inférieure à 150 °C.

Cette expérimentation que je propose est tout à fait faisable de nos jours puisque ces conditions sont utilisées

- dans les recherches et l'exploration du pétrole fossile;
- dans le domaine de la chimie organique qu'on appelle "la chimie verte" et où les températures restent basses et la pression peut atteindre les 10 kbars (Eldik R.V. et al. 2008).
- pour étudier la biologie des procaryotes vivant dans le pétrole fossile et d'un intérêt industriel. Ces études sont tout à fait comparables à l'expérimentation avec du pétrole prébiotique.
- enfin cette expérimentation peut s'appuyer sur la recherche sur l'origine abiotique de CH<sub>4</sub> sur Mars et l'origine abiotique des hydrocarbures sur Titan.

L'étape suivante sur la recherche théorique de l'origine de la vie est la synthèse abiotique des liposomes. La synthèse abiotique des liposomes nécessite juste celle du glycérol et de l'éthanol-amine ( ou la sérine) à estérifier au phosphate et à l'acide gras. L'état de la recherche sur la synthèse abiotique de ces molécules montre que celle de la sérine, de l'éthanol-amine ainsi que celle des 1ères étapes de la réaction de formose ( Glyceraldéhyde, glycolaldéhyde et dihydroxyacétone) sont tout à fait possibles dans la soupe prébiotique issue de la diagénèse des clathrates de gaz, surtout grâce à la présence de H<sub>2</sub>. Par contre les synthèses du glycérol en laboratoire et en industrie sont si drastiques et complexes que j'ai proposé pour l'initialisation du métabolisme dans les vésicules d'acides gras, une hydrogénation par H<sub>2</sub> du Glyceraldéhyde-P ou de la DHA-P (dihydroxyacétone-phosphate) en glycérol-3P après estérification sur l'acide gras, hydrogénation facilitée par le pouvoir catalytique de la surface multi-anionique de ces vésicules.

Cette idée, je l'ai approfondie dans l'article "chiralité prébiotique" où je montre que la cohésion mécanique du liposome est à l'origine de l'homochiralité des sucres et des acides aminés et qu'elle accélère l'initialisation du métabolisme. Dans cet article j'ai pu faire l'ébauche d'une dizaines d'étapes dans l'évolution du métabolisme prébiotique.

Par ailleurs j'ai écrit un 3ème article, "chimio-osmose prébiotique", pour ébaucher la mise en place de canaux ioniques indispensables à la communication du liposome avec son environnement. L'initialisation des canaux ioniques se base sur la nature zwitterionique des phospholipides, sur la cohésion mécanique du liposome et sur le potentiel électrique à travers la bicouche. Ce potentiel électrique serait à l'origine de la chimio-osmose prébiotique, moteur de la continuité de l'évolution moléculaire. Cet article-ci, sur le pétrole prébiotique, est à la base de tous ces travaux.

### Chimio-osmose prébiotique

En appliquant la théorie chimio-osmotique de Peter D. Mitchell(1961), à un système de liposomes et de ionophores, dans un environnement abiotique, la réflexion menée dans ce travail, conclut à la formation de protéines membranaires fonctionnelles et à l'initialisation du métabolisme à l'intérieur du liposome, par ce système.

Le métabolisme ne se conçoit plus alors comme un ensemble de réactions chimiques en réseau synchrone, soumises aux lois de la thermodynamique, mais comme deux réseaux couplés de protons et d'électrons soumis aux lois électromagnétiques et dont les structures sont implantées dans la membrane, créées et maintenues par le processus chimio-osmotique.

Les évolutions concomitantes du métabolisme, des structures et du processus chimio-osmotique se renforcent mutuellement et devraient aboutir à un organisme qui évolue de façon cohérente.

Au début de l'évolution moléculaire, chaque partie du système peut se reproduire indépendamment l'une de l'autre. Les liposomes peuvent intégrer des phospholipides abiotiques ou synthétisés par le nouveau métabolisme et se scinder en deux, sans endommager les îlots de protéines membranaires.

Les oligo-nucléotides peuvent se dupliquer par appariement entre bases.

Deux copies d'oligo-nucléotides peuvent se lier par des liaisons hydrogènes à deux groupes d'acides aminés presque identiques, intégrés à la membrane sur la face interne du liposome et positionnés par le processus chimio-osmotique. Cette reproduction des groupes d'acides aminés, par l'intermédiaire de copies d'oligo-nucléotides, amorce le processus de traduction qu'on connaît chez le vivant.

La reproduction de ces 3 parties de façon coordonnée doit être envisagée ultérieurement dans une étude approfondie des ribosomes et de la traduction.

L'hypothèse de la formation géochimique d'une poche de pétrole abiotique est envisagée, dans cette réflexion, comme environnement prébiotique pour la chimio-osmose prébiotique. Cette hypothèse fait suite aux travaux en laboratoire et sur le terrain sur les origines de la vie au niveau des sources hydrothermales des dorsales océaniques.

### **Chiralité prébiotique**

Le rapprochement des phospholipides, dans la bicouche d'un liposome, provoque leur rotation autour de leur axe d'acides gras, générant une force qui rapproche les 2 feuillets de la bicouche. Dans cette étude théorique je montre que pour obtenir la plus grande cohésion du liposome, par ces forces, la sérine de la tête hydrophile doit avoir une chiralité L. Dans le cas où la tête hydrophile serait absente les acides aminés de chiralité L pourraient contribuer à cette cohésion en prenant la place de la L-sérine. Certains coenzymes présentant une configuration analogue à l'éthanolamine pourraient y contribuer aussi. C'est le cas de la pyridoxamine, de la thiamine et du tétrahydrofolate prébiotiques.

Le regroupement des acides aminés de chiralité L et de la pyridoxamine sur la paroi pourrait initialiser le métabolisme prébiotique de ces seuls acides aminés. C'est ce qui expliquerait l'origine de l'homochiralité des acides aminés dans le vivant.

Par ailleurs je montre que, dans la tête hydrophile, l'estérification du glycérol-phosphate à 2 acides gras passe par le positionnement de la dihydroxyacétone-phosphate et du L-glyceraldéhyde-3-phosphate, mais pas du D-glyceraldéhyde-3-phosphate, avant leur hydrogénation en glycérol-3-phosphate. L'accumulation du D-glyceraldéhyde-3-phosphate dans le cytoplasme déplacerait les équilibres thermodynamiques vers la synthèse de la D-dATP à partir du D-glyceraldéhyde-3-phosphate, de l'acétaldéhyde et de l'adénine prébiotique, réaction qui ne nécessite pas de coenzyme dans le métabolisme biotique. La D-dATP et la thiamine, plus le métabolisme prébiotique des acides aminés L sur la paroi, initialiseraient les voies des D-pentose-phosphates et des D-nucléotides à partir de la réaction D-glyceraldéhyde-3-phosphate + dihydroxyacétone-phosphate et des bases nucléiques prébiotiques.

L'épuisement du glycéraldéhyde prébiotique (racémique) et le métabolisme biotique naissant, dominé par le D-glycéraldéhyde-3-phosphate, expliqueraient l'origine de l'homochiralité des sucres dans le vivant.

### **Évolution de la membrane prébiotique**

Je propose dans cette lettre une nouvelle façon de concevoir la formation d'un liposome avec des pores. C'est un processus physique qui est la conséquence logique de la formation d'un liposome dans une poche de pétrole prébiotique comme décrite dans l'article « pétrole prébiotique » : Les pores apparaîtraient pendant la formation du liposome et l'évolution moléculaire qui suit servirait à consolider et à rendre de plus en plus fonctionnel l'ensemble.

En effet les feuillettes lipidiques, issus de la soupe prébiotique, sont constitués de phospholipides ou d'acides gras hétérogènes qui se regrouperont, par cohésion mécanique, en des ensembles à longueurs de chaîne aliphatique à peu près identiques. Ce regroupement s'accroît avec les forces surfaciques énormes qui apparaissent durant ce processus.

Quand 2 groupes à chaînes aliphatiques courtes se trouvent face à face, la répulsion de leurs dipôles électriques les contraint à adopter une configuration à énergie minimale, en forme de tuyau traversant la membrane, les chaînes aliphatiques pénétrant dans la zone hydrophobe et les têtes hydrophiles se mettant en contact avec l'eau qui peut alors circuler entre l'intérieur et l'extérieur du liposome.

A la fragilisation des feuillettes lipidiques due aux forces surfaciques et aux répulsions électriques des dipôles il faut ajouter la différence de pression osmotique de part et d'autre de la membrane qui pousse l'eau à la traverser. Cette différence de pression est due au fait que la phase eau principale est constituée du contenu des vésicules ayant avorté qui peut être différent de celui des liposomes formés.

### **Liens vers les publications :**

[https://en.wikiversity.org/wiki/Prebiotic\\_Petroleum](https://en.wikiversity.org/wiki/Prebiotic_Petroleum)

[https://en.wikiversity.org/wiki/Prebiotic\\_chemo-osmosis](https://en.wikiversity.org/wiki/Prebiotic_chemo-osmosis)

[https://en.wikiversity.org/wiki/Prebiotic\\_chirality](https://en.wikiversity.org/wiki/Prebiotic_chirality)

[https://en.wikiversity.org/wiki/Evolution\\_of\\_prebiotic\\_membrane](https://en.wikiversity.org/wiki/Evolution_of_prebiotic_membrane)

Posters : <https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Prebiotic-Petroleum.pdf>

<https://commons.wikimedia.org/wiki/File:Prebitotic-chirality.pdf>