

L'origine de la vie et les métalloenzymes à fer-soufre

Juan C. FONTECILLA-CAMPS

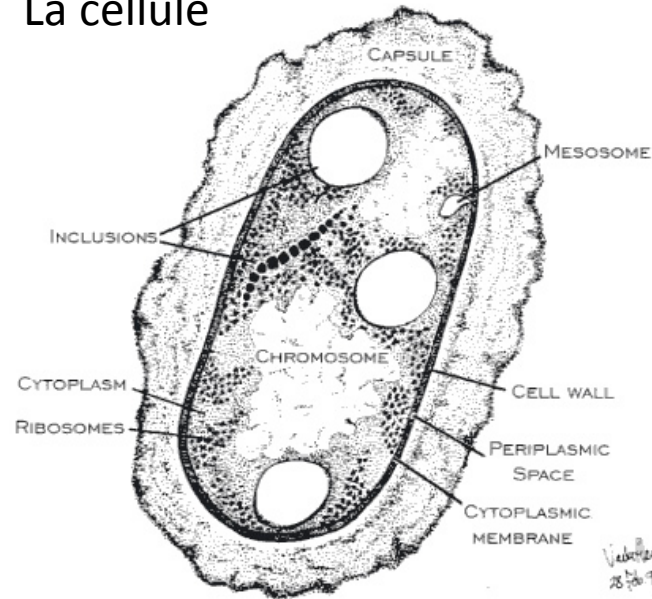
Institut de Biologie Structurale
Laboratoire de Cristallographie et Cristallogenèse
de Protéines, CEA, CNRS, Université J. Fourier

Collège de France, 26 Mai 2010



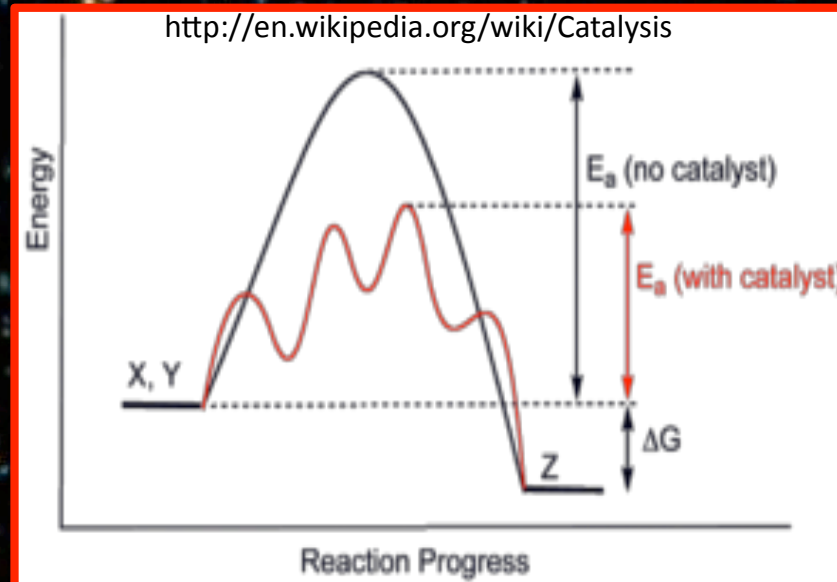
La terre avant la vie: L'atmosphère primitive contenait de la vapeur d'eau et une variété de composés chimiques émis par des éruptions volcaniques.

La cellule



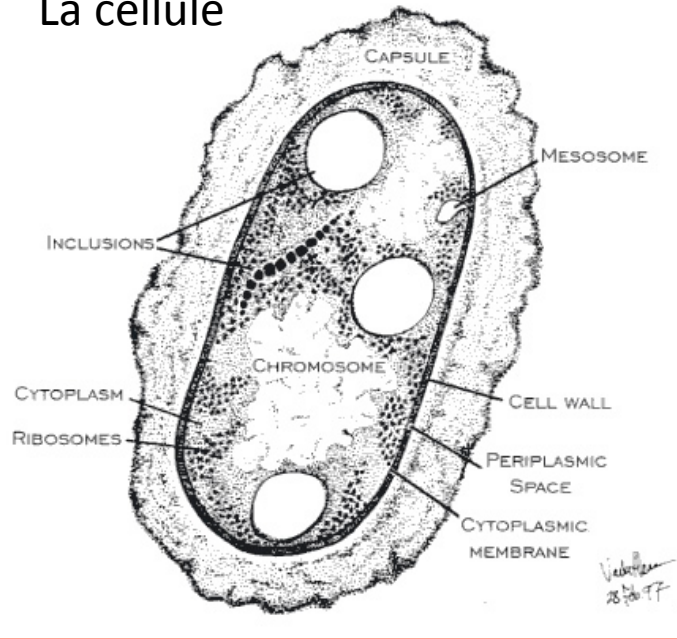
Catalyse (enzymes et ribozymes)

Métabolisme:
Anabolisme
et
Catabolisme



Réplication et
transmission
de
l'information
génétique.

La cellule



La cellule est un **systeme ouvert** qui a besoin d'énergie sous deux formes très différentes:

- Rapide et instable, de l'**ATP** obtenu grâce aux gradients de protons (H^+) et
- Emmagasinée et stable, grâce à la synthèse par des électrons à très bas potentiel, de composés tels que des sucres et des lipides.

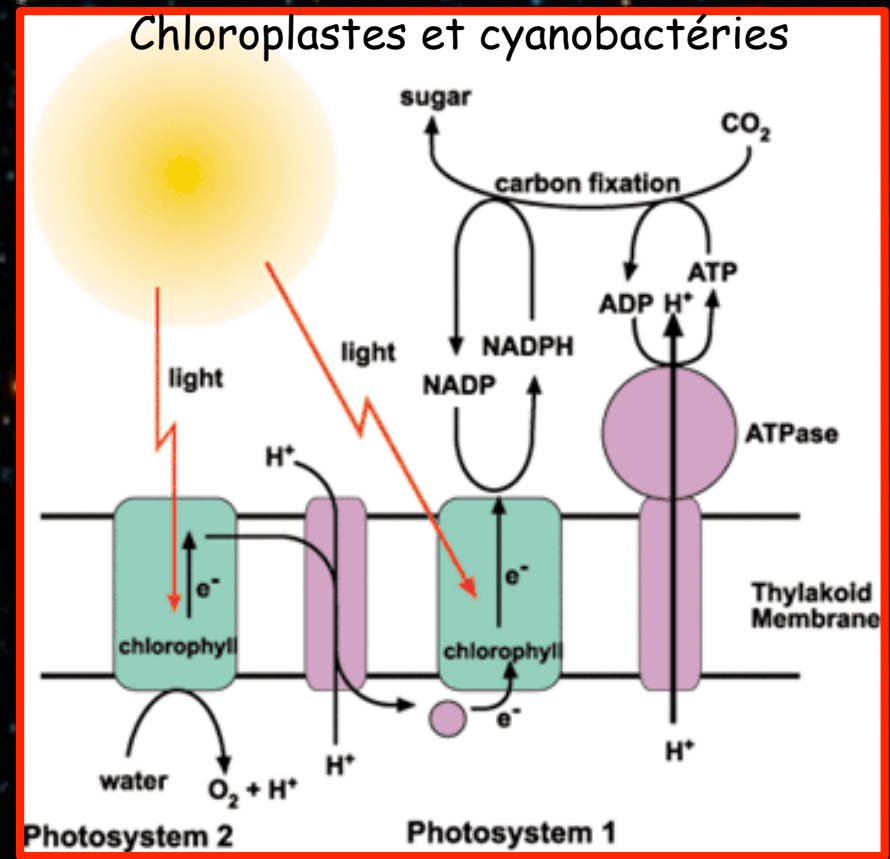
D'où proviennent à l'origine ces électrons à très bas potentiel nécessaires à la vie?

- Soit de l'oxydation de composés chimiques inorganiques (chimolithotrophie)
- Soit de la photosynthèse (photolithotrophie):

La lumière solaire excite des électrons qui acquièrent des potentiels très négatifs.

Photosynthèse oxygénique →

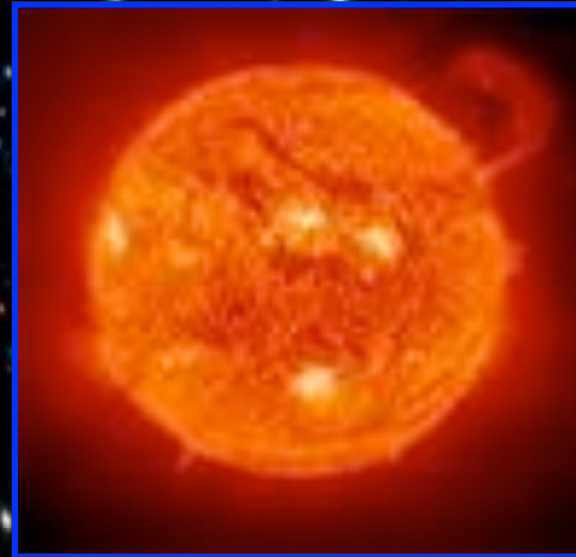
<http://library.thinkquest.org/C004535/media/photosystem.gif>



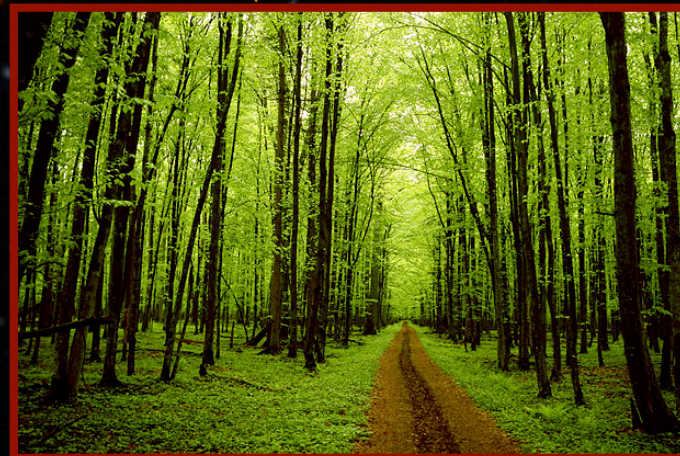
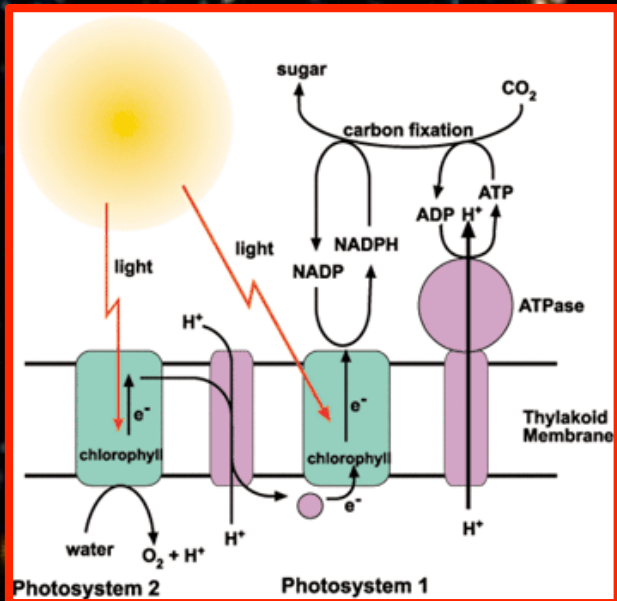
Aujourd'hui la photosynthèse a lieu surtout à la surface des océans et dans des grandes forêts

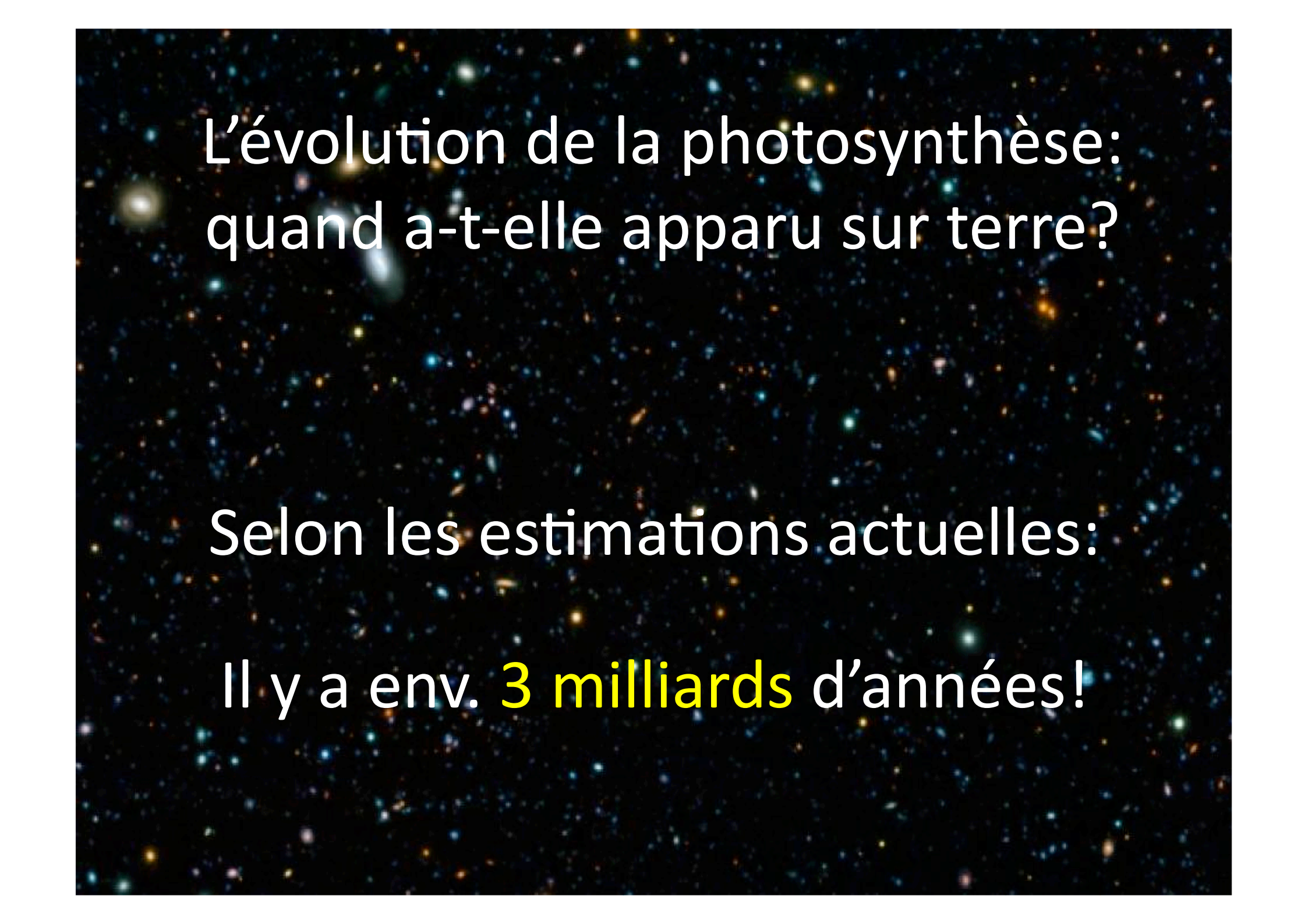


$h\nu$



$h\nu$





L'évolution de la photosynthèse:
quand a-t-elle apparu sur terre?

Selon les estimations actuelles:

Il y a env. **3 milliards** d'années!



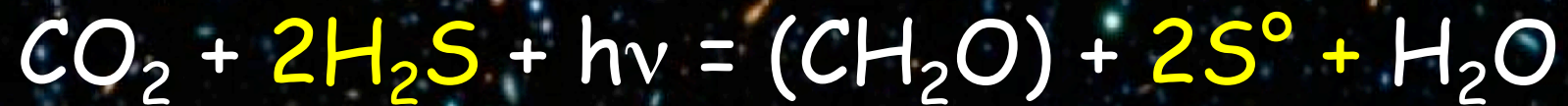
Evidence de l'activité photosynthétique: Stromatolithes

La photosynthèse oxygénique et la "contingence" biologique



Modified from figure 17.1 The Earth's Atmosphere, p. 276, Chapter 17 Atmosphere, Water & Weather by P. Brimblecombe and T.D. Davies, in The Cambridge Encyclopedia of Earth Sciences, David G. Smith, editor, Cambridge University Press, 1981, 496pp.

La photosynthèse a d'abord évolué comme un processus anoxygénique (sans production d'oxygène) chez des bactéries qui étaient proches des bactéries vertes sulfureuses actuelles:

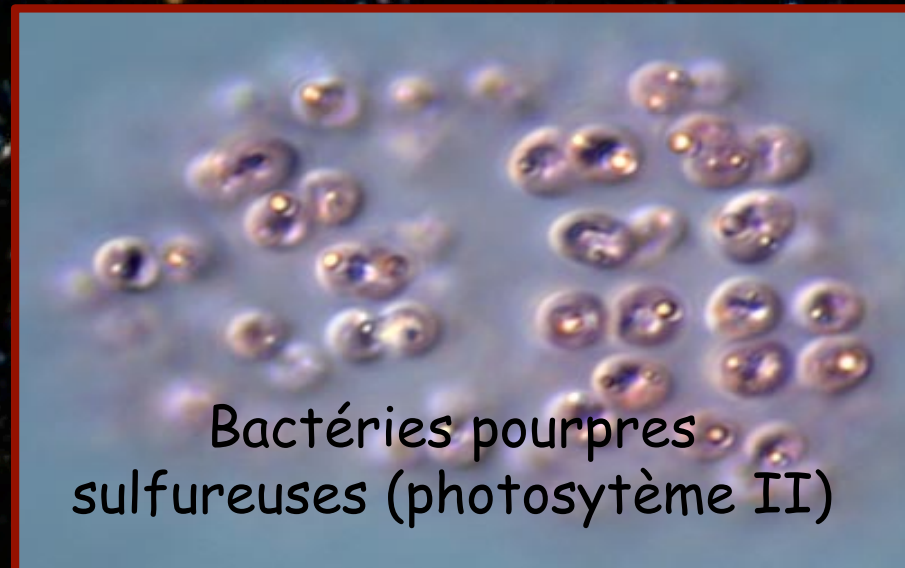


Bactéries vertes sulfureuses

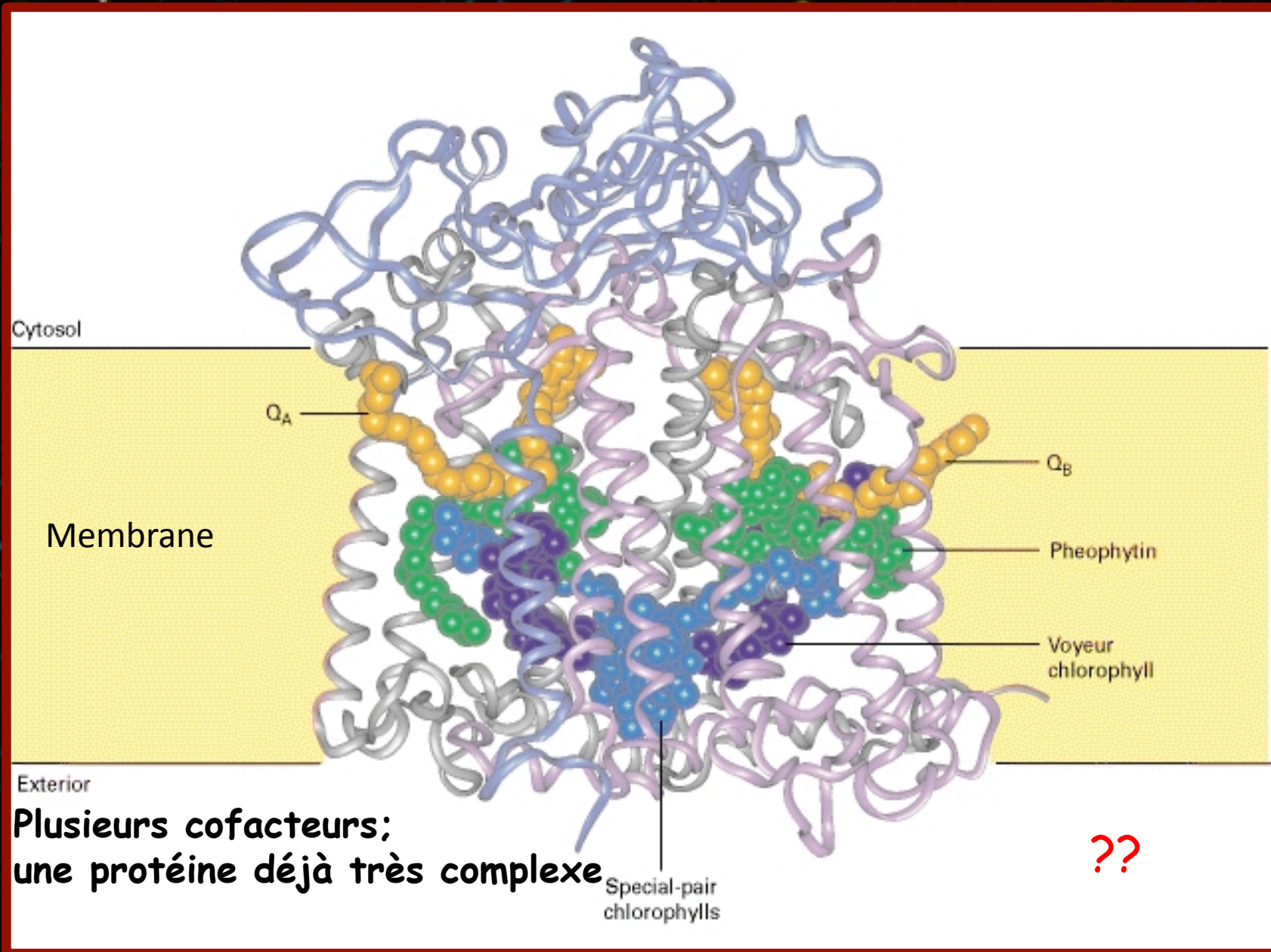
Ce type de photosynthèse impliquait un seul photosystème protéique (le PS I ou P_{700})



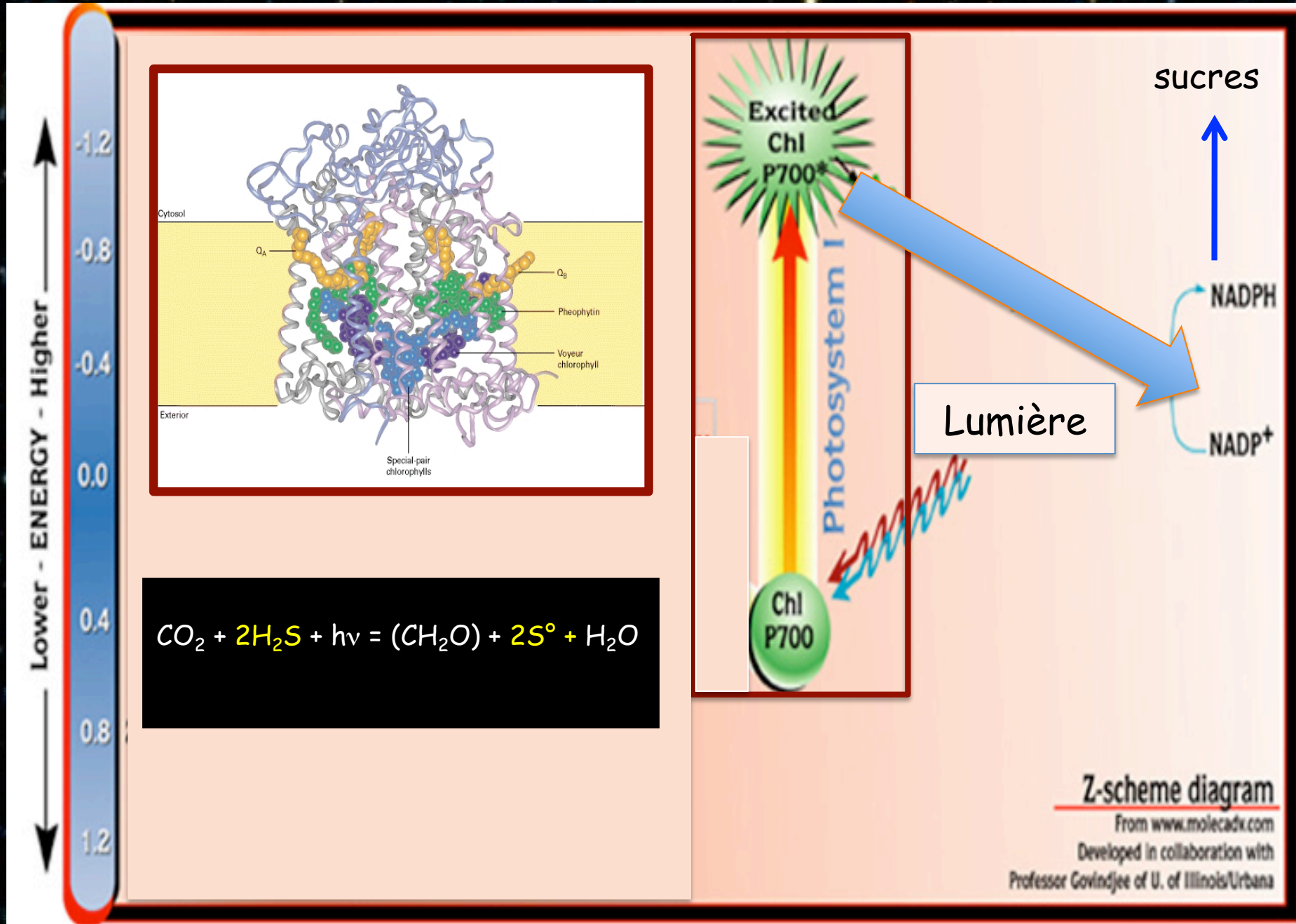
Bactéries vertes sulfureuses



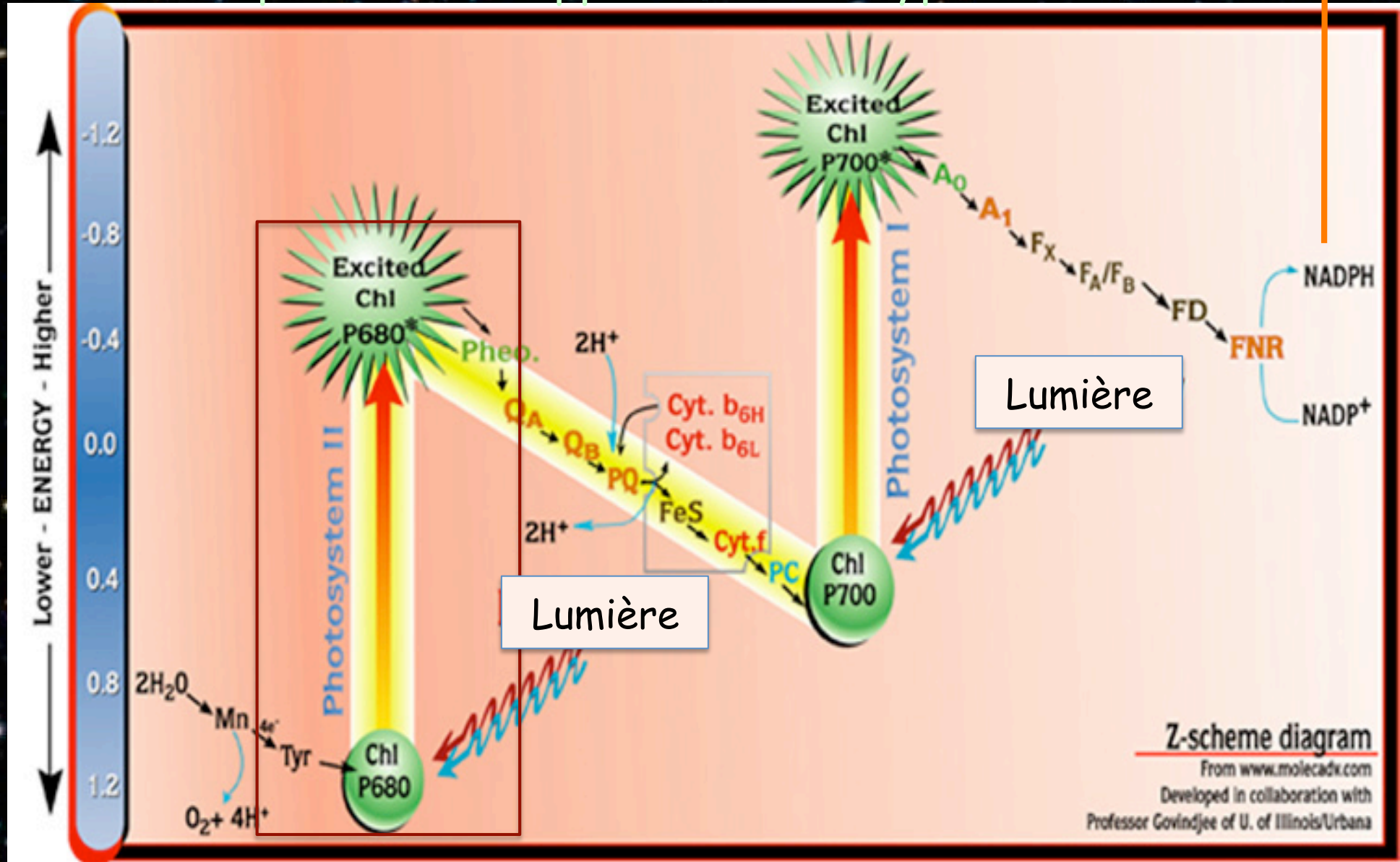
Photosystème I (P₇₀₀)



La Photosynthèse Anoxygénique (PSI)



La Photosynthèse par des Cyanobactéries et par des Chloroplastes fait appel aux deux types de PS. Sucres, graisses, protéines, etc.



↑ Un évènement majeur

Z-scheme diagram
 From www.molecadx.com
 Developed in collaboration with
 Professor Govindjee of U. of Illinois/Urbana

Pour résumer:

Photosynthèse oxygénique:



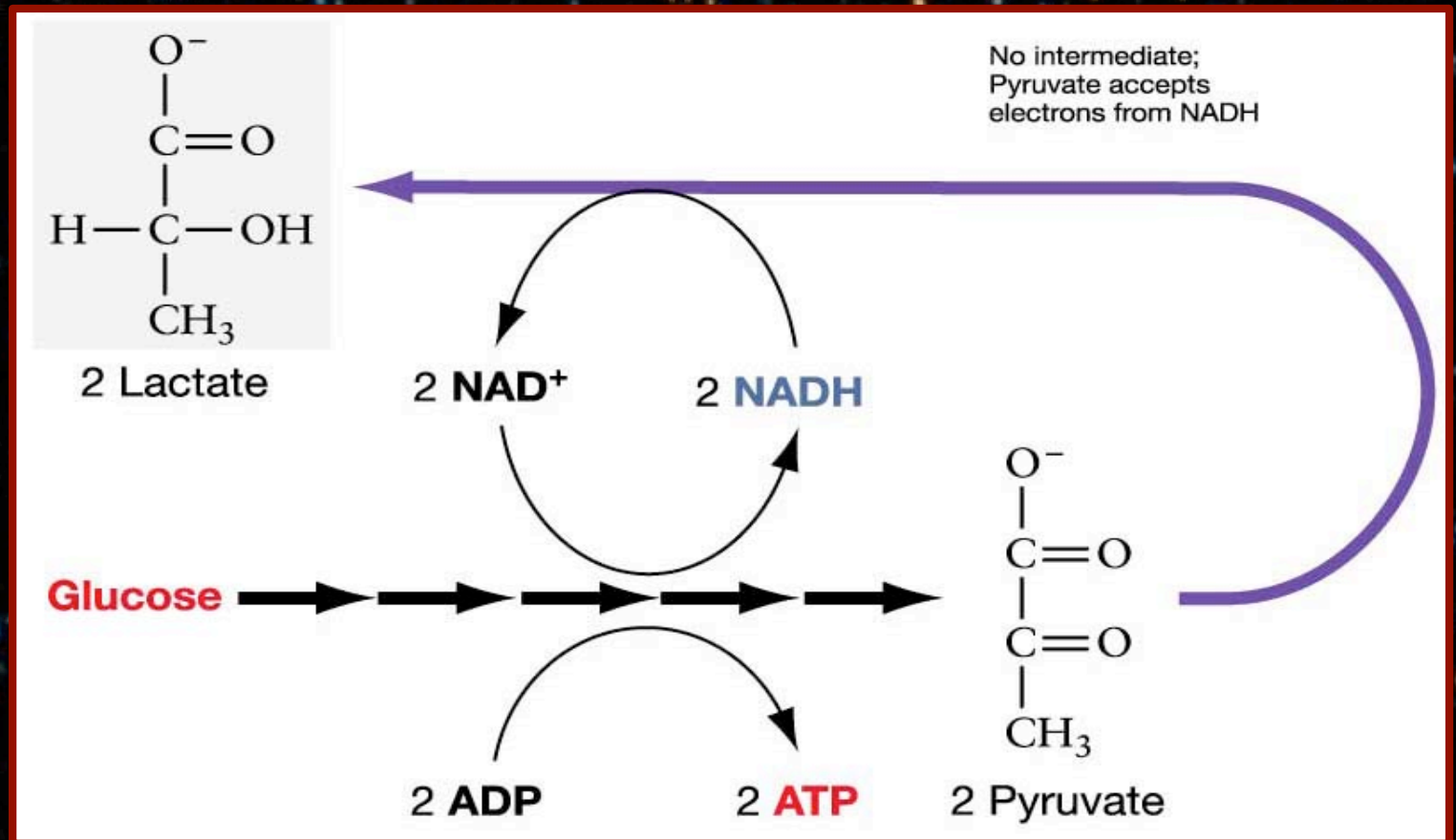
Chez les hétérotrophes aérobies et les plantes la réaction opposée libère l'énergie emmagasinée:

Respiration (combustion ménagée):



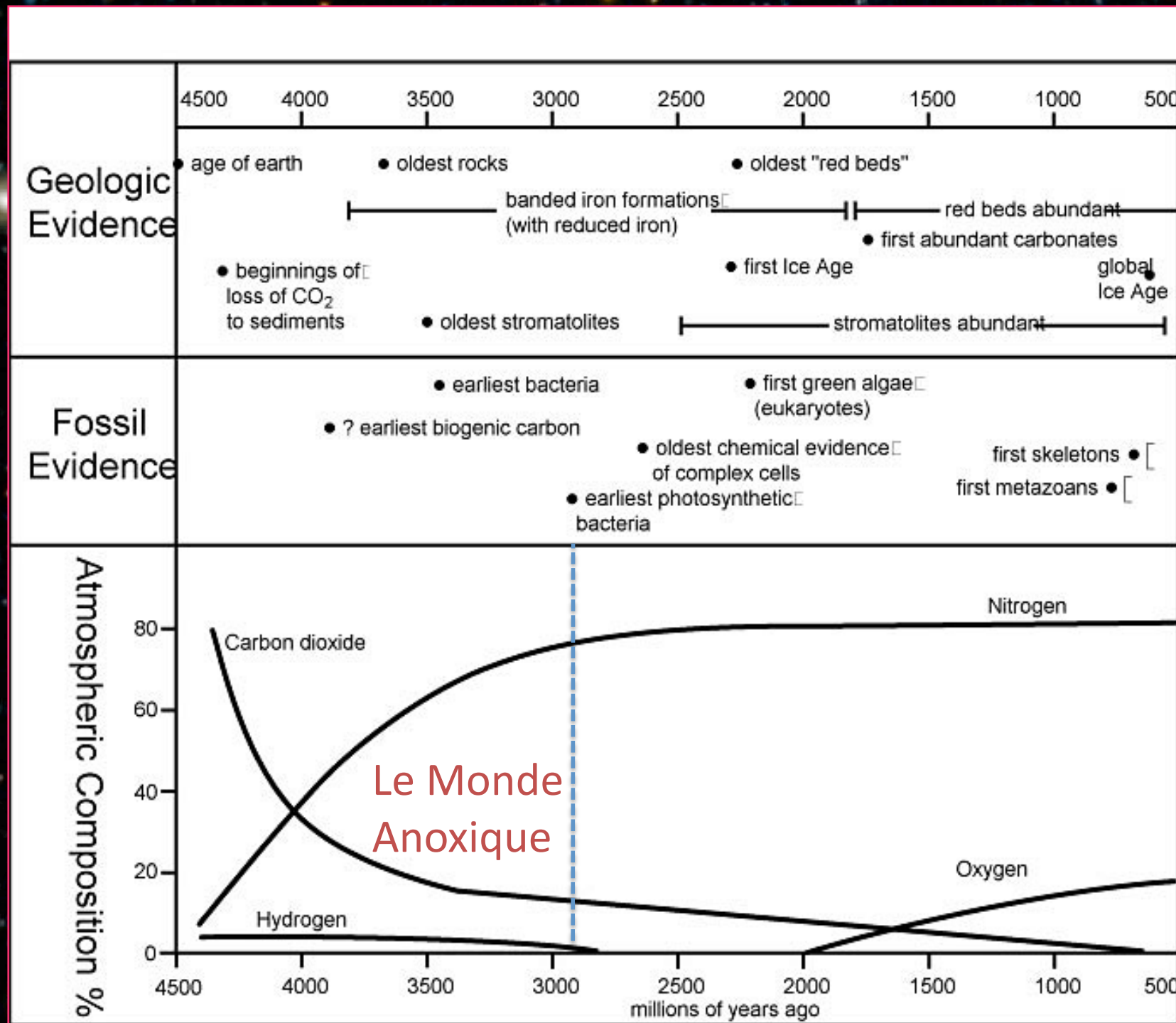
Pour la respiration anaérobie, des composés inorganiques, tels que les ions nitrates (NO_3^-) ou les ions sulfates (SO_4^{2-}), jouent le rôle d'accepteurs finaux d'électrons mais ils ne sont pas aussi efficaces que l'oxygène.

Pour la fermentation, une réaction encore moins efficace, ce sont des composés organiques qui jouent ce rôle.



Un aspect très important concernant l'efficacité de la respiration en général est la nature de l'accepteur final d'électrons.

L'oxygène, étant un accepteur à potentiel beaucoup plus positif que le **nitrate** ou le **sulfate**, capte des électrons déjà drainés d'une très grande partie de leur énergie initiale. C'est l'avantage de la respiration aérobie.



Modified from figure 17.1 The Earth's Atmosphere, p. 276, Chapter 17 Atmosphere, Water & Weather by P. Brimblecombe and T.D. Davies, in The Cambridge Encyclopedia of Earth Sciences, David G. Smith, editor, Cambridge University Press, 1981, 496pp.

Hétérotrophie (1)

ou

Autotrophie (2)?

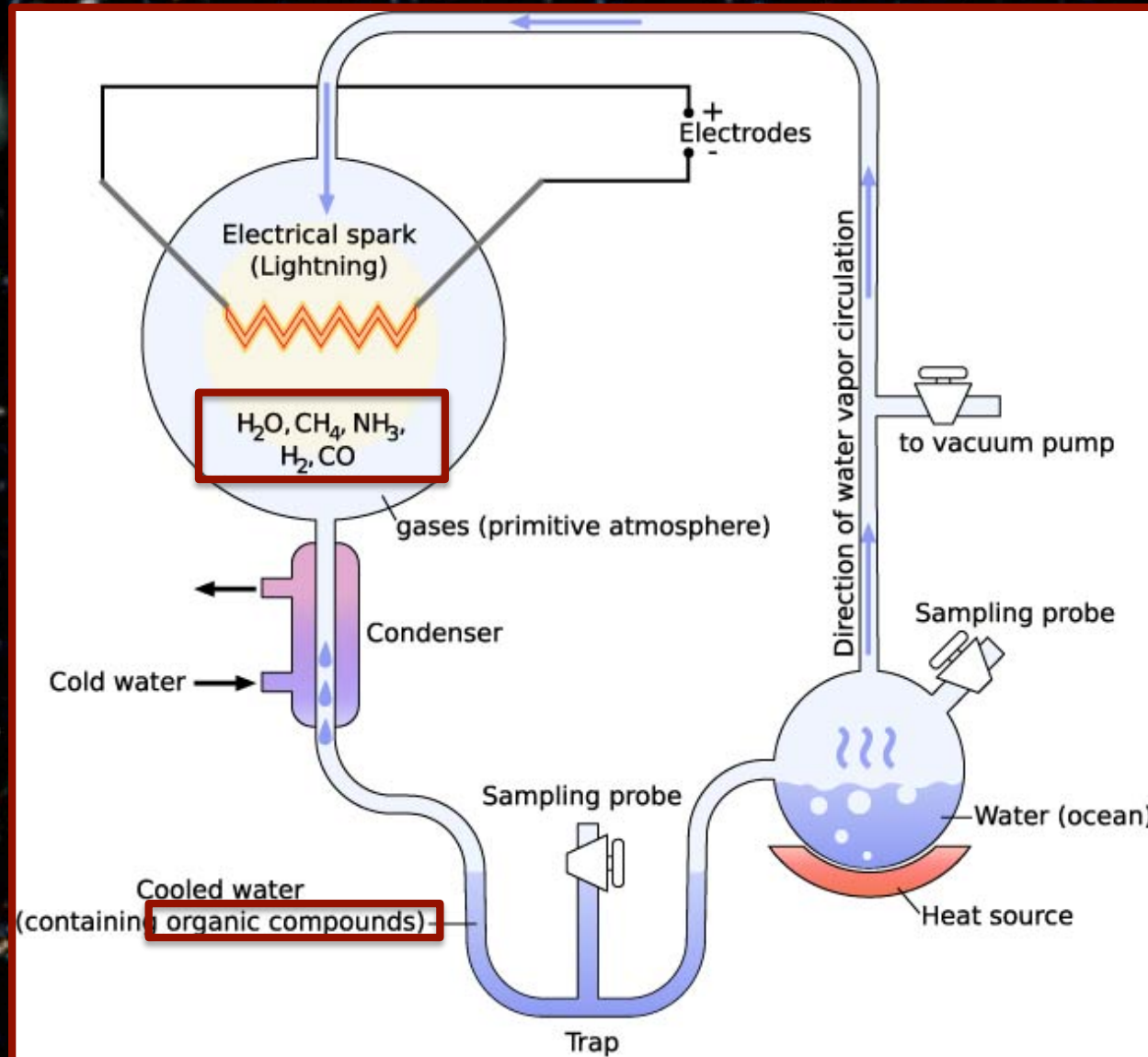
Où, quelle était la source
d'électrons à bas potentiel pour le
progenote (l'ancêtre commun
hypothétique de tous les êtres vivants)
avant la photosynthèse?

1. Soupe Primordiale (hétérotrophie?): Synthèse de Composés Organiques sur la Terre Primitive

- (La Terre s'est formée il y a env. 4.6 milliards d'années).



Météorite "Murchison"



C'est une expérience classique en biologie moléculaire: le test de **Miller & Urey**, qui postulent que *les conditions sur la terre primitive étaient suffisantes pour la formation d'acides aminés.*

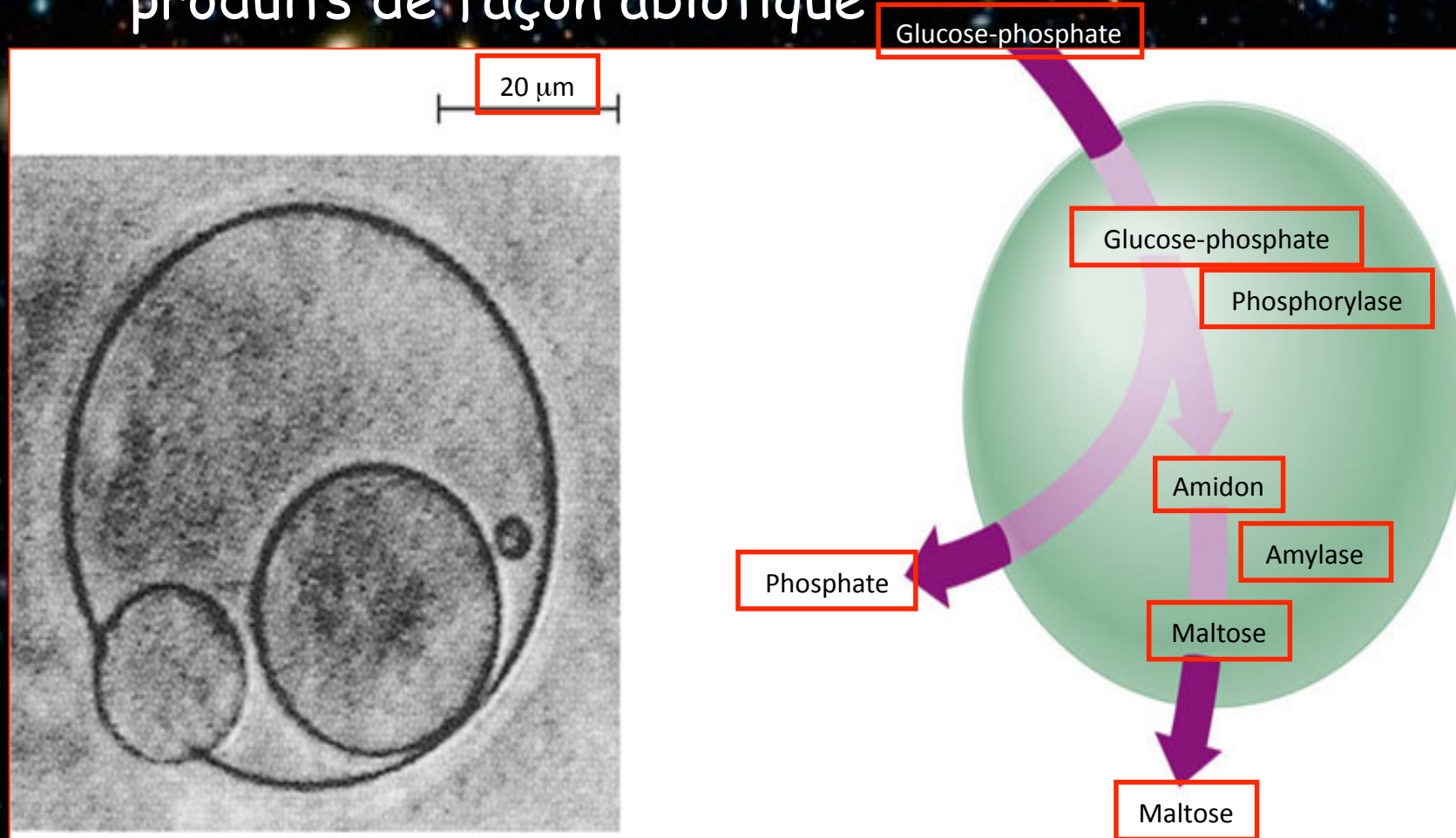
Les proportions des acides aminés trouvées dans la **météorite Murchison** sont semblables à celles proposées dans le modèle de **Miller-Urey**.

Soupe Primordiale:

Ce modèle pose des problèmes tels que la dilution et la synthèse de molécules organiques et leur décomposition par l'eau.



- Solution: **Protobionts** pourraient s'être formés spontanément à partir de composés organiques produits de façon abiotique

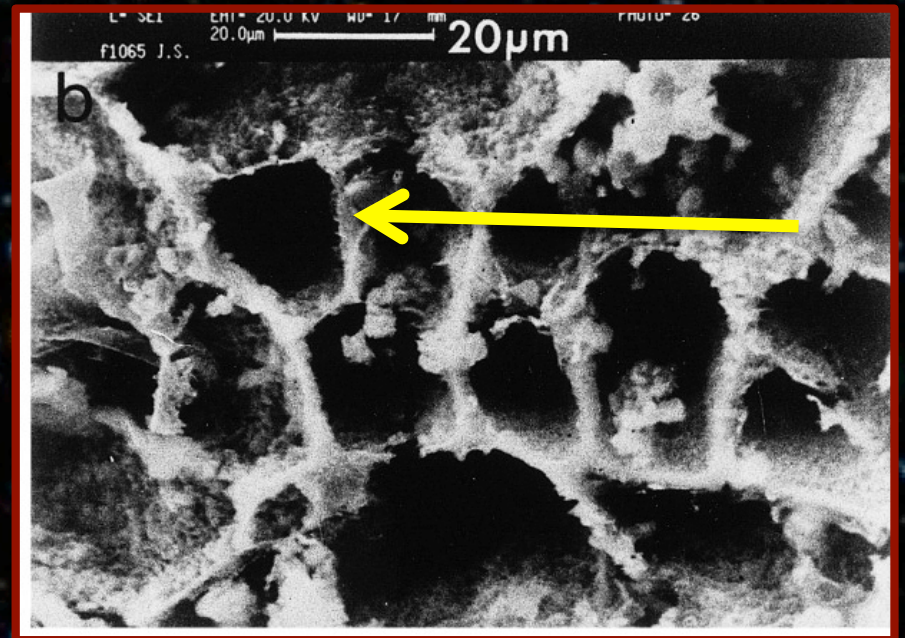


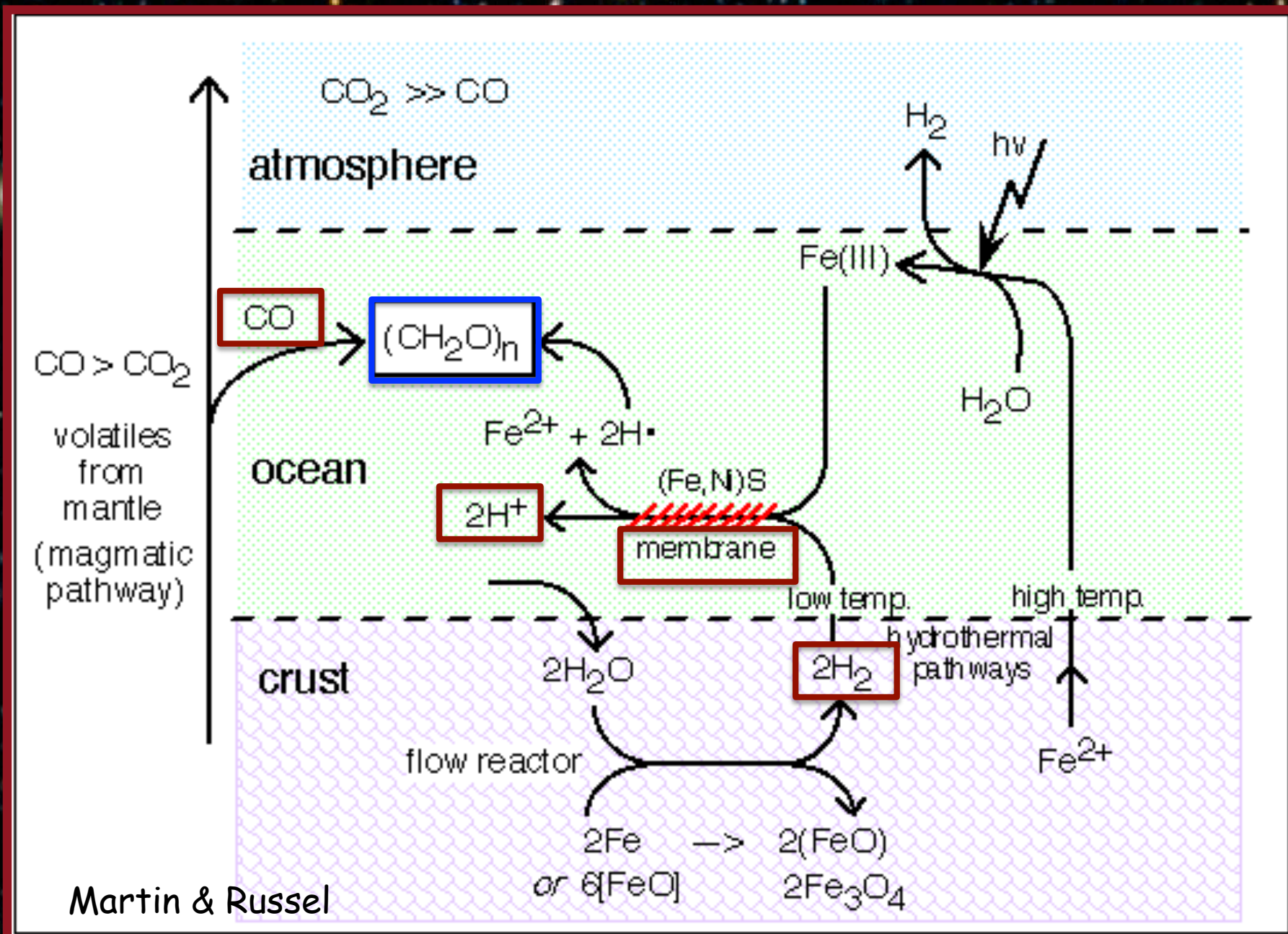
Reproduction simple (liposomes).

Métabolisme Simple: des enzymes captées à partir de la solution par l'auto-assemblage de liposomes peuvent catalyser des réactions métaboliques simples et exporter leurs produits

2. La Vie Primordiale (autotrophe) à l'intérieur des « bulles » de FeS et/ou sur des Surfaces Minérales (?)

Pas de problèmes avec la décomposition par l'eau et/ou la dilution

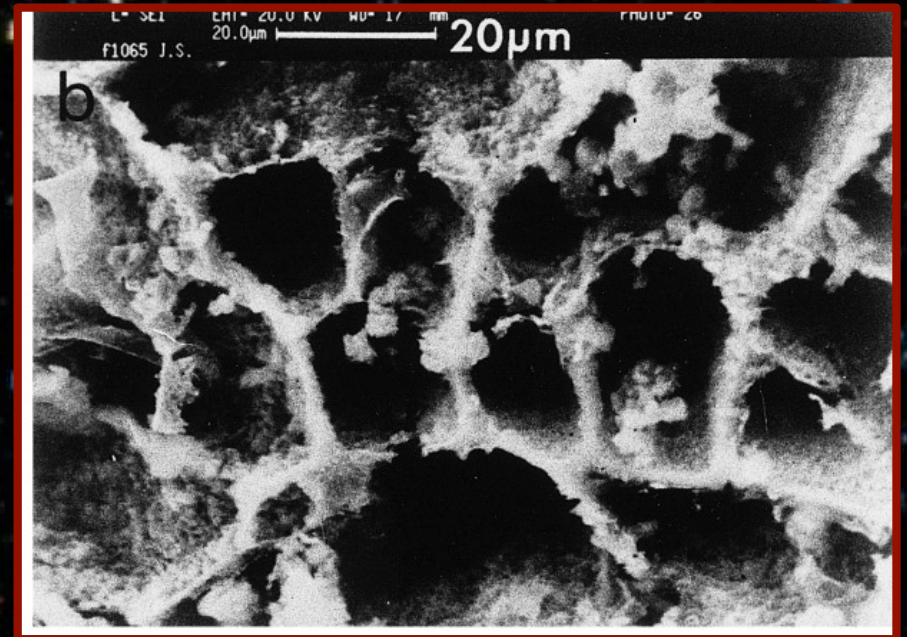


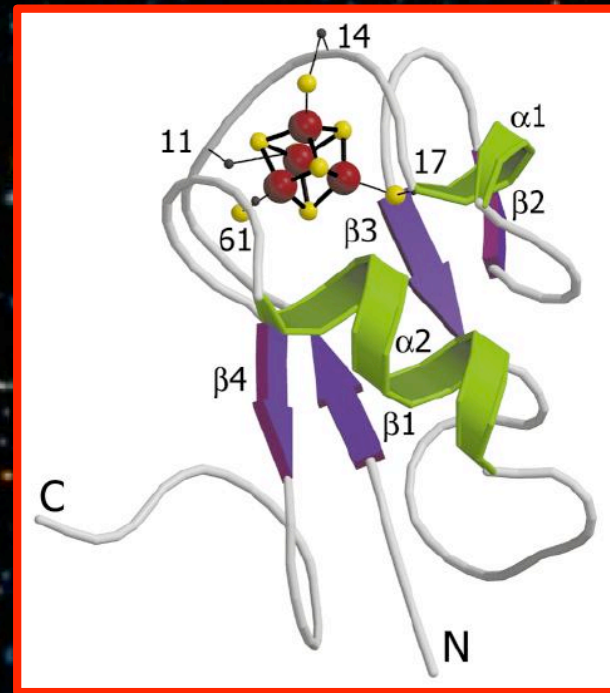
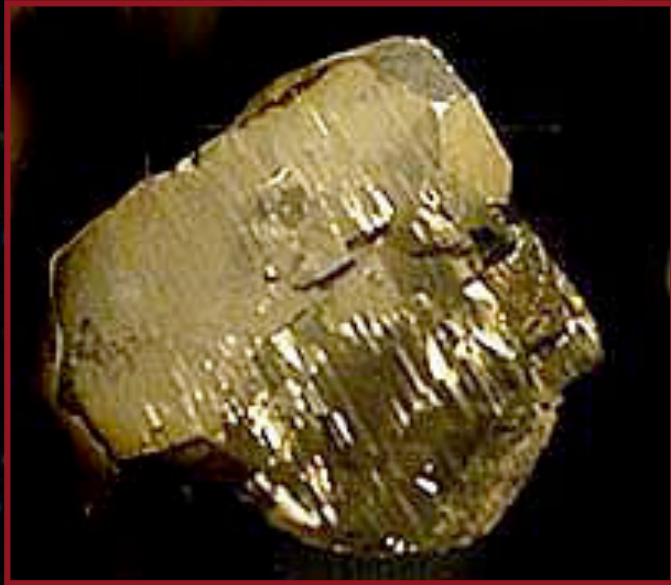


Martin & Russel

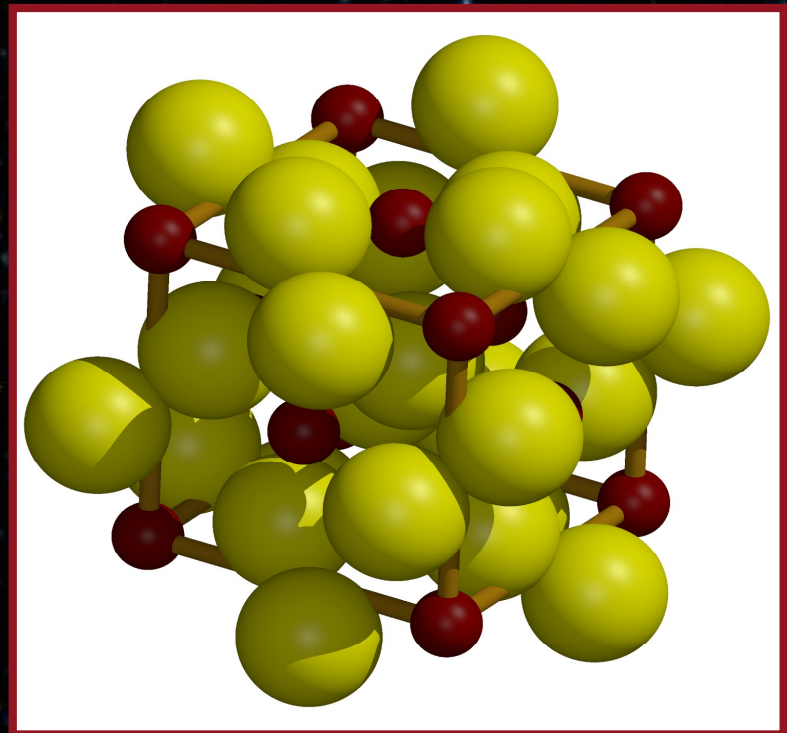
2. La Vie Primordiale (autotrophe) à l'intérieur des « bulles » de FeS et/ou sur des Surfaces Minérales (?)

Pas de problèmes avec la décomposition par l'eau et/ou la dilution

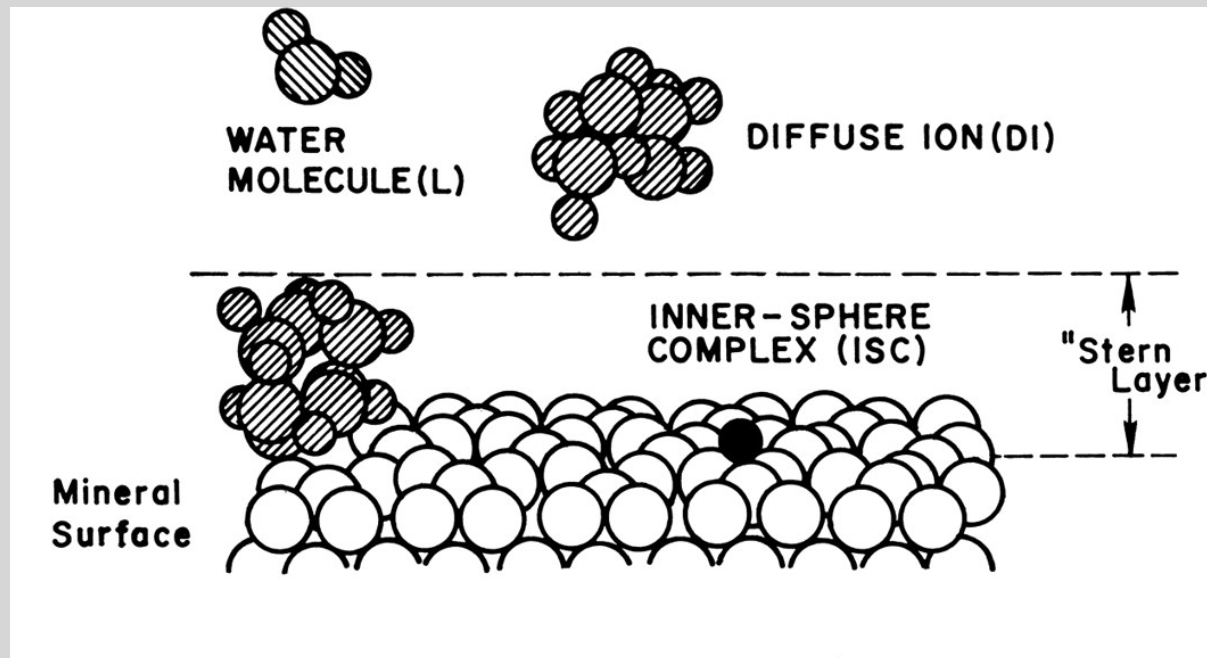




PYRITE (FeS_2) et
Le Métabolisme sur une
Surface Minérale.



La Structure de l'Interface Solide-Liquide

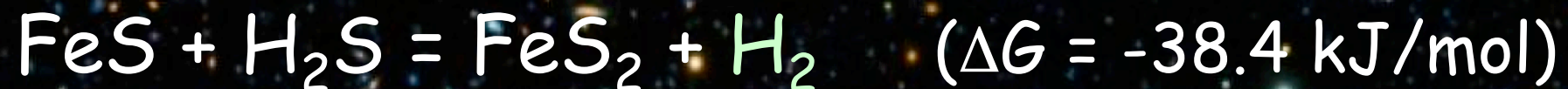


Une interface de 100 μm d'épaisseur entre la surface de la **pyrite** et le milieu liquide contient deux composants:

- La couche **diffuse** ou extérieure et
- La couche de **Stern** où l'eau perd sa fluidité et maintient des molécules organiques adsorbées dans un microenvironnement quasi immobile.

Wächtershäuser favorise un métabolisme à deux dimensions sur une surface de pyrite (FeS_2), en présence de FeS et de NiS catalytiques.


Il a aussi proposé que le CO_2 pourrait être fixé dans des milieux pré-biotiques par l' H_2 produit par la réaction exergonique :



(Néanmoins, la réduction du CO_2 par l' H_2 n'est pas favorable thermodynamiquement).

Le transfert d'électrons de la pyrite vers des accepteurs compatibles est accéléré par des groupements adsorbés tels que :

Oxo (-O-), cyano (-CN-) or carbonyl
(-CO-)

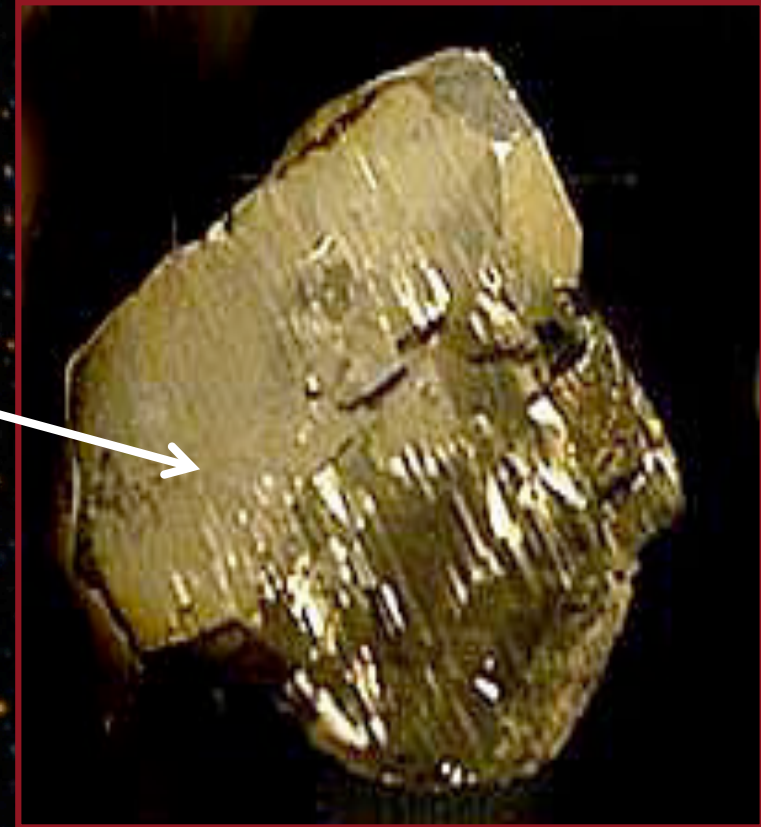


Y a-t-il des exemples
d'interactions entre la pyrite
et des molécules biologiques
dans la nature ?

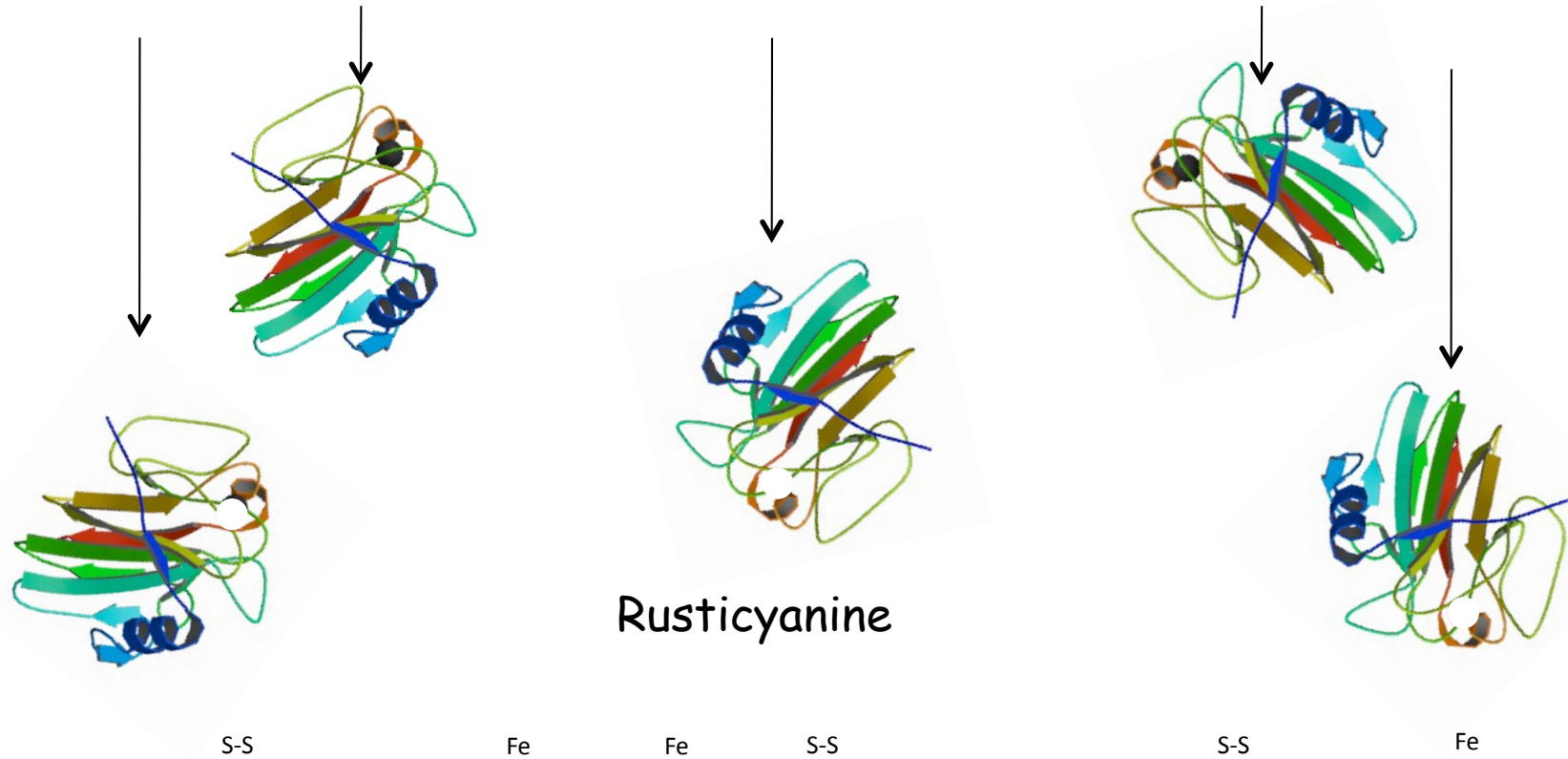
Thiobacillus ferrooxidans



OUI!



Thiobacillus ferrooxidans



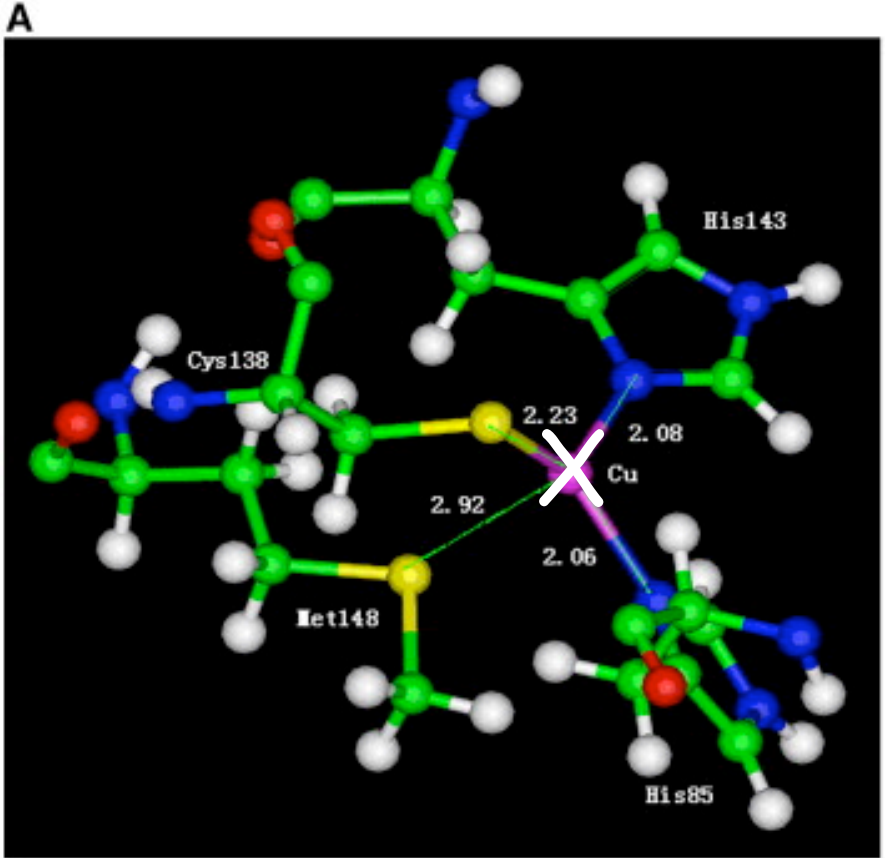
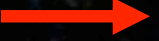
PYRITE (FeS_2)



Rusticyanine

(Thiobacillus ferrooxidans)

Site de Fixation
du Cuivre



B

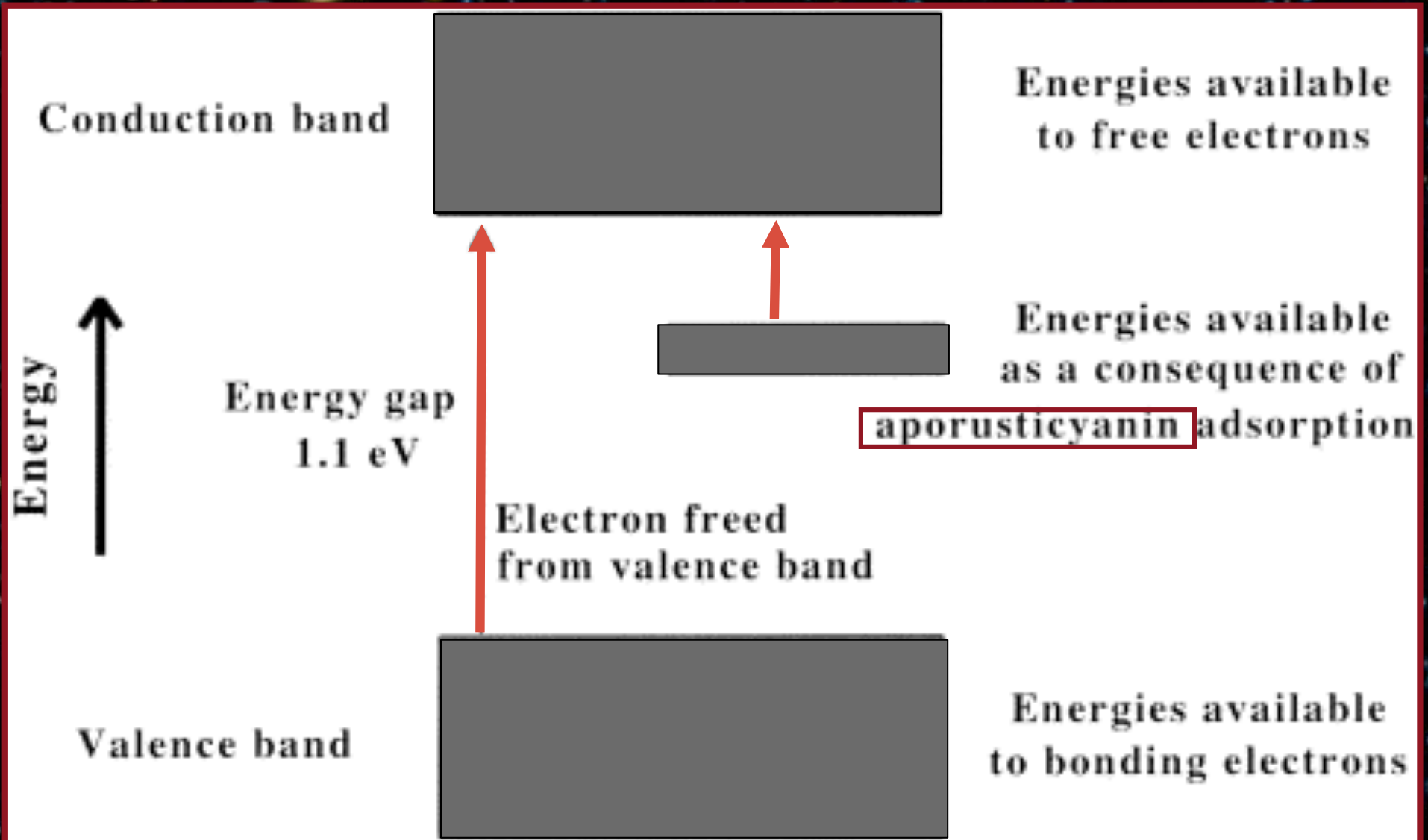
L'**adhésion** de la bactérie *Thiobacillus ferrooxidans* à la **pyrite** est effectuée par la forme non-métallée de la **rusticyanine** (apoRus), protéine à cuivre.

Cette protéine est un récepteur spécifique pour l'adhésion bactérienne en fixant le fer à la surface du cristal de **pyrite** (qui est un semi-conducteur).

Cette fixation, **réduit la différence en énergie** entre la bande de conduction et la bande de valence sur la surface minérale, permettant le **transfert d'électrons** de la pyrite vers les transporteurs d'électrons de *T. ferrooxidans*.

La PYRITE est un SEMI-CONDUCTEUR

Surface

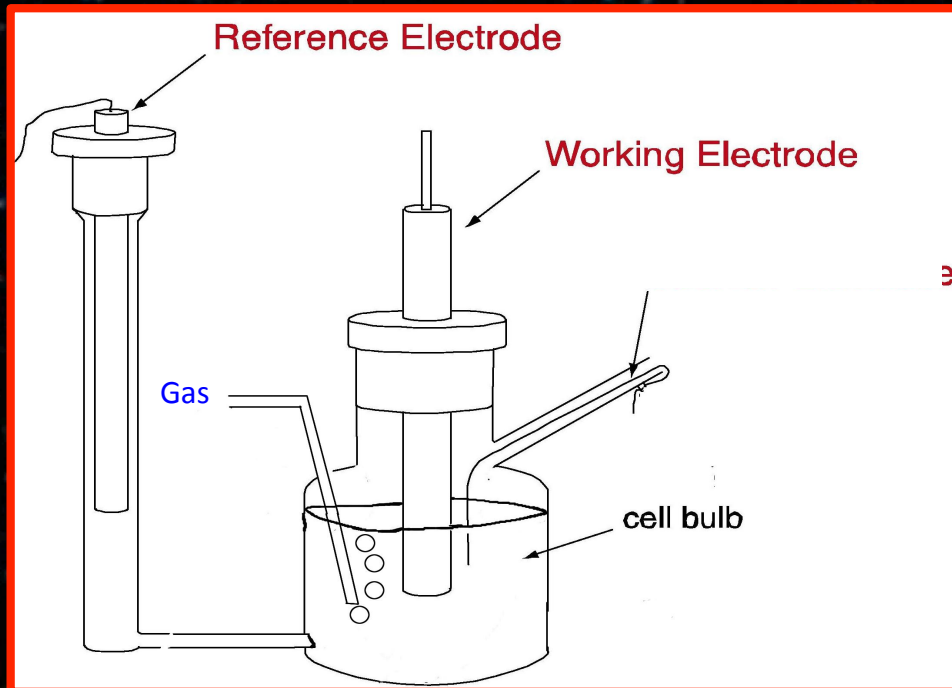


Cette observation est importante parce qu'elle montre qu'il est possible d'extraire des électrons de bas potentiel de la pyrite en interaction avec des molécules organiques telles que les protéines.



Réduction du CO_2 en formiate sous haute pression de CO_2 , à température ambiante et à un potentiel d'env. - 1.0 V avec une électrode de **pyrite**.

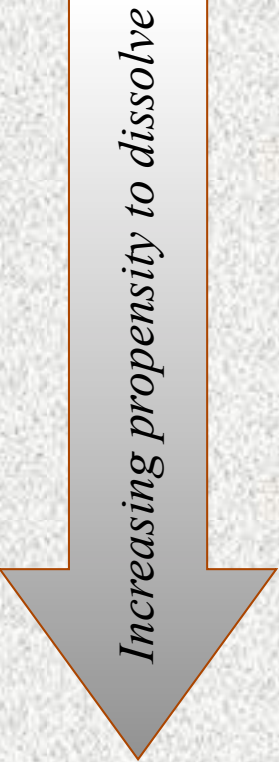
Ces potentiels sont observés naturellement avec des mélanges de sulfures métalliques en contact avec des solutions hydrothermales, à travers la formation de **paires galvaniques**.



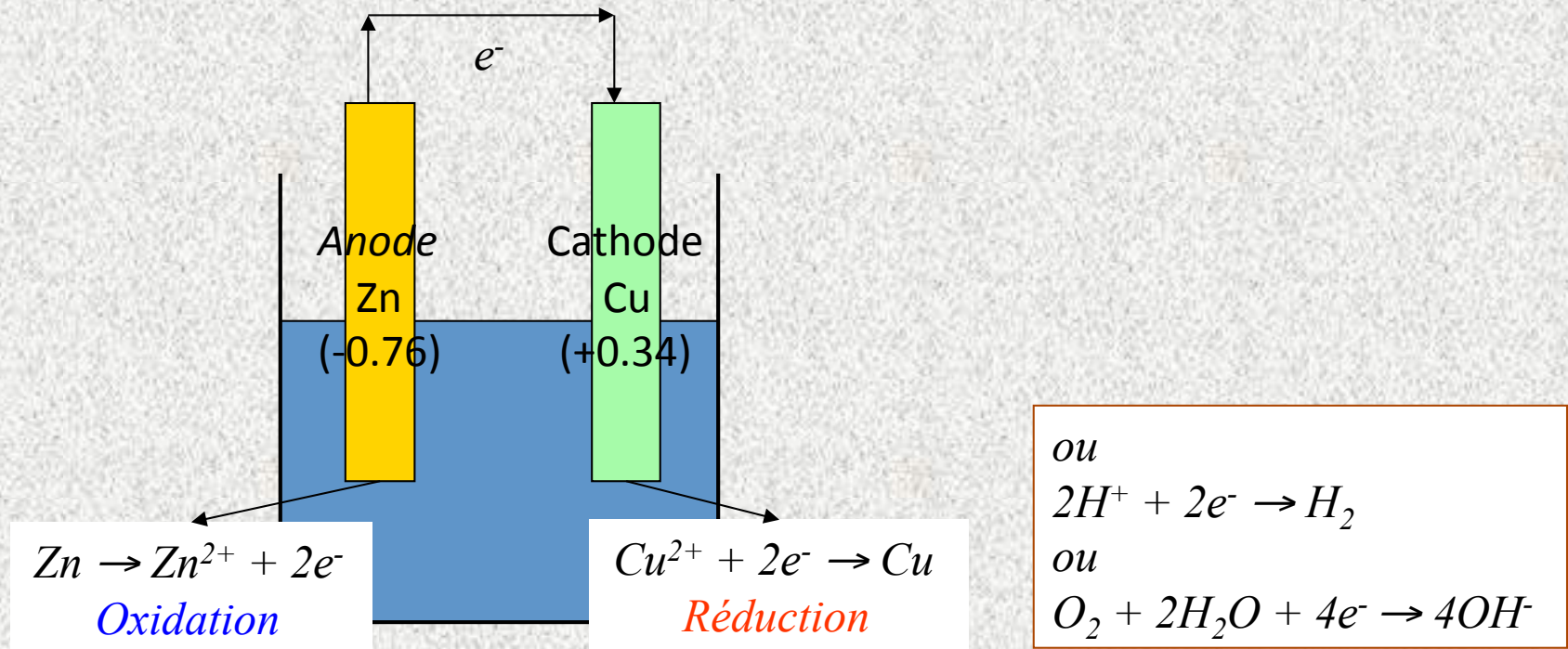
Standard electrode potential of metals

Standard potential at 25°C

Un exemple de paire galvanique

	System	Potential in V
<i>Noble end</i>	<i>Au / Au³⁺</i>	<i>+1.5</i>
	Ag / Ag ⁺	+0.80
	Cu / Cu ²⁺	+0.34
	H ₂ / H ⁺	0.0
	Pb / Pb ²⁺	-0.13
	Ni / Ni ²⁺	-0.25
	Fe / Fe ²⁺	-0.44
	Cr / Cr ³⁺	-0.74
	Zn / Zn ²⁺	-0.76
	Al / Al ³⁺	-1.66
<i>Active end</i>	<i>Li / Li⁺</i>	<i>-3.05</i>

Pile Galvanique



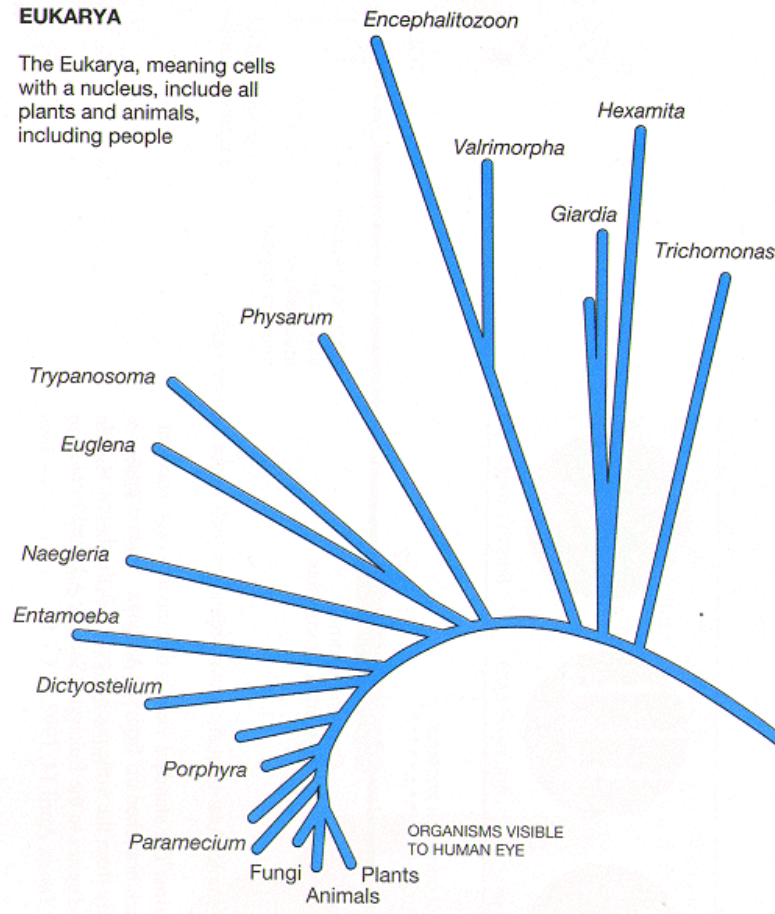
Les Paires Galvaniques existent dans la Nature, notamment dans les Mines (Corrosion).

Une Paire Galvanique Typique est FeS_2 (+ 0.54 V) et PbS (+0.12V)

Où pourrait-on trouver des conditions semblables?

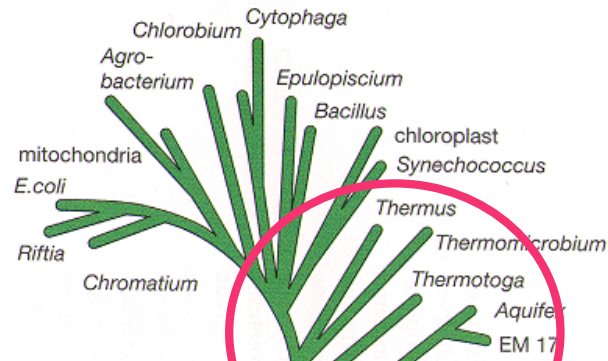
EUKARYA

The Eukarya, meaning cells with a nucleus, include all plants and animals, including people



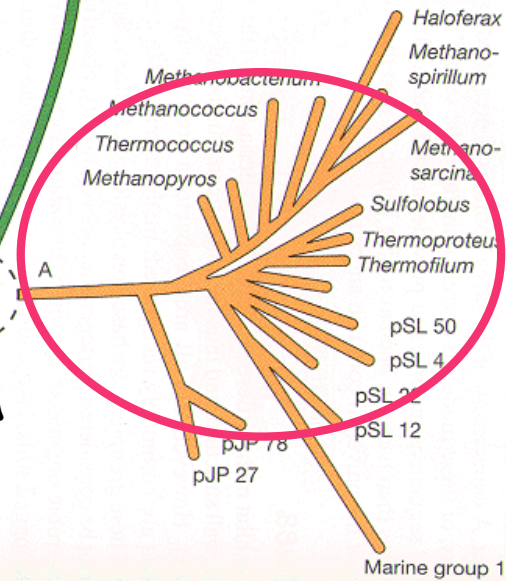
BACTERIA

Bacteria are single-celled organisms with no nucleus.



ARCHAEA

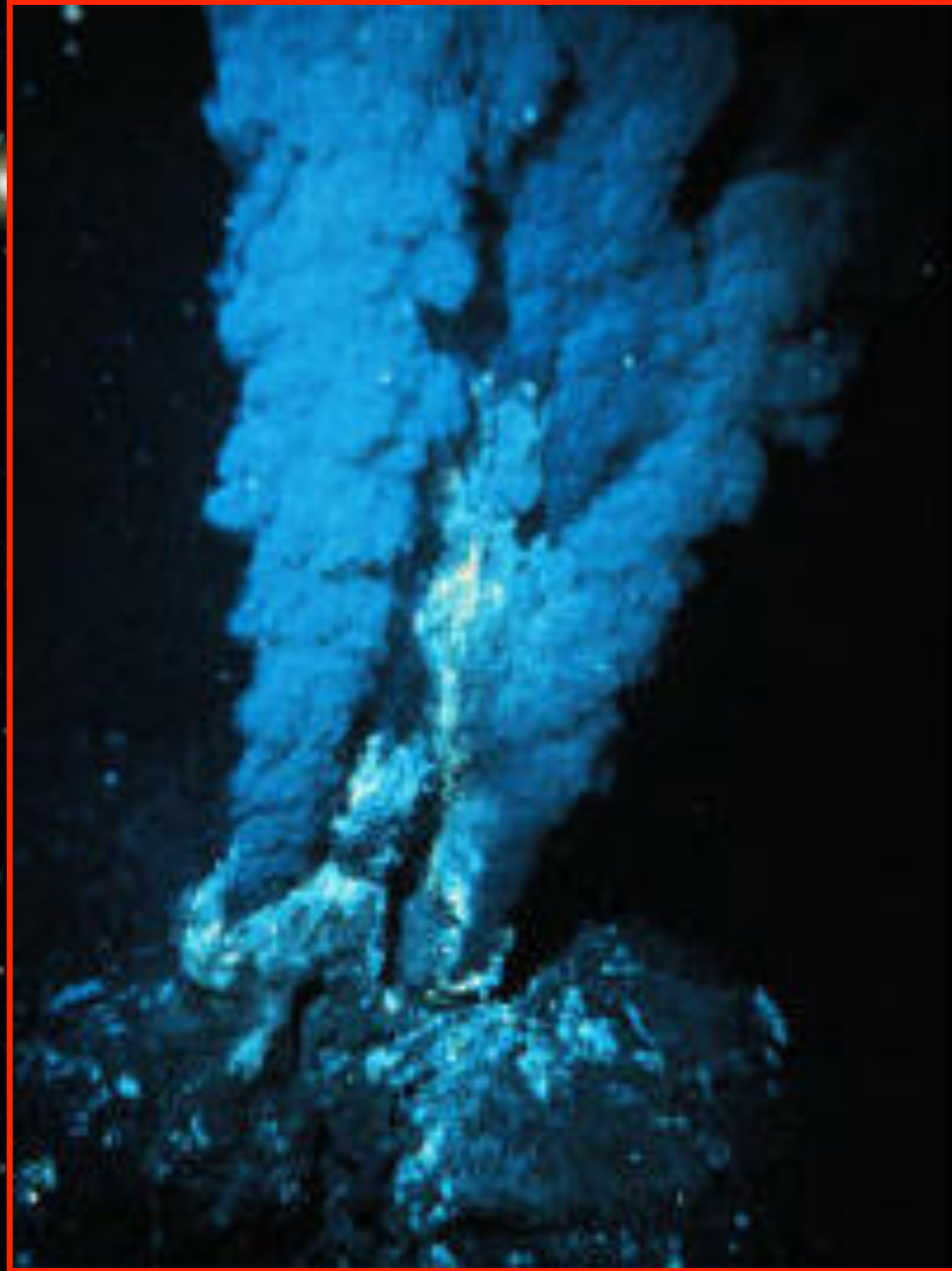
The Archaea look like bacteria but have different genes for managing and reading out their DNA.



LUCA


L'arbre de la Vie

Adapted from Carl Woese and Norman R. Pace, New York Times, April 14, 1998

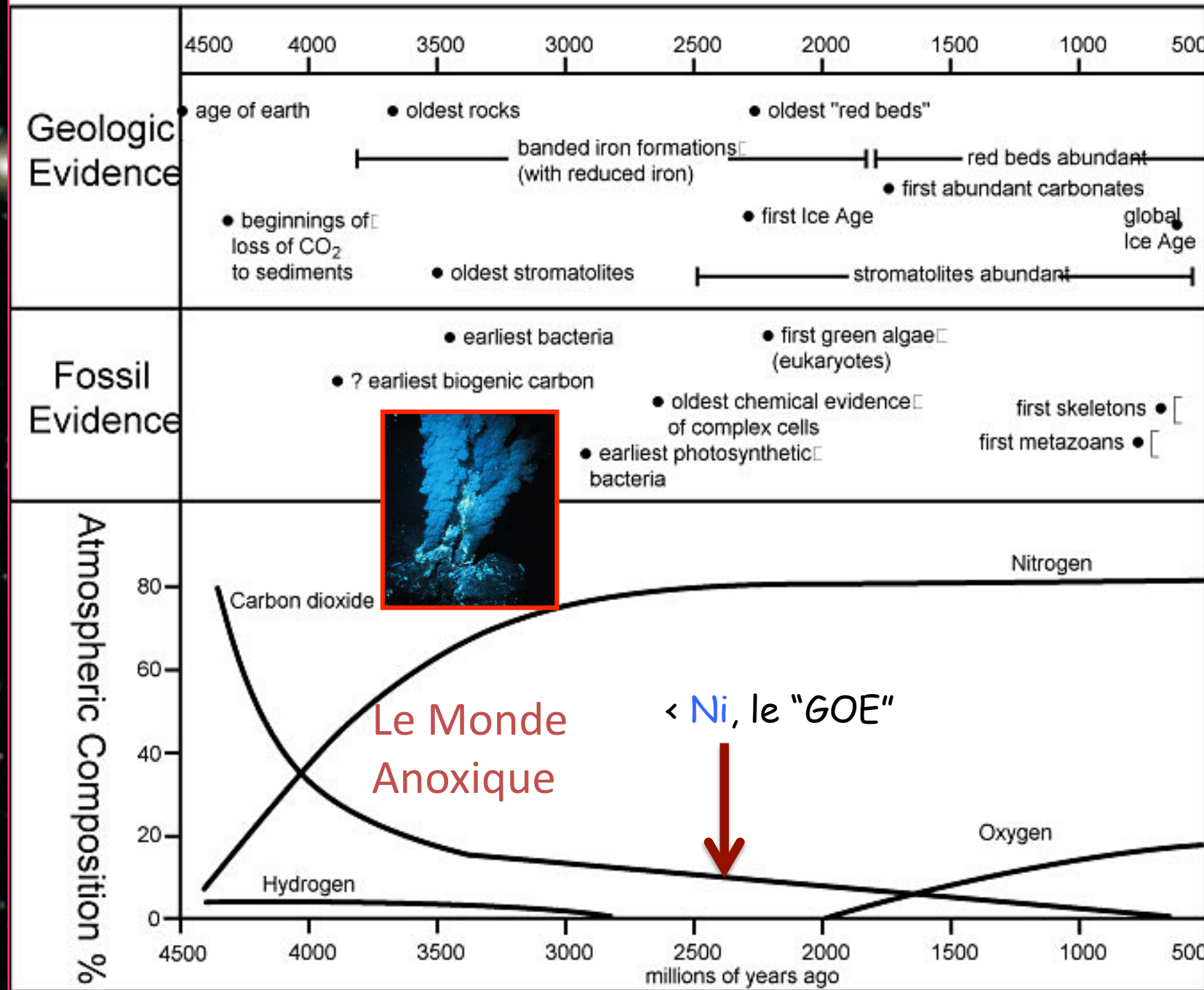


Fumeurs Noirs:

Dépôts de pyrite et hautes températures couplés aux émissions de gaz tels que l'hydrogène, le monoxyde de carbone et l' H_2S



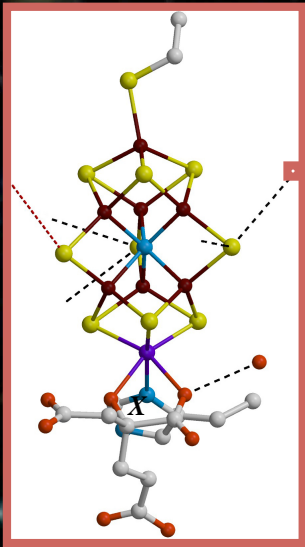
Est-ce que la nature des enzymes contemporaines qui catalysent des réactions avec ces gaz peut nous aider à comprendre l'origine de la vie ?



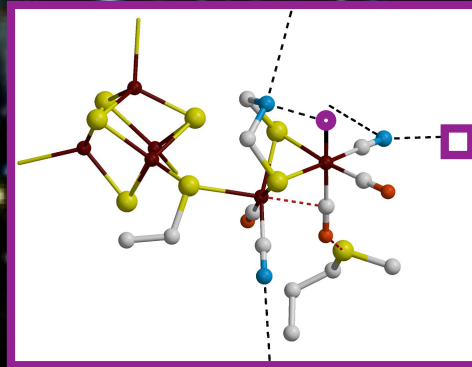
Modified from figure 17.1 The Earth's Atmosphere, p. 276, Chapter 17 Atmosphere, Water & Weather by P. Brimblecombe and T.D. Davies, in The Cambridge Encyclopedia of Earth Sciences, David G. Smith, editor, Cambridge University Press, 1981, 496pp.

Les protéines qui catalysent des réactions « primordiales » avec le N_2 , le H_2 et le CO/CO_2 sont sensibles à l'oxygène.

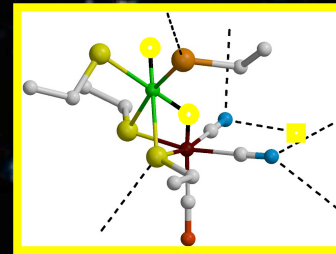
Nitrogénase:



[FeFe]-hydrogénase:

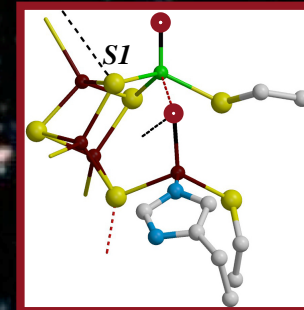


[NiFe]-hydrogénase:

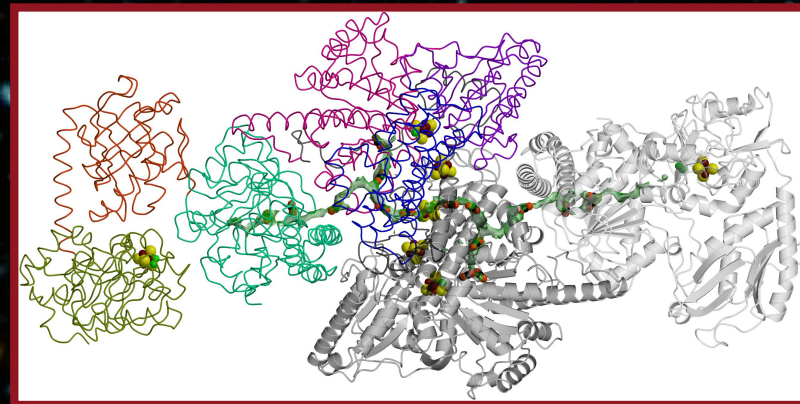
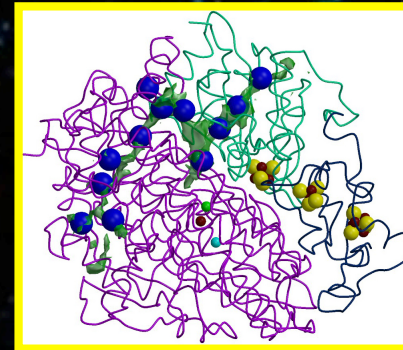
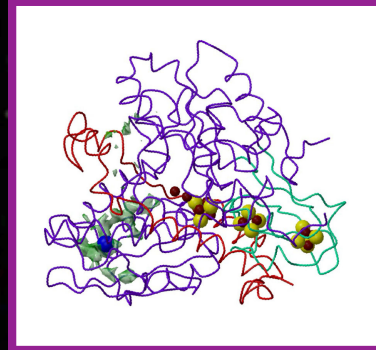
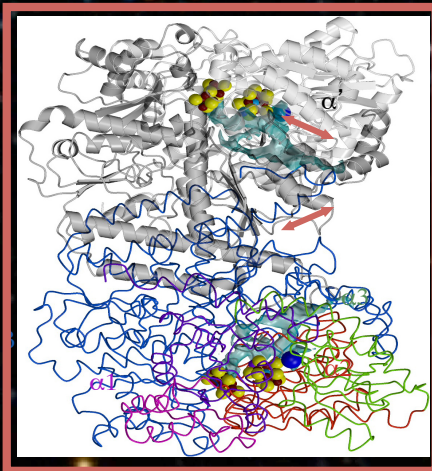
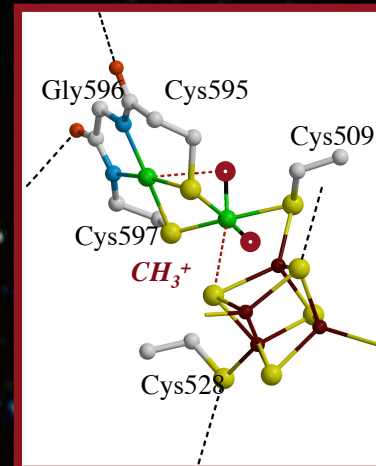


CO deshydrogénase:

CO/CO_2

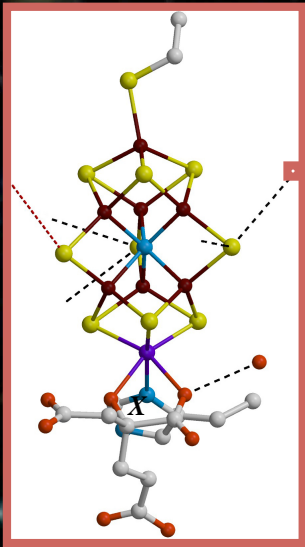


Acetyl-CoA syntétase:

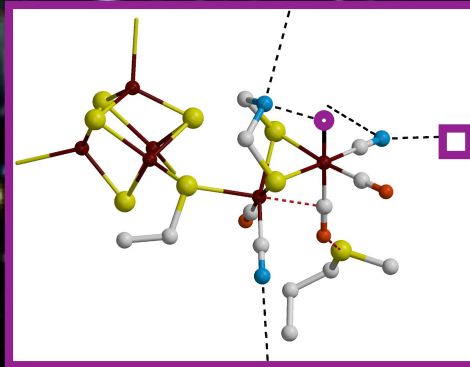


Les protéines qui catalysent des réactions « primordiales » avec le N_2 , le H_2 et le CO/CO_2 contiennent des centres FeS.

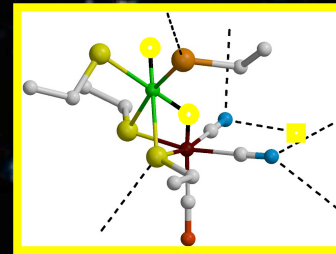
Nitrogénase:



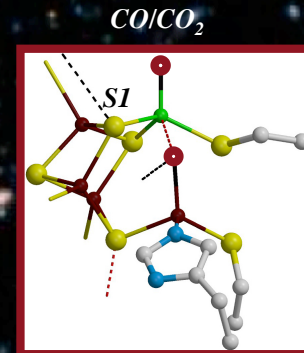
[FeFe]-hydrogénase:



[NiFe]-hydrogénase:



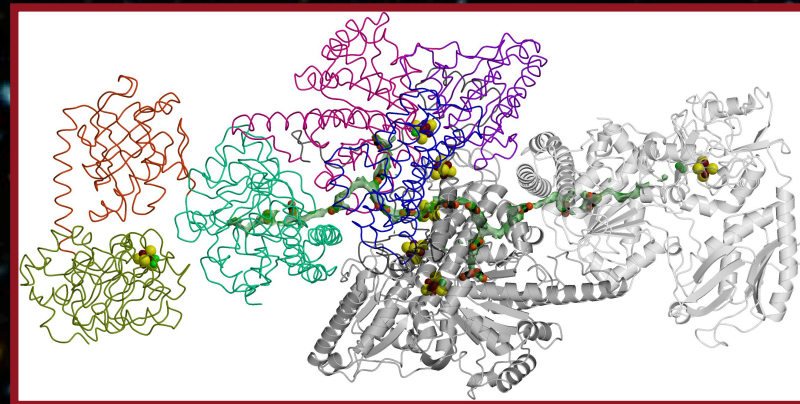
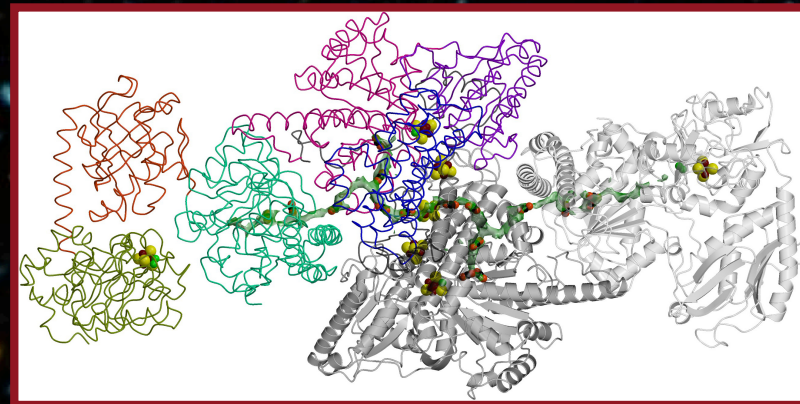
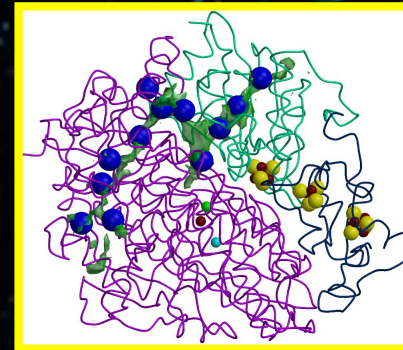
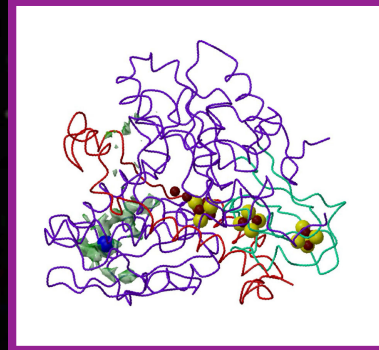
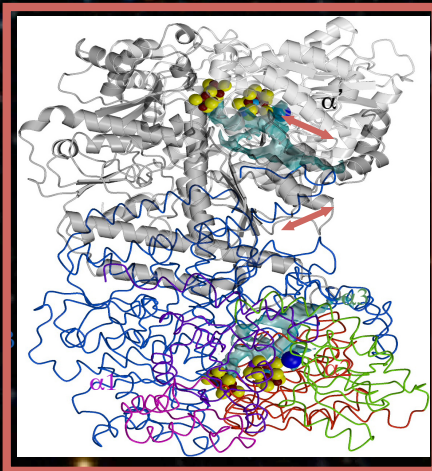
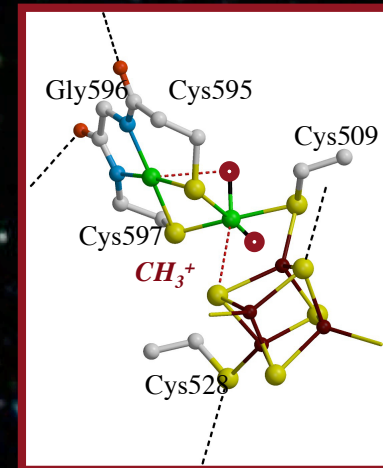
CO deshydrogénase:



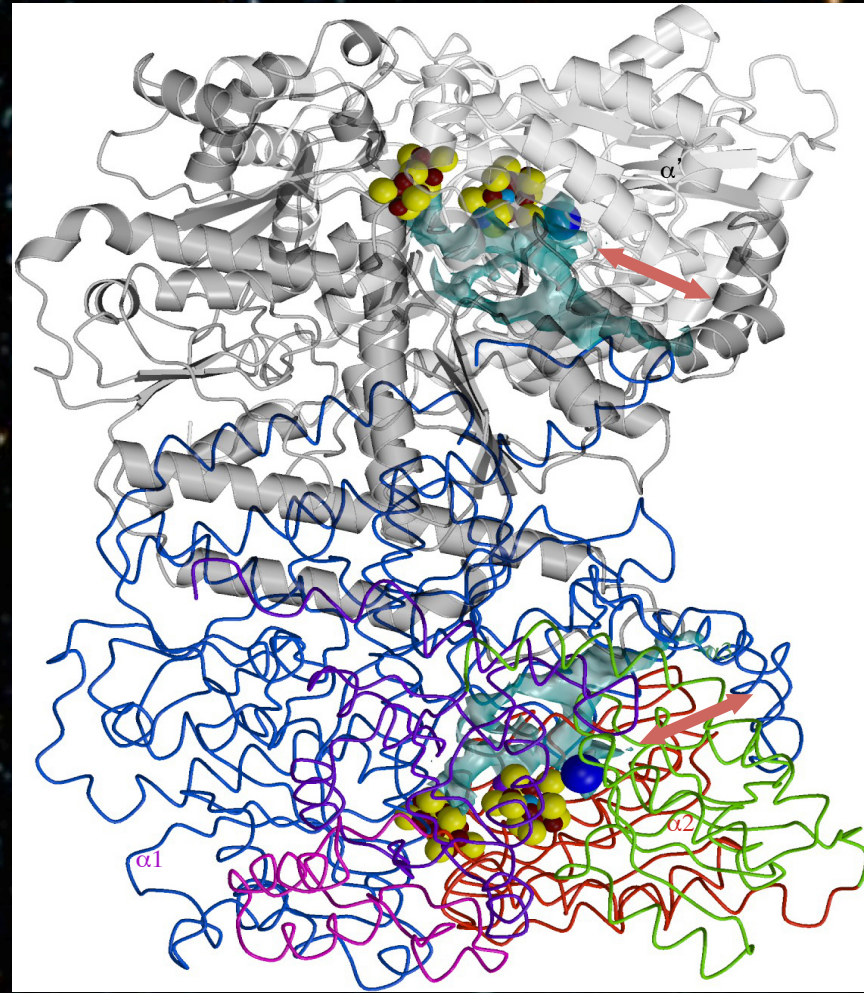
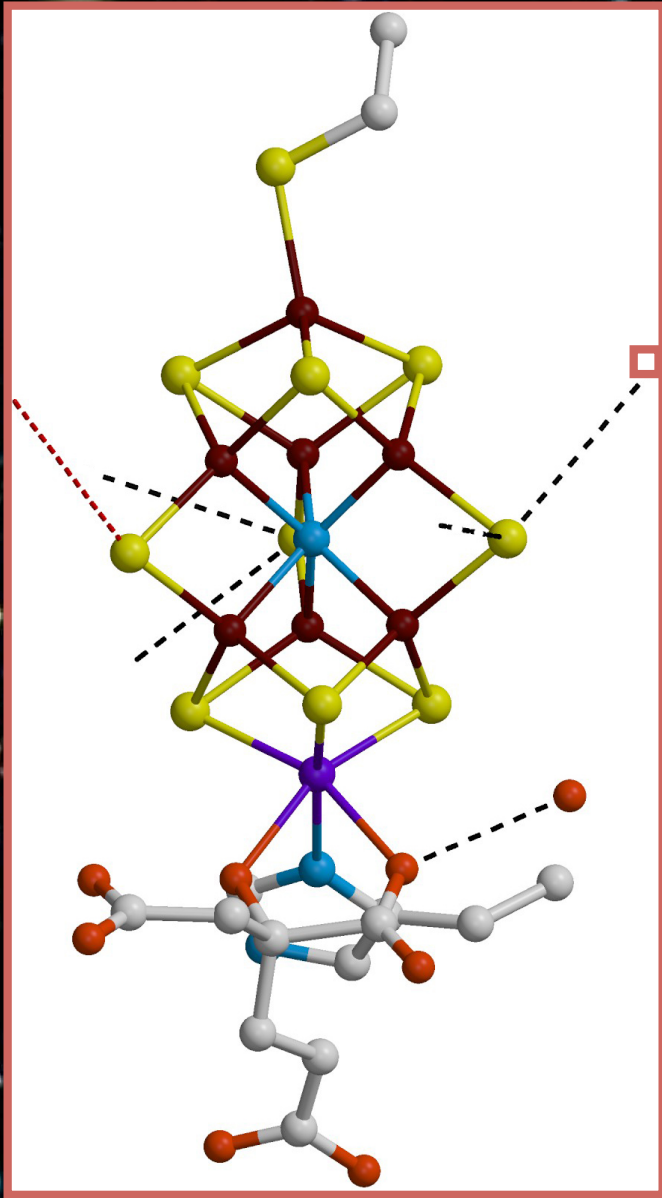
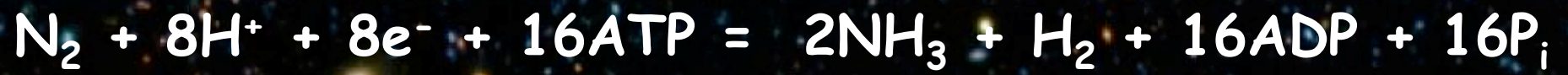
CO/CO_2

S1

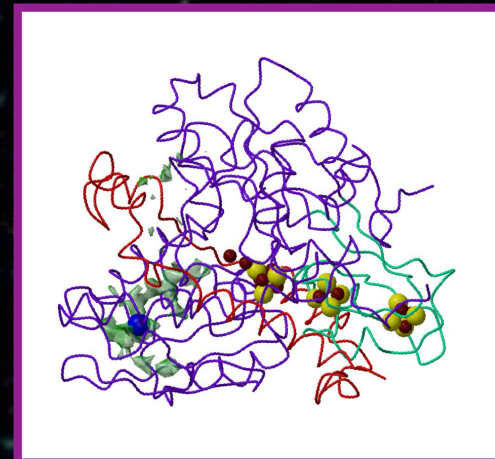
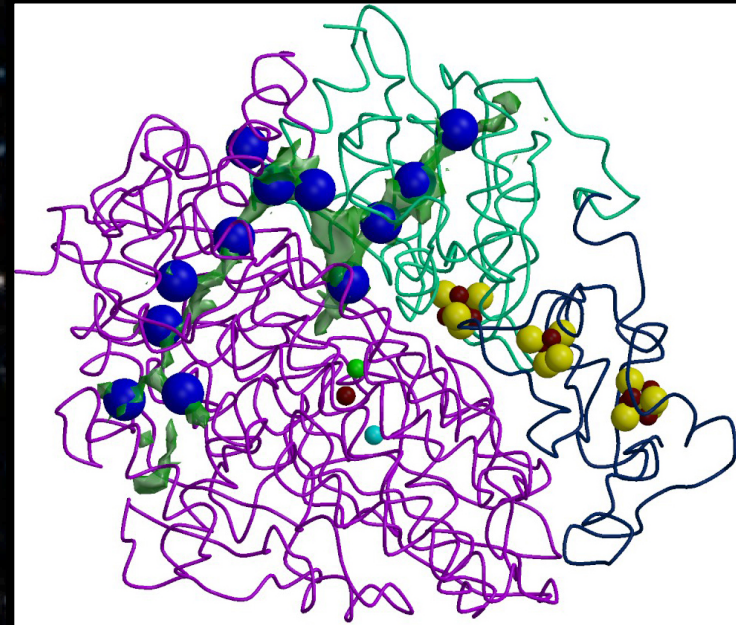
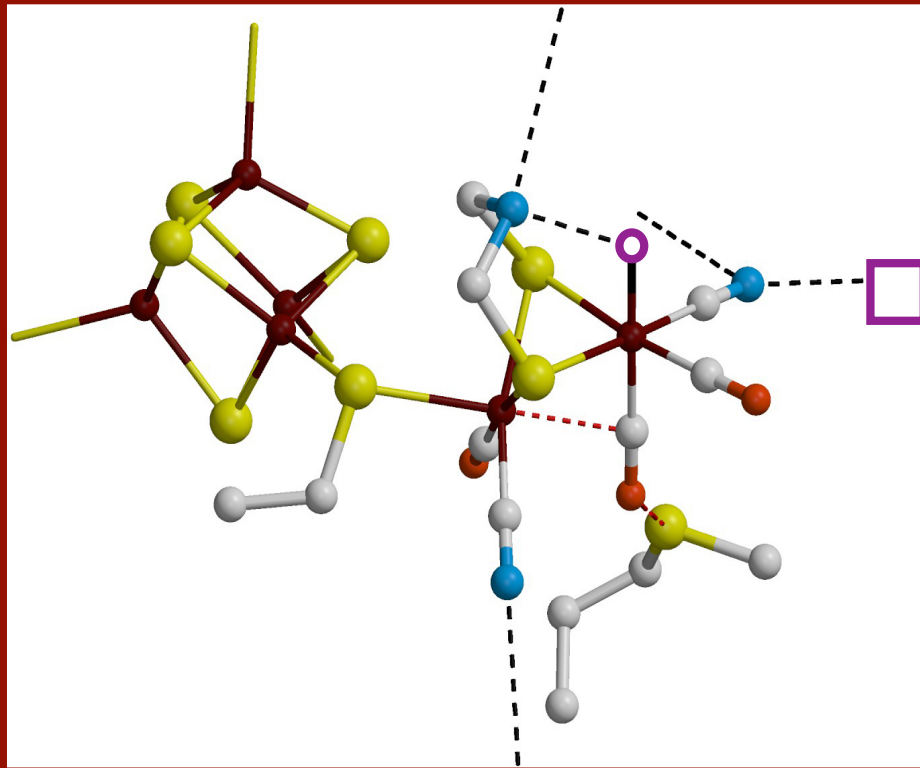
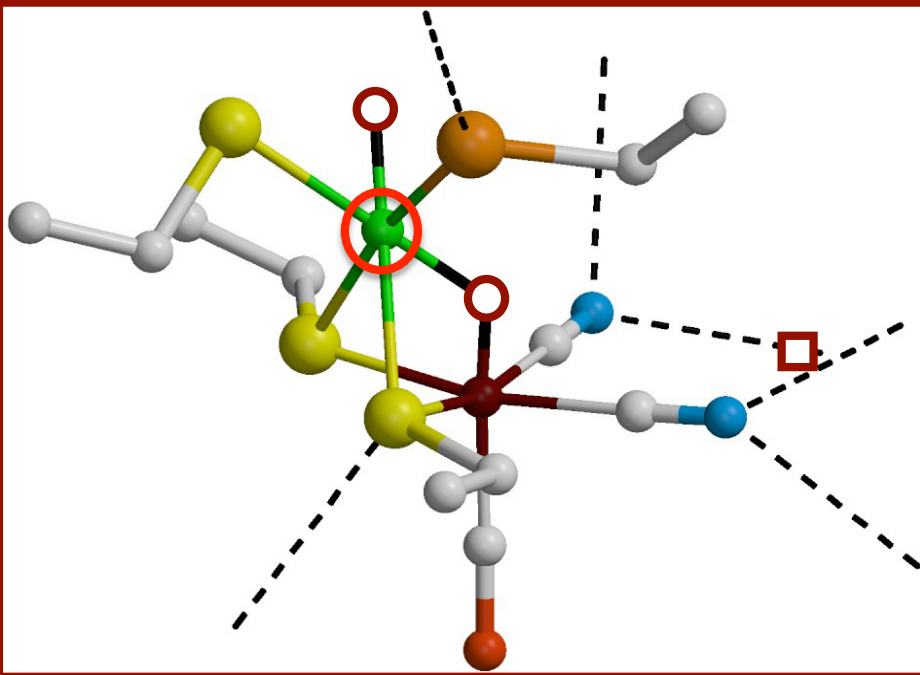
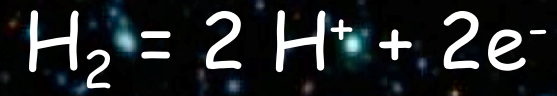
Acetyl-CoA syntétase:

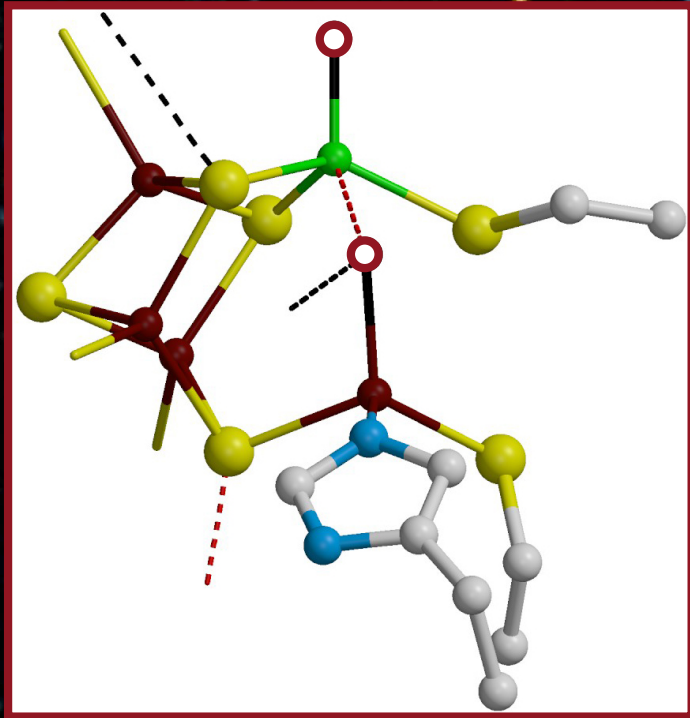


Nitrogénase:

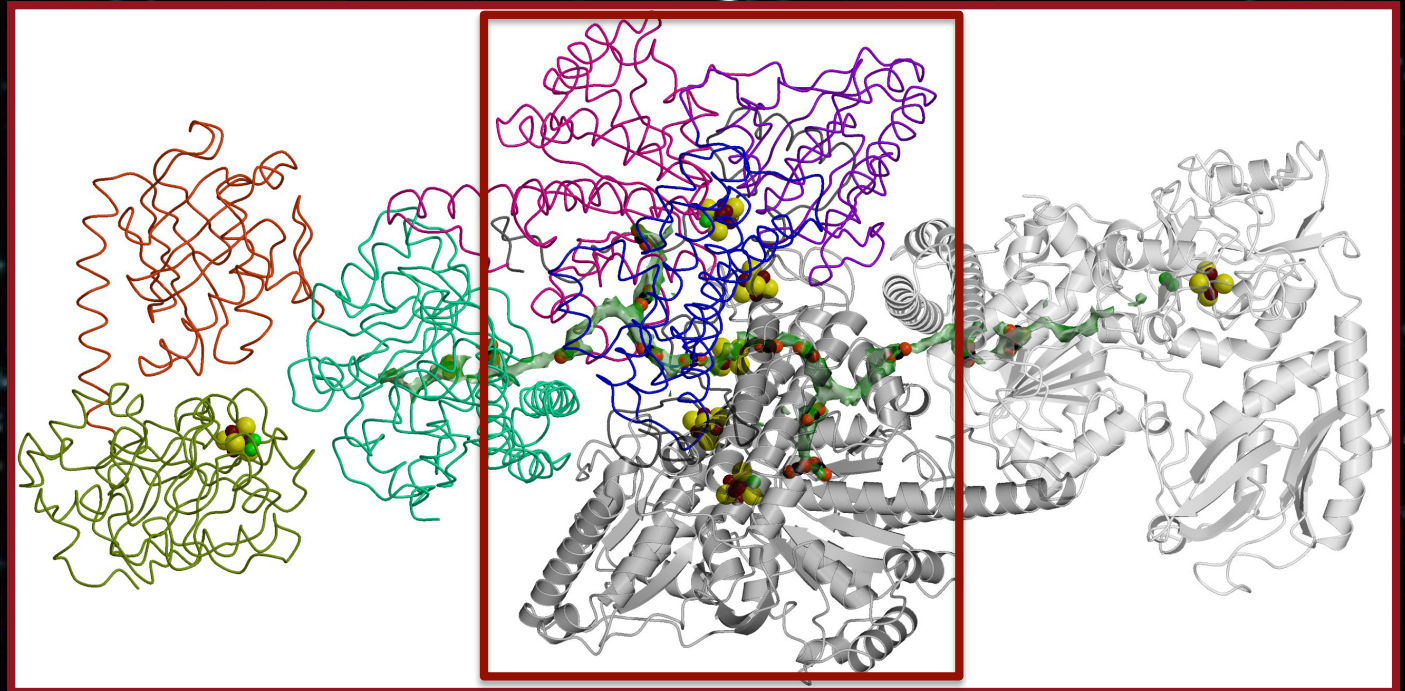
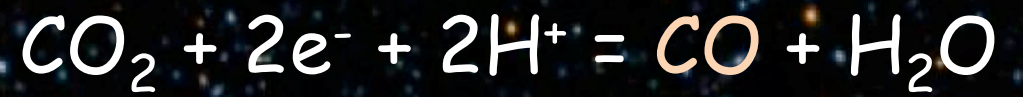


Hydrogénases:

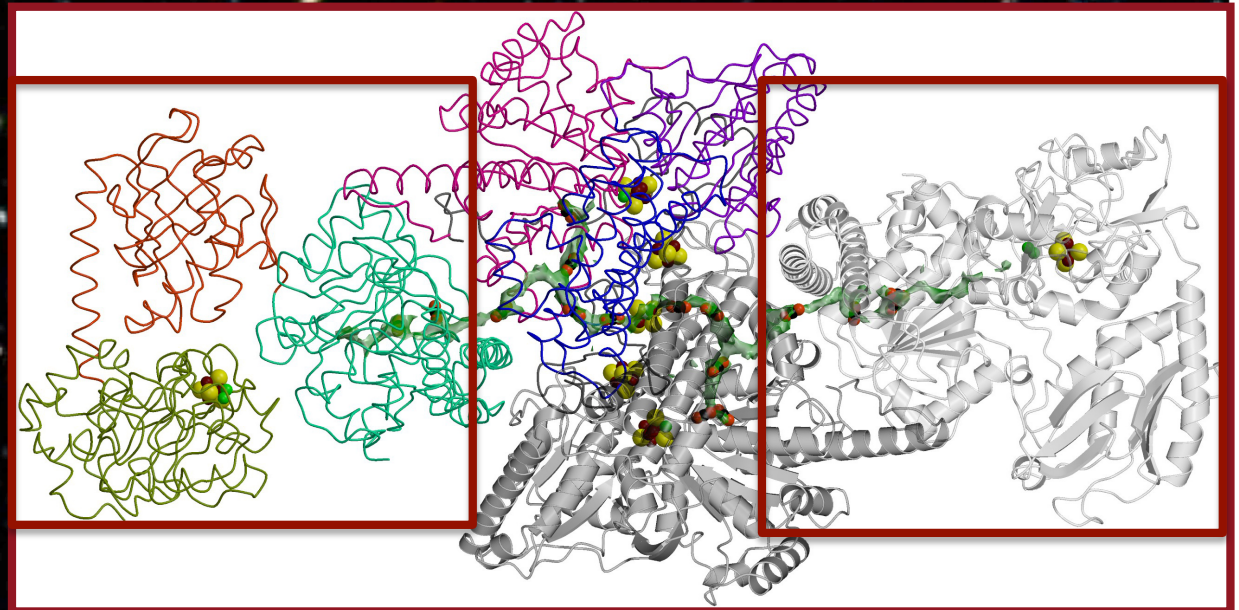
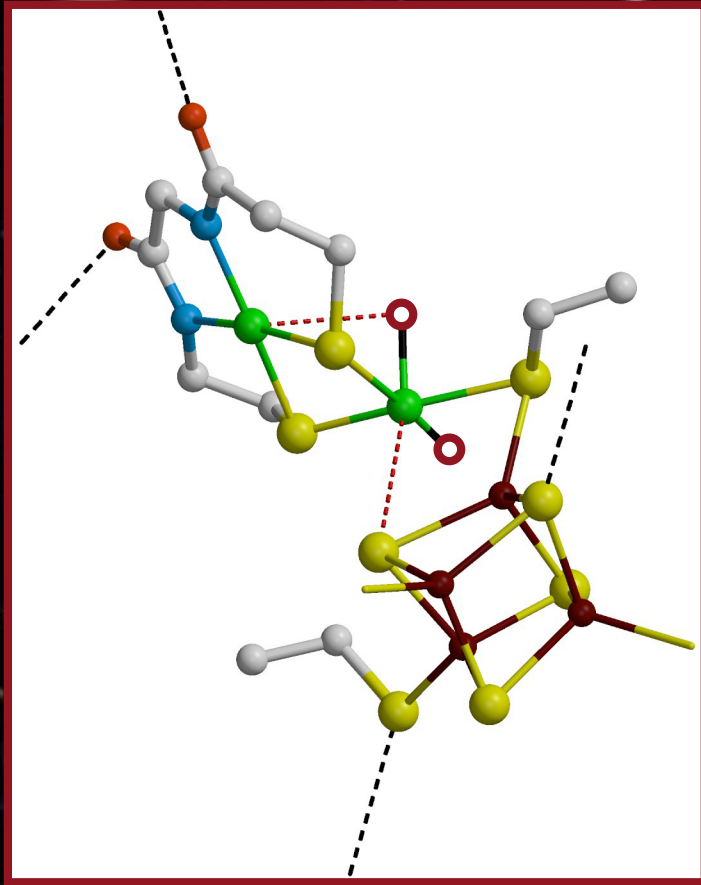
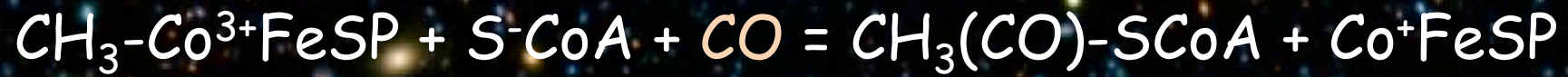


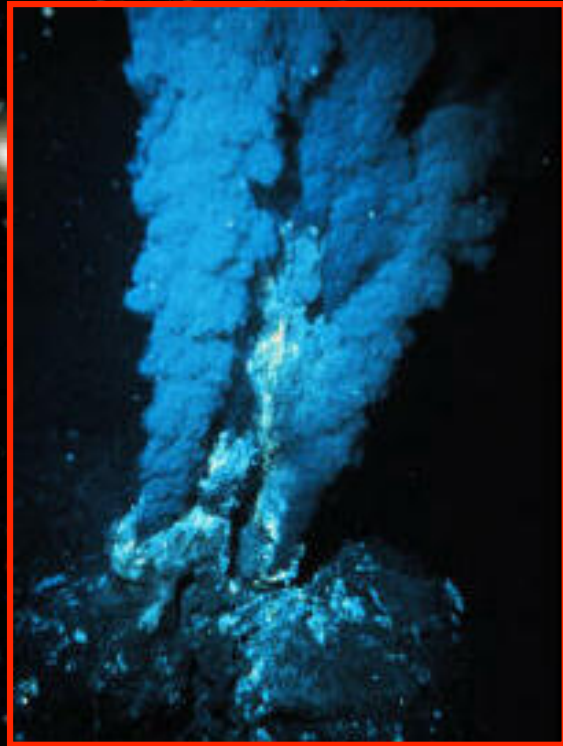


CO-deshydrogénase:



Acétyl-Coenzyme A synthétase:





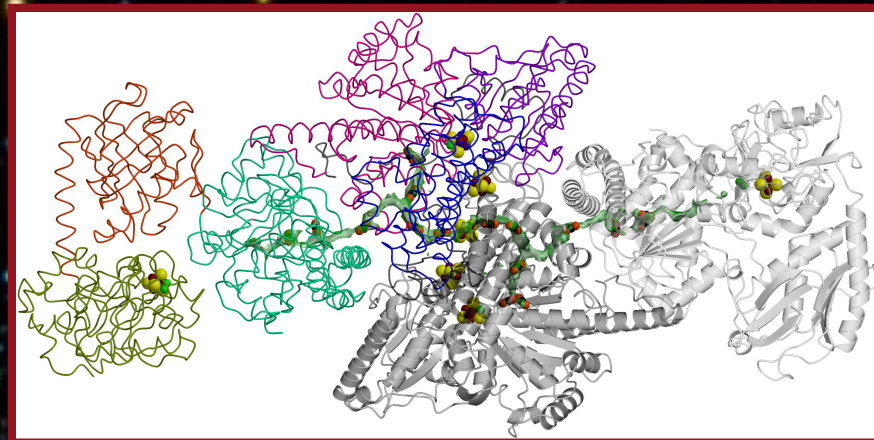
Métalloenzymes à FeS:

Evolution à partir de surfaces
minérales

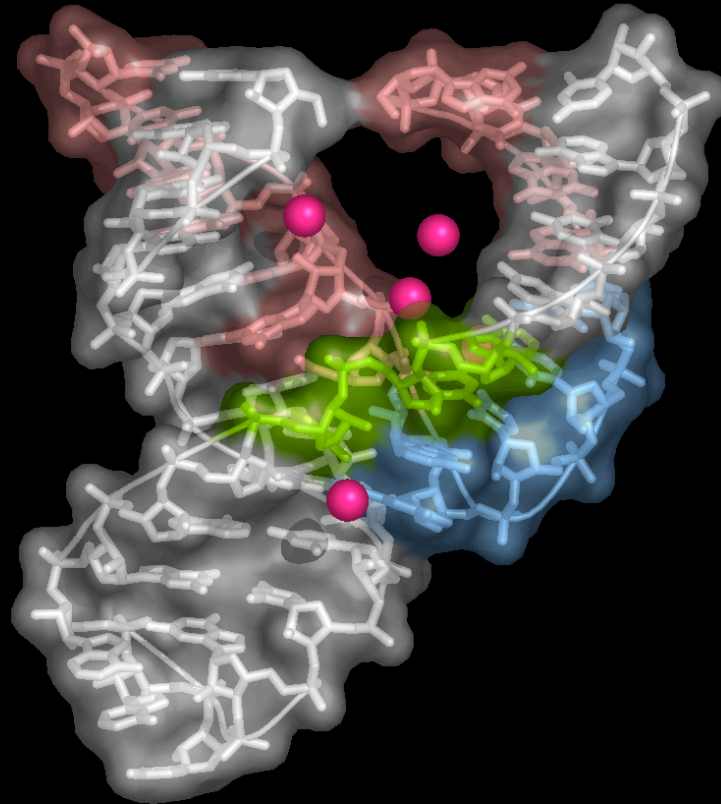
ou

évolution convergente?

Le problème est la
complexité des protéines



Et le « Monde de l'Acide RiboNucléique (ARN) » dans tout ça?



www.chem.ucsb.edu/~molvisual/rna_biochem.htm

RIBOZYMES: Il n'y pas d'ions métalliques impliqués dans leurs mécanismes catalytiques