

# Hypothèse de formation des bases nucléiques

## 1°) Préambule

Nous partons du principe que l'essentiel de l'atmosphère terrestre primitive est encore présent aujourd'hui sur notre planète, à savoir :

- De l'azote, présent aujourd'hui à raison d'environ  $1,6 \times 10^{16}$  tonnes d'azote qui devait à l'origine être essentiellement présent sous forme d'ammoniac et d'une minorité de diazote.
- De l'eau, pour une masse estimée sur terre aujourd'hui à  $5,9736 \times 10^{21}$  kg ; on peut supposer qu'à l'origine cette masse a dû être plus importante et qu'une partie de l'hydrogène constituant l'eau a dû s'échapper dans l'espace bien ; que le champ magnétique terrestre a dû néanmoins sans doute limiter cette perte de façon relativement efficace.
- Du dioxyde de carbone, présent actuellement pour l'essentiel sous forme de carbonates et en solution dans le manteau terrestre, le tout pour une masse approximative de  $3,2 \times 10^{17}$  tonnes soit environ 240 atmosphères (l'environnement de la terre primitive, M. Gargaux & coll, ed. PUBordeaux). Initialement, le volcanisme intense a dû projeter la quasi totalité de ce carbone dans l'atmosphère, l'eau liquide proche du point d'ébullition, ne pouvant jouer le rôle d'absorbant efficace de par son pH inférieur au pKa du couple  $\text{HCO}_3^-/\text{H}_2\text{CO}_3$  et la perte de son pouvoir dissolutif des gaz.
- Des gaz mineurs (argon, hydrogène, monoxyde de carbone, oxydes d'azote, etc...), en quantité relativement faible mais pour certains d'entre eux, ayant eu un rôle prépondérant dans la chimie atmosphérique primordiale. Le soufre, sous forme d' $\text{H}_2\text{S}$  ou d'oxydes devait être présent en quantité faible car réagissant facilement avec les roches du sol et les ions métallique en solution dans l'océan primitif pour former des sulfures.

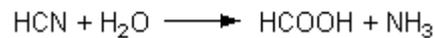
Compte tenu de la quantité très importante de gaz présents à l'origine dans le système atmosphérique terrestre on peut penser raisonnablement que la pression au sol devait être impressionnante, probablement supérieure à 250 atm. L'atmosphère étant alors très riche en  $\text{CO}_2$ , plus encore que sur Venus aujourd'hui on peut supposer que l'effet de serre en résultant devait être colossal, apportant comme pour Venus 200 à 300°K supplémentaire à la température théorique au sol sans effet de serre ;. Notons qu'à l'époque le Soleil rayonnait seulement 70% de ce qu'il émet aujourd'hui avec une importante fraction d'UV caractéristique des étoiles jeunes de type solaire. En parallèle la chaleur libérée par la radioactivité, les impacts météoritiques, dont celui ayant donné naissance à notre satellite. Un dernier phénomène augmentait encore l'émission d'énergie : les effets de marée de la Lune alors très proche de notre planète.

Au final, tout ces paramètres, associés à une rotation planétaire beaucoup plus rapide qu'aujourd'hui (de l'ordre de 4 à 5h selon certain spécialistes) devait donner à l'atmosphère une structuration bien différente de celle que l'on connaît maintenant. On pourrait sans doute comparer cette dynamique au comportement de l'atmosphère des planètes géantes. Une telle atmosphère est le siège de violentes décharges électriques qui ont vraisemblablement été à l'origine d'une partie de la chimie atmosphérique terrestre de l'époque, permettait un intense brassage en sus de l'insolation par les U.V de notre étoile.

## 2°) Chimie atmosphérique

Comme vu plus haut, le  $\text{CO}_2$  et l'eau sous forme de vapeur étaient sans doute les gaz principaux de la basse atmosphère. Leurs était associé de l'azote sous une forme qui reste à définir mais qui devait probablement être réduite pour une raison bien simple : la croûte terrestre de l'époque étant fortement réductrice, source de vifs phénomènes de serpentinisation (qui consiste pour une roche ignée native à s'oxyder au contact de l'eau en libérant de l'hydrogène sous forme d' $\text{H}_2$  ou d'autres composés réduits tels que  $\text{CH}_4$ ). Hors la serpentinisation conduit à des composés qui réagissent facilement avec l'azote sous forme radicalaire (issu de coup de foudre ou de

photodissociation) pour former des cyanures et des cyanates ; ces composés, une fois hydrolysés dans l'océan primitif, libèrent tous de l'ammoniac. Au final, l'azote ne pouvait être présent dans sa grande majorité que sous forme réduite.



*Schéma 1 : Hydrolyse des cyanures et cyanates*

Nous avons donc une atmosphère riche en ammoniac et on peut donc raisonnablement penser que l'on y trouvait alors des gouttelettes d'eau saturées en carbonate d'ammonium.

## 2.1. Répartition des gaz dans l'atmosphère

La répartition des gaz se faisait pour partie en fonction du gradient de température, pour partie en fonction de leurs densités relatives. Voici une liste succincte des gaz présents et leur répartition logique dans l'atmosphère primitive :

$\text{H}_2$  : synthétisé dans son immense majorité au niveau du sol, via la serpentinisation ; ce gaz très léger montait naturellement dans l'atmosphère pour finir par s'échapper dans l'espace, la gravité terrestre ne pouvant le retenir efficacement sur le long terme.

$\text{CH}_4$  : synthétisé au même endroit et par le même phénomène que l'hydrogène, par réduction du  $\text{CO}_2$  par l'hydrogène natif. Ce gaz léger montait au travers de l'atmosphère jusqu'à atteindre les zones soumises aux UV où il était détruit par action photochimique des UV solaire (il en est d'ailleurs toujours de même aujourd'hui sur terre, comme sur Mars ou sur Titan).

$\text{CO}_2$  : Ce gaz lourd, relativement aux autres composantes de l'atmosphère primitive, a tendance à se concentrer dans les couches basses et moyennes de l'atmosphère jusqu'aux couches où la température tombe sous son point de congélation.

$\text{H}_2\text{O}$  : Ce gaz léger, monte jusqu'aux couches où il se liquéfie pour donner de l'eau. Plus haut il se raréfie rapidement dès que la température passe sous les  $0^\circ\text{C}$ , l'excluant quasi totalement des couches hautes de l'atmosphère

$\text{CO}$  : ce gaz formé à différents niveaux de l'atmosphère, par émission du sol, réductions ou réactions radicalaires (UV-foudre), n'est pas stable ; il réagissait rapidement avec d'autres composés pour donner diverses molécules carbonées.

$\text{H}_2\text{S}$  : Emis au niveau du sol, il réagissait soit immédiatement sur les ions métalliques en solution dans l'océan primitif où par dégradation/combinaison dans l'atmosphère (formation de sulfures d'ammonium notamment qui s'oxydaient ensuite en sulfites et sulfates.

$\text{NH}_3$  : Ce gaz, présent en masse dans la basse atmosphère où il précipitait sous forme de carbonate d'ammonium et s'évaporait sur les côtes était intimement lié au cycle de l'eau. On devait en trouver jusqu'au sommet des nuages de la couche médiane où il se concentrait dans les cristaux de glace dont il retardait la formation par son effet antigel.

$\text{N}_2$  : le diazote, sans doute minoritaire était vraisemblablement présent surtout dans la haute atmosphère où la photodissociation de l'ammoniac favorisait sa formation et où la température lui permettait de rester à l'état de gazvapeur.

## 2.2. Organisation de l'atmosphère et chimie primaire

Au final on avait une répartition assez tranchée de l'atmosphère avec une couche basse très dense, chaude et riche en eau, ammoniac et  $\text{CO}_2$ . L'océan à la base de cette couche, était certainement très agité, à la fois à cause de la température ambiante, du volcanisme mais aussi et surtout à cause des marées gigantesques de l'époque et à l'énorme effet de serre. Les échanges de gaz entre l'océan et l'atmosphère devaient donc être très intenses.

Une couche médiane, moins chaude, comportant sans doute une abondante masse nuageuse. La vapeur d'eau s'y condensait, lessivant l'ammoniac gazeux présent plus bas, et le salifiant en

présence du CO<sub>2</sub> pour former des carbonates d'ammonium. Le sommet de cette couche était lié au point de congélation des constituants présents dans cette partie de l'atmosphère (eau/CO<sub>2</sub>/NH<sub>3</sub>).

Ces deux premières couches devaient être soumises à un régime d'orages assez intense et être traversée par les UV à son sommet, conduisant à la formation de cyanates et cyanures en quantité importante.

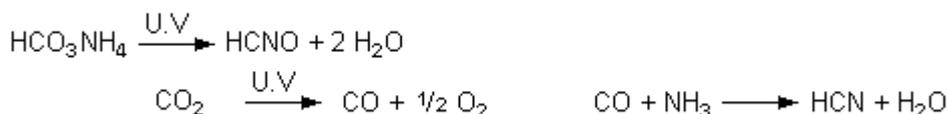


Schéma 2 : Action des U.V sur les cristaux de glaces ammoniacuées et carbonatées

Une couche haute, nettement plus froide complétait cette répartition ; elle comportait surtout du méthane, de l'hydrogène ainsi que de l'azote et était le siège d'une intense photochimie comparable à celle se produisant encore aujourd'hui sur Titan. Il devait donc s'y former en abondance du cyanoacétylène, de l'acide cyanhydrique, de l'acétylène et d'autres composés à l'origine des tholines. Ces produits une fois formés, précipitaient vers les couches plus basses.

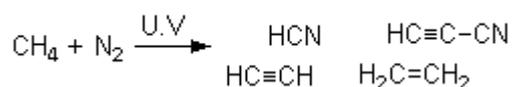


Schéma 3 : Exemple d'action des U.V sur les gaz de la haute atmosphère primitive

### 3°) Histoire d'une goutte d'eau

Dans l'hypothèse de l'urée, la formation des bases nucléiques puis des nucléosides et des nucléotides s'effectue en plusieurs étapes ayant lieu soit dans l'atmosphère, soit au niveau du sol et s'achève dans des marres peu profondes.

- Etape n°1 (t° < -100°C) a lieu dans la haute atmosphère et au sommet de sa partie médiane, là où les gouttes d'eau chargées en ammoniac finissent par geler. A ce niveau les UV solaires frappent directement les cristaux de glace riches en NH<sub>3</sub>, CO<sub>2</sub> (sous forme notamment de carbonates d'ammonium) pour former des cyanures et des cyanates. Lorsque les cristaux deviennent suffisamment gros, ils finissent par chuter vers le sol. En parallèle, dans la haute atmosphère, les UV réagissent sur le diazote, issu de la décomposition de l'ammoniac un peu plus bas et le méthane pour former du cyanoacétylène, divers acétyléniques et des tholines, tous composés se condensant en particules qui retombent vers le sol, générant entre autres des nuclei pour la formation des nuages de la couche intermédiaire.
- Etape n°2 (-0°C < t < 100°C) commence par la fusion des cristaux de glace, chargés en cyanure, cyanates et cyanoacétylène (et tholines). A partir de là, l'acide cyanhydrique s'échappe rapidement ou s'hydrolyse sous l'effet du pH abaissé par la présence de CO<sub>2</sub> en solution. Le cyanoacétylène quant à lui s'hydrolyse en propinamide et acide propynilique. Lorsque la température atteint 60°C, le cyanate, sous forme de cyanate d'ammonium, entame spontanément sa condensation en urée (cf : la célèbre réaction de Wohler en 1828 qui a démontré que l'on pouvait synthétiser des composés organique hors du vivant !).

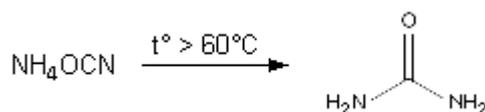


Schéma 4 : Condensation thermique du cyanate d'ammonium en urée

Les carbonates d'ammonium quant à eux se décomposent en parallèle dès que la température atteint 80°C libérant le CO<sub>2</sub> qui s'échappe de la goutte. A noter que le cyanoacétylène qui n'aurait pas été hydrolysé à ce stade se serait évaporé pour se recondenser plus haut dans l'atmosphère.

- Etape n°3 (100°C < t° < 140°C), à ce moment les gouttes s'appauvrissent rapidement en eau jusqu'à ce que l'urée se retrouve très concentré. Le pH qui jusque là était acide devient désormais neutre, voire basique, du à la présence de NH<sub>3</sub>. Dès que les gouttes atteignent la température de 135°C, l'urée entre en fusion, acquérant le statut de co-solvant avec l'eau résiduelle ; la fusion de l'urée s'accompagne par ailleurs de son auto-condensation, elle aussi spontanée, en biuret, qui libère de l'ammoniac.

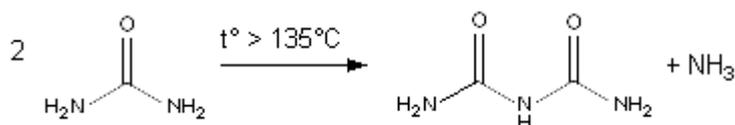


Schéma 5 : Condensation thermique de l'urée en biuret

- Etape n°4 (t > 135°C), la présence de biuret initie la réaction principale de cette hypothèse : l'addition de cette même molécule sur le propinamide et/ou l'acide propinilique qui conduit à un intermédiaire pouvant se cycliser de deux façons différentes en un cycle à 5 ou 6 atomes. La cyclisation à 6 atomes donne directement des bases pyrimidiques (cytosine et uracile), tandis que la cyclisation à 5 atomes donne un composé activé, dérivé de l'imidazole, qui va à son tour se condenser sur de l'urée ou du biuret pour donner des bases puriques. A noter que tous ces composés portent au terme de leurs condensations un radical carbamyle situé au point de jonction du ribose, liant actuellement les bases aux phosphates dans les nucléotides.

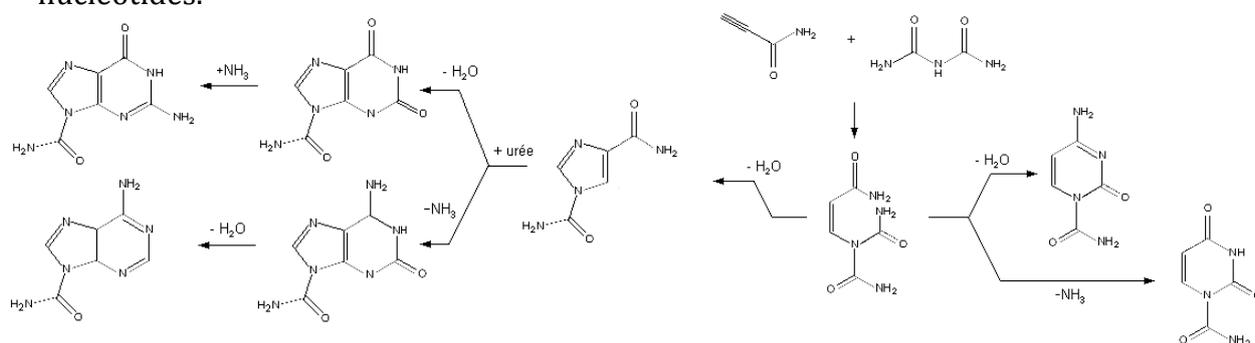


Schéma 6 : voie de formation des bases nucléiques pyrimidiques et puriques

- Etape n°5 : formation des « proto-nucléosides ». On part du principe que le schéma structural des nucléotides moderne est une conservation de ce qui en tenait lieu aux débuts du vivant, soit un cycle ou pont comportant le même nombre d'atome qu'aujourd'hui. Une telle structure pouvait effectivement se former dans nos gouttes ou au niveau du sol, là où elles avaient chuté. De fait les produits d'hydrolyse du cyanoacétylène comportent tous le nombre d'atomes requis et sont tous susceptibles de se condenser sur le carbamyle de nos bases pour donner un seul et unique motif final, lui-même très réactif vis-à-vis des polyphosphates.

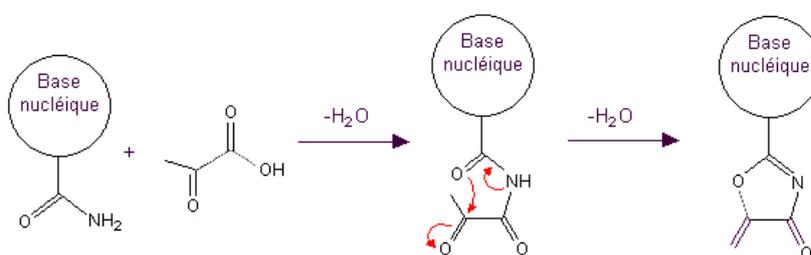
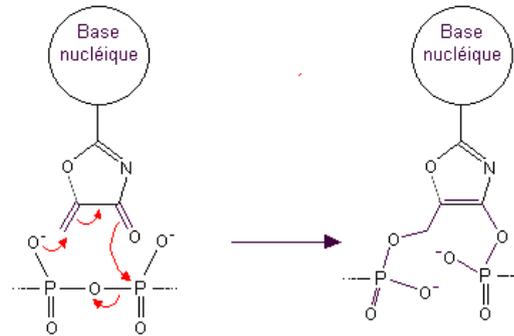


Schéma 7 : Formation des proto-nucléosides

- Etape n°6 Dans les marres ou les flaques d'urée liquide, nos protonucléosides activés réagissent sur les polyphosphates en se phosphorylant en 3'-5', ce en une seule étape. A noter que si deux « proto-nucléosides » initient cette réaction de phosphorylation à proximité l'un de l'autre ils sont susceptibles de se retrouver fixés au même phosphate et donc de former un dimère ; ainsi de petits oligomères peuvent assez facilement se former.



*Schéma 8 : Biphosphorylation des nucléosides*

#### 4°) Conclusions

Dans cette hypothèse, la formation de tous les nucléosides ne requière que deux molécules de départ : l'urée issue du cyanate d'ammonium et le cyanoacétylène. Toutes les réactions s'effectuent dans l'atmosphère au sein de gouttes d'eau, puis d'urée liquide.

Autre point capital, l'adjonction finale du phosphate suppose l'existence d'une surface solide et donc de « continents », chauds. Plus les marées sont intenses, plus la surface dédiée à la formation des nucléotides sera importante et donc les chances d'apparition de la vie croissent car les dépôts de phosphates y seront d'autant plus étendus.