

Université de Strasbourg, IUT Robert Schuman  
72, Route du Rhin 67400, Illkirch-Graffenstaden

# L'ORIGINE DE LA VIE

*les acides aminés*

<http://chemphys.u-strasbg.fr/mpb/teach/originevie.html>

présenté par :

**Guillaume BENTZINGER**

DUT Chimie 2ème année 2009-2010

dirigé et complété par :

**Marie-Paule BASSEZ**

**Professeur**

---

---



2009

## *Année de l'Astronomie*

1609: il y a 400 ans:

- Johannes Kepler publie ses lois.
- Galilée construit la lunette avec laquelle il découvre les cratères lunaires, 4 satellites de Jupiter, l'anneau de Saturne, les taches solaires, les étoiles de la voie lactée...

1969: il y a 40 ans:

- Neil Armstrong et Edwin Aldrin marchent pour la 1ère fois sur la Lune (mission Apollo avec Michael Collins).

## *Année Darwin*

1809: il y a 200 ans: naissance de Charles Darwin

1859: il y a 150 ans:

" l'Origine des Espèces" est publié.

# *Les acides aminés*

Un acide aminé est, du point de vue d'un chimiste, une molécule comprenant une fonction acide (-COOH) et une fonction amine (-NH<sub>2</sub>).

Mais d'un point de vue biologique, les acides aminés sont présents dans tout ce qui est vivant. L'hydrolyse des protéines conduit à 20 acides aminés. Par combinaison de ces vingt acides aminés, des millions de protéines sont formées.

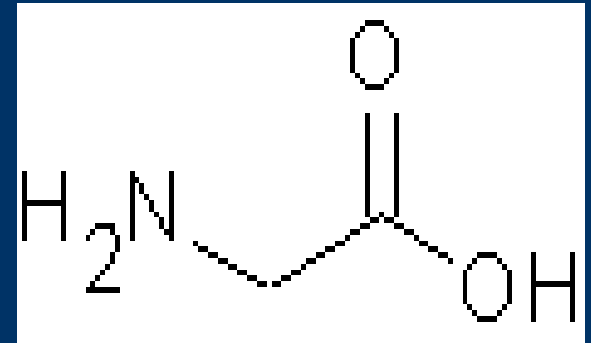
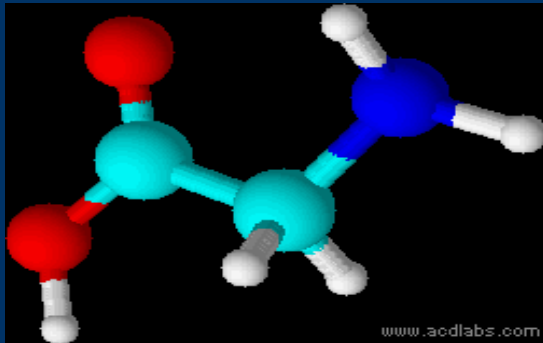
---

---

# Quelques exemples d'acides aminés protéiques

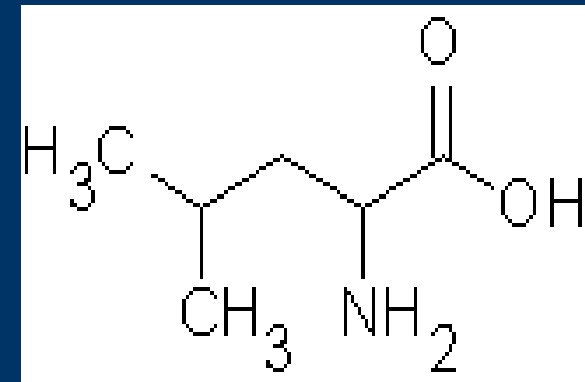
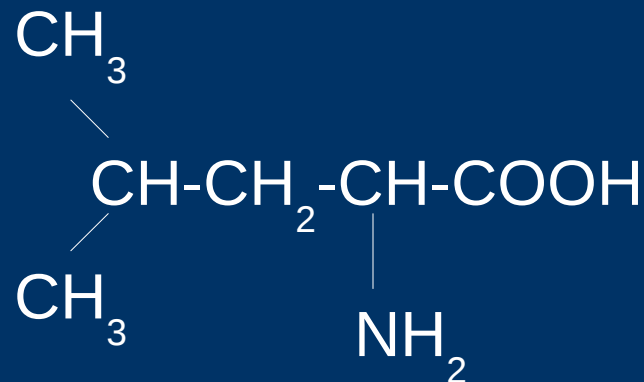
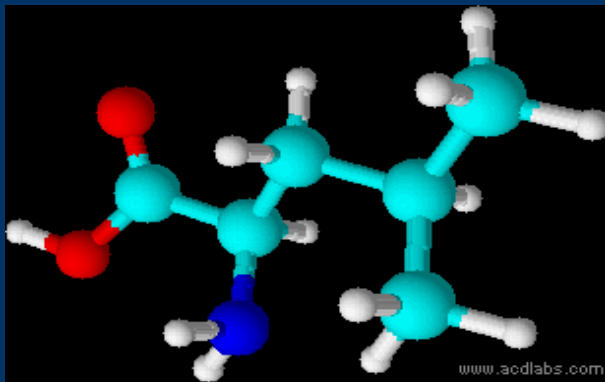
## I) La glycine

- Le plus simple des acides aminés est la glycine: Il donne un goût sucré et peut-être utilisé comme exhausteur de goût (E640). Cette molécule est une molécule caractéristique du vivant.
- Le spectre rotationnel de cet acide aminé a été effectué par M.P. BASSEZ entre 1976 et 1978 en Australie. Cette molécule a également été recherchée dans les nuages moléculaire de la galaxie en 1978. [1]

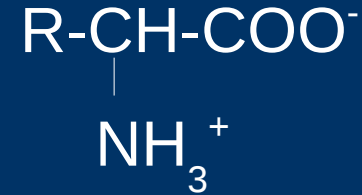


## II) La L-leucine

- La leucine est un acide aminé essentiel chez les humains d'un point de vue nutritionnel. En effet, il est présent dans beaucoup d'aliments comme: dans les germes de blé, le thon, les arachides, le saumon, le filet de bœuf, les pois chiches, le fromage blanc, le riz...
- Selon un article publié par des chercheurs de l'INRA dans le Journal of Physiology de décembre 2005, l'adjonction de leucine dans l'alimentation des rats permettrait une régulation de la "balance azotée". Celle-ci s'altère au cours du vieillissement, entraînant un déséquilibre entre dégradation et fabrication des protéines musculaires [2]

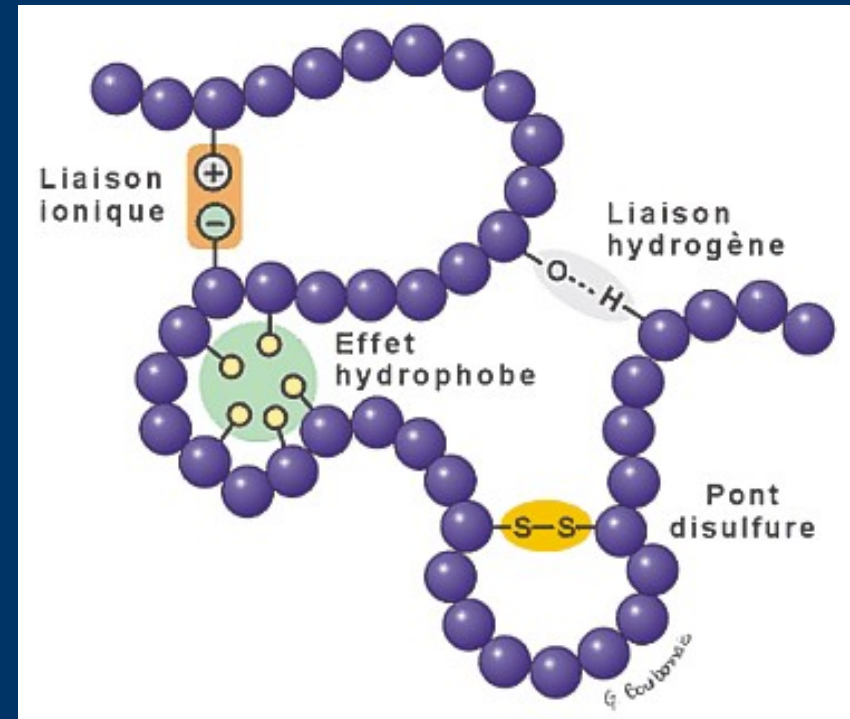


# Les acides aminés hydrophobes et hydrophiles



- Un radical R latéral polaire détermine le caractère hydrophile
- Un radical R non-polaire détermine le caractère hydrophobe.

Dans les protéines globulaires, les groupements R hydrophobes sont localisés à l'intérieur de la protéine et les groupements hydrophiles à l'extérieur de la protéine en interaction avec l'eau.



Une section de protéine globulaire constituée de 44 acides aminés

3 classes d'acides aminés:

Hydrophobe (A, C, I, L, M, F, W, V)

Neutre (G, H, P, S, T, Y).

Hydrophile (R, N, D, Q, E, K).

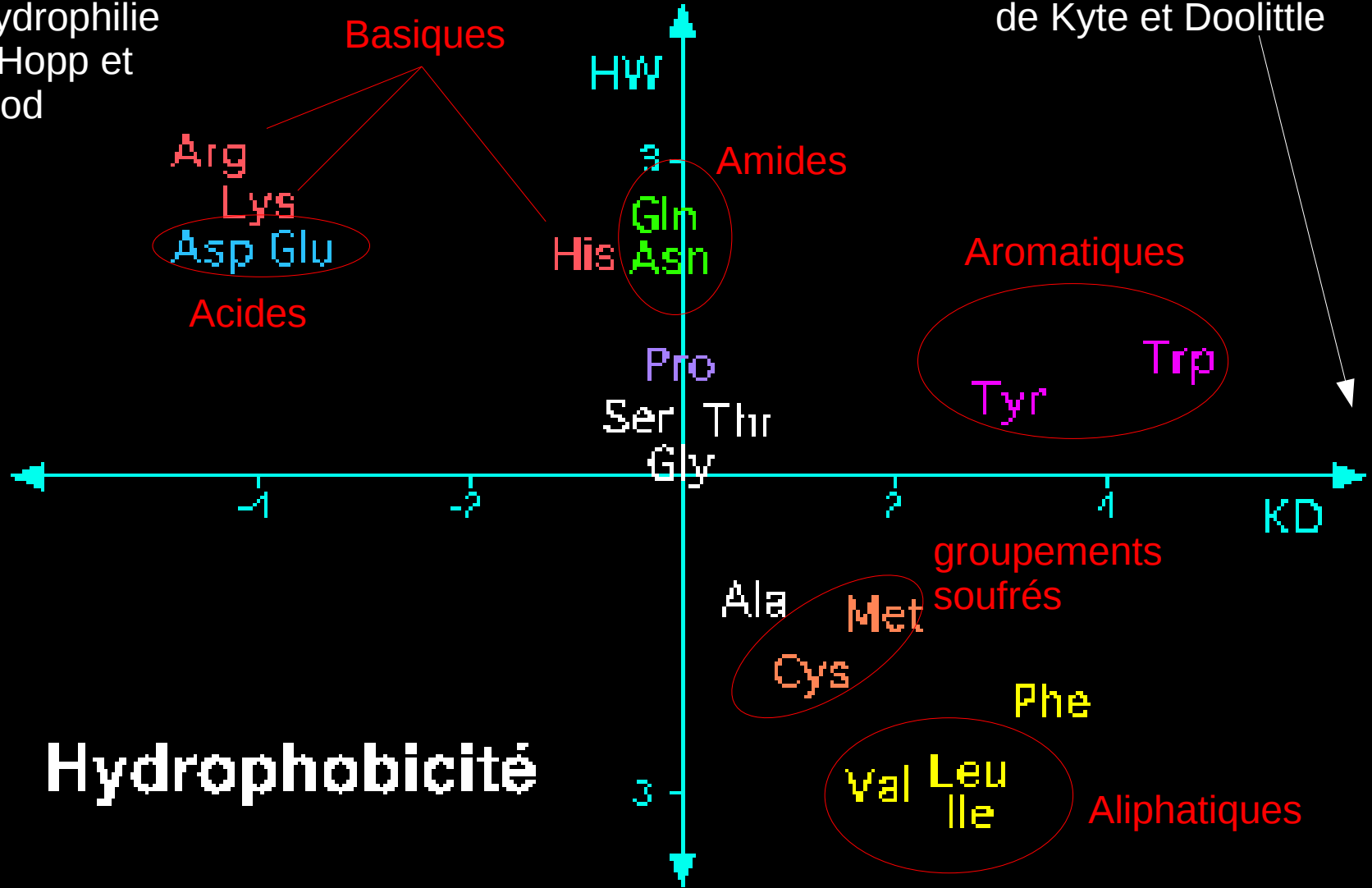
[3]

'Volume' classes		'Hydropathy' classes							
	in Å <sup>3</sup>	Hydrophobic		Neutral		Hydrophilic			
Very large	189-228	F	W	Y					
Large	162-174	I	L	M			K	R	
Medium	138-154	V					H	E	Q
Small	108-117			C	P	T	D	N	
Very small	60-90	A			G	S			
		Aliphatic		Sulfur	Hydroxyl		Basic	Acidic	Amide
		Nonpolar		Uncharged		Charged		Uncharged	
				Polar					

[ Acides aminés: " Jussieu", " Sherbrooke " ]  
avec chaînes latérales polaires et non polaires.

indice d'hydrophilie de Hopp et Wood

indice d'hydrophobie de Kyte et Doolittle



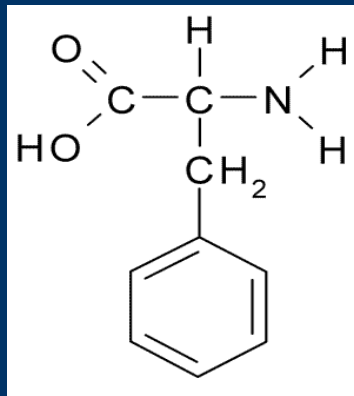
classement des acides aminés selon des indices



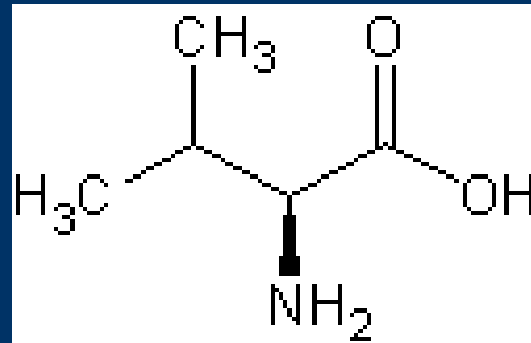
# Exemple d'acides aminés hydrophobes:

La Leucine (Leu L) (vue précédemment)

la Phénylalanine (Phe F)



la Valine (Val V)



le Tryptophane (Trp W)



# *Les acides aminés non protéiques*

De nombreux acides aminés non protéiques existent.

- Plus de 250 ont été découverts dans les plantes. Certains sont des intermédiaires réactionnels dans la synthèse des protéines et d'autres ont un rôle défensif contre les insectes herbivores.

115 structures d'acides aminés non protéiques des plantes:

[ <http://www.hort.purdue.edu/rhodcv/hort640c/polyam/po00008.htm> ]

- Certains n'existent pas à l'état naturel mais ils peuvent être synthétisés en laboratoire.
- 
-

# Les acides aminés extraterrestres

La météorite de Murchison a été beaucoup analysée en composés organiques. Plus de 79 acides aminés ont été détectés après hydrolyse acide. [ météorites " chondrites, Murchison, Murchison organics " ].

Certains sont ceux des protéines, d'autres sont des acides aminés non protéiques trouvés dans les plantes. Et certains n'existent pas naturellement sur Terre, mais ils peuvent être synthétisés.

L'extraction de la météorite de Murchison, d'acides aminés non connus sur Terre, est une preuve de non contamination biologique terrestre durant les analyses. La synthèse d'acides aminés peut donc être extraterrestre.

---

---

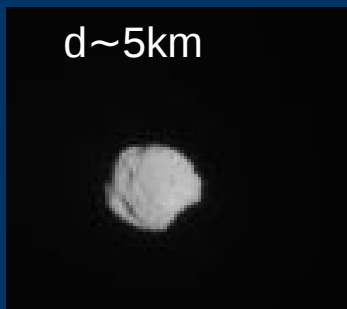
# La comète Wild 2

L'analyse d'échantillons de la comète Wild 2, dont moins d'un milligramme ont été ramenés sur Terre en 2006, nous indique que la vie sur Terre peut-être d'origine extra-terrestre. En effet, de la **méthylamine**, de l'**éthylamine** et de la **glycine** ont été détectées.

( $C_{12}/C_{13}$  extraterrestre pour la glycine)

[ " Société Française d'Exobiologie et Goddard Space Flight center et " Sandford " Organic Matter in Space p. 299 ]

Nous pouvons donc supposer que des éléments nécessaires à la vie se sont formés dans l'espace et ont été projetés sur la Terre il y a très longtemps par des impacts de comètes et de météorites et que la vie n'est peut-être pas un phénomène rare dans l'univers

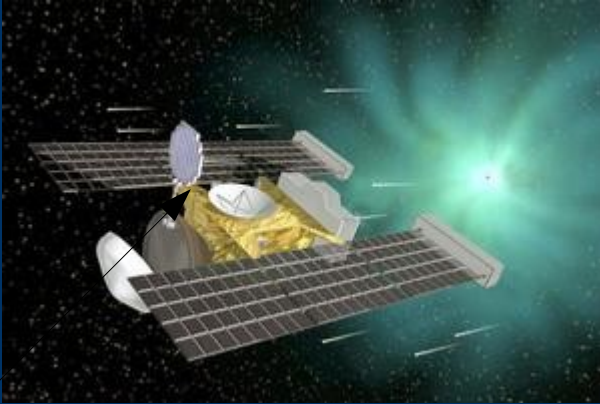


capsule de retour , Utah, 15/01/2006



# *Stardust*

## *collecte d'échantillons cométaires*



NASA

l'engin spatial Stardust et sa  
raquette d'aérogel  
la comète est une vue d'artiste



collecteur de poussières en  
aérogel (en forme de raquette)

**" mission Stardust "**

Approche à 230 km du noyau, à travers le nuage de gaz et de  
poussières qui entoure le noyau

**" <http://stardust.jpl.nasa.gov/tech/aerogel.html> "**

# *La météorite de Murchison*

La météorite de Murchison est tombée le 28 septembre 1969 près du village de Murchison en Australie à une centaine de kilomètres au nord de Melbourne.

Les analyses des fragments de cette météorite ont montré la présence d'acides aminés protéiques tels que: la glycine, la leucine, la valine ....

ainsi que d'acides non-protéiques tels que:  
la norvaline, la  $\beta$ -alanine...

---

---

TABLE 2. *Relative abundances of amino acids in the Murchison meteorite and an electric-discharge synthesis*

Amino acid	Murchison meteorite	Electric discharge
Glycine	4	4
Alanine	4	4
$\alpha$ -Amino- <i>n</i> -butyric acid	3	4
$\alpha$ -Aminoisobutyric acid	4	2
Valine	3	2
Norvaline	3	3
Isovaline	2	2
Proline	3	1
Pipecolic acid	1	<1
Aspartic acid	3	3
Glutamic acid	3	2
$\beta$ -Alanine	2	2
$\beta$ -Amino- <i>n</i> -butyric acid	1	1
$\beta$ -Aminoisobutyric acid	1	1
$\gamma$ -Aminobutyric acid	1	2
Sarcosine	2	3
<i>N</i> -Ethylglycine	2	3
<i>N</i> -Methylalanine	2	2

Mole ratio to glycine (= 100): 0.05–0.5, 1; 0.5–5, 2; 5–50, 3; >50, 4. The meteorite abundances are estimated from the published gas chromatogram (2); these estimates are approximate.

- Des expériences de laboratoire ont simulé l'atmosphère primitive terrestre en appliquant des décharges électriques sur un mélange gazeux de méthane, d'azote et d'eau avec des traces d'ammoniac.
- Après refroidissement, des composés organiques ont été détectés en solution dans l'eau, et notamment des acides aminés.
- En 1972, S. Miller a montré que tous les ac am connus à cette date dans la météorite de Murchison pouvaient être synthétisés ainsi.
- Ce tableau montre une similitude entre des abondances relatives

## Expérience de Miller-Urey

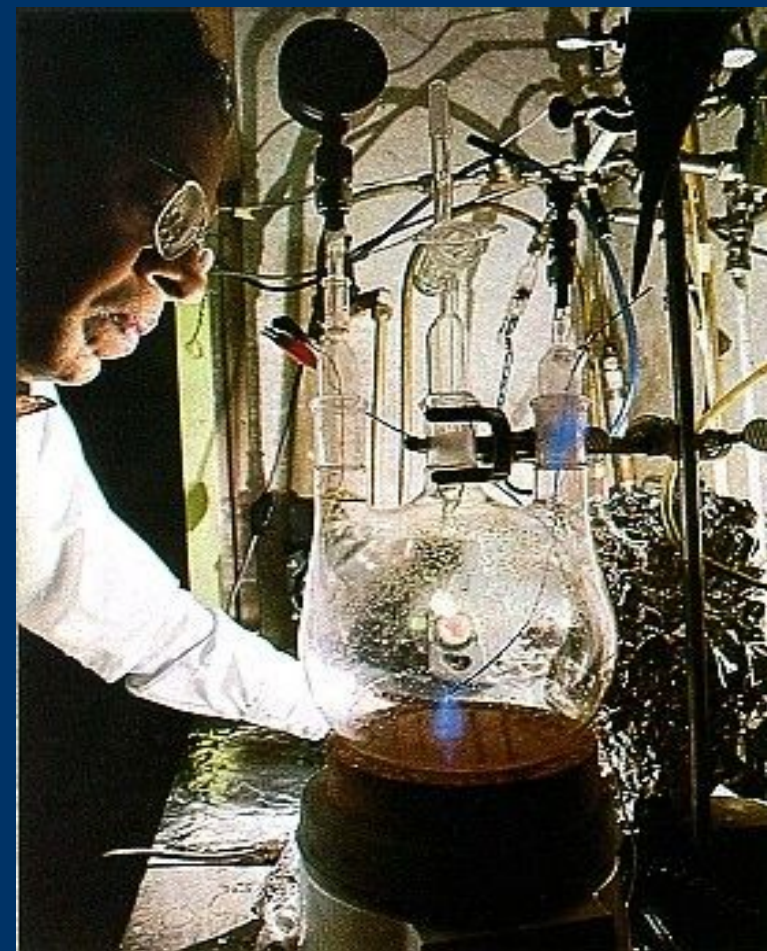
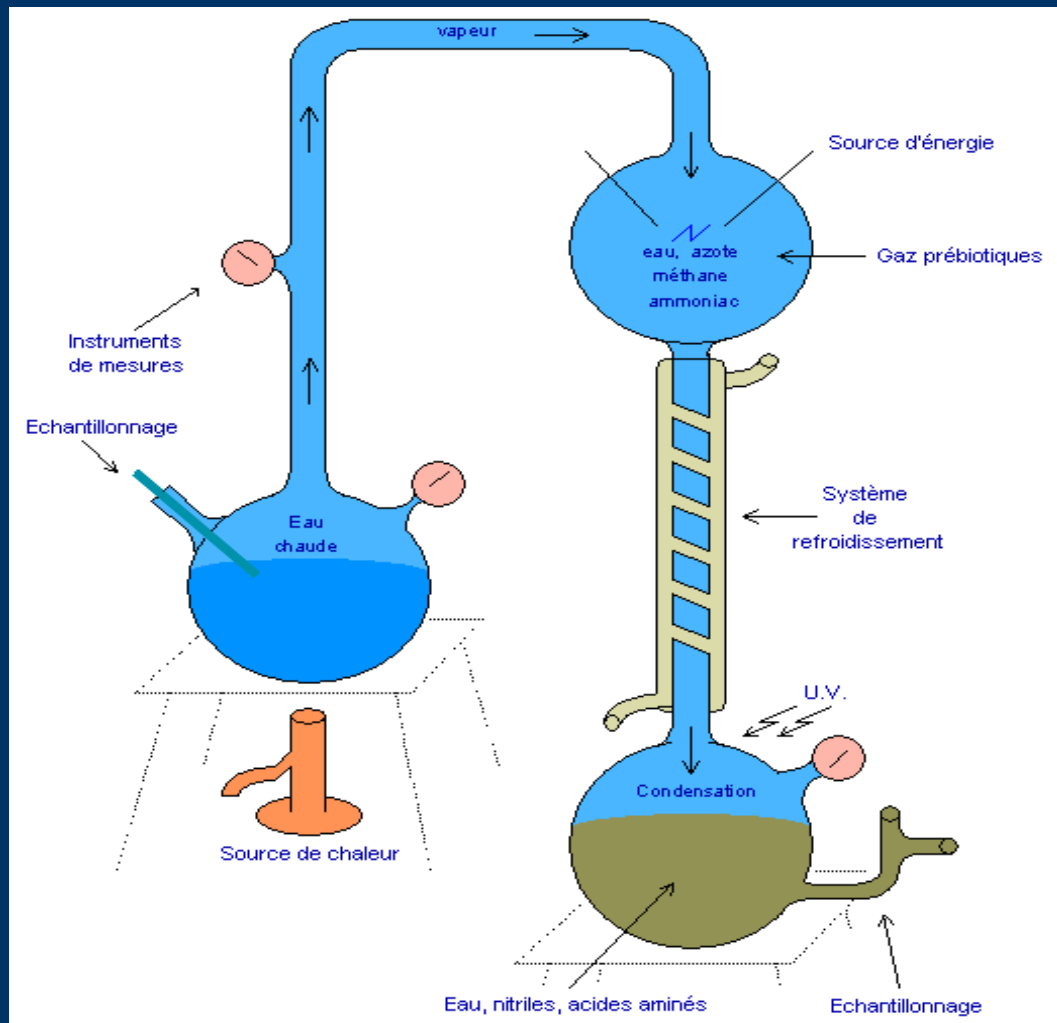
En 1953, le chimiste Stanley Miller avait déjà réalisé la 1ère expérience de ce type pour sa thèse de doctorat aidé par son professeur Harold Urey.

Cette expérience consistait à synthétiser des composés organiques, des acides aminés, à partir de composés minéraux gazeux, dans des conditions atmosphériques hypothétiques qui auraient pu exister il y a ~ 4,5 millions d'années sur Terre. [6]

---

---





Montage de la synthèse de Miller-Urey

[6]

Pr C.Ponnampereuma reproduisant l'expérience de Miller

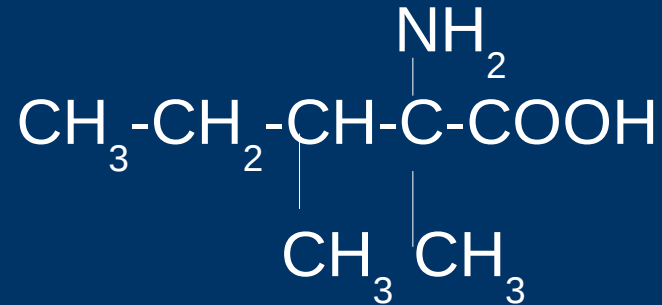
Dans la météorite de Murchison, on a également découvert des acides aminés avec deux centres asymétriques. Ils possèdent donc 4 isomères. De plus, se sont des acides aminés inconnus sur Terre, mais qui peuvent être synthétisés en laboratoire:

2-a-2,3-dmpa  
soit l'acide 2-amino-2,3-diméthylpentanoïque

---

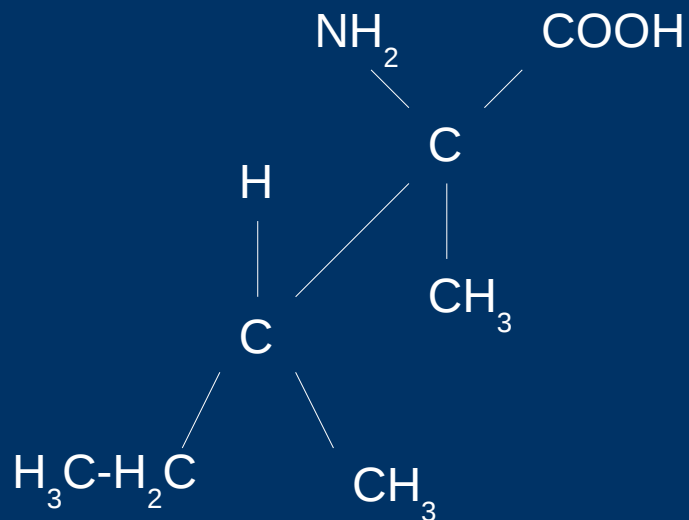
---

4 stéréoisomères de l'acide aminé:  
2-amino-2,3-diméthylpentanoïc acid: 2-a-2,3-dmpa:

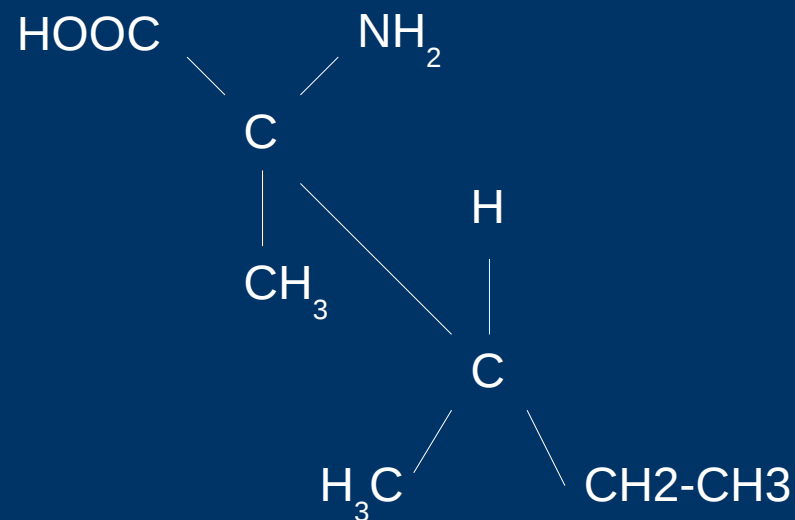


pas connu sur Terre: **extraterrestre**

# l'acide 2-amino-2,3-diméthylpentanoïque:



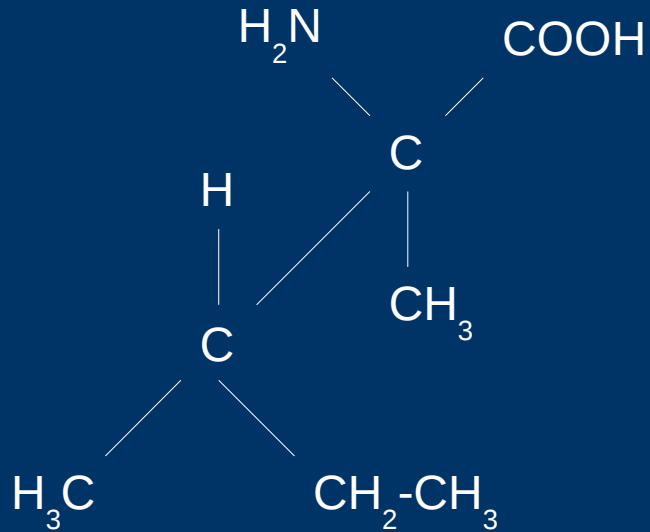
(2R,3R)-2-a-2,3-dmpa D-



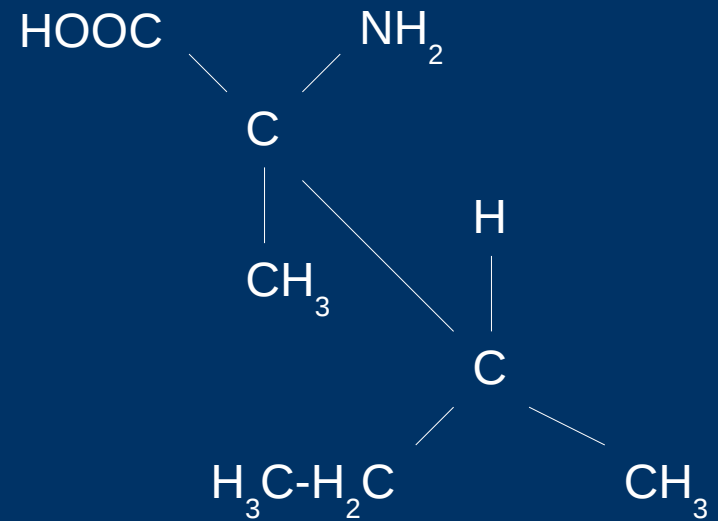
(2S,3S)-2-a-2,3-dmpa L-

Rem: C<sub>2</sub> : NH<sub>2</sub> > COOH > C<sub>3</sub> > CH<sub>3</sub>  
C<sub>3</sub> : C<sub>2</sub> > Et > Me > H

pour nomenclature, voir [ 7-9 et annexe]



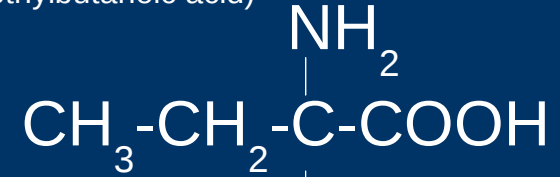
(2R,3S)-2-a-2,3-dmpa D-



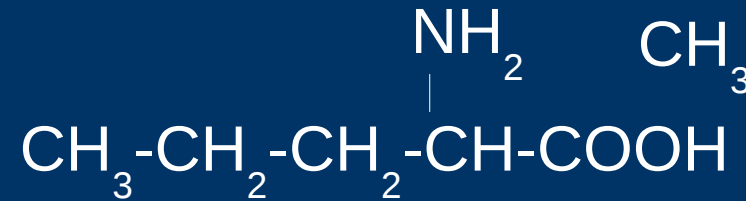
(2S,3R)-2-a-2,3-dmpa L-

Ces acides aminés non protéiques ainsi que les 4 ci-dessous, (C<sub>4</sub>-C<sub>7</sub>)  
 ont été analysés dans la météorite de Murchison [10-11]

- isovaline = 2-amino-2methylbutyric acid (2-amino-2methylbutanoic acid)  
 trouvé dans des peptides de champignons.

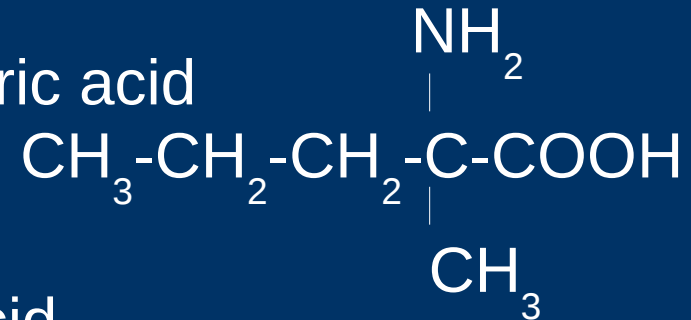


- norvaline = 2-aminopentanoic acid  
 trouvé ds un peptide

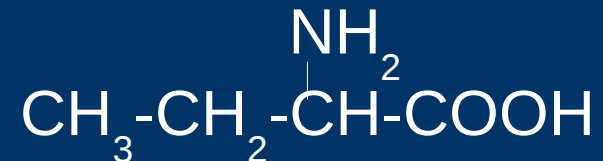


produit par une bactérie:

- α-methylnorvaline = 2-amino-2-methylbutyric acid  
 pas connu sur Terre: **extraterrestre**:



- α-amino-*n*-butyric acid = 2-aminobutyric acid  
 trouvé dans les plantes et les fluides  
 physiologiques des vertébrés:



# L 'homochiralité sur Terre

L'homochiralité est l'existence des acides aminés de la forme L-, et des sucres de forme D- dans les cellules vivantes.

L'analyse des acides aminés de la météorite de Murchison a montré la présence d'un excès de la forme L- (excès énantiomérique) et seulement de la forme L-, pas de D-. [11]

Ce qui indiquerait que l'homochiralité de la vie sur Terre et éventuellement ailleurs dans le système solaire, aurait été orientée dès son origine par des acides aminés L- ou par leurs précurseurs synthétisés dans l'espace extraterrestre et apportés sur Terre dans les météorites.



# *Expériences de laboratoire*

## *Synthèse d'acides aminés*

Pour tester cette hypothèse de synthèse possible des acides aminés ou de leurs précurseurs dans l'espace extraterrestre, de nombreuses expériences de laboratoire ont été réalisées en phase gaz et en phase solide dans des conditions simulant celles du milieu interstellaire [qq ex. cités ds ref 35 à 46 de [\[12\]](#) ] .

Par exemple, une expérience a été effectuée en 2002 par des chercheurs français, néerlandais et allemands, dans un vide poussé et à très basse température. Les molécules gazeuses  $H_2O$ ,  $NH_3$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $CH_3OH$ , ont été déposées sur un bloc d'Al à 12K ( -261°C) et soumises à un rayonnement UV. Après réchauffement à température ambiante, les composés formés ont été hydrolysés et analysés. 16 acides aminés ont été identifiés dont 6 protéiques [\[13\]](#).

---

---



# Expériences de laboratoire

## Action de la lumière circulairement polarisée

Des expériences de laboratoire ont également été tentées pour comprendre l'effet de la lumière circulairement polarisée sur des dépôts minces de solides tels que des acides aminés solides [14]. De légers excès énantiomériques semblent être obtenus.

Mais les recherches effectuées actuellement sur l'action de la LCP sur les "glaces"  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CH}_3\text{OH}$ ,  $\text{CH}_4$ , n'ont pas encore montré que l'excès énantiomérique mesuré dans les météorites est dû à la lumière circulairement polarisée [15].



Des électrons accélérés à une vitesse proche de celle de la vitesse de la lumière émettent un rayonnement synchrotron

L'origine de l'homochiralité, malgré toutes les hypothèses exposées, reste encore inconnue.

Les recherches continuent...



# Références

- [1] Marie-Paule Bassez <http://chemphys.u-strasbg.fr/mpb/research/index.html>
  - [2] INRA, 12/2005,  
[http://www.inra.fr/presse/un\\_regime\\_alimentaire\\_supplemente\\_en\\_leucine](http://www.inra.fr/presse/un_regime_alimentaire_supplemente_en_leucine)
  - [3] IMGT 'Physicochemical' classes of the 20 common amino acids.
  - [4] Caractère hydrophobe et hydrophile des acides aminés:  
<http://www.chups.jussieu.fr/polys/biochimie/STbioch/POLY.Chp.12.html>
  - <http://www.vivo.colostate.edu/molkit/hydropathy/index.html>
  - [5] Non protein Amino Acids from Spark Discharges and Their Comparison with the Murchison Meteorite Amino Acids " Yechezkel Wolman, William Haverland and Stanley L. Miller, Proc. Nat. Acad. Sci. USA, 1972, 69 (4), 809-811.
  - [6] Cyril Ponnampereuma, co-auteur, La chimie prébiotique,  
<http://www.astrosurf.com/luxorion/bioastro-prebiotique.htm>
  - [http://www.nasa.gov/centers/goddard/news/topstory/2008/volcanic\\_life\\_origin.html](http://www.nasa.gov/centers/goddard/news/topstory/2008/volcanic_life_origin.html)
- 
-

- [7] André Collet, Jeanne Crassous , Jean-Pierre Dutasta , Laure Guy, 2006, " Molécules Chirales " EDP Sciences, CNRS ed.
  - [8] Holleman, Wiberg, "Inorganic Chemistry", Academic Press, 2001, 378-279.
  - [9] " Stéréochimie des molécules organiques " univ-montpellier,  
et: <http://www.faidherbe.org/site/cours/dupuis/regcip.htm>
  - [10] John R. Cronin, Sandra Pizzarello, *Enantiomeric excesses in meteoritic amino acids*, Science, 275, 951-955, 1997.  
(Gas Chromatography/Mass Spectrometry)
  - [11] Daniel P. Glavin, Jason P. Dworkin, *Enrichment of the amino acid L- isovaline by aqueous alteration on CI and CM meteorite parent body*, PNAS 2009. (Liquid Chromatography/Fluorescence Detection: LC-FD/TOF-MS).  
<http://astrobiology.gsfc.nasa.gov/analytical/PDF/GlavinDworkin2009.pdf>
  - [12] Marie-Paule Bassez, Yoshinori Takano, Naohiko Ohkouchi, *Organic analysis of peridotite rocks from the Ashadze and Logatchev hydrothermal sites*, Int. J. Mol. Sci., 10, 2986-2998, 2009.
- 
-

- [ 13] <http://www2.cnrs.fr/presse/communique/130.htm>  
G.M. Muñoz Caro, U.J Meierhenrich, W.A Schutte, B. Barbier, A. Arcones Segovia, H. Rosenbauer, W.H -P. Thiemann, A. Brack, J.M Greenberg .  
*Amino acids from ultraviolet irradiation of interstellar ice analogues.*  
Nature, vol. 416, p. 403-406, 28 mars 2002.
  - Miche Nuevo, Geneviève Auger, Didier Blanot, Louis d'Hendecourt, *A detailed study of the amino acids produced from the vacuum UV irradiation of interstellar ice analogs*, Orig. Life Evol. Biosph. 38, 37, 2008.
  - [14] Jun-ichi Takahashi et al, *Chirality emergence in thin solid films of amino acids by polarized light from synchrotron radiation and free electron laser*, Int. J. Mol. Sci., 10 (7) 3044-3064, 2009.
  - Uwe J. Meierhenrich, *Amino Acids and the Asymmetry of Life*, Springer-Heidelberg, p.111-115, 2008.
  - [15] Louis d'Hendecourt, Nice le 16 juin 2009:  
<http://leslundisdelaconnaissance.wordpress.com/2009/06/16/louis-dhendecourt/>
- 
-

# Annexe: Homochiralité les énantiomères

Les molécules ayant un carbone substitué par 4 groupements différents sont dites asymétriques ou chirales (kheir=main). Elles existent sous deux configurations différentes appelées énantiomères. Trois sortes de nomenclature permettent de différencier les énantiomères:

(d/l ou +/-), D/L et R/S.

Un énantiomère dévie le plan de polarisation de la lumière vers la gauche, il est appelé **lévogyre l (-)** et l'autre vers la droite, **dextrogyre d (+)**.

La notation **R/S** de Cahn-Ingold-Prelog, désigne la configuration dans l'espace d'un carbone chiral. Un ordre de priorité, basé sur Z, est établi entre les 4 substituants:  $a > b > c > d$ .

En regardant d, si la rotation de a vers c se fait vers la droite: configuration R, Rectus, si vers la gauche: Sinister, S. (cf. chapitre 1 Homochiralité).

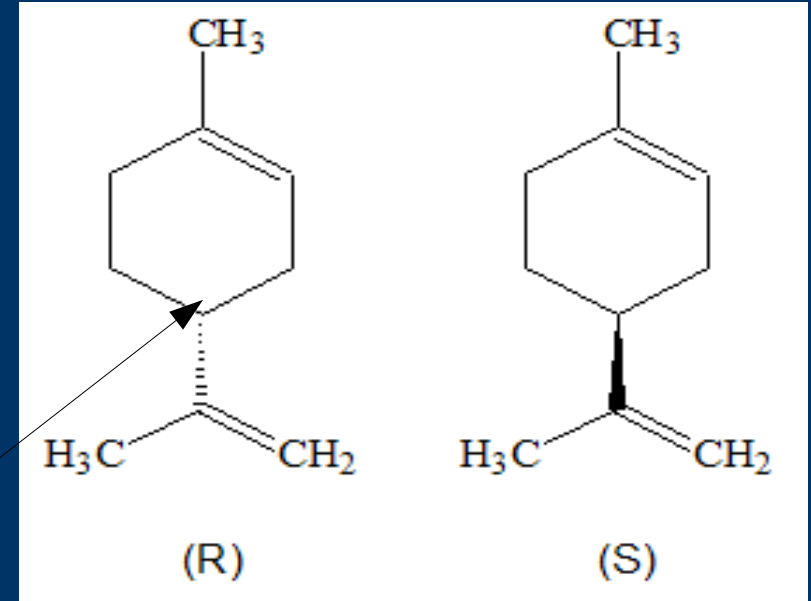
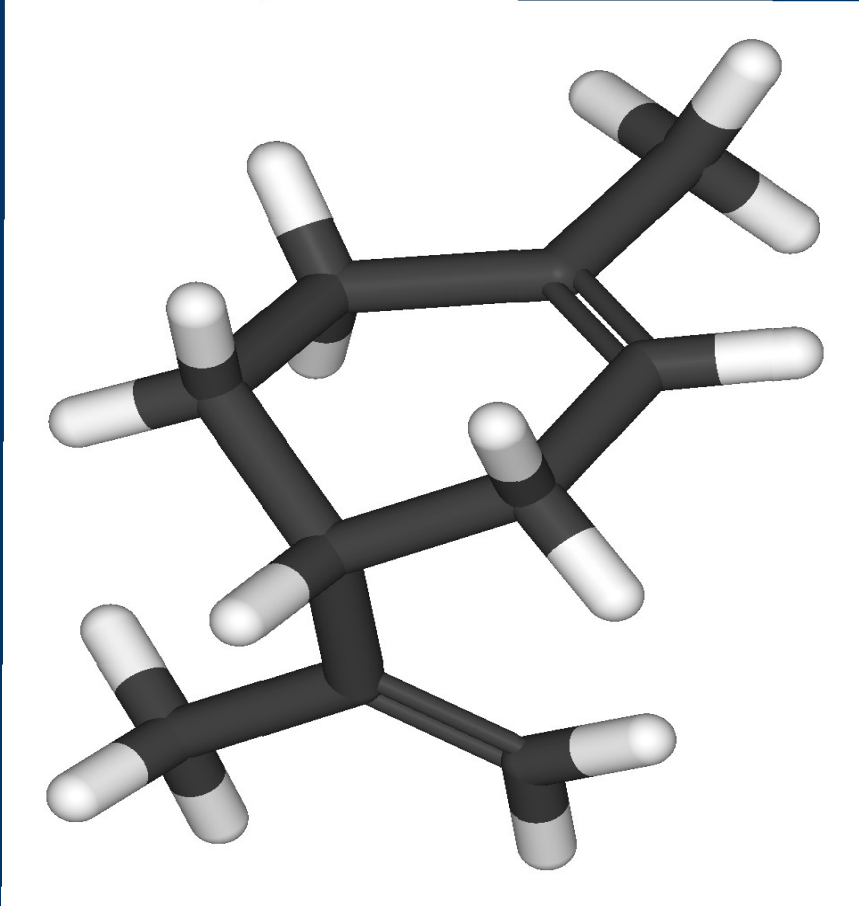
(rem: conformation = structure obtenue par rotation de groupements autour d'une liaison)

---

---

# Les énantiomères R et S

La configuration d'un composé a une influence sur l'activité thérapeutique, insecticide, l'odeur, la saveur: R-limonène (odeur d'orange), S-limonène (citron).

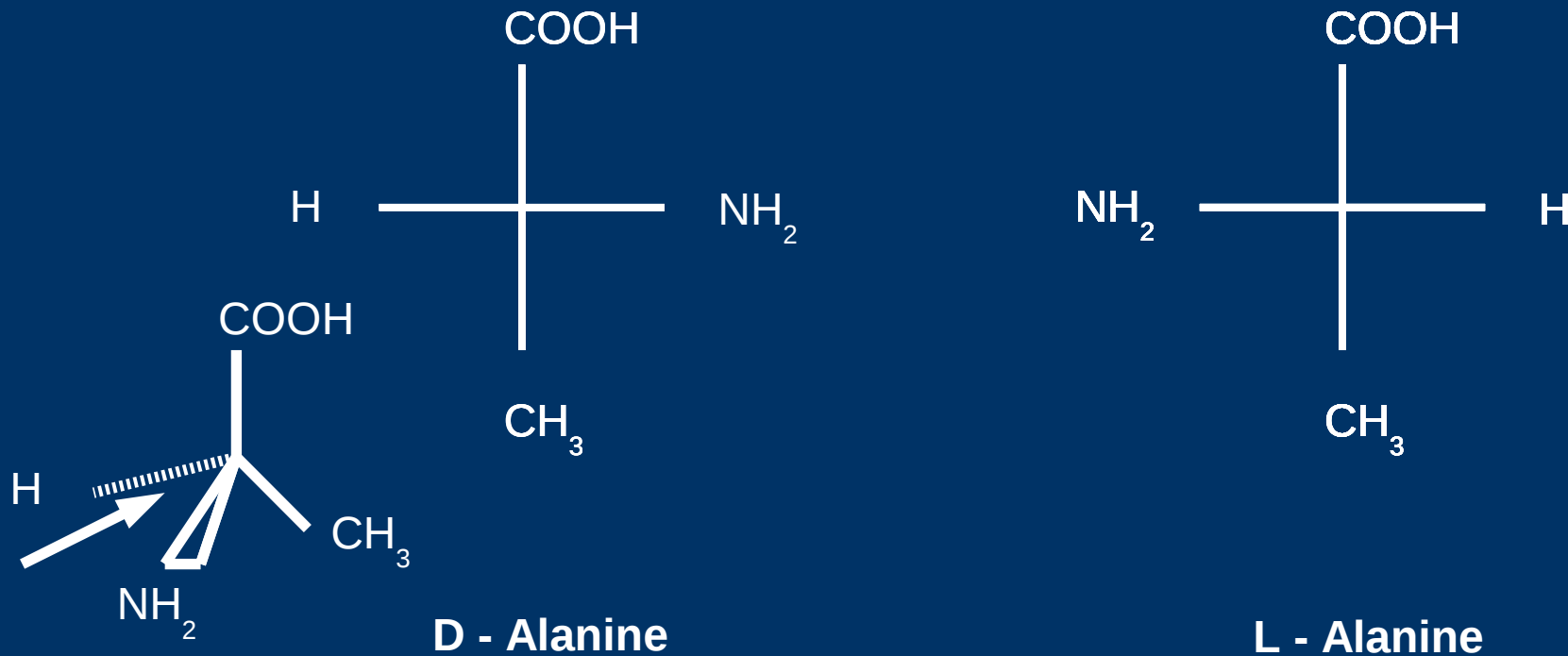


R-limonène et S-limonène  
Une molécule et son image dans un miroir:  
2 configurations non superposables.

carbone asymétrique

David J. Willock, 2009, " Molecular Symmetry, " p.41, J.Wiley

# Les énantiomères D et L

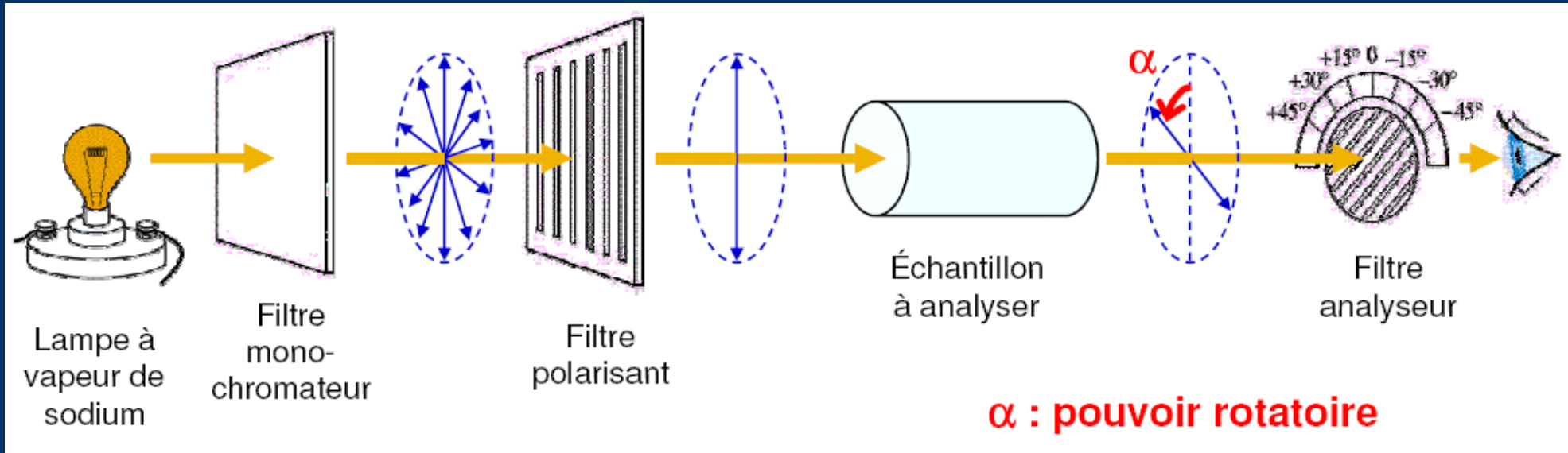


La nomenclature D/L s'applique aux acides  $\alpha$ -aminés et aux glucides. L'ac am est représenté selon Fischer avec la fonction carboxylique (-COOH) en haut, les liaisons C-C étant orientées vers le plan de projection. Si -NH<sub>2</sub> porté par le 1er C asymétrique est à droite, l'ac am est D. [ Carey-Sundberg p.74]

La L-alanine en sol. aqu. est dextrogyre: L(+)-alanine  $[\alpha]_D^{25} = +2.7$  [2]



# Les énantiomères d et l



La lampe est la source d'un rayonnement polychromatique qui traverse un filtre monochromateur sélectionnant une onde de longueur d'onde  $\lambda$ . Après le filtre polarisant, la lumière oscille dans un seul plan. L'échantillon fait tourner ce plan de polarisation. Le filtre analyseur indique l'angle de rotation. Sur la fig. l'angle de déviation vu par l'oeil est vers la droite. Il est  $>0$ ; l'énatiomère est dextrogyre, d ou (+). Un énatiomère lévogyre est noté l ou (-).

$$\text{Pouvoir rotatoire spécifique} = [\alpha]_D^T = \alpha / (l \cdot c) \quad (\text{deg} \cdot \text{m}^2 \cdot \text{kg}^{-1})$$

T en °C, D (raie D de la lampe au sodium: 589,3 nm),  $\alpha$  en degrés,

l: longueur de la cellule (dm) c: concentration (g/cm<sup>3</sup>)

" onde"