

УДК 573.55 (0.064)

УСЛОВИЯ ЗАРОЖДЕНИЯ ЖИЗНИ НА ЗЕМЛЕ

Э.М. Галимов

Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, Москва;
эл. почта: referent@geokhi.ru

Статья поступила в редакцию 17.02.09; принята к печати 01.07.09

Согласно предложенной модели, существует определенная категория процессов, в которых упорядочивание является аттрактором. Это процессы, колеблющиеся вблизи стационарного состояния и включающие микроскопически сопряженные реакции, идущие с диспропорционированием энтропии. Предполагается, что жизнь является естественной формой реализации этого типа процессов, уникально присущих химии углерода. В примитивных химических системах указанный механизм осуществляется с участием молекулы аденозинтрифосфата (АТФ). Особая роль аденозинтрифосфата (АТФ) в зарождении и эволюции жизни обусловлена его универсальной способностью сопрягаться с реакциями полимеризации, лежащими в основе синтеза биологически значимых структур. Из развиваемой модели вытекают определенные принципы биологической эволюции и определенные условия зарождения жизни. К числу последних помимо сформулированных ранее (наличие источников энергии, воды, исходных органических структур и приемлемого для органического синтеза диапазона температур) добавляются: существенно восстановительная обстановка, циклическая смена условий: осушение – увлажнение, прогрев – охлаждение.

Ключевые слова: происхождение жизни, эволюция, аденозинтрифосфат, биосфера, теория

CONDITIONS FOR THE EMERGENCE OF LIFE ON EARTH
E. M. GalimovV. I. Vernadskiy Institute of Geochemistry and Analytical Chemistry, Moscow, Russia.
E-mail: referent@geokhi.ru

A model is presented that postulates the existence of processes that feature ordering as their attractor. These are processes that fluctuate near their stationary state and comprise microscopically coupled reactions associated with entropy disproportionation. It is hypothesized that life is a natural form of realization of such processes, which are unique for carbon chemistry. In primitive chemical systems, the above mechanism is realized through adenosine triphosphate (ATP) involvement. The special role of ATP in the origin and evolution of life is due to its universal capability of coupling to polymerization reactions that make the basis of emergence of biologically important structures. The model suggests certain principles of biological evolution and certain prerequisites for the emergence of life. The latter include, besides those suggested earlier (the availability of energy sources, water, starting organic species, and appropriate temperature range), essentially reductive environment and cyclic changes in conditions, i.e., drying/moistening and heating/cooling.

Keywords: origin of life, evolution, adenosine triphosphate, biosphere, theory

Введение

Несколько десятилетий назад сенсацию вызвали опыты американских ученых С. Миллера и Г. Юри [15], которые впервые абиогенным путем получили аминокислоты из смеси метана и аммиака. Казалось, открыта дверь к пониманию процессов перехода от неживой к живой материи. Последующие усилия многих исследователей были сконцентрированы на синтезе органических соединений, которые могли бы иметь предбиологическое значение. Но постепенно стало ясно, что в природе существует много процессов, которые могут стать источниками органических соединений (см. [1]). Многочисленные и достаточно сложные соединения обнаружены в космическом пространстве. Почти 70 видов аминокислот и оксикислот встречаются в метеоритах. Синтез органических соединений происходит в вулканах и подводных гидротермах. Органические соединения могут синтезироваться в самых ранних обстановках на Земле и могут быть доставлены на Землю в составе вещества комет и метеоритов типа углистых хондритов. Поэтому образование первичных форм

предбиологических соединений - аминокислот, нуклеиновых оснований, липидов, сахаров и т.п. - практически не налагает каких-либо специальных ограничений на геологическую обстановку зарождения жизни.

Общепринятыми предпосылками являются присутствие воды, наличие источников энергии, приемлемый диапазон температур. Но более детальные требования к обстановке происхождения жизни могут вытекать только из более точного понимания ее сути и механизма ее возникновения.

Если наличие достаточно разнообразного молекулярного фона органических соединений на Земле вполне объяснимо, что тогда следует считать сердцевинной проблемы происхождения жизни?

Проблемой является высокоупорядоченное состояние живого вещества и развитие материи в сторону упорядочения. Какой закон направляет и поддерживает в течение миллиардов лет превращение материи во все более организованные формы, начиная от примитивных молекулярных скоплений вплоть до мыслящих существ?

Признанным объяснением вышеуказанной проблемы является дарвиновская теория естественного отбора. Дарвинизм действительно предлагает механизм, посредством которого *случайно* возникающие изменения, в каждом случае закрепляемые естественным отбором, выстраиваются в эволюционную линию. Однако дарвинизм обнаруживает слабости при объяснении многих фактов молекулярной биологии. Обширная критическая литература на эту тему рассмотрена мной в [1, 7]. Я не буду здесь ее воспроизводить. С физической точки зрения, трудности дарвинизма проистекают из того факта, что дарвинизм не представляет собой теорию упорядочения, а естественный отбор не является фактором упорядочения. Это отчетливо проявляется при обращении к проблеме происхождения жизни. На уровне простых молекул, взаимодействующих в примитивных предбиологических системах, селективное преимущество имеют химически более устойчивые в данных условиях соединения. Достижение конечной устойчивости есть достижение равновесия. Следовательно, «естественный отбор» просто ведет к равновесию, но отнюдь не к упорядочению. Естественный отбор не создает ничего нового. Он сохраняет «лучшее» из того, что уже возникло. Само же улучшение, по Дарвину, возникает случайно. На языке молекулярной биологии – это мутация, в термодинамике – это отрицательная флуктуация энтропии.

Возникшее улучшение при этом должно распространиться на всю популяцию. Оно становится новым эволюционным шагом только в том случае, если обеспечивает преимущество своему носителю в конкурентной борьбе за выживание. Выживание более приспособленных – неотъемлемый принцип дарвинизма. В той мере, в какой дарвинизм применяется к явлениям адаптации в условиях изменяющейся внешней среды, справедливость его подтверждается многочисленными примерами. Но Дарвиновская концепция не обеспечивает понимания механизма возрастающего упорядочения материи и, таким образом, не решает проблему происхождения жизни.

Теперь, прежде чем перейти к вопросу об условиях зарождения и эволюции жизни, следует определиться с тем, что именно зародилось, и для этого кратко изложить предложенную мною ранее модель развивающегося упорядочения, лежащую, как я полагаю, в основе явления жизни [1, 5, 7]

Модель развивающегося упорядочения

Любой развивающийся процесс имеет **аттрактор**. Атрактором называют устойчивое состояние, к которому ведет данный процесс. Это может быть выравнивание потенциалов, стремление к минимуму свободной энергии. Камень будет скатываться с горы, стремясь занять положение с меньшей потенциальной энергией в гравитационном поле. Такому процессу можно препятствовать, можно обратить его вспять, затратив работу извне. Но при первой же возможности, когда процесс будет предоставлен сам себе, проявится основная тенденция. Наличие аттрактора обеспечивает направленное развитие процесса в сторону устойчивого состояния.

Развитие материи в сторону разупорядочения является наиболее универсальным физическим принципом. Первоначально он был сформулирован применительно к теории тепловых машин и известен как второе начало термодинамики. Но этот закон имеет общий характер. Он применим не только к тепловым и не только к физическим, но и к социальным, информационным процессам и т.д..

Универсальность второго закона термодинамики определяется наличием аттрактора в виде равновесного состояния. Все процессы направлены в сторону уменьшения свободной энергии и увеличения энтропии. Максимум энтропии достигается в состоянии равновесия. В этом состоянии система устойчива. Если она выводится из него, то стремится вернуться к нему. Равновесие есть аттрактор процесса разупорядочения.

Если в равновесную химическую систему добавить один из реагентов и тем самым вывести ее из равновесия, то система вновь вернется в это состояние, однако при условии, что не будет выведена из равновесия слишком далеко, настолько, чтобы произошли необратимые изменения. Иначе говоря, изменения должны происходить в линейной области взаимодействий. Точно так же, если растянуть пружину и затем отпустить ее, пружина вернется в прежнее устойчивое состояние, если только растяжение не превысит порог деформации, и пружина не будет разорвана.

Возможен ли аттрактор у явления упорядочения?

Я предположил, что таким аттрактором является *стационарное состояние сопряженных процессов, в которых имеет место диспропорционирование энтропии и которые протекают в области линейных взаимодействий*.

Попытаюсь разъяснить это определение.

Прежде всего, что является мерой упорядочения? Увеличение беспорядка описывается увеличением энтропии:

$$S = k \ln W \quad (1)$$

В соответствии с интерпретацией энтропии в статистической механике, энтропия S пропорциональна логарифму числа состояний W , в которых система может пребывать. В термодинамической энтропии коэффициент пропорциональности представлен константой Больцмана k , и энтропия имеет размерность кал/градус. Но понятие энтропии выходит за пределы собственно термодинамики. Она применяется в теории информации, где она носит название энтропии Гиббса-Шеннона. Константа Больцмана в этом случае опускается, и энтропия представляется безразмерной величиной.

При любой интерпретации упорядочение сводится к ограничению неопределенности, к уменьшению степеней свободы.

Возьмем, к примеру, автомобили на городских улицах. Предположим, что каждая машина в любой момент времени может двигаться в любом направлении. Такая система обладает максимумом степеней свободы и одновременно, как мы понимаем, характеризуется полным беспорядком. Упорядочение движения требует введения ограничений, которые предусмотрены правилами уличного движения: двигаться по одной стороне улицы, останавливаться перед запрещающим сигналом светофора, поворачивать в соответствии со знаками и т.п.

Термодинамическая энтропия как тепловая координата не может характеризовать степень упорядочения. Если определить уменьшение энтропии живого организма калориметрически, то выигрыш, при сравнении со случайным набором соединений аналогичного состава, окажется ничтожным. Однако число ограничений, введенных в совокупность молекул, составляющих организм, является гигантским.

Каждое ограничение, налагаемое на систему, увеличивает степень ее упорядочения. Упорядочение – это ограничение свободы.

Энтропия самопроизвольно идущего процесса всегда возрастает. Но возможна такая ситуация, при которой одна из составляющих общего процесса характеризуется повышением энтропии, а другая – ее понижением. При этом процесс в целом должен идти обязательно с повышением энтропии (рис. 1). Уменьшение энтропии, т.е. появление отрицательного слагаемого, возможно лишь при весьма жестком условии, а именно, при микроскопической сопряженности процессов. Микроскопическое сопряжение характеризует совместно локализованные процессы, практически части одного и того же процесса. Только в этом случае уменьшение энтропии в одной части системы может быть компенсировано увеличением энтропии в сопряженной с ним части, т.е. возможно явление диспропорционирования энтропии.

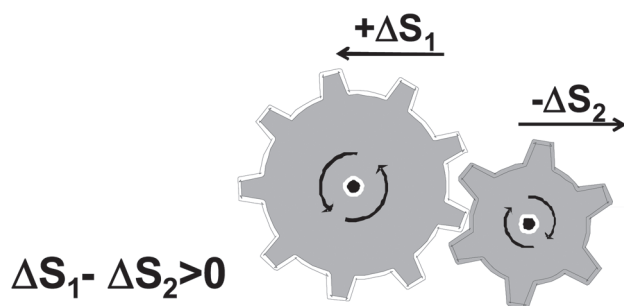
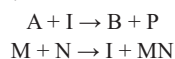


Рис. 1. Сопряженные процессы подобны сцепленным зубчатым колесам.

В химии сопряжение осуществляется, если продукт одной реакции является реагентом другой. Эти процессы можно сложить в один:



где I – сопрягающий компонент.

Диспропорционирование энтропии широко распространено в природе, в том числе и в неорганическом мире. Можно привести множество примеров, когда наряду с простыми веществами в одном и том же процессе образуются сложные вещества.

Но это еще далеко от того устойчиво развивающегося упорядочения, которое демонстрирует жизнь, и свидетельствует лишь о возможности отдельных актов, отдельных эпизодов упорядочения. Жизнь, подчеркнем еще раз, характеризуется устойчивым развивающимся упорядочением. У этого процесса должен существовать аттрактор.

Обратимся теперь к понятию стационарных процессов.

Стационарное состояние имеет некоторые свойства равновесного состояния, но фундаментально отличается от него. В стационарном состоянии концентрации реагентов и продуктов не изменяются, так же как и в равновесии, но по другой причине: в стационарном состоянии реагенты непрерывно поступают в систему, а продукты с такой же скоростью выводятся из нее. В результате этого концентрации компонентов остаются неизменными.

В отличие от равновесной системы, где свободная энергия достигает минимума, в аналогичной по составу стационарной системе энергия поддерживается на некотором уровне выше минимума, характерного для этой системы. Поддержание стационарного состояния требует непрерывного расхода энергии и, следовательно, существования источника такой энергии.

Стационарная система находится в непрерывном вещественном обмене со средой, т.е. стационарная система – всегда открытая система.

Поскольку концентрации не изменяются, энтропия системы, находящейся в стационарном состоянии, остается неизменной:

$$\Delta S = 0 \quad (2)$$

В равновесном состоянии энтропия также остается неизменной. Она достигает максимального значения, возможного для этой системы, и в этом значении остается неизменной, пока сохраняется равновесие. Производство энтропии в равновесии равно нулю:

$$\partial S / \partial t = 0$$

В стационарном состоянии неизменность энтропии поддерживается по-другому. Стационарное состояние является неравновесным. Поэтому, как и в любой неравновесной системе, производство энтропии в стационарном состоянии положительно:

$$\partial S_i / \partial t > 0$$

Для того, чтобы удовлетворить условию $\Delta S = 0$, положительная продукция энтропии должна быть сбалансирована притоком отрицательной энтропии из окружающей среды:

$$\partial S_i / \partial t = \partial S_e / \partial t \quad (3)$$

Если стационарная система представлена сопряженными реакциями, то это равенство имеет следующий вид:

$$\left(\frac{\partial S_i}{\partial t} \right)_1 - \left(\frac{\partial S_i}{\partial t} \right)_2 = \frac{\partial S_e}{\partial t} \quad (4)$$

где символ (1) относится к реакции, поставляющей энергию и производящей энтропию, а символ (2) – к негэнтропийной реакции, представляющей собой акт упорядочения.

Принципиально важно, что стационарное состояние характеризуется минимумом производства энтропии, причем это состояние является устойчивым. Если систему вывести из стационарного состояния, она возвратится к нему, т.е. состояние с минимумом производства энтропии является аттрактором.

Итак, возвращение системы в устойчивое стационарное состояние связано с уменьшением производства энтропии. Это значит, что имеется механизм, для которого производство упорядочения является аттрактором, т.е. для него упорядочение не только возможно, но и обязательно.

Существование аттрактора делает упорядочение в стационарной системе сопряженных реакций таким же устойчивым процессом, каким является разупорядочение в изолированной системе, предписываемое вторым законом термодинамики.

Теорема Пригожина о минимуме производства энтропии справедлива лишь в области линейных взаимодействий [16]. Стационарная система также не должна удаляться слишком далеко от этого состояния, чтобы избежать нелинейного ответа.

Легко видеть, что живые организмы обнаруживают свойства подобных систем. Они существуют вблизи от стационарного состояния, нуждаются в непрерывном притоке энергии и обмене веществ и гибнут, будучи слишком далеко удалены от стационарного состояния.

Организмы – продукт огромного эволюционного пути упорядочения. Но и самая первичная элементарная химическая ячейка, с которой начался путь эволюции, должна была обладать на молекулярном уровне этими свойствами.

Значение АТФ

Я предположил, что ключевую роль в этом процессе с предбиологического времени до сегодняшнего дня играет молекула *аденозинтрифосфата* (АТФ) (Рис. 2).

Аденозинтрифосфат (АТФ), состоящий из нуклеинового основания (аденин), сахара (рибозы) и цепи из трех фосфатных групп, относится к аденозинфосфатам, которые включают в себя также аденозиндифосфат (АДФ) и аденозинмонофосфат (АМФ). Гидролиз АТФ до АДФ сопровождается значительным выделением энергии:

$\Delta G = -31 \text{ кДж/моль}$, что указывает на возможную роль АТФ в качестве источника энергии в предбиологическом синтезе.

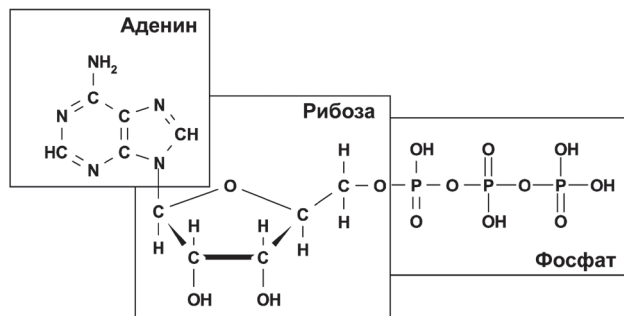
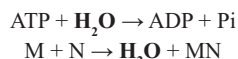


Рис. 2. Молекула аденозинтрифосфата (АТФ).

С моей точки зрения еще более важным является то, что АТФ удивительно точно отвечает требованиям описанного выше механизма упорядочения.

Реакция гидролиза АТФ универсально сопряжена с реакциями синтеза биологически значимых полимеров:

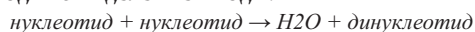


Гидролиз АТФ сопровождается поглощением молекулы воды, в то время как большинство реакций синтеза протекает с выделением молекулы воды.

Например, формирование пептидной связи, объединяющей аминокислоты в пептидную цепь, происходит с выделением воды:



Формирование связи между нуклеотидами при образовании полимерных нуклеиновых кислот типа РНК также происходит с выделением воды:



То же самое касается синтеза полимерных структур сахаров, липидов и т.д. Молекула воды во всех этих случаях является сопрягающим компонентом.

Поскольку гидролиз АТФ связан со значительным энерговыделением, его сопряженное участие в реакциях обеспечивает осуществление реакций, которые не могли бы протекать спонтанно.

В современных организмах АТФ участвует во всех биохимических процессах, связанных с потреблением энергии (Рис. 3). Он аккумулирует разные типы внешней энергии в процессе фосфорилирования АДФ до АТФ и трансформирует их в химическую энергию в ходе гидролиза. АТФ играет эту роль как в примитивных, так и в высших организмах, откуда следует, что биохимические механизмы, связанные с участием АТФ, появились на очень ранней стадии эволюции.

Чрезвычайно интересно, что аденозинмонофосфат является одним из структурных блоков РНК (Рис. 4). Более того, аденозинфосфаты включены в структуру многих важнейших биохимических компонентов, например, ДНК (АМФ в дезокси-форме), НАДФ, ФАД, коэнзим А и другие. Это указывает на возможность того, что АТФ появился раньше нуклеиновых кислот и раньше генетического кода, т.е. на предбиологической стадии эволюции.



Рис. 3. Цикл АТФ: гидролиз АТФ обеспечивает энергопотребление процессов, происходящих в организме, фосфорилирование АДФ за счет внешних источников энергии воссоздает АТФ.

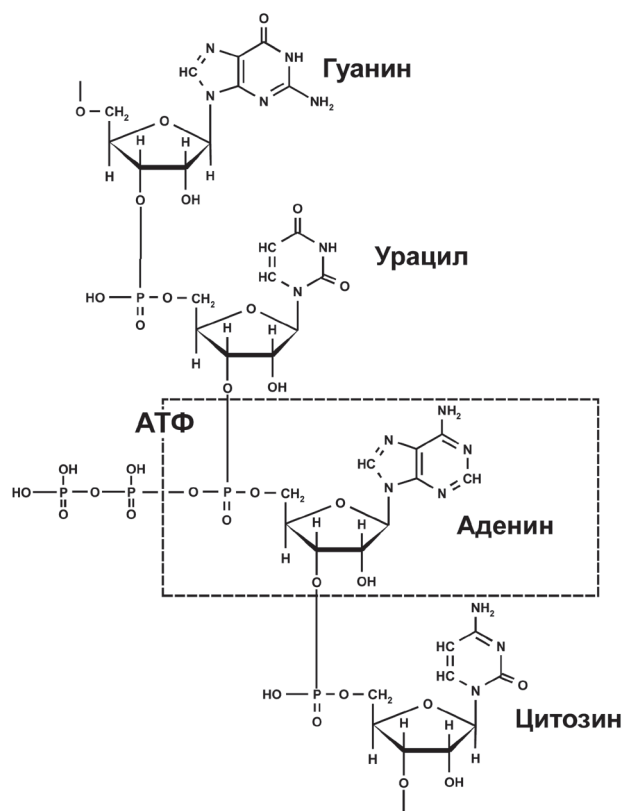


Рис. 4. Структура аденозинтрифосфата включена в структуру нуклеиновых кислот.

Поэтому я полагаю, что не «мир РНК», как утверждает существующая парадигма [8, 9], а появление АТФ стало началом в процессе зарождения и эволюции жизни.

Логика развития и возникновения генетического кода

Химическое упорядочение возникает тогда, когда ограничивается свобода взаимодействия, когда соединения или системы могут вступить в реакцию только с определенными партнерами или только посредством ограниченного числа механизмов и путей взаимодействия. Этим свойством обла-

дают катализаторы. Производство катализаторов и участие их в реакциях всегда есть форма упорядочения.

Биохимическими катализаторами являются ферменты, представляющие собой свернутые в трехмерные структуры пептидные цепочки (белки). Современные ферменты — продукты долгого пути эволюции. Однако даже короткие цепочки аминокислот показывают поразительно высокую каталитическую активность. Катализаторами могут служить и другие соединения и минералы.

Но в природе нет органических соединений, более эффективно осуществляющих упорядочение посредством селективного катализа, чем пептиды. Пептиды — есть главный инструмент упорядочения.

Биологическое и предбиологическое упорядочение происходит не на уровне вещества, а на уровне индивидуальных молекул. Иначе говоря — на микроскопическом, а не на макроскопическом уровне. Поэтому принципиально важным становится наличие механизма копирования возникшей молекулярной структуры. Возможность воспроизведения определяет возможность перевода микроскопического упорядочения на макроскопический уровень. Поэтому эволюционный механизм должен включать как механизм упорядочения, так и механизм копирования.

Как бы ни были уникальны свойства возникшего пептида, они не могут быть размножены и унаследованы. Аминокислотные последовательности неспособны к саморепликации. Поэтому упорядочение, основанное только на синтезе пептидов, не имело бы эволюционной перспективы.

В отличие от пептидов, нуклеотидные цепочки могут самовоспроизводиться. В этом отношении, нуклеотидные последовательности не имеют себе равных в мире природных органических соединений. Структуры РНК проявляют и каталитические свойства (рибозимы), но они не идут ни в какое сравнение с каталитическими свойствами пептидов.

Таким образом, два важнейших свойства, необходимые для эволюции жизни — способность к упорядочению через селективный катализ и способность к воспроизведению — оказались разделенными между двумя классами органических соединений. Логика развивающегося упорядочения разрешила эту коллизию путем опосредованного воспроизведения пептидов через цепочки нуклеотидов. Для этого аминокислотные последовательности должны были быть переведены на язык нуклеотидных последовательностей. Каждая аминокислота должна иметь нуклеотидный символ. В современных биосистемах каждой аминокислоте соответствует одно (иногда несколько) сочетаний из трех нуклеотидов (кодон). Это выработанное эволюцией соответствие называется генетическим кодом.

Модель пептид-нуклеотидного механизма упорядочения иллюстрируется на рис 5.

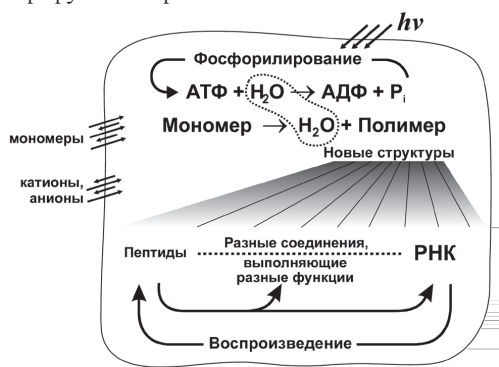


Рис. 5. Модель пептид-нуклеотидного механизма упорядочения.

Концепция упорядочения раскрывает логику возникновения генетического кода. Генетический код — это не некая таинственная информация, а всего лишь обходной маневр, позволяющий аминокислотным последовательностям развиваться по пути возрастающего упорядочения. Гипотеза «Мир РНК» [8, 9] не содержит подобную логику. Из нее не видно, почему генетический код должен был бы возникнуть.

Некоторые принципы эволюции, следующие из концепции упорядочения

Упорядочение и дарвиновская эволюция предусматривают разные стили развития. Дарвинизм предполагает развитие путем небольших изменений (мутаций), которые каждый раз испытываются и закрепляются естественным отбором. В отличие от этого, наиболее эффективный путь упорядочения — это комбинация уже достигнутых форм упорядочения. Поэтому развитие может осуществляться не только небольшими шажками, но и в результате внезапных радикальных изменений. Концепция упорядочения предполагает существование генного резервуара биосферы и согласуется с идеей горизонтального переноса генов.

Устойчивое упорядочение стремится сохранить достигнутые формы упорядочения в последующих поколениях. Отсюда следует эволюционный консерватизм. Например, функция АТФ, несмотря на значительную трансформацию ее биохимического воплощения, сохранилась с начала эволюции до современных организмов. И наоборот, маловероятно, чтобы формы упорядочения, которые были эффективны на ранних стадиях, не имели бы никакого отзвука в современных биологических системах.

Можно назвать ряд других вопросов, на которые дарвинизм и предлагаемая концепция упорядочения дают разные ответы. Например, возможна ли эволюция в условиях неограниченных ресурсов? Развитие упорядочения, в отличие от принципа конкурентной борьбы, не требует уничтожения или вытеснения предшественника. Математическое моделирование естественного отбора всегда включает условие ограниченности ресурсов. Математическое моделирование упорядочения не нуждается в этом условии. Хотя явления селекции непременно присутствуют в развитии, не они определяют возрастающее упорядочение.

Поскольку новые сочетания формируются из того, что уже имеется, некоторые интересные варианты упорядочения, в принципе возможные, могут быть не осуществлены. Некоторые структуры могут иметь избыточную слож-

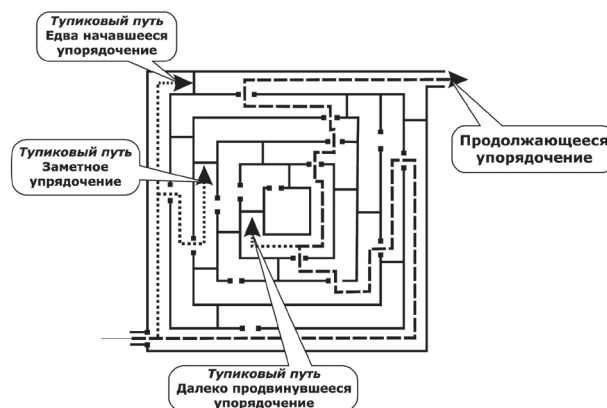


Рис. 6. Развивающееся упорядочение подобно блужданию в лабиринте.

ность, не являющуюся необходимой для данной функции, а биологические механизмы не оптимальны.

Упорядочение в изложенном здесь понимании напрямую не связано с естественным отбором. Поэтому в геноме может накапливаться запись о структурах, не имеющих немедленного функционального воплощения. Концепция упорядочения, в отличие от дарвиновского отбора, согласуется с интрон-экзонной структурой генома.

В соответствии с концепцией упорядочения не тот продукт (химическая структура или организм) имеет эволюционное преимущество, который более устойчив или производится в большем количестве, а тот, который обеспечивает возможность дальнейшего упорядочения. Это подобно поиску пути в лабиринте. Правильным является тот шаг, который открывает путь дальше (рис. 6).

Предсказание молекулярного сходства форм жизни во Вселенной

Сравнение с лабиринтом имеет еще одно значение. Концепция упорядочения имеет общий характер. Она относится не только к жизни, но и к неорганическому миру. Но в неорганическом мире упорядочение не может продвигаться слишком далеко. После нескольких шагов оно упирается в тупик, в то время как жизнь находит путь развития в течение миллиардов лет до структур невообразимой сложности. Причина этого кроется в уникальных свойствах химии углерода.

Одновременно с упорядочением действует тенденция к разупорядочению, к деградации (при которой более устойчивые компоненты обнаруживают селективное преимущество). Именно на этом пути проявляется роль естественного отбора. Жизнь, подобно выюну, взбирается вверх по вертикальной стене, цепляясь за бугорки, предоставляемые ей механизмом упорядочения, но только самые жизнеспособные побеги или те, которым повезло, выживают в разрушительном мире, управляемом вторым законом термодинамики.

Из всех химических элементов, слагающих Вселенную, только углерод обладает свойствами, необходимыми для образования биополимеров, только водород, способный к образованию «мягких» водородных связей, обеспечивает функционирование трехмерных органических структур. Только пептиды из всего огромного разнообразия органических соединений могут формировать универсально построенные, но при этом способные к бесконечному разнообразию, формы селективного катализа. Только нуклеотиды обладают уникальной в мире органических соединений способностью к самовоспроизведению. Это значит, что, где бы жизнь не возникла в нашей Вселенной, молекулярно она должна быть построена сходным образом.

Гипотетическая жизнь, построенная на иных принципах, из других химических элементов, на основе других химических соединений, чем белково-нуклеотидная форма, неосуществима.

Свойства среды, согласующиеся с АТФ-зависимым механизмом возникновения жизни

Термодинамика объясняет, почему процесс происходит и в каком направлении он должен идти. Но термодинамика ничего не говорит о том, как, каким путем, с какой скоростью он должен происходить. Концепция устойчивого упорядочения утверждает, что есть физический принцип, в соответствии с которым возникает и развивается жизнь, но из него не следуют конкретные механизмы и условия реализации процесса упорядочения.

Однако, если АТФ играет, как мы полагаем, ключевую роль в зарождении жизни, можно сформулировать требования к условиям, в которых АТФ-зависимый механизм осуществим.

Планетарная дифференциация

Хотя АТФ довольно сложное соединение, у обоих его органических составляющих (аденин и рибоза) есть простейшие природные предшественники: цианистый водород (HCN) и формальдегид (HCHO) соответственно. Аденин представляет собой соединение 5 молекул HCN, а рибоза – соединение 5 молекул HCHO. Цианистый водород и формальдегид являются распространенными органическими соединениями в составе комет, они присутствуют в межзвездном пространстве, легко синтезируются при наличии элементов водорода, углерода и азота в среде.

Аденин был впервые получен абиогенным путем в 1961 г Ж. Оро [17] с помощью электрического разряда в среде, содержащей метан и аммиак. Химический путь синтеза аденина был предложен позже [21].

АТФ из смеси аденина, рибозы и фосфата был получен в 1963 г, это сделал С. Поннамперума и соавт. [18].

Однако подкупающая простота синтеза АТФ в действительности реализуется не так просто.

В порядке критики концепции «Мира РНК» Р. Шапиро [20] указал на фундаментальную трудность синтеза нуклеотидов из простых соединений: HCN и HCHO. Эта трудность относится также и к синтезу АТФ. Дело в том, что, когда HCN и HCHO присутствуют совместно, они взаимодействуют между собой с образованием цианогидрина по схеме Штреккера. Эта реакция ведет к образованию важных органических соединений: аминокислот и гидроксикислот. Но она блокирует путь синтеза аденина и рибозы.

Эту трудность можно преодолеть, если синтез аденина и рибозы производить отдельно. В геологических условиях это означает, что синтез нуклеиновых оснований (в том числе аденина) и сахаров (в том числе рибозы) должен был осуществляться в разных средах, а именно, синтез аденина – в восстановленной атмосфере, содержащей метан и аммиак, а синтез рибозы – в водной среде, в первичных водоемах, содержащих формальдегид и фосфорилирующие агенты (рис. 7).

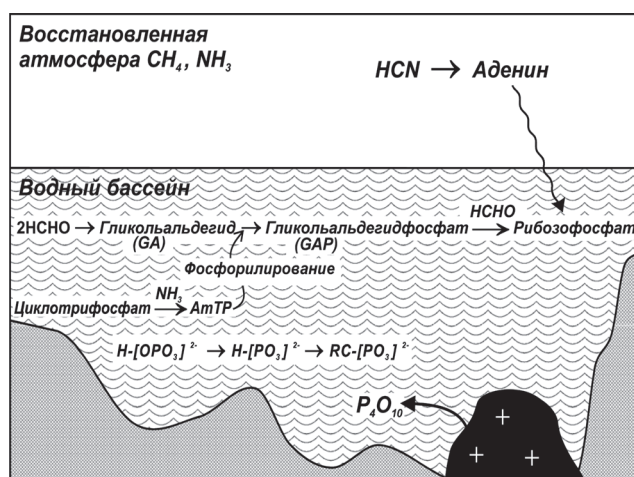


Рис. 7. Схема раздельного синтеза аденина в восстановленной атмосфере и фосфорилирующей рибозы в водоемах.

Отсюда следует, что одной из предпосылок возникновения жизни является дифференцированное строение соответствующего космического тела. Иначе говоря, жизнь могла возникнуть лишь на телах планетарного размера, способных удерживать раздельные атмосферу и гидросферу.

Значение сформулированного условия как предпосылки предбиологической эволюции косвенным образом поддерживается наблюдаемым составом органических соединений в метеоритах. Как показали детальные исследования углистого хондрита Мерчисон, в составе выделенных индивидуальных органических соединений преобладают аминокислоты и гидроксикислоты [2], в то время как нуклеиновые основания и сахара редки или отсутствуют вообще. Действительно, родительские тела метеоритов имели небольшие размеры. Они не могли иметь атмосферу и гидросферу. HCN и HCHO не были пространственно разделены. Поэтому химический процесс развивался по циангидриновому пути, производными которого явились аминокислоты и гидроксикислоты. Иначе говоря, состав метеоритов, иллюстрирует путь химического развития, который не мог привести к возникновению и эволюции жизни на этих телах.

Фосфорилирование

Рибоза была получена из гликольальдегидфосфата в присутствии формальдегида и минеральной матрицы. Гликольальдегид является непосредственным продуктом конденсации формальдегида. Однако для получения рибозы оказывается необходимым раннее фосфорилирование гликольальдегида. Фосфорилирование становится эффективным в присутствии амидотрифосфата, который возникает в реакции циклотрифосфата с аммонием [12]. Подчеркнем, что участие аммония предполагает восстановительные условия.

На решающую роль фосфатов указывают практически все экспериментальные работы.

Фосфор и в современной биосфере играет выдающуюся роль. Это один из пяти главных элементов живого вещества: С, Н, О, N, P. Поскольку по своей геологической распространенности фосфор значительно уступает первым четырем элементам, именно наличие фосфора ограничивает объем биоты, удерживая развитие биомассы как пространственно, так и в геологическом времени на определенном уровне. Всюду, где и когда увеличивается поступление фосфора, например, в зонах океанического апвеллинга или в эпохи активного вулканизма, возникают условия для расцвета биоты.

Ежедневное производство АТФ живыми организмами соизмеримо с их весом [11]. Гигантское количество энергии, потребляемое в процессе фосфорилирования, поддерживает всю совокупность биохимических и биофизических процессов, протекающих в современной биосфере.

Доступность и подвижность фосфора на примитивной Земле можно рассматривать в качестве одной из важнейших предпосылок происхождения жизни.

Минеральные фосфаты, например апатит, плохо растворимы. Поэтому фосфор в ортофосфатной форме PO_4^{3-} слабо подвижен. В восстановительной обстановке минеральные соединения фосфора устойчивы в виде фосфитов (солей фосфористой кислоты H_3PO_3). В фосфористой кислоте один атом Н непосредственно связан с атомом фосфора. По этой связи легко происходит замещение Н на углеродсодержащие радикалы R_c с образованием связи С-Р. В результате образуются фосфоновые кислоты. Фос-

фоноацетальдегид легко рекомбинируется с формальдегидом, приводя к синтезу рибозо-2-4-бифосфата. В отличие от труднорастворимого апатита, фосфиты растворимы и подвижны в воде.

Заметим вновь, что условием устойчивости фосфитов является восстановительная среда.

Циклическая смена условий

Когда АТФ присутствует в водной среде, его способность к химическому сопряжению с реакциями синтеза теряет свое значение. Поэтому для синтеза, сопряженного с гидролизом АТФ, наиболее благоприятной была бы безводная среда. Но присутствие воды существенно в других отношениях, в частности, для обеспечения подвижности реагирующих соединений. Условия для химического сопряжения могут возникать, если реакции синтеза с участием АТФ осуществляются на гидрофобных пленках или внутри замкнутых оболочек микроскопических размеров. Важна также циклическая смена условий, например, смена высушивания и увлажнения. В безводных условиях происходят сопряженные реакции органического синтеза и гидролиз АТФ, а при увлажнении - процессы транспорта и обмена. Циклический характер процессов отвечает механизму релаксации стационарного состояния, с которым связано развитие упорядочения.

Обстановка на ранней Земле

В ходе изложения я неоднократно подчеркивал значение восстановительной обстановки в качестве предпосылки возникновения жизни. Однако до последнего времени возможность существования восстановительной атмосферы на ранней Земле отвергалась. Считалось, что первичная атмосфера содержала углерод в виде CO_2 , а не CH_4 , и азот в виде N_2 , а не NH_3 , т.е. атмосфера была нейтральной (бескислородной), но не восстановленной.

Однако эта парадигма нуждается в пересмотре. Основания к этому дали последние исследования Марса. Присутствие жидкой воды на раннем Марсе при относительно низкой светимости раннего Солнца возможно лишь при наличии газов, создающих оранжевый эффект. Дж. Кастинг [10] показал, что CO_2 не мог обеспечить такой эффект. Остается метан. В одной из работ я показал, что наблюдаемое аномальное обогащение марсианских карбонатов изотопом ^{13}C объясняется, если углерод в ранней атмосфере Марса был представлен метаном [4].

Могла ли и Земля, подобно Марсу, содержать метан в первичной атмосфере? Такое представление было распространено в 50-е годы. Но затем было показано, что CH_4 и NH_3 нестабильны к фотодиссоциации и не могут существовать в атмосфере длительное время. Кроме того, земная мантия относительно окислена. Редокс-потенциал верхней мантии отвечает кварц-файлит-магнетитовому буферу (QFM). Восстановленная атмосфера не могла находиться в равновесии с такой мантией. Однако фотодиссоциация метана сопровождается формированием слоя органического аэрозоля в верхних слоях атмосферы, который, как было показано может экранизировать метан от дальнейшей фотодиссоциации [19].

Что касается редокс-потенциала мантии, то возможно, что первоначальная мантия была восстановленной. Однако в течение первых сотен миллионов лет произошло ее окисление, и установился наблюдаемый редокс-потенциал, отвечающий QFM-буферу в верхней мантии. Проанализировав известные факты, я предложил модель, связывающую окислительную эволюцию мантии с медленным наращиванием ядра [6]. Имеется в виду, что в

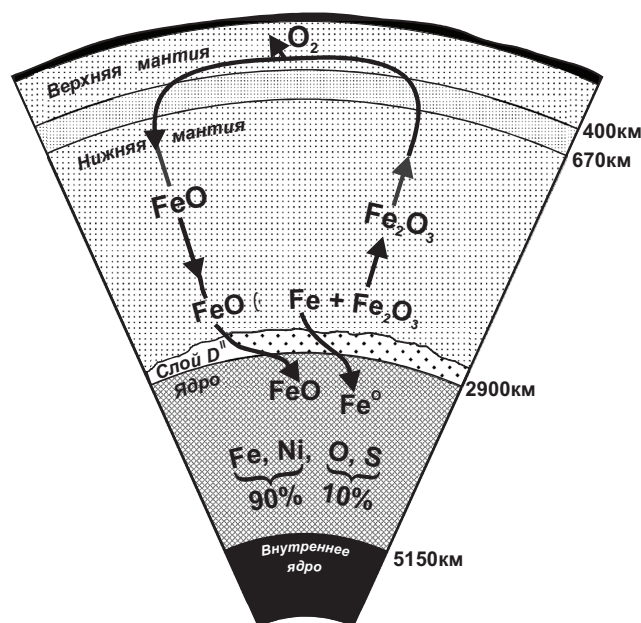
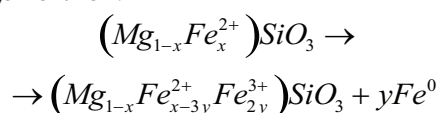


Рис. 8. Схема окисления первоначально восстановленной мантии за счет постепенного наращивания ядра.

основном ядро сформировалось быстро. На 90-95% ядро сформировалось в первые 100 млн. лет. Однако оставшаяся часть могла наращиваться в течение всей геологической истории. Тепловой эффект этого процесса объясняет избыток тепла, выделяемого Землей, по сравнению с тем тепловым потоком, который обусловлен энергией распада радиоактивных элементов. С другой стороны, диспропорционирование FeO, содержащегося в силикатной мантии, на металлическое железо, присоединяющееся к ядру, и окисное железо, остающееся в мантии, приводит к накачке кислорода в мантию (рис. 8).

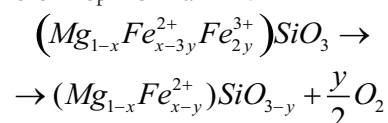
В условиях нижней мантии перовскит проявляет высокое сродство к Fe^{3+} :



В результате этого может выделяться металлическое железо и существенно понизиться фугитивность кислорода в окружающей среде [3, 14]

В процессе глобальной конвекции перовскит с избыточным содержанием кислорода выносится восходящим по-

током в верхние слои нижней мантии и в верхнюю мантию, испытывает обратный фазовый переход, а высвобождаемый кислород приводит к наблюдаемой повышенной фугитивности его в верхней мантии:



В динамическом отношении процесс взаимодействия мантийного вещества ядра может происходить в пограничном слое, выделяемом геофизиками как D''-слой [13].

Таким образом, на ранней Земле в первые сотни миллионов лет могла существовать восстановительная обстановка. Эта обстановка создала благоприятные условия для возникновения жизни. Дальнейшее наращивание ядра, сопровождающееся окислением мантии, привело к замене первичного восстановленного режима на более окисленный (нейтральный) на рубеже 4 млрд. лет назад. Но к этому времени предбиологический этап уже был завершен, и жизнь приобрела способность к адаптации к внешним условиям.

Выводы

1. Кратко изложена развитая ранее автором модель упорядочения, согласно которой существует определенная категория процессов, в которых упорядочивание является аттрактором, т.е. достигается как устойчивый результат. Это – процессы, колеблющиеся вблизи стационарного состояния и включающие микроскопически сопряженные реакции. Развитие жизни является естественной формой реализации этого типа процессов, уникально присущей химии углерода.

2. Особая роль аденозинтрифосфата (АТФ) в зарождении и эволюции жизни обусловлена его универсальной способностью сопрягаться с реакциями полимеризации, лежащими в основе синтеза биологически значимых структур.

3. Из развиваемой автором модели вытекают определенные принципы биологической эволюции и определенные условия зарождения жизни. К числу последних, помимо сформулированных ранее (наличие источников энергии, воды, исходных органических структур и приемлемого для органического синтеза диапазона температур), добавляются: а) существенно восстановительная обстановка; б) циклическая смена условий: осушение – увлажнение, прогрев – охлаждение.

Литература

1. Галимов Э.М. Феномен жизни. Между равновесием и нелинейностью. Происхождение и принципы эволюции. – М.: УРСС, 2001. – 254 с.
2. Cronin J. R., Cooper G. W., and Pizzarello. Characteristics and formation of amino acids and hydroxy acids of the Murchison meteorite // Adv. Space Res. 1995. – Vol. 15. – P. 91–97.
3. Frost D.J., and Langenhorst F. The effect of Al₂O₃ on Fe-Mg partitioning between magnesiowustite and magnesium silicate perovskite // Earth Planet. Sci. Lett. – 2002. – Vol. 199. – P. 227–241.
4. Galimov E.M. On the phenomenon of enrichment of Mars in ¹³C: A suggestion on the reduced Initial Atmo-sphere // Icarus. – 2000. – Vol. 147. – P. 472–476.
5. Galimov E.M. Phenomenon of life: Equilibrium and non-linearity. Origins of life and evolution of the Biosphere // Origin Life Evol. Biosphere. – 2004. – Vol. 6. – P. 599–613.
6. Galimov E.M. Redox evolution of the Earth caused by a multi-stage formation of its core // Earth. Planet. Sci. Lett. – 2005. – Vol. 233. – P. 263–276.

7. Galimov E.M. Concept of sustained ordering and an ATP-related mechanism of life's origin // Int. J. Mol. Sci. – 2009. – Vol. 10. – P. 2019–2030.
8. Gilbert W. Origin of life: the RNA world // Nature. – 1986. – Vol. 319. – P. 618.
9. Joyce G. F. RNA evolution and the origin of life // Nature. – 1989. – Vol. 338. – P. 217–224.
10. Kasting J.F. CO₂ condensation and climate of early Mars // Icarus. – 1991. – Vol. 94. – P. 1–13.
11. Keefe A. D. and Miller S. L. Are polyphosphates or phosphate esters prebiotic reagents? // J. Mol. Evol. – 1995. – Vol. 41. – P. 693–702.
12. Krishnamurthy R, Arrhenius G. and Eschenmoser A. Formation of glycolaldehyde phosphate from glycolaldehyde in aqueous solution // Orig. Life Evol. Biosphere. – 1999. – Vol. 29. – P. 333–354.
13. Maupin V. The nature of the «D» layer: seismological constraints // Geophys. Res. Abstracts. – 2004. – Vol. 6. – P. 11749.
14. McCommon C. Perovskite as a possible sink for ferric iron in the lower mantle // Nature. – 1997. – Vol. 387. – P. 694–696.
15. Miller S. L. and Urey H.C. Organic compound synthesis on the primitive Earth // Science. – 1959. – Vol. 130. – P. 245–259.
16. Nicolis G. and Prigogine I. Self-Organization in Non-equilibrium Systems. – New York: Wiley-Interscience, 1977.
17. Oro J. Mechanism of synthesis of adenine from hydrogen cyanide under plausible primitive Earth conditions // Nature. – 1961. – Vol. 191. – P. 1193–1194.
18. Ponnamperna, C., Sagan C. and Mariner R. Synthesis of adenosine triphosphate under possible primitive Earth conditions // Nature. – 1963. – Vol. 199. – P. 222–226.
19. Sagan C. and Chyba C. The early faint sun paradox: organic shielding of ultraviolet-labile greenhouse gases // Science. – 1997. – Vol. 276. – P. 1217–1221.
20. Shapiro, R. The improbability of prebiotic nucleic acid synthesis. Origin Life Evol. Biosphere. – 1984. – Vol. 14. – P. 565–570
21. Zubay G. Studies on the lead-catalyzed synthesis of aldopentoses // Origin Life Evol. Biosphere. – 1998. – Vol. 28. – P. 13–26.