

**ОБРАЗОВАНИЕ ХИРАЛЬНЫХ ОЛИГОМЕРОВ – ПЕРВАЯ СТАДИЯ
ПРЕДБИОЛОГИЧЕСКОЙ ЭВОЛЮЦИИ В КАПЛЕ ВОДЫ В ГРОЗОВОМ ОБЛАКЕ****В.А. Гусев**Институт математики им. С.Л. Соболева СО РАН, Новосибирск, Новосибирский
государственный университет, Россия

Одной из главных проблем на пути познания и моделирования естественного происхождения жизни является проблема возникновения зеркальной асимметрии или биохиральности макромолекул в изначально рацемической смеси. В данной работе предлагается в качестве естественного десимметризирующего внешнего фактора рассматривать магнитное поле, возникающее при разряде молний.

В работе [1] сформулирована гипотеза о химической эволюции в капле воды, находящейся в грозовом облаке. Проведенный анализ физико-химических условий показал, что в масштабе геологических времен в первичной атмосфере Земли среди мириад капель воды не могли не образоваться объекты – сферические капли, покрытые слоем гидрофобных молекул, внутри которого кроме низкомолекулярных компонент могут присутствовать также олигомеры пептидов. При «правильном» сочетании физико-химических условий в атмосфере время формирования такой капли не превышает 1 сек. Целью данной работы является дальнейший анализ химических процессов, в результате которых такой объект способен эволюционировать по пути преобразования в клетку микроорганизма.

В течение предбиологической стадии эволюции в первую очередь должны синтезироваться в рацемическом растворе органических мономеров хиральные белковые полимеры. В работе [1] описана модель синтеза олигомеров в капле при разряде молний, в результате чего происходит импульсное повышение амплитуды гармоника электромагнитного поля, резонансной лэнгмюровской частоте водных протонов. В отсутствие физического фактора, способного направлять асимметричный синтез, вновь синтезированные олигомеры могут быть представлены только рацемическим набором молекул. Это проблема – основной камень преткновения всех существующих моделей о естественном происхождении жизни [2-5], поскольку неизвестны молекулярные механизмы асимметричного синтеза аминокислот в природных условиях. В предлагаемой модели предбиологической эволюции в грозовом облаке эта проблема решается естественным образом.

Известно, что вторичная структура пептидных полимеров, состоящих из хиральных мономеров, неважно в L или D форме, термодинамически более устойчива по сравнению с цепью, состоящей из случайного набора стереоизомеров [6]. Термодинамическая стабилизация обусловлена регулярной структурой водородных связей между CO и NH пептидных групп каждой четвертого аминокислотного остатка в цепи, которые позволяют формировать регулярную α -спираль. В олигопептиде, состоящем из 12 аминокислот, таких связей три. Свободная энергия при образовании трех водородных связей порядка $-\Delta G \approx 90$ кДж/моль, константа равновесия при 300°K $k_{eq} \approx 10^{-16}$, то есть образование регулярной структуры олигопептидов в виде α -спирали термодинамически оправдано. Однако, для ее образования необходимо перевести всю цепочку аминокислотных остатков олигопептида из случайного рацемического состояния в одну из форм L либо D. Энергетический барьер для осуществления такой трансформации соизмерим с энергией ковалентной связи и в интервале температур, при которых существует сам олигомер, реакция дерацемизации не происходит.

При выполнении условий, описанных в работе [1], энергии лэнгмюровских протонов достаточно для активации химических реакций, энергетический барьер которых составляет 1-3 эв. Как показано в работах [7, 8] протон способен набирать энергию, двигаясь по целостной трехмерной сети водородных связей молекул воды. При столкновении с разрывом происходит его остановка и локализованный сброс энергии. Таким образом, если цепочка водородных связей в структуре олигопептида будет регулярной и связанной с сетью водородных связей водного окружения, протон беспрепятственно преодолеет ее. В

противном случае в месте разрыва высвободиться энергия, достаточная для преодоления активационного барьера стереоинверсии. Этот процесс локального возбуждения олигомера закончится после формирования совершенной α -спиральной структуры. Время, необходимое для формирования такой структуры в одном олигопептиде, состоящем из 12 мономеров, оценим из соотношения несформированных водородных связей внутри него (всего их может быть три) и полного числа разорванных тепловым движением молекул воды связей в объеме капли. Оценка по Больцману дает 8×10^5 разорванных водородных связей в капле воды радиуса 5×10^{-5} см при температуре 300°K. Общее число протонов в капле 3×10^4 (для pH=4), частота их колебаний 6×10^9 сек⁻¹, тогда время дерацемизации олигомера не превышает 2×10^{-11} сек и, очевидно, не является лимитирующим временным фактором.

Оценим расстояние, на котором энергия диполь-дипольного взаимодействия таких пептидных олигомеров будет превышать энергию их теплового движения:

$$r \leq \left(\frac{d^2}{\epsilon kT} \right)^{\frac{1}{3}} \quad (1),$$

здесь d – дипольный момент, kT – тепловой фактор, ϵ – диэлектрическая проницаемость воды. Дипольный момент 12-ти членного олигомера на порядок больше дипольного момента одной аминокислоты и составляет не менее 100-150D, тогда при 300°K $r \approx 30$ Å. Как показано в работе [1] при импульсном увеличении амплитуды резонансной гармоники до 5Кв/м весь пул дипольных мономеров, синтезированных в капле, стягивается в ее центральную зону радиусом $R \approx 100$ Å, в которой создаются условия для образования олигомеров. Таким образом, если число синтезированных *de novo* олигомеров превышает $(R/r)^3 \approx 40$, тогда, с учетом приведенной выше оценки, сформируется компактная глобула из олигомеров, которые удерживаются собственным диполь-дипольным взаимодействием. При наличии в глобуле олигомеров пептидной природы будет осуществляться дегидролиз концевых пептидных групп, также как и при образовании олигомеров из мономеров, и формирование протяженных полипептидных цепей. В идеальном случае, когда большинство олигомеров в глобуле имеют пептидную природу, длина таких цепей может достигать 400 аминокислотных остатков. Эта оценка, очевидно, завышена, и приводиться здесь для того, чтобы продемонстрировать потенциальные возможности используемой модели.

После дерацемизации мономерных звеньев такая цепь будет являть собой прообраз полипептидной молекулы, отличие которой от «настоящего» белка заключается в том, что она будет содержать, кроме 20-ти канонических аминокислот и другие пептидные группировки. При чисто вероятностном процессе синтеза олиго- и формировании из них полипептидов в этом процессе не следует ожидать, что первичная структура таких цепей будет похожа на первичную структуру канонических белковых молекул. Действительно, общее число известных аминокислот достигает 300 [9], следовательно, вероятность синтеза олигопептида, состоящего из 12 мономеров – остатков канонических аминокислот не превышает 10^{-14} . Таким образом, чтобы случайным образом в капле синтезировалось десять «правильных» олигопептидов необходимо, чтобы этот процесс реализовался не менее 10^{140} раз. Очевидно, что никакое изобилие капель и частота повторяемости процесса синтеза в них не решает проблемы формирования полноценной белковой молекулы. Однако, на данном этапе предбиологической эволюции этого и не требуется.

Необходимо отметить, что эти полипептидные цепи будут обеднены аминокислотами с гидрофобными боковыми группами и наоборот обогащены полярными [1]. Наличие же полярных заряженных группировок в регулярной полимерной цепочке является необходимым условием проявления ею каталитических активностей. На данном этапе эволюции набор каталитических активностей, которыми обладает полипептидная цепочка случаен. Поскольку капля является термодинамически неравновесной системой с постоянным притоком энергии, появление в ней каталитических центров, то есть переход всей системы в качественно новое состояние, будет способствовать дальнейшему увеличению химического разнообразия в ней.

Проведенный анализ физико-химических процессов, протекающих в капле в грозовом облаке при определенном газовом составе атмосферы, показал возможность формирования в естественных условиях хиральных полимерных молекул, обладающих

множественной каталитической активностью. Последние можно считать предшественниками высокоспециализированных белковых молекул.

Литература

1. Гусев В.А. Химическая эволюции в грозном облаке. //Докл. РАН, Т., №3, 2001.
2. Бернал Дж. Возникновение жизни. М.: Мир, 1969. 391 с.
3. Chyba Ch. McDonald G. The origin of life in the Solar system: Current Issues. //Annu. Rev. Earth Planet: Sci., 1995. V. 23. P. 215-249.
4. Фокс С., Доде К. Молекулярная эволюция и возникновение жизни. М.: Мир, 1975. 374 с.
5. Palyi G., Zucchi C. and Hajdu C. Theories on the origin(s) of life. //Atti e Memorie Acc. Naz. Sci. Lett. Atti Modena, Ser. VIII. V. II, 2000. P. 389-415.
6. Эллиот В., Эллиот Д. Биохимия и молекулярная биология. Ред. Арчакова А.И., Кирпичников М.П. и др. М. 1999. 373 с.
7. Gusev, V.A. Multiplication of Heterotrophs in the Absence of Organic Substratum. BDENE (Biodiversity and Dynamics of Ecosystems in North Eurasia), Novosibirsk, Russia, August 21-26, 2000. V.1, P. 170-173. IC&G, Novosibirsk, 2000.
8. Gusev, V.A. The Electromagnetic Background of the Planets and their Biota. // The newsletter of **ISSOL** the international society for the study of the origin of life. Spring 2001. Vol. 28, Nos. 1 & 2.
9. Weber, A.L. & Miller, S.L. Reasons for the occurrence of the twenty coded protein amino acids //J. Mol. Biol., 1981. V.17. P. 273-284
10. Фейнман Р. и др. Фейнмановские лекции по физике. М.: Мир, 1966. Т.5. Гл. 9.
11. Калашников С.Г. Электричество. М.: Наука, 1977. 591 с.
12. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Теория поля. М.: Наука, 1988. 82 с.