

УДК 547.91 : 547.92.547.96 + 541.144.7

**ОБРАЗОВАНИЕ БИОХИМИЧЕСКИ ВАЖНЫХ СОЕДИНЕНИЙ  
НА ДОБИОЛОГИЧЕСКОЙ СТАДИИ РАЗВИТИЯ ЗЕМЛИ**

*А. Г. Пасынский и Т. Е. Павловская*

**ОГЛАВЛЕНИЕ**

1. Введение . . . . .	1198
2. Возможные условия первичных синтезов на Земле . . . . .	1198
3. Аминокислоты . . . . .	1201
4. Полипептиды . . . . .	1204
5. Пуриновые и пиримидиновые основания. Нуклеозиды и нуклеотиды . . . . .	1205
6. Углеводы . . . . .	1208
7. Альдегиды и органические кислоты . . . . .	1208
8. Амины и амиды . . . . .	1209
9. Имидазольные соединения . . . . .	1210
10. Порфирины . . . . .	1210
11. Общие замечания . . . . .	1210

**1. ВВЕДЕНИЕ**

Возникновению жизни на Земле предшествовал грандиозный по своей длительности период, по разным оценкам порядка 1,0—2,5 млрд лет, в течение которого происходило образование необходимых для жизнедеятельности веществ. В течение этого гигантского промежутка времени медленно складывались условия, при которых из простейших исходных веществ, содержащихся на Земле, постепенно образовывались все более сложные и разнообразные вещества — предшественники белков, нуклеиновых кислот, липидов и др., а затем и сложные системы этих молекул, непосредственно приведшие к появлению жизни.

Еще 10—15 лет тому назад основные этапы этого гигантского пути оставались совершенно неясными. В настоящее время наши сведения об условиях, существовавших на Земле в период ее первичной эволюции, значительно расширились. Это обстоятельство привело к попыткам моделирования синтеза различных биохимически важных соединений на основе исходных веществ в условиях возможных на первичной Земле. В настоящее время число этих работ настолько возросло, что возникла необходимость в подведении некоторых итогов и анализа современного состояния этой проблемы, представляющей большой общенаучный интерес. Выполнение этой задачи и является целью настоящего обзора.

**2. ВОЗМОЖНЫЕ УСЛОВИЯ ПЕРВИЧНЫХ СИНТЕЗОВ НА ЗЕМЛЕ**

В настоящее время общепринято, что первичная атмосфера Земли содержала главным образом  $H_2$ ,  $CH_4$ ,  $NH_3$  и пары воды<sup>1,2</sup>. В верхних слоях атмосферы под действием коротковолнового излучения Солнца могла иметь место фотодиссоциация молекул воды, что, вероятно, приводило к образованию некоторых количеств кислорода и окиси углерода, но в целом атмосфера несомненно сохраняла восстановительный

характер. Потеря водорода из атмосферы в результате диффузии в космическое пространство уже в это время могла достигнуть значительной величины, и если в настоящее время концентрация молекулярного водорода в атмосфере составляет  $\sim 10^{-6}$  атм у поверхности Земли, то для давления водорода в рассматриваемой первичной атмосфере принимают  $\sim 1,5 \cdot 10^{-3}$  атм<sup>3</sup>; хотя в самый начальный период образования Земли оно было значительно выше. Планеты — гиганты (Юпитер, Сатурн и более далекие) и в настоящее время содержат огромное количество H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub> и NH<sub>3</sub>. Важным источником первичных веществ на Земле являлись метеориты и кометы. Предполагают, что только при помощи комет на Землю за первые 2 млрд лет ее существования было занесено до 10<sup>12</sup> тонн таких соединений или замороженных радикалов, как CN, CH<sub>2</sub>, NH, NH<sub>2</sub> и др.<sup>4</sup> В составе метеоритов также преобладают восстановленные вещества, а в составе углистых метеоритов (хондритов), кроме того, были обнаружены различные углеводороды.

Эти вещества могли накапливаться в первичной земной гидросфере, куда поступали также продукты разрушения горных пород поверхности Земли и продукты выделения из внутренних слоев Земли, к числу которых относят H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, NH<sub>3</sub>, CO и H<sub>2</sub>S<sup>5</sup>, а также NH<sub>4</sub>Cl и позднее Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub><sup>6</sup>; равновесие по CaCO<sub>3</sub> и NH<sub>3</sub> рассмотрено в<sup>3</sup>.

Активация перечисленных молекул под действием различных видов энергии приводила к образованию более сложных соединений.

Наиболее мощным источником энергии, несомненно, являлось солнечное излучение, общая величина энергии которого, достигающая верхних границ атмосферы, составляет  $1,2 \cdot 10^{21}$  ккал в год. Фотохимическое значение, по-видимому имело главным образом ультрафиолетовое излучение (ниже 400 m $\mu$ ) Солнца, составляющее относительно Земли  $\sim 10^{20}$  ккал в год и в значительной мере достигавшее в добиологический период существования Земли ее поверхности<sup>1</sup>; по оценке Сагана<sup>7</sup> в области 2400—2900 Å поток ультрафиолетовых лучей, достигавших поверхности Земли, составлял  $\sim 10^4$  эрг/см<sup>2</sup>сек. Эффективное расщепление CH<sub>4</sub> лежит при  $\lambda < 1450$  Å, H<sub>2</sub>O при  $\lambda < 1850$  Å, NH<sub>3</sub> при  $\lambda < 2250$  Å и CO при  $\lambda < 1545$  Å<sup>8, 9</sup>. Молекулы воды, адсорбированные на окиси цинка и силикатах, разлагаются под действием лучей с длинами волн в области 2300 Å, а при адсорбции газообразного аммиака на активной окиси алюминия порог фотодиссоциации NH<sub>3</sub> смещается к 2700 Å<sup>8</sup>. При облучении смеси NH<sub>3</sub>+CH<sub>4</sub> и H<sub>2</sub>O ультрафиолетовыми лучами в области 1450—1900 Å, а также при облучении смеси CH<sub>4</sub>+H<sub>2</sub>O, было обнаружено образование формальдегида<sup>9, 10</sup>; образование этого вещества было также доказано при облучении смеси CO+H<sub>2</sub>O<sup>11</sup>. Обзор по фотоионизации газов и паров ультрафиолетовым излучением см.<sup>12</sup>.

Следующим важным источником энергии были электрические разряды в атмосфере, значение которых, однако, уступало роли ультрафиолетового излучения. Предполагают, что на долю электрических разрядов приходилось  $\sim 1,2 \cdot 10^{15}$  ккал в год при пересчете на всю поверхность Земли<sup>1</sup>. По данным<sup>3</sup> на долю ультрафиолетовых лучей с  $\lambda < 2500$  Å приходилось  $\sim 660$  ккал/см<sup>2</sup> в год, а на долю электрических разрядов — лишь 4 ккал/см<sup>2</sup> в год. Однако следует учитывать, что действие электрических разрядов было локализовано в сравнительно небольших объемах, а действие ультрафиолетового облучения равномерно распределено в атмосфере; кроме того, возможно, что в условиях первичной Земли грозовая деятельность протекала более интенсивно. При разряде в смеси CH<sub>4</sub>+ $\sim$  NH<sub>3</sub>+H<sub>2</sub>O образуются среди прочих веществ альдегиды и HCN<sup>13, 14</sup>, а при добавлении H<sub>2</sub>S — также тиомочевина и тиоцианат аммония<sup>14</sup>.

По-видимому, большое значение могло иметь действие космических лучей и заряженных частиц, испускаемых Солнцем. В настоящее время большинство ионизирующих частиц этого рода задерживается магнитным полем Земли и отклоняется, образуя пояса радиации. Поэтому в<sup>3</sup>

роль этого фактора оценена на три порядка ниже, чем электрических разрядов, но это могло быть иначе в древний период развития Земли. По оценке Уффена<sup>15</sup>, образование поясов радиации в результате движений в земной коре, имело место 2,5 млрд лет тому назад. До этого корпускулярное излучение<sup>16, 17</sup> достигало поверхности Земли и приводило к активации простых соединений. При действии потока частиц гелия в циклотроне Кальвин и сотрудники<sup>18</sup> среди продуктов облучения водных растворов CO<sub>2</sub> обнаружили формальдегид, однако реальное значение этой реакции недостаточно обосновано геохимическими данными. В последней работе Кальвин и сотрудники<sup>19, 20</sup> подвергли смесь метана, аммиака и воды действию быстрых электронов (5 MeV) и доказали, что в этих условиях образуются HCN, мочевина и другие продукты.

Действие всех перечисленных видов облучения основывалось на разрыве связей C—C, C—H, H—O и др. и образовании ряда радикалов — OH, H, CH<sub>2</sub>, CN, NH и др.

В отличие от этого, действие тепла — наиболее существенного неионизирующего фактора — заключалось в активации молекул первичных веществ путем возбуждения их колебательных уровней. Основное значение при этом, несомненно, имело тепловое излучение Солнца, которое составляет, как указывалось, 10<sup>21</sup> ккал в год в пересчете на всю поверхность Земли, около половины этого количества подвергается отражению. Другим фактором теплового баланса Земли является тепловой поток, идущий из недр к поверхности Земли; этот поток имеет главным образом радиогенное происхождение (за счет распада K<sup>40</sup>, U<sup>235</sup> и др.) и составляет  $\sim 10^{17}$ —10<sup>18</sup> ккал в год<sup>21</sup>. Температура поверхности Земли была, во всяком случае, ниже 100°<sup>22</sup>. Однако, подобно тому, как плотность электрических разрядов на пути прохождения молнии была значительно выше указанных средних значений, так и распределение температуры на поверхности Земли было неоднородным с резкими максимумами в точках извержения вулканов, гейзеров и др. При извержении вулканов выделялись большие количества раскаленных газов, в том числе H<sub>2</sub>S, SO<sub>2</sub> и др.; кроме того, надо учитывать выделение вулканами и фумаролами NH<sub>4</sub>Cl и других аммонийных соединений<sup>6</sup>.

В общем, в первый период существования Земли как планеты можно предполагать наличие H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, NH<sub>3</sub>, CO, H<sub>2</sub>S, CH<sub>2</sub>O, HCN, NH<sub>4</sub>Cl и других веществ, которые сами по себе еще не имели биохимического значения, но были исходными веществами для образования соединений, вошедших в состав живых организмов. В этот период основными источниками энергии являлись различные ионизирующие излучения — прежде всего короткие ультрафиолетовые лучи, затем в меньшей мере, электрические разряды и тяжелые ионизирующие частицы (роль которых, однако, следует оценивать выше, чем это делалось ранее); из неионизирующих видов энергии следует учесть действие нагревания.

Впоследствии, примерно через 2—2,5 млрд лет, когда восстановительная атмосфера сменилась на окислительную, слой кислорода позволил задержать ультрафиолетовое излучение, возникшие к этому времени пояса радиации отвели от Земли основную массу ионизирующих частиц, а грозовая и вулканическая деятельность Земли стала затихать — на этом сравнительно спокойном фоне стало возможным образование и развитие жизни. Однако легко видеть, что именно в первый период существования Земли наличные вещества и условия действия излучений, исключающие возможность возникновения жизни, были чрезвычайно благоприятными для химической эволюции веществ — для образования разнообразных соединений, вошедших затем в состав живых организмов.

Рассмотрим теперь возможные пути образования основных классов биохимически важных веществ из перечисленных исходных соединений, придерживаясь указанной последовательности источников энергии.

### 3. АМИНОКИСЛОТЫ

Образование аминокислот привлекло к себе большое внимание, ввиду большого значения этих соединений для последующего синтеза полипептидов и белков и сравнительной легкости получения ряда аминокислот из простых исходных веществ.

При действии ультрафиолетовых лучей в области 1470 и 1295 Å (резонансные линии ксеноновой лампы) на смесь  $\text{CH}_4 + \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$  в течение 24 часов Грот<sup>23, 24</sup> обнаружил образование глицина и аланина, а при замене метана на этан — также  $\alpha$ -аминомасляную кислоту. Теренин<sup>8</sup> применил водородную лампу со спектром в области  $\lambda > 1300$  Å, более близким к спектру коротковолновой радиации Солнца. Освещая смесь  $\text{CH}_4 + \text{NH}_3 + \text{CO}$  и находившуюся в соприкосновении с этими газами воду в жидкому состоянию, он обнаружил в продуктах реакции аланин. Позднее в лаборатории Теренина при облучении тех же смесей УФ лучами в области 1800—1450 Å Додонова и Сидорова<sup>9</sup> установили образование глицина, аланина,  $\alpha$ -аминомасляной кислоты, валина и лейцина (или норлейцина). При добавлении к испытанным смесям газов  $\text{H}_2\text{S}$  или  $\text{CS}_2$  серусодержащие аминокислоты не были обнаружены<sup>25</sup>. При замене метана на этан<sup>10</sup> природа образующихся аминокислот не изменилась.

При облучении водных растворов, содержащих 2,5%  $\text{CH}_2\text{O}$  и 1—1,5%  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  или  $\text{NH}_4\text{Cl}$  УФ лучами от лампы ПРК-2 при интенсивности облучения  $2,7 \cdot 10^6$  эрг/см<sup>2</sup>мин при 40—45° в течение 20 часов Павловская и Пасынский<sup>26</sup> установили образование аминокислот: серина, глицина, глутаминовой кислоты, аланина, валина и основных аминокислот; кроме того, образуется фенилаланин в малых количествах в смесях с  $\text{NH}_4\text{Cl}$  при 40° и с  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  при +1° (анализ во всех случаях производили путем хроматографического разделения опытной смеси на колонках и на бумаге с измерением хроматограмм на микрофотометре). В присутствии адсорбентов (бентонита, каолинита, лимонита и оптического кварца)<sup>27</sup> были найдены те же аминокислоты, за вычетом основных аминокислот в некоторых системах; кроме того, было установлено образование изолейцина или близкого по  $R_f$  фенилаланина. В последней работе<sup>28</sup> облучение проводили при помощи бактерицидной лампы БУВ-15, дающей 80% излучения при 2537 Å; облучению подвергалось 1,5 л раствора при 40° и длительности 20—40 часов. При этом было подтверждено образование ранее найденных аминокислот, а также треонина; фенилалачин и валин в этих опытах не были обнаружены. В некоторых опытах формальдегид заменяли ацетальдегидом; в этих реакционных смесях, кроме перечисленных аминокислот, было подтверждено также присутствие аргинина и тирозина (наличие последнего подтверждает образование ароматических аминокислот). При указанных концентрациях исходных веществ содержание аминокислот после облучения составляло от  $10^{-4}$  до  $5 \cdot 10^{-3} M$  (последняя цифра относится к аланину). Таким образом, облучение в растворе исходных смесей очень простого состава приводит к образованию ряда важных аминокислот.

При облучении УФ лучами 2537 Å Дешрейдер<sup>29</sup> установил образование аланина, глицина и аспарагиновой кислоты, но примененные им смеси обладали слишком сложным составом (в качестве исходных веществ были взяты янтарная и малеиновые кислоты). Этим же недостатком страдают работы Культрера и Феррари<sup>30</sup>, которые применяли для облучения двухосновные кислоты, кетокислоты и оксикарбоновые кислоты в присутствии различных азотистых соединений; авторы нашли, что образуются глицин, аланин, серин и дикарбоновые аминокислоты. Рид<sup>31</sup> установил образование глицина, но облучаемая им система содержала гидроксиламин и  $\text{CO}_2$ . Таким образом, последние три работы не вполне оправданы геохимическими соображениями.

При действии электрических разрядов образование глицина при воздействии на смесь  $\text{CO}$ ,  $\text{NH}_3$  и  $\text{H}_2\text{O}$ , а также 5–10%-ные водные растворы формамида наблюдал Леб<sup>32</sup> еще в 1913 г. Однако наиболее детально влияние этого фактора было изучено в известных работах Миллера<sup>13, 33, 34</sup>, который при действии искрового и тихого разрядов на смесь  $\text{CH}_4 + \text{NH}_3 + \text{H}_2 + \text{H}_2\text{O}$  в течение недели при постоянной циркуляции смеси показал, что образуются глицин, аланин, дикарбоновые аминокислоты, аминомасляная кислота и сарказин, содержание аминокислот составляло от  $5 \cdot 10^{-5}$  до  $5 \cdot 10^{-3} M$ . Было показано, что в качестве промежуточных веществ образуются альдегиды (до  $10^{-3} M$ ) и  $\text{HCN}$  (до  $4 \cdot 10^{-2} M$ ), а также изучена кинетика убыли  $\text{NH}_3$ , промежуточного образования  $\text{HCN}$  и альдегидов и накопления аминокислот (рис. 1).

Данные Миллера были подтверждены в работе Павловской и Пасынского<sup>26</sup>, в которой, однако, избыточное количество водорода в смесях Миллера было устранено и заменено на  $\text{CO}$ ; целесообразность этой замены была обоснована термодинамическими расчетами. В работах<sup>26</sup> и<sup>34</sup> была показана стерильность облучаемых растворов. При искровом разряде в смеси в течение 100 часов наблюдалось образование тех же аминокислот, а в растворе после разряда — наличие  $\text{HCN}$ .

По-видимому, образование аминокислот происходило через стадию образования циангидринов по механизму, тесно связанному с синтезом Штрекера<sup>35</sup>. Штрекер разработал метод получения аланина из ацетальдегида путем реакций:

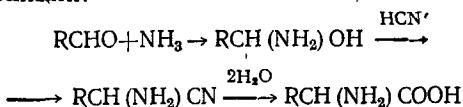
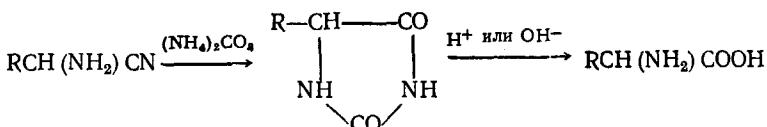


Рис. 1. Концентрация амиака, цианистого водорода, альдегидов и аминокислот при пропускании искрового разряда через смесь метана, амиака, воды и водорода (по<sup>13</sup>): 1 —  $\text{NH}_3$  ( $\times 100$ ); 2 — аминокислоты ( $\times 10^3$ ); 3 —  $\text{HCN}$  ( $\times 10^2$ ); 4 — альдегиды ( $\times 10^3$ )

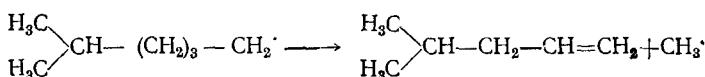
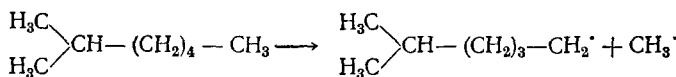
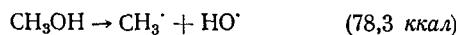
(глицина, валина, фенилаланина, глутаминовой кислоты и др.), но наиболее удобным он оказался для получения аланина, глицина и серина. Интересной модификацией метода является примененное Бюхерером<sup>36</sup> нагревание аминонитрила с карбонатом аммония и гидролизом образующегося 5-гидантоина:



К сожалению, большинство других методов синтеза аминокислот (с малоновым эфиром, из кетокислот и пр.) слишком сложны для проведения геохимических аналогий. В этом отношении синтез Штрекера представляет несомненное преимущество, так как он позволяет полагать, что любой процесс, приводящий к образованию альдегидов и  $\text{HCN}$ , мог способствовать накоплению  $\alpha$ -аминокислот в гидросфере первичной Земли.

Изучая действие искрового разряда на смеси различных газов Абельсон<sup>37</sup> показал, что  $\text{NH}_3$  не может быть заменен  $\text{N}_2$ ; он также изучил роль добавок  $\text{CO}_2$  и  $\text{CO}$ . Абельсон наблюдал образование аминокислот — глицина, аланина и саркозина. На газовых смесях, соответствующих по составу смесям Миллера, были подтверждены полученные им результаты. Невозможность обойтись смесями  $\text{CO}_2 + \text{N}_2$  была также показана в работе Хейнса и сотрудников<sup>14</sup>; при добавлении  $\text{H}_2\text{S}$  к газовым смесям восстановительного характера образование S-содержащих аминокислот ими не было получено.

При изучении действия искрового разряда на газовые смеси Миллера, а также на смеси, в которых  $\text{CH}_4 + \text{H}_2$  заменялись на метиловый спирт и изооктан, Франк<sup>38</sup> не получил расширения ряда образующихся аминокислот. По-видимому, при действии электрического разряда на углеводородные цепи происходит отщепление лишь низкомолекулярных радикалов (типа  $\text{CH}_3^\cdot$ ) как и при деструкции  $\text{CH}_4$  и  $\text{CH}_3\text{OH}$ :



Оро<sup>39</sup> подробно изучил действие искрового разряда (длина искры 1,5—3 см) в атмосфере  $\text{CH}_4$  и  $\text{C}_2\text{H}_6$  над концентрированной  $\text{NH}_4\text{OH}$  (15 M) при  $30^\circ$  в течение 5—7 часов. В части опытов применяли  $\text{C}^{14}$ -углеводороды, что позволяло использовать метод радиоавтографии для анализа двухмерных хроматограмм; кроме того, элюированные из пятен жидккой фазы были найдены глицин, аланин, аспарагиновая кислота, изолейцин; кроме того, Оро упоминает о получении в других опытах (с применением  $\text{C}_2$ - и  $\text{C}_3$ -углеводородов) также валина и лейцина. Существенным новым результатом является получение им амидов — аспарагина и глициамида, которые, возможно, играли роль в синтезе полипептидов (см. ниже).

Пользуясь искровым разрядом в газовой среде  $\text{NH}_3 + \text{CH}_4 + \text{H}_2$  в течение 100—200 час. Гроссенбахер<sup>40</sup> после анализа продуктов на автоматическом аминокислотном анализаторе нашел следующие аминокислоты: 2 моля аспарагиновой кислоты, 4 треонина, 14 серина, 16 глицина, 14 аланина, 4 лизина, 2 лейцина, 2 изолейцина и 1 глутаминовой кислоты; кроме того, он нашел некоторые пептиды (см. ниже).

При действии ионизирующих излучений (рентгеновские лучи при дозе  $3,5 \cdot 10^6$  рентген) на газовые смеси  $\text{CH}_4 + \text{NH}_3 + \text{H}_2 + \text{CO}_2 + \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$  Дозе и Раевский<sup>41</sup> обнаружили образование кислых и нейтральных аминокислот; позднее Дозе и Этрэ<sup>42</sup> нашли, что образуются лизин и аспарагин, но они подвергали облучению более сложные соединения (бикарбонаты кадаверина и аланина).

При облучении  $\beta$ -лучами от линейного ускорителя (2 MeV) растворов ацетата аммония были получены глицин и аспарагиновая кислота<sup>43</sup>, а при  $\gamma$ -облучении  $\text{Co}^{60}$  ( $5 \cdot 10^8$  р) твердого карбоната аммония было доказано образование глицина и аланина<sup>44</sup>.

При действии пучка быстрых электронов (5 MeV при дозе  $10^{10}$  эрг) на смесь  $\text{CH}_4 + \text{NH}_3 + \text{H}_2 + \text{H}_2\text{O}$  Палм и Кальвин<sup>19</sup> нашли глицин, аланин и аспарагиновую кислоту.

Большое количество аминокислот было получено, по сообщению Бахадура<sup>45, 46</sup>, при облучении смеси параформальдегида, нитрата калия, хлористого железа и воды светом электрической лампы 500—1000 W, однако состав найденных веществ и предполагаемый механизм их образования не получили в указанных работах достаточного обоснования. Это замечание относится также к указываемой автором возможности синтеза аминокислот при освещении смеси параформальдегида, коллоидной окиси молибдена и воды путем фиксации атмосферного азота.

Наконец, образование аминокислот при нагревании исходных растворов было подробно изучено Оро и сотрудниками<sup>47, 48</sup>. В первый из этих работ было показано, что ряд аминокислот (глицин, аланин, серин, аспарагиновая кислота, треонин) могли быть получены просто при нагревании водных смесей формальдегида и гидроксилаамина при 80—100°, соответственно, в течение 40—60 час., однако реакция шла с, заметной скоростью и при более низкой температуре. Механизм реакций в этом случае был также близок к синтезу Штрекера, так как одним из первых промежуточных продуктов реакций формальдегида и гидроксилаамина является образование формальдексима и HCN, стационарная концентрация которого составляла  $\sim 6 \cdot 10^{-3} M$   $\text{HCHO} + \text{NH}_2 \rightarrow \text{CH}_2\text{NOH} \rightarrow \rightarrow \text{HCN}$ ; концентрация аминокислот достигала  $17,7 \cdot 10^{-3} M$  (главным образом глицина). Во второй работе<sup>48</sup> водный раствор  $\text{HCN} + \text{NH}_4\text{OH}$  нагревался 25 дней при 75°, причем было обнаружено наличие глицина, аланина и аспарагиновой кислоты. Эти результаты были подтверждены Левом, Риссом и Маркхемом<sup>49</sup>, которые нагревали 1,5 M водный раствор  $\text{NH}_3$  и HCN при 90° в течение 18 часов, но авторы, кроме того, показали, что значительное количество аминокислот содержится в форме пептидов и других производных аминокислот, которые выделяются после гидролиза продуктов реакции. Анализ на автоматическом анализаторе показал наличие, кроме глицина, аланина и аспарагиновой кислоты, также лейцина, изолейцина, серина, треонина и глутаминовой кислоты (из них больше всего серина). Возможно, что применение гидролиза в перечисленных выше работах также позволило бы расширить спектр образующихся аминокислот.

Нагревание исходных веществ для получения аминокислот было применено также Фоксом и сотрудниками<sup>50</sup>, но температура в их опытах была более высокой (140—200°), а исходные вещества имели слишком сложный характер (соли яблочной кислоты), что ограничивает, как нам кажется, значение этих работ.

#### 4. ПОЛИПЕТИДЫ

Одновременно с образованием аминокислот могло происходить образование низших пептидов, хотя образование более высокомолекулярных пептидов, вероятно, происходило на более поздних этапах эволюции.

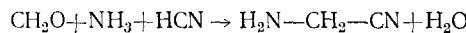
При действии ультрафиолетовых лучей на водный раствор  $\text{NH}_4\text{Cl}$  (содержащий суспензию  $\text{FeS}_2$ ), через который пропускался метан, Элленбоген<sup>51</sup> наблюдал образование пептида, в котором после гидролиза было обнаружено участие фенилаланина, метионина и валина. Бахадур и сотрудники<sup>52</sup> при освещении лампой в 1000 W раствора лейцина и глутаминовой кислоты в присутствии сахараозы нашли образование дипептидов лейцил-лейцина, лейцил-глутаминовой кислоты и некоторых других. Однако оба сообщения не получили подтверждения.

При действии искрового разряда на кристаллический глицин при 13° и на водный раствор глицина (10%, 0°)<sup>53</sup> было отмечено образование полиглицина. Одновременно с получением аминокислот в разряде,

Оро<sup>39</sup> отмечает наличие двух соединений, которые по цветным реакциям и хроматографическому поведению он считает низшими пептидами, образовавшимися при участии амидов (см. выше); природа их не была идентифицирована. Наиболее подробно пептиды, образующиеся при искровом разряде, были изучены Гроссенбахером<sup>40</sup>, который выделил их и нашел пептиды, состоящие из глицина и аланина (5 : 1), а также глицина и изолейцина.

Во всех перечисленных работах образование пептидов, если и имело место, то было весьма незначительным. Это, несомненно, объясняется тем, что в зоне разряда или при облучении пептиды легко подвергались деструкции. Поэтому естественно, что образование пептидов и полипептидов наблюдалось, главным образом, при действии нагревания, а также катализаторов. Фокс<sup>54</sup> и сотрудники исследовали условия термической поликонденсации смесей различных аминокислот. Из смесей глутаминовой кислоты и глицина<sup>55</sup>, аспарагиновой и глутаминовой кислот<sup>56</sup> (тоже в присутствии ортофосфорной кислоты<sup>57</sup>), лизина и аланина<sup>54</sup>, глутаминовой кислоты и фенилаланина<sup>54</sup>, а также смесей избытка аспарагиновой и глутаминовой кислот с 16-ю другими аминокислотами<sup>58</sup>, при нагревании до 140—200° в отсутствие воды в течение нескольких часов были получены линейные полипептиды с молекулярным весом до 8 600; сводка этих работ дана в<sup>54</sup>. Было показано<sup>59</sup>, что по цветным реакциям, ИК спектрам поглощения, растворимости, электрофоретической подвижности, а также по ферментативной гидролизуемости полученные полипептиды (Фокс их называет протеиноидами) не отличались, например, от белков типа казеина. Получение полиг- $\alpha$ -аминокислот осуществлялось и в ряде других работ<sup>60—62</sup>, однако соответствие всех перечисленных работ геохимическим условиям остается не вполне ясным.

Большой интерес, по-видимому, представляет получение полипептидов Акабори<sup>63</sup>, который предположил, что после образования аминоацитонитрила из формальдегида, амиака и HCN происходит его поликонденсация на глине



Опыты проводили на каолините, 130° в течение 5 часов. В полученный полиглицин можно затем вводить боковые цепи путем реакции с альдегидами или с ненасыщенными углеводородами; молекулярный вес полиглицина составляет ~15 000. К сожалению, эти опыты не получили дальнейшего развития.

Оро<sup>64</sup> получал полиглицин нагреванием глицинида при 100°, а также нагреванием глицина в растворах 2 N NH<sub>4</sub>OH<sup>65</sup>; кроме того, были получены сополимеры из 8 различных аминокислот путем нагревания их смесей с глицином в концентрированном амиаке. Исследовались инфракрасные и рентгеновские спектры полученных продуктов, они давали положительную биуретовую реакцию. Как уже указывалось<sup>49</sup>, значительное количество пептидов было получено при нагревании водного раствора HCN и NH<sub>4</sub>OH.

## 5. ПУРИНОВЫЕ И ПИРИМИДИНОВЫЕ ОСНОВАНИЯ. НУКЛЕОЗИДЫ И НУКЛЕОТИДЫ

Нуклеиновые кислоты, наряду с белками, являются важнейшими веществами биологического значения; поэтому в ряде работ были произведены попытки синтеза азотистых оснований, а также нуклеозидов и нуклеотидов. Основные работы в этой области принадлежат Оро и Поннамперуму.

О действии ультрафиолетовых лучей имеется лишь краткое указание<sup>66</sup> на образование аденина при облучении водного раствора 10<sup>-4</sup> M HCN.

Детальнее этот вопрос был изучен<sup>67</sup> при действии пучка электронов 4,5 MeV, при дозе  $7 \cdot 10^8$  рад, на смесь  $\text{CH}_4 + \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$ . Промежуточным продуктом при этом облучении является HCN, конденсация которого по схеме Оро (см. ниже) приводит к образованию аденина. Возможно, что образование именно этого пуринового основания объясняется его наибольшей стабильностью при действии излучения.

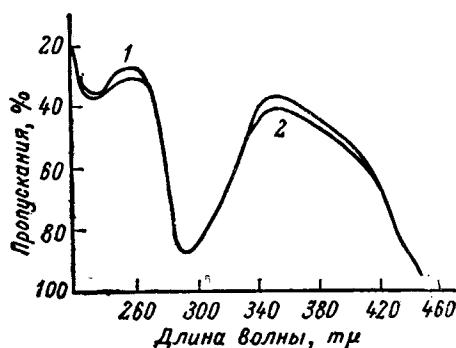


Рис. 2. Ультрафиолетовый и видимый спектры поглощения пикрата стандарта аденина (1) и пикрата аденина, полученного из цианистого водорода (2) (по<sup>68</sup>)

Большинство пуриновых и пиридиновых оснований было, однако, получено Оро и сотрудниками<sup>68-71</sup> нагреванием водных растворов HCN различной концентрации в водном аммиаке при 70—90° (в ряде опытов и при более низких температурах) в течение нескольких дней. Этим путем был получен аденин<sup>68</sup>; его наличие было доказано 8 различными способами; на рис. 2 сопоставлены спектры поглощения в ультрафиолетовой и видимой областях пикратов выделенного соединения и стандартного препарата аденина. Оро обратил внимание на то, что по своей эмпирической

формуле аденин является продуктом конденсации пяти молекул HCN и предложил схему механизма образования аденина (рис. 3). Было показано промежуточное образование 4-аминоимидазол-5-карбоксамида

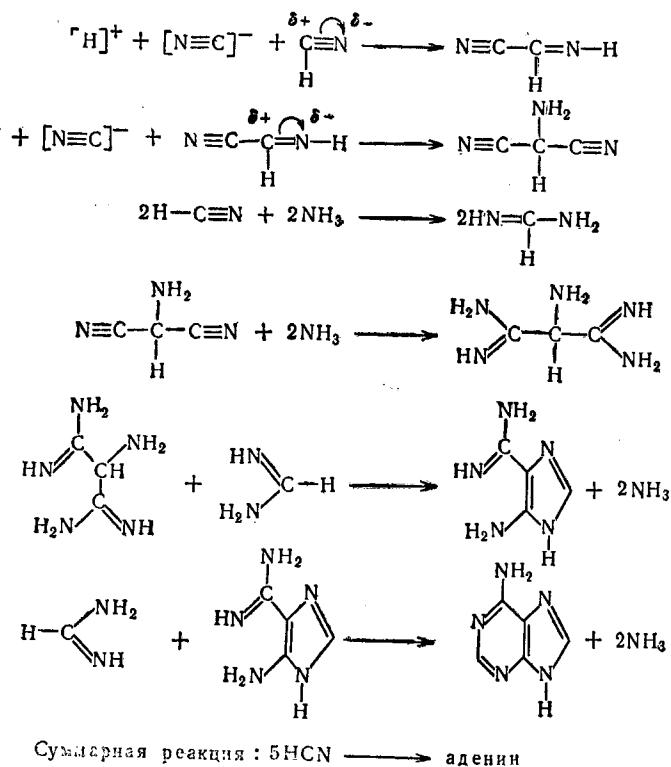
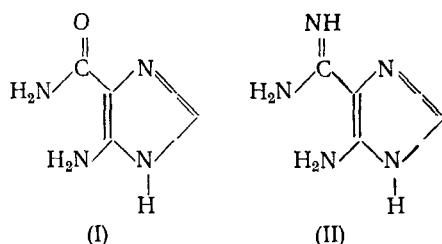


Рис. 3. Механизм образования аденина из цианистого водорода (по<sup>69</sup>)

(I) и 4-аминоимидазол-5-карбоксамидина (II)<sup>69</sup>, которые также были выделены и идентифицированы различными методами:



Из I путем конденсации с гуанидином в водных растворах (в закрытых сосудах при 100—130°) получался гуанин, а конденсацией с мочевиной — ксантин; из I конденсацией с формамидином и последующим отщеплением NH<sub>3</sub> мог быть получен гипоксантин (рис. 4). Образование аденина и гипоксантина при нагревании HCN+NH<sub>4</sub>OH (90°, 18 час.) было также показано в 49.

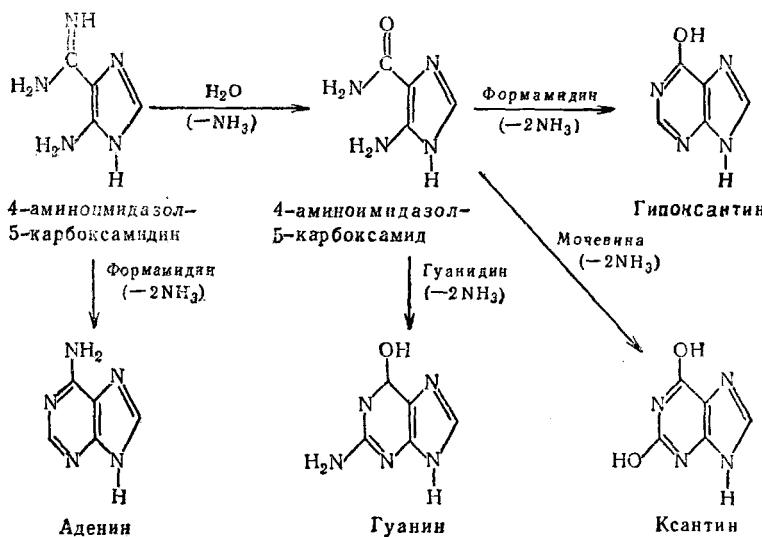


Рис. 4. Предполагаемый механизм синтеза пуринов на первичной Земле (по <sup>70</sup>)

Оро удалось также получить липимидиновые основания (урацил и цитозин) путем конденсации других нитрилов — аминопропионитрила или акрилонитрила с мочевиной при  $135^{\circ}$  в водных или водоаммиачных растворах; сводки этих работ даны в <sup>70, 71</sup>. Урацил был также получен при совместном нагревании яблочной кислоты и мочевины в растворах фосфорной кислоты при  $100-140^{\circ}$  в течение 1—2 часов <sup>72</sup>.

Следующий важный шаг был осуществлен Поннамперум и сотрудниками<sup>73</sup>, которые показали, что при УФ облучении водного раствора аденина и рибозы ( $\lambda$  2537 Å, 1 час, доза  $10^8$  р, 40°) в присутствии фосфорной кислоты, или лучше этилметафосфата, происходила их конденсация с образованием нуклеозида — аденоцина, правда с очень малым выходом (0,01%); квантовый выход процесса составлял  $10^{-5}$ . Более того, оказалось, что в присутствии этилметафосфата происходит одновременное образование нуклеозидфосфатов или нуклеотидов — адениловой кислоты, АДФ и даже АТФ, с выходом 0,05—0,08%, если же облучению подвергалась смесь АМФ и этилметафосфата, то выход АТФ достигал 0,3%<sup>66</sup>; сводка этих работ дана в<sup>74</sup>. На катализитическую роль полифосфатов в реакции конденсации аденина и рибозы указывают ра-

боты Шрамма и сотрудников<sup>75</sup>, но в работах Поннамперума фосфаты играют не только катализическую роль, но и непосредственно включаются в нуклеозиды благодаря активирующему действию УФ лучей. Ввиду отмеченной выше более высокой устойчивости аденина при действии излучения, накопление АТФ и других адениновых нуклеотидов имело преимущество перед накоплением нуклеотидов с другими азотистыми основаниями. Так как АТФ является макроэргическим соединением, свойственным всем формам живых организмов, вплоть до простейших, возможно, что организмы уже при своем возникновении действительно могли располагать предобразованным АТФ и некоторыми другими нуклеотидами.

## 6. УГЛЕВОДЫ

Образование углеводов имело большое самостоятельное значение, поскольку они являются важным классом биохимических соединений; кроме того, для образования упоминавшихся выше нуклеозидов и нуклеотидов существенное значение имело наличие углеводов рибозы и дезоксирибозы.

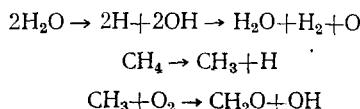
Одним из основных первичных исходных веществ является, как указывалось, формальдегид; уже со времени классических синтезов Бутлерова была установлена возможность конденсации формальдегида в углеводы, этот процесс неоднократно обсуждался в литературе. В последнее время было показано<sup>76</sup>, что при конденсации формальдегида в основной среде можно обнаружить до 30 моносахаридов, главным образом лентоз и гексоз, являющихся наиболее устойчивыми формами простых углеводов; среди полученных продуктов отмечалось образование рибозы. Промежуточными соединениями являются гликоловый альдегид, глицероальдегид, диоксицетон и др.<sup>77, 78</sup>. При конденсации ацетальдегида и глицеральдегида в водных системах в присутствии окислов двухвалентных металлов ( $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ) Оро<sup>70</sup> получил 2-дезоксирибозу и 2-дезоксиксилозу с выходом ~5% в области температур от 0 до 50°.

Поннамперума<sup>79</sup> сообщил об образовании рибозы и дезоксирибозы, в числе прочих продуктов, при облучении ультрафиолетовыми лучами  $3 \cdot 10^{-4} M$  водного раствора формальдегида.

## 7. АЛЬДЕГИДЫ И ОРГАНИЧЕСКИЕ КИСЛОТЫ

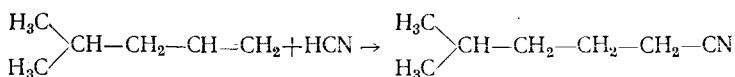
Образование низших альдегидов — формальдегида и ацетальдегида имело большое значение для получения аминокислот и углеводов, а их окисление привело к образованию ряда органических кислот; получение амидов органических кислот, как указывалось, явилось промежуточным этапом в образовании фрагментов нукleinовых кислот.

При действии ультрафиолетовых лучей на газы восстановительной атмосферы образуются в числе первичных соединений низшие альдегиды и органические кислоты. Так, при действии лучей с  $\lambda$  1850 и 2537 Å на смесь  $\text{C}_2\text{H}_6 + \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$  в числе прочих продуктов образуются муравьиная, уксусная и пропионовая кислоты<sup>24</sup>; при действии лучей с  $\lambda$  1295 Å на смеси  $\text{CO} + \text{H}_2$  или  $\text{CH}_4$  наблюдалось образование формальдегида и глиоксала<sup>11</sup>; при действии лучей с  $\lambda$  1450 Å на смеси  $\text{CO}$  или  $\text{CH}_4$  или  $\text{C}_2\text{H}_6$  с парами воды получался формальдегид. В смесях углеводородов и воды образование формальдегида предполагается<sup>10</sup> по механизму:



При действии электрических разрядов на смесь  $\text{CO}_2 + \text{CH}_4$  образование альдегидов наблюдал еще Лозанич<sup>80</sup>. Различные органические кислоты были получены в опытах Миллера<sup>13, 34</sup>: муравьиная, уксусная, пропионовая, молочная, гликолевая; из них муравьиная кислота в наибольшем количестве (23 ммоля). При действии разрядов на смесь  $\text{C}_4\text{H}_{10} + \text{H}_2\text{O}$  мы нашли, что образуются муравьиная, уксусная и следы пропионовой кислоты<sup>28</sup>. При действии разрядов на смесь изооктана и воды Франк<sup>38</sup> получил во фракции кислот лишь низшую — муравьиную кислоту; это Франк объясняет тем, что при деструкции линейных углеводородов от них отщепляются лишь  $\text{CH}_3$ -радикалы (см. стр. 1203).

При действии разрядов на смеси  $\text{CH}_4 + \text{H}_2 + \text{NH}_3$ ,  $\text{CH}_3\text{OH} + \text{NH}_3$  и изооктана +  $\text{NH}_3$  (всюду в присутствии паров воды) Франк получал органические кислоты с более высоким выходом. Так как промежуточным соединением в этих смесях является  $\text{HCN}$ , то его присоединение к концевой двойной связи ненасыщенного углеводорода, вероятно, приводит к образованию нитрила, окисление которого ведет к образованию жирных кислот (в работе Франка они получались во фракции нелетучих жирных кислот):



Образование формальдегида, муравьиной кислоты и некоторых других кислот наблюдалось также при действии различных ионизирующих излучений на водные растворы  $\text{CO}_2$  и бикарбонатов  $\text{NH}_4$  и  $\text{Na}$ <sup>18, 43, 44</sup>.

При нагревании 0,25 M раствора  $\text{CH}_2\text{O}$  и  $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$  до 100° Оро и сотрудники<sup>47</sup> наблюдали образование муравьиной, уксусной, гликолевой и молочной кислот, которые выделялись и идентифицировались при помощи колоночной хроматографии. Об образовании жирных кислот упоминается также в<sup>49</sup>.

## 8. АМИНЫ И АМИДЫ

Одновременно с образованием аминокислот и органических кислот, в ряде работ отмечалось образование аминов и амидов.

При действии коротковолнового ультрафиолетового излучения ( $\lambda$  1850 Å) на смесь  $\text{NH}_3 + \text{CO}$  был получен формамид<sup>81</sup>, а при действии лучей с  $\lambda$  1800—1450 Å на смеси того же состава (с добавлением также  $\text{CH}_4$  и  $\text{H}_2\text{O}$ ) была получена мочевина<sup>9</sup>. При действии лучей с  $\lambda$  1450 Å на смеси  $\text{CH}_4$  (или  $\text{C}_2\text{H}_6$ ) +  $\text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$  отмечалось образование гидразина и уротропина<sup>10</sup>; образование последнего вещества наблюдалось при действии лучей с  $\lambda$  1850 Å на смесь  $\text{CH}_2\text{O} + \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$ <sup>31</sup>. При облучении смеси формальдегида с аммонийными солями<sup>28</sup> была выделена фракция, содержащая метиламин, этиламин, изопропиламин, а также мочевину и уротропин.

При действии электрических разрядов на смесь  $\text{CH}_4 + \text{NH}_3 + \text{H}_2 + \text{H}_2\text{O}$  Миллер<sup>13</sup> получил мочевину и N-метилмочевину (правда, в количестве всего  $2 \cdot 10^{-5}$  молей); при действии на ту же смесь коронного разряда<sup>82</sup> были получены метиламин и этиламин. При действии разряда на смесь  $\text{CH}_4 + \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{S} + \text{H}_2\text{O}$ <sup>14</sup> были получены тиомочевина и тиоацетамид, а при действии на смесь  $\text{N}_2 + \text{H}_2 + \text{CO}$  — мочевина<sup>83</sup>.

Оро<sup>39</sup> при действии искрового разряда (7 часов, 15—30 kV) на смесь  $\text{CH}_4 + \text{C}_2\text{H}_6 + \text{HO}_2$ , находящуюся над конц.  $\text{NH}_4\text{OH}$ , получил алифатические амины, аспарагин и глицинамид. Значение обоих амидов заключается не только в том, что они являются непосредственными предшественниками аминокислот, но и в их участии в последующем образовании полипептидов (см. выше). При нагревании до 70° конц.  $\text{HCN}$  и  $\text{NH}_4\text{OH}$  Оро и Кимбал<sup>69</sup> получили глицинамид, формамид и формами-

дин. Применявшийся в их работах гидроксиламин, по предположению авторов, мог образоваться путем рекомбинации радикалов  $\text{NH}_2$  и  $\text{OH}$ , содержащихся в составе вещества комет<sup>4</sup>.

Значительное количество мочевины было получено при действии пучка электронов 5 MeV на смесь  $\text{CH}_4 + \text{NH}_3 + \text{H}_2 + \text{H}_2\text{O}$ <sup>19</sup>.

Было отмечено образование ряда гуанидиновых соединений при разряде в смеси  $\text{CH}_4 + \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$ <sup>84</sup>, но авторы добавляли к этой смеси небольшое количество кислорода, предполагая, что он образуется при фотодиссоциации воды; других данных по образованию гуанидиновых соединений не имеется.

## 9. ИМИДАЗОЛЬНЫЕ СОЕДИНЕНИЯ

Важной группой веществ являются имидазольные соединения — промежуточные продукты при образовании нуклеиновых оснований (см. выше), которые также тесно связаны с образованием гистидина и гистамина. Образование 4-аминоимидазол-5-карбоксамида и соответствующего амидина отмечалось при нагревании смеси  $\text{HCN} + \text{NH}_4\text{OH}$ <sup>69</sup>. При действии ультрафиолетовых лучей ( $\lambda$  2537 Å) на смесь  $\text{CH}_2\text{O} + \text{NH}_4\text{NO}_3$  нами было установлено<sup>28</sup> образование имидазола, 4-оксиметилимидазола и 4-метилимидазола, а при облучении смеси  $\text{CH}_3\text{CHO} + \text{NH}_4\text{NO}_3$ , кроме перечисленных соединений, также 2-метилимидазола, 4,5-диметилимидазола и одного не идентифицированного соединения, вероятно, из группы алкилимидазолов, однако до сих пор еще не удалось показать наличие гистидина в облученных растворах.

## 10. ПОРФИРИНЫ

Образование тетрапиррольных соединений имело большое значение для последующего появления веществ каталазного действия<sup>7</sup> и главное вещество, составивших основу поглощения видимого света и процессов фотосинтеза. Еще Чичибабиным<sup>85</sup> был получен пиррол при нагревании ацетилена и  $\text{NH}_3$  в присутствии полуторных окислов. Шутка и со-трудники нашли, что при действии  $\gamma$ -лучей ( $\text{Co}^{60}$ )  $5 \cdot 10^5$  р/час, 10 час.<sup>86</sup> или ультрафиолетовых лучей<sup>87, 88</sup> ( $\lambda$  3000 Å,  $5 \cdot 10^{16}$  квант-сек на облучаемую поверхность) на смесь пиррола и бензальдегида в присутствии ацетата цинка происходит образование тетрафенилпорфина. Ротемунд<sup>89</sup> синтезировал порфин из пиррола и формальдегида в растворе метилового спирта и пиридина при нагревании в запаянных ампулах. Красновский и Умрихина<sup>90</sup> получили порфин при нагревании (8—10 ч., 100°) пиррола и формальдегида в метиловом спирте, содержащем 10% воды; наличие воды, кислорода и некоторых катализаторов ускоряло реакцию.

## 11. ОБЩИЕ ЗАМЕЧАНИЯ

В настоящее время с достаточной определенностью показано, что уже из наиболее простых веществ, которые могли существовать в возможных условиях первичной Земли ( $\text{CH}_4$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{HCN}$ ,  $\text{CH}_2\text{O}$  и др.) и сами по себе имели скорее антибиогенный характер, при действии различных видов энергии (ультрафиолетовой, электрических разрядов, ионизирующей и тепловой) могло образоваться большое количество разнообразных биохимически важных соединений. Рамки настоящей статьи были по необходимости ограничены лишь теми биохимически важными веществами (аминокислотами, пуриновыми и пиримидиновыми основаниями, органическими кислотами и др.), которые экспериментально могли быть непосредственно получены из первичных небиогенных веществ, так как число вторичных биохимически важных соединений, которые можно получить на этой основе, необыкновенно велико и могло лишь в незначительной мере быть учтено в нашем обзоре.

При всех реакциях образования биохимически важных соединений из простых первичных веществ существенное значение для выхода продуктов реакции имела возможность быстрого их удаления из зоны реак-

ции, во избежание деструкции образующихся соединений. В этом отношении благоприятные условия создавались при соприкосновении различных реакционных зон, например водной поверхности, поглощающей продукты УФ облучения из атмосферы, холодной атмосферы и зоны электрического разряда или вулканического извержения и т. п. Во всех случаях наибольшее значение имело накопление образующихся соединений в океане<sup>1</sup>, где поглощенные вещества на достаточной глубине защищались от проникновения ультрафиолетовых и ионизирующих излучений и тем самым от дальнейшей деструкции. Количество органических веществ, которое могло оседать из первичной атмосферы, составляло за период 1 млрд лет  $\sim 1 \text{ кг}/\text{см}^2$ , а концентрация этих веществ в первичном океане за тот же промежуток времени, по подсчетам Юри<sup>2</sup> и Сагана<sup>7</sup>,  $\sim 1\%$ -ного раствора.

Материалы настоящего обзора показывают, что в число этих органических веществ уже на ранней стадии развития Земли могли войти чрезвычайно разнообразные биохимически важные соединения, в то же время очевидно, что многие вопросы остались еще не разрешенными. Прежде всего пока экспериментально удалось получить лишь около половины аминокислот, входящих в настоящее время в состав белков. Для других аминокислот либо еще не найдено подходящих путей абиогенного синтеза, либо они образовывались уже в качестве вторичных продуктов или даже в результате биосинтеза в живых клетках. Возможно, что первичные полипептиды или белковоподобные вещества не содержали полного набора аминокислот, но существенно, что уже в этих соединениях могли возникнуть катализически активные группировки. Например, в состав активных центров современных ферментов фосфоглюкомутазы, трипсина и химотрипсина входит последовательность аминокислот: аспарагиновая кислота — серин — аланин (Асп-Сер-Ала), которая уже могла возникнуть в первичных полипептидах. Однако в активных центрах ферментов большую роль играют такие аминокислоты, как гистидин и цистein, которые до сих пор еще не были экспериментально получены из первичных простых веществ. Выяснение возможности их абиогенного синтеза представляло бы большой интерес.

Вообще вопрос о получении достаточно высокомолекулярных полипептидов на соответствующих катализаторах, без применения органических растворителей, высоких температур или сложных органических производных аминокислот, еще остается мало изученным, а интересные попытки такой полимеризации<sup>63</sup>, учитывающей геохимические условия на первичной Земле, не получили достаточного развития.

С вопросом поликонденсации аминокислот на катализаторах тесно связана важная проблема происхождения оптической активности природных аминокислот. До сих пор абсолютный асимметрический синтез *l*-аминокислот при участии циркулярно поляризованного света не был осуществлен; во всех перечисленных в обзоре работах аминокислоты получались в форме рацематов, а все известные до сих пор способы получения оптически активных соединений в той или иной форме основывались на использовании уже заданной оптической диссимметрии (веществ, кристаллов, адсорбентов и т. д.)<sup>91</sup>. Наибольшее значение для данной проблемы имеет, с нашей точки зрения<sup>92</sup>, выяснение условий образования стереоспецифических полимеров с упорядоченным пространственным расположением боковых групп, которое достигается на катализаторах, не обладающих оптической активностью. Возможно, что оптическая асимметрия развивалась не по пути первоначального образования оптически активных мономеров и превращения их в оптически активные полимеры, а, наоборот, — вначале в результате стереоспецифической полимеризации образовались высокомолекулярные асимметризующие катализаторы, а затем, уже на их основе, стала развиваться оптическая асимметрия низкомолекулярных веществ, которая имеет вто-

ричное происхождение. Появление оптически асимметричных и катализически активных полипептидов имело значение для ускорения реакции и поэтому эволюционно закрепилось. Условия образования таких полипептидов еще не выяснены, и их экспериментальное получение было бы значительным достижением.

Наряду с получением аминокислот, большим достижением работ последних лет является абиогенный синтез пуриновых и пиrimидиновых оснований, некоторых нуклеозидов, и мононуклеотидов, а также АТФ (работы Оро, Поннамперума и сотрудников). Получение таких сложных соединений путем прямой конденсации HCN, фосфатов и простых сахаров представляет, конечно, большой интерес не только в связи с условиями образования таких важных соединений, как нуклеиновые кислоты, но поднимает также общую проблему о длительности биологической стадии эволюции на Земле. То, что такие важные вещества, как нуклеотиды и АТФ, которые ранее считались продуктами биологической стадии эволюции, в настоящее время экспериментально получены в сравнительно простых условиях абиогенного синтеза, позволяет сократить длительность химической стадии эволюции до 1,0—1,5 млрд лет и соответственно отодвинуть в глубь времен возникновение жизни (по оценке Сагана<sup>7</sup>, возникновение жизни могло произойти ~4 млрд лет тому назад). Это обстоятельство позволяет устранить трудности объяснения открытия ископаемых водорослей в породах возраста 2,7 млрд лет, или появление признаков окислительной атмосферы на Земле 3,4 млрд лет назад<sup>7</sup>. Известно, что АТФ проходит через всю эволюцию живых существ от простейших организмов до человека; если бы АТФ была только продуктом биологической эволюции, то потребовался бы неисчислимый ряд поколений, в котором происходило бы образование предшественников АТФ. Последние опыты<sup>78</sup> показали, что это предположение излишне и что первичные живые организмы могли получить АТФ в готовом виде из окружающей среды. Абиологическое образование АТФ было рассмотрено Блюном<sup>93</sup>, но экспериментальное подтверждение эта возможность получила лишь в последнее время. При наличии АТФ можно принять ее участие в синтезе полипептидов или в синтезе полинуклеотидов. Важный вопрос о конденсации нуклеотидов до полинуклеотидов, подобных простейшим нуклеиновым кислотам еще экспериментально не разрешен (применительно к геохимическим условиям первичной Земли). Возможно, что при наличии нуклеозид-дифосфатов и нуклеозид-трифосфатов дальнейшая их конденсация могла происходить по механизму Корнберга — Оча, хотя бы и при малой специфичности присутствующих катализаторов и медленности этого процесса, компенсировавшейся геологическими сроками времени.

Образование простых углеводов, включая такие важные соединения, как глюкоза, рибоза и дезоксирибоза, экспериментально доказано<sup>70, 79</sup> и не вызывает особых сомнений; с другой стороны, экспериментально неразрешен важный вопрос об образовании высших жирных кислот, которые составили, по-видимому, основу липопротеидных мембран и пленок. Можно предположить, что существенным является взаимодействие высших углеводородов с HCN в разряде (стр. 1209), либо отнести возникновение высших жирных кислот к стадии формирования окислительной атмосферы на Земле. Образование порфиринов, несомненно, относится к поздним стадиям химической эволюции или даже к начальной эволюции первичных живых организмов<sup>8</sup>.

По всем видам рассмотренных синтезов следует отметить, что их механизм и кинетика протекания еще далеко не изучены; основное внимание пока уделялось изучению качественного состава и выходов необычайно разнообразных продуктов этих синтезов.

Имеющиеся данные показывают, что полипептиды и полинуклеотиды могли возникать в первичных условиях Земли независимо друг от друга.

При взаимном соединении могли образовываться полинуклеопептиды, весьма далекие, конечно, от современных специфических нуклеопротеидов, но обладавшие тем важным свойством, что их образование, вследствие взаимного насыщения полярных групп и понижения растворимости, приводило к выпадению из среды и расслоению в форме коацерватов. Хотя коацерваты могут образовываться при ограниченной растворимости низкомолекулярных веществ (например фенол — вода), типичные коацерваты образуются при участии высокомолекулярных веществ, в частности белков и полисахаридов, двух белков с сильно различным положением изоточек, смесей белков и нукleinовых кислот и др.; в частности Опариным и сотрудниками были получены коацерваты из полипептидов и полинуклеотидов<sup>94</sup>. Таким образом, на стадии образования полинуклеопептидов или даже на более ранних стадиях, образование сложных молекул неизбежно приводило к возникновению более или менее сложных систем.

В рамках таких систем молекул (подобных каплям коацерватов и пр.) возникали новые взаимодействия молекул, которые отсутствовали в разбавленном гомогенном растворе. В частности, включение в эти системы катализаторов, приводило к неравенству концентрации веществ в капле и среде и автоматически превращало их в химические открытые макросистемы, которые характеризуются наличием постоянного обмена веществ со средой.

Наиболее существенное эволюционное значение должны были иметь открытые системы, устойчивость которых динамически поддерживалась происходящими в системе химическими реакциями. Такие процессы экспериментально исследовались в простых равновесных коацерватах<sup>95</sup>, а также в стабилизированных суспензиях ферментов, устойчивость которых являлась результатом динамического баланса сил поверхностного осаждения стабилизирующего поверхностного слоя и его ферментативного гидролиза изнутри капли<sup>96</sup>. В более совершенных типах ферментных коацерватов стабилизирующая мембрана являлась продуктом синтетических реакций в каплях, а их устойчивость — результатом динамического баланса химических реакций синтеза и деструкции в каплях, что уже значительно приближало такие системы к поведению простейших живых организмов.

На рубеже возникновения первичных живых организмов макромолекулы вряд ли характеризовались строго определенной специфичностью и по своему составу, вероятно, значительно отличались от более современных видов этих молекул; например белковоподобные вещества, как указывалось, могли и не включать полного набора аминокислот, а нукleinовые соединения — могли содержать лишь сравнительно простые нуклеотиды. Деление капель коацерватов происходило при весьма низкой специфичности, передаваемой «наследственной информацией», и появление молекул нукleinовых кислот и нуклеопротеидов, обеспечивающих, несомненно, более высокий уровень специфичности этой передачи, могло само быть результатом длительной эволюции<sup>97</sup>. Представление о том, что возникновение жизни относится к моменту появления кодированного нукleinовыми кислотами синтеза специфических белковоподобных веществ<sup>98</sup>, является, с нашей точки зрения, ошибочной; оно, вероятно, отbrasывает огромный начальный период эволюции живых организмов. Трудно представить себе, чтобы современный механизм биосинтеза белка с матричной, информационной и растворимыми нукleinовыми кислотами, с необходимостью привлечения АТФ и ряда аминокислот мог сложиться в какой-либо мере до возникновения жизни (как предполагает Буханан<sup>99</sup>). Все эти многоступенчатые регулируемые процессы могли сложиться только в морфологически обособленных химических открытых системах, обладающих материальным обменом со средой. На определенной стадии развития в таких системах могло возникнуть не

только воспроизведение одного из компонентов системы (хотя бы белка или нуклеиновой кислоты), но системы в целом. Именно с этой стадией, вероятно, связано появление первых живых существ \*.

## ЛИТЕРАТУРА

1. А. И. Опарин, Возникновение жизни на Земле, Изд. АН СССР, 3-е изд., 1957.
2. Н. С. Урэй, *The Planets: their origin and development*, Yale Univ. Press, 1952.
3. S. Miller, N. Urey, *Science*, **130**, 245 (1959).
4. J. Ogg, *Nature*, **190**, 389 (1961).
5. Г. Юри, Сб. Возникновение жизни на Земле. Изд. АН СССР, М., 1959, стр. 22.
6. А. П. Виноградов, Там же, стр. 34.
7. C. Sagan, *Rad. Research*, **15**, 174 (1961).
8. А. Н. Теренин, Сб. Возникновение жизни на Земле, Изд. АН СССР, М., 1959, стр. 144.
9. Н. Я. Додонова, А. И. Сидорова, *Биофизика*, **6**, 149 (1961).
10. Н. Я. Додонова, А. И. Сидорова, Там же, **7**, 31 (1962).
11. W. Groth, *Ztschr. physik. Chem.*, **37B**, 315 (1937).
12. Ф. И. Вилесов, *Усп. физ. наук*, **81**, 669 (1963).
13. S. Miller, *Biochem. Biophys. Acta*, **23**, 480 (1957).
14. K. Heyns, W. Walter, E. Meyer, *Naturwiss.*, **44**, 385 (1957).
15. R. Uffen, *Nature*, **198**, 143 (1963).
16. J. A. Van Allen, L. Frank, *Nature*, **183**, 430 (1959).
17. С. Н. Вернов, А. Е. Чудаков, П. В. Вакулов, Ю. И. Логачев, *ДАН*, **125**, 304 (1959).
18. W. Garrison, D. Morrison, J. Hamilton, A. Benson, M. Calvin, *Science*, **114**, 416 (1951).
19. C. Palm, M. Calvin, *J. Am. Chem. Soc.*, **84**, 2115 (1962).
20. M. Calvin, Сб. *Horizons in Biochemistry*, 1962, стр. 43.
21. Г. В. Войтекевич, *ДАН*, **74**, 771 (1950).
22. В. И. Баранов, Сб. Возникновение жизни во Вселенной, Изд. АН СССР, 1963, стр. 23.
23. W. Groth, *Angew. Chem.*, **69**, 681 (1957).
24. W. Groth, H. Weyssenhoff, *Ann. der Physik*, **4**, 69 (1959).
25. Н. Я. Додонова, *Биофизика*, **7**, 367 (1962).
26. Т. Е. Павловская, А. Г. Пасынский, Сб. Возникновение жизни на Земле, Изд. АН СССР, М., 1959, стр. 161.
27. Т. Е. Павловская, А. Г. Пасынский, А. И. Гребеникова, *ДАН*, **135**, 743 (1960).
28. Т. Е. Павловская, А. Г. Пасынский, Сб. Проблемы эволюционной и технической биохимии, Изд. «Наука», М., 1964, стр. 70.
29. A. Deschreider, *Nature*, **182**, 528 (1958).
30. R. Cultrera, G. Ferraguti, *Agrochimica*, **5**, 108 (1961).
31. С. Рид, Сб. Возникновение жизни на Земле, Изд. АН СССР, М., 1959, стр. 622.
32. W. Loeb, *Ber.*, **46**, 690 (1913).
33. S. Miller, *Science*, **117**, 528 (1953).
34. S. Miller, *J. Am. Chem. Soc.*, **77**, 2351 (1955).
35. A. Strecker, *Ann.*, **75**, 27 (1850).
36. H. Bücherer, V. Lieb, *J. prakt. Chem.*, **141**, 5 (1934).
37. P. Abelson, *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, **69**, 274 (1957).
38. B. Frank, *Ber.*, **93**, 446 (1960).
39. J. Ogg, *Nature*, **197**, 862 (1963).
40. K. Grossenbacher, Труды Симпозиума «The origin of Prebiological Systems». Florida, 28.X.1963, стр. 269.
41. K. Dose, B. Rajewsky, *Biochem. Biophys. Acta*, **25**, 225 (1957).
42. K. Dose, K. Ettere, *Naturforsch.*, **13b**, 784 (1958).
43. T. Hasselstrom, M. Непту, B. Мигг, *Science*, **125**, 350 (1957).
44. R. Paschke, R. Chang, D. Young, *Science*, **125**, 881 (1957).
45. К. Бахадур, Сб. Возникновение жизни на Земле, Изд. АН СССР, М., 1959, стр. 149.
46. К. Бахадур, Р. Сривастава, Ж. Общ. химии, **31**, 3017 (1961).
47. J. Ogg, A. Kimball, R. Fritz, F. Master, *Arch. Biochem. Biophys.*, **85**, 115 (1959).

\* Примечание. После написания настоящего обзора, в литературе появилось несколько статей, которые мы уже не могли включить в основной текст обзора; эти статьи дополнительно включены в список литературы. К их числу относятся: обзорная статья <sup>100</sup>, проведение асимметрического синтеза *L*-аланина путем синтеза Штрекера на основе *d*-метилбензиламина <sup>101</sup>, рассмотрение условий образования первичной атмосферы Земли <sup>102</sup> и химической эволюции на первичной Земле <sup>103</sup>, а также термический синтез природных аминокислот в условиях первичной атмосферы <sup>104</sup>.

48. J. Oró, S. Kamat, *Nature*, **190**, 442 (1961).
49. C. Lowe, M. Ress, R. Markham, *Nature*, **199**, 219 (1963).
50. S. Fox, J. Johnson, A. Vegotsky, *Science*, **124**, 923 (1956).
51. E. Ellenberg, *Abstr. Am. Chem. Soc. Meeting*, Chicago, 1958, стр. 47C; цит. по <sup>3</sup>.
52. О. Перти, К. Бахадур, Н. Потан, *Биохимия*, **27**, 708 (1962).
53. K. Otozai, S. Kume, S. Nagai, T. Yamamoto, S. Fukushima, *Bull. Chem. Soc. (Japan)*, **27**, 476 (1954).
54. S. Fox, *Science*, **132**, 200 (1960).
55. K. Harada, S. Fox, *J. Am. Chem. Soc.*, **80**, 2694 (1958).
56. K. Harada, S. Fox, *Arch. Biochem. Biophys.*, **86**, 274 (1960).
57. S. Fox, K. Harada, Там же, **86**, 281 (1960).
58. S. Fox, K. Harada, A. Vegotsky, *Experientia*, **15**, 81 (1959).
59. S. Fox, L. Nagada, *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 3745 (1960).
60. E. Katchalsky, *Adv. Prot. Chem.*, **6**, 123 (1951).
61. G. Krampitz, *Naturwiss.*, **46**, 558 (1959).
62. J. Kovács, H. Nagy (Kovács), *Nature*, **190**, 531 (1961).
63. Ш. Акабори, Сб. *Возникновение жизни на Земле*, Изд. АН СССР, М., 1959, стр. 197.
64. J. Oró, C. Guidry, *Nature*, **186**, 156 (1960).
65. J. Oró, C. Guidry, *Arch. Biochem. Biophys.*, **93**, 166 (1961).
66. C. Ponnamperuma, C. Sagan, R. Mariner, *Nature*, **199**, 222 (1963).
67. C. Ponnamperuma, R. Lemmon, R. Mariner, M. Calvin, *Proc. U. S. Nat. Acad. Sci.*, **49**, 737 (1963).
68. J. Oró, A. Kimball, *Arch. Biochem. Biophys.*, **94**, 217 (1961).
69. J. Oró, A. Kimball, Там же, **96**, 293 (1962).
70. Дж. Оро, Сб. *Проблемы эволюционной и технической биохимии*, Изд. «Наука», М., 1964, стр. 63.
71. J. Oró, *Proc. Lunar Planet. Explor. Colloquim*, **3**, 9 (1963).
72. S. Fox, K. Harada, *Science*, **133**, 1923 (1961).
73. C. Ponnamperuma, R. Mariner, *Nature*, **198**, 1199 (1963).
74. C. Ponnamperuma, Труды Симпозиума «The Origin of Prebiological Systems», Florida, 28.X.1963, стр. 335.
75. G. Schramm, H. Grottsch, W. Pollmann, *Angew. Chem.*, **74**, 53 (1962).
76. E. Mariani, G. Torrasa, *Intern. Sugar J.*, **55**, 309 (1953).
77. R. Meyer, L. Jäschke, *Ann. Chem.*, **635**, 145 (1960).
78. E. Pfeil, H. Ruckert, *Ann. Chem.*, **641**, 121 (1961).
79. C. Ponnamperuma, R. Mariner, *Rad. Research*, **19**, 183 (1963).
80. S. Losanitsch, *Ber.*, **30**, 135 (1897).
81. H. Emeleus, *Trans. Faraday Soc.*, **28**, 89 (1932).
82. H. Rathacker, *Ztsch. für Physik. Chem.*, **206**, 285 (1957).
83. G. Grieppe, M. Galotti, *Gazz. Chim. Ital.*, **59**, 507 (1929).
84. K. Heuys, W. Walter, E. Meyer, *Naturwiss.*, **46**, 667 (1959).
85. А. Е. Чичибабин, ЖРФХО, ч. хим., **47**, 703 (1915).
86. A. Szutka, J. Hazel, W. McNabb, *Rad. Research*, **5**, 597 (1959).
87. A. Szutka, *Rad. Research*, **19**, 183 (1963).
88. A. Szutka, Труды Симпозиума «The Origin of Prebiological Systems», Florida, 28.X.1963, стр. 381.
89. P. Rothemund, *J. Am. Chem. Soc.*, **58**, 625 (1936).
90. А. А. Красновский, А. В. Умрихина, ДАН, **155**, 691 (1964).
91. А. П. Терентьев, Е. И. Клабуновский, Сб. *Возникновение жизни на Земле*, Изд. АН СССР, М., 1959, стр. 99.
92. А. Г. Пасынский, Там же, стр. 184.
93. N. F. Blum, *Time's Arrow and Evolution*, Princeton, 1951.
94. А. И. Опарин, К. Б. Серебровская, Н. В. Васильева, Т. О. Балаевская, ДАН, **154**, 471 (1964).
95. К. Б. Серебровская, Н. В. Васильева, ДАН, **155**, 212 (1964).
96. А. Г. Пасынский, В. П. Слободская, ДАН, **153**, 473 (1963).
97. А. Г. Пасынский, Вестник АН СССР, **1962**, № 4, 27.
98. A. Rich, Сб. «Horizons in Biochemistry», Acad. Press, 1962, стр. 117.
99. J. Bushnan, Труды Симпозиума «The Origin of Prebiological Systems», Florida, 28.X.1963, стр. 185.
100. М. А. Коломийченко, Укр. Биох. Ж., **36**, 132, 216 (1964).
101. K. Nagada, *Nature*, **200**, 1201 (1963).
102. С. Миллер, Г. Юри, Сб. *Проблемы эволюционной и технической биохимии*, Изд. «Наука», М., 1964, стр. 357.
103. C. Ponnamperuma, *Nature*, **201**, 337 (1964).
104. K. Nagada, S. Fox, *Nature*, **201**, 335 (1964). .