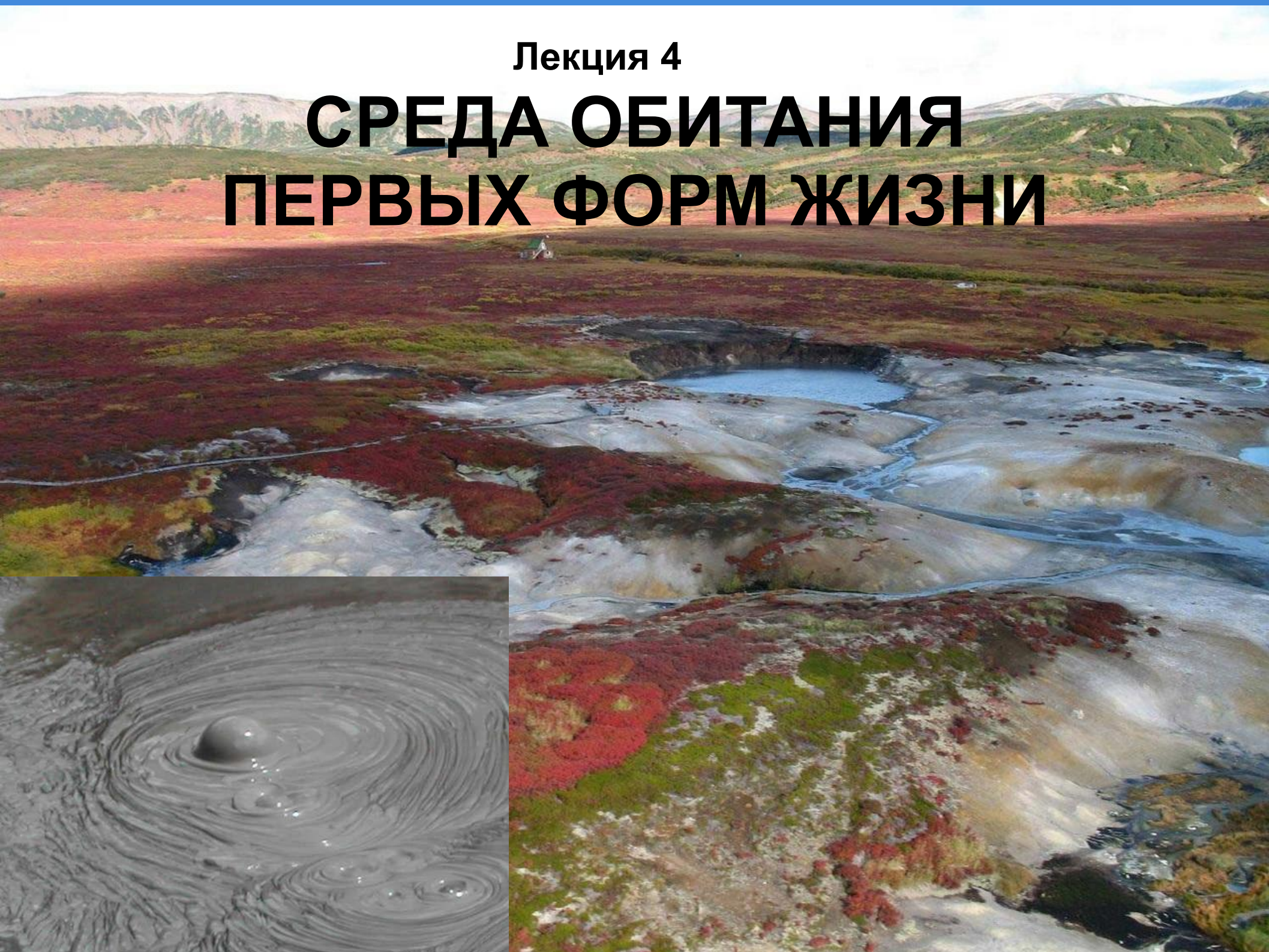


Лекция 4

СРЕДА ОБИТАНИЯ ПЕРВЫХ ФОРМ ЖИЗНИ



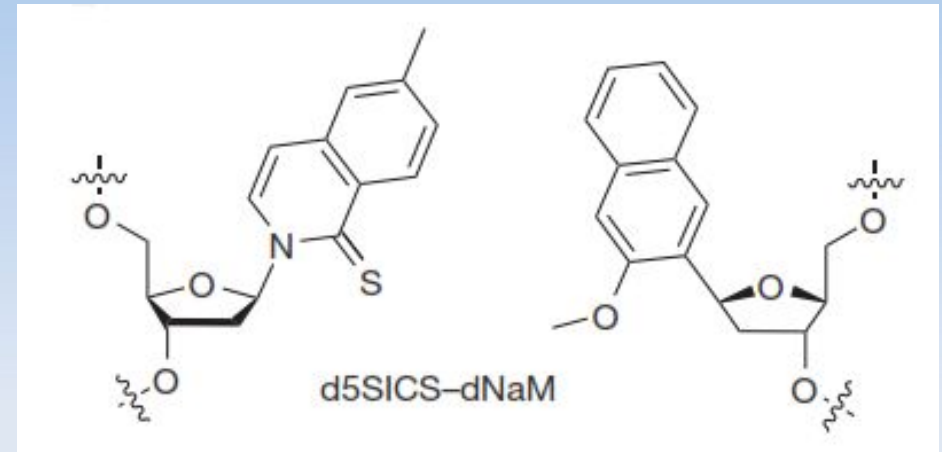
«ПЕРВИЧНЫЙ БУЛЬОН» ИЛИ «ПЕРВИЧНАЯ ПИЦЦА» ?

При образовании пептидов из аминокислот и РНК из нуклеотидов выделяется вода - в водной среде равновесие смещено в сторону гидролиза полимеров!

- Для синтеза полимеров хороши условия периодического высыхания (приливная зона моря и лужи на суше)
- Уходящей группой может быть не вода, а H_2S , фосфат или еще что-нибудь
- Адсорбция на минерале уменьшает локальную концентрацию воды и упорядочивает мономеры для полимеризации
- Крепкий раствор солей смещает равновесие в сторону выделения воды и полимеризации

ОТБОР РНК-ПОДОБНЫХ ПОЛИМЕРОВ НА УСТОЙЧИВОСТЬ К УЛЬТРАФИОЛЕТУ

Аденин, гуанин, цитозин и урацил – не единственные возможные азотистые основания! Химики создали много других пар оснований, которые тоже могут входить в РНК



- А, Г, Т, У исключительно устойчивы к ультрафиолету (в 1000-10000 раз по сравнению с другими похожими молекулами)
- Они защищают от УФ соседние молекулы, например сахаро-фосфатную цепь
- Образование комплементарных пар защищает – двухцепочечные РНК оказываются устойчивее
- Стэкинг-взаимодействие дополнительно защищает – хирально чистые РНК оказываются устойчивее

МИНЕРАЛЬНЫЙ СОСТАВ ЖИВЫХ КЛЕТОК

Кровь похожа на морскую воду. А цитоплазма – на место, где зародились клетки ?

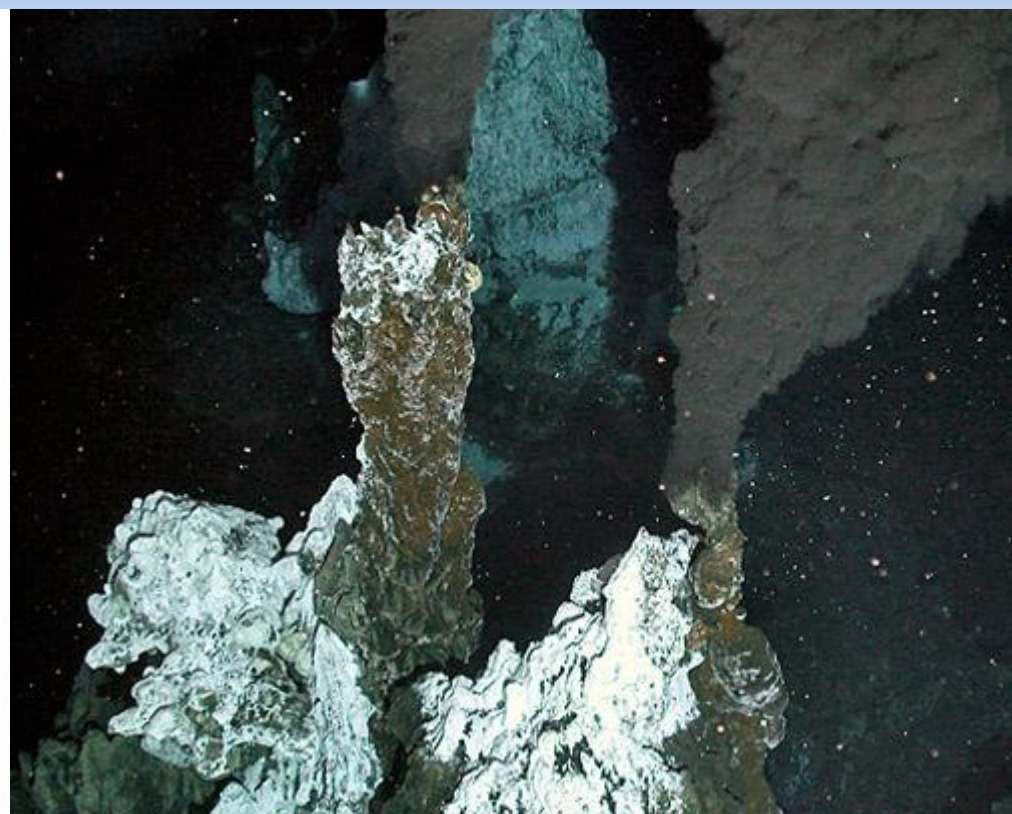
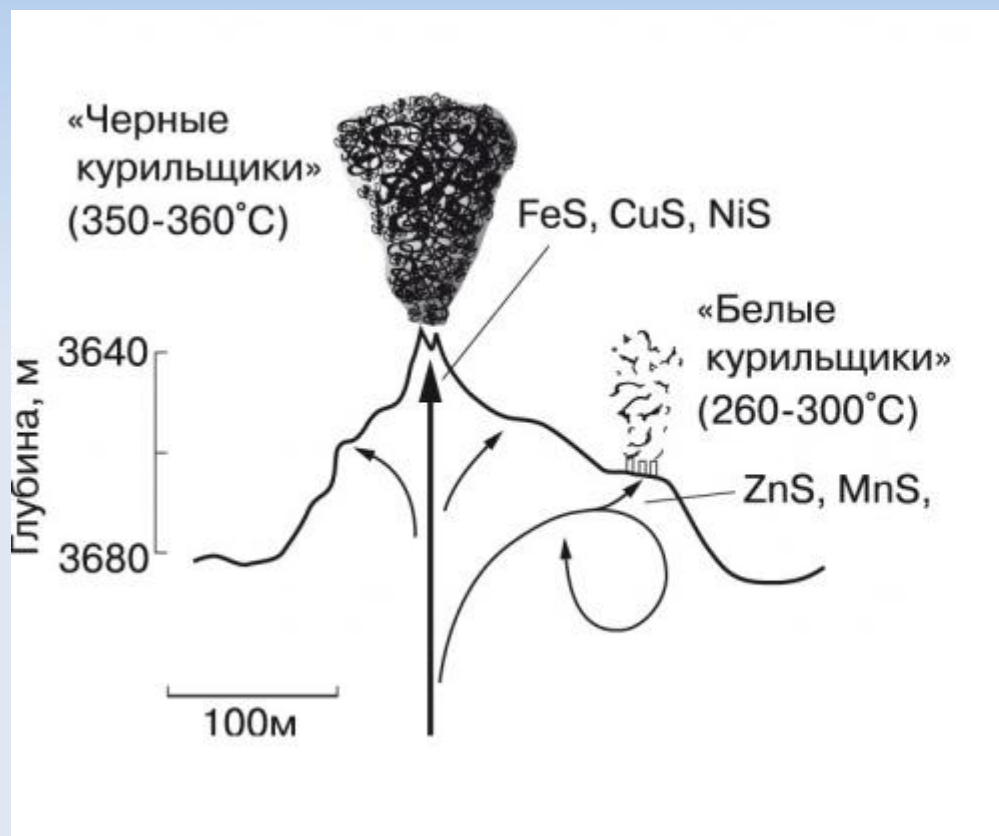
Ионы	Морская вода	Плазма крови	Цитоплазма клеток
Na^+	0.4	0.14	0.01
K^+	0.01	0.005	0.1
Ca^{2+}	0.01	0.002	0.001
Mg^{2+}	0.05	0.001	0.01
Fe	10^{-8} (Fe^{3+})	10^{-5}	$10^{-3}-10^{-4}$
Mn^{2+}	10^{-8}	10^{-8}	10^{-6}
Zn^{2+}	10^{-9}	10^{-5}	$10^{-3}-10^{-4}$
Cu	10^{-9} (Cu^{2+})	10^{-5}	10^{-5}
Cl Γ	0.5	0.1	0.1
PO_4^{3-}	$10^{-6}-10^{-9}$	10^{-5}	10^{-2}

МИНЕРАЛЬНЫЙ СОСТАВ ЖИВЫХ КЛЕТОК И МЕСТО ИХ ПРОИСХОЖДЕНИЯ



- Высокое содержание K и низкое – Na встречается в геотермальных водах
- Обогащение Fe, Cu, Zn и Mn есть в «черных курильщиках»
- При высоком атмосферном давлении (10-50 бар) возможен вынос сульфидов металлов на поверхность Земли
- Грязевые котлы и системы испаряющихся-конденсирующихся луж концентрируют фосфаты, формамид и другие необходимые вещества

СОДЕРЖАНИЕ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ УКАЗЫВАЕТ НА «ЧЕРНЫЕ КУРИЛЬЩИКИ»



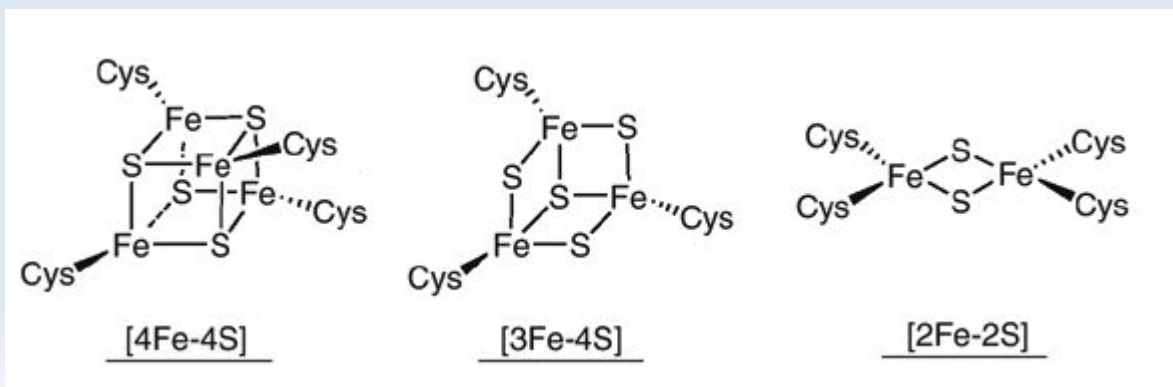
- Перегретая вода (свыше 300 градусов) несет сульфиды железа, меди, цинка и марганца

ВОССТАНОВЛЕНИЕ CO₂ В ГЕОТЕРМАЛЬНЫХ СИСТЕМАХ: ЖЕЛЕЗО-СЕРНЫЙ МИР

(Гюнтер Вахтерхойзер)

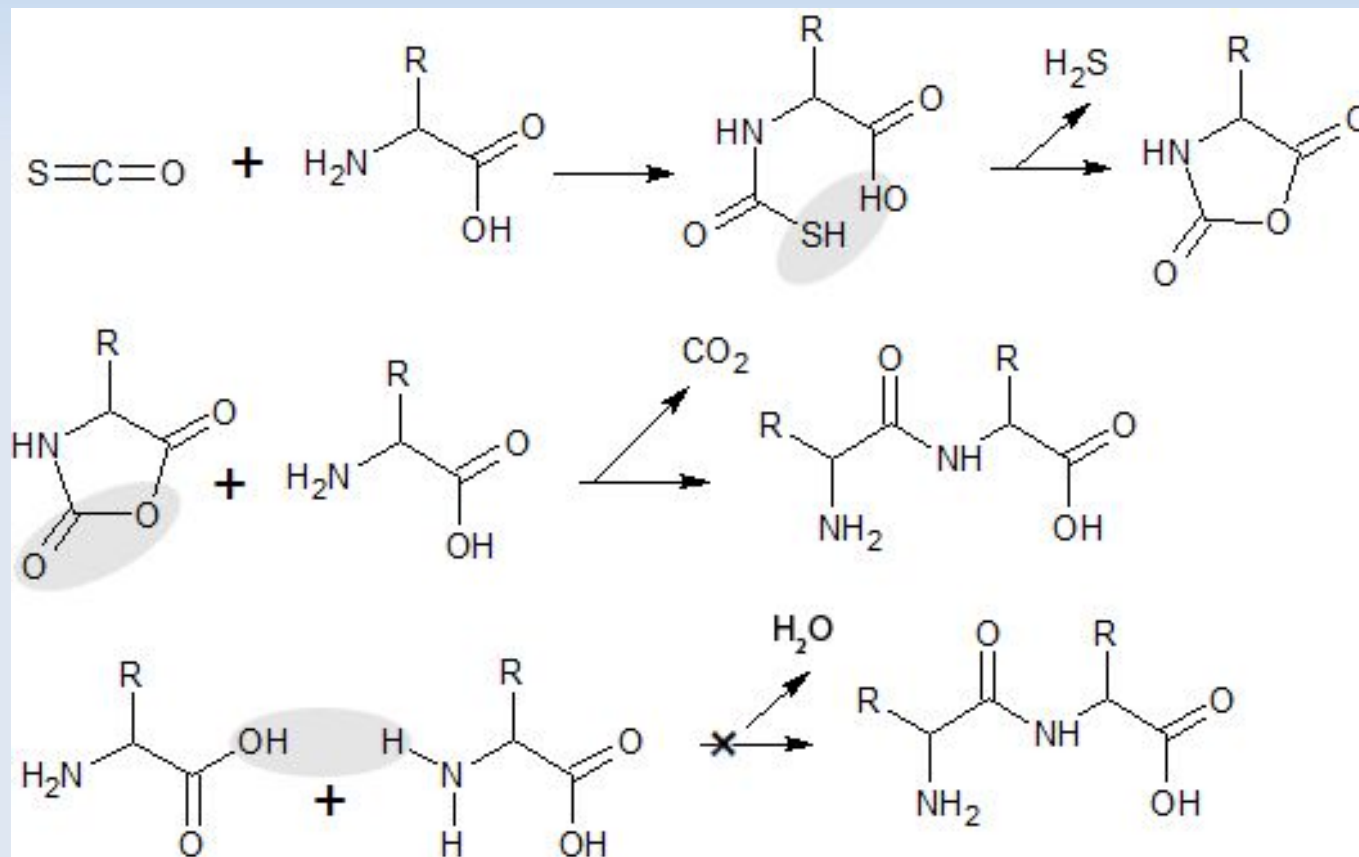
- $\text{FeS} + \text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{FeS}_2 + 2 [\text{H}] \quad (150-200 \text{ 'C})$
- FeS, FeS₂ и NiS катализируют разнообразные реакции
- $\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{S} \rightarrow \text{COS}$
- COS восстанавливается до формальдегида, ацетата и пирувата
- $\text{N}_2 \rightarrow \text{NH}_3$, образуются аминокислоты, короткие пептиды, аденин и гуанин
- H₂S включается в органику $\rightarrow \text{CH}_3\text{SH}, \text{CH}_3\text{CO-S-CH}_3$
- $\text{CH}_3\text{CO-S-CH}_3 + \text{H}_3\text{PO}_4 \rightarrow \text{CH}_3\text{CO-PO}_4\text{H}_2$

Fe-S кластеры – наночастицы пирита в составе ферментов



СШИВАНИЕ АМИНОКИСЛОТ В ПЕПТИДЫ ПРИ ПОМОЩИ СОС

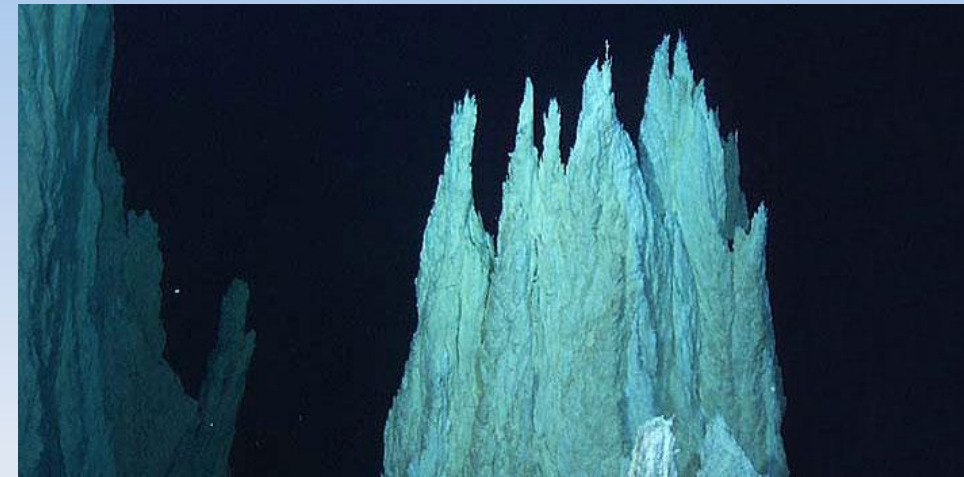
- Уходящие группы – H_2S и CO_2



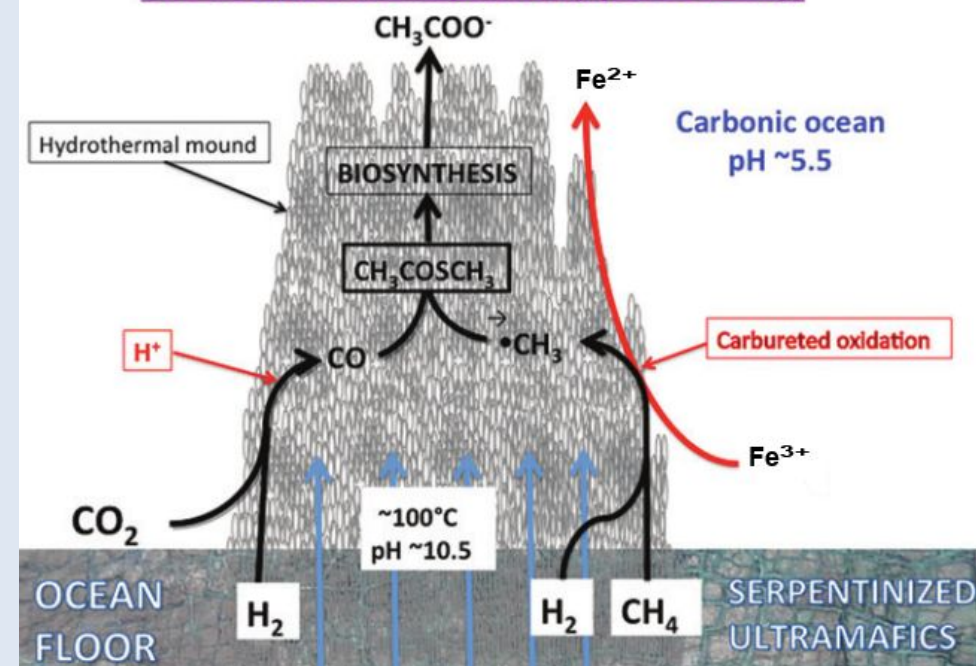
ВОССТАНОВЛЕНИЕ CO₂ В ГЕОТЕРМАЛЬНЫХ СИСТЕМАХ: ЩЕЛОЧНЫЕ ИСТОЧНИКИ

(Мартин и Расселл)

- Температуры 40-100 °C, pH 10-11
- Осаждение Mg(OH)₂ и CaCO₃
- Вода содержит H₂S, H₂, CH₄, HCOOH (из серпентинизации)
- Осаждение сульфидов и гидроксидов железа при контакте с богатой железом морской водой → неорганические мембраны
- Протонный градиент на неорганической мембране → синтез пиррофосфата



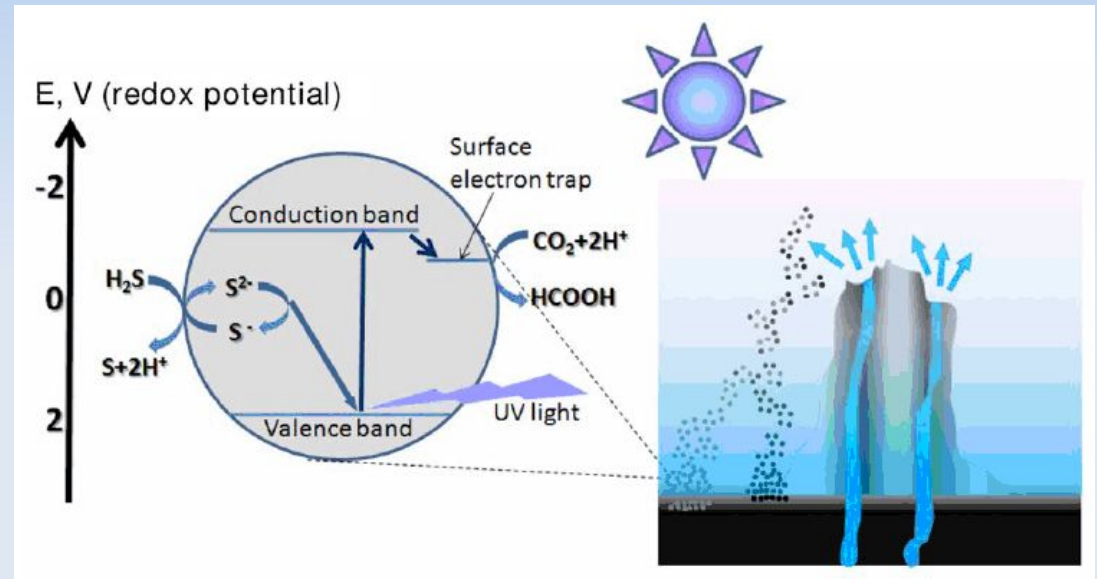
The first metabolic pathway (cf. Lost City)



ВОССТАНОВЛЕНИЕ CO₂ : ЦИНКОВЫЙ МИР И АБИОГЕННЫЙ ФОТОСИНТЕЗ

(Армен Мулкиджанян)

- $ZnS + CO_2 + 2H^+ \rightarrow HCOOH + Zn^{2+} + S$ (на свету)
- Так же образуются уксусная, пировиноградная, яблочная и другие кислоты
- N₂ восстанавливается до NH₃, образуются аминокислоты и формамид



- Кристаллы ZnS постепенно разрушаются, цинк выходит в раствор
- Фосфиты (H₃PO₃) окисляются в фосфаты и присоединяются к органическим молекулам, замедляя разрушение кристаллов ZnS
- ZnS снимает фотовозбуждение с нуклеотидов и РНК, защищая их от УФ, при этом фотосинтез ускоряется

ЦИНКОВЫЙ МИР ИЛИ ЖЕЛЕЗНЫЙ МИР?

- В рибозимах и древнейших белках встречается Zn, Mn и Co, но не Fe
- Ионы Fe могут разрушать РНК и в клетках не плавают свободно, а связаны с белками-переносчиками
- Fe встречается в белках строго «по делу», а Zn часто просто стабилизирует укладку белка и не несет каталитических функций (например, ДНК-связывающие «цинковые пальцы»)
- «Цинковый мир» лучше согласуется с данными о УФ-устойчивости РНК

ОБРАТНОЕ СООТНОШЕНИЕ НАТРИЙ-КАЛИЙ НАЙТИ СЛОЖНЕЕ...

Ионы	Морская вода	Плазма крови	Цитоплазма клеток
Na^+	0.4	0.14	0.01
K^+	0.01	0.005	0.1
Ca^{2+}	0.01	0.002	0.001
Mg^{2+}	0.05	0.001	0.01
Fe^{2+}	10^{-8} (г/л)	10^{-5}	10^{-3} - 10^{-4}



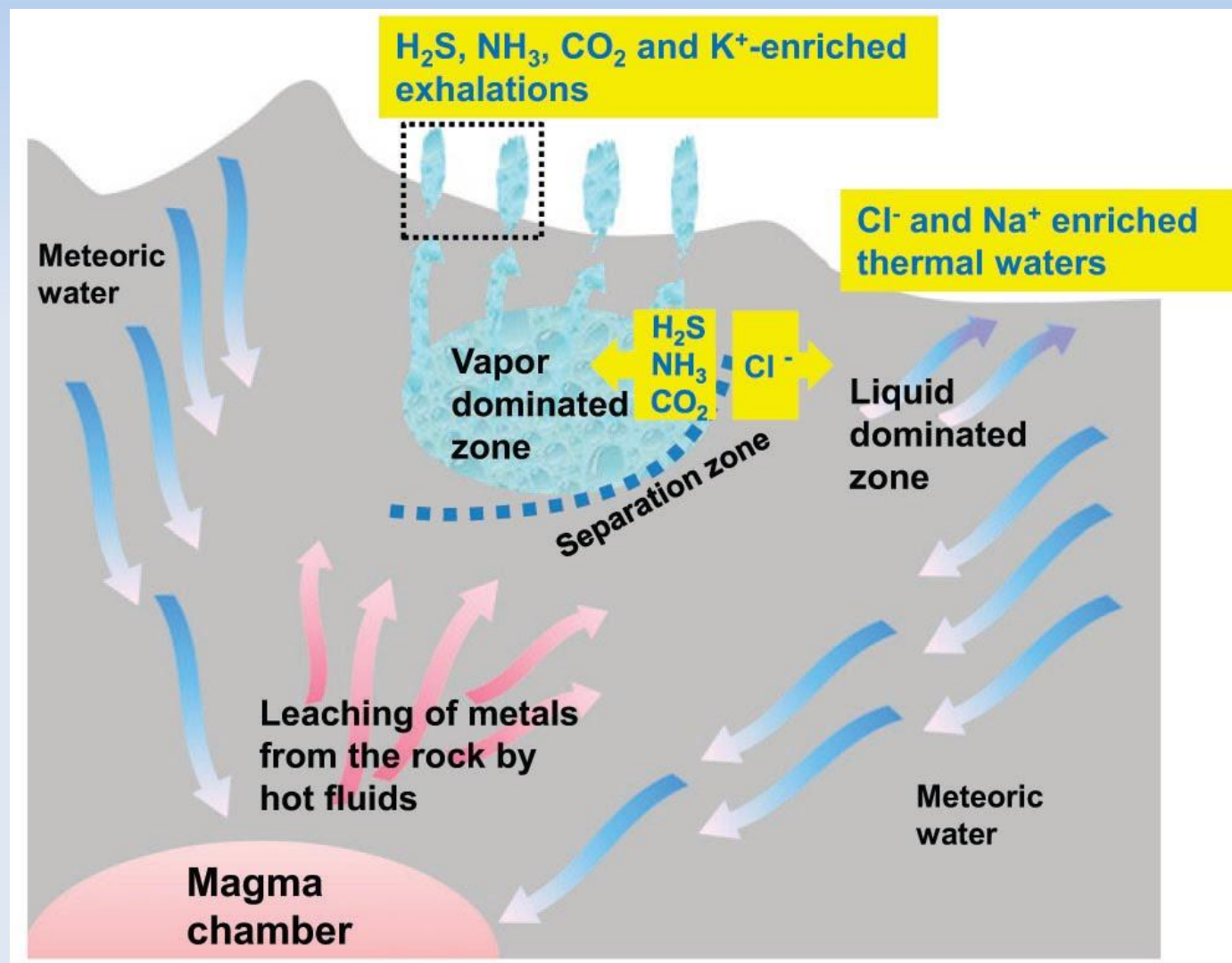
Моря? Реки? Нет!

..НО ОНО БЫВАЕТ В НЕКОТОРЫХ ГОРЯЧИХ ИСТОЧНИКАХ



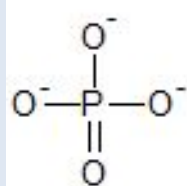
РАЗДЕЛЕНИЕ ВЕЩЕСТВ ПРИ КИПЕНИИ ВОДЫ В ГЕОТЕРМАЛЬНЫХ ИСТОЧНИКАХ

- К, Mg, Zn, Mn, Mo, P, В переходят в пар и выходят в фумаролах и грязевых котлах
- Na, Fe, Cl остаются в водной фазе и выходят в термальных источниках по периферии поля

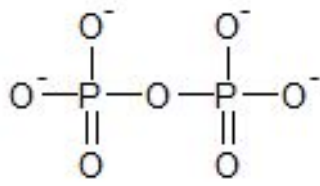


ДОСТУПНОСТЬ ФОСФОРА

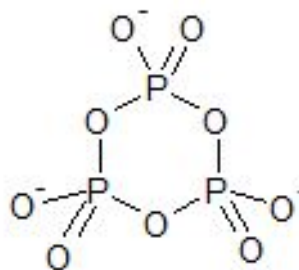
- Обычно находится в виде нерастворимого апатита $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$
- В вулканических газах летят оксиды фосфора P_4O_{10} , PO_2 , P_4O_6
- В воде они дают фосфит и полифосфаты — источник не только фосфора, но и энергии для биохимических реакций, подобно АТФ



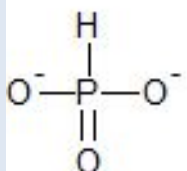
фосфат



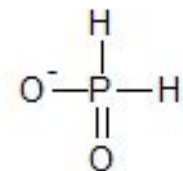
пирофосфат



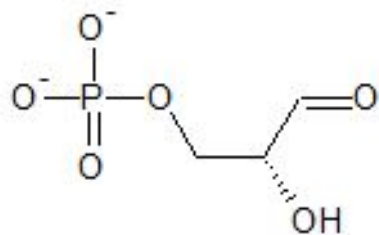
триметафосфат



фосфит



гипофосфит



глицеральдегид-фосфат

