

СТРУКТУРА МАКРОМОЛЕКУЛЯРНЫХ
СОЕДИНЕНИЙ

УДК 530.1

НОВЫЙ ВЗГЛЯД НА ПРОЦЕССЫ ОБРАЗОВАНИЯ ЖИЗНИ НА ЗЕМЛЕ

© 2013 г. К. К. Константинов, А. Ф. Константинова

Институт кристаллографии РАН, Москва

E-mail: kkk@jfcglobal.net

Поступила в редакцию 01.04.2013 г.

Рассмотрена модель связанных автокаталитических реакций с учетом кристаллизации диастереомеров. Показано, что различия в физических свойствах диастереомеров могут являться 100%-ным энантиоселективным фактором, позволяющим достичь существенной хиральной поляризации даже при небольшом значении энантиоселективности автокатализа. При усложнении модели более сложные молекулы должны обладать большей хиральной поляризацией, чем более простые. Рассчитано, что в динамике рассмотренной модели при одинаковых свойствах диастереомеров наличие биномиальных коэффициентов при формировании пар из двух различных энантиомеров приводит к появлению дополнительного 100%-ного энантиоселективного фактора. Сделаны оценки, показывающие, что описанная в литературе теоретическая разница между правыми и левыми молекулами из-за слабого взаимодействия достаточна, чтобы объяснить направленное нарушение симметрии и построение биологических молекул из *L*-аминокислот и *D*-сахаров в процессе возникновения жизни на Земле.

DOI: 10.7868/S0023476113050044

ВВЕДЕНИЕ

Многие кристаллы обладают оптической активностью или гиротропией, вращают плоскость поляризации при распространении линейно поляризованного света [1]. Известно, что из 18 классов симметрии кристаллов только 11 обладают энантиоморфизмом — зеркальной симметрией: имеют левые и правые модификации [2]. Свойства этих кристаллов одинаковы, за исключением поворота плоскости поляризации и немного разных показателей преломления [1]. При растворении эти кристаллы превращаются в неактивные [3].

Совсем другая ситуация возникает, если рассматривать биологические вещества: они практически все оптически активны в жидком состоянии, в растворах или кристаллах. Почти 150 лет назад Луи Пастером [4] было показано, что оптическая активность обусловлена свойствами молекул и молекулярных структур по отношению к операции зеркального отражения, что энантиоморфные молекулы образуются лишь в живых существах и что асимметрия того или другого рода — это фундаментальный признак живой материи, включая все растения, животных и человека.

Известно, что все белки построены только из левовращающих аминокислот в виде *L*-изомеров (левых) и правовращающих сахаров в виде *D*-изомеров (правых). Это свойство называется хиральной чистотой или гомохиральностью [5]. В живых системах всегда присутствует только один оптический изомер — только одно оптически активное соединение [5]. В связи с этим существует доволь-

но много гипотез, объясняющих происхождение оптической активности в живой природе [5–13].

Остановимся на работах, в которых рассматривались различные теории образования жизни на Земле. В первую очередь это работа Франка [13]. Он развил модель для автокаталитического механизма, который может привести к нарушению зеркальной симметрии в эволюции гомохиральности. Химические реакции могут приводить к образованию неравных количеств *L*- и *D*-аминокислот благодаря явлению, которое называют спонтанным нарушением симметрии и может происходить только при определенных физических условиях: его не может быть в замкнутых системах, где нет притока энергии и вещества. Миллер [10] в своих работах синтезировал аминокислоты из газов, создав условия, предположительно существовавшие в атмосфере первобытной Земли. В таких экспериментах получается равное количество и левых, и правых изомеров. Многие теоретические модели были предложены в работах Соаи с учениками, в которых подробно рассматривался автокатализ [14, 15].

Наиболее интересны в этом направлении теоретические работы [5, 6, 16–18]. В них показано, что в рамках связанных автокаталитических реакций близкая к 100% хиральная поляризация может быть достигнута только в случаях, когда энантиоселективность прямого (γ_+) или обратного автокатализа (γ_-) близка к единице, и при условии, что общая энантиоселективность автокатализа $\gamma = \gamma_+ + \gamma_- > 1$. Важными являются работы, связанные с физическими свойствами энантио-

ров, в частности [11, 19], где показано, что различные физические свойства диастереомеров могут приводить к высокой хиральной поляризации в отсутствие автокатализа. Так, известно, что если смешать два раствора с примерно равным количеством правого и левого серина, то получается раствор с примерно 99%-ной хиральной поляризацией [11].

Основные этапы процесса возникновения жизни на Земле можно описать следующим образом [6, 10]: абиогенное образование и накопление органических молекул в виде рацемических смесей; нарушение зеркальной симметрии в рацемическом “бульоне” и формирование только одного типа асимметрических молекул: *L*-аминокислот и *D*-сахаров; образование коротких цепочек молекул – блоков будущих ДНК, РНК и белков, т.е. появление специфических функций.

Основную трудность в объяснении процесса образования жизни на Земле можно сформулировать так: энантиоселективность автокатализа на уровне простых химических реакций (особенно с учетом рацемизации) недостаточна, чтобы обеспечить хиральную поляризацию, близкую к 100%, необходимую для образования специфических функций [5, 6]. Иными словами существует разрыв в хиральной поляризации, который современные теории не могут объяснить. В настоящей работе рассмотрена модель, позволяющая избежать этого разрыва. Второй важный вопрос – рассмотрение динамики образования жизни на Земле: образование жизни возможно только в термодинамически неравновесной системе, следовательно, необходимо рассматривать динамику системы. Третий вопрос – было ли нарушение симметрии при образовании жизни на Земле спонтанным или направленным.

ОБЩАЯ МОДЕЛЬ ХИМИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ

Рассмотрим общую изотропную и однородную модель химических реакций. Пусть есть N различных химических веществ (S_1, \dots, S_N) и M возможных между ними реакций (R_1, \dots, R_M). Состояние системы определяется количеством молекул каждого из веществ: $\mathbf{X}(t) = (X_1(t), \dots, X_N(t))$ или, что эквивалентно, концентрациями: $\rho(t) = (\rho_1(t), \dots,$

$\rho_N(t))$, где $\rho_\alpha(t) = \frac{1}{\Omega} X_\alpha(t)$, а Ω – объем системы,

греческие индексы использованы для описания веществ и латинские индексы, начиная с i , для описания реакций. Тогда эволюция системы (для однородного и изотропного случая, не считая зависимости от пространственных координат и других переменных, например температуры,) может быть записана как [20–24]:

$$\frac{d\rho_\alpha}{dt}(t) = \sum_{i=1}^M v_{\alpha i} a_i(\rho(t)), \quad (1)$$

где $v_{\alpha i}$ – стехиометрическая матрица, показывающая, сколько молекул того или иного вещества исчезает или появляется в результате реакции, a_i – скорость i -й реакции, которая сложным образом может зависеть от $\rho(t)$. Если количество участвующих в реакциях молекул не очень велико (например при моделировании внутриклеточных процессов), то необходимо рассмотреть основное химическое уравнение [20], которое позволяет учесть вероятности переходов и оценить среднеквадратичное отклонение от среднего [25]. В настоящей работе оно не рассматривается, но сделаны оценки пределов применимости уравнения (1). Данное уравнение позволяет описать и не элементарную кинетику, когда a_i – не просто произведение неких коэффициентов на концентрации в той или иной степени. Отметим, что, поскольку молекулы состоят из атомов и количество атомов каждого типа не меняется в замкнутой системе, все $v_{\alpha i} \neq 0$, то (1) обладает определенным количеством интегралов движения, которые можно записать в виде

$$\sum_{\alpha=1}^N b_{k\alpha} \rho_\alpha(t) = \text{const}, \quad (2)$$

где $b_{k\alpha}$, $k = 1, \dots, N_A$ – количество атомов типа k в молекуле типа α , а N_A – минимальное количество “атомов”¹, необходимое для описания системы. В простом случае, рассматриваемом в данной работе, достаточно одного “атома”, т.е. появляется один интеграл движения.

Хиральность веществ. Будем считать, что из N различных веществ часть является хиральной и, как следствие, присутствует в двух энантиомерах **L** и **D** в рассматриваемой модели², где вектор **L** обозначает все левые энантиомеры, а вектор **D** – все соответствующие им правые. Энантиомеры могут незначительно различаться некоторым количеством так называемых факторов преимущества, которые проявляются в том, что a_i (для соответствующих реакций) начинают зависеть от этих факторов преимущества.

Поскольку различия между энантиомерами (их всего два для каждой пары) описываются той же группой симметрии (группа отражений в пространстве R^1), что и одновременное изменение

¹ Используется понятие атом в кавычках, чтобы показать, что важны именно интегралы движения, а не конкретный атомарный состав тех или иных молекул.

² Диастереомеры рассматриваются как отдельные вещества, поскольку они часто обладают различными физическими и/или химическими свойствами.

знака у всех факторов преимущества, то изначальная система уравнений обладает симметрией

$$(\mathbf{L}, \mathbf{D}, \mathbf{g}) \rightarrow (\mathbf{D}, \mathbf{L}, (-\mathbf{g})), \quad (3)$$

где \mathbf{g} – вектор факторов преимущества. Для дальнейшего анализа удобно сделать замену переменных и для каждой пары энантиомеров сделать замену: $(\rho_L, \rho_D) \rightarrow \left(Y_+ = \frac{\rho_L + \rho_D}{2}, Y_- = \frac{\rho_L - \rho_D}{2} \right)$. Для

нехиральных веществ замена переменных не проводится. Также часто принятая практика – использование величин хиральных поляризаций

$\eta = \frac{Y_-}{Y_+}$ вместо Y_- . Отметим, что для анализа ста-

бильности удобно расширить систему уравнений и превратить факторы преимущества в дополнительные переменные (не зависящие от времени). Данное описание позволяет рассматривать факторы преимущества как некие начальные условия, т.е. так же, как начальные значения всех концентраций.

Вектор состояния системы. Изначальную систему уравнений можно записать в общем виде как

$$\frac{d\mathbf{Y}(t)}{dt} = \mathbf{F}(\mathbf{Y}), \quad (4)$$

где $\mathbf{Y} = (Y_1(t), \dots, Y_K(t))$ – вектор состояния системы в новых переменных (общее количество новых переменных обозначим как $K \geq N$), а $\mathbf{F}(\mathbf{Y})$ – сложная векторная функция от \mathbf{Y} , которая в рамках данной модели не зависит от t .

Стационарность, т.е. независимость \mathbf{Y} от времени означает

$$\mathbf{F}(\mathbf{Y}) = 0. \quad (5)$$

Симметричное решение означает, что все $Y_- = 0$ и все $g = 0$. При этом $F_a(\mathbf{Y}) \equiv 0$ для всех таких переменных (из-за симметрии), а для оставшихся переменных Y_a получаем замкнутую систему уравнений, из которой можно найти для них решение, симметричное стационарное решение существует всегда (из-за симметрии системы). Рассмотрим вопрос о стабильности симметричного решения. Это хорошо известная задача, решаемая путем разложения $\mathbf{F}(\mathbf{Y})$ в ряд Тейлора в окрестности стационарного решения [26] и анализом собственных значений получающейся матрицы W_{ab} в точке $Y = \mathbf{Y}_S$, где \mathbf{Y}_S – стационарная точка:

$$W_{ab} = \frac{\partial F_a}{\partial Y_b}. \quad (6)$$

На данном этапе достаточно одного факта: если есть собственные значения, у которых вещественная часть больше нуля, то существуют решения, которые экспоненциально неустойчивы. В

частных случаях возможны ситуации, когда у одного или более собственных значений вещественная часть тождественно равна нулю (а у всех остальных меньше нуля) и тогда вопросы стабильности определяются количеством линейно независимых собственных векторов относительно вырожденности по собственным значениям. В таких (нестабильных) случаях решения будут полиномиально неустойчивы.

Расщепление одного стабильного и симметричного решения. Рассмотрим стационарную точку Y_S , в которой происходит расщепление одного стабильного и симметричного решения на асимметричные стабильные решения. Зафиксируем количество всех атомов в системе, за исключением атомов одного типа (как минимум один всегда существует для любой реальной системы), и посмотрим, можно ли найти значение общей концентрации такого типа атомов в системе, при которой происходит расщепление. С математической точки зрения данная задача тривиальна – решение бифуркационной задачи, задачи о нахождении значения параметра, при котором вещественная часть хотя бы одного из собственных значений матрицы W_{ab} проходит через ноль. Однако при минимальном усложнении системы возникают полиномиальные уравнения более чем четвертой степени, т.е. аналитического решения в радикалах не существует.

Кристаллизация/растворение. Помимо простых химических реакций, скорости которых пропорциональны произведению концентраций в тех или иных степенях, система подвержена влиянию различных физических процессов. Простейшие из таких процессов (помимо диффузии, которая здесь не рассматривается) – процессы фазовых переходов жидкость–газ и жидкость–твердое тело. Если в результате реакции образуется газ или нерастворимое вещество, то такие вещества выпадают из реакции. Математически это означает, что в (1) необходимо различать жидкие (растворы), газообразные и твердые фазы тех или иных веществ. Такие фазы удобно моделировать введением дополнительных “веществ”, соответствующих этим фазам, и описания соответствующих “реакций” переходов из фазы в фазу. В данной работе рассмотрен только обратимый процесс кристаллизации/растворения. Простейшее описание процесса требует трех параметров: предельной концентрации, скорости кристаллизации (при превышении концентрации вещества предельного значения) и скорости растворения (при концентрации меньше предельной). Отметим, что такая модель существенно упрощает реальный процесс, так как, хотя кристаллизация (выпадение осадка) и происходит в объеме, растворение происходит на поверхности растворимого вещества и, как следствие, существенно образом зависит от многих параметров (измель-

ченности, диффузии, перемешивания, т.е. течений и пр.). В данной работе это не учитывается. Таким образом, кристаллизация/растворение вещества ρ_i (вещество в растворе) в ρ_{C_i} (осадок) будет описываться как

$$C_{\rho_i \rightleftharpoons \rho_{C_i}}(\rho_i, \rho_{C_i}) = \begin{cases} 0, & \rho_i \leq \rho_i^{\max} \text{ и } \rho_{C_i} = 0 \\ k_{sol}(\rho_i - \rho_i^{\max}), & \rho_i \leq \rho_i^{\max} \text{ и } \rho_{C_i} > 0, \\ k_{cryst}(\rho_i - \rho_i^{\max}), & \rho_i > \rho_i^{\max} \end{cases} \quad (7)$$

где для описания процесса растворения использован упрощенный вариант уравнения Нойза–Уитни [27]. Из этих коэффициентов интересен ρ_i^{\max} . Рассмотрим возможные диастереомеры, которые могут быть образованы из двух энантиомеров, назовем их L и D . Простейшие соединения, которые могут существовать, – это пары LL , DD и LD . Поскольку физические и химические свойства диастереомеров часто различаются, то и значения коэффициента ρ_i^{\max} для процессов кристаллизации/растворения $LL \rightleftharpoons C_{LL}$ и $LD \rightleftharpoons C_{LD}$ могут различаться на существенную величину³ (будем считать, что все коэффициенты для процессов $LL \rightleftharpoons C_{LL}$ и $DD \rightleftharpoons C_{DD}$ попарно равны).

Рассмотрим произвольную обратимую химическую реакцию $A \rightleftharpoons B$, где интересны концентрации веществ A и B . В состоянии динамического равновесия выполняется условие

$$v_{A,A \rightarrow B} a_{A \rightarrow B}(\rho) + v_{A,B \rightarrow A} a_{B \rightarrow A}(\rho) = 0. \quad (8)$$

Если рассмотреть малую вариацию концентраций A и B : $\rho \rightarrow \rho + \delta_{AB}$, где $\delta_{AB} \equiv (\delta_{\rho_A}, \delta_{\rho_B})$ – вариация концентраций только веществ A и B , то раскладывая $a_{A \rightarrow B}(\rho)$ и $a_{B \rightarrow A}(\rho)$ в точке ρ в ряд Тейлора и оставляя только линейные члены по δ_{ρ_A} и δ_{ρ_B} , получим:

$$\left(\frac{\partial a_{A \rightarrow B}(\rho)}{\partial \rho_A} - \frac{\partial a_{B \rightarrow A}(\rho)}{\partial \rho_A} \right) \delta_{\rho_A} + \left(\frac{\partial a_{A \rightarrow B}(\rho)}{\partial \rho_B} - \frac{\partial a_{B \rightarrow A}(\rho)}{\partial \rho_B} \right) \delta_{\rho_B} = 0, \quad (9)$$

где учтено, что $v_{A,A \rightarrow B} + v_{A,B \rightarrow A} = 0$ (рассматриваются прямая и обратная ей реакции). Для вещества B получается такое же выражение. Поскольку

³ Свойства энантиомеров могут различаться на величину (безразмерного) фактора преимущества $g \ll 1$, а свойства диастереомеров – на безразмерную величину $g_d \sim 1$.

ку простые химические реакции полиномиально зависят от концентраций, то все скорости реакций дифференцируемы и коэффициенты перед δ_{ρ_A} и δ_{ρ_B} определены и отличны от нуля, т.е. при наличии динамического равновесия, вариации δ_{ρ_A} и δ_{ρ_B} зависимы, что отражается в уравнении динамического равновесия. В случае с процессом кристаллизации/растворения все не так. Математически это следует из того, что если разделить процесс кристаллизации/растворения на прямой (кристаллизация) и обратный (растворение), то скорости каждого из этих процессов тождественно равны нулю в определенном диапазоне тех или иных значений концентраций, и как следствие, тождественно равны нулю их производные. В результате возникают ситуации, когда вариация одной из концентраций должна быть равна нулю, а вторая может быть произвольной. В отличие от простой химической реакции процесс кристаллизации/растворения нельзя непрерывно деформировать, одновременно изменяя ρ_A и ρ_B от нуля до точки с концентрациями A и B . Это означает, что в применении к (1) процессы кристаллизации/растворения (при определенном соотношении свойств диастереомеров) являются на 100% энантиоселективными: при увеличении концентраций начинается один процесс (например, кристаллизация LD), при этом другой (кристаллизация LL и DD) не идет вообще. Именно в этом состоит принципиальное отличие процесса кристаллизации/растворения от обычных химических реакций.

МОДЕЛЬ СВЯЗАННЫХ АВТОКАТАЛИТИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ С УЧЕТОМ КРИСТАЛЛИЗАЦИИ ДИАСТЕРЕОМЕРОВ

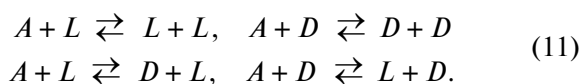
Описание реакций, рассматриваемых в модели. За отправную точку возьмем простую и хорошо известную модель двух связанных автокаталитических реакций [5, 6]. Предположим, что имеется нейтральное (нехиральное) вещество, из которого можно построить как правое, так и левое более сложные вещества, назовем их A , L и D . Также будем считать, что эти вещества находятся в однородном растворе (например, воде), поэтому достаточно только одного параметра для их описания – концентрации, которую обозначим как ρ_A , ρ_L и ρ_D соответственно. Изменение концентраций во времени включает ряд процессов. Поскольку химические реакции в растворе обратимы, то для каждого процесса необходимо включить в рассмотрение обратный процесс.

Во-первых, есть процесс синтеза L и D из A и обратный ему процесс распада, которые можно описать как $A \rightleftharpoons L$ и $A \rightleftharpoons D$. При этом соответ-

ствующие скорости синтеза и распада определяются как

$$\begin{aligned} a_{A \rightarrow L} &= k_{A \rightarrow L} \rho_A, & a_{L \rightarrow A} &= k_{L \rightarrow A} \rho_L \\ a_{A \rightarrow D} &= k_{A \rightarrow D} \rho_A, & a_{D \rightarrow A} &= k_{D \rightarrow A} \rho_D. \end{aligned} \quad (10)$$

Во-вторых, включим в рассмотрение процессы автокатализа и обратного распада с учетом “неправильного” автокатализа



Соответствующие скорости реакций можно записать как [6]:

$$\begin{aligned} a_{A+L \rightarrow L+L} &= k_{A+L \rightarrow L+L} \rho_A \rho_L, \\ a_{L+L \rightarrow A+L} &= a_{L+L \rightarrow A+L} \rho_L^2, \\ a_{A+D \rightarrow D+D} &= k_{A+D \rightarrow D+D} \rho_A \rho_D, \\ a_{D+D \rightarrow A+D} &= a_{D+D \rightarrow A+D} \rho_D^2, \\ a_{A+L \rightarrow D+L} &= k_{A+L \rightarrow D+L} \rho_A \rho_L, \\ a_{D+L \rightarrow A+L} &= a_{D+L \rightarrow A+L} \rho_D \rho_L, \\ a_{A+D \rightarrow L+D} &= k_{A+D \rightarrow L+D} \rho_A \rho_D, \\ a_{L+D \rightarrow A+D} &= a_{L+D \rightarrow A+D} \rho_L \rho_D. \end{aligned} \quad (12)$$

Поскольку интересна способность системы противостоять рацемизации, включим в рассмотрение процесс рацемизации, который можно записать как $L \rightleftharpoons D$ и соответствующие скорости которого

$$a_{L \rightarrow D} = k_{L \rightarrow D} \rho_L, \quad a_{D \rightarrow L} = k_{D \rightarrow L} \rho_D. \quad (13)$$

В большинстве случаев рассматриваются ситуации, когда все или почти все коэффициенты попарно равны. В таких случаях используется индекс S для обозначения либо L , либо D и индекс N для обозначения “другого” энантиомера в тех коэффициентах, в которых присутствуют индексы обоих, например

$$\begin{aligned} k_{A+L \rightarrow L+L} &= k_{A+D \rightarrow D+D} \equiv k_{A+S \rightarrow S+S} \\ k_{A+L \rightarrow D+L} &= k_{A+D \rightarrow L+D} \equiv k_{A+S \rightarrow N+S}. \end{aligned} \quad (14)$$

Поскольку данная модель без учета рацемизации исследована в [6], то здесь приводится один из основных результатов этой работы. Система, описываемая реакциями (10)–(12), т.е. без учета рацемизации, становится неустойчивой при выполнении условия (в первом приближении по $K\delta_+$ и $K\delta_-$)

$$(1 - K\delta_+) \gamma_+ + (1 - K\delta_-) \gamma_- \geq 1, \quad (15)$$

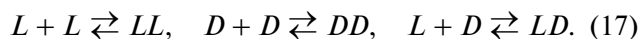
где $K = \frac{k_{S+S \rightarrow A+S} + k_{S+N \rightarrow A+N}}{k_{A+S \rightarrow S+S} + k_{A+S \rightarrow N+S}}$ – коэффициент обратимости автокаталитической стадии, γ_+ и γ_- , определяемые как

$$\begin{aligned} \gamma_+ &= \frac{k_{A+S \rightarrow S+S} - k_{A+S \rightarrow N+S}}{k_{A+S \rightarrow S+S} + k_{A+S \rightarrow N+S}}, \\ \gamma_- &= \frac{k_{S+N \rightarrow A+N} - k_{S+S \rightarrow A+S}}{k_{S+S \rightarrow A+S} + k_{S+N \rightarrow A+N}}, \end{aligned} \quad (16)$$

энантиоселективности прямой и обратной реакций, а $\delta_+ = \frac{k_{A \rightarrow S}}{(k_{A+S \rightarrow S+S} + k_{A+S \rightarrow N+S}) \rho_A}$,

$$\delta_- = \frac{k_{S \rightarrow A}}{(k_{S+S \rightarrow A+S} + k_{S+N \rightarrow A+N}) \rho_A}.$$

Добавим в модель реакции процессы, которые учитывают, что физические свойства LL (DD) и LD могут различаться. Имеются обратимые химические реакции образования пар:

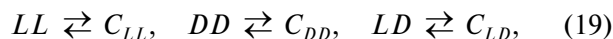


Соответствующие скорости реакций можно записать как

$$\begin{aligned} a_{L+L \rightarrow LL} &= k_{L+L \rightarrow LL} \rho_L^2, \\ a_{LL \rightarrow L+L} &= a_{LL \rightarrow L+L} \rho_{LL}, \\ a_{D+D \rightarrow DD} &= k_{D+D \rightarrow DD} \rho_D^2, \\ a_{DD \rightarrow D+D} &= a_{DD \rightarrow D+D} \rho_{DD}, \\ a_{L+D \rightarrow LD} &= k_{L+D \rightarrow LD} \rho_L \rho_D, \\ a_{LD \rightarrow L+D} &= a_{LD \rightarrow L+D} \rho_{LD}. \end{aligned} \quad (18)$$

Отметим, что в более общем случае следовало бы рассмотреть реакции типа $L_1 + L_2 \rightleftharpoons L_3$ и аналогично для остальных пар. Поэтому при рассмотрении данной упрощенной модели подразумевается, что следует ожидать похожего поведения системы в более сложном случае.

Кроме того, имеются процессы выпадения осадка и обратного растворения, которые можно записать как

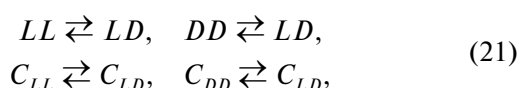


где C_{LL} , C_{DD} и C_{LD} означают твердую фазу веществ LL , DD и LD соответственно. Процессы выпадения осадка и обратного растворения являются физическими и имеют совершенно другую динамику. Запишем их скорости формально как

$$\begin{aligned} a_{LL \rightleftharpoons C_{LL}} &= C_{LL \rightleftharpoons C_{LL}} (\rho_{LL}, \rho_{C_{LL}}), \\ a_{DD \rightleftharpoons C_{DD}} &= C_{DD \rightleftharpoons C_{DD}} (\rho_{DD}, \rho_{C_{DD}}), \\ a_{LD \rightleftharpoons C_{LD}} &= C_{LD \rightleftharpoons C_{LD}} (\rho_{LD}, \rho_{C_{LD}}), \end{aligned} \quad (20)$$

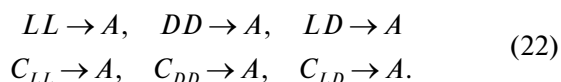
где $\rho_{C_{LL}}$, $\rho_{C_{DD}}$ и $\rho_{C_{LD}}$ — аналоги концентраций для осадка — общее количество того или иного вещества в твердой фазе, поделенное на общий объем жидкости, а функции $C_{LL} \rightleftharpoons C_{LL}$, $C_{DD} \rightleftharpoons C_{DD}$ и $C_{LD} \rightleftharpoons C_{LD}$ определяют динамику выпадения осадка и обратного растворения с соответствующими скоростями кристаллизации/растворения и максимальными концентрациями.

Поскольку интересна способность системы противостоять рацемизации, то необходимо включить соответствующие реакции рацемизации



где учтено, что одна из молекул L или D из пары может превратиться в другую как в растворе, так и в осадке. Также возможны прямые реакции $LL \rightleftharpoons DD$ и $C_{LL} \rightleftharpoons C_{DD}$. Однако они менее вероятны, чем реакции (21), поскольку требуют одновременного превращения обеих молекул в их энантиомеры. В данной модели такие реакции не учитываются. Отметим, что скорость рацемизации L и D в соединениях может отличаться от скорости рацемизации L и D в растворе. В данной работе это также не учитывается, считается, что скорость рацемизации молекул L и D одинакова вне зависимости от того, в каком веществе они находятся. Как следствие этого ограничения появляется коэффициент 2 из-за биномиальных коэффициентов при рацемизации ряда пар.

Важно также (для консистентности модели) включить распад LL , LD , DD и, в особенности, C_{LL} , C_{DD} и C_{LD} напрямую в A



Хотя с формальной точки зрения эти химические реакции должны быть обратимы, в данной работе предполагается, что скорости обратных реакций существенно меньше скоростей реакций (17) и каналами дополнительного “двойного” синтеза можно пренебречь.

Важно включить в рассмотрение реакцию создания вещества A из некоего другого (не расходоуемого) вещества, назовем его Z ,



Данная реакция, как и реакции необратимого распада (22), не влияет на анализ стабильности системы, а смещает количество общего эквивалента концентрации вещества A (сумма концентраций всех веществ, умноженная на количество “молекул” вещества A , необходимого для создания того или иного вещества). Однако эта реакция имеет существенное значение для понимания

динамики направленного нарушения симметрии. Эту реакцию важно включить по следующим причинам. Во-первых, химические реакции образования хиральных органических молекул требуют наличия более простых (нехиральных) органических молекул (молекулы A в данной модели). Однако в начале формирования Земли условия были слишком неблагоприятными для образования органических соединений. Как следствие, маловероятно, что простые органические молекулы изначально были в избытке. Наоборот, они были синтезированы в процессе формирования Земли из совсем простых молекул и атомов. Соответственно более корректная динамика наблюдается, когда вещества A изначально вообще нет, но оно постепенно накапливается за счет совсем примитивных реакций, которые моделируются процессом $Z \rightarrow A$. Во-вторых, при достижении критической концентрации вещества A (либо за счет создания его из вещества Z , либо за счет изменения значений параметров, например, из-за изменения температуры) начинается процесс нарушения симметрии в системе. При этом остается постоянным общее количество вещества A

$$\begin{aligned} \rho_A^{tot} &= (\rho_A + \rho_L + \rho_D + \\ &+ 2(\rho_{LL} + \rho_{DD} + \rho_{LD} + \rho_{C_{LL}} + \rho_{C_{DD}} + \rho_{C_{LD}})), \end{aligned} \quad (24)$$

а не просто ρ_A . Для описания такого процесса необходимо учитывать в модели реакции изменения вещества A , а также то, чтобы система была замкнутой⁴, т.е. не было веществ, которые уже ни во что не могут превратиться (например, C_{LL} в отсутствие реакции $C_{LL} \rightarrow A$). Также предположим, что выпадения осадка просто L или D не происходит, сначала должны образоваться пары LL (или DD) и только потом возможно образование осадка. В реальной ситуации возможны более сложные варианты.

Поскольку, как показано в [6], для получения неустойчивой системы необходимо, чтобы суммарная энантиоселективность превышала единицу, то наличие одного механизма (процесс кристаллизации/растворения), который один способен обеспечить 100%-ную энантиоселективность, приводит к тому, что даже малой дополнительной энантиоселективности на каталитической стадии должно быть достаточно для получения существенной хиральной поляризации.

Метод расчетов и значения параметров, используемых в расчетах. Получающаяся система уравнений достаточно требовательна к аналитическому рассмотрению. Приведем численные расчеты для ряда параметров. Отметим, что с увеличением сложности модели аналитическое ре-

⁴ Система может быть замкнутой только с точки зрения существующих в ней веществ. Однако для ее эволюционирования необходим постоянный приток энергии.

шение задачи о стабильности достаточно быстро становится невозможным, так как появляются полиномиальные уравнения больше чем четвертой степени, а численные решения таких уравнений становятся нестабильными (возникают большие численные погрешности при увеличении степени полинома). Альтернативный способ – решить динамическую задачу с небольшим отклонением от симметричной либо по параметрам (факторам преимущества), либо по начальным условиям. При таком подходе использовать хиральные переменные тоже становится неудобно, так как требуется различный подход к анализу численных ошибок и сходимости для хиральных поляризации и концентраций. Наоборот, для численного решения динамической задачи исходные уравнения для концентраций (без каких-либо дополнительных преобразований) удобнее всего: они позволяют единообразно описать любую задачу и решить ее стандартными численными методами. Именно этот подход используется в работе. Для решения системы дифференциаль-

ных уравнений и символьных преобразований использован пакет Wolfram Mathematica.

Как отмечалось ранее, интерес представляет способность системы противостоять рацемизации, а также зависимость автокаталитических реакций от энантиоселективности. В качестве параметра, определяющего энантиоселективность, будет использован параметр γ с условием, что $\gamma_+ \equiv \gamma_- \equiv \frac{\gamma}{2}$. При этом будут зафиксированы значе-

$$k_{A+S \rightarrow S+X} \equiv \frac{k_{A+S \rightarrow S+S} + k_{A+S \rightarrow N+S}}{2} \quad \text{и}$$

$$k_{S+X \rightarrow A+X} \equiv \frac{k_{S+S \rightarrow A+S} + k_{S+N \rightarrow A+N}}{2} \quad \text{— средние}$$

скорости прямых и обратных автокаталитических реакций. Во всех вычислениях используются одни и те же значения коэффициентов, за исключением тех, которые варьируются в рамках той или иной модификации модели или того или иного графика. Значения (безразмерных) параметров, использованных при расчетах, приведены в таблице.

Значения параметров, используемых в расчетах

Параметр	Значение	Комментарии
γ	От 0 до 2	Значения от 1 до 2 соответствуют режиму, при котором связанные автокаталитические реакции приводят к нарушению симметрии. При значении < 1 связанные автокаталитические реакции (без процесса кристаллизации) являются устойчивыми в симметричном состоянии.
m	От 0 до 200	Скорость рацемизации. Используется одно и то же значение для рацемизации L и D вне зависимости от того, в составе какого вещества они находятся.
$k_{A \rightarrow S}$	1	Скорость прямого синтеза.
$k_{S \rightarrow A}$	1	Скорость прямого распада.
$\Delta k_{S \rightarrow A}$	10^{-5}	Относительная разница в скоростях прямого распада.
$k_{A+S \rightarrow S+X}$	0.5	Средняя скорость прямого автокатализа.
$k_{S+X \rightarrow A+S}$	0.5	Средняя скорость обратного автокатализа.
$k_{L+D \rightarrow LD}$	20	Скорость образования пар LD . За счет биномиальных коэффициентов в рамках данной модели эта скорость в два раза выше, чем соответствующие скорости образования пар LL и DD .
$k_{S+S \rightarrow SS}$	10	Скорость образования пар LL и DD .
$k_{LD \rightarrow L+D}$	100	Скорость распада пар LD .
$k_{SS \rightarrow S+S}$	100	Скорость распада пар LL и DD .
ρ_{LD}^{\max}	10	Максимальная концентрация LD , при которой начинается выпадение осадка.
c_{LD}	1000	Скорость кристаллизации (выпадения осадка) LD .
d_{LD}	10	Скорость растворения LD .
ρ_{SS}^{\max}	1000	Максимальная концентрация LL и DD , при которой начинается выпадение осадка. В рамках данной работы мы считаем, что LL и DD хорошо растворимы, а LD – плохо растворимо.
c_{SS}	1000	Скорость кристаллизации (выпадения осадка) LL и DD .
d_{SS}	10	Скорость растворения LL и DD .
$k_{c_{LD \rightarrow A+A}}$	1	Скорость распада осадка LD .
$k_{c_{SS \rightarrow A+A}}$	1	Скорость распада осадка LL и DD .
ρ_A^{tot}	1000	Общее количество вещества A в системе.

Результаты расчетов. Количество возможных параметров достаточно велико, поэтому варианты рассматриваются по мере их усложнения. Рассмотрим ситуацию без образования пар LL , DD , LD и кристаллизации. Это соответствует моделям, рассмотренным в [5, 6], однако в данной работе дополнительно учитывается рацемизация. Основные зависимости, за которыми будет вести наблюдение, — это хиральные поляризации

$$\eta = \frac{\rho_L - \rho_D}{\rho_L + \rho_D} \text{ и } \eta_B = \frac{\rho_{LL} - \rho_{DD}}{\rho_{LL} + \rho_{DD}}.$$

На рис. 1 представлена зависимость хиральной поляризации η от коэффициента энантиоселективности автокатализа γ и коэффициента рацемизации m ; $\eta_B \equiv 0$, так как образование пар не учитывается. Отметим, что для данной модели достаточно легко получить аналитическую зависимость критической общей концентрации ρ_A^{tot} , при которой происходит бифуркация, от параметров модели. Получающееся выражение достаточно громоздко и поэтому здесь не приводится. Для используемых значений коэффициентов и для $\gamma = 2$, взятого в качестве примера, получается выражение $\rho_A^{tot} = 3(1 + 2m)$, что соответствует максимально возможной (безразмерной) рацемизации $m \approx 166$, при которой начинается бифуркация для значения $\rho_A^{tot} = 1000$, использованного в работе.

Далее в систему была добавлена реакция образования пар (без кристаллизации). В результате для хиральной поляризации η и для хиральной поляризации “второго поколения”⁵ η_B получены внешне похожие графики, которые здесь не приводятся. Основные отличия от предыдущего графика и выводы следующие. Образование пар, т.е. усложнение системы при том же количестве доступного материала (суммарная концентрация ρ_A^{tot}), существенно уменьшает способность системы противостоять рацемизации, поскольку при образовании пар нелинейность автокатализа начинает “компенсироваться” образованием пар.

Этот вывод имеет большое значение. В начале формирования Земли условия были достаточно неблагоприятными для существования органических молекул. Как известно, при повышении температуры скорость рацемизации увеличивается [5]. На пребиотическом этапе скорость рацемизации была существенно выше, чем при нынешних условиях. Но это означает, что если бы сложные органические молекулы не требовали почти 100% хирально поляризованной среды для своего образования, то способность более про-

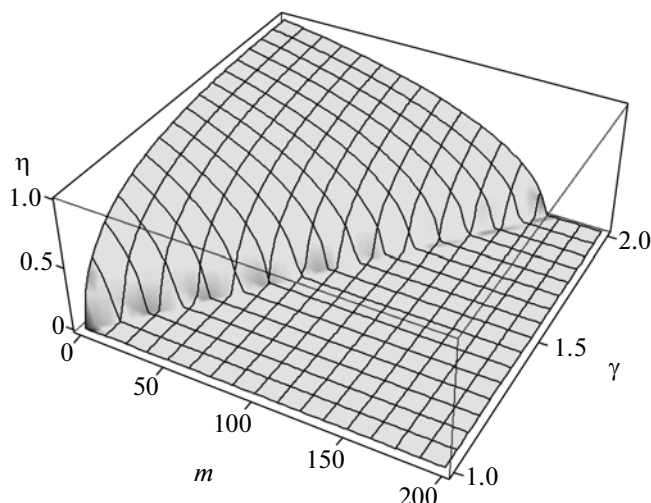


Рис. 1. Зависимость хиральной поляризации η от энантиоселективности автокатализа γ и коэффициента рацемизации m .

стой системы противостоять рацемизации была бы существенно уменьшена за счет того, что простые молекулы были бы задействованы на построение более сложных. Таким образом, только те простые молекулы, “потомки” которых (более сложные молекулы) не могли возникать в рацемической среде, имели существенное преимущество в процессе нарушения симметрии. Простое добавление процесса образования пар (увеличение нелинейности в модели) не увеличивает способность системы противостоять недостаточной энантиоселективности. При значении $\gamma = 1$ асимметричные решения исчезают, как и в первом случае. Хиральная поляризация “второго поколения” выше первого во всем диапазоне существования асимметричных решений. Это означает, что при усложнении системы более сложные молекулы будут обладать большей хиральной поляризацией.

Рассмотрим, что произойдет, если добавить в модель процесс кристаллизации/растворения. Отметим, что в рассматриваемой модели рацемизации⁶ появление, например, осадка C_{LD} будет приводить (за счет рацемизации) к появлению C_{LL} и C_{DD} . Таким образом, необходимо рассматривать все три процесса кристаллизации/растворения, даже если критическая концентрация для LL и DD существенно выше, чем для LD (LL и DD — хорошо растворимы, а LD — плохо). Результаты для хиральной поляризации “первого” и “второго” поколений η_B также внешне похожи на предыдущие. Принципиальное отличие этого варианта от предыдущих не столько в том, что система стала

⁵ Будем называть LL и DD этим термином (второе поколение).

⁶ Одинаковая рацемизация или вне зависимости от того, в составе какого вещества они находятся.

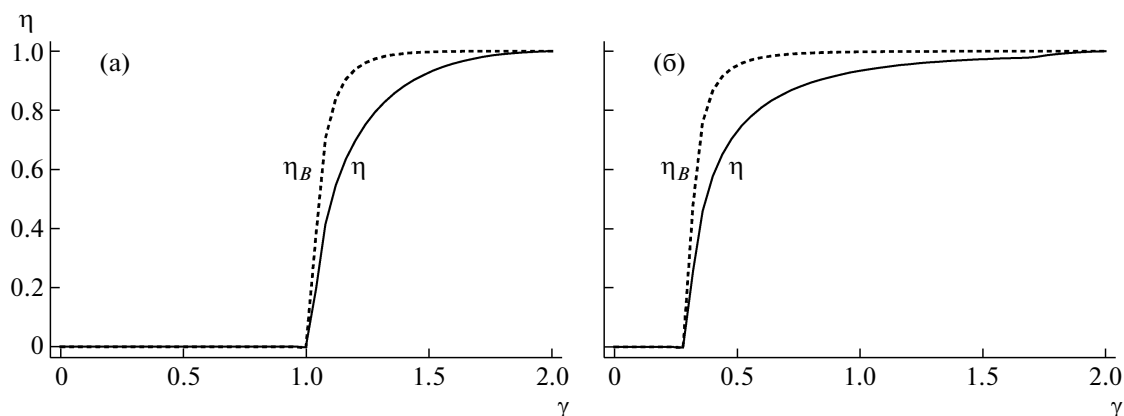


Рис. 2. Зависимости хиральных поляризаций η и η_B от энантиоселективности автокатализа γ при значении коэффициента рацемизации $m = 0$ для модели с образованием пар (а) и для модели с образованием пар и кристаллизацией (б).

более устойчива к рацемизации (максимальное значение m , соответствующее $\gamma = 2$, возросло), а в том, что далеко в диапазоне $\gamma < 1$ (в условиях заведомо недостаточной энантиоселективности автокатализа) система с процессом кристаллизации/растворения способна достичь существенной хиральной поляризации. При этом, как и в предыдущем случае (с образованием пар, но без кристаллизации), хиральная поляризация “второго поколения” выше первого. Для удобства сравнения этих результатов приведены двумерные графики зависимостей хиральных поляризаций η и η_B от энантиоселективности автокатализа γ для значения коэффициента рацемизации $m = 0$ (рис. 2а, 2б).

Рассмотрим зависимости хиральных поляризаций от коэффициента энантиоселективности γ и максимальной растворимости LL (и DD) — ρ_{SS}^{max}

для коэффициента рацемизации $m = 0$ (рис. 3а) и $m = 1$ (рис. 3б)⁷. В отсутствие рацемизации ситуация достаточно проста. До достижения ρ_{SS}^{max} некой критической концентрации (которая определяется динамическим равновесием внутри системы для определенных значений других параметров) выпадение осадка C_{LD} начинается позже C_{LL} (и C_{DD}) и вносит отрицательный вклад в энантиоселективность, т.е. система остается в симметричном состоянии. После превышения критической концентрации C_{LD} начинает выпадать в осадок раньше C_{LL} (и C_{DD}). Поскольку это 100%-ный энантиоселективный процесс, то происходит расщепление симметричного состояния на два асимметричных. Однако если ρ_{SS}^{max} недо-

⁷ Графики повернуты для большей наглядности.

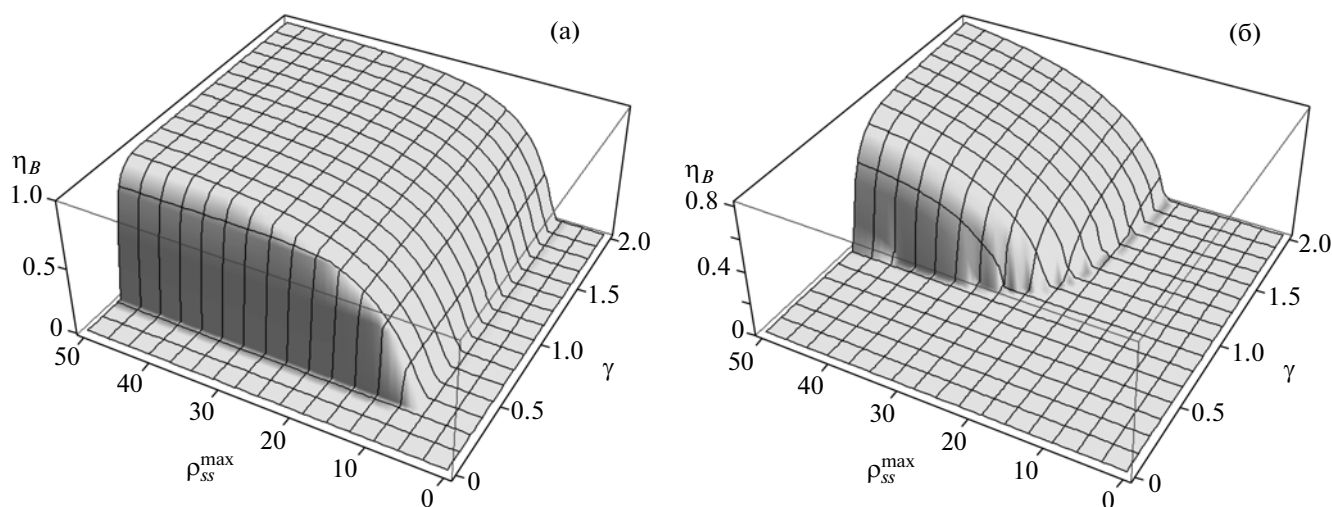


Рис. 3. Зависимость хиральной поляризации η_B от энантиоселективности автокатализа γ и максимальной растворимости LL (и DD) — ρ_{SS}^{max} для модели с образованием пар и кристаллизацией при значении коэффициента рацемизации $m = 0$ (а) и $m = 1$ (б).

статочно превышает критическую концентрацию, то расщепление останавливается, так как начинается рост концентрации LL (или DD) по достижении ρ_{SS}^{\max} . Наличие рацемизации приводит к тому, что область существования асимметричных решений смещается в сторону увеличения ρ_{SS}^{\max} и γ , одновременно приводя к уменьшению хиральной поляризации обоих поколений, что подтверждает предыдущие графики.

ОБРАЗОВАНИЕ ЖИЗНИ В НЕРАВНОВЕСНОЙ СИСТЕМЕ

Как отмечалось в [28], живая материя обладает способностью хранить, считывать и воспроизводить информацию. С термодинамической точки зрения это, с одной стороны, требует постоянного притока “структурированной” энергии, спектр которой в достаточной степени отличается от термодинамического спектра системы. С другой стороны, необходим постоянный отток “термодинамической” энергии (тепловой энергии системы). Таким образом, при рассмотрении процессов образования жизни на Земле тот факт, что система не является замкнутой, является критически важным.

Если рассмотреть динамическую систему, то в ней могут реализоваться два вероятных сценария (а скорее, их комбинация). Первый — это случай, когда вещества A изначально нет. Это соответствует тому факту, что при образовании Земли даже простых органических веществ не было из-за сильно неблагоприятных условий. С течением времени возникли условия для синтеза органических веществ, в частности за счет притока энергии в виде высокоэнергичного УФ- и γ -излучения одновременно с понижением общей температуры до уровня, при котором органические молекулы перестали распадаться. Такая система не находится в термодинамическом равновесии, но обладает определенными (различными!) спектрами поглощаемой и излучаемой энергий. В представленной модели такой сценарий соответствует реакции (23) и нулевым начальным значениям концентраций всех веществ, за исключением ρ_Z . В этом сценарии более важным фактором является приток энергии определенного спектра (УФ- и γ -излучение). Вторым сценарий связан с тем, что рацемизация зависит от внешних условий. Хотя мнения по поводу того, была ли Земля в начале формирования жизни горячей или холодной, до сих пор расходятся, известно, что на том этапе поток УФ-излучения был существенно выше и весьма вероятно, что вулканическая активность тоже была существенно выше [10]. Иными словами процессы распада и рацемизации должны были происходить в то время быстрее.

РЕЗУЛЬТАТЫ РАСЧЕТОВ ДЛЯ ДИНАМИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ

Различные растворимости диастереомеров. Оба сценария похожи в том, что в них происходит переход через границу устойчивости со стороны одного симметричного решения в сторону двух асимметричных. В процессе образования жизни на Земле оба эти сценария были реализованы, причем, вероятно, одновременно. В данной работе приведен пример только для первого сценария, когда идет постепенное накопление простых органических молекул. Результаты приведены на рис. 4–6. Для расчетов использовались следующие значения параметров, отличные от значений в таблице: $\gamma = 0.5^8$, $m = 0$, $k_{Z \rightarrow A} = 1$.

На рис. 4 показаны зависимость общей концентрации ρ_A^{tot} в системе (а) и зависимость концентрации ρ_A (б) от времени. Как отмечалось выше, ρ_A^{tot} можно назвать общим количеством “атомов” типа A в системе. Таким образом, рассматривается модель, в которой происходит постепенное (линейное по времени) накопление простого органического материала. На рис. 5 показаны зависимости концентраций L и D (а) и LL , DD и LD (б). Видно несколько четких различных режимов эволюционирования системы. Для значений t от нуля до ≈ 100 происходит постепенное накопление всех веществ в растворе. При $t \approx 100$ значение концентрации LD достигает критического значения и начинается выпадение осадка C_{LD} (рис. 6а). При этом возникает дополнительный 100%-ный энантиоселективный фактор, приводящий к тому, что общая энантиоселективность системы становится достаточной для существенной хиральной поляризации.

Поскольку значение фактора преимущества, используемое при расчетах, достаточно мало, то само расщепление происходит при $t \approx 500$, т.е. через некоторое время после включения механизма дополнительной энантиоселективности. Начинается рост концентраций L и LL — вновь образующееся простое органическое вещество (A) поглощается “победившим” энантиомером (L) и его производными (LL). Это приводит к тому, что после быстрого процесса расщепления (происходящего в узком диапазоне при $t \approx 500$) происходит постепенное увеличение хиральных поляризаций η и η_B . При этом хиральная поляризация второго поколения (η_B) существенно превышает хиральную поляризацию первого (η) и становится весьма близкой к единице при $t \approx 1000$ – 1200 (рис. 6б).

При $t \approx 1800$ концентрация LL достигает своего критического значения и начинается выпадение

⁸ Данное значение γ существенно меньше критического значения ($\gamma = 1$), при котором происходит хиральное расщепление для простого автокатализа.

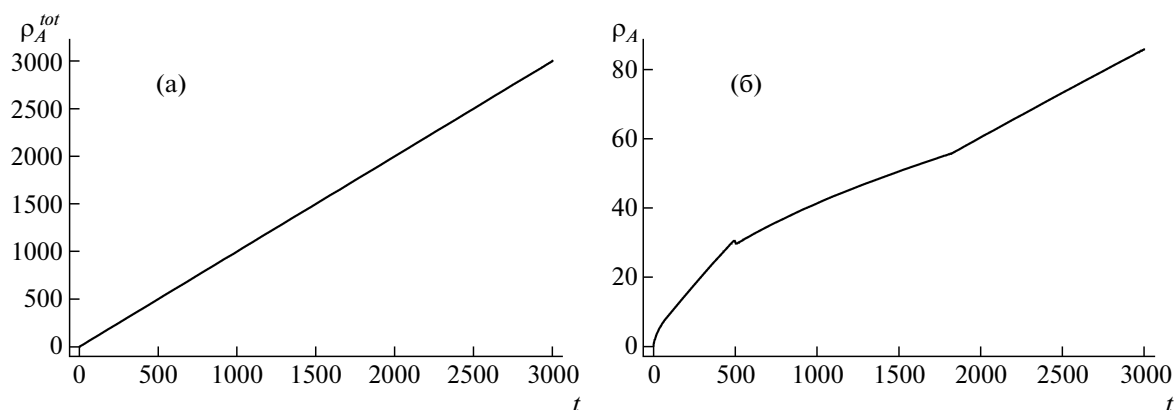


Рис. 4. Зависимость ρ_A^{tot} (а) и ρ_A (б) от времени.

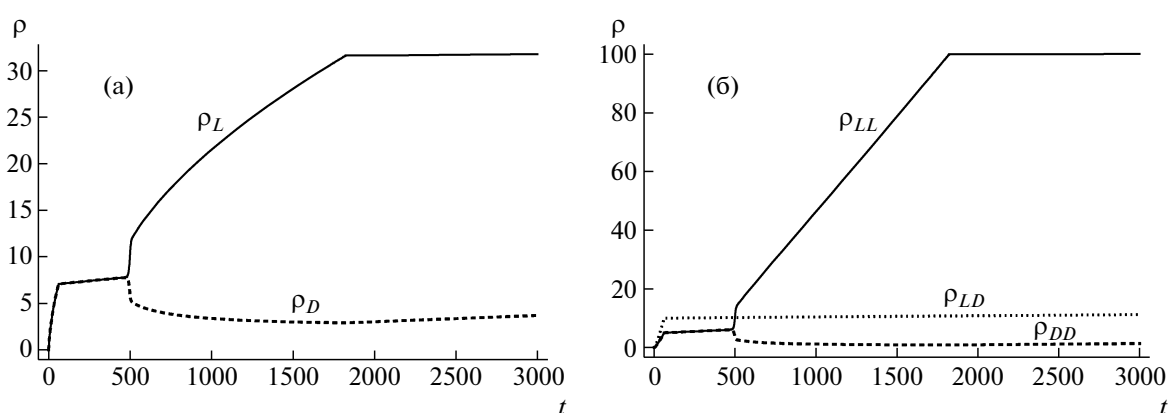


Рис. 5. Зависимости ρ_L и ρ_D (а) и ρ_{LL} , ρ_{DD} и ρ_{LD} (б) от времени.

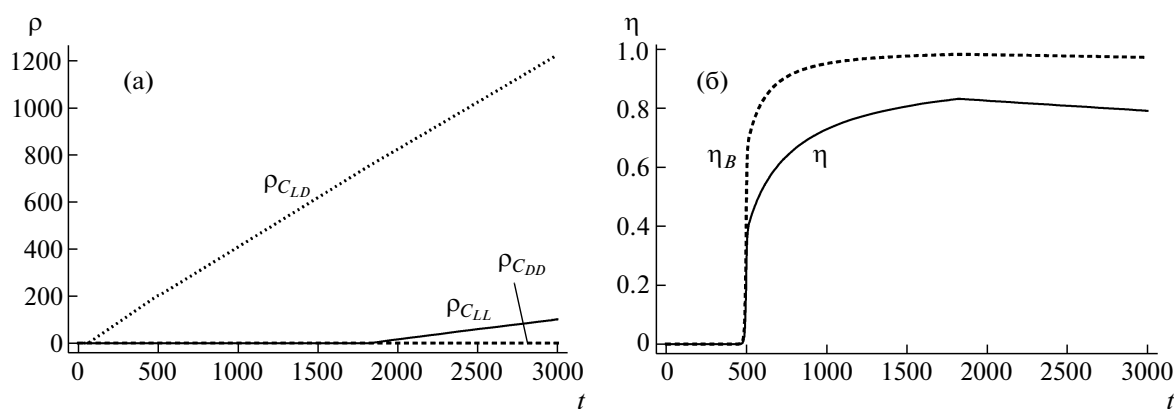


Рис. 6. Зависимость $\rho_{C_{LL}}$, $\rho_{C_{DD}}$ и $\rho_{C_{LD}}$ (а) и хиральных поляризации η и η_B (б) от времени.

осадка C_{LL} (рис. 6а), а энантиоселективность процесса кристаллизации/растворения начинает уменьшаться. Это хорошо заметно на рис. 6б, из которого видно, что хиральные поляризации начинают уменьшаться по достижению значения $t \approx 1800$.

Одинаковые растворимости диастереомеров. В данной работе вероятности соединения молекул L и D при столкновении считаются одинаковыми, что приводит к двойному коэффициенту для скорости создания LD по сравнению со скоростями синтеза LL или DD . В реальной ситуации

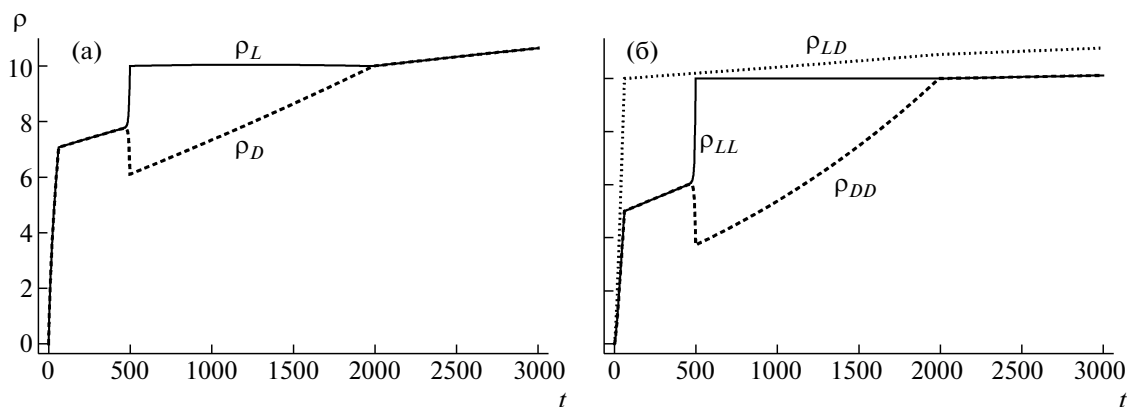


Рис. 7. Зависимости ρ_L и ρ_D (а) и ρ_{LL} , ρ_{DD} и ρ_{LD} (б) от времени.

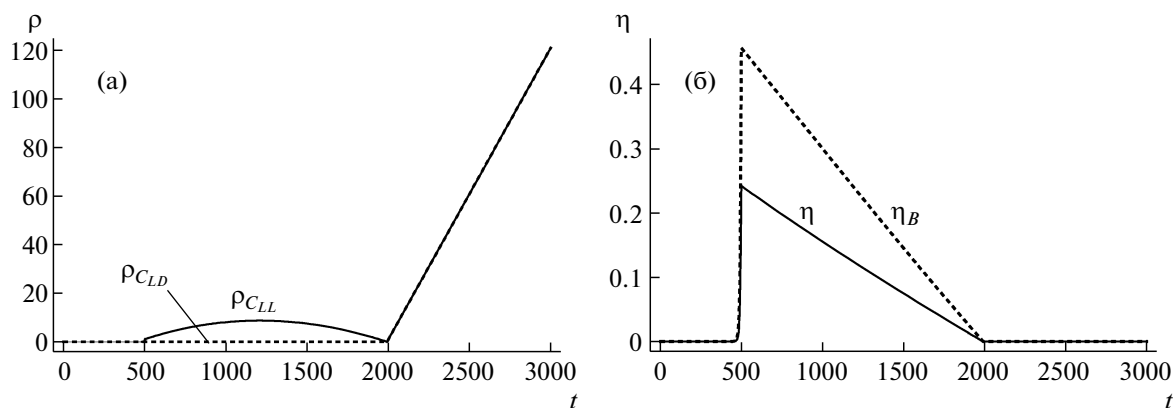


Рис. 8. Зависимость $\rho_{C_{LL}}$ и $\rho_{C_{DD}}$ (а) и хиральных поляризаций η и η_B (б) от времени.

могут существовать другие значения. В следующем примере дана иллюстрация того, что будет происходить, если значения всех похожих по смыслу параметров для L и D будут одинаковы. Считая все остальные коэффициенты для L , D и их производных (LL , DD , LD и их кристаллические формы) попарно или по тройкам одинаковыми, т.е. имея одинаковую растворимость для LL , DD и LD , только за счет дополнительного коэффициента 2 в скорости создания LD все равно получим дополнительную 100%-ную энантиоселективность. Несколько графиков для такого варианта приведены на рис. 7, 8. Все значения параметров такие же, как на рис. 4–6, за исключением максимальной концентрации LL (DD), которая в данных расчетах такая же, как и максимальная концентрация LD .

На рис. 7 показаны зависимости концентраций L и D (а) и DD , DD и LD (б). По сравнению с рис. 5 можно отметить следующее. Во-первых, до момента расщепления (значения $t \approx 500$) соответствующие графики совпадают. Однако при используемых значениях динамика системы такова,

что сразу после расщепления ρ_{LL} очень быстро упирается в границу растворимости ($\rho_{LL}^{\max} = \rho_{LD}^{\max}$). На графиках это происходит в очень узком диапазоне в районе $t \approx 500$. Однако как только ρ_{LL} достигает значения максимальной растворимости, начинается выпадение осадка C_{LL} .

В отличие от ситуации, рассмотренной на рис. 4–6, в данном случае выпадение осадка C_{LL} начинается существенно раньше, так как рассматривается ситуация, когда свойства LL , DD и LD одинаковы. Но как только начинается выпадение осадка C_{LL} , энантиоселективность процесса кристаллизации начинает уменьшаться, пока суммарная энантиоселективность не пересечет границу устойчивости при $t \approx 2000$ (рис. 7, 8). На рис. 8 показаны зависимости концентраций $\rho_{C_{LL}}$ и $\rho_{C_{DD}}$ (а) и хиральных поляризаций η и η_B (б) от времени. Хорошо видно, что при достижении концентрации LL критического значения (в районе $t \approx 500$, практически сразу после расщепления) хиральные поляризации начинают падать и

падают практически до нуля, т.е. энантиоселективность процесса кристаллизации/растворения исчезает при превышении определенной концентрации.

ВЛИЯНИЕ СЛАБОГО ВЗАИМОДЕЙСТВИЯ ПРИ НАПРАВЛЕННОМ НАРУШЕНИИ СИММЕТРИИ

Процессы накопления простого органического материала происходили постепенно и только глобальные во времени и пространстве факторы преимущества могли сыграть роль при пересечении системой границы неустойчивости. Единственным таким фактором является слабое взаимодействие. Разница в уровнях энергии между L и D ($g \sim 10^{-17}$) приводит к немного различающимся вероятностям распада L и D , соответственно L -аминокислоты и D -сахара, из которых построены все биологические соединения, являются чуть более устойчивыми [29–32]. Малое значение g означает, что только системы “глобального” масштаба с количеством молекул $N \gg g^{-2} \sim 10^{34}$ способны различить такое малое различие между энантиомерами из-за слабого взаимодействия [16–18]. Однако если имеется система такого масштаба и в ней происходит накопление органического материала, как показано на рис. 4–6, то при переходе через границу устойчивости система со статистической достоверностью окажется в более предпочтительном с точки зрения энергии состоянии. Хотя анализ влияния слабого взаимодействия на процессы при зарождении жизни на Земле был сделан достаточно давно, непонятно, почему результаты до сих пор остаются в разряде гипотез. Относительную точность направленного нарушения симметрии при образовании жизни на Земле можно оценить выше, чем, например, точность современного детектора нейтрино или любого другого современного высокоточного эксперимента.

Отметим, что в литературе достаточно часто говорится о возникновении одной хиральной молекулы [33], которая потом претерпевает автокаталитическое усиление. Возможно, такой подход в рамках масштабов Земли не имеет под собой достаточной основы, так как статистические флуктуации в количестве молекул составляют $\sqrt{N} \gg 1$ и поэтому разница в одну молекулу будет ничтожно мала. К тому же большие перепады внешних условий, которые существовали в начале образования Земли, также делают такое предположение достаточно сомнительным, поскольку перепад условий приводит к многократным переходам через границу неустойчивости. При этом любые усиления отдельных флуктуаций будут, по сути, пропадать и, как следствие, отдельные флуктуации будут усредняться как во времени, так и в

пространстве. Наоборот, именно многократные переходы через границу устойчивости позволяют выделиться различию между L и D . Как отмечалось в [6], сложные органические молекулы требуют практически 100%-ной хиральной поляризации. Так что если такая “супермолекула” и возникла бы в результате флуктуаций на этапе, когда близкая к 100% хиральная поляризация еще не достигнута, то она просто не смогла бы устойчиво реплицироваться. С другой стороны, если близкая к 100% хиральная поляризация уже достигнута, то необходимости в такой “супермолекуле” уже нет, так как становится возможной сборка длинных цепочек.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Рассмотрена модель связанных автокаталитических реакций с учетом процесса кристаллизации (выпадения осадка) соединения L и D . Модель весьма актуальна, так как многие органические вещества образуют нерастворимые (или плохо растворимые) диастереомеры.

Различие в физических свойствах диастереомеров является 100%-ным энантиоселективным фактором. При одинаковых свойствах диастереомеров наличие биномиальных коэффициентов при формировании пар из двух различных энантиомеров приводит к появлению дополнительного 100%-ного энантиоселективного фактора. Как следствие, даже простая модель двух связанных автокаталитических реакций с учетом кристаллизации диастереомеров становится способной достичь существенной хиральной поляризации в области слабой энантиоселективности самих автокаталитических реакций.

Наличие каналов реакций, позволяющих создавать более сложные молекулы, существенно ослабляет способность системы противостоять рацемизации. Таким образом, ответ, почему сложные органические молекулы способны функционировать только при почти 100%-ной хиральной поляризации, является следствием вывода: только те сложные молекулы, которые не могли образовываться ни в какой среде, кроме почти на 100% хирально поляризованной, “позволили” более простым молекулам “победить” в условиях сильной рацемизации, которая должна была существовать в начале образования Земли.

Если система уравнений, описывающих химические реакции системы, нестабильна, то в большинстве случаев нестабильность будет экспоненциальна. Таким образом, время развития нестабильности будет $\sim \log\left(\frac{1}{g}\right)$ вместо $\sim \frac{1}{g}$, где g – малый параметр, отличающий энантиомеры друг от друга.

Более сложные молекулы обладают большей хиральной поляризацией. Хотя данный вывод неоднократно приводится в литературе в рамках упрощенного анализа, в данной работе приводятся качественные показатели для данного результата в различных режимах.

Чем меньше различаются свойства диастереомеров, тем уже диапазон концентрации ρ_A^{tot} , при котором кристаллизация диастереомеров является энантиоселективным фактором.

В рамках оценки количества молекул, которые могли участвовать в реакциях в процессе образования жизни на Земле, статистическая точность на много порядков превышает расщепление между правыми и левыми энантиомерами за счет слабого взаимодействия, которое является глобальным во времени и пространстве фактором преимущества. Сделан вывод о том, что именно слабое взаимодействие является причиной наблюдающейся хиральности живой материи (преобладание *L*-аминокислот и *D*-сахаров).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ландау Л.Д., Лифшиц Е.М. Электродинамика сплошных сред. 2 изд. М.: Наука, 1982. 624 с.
2. Федоров Ф.И. Оптика анизотропных сред. Минск: Изд-во АН БССР, 1958. 379 с.
3. Банн Ч. Кристаллы. Их роль в природе и науке. М.: Мир, 1970. 312 с.
4. Пастер Л. Избранные труды Т. 1 / Под ред. Имшенецкого А.А. М.: Изд-во АН СССР, 1960.
5. Гольданский В.И., Кузьмин В.В. // УФН. 1989. Т. 1. С. 157.
6. Аветисов В.А., Гольданский В.И. // УФН. 1996. Т. 166. С. 8.
7. Palyi G., Zucchi C., Caglioti L. // Elsevier Sci. 2004.
8. Toxvaerd S. // Int. J. Astrobiology. 2005. V. 4. № 1. P. 43.
9. Meierhenrich U. Amino Acids and the Asymmetry of Life: Caught in the Act of Formation. Springer, 2008. 264 с.
10. Miller S.L., Cleaves H.J. Prebiotic Chemistry on the Primitive Earth, Systems Biology. V. I. Genomics (Series in Systems Biology). 1-st edition USA: Oxford University Press, 2006.
11. Blackmond D.G. // Phil. Trans. R. Soc. B. 2011. P. 2857.
12. Галимов Э.М. Феномен жизни: между равновесием и нелинейностью. Происхождение и принципы эволюции. М. Изд-во URSS.ru. 2006. 256 с.
13. Frank F.C. // Biochim. Biophys. Acta. 1953. V 11(4). P. 459.
14. Kawasaki T., Suzuki K., Shimizu M. et al. // Chirality. 2006. № 7. P. 479.
15. Suzuki K., Hatase K., Nishiyama D. et al. // J. Systems Chem. 2010. V. 1. P. 5
16. Morozov L.L., Kuzmin V.V., Goldanskii V.I. // Sov. Sci. Rev. D. 1984. P. 357.
17. Morozov L.L., Kuz'min V.V., Goldanskii V.I. // Origins Life. 1983. V. 13. P. 119.
18. Морозов Л.Л., Кузьмин В.В., Гольданский В.И. // Письма в ЖЭТФ. 1984. Т. 39. С. 344.
19. Breslow R. // Tetrahedron Let. 2011. V. 523 (17). P. 2028.
20. Andrews S.S., Dinh T., Arkin A.P. // Stochastic Models of Biological Processes 2009. P. 8730.
21. Gillespie D.T. // J. Chem. Phys. 2000. V. 113. P. 297.
22. Gillespie D.T. // Phys J. Chem A. 2002. V. 106. P. 5063.
23. Gadgil C., Lee C.H., Othmer H.G. // Bull. Math. Biol. 2005. V. 67. P. 901.
24. Jahnke T., Huisinga W. // J. Math Biol. 2007. 54. P. 1.
25. Erban R., Chapman S.J., Maini P.K. // <http://arxiv.org/abs/0704.1908>
26. LeVeque R. Finite Difference Methods for Ordinary and Partial Differential Equations: Steady-State and Time-Dependent Problems // Classics in Applied Mathematics, SIAM, 2007.
27. Dokoumetzidis A., Macheras P. // Int. J. Pharmaceutics. 2006. V. 321. № 1–2. P. 1.
28. Bajic V.B., Wee T.T. Information Processing and Living Systems. World Scientific Publishing Company, 2005.
29. Mason S.F., Tranter G.F. // Mol. Phys. 1984. V. 53. P. 1091.
30. Letokhov V.S. // Phys. Lett. A. 1975. V. 53. P. 275.
31. Tranter G.E. // Nature (London). 1985. V. 318. P. 172.
32. MacDermott A.J., Tranter G.F., Trainor S.J. // Chem. Phys. 1992. V. 194. P. 152.
33. Caglioti L., Palyi G. // Rend. Fis. Acc. Lincei. 2013. V. 24. P. 1.