

# Maria Romanow-Broniarek

---

## Prebiotyczne pochodzenie asymetrii optycznej

---

Studia Philosophiae Christianae 15/1, 181-195

---

1979

Artykuł został zdigitalizowany i opracowany do udostępnienia w internecie przez Muzeum Historii Polski w ramach prac podejmowanych na rzecz zapewnienia otwartego, powszechnego i trwałego dostępu do polskiego dorobku naukowego i kulturalnego. Artykuł jest umieszczony w kolekcji cyfrowej [bazhum.muzhp.pl](http://bazhum.muzhp.pl), gromadzącej zawartość polskich czasopism humanistycznych i społecznych.

Tekst jest udostępniony do wykorzystania w ramach dozwolonego użytku.

MARIA ROMANOW-BRONIAREK

## PREBIOTYCZNE POCHODZENIE ASYMETRII OPTYCZNEJ

1. Wstęp. 2. Asymetria a samoodtworzenie 3. Koncepcje powstania asymetrii optycznej 3.1. Koncepcje indeterministyczne 3.2. Koncepcje deterministyczne 4. Uwagi końcowe

### 1. WSTĘP

Nauki biologiczne zajmują się badaniem organizmów żywych. Podejmują one próbę scharakteryzowania systemów żywych poprzez poznanie złożonych i różnorodnych struktur i zjawisk życiowych, stosując takie metody badawcze jak: eksperyment, obserwacja, klasyfikacja, metoda porównawcza, historyczna oraz metody zaczerpnięte z innych nauk (np. chemii, fizyki, logiki, matematyki, statystyki ...). Samo jednak określenie, czym jest życie, wydaje się należeć raczej do zadań filozoficznych.<sup>1</sup> Wyjaśnienie istoty życia jest frapujące samo w sobie, chociaż miałyby również znaczenie praktyczne. Wskazanie czynników stanowiących o tym, że dany obiekt nazywany żywym, wymaga studiów tak przyrodniczych, jak i refleksji filozoficznej. „Zjawiska biologiczne i samo życie należą do problemów granicznych, »zajmują« tereny z pogranicza świata martwego i żywego, a w aspekcie poznawczym badane są przez różnorodne dyscypliny naukowe. Stąd im większa różnorodność sposobów badania zjawisk życiowych, tym doskonalsze zrozumienie ich istoty i funkcjonowania”<sup>2</sup>.

Podobnie wyjaśnienie pochodzenia i ewolucji życia w sposób zasadniczy musi rzutować na poznanie jego istoty<sup>3</sup>. Śle-

<sup>1</sup> Sz. W. Ślaga, Próba uściślenia Tomaszowego określenia istoty życia, *Studia Philosophiae Christianae*, 10 (1974) 2, 67—99.

<sup>2</sup> Sz. W. Ślaga, *Nauki biologiczne a filozofia biologii*, Znak, 185 (1969) 1439—1440.

<sup>3</sup> Jest to dość rozpowszechniona, chociaż nie podzielana przez wszystkich, teza A. I. Oparina. Por. jego prace: *Priroda żizni i problema jeje proischożdienija*, w: *Kriterii żiwogo*, pod red. B. Spaskogo i A. Rudenka, Moskwa 1971, 9; *Puti stanovlenija biologičeskoj organizacii*, w: *Rozwicie koncepcii strukturalnych urowniej w biologii*, Moskwa 1972, 235.

dzenie powiązań pomiędzy rolą przypadku i konieczności w historii życia na Ziemi pozwala głębiej uchwycić pewne aspekty bytu żywego. Problematyka genezy życia organicznego z materii nieożywionej charakteryzuje się złożonością i wieloaspektowością, dlatego też do pełnej rekonstrukcji minionych dziejów Ziemi może przyczynić się efektywne współdziałanie wielu różnych dyscyplin naukowych (zarówno poszczególnych nauk biologicznych, jak i innych nauk, głównie biochemii, biofizyki, geologii, astronomii i in.). Bez wątpienia wkład chemii i fizyki w rozwiązanie zagadnienia powstania i ewolucji życia jest znaczny. Świadczą o tym z jednej strony sukcesy badań nad termodynamiką procesów nieodwracalnych (L. Onsager, I. Prigogine, G. Nicolis, A. Băbloyantz i inni), z drugiej zaś strony wyniki eksperymentów chemicznych i biochemicznych (symulujących poszczególne etapy ewolucji materii) oraz budowane w oparciu o uzyskane dane modele pochodzenia życia: np. fizykalne (M. Eigen, I. Prigogine, H. Kuhn) czy biochemiczne (A. I. Oparin, S. W. Fox, A. Dauvillier).

Praca niniejsza, nawiązująca do nurtu fizykalnych badań nad abiogenezą, poświęcona jest analizie problemu powstania asymetrii optycznej na Ziemi. Powszechnie znaną osobliwością przyrody ożywionej jest faworyzowanie przez nią jednego ze stereoisomerów danego związku organicznego. Konfiguracja każdego ze stereoisomerów jest termodynamicznie niestabilna w porównaniu z ich mieszaniną czyli racematem. Stąd w przyrodzie nieożywionej spotykamy się głównie z formami racemicznymi. Inaczej rzecz ma się z materią ożywioną. Amino-kwasy zawarte w proteinach wykazują L-konfigurację. Większość cukrów, biologicznie ważnych, ma konfigurację D. Przyjmuje się, że asymetria i życie są ściśle powiązane ze sobą<sup>4</sup>. G. Wald stwierdza, że żadna inna właściwość chemiczna nie odróżnia w taki sposób substancji żywej od jakiegokolwiek innej, jak jej aktywność optyczna<sup>5</sup>. Niektórzy tę cechę drobin żywych nazywają zwierciadlanym ekskluzywizmem. Ta właściwość naszej biosfery jest jednym z najtrudniejszych a zarazem jednym z podstawowych problemów ewolucji przedbiologicznej.

<sup>4</sup> W. Thiemann, W. Darge, *Experimental Attempts for the Study of the Origin of Optical Activity on Earth*, w: *Cosmochemical Evolution and the Origins of Life*, Dordrecht-Holland, 1974, vol. I, 264: *Asymmetry and life are interdependent on each other; they are the result a feed-back process.*

<sup>5</sup> G. Wald, *The Origin of Optical Activity*, *Annals of the New York Academy of Sciences*, 69 (1957) 352.

W pierwszej części pracy (2) podano kilka niezbędnych informacji na temat izomerii i asymetrii optycznej oraz zanalizowano krótko znaczenie asymetryczności dla samoodtworzenia się organizmów żywych. Stwierdza się, że badania nad samoodtworzeniem wskazują na konieczność stereohomogennej budowy organizmów żywych na poziome cząsteczkowym, nie wyjaśniają jednak, dlaczego z dwóch możliwych form zwierciadlanych została wybrana właśnie ta, a nie jej optyczny antypod. Wydaje się, że rozwiązanie tego zagadnienia należałoby poszukiwać w badaniach z zakresu prebiotycznej ewolucji organizmów żywych (3).

Wśród spotykanych w literaturze stanowisk co do powstania asymetrii optycznej na Ziemi można wyróżnić dwie grupy. Do pierwszej zaliczylibyśmy tych, którzy sądzą, że ewolucyjny wybór danych enancjomerów miał charakter akcydentalny (3.1.). W drugiej grupie zebrano prace autorów, którzy usiłują znaleźć określoną przyczynę fizyczną obecnego stanu rzeczy (3.2.).

## 2. ASYMETRIA A SAMOODTWARZANIE

Dany przedmiot będzie asymetryczny w  $n$ -wymiarowej przestrzeni, jeżeli przejawia  $(n + 1)$  „własności”. I tak np. trójkąt, który definiujemy podając trzy własności, np. trzy długości boków lub dwie długości i jeden kąt jest asymetryczny na płaszczyźnie. Atom węgla z czterema różnymi podstawnikami jest asymetryczny w trójwymiarowej przestrzeni<sup>6</sup>. Przy tym mogą powstawać niesymetryczne konfiguracje, pozostające do siebie w takim stosunku, jak przedmiot do swego lustrzanego odbicia. Takie formy nazwano enancjomerami, enancjostereoisomerami, antypodami optycznymi lub też izomerami optycznymi. Przedmiotów asymetrycznych nie można nałożyć na siebie w rzeczywistości, operację taką można by zrealizować jedynie poprzez przenoszenie przedmiotów do przestrzeni o większej liczbie wymiarów: np. trójkąta w przestrzeń trójwymiarową. A jest to niemożliwe w przypadku realnie istniejących obiektów.

Z asymetrycznością cząsteczek organicznych związane jest zjawisko aktywności optycznej, polegające na skręcaniu płaszczyzny polaryzacji światła spolaryzowanego liniowo. Cząsteczki czy substancje, skręcające światło w prawo zwie się prawo-

<sup>6</sup> T. L. V. Ullbricht, *Asymmetry: the Non-Conservation of Parity and Optical Activity*, Quarterly Reviews, 13 (1959) 59.

skrętnymi i oznacza małą literą „d” lub znakiem (+). Natomiast ich antypody optyczne — lewoskrętnymi i oznacza małą literą „l” lub znakiem (—). Jednak określenie aktywności optycznej jest bardzo skomplikowane. Należy bowiem uwzględnić zarówno kierunek skręcalności, jak też konfigurację przestrzenną związku. Tak np. z faktu, iż aminokwasy występujące w białkach organizmów żywych mają lewą formę ze względu na konfigurację podstawników przy atomie węgla, nie wynika jeszcze to, że skręcają one płaszczyznę polaryzacji światła w lewo. Bowiem obrót płaszczyzny polaryzacji światła uzależniony jest także od struktury łańcuchów bocznych. Dla określenia przestrzennej konfiguracji przyjęto (sugestia A. Wohla i K. Freudenberg), że wszystkie cząsteczki mające przy ostatnim atomie asymetrycznym taki układ grup, jak cząsteczki prawoskrętnego aldehydu glicerynowego, oznaczają się literą D, zaś ich antypody — literą L, bez względu na sposób skręcania przez nie światła spolaryzowanego liniowo.

W 1815 r. J. B. Biot stwierdził, że roztwory cukru, kamfory i kwasu winowego skręcają płaszczyznę polaryzacji światła spolaryzowanego liniowo. Przy tym obracanie płaszczyzny polaryzacji musiało mieć swe źródło w strukturze każdej cząsteczki, a nie w sieci krystalicznej jak to ma miejsce w przypadku niektórych kryształów: np. kwarcu.

Pierwszego rozdziału substancji racemicznej czyli nieaktywnej optycznie dokonał L. Pasteur w roku 1848. Badał on kryształy kwasu winowego, obracającego płaszczyznę polaryzacji światła zawsze w tym samym kierunku oraz kryształy kwasu gronowego, nieaktywnego optycznie pomimo iż substancje te są identyczne pod względem chemicznym. Pasteur stwierdził, że kryształy kwasu winowego są jedną z form enecjomerycznych, podczas gdy kryształy kwasu gronowego zawierają mieszaninę takiej samej ilości cząsteczek lewych i prawych. On też jako pierwszy wysunął tezę, że zjawiska asymetryczne muszą mieć asymetryczną przyczynę<sup>7</sup> i że asymetryczność substancji tworzących organizmy żywe stanowi granicę pomiędzy chemią materii nieożywionej i ożywionej.

W 1873 r. J. Wislicenus wykazał, że dwa izomery optyczne

<sup>7</sup> J. B. S. Haldane w: *Pasteur and Cosmic Asymmetry*, Nature, 185 (1960) 87, właśnie tak interpretuje następującą wypowiedź L. Pasteura: *Il faut de toute nécessité que des actions dissymétriques président pendant la vie à l'élaboration des vrais principes immédiats naturels dissymétriques.*

(antypody) różnią się jedynie kierunkiem skręcania światła spolaryzowanego, zaś inne właściwości fizykochemiczne mają identyczne. Strukturalne wyjaśnienie zagadnienia aktywności optycznej cząsteczek podali w 1847 r., niezależnie od siebie, J. H. van't Hoff i J. A. Bel, proponując tetraedryczny model atomu węgla<sup>8</sup>.

Związki chemiczne występujące poza żywymi organizmami, jak również substancje sztucznie otrzymanywane w laboratorium (pod warunkiem, że synteza przebiega bez udziału czynników warunkujących asymetrię) znajdują się w formie racemicznej tzn. zawierają identyczne ilości enancjomerów. Są więc one optycznie nieaktywne. Dzieje się tak dlatego, że siły działające w obrębie przyrody są siłami symetrycznymi, nie powodującymi asymetrii. Stąd, zgodnie z prawami przypadku, powstają równe ilości cząsteczek L i D. Racemat jest formą bardziej stabilną, w warunkach normalnych, niż konfiguracja L lub D. Natomiast w obrębie materii ożywionej spotykamy się z specyficzną wybiórczością organizmów, syntetyzujących białka z L-aminokwasów, zaś węglowodany z D-monosacharydów.

Badania naukowe<sup>9</sup> wykazały, że biomolekuły, zbudowane tylko z jednego izomeru optycznego mają uzasadnienie termodynamiczne i biologiczne. Tak np.  $\alpha$ -helikoida peptydu jest stabilniejsza i trwalsza, jeżeli utworzona jest z jednego enancjomeru. Polimeryzacja aminokwasów tylko L lub D w peptydy zachodzi znacznie szybciej i łatwiej w porównaniu z polimeryzacją cząsteczek mieszanych. Asymetria cząsteczek organicznych jest konieczna dla organizmów żywych, bowiem służy odnowie ich uporządkowania przy samoodtwarzaniu. Regulatorami biosyntezy mogą być właśnie tylko takie molekuły. Molekuły „nieczyste” („mieszane”) nie są zdolne do przekazania porządku wyjściowego przy autoreprodukcji<sup>10</sup>.

Uporządkowana struktura organizmów żywych związana jest

<sup>8</sup> E. C. Weaver, *Asymmetry*, w: *The Encyclopedia of Chemistry*, Von Nostrand Reinhold Company, New York 1973, 115—116.

<sup>9</sup> Por. np. W. Kunicki-Goldfinger, *Dziedzictwo i Przyszłość*, PWN, Warszawa 1974, 170; L. L. Morozow, E. I. Fiedin, *O znaczeniu kiralnej czystoty biomolekuł dla samowosproizwiedzenia organizmów*, *Biofizyka*, XXI (1976) 238—247; Hans Kuhn, *Self-Organization of Molecular Systems and Evolution of the Genetic Apparatus*, *Angewandte Chemie, International Edition in English*, 11 (1972) pisze na s. 801: *Incorporation of just one molecule having the wrong chirality destroys the tight packing present in the helix.*

<sup>10</sup> L. L. Morozow, E. I. Fiedin, dz. cyt., 238, 239, 246 i inne.

z kształtowaniem informacji, która wpływa na proces samoodtworzenia się. Na poziomie molekularnym informacja zapisana w cząsteczce regulatora użytkowana jest jako instrukcja syntezy. Z eksperymentów, w których śledzono kontakty molekuł w cieczy wynika, że różnice w kodzie cząsteczek mogą determinować zarówno stabilność molekuł z nimi zespolonych, jak i różne lokalne zmiany w molekułach z nimi się kontaktujących. Wyniki te pozwalają sądzić o zdolności rozpoznawania kodu „partnera” przy współdziałaniu.

Na podstawie analizy oddziaływania stereoizomerów, utworzonych z dwóch jednakowych emancjomerów ll i dd oraz molekuły ld stwierdzono, że cząsteczki wskaźniki ll lub dd są zdolne do rozpoznawania wszystkich badanych typów kodu np. ll, dd, ld). Inaczej ma się sprawa z cząsteczką ld, która w jednakowy sposób reaguje tak na kod ll jak i na dd. Teoretycznie cząsteczka „czysta” może rozpoznać wszystkie możliwe typy kodu<sup>11</sup>.

Rozpoznawanie kodu biomolekuł przez fermenty-regulatory ich syntezy jest koniecznym elementem przekazu informacji od molekuły „rodzicielskiej” do „potomnej”. Tylko regulator zbudowany z jednakowych antypodów optycznych może rozpoznać kod wszystkich możliwych stereoizomerów i jest zdolny do ochrony wyjściowego kodu przy samoodtworzeniu. Regulator „nieczysty” nie jest w stanie odróżnić formy z określonym kodem od innych stereoizomerów. Przy przekazie informacji taka molekuła może wytworzyć z równym prawdopodobieństwem mnogość „potomków” z różnym kodem. Prowadzić to będzie przy samoodtworzeniu do chaosu w uporządkowaniu na molekularnym poziomie organizacji biosystemu i straty informacji przy autoreprodukcji<sup>12</sup>.

Chociaż więc względnie łatwo, niejako a posteriori, można z termodynamicznego i biologicznego punktu widzenia zrozumieć dlaczego skomplikowane układy biologiczne zbudowane są z asymetrycznych cząsteczek, to znacznie trudniej jest wyjaśnić, dlaczego wybór padł na L-białka i D-cukry, a nie ich antypody optyczne.

### 3. KONCEPCJE POWSTANIA ASYMETRII OPTYCZNEJ

Trudnością samą w sobie jest próba zdefiniowania powstania aktywności optycznej. K. Harada określa je „jako poja-

<sup>11</sup> Tamże, 244.

<sup>12</sup> Tamże, 246.

wienie się pewnej ilości optycznie czynnych związków organicznych na jakimś ograniczonym obszarze pierwotnej Ziemi<sup>13</sup>. Po tej inicjacji winniśmy obserwować wzrost liczby optycznie aktywnych cząsteczek. Zdaniem Harady proces inicjacji mógł mieć miejsce wielokrotnie.

Warto odnotować, że nie wszyscy badacze zgadzają się, by powstanie i rozwój optycznie aktywnych molekuł organicznych na Ziemi wiązać z ewolucją chemiczną. S. W. Fox sądzi, że eksperymenty termiczne potwierdzałyby raczej starą ideę o powstaniu stereohomogenności podczas ery biologicznej a nie wcześniej. Przy badaniu niższych form bakterii, stwierdzono w proteinach zawartość tak D- jak i L-aminokwasów, co jest drugą przesłanką skłaniającą Foxa ku tej hipotezie<sup>14</sup>. M. G. Rutten przestrzega jednak w swej książce, by z faktu, że obecna aktywność optyczna wiązana jest z materią żywą nie wnioskować o tym, iżby geologiczne dowody istnienia związków optycznie czynnych miały świadczyć o istnieniu życia w czasach, z których pochodzą badane skały<sup>15</sup>. A tak czyni np. B. Nagy i wsp.<sup>16</sup>, którzy badając chondryty Orgueil (meteoryt ten spadł 14 maja 1864 r. w pobliżu Orgueil i Compas we Francji) stwierdzili, że zawierają one frakcje aktywne optycznie, co przyjmują za dowód biologicznego pochodzenia badanych związków. Na marginesie warto zaznaczyć, że badania te nie zostały potwierdzone przez prace R. Hayatsu<sup>17</sup>. Nie stwierdził on, iżby kwasy tłuszczowe i węglowodany z Orgueil wykazywały skręcalność optyczną większą niż błąd doświadczenia.

Większość teorii zmierzających do wyjaśnienia pochodzenia

<sup>13</sup> K. Harada, *Origin and Development of Optical Activity of Organic Compounds on the Primordial Earth*, *Naturwissenschaften* 57 (1970) 115.

<sup>14</sup> S. W. Fox, *The Chemical Problem of Spontaneous Generation*, *Journal of Chemical Education*, 34 (1957), 472.

<sup>15</sup> M. G. Rutten, *Proischożdienje żizni* (tłum. z ang. J. M. Frołow), Moskwa 1973, 291. Na możliwość istnienia aktywności optycznej w nieobecności życia wskazuje również S. W. Fox w książce napisanej z K. Dose, *Molekularnaja ewolucija i wozniknowlienie żizni* (tłum. z ang. T. I. Torchowskaja), Moskwa 1975, 281—289. Autorzy podkreślają jednak, że: procesy ewolucyjne przebiegające po nastaniu ery biologicznej brały udział w powstawaniu substancji optycznie aktywnych (s. 285).

<sup>16</sup> B. Nagy, M. T. J. Murphy, V. E. Modzeleski, G. Rouser, G. Claus, D. J. Hennessy, U. Colombo, F. Gazzarini, *Optical Activity in Saponified Organic Matter. Isolated from the Interior of the Orgueil Meteorite*, *Nature*, 202 (1964) 228—230.

<sup>17</sup> R. Hayatsu, *Optical Activity in the Orgueil Meteorite*, *Science*, 149 (1965) 443—447.



stereohomogenności biosfery, poszukuje jej początków w okresie prebiotycznym, czyli między 4,5—3,1 mld lat temu. Jest znamiennym, że L. Pasteur, który przyjmował istnienie ostrej granicy między materią ożywioną a nieożywioną, przypisał asymetrię Wszechświatowi, a nie działaniu „sił naturalnych”. Zwrócił na to uwagę J. B. S. Haldane<sup>18</sup>.

Rozważanie traktujące o powstaniu aktywności optycznej na Ziemi można ująć w dwie grupy<sup>19</sup>.

1. poglądy przyjmujące, że pojawienie się aktywności optycznej było procesem przypadkowym (losowym),
2. koncepcje detemistyczne wychodzące z założenia, że w erze prebiotycznej istniały czynniki asymetryczne, które doprowadziły do obecnej stereohomogennej biosfery.

### 3.1. KONCEPCJE INDETERMISTYCZNE

Osnowę spekulacji naukowych pierwszego typu stanowi spontaniczny rozdział asymetryczny nieaktywnych optycznie substratów. Procesy takie przebiegają w układach znajdujących się w stanie odległym od stanu równowagi. Przykładem może być rozdzielanie substancji racemicznej metodami krystalizacji wybiórczej. Rozdziałem nazywamy proces, podczas którego optycznie aktywna forma związku chemicznego wydzielona zostaje z racematu. Produkt nie musi być formą czystą. Wystarczy, by zawierał mieszaninę d- i l-izomerów w nierównym stosunku<sup>20</sup>. Wybiórcza krystalizacja może być przeprowadzona na dwa sposoby:

- przez zaszczepienie materiałów niesymetrycznych,
- spontaniczny rozdział z roztworu przesyconego (bez zaszczepienia).

K. Harada i S. W. Fox<sup>21</sup> wybrali pierwszą drogę i uzyskali

<sup>18</sup> J. B. S. Haldane, dz. cyt. s. 87, przetacza następującą wypowiedź L. Pasteura: *Quelle peut être la nature de ces actions dissymétrique? Je pense, quant à moi, qu'elles sont d'ordre cosmique. L'univers est un ensemble dissymétrique et je suis persuadé que la vie, telle qu'elle se manifeste à nous, est fonction de la dissymétrie de l'univers ou des conséquences qu'elle entraîne, l'univers est dissymétrique.*

<sup>19</sup> Por. W. Thiemann, W. Darge, dz. cyt., 263 oraz V. Vitagliano i A. Vitagliano, *A Simple Kinetic Model of Pre-biotic Asymmetric Syntheses*, *Gazzetta Chimica Italiana*, 106 (1976) 509—519.

<sup>20</sup> Krytycznego zestawienia prac dotyczących rozdziału izomerów optycznych metodami krystalizacji wybiórczej dokonał R. M. Secor w artykule, *Resolution of Optical Isomers by Crystallization Procedures*, *Chemical Reviews*, 63 (1963) 297—309.

<sup>21</sup> K. Harada i S. W. Fox, *A Total Resolution of Aspartic Acid Copolymer Complex by Inoculation*, *Nature*, 194 (1962) 768.

prawie całkowite rozdzielanie każdej formy optycznej kwasu aminobursztynowego wydajność (70—75<sup>0/0</sup>) z przesyconego roztworu kompleksu miedziowego tegoż kwasu. Przyjmuje się, że związki organiczne mogły krystalizować podczas odparowywania wody z „pierwotnego bulionu”. Proces ten mógł prowadzić do rozdzielania antypodów optycznych. Istotnym etapem mogła być stereoselektywna adsorpcja na kwarcu. Kwarc jest typowym przedstawicielem kryształów optycznie aktywnych. Wg V. M. Goldschmidta z doświadczeń producentów aparatury optycznej wynika, że prawoskrętny kwarc spotykano dziesięciokrotnie częściej niż lewoskrętny. Jeśli opinia o lokalnej przewodzie jednej odmiany nad drugą byłaby prawdziwa, wówczas tego typu ogniska mogłyby zapoczątkować wybiórczą krystalizację związków organicznych na Ziemi<sup>22</sup>. Krystalizacja ta mogła przebiegać, o ile szybkość wzrostu kryształów była o kilka rzędów większa od szybkości zarodkowania. W. Thiemann i W. Darge wnioskuje, że ponieważ stwierdzono w badaniach laboratoryjnych szybki przebieg spontanicznych syntez skomplikowanych produktów z prostych substratów, pogląd o bardzo wolnym zarodkowaniu nie da się utrzymać jako baza dla czysto przypadkowej ewolucji<sup>23</sup>.

Hipotezę o spontanicznej krystalizacji bez zaszczepienia jako źródła optycznej aktywności związków organicznych również jest trudno obronić. Wydaje się mało prawdopodobnym, by w warunkach pierwotnej Ziemi nie następowało zaszczepienie przesyconych roztworów<sup>24</sup>.

Zdaniem V. Vitagliano<sup>25</sup> mechanizm krystalizacji wybiórczej ma charakter „statyczny” i stąd nie pozwala na kontynuowanie rozwoju, na ewolucję. Dlatego, wg tych autorów, bardziej przekonujące są modele dynamiczne proponowane w oparciu o kinetykę nierównowagową (*far-from-equilibrium*). Autorzy ci przeprowadzają analizę następującego modelu. Wymagany jest mechanizm kinetyczny, który prowadzi do większej ilości niż jeden stan stacjonarny. Z analizy wynika, że w pierwotnym równoległym rozwoju odmian L i D, jedna z nich uzyskała niewielką przewagę stężeniową. Ta niewielka fluktuacja stężeniowa sprawiła, że dalszy wspólny wzrost obu enancjomerów był „nieekonomiczny”. Cały układ został

<sup>22</sup> Por. K. Harada, dz. cyt., 115—116.

<sup>23</sup> W. Thiemann i W. Darge, dz. cyt., 265.

<sup>24</sup> K. Harada, dz. cyt., 117.

<sup>25</sup> V. Vitagliano, A. Vitagliano, dz. cyt., 510 i następne.

pchnięty w kierunku dominacji jedynie jednego antypodu (*catastrophic change*)<sup>26</sup>.

Koncepcje przypadkowego powstania stereohomogenności biosfery nie wydają się być zadowalające. Dotychczas zebrany materiał doświadczalny i teoretyczny nie pozwala sądzić, by w warunkach pierwotnej Ziemi mogły zrealizować się proponowane modele.

### 3.2. KONCEPCJE DETERMINISTYCZNE

Wielu uczonych prowadzi poszukiwania przyczyn fizycznych, które zdeterminowały powstanie i rozwój aktywności optycznej materii ożywionej. Przyczyny te upatruje się:

- a. bądź w zewnętrznym czynniku asymetrycznym,
- b. bądź w różnicach co do wewnętrznych własności związków organicznych<sup>27</sup>.

Ad. a. Najczęściej przyjmowanym zewnętrznym czynnikiem fizycznym jest światło. Możliwość wykorzystania światła kołowo spolaryzowanego do syntezy optycznie czynnych związków sugerował Van't Hoff w początkach naszego stulecia. Pierwszej całkowitej syntezy asymetrycznej związków organicznych przy udziale światła spolaryzowanego dokonali G. Karagunis i G. Drikos w 1933 r. Model wyjaśniający obecność światła kołowo spolaryzowanego przedstawił w 1904 r. A. Byk. Postulował on, że liniowo spolaryzowane światło, odbijając się od powierzchni Ziemi, mogło pod wpływem jej pola magnetycznego ulec częściowemu prawoskrętnemu spolaryzowaniu. Wiadomo, że używając prawoskrętnie spolaryzowanego światła, możemy otrzymać d-kwas winowy<sup>28</sup>. W 1971 r. Lars Mörtberg<sup>29</sup> przedyskutował zależność między asymetrią układu planetarnego z asymetrią cząsteczkową. Wykazał on, że układ planetarny jest asymetryczny w każdym położeniu na orbicie, o ile kąt ( $\alpha$ ) nachylenia płaszczyzny równikowej do płaszczyzny orbity jest różny od zera. Wielkość spolaryzowania światła spolaryzowanego asymetrią układu jest, wg autora, trudna do oszacowania i byłaby ona mała w obecnych warunkach na Ziemi (cienka atmosfera, słabe pole magnetyczne, mały kąt ( $\alpha$ )). Mörtberg sądzi jednak, że kilka miliardów lat temu sytuacja mogła różnić się znacznie od dzisiejszej.

<sup>26</sup> Tamże, 516.

<sup>27</sup> W. Thiemann, W. Darge, dz. cyt., 266.

<sup>28</sup> K. Harada, dz. cyt., 115.

<sup>29</sup> L. Mörtberg, *Nonbiotic Origin of Optical Activity*, Nature, 232 (1971) 105—107.

Ostatnio B. Nordenowi<sup>30</sup> udało się częściowo rozdzielić izomery optyczne kwasu winowego,  $\alpha$ -alaniny i kwasu glutaminowego przez naświetlanie kołowo spolaryzowanym światłem ultrafioletowym. Autor podkreśla, że warunki naświetlania, jakie stosował w swych doświadczeniach, pozostają w zgodności z obecnie przyjmowanymi hipotezami, co do składu absorbowanego promieniowania ultrafioletowego na pierwotnej Ziemi. I wnioskuje stąd, że L-aminokwasy mogły właśnie na tej drodze osiągnąć przewagę nad swym izomerem optycznym.

Niektórzy autorzy<sup>31</sup> wątpią jednak, by naturalne światło częściowo spolaryzowane kołowo mogło być przyczyną rozdzielenia enancjomerów. Argumentują oni, że stopień polaryzacji światła jest zbyt mały, aby mógł odegrać istotną rolę w powstaniu aktywności optycznej. Wydaje się jednak, że argument ten nie jest wystarczającym. Jak wynika z przedstawionych poglądów o przypadkowym powstaniu stereoselektywności, spowodowanie nieznacznej przewagi jednego z izomerów optycznych wystarcza dla ukierunkowania przebiegu dalszej ewolucji. Tak więc kołowo spolaryzowane światło mogłoby być przyczyną tej „katastroficznej zmiany”. Światło spolaryzowane przyjmowane jest również jako „ogniwo pośrednie” w poglądach głoszących, że asymetria cząsteczkowa była predeterminowana na poziomie cząstek elementarnych.

Po odkryciu przez T. D. Lee i C. N. Yanga (1956) asymetryczności na poziomie cząstek elementarnych zaczęto zastanawiać się, czy istnieje związek między nią a asymetrią poziomu molekularnego. T. L. V. Ulbricht<sup>32</sup> zaznacza, że związek ten byłby możliwy, jeśli istniałby wtórny efekt pośredniczący między tymi poziomami. Jest on niezbędny, gdyż dynamiczne oddziaływanie praktycznie nie zachodzi między zbyt oddalonymi od siebie poziomami energetycznymi. Tym zjawiskiem pośredniczącym mogło być światło kołowo spolaryzowane. Ulbricht proponuje następującą drogę dla syntez asymetrycznych

Podłużnie spolaryzowane β-promieniowanie	→	Kołowo spolaryzowane światło UV	→	Optycznie czynne cząsteczki
--	---	---------------------------------------	---	-----------------------------------

<sup>30</sup> B. Norden, *Was photoresolution of amino acids the origin of optical activity in Life?*, Nature, 266 (1977) 567—568.

<sup>31</sup> Por. np. S. W. Fox, K. Dose, dz. cyt., 282 oraz W. J. H. Kuniicki — Goldfinger, dz. cyt., 169.

<sup>32</sup> T. L. V. Ulbricht, dz. cyt., 57 i następne.

A. S. Garay<sup>33</sup> stwierdził, że pod wpływem  $\beta$  — rozpadu strontu 90 L-tyrozyna rozkłada się szybciej niż D-tyrozyna. Wnioskuje on: „jeśli cząsteczki racemiczne tworzyły się na powierzchni prebiotycznej Ziemi, to promieniowanie  $\beta$  brało prawdopodobnie udział w selekcji lewoskrętnych izomerów, będąc przyczyną asymetryczności rozkładu”. Należy zwrócić uwagę na małą wydajność reakcji przebiegających pod wpływem promieniowania  $\beta$  (co najwyżej 0,02%). Wynikają stąd trudności w doświadczalnym sprawdzeniu tej hipotezy<sup>34</sup>.

Ad. b. Koncepcje głoszące, że asymetria biomolekuł jest wynikiem wewnętrznych własności związków organicznych, że istnieją różnice energetyczne cząsteczek enancjomerów, są mniej popularne. Hipoteza ta pozostaje w sprzeczności z ogólnie przyjętą definicją izomerów optycznych i klasycznymi badaniami J. Wislicenusa. Wysunął ją Y. Yamagatu w 1966 roku postulując, że możliwe są różnice mocy wiązań w cząsteczkach enancjomorficznych. Przejawem tych różnic byłaby właśnie aktywność optyczna. Zweryfikowanie tej tezy na obecnym etapie rozwoju nauki jest raczej niemożliwe<sup>35</sup>. Rozwiązanie oparte o wewnętrzną strukturę cząsteczek organicznych, proponuje także K. Samochocka<sup>36</sup>. Podaje ona mechanizm abio-gennej syntezy prekursorów aminokwasów, w którym związki przejściowe (merkaptozwiązki) determinują swą budową szybsze powstawanie L-izomerów niż D-izomerów. Mechanizm taki mógłby tłumaczyć zapoczątkowanie stereoselektywnej ewolucji. W utrwaleniu konfiguracji prekursorów aminokwasów mogły, zdaniem autorki, brać udział również jony metali.

Na podstawie dotychczasowych badań nad powstaniem stereohomogenności biosfery trudno zdecydować, które ze zreferowanych rozwiązań jest bardziej prawdopodobne. Sprawa jest nadal otwarta. Wydaje się, że mogło współdziałać ze sobą wiele przyczyn. Niektórzy autorzy oczekują na próbę odmiennego spojrzenia na to zagadnienie<sup>37</sup>.

<sup>33</sup> A. S. Garay, *Origin and Role of Optical Isomers in Life*, Nature, 219 (1968) 338—340.

<sup>34</sup> Por. S. W. Fox, K. Dose, dz. cyt., 282.

<sup>35</sup> W. Thiemann, W. Darge, dz. cyt., 267.

<sup>36</sup> K. Samochocka, *Udział niektórych związków siarki oraz jonów metali w ewolucji chemicznej aminokwasów*, Warszawa 1974, 48—49.

<sup>37</sup> Dean H. Kenyon, Gary Steinman, *Biochemiczeskoje priedopriedienjenje*, Moskwa 1972 (tłum. z ang. A. T. Bonarowa), piszą na s. 325: *Pod koniec roźdz. V rozpatrzyliśmy zagadnienie unikalności przyrody żywej pod względem izomerii optycznej. Doszliśmy do wniosku, że przy dzisiejszym poziomie wiedzy nie podobna wyciągnąć żadnych*

Co do rozwoju uaktywności optycznej po pierwszym „pchnięciu” panuje wśród badaczy większa zgodność. Przyjmuje się na ogół, że zarodki aktywności optycznej stymulowały bądź krystalizację wybiórczą, bądź syntezy asymetryczne. Przy tym, o ile pojawiały się asymetryczne katalizatory, mogły one dostarczać mnóstwo nowych cząsteczek asymetrycznych i ukierunkowywać ewolucję w stronę stereohomogenności<sup>38</sup>.

#### 4. UWAGI KOŃCOWE

Odkrycie asymetryczności cząsteczek organicznych, z których zbudowane są organizmy żywe, było jednym z budźców skierowujących biologię w stronę chemii i fizyki. Istnienie asymetrii optycznej wskazało na subtelności natury, których doniosłość nie zawsze da się w pełni wyjaśnić. Przypomniana została w ten sposób demokrytejska idea o istotności przestrzennego położenia atomów dla budowy materii. Usilne studia nad różnicowaniami organizmu na poziomie mikroskopowym przyczyniają się do rozstrzygnięcia problemów ujawniających się na poziomie makroskopowym, mogą również dostarczyć rozwiązań pewnych kwestii globalnych, takich np. jak zagadnienie życia. Być może ukażą nam zjawisko życia w całkiem nowym świetle. „Właśnie ta głęboka struktura ciał uorganizowanych, ich elementarna budowa nadaje substancji każdej istoty żywej, niezależnie od jej postaci, swoistą jakość i ukształtowanie, zespół właściwości, które nie przysługują ciałom nieorganicznym”<sup>39</sup>.

W XX wieku biologia sięga po metody fizyki i chemii, by móc poznawać coraz niższe poziomy struktury istot żywych. Z zespolenia fizyki i chemii z biologią powstała biologia molekularna. W zakresie teorii ewolucji trend ten ujawnił się począwszy od prac A. I. Oparina i J. B. S. Haldane w latach 20-tych naszego stulecia. A szczególnie nasilił się w połowie naszego wieku, kiedy to S. I. Miller przeprowadził pierwsze udane laboratoryjne symulacje syntez prebiotycznych. W badaniach prebiotycznego okresu ewolucji wiele uwagi, jak to staraliśmy się pokazać w artykule, poświęcono powstaniu asy-

---

*przekonywujących wniosków na ten temat, a teoria predeterminacji biochemicznej nie jest w stanie nam tu w niczym pomóc. Widocznie samo podejście do tego problemu jest nieprawidłowe i zrodziło się zapotrzebowanie na jakieś świeże idee.*

<sup>38</sup> K. Harada, dz. cyt., 119.

<sup>39</sup> F. Jacob, *Historia i dziedziczność* (tłum. z franc. K. Pomian), Warszawa 1973, PIW, 162.

metrii optycznej istot żywych. Jak wynika z zamieszczonych rozważań, na obecnym etapie badań nad ewolucją abiotyczną nie jesteśmy w stanie ustalić, na ile rozdział izomerów optycznych był zjawiskiem koniecznym. I choć stereohomogenność organizmów znajduje uzasadnienie w obecnie istniejących strukturach żywych jako czynnik kontrolny „bezbłędnego” przekazu informacji, to nie znaleziono dotychczas odpowiedzi na pytanie dlaczego ewolucja faworyzowała jeden z enancjomerów.

W badaniach historii powstania asymetryczności optycznej organizmów żywych większość uczonych skłania się ku hipotezie, że początków tej własności należy poszukiwać w okresie przedbiologicznym. Stąd obecnie w rozwiązanie tego problemu zaangażowane są głównie fizyka i chemia. Samo przedsięwzięcie jest jednym z przykładów działań interdyscyplinarnych, tak charakterystycznych dla naszych czasów. Poglądy panujące na temat pochodzenia asymetrii optycznej ujęto w dwie grupy. W jednej z nich zebrano tezy tych, którzy sądzą, że powstanie asymetrii optycznej miało charakter przypadkowy. Wydaje się, że pozostają one w nurcie analizy statystycznej, która przeniknąwszy do biologii uczyniła z przypadkowości jedno z kluczowych pojęć<sup>40</sup>. Druga grupa badaczy usiłuje podać zespół niezbędnych warunków, których spełnienie mogło być przyczyną rozdzielenia antypodów optycznych pozostających we wzajemnej równowadze na Ziemi. Wydaje się, że główną rolę mogło odegrać promieniowanie słoneczne. Hipoteza ta jest o tyle naturalna, że na Ziemi było i jest to powszechnie źródło energii. Promieniowanie Słońca traktuje się często w ogóle jako zasadniczy warunek tworzenia się materii uorganizowanej (J. D. Bernal, A. Dauvillier, J. B. S. Haldane, H. Kuhn, A. I. Oparin, A. G. Pasynskij, T. E. Pawłowska i inni). Poszukiwanie przyczyn asymetrii optycznej istot żywych potwierdzi, być może, domniemanie L. Pasteura o asymetryczności Wszechświata (*L'univers est dissymétrique*).

Na zakończenie należy jeszcze raz podkreślić, że badania są w toku, że dotychczasowe osiągnięcia nie przyniosły jednoznacznych rozstrzygnięć. Występowanie asymetrii optycznej jest specyficzną właściwością organizmów żywych. Jeżeli właściwość ta pojawiła się w czasie ewolucji przedbiologicznej, byłby to przykład jedności i ciągłości świata nieożywionego i ożywionego. W dalszym ciągu trudno jest odpowiedzieć na py-

<sup>40</sup> Por. tamże, 269—282.

tanie, co by było, gdyby organizmy żywe zbudowane były z antypodów zwierciadlanych swych cząsteczek. Rozwiązanie tego problemu może wnieść istotny wkład w poznanie natury życia w płaszczyźnie przyrodniczej.

### PREBIOTIC ORIGIN OF OPTICAL ASYMMETRY

(Summary)

Asymmetry involves the presence of four different atoms of substituent groups bonded to an atom. Its existence was discovered in 1815 by J. B. Biot. Living organisms possess only one of two possible optical isomers. In order to account for the sophisticated genetic storage and retrieval system used today, it was necessary to invoke asymmetric building blocks. L-amino acids are the constituents of proteins, and D-sugars are the constituents of nucleic acids. But there is no generally accepted theory for the origin of this asymmetry.

The origin and development of optically active organic molecules on the Earth is an important aspect of chemical evolution and knowledge of the nature of life. "Racemic" life might exist in concept, but not in reality. The appearance of L- or D-organisms on the Earth was by chance or predetermined by the dissymmetric nature of matter. Most of authors suggested that the optical asymmetry found on the Earth is related to the structure of matter itself, that is, it is a reflexion of the asymmetry of our part of the universe. L. Pasteur was the first who thought so.

It is difficult to answer, how it came about the living organisms incorporated only L-amino acids in their proteins and D-sugars in their nucleic acids. Future study on this subject might resolve this theoretically interesting problem. Results of this investigation may modify our idea of life.