

Heiße Steine oder kalte Suppe? Neue Untersuchungen zum endogenen Ursprung von organischen Verbindungen auf der Erde

Kay Severin*

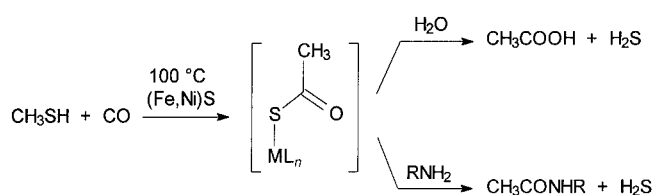
Den Ursprung des Lebens zu verstehen ist eine der großen intellektuellen und experimentellen Herausforderungen unserer Zeit. Obwohl es an Hypothesen zu diesem Thema nicht mangelt, ist man derzeit von einer allgemein akzeptierten Theorie noch weit entfernt. Die Einigkeit beginnt und endet mit der Feststellung, dass es Leben auf der Erde seit mindestens 3.5 Mrd. Jahren gibt^[1] und dass für dessen Entstehung organische Moleküle vorhanden sein mussten. Doch wie haben sich diese Verbindungen gebildet? Wichtige neue Untersuchungen zum Ursprung der Grundbausteine des Lebens sind Gegenstand des vorliegenden Highlights.

Das diesbezüglich berühmteste Experiment wurde vor fast 50 Jahren von Stanley L. Miller, damals ein Doktorand bei Harold Urey in Chicago, durchgeführt.^[2] Miller konnte zeigen, dass in einer Atmosphäre von Methan, Ammoniak, Wasserstoff und Wasser durch elektrische Entladungen signifikante Mengen an Aminosäuren gebildet werden. Experimente dieser Art wurden in zahlreichen Varianten wiederholt. Bei Verwendung von reduzierenden Gasen konnten in vielen Fällen Gemische niedermolekularer organischer Moleküle nachgewiesen werden. Dies hat zu der populären Vorstellung geführt, dass urzeitliche Ozeane einer nährreichen Suppe geglichen haben.

Die Möglichkeit, dass die Erde einst eine reduzierende Atmosphäre hatte, wird jedoch angezweifelt. Aufgrund der damals fehlenden schützenden Ozonschicht und der hohen Photolabilität von Methan und Ammoniak wird eine größere Konzentration dieser Gase für unwahrscheinlich gehalten. Zudem sprechen einige andere Befunde für eine chemisch neutrale Atmosphäre aus CO_2 und N_2 . Sollte die ursprüngliche Atmosphäre jedoch aus einer unproduktiven Mischung aus CO_2 und N_2 bestanden haben, so sinkt der „Nährwert“ der Ursuppe signifikant ab.^[3]

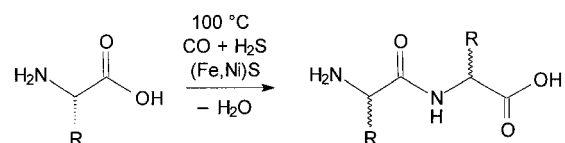
Ein anderes Szenario wird seit einigen Jahren von Wächtershäuser propagiert. Anstelle einer Ursuppe favorisiert er heiße Mineralien als Entstehungsort von organischen Molekülen und nachfolgend von Leben. Insbesondere schwefelhaltige Gesteine wie Pyrit^[4] sollen dabei als Energielieferant

und Katalysator gewirkt haben, und das unter den extremen Bedingungen, wie man sie in vulkanischen oder hydrothermalen Schloten findet. Aufsehen erregten zwei neuere experimentelle Arbeiten von Huber und Wächtershäuser, in denen chemische Modellreaktionen beschrieben werden, die die obige Hypothese stützen. Zunächst konnten sie zeigen, dass in einer wässrigen Suspension von $(\text{Fe},\text{Ni})\text{S}$ bei 100°C aus CH_3SH und CO Essigsäure entsteht.^[5] Als Intermediat postulieren sie metallgebundenes Thioacetat, das durch Abfangreaktionen mit Aminen nachgewiesen werden konnte (Schema 1).



Schema 1. Synthese von aktivierter Essigsäure durch Kohlenstoff-Fixierung von CO in Gegenwart von $(\text{Fe},\text{Ni})\text{S}$. $\text{M} = \text{Fe}, \text{Ni}$.

In einer nachfolgenden Arbeit wurde berichtet, dass unter ähnlichen Bedingungen (100°C , $(\text{Fe},\text{Ni})\text{S}$, CO , H_2S oder CH_3SH) Aminosäuren zu (racemischen) Dipeptiden umgesetzt werden (Schema 2).^[6] Dies ist ein bemerkenswertes Ergebnis, da die Hydrolyse von Dipeptiden in Wasser thermodynamisch stark begünstigt ist. Verschiedene exergonische Reaktionen von CO werden diskutiert, die die Energie für die Kondensation liefern könnten.

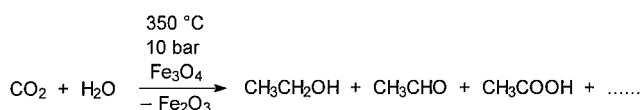


Schema 2. Kondensation von Aminosäuren an der Oberfläche von $(\text{Fe},\text{Ni})\text{S}$ in Gegenwart von CO und H_2S . $\text{R} = \text{H}, \text{CH}_2\text{Ph}, \text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_4\text{OH}$.

[*] Dr. K. Severin
Department Chemie
Ludwig-Maximilians-Universität München
Butenandtstraße 5–13, 81377 München (Deutschland)
Fax: (+49) 89-2180-7866
E-mail: kse@cup.uni-muenchen.de

Nachdem die Kohlenstoff-Fixierung von CO unter potentiell präbiotischen Bedingungen im Labor realisiert wurde, haben Chen und Bahnemann kürzlich nachgewiesen, dass in Gegenwart von Magnetit die Umwandlung von CO_2 in organische Substanzen durchführbar ist.^[7] In einem ternären

Gemisch aus CO_2 , Wasser und Fe_3O_4 konnten sie nach wenigen Stunden bei 350°C und 10 bar Acetaldehyd, Ethanol und Essigsäure (bis zu 4 %) nachweisen (Schema 3). Diese drastischen Bedingungen simulieren Verhältnisse, wie sie in der Erdkruste auftreten. Die Reaktion kann sogar in Gegenwart von Sauerstoff durchgeführt werden, wird aber durch



Schema 3. Kohlenstoff-Fixierung von CO_2 in Gegenwart von Magnetit.

größere Anteile an Wasser inhibiert. Damit wird der Bereich der Temperaturen und der Redoxbedingungen, unter denen organische Verbindungen aus anorganischen Gasen entstehen können, deutlich erweitert. In Anbetracht der Tatsache, dass Eisenoxide in der Erdkruste häufig vorkommen, könnte diese als Quelle für organische Substanzen bedeutender sein als bisher angenommen wurde.

All diese Arbeiten belegen, dass eine präbiotische Organische Chemie mit CO und CO_2 als C_1 -Bausteinen in hydrothermalen und vulkanischen Schloten sowie in der Erdkruste stattgefunden haben kann. Bemerkenswerterweise kann selbst das chemisch inerte N_2 unter den dort herrschenden Bedingungen umgewandelt werden. Dies konnten Brandes et al. zeigen.^[8] Ebenfalls in Gegenwart von Magnetit ist bei erhöhter Temperatur ($300\text{--}800^\circ\text{C}$) und erhöhtem Druck (0.1–0.4 GPa) die Reduktion von N_2 , NO_2^- und NO_3^- zu NH_3 möglich. Mit Pyrit anstelle von Magnetit erfolgt die Reduktion von NO_2^- und NO_3^- sogar noch schneller. Somit sind bestimmte Bereiche der Erdkruste und auch hydrothermale Schlote eine potentielle Quelle für NH_3 , ein Molekül, das – wie oben beschrieben – für die Produktion von Aminosäuren von Bedeutung ist. Geht man davon aus, dass der auf diese Weise produzierte Ammoniak letztlich auch in die Atmosphäre gelangt ist, so deutet sich damit ein Brückenschlag von der Chemie an heißen Mineralien zur Chemie einer Ursuppe an.^[9]

Exogene Quellen für organische Moleküle werden ebenfalls intensiv diskutiert.^[3, 10] Doch auch Verbindungen extraterrestrischer Herkunft müssen irgendwann und irgendwo im Weltall gebildet worden sein. Möglicherweise waren die

zugrunde liegenden chemischen Reaktionen dabei zum Teil die gleichen wie auf der Erde. In diesem Fall sind die oben beschriebenen Modellreaktionen auch hier für ein tieferes Verständnis hilfreich.

Für die Entstehung des Lebens war die präbiotische Synthese von organischen Molekülen geringer Komplexität ein erster wichtiger Schritt. Angesichts der hier vorgestellten Ergebnisse erscheint der Ursprung dieser Verbindungen weniger rätselhaft. Doch entscheidende weitere Schritte konnten bisher im Labor noch nicht oder nur sehr unzureichend simuliert werden. Wie konnten längere, informations-tragende Biopolymere entstehen, obwohl die Hydrolyse solcher Verbindungen auf der geologischen Zeitskala sehr schnell verläuft? Haben Mineralien^[11] oder Metallionen^[12] als Katalysatoren gewirkt? Wie und zu welchem Zeitpunkt kam es zu dem Symmetriebruch, der sich in der Homochiralität heutiger Biomoleküle offenbart?^[10, 13] Und was waren die ersten Moleküle, die in der Lage waren, sich selbst zu reproduzieren,^[14] und die dann einer molekularen Evolution unterworfen wurden? Es besteht noch viel Raum für neue Hypothesen und vor allem für Experimente.

- [1] Es gibt experimentelle Hinweise, dass Leben auf der Erde bereits vor 3.8 Mrd. Jahren vorhanden war: S. J. Mojzsis, G. Arrhenius, K. D. McKeegan, T. M. Harrison, A. P. Nutman, C. R. L. Friend, *Nature* **1996**, 384, 55.
- [2] S. L. Miller, *Science* **1953**, 117, 528.
- [3] C. Chyba, C. Sagan, *Nature* **1992**, 355, 125.
- [4] E. Drobner, H. Huber, G. Wächtershäuser, D. Rose, K. O. Setter, *Nature* **1990**, 346, 742.
- [5] C. Huber, G. Wächtershäuser, *Science* **1997**, 276, 245.
- [6] C. Huber, G. Wächtershäuser, *Science* **1998**, 281, 670.
- [7] Q. W. Chen, D. W. Bahnemann, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 970.
- [8] J. A. Brandes, N. Z. Boctor, G. D. Cody, B. A. Cooper, R. M. Hazen, H. S. Yoder, Jr., *Nature* **1998**, 395, 365.
- [9] C. Chyba, *Nature* **1998**, 395, 329.
- [10] J. Podlech, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 501; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 477.
- [11] a) G. von Kiedrowski, *Nature* **1996**, 381, 20; b) J. P. Ferris, A. R. Hill, Jr., R. Liu, L. E. Orgel, *Nature* **1996**, 381, 59.
- [12] B. M. Rode, Y. Suwannachot, *Coord. Chem. Rev.* **1999**, 190–192, 1085.
- [13] B. L. Feringa, R. A. van Delden, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 3624; *Angew. Chem. Int. Ed.* **1999**, 38, 3418.
- [14] a) A. Robertson, A. J. Sinclair, D. Philip, *Chem. Soc. Rev.* **2000**, 29, 141; b) D. H. Lee, K. Severin, M. R. Ghadiri, *Curr. Opin. Chem. Biol.* **1997**, 37, 126; c) B. G. Brag, G. von Kiedrowski, *Pure Appl. Chem.* **1996**, 68, 2145.