

На правах рукописи

ГОНТАРЕВА  
Наталья Борисовна

**СИНТЕЗ ОРГАНИЧЕСКИХ ВЕЩЕСТВ – ПРЕДШЕСТВЕННИКОВ ПЕРВЫХ  
ЖИВЫХ СИСТЕМ ПОД ВЛИЯНИЕМ ФИЗИЧЕСКИХ ФАКТОРОВ  
КОСМИЧЕСКОЙ СРЕДЫ**

03.00.02 – Биофизика

**АВТОРЕФЕРАТ**  
диссертации на соискание учёной степени  
кандидата физико-математических наук

Санкт-Петербург  
2003

Работа выполнена в группе экзобиологии Института цитологии РАН,  
Санкт-Петербург

**НАУЧНЫЙ РУКОВОДИТЕЛЬ:**

Доктор биологических наук  
МАРГУЛИС Борис Александрович.

**ОФИЦИАЛЬНЫЕ ОППОНЕНТЫ:**

Доктор физико-математических наук,  
профессор Качаров Грант Егорович,

Доктор физико-математических наук,  
профессор Тимковский Андрей Леонидович

**ВЕДУЩАЯ ОРГАНИЗАЦИЯ:** Институт космических исследований РАН,  
г. Москва.

Защита состоится «\_\_\_\_\_» 2003 года в \_\_\_\_\_ часов на заседании  
Диссертационного совета Д 212.229.25 при Санкт-Петербургском Государственном  
Политехническом Университете по адресу: 195251, СПб, ул. Политехническая, д. 29.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке СПбГПУ.  
Автореферат разослан «\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2003 года.

Учёный секретарь Диссертационного совета Д 212.229.25  
Кандидат физико-математических наук

О. Л. Власова

## ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ<sup>1</sup>

**Актуальность проблемы.** Изучение абиогенного образования биологически значимых соединений (БЗС) в космосе связано с происхождением жизни на Земле и во Вселенной. Оно является частью астробиологических исследований, направленных на изучение эволюции, распределения и предназначения жизни во вселенной. Одним из главных направлений астробиологии является изучение процесса возникновения жизни. Необходимо, во-первых, определить исходный источник органики (в пределах Земли или прибывший из космоса), во-вторых, условия, способствовавшие соединению начальных компонентов в молекулы, в-третьих, силы, приведшие к развитию систем, способных получать энергию из окружающей среды и использовать её для создания своих копий, в-четвёртых, вероятность межпланетного обмена биологическим материалом.

Актуальность полётных опытов определяется, во-первых, наличием в космосе радиационных условий первичной Земли и возможностью экспериментально показать абиотический синтез БЗС, так как величина солнечного излучения на земной орбите за две недели равна межзвёздному потоку излучения в течение  $2 \cdot 10^6$  лет. Во-вторых, в литературе отсутствуют данные о влиянии минеральных подложек внеземного происхождения на синтез БЗС, которое важно на начальном этапе эволюции. Актуальность данных исследований определяется также поисками ответа на вопрос о достаточно быстром протекании периода химической эволюции ( $10^5 - 10^7$  лет), предшествовавшего периоду биологической эволюции, в результате которого и возникли современные формы жизни. Принципиальное значение этих сведений для оценки начальных этапов химической эволюции, а также для оценки направлений дальнейшего поиска жизни вне Земли определило цель и задачи настоящего исследования.

**Цель и задачи работы.** Цель работы состояла в изучении защитных свойств минеральных подложек внеземного происхождения на пребиотический синтез БЗС – пептидов и нуклеотидов, а также в исследовании вклада ультрафиолетового излучения различных длин волн (145 и 254 нм, энергия кванта 8.56 и 4.88 эв соответственно) при синтезе данных веществ. В соответствии с этим были выдвинуты определённые положения, представляемые к защите и конкретные задачи.

### **На защиту выносятся следующие основные положения и результаты:**

- 1) Новый подход, направленный на проведение сравнительного анализа и выявление наиболее эффективного среди изученных источника энергии для синтеза органических веществ в системе, имитирующей поверхностные условия первичной Земли.
- 2) Выводы по характеру действия минеральных подложек на твердофазный синтез веществ-предшественников первых живых систем (полипептидов и нуклеотидов) в условиях открытого космоса и в лабораторных условиях

---

<sup>1</sup> Принятые сокращения: Биологически значимые соединения (БЗС), вакуумный ультрафиолет (ВУФ), биологический ультрафиолет (УФ), орбитальная станция (ОС), АК – аминокислоты, 5'АМФ – аденозин-5'-монофосфат; 2'3'цАМФ – аденозин 2'3' циклофосфат; НЗ, НТ – нуклеозиды, нуклеотиды; ОС – орбитальная станция, 5'ТМФ – тимидин-5'-фосфат; 5'УМФ – уридин-5'-монофосфат, метод высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) и масс-спектрометрии (МС), ЛГ – лунный грунт

- 3) Результаты хроматографических и масс-спектрометрических исследований влияния минеральных подложек внеземного происхождения на распад данных природных органических соединений в условиях твёрдой фазы
- 4) Вывод о том, какая из изученных минеральных подложек оказывает максимальное потенцирующее действие на формирование биологических соединений – предшественников первых живых систем

**Научная новизна.** Изучение совместного действия естественных источников энергии и минеральных подложек в абиогенезе в условиях космоса ранее не проводилось. Впервые осуществлён синтез пептидов и нуклеотидов в вышеописанных условиях. Результаты полётных опытов были подтверждены и дополнены в лабораторных экспериментах. Впервые установлено защитное и каталитическое влияние метеоритных подложек и лунного грунта (ЛГ) на ход синтеза данных БЗС. Выявлена превалирующая роль ЛГ как защитного фактора.

**Практическая ценность работы.** Результаты исследований представляют интерес для разработки представлений об эволюции органических соединений и поиске жизни во Вселенной. Открываются новые возможности для практической биологии и технологии в открытом космосе. Опубликованные материалы использованы при подготовке научной программы экспедиции к Фобосу, спутнику Марса в 2005 году.

**Апробация работы и публикации.** По материалам диссертации опубликовано 6 статей и 10 тезисов. Результаты исследований доложены и обсуждены на международной конференции по происхождению жизни в США (1999 г), на сессиях Комитета по исследованию космоса в Польше (2000), на Ассамблее Европейского геофизического сообщества во Франции (2001), на международной конференции по первым живым системам во Франции (2000 г) и конференциях Европейской ассоциации по астробиологии в Италии (2001 г) и Австрии (2002 г), а также на международном конгрессе по космической биологии в Москве (2002 г).

**Структура и объём диссертации.** Диссертация состоит из введения, обзора литературы (13 стр), материалов и методов исследования (13 стр), экспериментальной части (23 стр), обсуждения (16 стр), выводов и списка основной используемой литературы (159 наименований), из них 24 отечественных и 129 зарубежных авторов. Работа изложена на 85 страницах машинописного текста, включая 8 страниц списка литературы. Текст диссертации иллюстрирован 25 рисунками и 13 таблицами.

## **МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ**

Экспериментальные образцы подвергались облучению на поверхности орбитальной станции (ОС) “Мир” и спутника “Космос-2044”, контрольные данные были получены в ходе лабораторных экспериментов. В работе использовали нуклеозиды – аденозин (Ado), дезоксиаденозин (dAdo), уридин (Urd), дезокситимидин (dTd) (Sigma) без дальнейшей модификации. Аминокислоты – глицин (Gly), фенилаланин (Phe), триптофан (Trp) (Bachem).

**Реакции абиогенного синтеза полипептидов и нуклеотидов:** Облучение образцов проводилось в виде тонких сухих плёнок. Базовые растворы наносились на стеклянные подложки и высушивались на воздухе. Плёнки площадью около 1 см<sup>2</sup> содержали по 2 мкмоль каждого вещества. Плотность плёнки составляла 0.5 мг см<sup>-2</sup> после нанесения растворов на лампу и высушивания. Толщина выбиралась из расчёта полного поглощения УФ излучения и контролировалась спектрально по оптической плотности в первой полосе поглощения, которая для всех образцов

составляла 0.8 – 1.0. В экспериментах использовали водородные лампы с окном из  $MgF_2$  и барьерным разрядом в криптоне (145 нм). Поток излучения, падающий на образец, был равен  $6 мВт \cdot см^{-2} \cdot сек^{-1}$ .

В качестве источника УФ излучения (254 нм) применяли ртутные лампы низкого давления марки ЛБ-30 с мощностью поглощённого образцом излучения  $6 мВт \cdot см^{-2} \cdot сек^{-1}$  или  $8 \cdot 10^{14}$  квант  $см^{-1} \cdot сек^{-1}$ , которая измерялась с помощью радиометра UVX Digital Radiometer (USA). Облучение проводили в металлической камере с окном из оптического кварца и отводной трубкой для пропускания азота в течение всего периода. Если пробы экспонировались в присутствии минералов, то в каждый образец добавлялось 3 мг породы. Пробы метеоритов представляли собой тёмно-серый порошок, диаметр частиц которого составлял примерно 0,2 мм. После облучения образец растворяли в бидистиллированной воде, отфильтровывали от породы и подвергали анализу при помощи высокоэффективной жидкостной хроматографии (ВЭЖХ) и масс-спектрометрии (МС).

**Полётные эксперименты на поверхности ОС “Мир”.** Целью экспериментов на борту ОС “Мир” в рамках совместного российско-французского эксперимента «Персей» являлось изучение вклада космического излучения и роль ЛГ в реакциях абиотического синтеза полипептидов и нуклеотидов. Полётные эксперименты проводили в специальном наружном устройстве, размещённом на поверхности ОС “Мир”. Экспериментальные модули были изготовлены из алюминиевого сплава и состояли из двух уровней с размещёнными на них ячейками. Верхний уровень подвергался воздействию солнечной радиации и был окрашен в белый цвет для максимальной нивелировки парникового эффекта. Нижний уровень, идентичный верхнему, не был окрашен и не подвергался воздействию солнечного света. Он использовался в качестве полётного контроля. Верхний ряд ячеек был закрыт стеклом из  $MgF_2$  (не пропускал облучение с длиной волны менее 120 нм). Каждая ячейка имела два отверстия для сообщения с наружной средой – вакуумом. В отдельные ячейки помещались датчики для измерения температуры и УФ излучения. После возвращения экспериментального устройства на Землю, плёнки растворяли в бидистилляте и анализировали с помощью ВЭЖХ и МС.

**Полётные эксперименты на поверхности спутника “Космос-2044”.** Эксперименты на поверхности спутника «Космос-2044» проводились в течение 14 дней во время орбитального полёта. Пробы были размещены в специальном наружном контейнере (НК), на поверхности которого находились часовые стёкла с сухими плёнками образцов. НК крепился на внешней обшивке спутника и в момент старта с Земли был в закрытом состоянии. После выведения спутника на орбиту НК автоматически открывался и образцы подвергались воздействию всей суммы факторов космической среды. Лабораторные эксперименты проводились с целью подтверждения полётных результатов, а также для более детального изучения дифференцированных источников космической энергии. Нагревание образцов в лабораторных экспериментах проводилось в течение 14 дней при температуре  $+67^{\circ}C$  в атмосфере азота.

**Аналитические методы:** Метод высокоэффективной жидкостной хроматографии. Качественный и количественный анализ продуктов абиогенного синтеза олигопептидов и нуклеотидов проводился при помощи метода высокоэффективной жидкостной хроматографии. Идентификация осуществлялась на основании совпадения времён удерживания пиков на хроматограммах анализируемого и стандартного растворов с точностью не менее 98%. Применяли хроматографическую систему Альянс, снабжённую спектрофотометрическим детектором, термостатом, компьютером и автосамплером. Колонка: Symmetry C18, размером  $3.9 \cdot 150$  мм (Waters, USA).

**Метод масс-спектрометрии.** Подтверждение качественного состава продуктов абиогенного синтеза олигопептидов и нуклеотидов проводилось при помощи масс-спектрометра Bruker Esquire LC фирмы «Bruker Daltonik GmbH», Германия. Анализ образцов осуществляли на масс-спектрометре Finnegan MAT95 XL (TERMOQUEST, Бремен, Германия) с электроспрей-ионизацией (ESI) и магнитно-секторным масс-анализатором с двойной фокусировкой. Анализировали как суммарные облучённые образцы, так и их индивидуальные ВЭЖХ-фракции. Высушенные образцы растворяли в смеси 0.2% уксусная кислота / ацетонитрил (1:1 v/v). Пробу в объёме 20 мкл с концентрацией 1-5 пмоль/мкл, оцененной по площади хроматографических пиков, вводили в масс-спектрометр со скоростью подачи 1 мкл/мин. Регистрировали моноизотопные значения m/z. Точность в определении молекулярных масс составляла 0.1%.

**Определение квантового выхода реакций** проводили из начальных линейных участков кривых абиогенного синтеза нуклеотидов и дипептидов и разложения исходных компонентов. **Статистическая обработка результатов** проводилась с использованием формул для среднего арифметического, абсолютного отклонения, среднего квадратического отклонения, средней квадратичной ошибки результатов. Достоверность различий оценивали с помощью таблиц Стьюдента. Для абиогенного синтеза погрешность составляет  $\pm 5\%$ , для деструкции исходных соединений -  $\pm 3\%$  от определяемой величины. Анализ достоверности отличий осуществлялся с использованием критерия Стьюдента. Отличия считались достоверными, если  $P < 0.05$ . На всех рисунках доверительный интервал представлен стандартным отклонением (стандартная ошибка).

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

**Изучение абиогенного синтеза олигопептидов в присутствии ЛГ на поверхности ОС Мир.** Результаты экспозиции плёнок Gly+Trp и Trp приведены в таблице 1. Преобладающим продуктом реакции был дипептид Gly-Gly в случае смеси аминокислот. Низкий выход дипептида и следовые количества трипептида триптофана можно объяснить большой степенью деструкции исходного триптофана (85%). Наличие минеральной подложки при экспозиции плёнок в открытом космосе увеличивает суммарный выход продуктов в 1,5 раза.

В ходе лабораторных исследований идентичные плёнки были облучены в ВУФ и УФ областях спектра в том же количественном соотношении, как и в полётных экспериментах (Табл. 2). Аналогично результатам, полученными в условиях земной орбиты (таблица 1), присутствие ЛГ потенцировало выход Gly-Gly в 2 раза при облучении данной плёнки УФ (254 нм).

Таблица 1 Квантовый выход пептидов (в мол/квант), синтезированных на поверхности ОС “Мир” при фотооблучении сухих плёнок глицин+триптофан и триптофан в присутствии и отсутствии ЛГ

Экспонированные образцы	Продукты синтеза	Квантовый выход, полётные данные $2.4 \cdot 10^8 \text{ J m}^{-2}$	
		В присутствии ЛГ	В отсутствие ЛГ
Плёнки Gly-Trp	Gly-Gly	$2.42 \cdot 10^{-6}$	$1.56 \cdot 10^{-6}$
	Trp-Gly	$4.07 \cdot 10^{-7}$	$2.44 \cdot 10^{-7}$
	Gly-Trp	$4.07 \cdot 10^{-8}$	$2.44 \cdot 10^{-8}$

	Trp-Trp	$4.36 \cdot 10^{-9}$	$3.27 \cdot 10^{-9}$
	Trp-Trp-Trp	$2.22 \cdot 10^{-9}$	$1.47 \cdot 10^{-9}$
	Gly распад	$1.70 \cdot 10^{-4}$	$1.93 \cdot 10^{-4}$
	Trp распад	$4.17 \cdot 10^{-5}$	$5.73 \cdot 10^{-5}$
Плёнки Trp	Trp-Trp	$2.69 \cdot 10^{-9}$	$2.18 \cdot 10^{-9}$
	Trp распад	$5.88 \cdot 10^{-5}$	$6.24 \cdot 10^{-5}$

Таблица 2 Квантовый выход пептидов (в мол/квант), синтезированных в лабораторных условиях при фотооблучении сухих плёнок глицин+триптофан и триптофан в присутствии и в отсутствие лунного грунта

Опытные образцы	Продукты синтеза	Квантовый выход ВУФ (145 nm) $3.8 \cdot 10^6 \text{ J} \cdot \text{m}^{-2}$		Квантовый выход УФ (254 nm); $4.4 \cdot 10^7 \text{ J} \cdot \text{m}^{-2}$	
		В присутствии ЛГ	в отсутствие ЛГ	В присутствии ЛГ	в отсутствие ЛГ
Плёнки Gly-Trp	Gly-Gly	$8.15 \cdot 10^{-5}$	$7.13 \cdot 10^{-5}$	$1.76 \cdot 10^{-6}$	$8.79 \cdot 10^{-7}$
	Trp-Gly	$4.63 \cdot 10^{-6}$	$3.60 \cdot 10^{-6}$	$3.56 \cdot 10^{-6}$	$2.04 \cdot 10^{-6}$
	Gly-Trp	$2.06 \cdot 10^{-5}$	$1.54 \cdot 10^{-5}$	$8.89 \cdot 10^{-8}$	$4.45 \cdot 10^{-8}$
	Trp-Trp	$6.88 \cdot 10^{-7}$	$5.17 \cdot 10^{-7}$	$1.93 \cdot 10^{-7}$	$1.19 \cdot 10^{-7}$
	Trp-Trp-Trp	$4.66 \cdot 10^{-8}$	$3.49 \cdot 10^{-8}$	$1.21 \cdot 10^{-8}$	$8.06 \cdot 10^{-9}$
	Распад Gly	$12.54 \cdot 10^{-3}$	$13.44 \cdot 10^{-3}$	$1.08 \cdot 10^{-3}$	$1.24 \cdot 10^{-3}$
	Распад Trp	$2.63 \cdot 10^{-3}$	$3.62 \cdot 10^{-3}$	$3.41 \cdot 10^{-4}$	$3.7 \cdot 10^{-4}$
	Плёнки Trp	Trp-Trp	$3.88 \cdot 10^{-7}$	$2.66 \cdot 10^{-7}$	$1.47 \cdot 10^{-8}$
Trp-Trp-Trp		$3.12 \cdot 10^{-7}$	$1.97 \cdot 10^{-7}$	$5.68 \cdot 10^{-9}$	$2.84 \cdot 10^{-9}$
Распад Trp		$3.25 \cdot 10^{-3}$	$3.48 \cdot 10^{-3}$	$3.61 \cdot 10^{-4}$	$3.81 \cdot 10^{-4}$

Как видно из данных табл. 2, в лабораторных экспериментах были выявлены те же закономерности, что и в полётных условиях: те же продукты синтеза, увеличение выхода пептидов в присутствии реголита, одинаковый качественный состав синтезированных продуктов, дипептид Gly-Gly как основной продукт синтеза (рисунок 1). Тенденция повышения выходов ди- и три-пептида наблюдается после облучения образцов триптофана в присутствии ЛГ (рисунок 2 - суммарный максимальный выход пептидов).

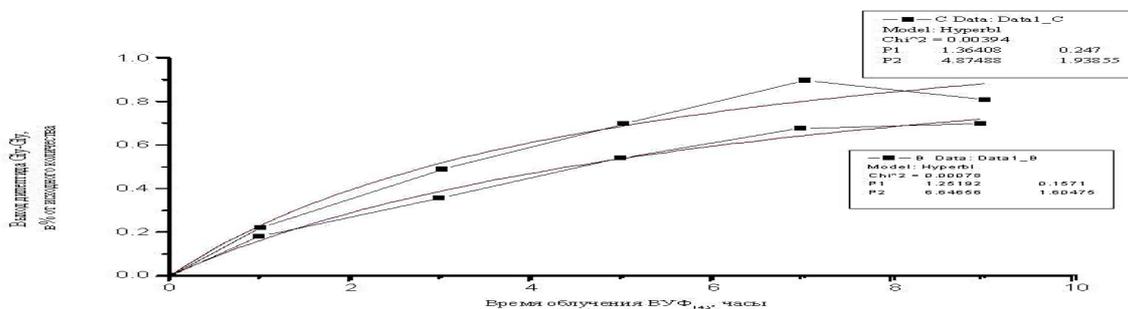


Рисунок 1. Выход дипептида Gly-Gly в зависимости от времени УФ облучения (145 нм) в присутствии (ряд С) и в отсутствие (ряд В) ЛГ.



Рисунок 2. Влияние ЛГ на общий выход пептидов при облучении сухих плѐнок Gly+Trp и Trp вакуумным (145 нм) и биологическим (254 нм) ультрафиолетовым излучением (лабораторные эксперименты), а так же под действием суммы факторов космического полѐта ОС “Мир”.

**Изучение абиогенного синтеза нуклеотидов в присутствии лунного грунта на поверхности ОС “Мир”.** Основной задачей было выяснение роли, главным образом, ультрафиолетовых лучей в абиотическом синтезе нуклеотидов в присутствии ЛГ. В результате экспонирования на земной орбите плѐнок, состоящих из смеси нуклеозида и неорганического фосфата были зафиксированы 5’-, 2’-, 3’- нуклеотиды как в присутствии ЛГ, так и в его отсутствие (Таблица 3). Основным продуктом реакции фосфорилирования были 5’-моонуклеотиды. Присутствие ЛГ увеличивало суммарный выход пуриновых (аденин) нуклеотидов приблизительно в 3 раза и сокращало распад исходного аденозина (22% и 20%) Синтез пиримидиновых нуклеотидов в количественном отношении происходил со значительно меньшей интенсивностью, чем пуриновых. Фотооблучение в лабораторных условиях выявляет сходные зависимости с полѐтными данными, несмотря на значительно меньший выход пиримидиновых нуклеотидов. Наличие реголита увеличило выход адениновых, уридиновых и тимидиновых производных (рис. 2). Из рисунка 3 видно, что наиболее интенсивно фосфорилируется аденозин, а наименее – пиримидиновые нуклеозиды (меньшая устойчивость при облучении, чем у адениновых).

Таблица 3. Выход анализируемых нуклеотидов (в %), синтезированных на поверхности ОС “Мир” и в лабораторных условиях при экспозиции сухих плѐнок “нуклеозид+фосфат” и сравнительные квантовые выходы продуктов.

Анализируемые продукты	Квантовый выход нуклеотидов в присутствии лунного грунта		
	Полѐтные данные 125-225 nm; +41°C; 2.4*10 <sup>8</sup> J m <sup>-2</sup>	VUV (145nm; 3.8*10 <sup>6</sup> J/m <sup>2</sup> )	UV (254 nm; 4.4*10 <sup>7</sup> J/m <sup>2</sup> )
5’AMP	1.44 10 <sup>-7</sup>	3.72 10 <sup>-5</sup>	5.4 10 <sup>-7</sup>
2’,3’cAMP	1.91 10 <sup>-8</sup>	1.32 10 <sup>-6</sup>	9.76 10 <sup>-8</sup>
2’AMP	1.13 10 <sup>-8</sup>	1.43 10 <sup>-7</sup>	6.17 10 <sup>-8</sup>

3',5'сАМР	2.68 10 <sup>-8</sup>	5.65 10 <sup>-8</sup>	1.53 10 <sup>-6</sup>
3' АМР	1.41 10 <sup>-8</sup>	3.57 10 <sup>-8</sup>	9.26 10 <sup>-8</sup>
5'ТМР	4.86 10 <sup>-9</sup>	3.07 10 <sup>-6</sup>	2.12 10 <sup>-8</sup>
3'ТМР	1.22 10 <sup>-9</sup>	3.99 10 <sup>-6</sup>	7.95 10 <sup>-9</sup>
3',5'сТМР		1.32 10 <sup>-6</sup>	1.26 10 <sup>-8</sup>
Распад Thd	2.94 10 <sup>-5</sup>	1.29 10 <sup>-3</sup>	1.42 10 <sup>-4</sup>
	С ЛГ	Без ЛГ	С ЛГ
С ЛГ	Без ЛГ	С ЛГ	Без ЛГ
Аде ряда*	0.814	0.270	2.163
Урд ряда*	0.370	0.110	0.300
Тhd ряда*	0.025	0.006	0.550

\*Суммарный выход нуклеотидов

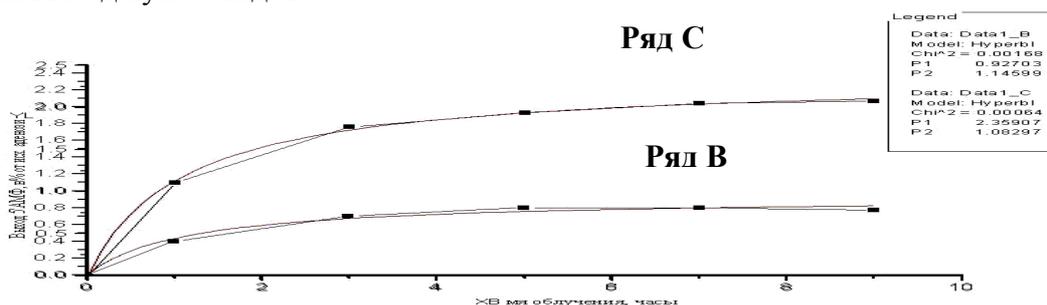


Рисунок 2. Выход 5'АМФ под влиянием вакуумного ультрафиолетового излучения (145 нм) в зависимости от времени облучения в присутствии (ряд В) и в отсутствие (ряд С) ЛГ. Число измерений для каждой точки равно 5, доверительная вероятность  $p < 0.005$ . Красным цветом обозначен график гиперболической аппроксимации.

**Изучение абиогенного синтеза пиримидиновых нуклеотидов на поверхности спутника “Космос-2044”.** После экспозиции сухих плёнок, содержащих уридин+неорганический фосфат, в условиях открытого космоса, образцы были доставлены на Землю. Среди продуктов синтеза были идентифицированы нуклеотиды с преимущественным преобладанием 5'-монофосфата (таблица 4). Тепловая энергия является наиболее эффективным источником энергии (рисунок 4). ВУФ излучение даёт более значительный общий выход нуклеотидов.

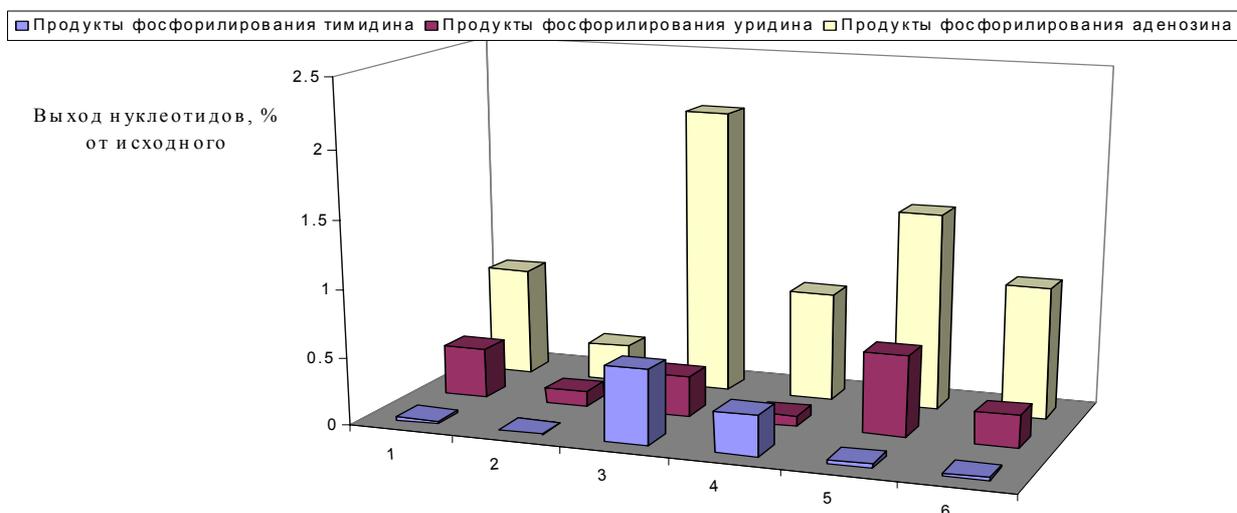


Рис. 3 Влияние минеральной подложки на синтез нуклеотидов под действием различных источников энергии: 1, 2 - полётные данные; 3, 4 - УФ 145; 5, 6 - УФ 254.

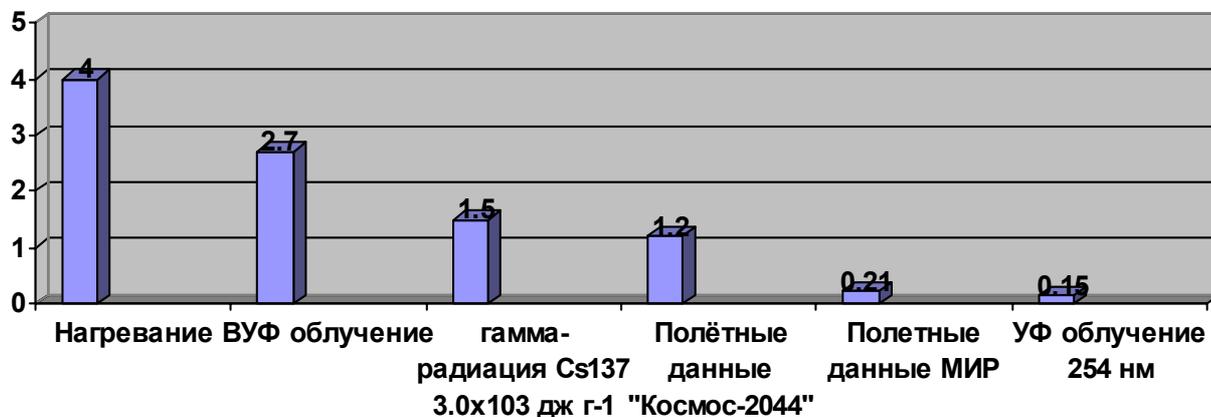


Рисунок 4. Сравнительный выход 5'УМФ под действием различных источников энергии при облучении твёрдых плёнок уридина.

Фотопроцессы в данной спектральной области сопровождаются синтезом 5'УМФ и 2'3'цУМФ, а так же распадом уридина и формированием урацила. В результате действия  $\gamma$ -радиации на сухие плёнки были синтезированы также 5'УМФ и 2'3'цУМФ, а свободный урацил обнаружен не был. Радиационно-химический синтез происходит по свободно-радикальному механизму, продукты синтеза аналогичны тем, которые мы получили под влиянием других источников энергии.

При сравнении полётных и лабораторных экспериментов можно видеть, что независимо от источника энергии (тепловая энергия, ультрафиолетовое излучение,  $\gamma$ -радиация или вся сумма различных воздействий) происходит синтез одних и тех же веществ: 5'УМФ и 2'3'цУМФ. Второй по степени эффективности процесс - синтез 2'3'цУМФ. Наличие стабильной циклической структуры в этом соединении придаёт ему дополнительную устойчивость. Вид источника энергии влиял на количественный выход продуктов. Однако необходимо отметить доминирующую роль тепловой энергии в процессе синтеза нуклеотидов.

Таблица 4. Квантовый выход синтеза уридиновых нуклеотидов (мол/квант), полученных после облучения сухих плёнок "уридин+неорганический фосфат" всей суммой источников энергии открытого космического пространства.\*

Анализируемые продукты	Космо -2044, $1.95 \cdot 10^5$ Дж м <sup>-2</sup>	Лабораторные данные			
		Нагрев +67 <sup>0</sup> С*** 229.36 Дж м <sup>-2</sup>	ВУФ <sub>145</sub> , $3.8 \cdot 10^6$ Дж м <sup>-2</sup>	$\gamma$ -радиация Cs <sup>137</sup> $3.0 \cdot 10^3$ Дж г <sup>-1</sup> 185.4 Дж м <sup>-2</sup>	УФ <sub>254</sub> , $4.4 \cdot 10^7$ Дж м <sup>-2</sup>
5'УМФ	$4.08 \cdot 10^{-4}$	1.16	$4.72 \cdot 10^{-5}$	$6.81 \cdot 10^{-3}$	$2.26 \cdot 10^{-7}$
2'3'цУМФ	$3.03 \cdot 10^{-4}$	0.86	$1.73 \cdot 10^{-5}$	$3.13 \cdot 10^{-3}$	$1.79 \cdot 10^{-7}$
Распад уридина	$9.95 \cdot 10^{-3}$	11.51	$5.57 \cdot 10^{-4}$	$1.20 \cdot 10^{-1}$	$4.64 \cdot 10^{-4}$
Высв. урацила**	0.2		0.24		2.0
Общий выход**	2.1	7.0	3.7	2.2	0.27

\*Представлены данные по результатам трёх параллельных проб; \*\*В таблице приведены значения максимального выхода для каждого синтезированного нуклеотида (в % от исходного); \*\*\*Данная температура соответствовала максимальной, зарегистрированной сенсором во время полёта

**Изучение абиогенного синтеза пептидов в присутствии метеоритов Алленде и Мерчисон под действием ВУФ.** Результаты экспонирования сухих плёнок Gly+Phe представлены в таблице 5. В результате облучения данной смеси были выявлены как ди-, так и трипептиды. Дальнейшее увеличение дозы (выше  $21.25 \cdot 10^5$  Дж\*м<sup>-2</sup>) приводило

к преобладанию процесса распада над процессами синтеза. Распад исходных аминокислот происходил параллельно с процессами синтеза.

Таблица 5. Выход полипептидов (в % от исходного количества Phe), полученных после облучения сухих плёнок Gly + Phe в присутствии и в отсутствие метеоритов Алленде и Мерчисона.

Анализируемые продукты	ВУФ 145 nm, $21.25 \cdot 10^5 \text{ J} \cdot \text{m}^{-2}$ (5 час)		
	Отсутствие метеорита	В присутствии метеорита Алленде	В присутствии мет. Мерчисон
Gly-Gly	0.180	0.310	0.330
Phe-Gly	0.150	0.280	0.350
Gly-Phe	0.060	0.150	0.200
Phe-Phe	0.015	0.025	0.045
Phe-Gly-Gly	0.080	0.110	0.150
Gly-Gly-Gly	0.060	0.070	0.120
Gly-Gly-Phe	0.020	0.040	0.110
Phe-Phe-Phe	0.020	0.025	0.030
Общий выход	0.585	1.010	1.335

Пик, соответствующий Gly-Gly преобладает среди пиков, соответствующих остальным ди- и три-пептидам (рисунок 5). Показано, что присутствие минеральной подложки увеличивает выход синтезированных пептидов. Наличие минеральной подложки в составе сухой плёнки увеличивает общий выход веществ в процентном отношении в 1.7 и 2.2 раза соответственно. Необходимо отметить, что суммарный выход дипептидов по сравнению с выходом трипептидов был больше.

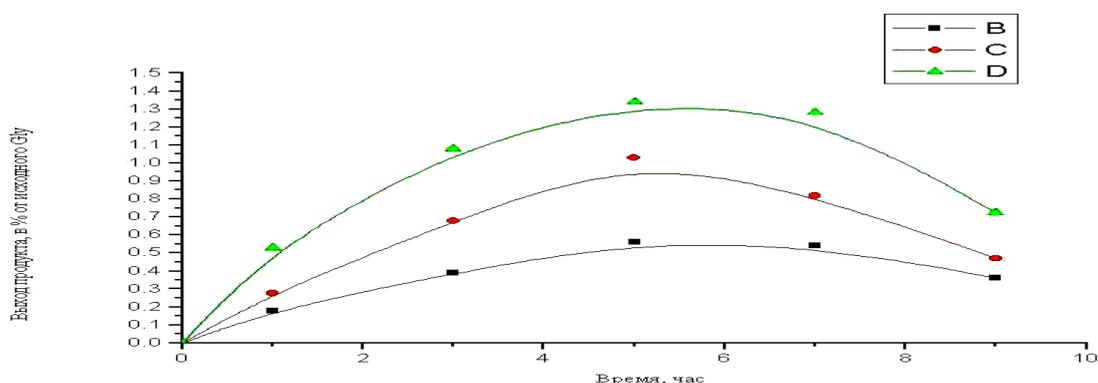


Рисунок 5 Общий выход полипептидов после облучения сухих твёрдых плёнок Gly + Phe вакуумным ультрафиолетом в присутствии и в отсутствие метеоритных подложек. В – суммарный выход синтезированных пептидов в отсутствие подложек (контроль) С - суммарный выход синтезированных пептидов в присутствии метеорита Алленде D - суммарный выход синтезированных пептидов присутствии метеорита Мерчисон

**Изучение абиогенного синтеза пуриновых нуклеотидов в присутствии метеоритов Алленде и Мерчисон под действием ВУФ.** При ВУФ облучении сухих плёнок аденозина и неорганического фосфата с целью выявления роли минеральной подложки были обнаружены как простые ( $5' \text{AMP}$ ,  $3' \text{AMP}$ ,  $2' \text{AMP}$ ), так и циклические

монофосфаты (2'3'сАМР и 3'5'сАМР). Фотооблучение проводили в интервале доз от  $0.42 \cdot 10^6 \text{ J m}^{-2}$  до  $3.8 \cdot 10^6 \text{ J m}^{-2}$ . Максимальные выходы всех продуктов синтеза зафиксированы при дозе облучения равной 3 часам ( $1.27 \cdot 10^6 \text{ J m}^{-2}$ ) и приведены в таблице 6.

В количественном отношении доминирует 5'АМР, что подтверждено данными МС и ВЭЖХ (преобладание пика, соответствующего 5'АМФ над пиками остальных производных). Влияние метеоритной подложки на образование 5'АМР видно из кривых 1-3, рисунок 6. Метеоритные частицы повышают выход 5'АМР в 1,93 раза в случае метеорита Алленде и в 4.68 раза в присутствии метеорита Мерчисон. Тенденция увеличения выходов циклических мононуклеотидов в присутствии метеоритов сохраняется. В целом, действие двух метеоритных подложек можно представить по степени возрастания следующим образом: контроль < метеорит Алленде < Мерчисон.

Усложнение структур исходных молекул под действием ВУФ излучения ведёт к образованию природных монофосфатов аденозина, а метеоритная подложка защищает образовавшиеся нуклеотиды от разрушающего действия ВУФ. Потенцирующее действие подложки в случае метеорита Мерчисона всегда более выражено. Этот результат соответствует данным, полученным при экспозиции твердых плёнок нуклеозидов в присутствии лунного грунта на поверхности ОС "Мир". Во всех случаях доминирует реакция образования 5'-производных, при этом получается весь набор монофосфатов, встречающихся в живых организмах.

Таблица 6 Выход нуклеотидов (в % от исходного количества аденозина), синтезированных при ВУФ облучении сухих плёнок аденозин+фосфат в присутствии метеоритов Алленде и Мерчисон

Анализируемые продукты	ВУФ-излучение (145 нм) доза $1.26 \cdot 10^6 \text{ J m}^{-2}$ (3 часа)		
	Отсутствие подложки	Присутствие мет. Алленде	Присутствие метеорита Мерчисона
5'АМР	0.320	0.62	1.50
3'АМР	0.140	0.16	0.18
2'АМР	0.050	0.10	0.15
2'3'сАМР	0.050	0.055	0.06
3'5'сАМР	0.015	0.018	0.021
Общий выход	0.575	0.953	1.911

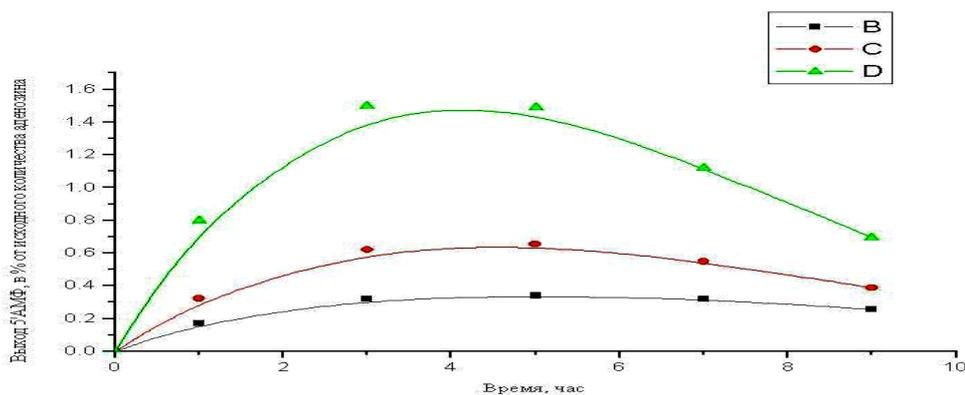


Рисунок 6. Выход 5'АМФ (в % от количества исходного аденозина) после облучения вакуумным ультрафиолетом сухой плёнки аденозин+фосфат в присутствии метеоритных подложек. В – выход 5'АМФ в отсутствие подложек (контроль) С - выход 5'АМФ в присутствии метеорита Алленде D - выход 5'АМФ в присутствии метеорита Мерчисон

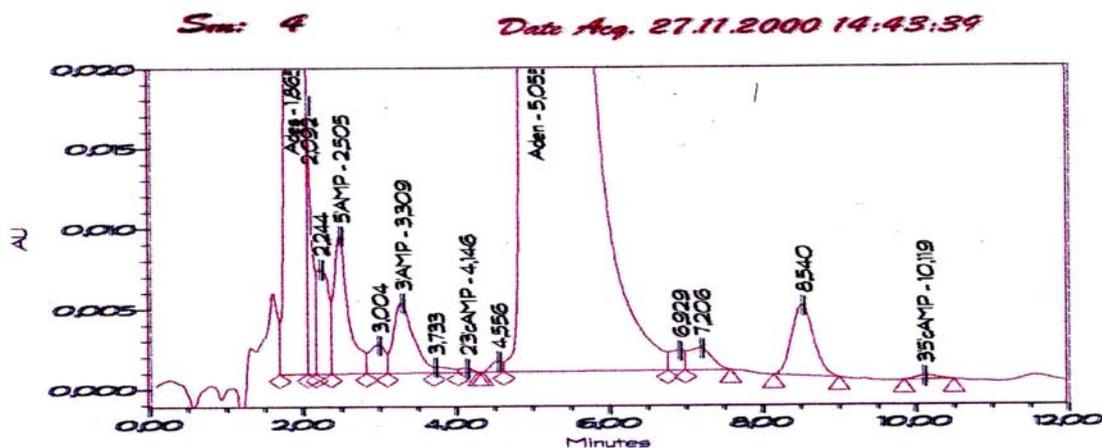


Рисунок 7 Хроматограмма продуктов реакции фосфорилирования аденозина под действием вакуумного ультрафиолетового излучения

## ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На основании результатов проведённого исследования по действию суммы источников энергии открытого космоса и влияния неорганических подложек можно сделать следующее общее заключение.

Подтверждена возможность твердофазного синтеза довольно сложных в биологическом отношении соединений - полипептидов и нуклеотидов. Комбинированное влияние минеральной подложки и источников энергии открытого космоса на смесь нуклеозида и неорганического фосфата вызывает реакции образования природных монофосфатов нуклеозидов. В полётных экспериментах был получен весь спектр нуклеотидов, которые являются исходными соединениями для синтеза молекул ДНК и РНК, являющихся основными компонентами живой материи. 5'-, 2'- и 3'-нуклеотиды были обнаружены наряду с циклическими фосфатами как пиримидиновых, так и пуриновых нуклеозидов. Небольшой по меркам органической химии выход (от 2 до 6%) крайне важен с точки зрения как физических условий протекания подобных реакций, так и временных рамок процесса.

В открытом космосе образцы подвергались одновременному воздействию самых разных энергетических факторов, среди которых преобладала солнечная электромагнитная радиация. В достаточно жёстких условиях в присутствии и в отсутствие минеральных подложек обнаружено дальнейшее усложнение структуры исходных молекул, которое ведёт к образованию нуклеотидов (таблица 3). Экспериментальные данные свидетельствуют о том, что абиогенный синтез нуклеотидов в твёрдом состоянии протекает достаточно легко. Если нуклеозид попадает в среду, содержащую свободный неорганический фосфат, то при наличии какого-либо источника энергии инициируется реакция фосфорилирования.

В лабораторных экспериментах под действием отдельных источников энергии и в присутствии минеральных подложек внеземного происхождения формируются те же природные нуклеотиды, что и в космических условиях. Разница состоит лишь в их количественном соотношении. Присутствие в реакционной плёнке частиц метеоритов или лунного грунта обуславливало повышение реакционного выхода в 1.5 – 2.0 раза. Обращает на себя внимание факт, особенно на примере реакции фосфорилирования аденозина, что при ВУФ- и УФ- облучении выход нуклеотидов значительно выше, чем в полётных условиях (рисунок 3). По-видимому, какой-то из компонентов солнечной радиации вызывает распад образующихся на орбите нуклеотидов. Это может быть

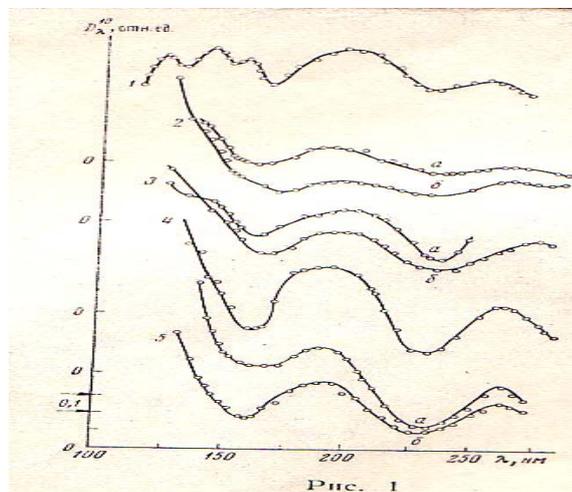


Рисунок 9. Спектры поглощения твёрдых плёнок ДНК и входящих в ДНК оснований: 1 – ДНК, 2 – гуанин, 3 – аденин, 4 – тимин, 5 – цитозин. Плёнки оснований получены сублимацией в вакууме, а – плёнка получена из раствора с концентрацией 0.02%, б – 0.1 вес. %.

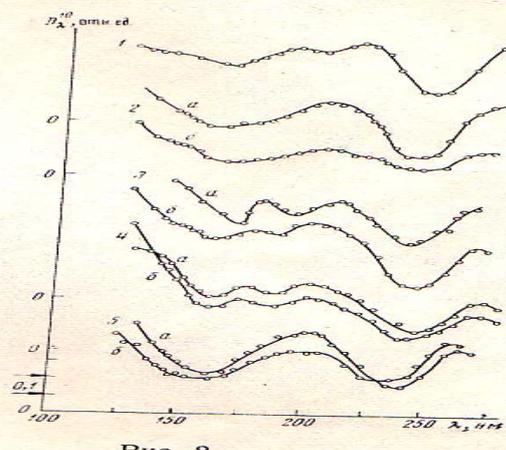


Рисунок 10. Спектры поглощения твёрдых плёнок РНК и входящих в РНК оснований: 1 – РНК, 2 – гуанин, 3 – аденин, 4 – урацил, 5 – цитозин. Плёнки получены сублимацией в вакууме, а – плёнка получена из раствора с концентрацией 0.02%, б – 0.1 вес. %.

связано и с разрушающим действием галактического космического излучения, низкой температуры и т.д., присутствующих в открытом космосе.

Спектры поглощения компонентов нуклеиновых кислот в ряду основание - нуклеозид - нуклеотид приведены на рисунках 9 и 10. Они характеризуются полосами 190, 220 и 260 нм пиримидиновых и 280 и 220 пуриновых оснований, которые соответствуют  $\pi$ -переходам  $S_0 \rightarrow S_1$  и  $S_0 \rightarrow S_2$ , а так же возрастанием сплошного поглощения в коротковолновой, начиная со 160 нм, области спектра, обусловленным рибозными, фосфатными и рибозофосфатными группами. Поглощение радиации ведёт к первичным процессам фотоионизации, дающим реакционноспособные промежуточные соединения.

Рассматривая реакции абиогенного фосфорилирования нуклеозидов, необходимо отметить количественное преобладание 5' монофосфатов среди продуктов синтеза. Это, вероятно, свидетельствует о более благоприятном пространственном расположении 5' гидроксильной группы в остатке рибозы и дезоксирибозы по сравнению с другими гидроксильными группами сахаров. Реакции идут по свободнорадикальному механизму и процесс образования радикалов у пятого кислородного атома происходит легче, чем по другим положениям. Радикалы могут образовываться как вследствие прямого отрыва атома водорода от кислорода, так и при переходе радикального центра с какого-либо углеродного атома на кислород.

В случае образования 2' или 3'- нуклеотида велика вероятность протекания последующих внутримолекулярных реакций с образованием циклических производных из-за достаточно близкого и удобного расположения 2'- и 3'-гидроксильных групп сахарного остатка. Доводом в пользу подобного предположения может служить соотношение выходов 2',3'-циклических нуклеотидов и отдельных монофосфатов. Очевидно, в процессе облучения существует динамическое равновесие между этими тремя производными. Наличие циклической структуры способствует увеличению устойчивости продукта реакции.

Основной вклад в процессы абиогенного синтеза нуклеотидов и распада исходных нуклеозидов в случае ВУФ-облучения вносит поглощение рибозофосфатных групп, а не гетероциклических оснований. Это хорошо видно на спектрах поглощения,

приведённых в работе Киселёвой с сотрудниками - рисунок 9 и 10. Коэффициент экстинкции рибозо-5-фосфата при 193 нм примерно в 100 раз меньше, чем для оснований нуклеиновых кислот, квантовый выход его ионизации в 10 раз выше, чем у оснований. Поглощение ультрафиолетового излучения основаниями нуклеиновых кислот играет значительную роль в процессах фотодеструкции исходных соединений, происходящих наряду с абиогенным синтезом. Данные по распаду исходных нуклеозидов в условиях станции «Мир» (таблица 3) показывают, что пиримидиновые гетероциклы гораздо менее устойчивы по сравнению с пуриновыми (32% и 80% соответственно), однако в обоих случаях процесс распада был более выражен в отсутствие лунного грунта (30% и 78%, рисунок 11). Эти данные совпадали с лабораторными результатами. Необратимое раскрытие колец гетероциклических оснований нуклеиновых кислот является одним из основных путей деградации исходных соединений. Другой возможный путь - реакции димеризации.

Разрыв гликозидной связи во всех случаях сопровождался высвобождением основания. Отщепление основания является одним из важнейших процессов и происходит через образование радикального центра при C'1 атоме сахарного остатка. Это может быть результатом как прямого процесса отрыва водородного атома при C'1, так и при участии  $\pi$ -катион радикала. Основной вклад в этот процесс вносит поглощение сахарным остатком. При этом квантовый выход процесса расщепления N-гликозидной связи при использовании света с длиной волны 254 нм от 10 до 100 раз превышал квантовый выход в области вакуумного ультрафиолета (таблица 3).

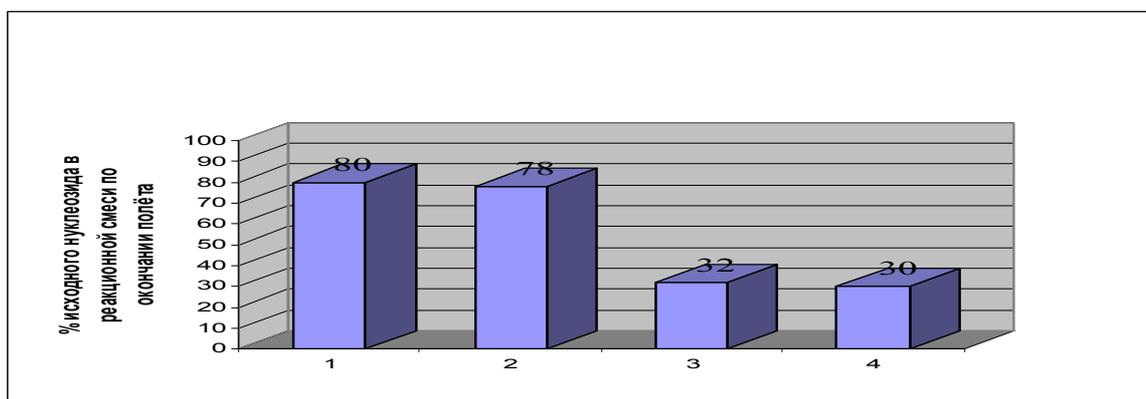


Рисунок 11 Устойчивость исходных нуклеозидов в условиях космического полёта орбитальной станции «Мир».

1 - аденозин в присутствии лунного грунта; 2 - аденозин в отсутствие лунного грунта  
3 - уридин в присутствии лунного грунта; 4 - уридин в отсутствие лунного грунта

Аденозин обладает очень высокой энергией резонанса по сравнению с пиримидинами, и с этим связана его повышенная устойчивость к энергетическому воздействию. Многочисленные исследования показывают, что аденин и его производные являются наиболее фотоинертными компонентами нуклеиновых кислот. Большая фотореактивность пиримидиновых компонентов нуклеиновых кислот по сравнению с пуриновыми непосредственно связана со значительным увеличением выхода их продуктов фосфорилирования. В ВУФ области спектра при энергиях более 6-7 эВ могут происходить процессы фотоионизации и фотодиссоциации молекул, приводящие к разрыву различных присущих исследуемым молекулам хромофорных групп или к образованию радикалов. Поэтому с электронными спектрами связаны фотохимические реакции исследуемых молекул, сопровождающиеся их разрушением

или синтезом более сложных соединений. Основным объектом воздействия биологически значимого ультрафиолета ( $\lambda=254$  нм) является  $\pi$ -электронная система гетероциклических оснований нуклеиновых кислот и ароматических боковых цепей аминокислот. Энергия, поглощённая подобными ароматическими кольцевыми структурами, может приводить к процессам их фотоионизации с последующей фотодеградацией исходных молекул нуклеозидов. С другой стороны, поглощённая энергия может передаваться и в другие молекулы, например, на сахарный остаток нуклеозида и использоваться в процессах усложнения исходных молекул. Энергия, перераспределённая на сахарный остаток в нуклеозиде, может явиться движущей силой реакции фосфорилирования.

Если сравнить ВУФ и УФ излучение, то можно видеть, что вакуумный ультрафиолет более эффективен в реакции абиогенного фосфорилирования из-за его поглощения не только основаниями нуклеиновых кислот, как это происходит при УФ излучении, но и сахарным остатком. Немалый вклад в реакцию вносит поглощение вторым компонентом реакционной смеси - неорганическим фосфатом, что тоже может приводить к образованию радикалов. Такие источники энергии, как ВУФ излучение приводят к образованию радикалов из дигидрофосфат-ионов. С другой стороны, энергия  $УФ_{254}$ , поглощённая гетероциклическим основанием, предварительно должна быть перераспределена на сахарный остаток для последующей реакции фосфорилирования. Радиация с длиной волны менее 200 нм характеризуется возбуждением  $S_{np}$  состояний пиримидинового кольца уридина и рибозы, наравне с фосфатными группами  $NaH_2PO_4$ . Возбуждение данных электронных состояний приводит к синтезу нуклеотидов, характеризующемуся более высоким по сравнению с  $УФ_{254}$  квантовым выходом.

Из литературных данных известно, что основной вклад в абиогенное образование нуклеозидмонофосфатов на поверхности планет, защищённых атмосферой, вносит тепловая энергия. Тепло - это мягкий источник энергии для абиогенного синтеза, наименее разрушительно действующий на вновь синтезированные органические молекулы. Известно, что при повышенных температурах  $\approx 160^{\circ}C$  (районы вулканической деятельности) образуются только используемые земной жизнью 4 нуклеотида, причём их выход достигает 2-4% . В случае природных нуклеотидов реакция происходит с минимальной затратой свободной энергии по сравнению с другими нуклеотидами, и поэтому их выбор земной жизнью не случаен. Однако в космосе на поверхности более мелких космических объектов, не имеющих атмосферы, главной движущей силой космической эволюции становится вакуумный ультрафиолет и космические лучи. Основные источники энергии первичной Земли также характеризуются преобладанием электромагнитного излучения. Следовательно, при наличии минеральной подложки возможно постепенное накопление продуктов синтеза, индуцированного доминирующим источником, и дальнейшее усложнение органических веществ от более простых до более сложных.

Следовательно, наличие минеральной подложки является немаловажным фактором, влияющим на ход реакции абиогенного формирования нуклеотидов. Влияние аналогов исследованных метеоритов и лунного грунта на синтез нуклеотидов можно объяснить каталитическим действием монтмориллонита как основной составляющей метеоритной матрицы. Адениновое кольцо протонируется кислотной поверхностью монтмориллонита в момент столкновения с базальной плоскостью и гранями монтмориллонита, проявляющими кислотные свойства. Последующее связывание является следствием электростатического взаимодействия между протонированным азотистым основанием и отрицательными зарядами поверхности

монтмориллонита. Кольцо урацила не является щелочным, и следовательно, не протонируется в кислотной среде. Связывание урацила, возможно, происходит за счёт водородных связей или других слабых типов взаимодействия, например, Ван-дер-Ваальсовых сил.

Действие минеральной подложки в целом сводится к следующим процессам: 1) связывание мономеров 2) активация исходных реагентов и формирование олигомеров 3) освобождение олигомеров с минеральной поверхности.

Количественное сравнение между тремя исследованными минеральными подложками (рис. 13а) показывает, что наибольшее влияние на синтез 5'АМР оказывает присутствие в сухой плёнке метеорита Мерчисона (1.5%). Защитные свойства ЛГ проявляются в меньшей степени (0.87%), и наконец влияние метеорита Алленде на синтез 5'АТР увеличивает выход продукта с 0.32% в отсутствие подложки, до 0.62% в его присутствии. Возможно, этот факт объясняется наличием как механической защиты со стороны гранул подложки, так и каталитическими свойствами минералов. К сожалению, механизмы фото- и радиационно-химического синтеза БЗС в безводном состоянии остаются до сих пор малоизученными, а данные по синтезу БЗС в присутствии лунного грунта или метеоритов отсутствуют вообще.

Параллельно с вышеописанными экспериментами была изучена возможность абиогенного твердофазного синтеза полипептидов из смеси аминокислот под действием отдельных компонентов энергетического спектра космического пространства в присутствии трёх взятых минералов. Была доказана возможность синтеза полипептидов вне зависимости от используемых аминокислот (глицин, аланин, триптофан) и от источников энергии (ВУФ и УФ). При этом присутствие минеральной подложки во всех случаях увеличивало выход синтезированных веществ. Результаты полётных экспериментов показали, что экспозиция сухих плёнок Gly + Trp и Trp вызывает синтез ди- и трипептидов. Меньший выход трипептидов можно объяснить необратимой адсорбцией более длинной молекулы трипептида на неорганической подложке. Подтверждением неустойчивости трипептида служит величина его распада в полётных экспериментах (85%). Это можно объяснить избирательностью поглощения пептидной связью, приводящей к её разрушению, при ВУФ облучении, преобладающем в космосе. Присутствие подложки при проведении синтеза пептидов на орбите увеличивает выход синтезированных продуктов в 1.5 раза (таблица 1). Эти данные находятся в соответствии с результатами, полученными в наземных экспериментах (таблица 2) – аналогичный набор природных пептидов и потенцирующее влияние минеральных подложек. Однако в наземных экспериментах были обнаружены небольшие количества трипептида Trp. Очевидно, в космических условиях дополнительно имеется какой-либо источник энергии (например, протоны), который вызывает распад этого трипептида.

ВУФ<sub>145</sub> излучение (поток энергии  $3.8 \cdot 10^6 \text{ J m}^{-2}$ ) даёт квантовый выход одного порядка с УФ<sub>254</sub> излучением, поток энергии которого на порядок выше ( $4.4 \cdot 10^7 \text{ J m}^{-2}$ ), то есть синтез пептидов под действием УФ излучения является малоэффективным процессом. Увеличение дозы облучения как ВУФ так и УФ излучения приводит к распаду образовавшихся пептидов. Данный распад возможен по причине разрыва пептидной связи в результате одноквантового процесса поглощения ультрафиолета. ВУФ характеризуется избирательным поглощением пептидной связи, приводящей к её разрыву. В случае  $\gamma$ -радиации возбуждение электронных состояний происходит в результате соударений молекул с высокоэнергетическими электронами, появляющимися после поглощения  $\gamma$ -квантов.

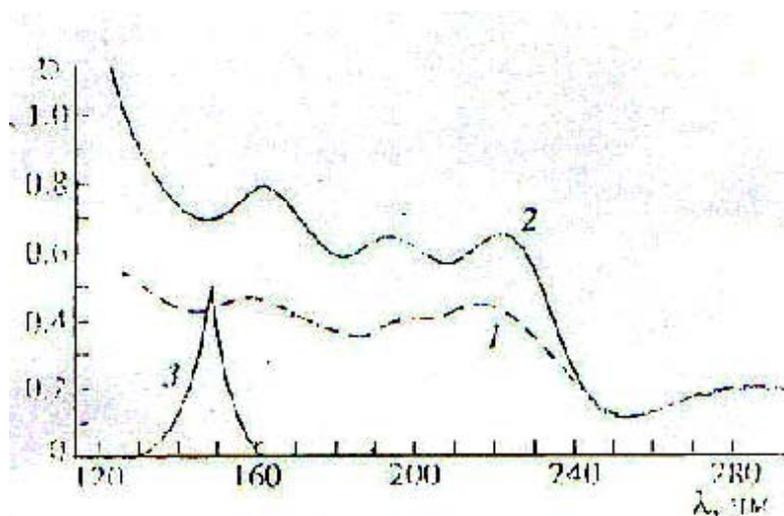


Рисунок 12 Спектры поглощения: 1- триптофан, 2 – глицил-триптофан, 3 - спектр излучения разряда в Кг (145 nm)

Механизмы фотохимического синтеза аминокислот в безводном состоянии в присутствии минеральных подложек остаются малоизученными. Ряд авторов объясняют сенсibiliзирующие свойства, например, глинистых минералов способностью поглощать и концентрировать на своей поверхности многие БЗС. Глинистые минералы могут опосредованно передавать свою энергию другим молекулам в процессе синтеза. Участие в этих процессах УФ или гамма-радиации сводится к изменению поверхностной активности минералов, в результате чего может осуществляться запасание или перераспределение энергии, что важно для осуществления химических реакций в поверхностном слое минералов и оксидов металлов. Минералы могут опосредованно передавать свою энергию другим молекулам в процессе синтеза, также возможно, что они механически защищают синтезированные молекулы от разрушающего действия радиации.

В ВУФ и УФ областях спектра поглощают не только ароматические аминокислоты, но и остальные аминокислоты, входящие в состав всех живых организмов на Земле. Сама пептидная связь также поглощает в данных областях спектра. Спектры поглощения триптофана и глицил-триптофана, взятые в виде тонких слоёв, приведены на рисунке 12. Информация о спектрах поглощения необходима для выяснения роли отдельных групп в превращении поглощённой молекулами энергии.

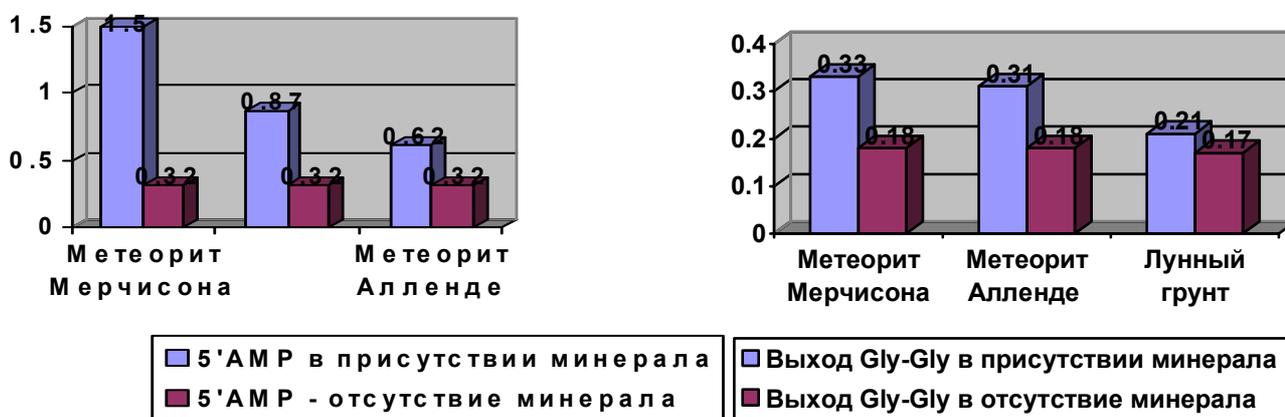


Рисунок 13. Выход преобладающих продуктов синтеза - 5'АМФ (А) и Gly-Gly (В) (в % от исходного количества) - после облучения твёрдых плёнок ВУФ (145 нм): влияние минеральных подложек внеземного происхождения.

Как известно, поглощение триптофана определяется индольным кольцом (полоса с максимумом около 280 нм, переход  $S_0 \rightarrow S_1$ ). При возбуждении электронных состояний  $S_0 \rightarrow S_n$  добавляется вклад поглощения  $\sigma$ -связей алифатических хромофорных групп. Глицин характеризуется полосами с максимумами около 170 и 120 нм, а их пептиды – дополнительными полосами 140 и 190 нм, характерными для пептидных связей CONH. Из сравнения спектров поглощения триптофана и глицил-триптофана (рисунок 12) следует, что увеличение поглощения дипептида по сравнению с триптофаном связано с вкладом в поглощение полос глицина 170 и 120 нм, а также полос пептидных групп CONH – 190 и 140 нм.

При облучении твёрдой смеси аминокислот ВУФ происходит его поглощение как боковыми ароматическими структурами молекул с возможным их последующим распадом, так и возбуждение  $\sigma$ -связей их amino- и карбоксильных групп. Последний процесс может привести к димеризации близкорасположенных и соответственно ориентированных молекул аминокислот с образованием пептидных связей. При облучении образовавшихся полипептидов проявляется избирательность поглощения пептидной CONH группой, приводящая к её разрушению, процесс распада продуктов реакции начинает конкурировать с процессом синтеза и в конечном счёте превалировать над процессами синтеза. Это следует из анализа экспериментальных кривых, которые имеют тенденцию выхода на плато после достаточно быстрого периода возрастания концентрации синтезированного продукта в исходной смеси. Наиболее близкой математической аппроксимацией данного процесса является гиперболическая зависимость  $f(x) = P_1x/(P_2+x)$ , где аргументом является время, а функцией - количество синтезированного продукта (рис. 2 и 5).

На основании обнаружения одних и тех же продуктов синтеза как в полётных, так и в наземных опытах можно заключить, что независимо от типа подложки и характера источника энергии качественный состав реакционной смеси остаётся неизменным. Энергетические параметры процессов синтеза отличаются друг от друга. Энергия кванта УФ-излучения (254 нм), которое используется в фотохимии, составляет 8.55 эв. В радиационной химии спектр энергии высокоэнергетических частиц составляет  $10^2 - 10^7$  эв. Однако тепловая энергия, а точнее, инфракрасное излучение, является единственной формой энергии, кванты которой настолько малы, что не подвергают деструкции образовавшиеся продукты синтеза.

Наряду с источником энергии, в рассматриваемой системе необходимо наличие защитного фактора, защищающего синтезированные продукты от деструкции, то есть минеральной подложки. Аналогом подложек внеземного происхождения, как и в экспериментах по фосфорилированию нуклеозидов, могут служить глины (каолиниты, монтмориллониты). Углистые хондриты состоят, в основном, из мельчайших зерен монтмориллонита (глинистый минерал  $(Na,K,Ca)(Al,Fe,Mg)[(Si,Al)_4O_{10}](OH)_2 \cdot nH_2O$ ), в меньшей степени из септохлорита (водный силикат, общая формула  $Fe_6(Si_4O_{10})(OH)_9$ ) и магнетита. Иногда присутствуют в незначительных количествах и другие минералы.

Синтез аминокислот с участием глинистых минералов описан в литературе. Данные по твердофазному синтезу полипептидов на минералах внеземного происхождения на настоящий момент в литературе отсутствуют. Наиболее близкими по характеру являются эксперименты по изучению формирования пептидной связи Gly-Gly в присутствии монтмориллонита. Активация молекул аминокислот происходит на краях микроскопических структурных частиц глины, содержащих

группы  $AlO^-$ . Данные сайты определяют подходящую ориентацию цвиттериона (биполярного иона) аминокислоты при адсорбции из водных растворов. Удаление протона от аминогруппы к щелочной группе  $AlO^-$  монтмориллонита приводит к формированию нуклеофильной аминогруппы, необходимой для образования молекулы дипептида. Таким образом, конечная реакция димеризации происходит между двумя соседними активированными молекулами аминокислот.

Кислотные сайты на минеральной поверхности, обогащённые ионами алюминия, могут проявлять каталитические свойства в ходе различных реакций дегидратации. Эти сайты формируются в после реакции конденсации гидроксильных групп, связанных с ближайшими атомами алюминия. Каталитический эффект алюминия в формировании пептидной связи связан с удалением внутримолекулярной связи между  $-COO^-$  и  $NH^{3+}$  группами внутри молекулы аминокислоты. Процесс имеет три стадии: формирование каталитически активных сайтов на минеральной поверхности, активация функциональных групп цвиттерионов аминокислоты и формирование пептидной связи

Наряду с потенцирующим действием минералов на синтез полипептидов было выявлено, что присутствие подложки препятствует распаду исходных аминокислот. Такие свойства исследованных минералов позволяют предположить, что биомолекулы способны путешествовать без изменений в космосе, будучи ассоциированы с пористыми гранулами.

Сравнительные данные по действию ВУФ<sub>145</sub> (8.55 эв) и УФ<sub>254</sub> (4.88 эв) свидетельствуют о том, что выходы продуктов синтеза дипептидов и деструкции исходных молекул возрастают с увеличением дозы облучения и с уменьшением энергии кванта излучения. Эти результаты находятся в соответствии с данными по зависимости линейной потери энергии (ЛПЭ) от энергии облучающих частиц для биологической ткани. Из литературных данных известно, что с уменьшением энергии протонов в интервале 4-7 МэВ значения ЛПЭ в биологической ткани возрастают, то есть среде передаётся большее количество энергии. Полученные нами результаты показывают, что аналогичные закономерности имеют место и в случае облучения твёрдых образцов БЗС.

Сравнивая все данные по синтезу пептидов и нуклеотидов в присутствии минеральных подложек и под действием различных источников энергии, можно прийти к общему выводу, что такие процессы вполне могли происходить на поверхности малых тел Солнечной системы. Установлена преобладающая роль УФ излучения при образовании природных веществ как наиболее эффективного источника, стимулирующего твердофазный органический синтез. Подтверждена возможность твердофазного синтеза БЗС как наиболее вероятного в период ранней эволюции

Полученные нами данные позволяют предположить, что на поверхности комет, астероидов, метеоритов, частиц космической пыли может протекать синтез компонентов нуклеиновых кислот. Почти все необходимые компоненты для подобных синтезов обнаружены в космическом пространстве. Полипептиды и нуклеотиды, синтезированные подобным образом и защищённые минеральной подложкой от разрушительного действия космической радиации, могли быть доставлены на нашу планету во время пребиотического периода эволюции и внести свой вклад в появление более сложных молекулярных форм, а в дальнейшем и первых живых организмов.

Подобные процессы могли протекать уже на начальных этапах формирования Солнечной системы, а к моменту образования нашей планеты химическая эволюция могла приблизиться к стадии, предшествующей биологической. Таким образом, земная химическая эволюция могла начаться сразу со стадии полимеризации или даже ещё с

более позднего этапа. Механизм доставки синтезированных в космосе БЗС на первобытную Землю при помощи комет и метеоритов широко обсуждается в последнее время. Возможно, подобные предположения помогут немного приблизить нас к разрешению парадокса быстрого возникновения жизни на только что сформировавшейся Земле. Последние исследования показывают, что наша планета как единое целое сформировалась примерно 4.3 - 4.4 млрд лет назад. Наличие развитых живых организмов учёные регистрируют уже 3.5 млрд лет назад. Окончание периода метеоритной бомбардировки оценивается как 3.8 – 3.9 млрд лет назад. Таким образом, на весь период химической эволюции остаётся 0.3-0.4 млрд лет. По космическим меркам столь малый срок явно недостаточен для самопроизвольного зарождения жизни на Земле без дополнительной доставки органического вещества из космоса.

## **ВЫВОДЫ**

Экспериментальные результаты, полученные и интерпретированные в свете теории химической эволюции, позволили прийти к следующим выводам:

- 1) В ходе сравнительного анализа действия различных источников энергии открытого космоса и их суммы на два типа смесей - аминокислоты и нуклеозид + неорганический фосфат - в условиях облучения твёрдых плёнок выявлен наиболее эффективный источник энергии, способствующий синтезу органических веществ – это вакуумное ультрафиолетовое излучение (145 нм).
- 2) Установлен потенцирующий (защитный и каталитический) характер действия минеральных подложек на синтез полипептидов и нуклеотидов в условиях открытого космоса и в лабораторных условиях.
- 3) Доказано, что минеральные подложки внеземного происхождения замедляют распад природных органических соединений, что свидетельствует в пользу возможности транспортировки органики в космосе.
- 4) Идентифицирована минеральная подложка, оказывающая максимальное потенцирующее действие на формирование биологических соединений – порошок метеорита Мерчисона.

## **СПИСОК ПУБЛИКАЦИЙ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ**

1. Кузичева Е. А., Гонтарева Н. Б., Действие вакуумного ультрафиолетового излучения на абиогенный синтез адениновых нуклеотидов в присутствии лунного грунта, *Ж. эвол. биохим. и физиол.*, 37(5), 391-394 (2001).
2. Kuzicheva, E. A., M. B. Simakov, Malko I. L., Dodonova N. Ya. and Gontareva N. B., Role of vacuum ultraviolet (VUV) radiation in abiogenic synthesis of adenine nucleotides. *Adv. Space Res.*, 18(12), 65-68, (1996).
3. Kuzicheva, E. A. and Gontareva N. B., The Possibility of Nucleotide Abiogenic Synthesis in Conditions of «Cosmos-2044» Satellite Space Flight, *Adv. In Space Res.*, 23, 393-396, (1999).
4. Gontareva N. B. and Kuzicheva E. A., Laboratory photochemical formation of peptides in presence of meteorites as a model of chemical evolution process. Proc. First European Workshop on Exo/Astrobiology, Frascati, ESA SP-496, (2001).
5. Kuzicheva, E. A. and Gontareva N. B., Study of the peptide prebiotic synthesis in context of exobiological investigations on earth orbit, *Adv. In Space Res.*, V. 28, 4, 713-718, (2001).
6. Gontareva N. B. and Kuzicheva E. A., Prebiotic synthesis of nucleotides at the earth orbit in presence of lunar soil *Adv. In Space Res.*, V. 30, 6, 1525-1531, (2002).
7. Kuzicheva E. A., Gontareva N. B. Exobiological investigations on Russian Space crafts. *Astrobiology*, v. 2, #4 (2002).