

М. А. ХЕНОХ, Е. А. КУЗИЧЕВА

## АБИОГЕННЫЙ СИНТЕЗ ПСЕВДОУРИДИНА

(Представлено академиком А. И. Опариным 15 IX 1970)

В настоящее время доказано, что еще задолго до появления жизни на Земле происходил синтез биохимически важных веществ (<sup>1-6</sup>). Предшественниками биологически значимых соединений были молекулы газов  $\text{CH}_4$ ,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{N}_2$  и пары воды, которые под влиянием различных видов излучения претерпевали ряд фотохимических и радиационно-химических превращений с образованием аминокислот, пуринов, пиримидинов и углеводов (<sup>7, 8</sup>). Эти вещества, взаимодействуя между собой, образовывали более сложные соединения. Протеканию подобных реакций на поверхности планеты могла, в частности, способствовать энергия тепла, особенно в зонах активной вулканической деятельности. Действительно, ранее нами было показано, что в условиях, моделирующих обстановку на примитивной Земле, при нагревании сухих препаратов аденина и рибозы при  $170^\circ$  в атмосфере аргона или азота происходил синтез аденозина (<sup>9</sup>).

В настоящем сообщении приводятся полученные нами данные по термическому синтезу нуклеозида, содержащего урацил. В литературе соответствующих указаний мы не нашли.

Синтез проводили путем нагревания препаратов уранила и рибозы в атмосфере различных газов. Смесь, содержащую азотистое основание (100 мг), рибозу (100 мг) и окисел металла (100 мг), помещали в фарфоровый тигель, перемешивали и нагревали в течение 30 мин и 2 час. при  $170^\circ$  в атмосфере постоянно пропускаемого газа:  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{Ar}$  и  $\text{CO}_2$ . После термической обработки содержимое тиглей растворяли в горячей воде, фильтровали, упаривали и затем хроматографировали. Использовали хроматографическую бумагу марки «М», Ленинград.

В качестве растворителей применяли системы: 1)  $\text{HCOOH}$  — *n*-бутанол —  $\text{H}_2\text{O}$  (10 : 77 : 13); 2) бутанол, насыщенный водой; 3) бутанол — уксусная кислота — вода (4 : 5 : 1); 4) 5%  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$  в изоамиловом спирте; 5)  $\text{HCOOH}$  —  $\text{H}_2\text{O}$  — трет. бутанол (15 : 15 : 70).

Наилучшее расхождение пятен было в растворителе № 3.

Для количественного определения нуклеозида хроматограмму просвечивали в ультрамикроскопе. Бумагу в местах, поглощающих у.-ф. лучи, вырезали, затем элюировали горячей водой. Концентрацию нуклеозида находили по калибровочной кривой, построенной по уридину; спектры поглощения снимали на спектрофотометре ОФ-4; рН измеряли на приборе ЛПУ-01. Гидролиз нуклеозида проводили в 85%  $\text{HCOOH}$  на кипящей водяной бане в течение 25 мин (<sup>10</sup>). Газы перед использованием очищали от кислорода: азот, аргон — пропусканием через щелочной раствор пирогаллола, а  $\text{CO}_2$  — через 7% раствор  $\text{CrSO}_4$ .

Препараты урацила, уридина и рибозы изготовлены фирмой «Реанал» (Венгрия), окислы металлов — отечественного производства. Полифосфорная кислота (ПФК) была приготовлена по прописи (<sup>7</sup>).

Хроматографический анализ показал, что вещество, полученное при совместном нагревании урацила и рибозы в атмосфере азота и аргона имеет во всех растворителях такое же  $R_f$ , как и уридин. Однако из представленных на рис. 1 спектров поглощения следует, что синтезированное соединение не является уридином. Если уридин, приготовленный на растворах с

различным рН, не меняет своего спектра поглощения ( $\lambda_{\max} = 260$  мμ,  $\lambda_{\min} = 231$  мμ), то синтезированное вещество имеет точно такой же спектр только в кислой области при рН 2,0 и рН 5,0 (рис. 1 А, В, кривые 1), тогда как в щелочной (рис. 1 В, 1)  $\lambda_{\max}$  смещается до 286 мμ, а  $\lambda_{\min}$  до 243 мμ. Подобный спектр поглощения имеет псевдоуридин (<sup>11</sup>) — 5 (β-D-рибофуранозил)-2,4-диоксиимидин.

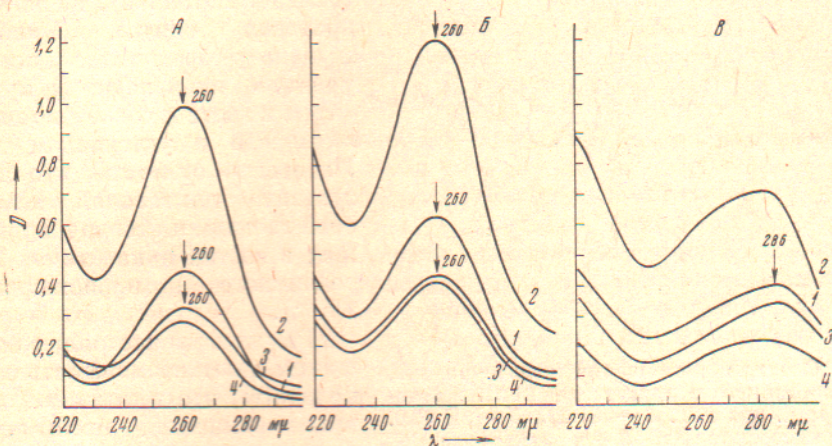


Рис. 1. Спектры поглощения псевдоуридина, синтезированного в атмосфере азота из урацила и рибозы, снятые при рН 2,0 (А), 5,0 (В), 12,0 (В). 1 — без окисла, 2 — в присутствии  $\text{TiO}_2$ , 3 — в присутствии  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , 4 — в присутствии  $\text{ZnO}$

Нагревание урацила (У) и рибозы (Р) на различных минеральных поверхностях  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ,  $\text{ZnO}$  не сказывается существенно на характере спектров поглощения (рис. 1, кривые 2—4); однако количество образовавшегося псевдоуридина зависит от присутствующего окисла:

Состав смеси	Р+У	Р+У+ $\text{TiO}_2$	Р+У+ $\text{Fe}_2\text{O}_3$	Р+У+ $\text{ZnO}$
Выход псевдоуридина, мг. %				
в азоте	1,68	2,01	1,03	0,30
в аргоне	2,30	4,50	1,70	1,50

Из приведенных данных видно также, что выход псевдоуридина в атмосфере  $\text{N}_2$  ниже, чем в  $\text{Ar}$ . По каталитическому влиянию на выход нуклеозида окислы располагаются в следующей последовательности:  $\text{TiO}_2 >$  (рибоза, урацил)  $> \text{Fe}_2\text{O}_3 > \text{ZnO}$ , т. е.  $\text{TiO}_2$  катализирует, а  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  и  $\text{ZnO}$  ингибируют образование псевдоуридина.

Было установлено, что синтезированный псевдоуридин после гидролиза распадается на урацил и рибозу (реакция Молиша). В атмосфере  $\text{O}_2$  и  $\text{CO}_2$  синтез псевдоуридина не происходил. Было показано, что при проведении термического синтеза в присутствии жидкого полимера ПФК также образуется псевдоуридин (рис. 2). Однако данная реакция проходила при более низкой температуре ( $120^\circ$ ). Попытка осуществить синтез псевдоуридина в присутствии сухого полимера ПФК, а также солей  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ ,  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{HPO}_4$  не дали положительных результатов. Следует также отметить, что при хроматографировании кроме пятна урацила не было обнаружено каких-либо других пятен, например моно-, ди-, трифосфорных уридиновых кислот.

Приведенные данные, а также литературный материал (<sup>7</sup>), показывают, что в условиях первичной Земли синтез и распад (<sup>12-15</sup>) биохимически

важных веществ под влиянием различных видов энергии мог осуществляться в самых разнообразных направлениях. Так, описываемый нами

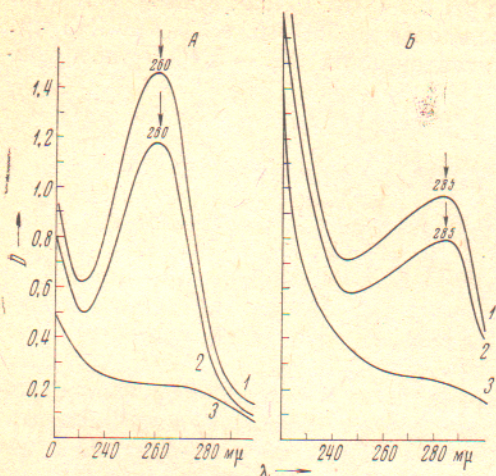


Рис. 2. Спектры поглощения псевдоуридина, синтезированного в присутствии ПФК в течение 30 мин. при 120°. А — рН 2,0; Б — рН 12,0. 1 — в атмосфере Ar, 2 — в атмосфере N<sub>2</sub>, 3 — в атмосфере O<sub>2</sub>

термический синтез приводит к образованию псевдоуридина. Количественный выход нуклеозида зависит от состава атмосферы и минеральной поверхности (окислов металлов), на которой протекал синтез. Наиболее активно образование псевдоуридина происходит в аргоне, затем в азоте и совсем не идет в кислороде и углекислом газе. Интересно отметить, что в результате длительной химической эволюции псевдоуридин вошел в состав нуклеотидов РНК различного происхождения<sup>(16, 17)</sup>.

Результаты настоящего сообщения дают возможность предположить, что абиогенный синтез соединений, необходимых для построения материала живого вещества, возможен и на других планетах, например на

Марсе. В атмосфере этой планеты содержится большой набор газов<sup>(18)</sup>, которые под влиянием у.-ф. излучения и ионизирующей радиации способны превращаться в формальдегид и в более сложные органические молекулы.

Институт цитологии  
Академии наук СССР  
Ленинград

Поступило  
22 VI 1970

#### ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- <sup>1</sup> А. И. Опарин, Жизнь, ее природа, происхождение и развитие, «Наука», 1968.  
<sup>2</sup> Д. Бернал, Возникновение жизни, М., 1969. <sup>3</sup> А. Г. Пасынский, Т. Е. Павловская, Усп. хим., 33, 1198 (1964). <sup>4</sup> J. Rosnay, Ann. chim., 2, 57 (1967).  
<sup>5</sup> Т. Е. Павловская, А. Г. Пасынский и др., В сборн. Абиогенез и начальные стадии эволюции жизни, «Наука», 1968, стр. 41. <sup>6</sup> С. Пониаперума, Н. Гейбел, В сборн. Возникновение органического вещества в солнечной системе, М., 1968, стр. 116. <sup>7</sup> Происхождение предбиологических систем, М., 1966. <sup>8</sup> А. П. Богданова и др., Инст. цитологии АН СССР, «Наука», 1970, стр. 91. <sup>9</sup> М. А. Хенох, Н. П. Богданова и др., Radiation Res., 13, 777 (1960). <sup>10</sup> G. Nems, Radiation Res., 13, 777 (1960). <sup>11</sup> Т. В. Венкстерн, А. А. Баев, Спектры поглощения минорных компонентов и некоторых олигонуклеотидов рибонуклеиновых кислот, «Наука», 1967. <sup>12</sup> М. А. Хенох, Н. П. Богданова, ДАН, 180, 492 (1968); 182, 715 (1968). <sup>13</sup> N. P. Bogdanova, M. A. Khenokh, Life Sci. and Space Res. 7, 141 (1969). <sup>14</sup> M. A. Khenokh, M. K. Nikolaeva, Life Sci. and Space Res. in press. <sup>15</sup> Е. М. Лапинская, Матер. научн. конфер. Инст. цитол. АН СССР, посвященной 50-летию Великой Октябрьской социалистической революции, «Наука», 1967, стр. 60. <sup>16</sup> Н. А. Гумилевская, Н. М. Сисакян, ДАН, 144, 223 (1962). <sup>17</sup> Г. Н. Зайцева, Т. М. Дмитриева и др., ДАН, 147, 1211 (1962). <sup>18</sup> Б. Ю. Левин, Усп. хим., 38, 142 (1969).