

УДК 547.936+576.11

БИОХИМИЯ

М. А. ХЕНОХ, Е. А. КУЗИЧЕВА, В. Ф. ЕВДОКИМОВ

РАДИАЦИОННО-ХИМИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ ДЕЗОКСИНУКЛЕОЗИДОВ

(Представлено академиком Е. М. Крепом 2 VIII 1971)

Возникновению жизни на Земле предшествовала химическая эволюция абиогенно синтезированных биохимически важных веществ (¹⁻⁴). Образованию этих соединений способствовали различные виды энергии, в частности ионизирующая радиация (⁵⁻⁷).

В настоящем сообщении приводятся данные по радиационно-химическому синтезу веществ из твердых азотистых оснований и дезоксирибозы в условиях, приближающихся к обстановке на первичной Земле. В литературе по этому вопросу мы не нашли сведений.

Источником γ -излучения служил Co^{60} активностью 1440 г-экв радия. Мощность дозы от 0,28 до 0,72 Мрад/час. Синтез проводили при темпера-

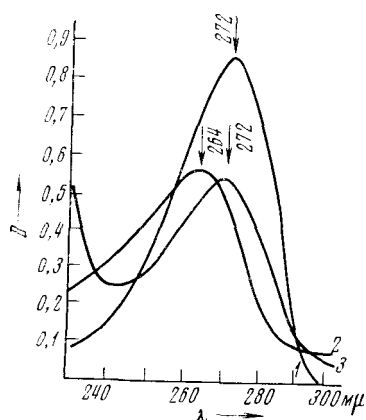


Рис. 1. Спектры поглощения дезоксинуклеозида, синтезированного из дезоксирибозы и аденина при дозе облучения $14,1 \cdot 10^6$ рад. 1 — 0,1 N HCl; 2 — HO_2 (pH 5,6); 3 — 0,1 N NaOH

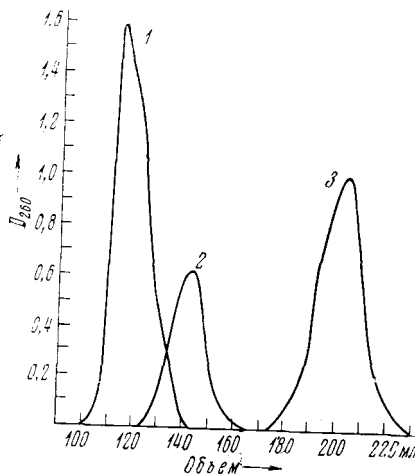


Рис. 2. Кривые элюции дезоксинуклеозида из аденина и дезоксирибозы. 1 — синтезированный дезоксинуклеозид (доза облучения $14,1 \cdot 10^6$ рад); 2 — дезоксиаденозин (контроль); 3 — аденин (контроль)

туре $20 \pm 2^\circ$, путем облучения тщательно перемешанных (по 100 мг) сухих порошков 2-деокси-*D*-рибозы, *D*-рибозы, азотистого основания и окисла в атмосфере аргона, очищенного от O_2 . После облучения смесь растворяли в горячей воде, фильтровали и хроматографировали на стеклянных пластинках с «Эктеола» целлюлозой. Положение пятен находили по поглощению в ультрафиолетовом свете. Для количественного определения дезоксинуклеозида применяли метод гель-фильтрации: сефадекс Г-10; 0,05 M буфер $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$; колонка $0,5 \times 85$ см; скорость элюции 8 мл/час (⁸). Калибровочную кривую для определения выхода дезоксинуклеозида строили по дезоксиаденозину. Использовали препараты фирмы «Reanal», окислы металлов отечественного производства.

Результаты, полученные при облучении смеси аденина и дезоксирибозы (дозы $5-14 \cdot 10^6$ рад), показали, что при этом образуется вещество, которое, по данным тонкослойной хроматографии и положительной реакции Динге (⁹) на связанную дезоксирибозу, можно было идентифицировать как дезоксиаденозин. Однако спектрофотометрические измерения (рис. 1) говорят о том, что это соединение не идентично дезоксиаденозину. Так, λ_{max} самого дезоксиаденозина не зависит от pH, а λ_{max} синтезированного вещества при изменении pH смещается с 264 до 272 мμ.

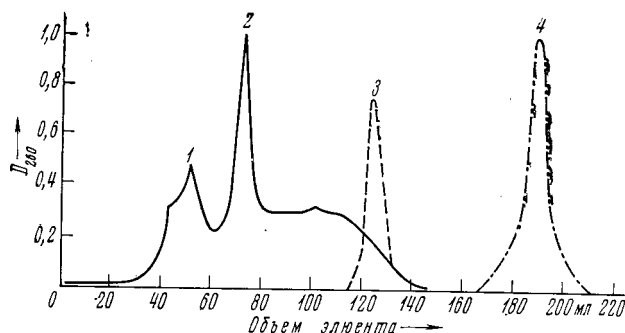


Рис. 3. Кривая элюции дезоксинуклеозидов из дезоксирибозы и гуанина. 1, 2 — синтезированные дезоксинуклеозиды (доза $25,2 \cdot 10^6$ рад); 3 — дезоксигуанозин (контроль); 4 — гуанин (контроль)

Данные гель-фильтрации (рис. 2) подтвердили, что полученное соединение действительно не является дезоксиаденозином. Образовавшееся вещество имело объем элюции 113 мл, а дезоксиаденозин 143 мл.

Таким образом, можно заключить, что в результате облучения произошел радиационно-химический синтез дезоксинуклеозида, который, однако, не является дезоксиаденозином.

При облучении смеси аденина и рибозы получили результаты, аналогичные описанным выше. Спектр поглощения синтезированного соединения был совершенно идентичен приведенному на рис. 1. Оно также давало положительную реакцию Динге на дезоксирибозу и, по данным гель-фильтрации, имело такой же молекулярный вес (объем элюции 115 мл).

Таблица 1

№№ п.п.	Смесь	Выход дезокси- нуклео- зида, мг	№№ п.п.	Смесь	Выход дезокси- нуклео- зида, мг
1	Аденин + дезоксирибоза	3,5	4	Аденин + дезоксирибоза	0,5
2	То же + TiO_2	3,3	5	+ CuO	
3	» » + SiO_2	1,6	6	То же + ZnO	0,4
				» » + Fe_2O_3	0,0

Идентичность продуктов, полученных при облучении аденина и дезоксирибозы и аденина и рибозы, позволяет предположить, что в процессе радиолиза, рибоза, по-видимому, превращается в дезоксирибозу. Возможность радиационно-химического перехода твердых углеводов в дезоксисахара была нами подтверждена при облучении рибозы, глюкозы, галактозы в сухом состоянии. После воздействия на них γ -лучей (доза $10 \cdot 10^6$ рад) пентозы и гексозы давали положительную реакцию Динге. В литературе имеются сообщения о том, что при облучении водных растворов (^{10, 11}) и сухих углеводов (¹²) образуются дезоксисахара.

Следует отметить, что синтез дезокси-нуклеозида проходил значительно активнее, если углеводной компонентой являлась дезоксирибоза. При облучении, например, аденина (доза $9 \cdot 10^6$ рад) в присутствии дезоксирибозы образовалось 4 мг нового вещества. При данной дозе облучения последнее вообще не было обнаружено, если дезоксирибозу заменяли рибозой. При поглощенной же энергии излучения $64 \cdot 10^6$ рад выход синтезированного продукта составлял всего 1 мг.

Количественный выход дезокси-нуклеозида (из аденина и дезоксирибозы) в зависимости от дозы облучения ($55 \cdot 10^6$, $9,8 \cdot 10^6$ и $15,3 \cdot 10^6$ рад) соответственно был: 3,2; 4,1 и 3 мг, т. е. с увеличением дозы поглощенной энергии излучения образование дезокси-нуклеозида уменьшается.

На протекание синтеза дезокси-нуклеозида заметное влияние оказывали окислы металлов. В табл. 1 приведены данные по образованию дезокси-нуклеозида при облучении (доза $13,8 \cdot 10^6$ рад) смеси аденина и дезоксирибозы в присутствии различных минералов. Из табл. 1 видно, что все окислы, кроме TiO_2 , препятствуют образованию дезокси-нуклеозида. По возрастающей способности подавлять синтез последнего, окислы можно расположить в ряд: $\text{Fe}_2\text{O}_3 > \text{ZnO} = \text{CuO} > \text{SiO}_2 > \text{TiO}_2 =$ аденин + дезоксирибоза без окисла.

Облучение смеси, содержащей гуанин и дезоксирибозу, дозой $25,2 \cdot 10^6$ рад также вызывало образование соединений, которые по молекулярному весу были выше, чем дезоксигуанозин. Так, из рис. 3 видно, что объем элюции синтезированных веществ был 52 и 74 мл, тогда как объем элюции дезоксигуанозина и гуанина 125 мл и 190 мл, соответственно. Полученные соединения давали положительную реакцию Динге на дезоксирибозу и имели спектр поглощения (рис. 4), несколько отличающийся от дезоксигуанозина. Увеличение дозы облучения, например, до $100 \cdot 10^6$ рад вызывало резкое уменьшение образования синтезированных соединений. Следует отметить, что облучение самого сухого дезоксигуанозина при такой же дозе облучения ($25,2 \cdot 10^6$ рад) не вызывало образования каких-либо дополнительных соединений, обнаруживаемых при гель-фильтрации. Полученные данные говорят о том, что в описываемых условиях действие излучения не вызывает образования дезоксигуанозина.

Материал настоящего сообщения позволяет предположить, что в условиях примитивной Земли абиогенно синтезированные пурины, пиримидины и углеводы, под влиянием ионизирующей радиации (электроны, рентгеновские, γ -лучи и другие) могли взаимодействовать между собой, образуя, в частности, дезокси-нуклеозиды.

Следует отметить, что радиационно-химический синтез в твердой фазе всегда приводил к образованию новых веществ, молекулярный вес которых был выше дезокси-нуклеозидов, входящих в ДНК. По-видимому в ходе химической эволюции при воздействии ионизирующей радиации на твердые системы, состоящие из азотистых оснований и пентоз, не проис-

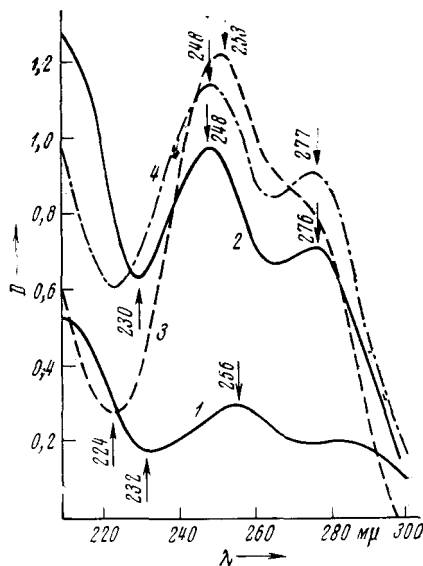


Рис. 4. Спектры поглощения дезокси-нуклеозидов, образовавшихся из дезоксирибозы и гуанина при дозе облучения $25,2 \cdot 10^6$ рад. Спектр поглощения дезокси-нуклеозида, соответствующего первому пику (52 мл) на профиле элюции (1), второму пику (74 мл) на профиле элюции (2), спектр поглощения дезокси-гуанозина (3), спектр поглощения гуанина (4)

ходил синтез дезоксирибонуклеозидов, являющихся структурными элементами нуклеиновых кислот.

Напротив, в том случае, когда облучению подвергали водные растворы аденина и рибозы, получали соединение, которое могло быть идентифицировано как аденозин (¹³). Очевидно, механизм протекающих реакций радиационно-химического синтеза нуклеозидов в водных растворах и в твердой фазе различен. Последнее может представить специальный интерес в том числе и при изучении поведения органических соединений в космической пыли, метеоритах и в грунтах различных планет. За время пребывания в космосе органические вещества, содержащиеся, например, в метеоритах, могут получить достаточно высокую дозу облучения, что приводит к образованию различных продуктов их радиационно-химического превращения.

На протекающие в твердой фазе химические реакции будет оказывать влияние минеральный состав метеоритной массы или грунта, где развиваются эти процессы. Из данных, приведенных в табл. 1, следует, что при равных дозах поглощенной энергии излучения образование дезоксирибонуклеозида примерно на 45—90% больше при проведении радиолитического анализа на минеральной поверхности. При увеличении дозы облучения выход синтетического продукта — дезоксирибонуклеозида (или дезоксирибонуклеозидоподобного вещества) подавляется особенно наглядно в присутствии окислов Fe₂O₃, ZnO, CuO. Очевидно, некоторые минералы, содержащиеся, например, в метеоритах, в грунте различных планет, способны оказывать каталитическое влияние на радиационно-химический распад органических соединений. Вопрос этот представляет существенный интерес, так как обнаружение и идентификация органических веществ в осколках иных планет в значительной степени обусловлены химическими превращениями, которым они подвергались под влиянием ионизирующей радиации в космическом пространстве.

Институт цитологии
Академии наук СССР
Ленинград

Поступило
25 VII 1971

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ А. И. Опарин, Жизнь, ее природа, происхождение и развитие, Изд. АН СССР, 1960. ² Т. Е. Павловская, А. Г. Пасынский и др., В сборн. Абиогенез и начальные стадии эволюции жизни, «Наука», 1968, стр. 41. ³ J. D. Bernal, The Origin of Life, 1967. ⁴ M. Calvin, Chemical Evolution, Oxford, 1969. ⁵ C. Reid, L. E. Orgel, C. Ponnamperuma, Nature, **216**, 936 (1967). ⁶ M. A. Khrenokh, M. V. Nikolaeva, E. A. Kusicheva, XIII Planary Meeting of Cospar, Abstracts of Papers, 1970, p. 220. ⁷ М. А. Хренох, Е. А. Кузичева, ДАН, **197**, № 2, 464 (1971). ⁸ L. Sweetman, W. L. Nyhan, J. Chrom., **32**, 662 (1968). ⁹ Методы химии углеводов, М., 1967, стр. 47. ¹⁰ Л. И. Рудряшов, С. М. Яровая и др., ЖОХ, **41**, № 2, 449 (1971), сообщ. 14. ¹¹ H. Scherz, Radiation Res., **43**, № 1, 12 (1970). ¹² H. Scherz, Nature, **219**, № 5154, 611 (1968). ¹³ С. Поннамперума, В сборн. Происхождение предбиологических систем, М., 1966, стр. 224. ¹⁴ М. А. Хренох, Е. А. Кузичева, В. Ф. Евдокимов, ДАН, **135**, № 2, 471 (1960).