

УДК 541.64;547.332;539.89

БИОХИМИЯ

Член-корреспондент АН СССР В. И. ГОЛЬДАНСКИЙ,
Т. Н. ИГНАТОВИЧ, М. Ю. КОСЫГИН, П. А. ЯМПОЛЬСКИЙ

ПОЛИКОНДЕНСАЦИЯ α -L-АЛАНИНА ПОД ДЕЙСТВИЕМ УДАРНЫХ ВОЛН

В общей проблеме происхождения жизни далеко не все вопросы добиологической эволюции могут считаться выясненными. В настоящее время можно считать установленным, что под действием проникающего излучения, электрического разряда, ультрафиолетовой радиации и тепла в газах первичной атмосферы образовывались такие молекулы, как аминокислоты, сахара и т. д. (^{1, 2}).

Значительно менее ясно, как осуществляется на следующем этапе химической эволюции соединение различных аминокислот в полимерные молекулы (^{3, 4}).

В работе (⁵) было выдвинуто предположение о том, что ударные волны (у.в.), возникающие в конденсированном веществе при соударении метеоритов с поверхностью Земли, могут рассматриваться как один из источников энергии для первичной химической эволюции. В указанной работе было продемонстрировано образование молекул с пептидными связями при воздействии у.в. на смеси твердых аминокислот* (глицина и тирозина) с силикагелем. В отсутствие силикагеля поликонденсация не имела места, что также подтверждается данными работы (⁶), где изучено действие у.в. на глицин и аланин.

Настоящая работа была поставлена с целью более подробного исследования продуктов поликонденсации, образующихся при воздействии у.в. на α -аминокислоты. Образцы готовили прессованием высушенной под вакуумом смеси α -L-аланина («Reanal») с равным по весу количеством силикагеля («Stale»). С целью выявления роли воды в некоторых опытах (№ III, VI, VII) смесь увлажняли, помещая ее в эксикатор над водой. Обработку образцов действием у.в. длительностью 5—7 мсек. с амплитудами $P = 120, 350$ и 500 кВ при начальной температуре 20° проводили, используя методику (⁷). Относительная деформация образцов после опытов (увеличение диаметра) была $\sim 15\%$. После взрывного эксперимента стальные ампулы, содержащие образец, вскрывали при охлаждении жидким азотом на токарном станке. Извлеченный образец измельчали и помещали в 20% уксусную кислоту. Часть продуктов реакции переходила при этом в раствор (растворимая фракция), часть оставалась адсорбированной на силикагеле (нерастворимая фракция). Судя по н.-к. спектрам, в области деформационных колебаний N—H и валентных колебаний C=O (1500 — 1700 см⁻¹) эти фракции близки по составу. Наблюдается сходный характер изменения спектров обеих фракций и спектра поли-L-аланина («Reanal») по сравнению со спектром мономерного аланина. Отметим, например, смещение полосы валентных колебаний C=O в сторону больших длин волн (с 1646 до 1680 см⁻¹), что соответствует положению полосы амид I в полипептидах (⁸) (рис. 1).

* Возможная роль у.в. в первичном синтезе упоминалась в работах (^{2, 4}), где, однако, рассмотрены лишь высокотемпературные процессы в газах за фронтом у.в., тогда как в нашем случае речь идет о действии у.в. на конденсированные вещества.

Растворимая фракция была более подробно исследована следующими методами: хроматографирование в тонком слое, аминокислотный анализ, препаративное фракционирование на бумаге, масс-спектрометрический анализ. Содержание аминокислоты определялось с помощью аминокислотного анализатора Unicrom фирмы Beckmann до и после гидролиза. Гидролиз в течение 24 час. (105° , избыток 5,7*N* HCl) приводил к увеличению содержания аминокислоты во всех опытах при 350 и 500 кб. В контрольных опытах, моделирующих действие остаточного нагрева на реакционную смесь, никаких продуктов поликонденсации не было обнаружено (табл. 1).

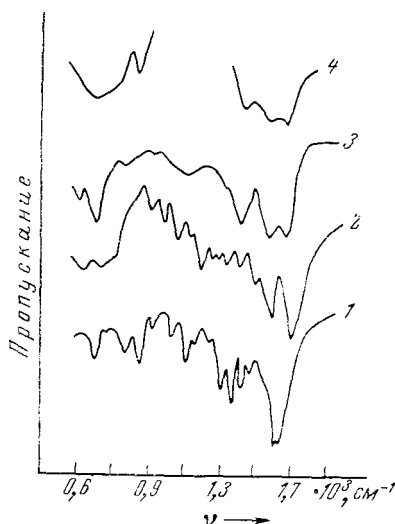


Рис. 1

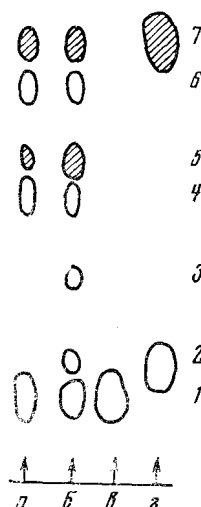


Рис. 2

Рис. 1. И.-к. спектры. 1 — α -L-аланин, 2 — поли-L-аланин (м.в. > 3000), 3 — растворимая фракция (опыт III), 4 — нерастворимая фракция (опыт III), силикагель с адсорбированными продуктами реакции; в пучке сравнения чистый силикагель в KBr. (Спектры снимались на UR-20 в таблетках KBr)

Рис. 2. Тонкослойная хроматограмма растворимой фракции (целлюлоза MN-300, система пиридин — *n*-бутанол — уксусная кислота — вода, 10 : 15 : 3 : 12). а — опыт II (см. табл. 1), б — опыт III; в — α -L-аланин, г — циклический (пятно 7) и линейный димеры аланина

Таким образом, можно сделать заключение, что воздействие у.в. достаточно большой амплитуды на смесь α -L-аланина и силикагеля всегда приводит к образованию полипептидов.

Как видно из хроматограммы в тонком слое, в растворимых фракциях образцов содержатся линейные и циклические продукты реакции (рис. 2). Линейным продуктам реакции соответствуют на хроматограмме пятна 1—4, 6 (окрашиваются нингидрином), циклическим — заштрихованные пятна 5 и 7, проявляющиеся при действии KI на хлорированную хроматограмму (3).

Из опытов со свидетелями следует, что пятно 1 принадлежит мономеру аланина, а пятно линейного димера расположено между пятнами 1 и 2. Очевидно, последнее соответствует низкомолекулярным олигомерам. Циклическому димеру α -аланина принадлежит пятно 7. Так как на хроматограммах «сухих» образцов (опыты II, IV, V) интенсивность пятен 5 и 7 больше, а пятно 2, близкое пятну димера, отсутствует, можно предположить, что сорбированная вода уменьшает вероятность образования дикетопиперазина.

Возникает вопрос, каким продуктом реакции принадлежат пятна 3, 4, 6. Препаративная хроматография на бумаге (ватман № 3) позволила разделить компоненты растворимой фракции (опыт III). Так как содержание аланина увеличивается после гидролиза в каждой из фракций (в том числе во фракциях 3, 4 и 6), можно считать доказанным, что пятна на хроматограммах соответствуют продуктам поликонденсации аланина. Выход циклического димера аланина значительно превышает выход линейных полипептидов (табл. 2).

Т а б л и ц а 1

Действие ударных волн на смесь α -L-аланина и силикагеля (1 : 1)

Номер опыта	Р, кб	Содержание аланина в растворимой фракции (% от исходного)	
		до гидролиза	после гидролиза
I	120	14,5	14,5
II	500	0,4	3,9
III	500	10,7	37,6
IV	350	2,3	17,3
V	500	0,9	6,4
VI	500	0,9	9,0
VII	500	2,9	6,0
Контрольные опыты, 100, 135, 170, 200°, 20 мин.		100	

Т а б л и ц а 2

Состав растворимой фракции (опыт III)

Номер фракции (пятна); (свидетель)	Реакция с нингидрином	Реакция с КJ	Содержание аланина в μ мол.	
			до гидролиза	после гидролиза
1; (аланин)	+	+	22,4	28,0
2	+	+	1,05	4,85
3	+	+	Следы	1,50
4	+	+	0,0	0,70
5	—	+	0,0	1,30
6	+	+	0,0	0,75
7; (циклический димер аланина)	—	+	0,0	22,0

Для выяснения вопроса об образовании под действием ударного сжатия продуктов со степенью поликонденсации больше двух был проведен масс-спектрометрический анализ растворимой фракции в образцах III и VI (масс-спектрометр MX-1307).

В масс-спектрах N-деcanoильных производных метиловых эфиров продуктов реакции, полученных по методике ⁽¹⁰⁾, имеются пики с $m/e = 198, 269, 340, 411$, соответствующие фрагментам $[De(ala)_nNH - CH(CH_3)]^+$, где $n = 0, 1, 2, 3$, а $De = C_9H_{19}CO$ и с $m/e = 155, 226, 297, 368, 439$, соответствующие фрагментам $[De(ala)_n]^+$, где $n = 0, 1, 2, 3, 4$. В спектрах, снятых при температурах 20, 50, 70, 100 и 150°, имеется молекулярный пик производного мономера $De(ala)OMe$, $m/e = 257$, но отсутствуют молекулярные пики производных ди-, три- и тетрапептидов аланина, что говорит об их малой концентрации в растворимой фракции и, следовательно, о том, что фрагменты с $n = 0, 1, 2, 3$ обязаны своим происхождением полипептидам с $n > 4$.

Таким образом, показано, что при воздействии у.в. на гетерогенные смеси аланина с силикагелем происходит поликонденсация аланина с об-

разованием циклических и линейных полипептидов. Линейные полимеры содержат больше 4 аминокислотных остатков.

Авторы выражают благодарность акад. Ю. А. Овчинникову за интерес к работе, В. М. Липкину, Н. Н. Модянову, Н. Г. Абдуллаеву, а также В. С. Жученко и Н. М. Стырикович за помощь в постановке опыта и анализе образцов.

Институт химической физики
Академии наук СССР
Москва

Поступило
12 V 1972

ЦИТИРОВАННАЯ ЛИТЕРАТУРА

- ¹ Джон Бернал, Возникновение жизни, М., 1969. ² I. I. Gilvargy, A. R. Hochstim, *Nature*, **197**, 624 (1963). ³ S. W. Fox, K. Harada, *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 3745 (1960). ⁴ М. Кальвин, Химическая эволюция, М., 1971. ⁵ Л. А. Баратова, В. И. Гольдманский и др., *Биохимия*, **35**, 1216 (1970). ⁶ И. Н. Дулин, В. Н. Зубарев и др., *ЖФХ*, **44**, 2904 (1971). ⁷ И. Н. Дулин, Л. В. Альтшулер и др., *ФТТ*, **11**, 1252 (1969). ⁸ А. Беллами, Инфракрасные спектры молекул, ИЛ, 1962. ⁹ И. М. Хайс, К. Мацек, Хроматография на бумаге, ИЛ, 1962. ¹⁰ M. M. Shemyakin, Yu. A. Ovchinnikov, *FEBS Letters*, **7**, 8 (1970).