

УДК 523.07

РЕЗУЛЬТАТЫ ВТОРОГО ЭТАПА ИССЛЕДОВАНИЙ РАДИАЦИОННОГО МЕХАНИЗМА КИРАЛЬНОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ (ЭКСПЕРИМЕНТ РАМБАС-2)

Г. А. Гусев, Жанг Гаобин¹, К. Кобаяши², Ксю Джианхуа³, Э. В. Моисеенко⁴,
Н. Г. Полухина, Т. Саито⁵, Тао Е³, В. А. Царев, Ян Хуанг³

Представлены результаты второго этапа эксперимента "РАМБАС" (РАдиационный Механизм Биомолекулярной АСимметрии) по исследованию радиационного механизма воздействия на киральные молекулы. Проведено сравнение оптической активности образцов, содержащих рацемические смеси комплексов аминокислот с тяжелыми металлами, до и после их облучения потоком электронов от радиоактивного источника. Показано, что облучение приводит к асимметричному разложению комплексов аминокислот и самих аминокислот и возникновению киральной асимметрии образцов. Эти результаты подтверждают выводы, полученные на первом этапе эксперимента РАМБАС и могут оказаться существенными для решения проблемы происхождения жизни и возникновения киральной асимметрии биосферы.

Происхождение гомокиральности биосферы является одной из ключевых проблем, без решения которой невозможно построение теории происхождения жизни [1–6]. Для

¹ Университет Науки и Технологии Китая, Хефей, КНР.

² Иокогамский Национальный Университет, Иокогама, Япония.

³ Институт Физики Высоких Энергий, Пекин, КНР.

⁴ Российский Федеральный Ядерный Центр, Снежинск.

⁵ Институт Передовых Исследований, Токио, Япония.

объяснения гомокиральности жизни на Земле было предложено множество различных моделей и теорий. Однако ни одна из них не стала общепринятой. К числу наиболее популярных относится гипотеза о связи биологической гомокиральности с нарушением четности в слабых взаимодействиях. В качестве наиболее эффективного механизма, который мог бы реализовать эту связь, предполагается асимметричный радиолиз предбиологических молекул продольно поляризованными электронами, возникающими в бета-распадах (“радиационный механизм”) [7–9].

За последние годы было сделано много попыток экспериментальной проверки эффективности радиационного механизма, однако ситуация до недавнего времени оставалась полностью неопределенной [4].

Недавно международное сотрудничество РАМБАС (“Радиационный Механизм Биомолекулярной Асимметрии”), включающее ряд институтов России, Японии и Китая, представило результаты новых исследований радиационного механизма кирального воздействия [10]. Это исследование отличается от проведенных ранее работ рядом особенностей. До сих пор ни в одном из известных исследований этого механизма не использовались одновременно техника кругового дихроизма, источники синхротронного излучения, а также комплексы аминокислот и тяжелых металлов. Сочетание этих факторов дает возможность обеспечить значительно более высокую чувствительность измерений малых ожидаемых киральных эффектов. В результате проведенных исследований было найдено, что облучение потоком электронов от радиоактивного источника смеси простых акиральных веществ инициирует синтез простейших аминокислот, а в рацемической смеси комплексов аминокислот и металлов приводит к асимметричному разложению и возникновению киральной асимметрии. Полученные результаты можно рассматривать как свидетельство в пользу важной роли, которую может играть облучение потоками заряженных частиц, как для синтеза важнейших биорганических соединений, так и для возникновения (при облучении поляризованными частицами) киральной асимметрии биорганических веществ. Последний вывод, несомненно, может иметь важнейшее значение для решения проблемы происхождения жизни и возникновения киральной асимметрии биосферы, как в земном, так и в космическом сценариях происхождения жизни.

Вместе с тем, полученные на первой стадии эксперимента РАМБАС данные о киральном воздействии потоков поляризованных электронов авторы склонны рассматривать как предварительные, требующие дальнейшей проверки и уточнения. В частности, в силу некоторых организационных и технических причин, не были проведены

измерения оптической активности образцов до их облучения электронами. Поэтому, в принципе, существовала опасность, что приготовленные образцы не являются чисто рацемическими, и небольшая киральная асимметрия могла бы привести к наблюдаемому эффекту, маскируя эффект облучения. Для получения более обоснованных выводов на втором этапе нами были проведены дополнительные измерения, прежде всего с целью сравнения оптической активности исходных и облученных образцов и проверки полученных ранее данных. Ниже представлены результаты этих измерений.

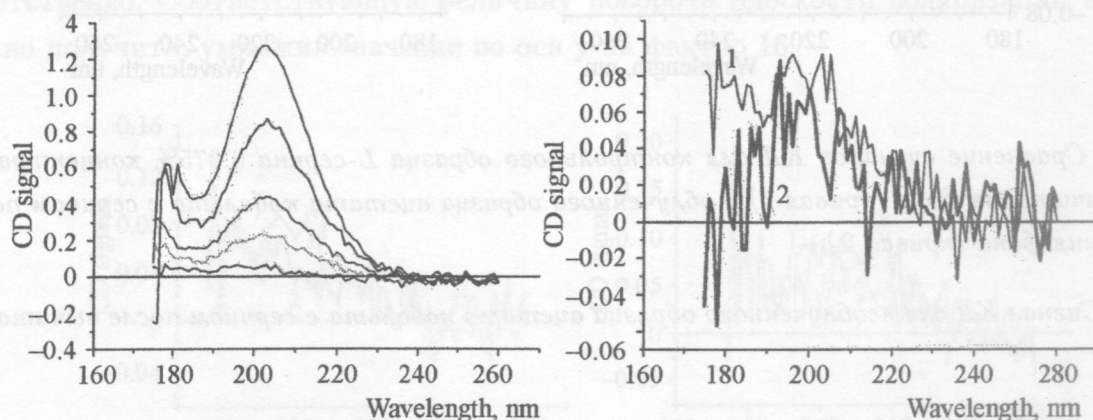


Рис. 1. Результаты измерения кругового дихроизма (КД) контрольного образца *L*-серина различной концентрации (сверху вниз: 0.6%; 0.3%; 0.15%; 0.1%; 0.075%) после вычитания фона.

Рис. 2. Сравнение сигналов КД для контрольного образца *L*-серина 0.075% концентрации после вычитания фона (кривая 1) и образца карбоната никеля с аланином после вычитания фона (кривая 2).

Вторая серия оптических измерений на пучке синхротронного излучения 4B8 BSRF (Beijing Synchrotron Radiation Facility) Института физики высоких энергий Китая (ИФВЭ, Пекин) была проведена в период с 18 по 30 марта 2008. Техника и методика измерений были аналогичны тем, которые использовались в первой серии и описаны в [10], за исключением более высокой интенсивности пучка синхротрона, что позволяло несколько сократить длительность экспозиции при нахождении спектров кругового дихроизма (КД). Для исследования во второй серии были приготовлены 8 пар образцов, содержащих рацемические комплексы аминокислот с тяжелыми металлами. Один из образцов каждой пары не облучался, второй – подвергался облучению (в виде раствора) в Российском федеральном ядерном центре в течение 43 суток. Как и на первом этапе, облучение

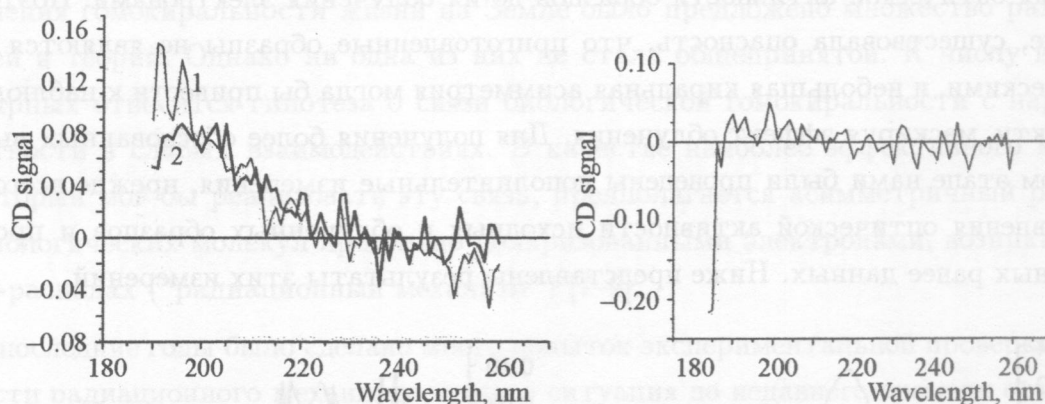


Рис. 3. Сравнение сигналов КД для контрольного образца *L*-серина 0.075% концентрации после вычитания фона (кривая 1) и облученного образца ацетата кобальта с серином после вычитания фона (кривая 2).

Рис. 4. Сигнал КД для необлученного образца ацетата кобальта с серином после вычитания фона.

проводилось десятью источниками типа БИС-20 с общей активностью 50 Ки. Излучающим элементом служила смесь радионуклидов $^{90}\text{Sr} + ^{90}\text{Y}$, нанесенная тонким слоем на подложку источника. Измеренные значения внешнего β -излучения источника в угол 2π составляли $10.7 \cdot 10^9 \text{ с}^{-1}$. Примерно 80% этой величины приходится на долю излучения радионуклида иттрий-90, а 20% на долю излучения стронция-90, которое практически полностью поглощается в стенках контейнера образца. При этом средняя величина энергии, внесенной в образцы за одни сутки облучения, равнялась примерно 10^{20} эВ. Водные растворы образцов были получены растворением 1.5 мМ аминокислот и 0.25 мМ солей тяжелых металлов с последующим нагреванием до 120°C . Для получения биядерного комплекса (палладий и кобальт) растворялось по 0.125 мМ соли каждого из металлов. Содержание воды было таким, что объем полученного раствора составлял 3 мл. Твердые образцы получались выпариванием воды из соответствующих растворов. Состав образцов: (1) ацетат кобальта с серином; (2) ацетат меди с серином; (3) ацетат кобальта и палладия с серином; (4) карбонат никеля с серином; (5) карбонат меди с гистидином; (6) ацетат кобальта с серином (1.25/7.5-2мл H_2O); (7) ацетат меди с серином (2.5/15-2мл H_2O), (8) карбонат меди с серином (облучался в твердой фазе). Кроме этого, были проведены измерения одиночных образцов, облучавшихся 43 суток в твердой фазе: (а) карбонат меди с серином; (б) ацетат меди с аланином; (в) ацетат кобальта с гисти-

дином; (г) карбонат никеля с аланином; (д) карбонат никеля с гистидином. Наконец, последний образец (е) карбонат никеля с аланином облучался 2 года.

Результаты обработки данных измерений КД исследованных образцов представлены на рис. 1–8. На всех рисунках сигнал КД определен как $CD = \Delta A = A_L - A_R$, где A – оптическая плотность или поглощающая способность $A = \log_{10}(I_0/I)$, I_0 – интенсивность света, входящего в образец, I – интенсивность света, выходящего из образца, и индексы L и R соответствуют лево- и право-циркулярно поляризованному свету, соответственно. Соответствующую величину поворота плоскости поляризации в мград можно получить, умножив значение по оси y на фактор 16.

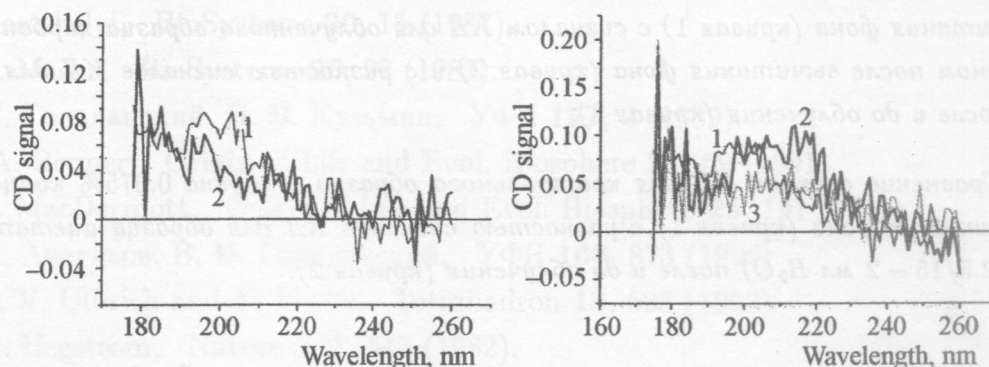


Рис. 5. Сравнение сигнала КД для контрольного образца L-серина 0.075% концентрации после вычитания фона (кривая 1) и разности КД сигналов для образца ацетата кобальта и палладия с серином после облучения и до облучения (кривая 2).

Рис. 6. Сравнение сигнала КД для контрольного образца L-серина 0.075% концентрации после вычитания фона (кривая 1) с сигналом КД для образца карбоната никеля с серином после вычитания фона (кривая 2) и с разностью КД сигналов для того же образца после и до облучения (кривая 3).

Основные выводы.

1. Для всех “парных” образцов, за исключением образцов (2) и (8), обнаружено (а) наличие оптической активности у облученных образцов и (б) отсутствие оптической активности для необлученных (исходных) образцов. Тем самым, достигнута главная цель второго этапа эксперимента РАМБАС – показано, что киральная асимметрия действительно возникает в результате облучения образцов потоком поляризованных электронов и не является артефактом, связанным с нерацемичностью исходного материала.

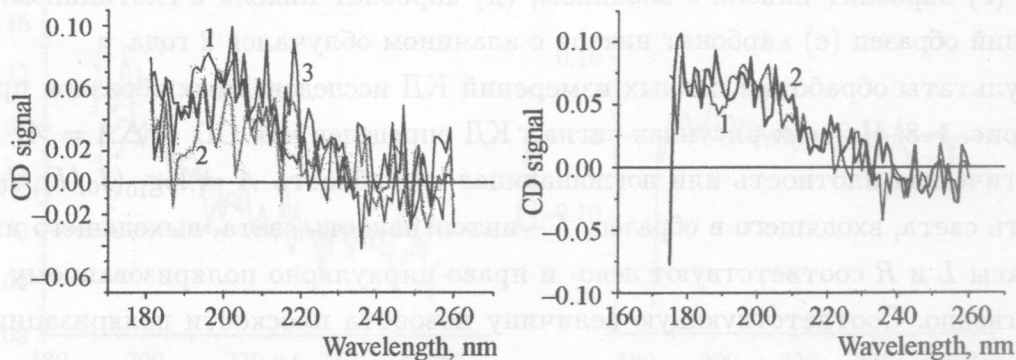


Рис. 7. Сравнение сигнала КД для контрольного образца *L*-серина 0.075% концентрации после вычитания фона (кривая 1) с сигналом КД для облученного образца карбоната меди с гистидином после вычитания фона (кривая 2) и с разностью сигналов КД для того же образца после и до облучения (кривая 3).

Рис. 8. Сравнение сигнала КД для контрольного образца *L*-серина 0.075% концентрации после вычитания фона (кривая 1) с разностью сигналов КД для образца ацетата меди с серином (2.5/15 – 2 мл H_2O) после и до облучения (кривая 2).

2. Оптическая активность обнаружена также у “одиночных” образцов карбоната никеля с аланином и гистидином, облученных в твердой фазе, и не исследовавшихся в предыдущем эксперименте [10].

3. Сравнение обнаруженного сигнала для образцов этой группы с сигналами от контрольных образцов *L*-серина различной концентрации показало, что оптическая активность исследуемых образцов может быть объяснена радиационно-индуцированной киральной асимметрией, соответствующей избытку левого серина на уровне порядка 10^{-4} , что согласуется с результатами предыдущих измерений [10].

4. Во всех случаях, когда наблюдается отличная от нуля оптическая активность, сигнал КД имеет положительный знак, что соответствует избытку в исследуемом образце молекул *L*-киральности. Этот результат представляется достаточно естественным. В самом деле, радиолиз можно рассматривать как выбивание молекулярного электрона. Как следует из вычислений в модели “связанного спирального электрона” [7–9], наибольшие по абсолютной величине значения асимметрии $a = [\sigma(L) - \sigma(D)] / [\sigma(L) + \sigma(D)]$ при рассеянии поляризованных β -электронах на киральных молекулах соответствуют малым энергиям налетающих электронов ($E_\beta \leq 0.1 - 0.2$ МэВ); при этом величина a является отрицательной. Это означает, что в рассматриваемых условиях радиолизу под

действием (левых) электронов (от распадов радиоактивного источника) в большей степени подвергаются *D*-молекулы и, следовательно, в изначально рацемическом образце появляется избыток молекул *L*-киральности.

Авторы благодарят администрацию BSRF (Пекин) за предоставленную возможность проведения измерений в пучках синхротронного излучения.

Работа была поддержана Фондами фундаментальных исследований РАН и НАНК, грант ГФЕН-РФФИ 05-02-390020.

ЛИТЕРАТУРА

- [1] L. Keszthelyi, *BioSystems* **20**, 15 (1987).
- [2] S. F. Mason, *BioSystems* **20**, 27 (1987).
- [3] В. И. Гольданский, В. В. Кузьмин, *УФН* **157**, 3 (1989).
- [4] W. A. Bonner, *Origin of Life and Evol. Biosphere* **21**, 59 (1991).
- [5] A. J. MacDermott, *Origin of Life and Evol. Biosphere* **25**, 191 (1995).
- [6] В. А. Аветисов, В. И. Гольданский, *УФН* **166**, 873 (1996).
- [7] T. L. V. Ulbrich and F. Vester, *Tetrahedron* **18**, 628 (1962).
- [8] R. A. Hegstrom, *Nature* **297**, 643 (1982).
- [9] W. J. Meiring, *Nature* **329**, 712 (1987).
- [10] V. I. Burkov, L. A. Goncharova, G. A. Gusev et al., *Orig. Life Evol Biosph.* **38**(2), 155 (2008).
- [11] В. И. Бурков, Л. А. Гончарова, Г. А. Гусев, и др, *Краткие сообщения по физике ФИАН*, N 2, 27 (2008).

Поступила в редакцию 20 мая 2008 г.