

# У С П Е Х И Х И М И И

Т. XLV

1976 г.

Вып. 2

УДК 547.466

## ПРЕДБИОЛОГИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ АМИНОКИСЛОТ И ИХ ПОИСК В МЕТЕОРИТАХ И ЛУННЫХ ПОРОДАХ

*А. Т. Солдатенков, И. А. Сытинский*

Дан обзор новых данных о различных способах предбиологического синтеза аминокислот и обнаружении очень малых количеств аминокислот в метеоритах и лунных породах. Представлен материал о возможных предшественниках этих аминокислот. Рассмотрен малоизвестный пока вопрос о вероятных механизмах образования аминокислот в условиях предбиологического синтеза.

Библиография — 156 ссылок.

### ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	329
II. Предшественники аминокислот. Поиск аминокислот в метеоритах и лунных породах	330
III. Предбиологический синтез аминокислот	341

### I. ВВЕДЕНИЕ

В 1974 г. исполнилось пятьдесят лет теории происхождения жизни, предложенной академиком А. И. Опарином<sup>1</sup>. Советский биохимик первым сформулировал гипотезу о природе первичной атмосферы на Земле и о возможности появления таких сложных соединений, как белки и нуклеиновые кислоты, из простых веществ в результате химических и физико-химических процессов в атмосфере и океане. Эти процессы протекали самопроизвольно под воздействием ультрафиолетового излучения Солнца, энергии электрических разрядов, вулканического тепла и ионизирующего излучения земных радиоактивных пород. Идея Опарина, поддержанная затем Холдейном<sup>2</sup>, получила первое экспериментальное подтверждение через тридцать лет благодаря работам Миллера, которому удалось смоделировать возникновение биологически важных молекул в неживой системе, имитирующей примитивную атмосферу Земли<sup>3, 4</sup>.

В разработке и развитии теории происхождения жизни играют значительную роль такие науки, как органическая и биоорганическая химия, биохимия, космохимия, астрофизика, селенология и др. Основные работы в этой области ведутся по двум направлениям. Первое направление — синтетическое, начатое около двадцати лет назад. В результате теоретических и экспериментальных изысканий накоплен огромный материал по синтезу аминокислот, полипептидов, пуриновых и пиридиновых оснований, порфиринов и моносахаридов в условиях примитивной планеты, воспроизводимых в лаборатории<sup>5—9</sup>. Новый толчок развитию этого направления дали последние данные радиоастрономических наблюдений, которые свидетельствуют о присутствии в качестве компонентов межзвездной материи таких важных для химической эволюции молекул, как аммиак, вода, цианистый водород, цианоацетилен, ацетальдегид и др.<sup>10</sup>.

Второй путь — аналитический. Здесь исследования последних 5—7 лет концентрируются на анализе углеродистого вещества метеоритов, лунных пород и состава межзвездной материи. В этой области получены исключительно важные результаты, позволяющие ответить на вопрос, существуют ли органические соединения внеземного происхождения, каков их состав и как они образовались.

В данном обзоре рассматриваются как предбиологический синтез, так и анализ аминокислот. К последнему времени все белковые и ряд небелковых аминокислот успешно синтезированы abiогенным<sup>\*</sup> путем или обнаружены в объектах внеземного происхождения (лунные породы, метеориты), однако механизмы образования этих аминокислот все еще мало изучены.

## II. ПРЕДШЕСТВЕННИКИ АМИНОКИСЛОТ. ПОИСК АМИНОКИСЛОТ В МЕТЕОРИТАХ И ЛУННЫХ ПОРОДАХ

**Космос.** В масштабах вселенной исходные элементы для синтеза органических соединений (H, C, O, N) образуются в ядрах звезд при очень высоких температурах. Диффузионные и конвекционные процессы перемещают их к поверхности звезд. В атмосфере звезды в области относительно низких температур могут синтезироваться двух- и трехатомные соединения, такие как  $C_2$ ,  $C_3$ , CH,  $CH_2$ , CN, CO,  $CO_2$ , NH, OH, а также  $CH_4$ . Астрономические наблюдения показывают, что различные звездные процессы, по-видимому, приводят к выбросу этих и других соединений, а также атомов, в околовзвездное и межзвездное пространство<sup>11</sup>. К подобным процессам можно отнести взрывы новых и сверхновых звезд, звездные пульсации, вспышки и ветры, перемещение масс вследствие разности давлений между горячей поверхностью звезды и холодным межзвездным пространством.

Оро<sup>10</sup>, рассматривая относительную распространенность некоторых химических соединений, их термо- и фотоустойчивость, приходит к выводу, что выбрасываемые в межзвездное пространство устойчивые частицы типа CO, CN, CH,  $C_2$ ,  $C_3$  и другие затем гидрогенезируются и гидроксилируются с образованием органических молекул:  $CH_2O$ ,  $CH_3OH$ , HCOOH, HCN,  $HCONH_2$ ,  $CH_3CHO$ ,  $HC_2N$  и т. д.

Оптическими измерениями в составе газообразных компонентов межзвездных облаков и газовых туманностей обнаружены следующие соединения: CH, CN,  $CH^+$ ,  $H_2$  и  $CO^{12}$ . С развитием микроволновой спектроскопии была получена возможность значительно расширить знания о составе межзвездной материи. С 1968 по 1970 гг. были обнаружены такие соединения как аммиак<sup>13</sup>, вода<sup>14</sup>, формальдегид<sup>15</sup> (первая органическая молекула, найденная в межзвездном пространстве), цианистый водород<sup>16</sup> (вторая органическая молекула, открытая в космосе). Торнер<sup>17</sup> наблюдал в 1970 г. эмиссионный спектр, который соответствовал цианацетилену. Эти пять многоатомных молекул, обнаруженных в межзвездном пространстве, являются, вероятно, наиболее важными предшественниками аминокислот, причем формальдегид очень распространен в космосе и его часто называют «вселенской молекулой». Наряду с водородом и гидроксильным радикалом, он является, по-видимому обычным компонентом многих областей Млечного пути<sup>10</sup>.

К началу 1974 г. открыто 27 космических молекул (см. табл. 1). Даные табл. 1 свидетельствуют о том, что межзвездная материя включает все исходные соединения, которые могут служить для синтеза биохи-

\* Здесь и далее под термином «abiогенный» (путь, синтез и т. д.) подразумевается небиологический (путь, синтез и т. д.).

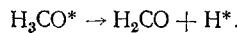
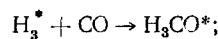
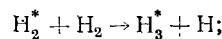
ТАБЛИЦА 1

## Некоторые химические соединения, обнаруженные радиоспектроскопией в космическом пространстве

Год открытия	Название соединения	Формула соединения	Длина волны, м.м.	Концентрация соединения *	Ссылки на литературу
1968	аммиак	NH <sub>3</sub>	13	1·10 <sup>-7</sup>	12,13
1968	вода	H <sub>2</sub> O	13	—	14
1969	формальдегид	CH <sub>2</sub> O	62	—	15
1970	окись углерода	CO	2,6	1·10 <sup>-3</sup>	12,18
1970	цианильный радикал	CN	2,6	—	19
1970	цианистый водород	H <sub>2</sub> CN	3,4	1·10 <sup>-7</sup>	12,16
1970	цианацетилен	HC≡C—CN	33	—	17
1970	метанол	CH <sub>3</sub> OH	360	1·10 <sup>-7</sup>	12,20
1970	муравьиная кислота	HCOOH	180	—	21
1971	формамид	CHONH <sub>2</sub>	65	—	22
1971	метилацетилен	HC≡C—CH <sub>3</sub>	3,5	—	24
1971	ацетонитрил	CH <sub>3</sub> CN	2,7	—	23
1971	ацетальдегид	CH <sub>3</sub> CHO	280	—	10
1971	тиоформальдегид	CH <sub>2</sub> S	95	—	10
1972	сероводород	H <sub>2</sub> S	1,7	—	10
1972	метиленимин	CH <sub>2</sub> NH	56	—	10

\* За единицу принята концентрация водорода.

мически важных веществ. Вопрос о путях синтеза этих исходных соединений остается открытым. Существуют две гипотезы образования межзвездных молекул. Первая утверждает, что они могли синтезироваться под действием космических лучей на поверхности пылевидных частиц межзвездных туманностей или метеоритов из адсорбированных на них CO и H<sub>2</sub> по схеме, близкой к известному синтезу Фишера — Тропша<sup>25</sup>. Другая гипотеза (ионная) предполагает гомогенный синтез сложных космических молекул в результате столкновений ионов или простых молекул в газе. Так, считают, что формальдегид может образовываться в космосе по следующей схеме<sup>12</sup>:



В соответствии с этой схемой можно ожидать существования в космосе иона H<sub>3</sub>CO<sup>+</sup>, который выделяется при другом распаде: H<sub>3</sub>CO<sup>\*</sup> → HCO<sup>\*</sup> + H<sub>2</sub>. Действительно, Буль и Шнайдер<sup>26</sup> обнаружили в 1970 г. этот ион на волне 3,4 м.м.

**Кометы.** Возможны различные пути появления первичных соединений на поверхности Земли. Они могли, например, быть привнесены при прохождении планет солнечной системы через межзвездные облака и газовые туманности. Не исключено, что источником простейших предшественников аминокислот на Земле могли оказаться органические вещества комет и метеоритов. Считают, например, что по изотопному составу углерод комет близок к углероду Земли<sup>27</sup>.

Орбиты некоторых комет пролегают рядом с орбитой Земли и могут даже пересекать ее. Это говорит о возможности попадания некоторого количества кометного вещества на нашу планету путем прямого столкновения кометы с Землей или при падении метеорных потоков (дождей) и других остатков кометы на Землю. Кометы содержат существенные количества органических соединений. Ядро комет, веро-

ятно, включает  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{HCN}$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CO}$ ,  $\text{C}_2\text{N}_2$ ,  $\text{CH}_4$ ,  $\text{C}_2\text{H}_2$ <sup>27</sup>. Центральное тело кометы окружено разреженной атмосферой (оболочкой из испарившихся молекул), которая испускает пучок лучей — хвост — в противоположном от Солнца направлении. Основным компонентом газовой оболочки («комы») является атомарный водород<sup>28</sup>. Присутствуют в ней также и другие частицы:  $\text{H}_2$ ,  $\text{OH}$ ,  $\text{OH}^+$ ,  $\text{O}$ ,  $\text{CN}$ ,  $\text{C}_2$ ,  $\text{C}_3$ ,  $\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}$ ,  $\text{CH}^+$ ,  $\text{CO}^+$ ,  $\text{NH}$ ,  $\text{NH}_2$  и др.<sup>27</sup>; возможно наличие радикала  $\text{C}_2\text{H}$ . В хвосте кометы обнаружены  $\text{CO}^+$ ,  $\text{N}_2^+\text{CO}_2^+$ ,  $\text{CH}^+\text{OH}^+$  и  $\text{CN}$ . Эти химические частицы могут возникать при фотодиссоциации или ионизации стабильных исходных молекул. Возможно также, что они образуются в результате химических реакций, происходящих у поверхности ядра (например, под действием солнечного ветра).

**Метеориты.** Метеориты часто содержат так называемое углеродистое вещество. Особенно богаты им (до 5 вес.% ) углеродистые хондриты<sup>29</sup>. Установлено, что углеродистое вещество состоит из летучих и нелетучих органических соединений. В этой связи углеродистые хондриты представляют особый интерес для изучения предшественников аминокислот. Полный обзор данных о природе органических соединений метеоритов сделан Вдовыкиным, который обобщил научные материалы по этому вопросу с 1806 г.<sup>30</sup>. Работы последних лет показывают, что в метеоритах содержатся не только предшественники аминокислот (например, углеводороды парабинового ряда от  $\text{C}_1$  до  $\text{C}_{26}$ )<sup>30, 31</sup>, но и сами аминокислоты.

Аминокислоты находили ранее в ряде углеродистых хондритов. Но до 1970 г. среди большинства исследователей преобладало мнение, что эти аминокислоты, имеют, вероятно, земное биологическое происхождение и попали в метеоритное вещество вследствие загрязнений<sup>32</sup>. Аминокислотный состав смеси очень напоминал состав отпечатка пальцев человека. Кроме того, было показано, что аминокислоты, обнаруженные в двух метеоритах, имели в основном *L*-конфигурацию<sup>33</sup>.

Действительно, проблема биозагрязнений постоянно возникает на различных этапах работы с образцами внеземного происхождения. Биопримеси могут совершенно искажить истинный качественный и количе-

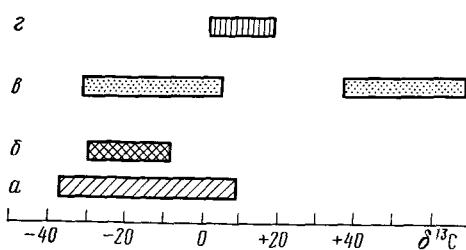


Рис. 1. Изотопный состав земного, (а — общий; б — биосферный), метеоритного (в) и лунного (г) углерода

ственный состав смеси аминокислот<sup>32, 34</sup>. Поэтому нахождение критериев различия между молекулами биологического и небиологического происхождения позволит надежно выявлять биопримеси в анализируемых смесях аминокислот. В основу общего подхода к решению этой задачи положены различия в распределении энантиомеров в составе смесей, молекулярной структуре индивидуальных аминокислот и в их относительных количествах<sup>35, 36</sup>. Ценность такого подхода при определении источника аминокислот несколько снижается протеканием процессов рацемизации<sup>37—41</sup> и наличием в некоторых микроорганизмах (возможных источниках загрязнений) аминокислот *D*-конфигурации<sup>42</sup>.

Картина распределения белковых аминокислот человека и бактерий<sup>43</sup> показывает, что при загрязнении первым источником можно ожидать примерно следующего соотношения четырех наиболее распространенных аминокислот — глутаминовая кислота: аспарагиновая кислота: глицин : лейцин = 1,0: 0,70: 0,70: 0,6, а во втором случае — 1,0: 0,8: 0,4:

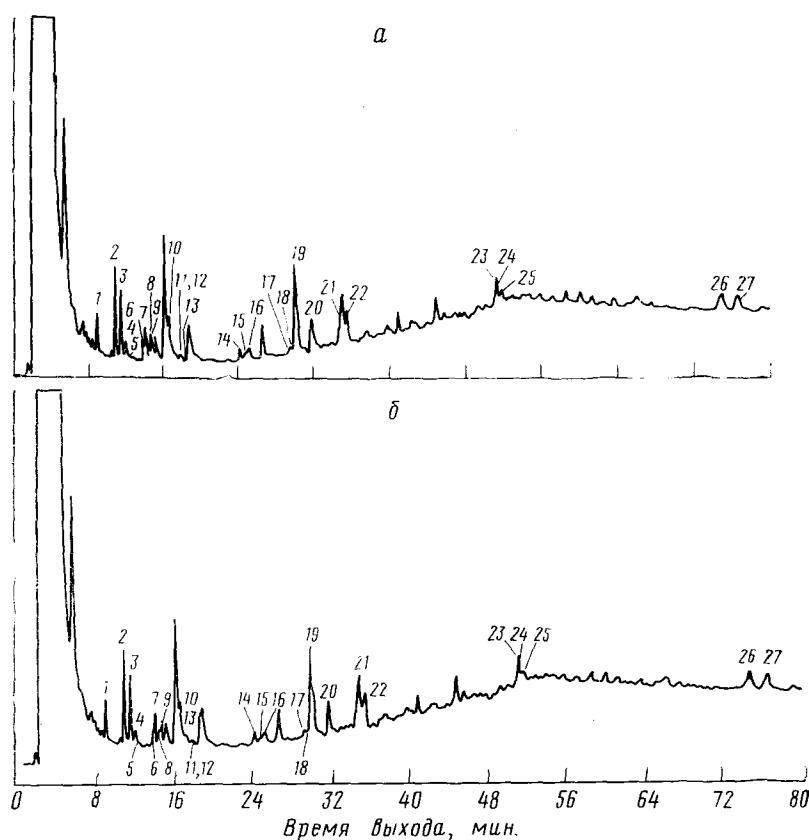


Рис. 2. Хроматограммы аминокислот метеоритов Мёрчисон (а) и Муррей (б).

1 — изовалин; 2 —  $\alpha$ -аминоизомасляная кислота; 3, 4-D- и L-валин; 5 — N-метилаланин; 6, 8 — D- и L- $\alpha$ -аминомасляная кислота; 7, 9 — D- и L- $\alpha$ -аланин; 10 — N-метилглицин; 11 — N-этилглицин; 12, 13 — D- и L-норвалин; 14, 15 — D- и L- $\beta$ -аминоизомасляная кислота; 16 —  $\beta$ -амино-масляная кислота; 17, 18 — D- и L-пипеколиновая кислота; 19 — глицин; 20 —  $\beta$ -аланин; 21, 22 — D- и L-пролин; 23 —  $\gamma$ -аминомасляная кислота; 24, 25 — D- и L-аспарагиновая кислота; 26, 27 — D- и L-глутаминовая кислота

0,4. Необходимо отметить, что в смесях аминокислот, полученных при анализе загрязнений отпечатками пальцев человека, содержатся, кроме всех белковых аминокислот, цитруллин и орнитин — продукты метаболизма мочевинного цикла<sup>44</sup>, что также может быть использовано для идентификации загрязнений.

При поиске аминокислот внеземного происхождения изучение изотопного состава может иметь решающее значение. Известно<sup>45</sup>, что большая часть углерода земной биосфера имеет изотопный состав\* от  $-29$  до  $-8\text{‰}$  (рис. 1). Содержание тяжелого изотопа в метеоритном углероде доходит до  $+70\text{‰}$ <sup>46</sup>. Такого соотношения изотопов нет ни в одном известном источнике углерода на Земле. Следовательно, эти данные могли бы косвенно указывать на внеземное абиогенное происхождение аминокислот углеродистых хондритов. Органическое вещество метеоритов значительно обогащено также дейтерием<sup>29</sup>.

\* Изотопный состав углерода ( $\delta^{13}\text{C}$ ) приведен в частях на тысячу ( $\text{‰}$ ) относительно состава углеродистого вещества ископаемого белемнита, принятого в качестве стандартного.

Недавнее падение метеорита Мёрчисон (в 1969 г.) позволило получить образцы с минимальными биозагрязнениями. Этот углеродистый хондрит содержал 2,0 *вес.%* углерода и 0,16% азота<sup>47</sup>. Исследования мёрчисонского метеорита, выполненные в трех лабораториях<sup>47-50</sup>, позволили установить присутствие аминокислот небиологического происхождения. В работах<sup>47, 48</sup> образец метеорита обрабатывали водой, раствор подвергали гидролизу и разделяли на аминокислотном анализаторе. Часть смеси аминокислот анализировали в виде N-трифторацетил-D-2-бутиловых эфиров на газожидкостном хроматографе, совмещенном с масс-спектрометром<sup>51-54</sup>.

В результате анализа были определены шесть белковых аминокислот примерно с равным соотношением энантиомеров и двенадцать небелковых (см. табл. 2) ГЖХ показала, что девять аминокислот дали разделяемые диастереомерные производные (см. рис. 2). По-видимому, все они находятся в виде рацемических смесей. Присутствие в метеорите Мёрчисон многих небелковых аминокислот (особенно редко встречающихся в биологических системах 2-метилаланина и саркозина), наличие всех изомеров с двумя и тремя углеродными атомами и почти всех — в случае четырех углеродных атомов, а также высокая степень рацемизации оптически активных аминокислот, говорят о малой вероятности биологических загрязнений метеорита и позволяют предположить в качестве источника аминокислот abiогенный синтез. Этот вывод подтверждается измерениями соотношения изотопов  $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$ , которые показывают, что углерод мёрчисонского метеорита ( $\delta^{13}\text{C} +4,4 \div +5,9\text{\textperthousand}$ ) значительно отличается от углерода земной биосферы ( $-8 \div -29\text{\textperthousand}$ ).

Наибольшую концентрацию среди белковых аминокислот метеорита Мёрчисон имели глицин (6  $\mu\text{г/g}$ ), аланин (3  $\mu\text{г/g}$ ), глутаминовая кислота (3  $\mu\text{г/g}$ ), валин (2  $\mu\text{г/g}$ ) и пролин (1  $\mu\text{г/g}$ ). Такое же распределение аминокислот в этом метеорите обнаружено другой группой исследователей<sup>49</sup>, которые использовали для анализа высокочувствительный и ускоренный метод ионообменной хроматографии. Ими также были сделаны анализы углеродистых метеоритов Муррей и Альянде, причем для первого получены аналогичные с мёрчисонским метеоритом результаты, а в последнем аминокислоты не были найдены (его образцы содержали всего 0,007% азота).

Общее количество 10 аминокислот в метеоритах Мёрчисон и Муррей составило соответственно 22 и 21,5  $\text{мг/g}$ <sup>49</sup>. Количество каждой из 8 аминокислот небелкового типа было меньше, чем белковых, за исключением  $\alpha$ -аминоизомасляной, концентрация которой была на уровне белковых аминокислот. Более детальный анализ метеорита Муррей<sup>55</sup>, проведенный по методике<sup>47, 48</sup> позволил установить, что и в этом метеорите содержится по крайней мере, 18 аминокислот. Соотношение D- и L-изомеров некоторых из них аналогично соотношению в метеорите Мёрчисон (см. рис. 2). С помощью этой же методики анализа недавно установлено<sup>56</sup>, что один из наиболее старых углеродистых хондритов Оргей (упал в 1864 г. во Франции) также содержит аминокислоты, часть которых, по-видимому, имеет abiогенное происхождение, так как находится в виде рацемических смесей (см. табл. 2).

*Луна.* Представляют несомненный интерес анализы лунных пород, доставленных советскими и американскими космическими кораблями. Поиск предшественников аминокислот в этих породах показал наличие углеводородов, карбидов и других соединений. Например, в опытах Абеля с сотрудниками<sup>57</sup> при обработке лунной пыли дейтерированными кислотами (38%-ным раствором DCI в  $\text{D}_2\text{O}$  и 20%-ным раствором DF в  $\text{D}_2\text{O}$ ) были открыты метан и этан, а также карбиды. Образцы лунных

пород, доставленных экспедициями Аполлон-11 и 12, под действием плавиковой, ортофосфорной или серной кислот выделяли углеводородные газы, в которых основным компонентом был метан<sup>58, 59</sup>. Размельчение лунных пород в стеклянных шаровых мельницах также привело к выделению метана, который, вероятно, находился в свободном состоянии в виде включений (газовых пузырьков) в твердой породе.

Лунные породы недавних экспедиций Аполлон-16 и 17 содержали примерно то же количество общего углерода, что и в образцах ранних экспедиций — от 4 до 206 частей на миллион<sup>60</sup>. Предшественники аминокислот обнаружены на уровне нескольких частей на миллиард. В лунных материалах найдены нитриды, карбиды, вода, углекислый газ и водород, различные металлы и их окислы<sup>61</sup>. К настоящему времени имеются обнадеживающие результаты, которые говорят о присутствии в этих материалах органических продуктов, в том числе аминокислот, абиогенного происхождения.

В двух лабораториях при экстракции холодной водой образцов лунной породы, доставленных астронавтами экспедиции Аполлон-11, аминокислоты не были обнаружены<sup>62, 63</sup>. Две другие группы исследователей экстрагировали образцы горячей водой и нашли аминокислоты<sup>64–67</sup>. В работах<sup>64, 67</sup> сообщали об идентификации глицина (32 мкг/кг лунной пыли) и аланина (36 мкг/кг) в водных экстрактах, не подвергавшихся гидролизу. Фокс с сотр.<sup>65, 66</sup> использовали экстракцию горячей водой с последующим гидролизом. При анализе на ультрачувствительном ионообменном хроматографе были обнаружены глицин и аланин в тех же количествах, в каких они были определены другими исследователями<sup>64</sup>, и кроме того треонин, серин, аспарагиновая и глутаминовая кислоты. Данные работ<sup>64, 66</sup> показали, что аминокислоты присутствуют в лунных породах в основном в виде полимеров.

В литературе<sup>58, 68, 69</sup> описана одна из схем полного анализа органических веществ различных классов в лунных материалах, доставленных экипажем космического корабля Аполлон-11 (рис. 3). Схема выработана на основе многочисленных исследований органических соединений в древних горных породах и метеоритах. По этой схеме последовательно экстрагируются органические вещества различных классов из одного большого образца при минимальном перемещении материалов. Такой последовательный порядок испытания лунных образцов не оказался достаточно эффективным и его не применяли в последующих анализах. Однако эта уникальная схема может быть полезной при исследовании геологических и внеземных образцов, имеющихся в ограниченном количестве.

Была предложена<sup>70</sup> еще одна схема анализа органических веществ в лунных образцах. По этой схеме предполагалось использовать закрытую экстракционную установку, которая позволяла бы экстрагировать (с помощью ультразвука), испарять, разделять на колонках с адсорбентами и собирать фракции в замкнутой системе. Перемещение растворителей и растворов из одного аппарата в другой осуществляется давлением чистого гелия. Природа углеродсодержащих соединений в лунных породах не позволила, однако, применить эту схему. Тем не менее есть надежда, что подобная идея может оказаться полезной при конструировании аппарата для дистанционного изучения органических веществ на других планетах.

Техника экстракции и гидролиза лунных образцов, доставленных экспедициями Аполлон-11 и 12, подробно описана и в других работах<sup>71–73</sup>, которые также подтверждают, что более радиоактивными являются схемы, предусматривающие выделение какого-либо одного класса соединений.

Таким образом, при анализе первых лунных образцов использовали три метода экстракции водными и неводными растворителями: кипячение в открытых и закрытых системах, экстракцию в сокслете и при

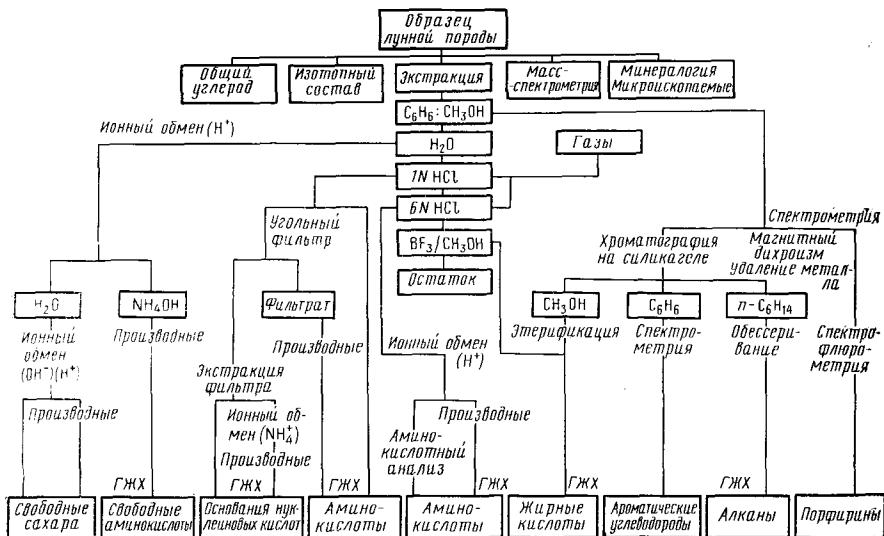


Рис. 3. Схема полного анализа органических соединений в лунной породе<sup>65</sup>

помощи ультразвука<sup>59</sup>. Показано, что поиски аминокислот и их предшественников предпочтительнее проводить экстракцией горячей водой с последующим кислотным гидролизом водного экстракта<sup>65</sup>. Экстракция неводными растворителями и прямой кислотный гидролиз лунных образцов не дает положительных результатов<sup>59, 62, 63</sup>. Прямой гидролиз лунного образца 6 N HCl сопровождается образованием очень большого количества солей, которые резко ухудшают процесс экстракции. Возможно, что обработка лунных пород горячей соляной кислотой приводит к распаду аминокислот<sup>59, 74</sup>. Экстракция водой с последующим гидролизом экстракта (схема непрямого гидролиза) была быстро признана и использована для поиска аминокислот в других образцах лунных пород и метеоритах.

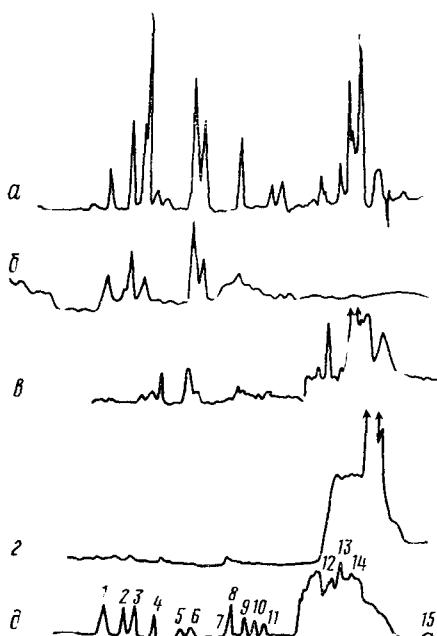
В работе<sup>34</sup>, наряду с подробным описанием техники анализов лунных пород, доставленных экспедициями Аполлон-11, 12 и 14, приведены качественные и количественные составы аминокислот, которые были в них обнаружены (см. табл. 2). Из данных табл. 2 видно, что почти во всех случаях идентифицированы одни и те же аминокислоты.

Анализ лунных образцов выявил присутствие аминокислот в очень небольших количествах — 20—70 частей/млрд<sup>44, 65</sup>. Поэтому представляло интерес проверить наличие в этих образцах биозагрязнений земного происхождения. Сопоставление результатов анализа лунных образцов на ультрачувствительном аминокислотном анализаторе с содержанием аминокислот в отпечатках пальцев говорит об отсутствии подобных загрязнений (рис. 4)<sup>44</sup>. Холостой опыт показывает отсутствие аминокислот в использованных реагентах.

Возможность того, что найденные аминокислоты образовались при окислении ракетного топлива 1,1-диметилгидразина на поверхности Луны была проверена непосредственно на лунном образце<sup>75</sup>. Образец был взят под лунным модулем экспедиции Аполлон-15 после того, как

его подвергли воздействию выхлопных газов двигателя спускаемого аппарата. Результаты анализа гидролизатов этого образца показали самое низкое суммарное количество аминокислот по сравнению с образцами, изученными ранее<sup>34, 75</sup>. Их качественный состав оказался оди-

Рис. 4. Хроматограммы смесей аминокислот, полученные при разделении на ионообменном анализаторе<sup>44</sup>. *a* — загрязнения отпечатками пальцев человека; *b* — гидролизат водного экстракта лунной пыли (Аполлон-11); *c* — то же (Аполлон-12); *d* — водные растворы холостого опыта; *д* — смесь стандартных аминокислот: 1 — аспарагиновая кислота; 2 — треонин; 3 — серин; 4 — глутаминовая кислота; 5 — глицин; 6 — аланин; 7 — цистеин; 8 — валин; 9 — метионин; 10 — изолейцин; 11 — лейцин; 12 — гистидин; 13 — лизин; 14 — NH<sub>3</sub>; 15 — аргинин



наковым. Из этого следует, что продукты окисления ракетного топлива не загрязняют аминокислотами лунную почву. Возможно даже, что горячие выхлопные газы, наоборот, разрушают аминокислоты Луны. Кроме того, окисление 1,1-диметилгидразина в лабораторных условиях не приводит к синтезу аминокислот<sup>66</sup>.

Изучение изотопного состава лунного углерода также говорит об отсутствии земных загрязнений. Изотопный состав углерода лунных пород, взятых в Море Спокойствия, колеблется от +2,2 до +10,8 (брекчия) и от +15 до +20% (лунный порошок)<sup>62, 76, 77</sup>. Распределение изотопов углерода в образцах лунного порошка, доставленных экспедицией Аполлон-16, составило от +9,4 до +16,1% при общем количестве углерода 88—206 частей на миллион<sup>61</sup>. Таким образом можно считать, что углерод Луны аномально тяжелее земного (см. рис. 1).

Данные анализа свидетельствуют, что аминокислоты лунных пород находятся в связанным виде и не являются земными загрязнениями или продуктами сгорания ракетного топлива. Низкая концентрация аминокислот говорит о том, что они могли появиться на Луне в результате попадания органических соединений из межзвездной материи<sup>78</sup>, хвостов комет<sup>79</sup>, солнечного ветра<sup>60</sup> и метеоритов<sup>48</sup>. Наименьший вклад в образование аминокислот на поверхности Луны вносит, по-видимому, межзвездная материя<sup>80</sup>, наибольший — солнечный ветер.

**Планеты.** Для определения предшественников аминокислот очень важны данные о составе атмосфер планет солнечной системы (табл. 3).

Как видно из табл. 3, Земля сильно отличается от других планет по составу атмосферы, что, вероятно, объясняется наличием жизни на Земле. Точный состав атмосферы первичной Земли неизвестен. Опарин исходил из предположения, что Земля образовалась холодным путем и,

ТАБЛИЦА 2

**Аминокислоты, полученные в абиогенных синтезах и обнаруженные в метеоритах и лунных породах  
(приведен молярный состав; в лунных образцах в  $1 \cdot 10^{-9}$  моля на 1 г породы)**

№ № пп	Источник аминокислот Аминокислота	Абиогенные синтезы									Анализ внеземных образцов						
		в электрических зарядах				при УФ-об- лучении	тепловые				метеориты				лунные породы экспедиций Аполлон		
		1*	2	3	4		5	6	7	8**	9	10	11	12	13	14	15
1	Аланин	27,4	+	+	+	+	16,9	20,2	10,0	5,0	+	+D, L	+D, L	+D, L	19	3	7
2	Аргинин	—	—	—	—	+	—	—	1,2	—	+	—	—	—	—	—	—
3	Аспарагиновая кислота	0,3	+	+	+	—	2,5	15,2	12,5	1,3	+	+D, L	+D, L	+D, L	5	2	7
4	Валин	—	—	—	+	+	1,2	2,1	3,5	0,4	+	+L	+D, L	+D, L	<4	<1	—
5	Гистидин	—	—	—	—	—	—	—	2,0	—	+	—	—	—	—	—	—
6	Глицин	50,8	+	+	+	+	68,8	24,4	16,8	39,5	+	+	+	+	52	70	57
7	Глутаминовая кислота	0,5	+	+	+	+	3,1	10,2	27,0	1,6	+	+D, L	+D, L	+D, L	11	6	13
8	Изолейцин	—	+	+	—	+	0,7	2,5	3,7	9,4	+	—	—	—	<1	<1	1
9	Лейцин	—	—	+	—	+	1,5	4,6	5,5	0,5	+	—	—	—	<1	<1	3
10	Лизин	—	—	—	—	+	—	—	1,9	—	+	—	—	—	—	—	—
11	Пролин	—	—	—	+	—	1,5	2,3	7,4	5,0	+	+D, L	+D, L	+D, L	—	—	—
12	Серин	—	+	+	—	+	1,9	10,0	2,0	4,0	—	—	—	—	10	3	10
13	Тирозин	—	—	—	—	+	0,4	2,0	0,8	—	+	—	—	—	—	2	—
14	Треонин	—	+	+	—	+	0,6	3,0	2,3	—	—	—	—	—	3	—	2
15	Фенилаланин	—	+	—	—	—	0,6	2,2	2,1	1,2	—	—	—	—	—	—	—
16	Изосерин	—	—	—	+	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
17	$\alpha$ -Аминоизомасляная кислота	—	+	—	—	—	—	—	—	—	+	+	+	+	—	—	—
18	$\alpha$ -Амино- <i>n</i> -масляная кислота	4,0	—	+	+	—	—	—	—	—	+	—	+D, L	+D, L	—	—	—
19	Саркозин	4,0	—	+	+	—	—	—	—	—	+	+	+	+	—	—	—
20	$\beta$ -Аланин	12,4	—	+	+	—	+	+	—	—	+	+	+	+	—	—	—
21	$\beta$ -Аминоизомасляная кислота	—	—	—	+	—	—	—	—	—	+	+D, L	+D, L	+D, L	—	—	—
22	$\beta$ -Амино- <i>n</i> -масляная кислота	—	—	—	+	—	—	—	—	—	—	+	+	+	—	—	—

23	γ-Аминомасляная кислота	—	—	—	+	—	—	—	—	+	+	+D, L	+D, L	—	—	—
24	Изовалин	—	—	—	+	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
25	Норвалин	—	—	—	+	—	—	—	—	—	—	+	+	—	—	—
26	N-Метил-β-аланин	—	—	—	+	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
27	N-Метилаланин	0,8	—	+	+	—	—	—	—	—	—	+	+	—	—	—
28	N-Этил-β-аланин	—	—	—	+	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
29	α,β-Диаминомасляная кислота	—	—	—	+	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
30	N-Этилглицин	—	—	—	+	—	—	—	—	—	—	+	+	—	—	—
31	α,β-Диаминопропионная кислота	—	—	—	+	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
32	α-Окси-γ-аминомасляная кислота	—	—	—	+	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
33	Пипеколиновая кислота	—	—	—	+	—	—	—	—	—	—	+D, L	+D, L	—	—	—
34	Норлейцин	—	—	—	+	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
35	Аллоизолейцин	—	—	—	+	—	—	0,3	1,4	—	—	—	—	—	—	—
36	N-Пропилглицин	—	—	—	+	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
37	N-Изопропилглицин	—	—	—	+	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
38	Орнитин	—	—	—	—	+	—	—	—	—	—	+	—	—	—	—

\* 1—ст. 3,4; 2—см. 108; 3—см. 105; 4—см. 95, 96; 5—см. 102, 121—123; 6, 7—см. 132, 133; 8—см. 136; 9—см. 140—141; 10—см. 25; 11—см. 56; 12—см. 49, 55; 13—см. 47, 48; 14, 15, 16—см. 69.

\*\* Обнаружен также метионин (1,2%).

\*\*\* +D, L обозначает присутствие энантиомеров.

следовательно, в ее атмосфере могли удерживаться водород, метан и инертные газы<sup>1</sup>. Подобная восстановительная атмосфера постепенно обогащалась газами, которые выделялись из коры Земли,—метаном, сероводородом, аммиаком. Она, вероятно, содержала и водяные пары. Атмосфера такого состава могла служить источником различных органических веществ на Земле. Многочисленными экспериментами впоследствии была подтверждена возможность синтеза аминокислот в восстановительных условиях первичной атмосферы Земли. Опыты, имитирующие атмосферу Юпитера<sup>82</sup>, также показали возможность синтеза органических соединений, которые являются предшественниками биологически важных молекул.

ТАБЛИЦА 3

**Состав атмосфер планет солнечной системы<sup>13, 81</sup>  
(компоненты расположены по мере уменьшения концентраций)**

Планета	Компонент
Венера	CO <sub>2</sub> , CO, HCl, HF, H <sub>2</sub> O, (O <sub>2</sub> ?), (N <sub>2</sub> ?)
Земля	N <sub>2</sub> , O <sub>2</sub> , H <sub>2</sub> O, Ar, CO <sub>2</sub> , Ne, He, CH <sub>4</sub> , Kr, N <sub>2</sub> O, H <sub>2</sub> O, O <sub>3</sub> , Xe
Марс	CO <sub>2</sub> , CO, H <sub>2</sub> O, O <sub>2</sub> , (CH <sub>4</sub> ?), (NH <sub>3</sub> ?), (N <sub>2</sub> ?)
Юпитер	H <sub>2</sub> , CH <sub>4</sub> , NH <sub>3</sub>
Сатурн	H <sub>2</sub> , CH <sub>4</sub> , (NH <sub>3</sub> ?)
Уран	H <sub>2</sub> , CH <sub>4</sub>
Нептун	H <sub>2</sub> , CH <sub>4</sub>

Некоторые исследователи считают, что атмосфера первичной Земли была не вполне восстановительной<sup>83</sup>. Примитивная атмосфера могла формироваться из газов, которые поступали из мантии и коры Земли. В настоящее время в мантии Земли образуются и, видимо, образовывались при остывании расплавленной Земли, метан, углекислый газ и ряд радикалов—C<sub>2</sub>, C<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>, CN и др.<sup>84, 85</sup>. Первичная атмосфера, возможно, была близка по своему составу к вулканическим газам. Современные газы, извергаемые вулканами, содержат в преобладающем количестве CO<sub>2</sub>, CO, CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub> и, возможно, HCN<sup>86–88</sup>. В 1973 г. советским исследователям удалось подтвердить наличие в вулканических газах<sup>89</sup> важнейшего предшественника аминокислот—цианистого водорода. Его концентрация в газах, выделяемых раскаленной лавой (при 900°) вулкана Алаид на Курильских островах, составляет около 0,01 мг/л. Из газов, близких по составу к вулканическим, были получены аминокислоты и их предшественники (см. следующую главу).

Приведенные данные показывают, что в определенные периоды эволюции атмосфера первичной Земли могла быть похожей по составу на атмосферу Юпитера и Сатурна («ископаемых» планет) или Венеры и Марса.

При имитации окислительной атмосферы (смесь CO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, N<sub>2</sub> и O<sub>2</sub>) не удается синтезировать такие важные предшественники аминокислот, как HCN, CH<sub>3</sub>CHO, CH<sub>3</sub>NH<sub>2</sub> и др.<sup>90</sup>. Термодинамические расчеты показывают, что в условиях восстановительной атмосферы (смесь NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, CH<sub>4</sub>) энталпии образования этих соединений на порядок ниже, чем в случае окислительной.

Основные пути синтеза важнейших предшественников аминокислот—метана, цианистого водорода, цианацетилена, простейших альдегидов и других—обстоятельно рассмотрены в работах<sup>5, 8, 9</sup>. Известно, например, что углеводороды могут образоваться при повышенной тем-

пературе из углерода и водорода, смеси окиси углерода или двуокиси углерода с водородом, а также при действии воды на карбиды металлов. Цианистый водород получается в электрических разрядах между угольными электродами в атмосфере азота и водорода, азота и метана или окиси углерода и водорода. В этих же условиях может образоваться цианацетилен. Действием ультрафиолетового излучения или электрического разряда на смеси  $\text{CO}_2$  и  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CO}$  и  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{CH}_4$  и  $\text{H}_2\text{O}$ , а также  $\text{CO}$  и  $\text{H}_2$ , могут быть синтезированы низшие альдегиды.

Таким образом, самые разнообразные первичные соединения, которые представляют интерес в качестве предшественников аминокислот, могли существовать в атмосфере или гидросфере примитивной Земли. Частично они могли быть занесены тем или иным образом на Землю из космического пространства или возникли самопроизвольно из простейших органических и неорганических веществ самой Земли. В процессе химической эволюции эти соединения, особенно метан, аммиак, вода, формальдегид и цианистый водород, служили исходным сырьем в абиогенных синтезах различных биологически важных веществ, в частности аминокислот.

### III. ПРЕДБИОЛОГИЧЕСКИЙ СИНТЕЗ АМИНОКИСЛОТ

Большинство синтезов аминокислот требует затраты энергии. В условиях примитивной Земли могли существовать различные источники энергии: ультрафиолетовое излучение Солнца — 570,0 кал/ $\text{см}^2 \cdot \text{год}$  ( $\lambda < 250 \text{ нм}$ ); электрические разряды (атмосферные молнии) — 3,9 кал/ $\text{см}^2 \cdot \text{год}$ ; радиоактивное излучение земной коры (на глубинах до одного километра) — 0,8 кал/ $\text{см}^2 \cdot \text{год}$ , вулканическое тепло (результат магматической активности) и космические лучи соответственно 0,13 и 0,0015 кал/ $\text{см}^2 \cdot \text{год}$ <sup>91</sup>.

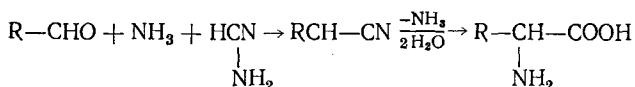
#### а. Синтез в электрических разрядах.

Впервые в лабораторных условиях аминокислоты были получены Миллером<sup>3, 4, 92</sup> при действии электрических разрядов на смесь газов, имитирующую атмосферу примитивной Земли. Аппарат Миллера состоял из пятилитровой колбы, снабженной двумя электродами, через которую циркулировала смесь из паров воды, метана, аммиака и водорода. На электроды подавали напряжение 60 киловольт и зажигали дугу.

Через неделю ичкубации, были обнаружены синтезированные  $\text{HCN}$ ,  $\text{HCHO}$  и  $\text{CH}_3\text{CHO}$ , аминокислоты, оксикислоты, карбоновые кислоты (табл. 2), мочевина и  $\text{N}$ -метилмочевина. Всего было найдено 11 аминокислот, причем глицин,  $\alpha$ -аланин,  $\beta$ -аланин и  $\alpha$ -аминомасляная кислота были получены в количествах, достаточных для идентификации по температурам плавления их производных.

Миллер<sup>34, 92</sup> предложил два возможных пути синтеза аминокислот: 1) возникновение их в газовой фазе из радикалов и ионов, образующихся в электрических разрядах из смеси метана, аммиака и воды, 2) образование в газовой фазе только простейших альдегидов и нитрилов, которые затем в жидкой фазе превращаются в аминокислоты. Более вероятным представляется второй путь. Анализ газовой фазы показал присутствие  $\text{HCN}$ ,  $\text{HCHO}$  и  $\text{CH}_3\text{CHO}$ , причем в начале реакции их количество возрастает до некоторого максимума, а затем уменьшается. Эти наблюдения дали возможность Миллеру предположить протекание реакции Штреккера при синтезе аминокислот и оксикислот в жидкой фазе. В качестве промежуточных продуктов должны образоваться ами-

онитрилы:



Для подтверждения предложенного механизма Миллер провел щелочной гидролиз искусственной смеси ( $\text{RCHO}$ ,  $\text{HCN}$  и  $\text{NH}_3$ ). При этом также были получены глицин,  $\alpha$ -аланин и  $\alpha$ -аминомасляная кислота. Последние две аминокислоты получены в значительно больших количествах, чем в опыте с электрическим разрядом. Существенным подтверждением этого механизма является обнаружение в жидкой фазе наряду с аминокислотами (глицином,  $\alpha$ -аланином,  $\alpha$ -аминомасляной) соответствующих оксикислот (гликолевой, молочной и  $\alpha$ -оксимасляной) в примерно равных соотношениях. Этот факт говорит о параллельности и термодинамической и кинетической равновероятности реакций синтеза этих кислот. Обнаружение большого количества муравьиной кислоты также подтверждает важность роли сиильной кислоты как промежуточного продукта в предбиологическом синтезе.

Некоторые авторы считают<sup>86, 93, 94</sup>, что содержание амиака в примитивной атмосфере Земли составляло не более  $10^{-5}$  atm. Это однако не умаляет важную роль, которую мог играть амиак в предбиологическом синтезе органических соединений в океане. В своих последних работах Миллер с сотр.<sup>95, 96</sup> детально изучили синтез аминокислот в электрических разрядах в смесях метана, азота и воды со следами амиака. С помощью ионообменной хроматографии и газовой хроматографии в сочетании с масс-спектрометрией были обнаружены 28 аминокислот (см. табл. 2). Их суммарный выход составил 15,5% (на углерод).

Следует отметить, что и ранее многие исследователи находили при аналогичных синтезах разнообразные белковые и небелковые аминокислоты. Однако надежное обнаружение в одном эксперименте сразу 20—30 аминокислот, присутствующих в очень малых количествах, стало возможным только в последнее время благодаря высокому развитию техники анализа.

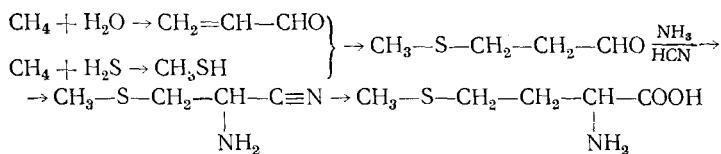
В работе<sup>96</sup> высказано мнение, что при действии электрических разрядов на смесь метана, азота и воды аминокислоты образуются в основном через нитрилы и аминонитрилы. То, что в водной фазе содержится большое количество сиильной кислоты, а наличие  $\alpha$ -окси- $\gamma$ -аминомасляной,  $\alpha$ ,  $\gamma$ -диаминомасляной,  $\alpha$ ,  $\beta$ -диаминопропионовой кислот и серина связано с предшествующими нитрилами, говорит в пользу этого предположения. Отсутствие амиака в исходной смеси, по-видимому, исключает в данном случае синтез Штреккера.

По мнению Миллера, образование аспарагиновой и глутаминовой кислот идет по Штреккеру через  $\alpha$ -цианоацетальдегид и  $\beta$ -цианопропиальдегид. Подтверждением этого служит обнаружение в электрических разрядах цианацетиlena<sup>97</sup>, который можно рассматривать как предшественник цианоацетальдегида.

Вероятным также кажется механизм синтеза аспарагиновой кислоты через диацетилен, всегда присутствующий в газах электрокрекинга углеводородов<sup>98, 99</sup>. В области повышенных температур диацетилен может присоединить две молекулы амиака с образованием динитрила янтарной кислоты. Радикальное аминирование последнего и гидролиз аминодинитрила приводят к аспарагиновой кислоте. Глутаминовая кислота также может быть синтезирована из диацетиlena путем присоединения амиака и воды через  $\beta$ -цианопропиальдегид.

Из различных углеводородов действием высоких температур или в электрических разрядах можно синтезировать фенилацетилен<sup>100</sup>, который легко гидратируется до фенилацетальдегида. Выход альдегида повышается, если реакция идет через нуклеофильное или радикальное присоединение сероводорода с последующим гидролизом тиоальдегида<sup>101</sup>. Далее идет присоединение аммиака и цианистого водорода по Штреккеру с образованием нитрила фенилаланина, а затем фенилаланина. При радикальном присоединении сероводорода к фенилацетилену был получен с небольшим выходом тирозин. Указанная последовательность реакций, возможно, определяет механизм синтеза этих аминокислот в присутствии сероводорода. Однако ранее<sup>102, 103</sup> исследователи обнаруживали фенилаланин в смесях, абиогенно синтезируемых в отсутствие сероводорода.

Предбиологический синтез метионина осуществлен<sup>104</sup> при действии электрического разряда на смесь метана, азота, аммиака, воды и сероводорода (или тиометанола). Промежуточным продуктом в этой реакции считают акролеин, который удалось обнаружить в полученной смеси:



Авторы отмечают, что акролеин может быть предшественником не только метионина, но и гомоцистеина, глутаминовой кислоты, гомосерина и  $\alpha$ ,  $\gamma$ -диаминомасляной кислоты. Это возможно в случае присоединения по его двойной связи сероводорода, цианистого водорода, воды или аммиака.

В работе<sup>105</sup> в опытах, аналогичных первым опытам Миллера, было обнаружено ускорение синтеза аминокислот. Первые 20 часов воздействия электрических разрядов привели к образованию двух аминокислот, через 100 часов обнаружены 4, а через 200 часов — 12 аминокислот. Эбельсон<sup>106</sup> подвергал действию электрических разрядов смеси газов с различными концентрациями  $H_2$ ,  $CH_4$ ,  $CO_2$ ,  $CO$ ,  $H_2O$ ,  $NH_3$ ,  $N_2$  и  $O_2$ . Он продемонстрировал, что синтез аминокислот идет только в восстановительной атмосфере (кислород ингибирует их образование), и подчеркнул роль цианистого водорода как промежуточного продукта в этих синтезах.

Павловской и Пасынским<sup>107</sup> был получен такой же набор аминокислот, как у Миллера<sup>3, 4</sup>, когда они искровыми разрядами действовали на иную смесь, имевшую, однако, восстановительный характер ( $\text{CH}_4$ ,  $\text{NH}_3$ ,  $\text{CO}$  и  $\text{H}_2\text{O}$ ). Термодинамическая оценка этого пути синтеза показала, что аминокислоты образуются с убылью свободной энергии ( $\Delta Z_0 = -5,9 \text{ ккал/моль}$ ), а в случае модельных смесей Миллера — с приростом ( $\Delta Z_0 = +62 \text{ ккал/моль}$ ), т. е. в менее благоприятных условиях. Основным выводом этой важной работы явилось предположение, что потеря земной атмосферой водорода не могла оказаться большим препятствием для синтеза аминокислот.

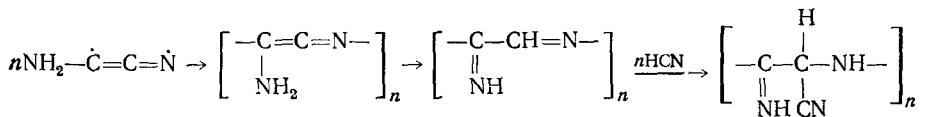
Электрические разряды использовали также для обработки смеси метана, аммиака и паров воды<sup>108</sup>; 45% образовавшихся продуктов находились в водной фазе, в которой синильная кислота имела наибольшую концентрацию. После гидролиза водной фазы ( $6N\ HCl$ , 100°,

24 часа) ионообменной и газовой хроматографией найдены глицин, аланин, аспарагиновая и глутаминовая кислоты, треонин, серин, изолейцин и фенилаланин. При гидролизе полипептидов, обнаруженных в реакционной смеси, получены те же аминокислоты. В реакционной смеси аминокислоты в свободном виде присутствуют лишь в следовых количествах. Сделано заключение, что в водной фазе в присутствии конденсирующего агента (цианамида) синтезированные аминокислоты превращаются в полипептиды.

Поннамперума и Вёлер<sup>109</sup>, подвергнув действию искровых разрядов (4 киловольта, 0,5 мА) безводную эквимолекулярную смесь метана и аммиака, показали образование нитрилов и аминонитрилов в газовой фазе в отсутствие альдегидов, необходимых в конденсациях по Штреккеру. В реакционных газах были открыты только простейшие аминонитрилы — аминоацетонитрил и аминопропионитрил. В аналогичном эксперименте<sup>110</sup> после гидролиза и этерификации жидкой нелетучей фракции были обнаружены глицин, аланин, сарказин, β-аминоизомасляная кислота, диметиламиномалоновая и др.

Эти опыты свидетельствуют об ином механизме образования аминонитрилов — непосредственных предшественников аминокислот. В области высоких температур электрического разряда существует равновесная система, состоящая из молекулярного ацетилена, водорода и ряда радикалов: C<sub>2</sub>H, CH, CH<sub>2</sub>, CH<sub>3</sub>, NH, NH<sub>2</sub>, CN, H и др. При снижении температуры происходит рекомбинация радикалов с образованием молекулярных соединений: ацетилена и его гомологов, цианистого водорода, цианацетилена, нитрилов и аминонитрилов. Гидролиз образовавшихся таким образом аминонитрилов дает соответствующие аминокислоты.

Измерив молекулярные веса жидких фракций, получаемых в аналогичных опытах, Поннамперума с сотр.<sup>109–111</sup> пришли к выводу, что тяжелые фракции в основном состоят из полимеров ( $M$  от  $2.4 \cdot 10^2$  до  $1.4 \cdot 10^3$ ). Синтез этих полимеров можно объяснить, исходя из полимеризации цианистого водорода<sup>112–114</sup>, который получается в электрических разрядах из метана и аммиака. В газовой фазе цианистый водород самопроизвольно димеризуется в присутствии аммиака, образуя бирадикал — аминоцианометилен H<sub>2</sub>N—C=N<sup>115, 116</sup>. Последний быстро полимеризуется, а образовавшийся полимер претерпевает тautомеризацию до полимиинокетимина, который взаимодействует с цианистым водородом, давая полимииномалонитрил:



При гидролизе подобных соединений могут образоваться полипептидные цепочки, разрушающиеся затем до аминокислот. В этом механизме цианистый водород является основным предшественником аминокислот, из которого в газовой безводной фазе получается ряд нитрилов, имино- и аминосоединений, являющихся исходными продуктами для синтеза аминокислот и полипептидов.

Опыты Тулансса и др.<sup>90</sup> также подчеркнули роль нитрильной группы в синтезах предшественников аминокислот в электрических разрядах в смеси метана и аммиака (200 в, 100 мА). ИК-спектры ( $712 \text{ см}^{-1}$ ) реакционной смеси показали быстрое возрастание концентрации цианистого водорода в течение первых секунд опыта. В дальнейшем его концентрация не изменялась.

Таким образом, в газовой фазе, имитирующей восстановительную атмосферу примитивной Земли, под действием электрических разрядов возможны следующие три пути синтеза аминокислот: 1) через альдегиды (с последующей конденсацией по Штреккеру), 2) через аминонитрилы, 3) через азотсодержащие полимеры. Вероятно, что абиогенный синтез включал одновременно все три указанных механизма, тем более, что почти в каждом из них главная роль отводится ацетиленовой и нитрильной группам.

#### б. Действие ультрафиолетового облучения.

Ультрафиолетовый свет также использовали для получения аминокислот. Грот и Вайсенхоф<sup>117</sup> облучали в течение недели ультрафиолетовым светом ртутной лампы низкого давления ( $4 \cdot 10^{18}$  фотонов·сек<sup>-1</sup>) смесь аммиака, метана и воды, содержащую пары ртути в качестве сенсибилизатора. Однако аминокислоты не были обнаружены при анализе реакционной смеси хроматографией на бумаге. В этом случае, возможно, отсутствовал прямой фотолиз метана в данной области излучения, а вероятность фотосенсибилизации была мала. Радикалы и атомы, получаемые при фотолизе или фотосенсибилизации аммиака ( $\text{NH}_3 + \text{H}$ ), энергетически мало активны по отношению к метану при температуре опыта (50°). Их активность начинает проявляться выше 300°. Однако замена в этом опыте  $\text{CH}_4$  на  $\text{C}_2\text{H}_6$  привела к образованию аминокислот (в скобках указан выход): тицина ( $32 \cdot 10^{-6} M$ )  $\alpha$ -аланина ( $23 \cdot 10^{-6} M$ ) и  $\alpha$ -аминомасляной кислоты ( $0,5 \cdot 10^{-6} M$ ), а также карбоновых кислот: муравьиной ( $72 \cdot 10^{-6} M$ ), уксусной ( $203 \cdot 10^{-6} M$ ) и пропионовой ( $17 \cdot 10^{-6} M$ ). В отсутствие фотосенсибилизатора количество синтезируемых аминокислот было ниже.

Воздействие на метансодержащую смесь более коротковолнового излучения ксеноновой лампы (147 нм и 129,5 нм,  $4 \cdot 10^{16}$  фотонов сек<sup>-1</sup>) также приводило к синтезу аминокислот. В этом случае обнаружены очень малые количества глицина и  $\alpha$ -аланина. Теренин с сотр.<sup>118, 119</sup> осуществили фотохимический синтез аминокислот из газообразной и сжиженной смесей метана, аммиака, окиси углерода и воды. Они использовали мощную водородную лампу, излучение которой в коротковолновой области ( $\lambda \geq 130$  нм) было более близким к ультрафиолетовому спектру Солнца. В продуктах синтеза были найдены  $\alpha$ -аланин,  $\alpha$ -аминомасляная кислота, валин и норлейцин. Таким образом, коротковолновое излучение могло оказаться достаточно эффективным при фотолизе смесей аммиака, метана, водорода и воды. Этот вывод подтверждается их потенциалами ионизации и квантовыми выходами<sup>120</sup>.

Наиболее детально фотохимический способ получения аминокислот из альдегидов и аммонийных солей был разработан Павловской с сотр.<sup>102, 121–123</sup>. Водные растворы формальдегида и азотокислого аммония облучали ультрафиолетовым светом с длиной волны 253,7 нм при 40° в течение 20—355 часов. Фракции аминокислот, полученные разделением на ионообменных смолах анализировали хроматографией на бумаге и в тонком слое адсорбента (силикагеля). Обнаружены серин, глицин, аланин, треонин и основные аминокислоты. Качественный и количественный состав аминокислот несколько изменяется при облучении исходных растворов в присутствии природных адсорбентов и катализаторов — каолинита, бентонита, лимонита и кварца. Большее число аминокислот образуется, если вместо формальдегида облучать ацетальдегид. В этом случае найдены также лизин, орнитин, аргинин, глутаминовая кислота, тирозин, валин, лейцин и изолейцин (см. табл. 2).

Механизм синтеза аминокислот при действии ультрафиолетового излучения на газовые смеси метана, аммиака и других компонентов-

менее изучен. Можно предположить, что в результате фотолиза образуются радикалы, аналогичные ранее рассмотренным. Например, фото-диссоциация метана не останавливается на стадии образования радикала  $\text{CH}_3$ , а с большой вероятностью идет дальше до  $\text{CH}_2$  и  $\text{CH}$ <sup>124</sup>. Для аммиака квантовый выход таких реакций, как  $\text{NH}_3 \rightarrow \text{NH} + \text{H}_2$  и  $\text{NH}_3 \rightarrow \text{N} + \text{H}_2 + \text{H}$  возрастает с уменьшением длины волны<sup>125</sup>. Рекомбинация различных радикалов может привести к образованию аминонитрилов.

Сидоров<sup>126</sup> и Павловская с сотр.<sup>123</sup> предложили механизм синтеза аминокислот из альдегидов и аммонийных солей под действием ультрафиолетового облучения. В случае формальдегида сначала образуется радикал  $\text{CHO}$ , рекомбинация которого дает глиоксаль. Последний превращается под действием кванта света в глиоксалевую кислоту, которая в присутствии аммиака и водорода дает простейшую аминокислоту — глицин. В случае высших альдегидов возможны другие промежуточные продукты — кетокислоты, которые превращаются в более сложные аминокислоты.

Сами аминокислоты, синтезированные abiogenno, могут претерпевать взаимные превращения. Так, при облучении валина ультрафиолетовым светом в присутствии окислов металлов ( $\text{ZnO}$  и  $\text{V}_2\text{O}_5$ ) образуются глицин, треонин и аланин<sup>127</sup>. Из лейцина в этих условиях получены аланин и глицин. В водных растворах аминокислот, не содержащих окислов металлов, новые аминокислоты не образуются. Интересно, что в присутствии  $\text{MoO}_3$  облучение аланина или лейцина приводит к получению аминокислот более сложного строения, например, аспарагиновой<sup>128</sup>. В случае глицина, однако, такие кислоты не образуются. Фотолиз фенилаланина в присутствии полифосфорной кислоты приводит к его распаду и гидроксилированию, в результате чего образуются тирозин, аланин и глицин<sup>129</sup>. Кроме новых аминокислот, в условиях этих опытов образуются аммиак, альдегиды и карбоновые кислоты.

#### в. Термические способы синтеза

Тепло, необходимое для химических синтезов на Земле, могло поступать в результате ранней вулканической активности, которая была, вероятно, значительно большей, чем в настоящее время. Широкая распространенность районов с выходом термальных вод дает основание предположить, что тепло горячих источников также имело значение для образования аминокислот.

Чтобы изучить возможность образования биологически важных соединений из газов, выделяемых магматическими породами, Харада и Фокс<sup>130</sup> подвергли термической обработке смеси метана, аммиака и воды. Исходные газообразные продукты пропускали с большой скоростью через кварцевую трубку, нагретую до 900—1000°. Трубка была заполнена силикагелем, алюмогелем или вулканической лавой. Продукты реакции поглощали водным аммиаком и затем гидролизовали (4 N HCl). Аминокислотным анализом показано образование большей части белковых аминокислот, в том числе ароматических: аспарагиновой и глутаминовой кислот, треонина, серина, пролина, глицина, аланина, валина, лейцина, изолейцина, тирозина и фенилаланина. Были обнаружены также  $\beta$ -аланин и некоторые другие неприродные аминокислоты.

Этот опыт вызвал большой интерес у исследователей и был неоднократно повторен с целью детального изучения условий синтеза и состава аминокислот. Так, в работе Таубе с сотр.<sup>131</sup> результаты Харады и Фокса были в основном подтверждены. Кроме указанных соединений, в реакционной смеси электрофоретически идентифицирован лизин. Оро<sup>132, 133</sup>, проведя аналогичный опыт в отсутствие катализатора, пока-

зал, что образуется тот же набор аминокислот. Глицин и аланин в полученной смеси имели наибольшую концентрацию (см. табл. 2). Недавно<sup>134</sup> был проведен с использованием газовой хроматографии и масс-спектрометрии анализ реакционных смесей, которые получаются в условиях опыта Харады и Фокса<sup>130</sup>. Показано, что аминокислоты образуются с невысоким выходом (0,007%) и в меньшем числе, чем в работе<sup>130</sup>. Авторы отмечают, что в смесях преобладают  $\beta$ -аминокислоты.

Из сравнения опытов с действием на газообразные смеси электрических разрядов и тепла следует, что простейшие аминокислоты — глицин и аланин образуются в наибольшем количестве независимо от вида энергии.

Термическим способом с высоким выходом получены аспарагиновая и глутаминовая кислоты. Для термопиролиза более характерны реакции изомеризации углеродной цепи (в смеси присутствуют валин, лейцин, изолейцин), циклизации (тироzin, фенилаланин, пролин) и гидроксилирования (треонин, серин, тироzin). Повышение температуры благоприятствует этим реакциям<sup>132, 133</sup>. Для электропиролиза более вероятны реакции с образованием неразветвленных цепей (аминомасляная кислота, саркозин, метилаланин). Следует отметить, что тепловое воздействие приводит к получению в основном природных аминокислот.

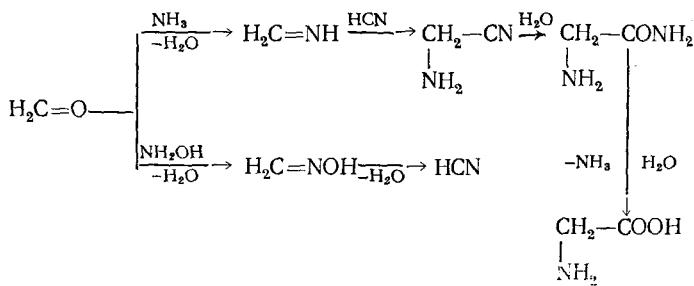
Установлено, что abiогенный синтез в настоящее время идет и может также осуществляться в далеком прошлом в береговой пленке горячих источников и при извержении вулканов<sup>85, 135</sup>. Фокс<sup>136</sup> анализировал сбразцы лавы, отобранные стерильными стальными прутами при извержении вулкана Мауну Улу (Гавайские острова). Температура лавы при отборе проб превышала 1000°. Образцы обработали кипящей водой, а водный экстракт гидролизовали (6 N HCl). Аминокислотным анализом найдено 16 аминокислот (см. табл. 2) с общим выходом  $\sim 30 \cdot 10^{-9}$  молей/г лавы. Наибольшие количества составляли глутаминовая (27%) и аспарагиновая (12,5%) кислоты, а также глицин и аланин (16,8 и 10,0% соответственно). Интересно, что в смеси обнаружена также серусодержащая аминокислота — метионин. Охлажденная лава имела пузырчатую структуру и, следовательно, содержала газ. Фокс считает, что аминокислоты были синтезированы из газов во время их охлаждения.

Абиогенные смеси аминокислот могут быть получены из CO, H<sub>2</sub> и NH<sub>3</sub> в условиях модифицированного процесса Фишера — Тропша<sup>25, 137—139</sup>. Исходные смеси газообразных продуктов нагревали до 150—700° в присутствии разнообразных катализаторов (монтмориллонита, алюмогеля или силикагеля). Полученная смесь включала большую часть белковых, и в том числе структурно сложных ароматических и гетероциклических, аминокислот (см. табл. 2), выход которых составил 0,01—0,1%.

Бах одним из первых использовал формальдегид и синильную кислоту в тепловых синтезах abiогенных аминокислот и полипептидов<sup>9</sup>. Действием тепла (80—100°) на водные смеси сильной кислоты и аммиака или формальдегида и гидроксиламина, можно получить следующие аминокислоты<sup>133</sup>: глицин, аланин, аспарагиновую и глутаминовую кислоты, серин, треонин, лейцин, изолейцин, аргинин,  $\alpha$ -амино-*n*-масляную и  $\alpha, \beta$ -диаминопропионовую кислоты, а также  $\beta$ -аланин. В последнем случае в значительном количестве образовывался глицин. При замене гидроксиламина на гидразин так же осуществляется синтез некоторых аминокислот. Простое нагревание водного раствора формальдегида с аммиаком (3:1) с последующим кислотным гидролизом (185°, 8 час) привело к образованию смеси аминокислот<sup>140, 141</sup>, которая каче-

ственно мало отличалась от смеси, полученной Павловской и сотр.<sup>121, 122</sup>. Качественное соотношение аминокислот представлено в табл. 2. Общий выход аминокислот 0,007%. В продуктах реакции обнаружен гексаметилентетрамин. Эта реакция осуществлена также в присутствии лунной пыли<sup>136</sup>. После гидролиза обнаружены 6 аминокислот, причем в наибольшем количестве глицин и глутаминовая кислота.

Синтез аминокислот при нагревании формальдегида и амиака<sup>140</sup>,  
<sup>141</sup> идет через гексаметилентетрамин<sup>142</sup>, образование которого из этих исходных веществ было впервые показано Бутлеровым<sup>143</sup>. При кислотном гидролизе гексаметилентетрамина также получили все аминокислоты, синтезированные из  $\text{CH}_2\text{O}$  и  $\text{NH}_3$ <sup>142</sup>. Оро<sup>144</sup> предполагает, что в тепловых синтезах аминокислоты образуются из смеси формальдегида, гидроксиламина и воды через оксимы, синильную кислоту и амиды аминокислот. Например, в случае глицина возможна следующая схема превращений:



В литературе отмечается высокая реакционная способность важных предшественников аминокислот — аминонитрилов. Так, Мозер и Мэтьюз<sup>145</sup> сообщили, что при нейтральном или щелочном гидролизе амино-ацетонитрила образуются некоторые  $\alpha$ -аминокислоты. Они считают, что синтез аминокислот идет через разложение аминоацетонитрила до HCN и NH<sub>3</sub>, полимеризацию HCN и последующий гидролиз полимера до различных аминокислот.

Аминоацетонитрил в присутствии  $\text{CH}_2\text{O}$  может дать метиленамино-ацетонитрил, легко образующийся также из  $\text{CH}_2\text{O}$ ,  $\text{HCN}$  и  $\text{NH}_4\text{OH}$ <sup>146</sup>. Это соединение при мягком гидролизе ( $110^\circ$ ,  $\text{pH } 5.5-10$ ) превращается в глицин, серин, оксиметилсерин, аланин, сарказин, ди- и триглицин. Предполагают, что глицин и формальдегид являются продуктами прямого гидролиза метиленаминонитрила, а серин и оксиметилсерин получаются при С-оксиметилировании реакционноспособной метиленовой группы исходного соединения (или образовавшегося глицина) формальдегидом. Аланин, возможно, образуется из серина через дегидроаланин.

Для выяснения механизма синтеза сложных аминокислот вполне оправдана попытка использовать в качестве исходных продуктов простейшие аминокислоты или их производные, которые получаются с высоким выходом в большинстве абиогенных синтезов. Так, синтез валина и изолейцина — аминокислот с разветвленными углеродными цепочками, вероятно, может основываться на достаточно большом выходе образующегося при цианидной полимеризации нитрила глицина<sup>112</sup>. Последний в присутствии ацетона или метилэтилкетона (40°, 21 день) дает искомые аминокислоты<sup>147</sup>. Выход валина — 0,3%, а изолейцина на порядок ниже. Кетоны считают продуктами абиогенных синтезов, так как они могут быть получены из соответствующих гомологов ацетилена.

Реакцией глицина с формальдегидом (60—100°, фосфатный буфер) показана<sup>147</sup> возможность образования серина. При этом обнаружено,

что формальдегид оказывает катализическое действие. Кроме серина, из разбавленных щелочных растворов глицина и формальдегида можно получить оксиметилсерин, саркозин, аланин и иминодиуксусную кислоту<sup>148</sup>. Введение ацетальдегида или бензальдегида приводит к синтезу треонина или  $\beta$ -фенилсерина соответственно.

Наиболее сложную аминокислоту — триптофан — получали по реакции Михаэля (60—100°, 8—53 дня) из индола и дегидроаланина, который использовали в виде пептида для повышения его устойчивости<sup>147</sup>. Выход триптофана составил от 0,01 до 0,5%. Индол, образующийся в небольшом количестве в электрических разрядах из углеводородов и аммиака, также можно считать предшественником триптофана.

#### г. Другие синтезы

Работы, в которых изучали предбиологические синтезы аминокислот под действием ионизирующего излучения, менее многочисленны. Однако они в значительной степени подтверждают результаты ранее рассмотренных способов. Пальм и Кальвин<sup>149</sup> облучали быстрыми электронами на линейном ускорителе (5 Мэв, общая доза 10<sup>9</sup> рад, импульсы 6 мсек с частотой 30 гц) газовую смесь CH<sub>4</sub>, NH<sub>3</sub> и H<sub>2</sub>O, которая находилась над аммиачным раствором силиката магния и железа или фосфата аммония; температура опыта 30—80°. Анализ жидкой фазы с помощью ионообменной и бумажной хроматографии показал образование множества продуктов: аминокислот (глицин, аланин, аспарагиновая кислота), синильной и молочной кислот, мочевины, сахаров (C<sub>3</sub>—C<sub>6</sub>) и др. К сожалению, газовую фазу не анализировали.

Работы Оро<sup>150</sup> подтвердили и расширили эти опыты. Аналогичную смесь облучали в идентичных условиях и радиохроматографией на бумаге обнаружили те же аминокислоты. Кроме того, был идентифицирован глицинат. Оро сообщил также об оригинальном опыте по облучению быстрыми электронами твердой смеси CH<sub>4</sub>, NH<sub>3</sub> и H<sub>2</sub>O при температуре жидкого азота. Цель опыта состояла в имитации облучения ядра кометы в космосе. При этом в водной фазе были обнаружены аналогичные<sup>149</sup> аминокислоты, радиохимические выходы которых, однако, не могут быть получены из-за отсутствия данных по анализу газовой фазы.

Чогулей и Леммон<sup>150</sup> показали возможность синтеза серусодержащих аминокислот при облучении смеси CH<sub>4</sub>, NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O и H<sub>2</sub>S быстрыми электронами. Тем не менее в подобных условиях их трудно получить с удовлетворительным выходом из-за легкости окисления тиоловых групп продуктами радиолиза воды.

Известны работы по синтезу аминокислот из смеси газов (CH<sub>4</sub>, NH<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>O, N<sub>2</sub> и CO<sub>2</sub>) под действием рентгеновских лучей малой мощности<sup>151</sup>. Электрофоретическим анализом водных экстрактов продуктов радиолиза показано образование нейтральных и кислых аминокислот, а также аминов. В последующих аналогичных исследованиях<sup>152</sup> были найдены глицин, аланин и аспарагиновая кислота. Радиохимические выходы аминокислот оказались малыми из-за низкой избирательности процесса. Следует к тому же отметить, что, по-видимому, радиоактивность могла обеспечивать энергией синтез аминокислот в основном на поверхности примитивной Земли, а не в атмосфере.

В поле ультразвуковых волн также могут быть получены аминокислоты<sup>153</sup>. Исходными продуктами служили водные растворы органических кислот, которые являются продуктами электросинтеза по Миллеру<sup>3</sup>, насыщенные молекулярным азотом или смесью азота с водородом. Образование аминокислот наблюдали также и при озвучивании раствора хлористого аммония с мочевиной или гидроксиламином. В последнее

время проводились опыты с использованием энергии ударной волны<sup>154—156</sup>. Подобные условия могли возникать, вероятно, при столкновении метеоритов с атмосферой Земли. В этих опытах идентифицировали ряд аминокислот, полученных из газовой смеси.

Рассмотренные в этой главе работы имели цель исследовать главным образом возможность предбиологического синтеза белковых аминокислот, т. е. изучить один из первых шагов химической эволюции на Земле. В этой области сделаны значительные успехи. Синтезированы почти все белковые аминокислоты и целый ряд небелковых. Интересно, что независимо от вида используемой энергии различные способы абиогенных синтезов приводят к получению аналогичных наборов аминокислот, в которых имеется много белковых. Разработанный в последнее время анализ позволяет обнаруживать одновременно присутствие в синтезируемых смесях очень большого числа аминокислот.

Приведенные данные говорят о том, что задачу определения главных путей предбиологического синтеза аминокислот в лабораторных условиях можно считать в значительной степени решенной. Возможное открытие новых абиогенных способов их получения лишний раз подтвердит многообразие естественных путей возникновения жизни на Земле. Что касается механизма химических превращений простых исходных веществ в аминокислоты — продукты с развитой полифункциональной структурой, то, несмотря на большое число работ, многое в этом вопросе остается невыясненным. Особенно это касается реакций, протекающих под действием ионизирующего излучения, ультрафиолетового излучения и тепла, хотя в каждом случае, включая и действие электрического разряда, процессы возбуждения, активации и ионизации имеют много общего, что подтверждается аналогией синтезируемых продуктов. В связи с этим последующие усилия исследователей, работающих в области абиогенных синтезов, будут, по-видимому, направлены на более систематическую разработку механизмов образования аминокислот.

Представляет интерес тот факт, что в единичном опыте с электроразрядами были идентифицированы все белковые и небелковые аминокислоты, которые найдены в метеорите Мёрчисон. Причем отмечается аналогия не только качественного, но и количественного состава продуктов, полученных в лабораторном эксперименте и открытых в метеорите. Следует еще раз подчеркнуть, что углеродистое вещество метеоритов содержит как аминокислоты, так и их предшественники — формальдегид, цианистый водород, цианацетилен, т. е. соединения, которые получаются в различных абиогенных синтезах. Эти данные, совместно с результатами анализа лунных пород, свидетельствуют об универсальности предбиологических путей образования аминокислот.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. А. И. Опарин, Происхождение жизни, Изд-во «Московский рабочий», М., 1924.
2. J. B. S. Haldane, Rationalist Appeal, 1928, 148.
3. S. L. Miller, Science, 117, 528 (1953).
4. S. L. Miller, J. Amer. Chem. Soc., 77, 2351 (1955).
5. А. Г. Пасынский, Т. Е. Павловская, Усп. химии, 33, 1198 (1964).
6. С. Поннамперумал, Н. Гейбел, В сб. Возникновение органического вещества в солнечной системе, «Мир», М., 1969, стр. 128.
7. R. H. Lemmon, Chem. Rev., 70, 95 (1970).
8. Т. Е. Павловская, В сб. Проблемы возникновения и сущности жизни, «Наука», М., 1973, стр. 38.
9. А. А. Титаев, Эволюция органических соединений на Земле, «Наука», М., 1974.
10. J. Oró, Space Life Sci., 3, 507 (1972).
11. В. Г. Горбатский, Космические взрывы, «Наука», М., 1972.
12. W. I. Metz, Science, 182, 466 (1973).

13. A. C. Cheung, D. M. Rank, C. H. Townes, D. D. Thornton, W. S. Welch, Phys. Rev. Lett., 21, 1701 (1968).
14. A. C. Cheung, D. M. Rank, C. H. Townes, D. D. Thornton, W. S. Welch, Nature, 221, 626 (1969).
15. L. E. Snyder, D. Buhl, B. Zuckerman, P. Palmer, Phys. Rev. Lett., 22, 626 (1969).
16. L. E. Snyder, D. Buhl, Astrophys. J., 163, L47 (1971).
17. B. E. Turner, Там же, 163, L35 (1971).
18. R. W. Wilson, K. B. Jefferts, A. A. Penzias, Там же, 161, L43 (1970).
19. K. B. Jefferts, A. A. Penzias, R. W. Wilson, Там же, 161, L87 (1970).
20. S. A. Ball, C. Z. Gottlieb, A. E. Lilley, H. E. Radford, Там же, 162, L203 (1970).
21. B. Zuckermann, J. A. Ball, C. Z. Gottlieb, Там же, 163, L41 (1971).
22. R. H. Rubin, G. W. Swenson, Jr., R. C. Benson, H. L. Tigelaar, W. H. Flygare, Там же, 169, L39 (1971).
23. P. M. Solomon, K. B. Jefferts, A. A. Penzias, R. W. Wilson, Там же, 168, L107 (1971).
24. L. E. Snyder, D. Buhl, Bull. Amer. Astron. Soc., 3, 388 (1971).
25. E. Anders, R. Hayatsu, M. Studier, Science, 182, 781 (1973).
26. D. Buhl, L. E. Snyder, Nature, 228, 267 (1970).
27. С. К. Всехсвятский, Природа и происхождение комет и метеорного вещества, «Наука», М., 1968.
28. L. Biermann, Nature, 229, 156 (1971).
29. Г. П. Вдовыкин, В сб. Абиогенез и начальные стадии эволюции жизни, «Наука», М., 1968, стр. 23.
30. Г. П. Вдовыкин, Углеродистое вещество метеоритов, «Наука», М., 1967.
31. E. Gelpi, J. Oró, Geochim. Cosmochim. Acta, 34, 981 (1970).
32. J. M. Hayes, Там же, 31, 1395 (1967).
33. J. Oró, S. Nakaparksin, H. Lichtenstein, E. Gil-Av, Nature, 231, 107 (1971).
34. S. W. Fox, K. Harada, P. E. Hare, Proc. 3d Lunar Sci. Conf., Geochim. Cosmochim. Acta, Suppl. 3, 1972, p. 2109.
35. P. E. Hare, In Organic Geochemistry, Methods and Results (G. Eglinton, M. T. I. Murphy eds.), Springer-Verlag, N. Y., 1969, p. 438.
36. K. A. Kvenvolden, Space Life Sci., 4, 60 (1973).
37. S. Nakaparksin, E. Gil-Av, J. Oró, Analyt. Biochem., 33, 374 (1970).
38. J. L. Bada, R. A. Schroeder, Earth Planet Sci. Lett., 15, 1 (1972).
39. J. L. Bada, J. Amer. Chem. Soc., 95, 1371 (1972).
40. R. A. Schroeder, J. L. Bada, Science, 182, 479 (1973).
41. F. B. Reed, J. Theor. Biol., 39, 683 (1973).
42. A. Meister, Biochemistry of the Amino Acids, v. 1, Acad. Press, N. Y., 1965, p. 57.
43. М. Руттен, Происхождение жизни, «Мир», М., 1974, стр. 100.
44. K. Harada, P. E. Hare, C. R. Windsor, S. W. Fox, Science, 173, 433 (1971).
45. H. Craig, Geochim. Cosmochim. Acta, 3, 53 (1953).
46. J. W. Shith, I. R. Kaplan, Science, 167, 1367 (1970).
47. K. Kvenvolden, J. Lawless, K. Peterson, E. Flores, C. Ponnamperuma, I. R. Kaplan, C. Moore, Nature, 228, 923 (1970).
48. K. Kvenvolden, J. G. Lawless, C. Ponnamperuma, Proc. Nat. Acad. Sci. USA, 68, 486 (1971).
49. J. R. Cronin, C. B. Morre, Science, 172, 1327 (1971).
50. J. Oró, J. Gibert, H. Lichtenstein, S. Wikstrom, D. A. Florey, Nature, 230, 105 (1971).
51. E. Gil-Av, R. Charles, G. Fischer, J. Chromatog., 17, 408 (1965).
52. G. E. Pollock, V. I. Oyama, R. D. Johnson, J. Gas. Chromatogr., 3, 174 (1965).
53. K. Kvenvolden, E. Peterson, G. E. Pollock, Adv. in Org. Geochem., 1971, 387.
54. B. Halpern, J. W. Westley, Tetrahedron Letters, 21, 2286 (1966).
55. J. G. Lawless, K. A. Kvenvolden, E. Peterson, C. Ponnamperuma, C. Moore, Science, 173, 626 (1971).
56. J. G. Lawless, C. E. Folcome, K. A. Kvenvolden, Scientific American, 226, 38 (1972).
57. J. G. Lawless, K. A. Kvenvolden, E. Peterson, C. Ponnamperuma, E. Jarosewich, Nature, 236, 66 (1972).
58. P. I. Abell, G. Eglington, S. R. Maxwell, C. T. Pillinger, S. M. Hayes, Nature, 226, 251 (1970).
59. K. A. Kvenvolden, Space Life Sci., 3, 330 (1972).
60. 4th Lunar Sci. Conf. in: Science, 181, 615 (1973); ibid., 182, 659 (1973).
61. S. Chang, K. A. Kvenvolden, in: Exobiology, (ed. C. Ponnamperuma), North-Holland Publ. Co., Amsterdam, 1972, p. 400.
62. J. Oró, W. S. Updegrafe, J. Gibert, J. McReynolds, E. Gil-Av, J. Ibanez, A. Zlatkis, D. A. Florey, R. L. Levy, C. Wolf, Science, 167, 765 (1970).

63. C. W. Gehrke, R. W. Zumwalt, W. A. Aue, D. L. Stalling, A. Duffield, K. A. Kvenvolden, C. Ponnamperuma, Proc. Apollo 11 Lunar Sci. Conf., Geochim. Cosmochim. Acta, Suppl. 1, 2, 1845 (1970).
64. B. Nagy, C. M. Drew, P. B. Hamilton, V. E. Modzeleski, M. E. Murphy, W. M. Scott, H. C. Urey, M. Young, Science, 167, 770 (1970).
65. P. E. Hare, K. Harada, S. W. Fox, Proc. Appollo 11 Lunar Sci. Conf., Geochim. Cosmochim. Acta, Suppl. 1, 2, 1799 (1970).
66. S. W. Fox, K. Harada, P. E. Hare, G. Hinsch, G. Mueller, Science, 167, 767 (1970).
67. M. E. Murphy, V. E. Modzeleski, B. Nagy, W. M. Scott, M. Young, C. M. Drew, P. B. Hamilton, H. C. Urey, Proc. Apollo 11 Lunar Sci. Conf., Geochim. Cosmochim. Acta. Suppl. 1, 2, 1879 (1970).
68. K. A. Kvenvolden, S. Chang, J. W. Smith, J. Flores, K. Pering, C. Saxinger, F. Woeller, K. Keil, I. Breger, C. Ponnamperuma, Там же, 2, 1813 (1970).
69. K. A. Kvenvolden, In: Theory and Experiment in Exobiology, v. 1. (ed. A. W. Schatz), Wolters-Noordhoff Publ., Groningen, Netherlands, 1971, p. 107.
70. P. I. Abell, C. H. Draffan, G. Eglinton, J. M. Hayes, J. R. Maxwell, C. T. Pillinger, Proc. Apollo 11 Lunar Sci. Conf., Geochim. Cosmochim. Acta, Suppl. 1, 2, 1757 (1970).
71. G. W. Gehrke, R. W. Zumwalt, D. L. Stalling, D. Roach, W. A. Aue, C. Ponnamperuma, K. A. Kvenvolden, J. Chromatogr., 59, 305 (1971).
72. Organic Geochemistry (ed A. A. Levinson), Geochim. Cosmochim. Acta, Suppl., 2, 2, 1841 (1970).
73. B. Nagy, J. E. Modzeleski, V. E. Modzeleski, M. A. Jabbar Mohammad, L. A. Nagy, W. M. Scott, C. M. Drew, J. E. Thomas, R. Ward, P. B. Hamilton, H. C. Urey, Nature, 232, 94 (1971).
74. S. F. Fox, K. Harada, P. E. Hare, Space Life Sci., 3, 425 (1972).
75. S. W. Fox, K. Harada, P. E. Hare, In: The Apollo 15 Lunar Samples (eds J. W. Chamberlain, C. Watkins), Lunar Science Institute, Houston, 1972, p. 299.
76. I. R. Kaplan, J. W. Smith, Science, 167, 541 (1970).
77. S. Epstein, H. P. Taylor, Science, 167, 533 (1970).
78. L. E. Snyder, D. Buhl, Sky Telesc., 40, 267 (1970); ibid. 345 (1970).
79. J. Oró, Nature, 190, 389 (1961).
80. H. R. Hulett, Science, 174, 1038 (1971).
81. S. W. Fox, K. Harada, G. Krampitz, G. Mueller, Chem. Eng. News, 48, 80 (1970).
82. R. Woeller, C. Ponnamperuma, Icarus, 10, 386 (1969).
83. Дж. Бернал, Возникновение жизни на Земле, «Мир», М., 1970.
84. А. П. Виноградов, В сб. «Химия земной коры, т. 2», «Наука», М., 1964.
85. В. Н. Флоровская, В сб. Абиогенез и начальные стадии эволюции жизни, «Наука», М., 1968.
86. P. H. Abelson, Proc. Nat. Acad. Sci. USA, 55, 1365 (1966).
87. В. А. Соколов, Геохимия газов земной коры и атмосферы, «Недра», М., 1967.
88. D. Cruikshank, D. Morrison, K. Lennon, Science, 182, 277 (1973).
89. Л. М. Мухин, Химия и жизнь, 1974, 10.
90. G. Tourance, F. Raulin, R. Buvet, In Chemical Evolution and the Origin of Life (eds R. Buvet, C. Ponnamperuma), North-Holland Publ. Co., Amsterdam, 1971, p. 83.
91. S. L. Miller, H. C. Urey, Science, 130, 245 (1959).
92. S. L. Miller, Biochim. Biophys. Acta, 23, 480 (1957).
93. L. G. Sillen, Science, 156, 1189 (1967).
94. J. L. Bada, S. L. Miller, Там же, 159, 423 (1968).
95. D. Ring, Y. Wolman, N. Friedmann, S. L. Miller, Proc. Nat. Acad. Sci. USA, 69, 765 (1972).
96. Y. Wolman, W. S. Haverland, S. L. Miller, Там же, 69, 809 (1972).
97. R. Sanchez, J. Ferris, L. Orgel, Science, 153, 72 (1966); 154, 784 (1966).
98. С. А. Миллер, Ацетилен, его свойства и применение, ч. 1, «Химия», Л., 1969, стр. 359.
99. А. Т. Солдатенков, А. Л. Лапидус, Н. С. Печуро, Нефтехимия, 7, 232 (1967).
100. Э. А. Невмержицкая, А. Н. Беляева, В. А. Попроцкая, Н. А. Кудрявцева, Хим. пром., 41, 895 (1965).
101. N. Friedmann, S. L. Miller, Science, 166, 766 (1969).
102. Т. Е. Павловская, А. Г. Пасынский, А. И. Гребеникова, ДАН, 135, 743 (1960).
103. М. А. Коломийченко, Укр. биохим. ж., 36, 216 (1964).
104. J. E. Van Trump, S. L. Miller, Science, 179, 859 (1972).
105. К. Гроссебахер, К. Найт, В сб. Происхождение предбиологических систем, «Мир», М., 1966, стр. 178.
106. P. H. Abelson, Ann. N. Y. Acad. Sci., 69, 274 (1957).
107. Т. Е. Павловская, А. Г. Пасынский, В сб. Возникновение жизни на Земле, Изд-во АН СССР, М., 1959, стр. 161.
108. C. Ponnamperuma, F. Woeller, J. Flores, M. Romier, W. Allen, In Chemical Reactions in Electric Discharges (ed. R. F. Gould), Adv. Chem. ser., 80, 280 (1969).

109. C. Ponnamperuma, F. Woeller, *Currents in Modern Biology*, 1, 156 (1967).
110. M. S. Chadha, J. Lawless, J. Flores, C. Ponnamperuma, In *Chemical Evolution and the Origin of Life* (Eds. R. Buvet, C. Ponnamperuma), North-Holland Publ. Co., Amsterdam, 1971, p. 143.
111. H. Noda, C. Ponnamperuma, Там же, р. 236.
112. C. N. Matthews, R. E. Moser, *Proc. Nat. Acad. Sci. USA*, 56, 1087 (1966).
113. R. E. Moser, A. R. Claggett, C. N. Matthews, *Tetrahedron Letters*, 13, 1599 (1968).
114. F. Balestic, J. Chim. Phys. et Phys.-chim. biol., 70, 169 (1973).
115. R. A. Bernheim, R. J. Kempf, P. W. Hunter, P. S. Shell, *J. Chem. Phys.*, 41, 1156 (1964).
116. R. G. Freeman, *Canad. J. Chem.*, 44, 245 (1966).
117. W. Groth, H. V. Weyssenhoff, *Ann. Phys.*, 7, 69 (1959).
118. А. Н. Теренин, В сб. *Возникновение жизни на Земле*, Изд-во АН СССР, 1959, стр. 144.
119. Н. Я. Додонова, А. И. Сидорова, А. Н. Теренин, *Вестник Ленинград. ун-та*, 14, 33 (1959).
120. К. Саган, В сб. *Происхождение предбиологических систем*, «Мир», М., 1966, стр. 211.
121. Т. Е. Павловская, А. Г. Пасынский, В сб. *Проблемы эволюционной и технической биохимии*, «Наука», М., 1964, стр. 70.
122. Т. Е. Павловская, А. Г. Пасынский, В. С. Сидоров, А. И. Лабыженский, В сб. *Абиогенез и начальные стадии эволюции жизни*, «Наука», М., 1968, стр. 41.
123. Р. А. Нисканен, Т. Е. Павловская, Т. А. Телегина, В. С. Сидоров, В. А. Шарпатый, Изв. АН СССР, сер. биол., 1971, 238.
124. A. Hellmer, J. Masanet, C. Vermeil, *J. Chem. Phys.*, 55, 1022 (1971).
125. J. Masanet, C. Vermeil, *J. Chim. Phys.*, 66, 1249 (1969).
126. В. С. Сидоров, ДАН, 164, 692 (1965).
127. М. А. Хенох, Н. П. Богданова, Там же, 182, 715 (1968).
128. Е. М. Лапинская, М. А. Хенох, Ж. эвол. биохим. физиол., 7, 14 (1971).
129. Е. М. Лапинская, М. А. Хенох, А. М. Скупская, ДАН, 191, 1179 (1970).
130. K. Harada, S. Fox, *Nature*, 201, 335 (1964).
131. M. Taube, St. Z. Zdrojewski, K. Samochocka, K. Jerierska, *Angew. Chem.*, 79, 239 (1967).
132. J. Oró, *Nature*, 197, 862 (1963).
133. Дж. Оро, В сб. *Происхождение предбиологических систем*, «Мир», М., 1966, стр. 144.
134. J. G. Lawless, C. D. Boynton, *Nature*, 243, 405 (1973).
135. В. Н. Флоровская, В сб. *Проблемы возникновения и сущности жизни*, «Наука», М., 1973, стр. 23.
136. S. W. Fox, *Ann. N. Y. Acad. Sci.*, 194, 71 (1972).
137. M. H. Studier, R. Hayatsu, E. Anders, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 32, 151 (1968).
138. R. Hayatsu, M. H. Studier, E. Anders, Там же, 35, 939 (1971).
139. D. Yoshino, R. Hayatsu, E. Anders, Там же, 35, 927 (1971).
140. S. W. Fox, C. R. Windsor, *Science*, 170, 984 (1970).
141. S. W. Fox, C. R. Windsor, Там же, 174, 1040 (1971).
142. Y. Wolman, S. L. Miller, J. Ibanez, J. Oró, Там же, 174, 1039 (1971).
143. A. Butlerow, *Liebig's Ann.*, 115, 322 (1860).
144. J. Oró, In *Current Aspects of Exobiology* (eds G. Mamikunian, M. H. Briggs), Pergamon Press, L., 1965, p. 13.
145. R. E. Moser, C. N. Matthews, *Experientia*, 24, 658 (1968).
146. A. S. U. Choughuley, A. S. Subbaraman, Z. A. Kazi, *Indian J. Biochem. Biophys.*, 9, 144 (1972).
147. F. Friedmann, W. J. Haverland, S. L. Miller, In *Chemical Evolution and the Origin of Life* (eds R. Buvet, C. Ponnamperuma), North-Holland Publ. Co., Amsterdam, 1971, p. 123.
148. A. S. Subbaraman, Z. A. Kazi, A. S. U. Choughuley, *Indian J. Biochem. Biophys.*, 9, 268 (1972).
149. C. Palm, M. Calvin, *J. Amer. Chem. Soc.*, 84, 2115 (1962).
150. A. Choughuley, R. Lemmon, *Nature*, 210, 628 (1966).
151. K. Dose, B. Rajewsky, *Biochim. Biophys. Acta*, 25, 225 (1957).
152. K. Dose, S. Risi, *Z. Natur. Forschung*, 23b, 581 (1968).
153. И. Е. Эльпинер, В сб. *Абиогенез и начальные стадии эволюции жизни*, «Наука», М., 1968, стр. 49.
154. A. Bar-Nun, N. Bar-Nun, S. H. Bauer, C. Sagan, *Science*, 168, 470 (1970).
155. A. Bar-Nun, N. Bar-Nun, S. H. Bauer, C. Sagan, Там же, 170, 1001 (1970).
156. A. Bar-Nun, S. H. Bauer, C. Sagan, Пат. США 3652434; С. А., 77, 20019 (1972).