

УДК 539.6

**Стовбун С.В.¹, Скоблин А.А.¹, Твердислов В.А.², Занин А.М.¹,
Михайлов А.И.¹, Гришин М.В.¹, Кирсанкин А.А.¹, Шуб Б.Р.¹**

¹ Институт химической физики им. Н.Н. Семенова РАН (г. Москва)

² Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова

ФОРМИРОВАНИЕ КОЛЬЦЕОБРАЗНЫХ СТРУН В БИОМИМЕТИКАХ КАК МОДЕЛЬ ВОЗМОЖНОГО НЕЗАВИСИМОГО ФОРМИРОВАНИЯ КОЛЬЦЕОБРАЗНЫХ ДНК В ХОДЕ ПРЕДБИОЛОГИЧЕСКОЙ ЭВОЛЮЦИИ

**S.Stovbun¹, A. Skoblin¹, V. Tverdislov², A. Zanin¹,
A. Mikhailov¹, M. Grishin¹, A. Kirsankin¹, B. Shub¹**

¹ N.N. Semenov Institute of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, Moscow

² M.V. Lomonosov Moscow State University

FORMATION OF ANNULAR STRINGS IN BIOMIMETICS AS A MODEL OF A POSSIBLE INDEPENDENT FORMATION OF ANNULAR DNA DURING PREBIOLOGICAL EVOLUTION

Аннотация. При испарении микроскопических капель модельного гомохирального раствора биомиметика (трифторацетилированного аминок спирта) на твердой поверхности получены кольцеобразные хиральные струны. Таким образом, смоделирован возможный механизм формирования кольцевых структур – предбиологических матриц, предшественников ДНК и РНК, независимого от формирования соответствующих линейных матриц. Вероятный сценарий реализации предложенного неравновесного механизма – высыхание микробрызг, неизбежно возникающих при накатывании волн на каменистый морской берег. Этот результат может быть существенным при построении последовательности эволюционных событий (траекторий эволюции).

Ключевые слова: предбиологическая эволюция, биомиметик, кольцеобразные матрицы, хиральность, струны.

Abstract. Evaporation of microscopic droplets of a model solution of homochiral biomimetic (trifluoro acetylated amino alcohol) on a solid surface results in the emergence of annular chiral strings. Thus, we have modeled a possible mechanism for the formation of ring structures, i.e., prebiotic matrix precursors of DNA and RNA, which is independent of the formation of the corresponding linear matrix. The likely scenario of implementation of the proposed non-equilibrium mechanism is the drying of micro splashes that inevitably arise when waves crash on rocky seashore. This result may be significant in the construction of a sequence of evolutionary events (trajectories of evolution).

Key words: prebiological evolution, biomimetics, ring-shaped matrix, chirality, strings.

Фундаментальная роль неравновесных процессов, протекающих на границе раздела фаз, в предбиологической и на ранних стадиях биологической эволюции, показана в работах [9-12], где в качестве структурообразующих поверхностей выступают граница «океан – атмосфера», а также поверхности «пленочных» микробрызг, возникающих при разрыве поднимающихся пузырей воздуха (в ходе чего реализуются высокие скорости течения жидкости и происходит диспергирование среды) и вновь падающих в океан. Существует иной неравновесный процесс на границе раздела фаз, также приводящий к структурообразованию. Это высыхание микробрызг, упавших на твердую поверхность, что постоянно реализуется, например, на

© Стовбун С.В. , Скоблин А.А., Твердислов В.А.*, Занин А.М., Михайлов А.И., Гришин М.В. , Кирсанкин А.А., Шуб Б.Р., 2012.

каменистом морском побережье. Процессы, протекающие при испарении капль жидкости на твердой горизонтальной поверхности, активно исследовались в последние полтора – два десятилетия [1; 13; 14; 16]. Было показано, что капля, как правило, высыхает при постоянной площади основания, так что линия трехфазной границы «жидкость – твердая поверхность – атмосфера» остается неподвижной, и вдоль нее концентрируются растворенные в капле вещества.

Нами был исследован процесс испарения микроскопических капль раствора биомиметика. Использовался гомохиральный раствор трифторацетилированного аминокспирта (ТФААС, структурная формула – рис. 1), синтезированного по методике [15], в гептане (чистота 99.9%, поставщик – фирма Химмед), с концентрацией 0.4 мг/мл. Ранее было установлено, что при испарении относительно крупных (объемом порядка 1 мкл) капль такого раствора на подложке спонтанно формируются струны – анизометрические (отношение длины L к диаметру d : $L/d \sim (10^2 - 10^5)$) супрамолекулярные (линейные) 1d-структурные элементы, имеющие, как правило, спиральную, ДНК-подобную структуру [2-6; 8].

Раствор биомиметика разбрызгивался на поверхность стандартной кремниевой пластины, используемой в микроэлектронной промышленности (полированный кремний, шероховатость не выше 15 нм). Была применена следующая методика образования брызг (микрокапель). В микропипетку набирался раствор. Далее почти весь раствор сливался обратно в пробирку, а в микропипетку засасывался воздух. Затем содержимое микропипетки резко выдавливалось. Образующаяся в результате струя воздуха обеспечивала диспергирование остатков раствора, находившихся в пипетке, и формирование потока микрокапель на подложку. Характерный диаметр микрокапель составлял (0,5-2) мкм и определялся по размеру следа, оставленного после высыхания капли (см. рис. 2), поскольку, как было указано выше, известно, что капля высыхает при постоянной площа-

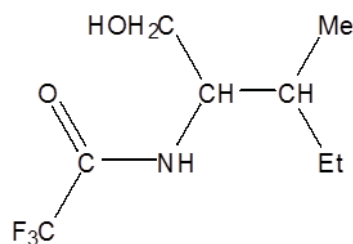


Рис. 1. Структурная формула использовавшегося ТФААС. Молекула имеет два хиральных центра. Хиральность (абсолютная конфигурация) обоих центров левая (S).

ди основания. Характерная концентрация капль на подложке при описанной методике разбрызгивания составляла $\sim 10^{-1}$ мкм², что обеспечивало наличие значительного количества ($\sim 10^3$) капль на исследованных полях (100мкмX100мкм). Брызги (микрокапли), упавшие на кремниевую пластину, свободно испарялись. Затем пластина исследовалась с помощью атомно-силового микроскопа (АСМ) Solver HV (НД-МДТ, Зеленоград, Россия), работавшего в полуконтактном режиме. Типичное изображение представлено на рис. 2. Видно, что ТФААС сконденсировался частично в виде изометрических гранул и частично в виде кольцеобразных хиральных струн (хиральность струн, формирующихся в гомохиральных растворах, подтверждена

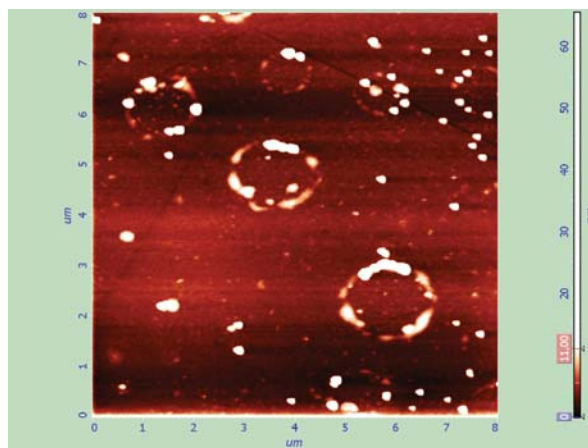


Рис. 2. АСМ изображение кольцевых структур на поверхности кремния, образовавшихся при испарении микрокапель раствора биомиметика. Оси абсцисс и ординат градуированы в микрометрах. Цветовая ось (вертикальная справа) градуирована в нанометрах.

большим объемом экспериментального материала [2; 3; 7]).

Таким образом, экспериментально статистически достоверно ($\sim 10^3$ наблюдений) установлено, что кольцеобразные структурные элементы (струны) могут формироваться независимо от линейных структурных элементов, в ходе испарения брызг (микрокапель). Этот факт может указывать на то, что линейные и кольцевые матрицы (предбиологических предшественников ДНК, РНК) в ходе предбиологической эволюции могли формироваться параллельно, независимо друг от друга, за счет различных физических механизмов, не конкурируя в ходе формирования и не переходя от одной формы к другой. Такие соображения могут быть существенными при построении последовательности эволюционных событий (траекторий эволюции).

ЛИТЕРАТУРА:

1. Водолазская В.И., Тарасевич Ю.Ю., Исакова О.П. Моделирование эволюции фазового фронта в высыхающей на горизонтальной подложке капле коллоидного раствора // *Нелинейный мир*. – Т. 8. – № 3. – С. 142-150.
2. Стовбун С.В., Занин А.М., Скоблин А.А. и др. Феноменологическое описание спонтанного образования макроскопических струн в низкоконцентрированных хиральных растворах и формирования анизотропических гелей // *ДАН*, 2012. – Т. 442. – № 5. – С. 645-648.
3. Стовбун С.В., Занин А.М., Скоблин А.А. и др. Макроскопическая хиральность струн // *Хим. Физ.* – 2011. – Т. 30. – № 12. – С. 55-59.
4. Стовбун С.В., Занин А.М., Скоробогатько Д.С. и др. Хироптические явления в слабых растворах гелаторов // *Хим. Физ.* – 2012. – Т. 31. – № 5, С.11.
5. Стовбун С. В., Крутиус О. Н., Занин А. М. и др. Экспериментальное наблюдение анизотропических структур в растворах с низким содержанием гелатора // *Хим. Физ.* – 2011. – Т. 30. – № 9. – С. 63-66.
6. Стовбун С.В., Михайлов А.И., Занин А.М., Костяновский Р.Г. Хиральность при самоорганизации струн в жидкой фазе и принципы экономии в природе // *Вестник МГОУ. Серия «Естественные науки»*. – 2011. – № 3. – С. 92-97.
7. Стовбун С.В., Скоблин А.А., Занин А.М. и др. Свойства анизотропической конденсированной фазы (струн) в гомохиральных растворах // *Вестник МГОУ. Серия «Естественные науки»*, 2012. – № 2. – С. 55-59.
8. Стовбун С.В. Формирование конденсированной фазы (струн) в слабых растворах хиральных веществ // *Хим. Физ.* – 2011. – Т. 30. – № 8. – С. 3-10.
9. Твердислов В.А., Жаворонков А.А., Юрова Т.В., Яковенко Л.В. Происхождение жизни на земле как исходная проблема экологии // *Экология урбанизированных территорий*. – 2008. – № 2. – С. 6-12.
10. Твердислов В.А., Яковенко Л.В., Ивлиева А.А., Твердислова И.Л. Ионная и хиральная асимметрии как физические факторы биогенеза и онтогенеза // *Вестник МГУ. Серия 3. Физика. Астрономия*. – 2011. – № 2. – С. 3-13.
11. Яковенко Л.В., Кожевников А.А., Твердислов В.А., Салов Д.В. Численное моделирование распределения температуры и концентраций ионов с учетом конвекции в тонком поверхностном слое раствора // *В сб. Нелинейные явления в открытых системах*. – М., 1997. – С. 109.
12. Яковенко Л.В., Твердислов В.А. Поверхность Мирового океана и физические механизмы предбиологической эволюции // *Биофизика*. – 2003. – Т. 48. – № 6. – С. 1137-1146.
13. Deegan R.D., Bakajin O., Dupont T.F. and others. Capillary flow as the cause of ring stains from dried liquid drops // *Nature*. – 1997. – V. 389. – P. 827-829.
14. Deegan R.D., Bakajin O., Dupont T.F. and others. Contact line deposits in an evaporating drop // *Phys. Rev. E*. – 2000. – V. 62. – P. 756-765.
15. Kostyanovsky R.G., Lenev D.F., Krutius O.N., Stankevich A. A. Chirality-directed organogel formation // *Mendeleev Commun.* – 2005. – V. 15. – Is. 4. – P. 140-141.
16. Parisse F, Allain C. Shape Changes of Colloidal Suspension Droplets during Drying // *J. Phys. II France*. – 1966. – V. 6. – P. 1111-1119.