

RADIKÁLOVÁ SYNTÉZA NUKLEOVÝCH BÁZÍ Z FORMAMIDU V IMPAKTNÍM PLAZMATU

MARTIN FERUS^{a,b}, ANTONÍN KNÍŽEK^a,
JIŘÍ ŠPONER^{b,c}, JUDIT E. ŠPONER^{b,c}
a SVATOPLUK CIVIS^a

^a Ústav fyzikální chemie Jaroslava Heyrovského, v.v.i.,
Akademie věd České republiky,
Dolejškova 3, 182 23 Praha 8, ^b Biofyzikální ústav, v.v.i.,
Akademie věd České republiky, Královopolská 135, 612 65
Brno, ^c CEITEC-Středoevropský technologický institut,
Masarykova Univerzita v Brně, Kampus Bohunice, Kame-
nice 5, 625 00 Brno
martin.ferus@jh-inst.cas.cz, knizek@jh-inst.cas.cz,
sponer@ncbr.muni.cz, svatopluk.civis@jh-inst.cas.cz

Došlo 16.10.14, přijato 26.2.15.

Rukopis byl zařazen k tisku v rámci placené služby urychleného publikování.

Klíčová slova: formamid, laserem indukovaný dielektrický průraz, nukleové báze, vznik života

Obsah

1. Úvod
2. Disociace formamidu
3. Termální syntéza adeninu a guaninu
4. Termální syntéza uracilu, cytosinu a thyminu
5. Radikálový proces: $\cdot\text{CN}$ a $\cdot\text{NH}$ radikálová chemie tvorby kanonických nukleových bází
6. Závěr

1. Úvod

O syntézu nukleových bází z formamidu se vědecká komunita pokoušela mnohem dříve, než došlo k rozmachu prebiotické chemie. Původní práce zaměřené na syntézu purinových bází z formamidu byly publikovány v čistě chemických a lékařských časopisech, a byly primárně směřovány na navrzení nových postupů pro chemickou a farmaceutickou syntézu. Jako první popsali syntézu purinu z formamidu v roce 1956 Bredereck a spol.¹ a v 70. letech ji detailně rozpracovali Yamada a spol.² Jelikož se do té doby nepodařilo za použití pouze jedné mateřské molekuly syntetizovat za prebioticky relevantních podmínek všechny nukleové báze, Saladino, Di Mauro a spol.³ vyslovili na počátku 21. století hypotézu, že formamid by mohl být hledanou sloučeninou, ze které v raném stadiu vývoje Země vznikly vybrané biomolekuly.

Formamid je jednoduchá molekula, která se nalézá ve vesmíru v mlhovinách a kometách^{4,5} a která dle hypotézy Saladina a Di Maura vzniká za prebiotických podmínek hydrolyzou kyanovodíku. Formamid se jeví být ideálním prekurzorem pro prebiotickou syntézu: skládá se ze čtyř základních biologických makroelementů – O, N, C, H, představuje nejjednodušší molekulu, která obsahuje aminoskupinu $-\text{NH}_2$, karbonylovou skupinu $=\text{CO}$ a reprezentuje tak nejjednodušší model peptidové vazby⁶. Saladinovi a spol. se podařilo z formamidu syntetizovat adenin, cytosin (pomocí celé série katalyzátorů – vápenec, kaolín, oxid křemičitý, zeolit), thymin (ozařováno slunečním světlem a katalyzováno anatasem, TiO_2), hypoxanthin a uracil (v přítomnosti montmorillonitu⁷). Guanin nebyl zmíněnými postupy připraven⁸. Syntetizovat guanin se podařilo až Senayakemu a spol.⁹ fotokatalýzou na jednoduchém krystalovém povrchu (TiO_2) a Barksové a spol.¹⁰ ozařováním zahřátého formamidu tvrdým UV zářením (254 nm). Mechanismem Streckerovy syntézy mohou z formamidu také vznikat aminokyseliny¹¹. Podmínky, při kterých vznikají v laboratoři z formamidu nukleové báze, lze přirovnat těm, které panovaly na Zemi v raném stadiu jejího vývoje¹². Jedná se především o vyšší teploty ($85\text{--}110\text{ }^\circ\text{C}$)¹³ způsobené vysokou koncentrací atmosférického CO_2 , absencí ozónu (tedy průnikem tvrdého UV záření až na povrch planety)¹⁴ a přítomností minerálních látek, z nichž celá řada vykazuje potenciální katalytické účinky¹⁵. Na Zemi se mohl formamid dostat podle Saladina a spol.¹⁶ např. spolu s kometami a vzhledem k jeho malé těkavosti a relativně vysoké teplotě varu ($210\text{ }^\circ\text{C}$) se mohl koncentrovat v lagunách na povrchu Země. Podmínky syntézy, jako jsou vyšší teplota, tvrdé UV záření a katalyzátory, ukazují též na poměrně vysokou energetickou bariéru, kterou je nutné překonat při iniciaci jednotlivých reakcí. Možným zdrojem této energie ovšem mohly být také dopady mimozemských těles, protože Země prošla v době před 4,46 až 3,8 miliardami let periodou tzv. těžkého pozdního bombardování (LHB – late heavy bombardment)¹⁷. Tato éra rovněž koinciduje se vznikem života na Zemi, jehož první nálezy se datují do doby před 3,8 miliardami let. V dosavadních pracích nebyly zkoumány chemické transformace formamidu za podmínek události o vysoké hustotě energie a nebyl navržen ucelený mechanismus vzniku nukleových bází z formamidu působením plazmatu. Od roku 2002 je pro simulaci chemických účinků události o vysoké hustotě energie využíván vysokoenergetický chemický laser PALS (Prague Asterix Laser System)^{18–20} generující pulzy o vlnové délce 1315 nm, energii 150 J a délce 350 ps. Během laserem indukovaného dielektrického průrazu (LIDB – laser induced dielectric breakdown) nastávají všechny projevy spojené s událostí o vysoké hustotě energie (dopadem mimozemského tělesa) – prudké zvýšení teploty na několik tisíc K, vznik rázové vlny a emise tvrdého záře-

ni (UV-VUV, XUV, RTG)²⁰. Při takové simulaci představuje dielektrický plyn v kyvetě planetární atmosféru a kapalný nebo pevný vzorek planetární povrch nebo dopadající těleso. Po ozáření dojde mimo výše zmíněné projevy k okamžitému zahřátí vzorku na 4500 °C a vzniku radikálů z přítomných molekul. Ve fázi vyhasínání plazmatu (afterglow), kdy dochází k postupnému chladnutí, všechny radikály v horizontu desítek až stovek mikrosekund postupně rekombinují, a díky vysoce energetickému prostředí mohou vytvářet molekuly, které za normálních podmínek radikálovou syntézou připravit nelze. V průběhu série experimentů probíhajících v minulých letech byly laserem ozařovány vzorky kapalného formamidu a ledu v atmosféře dusíku a argonu. Kapalným formamidem napodobit laguny na povrchu Země¹⁶, které podle Saladina a spol. mohly obsahovat formamid v relativně vysokých koncentracích, zatímco experimenty s ledem měly za cíl reprezentovat mimozemské těleso obsahující formamid, které zmrzlé putuje vesmírem a dopadá na povrch Země nebo expozici zmrzlého povrchu Země impaktnímu plazmatu. Abychom simulovali možný vliv minerálních látek, byly ke vzorkům formamidu přidávány látky s potenciálním katalytickým účinkem: meteority (FeNi meteorit – *Campo del Cielo*²¹, olivínový *NWA 6472*, cit.²²) dále drcený jíl a známý fotokatalyzátor: krystalický anatas TiO₂. Pestrá paleta produktů rozkladu formamidu vyžaduje zapojení více detekčních technik a různých postupů práce se vzorky. Po ozařování byla změněna absorpční infračervená spektra plynné fáze a kapalná fáze byla analyzována na přítomnost nukleových bází pomocí plynového chromatografu s hmotnostní detekcí a iontovou pastí. Ve vakuu vysušený odparek byl napřed převeden na těkavou formu derivatizací. Jako vhodná metoda pro detekci nestabilních fragmentů disociace formamidu se ukázala být emisní časově rozlišená spektroskopie s Fourierovou transformací. Kromě Univerzity Okayama v Japonsku je naše pracoviště jedinou laboratoří na světě, která tuto metodu pro detekci nestabilních radikálů, iontů a molekul využívá^{23–25}. Stabilní molekuly vznikající při termálním rozkladu formamidu byly studovány opět metodou absorpční spektroskopie produktů pyrolýzy formamidu v pyrolytické jednotce. Detekční techniky jsou do detailu popsány v našich souhrnných pracích^{19,24,26}.

2. Disociace formamidu

Mechanismus disociace formamidu v impaktním plazmatu byl v rozsahu teplot od 180 °C až do 4500 °C studován metodou chemického modelování pomocí dat získaných z absorpčních pyrolytických a časově rozlišených infračervených emisních spekter. Nestabilní radikálové specie byly detegovány metodou emisní spektroskopie výbojového plazmatu. Na základě získaných dat a jejich srovnáním s fundamentálními teoretickými pracemi^{18,19,24,26}, které se kinetikou rozkladu formamidu zabývají, byl vytvořen kinetický a dynamický model.

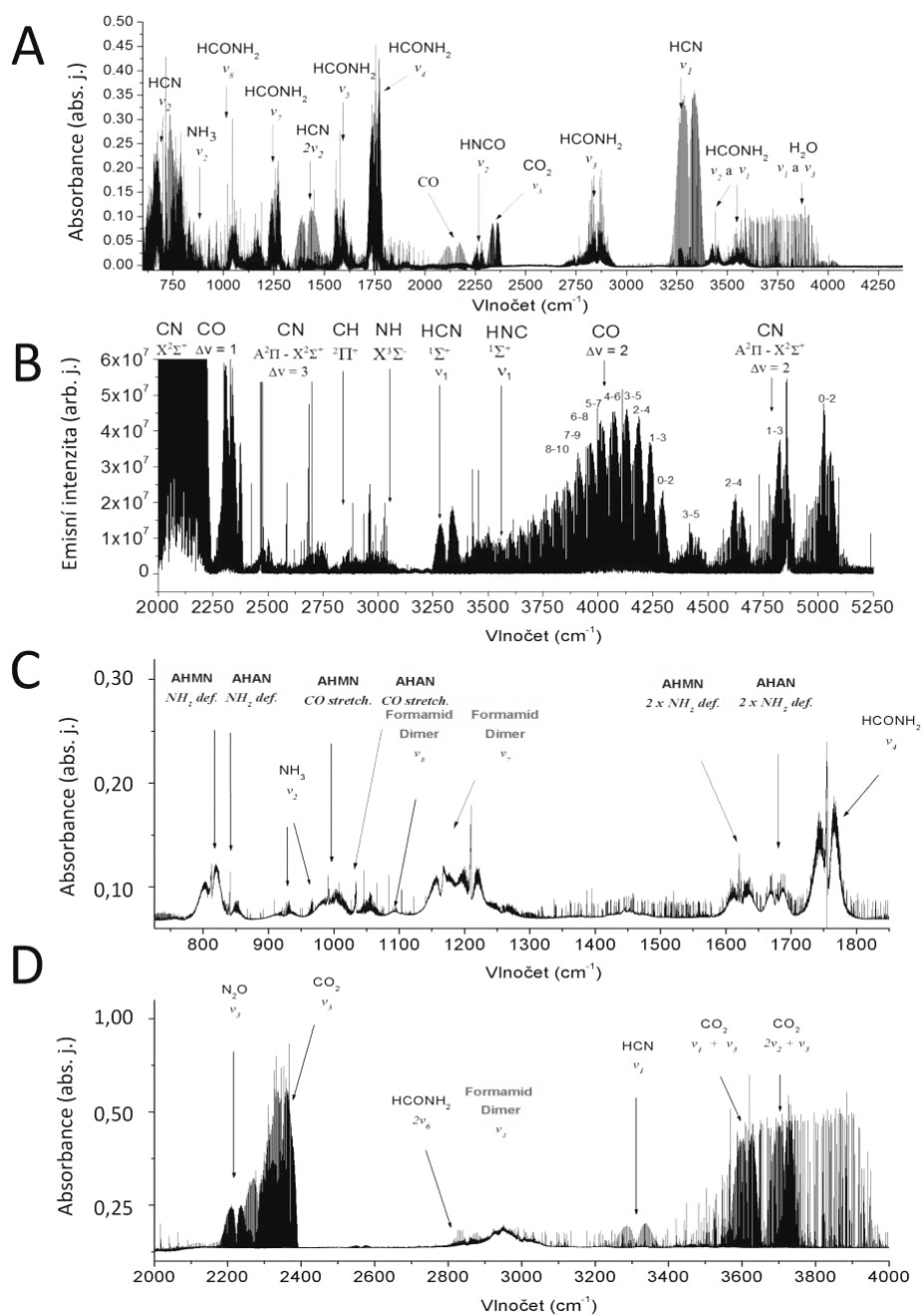
Jak je vidět na obr. 1A, hlavními stabilními produkty termální disociace jsou HCN, HNCO, CO, CO₂, H₂O a NH₃. Tato data souhlasí s předchozími studii provedenými Cataldem a spol.²⁷, Nguyenem a spol.²⁸ a Kakumotem a spol.²⁹. Existence složitějších látek na bázi kyanidů byla potvrzena též metodou GC-MS. Ve vzorcích byl též identifikován HCN trimer. Klíčovou roli při vzniku těchto hlavních jednoduchých molekulárních látek termálními procesy hrají reakce dehydratace, dehydrogenace a dekarboxylace mateřské sloučeniny. Reakční schéma je zobrazeno na obr. 2A. Tyto děje jsou také relevantní pro disociaci formamidu v impaktním plazmatu. Chemismus je ovlivněn také disociací na reaktivní radikály a na nestabilní isomer HNC a jejich dalšími následnými reakcemi. Jak ukázal kinetický model podpořený časově rozlišeným měřením emisních spekter formamidového plazmatu v elektrickém výboji^{19,24,30}, v plazmatu dochází během LIDB k nárůstu teploty až na 4500 °C. Tato teplota byla prokázána spektroskopickým měřením emise laserové jiskry v UV/VIS oblasti^{31,32}. Hlavními produkty disociace formamidu jsou radikály •CN, •NH a •CH (cit.^{19,24,32,33}). Emisní spektra radikálů detegovaných při rozkladu formamidu ve výboji ukazuje obr. 1B. Chemické pochody rozkladu formamidu v plazmatu jsou nastíněny na obr. 2B spolu se schématem následných reakcí těchto radikálů na obr. 2C. Kromě radikálů •CN a •NH se podařilo detegovat i HCN a jeho nestabilní isomer HNC, dále rotačně i vibračně excitovaný CO, N₂ a slabé linie radikálu •CH. Chemismus byl modelován pomocí kinetických modelů^{18,19,24,26,28,30,34} a látky v rámečcích na obr. 2 byly detegovány pomocí metod absorpční infračervené spektroskopie produktů termálního rozkladu formamidu, plynné fáze po expozici formamidu laserové jiskře a pomocí emisní spektroskopie elektrického výboje.

Znalost disociační chemie formamidu je klíčová pro nalezení reakčních cest, které jsou z energetického hlediska přijatelné pro tak náročné procesy, jako je vznik nukleových bází. Během LIDB vzniká horké (4500 °C) a energeticky husté plazma, které obsahuje vysoké koncentrace reaktivních částic jako •CN a •NH. Jejich rekombinací vznikají HCN/HNC, radikál •NH₂ a stabilní NH₃. Zde je nutné zdůraznit fakt, že v laserové jiskře lze docílit vzniku všech kanonických nukleových bází najednou, tedy provést tzv. „one pot“ syntézu.

Z obr. 3 a 5 je vidět, že v kapalně fázi za přítomnosti drceného jílu vzniká celá řada nukleových bází vyskytujících se v RNA i DNA. Podrobný chemismus vzniku nukleových bází termálními procesy a radikálovými procesy je vysvětlen v následujících částech.

3. Termální syntéza adeninu a guaninu

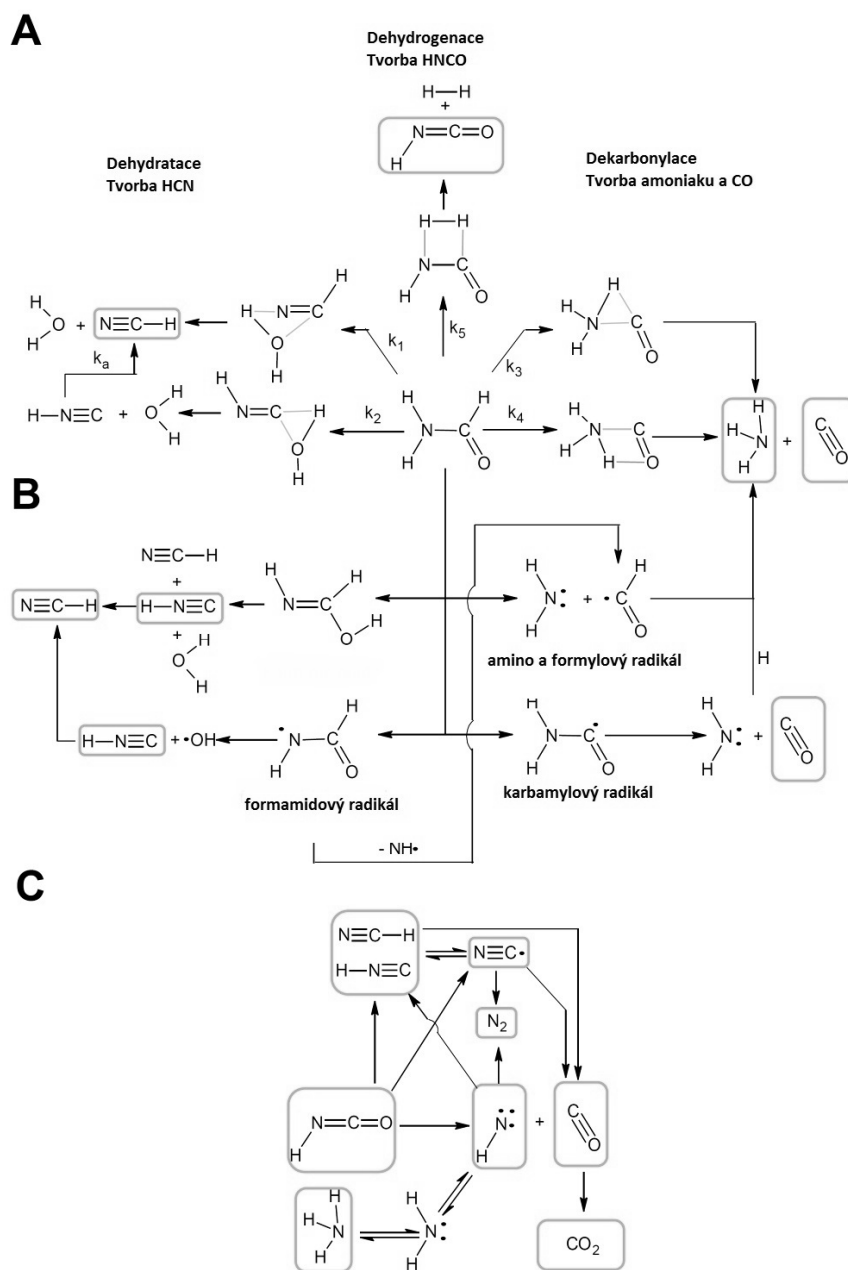
Na pyrimidinové nukleové báze může být pohlíženo jako na pentamery HCN a jejich syntéza založená na primární reakci formamidu s HCN a následně s dalšími stabilními látkami probíhá za teplot stovek stupňů Celsia. Re-



Obr. 1. A) Infračervené absorpční spektrum jednoduchých molekulárních produktů termálního rozkladu formamidu při teplotě 759 K s výraznými pásy HCN, CO a NH_3 . B) Emisní spektrum formamidového výboje s výraznými pásy reaktivních intermediátů CN , NH a dalších, spolu s nestabilním isomerem HNC. C) Infračervené MIR absorpční spektrum produktů přítomných v plynné fázi po ozařování ledu formamidu. Patrné jsou pásy meziproduktů AHAN a AHMN. D) Infračervené NIR absorpční spektrum produktů přítomných v plynné fázi po ozařování ledu formamidu s pásy jednoduchých stabilních molekul jako HCN, NH_3 , CO_2 či N_2O

akční mechanismus je shrnut na obr. 3 a jednotlivé reakční kroky lze popsat následovně: Jako první meziprodukt vystupuje 2-iminoacetonitril (HCN dimer). Vzniká přímou reakcí formamidu s HCN, přičemž dochází k odštěpení

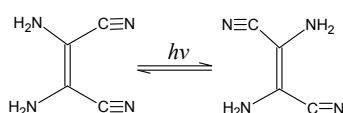
molekuly vody³⁵. Alternativní možností je dvoustupňová reakce, kdy formamid reaguje nejprve s amoniakem za vzniku formamidinu, přičemž se opět odštěpuje voda, a následně formamidin reaguje s HCN za tvorby



Obr. 2. Schéma rozkladu formamidu. A) Procesy dehydratace, dehydrogenace a dekarbonylace. B) Radikálové děje v plazmatu nebo při fotolýze. C) Následné reakce

2-iminoacetonitrilu. Ten je výchozím reakčním intermediem, ze kterého postupně mohou vznikat purin a glycin. 2-Iminoacetonitril se dále slučuje s HCN za vzniku HCN trimeru 2-aminomaleonitrilu. Následně vznikají hlavní reakční meziprodukty – AICN (5-aminoimidazol-karbonitril), DAMN (diaminomaleonitril) a DAFN

(diaminofumaronitril), které mohou přecházet jeden v druhý. Reakcí 2-aminomaleonitrilu s HCN vzniká tetramer DAMN. Následně dochází ke světlem indukované *cis*→*trans* isomeraci za vzniku DAFN. Děj je analogicky strukturální isomerii kyselin fumarové (*trans* isomer) a maleinové (*cis* isomer). (Lze přepokládat, že tyto reakční



Obr. 4. Fotoisomerace DAMN a DAFN

kanály hrají roli při nižších teplotách, kdy nedochází ke vzniku reaktivních radikálů $\cdot\text{CN}$ a $\cdot\text{NH}$ (zahřívání při teplotách stovek stupňů Celsia). K isomeraci dochází v systému ozařovaném UV zářením, které tuto změnu indukuje. Z tohoto důvodu řada autorů prováděla syntézu vybraných nukleových bází zahříváním za současného ozařování vzorku UV zářením (např. Barksová a spol.¹⁰ za použití nízkotlaké Hg výbojky, $\lambda_{\text{max}} = 254 \text{ nm}$). Isomerace je klíčovým krokem tvorby nukleové báze^{36,37}, protože tím dojde ke tvorbě konformačně vhodného skeletu, který se nakonec uzavře do heterocyklického purinového kruhu. Dalším krokem je reakce DAFN s formamidinem vzniklým již v počátečním reakčním kroku z formamidu a amoniaku. Dochází k tvorbě AICA (5-aminoimidazolkarboxamidu), který již ve své struktuře obsahuje pětičlenný heterocyklus molekuly guaninu. Jedním z produktů termálního rozkladu formamidu je také dikyan $(\text{CN})_2$. Dikyan má vhodné prostorové uspořádání a velikost, a proto dochází k reakci mezi ním a AICA za tvorby prvního terminálního produktu, kterým je guanin. Tak jako je AICA klíčovým reakčním produktem pro tvorbu guaninu, tak je AICN klíčovým pro tvorbu adeninu. K jeho produkci vedou tři hlavní reakční cesty. První dvě vychází z 2-aminomaleonitrilu a jsou založeny buď na přímé reakci s formamidinem za zvýšené teploty nebo na reakci 2-aminomaleonitrilu s formamidem za současného odštěpení vody. Následně dochází k vnitřní isomeraci produktu za vzniku AICN. Třetí cesta vychází z DAMN. Reakcí s formamidinem a za současného odštěpení HCN a NH_3 (cit.³⁵) vzniká AICN, který má na rozdíl od DAMN již ve své struktuře inkorporovaný pětičlenný kruh. Poslední reakcí AICN je reakce s formamidinem, popř. HCN, přičemž dochází k odštěpení formamidu, popř. vody, a vzniká adenin. AICN také může podstoupit vedlejší reakci s vodou. Jeho hydrolyzou vzniká AICA, z něhož může také vznikat guanin.

4. Termální syntéza uracilu, thyminu a cytosinu

Na rozdíl od syntézy adeninu a guaninu je syntéza těchto tří bází přímočařejší. Jednotlivé báze rovněž mohou přecházet jedna v druhou. Tato konverzní reakce může být pozorována mj. v lidském těle, kdy při specifických mutacích dochází k záměně některých nukleotidů, např. inkorporace uracilu do DNA při hypermutacích v rámci syntézy protiláték⁴¹. Uracil byl pravděpodobně také v raných fázích vývoje přítomen běžně v DNA, jak dokumentují DNA

některých řáů a hmyzu s dokonalou přeměnou⁴². Až v pozdější době byl nahrazen thyminem. Analogicky k biochemickým pochodům tato syntéza obsahuje řadu vratných kroků.

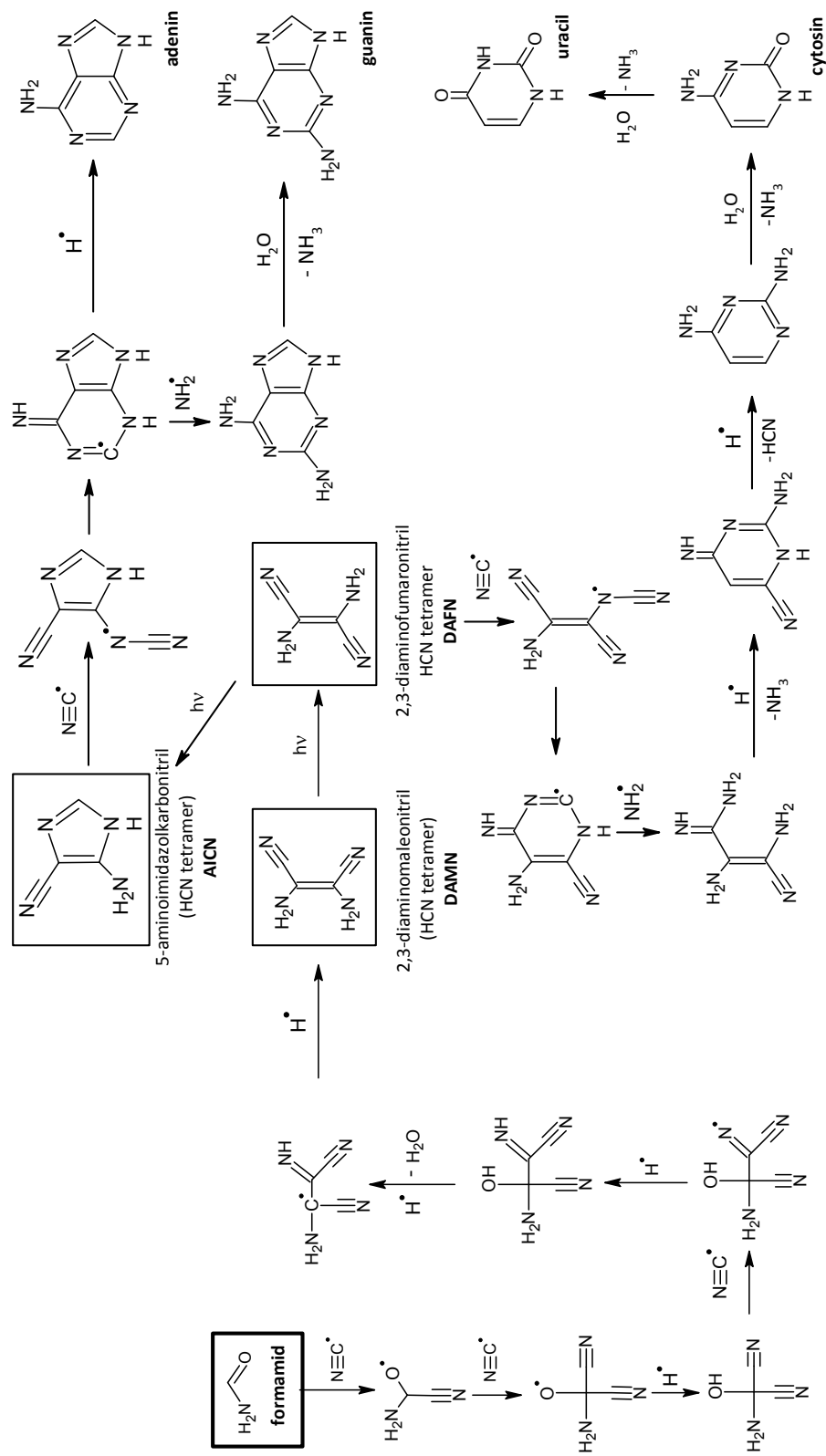
První reakcí formamidu směrem k tvorbě těchto pyrimidinových bází je jeho dimerizace. Vzniká tak *N*-(amino(hydroxy)methyl)formamid. Sloučením s dvěma molekulami HCN vzniká již cyklický hexahydro-5,6-diiminopyrimidin-2,4-diol, který není příliš stabilní a podléhá rychlé disproporcionaci. Substitucí amoniaku a následnou dvojitou deaminací z méně stabilních poloh dochází k tvorbě rezonanční struktury a vzniku cytosinu, přičemž hydrolyzou dochází k následné tvorbě uracilu. Má se za to, že v průběhu evoluce docházelo k časté záměně uracilu a cytosinu⁴¹, takže došlo postupně ke vzniku thyminu, který se liší od uracilu (je „označen“ methylovou skupinou v poloze 5), a přesto plní jeho funkci. Reakcí s formamidem dochází ke vzniku 5-hydroxymethyluracilu, následně pak reakcí s kyselinou mravenčí a současnou dekarboxylací vzniká thymin.

5. Radikálový proces: $\cdot\text{CN}$ a $\cdot\text{NH}$ radikálová chemie tvorby kanonických nukleových bází

Radikálové reakce hrají roli, působí-li na formamid impaktní plazma o teplotách tisíců stupňů Celsia. V laserovém plazmatu dochází kromě vzniku pro termální syntézu klíčových látek HCN a NH_3 také k fragmentaci na reaktivní a nestabilní radikály. Na základě čistě schematického pohledu na termální vznik nukleových bází lze očekávat, že i v kapalinách a ledech exponovaných laserovému plazmatu budou nalezeny přinejmenším některé nukleové báze. Studium produktů laserového plazmatu pomocí absorpční FT spektroskopie s vysokým rozlišením nicméně odhalilo vedle jednoduchých molekulárních produktů (HCN, NH_3 , CO a dalších) také molekuly 2-amino-2-hydroxy-malononitrilu (AHMN) a 2-amino-2-hydroxyacetonitrilu (zkráceně AHAN, viz spektra jiskry na obr. 1). Na základě teoretických výpočtů v oblasti reakčního mechanismu bylo prokázáno, že zmíněné mezi produkty AHAN a AHMN vznikají reakcí formamidu s radikálem $\cdot\text{CN}$. Radikál $\cdot\text{CN}$ byl také detegován spektroskopicky ve formamidovém plazmatu (viz výše) a je též ve vysokých koncentracích predikován kinetickými modely laserové jiskry (model předpokládá zastoupení hlavních produktů: 55 % $\cdot\text{CN}$, 4 % $\cdot\text{NH}$ resp. $\cdot\text{NH}_2$ a 41 % stabilních molekul CO). Otevírá se zde tedy zcela nový mechanismus vzniku nukleových bází působením vysoce energetického plazmatu.

V roli výchozího reakčního substrátu vystupuje formamid, který je atakován radikálem $\cdot\text{CN}$. Následně sekvencí řady mezikroků vzniká zmíněný AHMN, z něhož reakcí s radikálem $\cdot\text{CN}$ a H^+ vzniká DAMN (2,3-diaminomaleonitril) – HCN tetramer. V této fázi je opět klíčová fotoindukovaná isomerace DAMN na DAFN (2,3-diaminofumaronitril). DAFN je stejně jako v předchozím

syntéza nukleových bází pomocí radikálové chemie formamidů



Obr. 5. Radikálová chemie formamidů – vytváření nukleových bází

případě termální klíčovým meziproduktem, z něhož však tentokrát vychází tvorba všech pěti kanonických bází RNA.

Prvním z mechanismů je opětovná absorpce UV fotonu za vzniku AICN. Během následné sekvence reakcí, při kterých dochází postupně k ataku $\cdot\text{CN}$ radikálem a vodíkovým radikálem, je syntetizován adenin. Jestliže dojde místo reakce s vodíkovým radikálem k následnému střetu s radikálem $\cdot\text{NH}_2$, dochází ke vzniku 2,4-diaminopurinu, který podléhá adici vody spojené s deaminací za vzniku guaninu.

Druhá reakční cesta vede ke tvorbě pyrimidinových bází. DAFN reaguje s kyanidovým radikálem $\cdot\text{CN}$ a vodíkovým radikálem, přičemž produkty současně deaminují a dehydratují. Dochází tak k nepřerušnému sledu reakcí za vzniku cytosinu. Jak již bylo ukázáno na obr. 5, cytosin se hydrolyzuje a deaminuje za tvorby uracilu. Ačkoliv v případě ozářování formamidu v přítomnosti jilu se podařilo získat také thymin, z hlediska prebiotické syntézy má syntéza thyminu spíše omezený význam, zejména uvažujeme-li hypotézu RNA světa. Existují důkazy existence DNA s inkorporovaným uracilem u nižších forem života⁴². Lze tedy soudit, že živé struktury mohly uracil na thymin v určitém pozdějším stadiu vývoje aktivně začít přeměňovat samy.

6. Závěr

Syntéza nukleových bází z formamidu nabízí alternativní pohled na teorii vzniku biomolekul a života na Zemi. V tomto příspěvku jsme popsali základní scénáře vzniku nukleových bází z této molekuly. Kromě čistě termálního mechanismu byl navržen alternativní scénář, který je relevantní pro vznik biomolekul působením impaktního plazmatu. Až dosud se přirozeně předpokládalo, že časté dopady mimozemských těles na povrch Země by musely zničit veškerý život, pokud by nějaký tehdy před téměř 4 miliardami let existoval. Poslední výzkumy shrnuté v tomto referátu však naznačují, že v době silné impaktní činnosti mohlo dojít ke vzniku součástí prvotních životních forem. Teoretický kinetický model spolu s experimentálními výsledky ukázal, že primárními produkty disociace mateřské molekuly formamidu jsou jak neutrální molekuly HCN, NH_3 a CO, tak radikály $\cdot\text{CN}$, $\cdot\text{NH}$, $\cdot\text{NH}_2$ a $\cdot\text{H}$. Tyto radikály reagují zpětně s formamidem za vzniku nukleových bází – adeninu, guaninu, cytosinu, uracilu i thyminu. Klíčovou roli iniciátora těchto chemických reakcí přitom hraje radikál $\cdot\text{CN}$, který je v plazmatu poměrně stabilní díky velmi vysoké disociační energii vazby a zároveň díky příznivým Frankovým-Condonovým faktorům dosahuje celé řady excitovaných rotačních, vibračních a elektronových stavů, v nichž je schopen interagovat s řadou molekul. Plní tak roli dokonale stabilního energeticky bohatého reaktantu.

Syntéza bází v impaktním plazmatu simulovaná pomocí výkonovým laserem indukovaného LIDB na různých

katalytických površích^{44,45} ukazuje způsob, jakým lze syntetizovat základní molekuly v jedné směsi v jednom místě a v jednu dobu (tzv. one-pot reaction)⁴³. Je tedy možné, že pokud se na jednom místě v jednu chvíli vyskytly všechny potřebné nukleové báze, mohlo dojít k jejich interakci a eventuálnímu výskytu prvních autoreprodukce schopných molekul.

LITERATURA

- Bredereck H., Gomper R., Morlock G.: *Angew. Chem.* 68, 151 (1956).
- Yamada H., Okamoto T.: *Chem. Pharm. Bull. (Tokyo)* 20, 623 (1972).
- Saladino R., Crestini C., Costanzo G., Negri R., Di Mauro E.: *Bioorg. Med. Chem.* 9, 1249 (2001).
- Rubin R. H., Swenson G. W., Benson R. C., Tigelaar H. L., Flygare W. H.: *Astrophys. J.* 169, L39 (1971).
- Schutte W. A., Boogert A. C. A., Tielens A., Whittet D. C. B., Gerakines P. A., Chiar J. E., Ehrenfreund P., Greenberg J. M., van Dishoeck E. F., de Graauw T.: *Astron. Astrophys.* 343, 966 (1999).
- Eckert-Maksić M., Antol I., Vazdar M., Barbatti M., Lischka H.: *Kinet. Dyn. Challenges Adv. Comput. Chem. Phys.* 12, 77 (2010).
- Saladino R., Crestini C., Ciambecchini U., Ciciriello F., Costanzo G., Di Mauro E.: *ChemBioChem* 5, 1558 (2004).
- Saladino R., Crestini C., Pino S., Costanzo G., Di Mauro E.: *Phys. Life Rev.* 9, 84 (2012).
- Senanayake S. D., Idriss H.: *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* 103, 1194 (2006).
- Barks H. L., Buckley R., Grieves G. A., Di Mauro E., Hud N. V., Orlando T. M.: *ChemBioChem* 11, 1240 (2010).
- Saladino R., Crestini C., Neri V., Ciciriello F., Costanzo G., Di Mauro E.: *ChemBioChem* 7, 1707 (2006).
- Kasting J. F.: *Science* 259, 920 (1993).
- Kasting J. F., Ackerman T. P.: *Science* 234, 1383 (1986).
- Morris S. C.: *Geol. J.* 20, 73 (1985).
- Hazen R. M., Sverjensky D. A.: *Cold Spring Harb. Perspect. Biol.* 2(5), a002162, doi: 10.1101/cshperspect.a002162 (2010).
- Costanzo G., Saladino R., Crestini C., Ciciriello F., Di Mauro E.: *BMC Evol. Biol.* 7 (Supl. 2), S1 (2007).
- Chyba C. F., Thomas P. J., Brookshaw L., Sagan C.: *Science* 249, 366 (1990).
- Šponer J. E., Mládek A., Šponer J., Fuentes-Cabrera M.: *J. Phys. Chem. A* 116, 720 (2012).
- Ferus M., Michalčíková R., Shestivská V., Šponer J., Šponer J. E., Civiš S.: *J. Phys. Chem.* 118, 719 (2014).
- Babánková D., Civiš S., Juha L.: *Chem. Listy* 99, 109 (2005).
- Cassidy W. A., Villar L. M., Bunch T. E., Kohman T. P., Milton D. J.: *Science* 149, 1055 (1965).

22. Grossman J. N., Brearley A. J.: *Meteorit. Planet. Sci.* **40**, 87 (2005).
23. Ferus M., Civiš S.: *Čs. Čas. Fyz.* **58**, 157 (2008).
24. Ferus M., Kubelík P., Civiš S.: *J. Phys. Chem. A* **115**, 12132 (2011).
25. Civiš S., Ferus M., Kubelík P., Chernov V. E., Zanozina E. M.: *J. Phys. B - At. Mol. Opt. Phys.* **45**, (2012).
26. Ferus M., Civiš S., Mládek A., Šponer J. E., Juha L.: *J. Am. Chem. Soc.* **134**, 20788 (2012).
27. Cataldo F., Patane G., Compagnini G.: *J. Macromol. Sci., Part A: Pure Appl. Chem.* **46**, 1039 (2009).
28. Nguyen V. S., Abbott H. L., Dawley M. M., Orlando T. M., Leszczynski J., Nguyen M. T.: *J. Phys. Chem. A* **115**, 841 (2011).
29. Kakumoto T., Saito K., Ikamura A.: *J. Phys. Chem.* **89**, 2286 (1985).
30. Ferus M., Kubelík P., Kawaguchi K., Dryahina K., Španel P., Civiš S.: *J. Phys. Chem. A* **115**, 1885 (2011).
31. Babánková D., Civiš S., Juha L., Bittner M., Cihelka J., Pfeifer M., Skála J., Bártník A., Fiedorowicz H., Mikolajczyk J., Ryc L., Šedivcová T.: *J. Phys. Chem. A* **110**, 12113 (2006).
32. Babánková D., Civiš S., Juha L.: *Prog. Quantum Electron.* **30**, 75 (2006).
33. McKay C. P., Scattergood T. W., Pollack J. B., Borucki W. J., Vanhyseghem H. T.: *Nature* **332**, 520 (1988).
34. Kang T. Y., Kim H. L.: *Chem. Phys. Lett.* **431**, 24 (2006).
35. Hudson J. S., Eberle J. F., Vachhani R. H., Rogers L. C., Wade J. H., Krishnamurthy R., Springsteen G.: *Angew. Chem., Int. Ed.* **51**, 5134 (2012).
36. Roy D., Najafian K., Schleyer P., von Rague P.: *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **104**, 17272 (2007).
37. Ferris J. P., Joshi P. C., Edelson E. H., Lawless J. G.: *J. Mol. Evol.* **11**, 293 (1978).
38. Levy M., Miller S. L., Oro J.: *J. Mol. Evol.* **49**, 165 (1999).
39. Saladino R., Crestini C., Ciciriello F., Costanzo G., Di Mauro E.: *Chem. Biodivers.* **4**, 694 (2007).
40. Saladino R., Ciambecchini U., Crestini C., Costanzo G., Negri R., Di Mauro E.: *ChemBioChem* **4**, 514 (2003).
41. Békesi A., Vértessy B.: *Science in School* **18**, (2011).
42. Muha V., Horvath A., Bekesi A., Pukancsik M., Hodoscsek B., Merenyi G., Rona G., Batki J., Kiss I., Jankovics F., Vilmos P., Erdelyi M., Vertessy B. G.: *PLOS Genet.* **8**, (2012).
43. Civiš S., Juha L., Babánková D., Cvačka J., Frank O., Jehlička J., Králíková B., Krása J., Kubát P., Muck A., Pfeifer M., Skála J., Ullschmied J.: *Chem. Phys. Lett.* **386**, 169 (2004).
44. Kavan L., Zukalová M., Ferus M., Kuerti J., Koltai J., Civiš S.: *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13**, 11583 (2011).
45. Ferus M., Cihelka J., Civiš S.: *Chem. Listy* **102**, 417 (2008).

M. Ferus^{a,b}, A. Knížek^a, J. Šponer^{b,c}, J. E. Šponer^{b,c}, and S. Civiš^a (^a *Department of Spectroscopy, Heyrovský Institute of Physical Chemistry, Academy of Sciences of the Czech Republic, Prague*, ^b *Institute of Biophysics, Academy of Sciences of the Czech Republic, Brno*, ^c *Central-European Institute of Technology, Brno*): **Radical synthesis of Nucleic Acid Bases from Formamide in Impact Plasma**

The end of the late heavy bombardment era coincides with the emergence of life on the Earth 4 billion years ago. This coincidence suggests that the impacts of extraterrestrial bodies might have contributed to the formation of the first molecules involved in early living structures. We have simulated a high-energy synthesis of nucleic acid bases from formamide in the impact of an extraterrestrial body. The high-power laser system PALS was employed in simulation of impact plasma by inducing a laser dielectric breakdown in formamide. In hot and dense plasma, formamide decomposed producing reactive radicals. The radicals reacted with formamide and nucleic acid bases were produced. Formamide was pretreated with laser plasma in the presence of catalysts. The products were analyzed by FTIR spectrometry and GC-MS. Time-resolved emission spectra of formamide discharge plasma were measured. Kinetic models and formation pathways for nucleic acid bases were calculated. The results show that the nucleic acid bases can be synthesized in impact plasma involving CN and NH radicals and formamide.