

---

# “枕石漱流”——破解核糖起源之谜

作者：writer 来源：爱科学

本文原地址：<https://www.iikx.com/news/progress/15990.html>

*本文仅供学习交流之用，版权归原作者所有，请勿用于商业用途！*

“枕石漱流”——破解核糖起源之谜。近日，南京大学化学化工学院王晓课题组提出并证明了含有金属离子的黏土物质（Metal-Doped-Clay, MDC）可以促成核糖的自然选择。

相关研究成果以A plausible prebiotic selection of ribose for RNA - formation, dynamic isolation, and nucleotide synthesis based on metal-doped-clays为题，于2021年9月23日发表于Chem 上。

南京大学化学化工学院2020级博士研究生赵泽润为论文第一作者，王晓副教授为通讯作者。

在生命起源研究中，RNA世界（RNA World）是目前影响最大的假说之一。RNA被认为是第一种同时具有催化活性和承载遗传编码的分子。RNA以核糖（Ribose）为骨架，在漫长的分子进化过程中，核糖演化成了脱氧核糖，而DNA逐渐取代了RNA，成为大多数生物的遗传物质。但是，无论RNA世界还是其它假说，都需要解释一个核心问题：为什么RNA的骨架是核糖，而不是其它任何一种糖？

无论是联系现代生物学，还是从前生物化学（Prebiotic Chemistry）的角度，都很难解释RNA中核糖的专有性。聚糖反应（Formose Reaction）是被学术界普遍接受的天然糖合成反应：甲醛（或其它低碳羟醛）在碱的作用下，生成异常复杂的单、多糖混合物。其中核糖的产率极低，不具有任何选择性。此外，核糖在碱性溶液中极不稳定，无法长时间存在以生成核苷。因此，核糖的自然选择是整个生命起源研究中一项悬而未决的重大难题。

为此，著名生物化学家Steven Benner教授于2004年首次提出了硼酸盐假说（Science, 2004, 303, 196）。该团队发现，相比其它三种五碳糖（阿拉伯糖、木糖、来苏糖），核糖能和硼酸盐形成较稳定的络合物。西北大学Joseph Lambert教授于2010年提出了硅酸盐假说（Science, 2010, 327, 984）。这两种假说在当时引发了广泛的关注和争议。Benner假说的缺陷在于硼在地壳中储量很低，无法有效推动化学进化；而Lambert团队未能证明核糖-硅酸盐络合物比其它五碳糖络合物稳定。两者另有一个共性问题，即生成的络合物过于稳定，无法参与后续的核苷酸合成。在Benner和Lambert的研究之后，尚未有对该问题的报道。

近日，南京大学化学化工学院王晓课题组报道了一种更为普适的新假说，提出并证明了含有金属离子的黏土物质（Metal-Doped-Clay, MDC）可以促成核糖的自然选择。作者最初受到现代糖分析技术的启发，考察了各种单糖在离子色谱或配体交换色谱中的保留行为，发现核糖具有异于其它所有单糖的保留时间。在对大量文献数据进行元分析后，作者推测：（1）核糖的自然选择很有可能由分离过程决定，而不是化学过程；（2）决定核糖这一特殊性质的，可能是它和金属离

子间较强的配位作用。由这一猜想出发，作者构想了一类史前化学模型：遍布地壳的黏土物质及其吸附（或交换）的金属离子，可以作为一个天然固定相，将核糖从混合糖中分离出来。

<p><b>The Ribose Problem:</b></p> <p>Why is it the exclusive sugar for RNA?</p>	<p><b>Challenges:</b></p> <ul style="list-style-type: none"> <li>• Unselective</li> <li>• Unstable</li> <li>• Low-Yielding</li> </ul>
---	---

Prebiotic Sugar Formation

Nucleosides  $\rightleftharpoons$  RNA

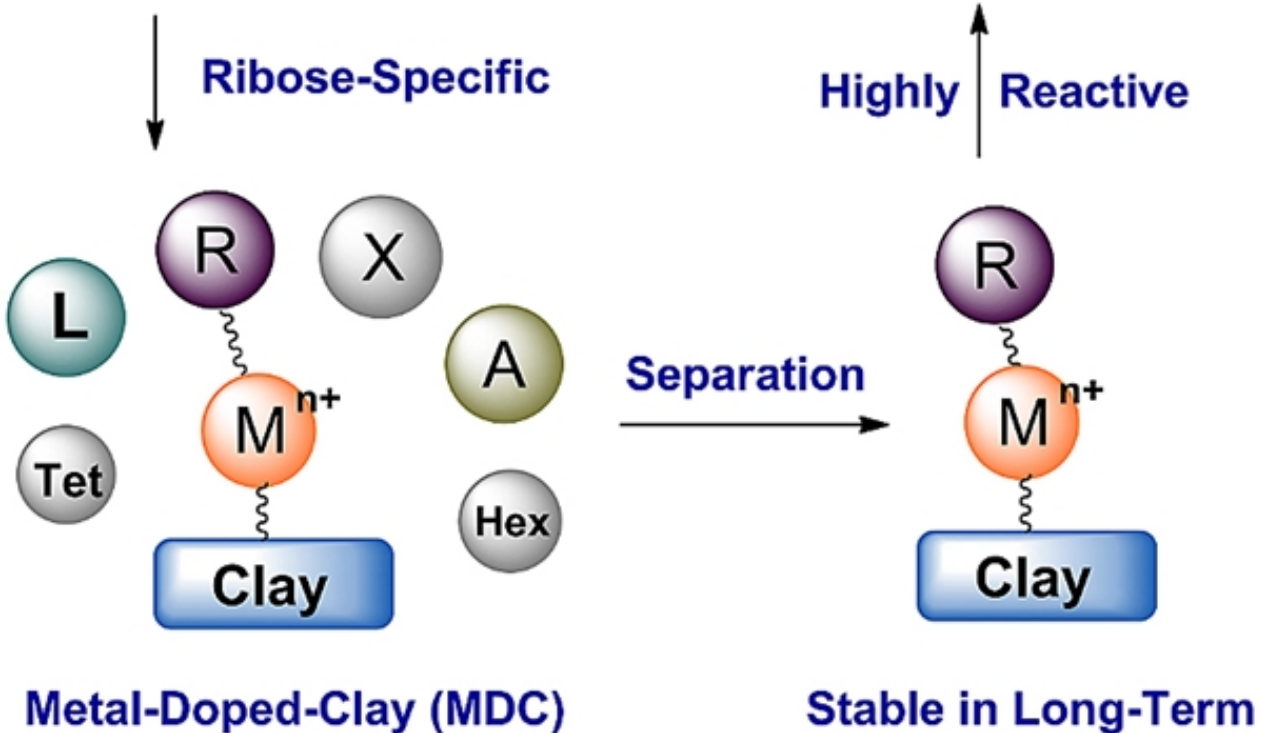


图1：黏土-金属模型（MDC）对核糖自然选择的解释

在实验阶段，该课题组制备了吸附有二价铁或铜离子的高岭土，发现其对于核糖（R）显示出优异的选择性吸附，而不易吸附其它三种五碳糖（A、L、X）。随后测试了多种黏土（高岭土、蒙脱石、云母）和金属离子（铁、铜、钙、镁、锰）的组合，发现绝大多数MDC对R都存在选择性吸附。除五碳糖外，对于含有十种C4-C6单糖的混合物，R依然是富集在MDC上最多的糖。为

模拟MDC在水流中动态吸附核糖的行为，作者采用了模块化的连续流微反应系统，将MDC填充在固定床微反应器中。流动化学实验表明，MDC在动态的水流下对R有着极高的选择性、极快的吸附速率和很高的吸附容量。此外，作者用密度泛函理论（DFT）计算模拟了四种五碳糖和MDC的配合物，阐明了核糖和MDC结合的特殊稳定性。

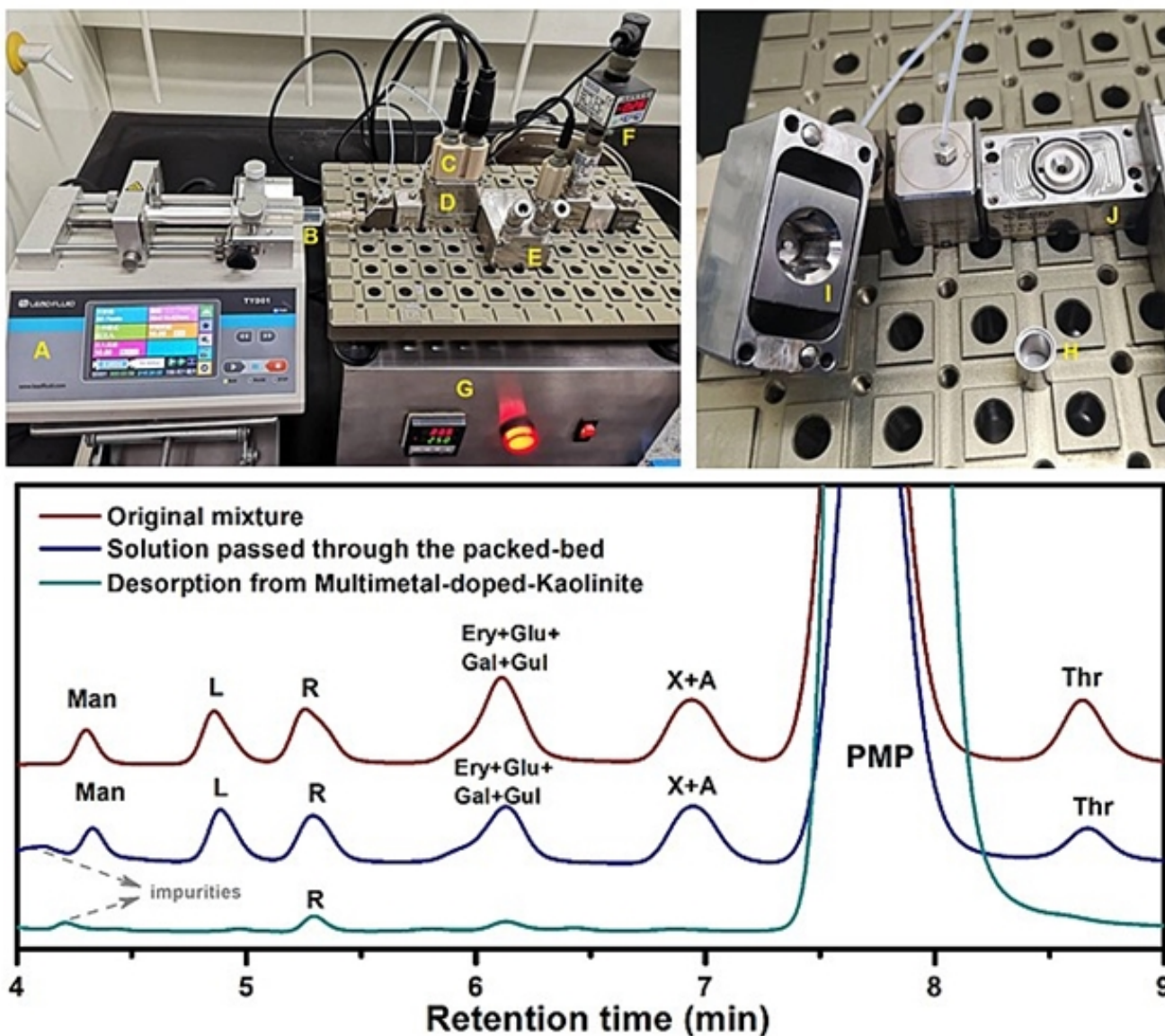


图2：核糖在MDC上的选择性吸附及用来模拟这一过程的流动化学装置

为进一步验证MDC模型的普适性，作者尝试在Formose类反应中加入MDC。结果显示，对于复杂的Formose混合物，核糖依然是停留在MDC上最多的C5 – C7单糖。也就是说，传统Formose反应对核糖没有任何选择性，而一旦加入MDC，就能使其成为一个对核糖具有高选择性甚至特异性的反应。同时，核糖在碱性溶液中的不稳定性也可由MDC模型解决；解吸附实验表明，MDC吸附的核糖具有长期稳定性。虽然单次Formose反应的核糖产率有限，但核糖可以通过在MDC上选择性吸附和稳定化，最终实现富集。作者随后验证了MDC吸附的核糖对于各类碱基的反应活性，发现其活性与游离核糖没有差异。最后，作者研究了MDC存在下的核苷磷酸化反应，发现

相应核苷酸的产率和5位选择性均高于已报道的最佳条件。这一系列实验表明，黏土-金属作为一种新模型，适用于制备核苷酸乃至RNA的全过程，包括核糖的生成（Formation）、选择（Selection）和后续反应（Downstream Syntheses）。作者认为，富含黏土-金属的环境可能形成于冥古宙（Hadean）晚期至太古宙（Archaean）早期。在这一时期，海底热泉（Hydrothermal Fluid）带出的大量二价金属离子和海底超基性岩作用，生成了黏土-金属。而从太古宙中期开始，陆地出现，海洋面积减小，因此这种作用几率减小。

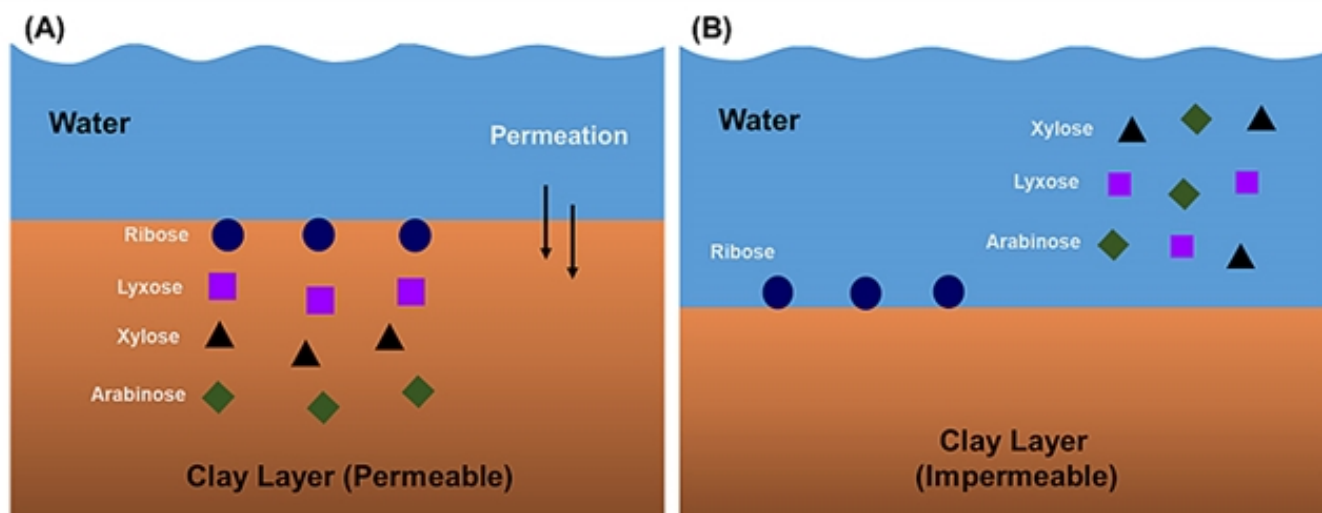


图3：黏土-金属模型对应的地球化学环境

综上所述，王晓课题组首次提出了一种普适的史前化学模型，能够合理解释核糖的自然选择这一生命起源领域中的重要难题。（来源：科学网）

相关论文信息：<https://doi.org/10.1016/j.chempr.2021.09.002>

作者：王晓等 来源：《化学》

更多 科学进展 请访问 <https://www.iikx.com/news/progress/>

本文版权归原作者所有，请勿用于商业用途，[爱科学iikx.com](https://www.iikx.com)转发