

HCN-H₂O 气体混合物放电化学——研究 放电能作用下生物分子生成

戚生初* 孙平侠 李 甦 王文清 赵永和 张茂良 吴季兰

(北京大学技术物理系, 北京)

以前研究表明, 在 γ 辐解 KCN 稀水溶液时, 刺迹和整体溶液中存在自由基复合^[1,2], 在通常条件下观测到的生物分子种类和数量很少. 大气放电所引发的原始大气反应的化学作用的基本过程与电离辐射类似.

一般认为, 原始大气反应生成的 HCN 部分按 Strecker 反应合成氨基酸, 另一部分随降雨过程进入海洋或其它水体, 进而以各种可能的途径演化成生命的基础分子. 考虑到原始海洋条件下 (pH 8—8.5, 温度 0—100°C), 加入水体的 HCN 可能部分重返大气层并参与由放电或太阳辐射等能源引起的古生物化学过程. 本工作以 HCN-H₂O 气体混合物为起始反应物质, 模拟研究大气放电转变 HCN 为生命分子的可能性.

实 验

反应物质准备 KCN 与 K¹⁴CN 水溶液的制备同文献[3]和[4]. 在注入放电装置前 KCN (或 K¹⁴CN) 溶液用冰冷却通 Ar 气 (99.99%) 除 O₂ 25 min, 随后在 Ar 气氛下用无 O₂ 稀 H₂SO₄ 溶液调节 pH.

放电装置及放电条件 图 1 为放电反应的玻璃装置. 顶部球状容器为放电区域, 电极间距为 2 cm. 支管上装有冷凝管. 装置用浓 H₂SO₄-K₂Cr₂O₇ 洗液和三次重蒸水彻底清洗后, 整个系统用 Ar 气清除空气并向底部容器加入 100 mL 无 O₂ 的 KCN 溶液 (pH~8.5), 最后在液氮冷冻下抽真空至 10⁻⁴ mmHg. 放电使用浙江青田县真空仪器厂生产的 76-1 型高频电火花检漏仪. 放电电压为 2.5—3.0 kV, 产生 0.25 MHz 以上的高频阻尼振荡频率. 两只高频振荡发射器交替放电. 放电时于 66°C 加热底部容器. 放电 1 h 后溶液变黄色, 顶部器壁有棕黄色固体物质沉积. 放电反应持续 24 h, 反应结束后溶液 pH 值下降. 用 100 mL 三次重蒸水经上述相同操作做对照试验.

产物处理和氨基酸分析 将反应溶液和清洗液合并于旋转蒸发器中, 于 60°C 蒸发浓缩, 得浓缩液和沉淀物两部分. 部分沉淀物测红外光谱, 取一部分沉淀物和浓缩液一起测氨基酸.

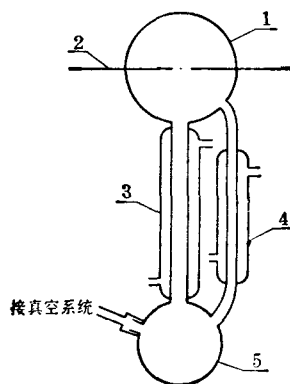


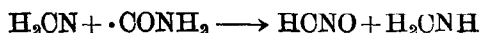
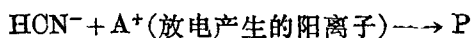
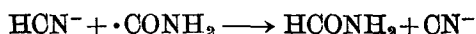
图 1 放电反应装置

1, 2 L 球形瓶; 2, 钨电极; 3, 4, 冷凝管;
5, 500 mL 球形瓶

标记 H^{14}CN 放电形成的氨基酸及其它产物按文献[4]测定, 非标记 HCN 放电生成的氨基酸用 Beckman 121 MB 氨基酸分析仪测定. 所有样品在氨基酸分析前经 732 强酸型阳离子交换树脂预分离.

结 果 讨 论

$\text{HCN}-\text{H}_2\text{O}$ 气体混合物放电产物 表 1 为 $\text{HCN}-\text{H}_2\text{O}$ 气体混合物的放电产物及无 O_2 条件下 KCN 水溶液的 γ 辐解产物. 表 1 表明放电的化学作用过程与 γ 辐解类似, 但是放电更有利于氨基酸生成. 在放电产物中 CNO^- , HCONH_2 的比例下降, 但它们的产率比由水溶液中的 0.39:1 上升到 1.07:1, 这可能与下列竞争反应使 H_2CN 与 CONH_2 反应几率增加有关



或者 HCONH_2 按下式进一步转化所致^[5]

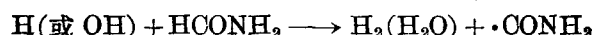
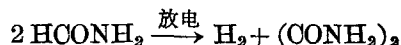


表 1 $\text{H}^{14}\text{CN}-\text{H}_2\text{O}$ 气体放电产物^a

产 物	未知物 ($R_f=0.01$)	甘氨酸	丙氨酸	未知物 ($R_f=0.21$)	未知物 ($R_f=0.25$)	尿 素
$\text{H}^{14}\text{CN}-\text{H}_2\text{O}$ 气体放电 ^b (占总产率的百分数%)	28.0	25.0	—	9.9	4.1	9.9
γ 辐照 N_2 饱和 K^{14}CN 溶液 ^[5] (占总产率的百分数%)	—	11.7	4.8	19.7	10.8	3.5

产 物	氰酸盐	甲酰胺	未知物 ($R_f=0.65$)	甲 醛	未知物 ($R_f=0.85$)	碳酸盐
$\text{H}^{14}\text{CN}-\text{H}_2\text{O}$ 气体放电 ^b (占总产率的百分数%)	8.1	7.6	3.5	3.5	0.3	未检测
γ 辐照 N_2 饱和 K^{14}CN 溶液 ^[5] (占总产率的百分数%)	12.4	31.8	—	2.5	—	2.9

a, 4:1:5 正丁醇-醋酸-水室温 (20°C) 下行法展开 ~16h.

b, $\text{H}^{14}\text{CN}-\text{H}_2\text{O}$ 气体混合物由加热 (55±5°C) 100 mL $7.82 \times 10^{-2} \text{mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{K}^{14}\text{CN}$ 溶液 (pH 8.5) 得到, 产率以碳的摩尔数表示.

氨基酸产物 表 2 为氨基酸产物. 样品酸水解后丝氨酸产率显著下降, 是由于丝氨酸的热不稳定性. 未放电的加热样品在 295 nm 处出现 HCN 四聚物的特征吸收, 酸水解后产生甘氨酸 (产率约 0.54%).

放电形成的氨基酸比 γ 辐解 KCN 稀水溶液丰富, 这是因为: (1) 在液相中分子扩散较慢, 有笼效应, 在气相中没有笼效应, 因此气相中活性粒子的利用率比液相高; (2) 放电是在中性或酸性的水蒸气气体混合物中进行的, 因此放电条件下, HCN 与电子发生加成反应的几率比 KCN 水溶液 (pH 10.27) 中大, 生成的 HCN^- 将以各种可能途径形成氨基酸或更复杂的生命物质分子^[3,5,7-9].

肽存在的证据 Draganic 等人^[9]从辐照 HCN 水溶液中得到了肽物质存在的证据. 本工

表 2 氨基酸产物

样 品 类 别	氨基酸(碳的摩尔数, mol)			
	甘 氨 酸	丝 氨 酸	天 冬 氨 酸	异 亮 氨 酸
放电样 ^a	1.16×10^{-5}	1.12×10^{-5}	—	—
放电样(酸水解) ^b	2.02×10^{-4}	6.16×10^{-7}	4.25×10^{-6}	1.69×10^{-6}
沉淀物(酸水解)	1.80×10^{-5}	—	—	—
未放电加热样 ^c	少 量	—	—	—
未放电加热样(酸水解)	1.59×10^{-6}	—	—	—

a, HCN-H₂O 气体混合物由加热(66°C)100 mL 无 O₂ KCN 溶液(KCN 浓度 $6.41 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, pH 8.76)获得.

b, 酸水解条件 $6 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} \text{ HCl}$, 110°C 水解 24 h.

c, 100 mL 无 O₂ KCN 溶液(KCN 浓度 $5.8 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, pH 8.76)于 66°C 加热 24 h.

作所得放电样品对 Folin-酚试剂呈阳性反应, 酸水解产生氨基酸, 沉淀物在 3350, 1650 cm⁻¹ 处出现红外吸收. 由于样品的紫外谱未出现 HCN 四聚物的特征吸收, 因此酸水解后氨基酸增加可能由某些肽物质水解产生.

本文系中国科学院科学基金资助的课题.

参 考 文 献

- [1] 戚生初, 苑绍华, 吴季兰, 辐射研究与辐射工艺学报, 1984, 2(3), 8.
- [2] 戚生初, 董长治, 吴季兰, 科学通报, 1985, 30, 987.
- [3] Shengchu, Q.; Shaohua, Y.; Jilan, W., *Radiat. Phys. Chem.*, 1981, 18, 793.
- [4] 戚生初, 沈勤长, 吴季兰, 核化学与放射化学, 1983, 5, 159.
- [5] 戚生初, 沈勤长, 何永克, 吴季兰, 辐射研究与辐射工艺学报, 1983, 1(1), 17.
- [6] Андреев, Д. Н., "Органический синтез в электрических разрядах" Издательство Академии Наук СССР, Москва-Ленинград, 1953, стр. 294.
- [7] Shengchu, Q.; Jilan, W., *Radiat. Phys. Chem.*, 1985, 26, 365.
- [8] Bielski, B. H. J.; Alln, A. O., *J. Am. Chem. Soc.*, 1977, 99, 5931.
- [9] Draganic, Z. D.; Draganic, I. G.; Borovicain, M., *Radiat. Res.*, 1976, 66, 42.

Electric Discharge of a HCN-H₂O Gas Mixture

Qi Sheng-Chu* Sun Ping-Xia Li Su Wang Weng-Qing
Zhao Yong-He Zhang Mao-Liang Wu Ji-Lan

(Department of Technical Physics, Peking University, Beijing)

Abstract

The present paper reports the results of the simulating prebiotic synthesis with the electric discharge of a mixture of HCN-H₂O. The formation of amino acids, urea, cyanate, formamide, formaldehyde was suggested based on ¹⁴C labeled and paper chromatographic technique. Qualitative chemical evidence suggested the existance of peptide or peptide-like substance in the products of the electric discharge experiment.