

PHOTOPROCESSES
AND PRIMARY STEPS
OF EARTH CHEMICAL
EVOLUTION OF ORGANIC
COMPOUNDS

M. E. AKOPYAN

The possible contribution of the photoprocesses induced by sunlight for the production of organic compounds from inorganic ones under the earlier Earth conditions is considered.

Анализируется возможная роль фотопроцессов, инициируемых поглощением солнечного излучения, на этапе образования органических соединений из неорганических в условиях молодой Земли.

ФОТОПРОЦЕССЫ И ПЕРВИЧНЫЕ ЭТАПЫ ХИМИЧЕСКОЙ ЭВОЛЮЦИИ ОРГАНИЧЕСКИХ МОЛЕКУЛ НА ЗЕМЛЕ

М. Е. АКОПЯН

Санкт-Петербургский государственный университет

ВВЕДЕНИЕ

Материальной основой жизни являются органические соединения, и один из ключевых вопросов возникновения жизни сводится к возможности образования из простых неорганических соединений все более сложных органических вплоть до полимерных гигантских молекул.

В настоящее время радиоспектроскопическими методами надежно доказано наличие в космическом пространстве (в газопылевых облаках, кометах и метеоритах) достаточно сложных органических соединений (формальдегид H_2CO , муравьиная кислота $HCOOH$, цианоацетилен HC_3N , формамид $HCONH_2$). Поэтому можно считать, что уже в процессе формирования Земли она могла содержать в своем составе и органические соединения. Некоторые ученые отводят таким соединениям космического происхождения решающую роль в происхождении жизни. Однако условия, существовавшие на ранних этапах эволюции Земли (высокая плотность разрушающего молекулы излучения, повышенные температуры), должны были приводить к распаду органических молекул, а не способствовать вовлечению их в реакции образования более сложных органических структур. Поэтому большинство современных теорий включает в качестве необходимого первого этапа протекающие в атмосфере Земли или на ее поверхности процессы образования органических соединений из неорганических компонентов атмосферы. Этот химический (абиогенный) этап возникновения сложных органических соединений предшествовал биологическому, начавшемуся после возникновения клеток.

Химический этап принято разделять на два. Сначала из компонентов первичной атмосферы в результате физико-химических процессов накапливались простые органические молекулы (формальдегид, формамид). Когда на Земле появилось достаточно большое количество таких молекул и образовались локальные области с их повышенной концентрацией (в водоемах, на поверхности твердых частиц, льда), возникли условия, в которых за счет химических реакций стало возможным образование более сложных химических структур, в том числе полимерных: полисахаридов, полипептидов, липидов, порфиринов.

Цель статьи – анализ возможных физико-химических процессов, ответственных за первый этап химической эволюции.

АТМОСФЕРА ДРЕВНЕЙ ЗЕМЛИ

Состав атмосферы древней Земли и ее характеристики (полное атмосферное давление и температуру) восстановить очень сложно. Они менялись в процессе эволюции. Поэтому приводимые сведения нельзя считать установленными окончательно, хотя они не противоречат известным сегодня фактам и разработанным моделям в астрономии, геологии, физике и химии.

Земля образовалась около 4,5 млрд лет тому назад в результате концентрации вещества холодной (10–20 К) газопылевой туманности и соударений твердых космических образований (планетозималий). Первая атмосфера Земли состояла из наиболее распространенных во Вселенной элементов: водорода и гелия. Эти легкие газы из-за недостаточной силы тяжести могли удерживаться только холодной планетой. Но в процессе образования ядра Земли она нагревалась, что приводило к нагреву атмосферы. Примерно через 100–300 млн лет температура атмосферы достигла 800–900 К. При такой температуре водород рассеивается в космическое пространство примерно за 50 тыс. лет (мгновение в геологическом масштабе). Разогрев Земли сопровождался выделением в атмосферу газов, о составе которых можно судить по результатам анализов газовой выделенности при нагреве древних пород и извержениях вулканов.

Потеря Землей водородной атмосферы привела к уменьшению давления в ядре, что сопровождалось плавлением некоторых пород и ускорением газовой выделенности в атмосферу. Диссипация водорода привела к охлаждению атмосферы и поверхности Земли. Сформировавшаяся в результате газовой выделенности из разогретых пород атмосфера получила название первичной. Большинство ученых считают, что она состояла из метана (CH₄), аммиака (NH₃) и паров воды. Существуют модели, допускающие присутствие H₂, N₂, CO₂, CO, H₂S. В любом случае первичная атмосфера состояла в основном из неорганических соединений.

Отметим некоторые надежно установленные особенности первичной атмосферы. Во-первых, конденсация воды с образованием гидросферы могла произойти только после остывания поверхности Земли до температуры ниже температуры кипения воды. По оценкам, это произошло около 4 млрд лет тому назад и объем воды на поверхности не превышал 0,1 объема современных океанов. Во-вторых, в первичной атмосфере практически отсутствовал свободный кислород, который появился только после возникновения простейших форм жизни около 3 млрд лет тому назад.

ВОЗМОЖНЫЕ ИСТОЧНИКИ ЭНЕРГИИ

Преобразование стабильных в условиях молодой Земли неорганических молекул в органические требует энергии. Источниками энергии на стадии абиогенного синтеза могли служить электромагнитное излучение Солнца, ионизирующее излучение космоса, радиоактивный распад нестабильных изотопов элементов, входящих в состав земной коры, электрические разряды (молнии), столкновения с метеоритами, вулканические процессы. Оценка потоков энергии для некоторых из них приведена ниже (для солнечного излучения указан проинтегрированный по всему спектру поток за пределами атмосферы).

Источник	Поток энергии, кал/см ² ·год
Солнечное излучение	10 ⁶
Радиоактивный распад	100
Электрические разряды	1
Вулканические процессы	1

Наиболее интенсивным источником является Солнце, и большинство исследователей считают, что именно фотохимические процессы в газовой фазе, растворах или гетерогенных системах, инициированные поглощением солнечного излучения, ответственны за абиогенное образование органических молекул. Однако нельзя исключить и другие источники. На современной Земле органическое вещество в количестве приблизительно 10¹¹ т/год образуется в процессе фотосинтеза, для чего используется около 0,01% потока солнечного излучения. Таким образом, энергии любого из приведенных выше источников достаточно для наработки в течение миллионов лет органического материала с массой, значительно превышающей существующую в настоящее время.

Лабораторные эксперименты доказали возможность синтеза органических соединений, в том числе аминокислот, из смесей простых неорганических соединений при воздействии любого из указанных выше источников энергии. Например, американский биохимик С. Миллер подвергал действию электрических разрядов разного типа смесь H₂ + CH₄ + NH₃, циркулирующую над кипящей водой. Среди продуктов обнаружены мочевина (NH₂)₂CO, метилмочевина, большой набор органических кислот и шесть аминокислот. При замене NH₃ на N₂ качественный состав продуктов меняется слабо.

Привлекательность выбора солнечного излучения в качестве движущей силы преобразования неорганического мира в органический определяется и соображениями симметрии. Все важнейшие биологические молекулы (аминокислоты, белки, нуклеиновые кислоты, углеводы) асимметричны: не существует геометрических операций отражения в точке или плоскостях, после применения которых пространственное расположение ядер молекулы совпадает с исходным. На рис. 1 изображены две возможные

структурные формулы аланина. Они переходят друг в друга при отражении в плоскости, проходящей через связь C–CH₃ и перпендикулярной плоскости страницы. Такие формы называются оптическими (зеркальными) изомерами. Химические свойства оптических изомеров не отличаются. Но они неодинаково взаимодействуют с оптическим излучением. В частности, L-форма вращает плоскость поляризации излучения налево, а D-форма – направо. По-разному они поглощают свет, поляризованный по кругу, то есть свет, для которого вектор напряженности электрического поля равномерно вращается в плоскости, перпендикулярной направлению распространения.

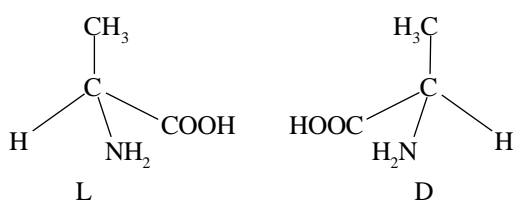
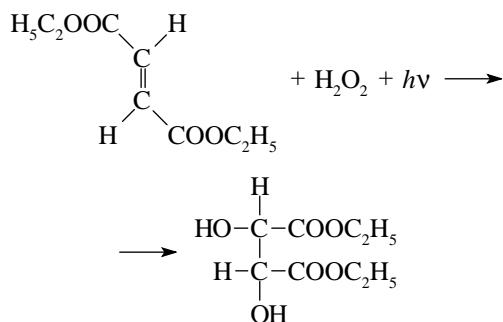


Рис. 1. Оптические изомеры аланина

При химическом синтезе молекул оптических изомеров получается смесь, содержащая 50% левых молекул и 50% правых. А все естественные белки построены только из L-аминокислот. Лабораторными экспериментами доказана возможность фотохимического синтеза асимметричных молекул при использовании поляризованного по кругу излучения из оптически неактивных реагентов. Например, фотоактивированная светом с правой циркулярной поляризацией реакция диэтилового эфира фумаровой кислоты с перекисью водорода дает избыток одного из оптических изомеров:



Отметим, что прямые экспериментальные доказательства возможности синтеза одного из оптических изомеров из неорганических соединений пока отсутствуют и существуют альтернативные возможности возникновения асимметрии, в частности связанные с асимметрией некоторых кристаллов.

ФОТОПРОЦЕССЫ И АБИОГЕННЫЙ СИНТЕЗ

Сначала рассмотрим возможность превращения неорганических соединений в органические в результате поглощения солнечного излучения компонентами первичной атмосферы Земли. В 50-х годах нашего века в нескольких лабораториях выполнены эксперименты по синтезу органических молекул при фотовозбуждении газовых смесей, моделирующих первичную атмосферу. В частности, в Ленинградском государственном университете было обнаружено образование формальдегида и аминокислот при облучении смесей NH₃, CH₄ и H₂O при полном давлении ~600 Торр над жидкой водой излучением с непрерывным спектром в области 145–180 нм. При добавлении в смесь CO образуется также мочевины. Синтез аминокислот происходил, по-видимому, в жидкой воде с растворенными промежуточными продуктами, хотя свет поглощается в газовой фазе.

В табл. 1 приведены некоторые фотохимические характеристики молекул, которые могли входить в состав первичной атмосферы: длинноволновая граница поглощения λ_к, первичные продукты взаимодействия квантов света вблизи длинноволновой границы и длина волны, соответствующая термохимическим порогам образования этих продуктов, λ_п. Приведенные значения λ_к соответствуют поглощению ~95% падающего излучения столбом газа высотой 3 см при атмосферном давлении.

Таблица 1

Молекула	λ _к , нм	Первичные продукты	λ _п , нм
NH ₃	220	NH ₂ + H	280
H ₂ O	185	OH + H	242
CH ₄	160	CH ₃ + H	277
		CH ₂ + H ₂	265
N ₂	100	N ₂ [*]	100
		N + N	127
CO ₂	175	CO + O	228

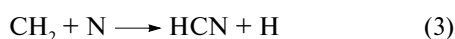
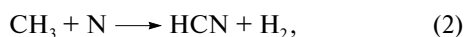
Химически активным может быть только свет, который поглощается веществом. Из табл. 1 следует, что составляющие первичной атмосферы поглощают излучение в коротковолновой части солнечного спектра, на которую приходится менее 0,001 потока солнечного излучения. Но и этой небольшой части достаточно, чтобы конкурировать с другими источниками энергии. Отсутствие в первичной атмосфере O₂, а следовательно, и фотохимически возникшего из него озона приводит к тому, что в отличие от современных условий коротковолновое излучение доходит до слоев атмосферы, где оно может эффективно поглощаться.

Поглощение солнечного излучения составляющими первичной атмосферы сопровождается образованием химически активных частиц – атомов, радикалов, возбужденных молекул, вторичные ре-

акции которых и ответственны за образование органических молекул. Например, формальдегид возникает в результате быстрой реакции:

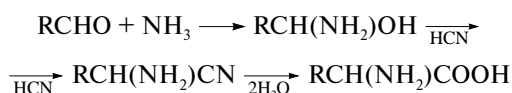


Другим важным промежуточным продуктом для абиогенного синтеза аминокислот, оснований нуклеиновых кислот и порфиринов считается цианистый водород, который образуется, например, в результате реакций:



Расчеты показали, что цианистый водород фотохимически стабилен в условиях первичной атмосферы (среднее время разложения ~100 лет) и основным каналом его вывода из атмосферы является вымывание осадками с характерным временем ~10 лет. Формальдегид разлагается солнечным излучением с $\lambda < 350$ нм, но его растворимость в воде в 600 раз больше растворимости HCN, так что вымывание осадками ответственно и за сток формальдегида. Таким образом, по крайней мере на определенных стадиях эволюции существовала возможность образования локальных областей с повышенной концентрацией простых органических соединений.

Механизм синтеза более сложных органических молекул ни в первичной атмосфере, ни в описанных выше экспериментах не установлен. Возможно, синтез аминокислот происходит по известному химикам механизму Штрекера из альдегидов через образование α -аминонитрилов:



Не вызывает сомнения, что синтез является многостадийным.

Полезно оценить скорости некоторых стадий. Максимально возможная скорость генерации радикалов солнечным излучением определяется законом квантовой эквивалентности, в соответствии с которым каждый поглощенный фотон для линейных по интенсивности света процессов вызывает один и только один элементарный акт химического превращения. Поток солнечного излучения в спектральной области 115–160 нм равен $2,5 \cdot 10^{11}$ фотонов/см² · с. Если считать, что весь поток поглощается метаном в слое толщиной 2,5 м и поглощение каждого кванта приводит к образованию CH₃ или CH₂ радикалов, то скорость генерации радикалов составит 10^9 радикалов/см³ · с. Полученное значение, конечно, завышено, так как поглощают и другие компоненты атмосферы и возможны неучтенные первичные фотопроцессы. Точные значения скоростей генерации могут быть получены численным методом, если известны состав атмосферы и высотные профили распределения ее составляющих, спектральное распределение солнечного излучения

и спектральные зависимости квантовых выходов всех первичных фотопроцессов, инициируемых солнечным излучением. Такие расчеты для определенных моделей атмосферы в настоящее время не вызывают трудностей.

Скорость бимолекулярных реакций: $\text{A} + \text{B} \longrightarrow \text{C} + \text{D}$, к которым относятся реакции (1)–(3) и многие другие происходящие в атмосфере, зависит от концентраций реагентов. Для определения концентрации любой составляющей атмосферы приходится многократно решать систему уравнений, описывающих изменение концентрации в выделенном объеме атмосферы за счет всех молекулярных процессов образования и гибели, процессов диффузии, конденсации, вертикального и горизонтального перемешивания, газовой выделенности с поверхности Земли и некоторых других физико-химических процессов. Воспользуемся выполненной в Мичиганском университете (США) работой, посвященной моделированию фотоактивированных процессов в первичной атмосфере. Использованные в ней модели являются одномерными, то есть концентрации считаются зависящими только от высоты. Непрерывные распределения компонентов по высоте заменялись средними по интервалу в 1 км значениями. Содержание основных составляющих (N₂, CH₄, H₂O, CO₂) в одной из моделей соответствовало современной атмосфере без кислорода и озона. Присчитывались и модели с измененными относительными концентрациями CH₄ и CO₂. Температура поверхности Земли принималась равной 288 К. Модель включала 206 атомно-молекулярных процессов с участием более 50 составляющих атмосферы, учитывала потоки некоторых компонентов через нижнюю (поверхность Земли) и верхнюю границу атмосферы.

В рамках этой модели формальдегид образуется не только по реакции (1), но и еще по семи реакциям. Полная скорость генерации H₂CO в столбе атмосферы с сечением 1 см² ~10⁹ молекул/с. Умножая эту величину на поверхность полусферы с радиусом Земли (6370 км), получим грубую оценку годового производства формальдегида ~10⁶ т/год. Таким образом, для наработки массы органических соединений, равной современному годовому производству органического вещества в процессе фотосинтеза, необходим небольшой промежуток времени ~10⁵–10⁶ лет.

Однако стационарные концентрации простых органических молекул в первичной атмосфере, которые определяют скорости возможного образования непосредственно в атмосфере более сложных органических соединений, малы. Они зависят не только от скоростей генерации, но и от скоростей гибели за счет разложения солнечным излучением, реакций с составляющими атмосферы, вымывания осадками. Расчеты дают скорость вымывания осадками, сравнимую, а для некоторых моделей и превышающую скорость генерации. Поэтому принято считать, что после образования гидросферы химическая

эволюция происходила в питательном бульоне мелких водоемов с более высокими, чем в атмосфере, концентрациями простейших органических соединений. К тому же в водоемах эти и образующиеся из них более сложные соединения защищены от разложения солнечным излучением.

В 1957 году академик А.Н. Теренин на Международном симпозиуме “Возникновение жизни на Земле” впервые высказал предположение о возможной роли в абиогенном синтезе органических соединений фотокаталитических процессов. Такие процессы могут происходить как на поверхности взвешенных в воздухе частиц пыли, льда, аэрозолей, так и непосредственно на поверхности Земли.

Фотокаталитическая активность по отношению к составляющим первичной атмосферы установлена для многих катализаторов: оксидов, галогенидов щелочных и щелочноземельных металлов, алюмосиликатов. В число наиболее распространенных элементов вещества современной земной коры, планетозималий и межзвездной пыли входят O, Si, Al, Ca, Mg, Ti. Таким образом, на Земле всегда было достаточно соединений, фотокаталитически активных в отношении химических превращений составляющих первичной атмосферы.

Адсорбция молекул на поверхности твердого тела приводит к смещению красной границы активного излучения в длинноволновую область. Следовательно, по сравнению с газовой фазой увеличивается доля солнечного излучения, которая могла быть использована в абиогенном синтезе. Например, граница разложения адсорбированной на Al_2O_3 воды сдвигается до 300–350 нм, что увеличивает поток активного солнечного излучения на три порядка. Некоторые фотоиндуцированные центры, ответственные за химические превращения на поверхности, имеют время жизни, превышающее десятки часов, так что реакции могли не прекращаться и после захода солнца.

Предельная фотосорбционная емкость, определяемая как максимально возможное покрытие поверхности молекулами при длительном освещении, достигает величин $\sim 10^{11}$ см⁻². Покрытия могут быть еще больше из-за темновой адсорбции радикалов, образующихся в атмосфере. Скорость вторичных реакций на поверхности в таких условиях значительно превышает скорость вторичных реакций в первичной атмосфере.

Таким образом, при фотокаталитическом превращении неорганических составляющих атмосферы реализуются условия, способствующие образованию локальных областей с повышенными концентрациями активных частиц и, следовательно, эффективному образованию не только простых, но и более сложных органических соединений.

Проведем и для этого случая грубую оценку возможной скорости превращения неорганических молекул в органические. При постоянстве концентраций реагентов в газовой фазе количество образу-

ющихся за время t молекул N определяется соотношением

$$N \sim I(1-r)\phi St,$$

где I – падающий световой поток (квант/см² · с), Ir – отраженный световой поток, ϕ – среднее значение квантового выхода образования молекул, S – площадь освещаемой поверхности. В предположении, что реакция происходит на поверхности Земли, время T , за которое будет наработана масса продукта m , выражается формулой

$$T \sim m/4\pi MI(1-r)\phi\alpha R^2,$$

где M – масса молекулы продукта, R – радиус Земли, $\alpha < 1$ – доля поверхности Земли, покрытая катализатором. Для катализатора конверсии метана в этан с параметрами, близкими к параметрам оксида титана ($r = 0,99$, $\phi = 0,01$, $\alpha = 0,01$), масса продукта порядка современной массы органического вещества нарабатывается за время $\sim 10^8$ лет. Наша оценка не учитывает обратных и конкурирующих с рассматриваемой реакцией, возможностей отравления катализатора в процессе синтеза, но тем не менее свидетельствует о достаточно больших на временной шкале эволюции скоростях фотокаталитического превращения составляющих первичной атмосферы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Проблема абиогенного образования органических соединений из неорганических является междисциплинарной и решается усилиями физиков, химиков, биологов, геологов и астрономов. Она прекрасно иллюстрирует взаимосвязь различных разделов естествознания. Нельзя не отметить и огромные трудности на пути решения этой проблемы. Они обусловлены сложностью физико-химических процессов, ответственных за эволюцию. Кроме того, условия, в которых протекала эволюция, восстанавливаются за счет очень длинной экстраполяции во времени условий на современной Земле, других планетах, в космическом пространстве и неизвестны с точностью, достаточной для выбора той или другой модели.

РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

1. Zahnle K.J. // J. Geophys. Res. D. 1986. Vol. 91. P. 2819–2834.
2. Резанов И.А. // Земля и Вселенная. 1995. № 3. С. 81–88.
3. Фокс С., Дозе К. Молекулярная эволюция и возникновение жизни. М.: Мир, 1975. 374 с.
4. Сиониеску К., Денеш Ф. Происхождение жизни: Химические теории. М.: Мир, 1986. 119 с.

* * *

Михаил Евгеньевич Акопян, доктор физико-математических наук, профессор, зав. кафедрой фотоники физического факультета Санкт-Петербургского государственного университета. Области научных интересов – фотопроцессы в молекулярных газах, процессы релаксации энергии возбуждения. Автор двух монографий, учебного пособия и около 100 других научных работ.