

固体催化剂存在时 KCN 水溶液的辐解—— 粘土、钽黑对生命分子生成的影响*

戚生初 董长治 吴季兰

(北京大学技术物理系, 北京)

摘要 本工作研究了 N_2 饱和 KCN-粘土, N_2 饱和 KCN-钽黑和 H_2 饱和 KCN-钽黑水溶液体系的 γ 辐解, 用纸色谱法测定了辐解产物谱。少量粘土(含 0.2 g/5 ml)对氨基酸产额略有增加, 但较多粘土(含 2.7 g/5 ml)存在则抑制氨基酸生成。

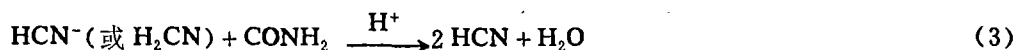
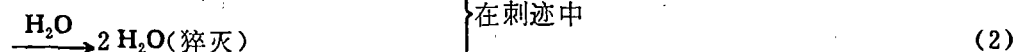
固体催化剂(钽黑, 粘土等)对 CN^- 或 HCN 有催化聚合作用, 形成的聚合物是一种混合物, 酸水解时生成的氨基酸种类和产额很低。

粘土样品中存在较复杂生命分子的证据, 它们是: (1) 样品与 Folin-Phenol 试剂呈阳性反应; (2) 样品酸水解时释放出氨基酸, 这表明粘土对较复杂生物分子形成有催化作用。不同固体催化剂研究结果表明, 在研究 CN^- 或 HCN 在固体物质表面的化学演化过程时, 不宜采用活性很高的催化剂。

关键词 粘土, 钽黑催化剂, 氨基酸, 氰化钾水溶液辐解, 纸色谱分离

引 言

对稀水溶液中电离辐射能转变 KCN 为生命分子的条件和机理进行了较系统的研究^[1-6], 得到了两个重要的结论: (1) 在水溶液中溶剂分子笼效应和自由基逆反应



降低了体系中活性粒子(激发分子, 电子, 离子和自由基)的利用率, 从而降低了氨基酸的产额和种类。气相反应分子扩散迅速, 没有笼效应, 因此将有利于生命分子的形成; (2) 自由基清除剂研究指出, 在通常条件下, 甘氨酸等生命分子源于刺迹反应, 因此浓水溶液体系会比稀水溶液更有利于生物分子的生成。在浓水溶液条件下, 溶质可进入刺迹与其中的还原性自由基反应形成生命分子。上述结论已由作者用 γ 射线辐照含水苯乙烯 CN^- 型阴离子交换树脂和使 $HCN-H_2O$ 气体混合物放电得到了进一步证实^[7,8]。

关于原始地球上存在建立浓水溶液的条件已有种种假设^[9,10], 但对前生物化学家来说, 粘土或其它固体物质的作用更有吸引力, 这不仅因为粘土广布原始地球而且也由于它们的组成和特殊的结构^[11]。粘土的层片状结构使它具有巨大的表面积, 在粘土表面和层间连接有可交换的离子, 它不仅可通过离子交换和分子吸附过程从稀水溶液中浓集痕量溶质分子, 而且粘土中的正电荷或负电荷中心对前生物分子的合成有催化和模板作用^[11]。

已研究过粘土对氰化物前生物过程的作用。早期的研究是由 Fripiat^[12]和 Poncelet^[13]进行的, 他们将 NH_3 , CO 和沸石(人造的)在 250—325℃ 温度下反应, 得到了 HCN 、腺嘌呤、尿素和大约 10 种氨基酸。认为氨基酸和腺嘌呤是由沸石催化 HCN 生成的。Ferris^[14]研究了粘土对 HCN

* 中国科学院科学基金资助的课题。

水溶液反应的影响, 发现在 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1} \text{HCN}$ 水溶液($\text{pH } 9.2$, 25°C)中, 粘土对 HCN 寡聚物、尿素和 HCN 四聚体(DAMN)生成有抑制作用。Cruz^[15]发现 Cu 蒙脱土能使甲酰胺分解($\text{HCONH}_2 \rightarrow \text{NH}_3 + \text{CO}$)。但是, 在电离辐射作用下, 粘土对氰化物的演化过程将会产生何种影响? 至今未见报道。本工作试图以粘土和钯黑作为吸附剂和催化剂, 研究它们对辐射能转变 KCN(或 HCN)为生命分子的影响。

实 验 方 法

1. 原料

钠膨润土 钠膨润土由钙膨润土(组成%为: SiO_2 54.32, Al_2O_3 21.60, Fe_2O_3 7.38, TiO_2 1.40, CaO 1.90, MgO 1.54, K_2O 0.60, Na_2O 0.35)经纯碱处理而成。使用前将钠膨润土用三次重蒸蒸馏水制成浆状, 用 ^{60}Co γ 射线辐照预处理(吸收剂量为 $2 \times 10^5 \text{ Gy}$)之后, 将膨润土泥浆于 110°C 烘干, 研细, 继之于 500°C 灼烧 2 小时, 以除去可能存在的微生物和有机物质。

钯黑 钯黑按下法制备: 将 150 ml 33% 的甲醛水溶液与 80 ml 含 18 g PdCl_2 (A.R) 的盐酸水溶液混合, 用 NH_4Cl 冰盐冷却到 -10°C , 边搅拌边滴加 420 ml 50% 的 KOH 溶液(温度不超过 6°C), 于 $55-60^\circ\text{C}$ 搅拌 30 min, 放置过夜。用三次重蒸蒸馏水洗涤钯黑至洗出液的电导率值与蒸馏水相近(约 $3 \times 10^{-6} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$), 此时洗出液中应无 Cl^- 离子和甲醛。制得的钯黑每克约吸收 100 ml 体积的氢气。

2. 辐照样品的制备

N_2 饱和 K^{14}CN -粘土辐照样 取 5.00 ml K^{14}CN 水溶液于辐照管中, 在冰冷却下通高纯 N_2 除氧, 20 min 后边通 N_2 边加入一定量粘土, 整个除 O_2 过程为 50 min, 在冰冷却下用火封管。

N_2 饱和 K^{14}CN -钯黑辐照样 同 N_2 饱和 K^{14}CN -粘土辐照样制备。

H_2 饱和 K^{14}CN -钯黑辐照样 预先将钯黑吸收 H_2 ($92 \pm 5 \text{ ml H}_2/\text{g}$ 钯黑), 然后按制备 N_2 饱和 K^{14}CN -粘土辐照样方法用高纯 H_2 除 O_2 , 用水密封替代火封管。

3. 样品辐照及辐照样品的后处理

辐照装置为 $7.4 \times 10^{13} \text{ Bq } ^{60}\text{Co}$ 源, 实验使用的剂量率范围为 $9.8-128 \text{ Gy/min}$, 剂量率由硫酸亚铁剂量计测定, 取 $G(\text{Fe}^{3+}) = 15.5$ 。

粘土样品辐照后用砂蕊漏斗将溶液和粘土分离, 用 20—30 ml 蒸馏水洗涤粘土 4—5 次(甘氨酸收率达 100%), 收集液用旋转蒸发器($\sim 55^\circ\text{C}$)浓缩至一定体积。

钯黑样品辐照后转移到砂蕊漏斗内, 用 $2 \text{ mol L}^{-1} \text{NH}_4\text{OH}$ 溶液洗涤钯黑, 直至洗出液体积为 1000 ml, 此时甘氨酸和丙氨酸的收率 $> 99\%$ 。洗出液用旋转蒸发器($\sim 55^\circ\text{C}$)浓缩至一定体积。

4. 辐解产物分离和鉴定

放射性测量, 辐解产物分离和鉴定同文献[2]。

结 果 和 讨 论

1. N_2 饱和 K^{14}CN -粘土水溶液体系 γ 辐解产物谱

表 1 为使用纸色谱法和示踪技术求得的 N_2 饱和 K^{14}CN -粘土水溶液的 γ 辐解产物谱, 表中 G 值是从诸产物的浓度随剂量变化曲线的直线部分求得的。为了比较, 同时也给出了 N_2 饱和 K^{14}CN 水溶液 γ 辐解的产物谱和 G 值。

从表 1 可以看出, 有少量粘土和无粘土存在时, 氰化钾水溶液的辐解产物谱相似, 这表明它

们的化学作用过程是类似的。粘土对辐解产物产额 G 有影响, 它使原点附近产物($R_f = 0.01$)产额增加, 使未知物($R_f = 0.21$ 和 $R_f = 0.25$)和甲酰胺产额显著下降。少量粘土(0.2 g)对氨基酸产额略有增加, 而大量粘土(2.7 g)存在时, 抑制氨基酸和尿素生成。粘土对辐解产物产额的影响可能归因于下列原因: (1) 粘土中存在的变价离子共轭体系(如 $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+}$)可与 HCN 或 CN^- 离子竞争 e^-_{aq} , H 和 OH 自由基, 如变价离子与 CN^- 竞争 OH 自由基则可能导致未知物($R_f = 0.21$ 和 $R_f = 0.25$)和甲酰胺等产额下降^[3,4], 若清除还原性粒种(e^-_{aq} , H)则可使氨基酸产额下降或消失; (2) 粘土对某些产物有催化合成和分解的作用。

粘土样品中存在较复杂生物分子的一些证据: (1) 样品与 Folin-phenol 试剂呈阳性反应; (2) 样品酸水解时释放出氨基酸。表 2 为粘土辐照样酸水解后甘氨酸量的变化。

Tab 1. Product spectrum obtained from γ -irradiation of KCN-clay aqueous solution saturated with N_2 by descending paper chromatography
[CN^-]: $1.02 \times 10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$; Developer: $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{OH}-\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H}-\text{H}_2\text{O}$ (4:1:5)

产 物	$G(-CN^-)^a$		
	N_2 饱和 KCN 水溶液 ^[3] _b	0.2 g 粘土 + 5.0 ml KCN ^c	2.7 g 粘土 + 5.0 ml KCN ^d
未知物 $R_f = 0.01$	0.17 ^e	0.66	1.61
甘 氨 酸	0.37	0.51	—
丙 氨 酸	0.15	0.23	—
未知物 $R_f = 0.21$	0.62		0.21
未知物 $R_f = 0.25$	0.34	>0.49	0.21
尿 素	0.11	0.17	—
氰 酸 盐	0.39	0.30	0.26
甲 酰 胺	1.00	0.25	0.30
未知物 $R_f = 0.65$	—	0.05	—
甲 醛	0.08	0.13	0.30
未知物 $R_f > 0.83$	—	0.07	—
CO_3^{2-} (化学法测)	0.09	未测	未测

a, $G(-CN^-)$ 值以水吸收的能量计算; b, 剂量率: 72 Gy/min, 吸收剂量: $0-4.6 \times 10^3 \text{ Gy}$; c, 剂量率: 11-114 Gy/min, 吸收剂量: $0-4.6 \times 10^3 \text{ Gy}$; d, 剂量率: 98 Gy/min, 吸收剂量: $0-4.6 \times 10^3 \text{ Gy}$; e, 取自文献[2]。

已知原点附近产物($R_f = 0.01$)对氨基酸生成贡献很小(见下文 2), 氰酸盐、甲酰胺、尿素和甲酰胺水解并不生成甘氨酸, 从物料平衡考虑, 甘氨酸量的增加可能从未知物($R_f = 0.21$ 和 $R_f = 0.25$, 表 1)水解而来。表 3 列出了未知物酸水解前后量的变化。比较表 2 和 3, 样品酸水解后未知物($R_f = 0.21$ 和 $R_f = 0.25$)量的减少与甘氨酸量的增加基本平衡, 因此未知物可能是简单的肽或类肽物质。

2. $K^{14}CN$ -钡黑水溶液体系的辐解

在 N_2 饱和和 H_2 饱和的 $K^{14}CN$ -钡黑辐照样中, 以正丁醇-乙酸-水(4:1:5)为展开剂, 下行纸色谱法测得两种产物, R_f 值分别为 ~ 0 和 0.35 ± 0.05 , 其中原点产物($R_f \sim 0$)占总产物的 99% 以上。对照样(未辐照 N_2 饱和和 $K^{14}CN$ -钡黑水溶液体系)测得有类似的产物谱。

图 1 为样品的紫外吸收谱。样品在 295 nm 处呈现 HCN 的四聚体的特征吸收, 预示着辐照后的样品中可能存在 HCN 的四聚体($\epsilon_{295\text{nm}} = 13500 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$)。209 nm 处的吸收, 其峰值在

Tab 2. Variation of the quantities of glycine before and after acidic hydrolysis of samples [CN⁻]: 1.02×10⁻²mol L⁻¹

样 品	吸收剂量 (Gy)	甘氨酸量(碳原子摩尔数/5.0 ml)		甘氨酸量增加 (碳原子摩尔数/5.0 ml)
		未酸水解	酸水解	
0.2 g 粘土+5.0 ml KCN	3.8×10 ³ a	0.72×10 ⁻⁶	1.52×10 ⁻⁶	0.80×10 ⁻⁶
2.7 g 粘土+5.0 ml KCN	2.7×10 ³ b	未检出	0.49×10 ⁻⁶	0.49×10 ⁻⁶

a, 剂量率: 98 Gy/min, b, 剂量率: 9.8 Gy/min.

Tab 3. Variation of quantities of unknown (R_f=0.21 and R_f=0.25) before and after acidic hya-
rolysis

样 品	未知物量(碳原子摩尔数/5.0 ml)		未知物量变化 (碳原子摩尔数/5.0 ml)
	未酸水解	酸 水 解	
0.2 g 粘土+5.0 ml KCN	10.17×10 ⁻⁷	0.71×10 ⁻⁷	0.95×10 ⁻⁶
2.7 g 粘土+5.0 ml KCN	5.86×10 ⁻⁷	2.13×10 ⁻⁷	0.37×10 ⁻⁶

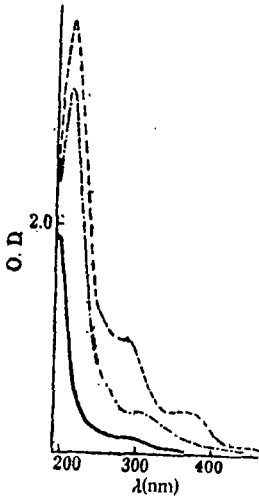


Fig 1. UV spectra of pd-black samples
—— The system saturated with H₂,
dose rate, 77Gy/min, absorbed dose, 1.6×10³Gy,
-.-.- The system saturated with N₂,
dose rate, 128 Gy/min, absorbed dose, 7.1×10³Gy,
——Control.

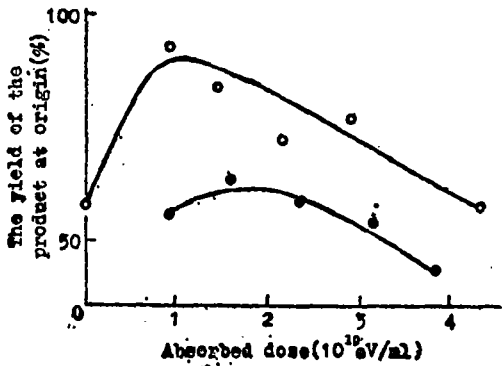


Fig 2. Effect of absorbed dose on the yield of the product at origin (referring to the absorbed dose of FeSO₄ dosimeter)
O— 0.5 ml 5.29×10⁻³mol L⁻¹KCN 水溶液+2.5 g 钨黑(N₂ 饱和体系)5.0 ml 5.29×10⁻³ mol L⁻¹KCN aqueous solution+2.5g pd-black(saturated with N₂)
●— 5.0 ml 5.29×10⁻³mol L⁻¹KCN 水溶液+2.5 g 钨黑 (H₂ 饱和) 5.0 ml 5.29×10⁻³mol L⁻¹KCN aqueous solution+2.5 g pd-black(saturated with H₂)

200—210 nm 间漂移, 它可能属于某些羰基化合物或羧酸盐。此外, 在 365 nm 处 还 出现未知物的吸收。对照样在紫外区也呈现吸收。但与辐照样相比, 相应波长处的吸收不明显。样品的紫外谱表明, 原点产物(R_f~0)是一个混合物。

图 2 为原点产物产额(以碳原子百分产额表示)对吸收剂量的变化曲线。从图 2 可知, 对照样(未辐照 N₂ 饱和体系)原点产物产额高达 57%, 这表明在水溶液中钨黑对 CN⁻(或 HCN)反应有催化作用。原点产物产额随剂量增加有一最大值, 达最大值后随吸收剂量进一步增加而近似线性地下降。鉴于产物谱中未出现新的产物, 因此产额下降可能是辐射使原点产物重新分解为 CN⁻

(或 HCN)所致。将样品用苯酚-水(4:1 w/w)展开剂纸色谱层析,得 5 个产物峰,它们的 R_f 值分别为 $R_f = 0.017 \pm 0.003$, $R_f = 0.13 \pm 0.01$, $R_f = 0.32 \pm 0.05$, $R_f = 0.50 \pm 0.02$ 和 $R_f = 0.70 \pm 0.01$ 。比较标准氨基酸在两种展开剂(正丁醇-乙酸-水和苯酚-水)中的 R_f 值,样品中并不含有氨基酸。样品酸水解($6 \text{ mol L}^{-1} \text{HCl}$, 110°C 连续水解 24 小时),用旋转蒸发器($\sim 55^\circ\text{C}$)赶除 HCl 后,发现水解前后样品中放射性严重失衡(损失约 99%),这表明酸水解的主要产物为挥发性物质。酸水解样品用正丁醇-乙酸-水展开剂纸色谱分离,测得原点产物($R_f \sim 0$),甘氨酸($R_f = 0.66$),丙氨酸($R_f = 0.12$)三种产物。甘氨酸和丙氨酸的最高产额分别为 0.24% 和 0.22%(以碳原子百分数计),可能来自 HCN 的四聚体水解。粘土体系原点附近产物($R_f = 0.01$)酸水解,产物也主要是挥发性物质,非挥发性产物产额仅为 0.04%(以碳原子百分数计)。综合分析以上实验事实,可以认为,粘土和钨黑的主要作用可能为催化 HCN 的聚合。在钨黑- H_2 -KCN 体系,在钨黑表面虽然可能发生下列反应



但仍未有氨基酸增加。

结 论

(1) γ 射线照射 KCN 稀水溶液,少量粘土对氨基酸产额略有增加,而较多粘土则对氨基酸生成有抑制作用。

(2) 钨黑和粘土等具有催化活性的固体物质,对 CN^- 或 HCN 有催化聚合作用,形成的聚合物有下列特性:① 原点聚合物是一种混合物;② 聚合物酸水解生成的氨基酸的种类较少和产额很低。因此,具有催化活性的粘土,由于表面催化聚合反应,并不利于大型结构生物分子的形成。

高金香,王家玺同学参加部分工作;在此致谢。

参 考 文 献

- [1] Qi shengchu, Yuan shaohua and Wu Jilan, Radiat. phys. chem., 18, 793(1981).
- [2] 戚生初,沈勤长,吴季兰,核化学与放射化学,5(2),159(1983).
- [3] 戚生初,沈勤长,何永克,吴季兰,辐射研究与辐射工艺学报,1(1),17(1983).
- [4] 戚生初,苑绍华,吴季兰,辐射研究与辐射工艺学报,2,8(1984).
- [5] 戚生初,何永克,吴季兰,核化学与放射化学,7,247(1985).
- [6] Qi shengchu, and wu Jilan, Radiat. phys. chem., 26, 365 (1985).
- [7] 戚生初,董长治,吴季兰,科学通报,30,987(1985).
- [8] 戚生初,孙平侠,李魁,王文清,张茂良,赵永和,吴季兰,呈送化学学报.
- [9] 柴建章(译),科学,11,27(1979).
- [10] J. P. Ferris and W. J. Hagan, JR. Tetrahedron, 40, 1093 (1984).
- [11] M. Rao, D. G. Odom and J. Oro, J. Mol. Evol., 15, 317 (1980).
- [12] J. J. Fripiat, G. Poncelet, T. T. Van Assche, J. Mayandon, Clays and Clay Minerals, 20, 331 (1972).
- [13] G. Poncelet, A. T. Van Assche, J. J. Fripiat, Origins of Life, 6, 401(1975).
- [14] J. P. Ferris, E. H. Edelson, N. M. Mount and A. E. Sullivan, J. Mol. Evol., 13, 317(1979).
- [15] M. Cruz, A. Kaiser, P. G. Rouxhet and J. J. Fripiat, Clays and Clay Minerals, 22, 417 (1974).

(稿件收到日期:1987年9月3日)

RADIOLYSIS OF KCN AQUEOUS SOLUTION IN THE PRESENCE OF SOLID CATALYSTS

—ACTION OF CLAY AND PD-BLACK ON THE FORMATION OF BIOMOLECULES

Qi Shengchu, Dong Changzhi and Wu Jilan

(*Department of Technical Physics, Beijing University, Beijing*)

ABSTRACT γ -radiolysis of KCN aqueous solution contained clay and pd-black has been studied. The product spectrum and the main product yields have also been determined by paper chromatography. A small amounts of clay (0.2 g/5 ml) can lightly increase the yields of amino acids, but a large quantities of clay (2.7g/5 ml) can inhibit the formation of amino acids. Some solids (such as clay, pd-black) can catalytically polymerize CN^- ion to form polymers which produce some amino acids on hydrolysis. There exist some evidence about peptide or quasi-peptide substances in the clay-containing samples. The samples show positive reaction to Folin-Phenol reagent and amino acids are formed on hydrolysis.

KEY WORDS Clay, pd-black catalyst. Amino acids, Radiolysis of KCN aqueous solution, Paper chromatography