

ОРГАНИЧНИ МОЛЕКУЛИ В КОСМОСА

Радина Николова, Вилма Петкова

*Нов български университет
e-mail: vpetkova@nbu.bg*

Ключови думи: органични молекули, Космос, астрохимия

Резюме: Настоящата работа е свързана с проявлението на органичната материя в космоса. В последните пет години се наблюдава сериозен напредък в областта на астрохимията, благодарение на изследванията на учени от цял свят. Цел на тези изследвания е установяването на химичния състав на междузвездния прах и молекулярните облаци и изучаването на химичните реакции, протичащи между атомите и молекулите в междузвездното пространство. На фокус са и резултатите от изследвания, които посочват разликите между сложни молекули, в допълнение с техните предполагаеми свойства. Това включва още хипотезите, свързани със зараждането на аминокиселини в космоса и предполагаемите химични реакции, които могат да доведат до образуването им. Аминокиселините са предпоставка за формирането на белтъците, които са основни градивни елементи на живата клетка.

ORGANIC CHEMISTRY IN SPACE

Radina Nikolova, Vilma Petkova

*New Bulgarian University
e-mail: vpetkova@nbu.bg*

Keywords: organic molecules, Space, astrochemistry

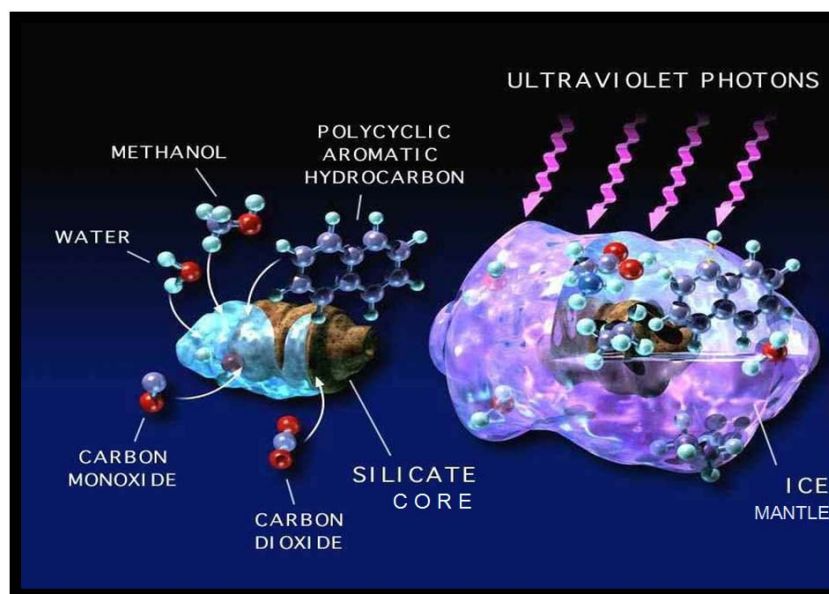
Abstract: The following article is related to the manifestation of the organic matter in space. A significant advancement in the field of astrochemistry is being observed during the last five years. This is happening because of the research of scientists across the world. The goal of those studies is to determine the chemical makeup of the cosmic dust and molecular clouds as well as the study of chemical reactions between atoms and molecules in the interstellar space. The focus also falls on the results of researches that show the differences between complex molecules, in addition to their alleged qualities. This includes the hypotheses concerning the birth of amino acids in space and the probable chemical reactions that could cause it. Amino acids are a ground basis for the formation of proteins - the main building blocks of the living cell.

Въведение

Базирано на наблюдения на реликтовото излъчване може да се направи заключението, че приблизителната възраст на Вселената е $3,73 \pm 0,12$ милиарда години. Това е динамично пространство, съдържащо необичайни и неравновесни системи. Много галактики претърпяват интензивни периоди на звездообразуване, по време на които, чрез термоядрен синтез, се образуват тежки елементи. В допълнение на това, голямо количество сложни органични молекули са били идентифицирани в междузвездното пространство, като нашата галактика Млечен път не прави изключение. Органичната материя е предимно съсредоточена в бурни региони на звездообразуване, наречени молекулярни облаци. Въпреки това, изненадващо голям брой органични молекули, използвани в съвременната биохимия на Земята, са открити по поръхността на комети, астероиди, метеорити и частици междузвезден прах. Познанието по химична реактивност в астрофизични условия е важен способ за изследванията на органичната материя в молекулярните облаци.

Органични молекули в молекулярните облаци

Молекулярните облаци са облаци, чиито размери и плътност позволяват образуването на молекули, най-често – молекулярен водород H_2 . Съставени са от газ и междузвезден прах, който от своя страна съдържа космически зърна, повечето, от които имат размери от порядъка на един микрон. Температурите в газовите облаци са много близки до абсолютната нула, следователно повечето молекули в газова фаза замръзват, образувайки ледена мантия, обгръщаща силикатното ядро на зърната прах. Съставът на ледената мантия варира според местоположението на звездния прах в Космоса (фигура 1). Обикновено по-голяма част от състава е вода (H_2O), докато останалата част съдържа прости молекули като въглероден оксид (CO), въглероден диоксид (CO_2), метанол (CH_3OH), пропанол (C_3H_8O), метан (CH_4), формалдехид (H_2CO) и т.н. (Winkler, 2015).



Фиг. 1. Състав на космическите зърна прах

Съществувайки в газовите облаци, тези зърна прах са изложени под въздействието на високо енергийно лъчение, под формата на космически и ултравиолетови лъчи. Тези лъчи могат да предизвикват разкъсването на химичните връзки на молекулите в ледените мантии, в резултат на което се образуват йони, радикали и други реактивни химични молекули. Те могат да реагират веднага в рамките на ледената мантия или да реагират по-късно, когато получат някакъв източник на топлина (най-често при близкото избухване на звезда). По този начин се формират нови химични съединения, които преди това не са съществували в ледената мантия [1].

Два от най-интересните и достъпни газови облаци в нашата галактика са Стрелец B2 [Sagittarius B2 (Sgr B2)], намиращ се в близост до галактическия център, и мъглявината Орион [Orion Nebula (M42)] – в един от спиралните ръкави.

Орион (фигура 3) се намира на 1344 ± 20 светлинни години от Земята, което я прави най-близко разположения регион на звездообразуване до нашата планета. Сравнително близкото ѝ разположение до Земята дава възможност на учените да наблюдават най-различни динамични процеси, каквито са образуването на планетни и звездни системи. Масата на M42 се равнява на 2000 слънчеви.

Стрелец B2 (фигура 4) е най-големият молекулярен облак, намиращ се в близост до галактическия център (360 светлинни години от него и 27,000 светлинни години от Земята). Диаметърът му е 150 светлинни години, масата – 3 милиона слънчеви маси, средната плътност на водорода – 3000 атома на cm^3 , което го прави 20-40 пъти по-плътен от типичните газови облаци. Химичният състав на Стрелец B2 е предимно водород, но в състава му влизат различни видове сложни органични молекули. Предизвикващи особен интерес са алкохолите: етанол (C_2H_5OH) и най-елементарният алкохол – метанол (CH_3OH). Етиленгликол – най-простият представител на поливалентните алкохоли. Други: формалдехид (H_2CO), метиламин (CH_3NH_2), мравчена (метанова CH_2O_2) и оцетна (етанова CH_3COOH) киселина.



Фиг. 3. Орион
(заснет от космическия телескоп Хъбъл)



Фиг. 4. Стрелец В2
(заснет от радиотелескопа АРЕХ)

Фигура 4 [1] демонстрира примери за няколко молекули, идентифицирани в междузвездното пространство (най-вече в Орион и Стрелец В2):

Молекула	Наименование
CH ₄	Метан
CH ₃ O	Метилоксиданил
c-C ₃ H ₂	Циклопропенилидин
H ₂ CCN	Цианометил
H ₂ C ₂ O	Кетен
H ₂ CNH	Метиленимин
HNCNH	Цианамид
C ₄ H	Бутадинил
HCC-NC	Цианоацетилен
HCOOH	Мравчена киселина
NH ₂ CN	Цианамид
HC(O)CN	Формил цианид

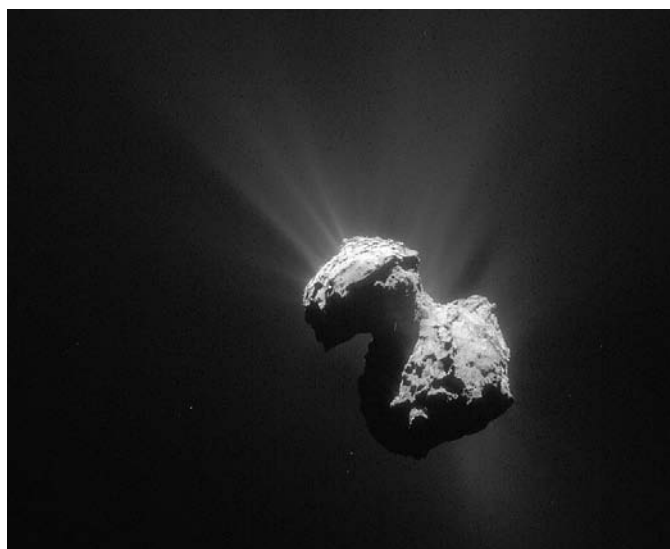
Органични молекули по повърхността на комети/метеорити/астероиди

Благодарение на различни механизми, използвани при богати на въглерод CM хондрити и ахондрити, са изследвани подробно аминокиселините по повърхността на метеоритите. Въпросът, който за момента остава без отговор е дали тези аминокиселини са образувани в Космоса или са синтезирани след падането на метеорита на Земята. Въпреки че на пръв поглед втората хипотеза е далеч по-вероятна, изследвания на химичния състав на метеорите демонстрират наличието на съединения в аминокиселините, които са рядко срещани или несъществуващи в земната биосфера [2]. В следствие на предишни анализи чрез течна хроматография маспектроскопия (LC-ToF-MS) в комбинация с УВ флуоресценция за детекция на аминокиселини, е идентифициран извънземният произход на молекулите при метеорита ALH84001/Алън Хилс, LEW90500 и Мърчисън [3]. При CM2 хондритът Мърчисън, обект на многобройни изследвания, паднал през 1969 година до град Мърчисън, Австралия, са определени над 80 различни вида аминокиселини, непознати за Земята [3]. При ахондрита ALH84001, открит 1984 година в Антарктида, и CM2 метеорита LEW90500, паднал също в Антарктида вероятно преди хиляди години, са открити аминокиселини и органични съединения неприсъщи за антарктическия лед, включително и глицин, аланин, β-аланин, гама-аминобутирова киселина и α-аминоизомаслена киселина с концентрации, вариращи между 250 и 340 на милиард [3]. Концентрациите са ниски в сравнение с тези при ALH84001: 440 – 3200 на милиард, но числеността на изовалин е по-малобройна, отколкото при другите два споменати метеорита.

Измервания на изотопния въглероден състав при метеорита Мърчисън на отделни въглеводороди и функционалните групи на аминокиселините – карбоксилните киселини – потвърждават извънземния произход на блоковете, изграждащи белтъците на живите клетки,

по повърхността на метеорита. Като доказателство служи фактът, че почти всички летливи органични съединения се оказват изотопно по-тежки от земните си еквиваленти [4].

В края на 2014 година човечеството отбеляза успех по отношение на 67P/Чурюмов/Герасименко (фигура 5) [5], комета от Юпитеровото семейство, с потенциален първоначален произход – поясът на Кайпер. Важността на изследванията на мисия Розета е показателна, понеже корелира с различни хипотези. Двата главни компонента на космическия апарат „Розета“ са сонда, притежаваща същото име, и спускаем апарат, наречен „Филе“. На 12.11.14г. след успешно приземяване на „Филе“, химичният състав на комета 67P/Чурюмов-Герасименко е изследван. Индетифицирани са 16 органични съединения, разпределени в 6 групи (алкохоли, карбонили, нитрили, амиди, амини и изоцианати). Четири органични съединения от тях са открити за първи път в Космоса именно на тази комета: метилизоцианат CH_3NCO , ацетон $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ – най-простият кетон, пропионалдеhid $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CHO}$ и ацетамид – най-простият амид CH_3CONH_2 . Почти всички открити съединения са потенциални прекурсори, продукти и комбинации, съставени един от други. В хода на изследването не е установено наличието на аминокиселини по повърхността на кометата.



Фиг. 5. Комета 67P/Чурюмов-Герасименко, заснета от „Розета“ на 07.07.2015г. [5]

Друга основна цел на сондата е анализ на водните проби от кометата. Водещ фактор за определянето на произхода на водата е изотопното съотношение между деутерий и водород. В случая на 67P/Чурюмов-Герасименко данните, касаещи съотношението са измерени от орбиталния спектрометър за йонен и неутрален анализ на „Розета“, като апаратът може да измерва всички водни съотношения (D/H , $^{17}\text{O}/^{16}\text{O}$ и $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$). Апаратът открива редки видове съединения, какъвто е изотопът HD^{18}O [5]. Сравнение между данните на 67P/Чурюмов-Герасименко и 103P/Хартли (чийто произход на водата е много сходен със земната) показва стойности, засягащи съотношението D/H , които са над три пъти по-високи при комета 67P. Направеният анализ изглежда сякаш опровергава водещата хипотеза, че водата, формирала се на „Земята“ е с външен за планетата произход, заради установени различия в състава ѝ. Въпросът, обаче, остава отворен, в следствие на миналогодишни изследвания на комета 103P/Хартли, също от семейството на Юпитер, чиято изотопна принадлежност е близка до тази на земната вода. Представителните извадки не са достатъчно, за да се приеме или отхвърли на този етап теорията, но констатираат различия първоначален произход на кометите от Юпитеровото семейство.

Възможно ли е органичната астрохимия да образува сложни разклонени вериги

Друг аргумент в подкрепа на теорията за извънземно зараждане на аминокиселини е откриването на органичната молекула изопропил цианид ($i\text{-C}_3\text{H}_7\text{CN}$) през 2014 година, чиято разклонена структура предизвиква интерес. Молекулата е открита в Стрелец В2, заедно с изомера ѝ с права верига – пропилен цианид ($n\text{-C}_3\text{H}_7\text{CN}$), благодарение на изследване на международна група учени от института „Макс Планк“, Кьолнския университет и Корнелския университет, което дало красноречиви резултати – междузвездната химия е способна да произвежда органични молекули със сложни разклонени вериги, точно каквато е тази на

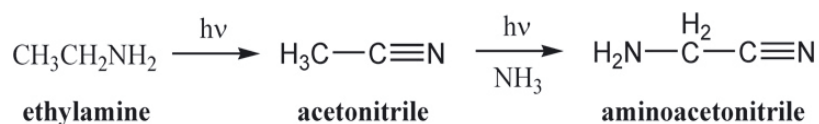
изопропил цианида. Въпреки че в хода на откритието аминокиселините не са установени, идентифицирането на молекулата предполага съществуването на изобилие от други форми на органична материя с разклонена верига в междузвездното пространство. Наблюденията над Стрелец В2, направени с помощта на радиотелескопичната система ALMA (Atacama Large Millimeter/submillimeter Array), улавяща електромагнитното излъчване в милиметровия и субмилиметровия вълнов спектър, позволяват идентифицирането на други органични молекули каквито са етил формиат ($C_3H_6O_2$) и аминокетонитрил ($C_2H_4N_2$), потенциален прекурсор на аминокиселината глицин [6]. ALMA е използвана за проучване на спектралните линии на Стелец В2 (N) между 84 и 114,4 GHz. Резултатът е определяне чрез спектроскопия на изотопната маса в съотношението $^{12}C/^{13}C$ в откритите метанол и етанол [7]. Съотношението $^{12}C/^{13}C$ и за двата вида молекули е около ~ 25 , а съотношението $^{13}CH_3OH/CH^{18}OH \sim 7,5$, както и молекулата $CH_3^{18}OH$ със съотношение $^{16}O/^{18}O \sim 180$ [7]. Според астрохимичните модели значителни количества метантиол (CH_3SH) и етантиол (C_2H_5SH) могат да бъдат синтезирани по повърхността на космическите зърна прах. Съотношението $CH_3SH/C_2H_5SH \sim 21$, респективно $C_2H_5SH/CH_3SH \sim 125$ [7]. Коефициентите на плътност относно етанола, метанола и метантиола в Стрелец В2 са близки до стойностите в най-бурния регион на звездообразуване на мъглявината Орион – Kleinmann-Low (Orion KL), докато коефициентите на плътност на етантиола са различни и на този етап несигурни [7].

Механизми за синтез на аминокиселини

Многобройните наблюдения показват, че образуването на аминокиселини в ледената мантия на зърната космически прах не е тясно зависима от състава ѝ, а зависи от различни условия, касаещи разпределянето на молекулите в рамките на леда [2].

Съществуват няколко предполагаеми реакции, които могат да осъществят формирането на аминокиселини в Космоса. Аминокетонитрилът, открит в Стрелец В2, прекурсор за образуването на глицин, може да бъде получен чрез синтеза на Щрекер. Чрез различни експерименти е установено, че нитрилите биха могли да доведат до образуването на аминокиселини в астрофизични условия [8]. Два от възможните експериментални механизми на синтез са представени следващата схема:

A- Photochemistry pathway



B- Strecker synthesis

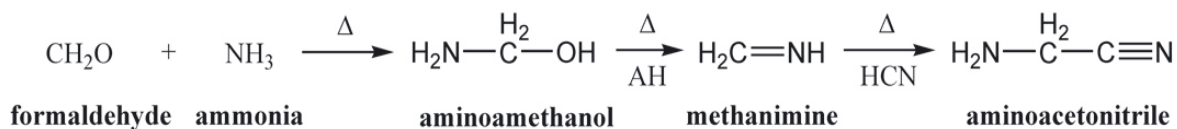


Схема [8] на образуване на аминокетонитрил при облъчване от вакуумно УВ лъчение на аналози на космическия лед. При фотохимичния път (А) облъчването на леда, включващ ацетонитрил (метил цианид) и амоняк се случва при 20 К. При синтеза на Щрекер (В) ледът се нагрява от 20 К до 300 К.

Кондензацията на формалдехид с амоняк може да доведе до образуването на аминокетонитрил в такива условия [9], който след това може да дехидрати в присъствието на киселина (най-често циановодород) за получаването на имин. Образуването на аминокетонитрил се получава чрез термична обработка на аналози на космически лед, съдържащи метанимин (CH_3N), циановодород (HCN) и амоняк (NH_3) [8].

Радикал-радикал механизъмът на Woon [10] отново разглежда нитрилите като потенциален прекурсор на аминокиселините. Основава се на взаимодействие между метанол (CH_3OH) и циановодород (HCN) след УВ фотолиза на ледената мантия на космически прах и предполага, че въглеродът в аминокиселините серин и глицин произлиза от циановодорода.

Откриването на метанимин (CH_3N) и етанимин (C_2H_5N) в междузвездното пространство също е от съществено значение за синтеза на аминокиселини. Двете молекули са

предполагаеми предшественици на глицин и аланин [1]. Метаниминът е основен междинен продукт от синтеза на Щрекер на аминокетонитрил и глицин [11].

Изводи

Въглерод в свързано или несвързано състояние, попаднал на Земята от Космоса, навярно е дал началото на биохимичните пътища, довели до образуване на жива материя на Земята. Разширени познания в тази област биха ни позволили да прогнозираме по-точно дали отдалечени на светлинни години от нас светове са обитаеми. Събраните данни до момента дават основание да считаме, че изобилието от органични молекули и органична материя е предпоставка за възникването на различни форми на живот във Вселената. Навярно, при други екстремни, от наша гледна точка, условия и съпътстващи неблагоприятни фактори, Вселената все пак може да осигури потенциална форма на живот. Съвременната наука не може на този етап да подкрепи или отрече тази дедукция и да даде отговор на въпроса защо органичната форма на земните видове е такава каквато е, въпреки огромното разнообразие на аминокиселини.

Литература:

1. Winkler, David A., *Chemistry space—time, Perspectives in Science*, 6:2—14, 2015
2. Elsila, J. E., Dworkin, J.P., Bernstein, M.P., Martin, M.P., and Sandford, S.A., *Mechanisms of amino acid formation in interstellar ice analogs, The Astrophysical Journal*, 660(1): 911, 2007
3. Glavin, D. P., Dworkin, J. P., Aubrey, A., Botta, O., Doty, J. H., Martins, Z., and Bada, J. L., *Amino acid analyses of Antarctic CM2 meteorites using liquid chromatography—time of flight—mass spectrometry, Meteoritics & Planetary Science*. 41:889-902, 2006
4. Yuen, G., Blair, N., Des Marais, D. J., Chang, S., *Carbon isotope composition of low molecular weight hydrocarbons and monocarboxylic acids from Murchison meteorite, Nature*, 307:252 – 254, 1984
5. Altwegg, K., Balsiger, H., Bar-Nun, A., Berthelier, J. J., Bieler, A., Bochslers, P., Briois, C., Calmonte, U., Combi, M., De Keyser, J., Eberhardt, P., Fiethe, B., Fuselier, S., Gasc, S., Gombosi, T. I., Hansen, K. C., Hässig, M., Jäckel, A., Kopp, E., Korth, A., LeRoy, L., Mall, U., Marty, B., Mousis, O., Neefs, E., Owen, T., Rème, H., Rubin, M., Sémon, T., Tzou, C.-Y., Waite, H., and Wurz, P., *67P/Churyumov-Gerasimenko, a Jupiter family comet with a high D/H ratio, Science*, 347: 347(6220): aaa3905, 2015
6. Belloche, A., Garrod, R. T., Müller, H. S. P., Menten, K. M., 2014. *Detection of a branched alkyl molecule in the interstellar medium: iso-propyl cyanide, Science*. 345(6204):1584-7, 2014
7. Müller, H. S. P., Belloche, A., Xu, L., Lees, R. M., Garrod, R. T., Walters, A., Wijngaarden, J., Lewen, F., Schlemmer, S., and Menten, K. M., *Exploring molecular complexity with ALMA (EMoCA): Alkanethiols and alkanols in Sagittarius B2(N2), A&A* 587, A92, 2016
8. Danger, G., Borget, F., Chomat, M., Duvernay, F., Theulé, P., Guillemin, J.-C., Le Sergeant d'Hendecourt, L., and Chiavassa, T., *Experimental investigation of aminoacetonitrile formation through the Strecker synthesis in astrophysical-like conditions: reactivity of methanimine (CH₂NH), ammonia (NH₃), and hydrogen cyanide (HCN), A&A* 535, A47, 2011
9. Rimola, A., Sodupe, M., Ugliengo, P., *Deep-space glycine formation via Strecker-type reactions activated by ice water dust mantles. A computational approach, Phys Chem Chem Phys.*, 12(20):5285-94, 2010
10. Woon, David E., *Pathways to Glycine and Other Amino Acids in Ultraviolet-irradiated Astrophysical Ices Determined via Quantum Chemical Modeling, The Astrophysical Journal*, 571:L177–L180, 2002
11. Skouteris, D., Balucani, N., Faginas-Lago, N., Falcinelli, S., and Rosi, M., *Dimerization of methanimine and its charged species in the atmosphere of Titan and interstellar/cometary ice analogs, A&A*, 584: A76, 2015