

化学演化和生命起源

(内部参考)

中国科学院图书馆

一九七五年

毛主席语录

无产阶级必须在上层建筑其中包括各个文化领域中对资产阶级实行全面的专政。

自力更生为主，争取外援为辅，破除迷信，独立自主地干工业、干农业，干技术革命和文化革命，打倒奴隶思想，埋葬教条主义，认真学习外国的好经验，也一定研究外国的坏经验——引以为戒，这就是我们的路线。

中国人民有志气，有能力，一定要在不远的将来，赶上和超过世界先进水平。

前 言

研究“地球上的生命是怎样起源的？”这个问题，长期以来，为人们所重视。伟大导师恩格斯早就指出“**生命的起源必然是通过化学途径实现的**”

近年来，国内外在这方面的研究工作又有所进展，不断发现适合有机生命出现的条件。如在月球土壤和陨石中找到了嘌呤、嘧啶和氨基酸等高分子物质；在太阳系内，证实了火星上有水的存在；在星际空间发现了“有机分子云”，并查明了29种有机分子等等，这些自然科学探讨生命化学起源的宝贵资料和对生命起源的模拟试验研究的成果，都有力地证明了这一科学论断。

一九七二年我馆曾编译出版了《生命的起源》一书，最近我们又选译了一些有关文章，同时整理了一九七〇年以前的国外资料，编成索引，供国内有关研究者参考。

但是在生命起源的问题上，始终存在两种世界观、两种认识论的斗争，特别是苏修的某些御用学者，妄图利用新的科研实验资料 and 成果，宣扬唯心论和形而上学观点，因此希望广大读者批判地阅读和参考这些资料。

中国科学院图书馆

一九七五年八月

目 录

化学演化：生物有机分子合成的新进展	(1)
星际分子	(18)
星际分子：从气体形成的新理论	(32)
星际空间中氨基酸由气体合成的测定	(35)
生命的起源	(38)
用实验资料对生命起源的某些问题进行解释	(52)
电子显微镜下团聚体小滴的结构	(66)
丁德尔光谱测定团聚体小滴的平均大小和数量	(68)
超分子体系（团聚体体系）前生物选择的模拟	(72)
基因的提取	(74)
生命起源——记第四次国际生命起源会议	(80)
原始地球和古生物——第四次生命起源国际会议专题总结	(82)
× × × ×	
国外生命起源资料索引（一）1970年以前的资料	(87—180)

化学演化：生物有机分子合成的新进展

(一) 范围

化学演化的概念是建立在这种假说之上的：即目前的生命系统应有其非生物的起源。在这种假说下，认为各种生物单体和生物聚合物，在原始地球的环境条件下，是由一些简单分子在其与各种能源以及催化表面相互作用的过程中合成的。这些具有催化和情报特性的前生物大分子，逐渐聚集，最后终于形成第一个活机体。而这种活体的出现，也就标志着生物进化的开始。化学演化和生物进化到地球大气中出现了氧后就自动交替，这时化学演化大抵已停止而完全代之以生物进化。

本文主要是综述近年来在原始地球模拟条件下、生物有机单体的合成及其缩合成生物聚合物的工作进展情况，特别是1970年Lemmon以及1968年Ponnamperuma等人的综述后这方面所取得的实验成果。对于早期的研究，只引述一些最重要的发现，借以标明前后研究工作的连续关系。

近几年来，在星际空间里观测到大量简单有机分子的存在，同时在Murchison陨石中发现了可能是地球外化学发生的氨基酸消旋混合物，这些对化学演化的研究都产生了刺激和推进作用。有关星际分子的研究情况，Buhl (1971)，Rank等 (1971)，Sagan (1971) 以及Buhl与Ponnamperuma (1971) 等都已作了综述。更近一些的，还有Donn (1972) 和Oró (1972) 的综述，他俩的综述不但讨论了星际的有机分子，而且还包括其他地球外的有机分子。Oró (1972) 的综述对本文是个补充，同时它还包括有关陨石的近年研究。因此，本文中对这些地球外起源的有机分子只就其与非生物合成的关系方面作简要的论述。

在生物化学化合物的非生物形成方面，最近的重要发展包括许多氨基酸、嘧啶、核甙、核甙酸、辅酶、肽和低核甙酸的新合成。对过去廿年间这个领域的化学研究，已有许多综述（如：Oró, 1963, 1965; Pasynskii 和 Pavlovskaya, 1964; Miller 和 Horowitz, 1966; Rosnay, 1967; Ponnamperuma 和 Galel, 1968; Lemmon, 1970），会议录（如由下述诸人主编的各会议条：Nigrelli, 1957; Oparin, 1959; Mamikunian 和 Briggs, 1965; Fox, 1965; Kimball 和 Oró, 1971; Buvet 和 Ponnamperuma, 1971; Marguilis, 1970, 1971），书（如：Oparin, 1957; Bernal, 1967; Keosian, 1968; Calvin, 1969; Kenyon 和 Steinman, 1969; Rutten, 1962, 1971），专著（Ponnamperuma, 1972）以及有关的专题文献（如：Shneour 和 Ottensen, 1966; West 和 Ponnamperuma, 1970）。由于在早期的论著中包括大量有关化学演化的研究，因此，不可能写一篇全面的无所不包的述评；本文主要是继以前各综述之后，讨论一下在非生物合成方面最重要的近期发展。

(二) 简要历史回顾

关于地球上生命化学演化的研究可回溯到二十年代初期，当时奥巴林根据其研究推断，

提出生命一定是起源于一个在碱性、还原条件下的有机化学物池（奥巴林，1924）。这是在奥巴林的化学进化理论经科学证实而成为一门严格的科学之前，大概近三十年左右的时间。

在这个期间，天文物理学所取得的一项重大发现是太阳质量的87%是氢，同时在整个太阳系以及整个可观测的宇宙范围内，氢都是最普通的元素（Russell，1929）。根据这种观测，尤利和奥巴林分别于1952和1953年提出地球的初期大气是还原性的。这个假说确立起来勒（Miller，1953）的经典实验阶段，在这个实验中，米勒表明：由 CH_4 ， H_2 ， NH_3 和 H_2O 组成的一种假说性的还原性原始大气，通过放电，产生了氨基酸。

（三）原始地球

按照行星形成的冷添附理论（Cold accretion theory），地球是由空间极小天体聚结的结果，于46亿年前形成的。最早的地质记录表明，藻类可能是在31亿年前出现于地球表面（Barghoorn和Schopf，1966，Schopf和Barghoorn，1967，Engel等，1968）。但除了最近有关世界最古岩石的时代推算（约40亿）外（Black等，1971），在地球史的第一个十亿年中，没有什么地质记录，化学进化一定是发生在这个时期内（35亿年到46亿年前）。

在目前的地球大气中几乎完全没有氦，这是很奇怪的，因为在太阳和恒星中氦仅比氧稍少一些（Brown，1952）。据推断，氦和其他惰性气体可能是在地球添附过程中或添附过程前由扩散而消失了，只留存下那些能被俘获或能以形成稳定化合物的低分子量分子。水是作为水合硅酸盐而留存下来的，碳则是留存在许多不同的化合物中。在原始大气消失后，原始地球的温度升高，这一部分是由于释放出的引力能，一部分是由于辐射过程。在这种加热过程中形成的一部分火成岩，由于其密度较低而分离形成地球的地幔和地壳。一些挥发性较强的分子（ CH_4 ， CO ， CO_2 ， H_2O ， N_2 ， NH_3 ， H_2 ）由于火山活动脱气而逸出地球内部（Rubey，1955，Holland，1962，Brancazio和Cameron，1964）。这种次生的大气在性质上是还原性的，它由大量的甲烷以及少量的氢、氨和水组成（Holland，1962）。氢是所有分子中最轻的分子，它相对来说可很快地逃出地球引力场。根据氢现在逃出地球引力场的速度，对初期大气中氢浓度的一种合理估计是占大气的千分之一·五（Miller和Urey，1959）。氨的浓度可能是不超过大气的十万分之一（Sillen，1967，Bada和Miller，1968）。一氧化碳和二氧化碳在热动力平衡下是和氢不相容的（Urey，1952，1956，Milles和Urey，1959）。

由于地球上地幔和地壳中存在有金属铁，因之，按照拉苏尔和麦克高维恩（Rasool McGovern，1966）提出的模型，大气在约十亿年中一直保持其还原性。由于波长短的紫外光对上层大气中水的光分解以及植物光合作用，大气中逐渐形成了氧（Berkner和Marshall，1965），最后，氧的生产超过铁对它还原，从而大气变为氧化性大气的时代终于到来。关于地球大气的发生与演化，在布兰卡日奥和卡麦劳主编的书中拉贝（Rubey）、霍兰德（Holland）等人作了详尽的论述（Brancazio & Cameron，1964），旁纳帕拉玛和卡贝尔（Ponnamperuma & Gabel）1968年的论著中以及霍兰德1973年的论著中，也有较详细的论述。

虽然地球原始表面的一切痕迹都已经不存在了，但就我们能看到的史迹范围内，还能从一些水磨损的卵石中，看到过去流水存在的证据，从而可推断出陆地与海洋的存在。那些海洋当时是稍带碱性的（ $\text{pH}=8$ ），其 NH_4^+ 离子浓度约每升为1/1000克分子（Bada和Miller，1968）。

在地球史的开头十亿年中究竟发生了些什么情况以致最后终于形成了我们现在的生物时代，仍然是很多揣测和疑问。人们所能够做的也只有进行实验，来断定生命的各种重要分子系统是如何从各种简单分子（ CH_4 ， CO ， H_2 ， NH_3 ， H_2O ， N_2 ）、各种不同形式的能（放电、宇宙射线、紫外光、辐射活性、热等）和催化表面经化学演化而形成的。

(四) 地球外的有机分子

在过去几年中，关于地球上的生命起源问题以及生命可能在宇宙其他地方发生的问题，科学家们做出了两项重要的发现。

第一项发现是在星际空间中鉴定了许多小的有机分子。在星际空间发现的这些分子中，有十多种（见表1）可能是氨基酸、嘌呤、嘧啶、单糖和其他生物化合物非生物形成的重要前体。如再加上磷酸盐（这在星际介质中尚未测到），那末化学合成核酸、蛋白质、糖类和脂类等主体的前体目录，基本上就齐全了。氢、水、氨的存在，表明呈现在由这些星际分子凝集而形成的宇宙体内的环境条件，将是还原性的，液态的和碱性的。

表1：地球外的有机分子

H	Ewen-Purcell; Ewen	1955
OH	Weinreb 等	1963
NH_3	Cheung 等	1968
H_2O	Cheung 等	1969
HCHO	Snyder 等	1969
CO	Wilson 等	1970
CH_3OH	Ball 等	1970
HCN	Snyder 与 Buhl	1971 _a
$\text{CH}\equiv\text{CCN}$	Turner	1971
HCOOH	Zuckerman 等	1971
$\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{CH}$	Snyder 与 Buhl	1971 _b

有关星际分子与化学演化以及生命起源的关系，布尔和旁纳帕鲁玛以及欧鲁、沙干等人的论著中均有讨论（参见：Buhl与Ponnamperuma, 1971; Oró, 1972; Sagan, 1971）。

第二项发现是在Murchison陨石中鉴定出非生物起源的氨基酸和嘧啶（Kvenvolden等, 1970, 1971; Oró等, 1971; Cronin与Moore, 1971）。因此，这就明确证明：在星际空间以及在地球外的太阳系其他天体中发生有简单的化学进化过程。关于近年来企图在实验室内再现或模拟原始地球条件进行生物化学化合物合成的实验情况，将在以下各节论述。

(五) 实 验 条 件

模拟原始地球上生物单体和生物聚合物形成的实验，可分为三类：

(1) 模拟各种能量对地球原始大气的效应，通过这些效应初步合成有机化合物的各种实验。

(2) 模拟原始海洋中由于上述气体反应产生的凝聚产物（HCN, HCHO, $\text{CH}\equiv\text{CCN}$, 氨基酸等）的积累而发生的进一步反应的各种实验。

(3) 无生源合成: 即类似在原始海滨的水陆界面以及干、湿交替的海洋、湖床等处, 各种粘土和矿物质的催化表面上可能发生的那类无生源合成。

在原始地球上, 能量肯定是很丰富的。能源包括闪电雷暴 (用电火花和电晕放电来模拟)、宇宙线和岩石辐射活性 (用 γ -射线和电子束来模拟)、火山的热效应 (用热来模拟)、地球外天体的冲击 (用激波来模拟) 以及短波和长波的紫外光。

(六) 生物单体

A. 氨基酸

1. 原始大气实验:

表 2: 1968—1971^a从原始地球大气合成的蛋白氨基酸

反 应 物	能 源	鉴定的氨基酸	鉴定方法	参考文献
CH ₄ , N ₂ , H ₂ O, NH ₃ (微量)	放电	甘、丙、缬、亮、异亮、丝、 苏、脯、天门冬、谷	AAA ^b GC-MS ^c	Ring等, 1972
CH ₄ , C ₂ H ₆ , NH ₃	微波热 107°	甘, 丙, 缬, 亮	AAA ^b P.C. ^d	Bar-Num等, 1970
CH ₄ , C ₂ H ₆ , NH ₃	紫外 2537Å	甘, 丙, 丝	AR ^e	Sagan与Kha- re, 1971a, b
H ₂ S, H ₂ O	1849Å 热50-400°	谷, 天门冬, 半胱	P.C. ^d AAA ^b	Khare与Sa- gan, 1971
CO, D ₂ , ND ₃ 由Ni, Al ₂ O ₃ 或粘土催化	热200— 700°	甘, 丙, 天门冬, 谷, 组, 赖, 鸟, 酪	AAA MS ^f	Heyatsu等, 1971
HCN, NH ₃ H ₂ O (水相)	热	甘, 丙, 丝, 苏, 天门 冬, 组, 赖	AAA P.C.	Labadie等, 1968
HCN, H ₂ O (水相)	钴60	甘, 丙, 缬, 丝, 苏, 天门冬, 谷	AAA G-C-MS ^c	Sweeney等, 1972
二氨基顺丁烯二腈 (水相)	100℃, 24 小时	甘, 丙, 缬, 亮, 丝, 苏, 天门冬, 谷, 赖, 组, 精, 异亮	AAA	Moser等, 1968a
二氨基丙二腈 (水相)	100℃, 24 小时	甘, 丙, 丝, 苏, 天门 冬, 谷, 赖, 组, 精	AAA	Moser等, 1968b
氨基乙腈 pH8-12	100℃	甘, 丙, 丝, 苏, 天门 冬, 谷, 赖	AAA	Moser与Ma- thews, 1968

注: a 1968前合成的氨基酸, 见莱蒙1970年的综述 (Lemmon, 1970年)

b AAA=amino acid analyser 氨基酸分析器

c GC-MS=gas chromatography-mass spectroscopy 气体色层分析法—质谱测定法

d P.C.=Paper chromatography 纸上色层分析法

e AR=autoradiography 放射自显术

f MS=Mass spectroscopy 质谱测定法

在原始地球的模拟条件下,使用各种简单分子和能源进行氨基酸的形成,已做了广泛的实验。表2中系1968—1971年期间发表的生成蛋白氨基酸的各种实验的总结。1968年前在非生物条件下合成的氨基酸,已由莱蒙(Lemmon, 1970)作了综述。

用对气体 CH_4 , N_2 , H_2O 和 NH_3 (微量)进行放电的方法已合成了表2中的各种脂肪族和酸性蛋白氨基酸(Ring等, 1972)。此外,这种合成方法还生产出在Murchison陨石中测出的全部氨基酸(Wolman等, 1972)。放电氨基酸和陨石氨基酸的相对丰度具有显著的类似性,这表明含碳球粒陨石中氨基酸的形成可能是经过类似的合成途径(Wolman等, 1972)。放电氨基酸被认为是经过氨基腈中间产物而形成的。在对 CH_4 和 NH_3 进行放电的实验中测到了许多氨基腈(Ponnamperuma与Woeller, 1967),该放电实验中的其它中间产物可能是氰基乙炔(天门冬氨酸的一种先质)(Sanchez等, 1966b)和丙烯腈(β -丙氨酸, N-甲基- β -丙氨酸和N-乙基- β -丙氨酸的一种先质)(Miller, 1957)。

放电并不是从气体混合物生产氨基酸的唯一能源,具有温和加热的激波也是一种有效的能源(Bar-Nun等, 1970)。

倘在原始气体混合物中加进 H_2S 和 C_2H_6 ,能量使用紫外光和热相结合,就可生产出半胱氨酸和其它氨基酸(Sagan与Khare, 1971a; Khare与Sagan, 1971)。

用 CO , H_2 和 NH_3 在有金属或粘土催化剂的存在下,以一种变形的Fischer-Tropsch合成方法也合成了许多低产量的氨基酸(表2)(Yoshino等, 1971; Hayatsu等, 1971)。正如下面将要论述的,用这种合成方法也生产出许多其他重要的生物单体(嘌呤,嘧啶和碳氮化合物)。在这些原始大气实验中合成的蛋白氨基酸有甘氨酸,丙氨酸,缬氨酸,亮氨酸,异亮氨酸,丝氨酸,苏氨酸,脯氨酸,天门冬氨酸,谷氨酸,组氨酸,赖氨酸,酪氨酸和半胱氨酸。这些氨基酸的绝大多数都用气体色层分析法和质谱测定法得到了肯定的鉴定。其他鉴定技术,除适当衍生物的溶点和混合溶点外,对鉴定氨基酸是不完全可靠的(Ring等, 1972)。

2. 原始海洋实验

氰化氢是水相放电实验中的主要产物(Wolman等, 1972)。由碱催化HCN聚合而合成氨基酸,这是多年来就已知道的,最近又有拉巴第(Labadie, 1968)和斯维尼(Sweeney, 1972)等人的报导。HCN三聚物—氨基丙二腈(Moser等, 1968a)和HCN四聚物—二氨基顺丁烯2腈(Moser等, 1968b)与氨基乙腈(Moser与Mathews, 1968)在碱性条件下也产生出氨基酸。以丙酮加进氰化铵稀释溶液时可得到低产量的缬氨酸;以甲基、乙基甲酮加进氰化铵稀释溶液时,则得到异亮氨酸(Friedmann等, 1971b),在反应混合物中增加甲醛(等于甘氨酸腈)就可增大这些氨基酸的产量。甘氨酸腈被认为这些反应中缬氨酸和异亮氨酸形成中的一种中间产物。

芳香族氨基酸苯丙氨酸和酪氨酸的第一次合成是从苯基乙炔(对乙烷进行放电形成的一种产物)中实现的。苯基乙炔在水溶液中由 H_2S 水解成苯基乙醛。这在 80°C 的一种缓冲剂溶液中通过一种Strecker合成途径与HCN及 NH_3 进行反应而产生苯基丙氨酸,产率为20.4%,酪氨酸的产量为苯丙氨酸产量的2%(Friedmann与Miller, 1969)。

3. 在原始地球上氨基酸的合成机理和选择

根据目前所有的资料,选择任何一种机理或环境条件,由此而在高度还原条件下合成全部蛋白氨基酸,这是不可能的。原始大气中的闪电雷暴(放电)效应可能对这些氨基酸的合成起主要作用。氨基酸的进一步合成将是由闪电雷暴所形成的HCN以一种Strecker合成途

径与各种醛或酮和氨进行反应的结果 (Friedmann等, 1971b), 或者是由于在一种水相环境中HCN的碱催化聚合反应。

Fischer-Tropsch式合成中的氨基酸产量较放电实验中的产量低10到100倍, 但这种合成可生产出放电实验中所没有的一些氨基酸。芳香族氨基酸可能只是在其后原始大气还原性变小, CH₄部分由CO所代替时才大量出现的。

氨基酸的放电合成除生产出十种蛋白氨基酸外, 还生产出24种其他的 α -、 β -和 γ -氨基酸 (Ring等, 1972; Wolman等, 1972)。因此, 蛋白氨基酸的选择一定是发生在进化过程的较后一些时期, 很可能是发生在多肽形成及其与多核甾酸相互作用的时期。

B. 嘌呤和嘧啶

在模拟的前生物条件下, 腺嘌呤的首次合成是从氰化铵的浓溶液中得到的 (Oró, 1960), 这个反应中的重要中间产物是4-氨基-咪唑-5-腈 (AICN) (Oró与Kimball, 1961; Ferris与Orgel, 1966,) 和HCN四聚物—二氨基顺丁烯二腈 (DAM) (Sanchez等, 1966a, 1967, 1968)。

HCN四聚物—DAM, 用350nm的光照射, 即转变为 AICN (Sanchez 等, 1967); 用而295—335nm的光照射, 可使 DAM (在乙腈中) 转变为其较不稳定的反式异构体二氨基反烯二腈 (DAF), 而DAF在酸性或碱性溶液中很快就变回为DAM (Yamada 等, 1968)。实验表明: 在AICN的形成中, 光化学的中间产物可能是一种亚氨基环氮丙烯, 这种化合物是不稳定的, 它重排成AICN (Ferris等, 1969)。倘在 DAM 照射前完全除掉氧, 则可不经过光破坏得到90%产量的 AICN (Ferris 等, 1969)。

地球的原始大气可能对240nm和290nm之间的光是轻度透明的 (Sagan, 1961), 因此, DAM 通过光化学作用重新排列成 AICN 可能是腺嘌呤在原始地球上形成的一个重要机理。AICN及其水解产物 4-氨基咪唑-5-羧基酰胺在温和条件下和水的氰化物、甲脎或氰相缩丁合产生出各种嘌呤、腺嘌呤、6-羟基嘌呤、二氨基嘌呤和鸟嘌呤。

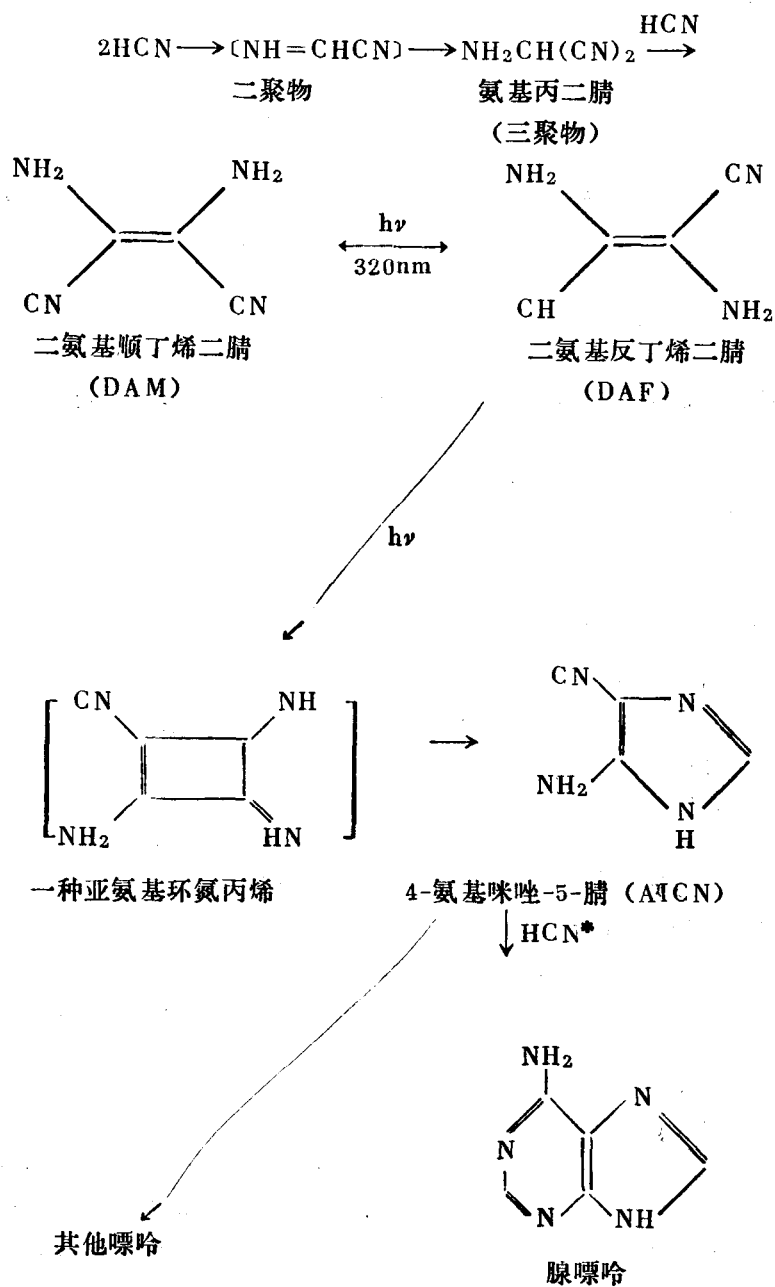
在嘧啶的非生物合成中, 看来涉及到一种三碳的中间产物。胞嘧啶可由氰基乙炔与尿素熔凝而成, 或以1.0M氰酸钾和1.0M氰基乙炔加热100°C一天而生成 (Sanchez等, 1966b, Ferris等, 1968)。氰基乙炔是由甲烷和氨的混合物通过放电作用而产生的 (Sanchez等, 1966b); 最近的研究表明它存在于星际介质中 (Turner, 1971)。

尿嘧啶可由丙炔酰胺和氰酸钾加热合成 (Sanchez等, 1966b), 或者以一种丙烯腈或 β -氨基丙酰胺的氨溶液和尿素加热到135°C, 加热一天, 也可生成尿嘧啶 (Oró, 1965)。一种胞嘧啶溶液 (pH7—9) 经过加热脱氨基作用也生成尿嘧啶 (Ferris等, 1968)。

胸腺嘧啶, 在以0.05M尿嘧啶, 0.05M甲醛和0.05M胍的水氨溶液加热时, 可产生出产率为0.1%的胸腺嘧啶 (Stephen-Sherwood等, 1971)。在以0.05M的尿嘧啶和甲醛的水溶液 (pH8.5) 加热到60°C时, 可以30%的产量生产出一种可能的中间产物5-羟甲基尿嘧啶。5-羟甲基尿嘧啶在无氧情况下由胍还原而使胸腺嘧啶的产量增加到5% (Stephen-Sherwood与Oró, 未公布的实验结果)。

以CO, D₂和ND₃在镍-铁或铝催化剂存在下进行加热, 可形成各种氮杂环化合物, 生产出低产量的腺嘌呤、鸟嘌呤和胞嘧啶 (Hayatsu等, 1968; Yang与Oró, 1971)。从这种

图 1. 腺嘌呤从HCN的合成

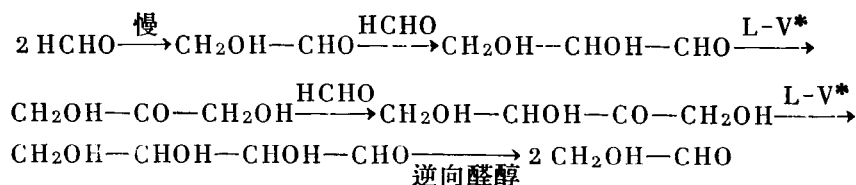


*HCN或甲脒或氰

Fischer-Tropsch式的合成中生成的具有生物学意义的其他化合物有尿素，胍类，尿嘧啶，1,3-二甲基尿嘧啶，5,6-二甲基尿嘧啶，胸腺嘧啶和蝶啶衍生物 (Hayatsu等,1970)。

C. 单 糖 类

一百多年前就已经知道甲醛在碱性水溶液中通过缩合作用可形成一种糖的复杂混合物 (Boutlerow, 1891)。在这个反应中，用二价阳离子来催化比用一价阳离子好。最近，魏斯 (Weiss) 和萨皮鲁 (Shapiro) 研究了反应的机理 (Weiss与Shapiro, 1970)，他们发现当一种甲醛溶液 (4.48-9.95 M) 以氢氧化钙 (0.20-0.57 M) 加热到 51° — 78°C 时，甲醛通过以下两种途径消失：(1) 缩合成醛糖和酮糖，(2) 坎尼札罗反应。缩合反应是自催化的，并起始缓慢地形成二醇醛。在其后的缩合步骤中，甘油醛和二羟基丙酮可能起中间产物的作用：



* L-V=Lobry de Bruyn-van Eckenstein重排

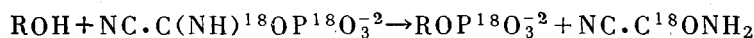
此外，二醇醛与其自身反应产生丁糖和己糖，与甲醛反应形成 C-3, C-4, C-5 和微量 C-6 产物。同时，甘油醛和二羟基丙酮也自身缩合产生出己糖；甘油醛和二醇醛缩合产生戊糖。戊糖和己糖在可测到的速度内不与甲醛起反应 (Pfeil与Ruckert, 1961)，这可能是由于呋喃或吡喃的环合终止了链伸长的缘故。魏斯和萨皮鲁实验的最后产物包括有 10% 的丁糖，30% 戊糖和 50% 的己糖。在反应过程中丙糖的最大产量是 15%。在这个反应中所使用的甲醛浓度，作为非生物合成的模型，可能过高了；不过，在一种模拟热泉的反应中，当 0.01 M 的甲醛通过在高岭土上回流时形成了丙糖、丁糖、戊糖和己糖 (Gabel与Ponnamperuma, 1967)，在其最后产物中鉴定有核糖。这些糖的合成，大抵也是通过和上述各种过程相类似的机理。

原始海洋中甲醛的存在，可能是由于原始大气中有甲醛的合成。在以 CH_4 、 NH_3 和水的混合物进行放电 (Miller与Urey, 1959)、 β -照射 (Palm与Calvin, 1962) 或 γ -照射 (Ponnamperuma与Flores, 1966) 时，所得到的产物中就包括有甲醛。同时，在有金属氧化物的情况下，对 CO 进行部分氢化作用也很容易生成甲醛 (Newton与Dodge, 1933)。

脱氧戊糖是在由二价金属氧化物或氨催化的水系统中、从甘油醛和乙醛中、或从甲醛和乙醛中形成的。在这个系统中，2-脱氧核糖和 2-脱氧木糖的产量，据报导约 5% (Oró与Cox, 1962)。以紫外光照射甲醛可产生出 2-脱氧核糖、核糖以及其他糖类 (Ponnamperuma, 1965)。在没有氧的情况下，用紫外光照射 D-葡萄糖和 D-果糖的碱溶液时，生成低产量的丙醛，并且还证明有脱氧糖的形成 (Scherz与Heimo, 1970a, b)。

用胍作缩合剂，使 D-核糖与磷酸氢钠在 25°C 的稀释水溶液中进行磷酸化，只能得到产量为 12% 的 1-磷酸 β -呋喃核糖 (Halmann等, 1969)，2-, 3-, 和 5-磷酸核糖衍生物易在碱中分解，而 1-磷酸核糖是稳定的 (Leloir与Cardini, 1963)。

以 ^{18}O -标记正磷酸盐对这种磷酸化反应的研究表明： P-O-C 键的氧原子主要是来自核糖，这说明有一种磷酸酐加合物形成，它起一种磷酸化剂的作用并主要是参与 P-O 键的裂解反应（Halmann与Schmidt, 1970）：



在正磷酸盐和氰存在的情况下，D-葡萄糖在稀释水溶液（ $\text{pH} 6.7-8.8$ ）中进行磷酸化，产生出1-磷酸 α -D-吡喃葡萄糖（产量8—20%），1-磷酸 β -D-吡喃葡萄糖（2—5%）和一种尚未鉴定的磷酸化二糖（3—34%）（Degani与Halmann, 1971）。1-磷酸 α -D-葡萄糖在自然界中经常存在，它是作为多糖类之糖酵解途径和生物合成与降解间的中间体。

D. 核甙和核甙酸

由氨基呋喃核糖-和氨基呋喃阿拉伯糖-噁唑啉衍生物与氰基乙炔进行反应，可产生出嘧啶核甙与核甙酸（Sanchez与Orgel, 1970）。噁唑啉很容易由D-核糖，或5-磷酸核糖，或D-阿拉伯糖与氨脒在一种 30°C 的氨溶液中形成的。由于5-磷酸核糖在碱溶液中的不稳定性，因之一般怀疑在原始地球上核甙酸是否是由这种机理形成的。使氨基呋喃核糖噁唑啉和5-磷酸氨基呋喃核糖噁唑啉与氰基乙炔进行缩合，可分别生成产量相当高的 α -胞嘧啶核甙和 α -5'-胞嘧啶核甙酸；其后，光异构作用把它们转变成 β -胞嘧啶核甙和 β -5'-胞嘧啶核甙酸

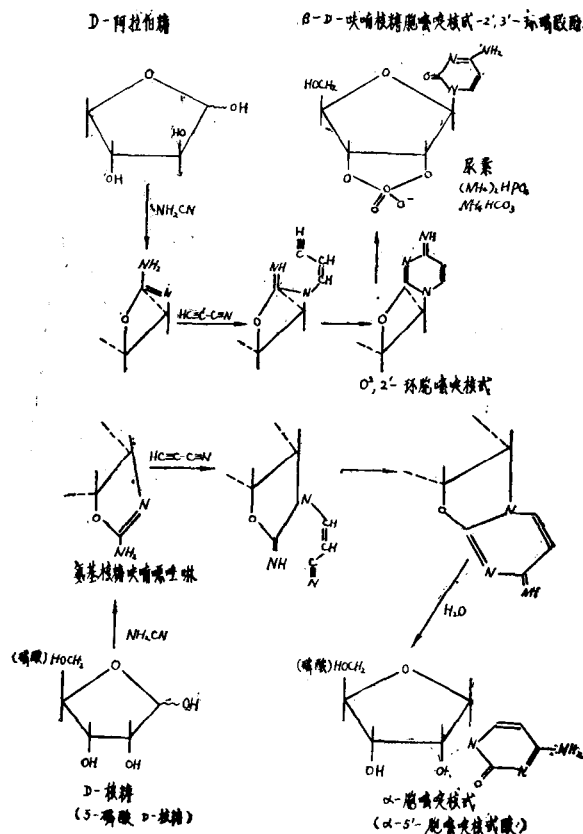


图2. D-核糖和D-阿拉伯糖与氨脒和氰基乙炔的反应（取自Sanchez等, 1970）

(图2)。α-和β-5'-胞嘧啶核武酸经水解而得到尿核武和尿核武酸。

在由D-阿拉伯糖、氨脲和氰基乙炔合成β-阿拉伯糖基胞嘧啶时的一种中间产物是O², 2'-环胞嘧啶核武。倘这种中间产物和尿素(NH₄)₂HPO₄与NH₄HCO₃混合物加热,可产生β-呋喃核糖胞嘧啶-2', 3'-环磷酸酯(图2)(Sanchez, 私人通讯)。这似乎表明O², 2'-环状核武是嘧啶核武非生物合成中的中间产物(Tapiero与Nagyvary, 1971)。

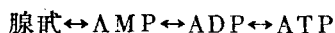
B-D-呋喃核糖胞嘧啶核武-2', 3'-环磷酸酯。

将一种腺嘌呤、核糖、Na₃P₃O₉和氯化镁的溶液进行干燥然后以100°C加热数小时的方法,首次合成了7%产量的α-和β-腺武。在这个缩合过程中,氯化镁是很重要的,它并催化腺嘌呤九位的糖基化作用(Sancher, 私人通讯)。嘧啶核武不能用这个方法制备。

核武在各种不同条件下的磷酸化,已由许多实验室进行了研究。无机正磷酸盐虽然不是一种有效的磷酸化剂,但它们可由加热转化为多磷酸盐。磷酸和CaHPO₄最易于聚合(Rabinowitz等, 1968)。在尿素存在、低湿度和85°—100°C的温度下, NH₄H₂PO₄几乎定量地聚合为多磷酸铵(Orgel与Osterberg, 1972)。用对PH₃、CH₄、NH₃和H₂O的混合物进行放电的方法也已合成了多磷酸盐(Rabinowitz等, 1969b)。

在模拟乾涸海床中非生物合成的一些实验中,使一种核武与CaHPO₄或(NH₄)₂HPO₄或其他正磷酸盐一起进行乾热,热到50°C到160°C,可产生出2', 3', 5'和环状单磷酸盐(Ponnamperuma与Mack, 1965; Ponnamperuma与Chng, 1971)。核武在与尿素、磷酸钠混合物,或与尿素、氯化铵、磷酸钠混合物在100°C以下进行乾热时,即发生严重的磷酸化现象,其主要产物是2', 3'-环状核武磷酸酯,但也形成大量的5'-磷酸酯(Lohrmaun与Orgel, 1971)。在这些反应中羟基磷灰石是其合适的磷酸化剂。

磷灰石晶体可催化腺武及其他核武(除鸟武外)与焦磷酸盐的磷酸化作用。当核武与焦磷酸盐吸附在磷灰石晶体中时,进行乾燥并在100°C下加热,则得到各种核武酸异构体,产量约为14%(Newman等, 1970a)。5-磷酸腺武在类似条件下可进一步磷酸化而生成二磷酸腺武(ADP)和三磷酸腺武(ATP)(Newman, 1970b)。虽然磷灰石晶体在温水条件下可造成ATP水解(Krane与Glincher, 1962),但一种模拟海潮对原始海滨乾湿交替效应的实验表明:当建立起平衡时,约80%的腺武,20%腺武酸和3%的ADP与ATP出现在磷灰石表面上。整个系统可以下表之:



氰及其水解产物氰基甲酰胺和氰酸盐被认为是用于水系统中的最可能的前生物缩合剂。氨脲和二氰基二酰胺也有这种可能,不过它们可由磷酸盐缓冲液很快水解成尿素。使用各种缩合剂、甚至高浓度的缩合剂使尿核武在水条件下进行磷酸化作用,仅得出很少产量的一磷酸尿核武(UMP)(Lohrmann与Orel, 1968)。氰基乙炔与磷酸反应可以产生出氰乙基磷酸盐,一种高能磷酸盐(Ferris, 1968)。虽然氰乙基磷酸盐是一种似乎最可取的非生物磷酸化剂,但它在水中很快就水解,在原始地球上不可能产生出足够的数量来有效地进行磷酸化反应(Ferris等, 1970)。

E. 辅酶

前生物化学主要是涉及那些较基本的生物单体如:糖、氨基酸、碱基等的合成。辅酶虽然在早期生命进化阶段可能是不重要的,但它们的合成可能是在类似核酸碱基的合成条件下

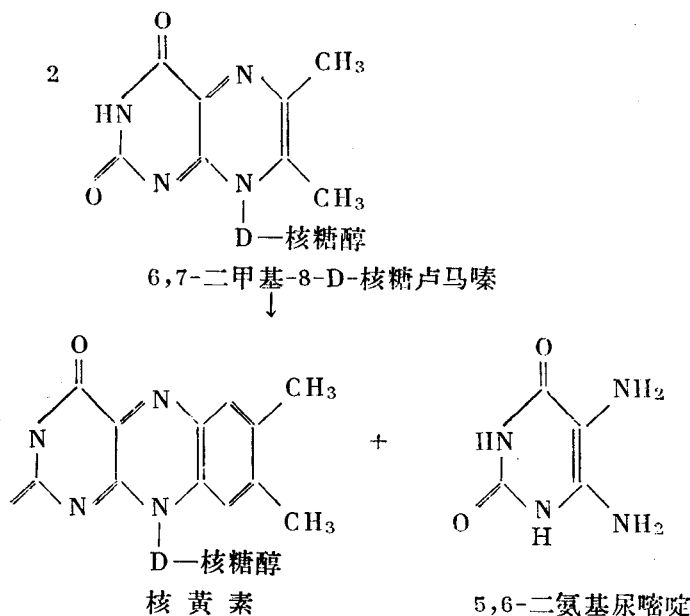
发生的。

最近，以丙醛和氰基乙醛在0.04 M的氢氧化铵中缩合，已合成出产率为4%的菸酰胺和菸酸（Dowler等，1970），而在1 M氢氧化铵中，产量已达到70%。丙醛也可与氨基丙烯腈在1 M氢氧化铵中缩合产生出3%的菸酰胺和3%的菸酸。丙醛是由对一种CH₄和N₂的混合物进行电火花作用而产生的，产量为0.37%。氰基乙炔在碱溶液（1N NaOH）中水解而形成氰基乙醛（Ferris等，1968）。

蝶啶已在氰化胺聚合作用中被鉴定出（Ruske，1958/59），并据报导：当CO，D₂和NO₃在镍-铁和矾土（Al₂O₃）催化剂上加热时也可形成蝶啶（Hayatsu等，1970）。

生物化学研究已确定：在Ashbya gorsypii体中6,7-二甲基-8-D-核糖卢马嗪类化合物是核黄素的先质（Maley与Plant，1959a, b）。在避光、充氮的条件下，使这种卢马嗪衍生物在磷酸盐缓冲液（pH7.3）中回流15小时，即可形成55%产量的核黄素（Rowan与Wood，1968）（图3）。在原始地球条件下，芳香环的这种极不平常的形成表明：核黄素在这种条件下的全合成也是可能的。

图3. 核黄素的部分合成



1,6-二磷酸葡萄糖是碳酸葡萄糖变位酶催化1-磷酸 α -D-葡萄糖转化时的一种辅酶（Leloir等，1948）当1-磷酸葡萄糖的水溶液抽成真空并同氰一起振荡时，可得到产率为2.7%的1,6-二磷酸葡萄糖，在正磷酸盐存在时，其产率差不多一样（Degani与Halmann，1972）。在上述反应中，这种辅酶的形成必定是由于一种分子间的、由氰诱发的磷酸盐转移反应，即磷酸从一个1-磷酸葡萄糖分子转移到另一个1-磷酸葡萄糖分子的六位。

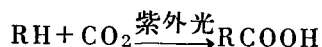
嘌呤和绿素（血红素和叶绿素）是另一类重要的辅助因素，它们的非生物合成必定发生在藻类和其他更原始的光合生物的进化之前。在生物系统中，血红素的先质是 δ -氨基乙酰丙酸（Lascelles，1964），但这种化合物还没在原始地球条件下合成。当 δ -氨基乙酰丙酸的水溶液用紫外光照射时，可形成吡咯化合物（Szutka，1966）。在非生物条件下，吡咯是由乙炔、NH₃和H₂在封闭管中加热到650°C合成的（Meyer与Wesche，1917），或由乙炔和NH₃

在 Fe_2O_3 或 Al_2O_3 催化剂上加热到400—425℃合成的 (Chichibabin, 1915)。倘以一种甲醛的甲醇溶液 (热或冷) 来处理吡咯, 则可得到0.1%产量的母分子—咪啉, 如加以吡啶或 CaCO_3 和 MgO , 则可增高其产量 (Rothmund, 1935, 1936)。对吡咯和甲醛在阳离子存在下加热到84℃, 即形成金属咪啉, 不过产量很低 (Hodgson与Baker, 1967)。对 CH_4 , NH_3 和 H_2O 混合物进行放电实验也产生出咪啉 (Hodgson与Ponnamperuma, 1968)。

F. 脂肪酸和碳氢化合物

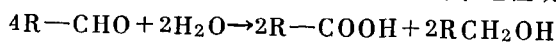
工业上, 以Fisher-Tropsch的合成程序、用 CO 和 H_2 (一般是2:1的比例)、并用钴或铁作催化剂来合成脂肪酸的方法, 是大家都熟知的 (Storch等, 1951)。在一个工厂里, 脂肪酸的合成总量达到了全部基本产物的0.4%。在回收的酸中, 包含有30%的 C_2 - C_4 、30%的 C_5 - C_9 、35%的 C_{10} - C_{20} 和5%的更高的脂肪酸。在已形成的氧合有机化合物中, 还有醇、醛、酮。一氧化碳是目前火山活动中由地球内部喷气产生的一种气体产物。因之, 有可能在原始大地的还原性大气中, 由于火山喷发的结果, 也曾发生过Fisher-Tropsch的合成过程。喷射出的气体会是处于一种相当压力下和高温中。用 CO 和 H_2 或 D_2 , 并用陨石粉作催化剂的Fischer-Tropsch合成过程, 已进行了实验, 说明含碳球粒陨石中有碳氢化合物的存在 (Studier等, 1968; Gelpi等, 1970)。

这些实验也适用于原始地球上碳氢化合物的合成。从 CH_4 到 $\text{C}_{20}\text{H}_{42}$ 以及更高的正烷烃, 异烷烃和其他支链烷烃, 脂环烃和芳香族烃都是以这种反应合成的。烷烃的形成在150℃以上的温度, 更高的温度有助于烯烃和芳香烃的形成。脂族链的长度取决于 $\text{H}:\text{CO}$ 的比率, 比率越高相应地链越短。脂肪酸也可用对碳氢化合物和 CO_2 进行电离辐射的方法产生 (McLusick等, 1960) :



碳氢化合物在放电反应中形成。对乙烷、乙烯、丙烷、丙二烯和环丙烷进行放电, 也产生类似的最终产物, 这些产物包括直到 C_8 的各种直链烃、支链烃、饱和烃、不饱和烃以及芳香烃 (Friedmann等, 1971a)。乙炔产生的主要是苯、甲苯、苯乙炔、苯乙烯和聚物质。放电的温度越高, 产生的产物越少, 而不饱和度和芳香度越大。当甲烷在1000℃下通过硅胶时, 所合成的主要产物是苯、萘和其他具有3、4及更多环的芳香族化合物。在有氨和水的情况下, 也可合成少量的脂肪烃 (Oro'与Han, 1966)。 C_2 烃、 C_3 烃和 C_4 烃在1200℃热解时主要产生苯和其他芳香烃 (Friedmann等, 1970)。乙炔或它的一种活化形式可能是这些热解中的反应物质。

在原始地球条件下合成甘油的问题, 还没有报导。魏斯和萨皮鲁 (Weiss, Shapiro, 1970) 在以甲醛聚糖反应合成糖时曾注意到: 当反应中甲醛浓度下降到零时, 高一级的反应产物就开始经历一种坎氏 (Cannizzaro) 效应。坎氏反应的基本过程是:



因之, 倘在有 $\text{Ca}(\text{OH})_2$ 存在的情况下加热甘油醛的水溶液, 就可形成甘油和羧基酸。

七、生物聚合物

A. 多肽

肽和多氨基酸的制备，通常是使氨基酸和小型肽偶联在一起并在各种不同条件（这些条件下边要讨论）下使之发生脱水缩合反应。另一种方法是从HCN中形成聚合物，这种聚合物经过温和的水解作用可转变成肽。

多磷酸盐一直被用来促进多肽的合成。使精氨酸和聚偏磷酸酯一起加热，可合成分子量为4000—5000的多精氨酸（schramm等，1962）。使DL—亮氨酸，DL—苯基丙氨酸，DL—丝氨酸，DL—缬氨酸与聚偏磷酸酯在60℃的温度加热10到24小时，可制备出产量为13—57%的各该种氨基酸的同种聚合物（Nooner等）。这些聚合物不是二酮哌嗪（diketopeperazine），而是多肽。聚合度，以聚亮氨酸来说，达到12个氨基酸单位左右，聚合的产量是在聚偏磷酸酯与氨基酯的比为3:1时，产量最高。氨基酸的共聚物也制备出来了，不过产量较低（4—5%）。甘氨酸和丙氨酸的二肽与三肽，是在具有线形聚磷酸盐或三偏磷酸盐的中性或弱碱性（pH7.5—9.5）稀释溶液中得到的（Rabinowitz等，1969a；Rabinowitz，1969）。甘氨酸开始先与三偏磷酸盐发生反应，形成环状酰基磷酸胺化物和焦磷酸盐（Chung等，1971），其后这种环状化合物与甘氨酸或二甘氨酸的自由氨基进行反应，产生出二甘氨酸—N—磷酸盐或三甘氨酸—N—磷酸盐。磷酸化作用保护了氨基使不可能形成高的寡肽。

氨脒（Oró，1963）和二氰二酰胺（steinmann等，1965b）被认为可能是原始地球条件下这种合成的缩合剂。有些研究已表明：氨脒和二氰二酰胺在温和的水条件下可使氨基酸缩合成二肽（Ponnamperuma与Peterson，1965；Halman，1968；Steinmann等，1965a,b,1966）。多甘氨酸可增进二肽在水溶液中的形成（Steinmann与Cole，1968）。对二氰二酰胺肽合成的机理已进行了研究（Steinmann，1971）。HCN的四聚物二氨基顺丁烯二腈被认为是比氨脒或二氰二酰胺更为可取的原始地球时的缩合剂（Chang等，1969）。用该四聚物和甘氨酸的0.025M溶液（pH10.5），加热到85—90℃，同时以350nm光进行照射，即可产生出产率为6.4%的二甘氨酸。单独加热也可得到二甘氨酸，唯产率较低（3.3%），单独照射则形成不了二甘氨酸。在pH8的情况下，同时加热和照射，则可产生出产率为2%的二甘氨酸。这种反应的机理可能是把甘氨酸的羧酸盐末端加到该四聚物上、随后去掉氰化物离子而形成一种中间产物烯醇酯，在这种中间产物的羰基碳上与第二个甘氨酸分子的氨基进行反应而生成二甘氨酸。

多肽的前生物合成一定会涉及到象氨基酸腺苷酸酐这类活化单体，在室温下，使脯氨酸腺苷酸酐和丙氨酸腺苷酸酐于pH为7.8—8.5的稀释水溶液中进行缩合，已得到六个单位和更长的同种聚合物（Paecht—Horowitz与katchalsky，1967；Lewinshohn等，1967）。在碱性条件下，可出现两种竞争性的反应：聚合和水解；而在酸溶液中，仅出现腺苷酸盐的水解反应。对于聚合反应来说，氨基酸或肽的氨基必须处在自由状态，而不是处于铵的形式（ $-\text{NH}_3^+$ ），因之，实验必须要在轻度碱性pH中进行。在聚合反应的机理中，第一步是某些氨基酸腺苷酸酐水解成自由氨基酸和腺苷酸，然后自由氨基酸同另一个氨基酸腺苷酸酐相互作用，生成二肽和自由腺苷酸。这种过程自身进行重复，由于一个酐分子和一个肽分子之间的相互作用，每一阶段都加进一个氨基酸分子。

