

Astrochemie

aneb chemie hvězd a molekul
v kosmickém prostoru

Vladimír Kopecký Jr.

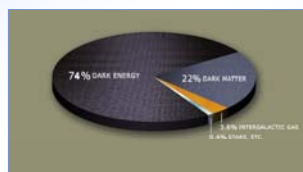
Fyzikální ústav
Matematicko-fyzikální fakulty
Univerzity Karlovy v Praze
<http://biomolecules.mff.cuni.cz>
kopeccky@karlov.mff.cuni.cz



Historie mezihvězdné chemie

Proč astrochemie?

- Průměrná hustota mezihvězdného prostoru v Galaxii je 1 H na cm^3 (ve srovnání se vzduchem $2,7 \times 10^{19} \text{ molekul v cm}^3$)
- Ve velkých molekulárních mračcích s dobou života $10^6 - 10^8$ let při teplotě 10 K se v průměru 50 ly nachází hmota o hustotě 10^6 cm^{-3}
- Při tvorbě hvězd stoupá hustota až na 10^{12} cm^{-3}



- **necelá polovina z 3,6 % mezihvězdného plynu je tvořena molekulami**
- Je známo ca. 4113 astrochemických reakcí v plynné fázi mezi 396 složkami

■ H. J. Fraser et al., Astronom. & Geophys. 43 (2002) 2.10-2.18.

Historie mezihvězdné chemie

Od atomů k molekulám

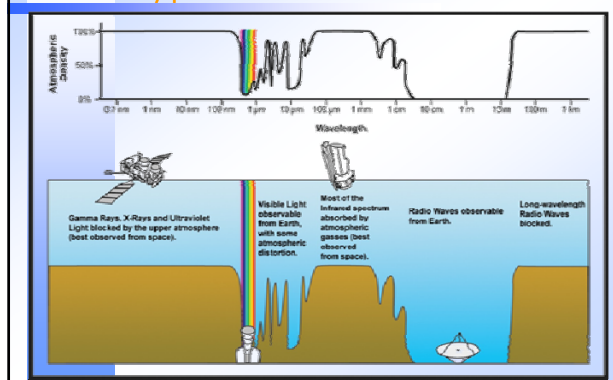
- 1904 – detekce Ca^+ ve viditelném světle dvojhvězdy $\delta\text{-Orionis}$
- Posléze detekovány první molekuly CH^+ a CN
- 1951 – radiová detekce H na vlně 21 cm
- 1963 – maserový přechod OH na 1665 a 1667 GHz
- Posléze detekce R(0) přechodu v ^{12}CO na 115 GHz, zcela pozměněný pohled na vesmír, nové obří molekulární oblaky v Mléčné dráze...



■ A. M. Shaw: Astrochemistry: from astronomy to astrobiology. Wiley (2006) pp. 113-114.

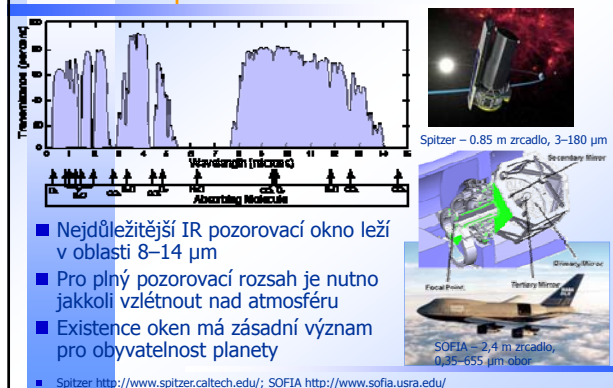
Astronomická pozorovací okna

Schematický přehled



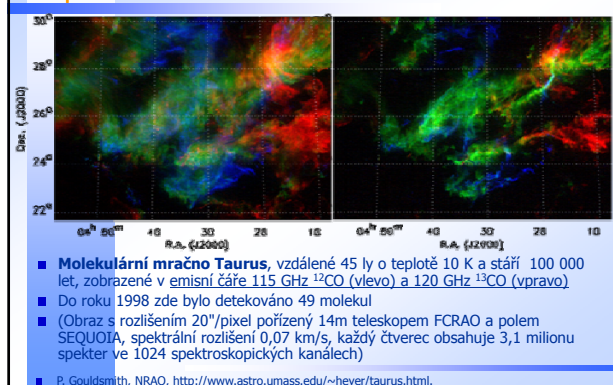
Astronomická pozorovací okna

Infračervená pozorovací okna



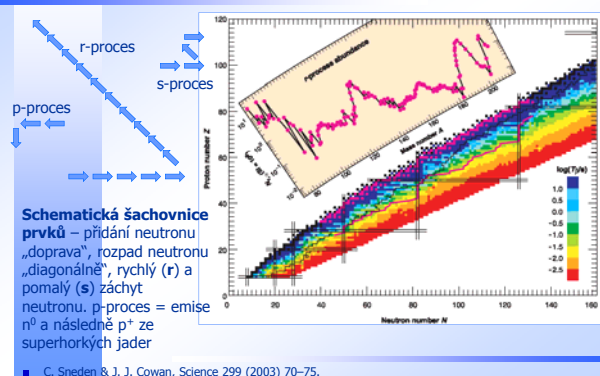
Astronomická pozorovací okna

Mapování molekulárních mračen



Atomy v kosmu

Původ těžkých jader



Atomy v kosmu

Hvězdné populace

■ Hvězdy III. populace

- První populace hvězd vzniklých po „době temna“
- Masivní hvězdy 100–300 $M_{\odot}$ složeny převážně z H a He

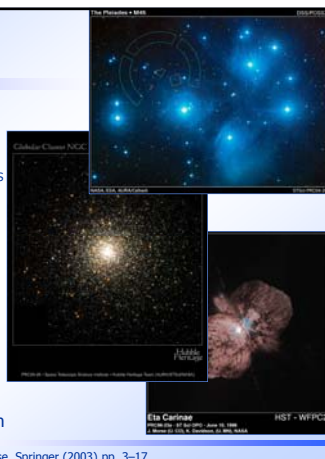
■ Hvězdy II. populace

- Staré hvězdy, dnes v kulových hvězdokupách (39 % hvězd v Galaxii)
- Obsah kovových prvků 1/10–1/1000 obsahu ve Slunci

■ Hvězdy I. Populace

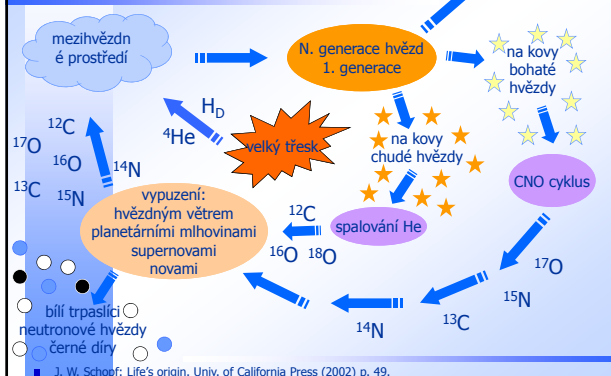
- Mladá populace hvězd, do níž patří i Slunce, vzniklá v otevřených hvězdokupách

■ P. Ulmchneider: Intelligent Life in the Universe. Springer (2003) pp. 3–17.



Atomy v kosmu

Cyklus hmoty ve vesmíru



Atomy v kosmu

Hvězdná klasifikace

Písmeno Kritérium

O	absorpční spektra dvojité ionizovaného He
B	absorpce ionizovaného He a atomový H
A	silné čáry atomového H
F	silné čáry dvojité ionizovaného Ca + některé neutrální atomy
G	mnoho čar ve viditelné oblasti spektra
K	molekulární čáry C-H a C-N
M	mnoho molekul včetně H ₂ O, též TiO
L*	čáry molekulárního CO, H ₂ O, TiO
T*	mizí čáry TiO a objevují se čáry CH ₄

* L a T nejsou hvězdy ale hnědí trpaslíci

Molekuly v kosmu

Poměry v mezihvězdném prostředí

■ Difuzní mezihvězdný prostor

- Hustota $1-10^2$ atomů/cm³, teplota špatně definovatelná ~100 K (především v čelech rázových vln)

■ Obří molekulární mračna

- Oblasti vzniku hvězd s dobou existence 10^6-10^8 let
- Např. molekulární mračno Orionu – vzdálené 1500 ly, průměr 50 ly
- Hustota 10^6 atomů/cm³, teplota ca. 10 K
- Diverzifikované složení od atomů, přes molekuly (i velmi složité) až po prachová zrnka

■ Okolí hvězd

- Vysoký tok záření, především UV, převažuje fotolýza či fotoionizace
- Výtrysky hmoty umožňují složitější chemické reakce na prachu

■ Zářením bohaté oblasti

- Dominuje fotolýza nebo ionizace

Mezihvězdná mračna

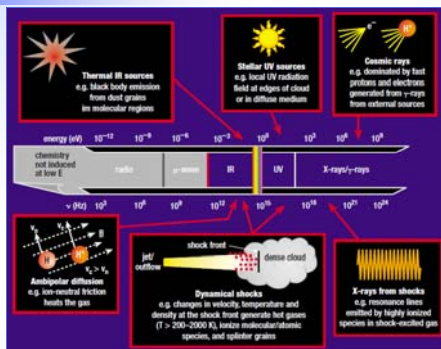
Zdroje energie cyklu molekul

- Chemické reakce neprobíhají samovolně – potřebují zdroj energie

- Ionizace zářením ~ 3×10^5 let

- Kolize prachových částic ~ 3×10^5 let

- Gravitační kolaps ~ 10^6



■ H. J. Fraser et al., Astronom. & Geophys. 43 (2002) 2.10-2.18.

Molekuly v kosmu

Rychlost chemických reakcí

- **Závisí na fyzikálních poměrech (např. teplotě a hustotě) a molekulách** uvnitř molekulárního oblaku
- Předpokládáme reakci $aA + bB \rightarrow cC + dD$ pak rychlost reakce je dána jako $v = k[A]^a[B]^b$, kde k je rychlostní konstanta, tedy lze psát $d[A]/dt = -k[A]$
- Předpokládáme reakce H v okolí protohvězdy
 - $H + H \xrightarrow{k_1} H_2$ (reakce probíhá na zrnku prachu)
 - $H_2 \xrightarrow{k_2} H_2^+ + e^-$
 - $H_2^+ + H_2 \xrightarrow{k_3} H_3^+ + H$
 - $H_3^+ + CO \xrightarrow{k_4} HCO^+ + H_2$
- Musíme znát všechny rychlostní konstanty abychom věděli jak celý cyklus probíhá!

Molekuly v kosmu

Rychlost chemických reakcí v závislosti na teplotě...

- Rychlostní konstanty sledují empirickou závislost, tzv. **Arrheniovu rovnici**
 - $k(T) = A \exp[-E_a(T)/(RT)]$,
 - Kde A (s^{-1}) je predexponenciální faktor, T teplota (K), E_a aktivační energie reakce (J/mol) a R je plynová konstanta ($J \cdot mol^{-1} \cdot K^{-1}$)
- Srážka dvou molekul A a B může být elastická, neelastická (výměna vibrační či rotační energie) nebo **reaktivní** (mění chemické vazby, zanikají a nové mohou též vznikat)

Molekuly v kosmu

Rychlost chemických reakcí v závislosti na teplotě...

- **Rychlost kolize** je dána jako
 - $Z_{AB} = N_A \cdot N_B \cdot \sigma_{AB} \cdot [8kT/(\pi\mu)]^{1/2}$,
 - kde N_i je početní hustota molekul, σ_{AB} je účinný průřez, T teplota a μ redukovaná hmotnost
 - Relativní kolizní rychlost je pak $c_{rel} = [8kT/(\pi\mu)]^{1/2}$
- Např. pro N_2 je c_{rel} 370 m/s, σ je $0,43 \text{ nm}^2$ a tedy $Z = 5 \times 10^{28} \text{ cm}^{-3} \cdot s^{-1}$.
- Každá **molekula koliduje** $Z_{AB}/N_A \times$ za sekundu, tedy v místnosti $5 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$, tj. každé 0,2 ns. V mezihvězdném prostoru je hustota molekul jen 10^2 cm^3 a frekvence srážek je pak $5 \times 10^{-8} \text{ s}^{-1}$, tj. každého 1,5 roku!

Molekuly v kosmu

Rychlost chemických reakcí v závislosti na teplotě

- Rychlost je ale závislá na přesné geometrii srážky, schopnosti přerušit vazbu etc.
- Kombinací předchozího a zavedením stérického faktoru P dostáváme
 - $k(T) = P \cdot \sigma_{AB} [8kT/(\pi\mu)]^{1/2} N_A \cdot N_B \exp[-E_a(T)/(RT)]$ ($\text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$)
- Hodnoty lze pro astrochemii najít v **UMIST Astrochemistry Database** (<http://www.udfa.net/>), kde je předchozí rovnice zobecněna do tvaru:
 - $k(T) = \alpha [T/300]^\beta \exp[-\gamma/T]$ ($\text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$)

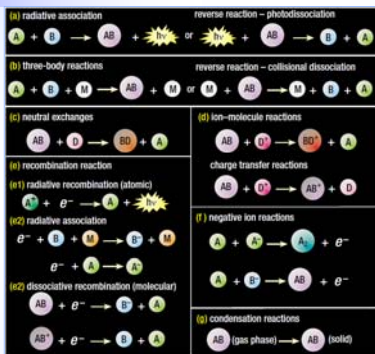


■ J. Woodall et al., Astronomy & Astrophysics 466 (2007) 1197–1204.

Mezihvězdná mračna

Typy astrochemických reakcí

- Jednoduché reakce se skládají do nesmírně složitých sítí a zpětnovazebních cyklů, kterým bohužel stále nerozumíme
- Existují laboratorní modely mezihvězdného prostředí



■ H. J. Fraser et al., Astronom. & Geophys. 43 (2002) 2.10–2.18.

Příklad

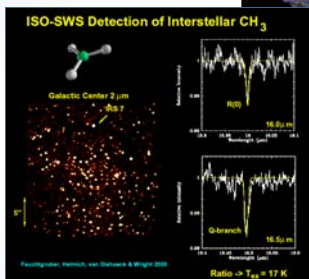


Molekuly v kosmu

Inventář molekul v kosmu

Doposud bylo nalezeno v molekulárních mračcích:

- 26 2atomových
- 26 3atomových
- 19 4atomových
- 16 5atomových
- 11 6atomových
- 7 7atomových
- 5 8atomových
- 6 9atomových
- 3 10atomových
- 5 >11atomových (včetně PAH)



■ G. Horneck, C. Baumstark-Khan (Eds.): Astrobiology, Springer (2002) pp. 7–23.

Mezihvězdná mračna

Složení mezihvězdných molekul v plynné fázi

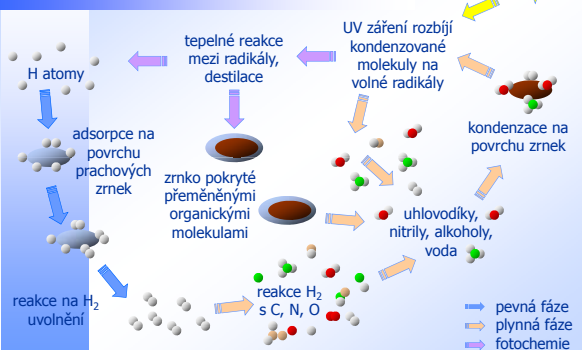
C, H, O, N *	C, H, N	C, H, O	C, H	C, N	C, O
HNCO	HCN	HCO	CH	CN	CO
H ₂ NCHO	HCNH	HCO ⁺	CH ₂	C ₂ N	CO ₂
NH ₂ CH ₂ COOH	H ₂ CN	HOCO ⁺	CH ₃	C ₃ N	C ₃ O
	... (Σ=27)	H ₂ CO	... (Σ=18)		
	HC ₃ N	H ₂ COH ⁺	C ₃ H		
	HNCCC	H ₂ COH	C ₃ H ₂		
	HC ₃ NH ⁺	HCOOH	CH ₂ C ₂ H		
	H ₂ CCHCN	H ₂ CCO	C ₄ H		
	H ₃ CCH ₂ CN	H ₃ CCHO	C ₄ H ₂		
	HC ₃ N	H ₃ CCH ₂ OH	C ₅ H		
	H ₃ CC ₃ N	H ₃ COCH ₃	CH ₃ C ₄ H		
	HC ₇ N	HC ₃ HO	C ₆ H		
	H ₃ CC ₄ CN	H ₃ CCOCH ₃	C ₇ H		
	HC ₉ N	HCOOCH ₃	C ₈ H		
	HC ₁₁ N	H ₃ CCOOH	PAH		

* S vynecháním řady molekul (obsahujících P, S etc.)

■ J. W. Schopf: Life's origin, Univ. of California Press (2002) p. 53. H. J. Fraser et al., A & G 43 (2002) 2.10

Mezihvězdná mračna

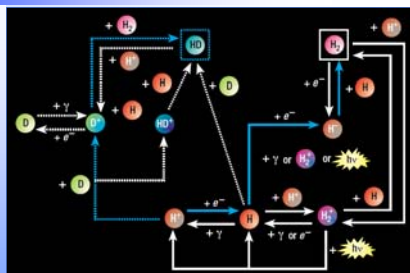
Cesty složitých molekul



■ W. Schopf: Life's origin, Univ. of California Press (2002) p. 53.

Mezihvězdná mračna

Cyklus H_2 a HD v ranném vesmíru

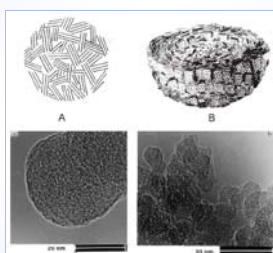


- Jeden z mála dobře prostudovaných molekulárních cyklů (bez prachových částic) který ochladil ranný vesmír
- Zhruba 2 atomy H z 10^6 jsou přeměněny na H_2
- H. J. Fraser et al., Astronom. & Geophys. 43 (2002) 2.10–2.18.

Uhlík ve vesmíru

Různé podoby uhlíku

- **Grafit** – drobné sáze, různé struktury, z atmosfér hvězd
- **Diamant** – v množství ca. 10^{-10} tvoří prachové obálky hvězd, nachází se těž v meteoritech
- **Fullereny a nanotrubičky** – vznikají v chladných atmosférách hvězd
- **Uhlovodíkové řetězce**
- **Polycyklické aromatické uhlovodíky (PAH)**

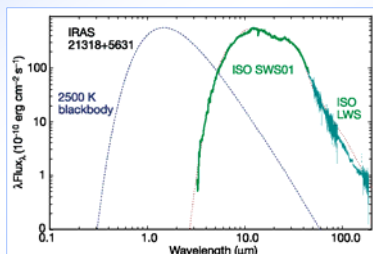


■ T. Henning et al., Science 282 (1998) 2204–2210. O. Guillois et al., Astrophys. J. 521 (1999) L133–L136

Uhlík ve vesmíru

Uhlíkaté hvězdy

- **Neviditelná hvězda**
IRAS 21318+5631 je příkladem vyvinuté uhlíkaté hvězdy, která je zakryta svojí vlastní prachovou obálkou
- Obálka zcela zastiňuje hvězdu (snižuje magnitudu 360×) a hvězda je pozorovatelná pouze v IČ světle
- Tečkováná křivka naznačuje spektrum záření černého tělesa (hvězdy) o teplotě 2500 K, prachová obálka posunuje tento profil na 300 K. Pás 13,7 μm odpovídá acetylenu.

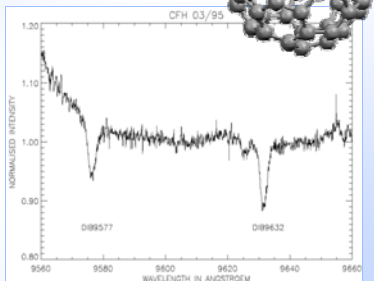


■ S. Kwok, Nature 430 (2002) 985–991.

Uhlík ve vesmíru

Fullereny – největší z největších

- Vznikají především v **chladných atmosférách rudých veleobřů**
- 0,3–0,9 % mezhvězdného uhlíku je ve formě fullerenů
- Jsou velice **stabilní v mezhvězdném prostoru** (destabilizovány jsou pouze mezhvězdným H_2)
- Jejich role při vzniku biomolekul ve vesmíru je sporná (jsou inertní)

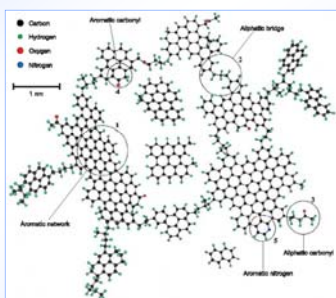


■ B. H. Folling & P. Ehrenfreund, Nature 369 (1994) 296–1994. Astron. Astrophys. 319 (1997) L59–L62.

Uhlík ve vesmíru

Polycyklické aromatické uhlovodíky

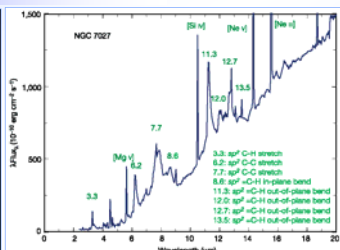
- Nejčastější organické molekuly ve vesmíru
- 20 % mezhvězdného uhlíku je uloženo v PAH
- V meteoritech (uhlíkaté chondrity) i v meziplanetárním prachu a kometách
- Na Zemi jako výsledek nedokonalého spalování
- Mohou hrát roli prekurzorů při syntéze složitějších biomolekul ve vesmíru



■ P. Ehrenfreund, Science 283 (1999) 1123–1124.

Uhlík ve vesmíru

PAH v kosmickém prostoru



Valenční a deformační vibrace v IČ spektru planetární mlhoviny NGC 7027 (obrázek vlevo pomocí HST ve viditelné oblasti spektra) zachycené pomocí družice ISO. Spektru dominuje široký pás od částic prachu $\sim 30 \mu m$ a atomové emisní čáry těžkých prvků.

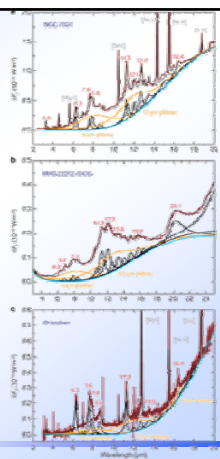
■ S. Kwok, Nature 430 (2002) 985–991.

Uhlík ve vesmíru

Co když to nejsou PAH?!

- Především pás 12 μm by měl odpovídat excitaci PAH (dále na 8 a 17 μm), jeho intenzita je ale nezávislá na pozadí (přes 3 řády)
- Neidentifikované IČ emise jsou nezávislé na teplotě centrální hvězdy
- V UV oblasti musí být pro PAH vidět silné ostré pásy, ale nejsou
- Rotačně-vibrační frekvence PAH jsou dobře známy, ale doposud nikdo přesně neidentifikoval konkrétní PAH

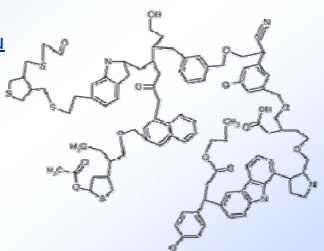
■ S. Kwok & Y. Zhang, Nature 479 (2011) 80–83.



Uhlík ve vesmíru

Aromaticko-alifatické nanočástice

- Charakterizovány vysoce neuspořádanou strukturou malých podjednotek **aromatických kruhů spojených různými druhy alifatických řetězců**
- Přítomny „nečistoty“ O, C, N a S atomů
- Nanočástice obsahují mnohanásobné množství podobných struktur



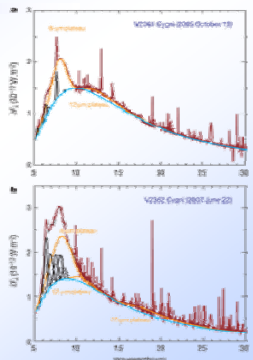
Navržená hypotetická struktura aromaticko-alifatických forem molekul zodpovědných za pozorované pásy v infračerveném spektru.

■ S. Kwok & Y. Zhang, Nature 479 (2011) 80–83.

Uhlík ve vesmíru

Aromaticko-alifatické nanočástice

- PAH nenacházíme hojně v meteoritech, ale podivné směsi alifaticko-aromatických uhlíkatých látek ano
- Mohou mít tedy hvězdný původ...
- Při studiu se vyplatí sledovat novy
- Po pár dnech po výbuchu dochází k přerodu ze spektra plynu na spektrum prachových částic

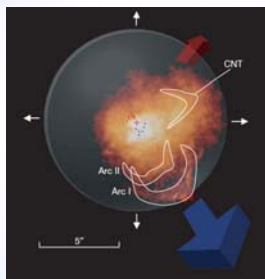


■ S. Kwok & Y. Zhang, Nature 479 (2011) 80–83.

Molekuly ve vesmíru

Kyslíkem bohatí hvězdní obří

- Kyslíkem bohaté hvězdy mají rovněž složitou astrochemii obálek
- **Poměr C/O nerozhoduje o bohatosti chemie obálek**
- Sférická, větrem generovaná složka: SiO, PN a NaCl
- **Rázové vlny a výtrysky:** HCN a sloučeniny S
- Hojně se všude vyskytuje CO, HCN, CS a HCO^+
- **HCN je stejně časté jako CO** → stejně bohatá chemie bez ohledu na nadbytek O



Model molekulárních výronů u VY CMa přeložený přes snímek z HST (šedou sférou – hvězdný vítr; oblouky – oblasti tvorby molekul, šipky – směr rázové vlny, tečky – OH-masery)

■ L. M. Zyrulis et al., Nature 447 (2007) 1094–1097.

Molekuly ve vesmíru

Emisní pásy molekul v kosmu

IČ pásy (μm)	Původ	C-hvězdy	proto-planetární	planetární mlhoviny
3,3; 6,2; 7,7; 11,3 3,4; 6,9	v a δ vibrace aromatických sl. v a $\delta\text{C-H}$	ne	ano	silné
12,1; 12,4; 13,3 8, 12 (široký)	alifatických řetězců $\delta\text{C-H}$ mimorovinné spolu s 2–3 H $\delta\text{C-H}$ alifatických skupin	ne	ano	slabé
21 (široký) 30 (široký)	— —	slabé ano	silné ano	ne ano

- Zeslabení pásů 3,4 a 6,9 μm v protoplanetárních mlhovinách vzhledem k planetárním mlhovinám svědčí o **přechodu alifatických sloučenin na aromatické vlivem UV-záření**

■ S. Kwok, Nature 430 (2002) 985–991.

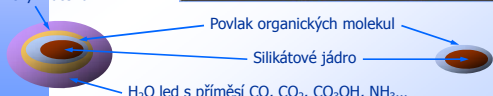
Chemie ve vesmíru

Typy reakcí v pevné fázi

- **1 % hmoty** mezihvězdných mračen je **ve formě prachu**

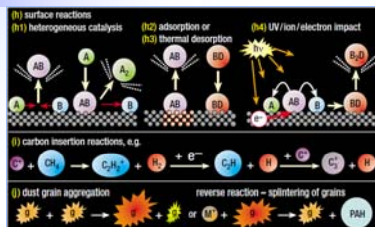
- Ve vrstvách jsou usazeny uhlíkaté nanočástice

Nedávno deponovaný organický materiál



Prachová částice z molekulárního mračka (desítky μm) ... z difúzní mlhoviny

■ H. J. Fraser et al., Astronom. & Geophys. 43 (2002) 2.10–2.18.



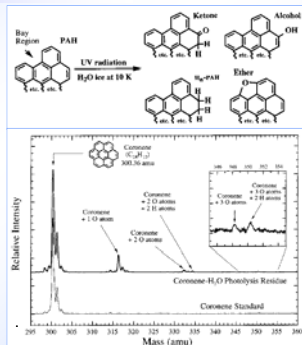
Chemie ve vesmíru

PAH jako prekurzory složitějších látek

- Expozice UV zářením vede u PAH ve vodním ledu (za nízkých teplot ca. 10 K) ke vzniku složitějších molekul

- Takto vznikají alkoholy, ketony a ethery

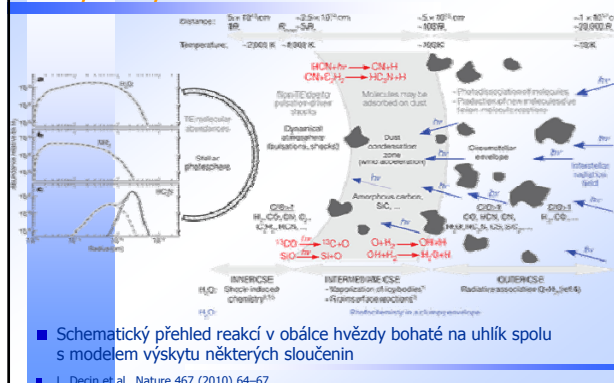
- Obrázek ukazuje předpokládanou reakci a její produkty detekované pomocí hmotnostní spektroskopie



■ M. P. Bernstein et al., Science 283 (1999) 1135–1138.

Chemie ve vesmíru

Cesty složitých molekul...

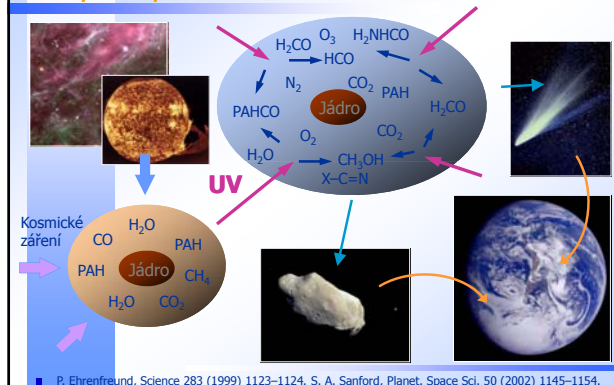


- Schematický přehled reakcí v obálce hvězdy bohaté na uhlík spolu s modelem výskytu některých sloučenin

■ L. Decin et al., Nature 467 (2010) 64–67.

Chemie ve vesmíru

Cesty složitých molekul z vesmíru až na Zem



■ P. Ehrenfreund, Science 283 (1999) 1123–1124. S. A. Sanford, Planet. Space Sci. 50 (2002) 1145–1154.

Chemie ve vesmíru

Mezihvězdný vs. kometární led

	Mezihvězdný led	Kometární led
H ₂ O	100*	100*
CO	2–25	5–30
CO ₂	14–22	3–20
CH ₄	0,5–4	1
CH ₃ OH	< 3–18	0,3–5
H ₂ CO	< 3–6	0,2–1
HCOOH	3–7	0,5
OCS	< 0,2	0,5
NH ₃	< 9–30	0,1–1,8
XCN	0,3–3,5	0,01–0,4

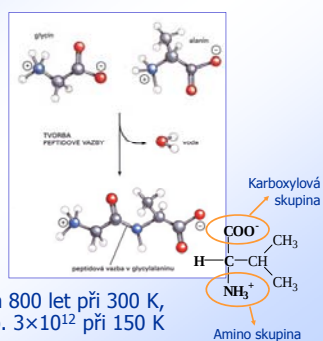
* Normováno na H₂O = 100

■ J. W. Schopf: Life's origin. University of California Press (2002) p. 51.

Biomolekuly ve vesmíru

Co jsou aminokyseliny zač?

- Život na Zemi používá **22 aminokyselin** (No. 21=selenocystein u většiny eukaryotů, No. 22=pyrrolisine u Archae)
- **Výhradně ve formě L** u aminokyselin a převážně ve formě D u cukrů (výjimky ovšem existují...)
- V principu lze používat libovolnou aminokyselinu ve formě L či D



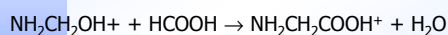
- **Racemizují** v poločasech 800 let při 300 K, až 5×10^4 let v suchu, příp. 3×10^{12} při 150 K

■ D. Voet, J. G. Voetová: Biochemie. Victoria Publishing, Praha, 1995.

Biomolekuly ve vesmíru

Aminokyseliny v kosmu

- Výskyt aminokyselin v molekulárních mračkách je 10^{-10} v poměru ku H₂, tj. jsou **opravdu vzácné**
- Jejich existence je silně ohrožena UV zářením
- Mohou vznikat v horké plynné fázi sloučením aminomethanolu a kys. mravenčí:



- Reakce vedoucí ke vzniku aminokyselin může probíhat též v **pevné fázi** působení UV záření
- Standardně probíhá syntetická reakce aminokyselin v **kapalné fázi**, tzv. **Stackerovou reakcí**, což je při vzniku planetárních soustav též možné

■ G. Horneck, C. Baumstark-Khan (Eds.): Astrobiology. Springer (2002) pp. 7–23.

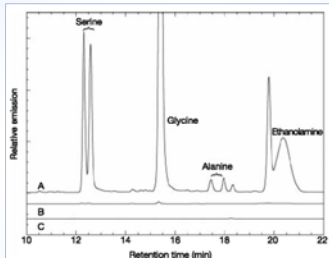
Biomolekuly ve vesmíru

Aminokyseliny v molekulárních mračcích

- V laboratoři lze napodobit vznik aminokyselin UV ozářením směsi amorfního vodního ledu (tenký ledový film při 15 K) s příměsí NH_3 (0,5–5 %), CH_3OH (5–10 %) a HCN (0,5–5 %)

- Další potřebné molekuly (např. CO , CO_2) vznikají rozkladnými procesy působením UV záření

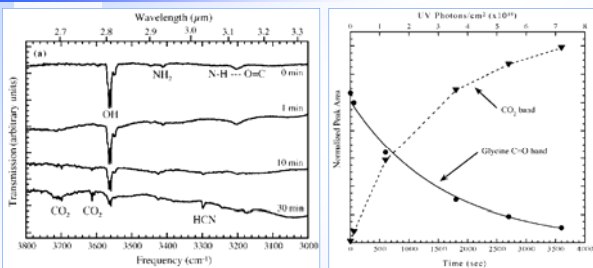
- Obrázek ukazuje výsledky HPLC a) po ozáření směsi UV zářením, b) bez ozáření, c) kontrolní profil



■ M. P. Bernstein et al., Nature 416 (2002) 401–403. G. M. Muñoz Caro et al., Nature 416 (2002) 403–406.

Biomolekuly ve vesmíru

Fotostabilita aminokyselin...

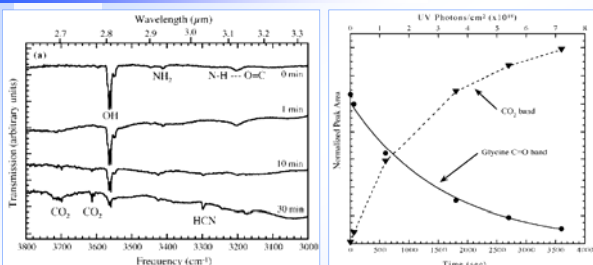


- Rozpad glycinu pozorovaný v IČ spektru vlivem UV záření
- Glycin byl držen v Ar matrici při teplotě 12 K, po 1 h se vzorek kompletně rozpadl. Poločas rozpadu se prodlouží je-li glycin chráněn H_2O

■ P. Ehrenfreund et al., Astrophys. J. 550 (2002) L95–L99.

Biomolekuly ve vesmíru

Fotostabilita aminokyselin



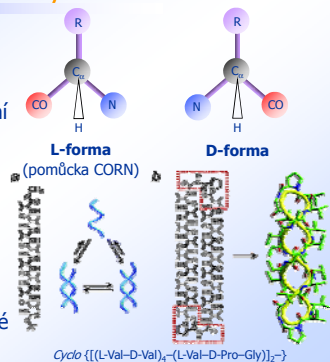
- Poločasy rozpadu aminokyselin v řídkých molekulárních mračcích se odhadují na 80–475 let...
- v hustých prachoplynných mračcích až na 8×10^6 až 47×10^6 let

■ P. Ehrenfreund et al., Astrophys. J. 550 (2002) L95–L99.

Biomolekuly ve vesmíru

L vs. D enantiomery aminokyselin

- Všechny aminokyseliny mimo Gly jsou chirální
- Život na zemi užívá **L-enantiomery** (chirální formu)
- Neexistuje fyzikálně-chemický důvod pro preferenci L před D-formou
- V umělých peptidech lze kombinovat L i D formu
- D forma vytváří zrcadlové obrazy sek. struktur

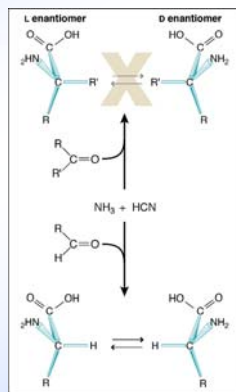


■ M. Sastry et al., J. Am. Chem. Soc. 128 (2006) 10650–10651.

Biomolekuly ve vesmíru

Záhada L a D aminokyselin

- Aminokyseliny vznikající **Steckerovou reakcí** s aldehydy mohou racemizovat, reakce s ketony vede k neracemizujícím aminokyselinám
- Chemie α -dialkyl aminokys. je jiná, např. preferují 3₁₀-helix před α -helixem (pozorováno přirozené vytváření 3₁₀-helixů o délce 3–4 rezidua)

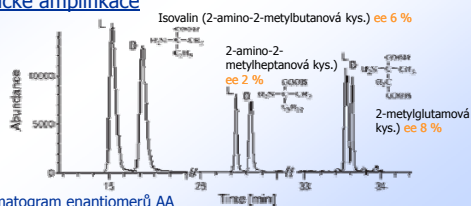


■ J. R. Cronin & S. Pizzarello, Science 275 (1997) 951–955. S. Pizzarello et al., PNAS 105 (2008) 3700–3704

Biomolekuly ve vesmíru

Záhada L a D aminokyselin...

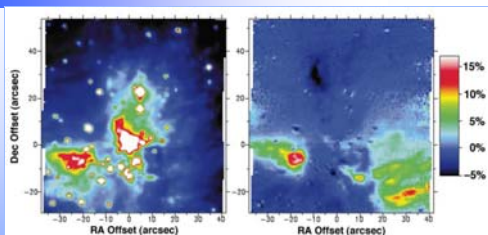
- **Analýza neracemických aminokyselin** (α -dialkyl) v Murchinsonském meteoritu (nalezen 1970, uhlíkatý chondrit s obsahem aminokyselin) ukázala **převahu L-aminokyselin o 2–9 %** (až 14 %)
- Vysvětlením může být působení kruhově polarizovaného záření (např. od neutronové hvězdy) či autokatalytické asymetrické amplifikace



■ S. Pizzarello, Chemistry & Biodiversity 4 (2007) 680–693.

Biomolekuly ve vesmíru

Kruhově polarizované záření ve vesmíru vs. L a D biomolekuly

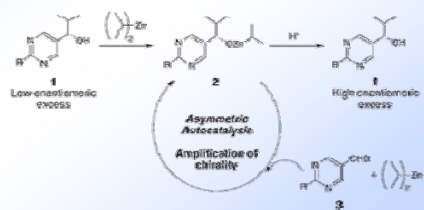


- Rozptýl na prachových částicích generuje kruhově polarizované složky
- Měření v IR oboru $2,2 \mu\text{m}$ v oblasti tvorby hvězd v reflexní mlhovině OMC-1 v Orionu ukázalo až 17 % záření s kruhově polarizovanou složkou (vpravo) – obdobně lze očekávat i v UV
- Celková intenzita IR (vlevo) ukazuje oblasti tvorby hvězd (např. $\sim 100 \text{ AU}$ Becklin-Neugebauerův objekt na 0,0)
- J. R. Bailey et al., Science 281 (1998) 672–674.

Biomolekuly ve vesmíru

Záhada L a D aminokyselin

- **Soaiova asymetrická atokatalýza**
- 1) chirální pyrimidinyl alkohol s malým ee reaguje se chirálním Zn-alkoxidem; 2) který katalyzuje adici diisopropyl-Zn na chirální aldehyd 3. Protože jde enantioselektivní hydrolyzu 2, ee alkanolu bude zesílen
- V několika cyklech lze docílit z počátečního ee 0,005 % téměř čistého vzorku s ee
- ee se zachovává v práscích a nerozpustném organickém materiálu ale nikoli při hydrotermální či plazmatické extrakci, sic!

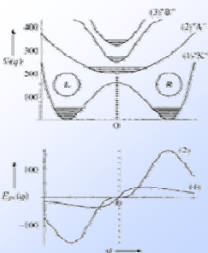
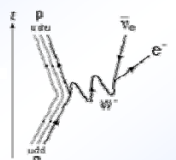


■ S. Pizzarello, Chemistry & Biodiversity 4 (2007) 680–693. Solai et al., Nature 378 (1995) 767.

Biomolekuly ve vesmíru

Narušení parity

- 1927 – F. Hund – $\text{PH} = \text{HP}$ pro vlastní chirální stavy χ_+ a χ_- se vlastní čísla P liší o ± 1 (tunelový jev mezi R a S v řádech 10^6 let)
- 1957 – T. D. Lee & C. N. Yang – narušení P symetrie
- **Slabá interakce** (zodpovědná např. za β -rozpad) je „chirálně“ selektivní (interagují levotočivé komponenty částic a v.v.) → narušuje P symetrii → narušuje CP symetrii
- Kvantově-mechanické výpočty v bázích CIS-RHF 6-31G předpovídají rozdíl $\Delta_{\text{pv}} \text{H } 10^{-12} \text{ J/mol}$

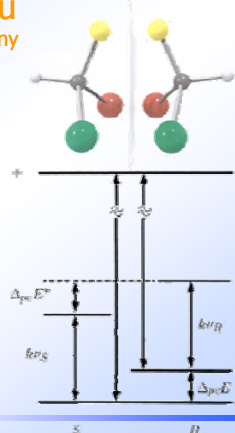


■ M. Quack, Angew. Chem. Int. Ed. 41 (2002) 4618–4630.

Biomolekuly ve vesmíru

Narušení parity vs. L a D-aminokyseliny

- Odezva chirálních molekul v NMR, UV-VIS, IR a γ -spektroskopii by měřením $h\nu_{RS}$ měla zaznamenat rozdíl narušení symetrie $|\Delta_{pv}E^* - \Delta_{pv}E|$
- L-Ala je **stabilnější o 10^{-14} až 10^{-11} J/mol** než D-Ala
- Způsobuje **enantiomerní přebytek 10^{-6} až 10^{-5} %**
- Podobně pro D-(+)-glyceraldehyd a odvozené D-monosacharidy

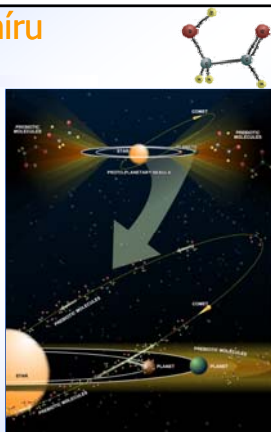


■ M. Quack, Angew. Chem. Int. Ed. 41 (2002) 4618–4630.

Biomolekuly ve vesmíru

Cukry ve vesmíru?

- **Glykolaldehyd** – nejjednodušší „cukr“ diosa (má hydroxylovou i aldehydovou skupinu)
- Výskyt jen v nejhustších prachových mračnecích v centru Galaxie
- Detekován i v oblastech **bezprostředního vzniku hvězd** (v 10^5 let mladých horkých oblastech > 300 K do 10^4 AU kolem protohvězd, hustota 10^8 cm $^{-3}$)

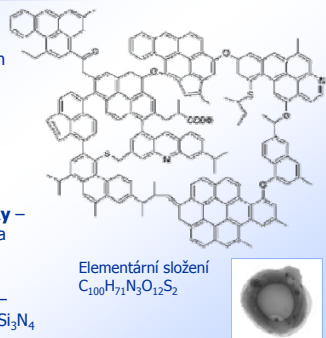


■ J. Hollis et al., Astrophys. J. 540 (2000) L107–L110. M. Beltran et al., Astrophys. J. 690 (2009) L93–L96.

Biomolekuly ve vesmíru

Organické látky v meteoritech...

- **Nerozpustný organický materiál** představuje >99 % celkového uhlíku v meteoritech (uhlíkatých chondritech)
- **Makromolekulární uhlík** – ca. 80 %
- **Strukturně diferencovaný materiál** – nanoglobule a nanotrubičky ca. 10 %
- **Hydrotermálně volné složky** – C_3 – C_{17} dikarboxylové kyseliny a metylované pyridiny ca. 10 %
- **Exotický uhlík z mezihvězdného materiálu** – diamanty, grafit, fullereny, SiC – Si_3N_4 v ppm množství



■ S. Pizzarello, Chemistry & Biodiversity 4 (2007) 680–693.

Biomolekuly ve vesmíru

Organické látky v meteoritech...

■ Molekulární a izotopické složení nerozpustných organických látek v Murchisonském uhlíkatém chondritu

Class	Concentration [ppm]	Compounds identified	$\delta(D)$ [‰] ^{a)}	$\delta(^{13}C)$ [‰] ^{b)}
Aliphatic hydrocarbons	>25	140	0- +9	+9
Aromatic hydrocarbons	22	37	+335	-6- -24
Polar hydrocarbons	<120	107 ^{c)}	+886	+5- +175
Carboxylic acids	>300	487 ^{d)}	+600- +2	+4- +23
Amino acids	60	74 ^{d)}	+221- +390	+5- +53
Hydroxy acids	15	38	+573	+4
Dicarboxylic acids	>30	43	+1121- +1364	+6-28
Dicarbonylides	>50	2	n.d. ^{e)}	n.d.
Pyridinecarboxylic acids	>7	7 ^{f)}	+129	+20
Sulfonic acids	67	4	+483- +552	-0.9- +30
Phosphonic acids	2	4	+219	-20
N-Heterocycles	7	30	n.d.	n.d.
Amines	13	20	+1121	+23
Amides	n.d.	25 ^{g)}	n.d.	n.d.
Polys	30	19	+119	-6
Iminoacids	n.d.	10	n.d.	n.d.

^{a)}The δ notation is used in geochemistry and biochemistry for the easy comparison of small fractionations between isotopes. It expresses the isotopic ratio δ as follows: $\delta [‰] = (R_{\text{sample}}/R_{\text{standard}} - 1) \times 100$; $R_{\text{standard}} = 1.3593 \times 10^{-4}$. ^{b)} [1] and refs. cit. therein. ^{c)} Present in larger abundance by GC-MS analyses, but not positively identified with standards. ^{d)} Not determined.

■ S. Pizzarello, Chemistry & Biodiversity 4 (2007) 680-693.

Biomolekuly ve vesmíru

Organické látky v meteoritech...

	v meteoritech	v živých soustavách
aminokyseliny	+ ^{a,b}	proteiny
masné kyseliny	+ ^c	membrány
glycerol	+	membrány
anorganické fosfáty	+	membrány a NK
puriny	+	nukleové kyseliny (NK)
pyrimidiny	+	nukleové kyseliny
ribosa a deoxyribosa	-	nukleové kyseliny

^a nejméně jeden z izomerů identifikovaných v meteoritech se vyskytuje též v živých soustavách

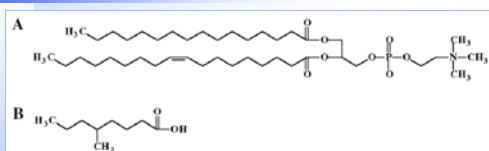
^b Mnoho aminokyselin z meteorů se nenachází v živých soustavách

^c Žádná z mastných kyselin s krátkým řetězcem nacházející se v meteoritech se nevyskytuje v biomembránách

■ J. W. Schopf: Life's origin, Univ. of California Press (2002) p. 49.

Biomolekuly ve vesmíru

Organické látky v meteoritech



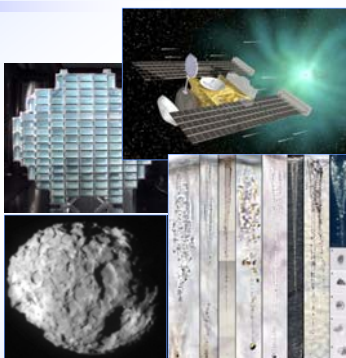
- **A) Moderní membránový fosfolipid** (1-palmitoyl-2-oleoyl-fosfatidylcholin) v porovnání s typickou amfifilní látkou
- **B) v porovnání s typickou amfifilní látkou z uhlíkatých chondritů** (5-methylnonanoická kyselina)
- Fosfolipidy biomembrán obvykle obsahují jednu nebo více *cis*-nenasycených vazeb ve svých uhlíkatých řetězcích pro zajištění fluidity membrán za fyziologických podmínek. Monokarboxylové kyseliny z meteoritů mají většinou rozvětvené řetězce

■ D. Deamer et al., Astrobiology 2 (2002) 371-381.

Lov kometárního materiálu

Stardust

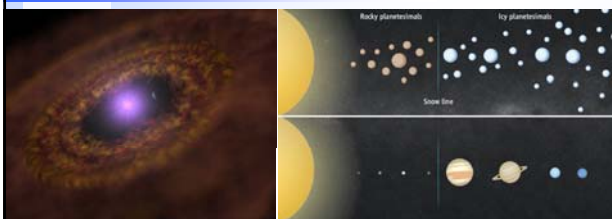
- Mise NASA, **přivezení vzorků kometárního a meziplanetárního prachu na Zemi**
- 7. 2. 1999 start
- Sběr mezihvězdného prachu (2000, 2002)
- 2. 1. 2004 průlet kolem komety Wild 2 a sběr prachu
- 15. 1. 2006 návrat pouzdra se vzorky na Zemi
- **Žhavý původ komet při ~1400 K, chemie bez překvapení**



■ Stardust Special Section, Science 314 (2006) 1707–1735.

Lov kometárního materiálu

Marné naděje...



- Existuje sněžná linie při formování planetesimál
- Pozorování vodních par v protoplanetárním disku u hvězdy TW Hydrae ukazují na **silné promíchávání materiálu napříč diskem**
- Komety nabalí metamorfovaný materiál až v rané fázi formování planet
- Souhlas s pozorováním Stardustu...

■ R. Akeson, Science 334 (2011) 316–317. Hogerheijde et al., Science 334 (2011) 338–340.

Lov kometárního materiálu

Rosetta

- Mise ESA, **první přistání na kometě a odběr vzorků**
- 5. 2. 2004 start, průlety kolem Země (2005, 2007, 2009) a Marsu (2007)
- Návštěva asteroidů 2867 Šteins (2008) a 21 Lutetia (2010)
- květen 2014 navedení na oběžnou dráhu (ve výšce km) kolem **komety 67P/Churyumov-Gerasimenko**



Lov kometárního materiálu

Rosetta

- Vypuštění 100kg **přistávacího modulu Philae**, jehož vybavení zahrnuje: spektrometry, kamery, seismometry, odběr a analýzu vzorků
- **Experiment COSAC** (cometary sampling and composition)
 - Hmotový spektrometr (TOF-MS) vysokého rozlišení
 - Plynový chromatograf (GC)
- **Analýza zastoupení chirálních enantiomerů** látek (lze doufat v aminokyseliny) pomocí GC



■ W. H.-P. Thiemann & U. Meierhenrich, Origins of Life and Evolution of the Biosphere 31 (2001) 199–210.

Lov kometárního materiálu

Budoucí kosmické mise

- **CHOPPER (Comet Hopper)**
- Setkání s 1,2km kometárním jádrem 46P/Wirtanen v roce 2021
- Sonda bude díky malé gravitaci poskakovat (12×) po povrchu komety
- Předpokládá se studium složení kometárního materiálu během přiblížení komety ke Slunci, včetně přímého odběru vzorků
- Je plánován i průlet gezárem plynů u aktivního jádra (při 12. skoku)
- Jsou komety opravdu celkem nezajímavé, nebo hlubší analýza bude překvapení?



CHOPPER bude při detailní analýze komety poskakovat po jejím povrchu

■ E. Hand, Nature 487 (2012) 150–151.

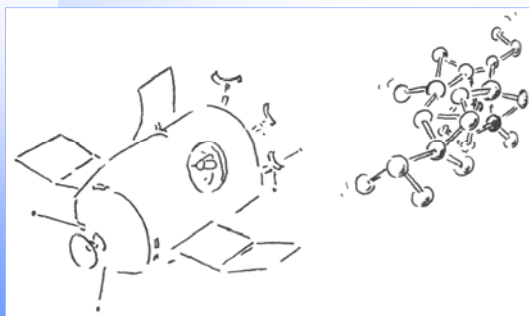
Doporučená literatura

- H. J. Fraser, M. R. S. McCoustra, D. A. Williams: The molecular universe. Astronom. & Geophys. 43 (2002) 2.10–2.18. {Skvělý krátký přehledový článek o astrochemii}
- T. Henning, F. Salama: Carbon in the universe. Science 282 (1998) 2204–2210. {Krátký přehled o C ve vesmíru}
- S. Kwok: The synthesis of organic and inorganic compounds in evolved stars. Nature 430 (2004) 985–991. {Článek o organických molekulách u hvězd}
- C. Sneden & J. J. Cowan: Genesis of the heaviest elements in the Milky way galaxy. Science 299 (2003) 70–75. {Přehledový článek o nukleosyntéze těžších prvků}

Doporučená literatura

- P. Ehrenfreund, S. B. Charnley: Organic molecules in the interstellar medium, comets, and meteorites: A voyage from dark clouds to the early earth. Ann. Rev. Astron. Astrophys. 38 (2000) 427–483.
{Zcela vyčerpávající přehledový článek s výstižným názvem}
- S. Pizzarello: The chemistry that preceded life's origin: A study guide from meteorites. Chemistry & Biodiversity 4 (2007) 680–693.
{Přehledový článek o organických látkách v meteoritech}
- A. M. Shaw: **Astrochemistry: from astronomy to astrobiology**. Wiley, Chichester 2006.
{Přehledová kniha o astrobiologii s řadou kapitol z astrochemie + příslušná fyzika a chemie}

Ve vesmíru existují molekuly...



... některé mohou být překvapivě velké!
