



Učenje redoks-reakcija iz željezno-sumporne teorije o porijeklu života

N. Raos*

Institut za medicinska istraživanja i medicinu rada, Ksaverska c. 2, 10 000 Zagreb

DOI: 10.15255/KUI.2016.033

KUI-22/2018

Stručni rad

Prispjelo 9. kolovoza 2016.

Prihvaćeno 13. listopada 2016.

Ovo djelo je dano na korištenje pod
Creative Commons Attribution 4.0
International License



Sažetak

Željezno-sumporna ili kemoautotrofna teorija postanka života na Zemlji temelji se na dobivanju energije reakcijom oksidacije FeS sumporovodikom, pri čemu nastaje FeS₂, te katalitičkim djelovanjem čestica željezova sulfida. U članku su razmatrane reakcije uz sudjelovanje redoks-sustava FeS/FeS₂ koje su mogle imati udjela u nastanku organskih spojeva na sulfidnim česticama u vodama pradavnog oceana: redukcija dušika u amonijak, konverzija ugljikova dioksida u metantio i ugljikova monoksida u pirogroždanu kiselinu te sinteza alanina iz pirogroždane kiseline uz sudjelovanje željeza(III). Navedeni primjeri služe zanimljivijem i stoga za učenike atraktivnijem prikazu redoks-reakcija.

Ključne riječi

Nastava kemije, postanak života, kemoautotrofna teorija, prebiotska sinteza, redoks-reakcije

Uvod

Najveća poteškoća u učenju kemije je, da tako kažemo, izdvajanje kemije iz sustava prirodnih znanosti. Nije rijetkost da se na nastavi izvodi kemijski pokus u uređaju koji nema ama baš ništa zajedničko s bilo čime što učenik poznaje iz svojega svakodnevnog života. Potom slijedi učenje formula i jednadžbi koje nisu popraćene odgovarajućim pokusom, a kamoli primjerima iz kemijske tehnologije, biologije ili zgodama iz povijesti kemije. Takav način učenja dovodi na kraju do toga da učenik više ne vidi vezu između onoga što uči u školi i svijeta u kojemu živi, pa nas stoga ne treba čuditi da kemiju počinje doživljavati kao posve nepotreban i nadasve dosadan školski predmet. Umjesto da u kemijskim reakcijama vidi beskonačne mogućnosti pretvorbe tvari (koje golicaju maštu), one se svode na skup nerazumljivih oznaka koje, čini se, postoje samo na školskoj ploči.

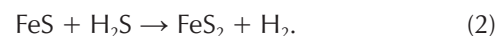
Opasnosti od otuđenja kemije od svijeta iskustva pokušava se oduprijeti problemska nastava koja nastoji potaknuti učenike da postavljene probleme, što konkretniji to bolji, sagledaju sa što više strana. Imajući to na umu, odabrao sam redoks-sustav koji može poslužiti ne samo za bolje upoznavanje učenika s reakcijama i procesima oksidacije i redukcije nego i sa znanstvenim problemima koji nadilaze nastavno gradivo kemije.

Riječ je o odnosu dvaju sulfida dvovalentnog željeza. Prvi je željezov(II) sulfid, FeS, a drugi željezov(II) disulfid (ili bo-

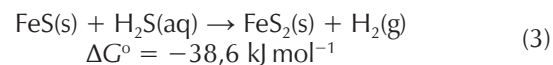
lje: persulfid), FeS₂, poznatiji kao mineral pirit. Prvi sulfid nastaje taložnim reakcijama, primjerice miješanjem vodenih otopina željezova(II) sulfata i natrijeva sulfida:



a drugi reakcijom prvog sulfida sa sumporovodikom (tom se reakcijom stvara vodik u vulkanskim plinovima):

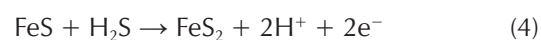


Reakcija je blago egzergona:



sa standardnim redoks-potencijalom ($E^\circ = -600 \text{ mV}$, pH = 6,5) koji je usporediv s potencijalom oksidacije Ag u Ag⁺.

Prava narav reakcije (2) izlazi na vidjelo ako je napišemo kao dva procesa, oksidaciju sumpora:



i redukciju vodika:



Iz jednadžbe (4) se vidi kako reakcijom dolazi do zakiseljavanja otopine te da se oslobođeni elektroni mogu iskoristiti ne samo za redukciju vodika nego i drugih, kako anorgan-

* Dr. sc. Nenad Raos
e-pošta: raos@imi.hr

skih tako i organskih tvari. Ta polureakcija čini temelj kemoautotrofne teorije o postanku života, koja je osnovna tema ovoga članka.

Željezo-sumporna teorija o postanku života

Kemoautotrofna ili željezo-sumporna teorija njemačkog znanstvenika Güntera Wächtershäusera stubokom se razlikuje od klasične Urey-Millerove teorije koja je, nažalost, jedina teorija koja se spominje na satovima biologije kada je riječ o postanku života na našem planetu. Za razliku od pitanja na koje je pokušao dati odgovor Millerov pokus iz 1953. godine¹ – kako su na Zemlji nastali prvi jednostavni organski spojevi (a prije svega aminokiseline) – Wächtershäuserova teorija istražuje narav i postanak prvih katalitičkih i autokatalitičkih sustava. U svjetlu najnovijih spoznaja organski spojevi lako nastaju u neživoj prirodi, kako na Zemlji tako i u svemiru (kometi, meteoriti, asteroidi, planeti itd.),² pa njihovo nalaženje u nekom kutku svemira nije nikakav jamac za postanak života. Veza života i organskih spojeva gotovo da je sporadična: život je pojava koja se temelji prije svega na sustavima povratne sprege (autoregulacije), što se na molekularnoj razini svodi na manje ili više složene sustave autokatalize. Stoga je prvo od svih pitanja pitanje kako je "živi" sustav evoluirao, od prvog katalizatora, naravno.

Drugo pitanje o postanku života je pitanje odakle su prva živa (pra)bića crpila energiju. Oparin je smatrao da su prvi izvori energije bili jednostavni, no energijom bogati organski spojevi. Stoga su prvi organizmi bili heterotrofni.³ No prema Wächtershäuseru prvi su se organizmi za dobivanje energije koristili jednostavnim anorganskim reakcijama, pa se stoga mogu smatrati kemoautotrofima. Prva od tih reakcija bila je upravo oksidacija sumporovodika željezovim(II) sulfidom prema jednadžbi (4).^{4,5}

Dvojaka uloga željezova(II) sulfida

Wächtershäuserova teorija djeluje uvjerljivo. U prvom redu geokemijski, jer su čestice FeS mogle lako nastati u pradavnom oceanu reakcijom vulkanskih plinova bogatih sumporovodikom s morskom vodom u kojoj je u to doba bilo otopljeno mnogo soli dvovalentnog željeza. (Atmosfera je bila reduktivna, pa se Fe²⁺ nije moglo oksidirati u Fe³⁺.) Čestice FeS imaju katalitička svojstva, a usto reagiraju sa sumporovodikom oslobađajući elektrone potrebne za redukciju organskih i anorganskih spojeva koje su adsorbirale. Najjednostavnija takva reakcija, a ujedno vrlo važna za postanak života, je redukcija dušika u amonijak:⁶

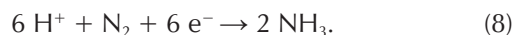


Sa stajališta biologije treba reći kako pri fiksaciji dušika recentni organizmi rabe enzime sa sulfidnim jezgrama (koje uz željezo sadržavaju i molibden),⁷ no sa stajališta učenja

kemije važnije je razumjeti redoks-procese koje jednadžba (6) implicira. To je oksidacija sumpora (prijelaz iz oksidacijskog stanja –II u stanje –I):



i redukcija dušika:



Radi izjednačavanja broja elektrona treba prvu jednadžbu pomnožiti s tri. Zbrajanjem jednadžbi (7) i (8) dolazi se do izraza:

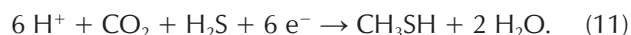


koji nakon dodavanja tri iona Fe²⁺ (radi neutralizacije negativnih naboja) prelazi u jednadžbu (6).

U organskoj kemiji najjednostavnija je reakcija redukcije ugljikova dioksida u metantol, CH₃SH:⁸



I tu reakciju možemo napisati kao sustav dvaju redoks-procesa. Prvi je proces dakako oksidacija, opisana jednadžbama (4) ili (7), dok je drugi proces redukcija ugljikova dioksida:



Navedeni proces je zanimljiv i zbog toga što u njemu sudjeluje sumporovodik, no bez promjene oksidacijskog broja. Treba uočiti da ugljik mijenja oksidacijski broj od +IV na –II, pa to može biti lijep primjer izračunavanja oksidacijskog broja ugljika u organskom spoju.⁹

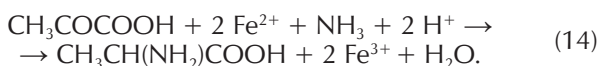
Navedenoj reakciji slična je redukcija ugljikova monoksida u pirogroždanu kiselinu.¹⁰ Reakcija se odvija pri ekstremnim uvjetima (2000 bar, 250 °C), no još uvijek zamislivima u vreloj unutrašnjosti pradavne Zemlje:



Ugljik prelazi iz oksidacijskog stanja +II (CO) u dva oksidacijska stanja u molekuli pirogroždane kiseline. To su –III (CH₃–) i +III (–COOH), dok treći ugljikov atom (–CO–) zadržava oksidacijski broj reaktanta (+II). Mogli bismo stoga reći da se jedan ugljik reducira (+5e[–]) a drugi oksidira (–e[–]), što sumarno vodi do procesa redukcije:



S čisto biološkog stajališta reakcija (12) iznimno je važna budući da njome nastaje pirogroždana kiselina (piruvat), ključni metabolit, kako aerobnog tako i anaerobnog metabolizma. Od nje se granaju mnoge reakcije (nastajanje mliječne kiseline, etanola, acetil-koenzima A itd.), pa se stoga može pretpostaviti da je vrlo stara u evulucijskom smislu. Pirogroždana kiselina tim je važnija što je iz nje u prebiotskim uvjetima mogao nastati alanin (kao i druge aminokiseline iz odgovarajućih ketokiseline):¹¹

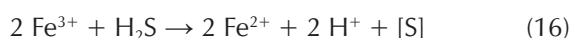


Ovdje treba napomenuti da reakcija umnogome sliči reakcijama transaminacije kojima nastaju aminokiseline te da se podosta razlikuje od dosad navedenih reakcija budući da je ne pokreće oksidacija sumpora, nego oksidacija dvovalentnog željeza:



Raspoloživi se elektroni troše na redukciju ugljika karbo-nilne skupine pirogroždane kiseline, koji pritom prelazi iz oksidacijskog stanja +II u oksidacijsko stanje 0.

Iako u ovoj posljednjoj reakciji ne sudjeluje ni željezov(II) sulfid ni sumporovodnik, ona se odvija na česticama piritu koji služi kao katalizator (uz mogućnost katalize česticama drugih željezovih spojeva – oksida i hidroksida). Ipak, i u ovoj je reakciji djelovanje sumporovodika neizostavno, jer upravo on reducira željezove(III) ione, vraćajući ih u stanje Fe^{2+} :



Riječ je o reakciji koja se može pokazati na satu kemije. Uvodi li se naime sumporovodnik u otopinu željezova(III) klorida, ona će promijeniti boju iz crvene u zelenu uz izlučivanje žutog sumpornog taloga. Do očekivanog taloženja željezova sulfida ne može doći zbog zakiseljavanja otopine.

Zaključak

Kroz upoznavanje s kemoautotrofnom teorijom o postanku života učenici mogu proširiti svoje znanje o mnogim područjima kako kemije tako i biologije:

Mogu saznati da osim klasične Urey-Millerove teorije postoje i druge, novije i uvjerljivije teorije o postanku života na Zemlji. One stavljaju veći naglasak na održivost nastanka prvih organskih spojeva (katalizu) nego na njihovu raspoloživost u vrijeme postanka života.

Rješavanjem jednadžbi reakcija nastanka prvih organskih spojeva učenici produbljuju razumijevanje redoks-procesa baveći se stvarnim i bitnim znanstvenim problemima. O mogućnosti ili nemogućnosti pretpostavljenih reakcija na mladoj Zemlji ovisi naime i mogućnost postanka i opstanka prvih organskih molekula. U svjetlu kemoautorofne teorije važno je da što više spojeva može nastati međudjelovanjem dvovalentnog željeza i sumporovodika na česticama sulfida željeza i drugih teških metala kao katalizatora.

Prikazivanjem interakcija organskih i anorganskih spojeva, već u osvit života na našem planetu, naglašava se važnost mineralnih tvari u biologiji. Stoga radionica o že-

ljezno-sumpornoj teoriji o postanku života može poslužiti i kao uvod u bioanorgansku kemiju,^{12,13} a razgovor o joj manje poznatoj grani biokemije kao povod za diskusiju o razlici organske i anorganske kemije.

Literatura References

1. S. L. Miller, A production of amino acids under possible primitive Earth conditions, *Science* **117** (1953) 528–529, doi: <https://doi.org/10.1126/science.117.3046.528>.
2. P. Schmitt-Kopplin, Z. Gabelica, R. G. Gougeon, A. Fekete, B. Kanawati, M. Harir, I. Gebefuegi, G. Eckel, N. Hertkorn, High molecular diversity of extraterrestrial organic matter in Murchison meteorite revealed 40 years after its fall, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **107**(7) (2010) 2763–2768, doi: <https://doi.org/10.1073/pnas.0912157107>.
3. A. I. Oparin, *The Origin of Life* (transl. S. Morgulis), Dover Publ. Inc., Mineola, 1953.
4. G. Wächtershäuser, Evolution of the first metabolic cycles, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **87** (1990) 200–204, doi: <https://doi.org/10.1073/pnas.87.1.200>.
5. G. Wächtershäuser, From volcanic origins of chemoautotrophic life to Bacteria, Archaea and Eucarya, *Phil. Trans. R. Soc. B* **361** (2006) 1787–1808, doi: <https://doi.org/10.1098/rstb.2006.1904>.
6. M. Dörr, J. Kößbohrer, R. Grunert, G. Kreisel, W. A. Brand, R. A. Werner, H. Geilmann, C. Apfel, C. Robl, W. Weigand, Eine mögliche präbiotische Bildung von Ammoniak aus molekularem Stickstoff auf Eisensulfidoberflächen, *Angew. Chem.* **115** (2003) 1579–1581, doi: <https://doi.org/10.1002/ange.200250371>.
7. J. Kim, D. C. Rees, Structural models for the metal centers in the nitrogenase molybdenum-iron protein, *Science* **257** (1992) 1677–1682, doi: <https://doi.org/10.1126/science.1529354>.
8. W. Heinen, A. M. Lauwers, Organic sulfur compounds resulting from the interaction of iron sulfide and carbon dioxide in an anaerobic aqueous environment, *Orig. Life Evol. Biosph.* **26** (1996) 131–150, doi: <https://doi.org/10.1007/BF01809852>.
9. N. Raos, Što nam kazuje oksidacijski broj?, *Kem. Ind.* **65** (2016) 515–518, doi: <https://doi.org/10.15255/KUI.2016.020>.
10. G. D. Cody, N. Z. Boctor, T. R. Filley, R. M. Hazen, J. H. Scott, A. Sharma, H. S. Yoder, Jr., Primordial carbonylated iron-sulfur compounds and the synthesis of pyruvate, *Science* **289** (2000) 1337–1340, doi: <https://doi.org/10.1126/science.289.5483.1337>.
11. C. Huber, G. Wächtershäuser, Primordial reductive amination revisited, *Tetrahedron Lett.* **44** (2003) 1695–1697, doi: [https://doi.org/10.1016/S0040-4039\(02\)02863-0](https://doi.org/10.1016/S0040-4039(02)02863-0).
12. N. Raos, Bioanorganska kemija – što je to?, Nove Slike iz kemije (ur. N. Raos), Školska knjiga i Hrvatsko kemijsko društvo, Zagreb, 2004, str. 201–214.
13. N. Raos, Metali života – metali smrti, Školska knjiga, Zagreb, 2008.

SUMMARY

Teaching of Redox Reactions Starting from Iron-Sulphur Theory of the Origin of Life

Nenad Raos

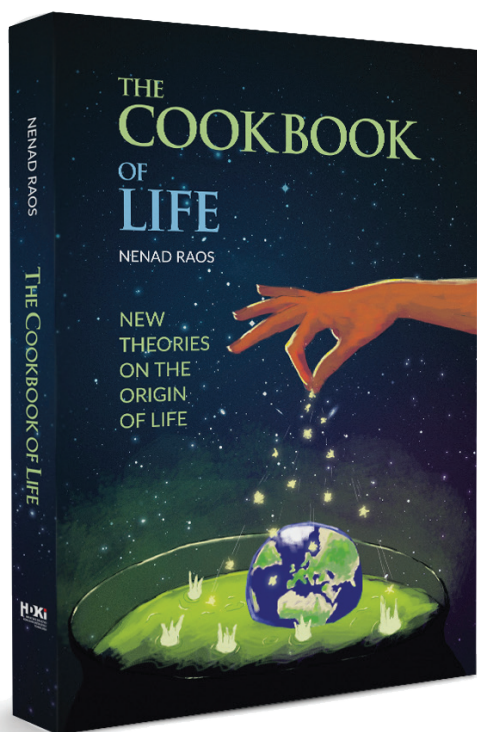
The iron-sulphur or chemoautotrophic theory of the origin of life on Earth starts from the oxidation of FeS into FeS₂ by H₂S. The released electrons and the catalytic surface of FeS particles are used for the synthesis of organic compounds from simple reactants, e.g. methanethiol from carbon dioxide and pyruvic acid from carbon monoxide. Beside these two reactions, the reduction of nitrogen into ammonia, and the synthesis of alanine from ammonia and pyruvic acid, using Fe(III) as oxidative agent were also described. Presentation of redox reactions in this way is aimed to animate students for learning redox processes as well as to familiarize them with new theories of the origin of life.

Keywords

Chemical education, origin of life, chemoautotrophic theory, prebiotic synthesis, redox reactions

Institute for Medical Research and
Occupational Health
Ksaverska c. 2, P.O.B. 291
10001 Zagreb, Croatia

Professional paper
Received August 9, 2016
Accepted October 13, 2016



THE COOKBOOK OF LIFE (NEW THEORIES ON THE ORIGIN OF LIFE)

Dr. sc. Nenad Raos

Knjigu je moguće kupiti po cijeni od **150,00 kn**
(PDV uključen).

Narudžbe se primaju telefonom (01/4872-499) ili
elektroničkom poštom (hdki@zg.t-com.hr)

Studenti dobivaju **50 %** popusta uz predočenje
indeksa, a članovi Društva **20 %**.