

Title	Physicochemistry of mineral - water - amino acid interactions and their roles in chemical evolution of life
Author(s)	北台, 紀夫
Citation	大阪大学, 2011, 博士論文
Version Type	
URL	https://hdl.handle.net/11094/58597
rights	
Note	著者からインターネット公開の許諾が得られていないため、論文の要旨のみを公開しています。全文のご利用をご希望の場合は、 〈a href="https://www.library.osaka-u.ac.jp/thesis/#closed"〉 大阪大学の博士論文について 〈/a〉 をご参照ください。

Osaka University Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

Osaka University

論文審査の結果の要旨

氏名	北台紀夫
博士の専攻分野の名称	博士(理学)
学位記番号	第 24354 号
学位授与年月日	平成 23 年 3 月 25 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当 理学研究科宇宙地球科学専攻
学位論文名	Physicochemistry of mineral – water – amino acid interactions and their roles in chemical evolution of life (鉱物–水–アミノ酸相互作用の物理化学的性質とその生命の化学進化への役割)
論文審査委員	(主査) 教授 中嶋 悟 (副査) 教授 土山 明 教授 松田 准一 教授 芝井 広 准教授 久富 修

論文内容の要旨

生命の化学進化において、アミノ酸のペプチドへの重合化は重要な過程であり、これまで鉱物の促進効果を利用した様々な重合模擬実験が行われてきた。しかしながら、どのような機構によって鉱物表面でアミノ酸の重合化が促進されるのか、についてはまだほとんど分かっていない。この機構の定量的説明は生命の化学進化に有利な鉱物種・環境を推定する上で必須である。

本研究では、鉱物–水界面におけるアミノ酸の重合反応性に影響する要素として、1) 鉱物に吸着したアミノ酸の化学種、2) 鉱物表面近傍でのアミノ酸と水分子との水素結合相互作用、3) アミノ酸と鉱物との水和–脱水相互作用、の 3 つに注目し、それぞれの影響についての定量的評価を行った。その結果、1) と 2) の効果よりも、3) の効果が大きいと予測された。

そこで、3) の相互作用を検証する実験として、グリシンと無水塩(MgSO₄, SrCl₂, BaCl₂, Li₂SO₄)の混合物について、140℃での加熱実験を行った。加熱後の試料の HPLC, XRD 分析から、無水塩が水和する反応(e.g., MgSO₄ + H₂O → MgSO₄·H₂O)が、グリシンの重合(脱水)反応(e.g., 2Gly → GlyGly + H₂O)を促進することが確認できた。また観測されたそれぞれの塩の促進効果は、熱力学計算による予測と調和的であり、より低い水和ギブスエネルギー(Δ_rG°)を持つ塩ほどより強くグリシンの重合化を促進する傾向が見られた。

鉱物や塩の水和反応は地球表層において多くの場合熱力学的に有利であり、普遍的に進行している。文献値から、Mg₂SiO₄, CaAl₂Si₂O₈, MgSiO₃等の鉱物が低い水和自由エネルギーΔ_rG°を持つため、アミノ酸の重合自由エネルギーΔ_rG°は最大 100 kJ/mol 以上引き下げられると予測される。従って、このような鉱物の水和反応と結びつくことによって、原始地球において鉱物表面でアミノ酸が重合してペプチドが生成した可能性が示唆された。これらの鉱物は海底熱水噴気孔周辺に豊富に存在しており、生命の化学進化にとって有利な環境の 1 つであった可能性がある。

生命の化学進化において、アミノ酸のペプチドへの重合は重要な過程であり、これまで鉱物の促進効果を利用した様々な重合模擬実験が行われてきた。しかしながら、どのような機構によって鉱物表面でアミノ酸の重合が促進されるのか、についてはまだほとんど分かっていない。この機構の定量的説明は生命の化学進化に有利な鉱物種・環境を推定する上で必須である。

そこで、北台紀夫氏は、鉱物–水界面におけるアミノ酸の重合反応性に影響する要素として、1) 鉱物に吸着したアミノ酸の化学種、2) 鉱物表面近傍でのアミノ酸と水分子との水素結合相互作用、3) アミノ酸と鉱物との水和–脱水相互作用、の 3 つに注目し、それぞれの影響についての定量的評価を行った。

まず、1) 鉱物に吸着したアミノ酸の化学種については、減衰全反射赤外分光法(ATR-IR)を用いて、シリカ及び粘土鉱物の表面に吸着したアミノ酸(リシン)の解離状態を調べ、リシンは陽イオンの状態でこれらの鉱物表面に吸着していることを明らかにした。また、アミノ酸の各解離状態の重合反応性を評価した結果、両性イオンと陰イオンとの反応が最も重合化しやすい事を明らかにした。

次に、2) 鉱物表面近傍でのアミノ酸と水分子との水素結合相互作用については、加熱 ATR-IR 法を用いて、グリシンの高温水溶液中での化学結合状態を解析し、また鉱物表面近傍での水素結合状態の評価と組み合わせると、水素結合相互作用がアミノ酸の重合に与える影響は大きくないと判断した。

さらに、3) の相互作用を検証する実験として、グリシンと無水塩(MgSO₄, SrCl₂, BaCl₂, Li₂SO₄)の混合物について、140℃での加熱実験を行った。加熱後の試料の HPLC, XRD 分析から、無水塩が水和する反応(e.g., MgSO₄ + H₂O → MgSO₄·H₂O)が、グリシンの重合(脱水)反応(e.g., 2Gly → GlyGly + H₂O)を促進することを確認した。また観測されたそれぞれの塩の重合促進効果は、熱力学計算による予測と調和的であり、より低い水和自由エネルギー(Δ_rG°)を持つ塩ほどより強くグリシンの重合を促進する傾向が見られた。

北台紀夫氏は、これらの 3 つの要素を定量的に比較検討した結果、1) と 2) の効果よりも、3) の効果が大きいことを明らかにした。鉱物や塩の水和反応は、地球表層において多くの場合熱力学的に有利であり、普遍的に進行している。文献値から、Mg₂SiO₄, CaAl₂Si₂O₈, MgSiO₃等の鉱物が低い水和自由エネルギーΔ_rG°を持つため、アミノ酸の重合自由エネルギーΔ_rG°は最大 100 kJ/mol 以上引き下げられると予測される。北台紀夫氏は、このような鉱物の水和反応と結びつくことによって、原始地球において鉱物表面でアミノ酸が重合してペプチドが生成した可能性を、世界で初めて定量的に示した。

よって、本論文は博士(理学)の学位論文として十分価値あるものと認める。