

MECHANISMS OF AMINO ACIDS POLYMERIZATION REACTIONS ON MINERAL SURFACES

Norio Kitadai

Department of Earth and Space Science, Graduate School of Science, Osaka University
1-1 Machikaneyama, Toyonaka, Osaka, 560-0043, Japan.
nkitadai@ess.sci.osaka-u.ac.jp

(Received July 31, 2008; Accepted October 1, 2008)

(Abstract)

Mineral surfaces have been suggested to play an essential role in prebiotic peptide bond formation. However, mechanisms of amino acids polymerization on mineral surfaces are still poorly understood.

In the present paper, I review the several factors which may promote the amino acids reactivity on mineral surfaces. This review also addresses the fundamentals of attenuated total reflectance infrared (ATR-IR) spectroscopy; one of the effective techniques to investigate the amino acids adsorption behavior on mineral surfaces.

(Keywords)

Adsorption, Amino acids, ATR-IR, Dissociation states of amino acids, Mineral surfaces.

鉱物表面におけるアミノ酸重合反応機構について

北台 紀夫

大阪大学大学院 理学研究科 宇宙地球科学専攻

〒560-0043 大阪府豊中市待兼山町 1-1

E-mail: nkitadai@ess.sci.osaka-u.ac.jp

1. はじめに

生命の化学進化において、アミノ酸の重合によるペプチドの生成は不可欠な過程と考えられている[1]。しかし、アミノ酸の重合は水溶液中では熱力学的に起こりにくい反応であり[2,3]、原始地球において、どのようなプロセスを経て進行したかはまだよく分かっていない。

これまで様々なアミノ酸の重合プロセスが提案されてきたが[4]、その中で鉱物が重合を促進する効果は古くから興味を持たれてきた [5,6,7]。シリカ、アルミナ、粘土鉱物については、数多くの実験から重合促進効果が実証されている（例えば乾燥条件下での実験は[8]を参照）。これらの鉱物は、原始地球環境においても普遍的に存在していたと考えられ [9]、生命の化学進化において鉱物が大きな役割を果たしたという可能性は十分にある。

鉱物によってアミノ酸の重合が促進される原因を明らかにする上で、鉱物表面におけるアミノ酸の吸着状態の把握は非常に重要である。本レビューでは、これまでに提案されたアミノ酸の重合反応に対する鉱物の効果を簡単にまとめるとともに、鉱物表面における有機物の吸着状態を調べる有力な手法として減衰全反射赤外分光 (ATR-IR) 法[10]を紹介し、その応用例を述べる。

2. 鉱物表面におけるアミノ酸重合機構

アミノ酸はカルボキシル基 ($R_1\text{-COO}^-$) とアミノ基 ($R_2\text{-NH}_3^+$) を持ち、重合反応はこれらの官能基が脱水縮合することで進行する ($R_1\text{-COO}^- + R_2\text{-NH}_3^+ \rightarrow R_1\text{-CONH-R}_2 + \text{H}_2\text{O}$)。重合反応を鉱物が促進する要因は、Bujdak と Rode がまとめた以下の4つの項目に集約することができる [8,11,12] (Fig.

1).

① 鉱物を構成する元素 (Si, Al, Fe, Ti など) と、アミノ酸の官能基との間で共有結合が生じ、アミノ酸が活性化される。

例えば、カルボキシル基 ($R_1\text{-COO}^-$) が鉱物表面の元素と共有結合した場合 (例えば Si-O-C(=O)-R_1)、C 原子の周りの電子密度が減少し、アミノ基 (NH_3^+) による求核攻撃を受けやすくなるため、重合反応性が上昇することが指摘されている[7]。赤外分光法を用いた分析により、このような結合状態の存在は、水溶液中 [13,14]、及び無水条件下[15]で確認されている。また最近では、理論計算を用いた解析によって、どの程度反応性が上昇するかの定量的な評価も試みられている[16,17]。

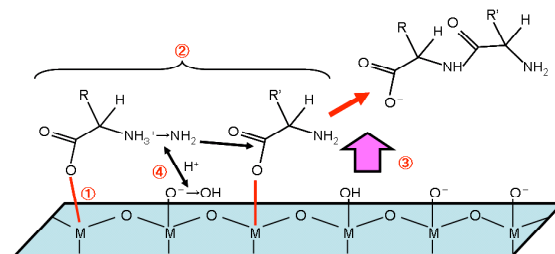


Figure 1. Scheme showing the mechanism of the amino acid activation on mineral surface (based on Ref. 8,11,12).

- ② アミノ酸が鉱物表面に吸着し、重合反応に有利な幾何学的配置となる。

鉱物表面にアミノ酸がどのような幾何学的配置で吸着しているかについては、例えば、Mengらはグリシンのシリカへの吸着状態を[9]、Garciaらはアラニンのアルミナへの吸着状態を[19]、Parbhakarらはリシンのモンモリロナイトへの吸着状態を[18]それぞれ乾燥条件下において赤外分光法で調べている。この他、理論計算による評価[20]も行われている。

- ③ 重合反応に必要なエネルギーが鉱物によって供給される。

Coyneらは、粘土鉱物と水との懸濁液を85°Cにて蒸発・乾燥させると蛍光が発せられることを報告している[21]。このようなエネルギーの放出・遷移が、アミノ酸のペプチド化への駆動力となる可能性が示唆されている[21]。

また、Nakashima and Shiotaは、含水シリカ等の不安定な含水非結質鉱物がより安定な鉱物へ再結晶する際に自由エネルギーを放出するのを利用して、鉱物表面に吸着したアミノ酸が高分子化するという、有機無機相互作用生命起源説を提案した[22]。

- ④ 鉱物の表面水酸基(Si-OH, Al-OH など)とアミノ酸とのプロトンの交換により、アミノ酸の酸解離度が増加する。

アミノ酸はカルボキシル基、アミノ基、側鎖に酸解離しうる官能基を持ち、 $(-COO^- + H^+ \leftrightarrow -COOH, -NH_2 + H^+ \leftrightarrow -NH_3^+)$ 、水溶液中では様々な化学種で存在する。これらの化学種の違いによって、重合反応性が大きく異なることが知られている[12]。例えば両性イオン(COO⁻基とNH₃⁺基を持つ)としてアミノ酸が存在する場合、分子内のCOO⁻基とNH₃⁺基の間には静電引力が生じるため、他の分子との反応性は低い。一方、アミノ基が脱プロトン化すると $(-NH_3^+ \rightarrow -NH_2 + H^+)$ 、分子内の静電引力が消え、またアミノ基の求核性が増加するため、反応性が高くなり、重合反応に有利な状態となると考えられている[12]。

このような、重合反応性の化学種に対する依存性は、様々なpH条件下でのアミノ酸溶液の水熱実験からも裏付けられる[23]。

著者らは、特に上記④の現象に着目して研究を行っている。鉱物表面では、アミノ酸は吸着に伴う幾つかの要因(電気的相互作用、疎水の相互作用など[24])によって、水溶液中とは異なる化学種として存在する。ここで、吸着したアミノ酸の化学種(解離状態)が分かれば、その情報と、各pHの水溶液中の重合反応性についてのデータとを組み合わせることで、鉱物のアミノ酸重合促進効果を評価できると考えられる。

ATR-IR法は、鉱物表面における有機物の挙動をその場観測する手法として広く用いられている[10,25,26]。また、溶液中におけるアミノ酸の化学種の変化について、詳細に追跡することが可能である[27,28]。そのため、上記の目的に対して適した手法である。以下では、この手法の概要について述べる。

3. 減衰全反射赤外分光 (ATR-IR) 法について

この手法では、物質の界面で光が全反射する際に発生するエバネッセント波と呼ばれる電磁波を利用する。屈折率の大きいATR結晶の上に測定試料を置き、結晶側から赤外光を全反射させ、試料内部にエバネッセント波を発生させる(Fig. 2)。試

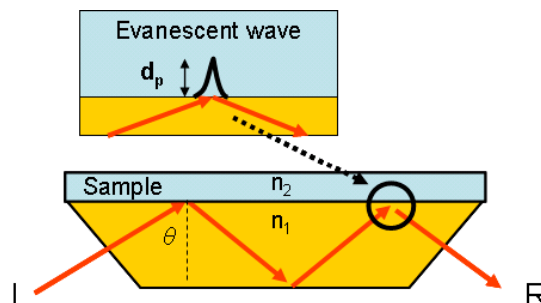


Figure 2. Schematic diagram of a horizontal ATR sampling accessory.

料の、この電磁波の吸収を観測することで、透過スペクトルに似たスペクトルが得られる。この電磁波が表面から試料側に潜り込む距離は入射角度θ、結晶の屈折率n₁、試料の屈折率n₂に依存し、振幅が1/eに減衰する潜り込み深さd_eは、次の式で表される：

$$d_p = \frac{\lambda}{2\pi n_1 \sqrt{\sin^2 \theta - (n_2 / n_1)^2}}$$

例えば、入射角度45°、ATR結晶と試料の屈折率がそれぞれ2.4、1.3の場合、波数1000 cm⁻¹~4000 cm⁻¹の赤外光が試料へ潜り込む深さ(d_e)は、1.5~0.37μm程度となる。このように、潜り込み深さが小さいため、ATR-IR法では主にATR結晶表面近傍に存在する試料の情報が得られる。結晶の上に有機物が吸着した鉱物を沈殿させることで、吸着状態についての情報を効率よく得ることができる。

著者らはこの手法を用い、まずは非晶質シリカに吸着したリシンの化学種を調べ、分析結果を2008年3月に行われた生命の起源および進化学会学術講演会にて発表した。リシンは水溶液中では広いpH領域で正に帯電し(Fig. 3)、一方でシリカはシラノール基の解離(SiOH → SiO⁻ + H⁺)により負に帯電している。このためリシンのシリカへの吸着は主に電気的作用によるものであるという

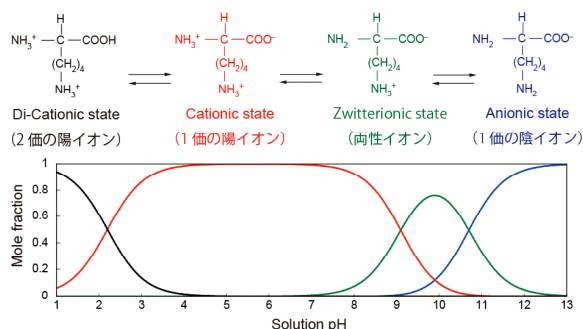


Figure 3. Changes as a function of pH in the mole fractions of different dissociation states of lysine, determined on the basis of published dissociation constants (pKa): α-carboxyl group (2.2), α-amino group (9.1), and side-chain-amino group (10.7) [20].

解釈がなされてきた[29]. しかし, シリカ表面でのリシンの化学種を直接定量的に評価した例はなかった. 著者らは ATR-IR スペクトルからリシンの化学種を読み取る検量線を作成し, シリカに吸着したリシンは中性~アルカリ性領域 (pH=7.1~9.8) において約 80%が 1 価の陽イオンとして, 残りの約 20%が両性イオンとして存在していることを明らかにした.

今後は, 重合実験によく用いられている他の鉱物 (アルミナ・粘土鉱物など) へのアミノ酸の吸着状態についても解析し, 化学種と, 鉱物表面でのアミノ酸の重合反応性との関係について調べていきたいと考えている. また, 本研究と, 多くの先行研究で用いられている重合実験の条件は, 温度, 含水量など異なった点もあるため, 実験条件についても今後検討してゆく必要がある.

謝辞

本稿を書くにあたって日頃から議論していただいている大阪大学 横山正博士に深く感謝いたします. また本稿を書く機会を与えてくださった Viva Origino 編集委員の先生方に厚くお礼申し上げます. 大阪府立大学 川村邦男博士には文章や図面の作成など多大な協力を頂きました. さらに, 今回の学会への参加にあたって生命の起源および進化学会から旅費の援助を頂きました. 重ねてお礼申し上げます.

引用文献

1. Fox, S. W. and Harada, K. The thermal copolymerization of amino acids common to protain, *J. Am. Chem. Soc.* 82, 3754-3751 (1960).
2. Miller, S. L. and Bada, J. L. Submarine hot springs and the origin of life, *Nature* 334, 609-611 (1988).
3. Shock, E. L. Stability of peptides in high-temperature aqueous solutions, *Geochim. Cosmochim. Acta* 56, 3481-3491 (1992).
4. Rode, B. M. Peptides and the origin of life, *Peptides* 20, 773-786 (1999).
5. Bernal, J. D. *The Physical Basis of Life*, Routledge and Kegan Paul Ltd, London, 1951.
6. Ponnamperna, C., Shimoyama, A. and Friebele, E. Clay and the origin of life, *Orig. Life Evol. Biosph.* 12, 9-40 (1982).
7. Lambert, J. F. Adsorption and polymerization of amino acids on mineral surfaces: A review, *Orig. Life Evol. Biosph.* 38, 211-242 (2008).
8. Bujdak, J. and Rode, B. M. Silica, alumina and clay catalyzed peptide bond formation: Enhanced efficiency of alumina catalyst, *Orig. Life Evol. Biosph.* 29, 451-461 (1999).
9. Meng, M., Stievano, L. and Lambert, J. F. Adsorption and thermal condensation mechanisms of amino acids on oxide supports. 1. Glycine on silica, *Langmuir*, 20, 914-923 (2004).
10. Hind, A. R., Bhargava, S. K. and McKinnon, A. At the solid/liquid interface: FTIR/ATR – the tool of choice, *Adv. Colloid Interface Sci.* 93, 91-114 (2001).
11. Bujdak, J. and Rode, B. M. The effect of clay structure on peptide bond formation catalysis, *J. Mol. Catal. A: Chem.* 144, 129-136 (1999).
12. Bujdak, J. and Rode, B. M. Activated alumina as an energy source for peptide bond formation: Consequences for mineral-mediated prebiotic processes, *Amino acids* 21, 281-291 (2001).
13. Roddick-Lanzilotta, A. D. and McQuillan, A. J. An in situ infrared spectroscopic study of glutamic acid and of aspartic acid adsorbed on TiO₂: Implications for the biocompatibility of titanium, *J. Colloid Interface Sci.* 227, 48-54 (2000).
14. Noren, K., Loring, J. S. and Persson, P. Adsorption of alpha amino acids at the water/goethite interface, *J. Colloid Interface Sci.* 319, 416-428 (2008).
15. Basiuk, V. A., Gromovoy, T., Golovaty, V. G. and Glukhoy, A. M. Mechanisms of amino acid polycondensation on silica and alumina surfaces, *Orig. Life Evol. Biosph.* 20, 483-498 (1990-1991).
16. Rimola, A., Tosoni, S., Sodupe, M. and Ugliengo, P. Does silica surface catalyze peptide bond formation? New insights from first-principles calculations. *Chem. Phys. Chem.* 7, 157-163 (2006).
17. Rimola, A., Sodupe, M. and Ugliengo, P. Aluminosilicate surfaces as promoters for peptide bond formation: an assessment of Bernal's hypothesis by ab initio methods. *J. Am. Chem. Soc.* 129, 8333-8344 (2007).
18. Parbhakar, A., Cuadros, J., Sephton, M. A., Dubbin, W., Coles, B. J. and Weiss, D. Adsorption of L-lysine on montmorillonite. *Colloids and Surface A: Physicochem. Eng. Aspects* 307, 142-149 (2007).
19. Garcia, A. R., de Barros, R. B., Fidalgo, A. and Ilharco L. M. Interactions of l-alanine with alumina as studied by vibrational spectroscopy. *Langmuir* 23, 10164-10175 (2007).
20. Gambino, G. L., Lombardo, G. M., Grassi, A. and Marletta, G. Molecular Modeling of Interactions between L-Lysine and a Hydroxylated Quartz Surface, *J. Phys. Chem.* 108, 2600-2607 (2004).
21. Coyne, L. M., Lahav, N. and Lawless J. G. Dehydration-induced luminescence in clay minerals. *Nature* 292, 819-821.
22. Nakashima, S. and Shiota, D. Organic-inorganic interactions and the origin and evolution of life, pp. 135-177, in Nakashima, S., Maruyama, S., Brack, A. and Windley, B. F. Eds., *Geochemistry and the Origin of Life*, Universal Academy Press, Tokyo, Japan, 2001.
23. Zamaraev, K. I., Romannikov, V. N., Salganik, R. I., Wlassoff, W. A. and Khramtsov, V. V. Modeling of the prebiotic synthesis of oligopeptides: Silicate catalysts help to overcome the critical stage, *Orig. Life Evol. Biosph.* 27, 325-337 (1997).
24. Gao, Q., Xu, W., Xu, Y., Wu, D., Sun, Y., Deng, F. And Shen, W. Amino acid adsorption on mesoporous materials: Influence of types of amino acids, modification of mesoporous materials, and solution conditions, *J. Phys. Chem. B.* 112, 2261-2267 (2008).
25. Persson, P., Nordin, J., Rosenqvist, J., Lovgren, L., Ohman, L. O. and Sjoberg, S. Comparison of the adsorption of o-phthalate on boehmite (r-AlOOH), aged r-Al₂O₃, and Goethite (α-FiOOH), *J. Colloid Interface Sci.* 206, 252-266 (1998).
26. Yoon, T. H., Johnson, S. B. and Brown, Jr. G. E. Adsorption of organic matter at mineral/water interfaces. IV. Adsorption of humic substances at boehmite/water interfaces as impact on boehmite dissolution, *Langmuir* 21, 5002-5012 (2005).
27. Max, J. J., Trudel, M. and Chapados, C. Infrared Titration of Aqueous Glycine, *Appl. Spectrosc.* 52, 226-233 (1998).
28. Mesu, J. G., Visser, T., Soulimani, F. and Weckhuysen, B. M. Infrared and Raman spectroscopic study of pH-induced structural changes of L-histidine in aqueous environment, *Vib. Spectrosc.* 39, 114-125 (2005).
29. Vlasova, N. N. and Golovkova, L. P. The adsorption of amino acids on the surface of highly dispersed silica, *Colloid J.* 66, 657-662 (2004).