

気水間の放電・プラズマ、そして光によるアミノ酸生成

胸組虎胤

鳴門教育大学大学院学校教育研究科

〒772-8502 徳島県鳴門市鳴門町高島字中島 748 番地

tmunegumi@naruto-u.ac.jp

(Received 30 October, 2014, Accepted 20 January, 2015)

1. ミラーの実験とガリソンの実験の意味すること

1953年に発表されたミラーによる火花放電実験(ミラーの実験)は原始地球におけるアミノ酸生成のモデルである[1]。火花放電は非平衡プラズマであり、電極間で連続的にプラズマが発生しないが、気圏における放電(雷)のモデルとして用いられた。しかし、1951年にはガリソンらが原始地球条件を模した実験として二酸化炭素の水溶液に α 粒子を照射して、ギ酸やホルムアルデヒドを得ている[2]。

放電や放射線などの高エネルギー源を用いる点は共通しているが、相違点は生成物がアミノ酸とギ酸であるという点以外に、ミラーの実験は気体中での放電であり、ガリソンの実験は水溶液への照射である。しかも、ミラーの実験では、気体中の放電で直接アミノ酸ができるわけではなく、放電で発生したアンモニア、シアン化水素、アルデヒドが水溶液中で加熱されてシュトレッカー型の反応が進み、アミノ酸を生成する[3]。つまり、気体中放電と水溶液中の加熱反応の2段階反応である(Fig.1)。ガリソンの実験[2]では水が解離してできた水素ラジカルが二酸化炭素(水溶液中では炭酸)を還元してギ酸を生成する水溶液内反応である。

ミラーの実験での模擬大気は1953年に信じられていた還元的大気(メタン、アンモニア、水素、水)であった。非還元的大気(窒素、二酸化炭素、水)が現実に近いと考えられた[4]後、非還元的大気組成でのミラーの実験は、アミノ酸を生成しにくいことがわかった[5]。そのため、非還元的大気での放電は、還元反応を起こしにくく、原始地球におけるアミノ酸生成には重要でないと思われた。しかし、これは非還元的大気中への放電ではアミノ酸の原料物質が生成しにくいことを意味しているに過ぎない。一方、ガリソンは反応前に窒素充填した容器で保存していた水をガラスセルに入れて脱気し、減圧で5%の水を蒸発させ、二酸化炭素を吸収させて反応液とした[2]。 α -線照射後の反応液中の窒素化合物の分析結果が

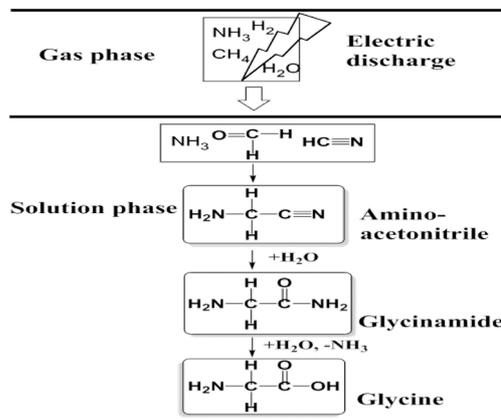


Fig. 1 Gas phase discharge (solution: water).

示されていないが、反応液にアンモニア、硝酸がなかったとは断定できない。分子状窒素が水と反応した可能性もある。

2. 非還元的大気下でも水圏への放電・プラズマ・光で還元反応は起こる

平衡プラズマであるグロー放電の条件で、窒素雰囲気下(水溶液にも溶解)の水圏への放電の模擬実験をすると(Fig. 2)、アンモニア、硝酸が生成した[6-8]。また、カルボン酸を含む水溶液中に窒素雰囲気下で放電するとアミノ酸の生成が確認され、塩酸を含む溶液でアミノ酸の収率が向上し、塩素酸等の酸化物が確認された[8]。光反応のモデルとして、248nmのKrFエキシマレーザーを1mMエチルアミン水溶液(10mM HClを含む)に照射し、グリシンが収率10%で生成した[9]。C=C二重結合へラジカル的に水が付加した[10]。太陽風のモデルであるアルゴンまたは水素プラズマをマレイン酸等のC=C結合をもつ化合物の水溶液に照射して還元できた[11, 12]。炭酸ナトリウム水溶液に窒素プラズマを照射すると、炭酸が還元されてギ酸が生成した[13]。このように、水圏への放電は非還元的大気下でも還元反応を進めることができると考えられる。尚、放電およびプラズマによる水中での水酸ラジカル等の生成はESRによる研究で実証されている[14, 15]。

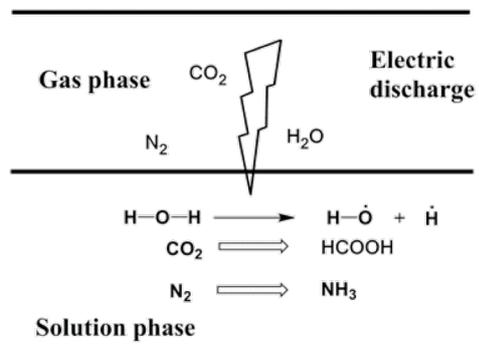


Fig. 2 Gas-solution (water) phase discharge.

3. 気水間の放電・プラズマ・光による生成物の多様性

熱反応でも置換基間の反応により、ある程度多様な化合物の生成はあり得る。それは、一定の構造規則性をもったポリペプチドやヌクレオチドのような化合物の生成には、有利であった可能性がある。しかし、アミノ酸やヌクレオチドの進化はどうであろうか。アミノ酸が生成する熱反応はシュトレッカー反応やマイケル付加反応が知られているが、気水間の放電・プラズマ・光、または放射線によれば、単純なC-H結合も活性化してラジカル生成させ、水酸基導入や再結合によるC-C結合等の多様な反応も可能である[16]。ラジカル生成はアミノ酸の進化にも役立つ可能性がある。尚、アルコールの酸化によって生成した

カルボン酸をイオン交換樹脂に吸着させるループを付けることで収率を向上させることができた[17]。これは、原始水圏に存在する粘土鉱物のようなイオン交換性の物質での濃縮過程を再現したものともいえる。

今後は、アミノ酸の化学進化の系統樹作成と、アミノ酸が濃縮されてペプチド生成に至るシナリオを地球科学的な証拠に基づいて提示し、実証することが求められるであろう。ペプチド生成の段階でも気水間放電は何らかの役割を果たした可能性も否定できない。

References

1. Miller S. L., Production of amino acids under possible primitive earth conditions, *Science*, 117, 1953, 527.
2. Garrison W. M., Morrison D. C., Hamilton J. G., Benson A. A., Calvin M., Reduction of carbon dioxide in aqueous solutions by ionizing radiation, *Science*, 114, 416-418 (1951).
3. Miller S. L. and Orgel L. E., *The origins of life on the earth*, Prentice-Hall, Inc., Engelwood Cliffs, New Jersey, USA, 1974.
4. Kerr R. A., A hydrogen-rich primordial atmosphere either never existed or survived only a short while, many geochemists believe, *Science*, 210, 42-43 (1980).
5. Stribling R. and Miller S. L., Energy yield of hydrogen cyanide and formaldehyde syntheses: the HCN and amino acid concentrations in the primitive ocean, *Origins Life*, 17, 261-273 (1987).
6. Harada K., Igari S., Takasaki M. and Shimoyama A., *J. Chem. Soc. Chem., Commun.*, 1384-1385 (1986).
7. Munegumi T. and Harada K., Molecular nitrogen fixation induced by nitrogen arc plasma in aqueous solutions under different pH conditions, *Viva Origino*, 23, 189-202 (1995).
8. Harada K., Igari S., Munegumi T., Takasaki M. and Shimoyama A., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 64, 1776-1781 (1991).
9. Munegumi T., Nishi N. and Harada K., Oxidation of ethylamine to Glycine in aqueous solution induced by KrF excimer laser irradiation, *J. Chem. Soc., Chem. Commun.* 1689-1690 (1991).
10. Khoroshilva E. V., Kuzmina N. P., Letokov V. S. and Matveetv Y. A., Nonlinear laser UV photochemistry of maleic acid in aqueous solution, *Applied Physics B* 31, 145-151 (1983).
11. Yamakawa I., Ito Y., Munegumi T. and Harada K., Oxidation-reduction of maleic acid induced by argon-hydrogen plasma-jet, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 83, 1264-1268 (2010).
12. Wada T., Munegumi T. and Harada K., Reductive of mono-alkene-bearing Monocarboxyl and monoamino groups by argon-hydrogen plasma-jet, *Res. J. of Pharm. Biol. Chem. Sci.*, 4 (2), 950-969 (2013).
13. Munegumi T. and Harada K., Reductive Fixation of carbonate in aqueous solution by nitrogen plasma, *Asian J. Chem.*, 25, 5059-5062 (2013).
14. Munegumi T., Chemical evolution of simple amino acids to asparagine under discharge onto primitive hydrosphere: simulation experiments using contact glow discharge, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 83, (11), 1208-1215 (2014).
15. Hase H. and Harada K., ESR detection of OH and H radicals generated by contact glow discharge in aqueous solutions, *Viva Origino*, 29, 61-62 (2001).
16. Hase H., Saito T. and Harada K., Radicals induced by argon arc plasma in some aqueous and organic solutions: direct observation by ESR at 77K, *Viva Origino*, 29, 63-65 (2001).
17. Ito Y., Munegumi T. and Harada K., Synthesis of carboxylic acids from alcohols by contact glow discharge with recycling system, *Res. J. Pharm. Biol. Chem. Sci.*, 4 (2), 1811-1818 (2013).