化学進化における水の一役割

原 田 馨 筑波大学化学系

化学進化とは⁽¹⁻⁵⁾

宇宙はいわゆる“ビッグバン”により始まったといわれている。このことは宇宙の膨張を示す観測事実と、新しく見いだされた 3°K の宇宙の背景輻射により物理学的に確実なものとなった。

宇宙が百数十億年前に誕生した時に生まれた元素は水素とヘリウムのみであった。膨張により宇宙の温度が低下すると、水素とヘリウムの雲は重力により凝集して原始星雲を形成し、その中に無数の星を生成した。これが宇宙開闢後に生まれた最初の物質世界であった。この宇宙は水素とヘリウムのみから形成されているので、この物質世界には物理学の対象になるものしか存在せず、化学、地球科学、生物学の対象になるものは存在しなかった。すなわち、初めて生まれた原始宇宙はきわめて単純なものであった。

しかし星の中では核融合反応が進行し、大きな星の中で初めて原子番号がヘリウムより大きい元素（重元素）が生成した。このような水素から重元素が生成する過程を宇宙における“元素の進化”ということができる。これらの重元素は新星の爆発などにより宇宙空間へ蒔き散らされた。これらの重い新しい原子が生成すると、宇宙空間でこれらの原子は互いに結合して分子を生成した。分子とは化学物質のことである。このように重元素の生成により物質世界は次第に多様なものになっていった。すなわち、この世界に化学の対象になるものが初めて生まれたのである。

さらに時間が経ち、宇宙における重元素の量が増大すると、次第に星の生成の際に地球のような鉄と石で構成された惑星が生成するようになった。地球型惑星はいわば重元素のかたまりのようなものである。このようにして、この宇宙において地球科学の対象になるものが生まれたのである。宇宙における重元素の量が増大すれば、

星の生成には必ず惑星系の生成を伴うようになるだろう。このようにして生成した惑星のあるものは、その物質的、エネルギー的環境が好適であり、簡単な化学物質からより組織化され新しい性質または機能をもつ物質が自然条件下で生まれるだろう。このような過程を“化学物質の進化”または“化学進化”という。

さらに化学進化が進行し、より高度な機能を持つ物質系が生まれ、化学進化の究極的段階として原始生命が誕生した。この原始生命体の構造と機能がどのようなものだったかということについては不明なことが多いが、原始生命体は化学物質がきわめて高度に組織化されることにより生まれた高度な機能を持つ自律的な物質系であると考えることができる。このようにして生まれた原始生命は“生物進化”の過程をたどりながら進化の道を歩んだであろう。

以上述べたように、元素も化学物質も、また生命体も、組織化のレベルは異なるけれども、いずれも物質であり、いずれの段階においても物質が組織化することにより新しい性質または機能を獲得している。このような過程を“物質の進化”という。したがって、物質の進化には“元素の進化”、“化学進化”および“生物進化”があると見なすことができる。このような観点に立てば、この物質世界を統一的な立場で観ることが可能となる。“物質の進化”という概念は、このように、自然条件下における物質または物質系の組織化と、その結果生まれる性質または機能に関連する問題であるということができる^(4,5)。

化学物質には簡単な構造のものから複雑なものまで種種あるが、しかし最も高度に組織化された物質または物質系は何かと問えば、それは生体であることに間違いのない。生体は主として炭素化合物と水から構成された系である。この生体を構成する主成分である炭素は化学的に非常に面白い性質を持ち、他のすべての元素と異なり、

まさに千変万化の化合物を作る。現在知られている天然産および人工的に合成された有機化合物の総数は、500 万～600 万といわれており、その数は日々増大しつつあり、炭素以外のすべての元素の形成する化合物の数よりはるかに多い。炭素原子の化学的特性は種々列挙することができるが、このような性質を持つために、炭素が生体を構成する主成分として化学進化の過程で選択されたと考えることができる。

自然に存在する条件下で、簡単な有機化合物から、次第に複雑な化合物に発展する過程を実験的に検証することは化学進化の研究の重要な一部門であり、1950 年代の半ば以降、多くの研究がなされた。本稿においては、まず水が生体のための環境的因子として、溶媒として、また化学物質としてきわめて重要であることについて簡単に触れ、さらに高エネルギー状態においても水分子は化学進化の過程における種々の有機化合物の生成に大きな役割を果たしたことを実験により示したいと思う。

種々な水の役割について

宇宙における元素の存在量から見れば、原子数では水素とヘリウムがその大部分 (99.9%) を占め、酸素、窒素、炭素がこれに次ぐ。したがって、化学的に不活性な希ガスを除けば、最も存在度の大きい水素と第 3 番目の存在度を持つ酸素の化合した化学種 (H_2O , OH など) は宇宙において最もありふれた分子であることがわかる。太陽系における最も原始的な物質と考えられるすい星には多くの水が含まれていることが知られている。したがって、宇宙空間における化学進化の過程にはこれらの化学種が深く関与していると考えられ、また液体の水が存在した原始地球上の化学進化においても水およびこれに関連する化学種が重要な役割を果たしたであろうことは十分考えられる。

このように、水分子は宇宙において最もありふれた分子であるが、一方その物理的・化学的性質はきわめて特異的である。よく知られているように、水は大きな比熱、融解熱、蒸発熱を持つなどの熱的性質のほか、水素結合による会合のため高い融点と沸点を持つこと、また良好な溶媒であること、さらに 4°C において最大密度を持ち、結晶化に際して体積が増大することなど多くの興味ある物理的性質を持っている。たとえば、もし水が 4°C で最大密度を持たず、結晶する際に一般の物質のように

体積が減少するならば、原始海洋で水が生成すれば、水は次々と海底に沈み、海洋底は氷によって埋められ、遂には生命体が生活するための空間は消滅してしまうことになる。このように、水が結晶する時に体積を増大すること、および 4°C で最大密度を持つことは水圏に生命体のための生存圏を保障していることになる。以上のように、これら水の物理的・諸性質は生命の発生、生存、進化のために好適なものであり、水を溶媒とする生物が地球上に発生したことが理解できる。水の個々の物理的性質がいかに生命体にとって好適であるかの事例についてはここでは省略することとする。

いわゆる有機化学反応は非水溶媒系の化学反応であり、広い温度範囲において酸、塩基触媒、高圧などを利用し、適当な溶媒を選択することによって反応を制御する主として人工的 (非自然的) 条件下での炭素化合物の化学反応の知識の体系である。一方、生体中での反応 (生化学反応) は、ほぼ中性の pH において比較的低温で酵素により触媒される炭素化合物の水溶媒系化学反応である。これらの生化学反応および自然条件下で進行したと考えられる化学進化的化学反応においては、水は溶媒としての役割を果たすほか、水分子は脱水反応、加水分解反応、水和反応などに関与している。これらは水が分子として化学反応に関与する場合である。原始地球上

で初めて生成したタンパク様物質、核酸様物質または多糖類は、恐らく構成分子の脱水縮合反応により生じたと考えられる。

以上、水分子は生命が発生するための環境因子として、生体を構成する溶媒系として、また化学反応における一化学種として特異な存在であることを述べた。しかし、高エネルギー状態においては、さらに水分子が分解して活性種を生成し、これが種々の反応に関与したであ

解離エネルギー 117 kcal/mol (5.1 eV)

ろう。すなわち、水分子の解離により生成した水素ラジカルは還元的活性種、水酸ラジカルは酸化的活性種であり、いずれもきわめて強力な化学種である。このように

宇宙で最もありふれた分子である水分子は、高エネルギー条件下で解離することにより、強力な還元および酸化種を同時に生成するので、水分子は還元剤としてもまた酸化剤としても働くはずである。しかしながら、水分子を意識的に酸化剤、還元剤として用いることを試みた化学反応の研究はほとんど知られていない。以下、筆者らが試みた高エネルギー条件下において水分子を利用する水溶液中での生化学物質生成の実験的研究について述べる。

高エネルギー条件下での水を利用する化学反応

一般に、気相におけるラジカル反応は制御が困難であり、また分子量の大きい物質は気化することは困難である。したがって、本研究では有機化合物の水溶液中に水の分解により生成した活性種を生成または導入することにより起こる新しい水溶液内化学反応について研究を行った。これらの反応は、①基質を含む水溶液に対するグロー放電により誘起される化学反応、②基質を含む水溶液にプラズマジェットを噴出することにより誘起される化学反応、および③基質を含む水溶液に燃焼炎中に存在する活性種を導入することにより誘起される化学反応、である。これらの化学反応は高エネルギー状態を利用しているが、水溶液中におけるこれらの反応は比較的制御されたものであり、生化学物質が比較的容易に生成することが明らかになった。

原始地球の水圏の水分子を分解するようなエネルギー源としては、④水圏に対する落雷、⑤水圏に対する種々の高エネルギー粒子の爆撃が考えられる。⑤の例として次のような状況を想定することができるだろう。すなわち、原始地球に未だ磁気圏が発生しておらず、大気が比較的希薄であった原始地球の水圏への強力な荷電粒子（T-タウリ状態末期の強力な太陽風）の爆撃がその例である。これらの放電あるいは高エネルギー粒子の衝突により、水分子は式（4）のように水酸ラジカルおよび水素ラジカルを生成するが、この際興味あることは、衝突する荷電粒子が高エネルギーであるので、1個の粒子が複数の水分子を分解し、多くの酸化および還元活性種を生成することである。このように、上記の実験室における化学反応①、②は原始地球の水圏における放電または高エネルギー粒子により誘起される水溶液内化学反応のシミュレーションであると考えることができる。

1. 放電より誘起される水溶液反応⁽⁶⁻⁹⁾

種々の基質を含む水溶液を陰極とし、これに対して400～600 Vの電圧下、20～50 mAの電流を用いて定常的にグロー放電を行なうことにより化学反応を誘起する方法は、無機化合物については知られていた⁽¹⁰⁻¹⁶⁾が、有機化合物についてはほとんど研究が行なわれていない⁽¹⁷⁾。放電により生じた陽イオン、たとえば H_2O^+ は、電場により加速されて陰極（水溶液）に衝突し、イオンの持つエネルギーにより水分子を $\cdot\text{H}$ 、 $\cdot\text{OH}$ に解離する。これらのラジカルは水溶液中の基質と反応して基質ラジカルを生じ、様々な生成物を与える。反応生成物は、アミノ酸分析計、液体クロマトグラフィー、イオンクロマトグラフィー、ガスクロマトグラフィー、等速電気泳動法、薄層クロマトグラフィーなどにより分離確認を行なうとともに、IR、UV および NMR スペクトルによる同定を行ない、必要に応じて誘導体に導き同定を行なった。以下、放電により誘起される化学反応のいくつかの例について述べる。

a) アミノ酸の酸化反応⁽¹⁸⁻²²⁾

β -アラニン水溶液に対して放電すると、グリシン（23%）とともに少量のイソセリンが生成する。これは β -アラニンが酸化されてイソセリンとなり、これがさらに酸化されてグリシンを生成するからである（式（5））。

事実、イソセリン水溶液に放電すると約 50% の収率でグリシンが生成することは β -アラニンの酸化が式（5）のように進行していることを示している（図 1）。同様

図 1 グロー放電によるイソセリンの酸化過程
イソセリン 0.001 mol/20 ml H_2O , 500～600 V,
50～60 mA, 10～20°C. ●: イソセリン, ▲: グリシン

図2 グロー放電による γ -アミノ酪酸の酸化
 γ -アミノ酪酸 0.001 mol/20 ml H_2O , 600~1,500 V, 50 mA, 20°C, 40 分
 A: グリシン (8.5%), B: イソセリン (1.5%), C: γ -アミノ- α -ヒドロキシ酪酸 (4.4%), D: γ -アミノ- β -ヒドロキシ酪酸 (3.6%), E: β -アラニン (6.8%), F: γ -アミノ酪酸 (38%)

に、 γ -アミノ酪酸水溶液に放電すると、グリシン、イソセリン、 γ -アミノ- α -ヒドロキシ酪酸、 γ -アミノ- β -ヒドロキシ酪酸、 β -アラニンが新たに生成する(図2)。その反応は式(6)に示す経路で進行するものと考えられる。上記の反応でアミノ基の隣の炭素がラジカルにより攻撃されにくいのは、アミノ酸は twitter ion 構造をとり、アミノ基はプロトン化しプラスに荷電しているため、その α -炭素は相対的に電子密度が低く、親電子的な性質を持つラジカルが攻撃しにくいからと考えられる。

このように、化学的に安定なメチレン基も放電により容易に反応に関与することが明らかになった。したがって、この放電反応によりアルキル基を酸化することがで

きると考えられる。たとえば、エチルアミンの酸性水溶液に放電すると β 位が水酸化されたエタノールアミンが生成するとともに、さらに酸化が進行したグリシンが生成した(図3)^(20,23)。このような酸化は一般の有機化学反応では不可能な反応であり、放電により水溶液中で特異な化学反応が進行していることを示している。

b) 脱水素反応⁽²⁴⁾

ラジカル反応における脱水素反応は一般的なものである。ジヒドロピリジン類水溶液に対して放電を行った。ジヒドロウラシル、ジヒドロチミン、ジヒドロオロチン酸からそれぞれウラシル、チミンおよびオロチン酸が生成した。

c) 直接アミノ化^(25~28)、直接カルボキシル化反応^(26,29,30)

アンモニアまたはギ酸水溶液中に基質を加えて放電することにより、基質の直接アミノ化およびカルボキシル化を行なうことができる。

d) 脱硫アミノ化、脱硫カルボキシル化反応⁽³¹⁾

チオエーテル類は水溶液中における放電反応により、高収率でスルホキンド、スルホンを与える。また、スルホキンドはこの放電の条件下で $C-S$ 結合が開裂して炭素ラジカルを生成する。したがって、メチオニンを出発物質とすれば、脱硫により生じた炭素ラジカルに水素原子、水酸ラジカルが結合して、 α -アミノ酪酸、ホモセリンを生成することになる。ギ酸またはアンモニアの存在下で放電反応を行なうと、グルタミン酸および α 、 γ -ジアミノ酪酸を生成する。同様に S -メチルシステインから出発すればアスパラギン酸および α 、 β -ジアミノプロピオン酸が生成する。

e) 分子状窒素の還元固定⁽³²⁾

窒素ガスは化学的に安定な分子であるが、水素または酸素との反応によるアンモニアおよび酸化窒素の生成は熱力学的に可能な反応である。もし原始地球の大気が、いわゆる non-reducing-atmosphere であった場合 ($N_2 + CO_2 + H_2O$) に、窒素分子は種々のエネルギー条件下で何らかの化合物に変換されるか否かは

図3 グロー放電によるエチルアミンの酸化過程

エチルアミン 0.001 mol/20 ml H_2O , 500~600 V, 30 mA, 10~20°C
 ●: エチルアミン, ○: 1-アミノ-2-エタノール (アンモニアを含む), ■: グリシン

図 4 グロー放電による窒素および水からのアンモニアおよび硝酸イオンの生成

520~600 V, 50mA, 35~45°C, 基質: 硫酸 0.025 mmol/20 ml 水-窒素ガス

○: アンモニア, △: 硝酸イオン

図 5 グロー放電による酢酸からのアミノ酸生成 (塩酸存在下)

480~500 V, 20mA, 10~20°C. 基質: 0.1 mol 塩酸 18 ml + 酢酸 2 ml-窒素ガス

○: グリシン, ▲: メチルアミン, ●: アスパラギン酸, □: β-アラニン

興味ある化学進化の問題である。熱力学的考察からは、下記の反応はきわめて困難であり、不可能と考えられる。

$$\Delta G^\circ (298) = +86.2 \text{ kcal/mol}$$

しかし、窒素ガス雰囲気下で水に対してグロー放電を行なうと、水溶液中にアンモニアおよび硝酸イオンが生成していることが見いだされた(図 4)。このような熱力学的には期待できないアンモニアおよび硝酸の生成は、高エネルギー条件下で生成した窒素ラジカル、水素ラジカルおよび水酸ラジカルの再結合によるものであると考えられ、高エネルギー条件下で進行する一種の不均化反応である。本反応においては反応過程に N , NH , NH_2 が生成し、最終的に NH_3 が生成したと考えられる。した

がって、もし反応系に何らかのアミノ基受容体が存在すれば、分子状窒素の存在下で、アミノ化合物が生成する可能性がある。種々のカルボン酸水溶液に対し窒素ガス雰囲気化で放電を行なったところ、それぞれ相当するアミノ酸の生成が確かめられた(図 5)。以上の実験事実は、いわゆる non-reducing-atmosphere のもとでも放電反応によりアンモニアおよびアミノ化合物の生成が可能であることを示しており、熱力学的な予測は必ずしも自然界に起こるすべての出来事を予測するものではないことを示している。

f) 重水素化基質を用いた放電反応メカニズム⁽⁸³⁾

重水素置換酢酸 (CD_3COOH) の水 (H_2O) 溶液に対して放電すると CHD_2COOH , HOCD_2COOH の生成が質量分析機により確認された。このことは、酢酸が放電により水素を失って酢酸ラジカル $\cdot\text{CO}_2\text{COOH}$ を生成し、これに通常水から生じた水素および水酸ラジカルが付加することにより上記の生成物を生じたことを示している(式(7))。

g) 高分子の分解反応^(84,85)

以上のように、本反応はもし飽和化合物を基質として用いれば、主として水酸ラジカルによるきわめて強力な酸化反応となり、遂には CO , CO_2 に分解される。水溶性高分子物質に放電を行なうと、酸化的分解反応が進行する。特に興味深い点は、放電による酸化的分解反応は放電しつつあるきわめて小さな部分においてのみ進行し、反応液全体で起こるのではないことである。このことは、高分子物質の分解の経時変化を分子量分布の変化で観測することにより確かめられた。

その他、水溶液に対する放電反応による単体炭素のアミノ酸への変換などが行なわれた^(88,87)。

2. プラズマにより誘起される水溶液反応

本反応はアーク放電によって生じたアルゴンプラズマ (Ar -プラズマ) を種々の基質を含む水溶液中に噴出することにより、化学反応を進行させる新しい方法である。反応装置は図 6 の通りであり、基質濃度 0.5~100 mmol/l の水溶液 180~350 ml をガラス製の反応容器に入れ、この容器の上部から、プラズマトーチを挿入してプラズマ噴射する。Ar-プラズマ生成のためアルゴンガ

スの流量は 1.5~2l/分であり、電流、電圧はそれぞれ 40 A, 10 V である。反応液は氷水中を循環させて冷却するとともに、蒸発した水を補給する。生成物は放電反応と同じように、種々のクロマトグラフィーおよびスペクトロスコーピーにより分離、定量、確認を行なった。

図 8 エチルアミンから生成する各種有機酸の生成反応過程

a) エチルアミン, α -アミノ酸の酸化反応^(38~40)

Ar-プラズマによる化学反応は、上記の放電による化学反応とはほぼ同様に進行する。たとえば、エチルアミン水溶液は酸化反応によりエタノールアミンを経てグリシンを生成するが(図 7-a)、基質濃度が高い場合には(図 7-b)、種々の有機酸を生成する。これらの酸化反応は図 8 のような段階的酸化反応により進行すると考えられ、これらのほとんどすべての化合物が確認されている。同様に、Ar-プラズマを利用して多くの化合物の酸化反応が行なわれたが、これらの反応は水分子から生成した $\cdot\text{H}$ 、 $\cdot\text{OH}$ による水素の引き抜き反応と、それにつづく $\cdot\text{OH}$ による段階的酸化反応として説明できる。

図 7 Ar-プラズマによるエチルアミン水溶液中の有機酸生成
(塩酸下, pH 3.0)

基質濃度, a : 0.70 mmol dm⁻³, b : 70 mmol dm⁻³.

○：エチルアミン，▽：2-アミノエタノール，△：アミノアセトアルデヒド，●：グリシン，■：酢酸，▼：グリコール酸，□：グリオキシル酸，◇：シュウ酸，▲：ギ酸

b) チオエーテルの酸化反応⁽⁴¹⁾

チオエーテルは放電反応におけるのと同じように容易にスルホキシドに酸化される。たとえば、メチオニンは約5分でその60%がメチオニンスルホンに変換される。このメチオニンの酸化反応液中にギ酸が存在すると、放電反応における場合と同様、脱硫カルボキシル化反応が進行し、グルタミン酸が生成する。S-メチル-(R)-システインの酸化によりスルホキシドが生成するが、Ar-プラズマによる酸化反応ではS-メチル-(R)-システイン-(R)-スルホキシドが、対応する(S)-スルホキシドより多く生成した。そのジアステレオマー過剰率は約20%であり、硫黄原子のジアステレオ区別酸化反応

が進行することが明らかになった。

c) 芳香核の水酸化反応^(38,42)

フェニルアラニン、フェニルグリシンのような芳香核を持つアミノ酸水溶液中に Ar-プラズマを噴出させると、アスパラギン酸、グリシンなどが生成するほかに芳香核の水酸化された生成物を与える(図 9)。この酸化反応における *o*-, *m*-, *p*-配向性は表 1 の通りである。“鉄(II)-アスコルビン酸-H₂O₂-EDTA”系は・OH 発生試薬であり、“鉄(II)-アスコルビン酸-O₂-EDTA”系の活性

表 1 芳香核を持つアミノ酸水溶液中での水酸化反応

フェニルアラニンの水酸化

反 応 様 式	反応 時間	回収率 (%)	総収率 ^{a)} (%)	<i>o</i> : <i>m</i> : <i>p</i>
アルゴンアークプラズマ	20分 ^{b)}	20	5.2	42 : 26 : 32
鉄(II)-H ₂ O ₂ -EDTA ^{c)}	24時間	73	11.5	41 : 29 : 30
鉄(II)-アスコルビン酸-H ₂ O ₂ -EDTA ^{d)}	24時間	18	9.8	41 : 27 : 32
鉄(II)-アスコルビン酸-O ₂ -EDTA ^{e)}	24時間	26	11.7	40 : 35 : 25

a) *o*-, *m*-, *p*-各アミノ酸の総収率

b) 最大収率に到達するのに要する反応時間

c) 窒素ガス雰囲気下の過酸化水素水 (0.3%), 2N 塩酸下, pH3. 基質: 2 mmol/l, FeSO₄: 2 mmol/l, EDTA: 10 mmol/l

d) c)に準ずる。ただし, FeSO₄: 0.2 mmol/l, アスコルビン酸: 10 mmol/l

e) d)に準ずる。ただし, 反応混合物に過酸化水素を加えるかわりに溶液中に空気を吹き込んだ。

図 9 Ar-プラズマによるフェニルアラニン水溶液中での反応過程

種は水酸ラジカルではないことが知られている。したがって表1の実験結果から, Ar-プラズマにより発生する酸化活性種は・OH ラジカルである。

d) 窒素分子の固定^(43,44)

アルゴン中に適当な比率で窒素ガスを混合し, このガスをプラズマ化し (Ar, N-プラズマ), これを水中に噴出すると, 窒素の一部は酸化生成物である NO₂⁻, NO₃⁻ になるとともに, 還元生成物である NH₃ の生成が見いだされた。これは放電における場合と同じく, 高エネルギー状態下における窒素分子と水分子の不均化反応であ

る。アルゴンと窒素ガスの比が 7/3 の場合にアンモニアの生成が最高であった。アンモニアが生成するためには, その中間体として NH, NH₂ ラジカルが考えられる。したがって, 種々のカルボン酸をアミノ受容体として水溶液中に存在させると, それぞれ相当する種々のアミノ酸が生成することが見いだされた。図 10 は, 酢酸を用いた Ar, N-プラズマによるアミノ化反応および新しいカルボン酸生成の経時変化を示してい

る。グリシン, メチルアミンとともにアスパラギン酸, β-アラニンが生成するが, これらはそれぞれグリシンと酢酸, メチルアミンと酢酸のカップリングにより生成したと考えられる。その他, ギ酸, コハク酸, グリコール酸, シュウ酸およびグリオキシル酸の生成が認められた。これらの生成物の生成過程は図 11 のように説明することができる。

図 10 Ar, N-プラズマによる酢酸溶液中におけるアミノ化反応 (a, a') およびカルボン酸生成 (b) の経時変化

基質: 300 mmol/l, pH2.6, 窒素ガス: 0.6 l/分, アルゴンガス: 1.4 l/分

○: 酢酸, ●: グリシン, ▲: メチルアミン, ■: アスパラギン酸, △: β-アラニン, □: ギ酸, ◇: コハク酸, ▼: グリコール酸, ◆: シュウ酸, ▽: グリオキシル酸

(a) アミノ化反応

(b) 酢酸の酸化

図 11 各種生成物の生成過程

図 12 Ar, N-プラズマによるホルモース水溶液中での各種アミノ酸の生成

50~60°C, 180 ml, ホルムアルデヒドに対するホルモース濃度 0.5 mol/l. プラズマ: 10 V, 40 A, 流速 0.6 l/分および 1.4 l/分

パラホルムアルデヒドを水酸化カルシウムとともに加温すると、種々の糖混合物であるホルモースが生成する。この水溶液にギ酸を加えて酸性にし、Ar, N-プラズマを噴射するとグリシン、アラニン、アスパラギン酸、セリン、β-アラニンなどのアミノ酸が生成する (図 12)。

3. 燃焼炎により誘起される水溶液反応^(45~49)

水溶液に対する放電反応およびプラズマジェットにより誘起される反応は、いずれも高エネルギー状態下で水から生成した $\cdot\text{H}$ および $\cdot\text{OH}$ に起因するものであることがわかった。したがって、これらの活性種を基質水溶液中に吹きこめば同様な化学反応が進行するはずである。酸水素炎中にはこれらの活性種が存在しているの、種々の有機化合物を含む水溶液の液面に酸水素炎を

吹きつけたところ、上に述べた放電およびプラズマによる水溶液反応と同様な反応が進行することが明らかになった。種々の脂肪族アミン、アミノアルコールおよびアミノ酸の酸化反応が行なわれたが、その合成収率は放電およびプラズマによる反応より一般に高いことが見いだされた。このことは炎による化学反応では、 $\cdot\text{H}$ 、 $\cdot\text{OH}$ の反応溶液への供給が放電またはプラズマの場合と異なり、

水面の広い面積を通じて供給されるので、化学収率が向上したと考えられる。すなわち、放電、プラズマ反応は多量の強力な活性種が微小な場所に生成することが、反応が進行し過ぎ収率が高くない主要な理由であると考えられる。

その他、カルボキシル化反応、脱水素反応、芳香核の水酸化反応などが行なわれた。これらの反応の結果は、反応メカニズムが放電反応およびプラズマ反応とほぼ同様であることを示している。

*

化学的に見れば、放電、プラズマ、燃焼炎により誘起される水溶液反応は新しい一般的な化学反応である。これらの方法は、最も容易で強力な、またきれいな水酸ラジカルの発生方法であり、電流を止めることまたは炎を止めることにより反応は停止する。これらの反応は上述のように自然界にも起こり得ると考えられ、水の関与す

図 13 1960 年頃の『New Yorker』誌に掲載された漫画のイメージ

る高エネルギー反応は化学進化の過程において重要な役割を果たしたと考えられる。

水が宇宙における生命の誕生と発展のための環境的因子として、溶媒として、また化学的分子として重要であることはいうまでもない。

生命は原始の海で生まれたと考えられている。海（うみ）は生み（うみ）に通じる。ラテン系の母親という単語の中には海のスペリングが含まれている（仏 mere（母），mer（海）；伊 madre（母），mare（海））。一方、漢字では海の字の中に母の字が含まれている。洋の東西を問わず、海を生命の生まれた所とする考えに共通したものがあることが興味深い。

30 年ほど前、『New Yorker』という雑誌に出ていた漫画を思い出した。それは図 13 のようなものであった。水分子の特殊性を考える時、このようなことはこの宇宙においては起こらないのではないかと思う。しかし、それにしてもこれは当時としては高級な漫画であった。

文 献

- 1) J. Keosian: "The Origin of Life", 1968; 原田 馨, 松本和男訳: "生命の起源", 共立出版, 1968.
- 2) M. Calvin: "Chemical Evolution", 1969; 江上不二夫, 桑野幸夫, 大島泰郎, 中村桂子訳: "化学進化", 東京化学同人, 1970.
- 3) S. L. Miller & L. E. Orgel: "The Origins of Life on the Earth", 1974; 野田春彦訳: "生命の起源", 培風館, 1975.
- 4) 原田 馨: "生命の起源——化学進化からのアプローチ", 東京大学出版会, 1977.
- 5) 原田 馨: "宇宙における生命——化学進化的アプローチ", "宇宙と物理", 日本物理学会編, 培風館, 1983, p. 177.
- 6) 原田 馨, 野本正代: 有機合成化学協会誌, 40, 368 (1982).
- 7) K. Harada: 'Formation of bioorganic compounds in aqueous solution induced by contact glow discharge electrolysis', in "Molecular Evolution and Protobiology", ed. by K. Matsuno *et al.*, Plenum Press, New York, 1984.
- 8) 高崎道昭, 原田 馨: IONICS (アイオニクス), 4 月号, 1986, p. 31.
- 9) 原田 馨: *Viva Origino*, 15, 54 (1987).
- 10) A. Hickling & M. D. Ingram: *J. Chem. Soc.*, 783 (1964).
- 11) A. Hickling: "Modern Aspects of Electrochemistry", ed. by J. O'M. Bockris and B. E. Cornway, No. 6, 1971, p. 329.
- 12) A. R. Denaro & A. Hickling: *J. Electrochem. Soc.*, 105, 265 (1958).
- 13) A. Hickling & G. R. Newns: *Proc. Chem. Soc.*, 368 (1959).
- 14) A. Hickling & G. R. Newns: *J. Chem. Soc.*, 5177, 5186 (1961).
- 15) G. A. Mazzocchin, F. Magno & G. Bontempelli: *J. Electroanal. Chem. Interfac. Electrochem.*, 45, 471 (1973).
- 16) A. Hickling & M. D. Ingram: *J. Electroanal. Chem.*, 8, 65 (1964).
- 17) E. H. Brown, W. D. Wilhide & K. L. Elmore: *J. Org. Chem.*, 27, 3698 (1962).
- 18) S. Suzuki, M. Tamura, J. Terasawa & K. Harada: *Bioorg. Chem.*, 7, 111 (1978).
- 19) K. Harada & J. Terasawa: *Chem. Lett.*, 441 (1980).
- 20) K. Harada, J. Terasawa & H. Gunji: "Origin of Life", ed. by Y. Wolman, 1981, p. 173.
- 21) K. Harada & J. Terasawa: *Chem. Lett.*, 1545 (1980).
- 22) 藤井紀子, 山田 篤, 野本信也, 原田 馨: *Viva Origino*, 10, 82 (1982).
- 23) K. Harada, M. M. Nomoto & H. Gunji: *Tetrahedron Lett.*, 22, 769 (1981).
- 24) K. Harada, J. Terasawa & S. Suzuki: *Naturwissenschaften*, 65, 259 (1978).
- 25) K. Harada & T. Iwasaki: *Nature*, 250, 426 (1974).
- 26) K. Harada: "The Origin of Life and Evolutionary Biochemistry", ed. by K. Dose, S. W. Fox, G. A. Deborin and T. E. Pavlouskaya, Plenum Press, New York, 1974, p. 183.
- 27) K. Harada, S. Suzuki & H. Ishida: *Experientia*, 34, 17 (1978).
- 28) K. Harada, K. Hasegawa & A. Shimoyama: *Origins of Life*, 14, 115 (1984).
- 29) K. Harada & T. Iwasaki: *Chem. Lett.*, 185 (1975).
- 30) J. Terasawa & K. Harada: *Chem. Lett.*, 73 (1980).
- 31) 窪田英一: 筑波大学大学院理工学研究科修士論文, 1986.
- 32) K. Harada, S. Igari, M. Takasaki & A. Shimoyama: *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 1384 (1986).
- 33) E. Kokufuta, T. Sodeyama, K. Fujimori, K. Harada & I. Nakamura: *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 269 (1984).
- 34) E. Kokufuta, S. Fujii, H. Ishibashi, H. Yokoi, K. Harada & I. Nakamura: *Polymer Bulletin*, 3, 173 (1980).
- 35) E. Kokufuta, T. Shibasaki, I. Nakamura, K. Harada & T. Sodeyama: *J. Chem. Soc., Chem. Commun.*, 100 (1985).
- 36) K. Harada & S. Suzuki: *Nature*, 266, 275 (1977).
- 37) K. Harada & S. Suzuki: *Naturwissenschaften*, 64, 484 (1977).
- 38) K. Harada, M. Takasaki, H. Naraoka & S. Nomoto: *Origins of Life*, 14, 107 (1984).
- 39) M. Takasaki & K. Harada: *Tetrahedron*, 41, 4463 (1985).
- 40) K. Harada & M. Takasaki: *Tetrahedron Lett.*, 24, 4839 (1983).
- 41) M. Takasaki & K. Harada: manuscript in preparation.
- 42) M. Takasaki & K. Harada: *Tetrahedron Lett.*, 25, 885 (1984).
- 43) M. Takasaki & K. Harada: *Chem. Lett.*, 365 (1987).
- 44) M. Takasaki & K. Harada: *Chem. Lett.*, 437 (1987).
- 45) S. Nomoto, M. Takasaki, N. Sakata & K. Harada: *Tetrahedron Lett.*, 24, 3357 (1983).
- 46) S. Nomoto, M. Takasaki, H. Naraoka & K. Harada: *Origins of Life*, 14, 123 (1984).
- 47) M. Takasaki, S. Nomoto & K. Harada: *Chem. Lett.*, 1629 (1984).
- 48) S. Nomoto & K. Harada: *Chem. Lett.*, 145 (1985).
- 49) H. Naraoka, M. Takasaki, S. Nomoto & K. Harada: *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 60, 414 (1987).