

加熱フィラメントを用いたアミノ酸の生成

広瀬洋一*¹、若林翔太*²、清水悠功*²、清水健志*³、盛口襄*⁴

Formation of Amino Acids Using Heated Metal Filament

by

Yoichi HIROSE*¹, Shouta WAKABAYASHI*², Hironori SHIMIZU*², Kenji SHIMIZU*³,
and Jou MORIGUCHI*⁴

(Received on September 25, 2008 & accepted on November 26, 2008)

Abstract

In this article, we suggest that amino acids are formed by the thermal energy of 1000°C heated metal filament instead of lava flow on the primitive earth. The starting materials of amino acids are ethanol(C₂H₅OH) and ammonia water(NH₄OH). The optimum conditions of amino acid formation are as follows: ratio of ethanol to ammonia water of 90:10, temperature of the heated metal filament of about 1000°C, and reactive time of 20 minutes respectively. The obtained samples were characterized by paper chromatography and thin-layer chromatography, and were identified as amino acids such as glycine, alanine and valine. The mechanism of amino acids formation is proposed.

Keywords: amino acids, primitive earth conditions, lava flow, heated metal filament, experimental conditions, formation mechanism

1章 緒言

最近、我々は放電プラズマを用いたアミノ酸の生成とその評価と題した論文を発表した¹⁾。その内容は、約36億年前の原始地球にあったとされる稲妻放電を20kHz、30kVの交流プラズマ放電に置き換えて、原始地球の環境下におけるアミノ酸の生成実験のおよび生成メカニズムの検討を行った。原始地球に存在したエネルギーは稲妻放電だけでなく、他のエネルギーもあった²⁾。では、原始地球には他にどのようなエネルギーが存在していたかを考えると、その一つは図1に示す火山の噴火による約1000°Cの溶岩の熱エネルギーである。我々が推定しているアミノ酸生成のメカニズムを簡単に述べる。原始大気中に存在していたアミノ酸の原料(有機物とアンモニア)が雨に溶け、落下し、約1000°Cの高温の溶岩に触れて、その熱エネルギーによって瞬間的に蒸発、気化および化学反応(気相反応)が起こり、アミノ酸が生成したと考えている。つまり、アミノ酸の原料を含んだ水滴が高温の溶岩に接触することによって起こる気相反応でアミノ酸が生成したと推定している。図2にその概略を示す。本研究ではこの高温の溶岩を通電加熱の金属フィラメント(約1000°C)に置き換えることにした(図1参照)。ところで、我々は加熱フィラメントを用いてエタノールを1000°C、20分加熱すると酸に変化する成果を提出した³⁾。

この実験結果から、加熱フィラメントを用いてエタノールを酸化し、酸を生成させ、そこにアルカリ性の物質、例えばアンモニアを加えて中和反応させれば、アミノ酸が生成されるのではないかと推測した。

本研究は、原始地球における火山の溶岩の熱エネルギーを加熱フィラメントに置き換え、アミノ酸の原料および生成実験条件の検討さらに生成したアミノ酸の評価と生成メカニズムの考察を目的としている。

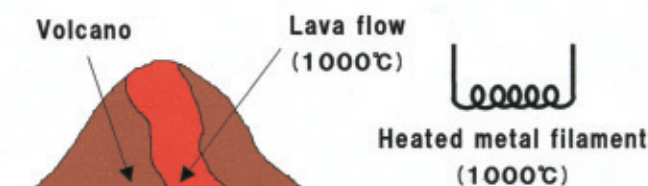


Fig. 1 Comparison between lava flow and heated metal filament

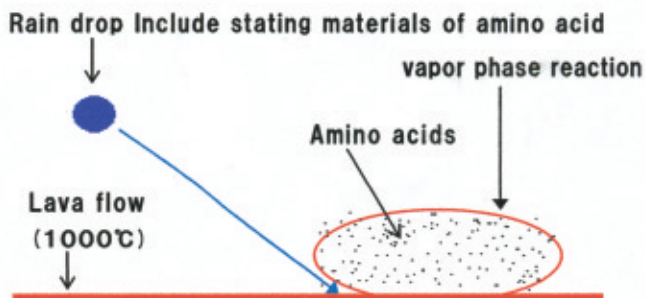


Fig. 2 Speculation of amino acid formation on the lava flow

*1 工学部電気電子工学科 教授
*2 電子情報学部 学部生
*3 工学研究科電気電子システム工学専攻 修士課程
*4 渋谷教育学園幕張高等学校 非常勤講師

2章 アミノ酸の生成原料の検討

アミノ酸はカルボキシル基(-COOH)とアミノ基(-NH₂)を併せ持つ有機物の総称である⁴⁾。例えば、一番簡単なアミノ酸であるグリシンはNH₂CH₂COOHという化学式で表される。したがって、アミノ酸を作るためには、C(炭素)、H(水素)、O(酸素)およびN(窒素)の原子が必要である。そこで我々は、C、H、Oを含む有機物として身近にあるアルコール、ここではエタノール(C₂H₅OH、沸点78.3℃、濃度99.5%)とN、Hを含むアンモニア(NH₃、ここではアンモニア水溶液濃度25%)を用いた。アンモニアを用いた理由として、アミノ酸のアミノ基の構造に最も近いからである。また、他の窒素化合物を用いたアミノ酸が生成も試みた。新しい窒素原料はアセトアミド(CH₃CONH₂)と尿素(NH₂CONH₂)である。

3章 実験方法

原料であるエタノールとアンモニア水の比率を変え、合計60mlにした混合溶液をガラスの試験管に入れ、溶液中に直径0.2mmのタングステンフィラメント(以後、Wフィラメントと記す)を浸すように設置した。その後、Wフィラメントに通電加熱して混合溶液を沸騰させ反応を起こさせた。Wフィラメント温度は約1000℃一定とし、パイロメーター(光温度計)で測定した。反応時間は20分である。図3に実験装置の構成を示す。この実験装置は前回、我々が発表したエタノールの酸化実験と基本的に同じものであるが³⁾、実験構成を簡単にするために大気開放系で行った。生成されたアミノ酸は以下の方法で評価した。①ニンヒドリン反応によるアミノ酸の有無の確認である^{5, 6)}。次に、②ペーパークロマトグラフ及び薄層クロマトグラフによるアミノ酸の種類の同定である⁷⁾。

4章 実験結果および検討

ここではエタノール:アンモニア水の比率を99:1から80:20まで変化させ、アミノ酸生成の実験を行った。図4にニンヒドリン反応の結果を示す。図から明らかなように、エタノール80:アンモニア水20では赤茶色に発色し、アミノ酸の生成はない。一方、エタノールの比率が90%以上になると青色に発色し、アミノ酸の生成が確認された。特に、エタノール90:アンモニア水10の比率が最もきれいな青色に発色したので、アミノ酸の生成量が多いと考えられる。さらに、図4の写真の詳細に検討すると、アンモニア水1%でもアミノ酸の生成が認められることから、混合溶液中のアンモニアはごく少量あればアミノ酸の生成は可能である事が示唆される。

次にアミノ酸の生成にはどれくらいの反応時間が必要であるかを検討した。エタノール:アンモニア水の比率を90:10の最適条件にし、加熱時間を変化させアミノ酸生成の有無について実験を行った。この実験結果を図5に示す。

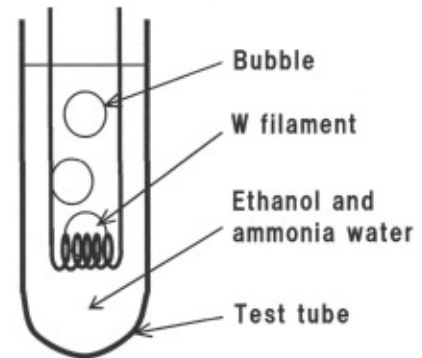
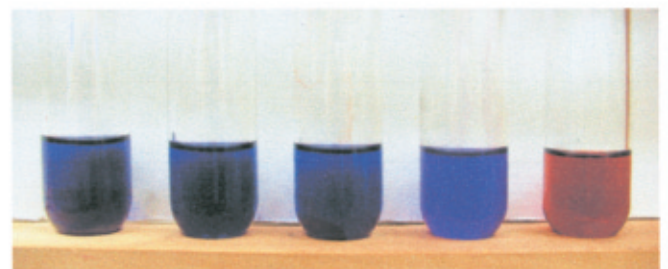


Fig. 3 Schematic illustration of experimental apparatus



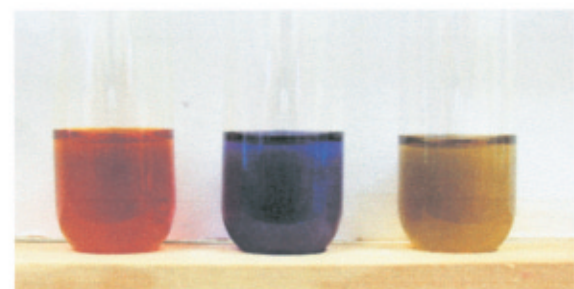
99:1 98:2 95:5 90:10 80:20

Fig. 4 Comparison of ninhydrin reaction on ethanol/ ammonia water



0min 5min 10min 15min 20min

Fig. 5 Relationship between reaction time and the color of ninhydrin reaction



500℃ 1000℃ 2000℃

Fig. 6 Relationship between the temperature of heated metal filament and the color of ninhydrin reaction

0分では、混合溶液中のアンモニア水のみが反応し赤黒色～黒色になった。加熱時間が経つにつれ、濃黄色～薄黄色へ変化するニンヒドリン反応を示した。そして、15分経過すると薄い赤紫色を呈し、少量のアミノ酸の生成が確認される。

20分経過すると濃い青色に発色したので、大量のアミノ酸が生成したものと推定できる。また、30分の過熱を行った場合も20分加熱と同じ青の発色を示した。しかし、1000℃の高温であるため溶液の蒸発速度が速く長時間の実験が困難なことから反応時間は30分以内とした。この結果から、アミノ酸の生成には15分以上の加熱が必要であると考えられる。

次に、アミノ酸の生成にはどれくらいの加熱温度が必要であるか検討した。エタノール：アンモニア水の比率を90：10、加熱時間を20分にし、加熱温度を500℃、1000℃、2000℃に変化させ、アミノ酸の生成の有無について実験を行った。この実験結果を図6に示す。エタノールは500℃の加熱では酸化しないという実験結果³⁾があり、そのため、アミノ酸は生成せず、カルバミン酸アンモニウム(NH₂CONH₄)や炭酸水素アンモニウム(NH₄HCO₃)などニンヒドリン反応が薄い赤色～赤色になる物質が生成した可能性がある。一方、2000℃で加熱にした場合、アンモニアが一気に気化すること、またエタノールから微量の固体炭素が生成するため溶液の色は黄色を示した³⁾。そして、ニンヒドリン反応では、溶液は黄色のままであり、アミノ酸の生成はない。これらの温度の間である1000℃の場合のみ、ニンヒドリン反応は青色の発色を示した。このことから、アミノ酸生成の最適な温度は1000℃付近であることが分かった。

次に、アンモニア以外の窒素原料の検討を行った。使用した新窒素原料はアセトアミドと尿素の20%水溶液である。エタノール：新窒素原料の水溶液の比率を90：10、加熱時間を20分、加熱温度を1000℃にし、アミノ酸の生成の有無について実験を行った。まず、尿素の実験について説明する。尿素自体のニンヒドリン反応は無色である。したがって、エタノールと尿素水を加熱することにより青色のニンヒドリン反応が見られたら、アミノ酸の生成はほぼ確実であるといえる。実験後、ニンヒドリン反応はきれいな青色の発色を示したことからアミノ酸は生成したと考えられる。また、アセトアミドの場合、アセトアミド自体はニンヒドリン反応で無色を示すことを確認している。実験後、無色のニンヒドリン反応であったことから、アミノ酸の生成はないと判断できる。以上のことから、尿素はアミノ酸生成の原料として使用できることが明らかとなった。

次に、生成したアミノ酸の種類をペーパークロマトグラフと薄層クロマトグラフを用いて行った。その結果、グリシン(NH₂CH₂COOH)とアラニン(NH₂CH₃CHCOOH)とバリン(NH₂C₃H₇CHCOOH)の生成が確認された。

5章 アミノ酸生成のメカニズムの検討

なぜ、エタノールとアンモニア水の混合溶液を約1000℃に通電加熱すると、アミノ酸が生成するかを考察する。

まず、反応がおこっている場所を考える。Wフィラメント約1000℃の温度では、混合溶液は沸騰しており、加熱フィラメントの近傍では気泡が発生している。この気泡はエタノールとアンモニアの蒸気やガスである。すなわち、加熱フィラメントから飛び出した熱電子によるエタノールとアンモニアの分解、それによって生じたラジカル反応(気相反応)でアミノ酸が生成したと考えられる。本実験において、約1000℃のWフィラメントからの熱電子が持つエネルギーの平均は約0.1eVであると考えられる⁸⁾。熱電子のエネルギーは正規分布する⁹⁾ので、このことを考慮すると、エタノールやアンモニアのガスを分解するエネルギーはあるものと考えられる。

最初にエタノール(C₂H₅OH)の分解について説明する。Wフィラメントから放出された熱電子によってエタノールのC-Cの結合が切れ、CH₃とCH₂OHに分かれる。その後、お互いの水素原子が結合から離れH₂(気体)となり、CH₂ラジカルとCHOHラジカルとなる。次に、アンモニア水(NH₄OH)の分解を述べる。熱電子によりNH₄とOHラジカルに分解され、さらに、NH₄はNH₂ラジカルとH₂ガスになる。その後、このNH₂ラジカルはCH₂ラジカルと反応してNH₂CH₂というアルカリ性のラジカルが生成される。一方、OHラジカルはCHOHラジカルと反応してCOOHラジカル(酸)とH₂ガスが生成する。最終的には、COOHラジカル(酸)とCH₂NH₂ラジカル(アルカリ)の中和反応によってアミノ酸が生成されたと推察している。図7にアミノ酸生成のメカニズムを示す。

6章 まとめ

本研究は約36億年前の原始地球の環境下においてどのような方法と条件でアミノ酸が生成したかを検討するための一つのモデル実験を行ったものである。以下に得られた結果を示す。

1) 原始地球には火山爆発に伴う約1000℃の高温の溶岩流が存在していたと考えられる。今回の実験では、溶岩の熱をアミノ酸生成のエネルギー源と考え、約1000℃に加熱した金属フィラメントをその代替として用いた。

2) 本実験装置の構成は試験管とWフィラメントのみで非常に簡単である。

3) アミノ酸生成の原料はエタノールとアンモニア水である。また、アンモニア以外の新しい窒素原料として尿素が適している。

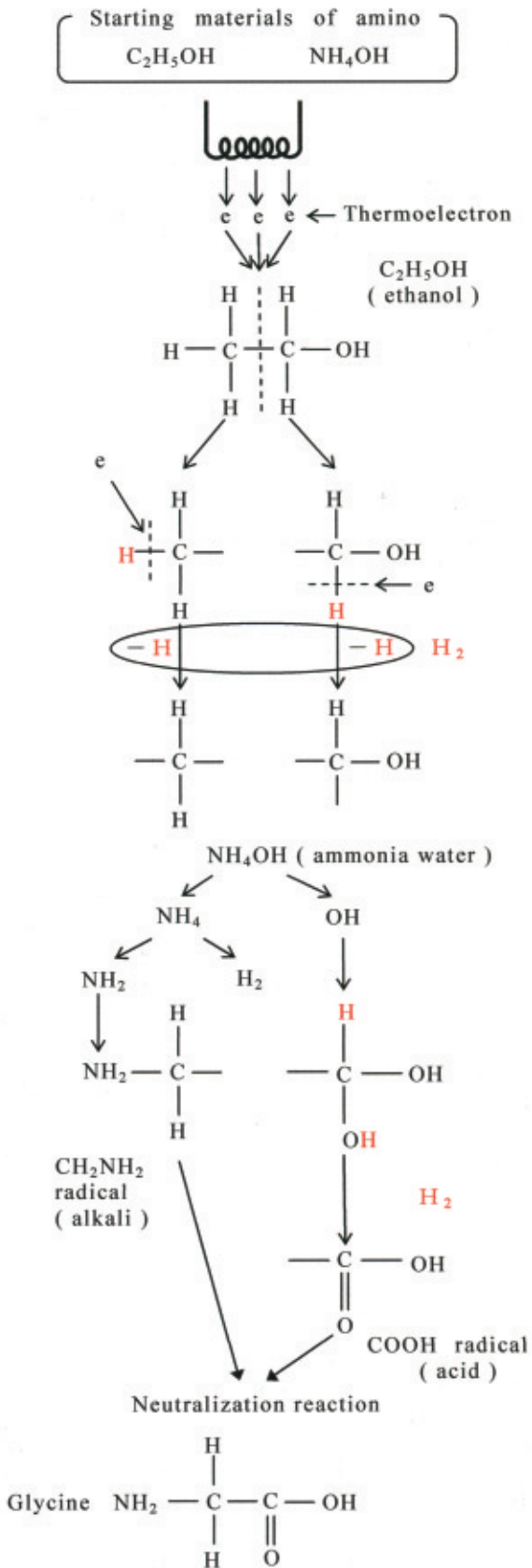


Fig. 7 Formation mechanism of amino acid

4) アミノ酸生成の最適条件として、①エタノール：アンモニア水の比率は90：10②Wフィラメントの温度は約1000℃③反応時間は20分であった。

5) ペーパークロマトグラフと薄層クロマトグラフを用いた評価により生成されたアミノ酸はグリシン、アラニンそしてバリンの3種類である。

6) 加熱フィラメントを用いたアミノ酸生成のメカニズムについて提案を行った。

今後の課題として、液体クロマトグラフ用いてアミノ酸の定量評価を行う予定である。

謝辞

本研究を遂行するにあたり、当研究室の卒研究生である岡本司氏、加藤雅広氏、佐藤幸生氏には多くの協力と助言を頂きました。ここに記して感謝申し上げます。

参考文献

- 1) 清水健志、岡本司、佐藤幸生、広瀬洋一：東海大学工学部紀要 「放電プラズマを用いたアミノ酸の生成」 Vol. 48、p 63～70 (2008) No. 1
- 2) S.L. Miller and L.E. Orgel 著 野田春彦 訳：「生命の起源」第5章、培風館 (1975)
- 3) 清水健志、清水悠功、加藤雅広、岡本司、広瀬洋一、盛口襄：東海大学工学部紀要 「加熱フィラメントを用いたアルコールの酸化」 Vol. 47、p 1～4 (2007) No. 1
- 4) 長倉三郎 編：「理化学辞典 第5版」 p 33、岩波書店 (1998)
- 5) 味の素株式会社 編：「アミノ酸ハンドブック」 p 106、工業調査会 (2003)
- 6) 浜島書店編集部：「ニューステージ 化学図表」 p 178、浜島書店 (2002)
- 7) 津田孝雄 著：「クロマトグラフィー 分離の仕組みと応用」 p 1～5、p 189、p 190、丸善 (1989)
- 8) 国立天文台 編：「理科年表 2001」 p 436、丸善 (2001)
- 9) 下村武 著：「電子物性の基礎とその応用」 p 102、コロナ社 (2006)