

原始生体膜成分の前駆体と想定されるイソプレノイドアルコールの 高温高压水中における反応

日大生産工(院) ○三浦伶志, 日大生産工 佐藤敏幸, 岡田昌樹, 日秋俊彦, 日大・理工 岩村 秀

【緒言】

現在, 生命の起源に関する有力な仮説として, 深海に数多く存在している熱水噴出孔付近における生命誕生説がある。熱水噴出孔とは地熱で熱せられた水が噴出する割れ目のことで, その水温は約 400 °C である。またその所在が深海であることから高水圧であり, 熱水噴出孔付近において水は亜あるいは超臨界状態にある。このような状態の水は温度, 圧力変化に伴い誘電率やイオン積が大幅かつ連続的に変化するという特性がある。そのため有機溶媒と同程度の誘電率に変化させて有機物を溶解させることや, 水の解離に伴う水素イオンや水酸化物イオンの濃度の増加により触媒効果を持たせることが可能である。

一方, 生命の基本単位とされている細胞を外界と隔てる器官として生体膜がある。生体膜はコレステロール分子が入り込んだリン脂質の二重膜がベシクルを形成することでできている。膜脂質成分の分子進化の過程を追うことで原始生命の起源を探る研究^{1, 2)}を行っている Ourisson および Nakatani らは, 系を単純化するために, 原始生体膜成分として, 1 本または 2 本鎖のポリプレニルリン酸エステルを想定して研究を行った。図 1 に推定されるプロセスを示す。本研究室では, 既に高温高压水中においてイソブテンとホルムアルデヒドの反応からプレニルアルコールおよびイソプレニルアルコールの生成が確認されており, さらに図 2 に示すようなゲラニオールの反応に関する検討^{3, 4)}も行っている。

本研究では, モノテルペンであるゲラニオールを原料としたゲラニルリン酸の合成を行い, 得られた結果から反応におけるゲラニオールの挙動について検討を行った。

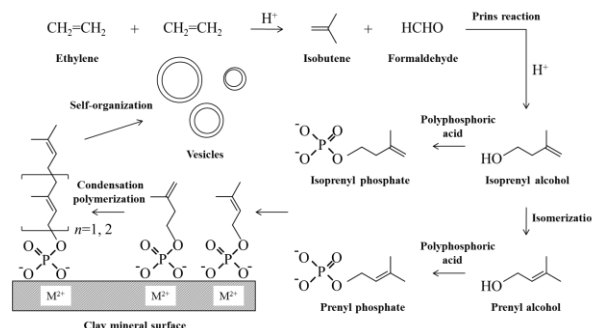


図 1 原始生体膜成分の生成プロセス

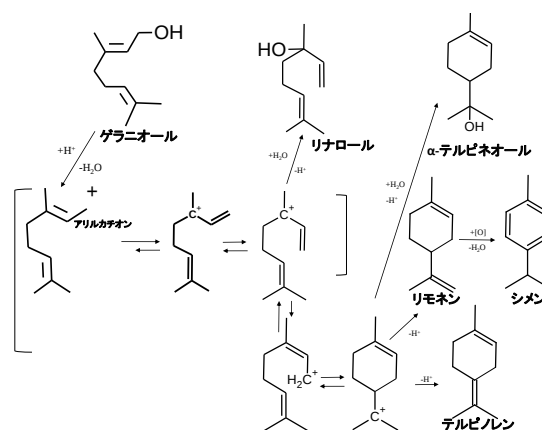


図 2 高温高压水中におけるゲラニオールの反応機構

【実験】

実験は, 図 3 に示す回分式反応器(内容積 10 cm³)に水, ゲラニオールおよびリン酸をそれぞれ 400~100 : 1 : 1 (モル比) で仕込んだ。この時, 純水の量は 3.5743 g である。この反応器をサンドバス中で加熱することで反応を開始させた。反応後, 反応器を冷水に浸すことで反応を停止させ, 得られた生成物はジクロロメタンを用いて液液抽出した。その後, 有機相は GC および GC-MS を用いて定量と定性を, 水相は LC-MS を用いて定性を行っ

The Reaction in the High-Temperature and Pressure Water of Isoprenoid Alcohols which are Assumed to be Precursors of Primitive Biological Membrane Components

Satoshi MIURA, Toshiyuki SATO, Masaki OKADA, Toshihiko HIAKI
and Hiizu IWAMURA

た。実験は、反応温度 250 および 380 °C、反応時間 10~30 min で行った。得られた結果は前任者のリン酸無添加の実験の結果⁴⁾と比較した。



図3 SUS316 製回分式反応器

【結果および考察】

まず GC-MS を用いて有機相を分析した結果、反応時間 10 min において分子量 346~386 の生成物が得られた。このような分子量の物質は想定される生成物の中にはなく、この生成物の同定には至っていない。また、反応時間 20 および 30 min では、リモネンとテルピノレンの生成が確認された。リン酸無添加の反応条件⁴⁾では、上記 2 つに加えてさらにシメン、 α -テルピネロール、リナロールが生成していたが、これらの化合物が生成しなかったことは、リン酸により反応場が酸性条件になったため、リモネンやテルピノレンへの反応のほうが有利になったことが考えられる。さらに、リン酸エステル合成においても、反応場は酸性条件であるほうが有利に進むことから、反応場はゲラニルリン酸の生成しやすい状態であることが示唆された。また、仕込み量や反応温度の条件は、生成物に影響がないことがわかった。

次に GC を用いて各生成物の定量を行った。結果を図 4 に示す。結果より、リン酸無添加の条件と比べると各生成物の収率が増加していることが確認できたことから、反応が酸性条件側で有利に進行すると考えている。

次に、水相の生成物においては、反応時間 10 min において、白色の沈殿物が得られた。この沈殿物を溶解させるためにいくつかの溶媒を試したが溶かすことができず、分析にかけることができていない。そのため特定にまだ至っておらず今後検討していく必要がある。

また、LC-MS を用いて水相の分析を行った結果、各条件において弱いながらも M^+ に相当する $m/z = 234.01$ のピークと分解イオンに相当するいくつかのピークが検出され、ゲラ

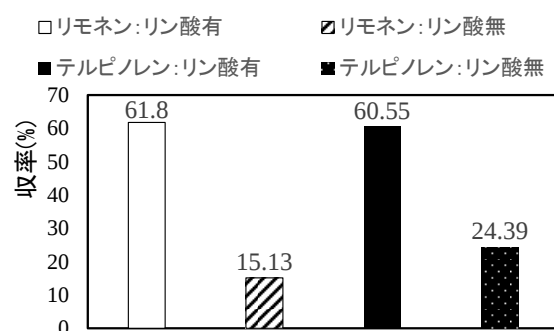


図4 リン酸の有無による各生成物の収率

ニルリン酸の生成の可能性が強く示唆された。しかし、高温高压水という環境によりゲラニル基がイソプレン単位に分解されてしまい、多種多様なテルペンを形成してしまっている可能性も考えられる。また、反応時間 10 min において有機相で得られた生成物も分子量的に分解したイソプレンがいくつか結合している可能性がある。そこで今後は反応時間がより短い条件で得られる生成物を確認することで反応機構を推測していきたい。また、この一環として流通式反応装置の使用も検討している。北原らの研究⁴⁾によると、ゲラニオールは短時間で反応が進行してしまうことを報告しており、現在のサンドバスによる昇温は流式反応装置に比べて非常に時間がかかることから昇温中に副反応が進行することが考えられる。

さらに、流通式反応装置を用いることで反応条件の詳細な設定が可能となるので、最適な反応条件の検討がより正確にでき、反応時間の変化に伴う生成物の変化も追いやすくなると考えられる。また、最適な反応条件の検討にはゲラニルリン酸の定量も必要である。

【参考文献】

- 1) G. Ourisson, Y. Nakatani., *Chem. & Biolog.*, 1994, **1**, 11-23.
- 2) G. Ourisson, Y. Nakatani., *Adv. Astrobio. Biogeophys.*, 2005, **1**, 429-448.
- 3) 松本広大, 日本大学修士論文, 2014.
- 4) 北原優, 日本大学卒業論文, 2008.