

## アミノ酸の重合速度におけるpH及び解離状態の効果

### Effects of pH and dissociation states on the polymerization rate of amino acid

坂田 霞<sup>1\*</sup>, 北台 紀夫<sup>1</sup>, 横山 正<sup>1</sup>

Kasumi Sakata<sup>1\*</sup>, Norio Kitadai<sup>1</sup>, Tadashi Yokoyama<sup>1</sup>

<sup>1</sup>大阪大学大学院理学研究科宇宙地球科学専攻

<sup>1</sup>Earth and Space, Osaka Univ.

地球上の生命にとって必須な構成成分のひとつであるタンパク質は、アミノ酸の重合によって生成する。このため、生命の起源を明らかにする上で、アミノ酸の重合に適した環境条件を知ることが重要である。アミノ酸の重合速度には、pHが大きく影響することが定性的に知られている (Zamaraev et al., 1997) が、pHを系統的に変化させて重合速度の変化を定量的に評価した報告はない。そこで本研究では、最も単純なアミノ酸であるグリシン(Gly) (NH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-COOH) 水溶液の加熱実験を行い、速度定数のpH依存性を調べた。

NaOH, HClでpHを3.1から10.9に調整した100 mMのGly水溶液を、8.0 mlずつテフロン容器に入れ、1から14日間140°Cで加熱し、加熱後の溶液を液体クロマトグラフィーで分析した。その結果、Glyから生成したGlyGlyとDKPの濃度が時間と共に増加することが確認された。この実験においては、Glyの重合 (Gly+Gly→GlyGly)、DKPの生成 (GlyGly→DKP)、GlyGlyの分解 (GlyGly→Gly+Gly)、DKPの分解 (DKP→GlyGly) の4つの反応経路が考えられる。それぞれの反応を記述する反応速度式を加熱実験結果にフィッティングすることで、Glyの重合速度定数を求めた。この解析により、Gly重合速度はpHによって大きく変化し、pH 9.8で極大値を持つことが分かった。

Glyには、アミノ基とカルボキシル基のプロトン化の程度により3つの解離状態 (Gly<sup>+</sup>: 陽イオン, Gly<sup>0</sup>: 両性イオン, Gly<sup>-</sup>: 陰イオン) が存在する。pHが6以上では、主にGly<sup>0</sup>とGly<sup>-</sup>として存在し、pHが高いほどGly<sup>0</sup>の割合が減少し、Gly<sup>-</sup>の割合が増加する。Glyの重合反応は、Gly<sup>0</sup>とGly<sup>0</sup>の重合、Gly<sup>0</sup>とGly<sup>-</sup>の重合、Gly<sup>-</sup>とGly<sup>-</sup>の重合に細分できる。それぞれの反応について速度定数を求めた結果、Gly<sup>0</sup>とGly<sup>-</sup>の重合が最も速く、Gly<sup>-</sup>とGly<sup>-</sup>の重合速度の約9倍、Gly<sup>0</sup>とGly<sup>0</sup>の重合速度の約96倍になることが分かった。このことは、Gly<sup>0</sup>とGly<sup>-</sup>が約半数ずつ存在する状態 (pH 9.8) において全体の重合速度が最も速くなることを示唆しており、実際にpH 9.8で反応速度が極大値を示すという実験結果と調和的である。このような解離状態による反応性の違いは、アミノ基の求核性、および分子間及び分子内の電気的相互作用の違いによるものと思われる。これらのことから、Glyの反応速度が強いpH依存性を示すのは、pHによってGlyの解離状態および反応性が変化するためであると考えられる。

キーワード: アミノ酸, 解離状態, アルカリ, 熱水系, 生命起源

Keywords: amino acid, dissociation state, alkaline, hydrothermal system, origin of life