

U020-P12

会場:コンベンションホール

時間:5月24日 10:30-13:00

塩化カルシウムが及ぼす水溶液中のグリシン二量化反応速度への影響 Effects of calcium chloride on the dimerization rate of glycine in aqueous solution

坂田 霞^{1*}, 薮田 ひかる¹

Kasumi Sakata^{1*}, Hikaru Yabuta¹

¹ 大阪大学大学院理学研究科宇宙地球科学専攻

¹ Earth and Space, Osaka Univ.

【序論】

我々の最近の研究では、水溶液中でのアミノ酸分子の解離状態が溶液の pH により変化することに注目し、塩基性水溶液 (pH 9.8) 中でグリシン (Gly) の重合速度が極大になることを明らかにした (Sakata et al. 2010)。近年、大西洋中央海嶺の Lost City 熱水地域で塩基性の熱水系が発見され (Kelley et al. 2001; 2005)、塩基性の海底熱水系が初期地球での生命の誕生及び進化の場の 1 つとして注目されている (Russell, 2003)。Lost City 熱水系にはカルシウムイオンが高濃度であることに注目し、塩化カルシウム (CaCl₂) を加えた様々な pH の Gly 水溶液の加熱実験を行い、Gly の二量体グリルグリシン (GlyGly)、および環状二量体ジケトピペラジン (DKP) の生成・分解の反応速度定数を決定した。

【実験】

100 mM Gly 水溶液 (pH 2.2, 6.0, 9.8),

100 mM Gly - 200 mM CaCl₂ 水溶液 (pH 2.2, 5.8, 9.8),

100 mM Gly - 400 mM CaCl₂ 水溶液 (pH 2.2, 5.9, 9.8) の合計 9 種類の水溶液を調製した。

各水溶液を 0.5ml ずつパイレックス試験管に入れ、脱気、アルゴン置換後、封管し、140℃ で 1~14 日間加熱した。操作上の汚染防止のため、パイレックス試験管は 500℃ で 4 時間 30 分間加熱処理を行っている。加熱後の溶液を 10 倍に希釈後、100 μl を高速液体クロマトグラフィー (HPLC) で分析した。各実験で得られた Gly, GlyGly, DKP の濃度の経時変化に、Gly + Gly → GlyGly (k_1), Gly + Gly → DKP (k_2), GlyGly → Gly + Gly (k_{-1}), DKP → Gly + Gly (k_{-2}) の 4 種の反応を組み合わせた反応速度式で最小自乗フィッティングを行い、各反応速度定数 k_1, k_{-1}, k_2, k_{-2} を求めた。

【結果と考察】

酸性と塩基性の試料水溶液では、塩化カルシウムの濃度が大きくなるにつれ GlyGly の濃度は減少した。中性では、塩化カルシウムの有無や濃度によらず GlyGly の濃度はあまり変化がなかった。いずれの pH 条件でも、塩化カルシウム濃度が高くなると DKP の濃度は減少した。

Gly の二量化反応速度定数 k_1 は、常に pH 9.8 で最大値を示した。pH 2.3, 6.0 では、塩化カルシウムを加えると k_1 は減少した。pH 9.8 では、塩化カルシウムの濃度が増加すると共に k_1 が増加したが、GlyGly の加水分解反応速度定数 k_{-1} が k_1 の変化以上に増加した。すなわち、塩化カルシウムは、塩基性では特に、GlyGly の加水分解を促進することが明らかとなった。これは、GlyGly と Ca²⁺ の錯体形成により OH⁻ による加水分解反応が進行しやすくなるためであると考えられる。

【引用文献】

Kelley et al. (2001) Nature 412:145-149

Kelley et al. (2005) Science 307:1428-1434

Russell (2003) Science 302:580-581

Sakata et al. (2010) Geochim Cosmochim. Acta 74, 6841-6851.

キーワード: グリシン, 反応速度, 金属塩, 海底熱水噴出孔, 塩基性

Keywords: glycine, reaction rate, metal salt, hydrothermal vent, alkaline