

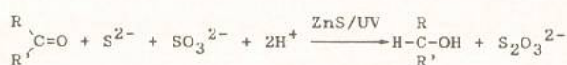
10億年の光化学反応



夢はバラ色

柳田祥三*

筆者らの研究室で最近次のような光反応を見いだしました。



注意深く合成した硫化亜鉛の懸濁水溶液にケトン類と硫化物イオン、亜硫酸イオンを加えて紫外光を照射すると、水素の発生は僅かで、ケトンはアルコールに定量的に還元され、硫化物イオンと亜硫酸イオンはチオ硫酸イオンに定量的に酸化されたのです。硫化亜鉛という無機化合物の光吸収によって電子・正孔対が生じ、それぞれが酸化還元反応を誘起したこと、無機イオン種が電子源として働いたこと、有機物が効率よく2電子還元されたこと、界面反応でありながら極めて定量的であること等、これまでの光反応には見られない特徴を持っているのです。

この反応は、「地球上の生命の起源を導いた物質代謝の主エネルギーは光ではないのか？」

「地球上の生物を構成する光学活性な分子はどのようにして発生したのか？」という素朴な疑問解決の新たな糸口として、門外漢の筆者に様々な夢をもたらしてくれるのです。地球誕生から生命誕生までの化学進化時期(約10億年)における光反応について、筆者の夢物語にしばらくお付き合いください。

今年、UreyとMillerがフラスコにメタン、アンモニア、水素、水の混合気体を入れての放電によってアミノ酸のような重要生体分子が合成できることを発表して35年になります。しかしその後の研究で、この種の反応はCO₂、N₂、

CO、H₂Oからなる酸化的雰囲気では起こり得ないこと、さらにこの実験以降何ら本質的進歩がないことから、酸化的組成の原始大気中の生体物質の自発的合成は困難視されているようです。そのような背景もあって、最近生命起源の研究者の興味は還元的雰囲気が期待できる深海底の熱水孔に移ったようです。深海底の熱水孔近辺の生物の営み、高圧下のアミノ酸水溶液の反応、硫化水素を用いた細胞様高分子の非生物学的合成(ギ酸、ホルムアルデヒド、アンモニア、マグネシウム、鉄を含んだ水溶液に硫化水素を通じると、アミノ酸で構成された高分子状沈澱物を与える)など、最近興味尽きない報告がなされています。

しかるに、約10億年間と言われる化学進化の過程で光の役割が軽視されてきたのは、大気中にこだわり過ぎたこと、大気中のガス成分に太陽スペクトルを吸収するものがないことによるのではないかと思います。石油の無機成因説に見られるように、原始地球上には地殻内のメタンが重合した炭素化合物が存在していたという事実があります。地球創世時代のメタンが地球内部に存在しており、それが地球内部のすべての石油、天然ガスの起源であるというのです。さらに、原始生物は最初地球上に存在した炭素化合物を餌として増殖していた従属栄養生物であったとする説が有力なのです。

冒頭に述べた光化学反応を思う時、化学進化時代の地球の表面には光吸収しうる物質群、酸化還元を受ける物質群があって、太陽光による様々な化学反応が化学進化を司っていたのではと思われるのです。

実はこの光化学の可能性を悪夢として見てしまった先人のいることが分かりました。インド

*柳田祥三 (Shozo YANAGIDA), 大阪大学工学部, プロセス工学専攻教授, 工学博士, 応用化学

のある科学者達はパラホルムアルデヒド、モリブデン酸、及び塩化鉄(Ⅲ)の溶液を500時間、日光をあてたところ、 $0.25\sim 0.5\mu\text{m}$ の粒子を見いだしました。それを加水分解すると多種のアミノ酸が検出されたために、それを“Jeewanu” (サンスクリット語で“生命の粒子”の意)とまで名付けました。彼らはこの発見を1958年にNatureに発表し、さらに光を照射しなくとも、「Jeewanu」の発生が認められたとの報告の後、どうやら間違った現象を見ていたことに気がきました。最近、化合物半導体による光エネルギーの化学的変換・貯蔵の研究の進展とあいまって、白金担持の酸化チタンを触媒とするアミノ酸混合物の光合成の1-2の研究が報告され注目されました。

次に、この種の研究で望まれるのは光による不斉分子合成への挑戦であって、生体に係わりのある光学活性なアミノ酸が選択的にまた、効率よく光合成、もしくは光濃縮できる事実の発見が待ちこがれているのです。と言うのは、これまで不斉合成反応は光学活性の物質が鑄型となっていて行われてきました。この鑄型になる光学活性物質は最初どのようにしてできたのか、その解明は化学者の大きな夢のひとつなのです。

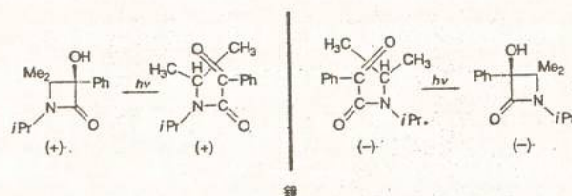
化学進化における不斉誘導反応関連で注目されるものに円偏光を用いる不斉誘導反応があります。円偏光を照射して不斉誘導を引き起こそうとする試みがなされましたが、その可能性は示されたものの劇的な不斉誘導もしくは不斉分子濃縮には至っていません。新たな反応系が望まれているのです。冒頭に紹介した反応は、プロキラルなケトンが不斉炭素を持つアルコールに還元されるので、光による不斉誘導反応の解明にも役立つのではと、秘かに思っているのです。

化学進化の面から非常に興味もたれるのは粘土鉱物への吸着分子の配列に立体規則性が見いだされ、光学分割力があるとの事実です。例えば、Bentoniteが生物にゆかりのアミノ酸であるL-ロイシンやL-アスパラギン酸誘導体、またD-グルコースを選択的に吸着する事実が放射性元素でラベルした各アミノ酸とグルコースを用いて明らかにされました。さらに最近、

粘土鉱物のひとつであるMontmorilloniteのイオン交換反応において不斉中心をもつ金属錯体が立体規則性をもって配列することが見いだされ、不斉分割、不斉合成へ展開されています。

近着の化学(化学同人)10月号を見てみると、戸田英三夫教授の“不斉はいかに発生したか”という興味深い解説文に遭遇しました。不斉源のないところでも不斉に配列する化合物が存在するというのです。

下式に示す様にオキソアミドを結晶のまま粉末にして光照射してラクタムを得るという反応で、オキソアミドの再結晶の微妙な条件の違いで生成するラクタムの旋光度の符号が(+)であったり(-)であったりすることを見いだされたのです。



オキソアミドの結晶粒子の不斉の程度は純粋であり、ある結晶粒子からは光学純度が100%の各オキソラクタムが合成できるというのです。平たく言えば不斉結晶が自然に発生しうることが実験的に示されたわけです。オキソアミドは立体的に大きなイソプロピル基とフェニル基のために、結晶内で平面構造をとれずにカルボニル基がねじれ構造をとっていることも明らかにされています。戸田英三夫教授は分子が対称性を失って不斉な構造をとり、その一方の光学異性体のみが配列して不斉結晶をつくる例を探して固体状態もしくは濃厚溶液で反応すれば不斉発生の例が見つかるかと予言されています。

もう一つの興味深い発見として、電極不斉還元反応があります。フェニルグリオキシル酸やピルビン酸の電極還元において磁場をかけるとL- α -ヒドロキシ酸が20%のe.e.でえられると言うのです。冒頭の半導体微粒子の光触媒反応は、マイクロ電極の反応に近似できるため、この電極不斉還元の機構の合理的説明が待たれます。

旧約聖書の創世記の冒頭に，“神は「光あれ」と言われた。すると光があった。”とあり，万物の原点に光があります。様々な事実・発見を新たな糸口として生命誕生の鍵をにぎる立体区別反応を光化学反応から挑戦していくことは，光化学に新たなロマンの香りを感じさせます。

筆者は化学進化に関する分野の門外漢ですが，

筆者らの最近の光反応の発見からその夢の一端を語らせていただきました。

追記，この拙稿を提出した後，化学同人発行の雑誌「化学」の11月号に「生命の起源—新たなシナリオ」と題する1文と，12月号の生命の謎特集で「最初の不斉はどこから？」と題する興味深い1文が掲載されたことを付記します。

