

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 11 日現在

機関番号：13301

研究種目：挑戦的萌芽研究

研究期間：2012～2014

課題番号：24654172

研究課題名(和文) 原始生命体を支える含水アモルファスシリカーアミノ酸複合体の合成

研究課題名(英文) Synthesis of non-crystalline hydrous silica - amino acid complex

研究代表者

奥野 正幸 (Okuno, Masayuki)

金沢大学・自然システム学系・教授

研究者番号：40183032

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,900,000円

研究成果の概要(和文)：概要

原始地球上の生命原料物質として、含水非晶質シリカ(シリカゲル)とアミノ酸の複合体を仮定し、ゾル-ゲル法を用いて合成に成功した。アミノ酸としては、地球の珪藻などの原始生命体にも含まれる、L-アラニン、L-セリンを用いた。合成した複合体中では、アミノ酸はシリカゲルと混合し、結晶相及び溶液相として存在することを始めて明らかにした。さらに、合成した複合体を彗星核のモデル物質と仮定し、衝撃圧縮実験を実施し、地球衝突時に彗星中のアミノ酸が分解せずに地表に到達することを明らかにした。これは、宇宙空間で生成した生命材料物質が彗星の衝突によって地球にもたらされた可能性を指示す独創的な成果である。

研究成果の概要(英文)：Abstract

I synthesized silica gel-amino acids (L-alanine, L-serine) complexes as basic life materials of original earth life by the sol-gel method. L-alanine and L-serine are included in original earth lives such as diatoms. I revealed also that amino acids are well mixed in this hybrid phase and exist as crystalline and solution phases. The synthetic hybrid materials could be considered as a good model material for comet nuclei. The shock compression experiments for these complexes have been performed and a possibility that amino acids in the comet could reach on the Earth without decomposition. These results may suggest that the impact of comet with life material derived original rife materials.

研究分野：鉱物学、結晶学、材料科学

キーワード：シリカゲル アミノ酸 合成 衝撃圧縮 構造変化 X線回折法 赤外分光法 ラマン分光法

1. 研究開始当初の背景

無機化合物への紫外線照射による彗星等の地球外で生命原料物質が生成された可能性が報告されているがその詳細については不明な点が多い。他方、地球初期生命体の一つである珪藻は、含水アモルファス(非晶質)シリカとアミノ酸で構成されていることが明らかにされている。この含水アモルファス(非晶質)シリカとアミノ酸複合体の詳細については明らかにされていない。これらのことから、含水アモルファス(非晶質)シリカとアミノ酸複合体の詳細な情報とこれらが地球外からもたらされた可能性の研究は、地球上の原始生命体の原料物質の詳細とその起源を知る上で非常に重要であると考えた。

2. 研究の目的

(1)ゾル-ゲル法を用いて、含水アモルファスシリカ(シリカゲル)-アミノ酸複合体を合成する。また、乳鉢を用いてシリカゲル-アミノ酸混合体を作成する。得られた、合成物等について、その性質や構造を明らかにする。

(2)(1)で合成された複合体に対して、衝撃圧縮実験等の高圧力実験を実施し、高圧力下での複合体の構造変化について明らかにする。また、合成したアミノ酸シリカゲル複合体を生命原料物質を含んでいると考えられている彗星核のモデル物質としてとらえ、常温及び低温での衝撃圧縮実験の結果を分析し、原始地球上でのアミノ酸などの生命原料物質の宇宙由来の可能性について検討する。

3. 研究の方法

(1)ゾル-ゲル法を用いて、Si エトキシド溶液にL型のセリンやアニリン及びグリシンを混合して、シリカゲル(含水非晶質シリカ)とアミノ酸の複合体を合成する。また、乳鉢等を用いて、シリカゲルとアミノ酸試薬を粉碎混合して、シリカゲル-アミノ酸混合体を作成する。上記で作成した複合体や混合体の状態や構造を、X線回折法、紫外可視分光法、赤外・ラマン分光法により明らかにした。

(2)(1)で合成した、アミノ酸シリカゲル複合体について、東京工業大学応用セラミックス研究所及び熊本大学パルスパワー科学研究所所有の一段式火薬銃を用いて約30GPaまでの衝撃圧力での衝撃圧縮実験を実施した。また、衝撃圧縮実験から回収された試料の状態や構造を、X線回折法、紫外可視分光法、赤外・ラマン分光法により明らかにし、衝撃圧縮によるH₂Oの状態及びシリカゲル構造の変化ならびにアミノ酸の安定性について解析した。なお、上記研究の基礎データを得るために、ゾル-ゲル法を用いて、Si エトキシド溶液から単体のシリカゲルを合成し、静水圧縮及び衝撃圧縮実験を実施し

た。静水圧縮及び衝撃圧縮実験から回収したシリカゲル試料については、その状態や構造ならびに含まれるH₂O及びOH基の変化を、X線回折法、紫外可視分光法、赤外・ラマン分光法、及びH¹及びSi²⁹NMR測定により明らかにした。また、予備的な研究で合成していた、シリカゲルと同様な組成を持つ非晶質オパールについて加熱処理を施し、得られた試料についてその構造変化を電子顕微鏡観察、X線回折法、紫外可視分光法、赤外・ラマン分光法による分析により調べた。

4. 研究成果

(1)合成非晶質オパール(SiO₂・nH₂O)の加熱変化

非晶質オパールは、Si エトキシド溶液の加水分解及び縮重合により合成した。合成オパールは、天然の宝石オパールに似た、赤～青の光彩(オパール・レスセンス)を示した(Fig.1)。

1,400 までの温度で加熱処理した合成オパール試料の構造を、電子顕微鏡観察(Fig.2)、X線回折法、紫外可視分光法、赤外・ラマン分光法による分析により調べた。

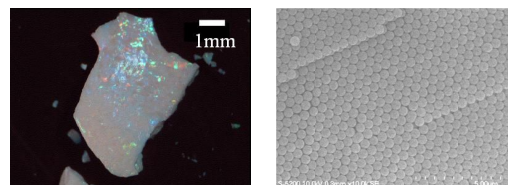


Fig.1 合成オパールの光彩 Fig.2 合成オパールのSEM像

その結果脱水・縮重合反応が、その構造変化のもっとも重要な要因であることが明らかになった。つまり、400 までの加熱で、水分子やシラノール基の水が解放され、新しいSi-O-Si結合の生成による重合で、SiO₄四面体の4員環構造が形成される。600 以上の加熱処理により、オパール中の水分子は失われ、表面及び内部シラノール基はほぼ完全に脱水し、オパールの中距離構造は、SiO₄四面体の4員環構造から6員環構造へと再構成しはじめる。更に、1000 以上の加熱処理により、オパールの構造はSiO₄四面体の6員環構造を持つシリカガラスの構造に類似した構造に変化し、1,200 以上の加熱により、低温型クリストバライトへと結晶化することを明らかにした。また、1,000 までの加熱後も、オパールの光彩は認められた。オパールが600 の高温でもOHを保持することは、生命原料の器としてシリカゲルが有効であることを示しており、世界に先駆けて明らかにしたものである。

(2)シリカゲル(SiO₂ gel)の静水圧縮による構造変化

ゾル-ゲル法により合成したシリカゲルを静水圧縮実験に用いた。学習院大学のマルチアンビル型高圧力装置を用いて、シリカゲルサンプルは、まず室温条件で5GPa、10GPa

の圧力で圧縮し、さらに、100・5GPa の条件で圧縮し、回収された試料の構造を X 線回折法、紫外可視分光法、赤外・ラマン分光法、及び H^1 及び $Si^{29}NMR$ 測定により明らかにした。

ラマン分光測定及び NMR 測定の結果から、室温での圧縮によりシリカゲル中の SiO_4 四面体のネットワーク構造の切断ならびに $Si-O-Si$ 角の減少などの不可逆な構造変化が起こることを明らかにした。また、圧縮により可動性の水分子は減少し、水素結合した $SiOH/H_2O$ グループが増加することを明らかにした。さらに、圧縮試料中の Si の Q^3/Q^4 の比は、水の量が少ないにもかかわらず増加しており、このことは水分子が、OH に変化したことを示している。

他方、100・5GPa で 1 時間圧縮した試料について、X 線回折法、赤外・ラマン分光法測定を行った。

その結果から、シリカゲルサンプルは、100・5GPa、1 時間の圧縮によりほぼ完全にコーサイトに結晶化することが明らかとなった。この結果は、シリカゲルは低温及び短時間の圧縮で簡単にコーサイトに転移することを示した。この変化挙動は、シリカゲルの平均構造が主にコーサイトの基本構造単位である SiO_4 四面体の 4 員環構造で形成されていることによるもの、及び水の存在が転移を促進したと考えられる。

(3) シリカゲルの衝撃圧縮による構造変化

本研究では、合成したシリカゲル(含水量 22.8wt%) を熊本大学衝撃・極限環境研究センターの一段式火薬銃を用いて、10.5, 20.7, 30.9 GPa の衝撃圧力で圧縮した。衝撃実験後の回収試料について、粉末 X 線回折測定、赤外吸収測定、ラマン分光測定を行い、その構造変化を調べた。X 線回折図形の第一ピーク(First Sharp Diffraction Peak: FSDP)の位置の変化を解析した結果、30.9GPa の圧縮によりシリカゲルの SiO_4 四面体の 4 員環を基本とする中距離構造が、再構成され、6 員環構造などのより大きなリング構造をもつシリカガラス類似の構造に変化することを明らかにした。また、30.9GPa の圧縮により試料表面の吸着水ならびにシラノールはほぼ完全に脱水されるが、試料内部のシラノールは残存していることが明らかになった。また、衝撃圧縮に伴うシリカゲのネットワーク構造の変化には、水分子が関与していると推察された。

(4) シリカゲル-アミノ酸複合体の合成と構造解析

シリカゲルとアミノ酸(グリシン、L-セリン、L-アラニン)の複合体を Si エトキシド溶液を使用し、ゾル-ゲル法によって合成した。

シリカゲル-グリシン複合体

シリカゲル-グリシン複合体を Si エトキシドとグリシン試薬を用いて、ゾル-ゲル法により合成した。その結果、無色透明な複合体が得られた。得られた複合体試料を、X 線回折測定、ラマン分光測定を行いその構造を明らかにした。X 線回折測定結果から、複合体中のグリシン結晶はシリカゲルに溶けず結晶として含まれることが明らかになった。また、ラマンスペクトルの結果から、複合体中のグリシンの多くは、グリシン溶液として複合体中に含まれていることが明らかになった。

シリカゲル-L-セリン複合体

続いて、シリカゲル-L-セリン複合体(重量比 9:1)を Si エトキシドと L-セリン試薬を用いて、ゾル-ゲル法により合成した。その結果、無色透明な複合体が得られた(Fig.3)。



Fig.3 合成シリカゲル-L-セリン複合体

得られた複合体試料について、X 線回折及びラマン分光測定を行い、その結果から、複合体中で L-セリンは結晶及び溶液の形で取り込まれていることを明らかにした(Fig.4)。

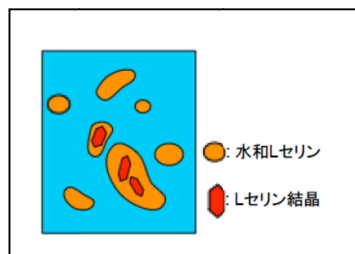


Fig.4 L-セリン-シリカゲル複合体の構造模式図

シリカゲル-L-アラニン複合体

また、シリカゲル-L-アラニン複合体(重量比 4:1)を Si エトキシドと L-アラニン試薬を用いて合成し、そのラマンスペクトルを測定した。得られたラマンスペクトルから、複合体中において L-アラニンは結晶相ならびに溶液と考えられる状態の 2 つの状態が含まれていることを明らかにした。

上記の 3 種のアミノ酸とシリカゲル複合体の合成実験の結果から、アミノ酸-シリカゲル複合体中でも、アミノ酸は分解されずに存在していることを明らかにした。また、X 線測定とラマン分光測定の結果を総合的に解析した結果、アミノ酸はシリカゲルと単純な

混合状態を形成するのではなく、結晶及び溶液の状態で複合体に含まれていることが分かった。アミノ酸は、シリカゲル中に含まれるシラノール基(Si-OH)及び水分子と水素結合を通して結合していると考えられる。

これらの結果は、ゾル-ゲル法で作成したシリカゲル-アミノ酸複合体は、彗星核の構成についてのGreenbergのモデルに類似した性質を持つことが期待できる。

よって、地球上の生命原料物質の起源としての彗星核の可能性を検討する為のモデル物質として、本研究で合成したシリカゲル-アミノ酸複合体は最適であると考えられる。そこで、次にシリカゲル-アミノ酸複合体の衝撃圧縮実験を行い、アミノ酸の変化や衝撃圧縮に対する耐性を検討する。

(5)シリカゲル-アミノ酸複合体の衝撃圧縮

ここでは合成したシリカゲル-アミノ酸複合体を衝撃圧縮することにより、生命原料物質を含む彗星核が地球に落下した際に、彗星核に含まれるアミノ酸がどのように変化するか、また、どの程度落下後残存するかについて明かにすることを旨とする。本研究では、シリカゲルとグリシン、セリン、アラニンの複合体を圧縮することによりそれぞれの変化及び衝撃圧縮耐性を明らかにする。また、アラニン複合体については、室温に加え低温(100K)で衝撃圧縮実験を行い、衝撃実験についての試料温度の影響を明らかにした。

シリカゲル-グリシン複合体の衝撃圧縮

まず、グリシン結晶のみについて、約30 GPaまでの衝撃圧力で圧縮した。衝撃圧縮から回収した試料をラマン分光法により分析した。その結果、グリシンは11GPaまでの圧縮では常圧相の型構造を持つが、18GPaの圧縮では型と高圧相である型が混在するようになり、30 GPaの圧縮では型結晶のみとなることが分かった。

シリカゲル-L-セリン複合体の衝撃圧縮

続いて、シリカゲル-L-セリン複合体をアミノ酸を含む彗星核のモデル物質と仮定し、熊本大学及び東京工業大学において一段式火薬銃を用いて約27GPaまでの衝撃圧縮実験を行った。回収した試料は、20GPa以上で圧縮された試料は色が白色から茶色に変化していた(Fig. 5)。この変化は、衝撃実験の際の高い残留熱によりアミノ酸が変質したことによると思われる。

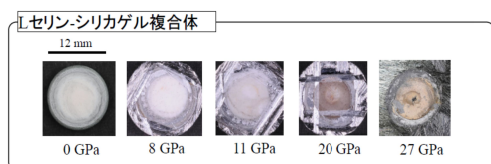


Fig.5 衝撃圧縮したL-セリン-シリカゲル複合体

衝撃圧縮した複合体試料について、X線回折測定、ラマン分光測定、及び赤外分光測定を行った。衝撃圧縮試料のX線回折パターンの分析から複合体中のL-セリン結晶は約20GPaの衝撃圧縮で消失し、結晶単体の場合より低圧で消失している。一方、20GPaで圧縮した試料のラマンスペクトルの分析から、この圧力ではL-セリンは水溶液状態で存在していることが明らかとなった。このことは、複合中ではL-セリンは圧縮により、シリカゲルの水と反応し溶液状に変化したと考えられる。その後、27GPaでの圧縮では溶液状のL-セリンは分解するとともに、シリカゲルの骨格構造はSiO₄四面体の4員環からシリカガラスにみられる6員環構造へと変化したものと考えられる。つまり、複合体は、約27GPaの圧縮で、アミノ酸は分解し、シリカガラスに類似した構造へ変化するものと考えられる。

他方、従来の研究(Blank, 2001)から、地球に落下する彗星の一部は、20GPa以下の圧力で地球に衝突すると報告されている。以上から、彗星内にアミノ酸が存在している場合、約20GPa以下の圧力で地球に衝突した場合には地表落下後もアミノ酸が存在し、原始地球にもたらされ、生命原料物質となった可能性が高いと結論した。

シリカゲル-L-アラニン複合体の衝撃圧縮

シリカゲル-L-アラニン複合体をアミノ酸を含む彗星核のモデル物質と仮定し、東京工業大学において一段式火薬銃を用いて約20GPaまでの衝撃圧縮実験を行った。

回収した衝撃圧縮サンプルについて、X線回折測定(Fig.6)及び赤外吸収スペクトルの測定を行った。

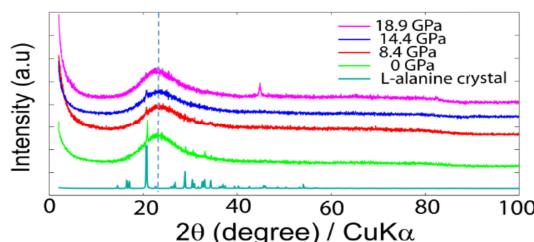


Fig.6 衝撃圧縮シリカゲル-L-アラニン複合体のX線回折パターン

X線回折測定の結果から、この複合体中のL-アラニン結晶は、約20GPaの衝撃圧縮で消失することが明らかになった。また、第一ピーク(First Sharp Diffraction Peak:FSDP)の位置は低角度側にシフトしており、SiO₄四面体の構造単位が4員環構造から6員環構造に変化し、シリカガラス中のSiO₄四面体の骨格構造に類似している。このことは、衝撃圧

縮によりシラノール基を持つシリカゲルの SiO_4 四面体が縮重合し、OH を解放したものと考えられる。

また、赤外吸収スペクトルの結果より、複合体中の L-アラニンの多くは溶液状態であることがわかった。また、衝撃圧力の増加に伴い、アミノ酸がわずかに減少し、約 15GPa から 20GPa の間で急激に減少、消失していることが明らかになった。

以上、シリカゲル-L-アラニン複合体は衝撃圧縮により約 15GPa から 20GPa への圧力の増加に伴い、アミノ酸が急激に分解され、その骨格をなすシリカゲルの縮重合が進みシリカガラス類似の構造へと変化することを明らかにした。

シリカゲル-アミノ酸複合体の衝撃圧縮 - アミノ酸の変化に伴う衝撃挙動の違い

本研究において、3種類のシリカゲル-アミノ酸複合体をゾルゲル法を用いて合成し、いずれも透明な複合体の作成に成功した。従来の彗星核についての研究に基づくと、本研究で作成した複合体は、彗星核物質のモデルとして適切であると考えられる。

他方、アミノ酸の違いにより複合体の衝撃挙動の違いについては、以下の結果となった。つまり、グリシン、L-セリン複合体に比べると L-アラニン複合体は衝撃圧縮に対して脆弱であることが明らかになった。この結果から、宇宙での存在度が同程度であれば、グリシン、L-セリンのほうが L-アラニンに比べて原子地球に多く存在することになるが、これについては今後検証する必要があると考えられる。

シリカゲルならびにシリカゲル-L-アラニン複合体の衝撃圧縮挙動にたいしての初期温度の影響 - 低温(100K)での衝撃圧縮実験 -

複合体を彗星核モデルと考え、宇宙空間での小惑星等との衝突時の現象を検討するためには、低温での衝撃実験を実施する必要がある。そこで、本研究では、低温(100K)においてもシリカゲル-アミノ酸複合体の衝撃実験を行い、室温での結果と比較することにより出発温度の効果を明らかにした。

本研究では、シリカゲル単体及びシリカゲル-L-アラニン複合体について、再度室温及び 100K で衝撃圧縮実験を行い、初期温度の効果を調べた。

シリカゲルの低温圧縮実験

ゾルゲル法で作成した、シリカゲルを東京工業大学応用セラミックス研究所の一段式火薬銃を用いて、出発温度を室温(293K)及び低温(100K)に保って両サンプルとも約 20GPa の衝撃圧力で圧縮した。低温実験サンプルホルダーごと液体窒素中で冷却し、100K に達した後、直ちに取出して、実験装置

に組み込んで衝撃実験を実施した。回収試料について、X線回折測定及び赤外分光測定を行った。

X線回折と赤外分光の結果より、低温で圧縮したサンプルの方が、表面シラノール基の脱水が抑制されていた。よって、約 20GPa の衝撃圧縮では、低温でシリカゲルの反応性が抑制され、 SiO_4 四面体の縮重合が抑えられるものと考えられる。

シリカゲル-L-アミノ酸複合体の低温圧縮実験

シリカゲルと同様に、合成したシリカゲル-L-アラニン複合体も前述のシリカゲルと同様の手順で、出発温度を室温(293K)及び低温(100K)に保って両サンプルとも約 25GPa の衝撃圧力で圧縮した。回収試料について、X線回折測定及び赤外分光測定を行った。解析の結果、室温での実験では、D体とL体からなるラセミ体が生成したが、低温での実験ではアラニンが消失した。このことは、アラニンは低温ではラセミ体に変化せず、分解したものと考えられる。

(6) まとめ

以上、本研究の結果から、シリカゲル-アミノ酸複合体は、宇宙空間で生命原料物質を保持する物質のモデルと考えることができ、彗星核モデルとしても最適であることを見出した。また、シリカゲル、アミノ酸に含まれる水やシラノール基は、比較的高い温度でも構造中に保持されることがあきらかとなり、彗星中で生成された生命原料物質が、地球原始生命体の出発材料となったと考えられる。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計10件)

奥野 正幸、衝撃圧縮ならびにプレス圧縮によるアミノ酸 シリカゲル複合体の構造変化とその応用、平成 25 年度東京工業大学共同利用研究報告書、査読無、18 巻、2014、49 - 51

Hiromi Nojiri, Masayuki Okuno, Hiroki Okudera, Toshiyuki Mizukami, Shoji Arai, Structural change of alkali feldspar by ball milling, J. Mineral. Petrol. Sci., 査読有、108、2013、267-277 DOI:10.2465/jmps.121122

Akane Arasuna, Masayuki Okuno, Massaki Akaogi, Tomoyuki Mizukami, Tsukasa Yokoyama, Hiroki Okudera, Shoji Arai, The role of water in coesite crystallization from silica gel, 査読有、Eur. J. Mineral., 25, 2013, 791-796

DOI:10.1127,0935-1221/2013/0025-233
1

Akane Arasuna, Masayuki Okuno, Hiroki Okudera, Tomoyuki Mizukami, Shoji Arai, Shi'ich Katayama, Mikio Koyano, Nobuyuki Ito、Structural change of synthetic opal by heat treatment, Phys. Chem. Mineral. , 査読有、40、2013、747-755

DOI:10.1007/s00269-013-0609-1

M.Miura, S.Arai, Ahmed H, Ahmed, T. Mizukami, M. Okuno、Podiform chromite classification revisited: A comparison of discordant and concordant chromite pods from Wadi Hilti, northern Oman ophiolite, J. Asian. Earth Sciences、査読有、59、2012、52-61
DOI:10.1016/j.jseaes.2012.05.008

〔学会発表〕(計 1 2 件)

多賀一彦、SiO₂ の衝撃圧縮による構造変化、第 55 回高圧討論会、2014 年 11 月 24 日、徳島大学(徳島市)

奥野正幸、彗星核モデルとしてのグリシン - シリカゲル複合体の衝撃圧縮、日本鉱物科学会 2014 年会、2014 年 9 月 18 日、熊本大学(熊本市)

奥野正幸、彗星核モデルとしての合成アミノ酸 - シリカゲル複合体の衝撃圧縮、日本地球惑星連合 2014 年大会、2014 年 5 月 1 日、パシフィコ横浜(横浜市)

村井拓朗、彗星モデル物質としてのアミノ酸 - シリカゲル複合体の衝撃圧縮、第 54 回高圧討論会、2013 年 11 月 15 日、朱鷺メッセ(新潟市)

荒砂 茜、100 5GPa までの圧縮によるシリカゲルの構造変化、日本鉱物科学会 2013 年年会、2013 年 9 月 12 日、筑波大学(つくば市)

A.Arasuna、Structural change of silica gel by compression up to 5GPa and 100、European Geoscience Union 2013、2013 年 4 月 10 日、ウィーン(オーストリア)

村井拓朗、衝撃圧縮に対するシリカゲル - アミノ酸複合体中のアミノ酸の安定性、第 53 回高圧討論会、2012 年 11 月 7 日、大阪大学(大阪市)

荒砂 茜、衝撃圧縮によるシリカゲルの構造変化と水の影響、第 53 回高圧討論会、2012 年 11 月 7 日、大阪大学(大阪市)

T. Murai、The evolution of silica gel structure by compression at room temperature、GeoRaman 10、2012 年 6 月 11 日、ナンシー(フランス)

A. Arasuna、The contribution of water to structural changes of silica gel under high pressure and temperature、GeoRaman 10、2012 年 6 月 11 日、ナンシー(フランス)

村井拓朗、シリカゲルの圧縮によるナノ

構造の変化、日本地球惑星連合 2012 年大会、2012 年 5 月 24 日、幕張メッセ(千葉市)

A.Arasuna、The structural change of silica gel by compression up to 10GPa、European Geoscience Union 2012、2012 年 4 月 24 日、ウィーン(オーストリア)

〔図書〕(計 2 件)

奥野正幸(分担)、日本結晶学会、日本の結晶学() 2014、153-153

6 . 研究組織

(1)研究代表者

奥野 正幸 (OKUNO, Masayuki)
金沢大学・自然システム学系・教授
研究者番号 : 40183032

(2)研究分担者

なし

(3)連携研究者

なし

(4)研究協力者

奥寺 浩樹 (OKUDERA, Hiroki)
真下 茂 (MASHIMO, Tsutomu)