

9. 水に溶ける素材から宇宙生物を形作る反応

炭素上で起こる化学反応

前の章までに、宇宙生物が炭素を中心元素とする有機化合物で構成されており、その誕生から進化まで水の中で進行する化学反応により為されている事を考えてきました。宇宙生物を形作る反応が可逆平衡反応で進むと考えられることから、宇宙生物の中の化学反応では自由エネルギーの変化を考えることが重要と思われます。自由エネルギーの大部分は結合エネルギーの総和で占められており、エントロピーによる寄与は微々たる物ですから、炭素の上の代表的な化学反応とその反応の前後での結合エネルギーの総和の変化を考えることにより、いろいろの化学変化が宇宙生物の中で起こりうることを理解できると思います。多種多様な炭素上の反応には大まかに分類すると置換反応、付加反応、脱離反応の3つの代表的な反応があります。

置換反応は炭素に結合している元素が他の元素と置き換わる反応です。例えば、図9-1に示すように炭素-ハロゲン結合が切れて、その代わりに水酸基が結合してアルコールが生成する反応や、ベンゼンの水素原子がニトロ基で置き換わるニトロ化反応などがあります。これらの反応は途中で不安定な状態を経るため活性化エネルギーが高く、厳しい反応条件を必要とします。そのため、宇宙生物の生命活動を維持するための化学反応としてはあまり起こらないのではないかと

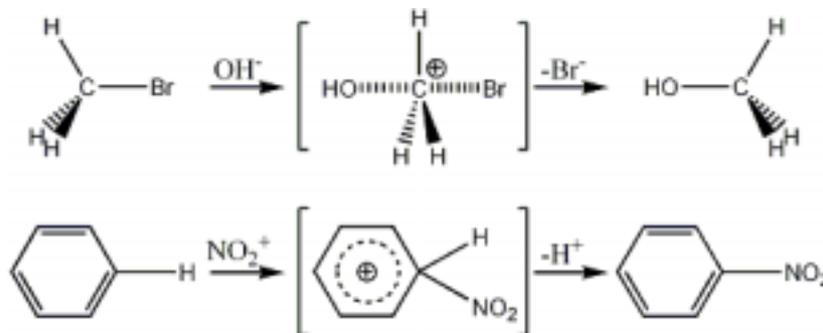


図9-1 置換反応とその中間体

思われます。

炭素=炭素2重結合の結合エネルギーは146kcal/molと見積もられていますが、これは炭素-炭素単結合の結合エネルギーとして見積もられている83kcal/molの2倍にははるかに及ばないものです。このことから2重結合の2本目の結合エネルギーは1本目の結合エネルギーよりもはるかに小さく、2本目の結合は容易に反応することを意味します。付加反応は図9-2に示すように、2重結合のこの2本目の結合が切断して代わりに他の分子が付く反応です。この反応では、



図9-2 付加反応とその中間体

反応の前後で自由エネルギーの変化が小さく、2重結合に水素、水、アンモニア、塩化水素、酢酸、塩素、臭素など種々の分子が容易に付加します。

脱離反応は図9-3に示すように付加反応の逆反応と考えることができます。当然、付加反応のときの自由エネルギー変化と同じように、脱離反応の自由エネルギー変化も小さなものです。付加反応と脱離反応はしばしば平衡状態にあり、反応条件の僅かな違いにより生成物が付加生成物に偏る場合と、脱離生成物に偏る場合があります。このように反応を大まかに見てみると、宇宙生物の誕生や進化において、炭素上の付加反応と脱離反応が主に起こっているものと思われます。しかし、宇宙生物の誕生から進化まで水の中で進行する化学反応によりなされ、素材となる物質



図9-3 脱離反応とその中間体

は水によく溶ける物質に限られているにもかかわらず、単なる炭素=炭素2重結合の化合物は水にあまり溶けません。そのため、単なる炭素=炭素2重結合の化合物の付加反応は宇宙生物の生命活動を維持するための化学反応としてはあまり起こらないのではないかと思います。

炭素=酸素2重結合の上の反応

炭素=酸素2重結合も炭素=炭素2重結合と同じように容易に付加反応をしますが、ほとんどの場合にかえって自由エネルギーの高い付加生成物になります。そのため、逆反応の脱離反応が速やかに進行する可逆平衡反応となり、脱離生成物が主成分となります。図9-4に示すように、反応基質の炭素=酸素2重結合化合物としてのカルボン酸にアンモニアが付加する反応では、中心の炭素に水酸基が2つとアミノ基の1つ付いた付加物が生成します。この付加生成物は比較的不安定なため速やかに脱離反応が進行します。この時、アンモニアが脱離反応すれば元のカルボ

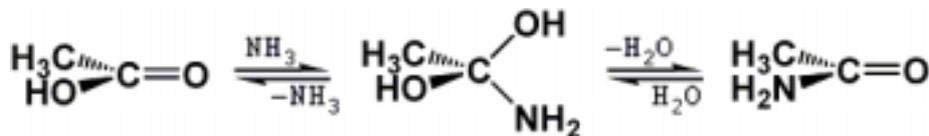


図9-4 炭素-炭素2重結合上の付加脱離反応とその中間体

ン酸に戻りますから、見かけの上で反応が進行しなかったこととなります。しかし、水が脱離すればアミドの生成が進行します。また、アミドに水が付加する反応でも、全く同じ付加物が生成します。この付加物からアンモニアが脱離すればカルボン酸に加水分解が進行したことになり、水が脱離すればアミドの戻り反応が進行しなかったこととなります。結果として、カルボン酸とアンモニアからアミドを生成する反応とアミドの加水分解は小さな自由エネルギー変化をもつ可逆平衡反応で、僅かな反応条件の違いによりどちらへの反応も進行します。

水に溶ける宇宙生物の素材であり炭素=酸素2重結合を持つカルボン酸は同じく水に溶けるアルコール類やアミン類の付加・脱離反応が進行すれば、あまり水に溶けないエステル類やアミド類を生成します。また、水に溶けないエステル類やアミド類は水に作用して逆の反応が進行し、水

に溶けるカルボン酸とアルコール類やアミン類に加水分解します。

りん酸とアルコール類の反応においても同じような付加・脱離反応が進行し、りん酸エステルが生成します。また、若干の熱エネルギーを加えると、りん酸同士が付加・脱離反応をすればピロりん酸が生成します。逆にピロりん酸が加水分解するときには若干の発熱反応になります。このピロりん酸の熱エネルギーの遣り取りは地球上の生物のエネルギー伝達のための ATP から ADP への変化において見る事が出来ます。

炭素の鎖はアルドール型反応で

お酒は全く酸っぱくありませんが、お酢はかなり酸っぱく感じます。分子の構造を調べてみると、お酒の中のエタノールもお酢の中の酢酸も炭素原子に水酸基が結合していますが、酸味の物差しとなる酸性度には大きな違いがあります。Brønsted の定義によれば酸の解離反応は可逆平衡ですから、極く小さな自由エネルギー差の違いで酸の強さが影響します。酸が解離して生成する陰イオンが安定であればあるほど解離しやすくなり、強い酸性を示します。

2重結合を構成する sp² 型の電子は正面で相互作用をして単結合を形成しますが、そのほかにその側面でも電子が相互作用して結合しています。この2重結合の隣に結合に関与していない電子対を持った原子や2重結合が結合しているときには、図 9-5 に示すように2重結合と電子対あ

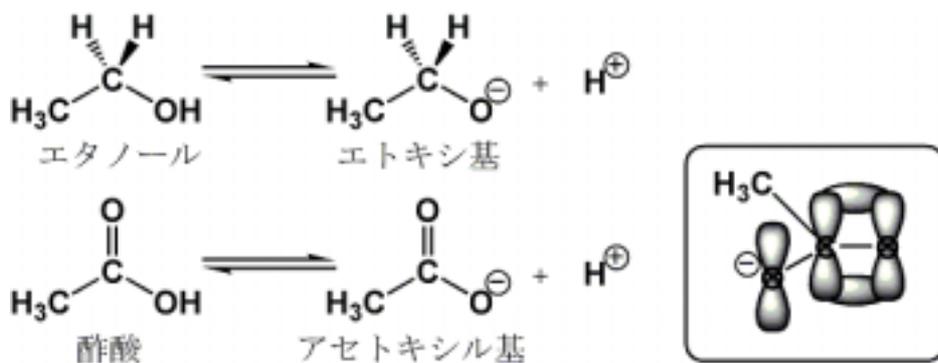


図9-5 酢酸の解離とアセトキシ陰イオンの安定化

るいは2重結合同士で側面の相互作用をします。このような相互作用を共鳴といい、僅かながらも結合エネルギーに安定化が起こります。カルボン酸が解離して生成するカルボキシ基は、炭素=酸素2重結合と陰イオンになった酸素の電子対との間の共鳴により大きく安定化します。そのため、酢酸などのカルボン酸類は比較的解離し易く、小さな pKa を示します。それに対して、アルコールが解離して生成するアルコキシ基ではこのような安定化の要因はほとんどありませんから、エタノールなどのアルコール類では弱い酸性しか示しません。つまり、この共鳴による安定化がお酒とお酢の味の違いを引き起こしていることとなります。

炭素=酸素2重結合と陰イオンになった酸素の電子対との間の共鳴により大きく安定化しているために、カルボン酸は解離し易く比較的強い酸性を示しています。炭素=酸素2重結合の隣の炭素に水素が結合している場合にも、共鳴による安定化が同じように起こりますから、僅かなが

ら水素陽イオンを解離します。結果として2重結合の隣の炭素は陰イオンとなりますから、近くにうろろうしている炭素=酸素の2重結合に付加反応が起こり、2分子の炭素=酸素2重結合化合物から炭素-炭素結合が新たに結ばれ2量化します。炭素=酸素2重結合を持つアセトアルデヒドにこの反応が進行しますと、図9-6のようにアルドールが生成しますので、このような炭素-炭素結合の形成反応をアルドール反応と呼んでいます。水素を持った炭素が隣接して結合する炭素=酸素2重結合化合物であれば、アルドール反応は酸性条件でも、塩基性条件でも容易に進行します。

宇宙生物が生命活動を維持するために必要とする多種多様な物質を考えると、多くの炭素原子が繰り返し結合した骨格の分子が宇宙生物を構成していると思われます。アルドール反応がいろいろな反応の条件で容易に進行して、炭素-炭素結合を形成しますから、二酸化炭素などの簡単な物質から宇宙生物を組織する複雑な物質を生産してゆく最も重要な反応と思われます。ちなみに、地球上の生物を構成している多種多様な物質のうちで、ステアリン酸などの脂肪酸類、薄荷や樟脳などのテルペン類、コレステロールなどのステロイド類は何れも酢酸からアルドール型反応により生物体内で生産されています。また、現在生息している植物が二酸化炭素からブドウ糖やセルロースを生産する反応にもアルドール反応と類似の反応が含まれていると考えられています。

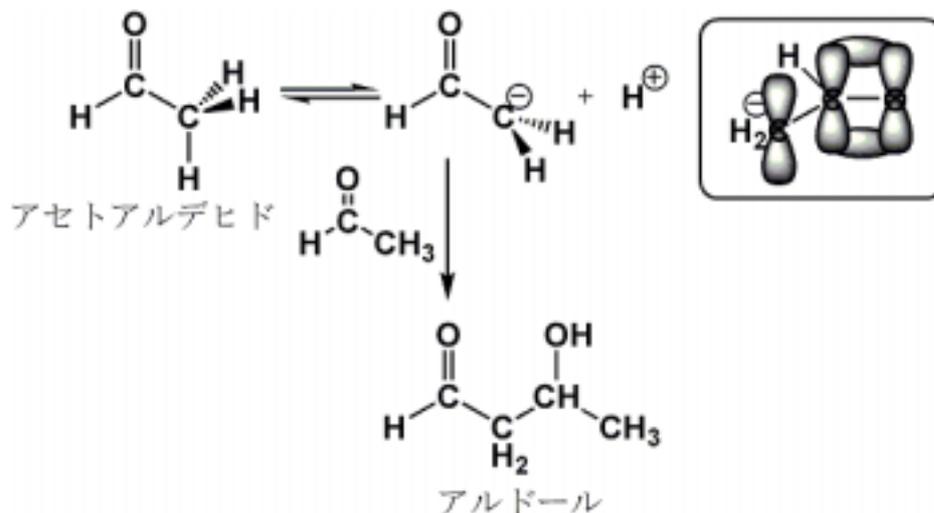


図9-6 アルドール反応の機構

宇宙生物の主要素材は高分子物質

宇宙生物を育む海は地球上と同じように水の海が最も適していると思われましたので、宇宙生物を構成する素材は液状の水に溶けるものでなくてはならないこととなります。しかし、宇宙生物が海の水に溶けてしまえば、張子の虎のように形も組織もが無くなってしまうため不適当と考えられます。つまり、柔軟性に富み、多種多様な役割を担う宇宙生物の材質が水には不溶で、しかも水によく溶ける素材から生み出されると考えられます。

分子量の小さな物質は分子間の相互作用が小さいため、物質固有の融点で液体の状態と固体の状態がはっきりと分かれていますから、柔軟性に富んだ固体で存在する物質は極めて稀にしかあり

ません。少し長い分子では、絡まるような相互作用が大きくなり、分子固有の性質のほかに、分子同士の絡まった集合体としての性質が現れ粘性が高くなってきます。分子量が 5000 以上の鎖状の物質では鎖が長いためにさらに絡まるような相互作用が大きくなり、こんがらかって解けなくなってしまいます。そのためもはや分子固有の性質よりも絡み合った集合体としての性質を示すようになります。このようにこんがらかって集合体としての性質を持つ物質を高分子物質と呼んでいますが、分子間の相互作用によりきちんと整列することが出来ず、高い温度では軟化し、低い温度ではガラス状に固化します。そして、広い温度範囲で柔軟性に富む性質を示します。前節で考えたように、高分子物質は素材が水と水素結合できる部分を持っていても水に溶け難い性質を示しますので、宇宙生物の材質に最も適していると思われます。

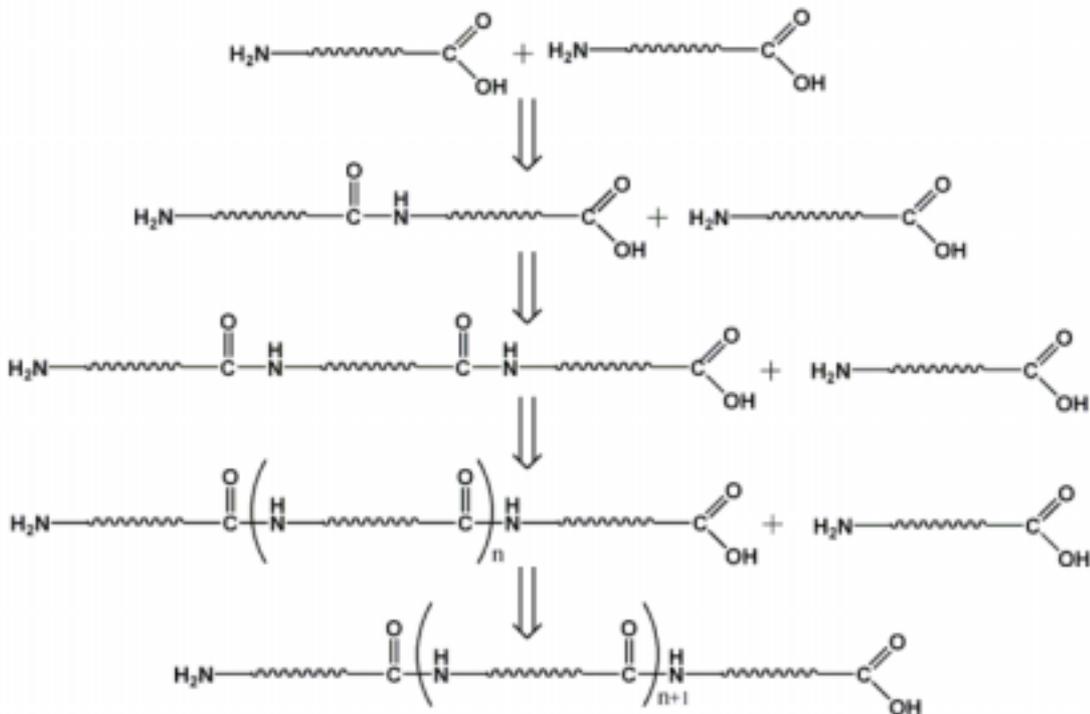


図9-7 アミド結合の繰り返しのによるポリペプチドの生成

ここで、この高分子物質がどのようにして生成してくるのか考えて見ましょう。図 9 - 7 の例に示すように、アミンとカルボン酸の 2 種の結合できる部分構造を持つ分子量 200 程度の小さな分子の単位が 2 単位結合した分子に成長してもアミンとカルボン酸の 2 種の結合できる部分構造が両末端に残ります。このような分子の単位は次々に結合して成長しても、同じくアミンとカルボン酸の 2 種の結合できる部分構造が両末端に残りますから、無限に長い鎖状のポリペプチド分子に連鎖的に成長してゆくことができます。つまり、高分子物質は 2 種の結合できる部分構造を持つ小さな分子の単位が無限に結合したものと考えられます。

1940 年頃に米国の Carothers という化学者はこの考えに基づいて、アジピン酸とヘキサメチレンジアミンという 2 種類の化合物からアミン部分とカルボン酸部分を両末端に持つ単位分子を調製し、この 2 つの結合できる部分を次々に反応させて、アミドを合成しました。この場合、常

に分子の両末端にはアミン部分とカルボン酸部分が残ри、非常に長い大きな分子の物質を合成することに成功しました。これはナイロンという商品名で繊維に加工され、靴下をはじめ多くの繊維製品として市場に売られるようになりました。

また図 9 - 8 に示すように、Ziegler と Natta はこの連鎖的な付加反応が AlCl_3 あるいは TiCl_4 により始まることを発明し、ポリエチレンやポリスチレンを工業的に作る事が出来るようになりました。

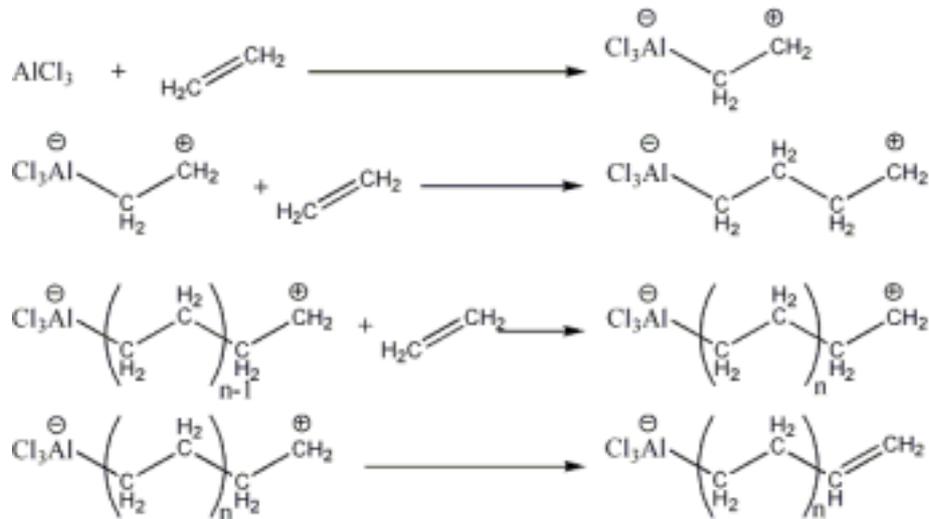


図9-8 イオン重合によるポリエチレンの生成

宇宙生物を構成する高分子物質の種類は何か

前章では宇宙生物を構成する素材が水によく溶けることから、アルコール類、アミン類や、カルボン酸、りん酸、スルホン酸などの酸類の何れかであろうと考えてきました。これらの素材から水の中で生成する高分子化合物を図 9 - 9 にまとめましたが、反応条件の温和な可逆平衡反応により生成する高分子物質はかなり限られてきます。アルコール類同士が反応するとエーテル結合を持つポリエーテル型の高分子物質となりますが、反応が可逆平衡反応でないため宇宙生物が利用するとは考えられません。アミン類同士が結合したポリアミン型の高分子物質も、生成する反応が厳しい反応条件を必要とする非可逆反応のため、宇宙生物が利用する可能性はあまりありません。しかし、ホルムアルデヒドやブドウ糖などのある種のアルデヒドに水やアルコールが付加反応してアセタールを生成しますので、分子の中にアルコールとアルデヒドの部分構造を持つ物質では、連鎖的にアセタールの結合を持つポリアセタール型の高分子化合物となり、宇宙生物を構成する素材として可能性があります。カルボン酸類やそのほかの酸類同士が反応すると、酸無水物の結合を持つため水の中ではあまり安定ではなく、そのような高分子物質は宇宙生物を構成する素材として可能性はあまり高くないと思われます。カルボン酸類やそのほかの酸類とアルコール類が付加・脱離反応すると、エステル結合を持つポリエステル型の高分子物質となり、宇宙

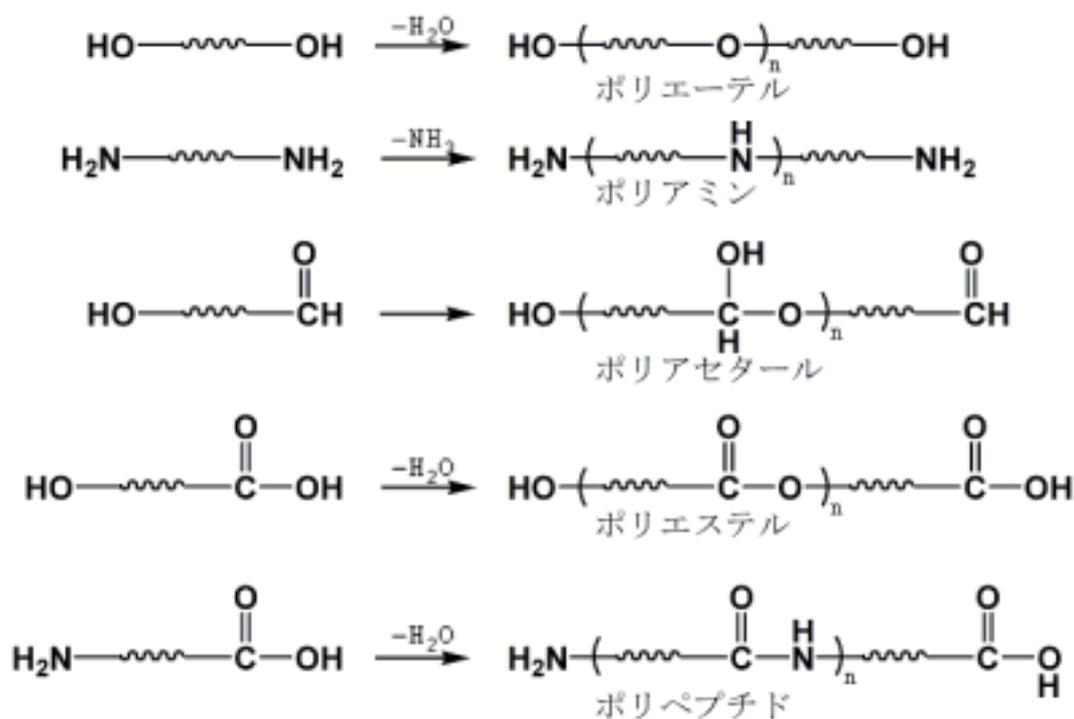


図9-9 水溶性物質から予想される高分子化合物

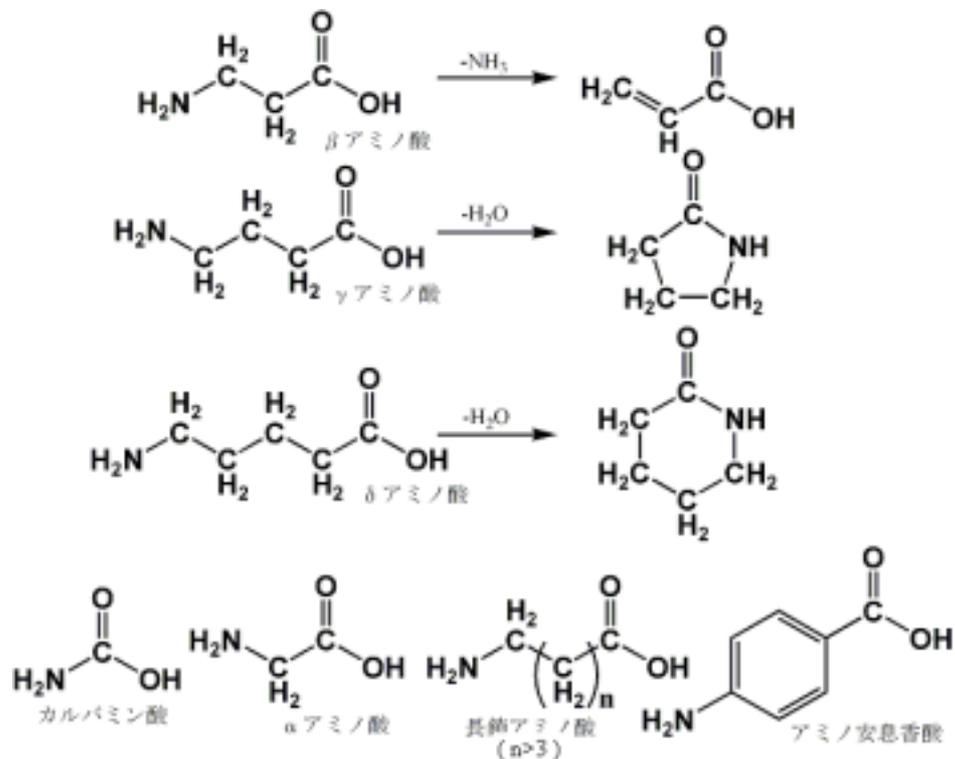


図9-10 各種アミノ酸類の構造

生物を構成する素材として極めて高い可能性を持っているように思われます。また、カルボン酸類やその他の酸類とアミン類が付加・脱離反応すると、アミド結合を持つポリペプチド型の高

分子物質となり同じように宇宙生物を構成する素材として極めて高い可能性を持っているように思われます。

分子の中にアルコール部分とカルボン酸部分を持つヒドロキシ酸やアミン部分とカルボン酸部分を持つアミノ酸はその単位物質同士で反応して高分子物質を構成することが出来るために、高分子物質の素材となる単位物質として可能性の高い素材と考えられます。特に、アミノ酸は単位物質の中に塩基性のアミン部分と酸性のカルボン酸部分を持つことから、酸性中性塩基性のいずれの条件においても水によく溶けるため、高分子物質の素材となる単位物質として可能性の極めて高い素材と考えられます。

アミン部分とカルボン酸部分を繋ぐ炭素の鎖の部分の長さの短いものからカルバミン酸、 β -アミノ酸、 γ -アミノ酸、 δ -アミノ酸、 ϵ -アミノ酸などの鎖状アミノ酸のほか、2つの部分をベンゼンで繋いだアミノ安息香酸もアミノ酸として図 9 - 10 に掲げたように考えられます。この中で β -アミノ酸は素材としても高分子物質としても比較的に不安定で宇宙生物が利用するとは考えられません。素材となる γ -アミノ酸、 δ -アミノ酸は高分子物質よりも環状の別の物質に容易に変化してしまい、高分子物質への変化には困難が伴います。2つの部分を繋ぐ炭素鎖の長さがさらに長い長鎖アミノ酸ではあまり水溶性が期待できないため、宇宙生物を構成する高分子物質の素材として適当とは思えません。カルバミン酸は反応するとポリウレタンとなりますが、その構造や性質は単純で多種多様に欠けます。アミノ安息香酸を単位とする高分子物質は剛直になり柔軟性に欠けます。結局、いろいろのアミノ酸の中で宇宙生物を構成する高分子物質の素材となるアミノ酸は β -アミノ酸をおいて他には無いこととなります。

因みに、地球上の植物は構成している素材としてポリアセタール型高分子物質のセルロースを、動物は β -アミノ酸を素材とするポリペプチド型高分子物質の蛋白質を利用しています。