

### 1. 粘土と生命

生命は3本の鎖であるともいわれる。その1本は糖鎖であって、免疫に関わっている。次の1本はアミノ酸の鎖、最後はヌクレオチド鎖であって、これらはそれぞれ酵素反応と遺伝情報を司っている。免疫、酵素、遺伝といった生命の基本が、鎖という1次元の高分子に託されている。

鎖を構成する糖、アミノ酸、ヌクレオチドの種類は数少なく抑えられていても、鎖の中で結合の序列が変わると別の鎖になるので、多様多彩な生命現象が進行する。この鎖の序列が生命の進化過程でどのように変化したのかという問いと並んで、鎖の構成成分のキラリティーが一方だけに限られているのはなぜかという問いが残る。

右向きの矢(→)と左向きの矢(←)を考える。これら一対の矢は、糸の上(1次元空間)で向き合っているかぎり、前後に動かしても二つの矢は重ならない。この意味で、左右一対の矢は1次元空間で互いに対掌体となる。同様にして、辺の長さの異なる三角形を考え、これを平面上に置いて鏡像体を作る。元の三角形とその鏡像体は、平面上でどのように動かしても、表裏を反転しない限り重なることはない。ここに挙げた1対の三角形は2次元空間で互いに対掌体となる。3次元空間での対掌体の好例は左右1対の手袋である。これらは空中でどのように回転させても重ならないので、互いに対掌体である。余談であるが、この論法を延長すると、左右1対の手袋も4次元空間では互いに重なるはずであるから、もはやこの次元では対掌体としての区別が消失する。このようにして、対掌体の存在はそれらが置かれる空間の次

元に関わっている。生命の本質が鎖であったり、その鎖の構成要素が対掌体の一方に限られるのも、遠いところでこの問題と関わりがあるのかも知れない。原始生命体の鎖が3次元空間ではなく、1次元や2次元といった低次元環境で創り出されたと考えるのはどうだろうか。そして、最初の生命の出現に際して、低次元環境となり得たものとして、鉱物の格子欠陥(kinkやdislocation)あるいは鉱物の表面や内部の層がしばしばその候補にあげられる。

### 2. 二つの粘土

モンモリロン石(monntmorilonite,  $Al_{5/3}Mg_{1/3}Si_4O_{10}(OH)_2W_{1/3} \cdot mH_2O$ ,  $W=K, Na, Ca$ )とハイドロタルク石(hydrotalcite,  $Mg_3Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$ )という二つの天然鉱物を比べてみる。前者はシリカとアルミナとマグネシアの混合物を主成分とし、火山岩が熱水や風化によって変質して生成する代表的なケイ酸塩粘土鉱物である。後者は水酸化マグネシウムと水酸化アルミニウムの混合物の炭酸塩であって、ジャモン岩やアスベスト鉱床中に産出する。これら二つの鉱物は化学組成や自然界での分布がはっきり違って互いに無関係であるが、この両者には、水に馴染むことと層状構造を有して表面や層間にイオンや分子を取り込むことという共通点がある。この性質によって、モンモリロン石族(表1)と同様に、ハイドロタルク石族(表2)は粘土(cray)と呼ばれることになる。しかし、この二つの粘土には、化学的に見逃すことのできない対照的特性がある。前者が陽イオン交換性を有するのに対して、後者

\*京化クラブ第156回例会(平成15年6月6日)にて講演

\*\*京都大学大学院 人間・環境学研究所

表 1. モンモリロン石族 (代表例)

monmorilonite	$Al_{5/3}Mg_{1/3}Si_4O_{10}(OH)_2W_{1/3} \cdot mH_2O$
biderite	$Al_2(Al_{1/3}Si_{11/3})O_{10}(OH)_2W_{1/3} \cdot mH_2O$
nontronite	$FeIII_2(Al_{1/2}, Si_{11/3})O_{10}(OH)_2W_{1/3} \cdot mH_2O$
hectorite	$(Mg_{8/3}, Li_{1/3})Si_4O_{10}(OH)_2W_{1/3} \cdot mH_2O$
saponite	$Mg_3(Al_{1/3}Si_{11/3})O_{10}(OH)_2W_{1/3} \cdot mH_2O$
sauconite	$(Zn_{2.40}Mg_{0.16}Al_{0.22}Fe^{III}_{0.17})(Al_{0.33}Si_{3.47}O_{10}(OH)_2(Ca_{1/2})_{0.23}Na_{0.09})$

表 2. ハイドロタルク石族

三方晶系	帯色	化学組成	六方晶系
hydrotalcite	白色～帯褐色	$Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$	manasseite
stichtite	バラ色	$Mg_6Cr_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$	barbertonite
pyroaurite	帯黄～黄白色	$Mg_6Fe^{III}_2(OH)_{16}CO_3 \cdot 4H_2O$	sjogrenite

は陰イオン交換性を有し、無機陰イオンのみならず有機陰イオンや極性の高い有機分子を層間に取り込むのである。また、後者の粘土は層状複合水酸化物 (Layered Double Hydroxide, LDH) として実験室で短時間に人工合成できるのである。

### 3. 陽の粘土と有機生命圏

#### — C. Ponnamperuma の総説から —

生命の起源と題する J. D. Bernal の著書 [1] の中に、「有機高分子の出現と粘土の役割」、「石英結晶と有機物の光学異性について」と題する節がある。原始大気から自然合成されたアミノ酸やそれに類縁の有機分子 [2] が粘土微粒子の表面に吸着され、紫外線による分解から保護されるとともに縮合して高分子を形成したとする提案である。また、粘土に混在する石英の光学的性質が有機分子の対掌体の選択に働いたという考え方である。有機生命圏の成立に関する粘土の役割は Bernal

の提案を嚆矢として、今日まで途切れることなく研究が続いている。Ponnamperuma ら [3] はこの分野の広範な研究を「粘土鉱物の役割」に焦点を置いて次のように分かりやすくまとめている。

粘土鉱物は、(i) 原始大気から生体単分子であるアミノ酸、核酸塩基、糖が生成する際にどのような効果を示したのか、(ii) 生成したアミノ酸をどの程度吸着させたのか、また、この吸着にアミノ酸の種類やその対掌体に関する選択性は見られるのか、(iii) ペプチド、タンパク、核酸塩基、ヌクレオシド、ヌクレオチド、脂肪酸をどの程度効果的に吸着するのか、(iv) アミノ酸の多量化、対掌体の選択的多量化、ヌクレオチドの多量化に関与するのかといった、有機生命圏の成立に関する最も本質的な問いにおいて、Ponnamperuma らは100編余の既報論文を精細に比較して、粘土鉱物の役割を次のように記している。

曰く、『粘土鉱物の役割の第一は、生体に関わ

る簡単な分子が原始大気から形成される際、粘土はその生成反応を促進し、援助した。粘土は反応経路の方向を制御したのではなく、その反応を促進したのである。第二は、粘土は生成物である生体分子を水溶液中から吸着し、その濃度を数桁に亘って上げた。アミノ酸と核酸塩基は低 pH 領域で陽イオン交換的に吸着して吸着量は最大値となるが、中性から弱アルカリ性でも吸着は双性イオンとの水素結合を通して、僅かであっても確実に起こる。生体有機分子の吸着において選択性が認められるのは、等電点が目立って異なっている分子の場合のみである。中性や酸性の分子より塩基性の分子の方が粘土によく吸着し、有機分子が生体関連であるかそうでないかという区別と吸着性との間には明確な関連性はない。アミノ酸と糖類で対掌体の優先的吸着を認めたとする研究報告もあるが、追試実験はいずれも否定的な結果に終わっている。粘土に対する優先的吸着が極めて慎重に調べられたのであるが、これまでのところこの問題に決定的な判断が下せるような証拠はない。粘土の動きの最後は、反応分子をその表面に保持すると共に生成した分子を内部の層に取り込み、紫外線による分解から保護する作用である。この作用を通して粘土が生体分子の縮合反応を促進したことはほぼ間違いのないところであるが、その動きが縮合反応の触媒と言えるような、直接的な関与をしめす証拠は何もない。』

また曰く、『Bernal は化学進化における粘土の役割として選択的吸着、縮合反応の触媒、有機分子の反復生成制御といった機能を挙げているが、これまでの実験結果はこの役割のごく一部を証明しているにすぎない。実験室実験で明らかになったことは、粘土の表面には電荷があって、これによって粘土の無機イオンが溶液中の有機イオンとイオン交換することである。有機分子の粘土への吸着には水素結合、イオン-双極子相互作用、ファンデアワールス力も加わるので、粘土表面では有

機分子の濃度が高くなる。化学進化の初段で有機の単分子が生成し、その縮合反応が粘土によって促進されたのは粘土表面に吸着した分子が極めて接近した状態におかれること、生成した縮合分子が反応環境の乾湿の繰り返しによって、粘土上で再配置しながらさらに縮合した。これが化学進化における粘土の役割である。粘土がオリゴマーの結合序列を選択的に誘導したり、モノヌクレオチドの縮合を促進したり、これら縮合体の結合序列を複製するための鋳型になったりする可能性は確かであるから、これに関しては一層の研究が必要である。粘土内部の限られた層空間内で起こるペプチドとオリゴヌクレオチドやその単量体との間の相互作用は今後研究されるべき大事な課題である。』

#### 4. 陰の粘土と生体分子

— G. Arrhenius の総合論文から —

モンモリロン石に代表されるケイ酸塩粘土鉱物の陽イオン交換性は、 $\text{SiO}_4$ -四面体を作る層の間に、 $\text{AlO}_6$ -八面体や  $\text{MgO}_6$ -八面体を含む層が存在することである。鉱物全体で  $(\text{SiO}_2)_n$  として電気的中性が保たれるのに対して、層中の  $\text{Si}^{4+}$  が  $\text{Al}^{3+}$  や  $\text{Mg}^{2+}$  で置換されると、置換が起こるごとに  $-1$  や  $-2$  といった負電荷が生じる。この電荷が陽イオン交換性を示し、粘土鉱物には  $\text{K}^+$ 、 $\text{Na}^+$ 、 $\text{Ca}^{2+}$  といった陽イオンが取り込まれている。

これに対して、陰イオン交換性粘土(表2)は、 $\text{Mg}(\text{OH})_2$  中の  $\text{Mg}^{2+}$  が三価の金属イオンに置換され、この置換位置に  $+1$  の陽電荷が生じ、これが陰電荷(陰イオン)の取り込みによって中和される。天然の鉱物でこの関係を見ると、ブルース石(burucite)の  $\text{Mg}(\text{OH})_2$  層において、 $\text{Mg}^{2+}$  イオンの一部が  $\text{Al}^{3+}$  に置換して生じた陽電荷が  $\text{CO}_3^{2-}$  の貫入によって中和され、ハイドロタルク石の組成となる。同様に、 $\text{Mg}^{2+}$  が  $\text{Cr}^{3+}$  や  $\text{Fe}^{3+}$  に置き換わると、それぞれスチタイトとパイロー

ライトの組成になり、鉱物の層間に  $\text{CO}_3^{2-}$  が取り込まれる。

ハイドロタルク石あるいはパイロオーライトと同形の化合物は、二価金属イオン  $[\text{M(II)}]$  と三価金属イオン  $[\text{M(III)}]$  の混合水溶液から層状複合水酸化物 ( $[\text{M(II)M(III)}]$ -LDH と略記) として比較的簡単に合成できる。

Arrenius ら [4] は,  $[\text{Ca(II)Al(III)}]$ ,  $[\text{Cu(II)Al(III)}]$ ,  $[\text{Fe(II)Al(III)}]$ ,  $[\text{Fe(II)Al(III)}]$ ,  $[\text{Fe(II)Fe(III)}]$ ,  $[\text{Mg(II)Al(III)}]$ ,  $[\text{Mg(II)Fe(III)}]$ ,  $[\text{Mn(II)Al(III)}]$ ,  $[\text{Mn(II)Fe(III)}]$ ,  $[\text{Mn(II)Y(III)}]$ ,  $[\text{Mn(II)Ga(III)}]$ ,  $[\text{Mn(II)In(III)}]$ ,  $[\text{Ni(II)Al(III)}]$ ,  $[\text{Ni(II)Fe(III)}]$ ,  $[\text{Zn(II)Al(III)}]$  といった各種 LDH の合成法を系統的に紹介し, 合成した LDH 中の  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{CO}_3^{2-}$  が  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{SiO}_4^{2-}$ ,  $\text{OH}^-$ ,  $\text{F}^-$ ,  $\text{Br}^-$ ,  $\text{I}^-$ ,  $\text{MoO}_4^{2-}$ ,  $\text{CrO}_4^{2-}$ ,  $\text{VO}_3^-$ , といった比較的小さい無機分子をはじめ, ドデシルリン酸, ポリリン酸, ヌクレオチド, RNA, カルボン酸といった大きい有機陰イオンや  $[\text{Fe(CN)}_6]^{3-}$  あるいは  $[\text{Fe(CN)}_6]^{4-}$  といった錯イオンと交換するようすを精細に比較した。一対の金属水酸化物層がつくる水酸基の層間に陰イオンが貫入し, LDH 全体の積層が完成する。ケイ酸塩粘土に比べて LDH の層間隔は拡大縮小に自由さがあるが, 貫入する陰イオンの種類が多いのが特徴である。大きなイオンの一例はドデシル硫酸であって, これによって LDH の層間隔は  $24\sim 31 \text{ \AA}$  まで拡大する。しかも, ドデシル硫酸分子は層間で法線方向に配向し, 硫酸イオン部分が水酸基層に結合し, 非イオン性部分は層の中間で向き合る。その結果, 粘土の層間に疎水性の面が形成され, この面に脂質や脂溶性の分子が入る。生体膜の進化過程を示唆しているようである。

## 5. おわりに — 金属水酸化物から LDH へ —

海洋に関する化学的研究と題する石橋らの108編

の論文は, 海洋を化学的に理解するという成果を遙かに超えて, 昨今, 環境化学や生命化学の分野に深く関わりつつある。この理由の一つは, 海水の研究に際して創案された金属水酸化物を共沈剤とする極微量化学成分の濃縮法が, 無機化学, 物理化学, 分析化学にまたがって体系的に研究されているからである。金属水酸化物の代表は水酸化鉄であるが, 後年, これに水酸化マグネシウムや塩基性硝酸ビスマスが加わり, 他方, 濃縮される成分は金属陽イオンから酸素酸陰イオンへ, また, 無機イオンから有機イオンへと広がった。この成果を借りて, 筆者は生体に関連する有機分子を金属水酸化物に吸着させ, その吸着機構を構造化学的に論じることを試みた [5-7]。しかし, 金属水酸化物と生体有機分子の組み合わせは無数に考えられるのに, 吸着が目立っておこる組合せは少数に限られた。この制約を打開するために, 金属水酸化物を混合することを考えた。例えば,  $\text{Mg(OH)}_2\text{-Al(OH)}_3\text{-Zr(OH)}_4$  を用いて, アミノ酸や糖を吸着させるという試みである。水酸化物の混合という試みは, 宗森らの研究が先行していて, アミノ酸の吸着が  $\text{Fe(OH)}_3$ ,  $\text{Cu(OH)}_2$ ,  $\text{Bi(OH)}_3$  を単独で用いるよりも,  $\text{Fe-Cu}$  [8] や  $\text{Fe-Bi}$  [9] を用いると目立って改善されると報じられている。混合水酸化物による有機物の吸着作用とその構造化学的理解には, LDH という捉え方が大事な働きをするようである。

本稿を閉じるにあたって, LDH に関する最近の話題を4件紹介する。

Whilton et al. [10] は,  $\text{Mg-Al-LDH}$  にアスパラギン酸やグルタミン酸を貫入させ, その複合体を加熱して層内でアミノ酸縮合体を生成させた。彼らはまた, LDH に直接アミノ酸縮合体を貫入させている。

Aisawa et al. [11] は,  $\text{Mg-Al-LDH}$  と  $\text{Zn-Al-LDH}$  に対する ribose と 2-deoxyribose の貫入を定量的に比較し, ペントースが貫入に際して示差

される構造化学的要因を考察している。DNAとRNAの進化に関わる問題が暗示されるが、実際に、これと並行してChoy et al. [12] は、Mg-ALDHとAMP, CMP, GMP, DNAとの複合体形成を精査している。

Mizutani et al. [13] は、ホルモース合成におけるLDHの触媒作用を調べている。単独の水酸化物を触媒とする従来のホルモース合成と対比すると、生命の化学進化で糖が合成された過程に近づくようである。

#### 引用文献

- [1] J. D. Bernal, *Proc. Phys. Soc.*, **62**, 37-558 (1949). 生命の起源：その物理学的基礎, 山口・鎮目共訳, 岩波新書119, (1952).
- [2] S. L. Miller, *Science*, **117**, 528(1953); *Biochim. Biophys. Acta*, **23**, 480(1957).
- [3] C. Ponnampertuma, A. Shimoyama, and E. Friebele, *Origin Life*, **12**, 9-40(1982).
- [4] K. Muma, W. Paplawsky, B. Gedulin, and G. Arrhenius, *Origins of Life*, **19**, 573-602(1989).
- [5] 堀智孝, 杉山裕子, 杉山雅人, *分析化学*, **43**, 965-970(1994).
- [6] T. Hori and M. Sugiyama, *Analyst*, **117**, 893-897(1992).
- [7] M. K. Koshikawa and T. Hori, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2**, 1497-1502(2000).
- [8] 石野二三枝, 青木豊明, 宗森, *日化誌*, **1982**, 681-684.
- [9] 石野二三枝, 宗森信, *日化誌*, **1983**, 1267-1279.
- [10] N. T. Whilton, P. J. Vickewrs, and S. Mann, *J. Mater. Chem.*, **7**, 1623-1629(1997).
- [11] S. Aisawa, H. Hirahatra, K. Ishiyama, W. Ogasawara, Y. Umetsu, and E. Narita, *Solid State Chem.*, in press.
- [12] J. -H. Choy, S.-Y. Kwak, J.-S. Park, Y.-J. Jeong, and J. Portier, *J. Amer. Chem. Soc.*, **121**, 1399-1400(1999).
- [13] T. Mizutani, Y. Miki, R. Nakashima, H. Fujita, and H. Ogoshi, *Bull. Chem., Soc. Jpn.*, **69**, 425-426(1996).