

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 29 年 6 月 9 日現在

機関番号：13901

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2013～2016

課題番号：25287147

研究課題名(和文) 氷衛星内部を想定した低温超高压環境における有機物の化学進化

研究課題名(英文) Static compression of organic materials under low temperature and ultra high pressure conditions to examine the chemical evolution in the interior of ice satellites

研究代表者

三村 耕一 (Mimura, Koichi)

名古屋大学・環境学研究科・准教授

研究者番号：80262848

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 14,300,000円

研究成果の概要(和文)：氷衛星内部における有機物の振る舞いを検討するため、有機物の低温における圧縮実験を試みた。ベンゼン、ナフタレン、アラニンを出発物質とした実験では、室温にもかかわらず重合反応が確認された。アラニン水溶液を出発物質とした実験では、ペプチド生成機構が脱水反応であるにもかかわらず、水の共存状態でペプチドが生成することを確認した。これは、アラニン水溶液を圧縮した際に、水が液体から固体へと相変化してアラニンが水から追い出されて分離、濃縮するために起こることが判った。以上の結果は、氷衛星内部が化学進化の場になり得ることを示唆するものである。

研究成果の概要(英文)：We performed the static compression of organic materials at low temperature, in order to examine the behavior of organic materials in the interior of ice satellites. Several starting materials (benzene, naphthalene, and alanine) changed into their polymers under low-temperature and ultra high-pressure conditions. The experiment using the aqueous solution of alanine as a starting material showed that even though the production of peptides was the dehydration, alanine peptides were produced from the solution. This result indicates that the concentration process can occur when the alanine solution freezes into high-pressure phases of ice, which may enhance the polymerization of alanine. The results described above suggest that the interior of satellites can be a field in which the chemical evolution occurs.

研究分野：地球化学

キーワード：氷衛星 低温超高压 有機物 生命の起源 ベンゼン アラニン ナフタレン 加圧濃縮

### 1. 研究開始当初の背景

氷衛星は、有機物を多量に含み、しかも、地下に液体の海を保持するため、生命存在の可能性が論じられてきた天体である。これら氷衛星における有機物の化学進化としては、表面付近での光反応や内部での熱反応が、これまで提案されてきた。最近になって、タイタンやガニメデの内部海から高压氷マントルにかけての温度圧力は $10^{-2}$ 、 $0.6$  GPa から  $30^{-2}$ 、 $2$  GPa と、天体内部としては特殊な温度圧力環境であることがわかってきた。このような低温超高压環境では、圧力が重要な反応推進要因となる。特に、生命の発生へとつながる有機物の重合反応において、圧力の重要性は言うまでもない。しかしながら、氷衛星内部で起こり得る低温超高压下での有機化学反応は、これまでほとんど注目されてこなかった。そのため、有機物の化学進化が起こる“場”としての氷衛星の重要性を検討するに至った。

### 2. 研究の目的

本研究の目的は、地球外生命探査のターゲットとなり得る氷衛星での有機物の化学進化において低温超高压反応が果たす役割を検討することである。この目的を達成するため、まず、単純な有機物を使用して低温超高压における有機化学反応の基礎データを獲得し、温度ではなく圧力に強く支配された反応機構の知見を得る。次に、氷衛星内部を想定した複雑系での実験をおこない、氷衛星内部に存在し得る有機物の化学組成推定する。最後に、低温超高压反応を氷衛星で起こる反応としてこれまでに提案されている光反応や熱反応と比較し、氷衛星での化学進化における低温超高压反応の重要性を検証する。

### 3. 研究の方法

ダイヤモンドアンビルセル (DAC) を用いて単純な有機物を加圧し、“その場観測”により試料の物性と化学的性質の変化を調べる。その際、DAC の圧力見積の方法も検討する。その後、ダブルトロイダルアンビル型対向アンビルで大容量の単純な有機物を加圧して得られた生成物を回収・分析し、低温超高压における有機物の反応機構を明らかにする。また、試料を周囲からの污染なしに回収する方法も検討する。さらに、出発物質を複雑な混合物に変更することで氷衛星内部を想定した実験を行い、氷衛星内部で起こり得る化学進化を考察する。

### 4. 研究成果

#### ((1) ベンゼンの加圧実験

ベンゼンを室温状態で様々な圧力環境に置き、そこで起こる反応を調べた。5 GPa、10 GPa、13 GPa、16 GPa で実験を行い、5 GPa、10 GPa では生成物が検出されなかったのに対して、13 GPa 以上ではベンゼンの 2 量体やナフタレン、ピフェニル、ターフェニルが検出された。

このことは、13 GPa 以上でベンゼンの重合反応が起きることを示す。さらに、16 GPa では 13 GPa よりも有意に生成量が増えることから、これらの物質を生成する反応は圧力によって引き起こされることが示唆された。生成物の化学組成から、この反応は、ベンゼン分子同士がパイ電子の重なりによって環化する反応と考えることが可能である。また、16 GPa の試料からは“白い不溶性物質”が検出され、この物質は、以前より報告されていた hydrogenated amorphous carbon (a-C:H) の可能性が高いことが明らかになった。そして、この a-C:H は低圧で生成し始めるナフタレン、ピフェニル、ターフェニルが、更なる圧力誘起反応を起こして生成するものと考えた。これらの研究結果をまとめ、国際誌 (Journal of Chemical Physics) にて発表した。

#### (2) ナフタレンの加圧実験

ナフタレンを室温超高压環境に置き、15 GPa を超える付近から反応が顕著に起こることを明らかにした。主要生成物は「ナフタレン 2 分子から 2 つの水素原子が抜けて生成する 2 量体 (分子量 254)」と「ナフタレン 2 分子から水素原子の損失なしに生成する 2 量体 (分子量 256)」であった。これらの生成物はベンゼンを室温超高压環境で反応させた際に検出された生成物と同様の特性を持つ。そのため、これらの物質の生成機構としては、圧力増加に伴い分子間距離が縮小し、ベンゼン環が重なって起こる圧力誘起反応が主要なものであると考えられる。また、ガスクロマト質量分析計のマスフラグメンタルパターンにおいて、分子イオンピークが非常に弱く、 $m/z = 228$  の強いピークに特徴付けられる物質が主要生成物として検出された。先のベンゼンの加圧実験においても、この物質と同様の特性を持つ物質が主要生成物として検出されたため、この特性を持つ物質は圧力誘起反応特有の生成物である可能性がある。

これらの研究成果をまとめ、国際誌 (Chemical Physics Letters) にて発表した。

#### (3) アラニン水溶液の加圧実験

アラニン水溶液を室温条件において、11 GPa まで加圧し、その生成物を回収、分析した。分析の結果、アラニン 2 量体は 5 GPa 以上、アラニン 3 量体は 7 GPa 以上の加圧条件下で生成することが明らかになった。その生成率は 2 量体、3 量体で、それぞれ 0.1 mol%、0.01 mol% であった。これらの生成率は非常に小さいが、有意な値であることが確認できた。これらの反応機構を考察した結果、圧力によって分子間距離が小さくなると共に分子振動により、分子同士が局所的に反応可能な距離にまでに近づいたために反応が起こったと考えられる。また、これらアラニンのペプチド生成は脱水反応であるにも関わらず、アラニン水溶液の加圧によって起こるため、今後の研究課題として注目に値することを示した。

これらの研究成果をまとめ、国際誌

(Chemical Communications)にて発表した。

#### (4) 水溶液の圧力濃縮

脱水反応であるペプチド反応が高圧下の水溶液中で起こることを解明するために、加圧下でのアラニン水溶液中のアラニンと水の存在状態を調べた。アラニン水溶液を加圧すると、水溶液中の水は固体(氷)になり、イオンとして存在したアラニンは氷の結晶間に固体として析出することが観察できた。つまり、水溶液中に存在するアラニンの加圧反応は、水との共存状態で起こるのではなく、無水状態で起こる圧力誘起反応であることが判った。これは、水溶液に圧力を作用させることによって溶質が濃縮無水化されることを意味し、水溶液の加圧反応(特に、脱水反応)にとって重要な反応過程の一つである。このアラニン水溶液の溶媒(水)が固体(氷)になることによって溶質(アラニン)が追い出されて濃縮する現象は、水溶液を低温にして起こる現象として以前より報告されている。加圧過程においても同様の現象が起こることを、本研究は初めて報告した。これらの研究成果をまとめ、国際誌(Chemistry Letters)にて発表した。

#### 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4件)

Takahashi S., Kagi H., Fujimoto C., Shinozaki A., Gotou H., Nishida T. and Mimura K. Pressure-induced freeze concentration of alanine aqueous solution as a novel field of chemical reaction. *Chem. Lett.* **46**, 2017, 334-337. 査読有

<http://dx.doi.org/10.1246/cl.160992>

Shinozaki A., Mimura K., Nishida T., Inoue T., Nakano S., and Kagi H. Stability and partial oligomerization of naphthalene under high pressure at room temperature. *Chem. Phys. Lett.* **662**, 2016, 263-267. 査読有

<https://doi.org/10.1016/j.cplett.2016.09.042>

Fujimoto C., Shinozaki A., Mimura K., Nishida T., Gotou H., Komatsu K. and Kagi H. Pressure - induced oligomerization of alanine at 25 °C. *ChemComm*, **51**, 2015, 13358-13361. 査読有

10.1039/C5CC03665H

Shinozaki A., Mimura K., Kagi H., Komatsu K., Noguchi N., and Gotou H. Pressure-induced oligomerization of benzene at room temperature as a precursory reaction of amorphization. *Journal of Chemical Physics* **141**, 2014, 084306. 査読有

<http://dx.doi.org/10.1063/1.4893870>

[学会発表](計15件)

篠崎彩子, 三村耕一, 西田民人 ピストンシリンダー型高温高圧発生装置による沈み込み帯での芳香族化合物の安定性と化学反応の検討. 2016年度日本地球化学会 63回年会, 大阪市立大学, 2016年9月14日-16日.

藤本千賀子, 鍵 裕之, 小松一生, 篠崎彩子, 三村耕一, 西田民人, 後藤弘匡 室温高圧下におけるアラニンからオリゴペプチド生成とそのメカニズム. 2016年度日本地球化学会 63回年会, 大阪市立大学, 2016年9月14日-16日.

北岡元気, 西田民人, 奥村文章, Wallis Simon, 森本 宏, 三村耕一 火成岩貫入による泥岩中有機物の組成変化とその熱履歴に関する研究. 2016年度日本地球化学会 63回年会, 大阪市立大学, 2016年9月14日-16日.

三村耕一, 岡田 陸, 西田民人 アラニン水溶液の衝撃反応. 2016年度日本地球化学会 63回年会, 大阪市立大学, 2016年9月14日-16日.

高橋修也, 鍵 裕之, 藤本千賀子, 小松一生, 篠崎彩子, 三村耕一, 西田民人 圧力誘起凍結濃縮によるアミノ酸の脱水縮合反応. 2016年度日本地球化学会 63回年会, 大阪市立大学, 2016年9月14日-16日.

G. Kitaoka, T. Nishida, H. Morimoto, K. Mimura Behavior of organic compounds in black shale heated by igneous intrusion. Goldschmidt 2016 パシフィコ横浜, 2016年6月26日-7月1日.

C. Fujimoto, A. Shinozaki, K. Mimura, T. Nishida, H. Gotou, K. Komatsu and H. Kagi Oligopeptide formation of alanine under high pressure at 25 °C. Goldschmidt 2016 パシフィコ横浜, 2016年6月26日-7月1日.

K. Mimura Shock reaction of organic materials. Goldschmidt 2016 パシフィコ横浜, 2016年6月26日-7月1日.

K. Mimura, T. Nishida Shock reaction of benzene up to 28.5 GPa -Experimental approach. Goldschmidt 2016 パシフィコ横浜, 2016年6月26日-7月1日.

T. Nishida, K. Mimura, H. Morimoto Shock reaction of benzene up to 28.5GPa - Statistical approach. Goldschmidt 2016 パシフィコ横浜, 2016年6月26日-7月1日.

篠崎彩子, 三村耕一, 井上徹, 小松一生, 後藤弘匡, 鍵 裕之 地球深部における芳香族炭化水素の化学進化. 2015年度日本地球化学会第62回年会, 横浜国立大学, 2015年9月16日-18日.

藤本千賀子, 篠崎彩子, 三村耕一, 西田民人, 後藤弘匡, 小松一生, 鍵 裕之 ア

ラニンの室温における圧力誘起ペプチド化 .  
2015 年度日本地球化学会第 62 回年会, 横  
浜国立大学, 2015 年 9 月 16 日-18 日 .

三村耕一, 西田民人 衝撃波による液体  
ベンゼンの反応 . 2015 年度日本地球化学会  
第 62 回年会, 横浜国立大学, 2015 年 9 月  
16 日-18 日 .

篠崎彩子, 三村耕一, 鍵 裕之, 小松一  
生, 野口直樹, 後藤弘匡 高压下における  
ベンゼンの安定性と重合反応 . 2014 年度日  
本地球化学会第 61 回年会, 富山大学, 2015  
年 9 月 16 日-18 日 .

篠崎彩子, 三村耕一, 鍵 裕之, 小松一  
生, 野口直樹, 後藤弘匡 室温高压下にお  
けるベンゼンの重合反応 . 高压討論会, 朱  
鷲メッセ 新潟コンベンションセンター,  
2013 年 11 月 14 日-16 日 .

## 6 . 研究組織

### (1) 研究代表者

三村 耕一 (MIMURA, Koichi)  
名古屋大学・大学院環境学研究科・准教授  
研究者番号 : 80262848

### (2) 研究分担者

鍵 裕之 (KAGI, Hiroyuki)  
東京大学・理学 (系) 研究科 (研究院)・  
教授  
研究者番号 : 70233666