

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 5 年 6 月 20 日現在

機関番号：13901

研究種目：挑戦的研究(萌芽)

研究期間：2017～2022

課題番号：17K18803

研究課題名(和文) 高分子誘導体化法による隕石有機物全分析の試み

研究課題名(英文) An Attempt to Analyze All Meteoric Organic Matter by Non-lipidic Polymer Derivatization Method

研究代表者

西田 民人(Nishida, Tamihito)

名古屋大学・環境学研究科・助教

研究者番号：60313988

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,800,000円

研究成果の概要(和文)：隕石有機物のうち、溶媒で抽出可能な可溶性有機物(SOM)および不溶性有機物(IOM)の分子種同定の新たな方法の検討した。隕石中SOM、IOMおよびIOMを加水分解物を非脂質性ポリカチオンと共有結合させた高分子誘導体をNMR法により構成する分子種の同定を試みた。既報の隕石有機物に相当する試薬および隕石有機物試料の高分子誘導体化法の条件検討を行った。隕石試料中のIOMについて、N-ベンゾイルフェニルヒドロキシルアミンにより無機塩を可溶化することで高収率が得られた。分子量数百から数万の非脂質性ポリカチオン分子を隕石試料に適用し、核磁気共鳴法ならびに質量分析が適用可能となった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

隕石有機物の分子レベルの研究において、溶媒抽出物を酸もしくはアルカリ加水分解を行う報告例が多く、有機物の組成と存在量の報告例は得られるが、隕石内の有機分子の存在形態(重合度や分子量等)に関する情報を得られない。そこで本研究は有機物を化学反応性の高い非脂質性ポリカチオン分子と結合させ高分子誘導体として回収し、有機分子を高分子誘導体の官能基として、核磁気共鳴法による化学構造解析から、隕石有機物を構成する分子種を検出することを試みた。隕石有機物を網羅的に官能基として持つ「隕石有機物-非脂質性ポリカチオン高分子」は、隕石有機物の全体像の把握への発展と物質探索に新しい窓を与える端緒となると考えている。

研究成果の概要(英文)： A new method for identifying the molecular species of soluble organic matter (SOM) and insoluble organic matter (IOM) in solvent-extractable meteorite organic matter was investigated. Molecular species of SOM, IOM, and IOM hydrolysates in meteorites were covalently bonded to non-lipidic polycations, and meteorite organic matter - polymer derivatives were identified by nuclear magnetic resonance and mass spectrometry. Reagents corresponding to previously reported meteorite organics and conditions for polymer derivatization of meteorite organics samples were investigated. IOM in meteorites was obtained in high yield by solubilization of inorganic salts with N-benzoylphenylhydroxylamine. Nuclear magnetic resonance and mass spectrometry were applicable to meteorite-non-lipidic polycationic molecules with ranging from 100 to 10k Da in meteorites.

研究分野：有機地球化学

キーワード：有機地球化学 隕石有機物 分子レベル分析 核磁気共鳴スペクトル法

1. 研究開始当初の背景

申請者らは、隕石試料において溶媒抽出による可溶性有機物を除去した隕石試料抽出残渣(不溶性有機物)に対し、アルカリ加水分解を行った結果、可溶性有機物中のカルボン酸に匹敵する量のカルボン酸が遊離され、カルボン酸が不溶性有機物にエステル結合していること、さらに酸加水分解を行った場合にも不溶性有機物からアミノ酸が遊離され、アミノ酸は不溶性有機物とアミド結合していることを発見した。隕石有機物の70%wt以上を占める不溶性有機物は、芳香族骨格にさまざまな官能基を有する不定形の高分子有機物と考えられてきたが、申請者らの結果は、「不溶性有機物には、可溶性有機物と同じ分子がエステル結合もしくはアミド結合して存在する。」ことを見出した。と同時に分子レベルでの隕石有機物分析において、便宜上大別されている「可溶性有機物」と「不溶性有機物」の枠組みは、隕石有機物の化学的実体を解明する上では限界があると考えられる。

2. 研究の目的

本研究は、人工高分子水溶性ポリマーであるポリエチレンジイミン誘導体化法を用いて隕石有機物の分子種の同定を目指した新しい手法の開発・提案すること、そして隕石、ひいては隕石母天体の有機物の化学像を明らかにし、宇宙における有機物分子種の探求およびその役割の解明を目的とした。

3. 研究の方法

隕石中に含まれる可溶性有機物、不溶性有機物、および不溶性有機物を加水分解して遊離する有機物(以下、加水分解後抽出物)の3画分に含まれる有機物に対して、それら有機物を化学反応性の高い非脂質性ポリカチオン分子と結合させ高分子誘導体として回収する。その方法論について、まず、非脂質性ポリカチオンの官能基と隕石有機物の官能基を結合させるための反応についてモデル物質(試薬)および岩石試料を用いて条件検討を行った。続いて実際に隕石試料を用いて「隕石有機物-ポリエチレンジイミン高分子」合成の反応条件の検討を行った。そして、可溶性有機物、不溶性有機物および加水分解後抽出物に含まれる有機分子を高分子誘導体の官能基として捉え、核磁気共鳴法によりその化学構造から、隕石有機物を構成する分子種を検出方法として有効かどうかを検討した。

4. 研究成果

隕石有機物への非脂質性ポリカチオン誘導体化法を適用した結果、隕石有機物の可溶性有機物、不溶性有機物、および不溶性有機物を加水分解して遊離する有機物について、1)アルデヒド基、ケト基をもつ有機物と共有結合を形成すること、2)カルボキシル基をもつ有機物とアミド結合を形成(3)糖及びエポキシ化合物によるアルキル化することが確認された。すなわち隕石有機物中の有機物のうち、地球上の生命体有機物の官能基をもつ有機物分子は、ほぼすべて「有機物 非脂質性ポリカチオン分子誘導体」を形成することがわかった。この誘導体の修飾官能基、すなわち、隕石有機物由来官能基

を精査することにより、隕石有機物の分子種の同定を行うことが可能となった。また隕石に含まれる有機分子は微量であり、これら単独では核磁気共鳴法の検出下限を下回る。検出下限以上の非脂質性ポリカチオン添加により「隕石有機物-非脂質性ポリカチオン高分子」を合成するため、隕石の化学情報を保持した有機物として分析下限を上回り、有機物分子も官能基データとして検出可能となることも明らかにした。すなわち、「隕石中に含まれる可溶性有機物、不溶性有機物および加水分解後抽出物を加水分解して遊離する有機物を高分子誘導体の官能基として捉え、その組成を明らかにする」ことは隕石有機物の化学像を明らかにする手段として有効である可能性を示すことができた。

隕石有機物を網羅的に官能基として持つ「隕石有機物-ポリエチレンイミン高分子」は、隕石有機物の全体像の把握への大きな発展が期待でき、物質探索に新しい窓を与えるうると考えられる。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計5件（うち査読付論文 5件/うち国際共著 2件/うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 Shinozaki Ayako, Mimura Koichi, Nishida Tamihito, Cody George D.	4. 巻 125
2. 論文標題 Polymerization Mechanism of Nitrogen-Containing Heteroaromatic Compound Under High-Pressure and High-Temperature Conditions	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry A	6. 最初と最後の頁 376 ~ 386
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 該当する

1. 著者名 Shinozaki Ayako, Mimura Koichi, Nishida Tamihito	4. 巻 9
2. 論文標題 Decomposition and oligomerization of 2,3-naphthyridine under high- pressure and high-temperature conditions	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 SCIENTIFIC REPORTS	6. 最初と最後の頁 1-9
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 該当する

1. 著者名 Mimura Koichi, Okada Riku, Nishida Tamihito	4. 巻 1566
2. 論文標題 Chiral gas chromatography of 2,5-diketopiperazines following a ring-opening derivatization method for complete isomeric separation	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Journal of Chromatography A	6. 最初と最後の頁 118 ~ 123
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1016/j.chroma.2018.06.051	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 Koichi Mimura, Tamihito Nishida	4. 巻 121(34)
2. 論文標題 Hydrogen and Hydrocarbon Gases, Polycyclic Aromatic Hydrocarbons, and Amorphous Carbon Produced by Multiple Shock Compression of Liquid Benzene up to 27.4 Gpa	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 The Journal of Physical Chemistry A	6. 最初と最後の頁 6471-6480
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Takahashi Shuya, Kagi Hiroyuki, Fujimoto Chikako, Shinozaki Ayako, Gotou Hirotada, Nishida Tamihito, Mimura Koichi	4. 巻 46(3)
2. 論文標題 Pressure-induced Freeze Concentration of Alanine Aqueous Solution as a Novel Field of Chemical Reaction	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Chemistry Letters	6. 最初と最後の頁 334 337
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計7件 (うち招待講演 0件 / うち国際学会 1件)

1. 発表者名 篠崎 彩子, 三村 耕一, 西田 民人, George Cody
2. 発表標題 沈み込み帯における窒素リザーバーとしての芳香族化合物
3. 学会等名 日本地球化学会年会 2019
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 藤本 千賀子, 鍵 裕之, 篠崎 彩子, 三村 耕一, 西田 民人, 後藤 弘匡
2. 発表標題 室温におけるアミノ酸の圧力誘起ペプチド化
3. 学会等名 日本地球化学会年会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 篠崎 彩子, 三村 耕一, 西田 民人
2. 発表標題 沈み込み帯の温度圧力条件における芳香族化合物中の窒素の挙動
3. 学会等名 日本地球化学会年会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Chikako Fujimoto, Hiroyuki Kagi, Koichi Mimura2 , Tamihito Nishida, Ayako Shinozaki, Hirotada Gotou, Kazuki Komatsu , Shuya Takahashi
2. 発表標題 Influence of existing water ice for pressure-induced formation of alanine oligopeptides at 25 °C
3. 学会等名 日本地球惑星科学連合2018年大会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 篠崎彩子, 三村耕一, 西田民人
2. 発表標題 高温高圧下における窒素含有芳香族化合物の化学反応
3. 学会等名 高圧討論会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 藤本千賀子、鍵裕之、篠崎彩子、三村耕一、西田民人、森井尚之、奈良雅之
2. 発表標題 "室温高圧下におけるアラニンのペプチド生成とスタンダード合成の検討 "
3. 学会等名 日本地球化学会年会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 Koichi Mimura, Riku Okada, Tamihito Nishida
2. 発表標題 Racemization of L-Alanine by impact shock
3. 学会等名 Goldschmidt 2017 (国際学会)
4. 発表年 2017年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究 分担 者	三村 耕一 (Mimura Koichi) (80262848)	名古屋大学・環境学研究科・教授 (13901)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------