

令和 4 年 6 月 13 日現在

機関番号：32661

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2018～2021

課題番号：18K03705

研究課題名（和文）ホモキラリティーの起源を星間アミノ酸に探る - キラル中心をもつ前駆体の分光学的研究

研究課題名（英文）A spectroscopic study of chiral precursors of amino acids

研究代表者

尾関 博之（OZEKI, Hiroyuki）

東邦大学・理学部・教授

研究者番号：70260031

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,400,000円

研究成果の概要（和文）：地球上の生命で実現しているアミノ酸や糖、核酸などのホモキラリティーの起源がどこにあるかという問題に取り組むためには、不斉炭素を持つキラルな生命素材物質の星間空間における探索が不可欠である。本研究では最も単純なキラルアミノ酸であるアラニンの前駆体の一つである5-メチルヒダントインについて、実験室分光を行った。ミリ波帯でのスペクトル探査の結果、振動基底状態および二種類の低エネルギー振動励起状態について、この分子の電波望遠鏡による探索に十分な精度の分子定数を決定することが出来た。

研究成果の学術的意義や社会的意義

地球生命の起源をさぐるという人類にとっての根源的な問題に対する一つの示唆として、生命を構成する様々な素材物質が地球上ではなく宇宙から供給されたとするシナリオが提唱されている。本研究では、地球に飛来する隕石中にも見出されている物質の内、不斉炭素を持ちキラリティーを発現する分子の一つである5-メチルヒダントインに着目し、この分子のミリ波帯実験室分光を行い、回転定数をはじめとする分子定数を精密に決定した。これにより、この分子を電波望遠鏡を用いた星間空間における探索が初めて可能になった。

研究成果の概要（英文）：To tackle the fundamental question of the origin of homochirality of amino acids, sugars, and nucleic acids realized in life on Earth, it is essential to search for chiral molecule relating to life materials in interstellar space. In this study, laboratory spectroscopy has been carried out on 5-methylhydantoin, one of the precursors of alanine, the simplest chiral amino acid. Spectral searches in the millimeter-wave region have allowed us to determine molecular constants for the vibrational ground state and two low-energy vibrational excited states with sufficient precision to search for this molecule with radio telescopes.

研究分野：分子分光学，星間化学

キーワード：ホモキラリティー 生命素材物質 ミリ波分光 アラニン前駆体 ヒダントイン類

1. 研究開始当初の背景

星間空間における分子の探索は、半世紀にも及ぶ歴史を持ち、これまでに二百種類以上の星間分子が検出されるに至っている。これらの分子の存在量や空間分布は、恒星の一生の中でダイナミックに変動し、逆にそのことが星間分子雲や星形成領域、あるいは晩期型星周辺雲といったさまざまな星間空間の物理環境に関する情報を得る貴重な手段となっている。これまでに同定された星間分子の過半は2 - 3原子分子であるが、3種類以上の元素からなる4原子以上の複雑な分子の検出例も、望遠鏡の感度向上と共に増加している。生命の誕生・存在にかかわるようなより大きな分子 - 例えば生命素材物質の構成分子等 - の検出もますます進んでいくであろうと考えられる。

生命の誕生に深くかかわる分子を、地球生物学を手掛かりに考えると、アミノ酸や糖、核酸、脂質などが挙げられる。こうした物質が生物学的に重要な機能を発揮する上では、基本構造となる分子のキラリティーの問題を避けて通ることはできない。分子のキラリティーとは、化学結合の組み換えなしに、自身の鏡像体（エナンチオマー）に重ね合わせられない性質のことを指す。分子を構成する炭素原子の4つの化学結合の相手が全て異なっているとき、その炭素を不斉炭素と呼ぶ。不斉炭素を持つ分子はキラリティーを発現し、右手系（D体）の分子と左手系（L体）の分子が存在することになる。図1に示すアラニンは不斉炭素を持つ最も単純なアミノ酸である。このアミノ酸を無生物的に合成すると、D体とL体は等量ずつ合成される。しかしながら、地球上の生命を構成するアミノ酸はアラニンに限らず全てL体である。同様に核酸を構成する糖（デオキシリボース）は全てD体からなり、片方の鏡像体が選択的に利用されている。こうした状態（ホモキラリティー）がどのような機構で実現するのかについては、理論・実験・観測の面から総合的に解明されなければならない。

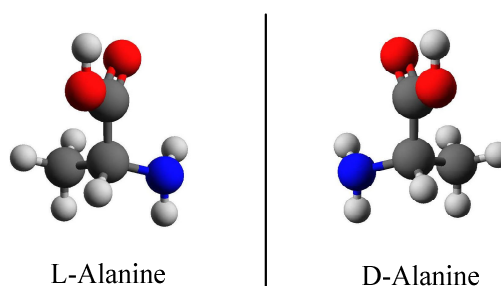


図1 アラニンの鏡像体

これまでに星間分子として検出された不斉炭素を持つ分子は、2016年に報告された酸化プロピレンの例にとどまっている。しかし、この分子の生命素材物質との関連は考えにくい。そもそもの問題として、キラリティーを持つ（不斉炭素を持つ）生命素材物質あるいはそれらの前駆体は、電波望遠鏡を用いた探索のために必要な分光学的情報が決定的に不足しており、今後それらの物質の参照情報に対する要求は増大することが考えられる。

2. 研究の目的

本研究においては不斉炭素を持つアミノ酸を生成する前駆体に着目し、それらを電波望遠鏡を用いて探索する上で必要な分光学的情報を明らかにすることを目指した。我々の研究グループはこれまでに、先行研究を集約することにより独自に構築したアミノ酸生成ネットワークを手掛かりとして、アミノ酸前駆体を研究対象として選んできた。中でもヒダントイン類はマーチソン隕石中にも見出され、加水分解により様々なアミノ酸を生成することから、ホモキラリティーの起源を探る上では重要な物質の一つであると考えられる。ヒダントイン類は五員環の5位の水素を他の官能基に置換することにより、様々なヒダントイン誘導体（5 - 置換ヒダントイン）を生成し、それらは同時にグリシンよりも複雑な様々なアミノ酸の前駆体になる。（図2）我々はヒダントイン類の中で最も単純な、 $R_1 = R_2 = H$ である分子（いわゆる“ヒダントイン”）について、初めて分光学的同定に成功したところであり、そのデータを用いて電波望遠鏡による探索を進めている。本研究においては、二番目に単純なヒダントイン類といえる、5 - メチルヒダントイン（ $R_1 = CH_3$, $R_2 = H$ ）について、マイクロ波からミリ波領域の実験室分光を行い、300GHzまでの周波数領域における静止周波数の精密決定を目指した。5 - メチルヒダントインは、5員環の5位の炭素が不斉炭素になっており、最も単純なキラルアミノ酸であるアラニンを加水分解により生成する、キラルな前駆体である。

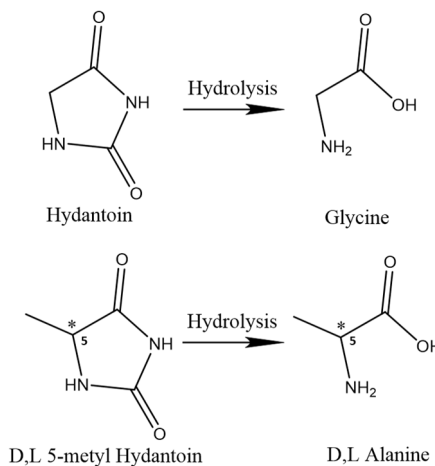


図2 ヒダントイン類とアミノ酸

3. 研究の方法

本研究に用いる実験室分光法は手法的には確立している。希薄な空間（ガラスセル）内に測定対象となる分子を導入、あるいは直接生成し、周波数を掃引しながら電磁波を照射することにより吸収スペクトルを測定する。我々のグループが維持している気相高分解能分光計は、ミリ波領域については80 ~ 190GHzの分光が可能であり、周波数変調法を用いることにより、高感度のス

ペクトル測定が可能である。得られたスペクトルは、吸収波形として Voigt 型を仮定するスペクトル形状解析プログラムを併用することにより、30 ~ 50kHzの周波数精度でスペクトル中心周波数を決定可能である。こうして得られた周波数データを、適切なモデルハミルトニアンを用いて回転定数をはじめとする分子定数を決定し、未測定の周波数領域についても、同等の周波数精度で予測する。こうして得られる周波数カタログは、周波数精度を速度分解能に換算しても 0.01kms^{-1} に相当するので、電波天文観測に資する分子輝線の参照情報としては十分な精度であると言える。

4. 研究成果

5 - メチルヒダントインの分光測定を始めるにあたり、スペクトルの出現予想を行うために分子構造、双極子能率、分子力場等を、密度汎関数法 (B3LYP) を用いて計算し、それらを基に分子の回転定数、および遠心力ひずみ定数を求めた。これらによると、5 - メチルヒダントインの回転定数は、A ~ 3595MHz, B ~ 1881MHz, C ~ 1309MHz、双極子能率はヒダントインと同様 *b* 軸方向の値が卓越 (約 2.4D) しているが、ヒダントインと異なる点として *a* 軸方向にもある程度の双極子能率をもつ (約 1.4D) ことが分かった。また、基準振動解析によれば、5 - メチルヒダントインはヒダントインよりも低エネルギー振動モードがより多く存在し、それらによるサテライトラインが観測されることが見込まれた。*b* 型遷移に加え、*a* 型遷移もある程度の強度を持って観測されることと併せて考えると、5 - メチルヒダントインの分光学的同定は、ヒダントインの場合よりも困難になることが予想された。

以上を踏まえ、160GHz帯で5 - メチルヒダントインの*b*型*R*枝遷移を見出す作業を進めたが、実験開始当初はスペクトルそのものがほとんど検出されなかった。既に我々の研究グループで同定に成功したヒダントインの分光測定における実験条件と比較したところ、回転定数が小さくなったことや低振動エネルギー状態が増えたことによる分配関数の増大以外に原因が見当たらなかった。この点への対処として、ガラスセルに投入する5 - メチルヒダントインの量を増加させることを試みたところ、ようやくスペクトルの観測ができるようになった。5 - メチルヒダントインは常温では固体の物質であり、スペクトル測定に必要な蒸気圧を得るために高温に加熱する必要がある。5 - メチルヒダントイン由来と考えられるスペクトルはガラスセルを100℃以上に加熱すると得られ、温度を上げるほどスペクトル強度が増した。150℃まで加熱した後、一旦硝子セルを冷却し、再び150℃まで加熱したところ、スペクトルが再現したことから、5 - メチルヒダントインは150℃までは分解しないと推測された。高温に加熱するとスペクトル強度は大きくなるが、その一方でスペクトルの測定可能時間が減ってしまう。これはガラスセル中で気化した5 - メチルヒダントインがセルの非加熱部に凝結してしまうためであった。すべての投入試料がセルの非加熱部に凝結してしまうまでの測定可能時間と、スペクトルの強度との兼ね合いをとり、本研究においてはガラスセルの温度を110℃前後に保って実験を行った。また、更に測定可能時間を延伸させるため、投入する5 - メチルヒダントイン試料を自前で大量に合成することを試みた。合成した試料の NMR データによると5 - メチルヒダントインに構造的に近い不純物がある程度含まれているが、おおむね純粋な試料約50gをセル内に留置することにより、連続最長15時間程度の測定が可能になった。

密度汎関数法により得られた回転定数 (B, C) から、5 - メチルヒダントインの*b*型*R*枝遷移が160GHz帯においておよそ2600MHz間隔で現れることが予想されたため、この周波数帯において10GHzの範囲でサーベイ測定を行った。これは1回の測定で50MHzの範囲をおよそ15分かけて測定 (スペクトルの積算を800回) を行い、それを繰り返すことにより10000MHz (= 10GHz)

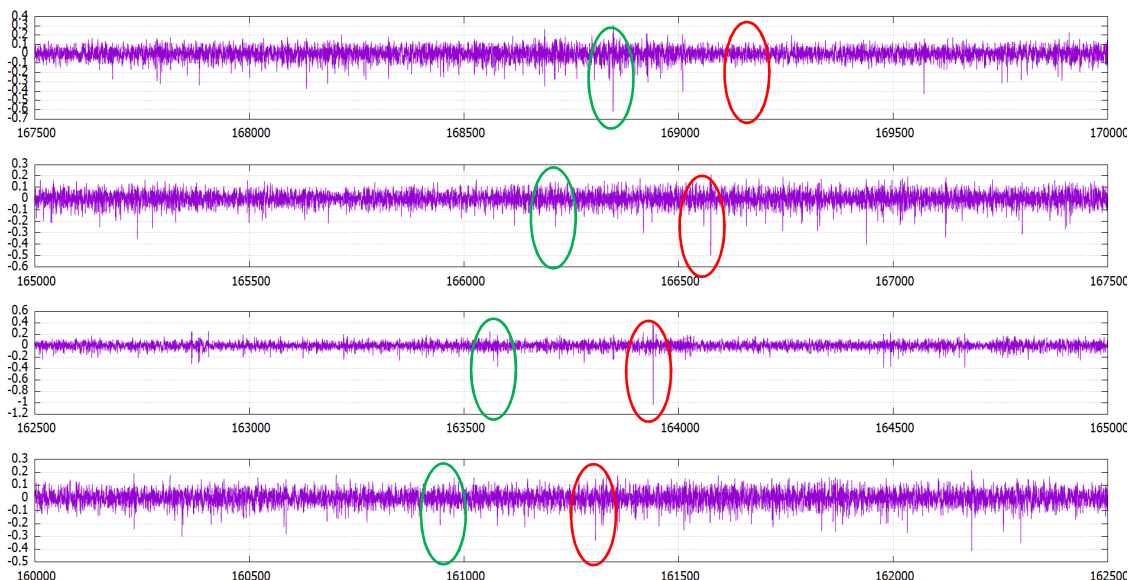


図3 160 ~ 170GHz のサーベイ測定の結果

の領域のスペクトルを取得するものである。この測定に正味 2 週間、試料の再充填などの時間も合わせると約 1 か月以上を要した。このサーベイ測定で得られたデータを図 3 に示す。ヒダントインの時と比較して、非常に雑音の多い(出現するスペクトルの強度が弱い)スペクトルしか得られなかったが、それでもその中から 2600MHz 間隔で出現するスペクトルを 2 セット見出すことが出来た(図中緑色および赤色の楕円で示す)。これらを起点として、量子数の帰属を進めていくことにより、振動基底状態にある 5 - メチルヒダントインの同定を行うことが出来た。サーベイ測定におけるスペクトル線の周波数精度は 100 ~ 500kHz であるため、同定したスペクトル線の精密周波数測定を行って 50kHz 以下の精度に改善した周波数データを用いて、試行的にモデルハミルトニアン(Watson A-reduced Hamiltonian)への当て嵌めを行い、回転定数(A, B, C)を求めた。それらの値は、密度汎関数法で予測した値と 1% 以内で一致しており、理論計算の精度と併せて考えると我々が帰属したスペクトル線が 5 - メチルヒダントイン由来であると結論するに十分であると判断することが出来た。

暫定的に求めた回転定数をはじめとする分子定数は、特に遠心力ひずみ定数の決定精度が悪かったため、測定データを増やして改善していく必要があった。そこで、160GHz 帯での測定を基準に、測定周波数範囲を高周波数側および低周波数側共に徐々に拡大していった。スペクトル周波数予想付近に出現するスペクトルの周波数精密測定を行い、そのデータを含めて再解析して周波数予想を作り直すという作業をスペクトルを 1 本測定するごとに繰り返すことにより、徐々に分子定数の精度を上げていった。このような一見冗長な方法をとらざるを得なかったのは、振動基底状態の α 型 R 枝遷移や、低エネルギー振動励起状態の b 型 R 枝遷移が同時に現れているため、非常に混同しやすい状況であったからである。スペクトル線の取違いは測定周波数範囲の拡大当初に特に発生した。とりわけ、K 構造といったシリーズを構成するスペクトル線の何本かを見込みで測定して、それらを一気に解析に供しようとした際に頻発したため、一本ごとにこの再解析・再予想を行うことが確実なやり方であるとの結論に至った。こうした作業を地道に繰り返し、同定できたスペクトル線の周波数領域が 110 ~ 180GHz の範囲まで拡大できた段階で、振動基底状態の未測定線の周波数予想値の推定誤差は、副量子数 K_a が比較的小さい遷移(概ね $K_a \leq 10$)については 100kHz 以下となり、振動基底状態の α 型遷移や振動励起状態の遷移と混同する恐れがほぼなくなった。これは電波望遠鏡による観測を行う上での参照情報として十分な精度を確保したことに対応する。

5 - メチルヒダントインの振動基底状態の帰属を進めていくのと並行して、振動励起状態の帰属も試みたところ、現在までに 5 種類の振動励起状態を「おおむね」帰属することができた。暫定的に帰属した振動励起状態の周波数データを基に求めた分子定数は、5 種類のうち 2 種類については、4 次の遠心力定数の符号および大きさが妥当であると考えられたが、残りの 3 種類については、測定データをたまたま説明する仮の(一時的の)値である可能性が高いと判断している。これは解析に用いている測定データのいずれかに帰属間違いがあり、それらを無理に説明しようとしているためと考えられるため、改めて測定データの吟味を行う必要がある。同様の指摘は、2021 年に International Symposium on Molecular Spectroscopy (イリノイ大学)において本研究の成果を報告した際に、Wisconsin 大学の研究者からも受けており、測定データの見直し作業をその研究者も交えて現在も進めているところである。一方で、2 種類の振動励起状態は、最低励起振動状態と 2 番目にエネルギー的に低い振動状態に対応するものと考えられ、これらについては分子定数としては十分な精度を持っていると判断している。そのため、測定および解析に多大な時間を要したが振動基底状態と併せて計 3 種類の状態の分子定数について公表するために、論文化を進めている段階である。帰属が確定した 2 種類の振動励起状態はいずれも 5 員環のねじれ振動によるものであり、密度汎関数法により求めた振動エネルギーは約 77cm^{-1} および 138cm^{-1} である。分子定数および分配関数の詳細については、現在投稿準備中の論文にて公表予定である。また周波数カタログについては、富山大学周波数アトラスに掲載を予定している。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計7件（うち招待講演 2件 / うち国際学会 4件）

1. 発表者名 M. Awadu, H. Ozeki, K. Kobayashi and S. Watanabe
2. 発表標題 Millimeter-wave spectra of 5-methyl hydantoin in its vibrationally excited states
3. 学会等名 International Symposium on Molecular Spectroscopy (国際学会)
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 粟津みなみ、尾関博之、渡邊総一郎、小林かおり
2. 発表標題 5-メチルヒダントインのマイクロ波分光
3. 学会等名 分子科学会オンライン討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Hiroyuki Ozeki, Minami Awatsu, and Kaori Kobayashi
2. 発表標題 MICROWAVE-WAVE SPECTROSCOPY OF 5-METHYL HYDANTOIN
3. 学会等名 74th International Symposium on Molecular Spectroscopy (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 粟津みなみ、尾関博之、渡邊 総一郎、小林 かおり
2. 発表標題 5-メチルヒダントインのマイクロ波分光
3. 学会等名 第13回分子科学討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Hiroyuki Ozeki
2. 発表標題 Far-Infrared Spectroscopy of Short-lived species
3. 学会等名 73rd International Symposium on Molecular Spectroscopy (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 尾関博之、谷岡美咲、小林かおり
2. 発表標題 NHDラジカルのテラヘルツスペクトル
3. 学会等名 第12回分子科学討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Hiroyuki Ozeki
2. 発表標題 Microwave spectroscopy of prebiotic molecules
3. 学会等名 Workshop on Interstellar Matter 2018 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

<p>Toyama Microwave Atlas http://www.sci.u-toyama.ac.jp/phys/4ken/atlas/</p>
--

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	小林 かおり (KOBAYASHI Kaori) (80397166)	富山大学・学術研究部理学系・教授 (13201)	

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			
米国	ウィスコンシン大学			