

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 12 日現在

機関番号：32661

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2012～2014

課題番号：24540238

研究課題名(和文) 星間空間におけるアミノ酸前駆体の探索に向けた分光学的研究

研究課題名(英文) Spectroscopic study of Amino-acid precursors for their searches in interstellar space

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) 3,700,000円

研究成果の概要(和文)：アミノ酸の生成機構として有力な経路の一つにストレッカー反応がある。この反応が星間空間において重要な役割を担っているかどうかは、前駆体となる分子の観測的研究を行うことで明らかになると考えられる。ストレッカー反応における最も単純なアミノ酸であるグリシンの前駆体は、アミノアセトニトリルとメタンイミンである。本研究では、ミリ波帯からテラヘルツ帯にわたる周波数範囲でこれらの分子および各種同位体の純回転スペクトルを測定し、分子定数を精密に決定した。その結果、ALMA望遠鏡の観測帯の上限である1 THzまでの分子輝線周波数を、観測を行う上で十分な周波数精度(100kHz以下)で予想することが可能となった。

研究成果の概要(英文)：Strecker reaction is thought to be one of the important pathways for the synthesis of amino acid. Observation of corresponding precursor molecules of the amino acid will give us some clues whether the reaction plays a crucial role in interstellar space or not. Glycine, the simplest amino acid, can be produced by Strecker reaction, directly from the precursor molecules, which are aminoacetonitrile and methanimine. In the present study, we measured pure rotational spectra of these amino acid precursors and its deuterium, carbon and nitrogen isotopologues in the millimeter-wave to terahertz frequency range, and have determined molecular constants precisely. With these results, the spectral line frequency data of the molecules are now available for astronomical observation with whole ALMA observation bands.

研究分野：分子分光学

キーワード：星間化学 分子分光データ 電波天文観測 アミノ酸 ストレッカー反応

1. 研究開始当初の背景

星間空間に原子だけでなく分子も存在することが明らかになってからおよそ半世紀が経過した。いわゆる「星間分子」の発見はこの間、主に電波領域の観測によってもたらされており、本研究着手段階においてその数は140種類余り、同位体を含めるとその倍近い数に及んでいる。

これまでに検出されている分子の過半は基本的な2-3原子分子であるが、その一方で3種類以上の原子からなる複雑な分子も、望遠鏡の感度の向上とともに星間空間での検出例が増加している。2011年に南米アタカマ高原で稼働を始めたALMAは、従来の電波望遠鏡に較べて大幅な感度向上が実現している。この望遠鏡を用いた観測によりこうした傾向はさらに加速すると考えられ、その延長として生命の誕生・存在に関わるようなより大きな分子の検出にもつながっていくことであろう。これはALMAの目標の一つにも掲げられている重要な課題でもある。

地球生物学を手掛かりに考えると、生命の誕生に深くかかわる分子としては、アミノ酸、糖、核酸、脂質などがある。これらを基本ユニットとしてペプチド、蛋白質、DNA、RNAといったより高次の生体物質の構築が可能になる。このうち、星間空間においては、最も単純な糖(単糖類)の一種であるグリコアルデヒドが銀河中心方向に見出されているのが、唯一の検出例である。本命ともいえるアミノ酸に関しては、もっとも単純な分子構造を持つグリシンですら星間空間での存在は確定しておらず、星間空間における生体関連分子の探査を手掛かりとした、「宇宙における生命」に関する研究はまだまだ揺籃期にあるといっても過言ではない。

2. 研究の目的

前項でも述べたとおり、星間空間におけるグリシンの探査は1979年の最初の報告以来40年近く進展がない。しかし、そもそも星間空間におけるアミノ酸の存在が、生命誕生に必須の条件かといえば必ずしもそうではないはずである。生命の発現に有利な環境条件が整った惑星に、アミノ酸の前駆体や原料となる物質が彗星や隕石によってもたらされ、一気に分子進化が進展するというシナリオも十分検討に値する。こうした問題に対して「星間化学」の立場から貢献できることは、アミノ酸の関わる様々な反応経路の節目に登場する分子を星間空間において網羅的に調べることである。特にアミノ酸の前駆体の探索は星間空間におけるアミノ酸の合成経路に制限を加えることが期待できる。こうして得られた観測的知見は、宇宙における生命を考える上で重要な手掛かりとなるはずで

ある。

本研究においては生体関連物質のうちアミノ酸、特にグリシンに焦点を絞り、その前駆体の分光測定を行うことを主たる目的とした。ただ、アミノ酸の生体内の代謝経路は非常に複雑で、もっとも単純なグリシンであっても、前駆体の候補物質は十種類近くに上る。しかし星間空間、あるいは生命誕生につながる惑星環境においてはこれらの代謝過程は重要ではなく、むしろ無機的な合成過程に注目すべきと考えた。この観点から有力な候補となりうるのが、ストレッカー反応と呼ばれる以下のプロセスである。

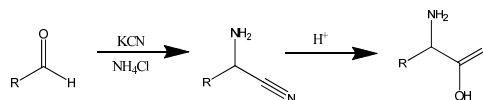


図1 ストレッカー反応

ストレッカー反応によるグリシンの生成は、アンモニアを出発物質として、ホルムアルデヒド→メタンイミン→アミノアセトニトリルという三種類の前駆体を経て起こる。最終段階の反応は加水分解反応である。これらの前駆体物質を電波望遠鏡で観測するために必要な遷移周波数情報・分光データはミリ波帯では実験室での分光測定(吸収スペクトル測定)がなされており、この周波数帯における観測には十分な精度の情報が整備されている。しかし、分子には遠心力歪効果があるため、未測定のスプリングからテラヘルツ帯の領域でのスペクトル線の周波数予想精度は悪化していく。ALMA望遠鏡は最高1 THzまでの観測が可能であることを考えると、すべての観測要求にはこたえられていないというのが現状である。

本研究においてはこれらの分子のスプリングからテラヘルツ帯までの吸収スペクトルを測定することにより、ALMAの全ての観測バンドで対応可能な分光データを提供することを目的とした。具体的には、分子輝線の静止周波数を50 kHz以下の精度で決定することを目指した。

3. 研究の方法

グリシン生成に至るストレッカー反応を構成する星間分子について、特にスプリングからテラヘルツ帯での観測に必要な分光データの取得を目指した。そのために東邦大学に設置されている気相高分解能分光高度計を用いて、対象分子の純回転スペクトルを測定し、マイクロ波領域からテラヘルツ領域までの周波数範囲で、吸収スペクトル測定を行った。その測定データをもとに分子定数を精密に決定し、ALMA全観測バンドで十分な精度をもつ静止周波数カタログを作成した。

4. 研究成果

(1) アミノアセトニトリル ($\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CN}$) の実験室分光測定

ストレッチャー反応の最終段階を占めるアミノアセトニトリルのスペクトルデータを整備することを本研究の着手第一段階とし、かつ最低限の獲得目標に設定した。アミノアセトニトリルについては1990年までにフランスの研究グループによるミリ波帯の先行研究があり、それに基づく分光情報がデータベース化されていた。しかし、データの基礎となる分子定数についてその詳細を検討してみると、必要以上に高次の遠心力歪定数が取り込まれており、この分子の物理的描像と合致しない傾向が見受けられた。そこで先行研究では未測定の高周波数帯での測定を行うことにより、この点を明らかにしようと考えた。

アミノアセトニトリルは分子の永久双極子能率が分子軸のa軸およびb軸両方向に射影成分を持つため、いわゆるa型遷移とb型遷移の両方が可能である。まずa型遷移について、サブミリ波帯の測定を行ったところ、我々が実験室での分光測定により明らかにした遷移周波数の値は、データベース上で予想されていたものと、予想に伴う誤差を考慮しても一致していないことが分かった。この傾向は高周波側になるほど顕著になり、400GHzより高い周波数領域ではそれまでの分光データベースが全く役に立たないことが明らかになった。

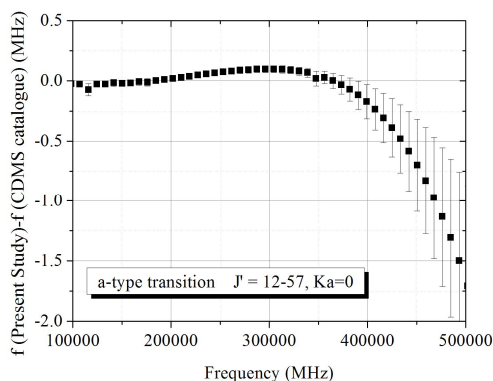


図2 アミノアセトニトリル遷移周波数の実測値と予想値の乖離

この原因は、b型遷移の測定を行うことで明らかになった。すなわち、先行研究においてb型遷移のスペクトルは10本測定されていたが、このうち5本に遷移量子数の帰属間違いがあり、これが分子定数の決定にあたり不要な高次遠心力歪項の導入をもたらしたものと結論できた。本研究ではサブミリ波帯からテラヘルツ帯で未測定のスเปクトル線492本について、周波数精度30-70kHz程度で遷移周波数を測定し、先行研究の帰属間違いを修正した上で、分子定数を改めて決定し直

した。これにより、2 THzまでのスペクトル線の遷移周波数が100 kHz以下の精度で予想することが可能になり、電波天文観測用のデータベースとして十分な信頼性を持つにいたったと判断できた。

星間分子の生成過程を探る一助として、その重水素置換体の観測がしばしば行われる。本研究ではアミノアセトニトリルのアミノ基の水素が重水素に置換された同位体種（一重水素置換体 (NHDCH_2CN) および二重水素置換体 ($\text{ND}_2\text{CH}_2\text{CN}$) の二種）についても分光測定を行った。

アミノアセトニトリル重水素置換体の先行研究は低周波領域で数本のスペクトルが測定されているのみであり、また一重水素置換体と二重水素置換体を効率よく生成するための条件について検討が必要であった。重水素の導入には重水との混合による置換反応を利用したが、同時に進行するはずの加水分解反応（これによりグリシンが生成する）との競合が問題になる。そこで両者の反応速度を液相クロマトグラフ質量分析計を用いて調べたところ、重水素置換反応の方が十分早く、我々の実験条件において加水分解反応はほぼ問題にならないことがわかった。以上を確認したうえで、アミノアセトニトリルノーマル種の分子定数を参考に、遠心力歪定数を予想し、重水素置換体のa型遷移のスペクトル探索を行ったところ、サブミリ波帯で遷移量子数の帰属に成功し、分子定数を精密に決定することができた。

この結果は学術論文として発表（発表論文）するとともに、天文学コミュニティへの情報提供を目的として、ドイツ・ケルン大学第一物理学研究所と米国ジェット推進研究所が共同運営する分子分光データベースへのデータ登録作業を行った。

(2) メタンイミン (CH_2NH) の実験室分光測定

ストレッチャー反応においてアミノアセトニトリルのさらに前段階に位置するメタンイミンは、ミリ波帯でのノーマル種 (CH_2NH) の分光データが1970年代に整備されており

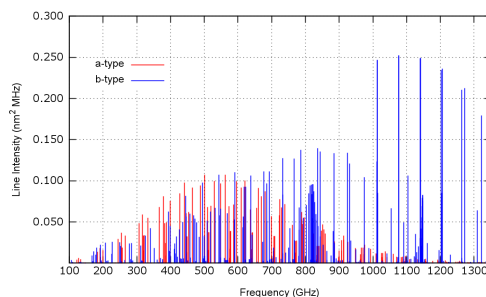


図3 75Kにおけるメタンイミンの輝線強度

それを基にして星間空間における検出がなされている。しかし、図3に示す通りこの分子はサブミリ波からテラヘルツ帯で最大の輝線強度を持つ。つまり今後この周波数帯での天文観測が重要になると同時に、同位体の観測が現実味を帯びてくるものと考えられた。そこで、ノーマル種、重水素置換体(CH_2ND)、炭素同位体($^{13}\text{CH}_2\text{NH}$)、窒素同位体($\text{CH}_2^{15}\text{NH}$)の四種類について、ミリ波からテラヘルツ帯にわたるスペクトル線の測定を行った。メタンイミンはジアミノエタンを800 Kで熱分解することにより生成させる。このジアミノエタンを重水と混合することにより重水素置換したジアミノエタンを合成し、それを熱分解することにより重水素置換体の測定を行った。一方で炭素および窒素同位体に関しては、自然同位体比のまま測定を行った。当然ノーマル種と比較してスペクトル線の強度は百分の一以下になるため、測定に要する時間は飛躍的に増大した。

最終的にすべての同位体について1.2 THzまでの周波数範囲で吸収スペクトルの精密測定を行い、それらを解析して分子定数を精密決定することにより、アミノアセトニトリルと同様に2 THzまでのスペクトル線の遷移周波数を100 kHz以下の精度で予想することが可能となった。この結果は欧州天文学会誌に掲載された(発表論文)。掲載と同時に既出の分子分光データベースへの登録作業を進め、天文学コミュニティへ情報提供を行った。またこの分子に関しては雑誌編集者から個別に欧州の天文学関連のデータアーカイブへの登録を勧められたため、ストラスブール大学天文学データセンターに対しても分光データの提供を行った。

(3) ヒドロキシルアミン(NH_2OH)等のスペクトル解析

本研究ではグリシンを生成するストレッカー反応を構成する前駆体分子であるアミノアセトニトリルとメタンイミンについて、最新鋭の電波天文観測施設(ALMA望遠鏡)に十分対応可能な参照データを提供することができた。この成果を踏まえ、星間空間で起こりうるグリシン生成の他の経路について文献調査を進めた。その結果、ストレッカー反応以外にも星間空間で十分起こりうる反応経路を構築することができ、生成経路上重要な役割を果たしていると考えられる分子をいくつか候補に挙げることができた。アミノラジカル(NH_2)やメチレンラジカル(CH_2)、ヒドロキシルアミン(NH_2OH)などがその例である。

特に最後に挙げたヒドロキシルアミンは基本的かつグリシン生成ネットワーク中で要衝を占める分子であるにもかかわらず、

まだ星間空間では未検出である。この分子はマイクロ波領域のスペクトル線周波数情報は比較的整備されているが、メタンイミン同様、スペクトル検出する上で強度的に有利になるテラヘルツ帯での解析が十分進んでいない。これがこの分子の観測的研究を妨げている最大の要素であると考え、本研究では1 THzを越す周波数領域での純回転スペクトルの測定を進めた。その結果、懸案であったc型遷移の予想および窒素核の核スピンによるスペクトル超微細分裂の帰属をほぼ確立するところまでこぎつけた。本報告書作成時点(2015年4月)、これらの測定データの最終整理中であり、その作業が終了次第、学術論文として報告する予定である。

アミノラジカルおよびメチレンラジカルについても重水素置換体についてテラヘルツ帯の測定を進め、いくつかの回転遷移の静止周波数を精密に決定することができた。これらの分子は実験室での生成法あるいは分子定数の決定について、改善すべき点や検討すべき点が残されており、研究経過報告を行った(学会発表)が、まだまとまった成果にはなっていない。どちらの分子も基本的な星間分子であり、星間空間における生体関連分子の生成にも何らかの役割を担っていると考えられる。これらの分子のサブミリ波からテラヘルツ帯にかけての実験室分光が今後の課題として残ったといえる。

5. 主な発表論文等

[雑誌論文](計2件)

Yuta Motoki, Fuya Isobe, Hiroyuki Ozeki, and Kaori Kobayashi, "Terahertz of methanimine and its isotopologues" *Astronomy & Astrophysics*, 査読有, 566, A28(6 pages) (2014).
DOI:10.1051/0004-6361/201423381.

Yuta Motoki, Yukari Tsunoda, Hiroyuki Ozeki, and Kaori Kobayashi, "Submillimeter-wave spectrum of Aminoacetonitrile and its deuterated isotopologues, possible precursor of the simplest amino acid, glycine" *Astrophys. J. Suppl.*, 査読有, 209, 23(6 pages) (2013).
DOI:10.1088/0067-0049/209/2/23.

[学会発表](計12件)

Kaori Kobayashi, Yuta Motoki, and Hiroyuki Ozeki, "Terahertz spectroscopy of the NHD radical", *Revolution in Astronomy with ALMA -The 3rd Year-*, 2014年12月8日-11日, 東京国際フォーラム(東京都千代田区).

尾関博之, Georges Wlodarczak, and Stephane Bailleux, "CD₂ ラジカルのテラヘルツ分光", 第 8 回分子科学討論会, 2014 年 9 月 24 日, 広島大学(広島県 東広島市).

Hiroyuki Ozeki, Georges Wlodarczak, and Stephane Bailleux, "Terahertz Spectroscopy of the Deuterated Methylene Radical, CD₂", The 23rd International Conference on High Resolution Molecular Spectroscopy", 2014 年 9 月 3 日, Bologna(Italy).

尾関博之, "生体関連分子の分光", 日本分光学会中部北陸支部北陸ブロック講演会, 2014 年 2 月 21 日, 富山大学(富山県 富山市).

尾関博之, "生体関連分子のミリ波・サブミリ波分光", ALMA Science Workshop, 2013 年 11 月 23 日, 国立天文台(東京都 三鷹市).

元木勇太, 尾関博之, 小林かおり, "アミノアセトニトリル重水素置換体のサブミリ波分光", 第 7 回分子科学討論会, 2013 年 9 月 24 日, 京都テルサ(京都府 京都市).

尾関博之, "Microwave spectroscopy of pre-biotic molecules", ALMA Science Workshop「宇宙と生命」, 2013 年 3 月 14 日, 国立天文台(東京都 三鷹市).

Yuta Motoki, Hiroyuki Ozeki, and Kaori Kobayashi, "Sub-millimeter spectroscopic study for detection of pre-biotic molecules in interstellar space", Workshop on Interstellar Matter 2012, 2012 年 10 月 17 日 - 19 日, 北海道大学(北海道 札幌市).

元木勇太, 尾関博之, 小林かおり, "メチレンイミンのミリ波サブミリ波分光", 第 6 回分子科学討論会, 2012 年 9 月 18 日, 東京大学(東京都文京区).

Yuta Motoki, Yukari Tsunoda, Hiroyuki Ozeki, and Kaori Kobayashi, "Millimeter and Submillimeter-wave spectrum of Aminoacetonitrile (NH₂CH₂CN)", The 67th International Symposium on Molecular Spectroscopy, 2012 年 6 月 19 日, Ohio(USA).

[その他]

本研究により得られた分光データは下記デ

ータベースから参照可能

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

The Cologne Database for Molecular Spectroscopy
<http://astro.uni-koeln.de/cdms/>

6. 研究組織

(1) 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

(2) 研究分担者

小林 かおり (KOBAYASHI, Kaori)
富山大学・大学院理工学研究部(理学)・
准教授
研究者番号: 80397166

(3) 研究協力者

シュテファン バユー (BAILLEUX, Stephane)

リール第一大学原子分子物理学研究所