

平成 30 年 6 月 5 日現在

機関番号：32661

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K05027

研究課題名(和文) 星間空間におけるアミノ酸生成ネットワークの総合的解明に向けた分光学的研究

研究課題名(英文) Spectroscopic studies for amino acid and its precursors

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) 3,500,000円

研究成果の概要(和文)：星間空間におけるアミノ酸をはじめとする生体関連物質の検出は電波望遠鏡による重要な観測目標の一つである。本研究では最も単純なアミノ酸であるグリシンの関わる化学反応ネットワークに着目し、それらを構成する分子のうち、広義のグリシン前駆体として特に重要と考えられるアミノアセトニトリル、ヒダントイン、およびアミノメタノールについて分光学的同定を目指した。その結果、前記二種類の物質の回転スペクトルの測定および帰属に成功し、分子定数を精密に決定した。ALMA望遠鏡の観測上限周波数である1THzまでの周波数範囲でこれらの物質の分子輝線観測を行う上で十分な精度の分光データベースを構築することができた。

研究成果の概要(英文)：We have constructed a chemical reaction network toward synthesis of glycine, the simplest amino acid, in interstellar space by comprehensive investigation of previous researches, and have identified several key molecules for synthesizing glycine. To date, most of these species are impossible to explore by radio-astronomy due to lack of relevant spectroscopic information. In this study we tried to observe rotational spectra of Aminoacetonitrile, Hydantoin, and Aminomethanol in the millimeter-wave to sub-millimeter-wave frequency region, all of which can be regarded as direct precursors of glycine in the chemical network. Spectroscopic characterization for former two species in their vibrational ground and excited states has been successfully made, and their molecular constants are accurately determined. Line frequency catalogues for these molecules have been established for astronomical observation with whole ALMA observation bands.

研究分野：分子分光学

キーワード：星間アミノ酸 ミリ波・サブミリ波分光 電波天文観測

1. 研究開始当初の背景

生命を構成する building block (生命素材物質) たるさまざまな分子の星間空間における探索が、電波望遠鏡によるスペクトル探査という手法を用いて精力的に行われている。しかし 40 年に及ぶ努力にもかかわらず、アミノ酸や糖、核酸といったこれらの分子のうち、確実な検出例として挙げられるのは、単糖類の一種ともみなすことが可能なグリコアルデヒドが銀河中心方向に見出されたという報告のみである。本命ともいえるアミノ酸に関しては最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いない。ALMA 望遠鏡の高感度をもってすればこうした閉塞状況は一気に打開する可能性は十分ある。しかし、そもそも生体物質の直接的な基本ユニットになる分子が星間空間に存在することが、地球上の生命の起源を宇宙空間に求めるという考えと調和するための必須の条件かといえ、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の整った惑星に、例えばアミノ酸の前駆体や原料となる物質が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。

この問題に対して星間化学の立場から貢献できることは、アミノ酸の関わるさまざまな反応経路の節目に登場する分子を網羅的に観測することである。我々はそれまでもっとも単純なアミノ酸であるグリシンの生成経路として古くから提唱されているストレッカー反応に着目し、その生成経路にあたる分子であるアミノアセトニトリルとメタンイミンの 2 種類の分子に対して分光学的同定を行い、スペクトル探査に必要な分光学的データベースを整備し、広く天文学コミュニティに公開した。併せて、星間空間におけるグリシンの生成経路としてこれまでどのようなものが提唱されているかという点について、一種のメタ解析を行い、関連する約 150 報の文献でそれぞれ述べられている主張をグリシン生成ネットワークとしてまとめた。このネットワーク図の作成を通して我々が得た知見は次の二点に集約される。

- A) これまでに提唱された数多のグリシン生成経路のうち経路上の全ての分子が星間空間で既検出となっているのは、ストレッカー反応のみである。
- B) ストレッカー反応以外の生成経路は経路上にある 1 種類以上の分子が未検出であるが、その大半は分光学的情報の不備によりスペクトル探査が未実施であることによる。

すなわち、観測的研究に基づくグリシン生成機構の検討はほとんど手付かずの状態であ

り、しかもその主たる要因は分光情報の不足に帰着する。

2. 研究の目的

アミノ酸はペプチドやたんぱく質の基本ユニットであるばかりではなく、生体内の代謝過程において脂肪酸やケトン体、コレステロールの原料にもなり、生命を構成する上でもっとも重要な物質であるといえる。そこで、本研究では、最も構造が単純なアミノ酸であるグリシンに着目し、その生成に関わる分子の探索に必要な分光情報の獲得を目指す。我々が独自に作成したグリシン生成ネットワークを拠り所として、グリシン生成経路の鍵となり、かつ分光学的に未同定な分子である、ヒドロキシルアミン、ヒダントイン、アミノメタノールの三種類の分子を第一標的として、これらの分子のミリ波からサブミリ波 - テラヘルツ領域の実験室分光を行い、1THz 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。

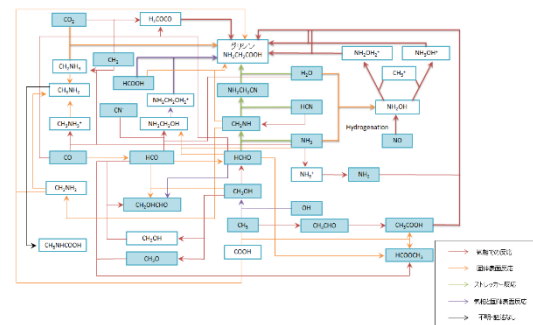


図1 グリシン生成ネットワーク (色付けの分子は星間空間で既検出)

3. 研究の方法

グリシン生成ネットワークの中で重要な役割を果たすと考えられる 3 種類の分子を中心に、ミリ波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。ミリ波からテラヘルツ帯にかけての実験室スペクトル測定自身は、手法的にはすでに確立しているものであり、純粋な気相状になった測定試料を得ることさえできれば、星間空間での探索に十分な周波数精度でスペクトル線の周波数を測定することができる。しかし、本研究において最初のターゲットとした 3 種類の分子はいずれも実験室環境では不安定であったり、何らかの熱処理をしなければ気相中に十分な量の分子を生成することができなかつたりする。そこで本研究においては、1) 高効率で測定対象の分子を生成させる方法、および、2) 分解などにより不純物由来のスペクトル混入が予想される場合、当該スペクトル成分を効率よく抽出する方法 の二点について検討を行ったうえで、実験に着手した。

スペクトル測定は東邦大学に設置されている周波数変調型気相高分解能分光光度計を用い、75-180GHz、350-550GHz、および1100-1550GHzの周波数範囲で行った。測定データを基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（おおむね50kHz）を持つ周波数カタログの構築を目指した。

4. 研究成果

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

これまでの研究においてストレッカー反応の最終段階を占めるアミノアセトニトリルのミリ波帯からサブミリ波帯におけるスペクトル測定を行ってきた。振動基底状態のスペクトルはフランスのグループにより1990年代に行われた先行研究で仮定されていた高次の遠心力歪定数に問題があり、high-J、あるいはhigh-Kaの遷移周波数の精度が高くなかった。^{1),2)} これを改善し、b型遷移の帰属間違いを修正することで1THzまで十分な周波数精度をもつカタログを構築し、2013年に学術論文として報告した。³⁾ この研究において、振動基底状態のスペクトル線の周囲に多数の“サテライトスペクトル”が見出されており、我々は、これらを振動励起状態にあるアミノアセトニトリルのスペクトル線由来であると推定していた。

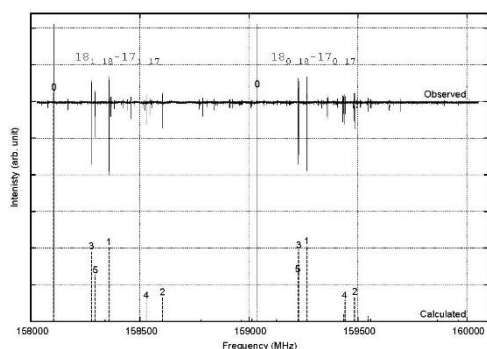


図2 159GHz帯におけるアミノアセトニトリル振動励起状態のスペクトル線

アミノアセトニトリルはこれまでに暗黒星雲よりも温度が若干高い銀河中心方向で見出されており、励起状態に分子が分布していることが十分考えられる。そこで本研究においてはまず、この問題を解決することとした。

アミノアセトニトリルは全部で18種類の基準振動がある。本研究では6種類の振動励起状態（励起状態の基音、倍音、および結合音）について帰属したが、スペクトル線の強度や摂動の起こり方などを参考に、振動エネルギーの低い ν_{11} , ν_{17} , および ν_{18} について、詳細な解析を行った。

3種類の振動励起状態のうち、 ν_{17} は他の振動励起状態との相互作用が見られず、スペクトル線の解析に大きな問題はなかったが、 ν_{11} , および ν_{18} は特にKa = 7以上のスペクトル線が最大で数十MHzシフトしていることがわかった。これらを ν_{17} , および ν_{18} の間のa型コリオリ相互作用によるものと考え、解析を行ったところ、ほぼ説明することができた。 ν_{17} と ν_{18} 状態間のエネルギー差はおよそ1029GHz (34cm^{-1})と求められたが、これは観測された ν_{17} と ν_{18} の振動励起状態のスペクトルの強度比と矛盾しない結果であった。

それぞれの振動励起状態を個別に取り扱った場合の解析誤差はrmsで数百kHzあったが、 ν_{17} , および ν_{18} のコリオリ相互作用を考慮することにより、30kHz以下で遷移周波数を説明できるようになった。これにより、既報告の振動基底状態だけでなく、天文学的に重要と考えられる低エネルギー振動励起状態 ν_{11} , ν_{17} , および ν_{18} についても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。

この結果は学術論文として発表（発表論文）すると共に、天文学コミュニティへの情報提供を目的として、富山大学およびドイツケルン大学第一物理学研究所がそれぞれ運用する分子分光データベースへの登録を行った。

(2) ヒダントインの実験室分光測定

ヒダントイン (Imidazolidine-2,4-dione) は化学式 $\text{C}_3\text{H}_4\text{N}_2\text{O}_2$ であらわされる5員環化合物である。カルボニル化合物からBucherer-Bergs反応により生成し、水和によりグリシンを生成することが分かっている。また5員環の5位の二個の水素がアルキル基で置換された5-置換ヒダントイン類は、水和によりグリシンより複雑な多彩なアミノ酸類を生成する。またヒダントインは、地球に飛来する隕石中からも検出されており、⁴⁾このようにしてもたらされたヒダントインが原始海の中でオリゴペプチドの原材料になった可能性が指摘されている。⁵⁾ 星間空間における探査は分光学的情報がほぼ皆無であるためにこれまで全く不可能であった。そこでまず、ヒダントインの純回転スペクトルの検出を試みた。

ヒダントインは常温では白色の粉末であり、気相ヒダントインを生成するためには加熱等の方法を用いる必要がある。そこで、in situで検出できるように試料溜りを内蔵した加熱可能なガスセルを製作した。予備的な実験として、ヒダントインを内蔵したセルを徐々に加熱しながら、内圧を計測しつつ、140GHz帯の数百MHzの周波数範囲を繰り返し掃引してスペクトル検出を試みた。その結果、ガスセルを油拡散ポンプで定常的

に真空引きをした状態では 150 まで加熱しても十分な圧力には到達しないこと（最高で 1 Pa 程度）そして、110 以上になると、何らかのスペクトルが現れ始めることが分かった。また、このスペクトル線は、加熱をやめて一旦常温に戻した後に再加熱した際も、同じ加熱条件で再現することが明らかになった。この段階でヒダントインの分光学的同定はできていなかったが、150 までの加熱を行ってもヒダントインは熱分解しないと推定された。

並行してヒダントイン分子構造の量子化学計算を行い、回転定数の概略値として、A ~ 6500MHz、B ~ 2300MHz、C ~ 1700MHz を得た。また、双極子能率はほぼ b 軸に沿っており、その大きさが約 2.7D 程度であることが分かった。これらの情報を手がかりとして、140GHz 帯においてスペクトル探査を開始した。

10GHz にわたってガスセルの加熱時にのみ現れるスペクトル線を抽出したところ、およそ 3400MHz 間隔で b 型遷移の bunch が現れることを見出した。更に、同様のパターンを示しつつも若干強度の弱いシリーズが少なくとも二つあることが分かり、量子化学計算の結果を参考に、これら 3 種類のシリーズを、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あるヒダントインの b 型 R 枝遷移と帰属した。最終的に 90-370GHz の周波数範囲で 280 本のスペクトル線周波数を精密測定し、Watson の S-reduced Hamiltonian を用いて解析を行った。三種類の振動励起状態間に実験精度以上のシフトを与えるような相互作用は存在しなかったため、個別に分子定数を決定した。最終的な周波数残差は 39kHz であった。

基底状態のスペクトル強度と二種類の振動励起状態の強度の相対比較を行い、振動励起状態のエネルギーを 140cm^{-1} 、および 170cm^{-1} と求めた。これを用いて 3 種類の振動状態を加味した振動回転の分配関数を計算した。この結果を用いて、ヒダントインを観測した際の期待される電波強度を見積もった。それによると、135GHz の輝線について、100K の条件では、ヒダントインの柱密度が $10^{13}\sim 10^{15}\text{cm}^{-2}$ である場合、積分強度として $0.04\sim 4\text{Kkm/s}$ 程度になると計算された。

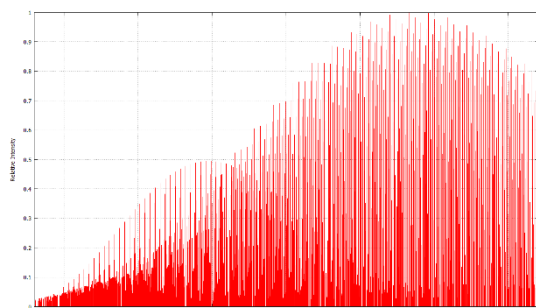


図 3 100K におけるヒダントインのスペクトル輝線強度分布（300GHz で最大）

この結果は学術論文として欧州天文学会誌に掲載された（発表論文）。同時に天文学コミュニティへの情報提供のため、富山大学が運用する分子分光データベースに分光データを登録した。

(3) ヒドロキシルアミンのスペクトル解析、アミノメタノールの実験室分光

我々がまとめたグリシン生成ネットワークによれば、ヒドロキシルアミンが重要な役割を果たしている。この分子は未だ星間空間での検出には至っていないが、その原因はスペクトル検出の上で強度的に有利になるテラヘルツ帯の解析が十分ではないことが考えられる。これまでの研究で 1THz を越す周波数領域での純回転スペクトルの測定を行い、周波数精度が十分とはいえなかった c 型遷移について、窒素核及び水素核による核スピン分裂の帰属をほぼ確立した。その後これらのデータの整理を進めていたところであるが、他研究グループによるサブミリ波帯の測定データを併せて統合解析することとなり、現在その作業を進めている。この作業を終え次第、学術論文として報告する予定である。

同様に全部で 6 種類あるグリシン生成経路のうち、グリシン前駆体としてのアミノメタノールに着目して、分光実験を開始した。アンモニアとメタノールをアルゴン中に希釈し、ガスセルを若干冷却しつつ、混合気体をフローさせながらグロー放電することにより、アミノメタノールの生成を試みた。量子化学計算により、回転定数 B+C が約 17GHz となることが分かったため、450GHz 帯でスペクトル探査を行った。これまでに、18GHz の周波数範囲で放電生成物由来のスペクトルを約 400 本検出した。アミノメタノールは閉核分子であるので磁場には反応しない。そこで、印加する磁場には反応せず、アンモニアとメタノールのいずれも必要なスペクトル線の抽出作業を進めている。最終的なスペクトル帰属のためには、50GHz 以上の周波数範囲で上記作業を行う必要があるが、3 年間の研究実施期間では完了するには至らなかった。この点は今後の課題として残った。

- 1) M. Bogey et al. *JMS* **143**, 180 (1990).
- 2) A. Belloche et al. *A&A* **482**, 179 (2008).
- 3) Y. Motoki et al. *ApJS* **209**, 23 (2013).
- 4) A. Shimoyama & R. Ogasawara *Orig. Life Evol. Biosph* **32**, 165 (2002).
- 5) P. Marcellus et al. *Astrobio.* **11**, 847 (2011).

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2件)

H. Ozeki, R. Miyahara, H. Ihara, S. Todaka,
K. Kobayashi, and M. Ohishi,
"Millimeter-wave spectroscopy of Hydantoin,
-a possible precursor of glycine", *Astronomy
& Astrophysics*, **600**, A44 (5pp) (2017). 査
読有 オープンアクセス
DOI:10.1051/0004-6361/201629880.

C. D. Esposti, L. Dore, M. Melloso, K.
Kobayashi, C. Fujita, and H. Ozeki,
"Millimeter- and Submillimeter-wave
spectrum of Aminoacetonitrile in the three
lowest vibrational excited states", *Astrophys.
J. Supplement series*, **230**:26(7pp) (2017).
査読有 オープンアクセス
DOI:10.3847/1538-4365/aa7335.

〔学会発表〕(計7件)

第11回分子科学討論会(東北大学 仙台)
2017.9.15 1P012 "CHF₂ラジカルの
Tunneling-Rotationスペクトルの解析",
尾関博之、稲田直美、齋藤修二

71st International Symposium on Molecular
Spectroscopy, Champaign-Urbana, Illinois
USA, 2016.6.20-24, TH11 "The Microwave
Spectroscopy of Aminoacetonitrile in the
Vibrational Excited States 2"(6/21), Chiho
Fujita, Haruka Higurashi, Hiroyuki Ozeki,
and Kaori Kobayashi

71st International Symposium on Molecular
Spectroscopy, Champaign-Urbana, Illinois
USA, 2016.6.20-24, TH10 "The
Millimeter-Wave Spectroscopy of Hydantoin,
A Potential Precursor of Glycine" (6/21),
Hiroyuki Ozeki, Rio Miyahara, Hiroto Ihara,
Satoshi, Todaka, Kaori, Kobayashi, and
Masatoshi Ohishi

第16回分子分光研究会(東京工業大学
東京) 2016.5.13, L22 "ヒダントイン
のミリ波分光", 尾関博之, 宮原凜央, 伊
原博音, 戸高智志, 小林かおり, 大石雅
寿

第3回キラル研究会(京都大学 京都)
2015.11.28, "アミノ酸前駆体分子の分光
測定", 尾関博之

第9回分子科学討論会(東京工業大学
東京)2015.9.17, 2P006 "アミノアセト
ニトリル振動励起状態のミリ波・サブミ
リ波分光", 藤田智帆, 尾関博之, 小林か
おり

70th International Symposium on Molecular
Spectroscopy, Champaign-urbana, Illinois
USA, 2015.6.22-26, MH14 "The microwave
spectroscopy of Aminoacetonitrile in the
vibrational excited state", Chiho Fujita,
Hiroyuki Ozeki, and Kaori Kobayashi (6/22)

〔図書〕(計0件)

〔産業財産権〕

出願状況(計0件)

名称:
発明者:
権利者:
種類:
番号:
出願年月日:
国内外の別:

取得状況(計0件)

名称:
発明者:
権利者:
種類:
番号:
取得年月日:
国内外の別:

〔その他〕
ホームページ等

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)・

教授

研究者番号：80397166

(3) 連携研究者

()

研究者番号：

(4) 研究協力者

シュテファン バユー (BAILLEUX Stephane)