

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 4 年 6 月 3 日現在

機関番号：82675

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2019～2021

課題番号：19K03936

研究課題名(和文) 複素環式化合物の生成経路の理論的解明と電波観測による実証

研究課題名(英文) The theoretical and observational study of the formation process of interstellar heterocyclic compounds

研究代表者

鈴木 大輝 (Suzuki, Taiki)

大学共同利用機関法人自然科学研究機構(新分野創成センター、アストロバイオロジーセンター、生命創成探究・アストロバイオロジーセンター・特任研究員)

研究者番号：30815519

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,700,000円

研究成果の概要(和文)：当研究ではGRRMによる量子化学計算により星間空間におけるシトシンの化学反応経路を体系的に調査した。計算の結果、シトシンに至る3つの化学反応経路を得た。最も有望な経路は星間空間でも確認されているビニルアミンから始まる化学反応であり、エネルギー障壁の低い3段階の反応で進行するため星形成領域の主星が生まれて周囲が紫外線で温まる領域で進行可能だと考えられる。この結果はエネルギーの乏しい星間空間でも複雑な環状分子が生成可能であることを示し、生命関連分子の起源を考えるうえで重要な情報である。

研究成果の学術的意義や社会的意義

生命は大昔の地球での化学反応の末に誕生したと考えられています。しかし、昔の地球にどんな物質が利用可能であったかはよく分かっていません。そこで当研究では特に生命に関連の深い分子で、DNAやRNAのもとにもなっている核酸塩基に注目して、宇宙での生成過程を調べました。その結果、宇宙で確認されているビニルアミンという分子から核酸塩基の一つであるシトシンが生成可能であることを示しました。これは、生命に関係する分子がどのようにして生まれるのかを理解するための重要な知見といえます。

研究成果の概要(英文)：In this study, we systematically investigated the chemical reaction pathway of nucleobases, which are building blocks of DNA / RNA, in the interstellar space by quantum chemical calculations using GRRM methods. As a result of the calculations, three chemical reaction routes leading to cytosine, one of the nucleobases, were obtained. The most promising path is a chemical reaction starting from vinylamine, which has been confirmed in the interstellar space. Since it proceeds in a three-step reaction with a low energy barrier, it can proceed in the region where the main star in the star-forming region is born, and the surroundings are warmed by ultraviolet rays. This result shows that complex cyclic molecules can be generated even in the energy-poor interstellar space, which is important information for considering the origin of prebiotic molecules.

研究分野：アストロバイオロジー

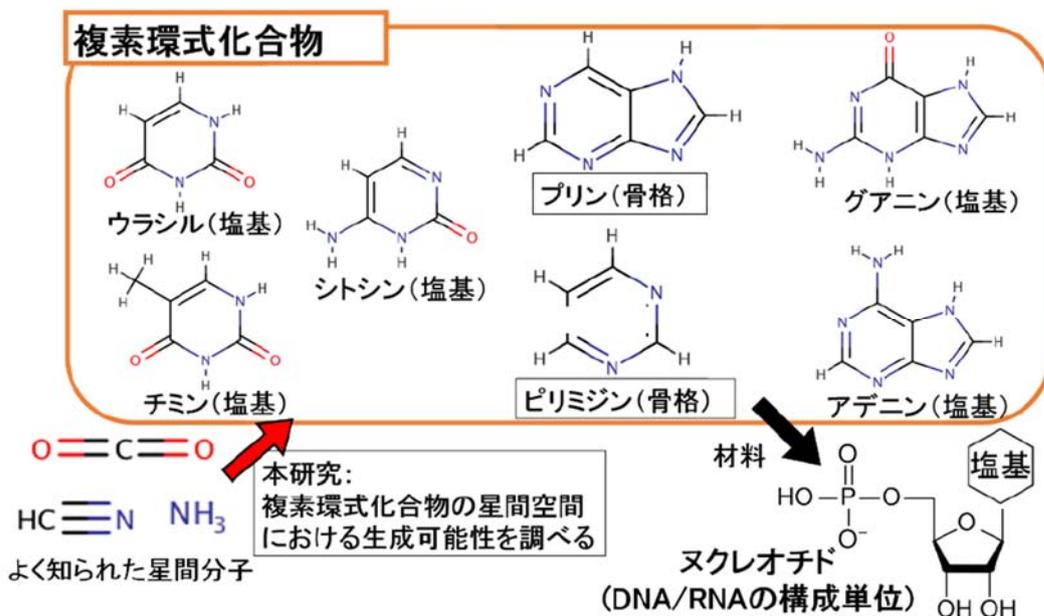
キーワード：星間化学 生命関連分子 生命起源 量子化学計算

### 1. 研究開始当初の背景

生命起源に至るプロセスとして、初期の地球上に存在していたアミノ酸や糖などの比較的簡単な有機分子同士の化学反応を通じて核酸、タンパク質、RNA などのより複雑な有機分子が徐々に生成され、ついには最も原始的な生命の誕生に至ったとする化学進化説が支持を集めている。しかし、初期地球にもたらされた有機分子の起源は諸説があり、議論が続いている。有名な「ミラーの実験」では  $\text{CH}_4$  や  $\text{NH}_3$  を主成分とする還元的大気を想定した放電実験を行い、非生物学的にアミノ酸をはじめとする有機分子の生成が可能であることを初めて示した。しかし、地質学的研究の進展により提示された  $\text{CO}_2$  を主成分とする大気では有機分子の生成効率が大幅に低下することが指摘された。一方で、太陽系の母体である原始惑星系円盤の中で生成された有機分子の一部が彗星に取り込まれ、後期重爆撃時に飛来した彗星によって地上に運搬されたとする説がある。Ehrenfreund et al.(2002)では有機分子の起源として初期地球上の反応と宇宙空間から持ち込まれる量を概算して定量的な比較を行い、宇宙からの持ち込みがおよそ 1000 倍優位であると結論付けた。従って、星間空間でどの程度まで複雑な有機分子が生成されるかは、その後初期地球上に続く化学進化を考える上でも避けることができない重要な研究テーマである。

### 2. 研究の目的

本研究の目的は生命起源に至る化学進化を考える上で不可欠な DNA/RNA に関連する複素環式化合物が宇宙で形成可能かを調査することである。



生物学的な観点からは、DNA/RNA の構成要素の一つである核酸塩基の起源の解明が望まれる。下図に示すヌクレオチドは窒素を含む塩基、五炭糖、リン酸基から成り、ヌクレオチドが重合して DNA/RNA になる。塩基としてはウラシル、シトシン、チミン、アデニン、グアニンがある。ピリミジンとプリンは塩基の骨格となる分子である。これらの複素環式化合物は地球外で生成され初期の地球に運搬された可能性があり、星間空間での生成可能性を調べることは生命起源の観点でも不可欠である。上図に示す 7 つの複素環式化合物が星間空間で生成可能かを初めて調査する計画を立てた。

### 3. 研究の方法

量子化学計算による化学反応経路探索法、GRRM を用いて上記のターゲット分子の形成経路を体系的に調査した。従来量子化学計算でなされているような予め反応経路を与えることはせず、2つの分子から中間体を経てターゲット分子をエネルギー的に生成し得る化学反応の経路を遷移状態計算に基づいて推定した。計算は大きく 2 段階に分かれ、(i) ターゲット分子を生成する A+B 型の反応の探索、(ii) i で得られた有望な分子についてさらなる A+B 型の反応の探索によって、星間空間にありふれた分子から上記の分子ができる合成経路を構築し、その実現可能性を議論した。各段階においては全 4 工程の計算によって、最初に粗めの精度の探索から始め、より高精度の手法によって化学反応ネットワークを構築していった。最終的には CCSD(T)/aug-cc-pVTZ という高精度のエネルギーレベルで評価した。

さらに、有望な反応が得られてからも競合反応に先んじて進行するかを注意深く検証した。た

たとえば、i や ii において得られた A と B の分子の異なる配置からもターゲット分子以外の生成が起こりうる。このような競合反応を効率的に探査する GRRM 法を用いて、得られたシトシンに至る反応がエネルギー的に起こりやすいかを比較検証した。

#### 4. 研究成果

上記 7 つの複素環式化合物のうち、要する計算時間の観点からピリミジン系の分子、その中でも興味深い結果が得られ、かつ、量子化学計算による先行研究で星間空間において起こり得る生成経路が提示されているシトシンについて重点的に調べた。

シトシンに関してはまず上記 i によって、3 つの化学反応経路を得た。そのうち最も有望な経路はエネルギー障壁なしで進行し、次のような 3 ステップの反応が得られた。①初めにビニルアミン ( $C_2H_3NH_2$ ) が紫外線により乖離し、 $NH_2-C-CH$  が生成する。 $NH_2-C-CH$  は酸素原子 O と塵表面で反応し、 $NH_2-C-CHO$  が生成する。次いで CN、HNCH との反応によりシトシンに至る (② $NH_2-C-CHO + CN \rightarrow NH_2-CN-C-CHO$ 、③ $NH_2-CN-C-CHO + HNCH \rightarrow$  シトシン)。反応経路の出発物質となっているビニルアミンは星間空間では検出の報告もなされていないため、星間空間で利用可能な分子のみからシトシンが形成可能である。各段階の反応障壁を見ると②の  $NH_2-CN-C-CHO$  を形成する際の  $8.5 \text{ kJ/mol}$  が最大であり、これは星形成領域においても主星が生まれて周囲が紫外線で温まる領域では進行可能だと考えられる。

プロトンが付加して生成物ができる経路もいくつか発見されており、得られたラジカルが生成される経路をさらに調べることも重要である。ただし、プロトン付加によって得られたエネルギーが大きすぎて、ターゲット分子生成以外の反応もアクティブになってしまう可能性を考慮する必要があることも示唆された。

また、競合反応についても調べており、例えば③の  $NH_2-CN-C-CHO$  と HNCH からシトシンが生成される反応経路において、得られているものと異なる配置からシトシン以外の分子が 2 つ探索された。シトシンを生成する配置においてはバリエースで反応が進行するのに対して、これらの配置においては高い反応障壁があることがわかり、これらよりもシトシンを生成する経路はより効率的に進行するものと考えられる。このように複雑な競合反応との比較においても本手法が適用できることがわかった。

これまで、星間空間における生命関連分子の生成経路はラジカルの結合により比較的生成経路の予測が立てやすいアミノ酸が中心であった。環状構造を持つ核酸塩基は化学反応としてより複雑で、直感的に生成経路を決めることに疑問を持たれた。しかし今回の研究により、人為的な直感に頼らない GRRM の解析手法が複素環式化合物の生成経路の特定に有効に働くツールであることを示した。さらに、DNA/RNA の抗生物質であるシトシンは生命起源の考察でも不可欠な分子である。低温でエネルギー源に乏しい星間空間でも、シトシンの生成が可能であると示したことは生命素材分子の生成した舞台が地上か、宇宙由来かという論争を進めるための重要な情報となる。

電波観測により複雑な有機分子が次々と発見されている近年、星間空間における複雑な有機分子の生成経路の解明は現代天文学の最前線の研究テーマである。化学モデルの構築のために、分子数が 5 以下の比較的簡単な分子では、多く実験・理論的な先行研究に基づいて構築された KIDA のデータベースで最新の知見が体系的にまとめられている。Garrod et al.(2006)などの化学モデルを用いた先駆的研究により  $HCOOCH_3$ 、 $CH_3OCH_3$  のような複雑な有機分子は星間塵表面反応により生成されることが提案されて以来、複雑な有機分子の生成経路の議論が盛んにおこなわれてきた。化学モデルはアミノ酸やその前駆体、グリコールアルデヒドなどの生体関連分子の生成経路の研究でも成果を上げている有力な手段である (Garrod 2013, Suzuki et al. 2016, Rivella et al. 2016 など)。反応速度を見積もるための量子化学計算の手法も大きな進歩を遂げている。近年化学の分野を席卷している GRRM により全ての反応経路を自動探索することが可能となった。これにより、アミノ酸をはじめとする大型の分子の議論が現実的な時間で可能になり、既に成果を挙げている (Maeda et al. 2013)。このような文脈の中で、本研究ではより大きく、生命起源にもダイレクトにつながる核酸塩基の生成経路の解明を行った。本研究の成果はインドで星間化学の研究を行う Liton Majumdar 氏の主宰する研究室とシェアし、国外の研究機関とも連携しながら化学モデル構築を進めている。

今回の研究により明らかになったシトシンの生成経路は星間空間の化学モデルに組み込むことができる。豊富に存在する小さな分子からシトシンがいかにして生成するかを検証する手掛かりになると期待される。また、GRRM の実施にあたり生成経路の解明に必要な計算上の制限が明確になり、解析手法が確立された。今回の期間内に着手できなかった他の複素環式化合物に関しても引き続き着手していく。ALMA 望遠鏡をはじめとする観測と組み合わせることで数値的な検証も可能になると期待できる。

3 の「研究の方法」で示している方法論の構築にも、現実的な計算時間で星間空間において起こり得る反応経路を有効に探索するために、膨大な試行錯誤と検証を要した。例えば、各段階の前の工程で得られた波動関数を次の工程の波動関数の推定に引き継いで計算量を削減することが、我々のケースではエネルギーの評価に少なからず影響を与えていることがわかった。それ以外にも、星間空間において重要なラジカル・ラジカル反応を効率的に抽出するための探索の適切な

制限法の選択も重要であることがわかった。

シトシン以外の分子についても GRRM 法による化学反応経路の探索を実行した。隕石中でも検出されているウラシルに関しては、イソシアン酸と  $C_2H_2$  からの生成経路、CO や  $H_2O$  などからなる経路が得られた。ただし、いずれの場合も  $100\text{kJ/mol}$  程の高いエネルギー障壁があり、これらの経路から星間空間において生成するのは難しいことがわかった。また、骨格分子であるピリミジンに関しては HCN などから  $40\text{kJ/mol}$  程の外部エネルギーを要する反応経路を発見しており、その星間空間における実現可能性を検証中である。上で提示したプリン塩基の反応経路探索に関しては膨大な計算時間を要することがわかり、また得られる反応経路もより複雑になり先行研究との比較がより困難になることが予想されるため、まずはピリミジン分子の経路探索に注力した。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計3件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 1件）

1. 発表者名 小松 勇
2. 発表標題 地球外で生命関連分子ができるか
3. 学会等名 次世代シンポジウム2020
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 小松勇
2. 発表標題 Theoretical elucidation of prebiotic formation processes into nucleobasis
3. 学会等名 JpGU (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 小松勇
2. 発表標題 生体関連分子のabioticな生成過程の理論的解明
3. 学会等名 日本天文学会2019年秋季年会
4. 発表年 2019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	小松 勇  (Yu Komatsu)  (20769757)	大学共同利用機関法人自然科学研究機構 (新分野創成センター、アストロバイオロジーセンター、生命創成探究・アストロバイオロジーセンター・特任研究員)    (82675)	

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
---------	---------