

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 5 月 22 日現在

機関番号：17102

研究種目：基盤研究(A)

研究期間：2011～2014

課題番号：23244108

研究課題名(和文) 太陽系最古有機物の化学構造と同位体組成の解明

研究課題名(英文) Chemical structure and isotopic composition of the most primitive organic matter in the solar system

研究代表者

奈良岡 浩(Naraoka, Hiroshi)

九州大学・理学(系)研究科(研究院)・教授

研究者番号：20198386

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 38,500,000円

研究成果の概要(和文)：炭素質隕石中にはアミノ酸やカルボン酸など多くの有機化合物が見つかったが、これらの水溶性極性化合物は隕石母天体上での水質変成作用による化学酸化や加水分解の寄与が大きい。一方、アルコールに可溶性有機物は多く存在し、地球上では見られない水素や窒素の重い同位体に濃縮しており、太陽系で最も原始的な有機物である可能性があるが、その性質は全く解明されていない。本研究では太陽系最古有機物の化学構造を明らかにするために、炭素質隕石のメタノール抽出画分を超高分解能質量分析により解析し、様々な含窒素環状化合物のアルキル同族体を発見した。これらはアルカリ条件下でアルデヒドとアンモニアから生成することが判明した。

研究成果の概要(英文)：Many organic compounds such as amino acids and carboxylic acids have been found in carbonaceous chondrites. However, these water-soluble compounds are likely hydrolysable products by chemical oxidation through aqueous alteration on the meteorite parent bodies. Significant amounts of polar compounds soluble in alcohol have not been characterized yet, even though their bulk isotopic compositions are extremely enriched in D and ^{15}N , suggesting the most primitive organic signature. In this study, the polar solvent extracts of carbonaceous chondrites were analyzed by HPLC/ultrahigh-resolution mass spectrometry to explore the most primitive organic compounds. Various N-containing cyclic compounds with their extensive alkylated homologs were identified in the methanol extract, which could be produced from aldehydes and ammonia in Solar or pre-solar environments.

研究分野：有機宇宙地球化学

キーワード：太陽系有機物 炭素質隕石 化学構造 同位体組成 隕石母天体 カンラン石 含窒素環状化合物

1. 研究開始当初の背景

始原的な隕石である炭素質コンドライトには地球外有機物が炭素量として約3%まで含まれる。有機物は炭素を骨格として、水素・窒素・酸素などが結合して様々な官能基を持った有機化合物を形成し、アミノ酸、カルボン酸、芳香族炭化水素(PAH)などの様々な有機化合物が隕石中から検出されている。しかし、炭素質隕石中の有機物は同じ隕石内において、構造的にも同位体的にも非常に不均一であり、隕石母天体上での異なる水質変成作用の程度を反映していると考えられる。地球外有機物の化学進化を明らかにするためには、水質変成作用の影響の少ないより始原的な有機物の特徴を知る必要がある。

隕石有機物を構成する元素には地球上では見出されない重い同位体が濃縮(とくに D と ¹⁵N)している成分があり、分子雲や原始惑星星雲での低温プロセスを反映している可能性がある。一般的に、母天体上での水質変成作用により、その重い同位体濃縮は希釈され、太陽系での平均的な同位体組成となるので、より始原的な有機物を発見するためには同位体組成をトレーサーとすることが有用である。

また、隕石中のアミノ酸にL体過剰が報告されて以来(Cronin and Pizzarello, 1997)、その過剰を生じる要因に興味を持たれているが、未だにその謎は解明されていない。最近の研究では隕石母天体上での水質変質作用が大きいほど、アミノ酸のL体過剰が大きくなる可能性が指摘されている(Glavin and Dworkin, 2009)。しかし、今までの隕石アミノ酸の分析においては熱水抽出物を塩酸加水分解する必要があり、L体過剰の原因を解明するためには加水分解前の前駆体構造を知ることが必要である。

2. 研究の目的

本研究の目的は炭素質隕石に含まれるより始原的な地球外有機物を高度な分析手法を用いて解析し、隕石母天体上での水との反応以前の太陽系最古の有機化合物の化学構造と同位体組成の特徴を明らかにし、前太陽系および原始太陽系星雲初期に起こった有機化学反応のメカニズムを考察することである。

3. 研究の方法

数種の炭素質隕石の粉末試料をヘキサン、ジクロロメタン(DCM)、メタノール、水で順次、溶媒抽出を行い、それぞれの画分に含まれる有機物の元素量および同位体比分析を行った。また、種々のカラム固定相を用いて、液体クロマトグラフ質量分析(HPLC/MS)を行った。さらにそれぞれの抽出画分を赤外吸収スペクトル測定、キューリーポイント熱分解やヨウ素酸などによる化学分解後のガスクロマトグラフ質量分析(GC/MS)を行った。得られた結果から有機物の化学構造と同位体

組成の関係を結びつけ、太陽系における最古有機物の化学構造を明らかにし、その起源および反応生成メカニズムを解析した。

4. 研究成果

1) 隕石始原有機物の分析

炭素質隕石試料として、Murchison および Murray (どちらも CM2) を用いた。種々の溶媒抽出物の中で、メタノール抽出物の炭素含有量が多く、かつ同位体的に重い水素と窒素(Murchison: $\delta D=+665\%$, $\delta^{15}N=+98\%$; Murray: $\delta D=+289\%$, $\delta^{15}N=+41\%$)を持った有機物が多量に含まれていた。ヘキサン抽出物には PAH などの炭化水素、水抽出物にはカルボン酸などの極性化合物が含まれているため、最も水質変成の程度が低いと考えられるメタノール抽出物を集中的に分析した。

本研究で新たに導入した液体クロマトグラフ質量分析計を用いて、分離カラムと展開溶媒、イオン化法の検討に約1年間を要した。最終的にアミドカラムを用いてアセトニトリル/ギ酸アンモニウムを溶離液とする親水性相互作用クロマトグラフィー(Hydrophilic Interaction Chromatography, Hilic)を採用し、エレクトロスプレーイオン化(ESI)で分析した(図1a)。メタノール抽出物中に m/z 70-1000 の範囲に非常に多くのピークを検出した。オービトラップ質量分析計(質量分解能)を用いて、超高質量分解能(約10万)で分析した例を示す(図1b, c)。

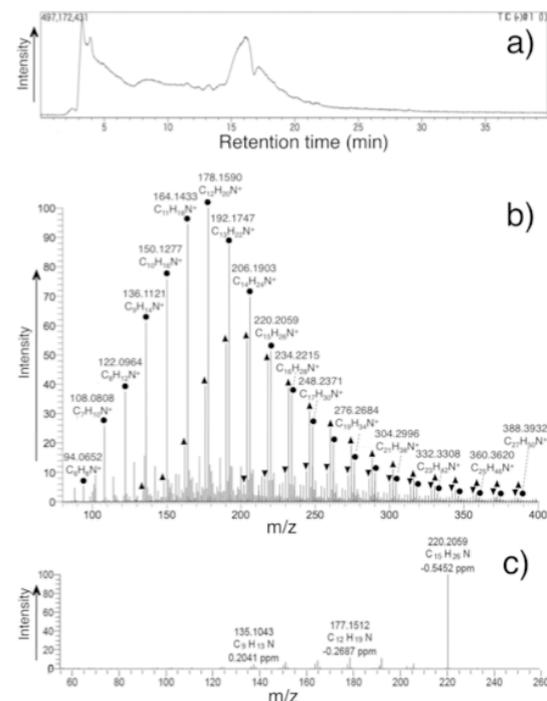


図1. Murchison 隕石のメタノール抽出物の液体クロマトグラフ質量分析
 a) トータルイオンクロマトグラム、b) 保持時間 3-10 分の超高分解能マスマスペクトル、● : $C_nH_{2n-4}N^+$ 系列、▲ : $C_nH_{2n-6}N^+$ 系列、c) m/z 220 の MS/MS 分析

図1において、強度の大きいピークは $C_nH_{2n-4}N^+$ 系列 (●: $n = 6-27$) と $C_nH_{2n-6}N^+$ 系列 (▲: $n = 9-28$) であり、ESIの際にプロトン(H^+)付加している。MS/MS分析やキューリーポイント熱分解GC/MS、標準化合物の分析結果を合わせて、それぞれ飽和アルキルピリジン (●)、1不飽和アルキルピリジン (▲) と同定した。その他のメタノール抽出物に決定された多くのピークも CHN からなる元素組成で、 m/z 14.0156 ($-CH_2-$) 飛びにイオン質量を持つ含窒素環状化合物のアルキル同族体であった。アルキルピリジンの他にピペリジン ($C_nH_{2n+2}N^+$) やピロール ($C_nH_{2n-2}N^+$)、イミダゾール ($C_nH_{2n-2}N_2^+$) などのアルキル同族体が 600 種以上同定された (表1)。これらは隕石中に初めて発見されたものである。今まで検出できなかった原因として、極性の強い揮発性の少ない化合物であることや質量分析におけるイオン化が起こりにくいと思われる。CHN 組成以外に CHNO 組成からなる化合物もアルキル同族体として検出されたが、化学構造を確定するまでに至っておらず、今後の課題である。

表1 Murchison 隕石メタノール抽出物に同定された含窒素化合物アルキル同族体の数

CHN	n: range	No.	CHN ₂	n: range	No.
$C_nH_{2n+4}N^+$	5-25	21	$C_nH_{2n+3}N_2^+$	9-19	11
$C_nH_{2n+2}N^+$	6-31	26	$C_nH_{2n+1}N_2^+$	6-21	16
$C_nH_{2n}N^+$	5-35	31	$C_nH_{2n-1}N_2^+$	5-35	31
$C_nH_{2n-2}N^+$	8-36	29	$C_nH_{2n-3}N_2^+$	10-35	26
$C_nH_{2n-4}N^+$	5-41	37	$C_nH_{2n-5}N_2^+$	6-40	35
$C_nH_{2n-6}N^+$	8-42	35	$C_nH_{2n-7}N_2^+$	7-40	34
$C_nH_{2n-8}N^+$	11-40	30	$C_nH_{2n-9}N_2^+$	8-40	33
$C_nH_{2n-10}N^+$	8-40	33	$C_nH_{2n-11}N_2^+$	10-40	31
$C_nH_{2n-12}N^+$	11-45	35	$C_nH_{2n-13}N_2^+$	10-41	32
$C_nH_{2n-14}N^+$	13-45	33	$C_nH_{2n-15}N_2^+$	12-30	18
$C_nH_{2n-16}N^+$	13-37	25	$C_nH_{2n-17}N_2^+$	13-30	12
Total		335	Total		279

2) シミュレーション実験の生成物

これら含窒素環状化合物がどのように生成したかを解明するために、当初の計画では予定していなかったシミュレーション合成実験を実施した。ホルムアルデヒド・アセトアルデヒドとアンモニアを含む水溶液を触媒としてカンラン石存在下、 $50\sim 60^\circ C$ で数日間加熱した。隕石抽出有機物と同様に分析したところ、アルキルピリジンをはじめとする含窒素環状化合物アルキル同族体が優位に存在した (図2)。

とくに、反応系にカンラン石が存在する実験では、カンラン石が存在しない場合に比較して、化合物分布が隕石中化合物の分布と似ており、カンラン石が炭素鎖伸長 (より大きな分子) や酸化還元反応 (カルボン酸生成や水素付加反応) に重要な役割を果たしている。これらは隕石母天体上での有機物-鉱物相互作用が化学進化にとって重要であることを示唆する。

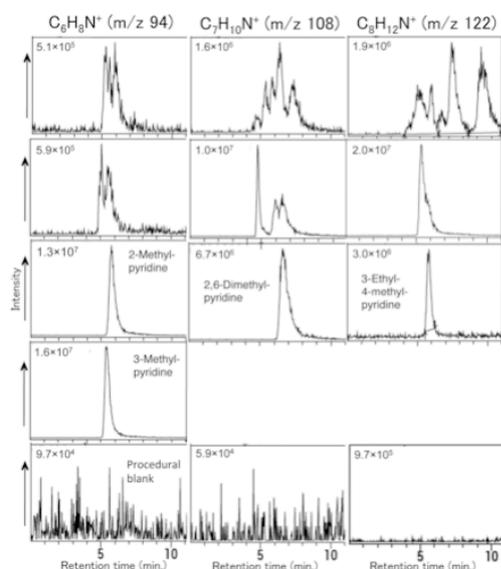


図2 3種のアルキルピリジンのマスキロマトグラム。(最上列)Murchison 隕石抽出物、(2列目)シミュレーション実験生成物、(3,4列目)標準試薬、(最下列)分析ブランク

3) 始原有機物の生成過程と化学進化的意義

今回、炭素質隕石中に発見したアルキルピリジンやアルキルイミダゾールなどはアルデヒドとアンモニアから合成される (図3)。アンモニアが存在するアルカリ性条件下で、ホルモース反応やアルドール縮合により、いろいろな炭素数からなる不飽和分岐アルキルケトンが生成し、それがアルデヒドとアンモニアから生成したイミンと反応することにより含窒素環状化合物となる。また、アルキル化された環状化合物はシクロアルカンとして、ヘキサノ抽出物にも検出されるほか、高分子状の不溶性有機物の成因にも関連していると考えられる。

ホルムアルデヒドやアンモニアは星間分子での存在度が高く、イミンも分子雲に報告されており、極低温下でも生成する。今回発見した化合物が水素と窒素の重い同位体が濃縮した画分に含まれていることも考慮すると、始原的な有機物が星間や原始惑星系外縁に存在した簡単な分子を原料にしている可能性が高い。

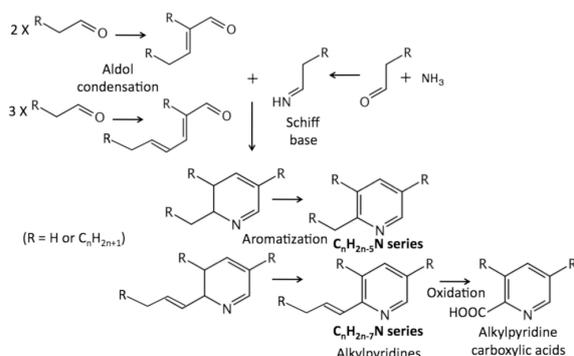


図3 炭素質隕石中に発見されたアルキルピリジン同族体のアルデヒドとアンモニアからの生成過程

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 5 件)

- (1) Naraoka, H. et al. (2012) Preliminary organic compound analysis of microparticles returned from Asteroid 25143 Itokawa by the Hayabusa mission. *Geochemical Journal* **46**, 61-72.
- (2) Yamashita, Y. and Naraoka, H. (2014) Two homologous series of alkyipyridines in the Murchison meteorite. *Geochemical Journal* **48**, 519-525.
- (3) Hamase, K., Nakauchi, Y., Miyoshi, K., Koga, R., Kusano, N., Onigahara, H., Naraoka, H., Mita, H., Kadota, Y., Nishio, T., Mita, M. and Lindner, W. (2014) Enantioselective determination of extraterrestrial amino acids using a two-dimensional chiral high-performance liquid chromatographic system. *Chromatography* **35**, 103-110.
- (4) Ito, M., Uesugi, M., Naraoka, H., Yabuta, H., Kitajima, F., Mita, H., Takano, Y., Karouji, Y., Yada, T. and Ishibashi, Y. (2014) H, C, and N isotopic compositions of Hayabusa category 3 organic samples. *Earth, Planets and Space*, **66**, 91. doi:10.1186/1880-5981-66-91.
- (5) Naraoka, H., Aoki, D., Fukushima, K., Uesugi, M., Ito, M., Kitajima, F., Mita, H., Yabuta, H., Takano, Y., Yada, T., Ishibashi, Y., Karouji, Y., Okada, T. and Abe, M. (2015) ToF-SIMS analysis of carbonaceous particles in the sample catcher of the Hayabusa mission. *Earth, Planets and Space*. in press. doi: 10.1186/s40623-015-0224-0.

[学会発表] (計 11 件)

- (1) 奈良岡浩、濱村雄太、山下陽平 (2013) 炭素質隕石中の始原有機物の化学・同位体的特徴、生命の起原および進化学会第 38 回学術講演会、2013 年 3 月 15 日、福岡。
- (2) 奈良岡浩、山下陽平 (2013) 宇宙における化学進化と隕石中の極性有機化合物、日本地球惑星科学連合 2013 年大会、2013 年 5 月 22 日、千葉
- (3) 奈良岡浩、山下陽平 (2013) 隕石中に太陽系最古有機化合物を探す(招待講演)、2013 年度日本地球化学会第 60 回年会、2013 年 9 月 13 日、つくば
- (4) 山下陽平、奈良岡浩、北島富美雄 (2013) 隕石中の可溶性有機物の赤外分光及び質量スペクトル、2013 年度日本地球化学会第 60 回年会、2013 年 9 月 13 日、つくば
- (5) Yamashita, Y. and Naraoka, H. (2013) Preliminary analysis of soluble organic compounds in the Murchison meteorite by liquid chromatography/high-resolution mass spectrometry. The 36th Antarctic Meteorite Symposium. 15th Nov. Tachikawa.

(6) 奈良岡浩、山下陽平、三田肇 (2014) 宇宙における化学進化と隕石中の極性有機化合物、日本地球惑星科学連合 2014 年大会、2014 年 4 月 22 日、横浜

(7) Yamashita, Y. and Naraoka, H. (2014) Various alkyipyridine homologs in the Murchison meteorite. *The Goldschmidt Conference 2014*, 10th June 2014, Sacramento, California, USA.

(8) Naraoka, H. and Yamashita, Y. (2014) Pyridine derivative compounds in meteorites: Redox reactions in the aqueous environments. *Origins 2014 International Conference*, 7th July 2014, Nara, Japan.

(9) 奈良岡浩 (2014) 地球外有機物の化学進化(招待講演) 2014 年度日本地球化学会第 61 回年会、富山、2014 年 9 月 16 日。

(10) 山下陽平、奈良岡浩、三田肇 (2014) 炭素質コンドライト中の含窒素環状化合物のシミュレーション合成、2014 年度日本地球化学会第 61 回年会、富山、2014 年 9 月 18 日。

(11) Yamashita, Y., Naraoka, H. and Mita, H. (2014) Simulation experiments for meteoritic N-containing cyclic compounds from aldehyde and ammonia with olivine. *The 37th Antarctic Meteorite Symposium*, 2nd Dec. 2014, Tachikawa, Tokyo, Japan.

[その他]

アウトリーチ活動

- (1) 「宇宙における生命」福岡県立伝習館高等学校体験授業、2011 年 11 月。柳川市
- (2) 「魅惑の化学空間、宇宙」日本地球化学会市民講演会、2012 年 9 月。福岡市
- (3) 「密着! 隕石ハンターを追い」NHK コズミックフロント 2013 年 3 月。日本放送協会
- (4) 「はやぶさ 2 の有機物科学」はやぶさ 2 打ち上げパブリックビューイング、2014 年 11 月。福岡市

6. 研究組織

(1) 研究代表者

奈良岡 浩 (NARAOKA HIROSHI)
九州大学・大学院理学研究院・教授
研究者番号：20198386

(2) 研究分担者 (2011 年度のみ)

橋爪 光 (HASHIZUME KO)
大阪大学・大学院理学研究科・助教
研究者番号：90252577

(3) 研究協力者

山下 陽平 (YAMASHITA YOHEI)
九州大学・大学院理学研究府・地球惑星科学専攻 修士課程学生