

機関番号：10101

研究種目：研究活動スタート支援

研究期間：2012～2013

課題番号：24840001

研究課題名(和文) 星間分子雲における極低温表面原子反応によるアミノ酸の重水素濃集機構の解明

研究課題名(英文) Deuterium fractionation of amino acids by low-temperature atomic reactions on grain surfaces in molecular clouds

研究代表者

大場 康弘(OBA, YASUHIRO)

北海道大学・低温科学研究所・特任助教

研究者番号：00507535

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 2,300,000円、(間接経費) 690,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では、星間分子雲における化学進化で重要な役割を担う星間塵表面反応による、アミノ酸の重水素濃集に関する研究をおこなった。もっとも単純なアミノ酸であるグリシンを超高真空反応チャンパー内に設置した反応基板(12K)に蒸着し、重水素原子と反応させた。FTIRやNMRで反応生成物を分析したところ、グリシンの重水素置換体の生成が確認された。反応には高い活性化エネルギーが存在するため、極低温での重水素置換体生成には量子力学的なトンネル効果が重要だと考えられる。本研究では、アミノ酸が星間分子雲における極低温表面原子反応によって重水素濃集可能であることを示した。

研究成果の概要(英文)：Grain-surface reactions are considered to have a significant contribution to chemical evolution in molecular clouds. In the present study, deuterium fractionation of amino acids via grain-surface reactions was investigated under astrophysically relevant conditions. The simplest amino acid glycine was vapor-deposited on a reaction substrate (12 K) mounted onto the center of an ultra-high vacuum reaction chamber. After deuterium-atom exposure to solid glycine, the reaction product was analyzed by FTIR and NMR. It was found that the glycine was partially deuterated by reactions with atomic deuterium. Since a large activation barrier is present on the deuteration of glycine, a quantum-tunneling must be required to promote the reaction. The present study demonstrated that amino acids can be deuterated by grain-surface reactions at low temperatures.

研究分野：数物系科学

科研費の分科・細目：地球宇宙化学

キーワード：アミノ酸 重水素濃集 星間分子雲 極低温表面反応

1. 研究開始当初の背景

地球上で入手可能な数少ない地球外物質である隕石の中には比較的有機炭素に富むものが存在し、それは一般的に炭素質隕石と呼ばれている。炭素質隕石には、アミノ酸やカルボン酸など種々の有機化合物(隕石有機物)が含まれるが、その中には地球上の有機物に比べて重水素(D)存在度が著しく高いものが見つかっている。とくにアミノ酸のD存在度は高く、その重水素と水素の比D/Hが地球上の平均的な物質のD/Hの4倍以上という、高度に重水素濃集したものが見つかっている。そのような隕石有機物に見られる重水素濃集の起源を明らかにすることは、隕石有機物の起源のみならず、生命誕生以前の化学進化プロセス解明に不可欠である。

重水素存在度が比較的高い隕石有機物の起源の一つとして、同様に重水素濃集度が高い星間分子の寄与が示唆されている。星間分子が存在する星間分子雲は、密度が分子の数密度でいうと 10^4 個 cm^{-3} 、温度が10K程度という、超高真空・極低温環境である。そのような極限環境の星間分子雲には、これまでに170種を超える星間分子が見つかっている。星間分子の中には重水素置換体が見つかっているものもあり、たとえばメタノール(CH_3OH)では、 CH_2DOH 、 CHD_2OH 、 CD_3OH など複数の重水素置換体が見つかっている分子も存在し、さらにある低質量原始星の観測では、 CH_2DOH の存在度が著しく高く、 CH_3OH の30%程度存在することがわかっている。これらの重水素置換された星間分子の生成には、星間塵表面反応が不可欠だと考えられている。

前述のとおり、炭素質隕石からアミノ酸が検出された例は非常に多い。一方、星間分子雲を含む星間空間では、いまだアミノ酸が明確に同定された例はないものの、可能な生成環境や反応メカニズムに関する議論は広くおこなわれている。たとえば H_2O や CO 、 NH_3 を含む混合氷へのUV等のエネルギー照射による複雑有機物の生成、さらにその加水分解によるアミノ酸生成に関する研究は、広く知られている。さらに、極低温でのメチルアミンと二酸化炭素の反応でも、単純なアミノ酸であるグリシンが生成可能だと提案されている。もし実際の星間分子雲でグリシンなどアミノ酸が存在するならば、他の星間分子同様に重水素濃集されている可能性は十分にある。しかし、星間分子雲におけるアミノ酸の重水素濃集に関する研究はこれまでに皆無であった。

2. 研究の目的

本研究の目的は、星間分子雲の星間塵表面におけるアミノ酸の重水素濃集機構を実験的に調べ、生命誕生以前の分子進化を紐解くカギとなる、分子の重水素濃集プロセスを理

解することである。

3. 研究の方法

実験は現有の極低温表面反応実験装置(おもに反応チャンバー、原子源チャンバー、フーリエ変換型赤外分光光度計FTIRで構成)を、アミノ酸分析用に改良しておこなった。主な改良点は、

- (1) 反応チャンバーを小型化して、アミノ酸蒸着による装置汚染の程度を最小限にした、
- (2) 揮発性が非常に低いアミノ酸を真空内で揮発させて反応基板上に蒸着させるため、アミノ酸加熱用エバポレーター(蒸着装置)をあらたに取り付けた、
- (3) 従来、D原子を冷却するためにヘリウム冷凍機を用いたが、冷凍機の振動が赤外吸収スペクトル上によってしまい、ピーク解析の妨げとなる場合があった。今回はD原子冷却専用の液体窒素ホルダーを設計・製作し、装置の振動を最小限にした、

という3点である。

また、以下の2種の方法で、アミノ酸の重水素化実験をおこなった。

- (1) まず、12Kに冷却された反応基板上に一定量のアミノ酸を蒸着させた。アミノ酸の蒸着温度は先行研究に従い160とした。その後アミノ酸の供給を停止し、原子源より重水素分子 D_2 をマイクロ波放電により解離させて作製したD原子を、反応基板上のアミノ酸薄膜に照射した。原子照射によるアミノ酸の組成変化を、FTIRでその場分析した。
- (2) アミノ酸とD原子を12Kに冷却した反応基板上に同時に、継続的に蒸着し、反応生成物をFTIRでその場分析した。アミノ酸加熱温度は実験(1)よりも低く設定し、50とした。これはアミノ酸蒸着速度を遅くし、効率的にD原子と反応させるためである。

4. 研究成果

まず、実験(1)の結果を述べる。12Kに冷却された反応基板上に、もっとも単純なアミノ酸であるグリシン($\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$)を蒸着させて、IRスペクトルを得た(図1)。 1700cm^{-1} 付近に比較的強度の強いピークが見られたことから、蒸着されたグリシンはtwitter ion($\text{NH}_3^+\text{CH}_2\text{COO}^-$)が主体ではなく、中性の分子($\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$)が主成分だと考えられる。これは12Kという極低温で蒸着したことに由来する。

次に、蒸着したグリシンに液体窒素温度に冷却したD原子を照射して組成変化をFTIRで観察した。D原子を4時間照射して得られた差スペクトルを図2に示す。

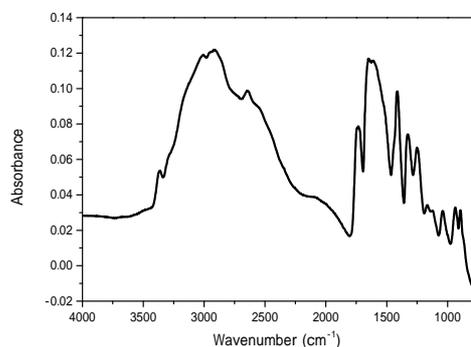


図1 . 固体グリシン(12K)の FTIR スペクトル

差スペクトルは非常に複雑ではあるが、2000-2500 cm^{-1} 付近に現れたピーク群は、グリシンの重水素置換体由来のものだと考えられる。ただし、複数のピークが重なっていると考えられ、重水素置換体生成量を定量的に求めることはできなかった。D 原子照射終了後、反応基板を常温に戻したのちに装置内を窒素パージして大気解放し、反応基板上に残された固体サンプルおよそ 3 mg を回収した。

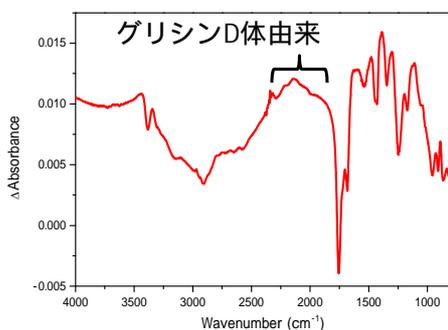


図2 . D 照射後の差スペクトル

実験(2)のグリシン - D 原子同時蒸着でも、グリシンの重水素置換体由来するバンドの成長が見られた。また、実験(1)と比べ、同時照射実験ではグリシンがより効率的に D 原子と反応すると期待され、より多くのグリシン重水素置換体が生成したと考えられる。本実験では、同時蒸着終了後、反応基板を常温に戻したのちに装置内を窒素パージして大気解放し、反応基板上に残された固体サンプルおよそ 2 mg を回収した。

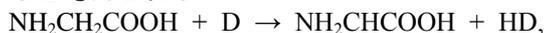
回収したサンプルを核磁気共鳴(NMR)分光法で分析すると、D 原子照射されたグリシンは、非照射グリシンに比べて、炭素に結合する水素(H)を示すシグナル強度が、優位に減少していた。グリシン分子の重合など副反応は確認できなかったため、これは D 原子照射によって、グリシンの炭素に結合する H 原子が D 原子に置換されたことを示す。また実験(1)で得られたサンプルに対し、実験(2)で得られたサンプルのほうが C-H 結合

を示すピーク強度が弱かった。これは、予想通り同時蒸着実験のほうが、グリシンの重水素置換体生成量が多いことを示す。また、グリシンの酸素と窒素に結合する H 原子が D 原子との反応で重水素置換するかどうか、以下の理由により本研究では明らかにすることはできなかった：

- (1) IR スペクトルで N-D および O-D 結合に固有のピークを同定することができなかった、
- (2) NMR 分析では、サンプル処理段階で HCl/D₂O(1/9)溶液 500ml に溶解させる必要がある。その処理によって、極性の高い置換基であるアミノ基とカルボキシル基に結合する水素は、溶媒の水素(H or D)と交換してしまうため、D 原子照射直後の情報が失われてしまう。

そのため、本研究では炭素に結合する水素の反応に焦点を当てて、得られた結果を議論する。

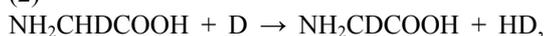
極低温固体表面反応による中性のグリシン分子の重水素濃集は、以下の経路で進行すると考えられる：



(1)



(2)



(3)



(4)

反応(1),(3)の D 原子による H 原子引き抜き反応には比較的大きな活性化エネルギー障壁(~3000 K)が存在するため、12K という極低温表面では熱的に進行しない。そのため、D 置換体が生成したということは、これらの反応が量子力学的なトンネル効果で進行したことを強く示唆する。反応(2)(4)はラジカル同士の反応なので、活性化エネルギー障壁は存在せず、反応は速やかに進行する。また、炭素に結合する水素は周囲の水などの極性溶媒と水素同位体交換しないため、分解しない限りグリシン分子内から D 原子が失われることはない。これは、グリシンの重水素濃集経路として重要である。

グリシンと D 原子の反応では、反応(1)(2)によって、まずグリシンの重水素一置換体(Glycine-d1)が生成する。グリシン(NH₂CH₂COOH)は不斉炭素(異なる4つの置換基が結合した炭素)を持たないため、光学不活性なアミノ酸であるが、グリシンの炭素に結合する水素が重水素に置換された Glycine-d1 には不斉炭素が存在するため、アラニンなど多数のアミノ酸のように、光学異性体が存在する(図3)。

我々生命を構成するたんぱく質のアミノ

酸はほぼすべてL体で構成され、さらに炭素質隕石から発見されているアミノ酸の中にも、L体が過剰に存在しているものもある。しかし、それらL体アミノ酸の過剰の原因として、円偏光照射による影響や、光学活性がある水晶など無機鉱物の影響など示唆されているが、いまだ結論は得られていない。本研究では、アミノ酸のL体過剰の起源として、極低温表面反応によるグリシンの不斉化を提案したい。

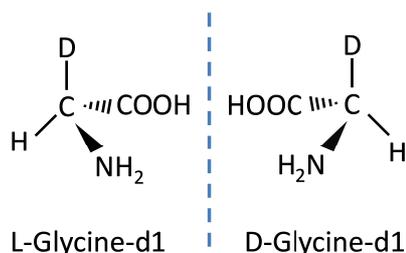


図3 . L/D - Glycine-d1 の立体構造

Glycine-d1 のL(D)体には、不斉自己増殖反応(asymmetric autocatalytic reaction)があることが知られている(Kawasaki et al. 2009)。したがって、星間塵表面でグリシンがD原子と反応し、生成するGlycine-d1がL体過剰であれば、L-Glycine-d1が触媒となって、星間塵上で生成される不斉炭素を持つアミノ酸などの有機化合物のL体存在度を増幅させる可能性がある。

国内外で類似の研究がおこなわれた例はなく、本研究はきわめて独創的であるといえる。星間塵表面反応によるグリシンの不斉化と、炭素質隕石中アミノ酸や生命を構成するたんぱく質のアミノ酸のL体過剰の起源を結びつけるためには無数の問題を解決しなければならないが、L体過剰を説明する一つの新しい可能性を提起した点で、本研究が与えるインパクトはきわめて大きいといえる。さらにアミノ酸自体が星間塵表面反応で重水素濃集可能である事実は、炭素質隕石中アミノ酸の重水素濃集の起源が星間分子由来であるという説と矛盾しない。

本研究では今後、より定量的な議論を展開する必要がある。たとえば、グリシンのH-D置換速度はその他の星間塵表面反応と比べてどうなのか、表面反応によってグリシンはどの程度重水素濃集可能なのか、また、生成するGlycine-d1のエナンチオ過剰率はどの程度か、など、よくわかっていない重要な情報が多い。これらの情報は本研究で用いた赤外分光だけでなく、NMRや同位体比質量分析計、旋光計などの技術を駆使して明らかにしていかなければならない。また、グリシン以外のアミノ酸についても同様の実験をおこなうことも興味深く、たとえば2-アミノイソ酪酸を用いれば、置換基ごとのH-D置換速度の比較が可能である。

もし、ALMAなどによる高感度天文観測によってグリシンなどアミノ酸が発見されれば、星間塵表面反応によるアミノ酸に関する研究がさらに注目が集まると予想され、本研究はその先駆的な役割を果たすことになるだろう。

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 1件)

Y. Oba, T. Chigai, Y. Osamura, N. Watanabe, and A. Kouchi, Hydrogen isotopic substitution of solid methylamine through atomic surface reactions at low temperatures: A potential contribution to the D/H ratio of methylamine in molecular clouds. *Meteoritics & Planetary Science*, 2014, 49, 117-132, 査読有, DOI: 10.1111/maps.12096

[学会発表](計 8件)

尾坂和哉, 大場康弘, 香内晃, 渡部直樹, 「極低温固体エタノールの水素-重水素トンネル置換反応」, 日本物理学会第69回年次大会, 2014年3月27日, 東海大学湘南キャンパス, 平塚市

Yasuhiro Oba, Naoki Watanabe, Tetsuya Hama, Kazuaki Kuwahata, Hiroshi Hidaka, Akira Kouchi, "Role of quantum tunneling for the formation of H₂O by reaction of H₂ with OH on interstellar grains", 247th ACS Chemistry & Materials for Energy, March 19, 2014, Dallas Convention Center, Dallas, USA,

尾坂和哉, 大場康弘, 香内晃, 渡部直樹, 「極低温表面反応によるエタノールの水素-重水素交換」, 第38回原子衝突学会年会, 2013年11月17日, 理化学研究所(和光)鈴木梅太郎記念ホール
尾坂和哉, 大場康弘, 香内晃, 渡部直樹, 「極低温原子表面反応によるエタノールの水素-重水素交換反応」, 第34回原子衝突若手の会 秋の学校, 2013年10月12日 - 10月14日, 熱海姫の沢自然の家, 熱海市

Y. Oba, N. Watanabe, A. Kouchi, "Isotope Effect in the Formation of Solid Water by Surface Reactions at 10 K", *Goldschmidt2013*, August 26, 2013, Firenze Fiera Congress & Exhibition Center, Florence, Italy

Y. Oba, N. Watanabe, T. Hama, H. Hidaka, K. Kuwahata, A. Kouchi, "Experimental study of quantum-tunneling surface reaction OH + H₂ → H₂O + H at 10 K", 29th Symposium on Chemical Kinetics and Dynamics, June 5, 2013, Katahira Sakura Hall, Tohoku Univ., Sendai

大場康弘, 「星間塵表面反応による水と有機物の共進化」, JPGU meeting 2013, 2013年5月22日, 幕張メッセ, 千葉市 (招待)

Y. Oba, “Formation of H₂O Ice on Cold Interstellar Grains: Reaction Kinetics and the Structure of Ice”, Workshop on Ice and Water Films, May 7 2013, Mogam Hall, Seoul National Univ., Seoul, South Korea (invited)

〔その他〕

ホームページ等

<http://www.lowtem.hokudai.ac.jp/astro/oba/index.html>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

大場 康弘 (OBA YASUHIRO)

北海道大学 低温科学研究所 特任助教

研究者番号: 00507535