

2011 年度 第 41 回

天文天体物理若手 夏の学校

乳酸水溶液の円偏光紫外照射実験

星間現象 22a

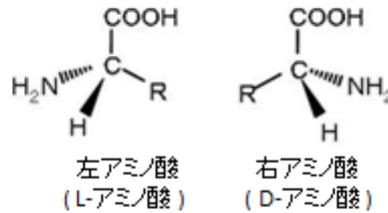
大阪大学理学研究科 宇宙地球科学専攻 赤外線天文学グループ（芝井研究室）

蔡承亨

生命の起源と不斉(ホモキラリティー)

- 生体関連分子はL,Dどちらかに偏っている

→ 不斉、ホモキラリティー



- 人工的に有機物を合成すると不斉は生じない
- 不斉の起源は生命の起源を考える手がかりになる
- 不斉の原因

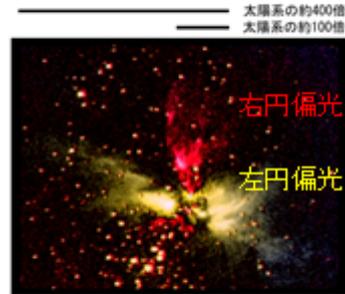


我々生命を構成する生体関連分子で不斉炭素原子を持つものは互いに鏡像異性の関係にある二つの分子が存在し、地球上ではそのどちらかに偏っている。アミノ酸であれば左(L)に、糖であれば右(D)に偏っている。これを不斉もしくはホモキラリティーという。しかし、人工的に有機物を合成すると不斉は生じず、DとLがそれぞれ1:1の割合でできる。この不斉の起源を研究することで、生命の起源を考える手がかりが得られる。不斉の原因には「結晶異方性説」、「水質変性説」、「円偏光説」などがあるが、未だ原因は明らかにされていない。

過去の研究

- Murchison隕石中にL過剰(～10%)のアミノ酸が発見された (Cronin and Pizzarello, 1997)
- 星形成領域で大規模な円偏光領域が観測された (Bailey, 1998; Fukue, 2010)

アミノ酸の不斉の原因は円偏光？



オリオン大星雲 (国立天文台より)

一部のアミノ酸では不斉が見られた(0.5-3%)
(Flores et al, 1977; Nishino, 2002; Takano, 2007; Takahashi, 2009 etc.)

不斉の起源は諸説あるが、Murchison 隕石中に L 過剰(～10%)のアミノ酸が発見されたこと及び星形成領域で大規模な円偏光領域が観測されたことから、アミノ酸の不斉の原因は宇宙からくる円偏光ではないかという説が有力になった。それを検証するために今まで様々な円偏光照射実験が行われ、その結果一部のアミノ酸では不斉が見られた (0.5-3%)。

研究目的

アミノ酸の円偏光照射実験は多く行われてきた
しかし、他の宇宙有機物の不斉についてはまだわかっていない

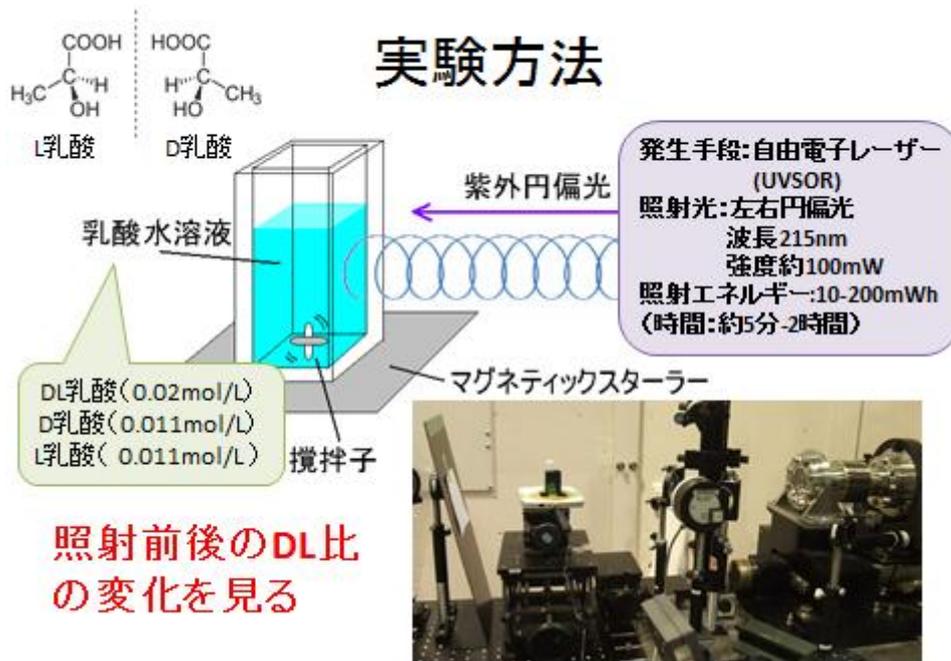
炭素質隕石中に乳酸のL体過剰(3-12%)が見られた
(Pizzarello, 2010)

乳酸でも円偏光で不斉が生じる？
そのメカニズムは？



乳酸の円偏光照射実験

アミノ酸の円偏光照射実験は多く行われてきたが、他の宇宙有機物の不斉についてはまだわかっていない。ここで、最近炭素質隕石中に乳酸のL体過剰(3-12%)が見られた問報告があり、乳酸でも円偏光を受けて不斉を生じるのではないか、生じるのであればどういうメカニズムになっているのか、ということに関心を持ち、今回乳酸の円偏光照射実験を行うことになった。



用いる乳酸の試料は DL 乳酸 (0.02mol/L)、D 乳酸 (0.011mol/L)、L 乳酸 (0.011mol/L) でそれぞれに対し右円偏光、左円偏光をそれぞれ照射させる。使用する円偏光は乳酸が最も吸収する 215nm で、強度は 100mW 程度、照射時間は 5 分-2 時間程度の紫外円偏光を照射させる。そしてこの照射前後における D と L の比がどう変化するかを見る。

分析手法

- 高速液体クロマトグラフィー (HPLC) (阪大・中嶋研)

試料を～0.01mol/Lに希釈して測定

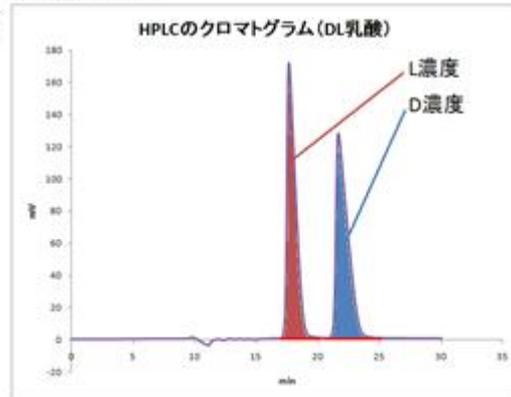
キラル配位子交換型カラムを使用

溶離液: CuSO₄水溶液

流速: 1.0 mL/min

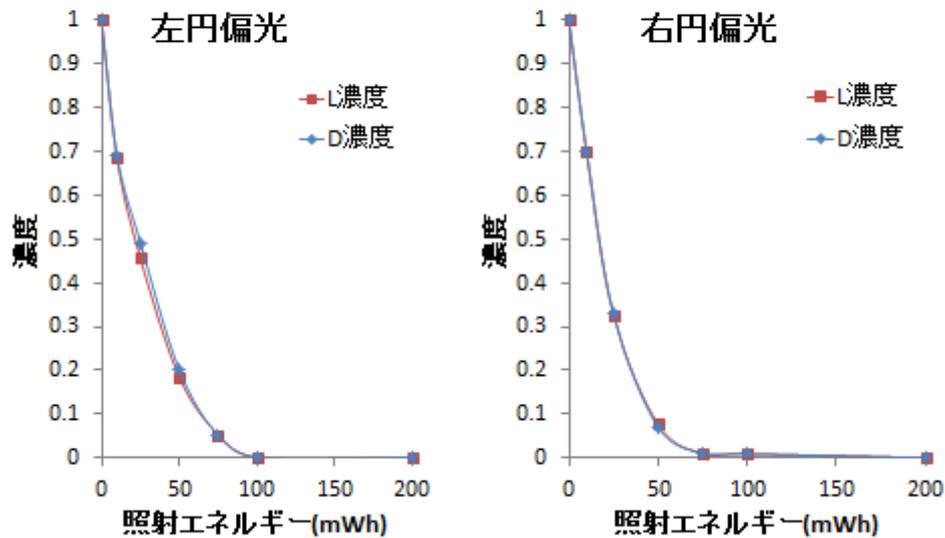
測定波長: 254nm

測定時間: 30分



DL比を求めるにあたり、DとLの濃度を求める必要がある。それには高速液体クロマトグラフィー(HPLC)を用いる。それによって得られるクロマトグラムは右図のようになり、それぞれのピークの大きさが濃度に相当する。

DL乳酸の円偏光照射の濃度変化



上図が今回の DL 乳酸の円偏光照射結果である。縦軸は濃度とし、照射前の濃度を 1 としている。一方、横軸は照射エネルギーで照射時間に相当する。このグラフからわかることは照射時間が増すにつれ濃度が指数関数的に落ちていることである。これは乳酸が円偏光紫外線を受けてほかの物質に変わったと考えられる。

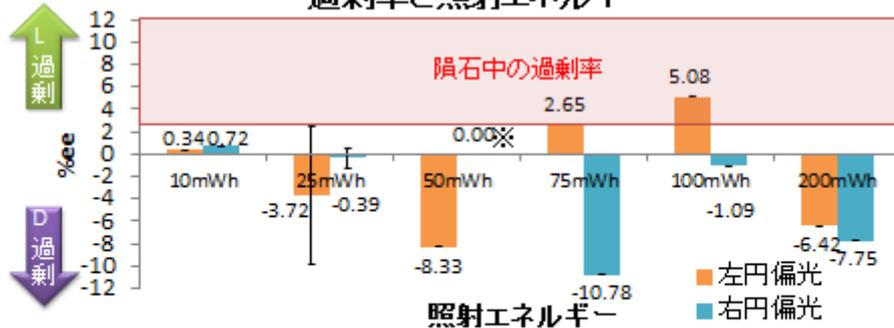
DL乳酸の過剰率の変化

DL乳酸
0.02mol/L

エナンチオマー過剰率とは

$$\%ee = \frac{L \text{ 濃度} - D \text{ 濃度}}{L \text{ 濃度} + D \text{ 濃度}}$$

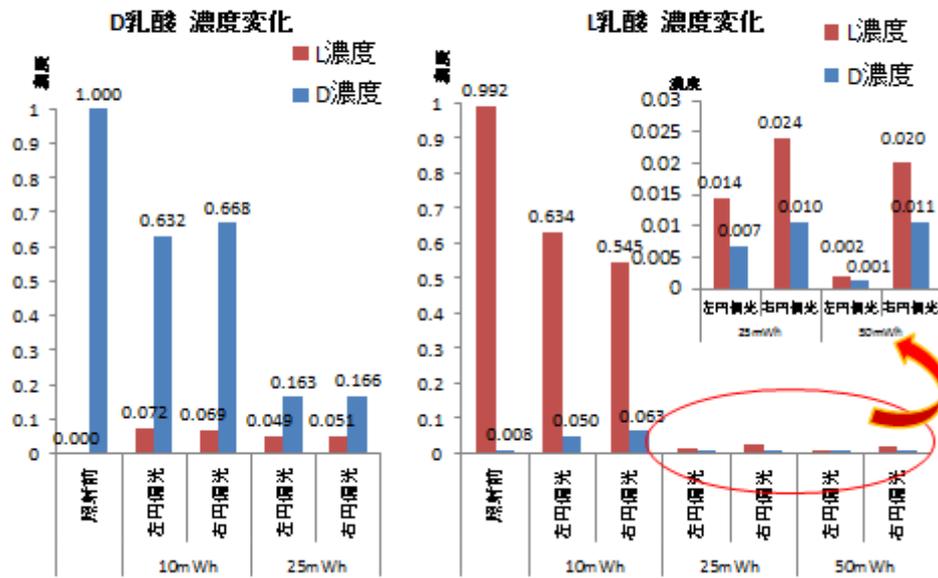
過剰率と照射エネルギー



※ 50mWhの右円偏光はデータのばらつきが大きいため省略

次にエナンチオマー過剰率の変化を見る。エナンチオマー過剰率とはL濃度がD濃度に対しどれだけ大きいかを示す値であり、上式で求めることができる。グラフにおいて縦軸はエナンチオマー過剰率であり、上に行けばL過剰であり、下に行けばD過剰となる。このグラフから照射後に過剰率の大きな変化が見られるが、これはまだ1回測定であり、また、濃度がほとんどない状態なので過剰率のばらつきが大きくなっており、信頼できるデータではない。

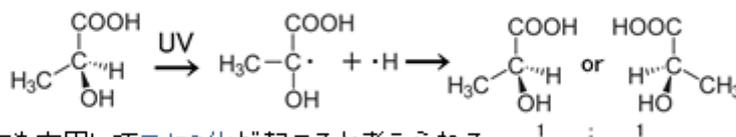
D乳酸、L乳酸の照射結果



次に D 乳酸、L 乳酸の照射結果を示す。縦軸は濃度で照射前の全濃度を 1 としている。このグラフから、照射するにつれ全濃度が落ち、照射前にはほとんど無かった他方の乳酸が生成され、照射時間が増すにつれ D と L の比が近づいていることがわかる。

考察

- 照射エネルギーに対して乳酸濃度が減少
 $\rightarrow \text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{COOH} \xrightarrow{h\nu} \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + \text{CO}_2 \rightarrow \text{不斉分解}$
- DL乳酸の照射結果から、わずかではあるが不斉が見られた
- 円偏光の左右と過剰率の正負に関連は見られなかった
 \rightarrow データ数を増やす、DL比の精度を上げる工夫が必要
- D乳酸、L乳酸のみを照射すると、片方の乳酸が生成された
 \rightarrow 乳酸が紫外線を受けて脱プロトン化され、再びプロトン化したと考えられる
 \rightarrow 照射を続けるとDとLが1:1に近づくと考えられる \rightarrow ラセミ化



- DL乳酸にも応用してラセミ化が起こると考えられる
 \rightarrow 円偏光照射で不斉分解とラセミ化が同時進行し、やがてある一定の過剰率に収束すると考えられる

今回の実験結果からの考察をする。

DL乳酸、D乳酸、L乳酸どれも照射エネルギーに対して乳酸濃度が減少したが、これは乳酸が紫外線を受けて光分解したと考えられる。円偏光に不斉の寄与があるならば、この光分解反応にある可能性が高い（不斉分解）。DL乳酸のエナンチオマー過剰率の変化に関しては、わずかではあるが不斉が見られた。しかし、円偏光の向きと過剰率の正負に関係が見られなかったことから、今後データ数を増やす、DL比の精度を上げる工夫が必要である。

D乳酸、L乳酸の照射結果から、もともと無かった他方の乳酸が生成され、照射を続けるとDL比が1:1に近づく現象（ラセミ化）が見られた。これは乳酸が紫外線を受けて脱プロトン化され、再びプロトン化したと考えられる。つまり一度離れた水素が再び炭素にくっつくときに、くっつき方によってL体かD体ができ、D体、L体になる確率はそれぞれ同じなので、最終的にはD体とL体は同じ比になる。

DL乳酸でもこのラセミ化が起こっていると考えられる。そのため、たとえ円偏光により不斉分解が生じてラセミ化で戻され、やがてある一定の過剰率に収束すると考えられる。

シミュレーション

- 円偏光照射時の乳酸のL濃度、D濃度の時間変化をシミュレーションする

$$\begin{array}{l} \frac{d[L]}{dt} = -\lambda_L [L] - \frac{1}{2} \lambda_{rac.} ([L] - [D]) \\ \frac{d[D]}{dt} = -\lambda_D [D] - \frac{1}{2} \lambda_{rac.} ([D] - [L]) \end{array}$$

不斉分解の項 ラセミ化の項

λ_L, λ_D : 単位時間にL乳酸、D乳酸が分解する確率

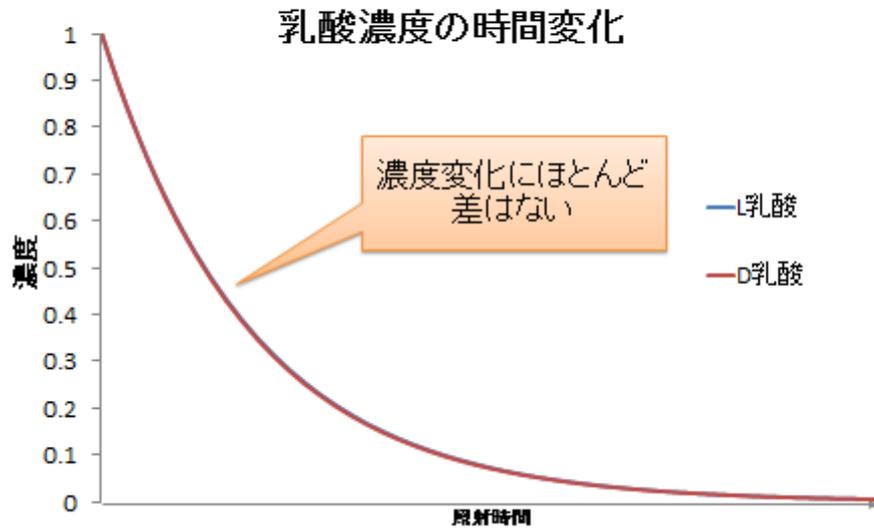
$\lambda_{rac.}$: 単位時間にラセミ化が起こる確率

実験から求めた数値を代入

$$\begin{aligned} \lambda_D / \lambda_L &= 1.01, \\ \lambda_{rac.} / \lambda &= 0.4, \\ \lambda &= (\lambda_L + \lambda_D) / 2 \end{aligned}$$

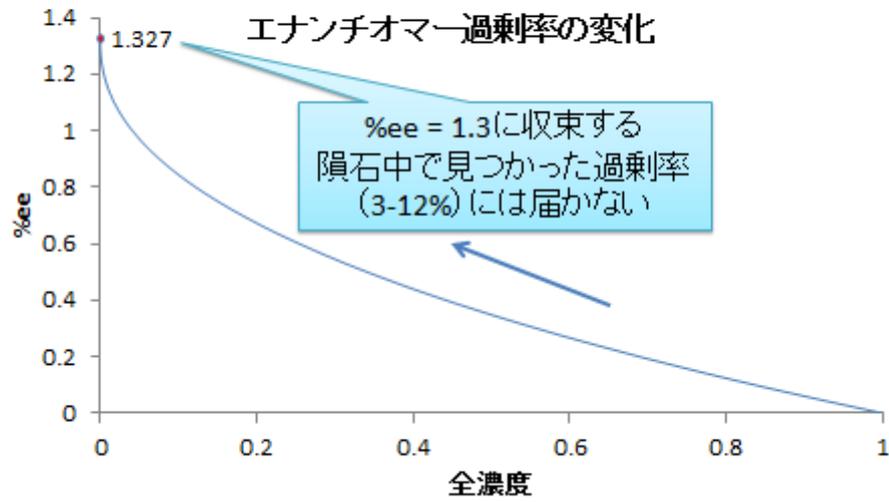
今回の実験結果を踏まえ、実際に不斉分解があったときにエナンチオマー過剰率はどのようになるかシミュレーションする。上のような式を立て、実験から得られた値を代入する。

シミュレーション結果



上のグラフは円偏光照射時の乳酸濃度変化のシミュレーション結果である。L 乳酸と D 乳酸の変化のしかたの間にほとんど差はないことがわかる。

シミュレーション結果



一方、エナンチオマー過剰率は濃度減少に従い、過剰率が上昇することがわかる。しかし、エナンチオマー過剰率は最大でも 1.3%程度にしかならず、これは隕石中で見つかった乳酸のエナンチオマー過剰率 (3-12%) には届かないという結果になった。

まとめ

- 円偏光照射で乳酸はラセミ化が進行する
- 乳酸は円偏光照射により不斉分解があるとすると、エナンチオマー過剰率は1-2%程度に収束する
→隕石中で見つかった過剰率に届かない

円偏光が全ての不斉の原因になったとは考えにくい
円偏光は不斉を誘発する“きっかけ”で、他のプロセス
によって不斉が増幅されたのではないか？

実験とシミュレーションのまとめに入る。まず円偏光照射により乳酸はラセミ化が進行することがわかった。また乳酸は円偏光照射によって不斉分解があるとしてもエナンチオマー過剰率は1-2%程度に収束し、これは隕石中で発見された乳酸のエナンチオマー過剰率には届かないことがわかった。

これらを踏まえると、円偏光が不斉の全ての原因になったとは考えにくく、あるとしてもそれは不斉を誘発するきっかけであり、不斉を増幅する作用は別にあると考えられる。