

# 真空紫外円偏光照射によるアミノ酸キラル分子の光化学反応：地球生命のホモキラリティの起源を探る

小林 政弘 核融合科学研究所 プラズマ・複相間輸送ユニット 教授

分子が持つ構造の一つに鏡像異性体があり、右手型 (D体)、左手型 (L体) の構造として互いに重ね合わすことができない性質を持っている。キラリティーとよばれるこの性質は、光との相互作用において旋光性をもたらすとともに、我々の生命現象に密接に関係している。地球におけるほぼすべての生体有機物は左手型の (L体) アミノ酸でできている。これは地球生命のホモキラリティーとして知られており、未だ明確な理由は明らかにされていない。

右手・左手型のキラル分子は右・左円偏光に対して、そのどちらかをより強く吸収するという性質を持っており、この性質は円偏光二色性 (Circular Dichroism, CD) と呼ばれている。一方、宇宙の星間空間では多くの種類の有機物分子が観測されており、同時に星形成領域からの光が円偏光として存在していることも観測から確認されている。星間空間の有機分子に円偏光が照射され、どちらか片方のキラル分子が分解されたことが、地球生命のホモキラリティーの起源ではないかというシナリオが提案されている。このシナリオを検証するために、これまで可視から紫外領域 (> 180 nm) の円偏光照射実験が多く行われ、キラル光化学反応が確認されてきた。一方、アミノ酸などの有機分子の光吸収断面積は 140 nm から 80 nm に向けて真空紫外領域で大きくなる。そこで本研究グループでは、真空紫外円偏光によるアミノ酸のキラル光化学反応を調べる研究を進めている。

アミノ酸試料としては最も単純な

構造を持つアラニンを用いた。また星間空間の最も主要な元素は水素であり、水素由来のライマンα光 (121.6 nm) が多く存在する。ライマンα光が星間塵に散乱されることで円偏光となることが最近の数値シミュレーションで示されている<sup>[1]</sup>。そこで、分子科学研究所の極端紫外光研究施設 UVSOR のアンジュレータビームライン BL1Uにおいて、ライマンα円偏光を生成し、ラセミ体 (D体、L体を等量含む試料) のアラニン薄膜に照射する実験を行った。その結果、図 1 (a) に示すように右、左円偏光を照射した場合には、測定波長範囲の 180-240 nm の広い範囲にわたって光学異方性因子 (g) がそれぞれ正と負の値に変化した (円偏光照射前の試料では、D体、L体が等量含まれているため、g はほぼゼロである)。このことは、円偏光照射によってラセミ体のアミノ酸試料に何らかの構造変化が起こったことを示しているが、図 1 (b) に示すような純粋な D体または L体のみのアラニン試料のスペクトルとは大きく異なっている。従って、ライマン

α円偏光照射が CD によって D-アラニンまたは L-アラニンのいずれかを選択的に光分解しているとは必ずしも言えないことを示唆している。ライマンα光の光子エネルギーは 10.2 eV で、アラニンの光イオン化に十分であり、単純な CD による光分解以外の追加的な反応を引き起こしている可能性があるといえる。

アラニン分子の構造変化をさらに詳しく調べるために、アラニン試料を液体クロマトグラフィー質量分析法 (LC-MS) によって分析した。その結果、図 2 に示すように、照射前のアラニン試料はアラニンのプロトン付加イオンに対応する  $m/z = 89 \sim 90$  に強いピークのみが確認されたのに対し、照射後の試料は、 $m/z = 170-450$  に多くのピークが観測された。これらのピークはオリゴマー状のアラニン付加体あるいはさらに変化したオリゴマーなどのより大きな分子の生成を示唆している。より大きな分子は、単量体ユニット間の相互作用や複雑な二次構造の形成に伴う電子遷移の変化を通じて CD スペク

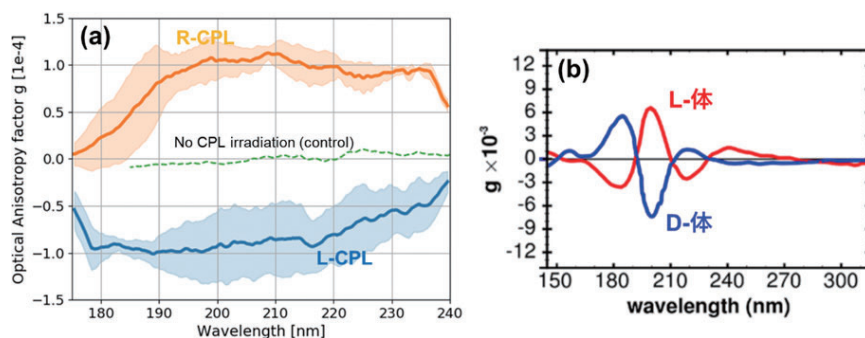


図 1 (a) ライマンα円偏光照射後のアラニン薄膜試料の光学異方性因子 (g)。比較のために、照射前の試料のスペクトルも示してある<sup>[2]</sup>。(b) 純粋な D-体、L-体のみのアラニンの g スペクトル (文献<sup>[3]</sup>より抜粋)。

トル（異方性因子 $g$ ）に影響を与える可能性があり、これが本実験で観測された光学異方性因子 $g$ がD体、L体のみのアラニンのものと大きく異なって見える理由の一つではないかと考えられる。

さらに、アラニン薄膜試料の表面形状を走査型プローブ顕微鏡（Scanning Probe Microscope, SPM）を用いて調べたところ、図3に示すようなトポグラフィック像を得た。円偏光照射前の試料表面は等方的なアモルファス構造を示しているのに対して、円偏光照射後には、約100 nmスケールの微細で等方的な円形ネットワーク凝集体が形成されていることが分かった。図1に示されたブロードな異方性因子スペクトルと合わせると、これらの結果はライマン $\alpha$ 円偏光の高い光子エネルギーによって誘起された重合による多量体化、あるいは微小結晶化を示唆している可能性があり、LC-MS解析もこの仮説を部分的に支持している。

本研究の結果は、有機分子をイオン化し得る高エネルギーの真空紫外円偏光が、予想を上回る複雑な光化学反応を誘起することを示している。宇宙におけるホモキラリティの起源を検証するためには、今後さらに実験的および理論的な研究が必要である。

今回の実験は、分子科学研究所のUVSORに加えて、機器センターの円二色性分散計、およびSPMを利用して実施した。円二色性分散計は、UVSORから徒歩15分ほどの山手キャンパスに

ある。本実験ではその地の利を活かして、UVSORで円偏光照射した試料を直ちに基礎生物学研究所に運び、CD測定を行ってその結果をメールでUVSORに送信し、これに基づいて次の円偏光照射条件を決めながら実験を進めた。本論文の成果は、雨や冬の北風が吹く中を“飛脚便”を走らせてくれたメンバーの努力によるところが大きい。UVSORやSPM測定では、研究の計画段階から、計測方法や共同研究の進め方につ

いて丁寧なアドバイスをいただき、またマシンタイムの調整も柔軟にご対応いただきました。根気のいるSPM実験中には、息抜きにテニスにもお誘いいただき、よいリフレッシュにもなりました。これらの充実したサポートのおかげで本研究を遂行することができました。皆様のご協力に対して、ここに改めて深く感謝申し上げる次第です。

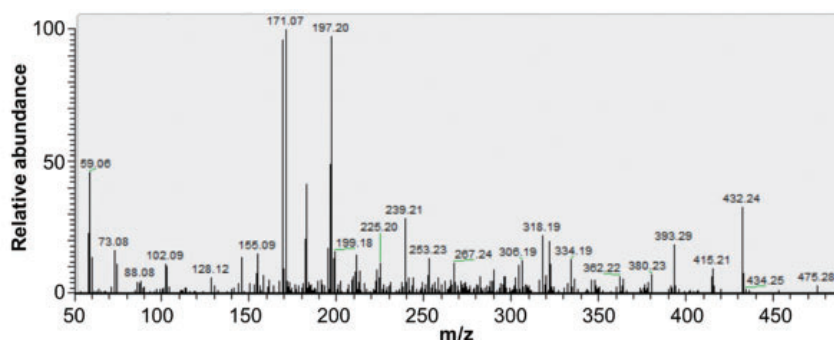


図2 円偏光照射後のアラニン試料のLC-MS解析結果。アラニンのプロトン付加イオン ( $m/z = 89 \sim 90$ ) 以外に  $m/z = 170 \sim 450$  に多くのピークが観測される [2]。

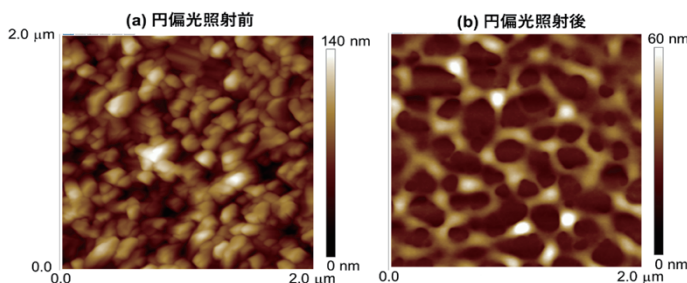


図3 走査型プローブ顕微鏡によって得られたアラニン薄膜試料表面の微細構造のトポグラフィック像。(a) 円偏光照射前、(b) 円偏光照射後 [2]。



こばやし・まさひろ

磁場閉じ込め核融合装置におけるプラズマ輸送研究が専門です。磁場構造がプラズマの放射冷却とその熱的安定性に与える影響を調べています。最近では太陽コロナや星間プラズマにおける熱的不安定性との比較を始めています。これらは広い意味で物質と光の相互作用と見做せることから、光が生命材料物質の生成・進化に及ぼす影響に興味があり、放射光科学、アストロバイオロジー分野の方々との共同研究を進めています。

## 参考文献

- [1] H. Fukushima, H. Yajima and M. Umemura, *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society*, **524**, 2114–2123 (2023).
- [2] M. Kobayashi, J. Takahashi, H. Ota, K. Matsuo, M.I.A. Ibrahim, T. Minato, G. Fujimori, M. Katoh, K. Kobayashi, Y. Kebukawa, H. Nakamura, *Chirality*, **36**, e70004 (2024).
- [3] M. Wohlgemuth and R. Mitrić, *The Journal of Physical Chemistry A*, **120**, 8976–8982 (2016).