# <sup>特集「初期太陽系物質科学の最前線」</sup> 有機分子で探る母天体の物質進化: 特に水質変成と分子非対称性の共進化

# 高野 淑識<sup>1</sup>, 大河内 直彦<sup>1,2,3</sup>

2010年7月15日受領, 2010年11月3日受理.

#### (要旨)

現在,近地球C型小惑星(C-type, i.e. Carbonaceous type)の探査および試料回収が検討されている. C型 小惑星は,地球,海,生命の原材料の情報を保持している,もしくはそれらの相互作用の履歴を色濃く残し ている.本稿は,それが実現したときに、「水・鉱物・有機物の共進化」を読み解くアプローチの一つとして, 有機化合物の鏡像分子の非対称性と水質変成を検証する観点でまとめた.炭素に富むC型小惑星を対象にす る科学的な理由は、何か.「サンプルリターン」のアドバンテージは、何か. 微量有機化学分析の手法を用 いて、「物質進化」を「分子レベル」で記述した場合、どのような新しい知見が得られるか.水質変成を推定 できる有機分子の特性とともに、「左と右」の鏡像性がある分子を扱う上での新しい指標を議論する.初期 太陽系の記憶を残す始原物質を研究することは、「私たちは、どこから来たのか.」と知りたいと考える人類 が探求する自然な帰結といえる.

## 1. C型小惑星を対象にする理由

これまでに130種を超える星間分子(分子イオン、 ラジカルを含む)が分光学的に観測されている[1].同 定された星間分子一覧を見ると、炭素を含む化合物が いかに多様であるかが分かる.炭素化合物の多様性が 生まれる理由には、(i)炭素の元素存在度が高いこと [2], (ii) 炭素の原子価が4であること, (iii) s-, p-混成 軌道の形成とその共有結合性が安定であること、が挙 げられる. その炭素が凝集した小天体が、「はやぶさ2」 (解説は、[3.4]および本特集号等を参照)の目指してい るC型小惑星であり、地球に飛来した母天体のフラグ メントが炭素質隕石である.原子価が3の元素では、 一面的な分子構造しか取り得ないが(=空間3点が一 面を決める),原子価が4である炭素は、4つ目の元素 (あるいは官能基)の付き方で鏡像異性ができる(図1). この性質が、(iv)炭素元素のもう一つの重要な特徴で ある不斉炭素(キラルセンター)の形成に関わり, 分子

- 2. 東京工業大学大学院 総合理工学研究科
- 3. 東京大学大学院 理学系研究科
- takano@jamstec.go.jp.

の鏡像異性(立体異性)を生み出している.光学的にも 活性であるので,光学異性とも呼ばれる.その右型と 左型のような対称性(キラリティー)は,水・鉱物との 共進化とともに,いかにしてprimordialな物質進化の 履歴を刻んで来たのか.それらの問いに答える科学機 会に対して,どのような準備が必要であるか,という 視点で議論を進める.隕石の場合,地球突入時の熱変 質および地球大気との接触,回収時までの周辺大気被 爆は避けられない.「サンプルリターン」では,試料 がカプセルで保護されているため,それらの二次的な 影響を極力抑えられる点,また,下記に述べるような 精密解析を行える点で,科学的アドバンテージがある.

# 2.「分子レベル」から「左右の分子」 レベルヘ

有機化合物を分析する際に必要不可欠な条件は、コ ンタミネーション(外部汚染)を排除することである. 初期に炭素質隕石の化学分析が行われていた頃には、 それを考慮に入れる概念や環境設備が確立されていな かったため、有効な科学データとして扱われないこと がある.1969年に飛来したマーチソン隕石や汚染が

<sup>1.</sup> 独立行政法人 海洋研究開発機構



図1:バルク同位体分析(=Bulk)から分子レベル同位体分析(=Compound-Specific)へ、そしてエナンチオマーレベル同位体 分析(=Enantiomer-Specific)と分子部位レベル同位体分析(=Site-Specific)へ、文献[25]を一部改変. 有機分子の定量・ 定性分析と同位体組成分析は、オンラインで同時に行える分析法と行えない分析法がある. 有機化合物を対象とした分 子レベルの安定同位体組成の概説は、文献[53-55]等に紹介されている.



図2:1分子求核置換反応(SN1反応)によるアミノ基付加とラセミ体アミノ酸の生成機構.アミノ基のEnantiomer-Specific Isotope Analysisと同位体的均質性の評価. 文献[25]を一部改変.

極めて少ない南極氷床に飛来した南極隕石の化学分析 が世界中で始まった頃から,様々な化学分析結果が蓄 積されてきたと表現できる[5-10].1990年後半には, 特にアミノ酸のD/L分析の確からしさとインターラ ボラトリーの品質保証に関する問題が, Nature 誌上で 議論された経緯がある [11,12]. 炭素質隕石の有機物に



図3:アミノ酸エナンチオマーの同位体的均質性と不均質性. 文献[25][56]を改変.

関する近年の経緯については, 既報[13][14]に解説さ れている.

微量分析技術は、炭素・窒素・水素等のバルク分析 から有機化合物をクロマトグラフ法で同定・定量でき る分子レベルの分析へ、そして右と左の立体異性体が ある有機酸・アミノ酸などの分子のエナンチオマーレ ベル(左右の分子)の分析へと発展してきた. アミノ 酸の場合、組成式は等しいが、原子間の結合関係が異 なる構造異性体も数多く存在する (Appendix). 1997 年にマーチソン隕石中の地球上にはほとんど存在しな いα-メチル-α-アミノ酸が、L-体に偏っていることが 示された (<10.4%). すなわち、エナンチオ過剰 (Enantiomeric Excess)が10.4%とは、L-アミノ酸: D-アミノ酸=55.2:44.8を意味する.次いで、同グルー プによってマレー隕石からもL-体優位が報告された [15.16]. その後、Glavinらによって、マーチソン隕石 で18.5 ± 2.6%のL-体優位、オルゲイユ隕石で15.2 ± 4.0%のL-体優位が示され、水質変成を受けている程、 エナンチオ過剰が高いことが分かっている[17].アミ ノ酸のキラリティーやエナンチオ過剰の解説について は、[18-20]にまとめられている。

# 3. Δ D<sub>DL</sub>, Δ <sup>13</sup>C<sub>DL</sub>, Δ <sup>15</sup>N<sub>DL</sub>という新しい 指標軸とその可能性

炭素質隕石の炭素・窒素・水素等の安定同位体組成 に関する研究は、バルク分析から始まる[21]. その後、 1990年のガスクロマトグラフ/燃焼/同位体質量分 析法(GC/C/IRMS)のオンライン法の開発[22]により、 分子レベル(=Compound-Specific)の研究が広まった. 現在では、分子をさらに「右と左」に分けて (=Enantiomer-Specific)、その同位体比を評価できる ようになった(図1). D-L-アミノ酸のアミノ基を固有 の分子部位とすれば、分子部位レベル(=Position-SpecificもしくはSite-Specific)の同位体比として扱う こともできる. 高分解能<sup>13</sup>C-NMRスペクトル法を使 えば、部位特異的天然同位体分配(Site-Specific Natural Isotope Fractionation: SNIF-NMR)を計測で きる. アミノ酸分子部位レベルのアイソトポマー分析 [23]も可能になる.

ESIA (Enantiomer-specific isotope analysis [25])の アドバンテージは、右と左の分子の同位体組成の均質 性 [24]を評価できることである。右と左の分子のいず れかに中性子一つ分の質量差があれば、どちらかが同 位体的に重い(軽い)ことになる。この指標は、D-ア ミノ酸(D-amino acid; D-AA)とL-アミノ酸(L-AA)の 場合,下記のように表わす[25].

$$\begin{split} \Delta D_{DL} &= \delta D_{D\text{-AA}} - \delta D_{L\text{-AA}} \\ \Delta^{13} C_{DL} &= \delta^{13} C_{D\text{-AA}} - \delta^{13} C_{L\text{-AA}} \\ \Delta^{15} N_{DL} &= \delta^{15} N_{D\text{-AA}} - \delta^{15} N_{L\text{-AA}} \end{split}$$

原子価が4である炭素は、3つの共有結合が成立する 時点で、平面構造になる(図2).もう一つの共有結合 の形成は、左側もしくは右側から各50%の確率でア タックするので(=コイントスと同じ現象)、不斉合成 反応でない限り、理論的に同位体比は左右で均質にな る.実際、炭素数3のカルボカチオン状態から、アミ ノ基(-NH<sub>2</sub>)を付加する1分子求核置換反応(SN1反 応)では、同位体的に均質になることが分かっている [25].同位体的に均質に合成されたD-L-アラニン(分 子量=89.09)が、89.09 mg (1mmol)存在すれば、左右 それぞれ3.01×10<sup>20</sup>個のアミノ基付加反応があったこ とになる.

では、炭素質隕石でその指標を示した場合、どうな るのか.現時点で報告例は少ないが、マーチソン隕石 の $\Delta D_{DL}$ ,  $\Delta^{13}C_{DL}$ を示した場合、D-アミノ酸とL-アミノ 酸は、同位体的に不均質であることが分かっている(図 3).この左・右分子の不均質性は、次いで二次反応・ n次反応が誘因された場合、反応速度論的同位体効果 により、多段的に同位体的不均質を生み出すことは自 明である.実際、炭素同位体置換キラル化合物を開始 剤とする不斉触媒反応は、有意なエナンチオ過剰をも たらすことが実験的に確認されている[26].左右の相 対的な差で示した同位体比ではなく、個別 $\delta^{13}$ Camino acids や $\delta^{15}$ Namino acidsの値については、分析の確度・精度を 確立する上でいくつかの留意点[27-30]があるので付 記しておく.

# 4. 「アミノ酸前駆体」の定義とアミノ酸 への反応機構の分類

宇宙地球化学の分野で使われる「アミノ酸前駆体」は、 加水分解してアミノ酸になる前駆物質として扱われて いる.その概念は、1970年代前半のマーチソン隕石・ マレー隕石、あるいはアポロ試料の分析結果等[60-64] をベースにして、1970年代後半から徐々に理解され るようになった[65]. Cronin (1976)では、「acid-labile amino acid precursors」、すなわち「酸加水分解に反応 性を持つアミノ酸前駆体」と定義した上で、マーチソ

- Amino acid	before hydrolysis	after hydrolysis
	nmol/g-meteorite	
Aspartic acid	1.0	8.8
Threonine	1.2	4.7
Serine	1.7	5.1
Sarcosine	8.6	12.5
Proline	4.4	10.5
Glutamic acid	3.5	20.5
Glycine	31.0	63.9
Alanine	17.1	28.7
$\alpha$ -Aminoisobutyric acid	19.9	27.4
α-Amino-n-butyric acid	5.3	7.9
Valine/Isovaline	4.6	11.5
Isoleucine	0.9	4.9
Leucine	0.8	5.2
β-Alanine	6.9	11.8
β-Aminoisobutyric acid	1.7	4.7
- Total	108.6	228.1

Table 1

ン隕石から水抽出されたアミノ酸画分について,酸加水分解の前後で検出量を比較している.Table 1に示 すように酸加水分解によって,検出されるアミノ酸量 が増大していることが分かる.より厳密に言えば、「水 抽出」している段階で,すでに「弱い加水分解」(= mild hydrolysis)を受けている可能性もある.では, 具体的に「アミノ酸前駆体」は、どのような前駆物質 であるか.その生成経路と基本構造の分類を試みる.

## 4.1 主な経路と反応機構:ボトムアップか, トップダウンか.

低分子からの分子進化の概念をわかりやすく説明す るために、ボトムアップ的に進む反応経路の代表例を 示す.ストレッカー型反応(Strecker-type; Adolph Strecker, 1850)は、シアン化水素とアンモニアが反応 してアミノニトリルになり、加水分解を経てアミノ酸 が生成する機構である(図41).官能基の置換反応は、 他にも知られている.例えば、有機酸のアミノ化によ るアミノ酸生成、アミン化合物のカルボキシル化によ るアミノ酸生成、アミノ基やカルボキシル基の官能基 置換(例:図2)によるアミノ酸生成などの化学修飾に よるアミノ酸生成も挙げられる[66].ただし、Cronin (1976)のように「酸加水分解に反応性を持つアミノ酸 前駆体」と定義するのであれば、これらの部分的化学 修飾は、酸加水分解を受ける前に反応が終わっている 必要がある.ストレッカー型反応および類似反応(エ



## [1] Strecker type reaction

#### [2] Fischer-Tropsch type reaction



gas phase

#### [3] Intra-molecular alteration [e.g., $\alpha$ -decalboxylation]

#### 3-1. Intra-molecular aspartic acid $\rightarrow \beta$ -alanine







[4] Ring opening reaction [e.g., lactam to amino acid]



pyroglutamic acid

Glutamic acid

図4: [1]ストレッカー型反応, [2]フィッシャー・トロプシュ型反応, [3]分子内アミノ酸の変成(α-位脱炭酸反応:文献[71, 72] を改変), [4] ラクタム開環反応(ピログルタミン酸とグルタミン酸)



(B) Elliptically polarized light (EPL) from β-decay processes including Bremsstrhlung effect



図5: (A) 中性子星からの円偏向シンクロトロン放射. 文献[57]を改変, (B) β偏極電子の制動放射によるブレムストラルーグ 光と楕円円偏光の発生. h: プランク定数, f: 周波数.

ネルギーや実験条件を変えた反応系)の重要な点は, 低分子が徐々に化学的に修飾され,ボトムアップ的に アミノ酸を形成することである.

次に、高分子からの分子進化の概念をわかりやすく 説明するために、トップダウン的に進む反応経路の代 表例を示す.フィッシャー・トロプシュ型反応 (Fisher-Tropsch type; Germany, World war II)は、 混合ガス系に圧力,温度を加えることにより(無機触 媒を加えることもある),多種多様な分子が生成する 反応である(図4-1).窒素源をガスに加えた系(CO, H<sub>2</sub>,NH<sub>3</sub>)の生成物を酸加水分解するとアミノ酸が検出 される[67,68].フィッシャー・トロプシュ型反応およ び類似反応の重要な点は、比較的分子量の大きい分子 集合体が初生的に生成し、その後の酸加水分解によっ てトップダウン的にブレークダウンし,アミノ酸を形 成することである.

実際の地球外試料に含まれるアミノ酸の生成経路と 反応履歴は、あたかも「web」のように、複雑に多層 的に混成している.以上は、初生的な反応機構の分類 を推定する判断材料になるが、プロセスがボトムアッ プかトップダウンか明瞭に区別するのは、非常に困難 である.

## 4.2 アミノ酸前駆体の基本構造の分類

Croninによる定義「酸加水分解に反応性を持つアミノ酸前駆体」を前提にした場合,その前駆体の骨格は, どのような有機化学的特徴を保有しているのだろうか. 大きく分類すると,アミノ酸前駆体が「分子間結合」 で成立しているか,「分子内結合」で成立しているか, という観点で次の2つにまとめられる.

前者は、アミノ酸の官能基が、化学的に結合した状 態の骨格である。前述のニトリル基を持つアミノニト リルのような基本骨格もこの分類に含める。カルボキ シル基やアミノ基は、他の化合物と化学結合を形成し やすい、アミノ酸同士が結合したペプチドは、炭素質 隕石中では非常に稀な存在[69]であるが、アミノ酸分 子と他の化合物が結合したものであれば、多種多様な 組み合わせが存在するだろう。この場合、有機化合物 だけでなくマトリックスを構成している無機物も重要 である。すなわちカルボキシル基やアミノ基は、鉱物 表面とも化学吸着し、アミノ酸複合体を形成するから である。

カルボキシル基やアミノ基の双方が,結合態であっ てもその中の分子内アミノ酸は,光などの変成を受け て二次生成物としてのアミノ酸前駆体となりうること が知られている.代表的な反応例として,分子内のア スパラギン酸やグルタミン酸の a - 脱炭酸反応が挙げ られる(図43).

Aspartic acid  $(C_4) \rightarrow \beta$ -alanine  $(C_3) + CO_2$ 

Glutamic acid(C<sub>5</sub>)  $\rightarrow \gamma$ -aminobutyric acid(C<sub>4</sub>) +CO<sub>2</sub>

両端が,化学的に安定化されていても母体となる分子 内では,変成作用が進行することを示唆している.

後者は、環状構造などの全く別の状態の骨格である。 例えば、図44のように、環状化合物のピログルタミン酸(グルタミン酸の分子内脱水縮合で形成)は、加水 分解を受けた後、開環してグルタミン酸を生成する. すなわち、この開環・閉環反応は可逆的であり、熱に よる脱水反応か、水付加による加水分解反応が引き金 になる.代表的な非タンパク性アミノ酸の一つである γ-アミノ酪酸(C<sub>4</sub>: Appendix)も熱変質を受けると、2-ピロリジノンという5員環ラクタム(含窒素複素環式 化合物)になる[70].同様に、γ-アミノ酪酸よりも炭 素鎖が一つ多い5-アミノ吉草酸(C<sub>5</sub>)は、6員環ラクタ ムの2-ピペリドンを形成する.この環状構造を形成す る性質は、カルボキシル基とアミノ基が炭素鎖の末端 に付いたω-アミノ酸でよく知られているが、それ以 外でも環状化合物を形成するアミノ酸は存在するだろ う.

# 5. 不斉の起源:左・右の分子非対称 (立体的偏り)は何に起因するか

## 5.1 異方性因子

キラルな物質に対する左回りと右回りの円偏光は, 各々の吸収強度に差が生じる.この現象を円二色性 (Circular Dichroism: CD)といい,左右それぞれに対 する吸光係数が異なる(Cotton効果).円偏光による 分子の不斉分解反応は,左右の円偏光に対するモル吸 光係数の差 $\Delta \epsilon(=\epsilon_i - \epsilon_r)$ とモル吸光係数 $\epsilon$ の比で定義 される異方性因子g値によって決定される[31].

g-factor =  $\Delta \varepsilon / \varepsilon$ 

アミノ酸分子のg値は、アミノ酸の種類,波長,円 偏光の純度等でも変動する.この異方性因子は、左・ 右それぞれの分子に対する「不斉分解」プロセスで成 立する値であり[32],pH依存性[33]も知られている. 固相状態[34],真空紫外域([35]でも不斉分解反応は進 行し、軟X線域([36]であっても異方性因子による分 解の規定は考えられる.高輝度の単色光と連続スペク トルの白色光を比較した場合,g値が積分される連続 スペクトルは、より自然界の状態に近い.

### 5.2 不斉源は、偶然か必然か.

最初の不斉源として有力視される候補がある。例え ば、星形成領域あるいは中性子星からの円偏光シンク ロトロン放射、β崩壊などの「弱い相互作用」が挙げ られる。前者は、太陽質量8~30倍程度の超新星爆発 の後に形成される中性子星から放射される円偏光~楕 円偏光の連続スペクトルを代表例とする(図5).中性 子星の両極側からは,左・右の円偏光が放射される. したがって,星形成領域の方位によって左か右の円偏 光のいずれかが照射されることになる.また公転周期 による円偏光の実効度も考慮しなければならない.こ の仮説と分子非対称の因果を説明するためには,「コ イントス」のような偶然性を否定できない.磁場を伴 う白色矮星の連星系やオリオン座分子雲の可視~赤外 域光散乱の円偏光も知られている[37,38].

後者は、Lee and Yang (1956)によって予見され [39], その翌年にWu et al. (1957)によって実証された パリティ非保存(対称性の破れ, [40])に基づいている. 特に,  $\beta$ 崩壞の際に放出される偏極電子あるいは偏 極電子の制動放射(ブレムストラルーグ光)の楕円偏光 [41]を有力視する仮説も存在する.この仮説には、制 動放射の偏光度は、非常に小さく (<5%程度)であり [42], 分子非対称性の因果関係の実験的証明が難しい という点がある.上記の仮説を含む一連の総説は、既 報を参照されたい[18-20, 43, 44].

## 5.3 「不斉分解」か「不斉合成」か.

炭素質隕石中の有機分子は、遊離態よりも高分子量 の結合態が主要な形態と考えられている[45]. 大別す ると、FOM(Free Organic Matter,遊離性有機物), LOM(Labile Organic Matter,易分解性有機物もしく は準難分解性有機物),ROM(Refractory Organic Matter,難分解性有機物)に分けられる(図6). 溶媒不 溶性の高分子を特に, IOM (Insoluble Organic Matter)と呼ぶ、有機物の吸着形態は、「アミノ酸」その ものの形でマトリックスに比較的弱く結合して存在し ているか(物理吸着).前述のように「アミノ酸前駆体| として存在している。あるいは化学的な結合を介して マトリックスに吸着している(化学吸着),と考えられ る、特に、熱変成を受けると、「アミノ酸あるいはア ミノ酸前駆体」は、官能基の消失とともに、芳香族化 が進み、徐々にROMやIOM等の不溶性高分子有機物 に取り込まれていくと考えられる。IOMに保持され ている低分子有機物は、含水熱分解処理を行い、可溶 性フラクションに分けられれば, 解析が可能な場合も ある[46]. このため、将来的にアミノ酸等の有機化合 物を現場で分析するためには (in-situ analysis), マト リックス効果(水、鉱物、高分子有機物)の克服が総じ て問題になる.

5-1.で述べた異方性因子に基づくアミノ酸不斉分解 の報告例は、1977年以降、いくつか知られる[20]. では、 結合態で左・右の区別の無い分子(アミノ酸前駆体)か ら左・右の非対称分子を創成する厳密な意味での「不 斉合成」プロセスと異方性因子の相関関係はどうであ ろうか. 高分子量のアミノ酸前駆物質であっても不斉 が誘因され、光学活性が発現されること(=不斉合成) は実験的に確認されている[47]. しかし、現時点では 不斉合成プロセスと前述の異方性因子g値に対応する ような、不斉創成の統一的な理論が確立されておらず、 今後の検証が待たれている.



図6:炭素質隕石中のFOM(Free Organic Matter, 遊離性有機物), LOM(Labile Organic Matter, 易分解性有機物もしくは準難 分解性有機物), ROM(Refractory Organic Matter, 難分解性有機物)と化学処理による分画. (a) 全組成に占めるFOM, LOM, ROM. (b) HF/HCI残渣の成分. (c) HF/HCIによる含水加水分解後の残渣. 文献[45]を改変.





図7:(A) グラファイト放電による室内実験で生成したジカルボン酸の存在比(炭素数2-5をプロット), (B) Murchison隕石, (C) Yamato隕石に含まれるジカルボン酸の存在比(炭素数2-7をプロット). 文献[48]を改変.

高分子有機物は、非常に複雑な構造を有しているため、アミノ酸前駆体の正確な把握は、容易なことでない、しかし、アミノ酸の立体的対称性の破れをもたらしたのは「不斉分解」か「不斉合成」か、という問題は、物質進化を先導した主役は「アミノ酸」か「アミノ酸前 駆体」か、という根源的な問いでもある。

## 6. 有機酸から水質変成を読み解く

## 6.1 有機物の互変異性

前述では、アミノ酸の光学異性(立体異性)について 触れた.この他、有機化合物の情報からマトリックス 中での水質変成を読み解く一つの方法として、互変異 性(tautomerism)による存在度比較が挙げられる.最 も単純な互変異性としてアセトンを例にあげると、ア セトンの99.9997%はケト形であるのに対して、エノ ール形は0.0003%しか存在しない.ビニル基 (CH<sub>2</sub>=CH-)にヒドロキシル基が付加したビニルアル コールは、分子として非常に不安定であり、化合物と して扱われない(Appendix).アセトンの構造式が、 ケト形で示される理由はここにある.

### 6.2 室内実験と炭素質隕石の有機酸

有機酸のうちジカルボン酸のケト-エノール互変異 性は、水質変成の識別に有効である.水中でのグラフ ァイト放電(最大推定温度<6000 K)により生成したジ カルボン酸の存在比(図7-A)と炭素質隕石から抽出し たジカルボン酸の存在比(図7-B,C)を示す[48]. 図7-B, Cでは、炭素数3のマロン酸が分子内のケト-エノー ル互変異性による不安定性に起因して、炭素数2のシ ュウ酸や炭素数4のコハク酸よりも分解が速いことが 分かる.この対数プロットからの「ずれ」が、マトリ ックス中での水質変成度を推定するのに有効である.

# 7. 蛇紋岩化作用とアミノ酸の水質変成 から示唆される「共進化」の履歴

マーチソン炭素質隕石に含まれるイソバリンという



263



図8:(A)銀河系の渦成因,(B)シンクロトロン放射,(C)無機鉱物(例:水晶)の結晶形態,(D)電子および陽電子のスピンベクトルとモーメント.文献[57-59,73]を改変.

a-位に水素の代わりにメチル基を持つ非タンパク性 アミノ酸のエナンチオ過剰率を精査したところ,同一 の炭素質隕石であってもエナンチオ過剰率は,均質で はなく不均質に濃集していることが分かっている[49]. 特に不均質な箇所は,カンラン石(Olivine)が水質変 成してできる蛇紋石(Serpentine)のような含水鉱物を 多く含んでおり,アラニンとイソバリンのIval/Ala比 とSer/Olv比には,正の相関が見られている.

 $\begin{array}{rl} 6[\,(Mg_{15}Fe_{05})\,SiO_4]\,+\,7H_2O\rightarrow\\ & & \\ 3[Mg_3Si_2O_5(OH)_4]\,+\,Fe_3O_4+H_2 \end{array}$ 

#### Olivine Serpentine

この反応では、還元ガスが発生する.水・鉱物・アミノ酸とL-アミノ酸のエナンチオ過剰には、何らかの 相互作用があったことが示唆される.アミノ酸の異方 性因子の変動幅は、非常に小さいため、一次的な「不 斉分解」もしくは「不斉合成」プロセスだけでは最大 18.5%[17]のエナンチオ過剰を説明することはできない.その理論値と実測値のギャップを説明するには、 二次的な「水・鉱物・有機物(例:アミノ酸)の共進化」 という観点からの検証が、今後の重要な鍵となる.

# 8.「CNOサイクル反応」による核子分化 と軽元素集合体としての小惑星

ESIA (Enantiomer-specific isotope analysis)を通じ て引き出される情報が、どこまで辿ることができるか. 今後の検証次第であるが、初生的な核子分化プロセス を包括しておく必要があるだろう.水素の核融合の素 反応として、P-P連鎖反応とCNOサイクル反応がある. CNOサイクルは、文字通りC(炭素)、N(窒素)、O(酸 素)の原子核が関わっている. CNO-1サイクルでは、 <sup>12</sup>C, <sup>13</sup>N, <sup>13</sup>C, <sup>14</sup>N, <sup>15</sup>O, <sup>4</sup>Heが主体で, CNO-2サイ クルでは、<sup>15</sup>N, <sup>16</sup>O, <sup>17</sup>F, <sup>17</sup>O, <sup>14</sup>N, <sup>4</sup>Heが主体となる. C, N, Oの太陽系元素存在度は、水素・ヘリウムに次 いで上位である、「C型小惑星」を調べる上で、Cに 加えて、NやOの元素としての動態は、重要な科学対 象となる、さらに、化合物レベルで見ると、分子とし て安定な含窒素・含酸素化合物である複素環式化合物 は、より初生的な元素の情報を保存していると考えら れる. 前述のアミノ酸および前駆体に付いているカル ボキシル基(-COOH)やアミノ基(-NH<sub>2</sub>)は、官能基と して、やや反応性が高く、水質変成を受けやすい、そ

れに対して, 複素環式化合物(例えば, 含窒素複素環 のテトラピロール: [50, 51])は, 化学的に安定な反面, 動きにくい(脱離しにくい)部位を保持しており, 水質 変成前の元素の履歴を残している可能性がある.

## 9. おわりに

生化学の研究でノーベル賞を得ているウォルド (G.Wald)は、アインシュタイン(A.Einstein)に「なぜ、 生物はL型アミノ酸を使うのかを考えている」と話す と、アインシュタインは、「私もなぜ電子は、マイナ スなのか不思議に思っていた.マイナス電子の世界と プラス電子が闘って、マイナス電子の世界が勝ったと 考えついた」と答えたという.するとウォルドは、「そ れこそ私が考えていたことです.L型アミノ酸も…(つ づく).」と述べたという逸話がある[52].このような 議論は、19世紀初頭のビオ(J-B. Biot)や19世紀半ば のパスツール(L. Pasteur)の時代から脈々と続いてき たのだろう.

互いに鏡像対称関係にある分子は、その相互作用ハ ミルトニアンがパリティを変えないものである限り、 エネルギー的にも陽子・中性子の核子組成でも全く同 ーであり、特にどちらかが優勢となることは無い.上 記の他にも、マクロスケールからミクロスケールに至 るまで、様々なサイズの「対称性の揺らぎ」(図8)を 不斉源として考慮する仮説も存在する.

どのようにして,最初の有機物の不斉が発現し,増 幅され,その他の要因と共進化してきたのか.純然と した非生物的な物質進化のプロセスを観察できる先太 陽系の「実験室」が,C型小惑星と表現することがで きる.

## 謝 辞

本特集号『初期太陽系物質科学の最前線』の執筆機 会を与えて下さった橘 省吾 ゲストエディターに感謝 申し上げたい. 圦本 尚義 先生(北大院理), 奈良岡 浩 先生(九大院理)には,本原稿への有用なコメントを頂 いた. また,藪田ひかる博士(阪大院理)には,本稿を 査読して頂いた. 炭素質隕石の有機物分析に生涯を捧 げられ,有機宇宙化学のマイルストーンを構築されて きた,アリゾナ州立大学のJohn R. Cronin名誉教授が, 本稿執筆中の2010年6月に急逝された. 謹んで Cronin先生への弔意とともに、これまでに開拓・蓄 積された恩恵の大きさに改めて敬意を表したい.

# 参考文献

- [1] 理科年表, 2009.
- [2] Anders, E. and Ebihara, M. 1982. Geochim.
   Cosmochim. Acta 46, 2363-2380. ; Anders, E. and Grevesse, N. 1989. Geochim. Cosmochim. Acta 53, 197-214.
- [3] 吉川 真. 2010.「はやぶさ」後継ミッションの進捗 状況報告, PPS005-10, JpGU meeting: 矢野 創. 2010. はやぶさ2:ミッション設計と理工学目標, PPS005-10, JpGU meeting: 橋 省吾, はやぶさ2サンプリン グチーム. 2010. はやぶさ2リターンサンプルでめ ざすサイエンス:地球,海,生命の原材料物質. PPS005-10, JpGU meeting.
- [4] 高木ら.2010.遊・星・人, 19, 48-55.;廣井・杉田.2010.遊・星・人, 19, 36-47.
- [5] Hayes J. M. 1967. Geochim. Cosmochim. Acta 31, 1395-1440.
- [6] Kvenvolden K. A. et al. 1970. Nature 228, 923-926.
- [7] Oro J. et al. 1971. Nature 230, 105-106.
- [8] Lawless J. et al. 1971Science 173, 626-627.
- [9] Cronin J. R. et al. 1979. Science 206, 335-337.
- [10] Shimoyama A. et al. 1979. Nature 282, 394-396.
- [11] Engel, M.H. and Macko, S.A. 1997. Nature 389, 265-268.
- [12] Pizzarello, S. and Cronin, J.R. 1998. Nature 394, 236-236.
- [13] Sephton, M.A. 2002. Nat. Prod. Rep. 19, 292-311.
- [14] 藪田ひかる. 2008. Res. Organic Geochem. 23/24, 73-97.; 藪田ひかる. 2010. 遊・星・人, 19, 28-35.
- [15] Cronin, J.R. and Pizzarello, S. 1997. Science 275, 951-955.
- [16] Pizzarello, S. and Cronin, J.R. 2000. Geochim. Cosmochim. Acta 64, 329-338.
- [17] Glavin, D. and Dworkin, J. 2009. PNAS 106, 5487-5492.
- [18] Cronin, J. and Reisse, J. 2006. 3 Chirality and the Origin of Homochirality. In Lectures in Astrobiology:

From Prebiotic Chemistry to the Origins of Life on Earth, 73-114.

- [19] Meierhenrich, U. 2008. Amino Acids and the Asymmetry of Life. Advances in Astrobiology and Biogeophysics, Springer.
- [20] Meinert, C. et al. 2010. Symmetry 2, 1055-1080.
- [21] Boato, G. 1954 Geochim. Cosmochim. Acta 6, 209-220.
- [22] Hayes, J.M. et al. 1990. Org. Geochem. 16, 1115-1128.
- [23] Saigusa, Y.C et al. 2008. Site-specific 13C/12C analysis of alanine by NMR. In Proc. 4th Inter. Symp. Isotopmers. 285-286.
- [24] Takano, Y. et al. 2009. Anal. Chem. 81, 394-399.
- [25] Takano Y. et al. Enantiomer-specific isotope analysis (ESIA) of D- and L-alanine: nitrogen isotopic heteroand homogeneity by microbial and chemical processes. In Earth, Life and Isotopes, Kyoto University Press, pp. 387-402.
- [26] Kawasaki, T. et al. 2009. Science 324, 492-495.
- [27] Metges, C.C. and Petzke, J.K. 1999. The use of GC-C-IRMS for the analysis of stable isotope enrichment in nitrogenous compounds. In Methods for investigation of amino acid and protein metabolism. CRC press LCC, Florida, USA., 121-132.
- [28] Evershed, R.P. et al. 2007. Compound-specific stable isotope analysis in ecology and paleoecology. In Stable isotopes in ecology and environmental science, Blackwell Publishing, pp. 480-540.
- [29] Chikaraishi Y. et al. 2010. Instrumental optimization for compound-specific nitrogen isotope analysis of amino acids by gas chromatography/combustion/ isotope ratio mass spectrometry. In Earth, Life, and Isotopes, Kyoto University Press, pp. 367-386. ; Chikaraishi Y. & Ohkouchi N. 2010. An improved method for precise determination of carbon isotopic composition of amino acids. In Earth, Life, and Isotopes, Kyoto University Press, 355-366.
- [30] Takano, Y. et al. 2010. Rapid Commun. Mass Spectrom. 24, 2317–2323.
- [31] Balavoine, G. et al. 1974. J. Am. Chem. Soc. 96, 5152-5158.
- [32] Flores, J. et al. 1977. J. Am. Chem. Soc. 99, 3622-

3625.

- [33] Nishino, H. et al. 2001. Org. Lett. 3, 921-924.
- [34] Greenberg, J. et al. 1995. J. Biol. Phys. 20, 61-70.
- [35] Meierhenrich, U. et al. 2005. Angew. Chem. Inter. Edit. 44, 5630-5634.
- [36] Nakagawa, K. et al. 2005. J. Elect. Spectr. Relat. Phenom. 144, 271-273.
- [37] Bailey, J. et al. 1998. Science 281, 672-674.
- [38] Fukue, T. et al. 2010. Origins Life Evol. Biospheres, 40, 335-346.
- [39] Lee, T. and Yang, C. 1956. Phys. Rev. 104, 254-258.
- [40] Wu, C. et al. 1957. Phys. Rev. 105, 1413-1415.
- [41] Goldhaber, M. et al. 1957. Phys. Rev. 106, 826-828.
- [42] Seo, T. and Hayashi, T. 1981. Viva Origino 10, 15-20.
- [43] Bonner, W.A. 1991. Origins Life Evol. Biospheres, 21, 59-111.
- [44] Cline, D.B. 1995. Physical Origin of homochirality in life, AIP press. New York.
- [45] Sephton, M.A. et al. 2003. Geochim. Cosmochim. Acta 67, 2093-2108.
- [46] Oba, Y. and Naraoka, H. 2006. Meteor. Planet. Sci. 41, 1175-1181.
- [47] Takano, Y. et al. 2007. Earth Planet. Sci. Lett. 254, 106-114.
- [48] Shimoyama, A. et al. 1994. Bull. Chem. Soc. Jpn. 67, 257-259. : Shimoyama, A. and Shigematsu, R. 1994. Chem. Lett. 23, 523-526.
- [49] Pizzarello, S. et al. 2003. Geochim. Cosmochim. Acta 67,25 1589-1595.
- [50] Hodgson, G.W. et al. 1969. Geochim. Cosmochim. Acta 33, 943-958.
- [51] Hayatsu, R. et al. 1972. Geochim. Cosmochim. Acta 36, 555-571.
- [52] 大島 泰郎. 2008. 生命の起源の研究に向けて、石 川統ほか、シリーズ進化学3「化学進化・細胞進 化」岩波書店, pp.191-225.
- [53] Hoefs, J. 2007. Stable Isotope Geochemistry, Springer. 翻訳本は, J. ヘフス著(和田秀樹・服部陽子 訳)同 位体地球化学の基礎. Springer Japan.
- [54] Michener, R. and Lajtha, K. 2007. Stable isotopes in ecology and environmental science, Blackwell Publishing.

- [55] Ohkouchi, N, Tayasu, I, Koba, K. 2010. Earth, Life, and Isotopes. Kyoto University Press.
- [56] Pizzarello, S. and Huang, Y.S. 2005. Geochim. Cosmochim. Acta 69, 599-605.
- [57] Bonner, W. A. and Rubinstein, E. 1987. Biosystems 20, 99-111.
- [58] Mason, S.F. 1987. Biosystems 20, 27-35.
- [59] Capozziello, S. and Lattanzi, A. 2006. Chirality 18, 17-23.
- [60] Kvenvolden, K.A. et al. 1970. Nature, 228, 923-926.
- [61] Harada, K., Hare, P., Windsor, C., Fox, S. 1971. Science, 173, 433-435.
- [62] Oro, J. et al. 1971. Nature, 230, 105-106.
- [63] Lawless, J. et al. 1971. Science, 173, 626-627.
- [64] Cronin, J. and Moore, C. 1971. Science, 172, 1327-1329.
- [65] Cronin, J. 1976. Origins Life Evol. Biosph., 7, 337-342.
- [66] 原田 馨. 1980. 化学進化(1)低分子生物有機化合物の生成,化学総説No.30物質の進化,学会出版センター pp.109-132.
- [67] Hayatsu, R., Studier, M.H., Anders, E. 1971. Geochim. Cosmochim. Acta, 35, 939-951.
- [68] Anders, E., Hayatsu, R., Studier, M. 1973. Science, 182, 781-790.
- [69] Shimoyama, A. and Ogasawara, R. 2002. Origins Life Evol. Biosph., 32, 165-179.
- [70] e.g., Islam, M.N. et al. 2003. Bull. Chem. Soc. Jpn, 76, 1171-1178.
- [71] Takano, Y. et al. 2004. Earth Planets Space, 56, 669-674.
- [72] Kudo, J. et al. 2006. Org. Geochem., 37, 1655-1663.
- [73] Boyd, R.N., Kajino, T., Onaka, T. 2010. Astrobiol., 10, 561-568.