

天体形成研究会

星形成領域における有機物生成とキラリティ

筑波大学 宇宙物理理論研究室 修士2年

中村帆南

宇宙由来のアミノ酸

隕石

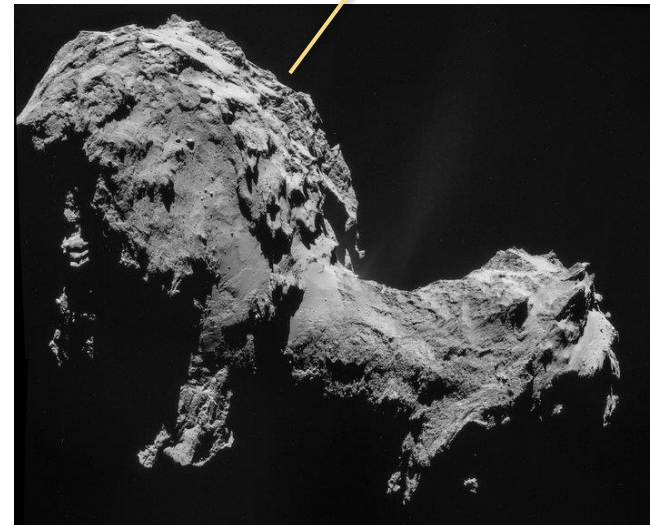


(<https://www.astroarts.co.jp/news/2001/12/20panspermia/index-j.shtml>)

何種類ものアミノ酸

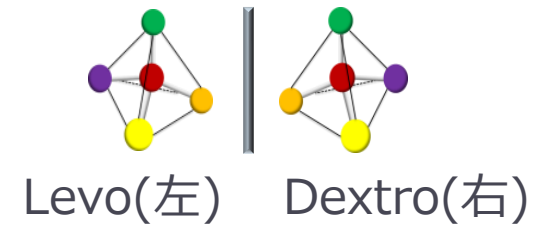
グリシン

彗星



(ESA/Rosetta/NAVCAM)

アミノ酸のホモキラリティ

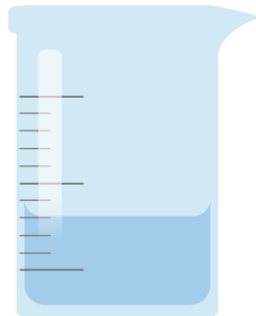


実験室

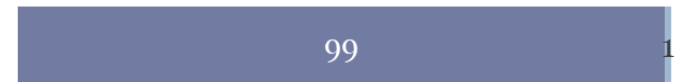


L型

D型



生体内



L型

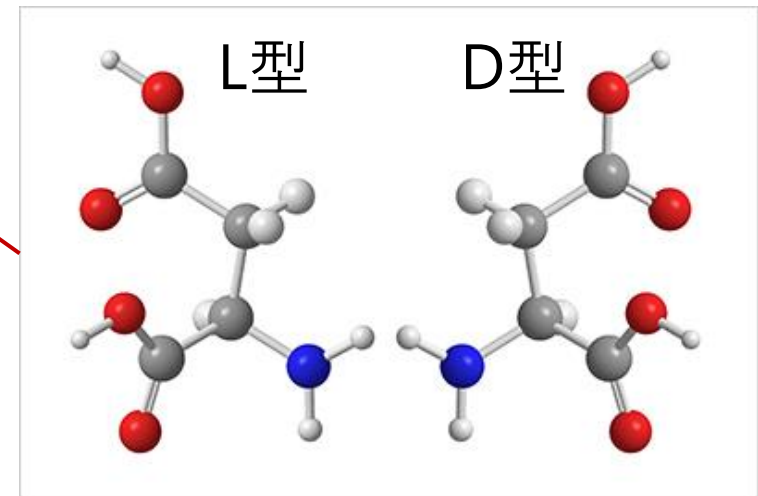
D型



アミノ酸ホモキラリティの起源は未解明

隕石中に発見されたアミノ酸

Amino acid detected		
Murchison		
	Free (ppb)	Total (ppb)
D-aspartic acid	18 ± 2	120 ± 16
L-aspartic acid	23 ± 3	132 ± 15
D-glutamic acid	10 ± 4	343 ± 44
L-glutamic acid	26 ± 2	357 ± 42
D-serine	<4	<138 ^b
L-serine	<5	<173 ^b
Glycine	345 ± 27	1995 ± 122
β-alanine	302 ± 18	1419 ± 157
γ-amino- <i>n</i> -butyric acid + D,L-β-AIB ^c	437 ± 30	1460 ± 213
D-alanine	162 ± 10	623 ± 6
L-alanine	171 ± 8	659 ± 84
D-β-amino- <i>n</i> -butyric acid	91 ± 6	233 ± 17
L-β-amino- <i>n</i> -butyric acid	93 ± 11	256 ± 15
α-aminoisobutyric acid (AIB)	2349 ± 404	3182 ± 620
D,L-α-amino- <i>n</i> -butyric acid ^c	284 ± 95	403 ± 156
D,L-isovaline	1872 ± 48	2796 ± 298
ε-amino- <i>n</i> -caproic acid (EACA) ^d	264 ± 138	268 ± 123
D-valine	37 ± 2	103 ± 9
L-valine	73 ± 9	218 ± 23
Total	6600	14,600



アスパラギン酸

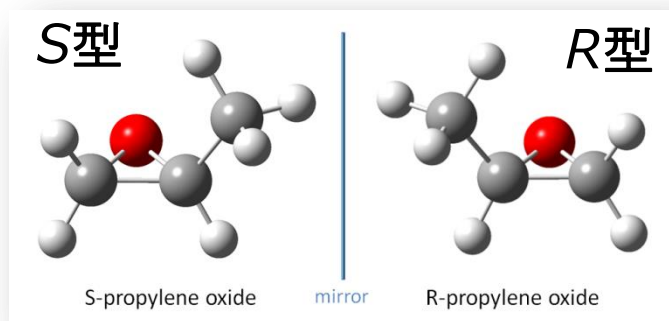
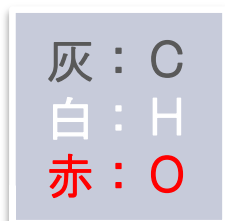
(<https://www.shiseidogroup.jp/technology/detail/33.html>)

D. P. Glavin et al. (2006)

星間空間にキラル分子を発見

—Brett A. McGire (2016) , Science

星間空間で初めてのキラル分子：酸化プロピレン ($c\text{-C}_3\text{H}_6\text{O}$) が、
いて座B2分子雲で観測された



S : sinister (左) R : rectus (右)

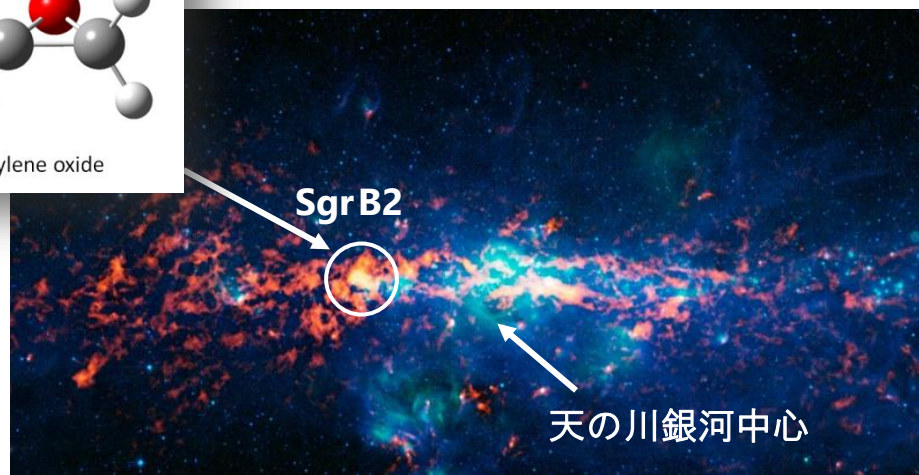
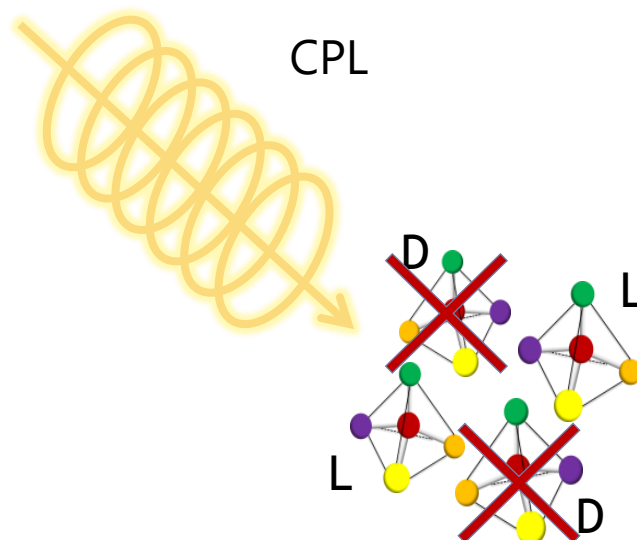


Image Credit: ESO/APEX&MSX/IPAC/NASA

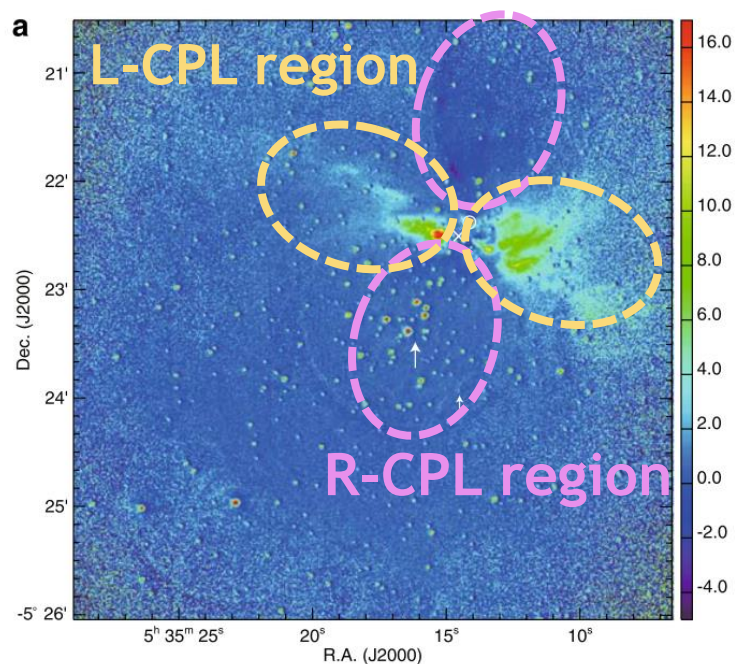
円偏光（Circular Polarized Light；CPL）による 異性体過剰生成（Enantiomeric Excess；ee）

L型とD型で同じ波長の円偏光吸収度に差がある



宇宙における円偏光

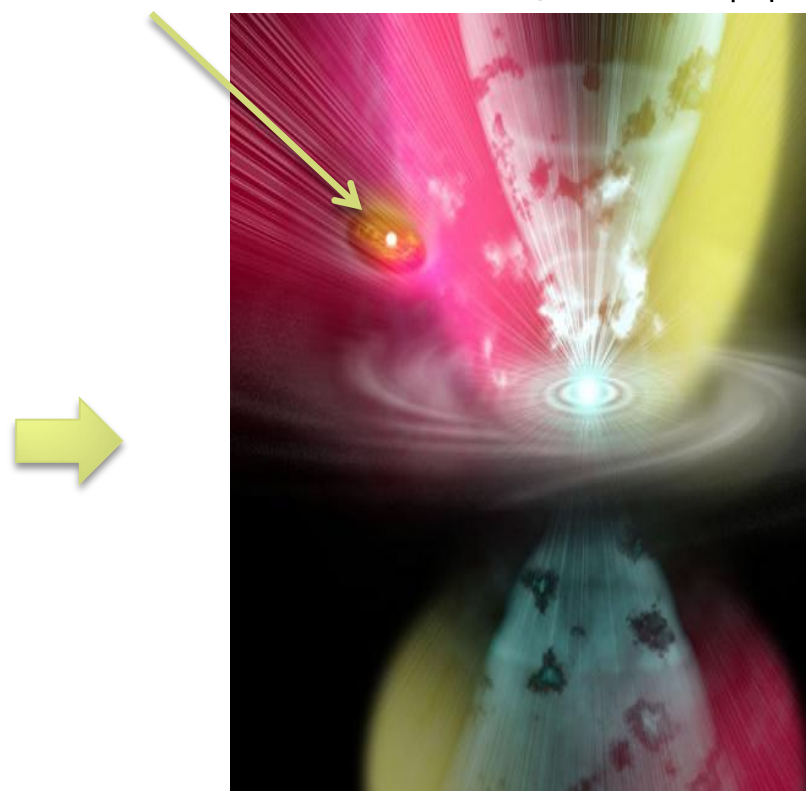
オリオン大星雲の円偏光



(Fukue et al. 2009)

原始太陽系

イメージ図



(国立天文台)

ホモキラリティ形成シナリオ

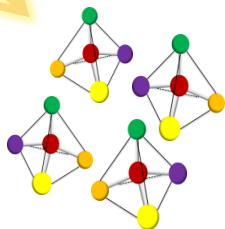
星間空間

51~52

L型

48~49

D型



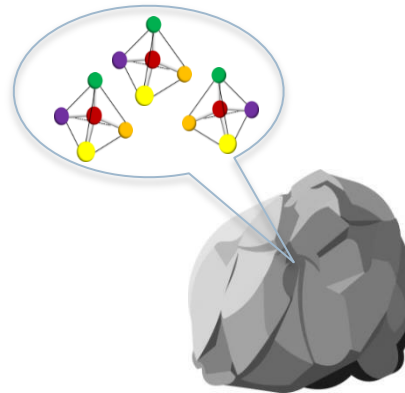
隕石

55~60

L型

40~45

D型



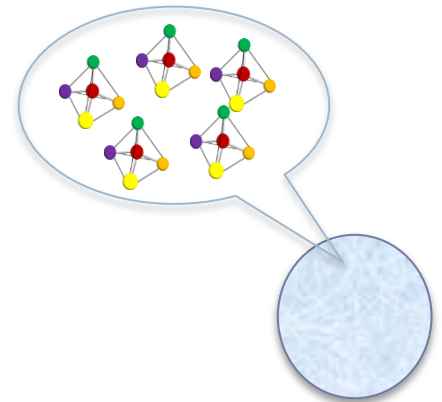
初期地球

99

L型

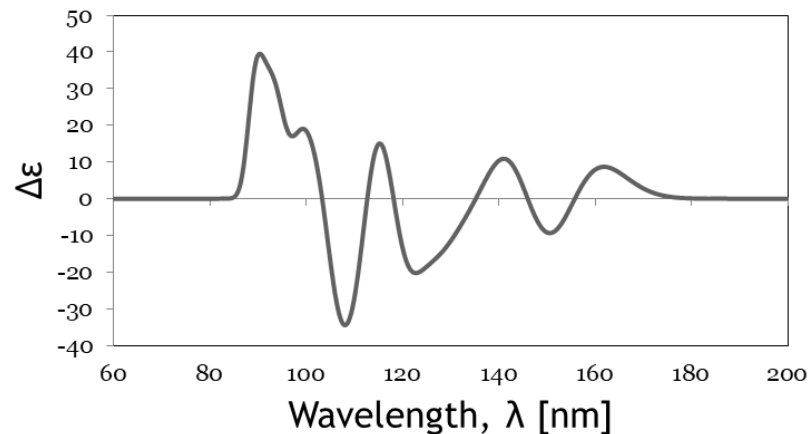
1

D型



円偏光二色性 (Circular Dichroism; CD)

キラル分子の円偏光の吸収度はCDスペクトルで表される



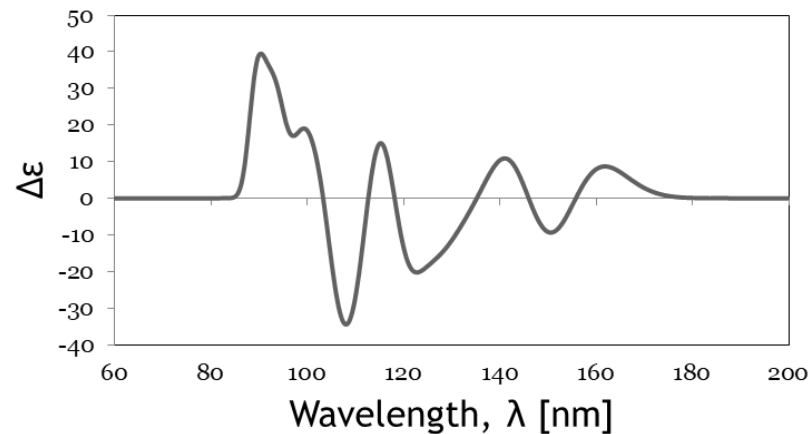
$\Delta\epsilon$ = 左円偏光吸収度 - 右円偏光吸収度

- 分子構造と光の波長に依存
- 左型と右型では対称の値になる

円偏光二色性 (Circular Dichroism; CD)

Kuhn-Condon zero-sum rule

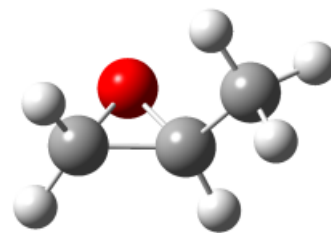
キラル分子が全波長の光を吸収すると、CDは打ち消し合いゼロになる



→ 星間空間で放射強度が強い **Lyman α 線**に注目

目的

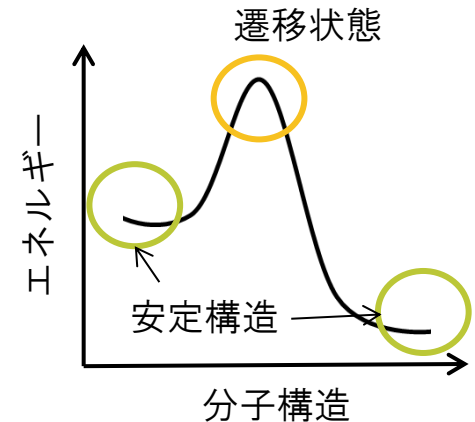
星間空間で初めて発見されたキラル分子:酸化プロピレン
の星間空間における生成経路と円偏光吸収特性を量子力学
計算を用いて調べる



酸化プロピレン

計算手法

- 分子のエネルギーや構造を第一原理的に計算
 - 安定構造のエネルギー
 - 遷移状態と反応障壁



- 密度汎関数理論 (Density Functional Theory, DFT)

Kohn-Sham 方程式

$$\left[-\frac{1}{2}\Delta + \sum_A^{N_{atom}} \frac{Z_A}{|r - R_A|} + \int \frac{\rho(r')}{|r - r'|} dr' + \mu_{XC} \right] \varphi_i(r) = \varepsilon_i \varphi_i(r)$$

Z_A : 原子番号 μ_{XC} : 交換相関ポテンシャル R_A : 原子核半径

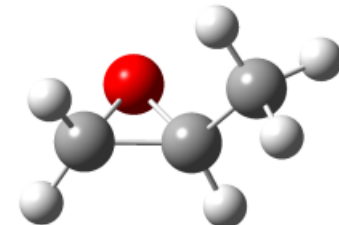
- 計算には量子力学計算ソフトウェアGaussian09を用いた

酸化エチレン

- 1997年にいて座分子雲で発見された
- 星間空間での生成経路が多く提案されている



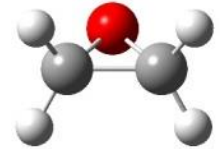
酸化エチレン



酸化プロピレン

酸化エチレン生成経路

—Bennett (ApJ2005)



Route A

1. $\text{CH}_3^+ + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} \rightarrow \text{C}_2\text{H}_5\text{O}^+ + \text{CH}_4$
2. $\text{C}_3\text{H}_7\text{O}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{ethylene oxide} + \text{H}^\bullet$

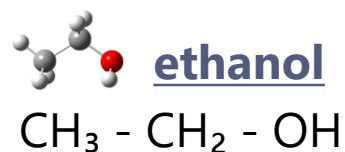
Route B



Route C



結果：酸化エチレン生成経路



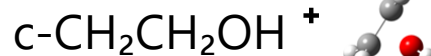
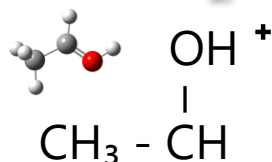
計算手法：
B3LYP/6-31G(d)

◆ 気相中

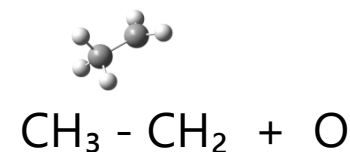
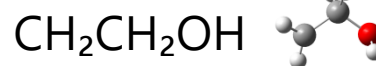
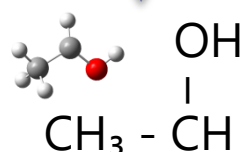
◆ **name** : 星間分子

-H by CH_3^+

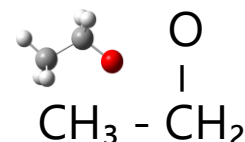
Route A



+ e^-



Route B



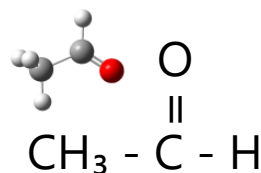
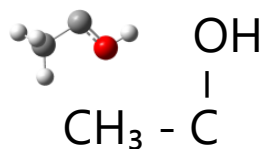
- H

2.24 eV

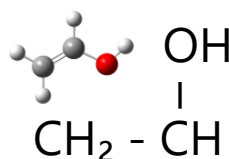
$\text{c-C}_2\text{H}_4\text{O}$

2.66 eV

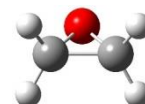
- H



acetaldehyde

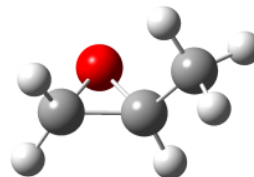


vinyl alcohol



ethylene oxide

酸化プロピレン生成経路



Route A

1. $\text{CH}_3^+ + \text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3 \rightarrow \text{C}_3\text{H}_7\text{O}^+ + \text{CH}_4$
2. $\text{C}_3\text{H}_7\text{O}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{propylene oxide} + \text{H}\cdot$

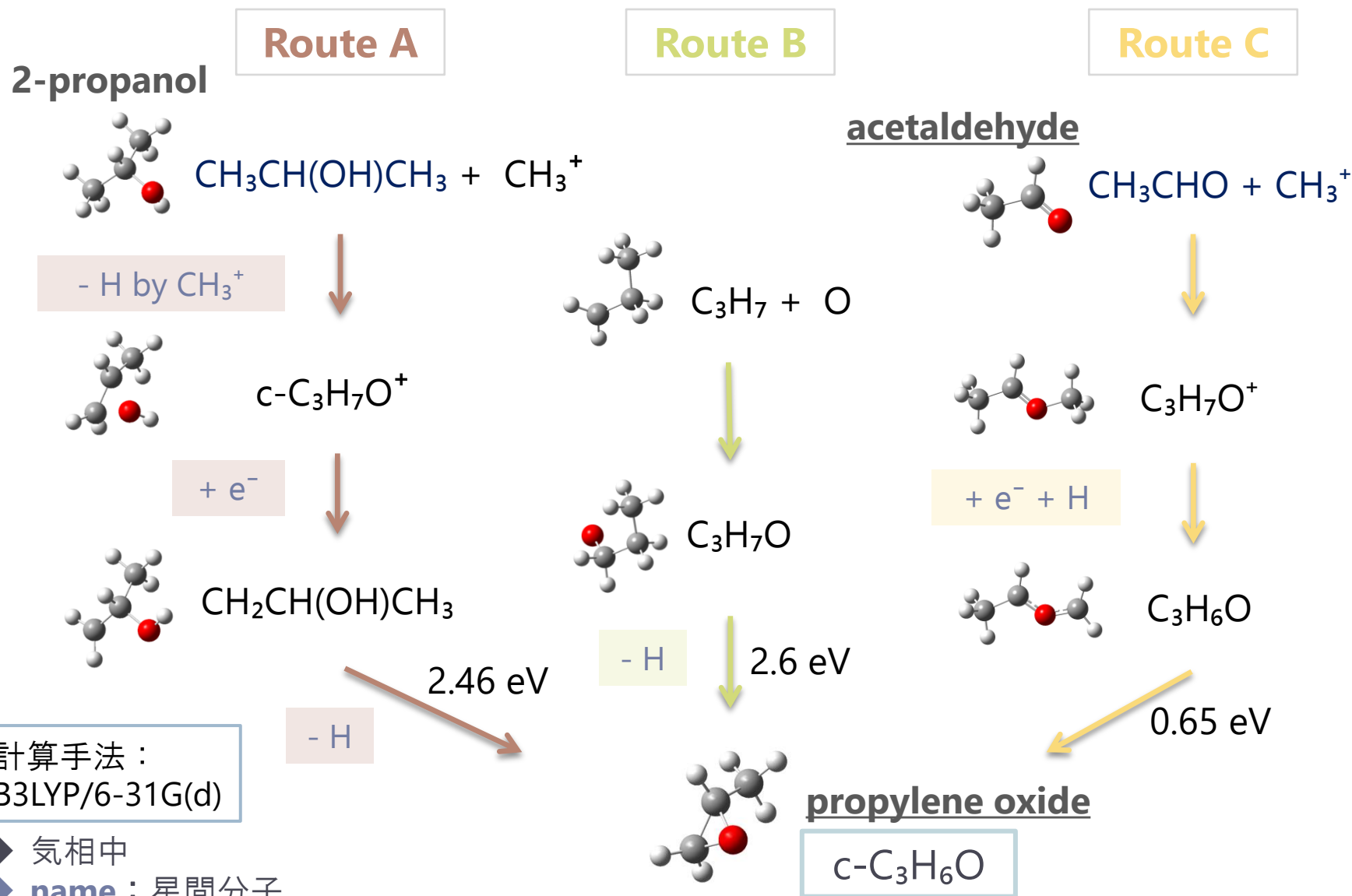
Route B



Route C

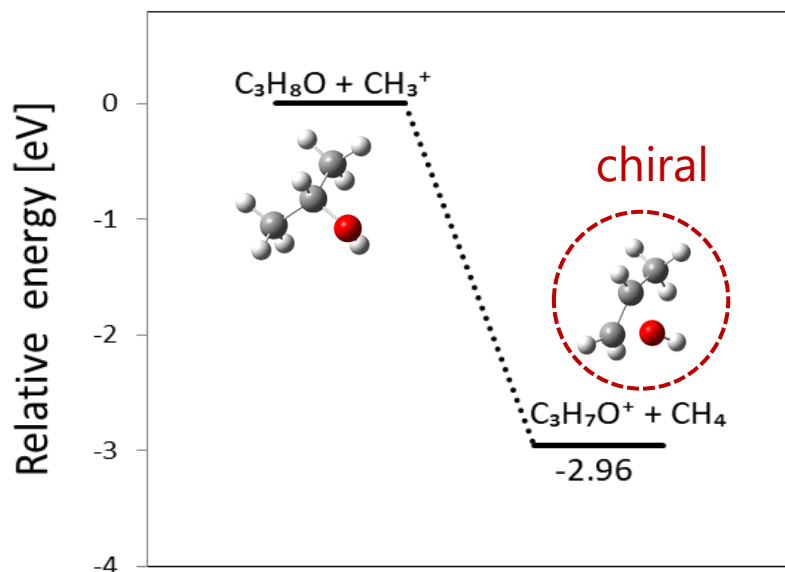
1. $\text{CH}_3^+ + \text{CH}_3\text{CHO} \rightarrow \text{C}_3\text{H}_7\text{O}^+$
2. $\text{C}_3\text{H}_7\text{O}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{propylene oxide} + \text{H}\cdot$

結果: 酸化プロピレン生成経路

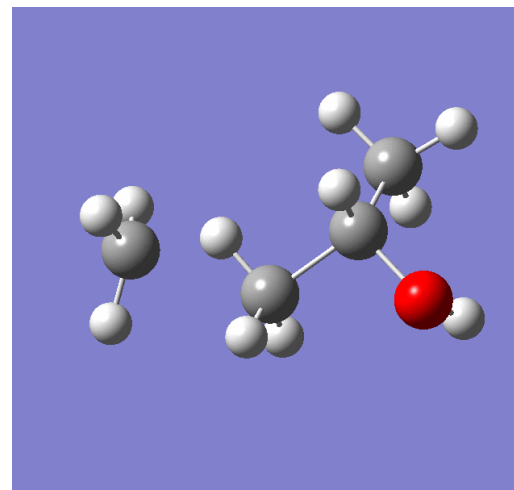


結果: route A

1. $\text{CH}_3^+ + \text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3 \rightarrow \text{C}_3\text{H}_7\text{O}^+ + \text{CH}_4$
2. $\text{C}_3\text{H}_7\text{O}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{propylene oxide} + \text{H}\cdot$

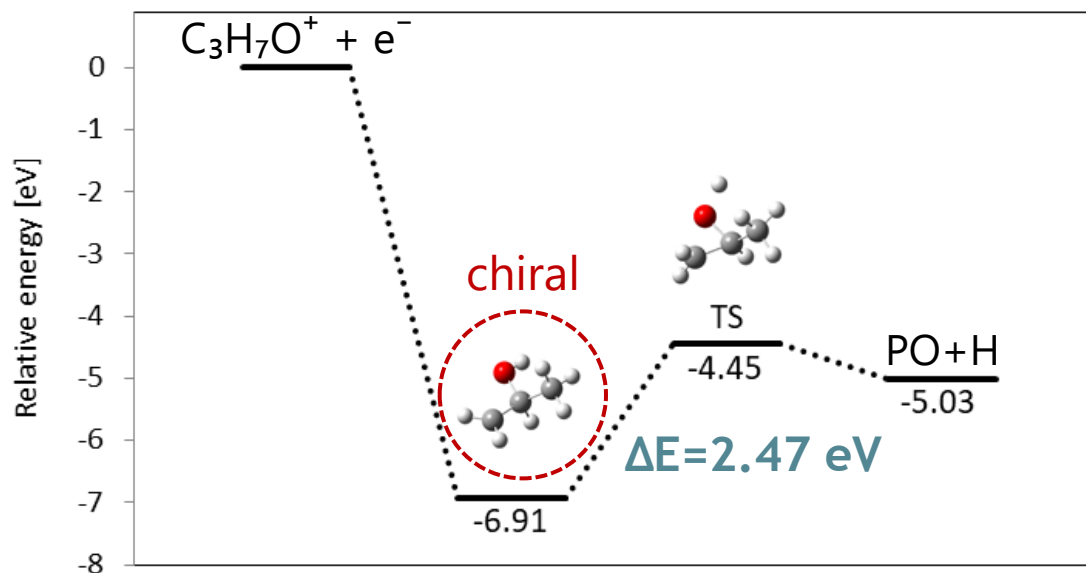


反応障壁なし



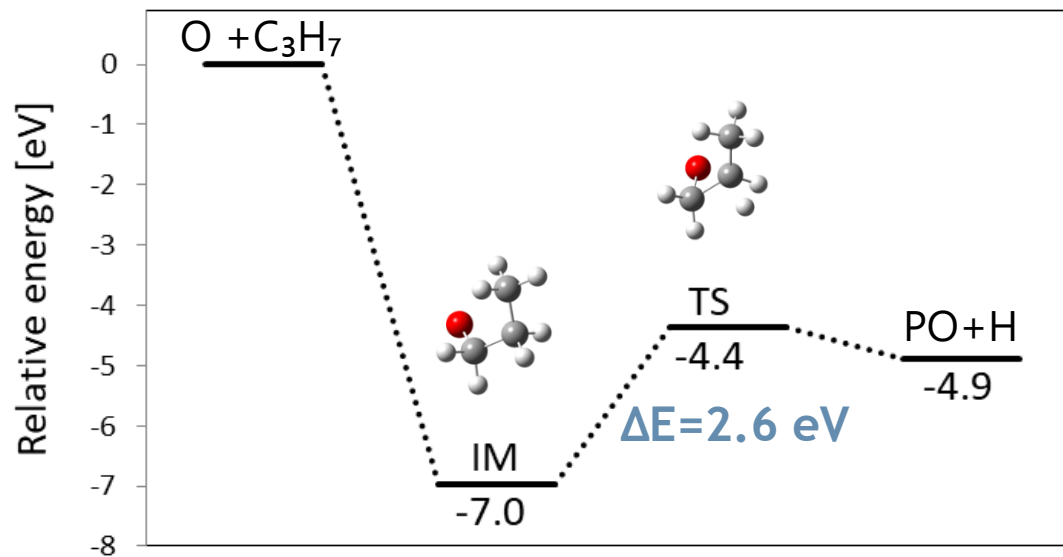
結果: route A

1. $\text{CH}_3^+ + \text{CH}_3\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_3 \rightarrow \text{C}_3\text{H}_7\text{O}^+ + \text{CH}_4$
2. $\text{C}_3\text{H}_7\text{O}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{propylene oxide} + \text{H}\cdot$



キラルな中間体が存在

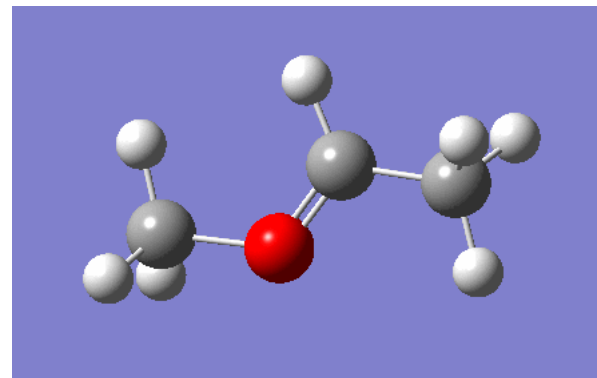
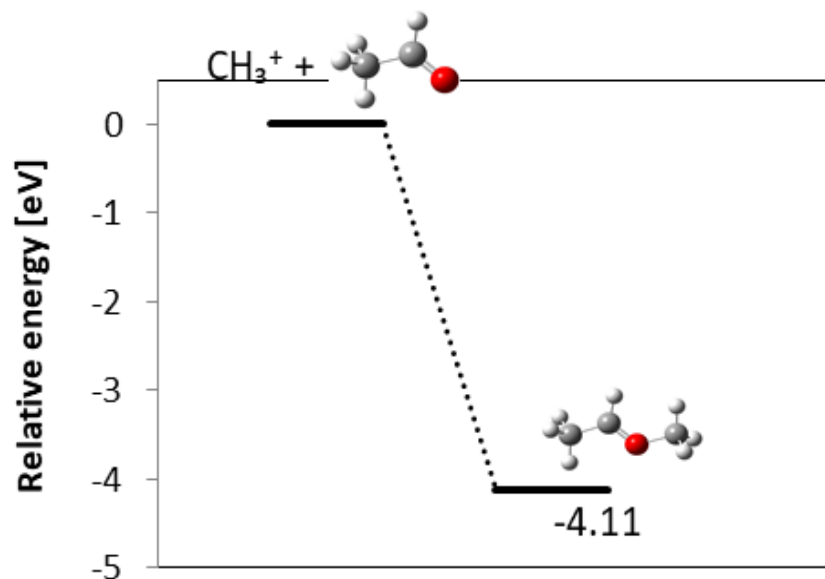
結果: route B



安定な中間体が存在

結果: route C

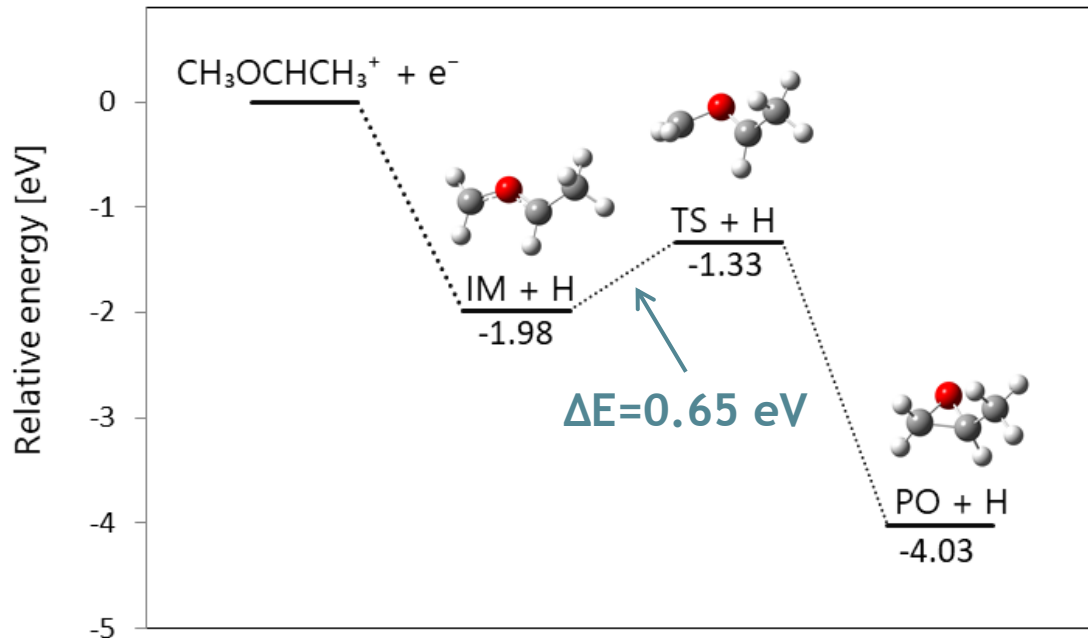
1. $\text{CH}_3^+ + \text{CH}_3\text{CHO} \rightarrow \text{C}_3\text{H}_7\text{O}^+$
2. $\text{C}_3\text{H}_7\text{O}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{propylene oxide} + \text{H}\cdot$



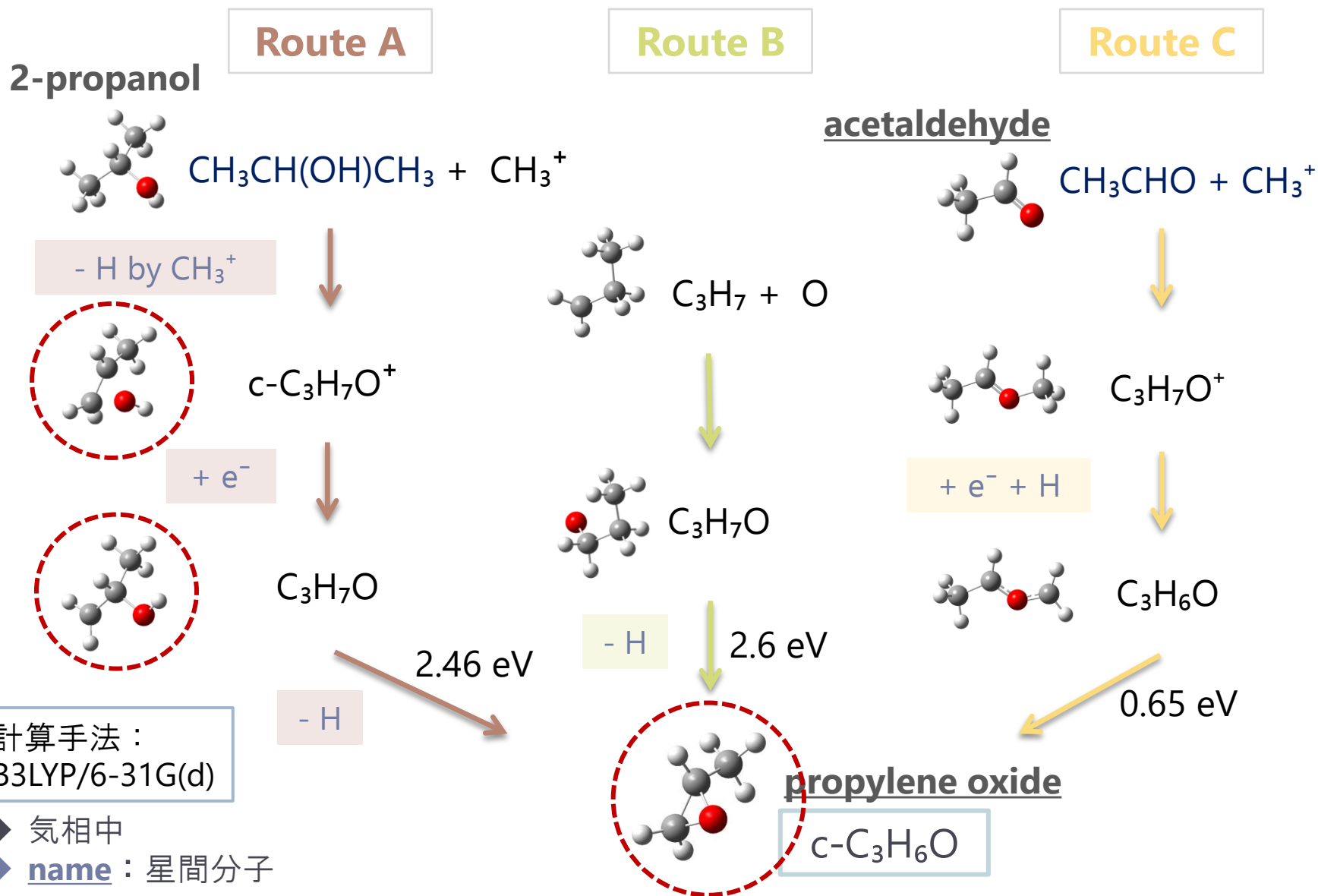
反応障壁なし

結果: route C

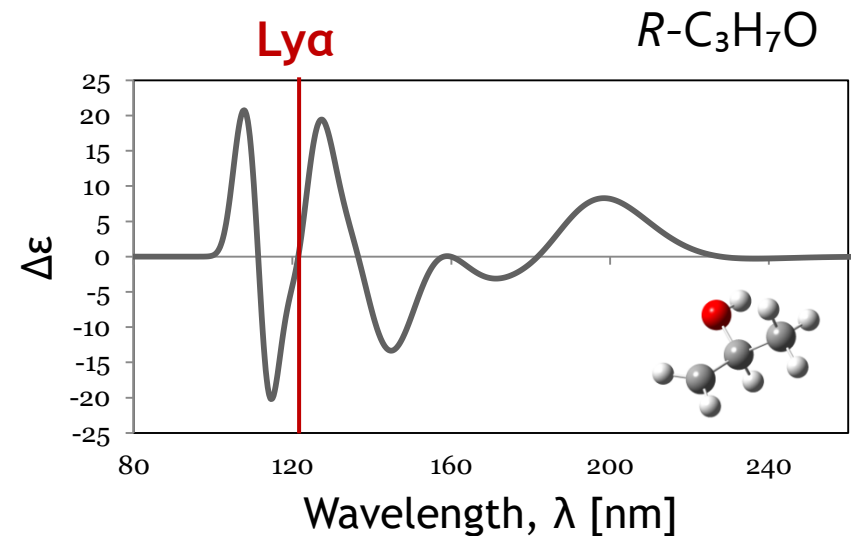
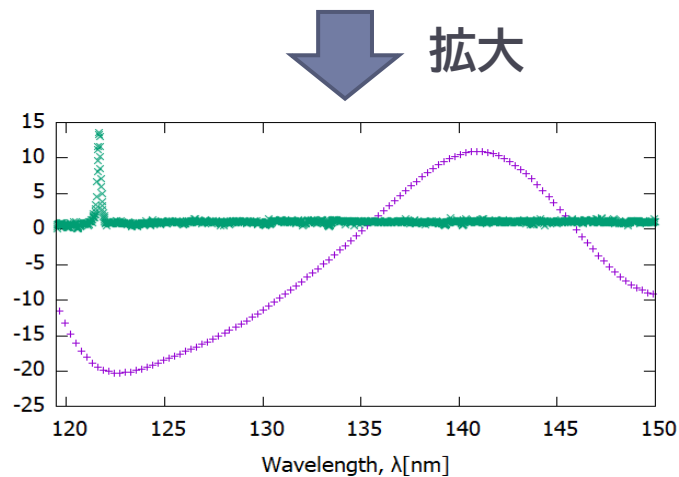
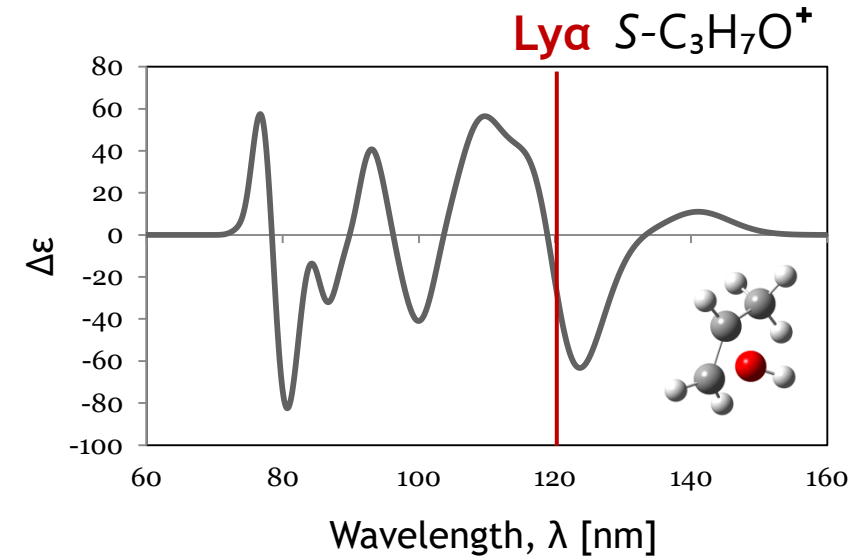
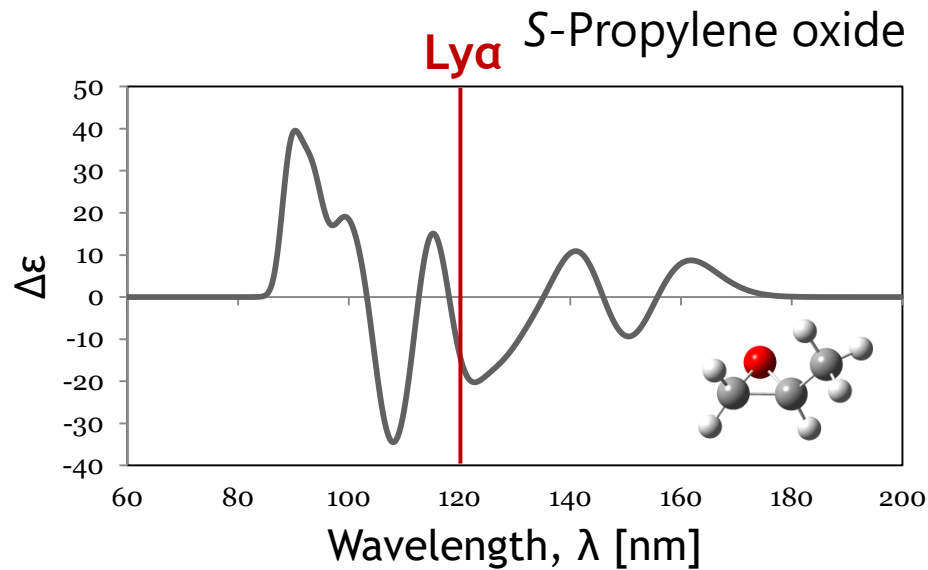
1. $\text{CH}_3^+ + \text{CH}_3\text{CHO} \rightarrow \text{C}_3\text{H}_7\text{O}^+$
2. $\text{C}_3\text{H}_7\text{O}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{propylene oxide} + \text{H}\cdot$



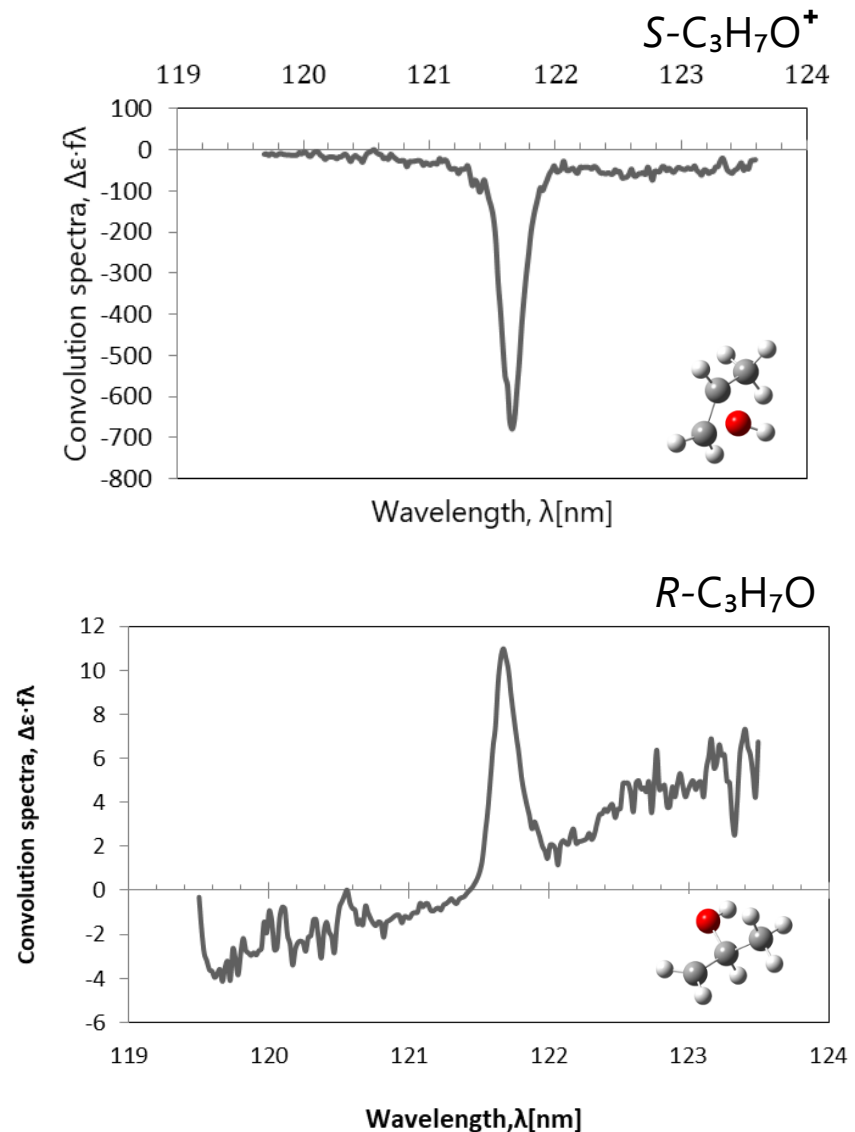
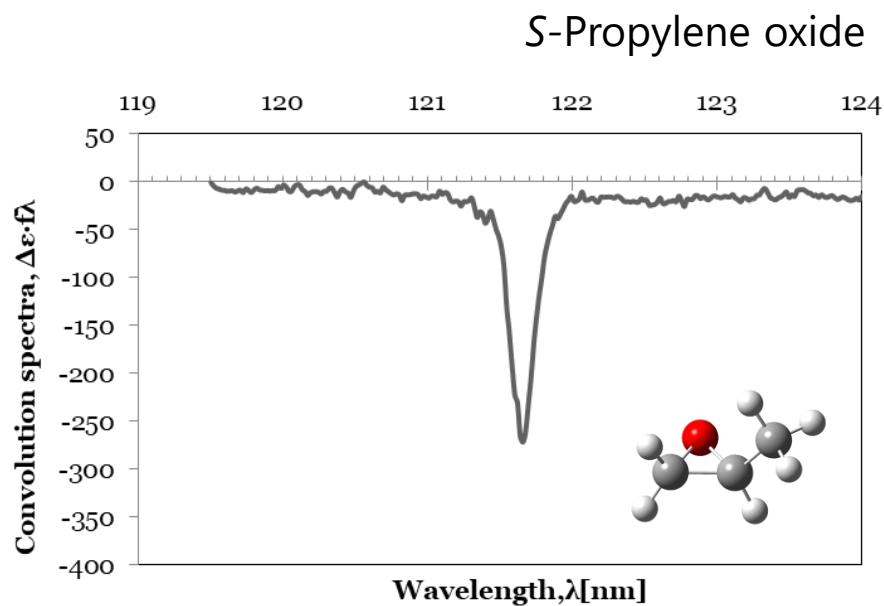
結果: 酸化プロピレン生成経路



結果: CDスペクトルとLy α 線の比較



結果: CDスペクトルとLy α 線のコンボリレーション



結果：異性体過剰率(ee_s)

$$ee_s = \frac{\text{左円偏光 吸収度} - \text{右円偏光 吸収度} (\Delta\varepsilon)}{\text{円偏光 吸収度} (\varepsilon)}$$

ee_s at Ly α line (121.6 nm)		
S-Propylene oxide	-2.1	‰
R-C ₃ H ₇ O	0.02	‰
S-C ₃ H ₇ O ⁺	-4.97	‰

➡ S-酸化プロピレンと S-C₃H₇O⁺は右円偏光をより吸収しやすい

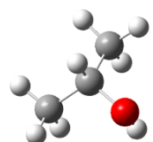
酸化プロピレン生成経路とホモキラリティ

2-propanol

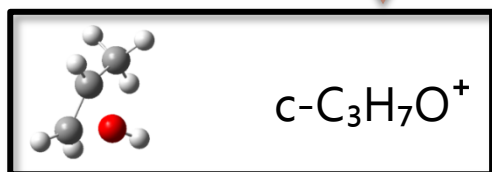
Route A

Route B

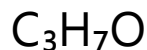
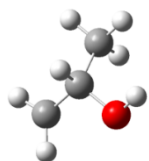
Route C



- H by CH_3^+



+ e^-

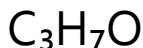
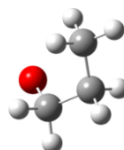
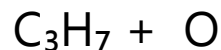
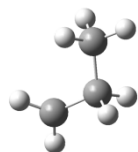


2.46 eV

- H

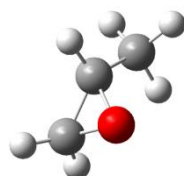
計算手法：
B3LYP/6-31G(d)

◆ 気相中
◆ **name** : 星間分子



- H

2.6 eV

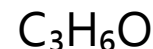
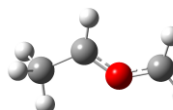
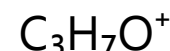
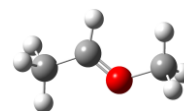
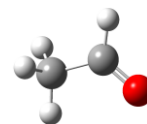


propylene oxide



ees = -2.1‰

acetaldehyde

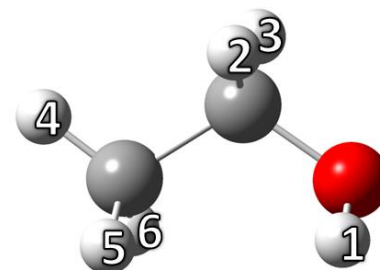


0.65 eV

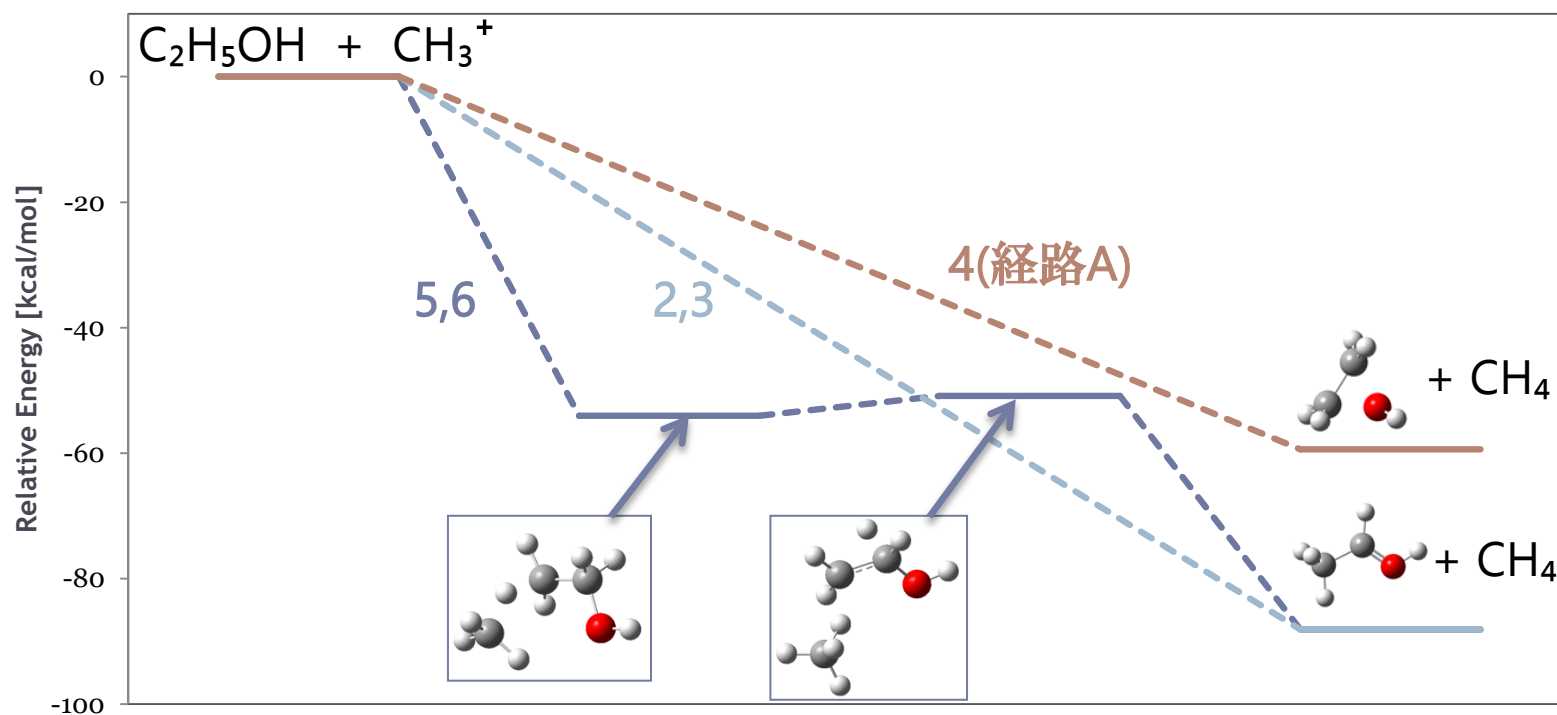
まとめ

- 量子力学計算によって酸化プロピレン生成の反応経路を解析した結果、全ての経路について反応が起こり得ることが分かった
- CD計算の結果、Ly α 波長において、酸化プロピレンとその前駆体C₃H₇O⁺は、右円偏光をより吸収しやすいことが分かった

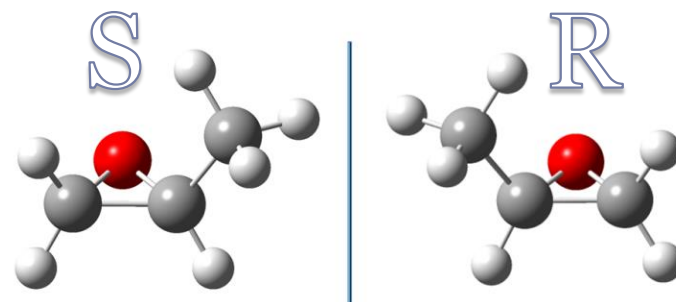
反応経路の枝分かれ ($\text{C}_2\text{H}_6\text{O}$)



水素が引き抜かれる位置によって構造が変わる



RS表示法とDL表示法



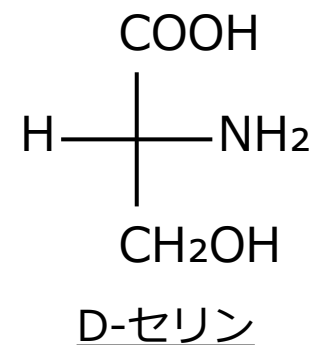
RS表示法

- R : rectus (右) S : sinister (左)
- CIP順位則に従って不斉炭素の置換基に優先順位をつけ、4番目を奥にして1→2→3が右回りならR/左回りならS

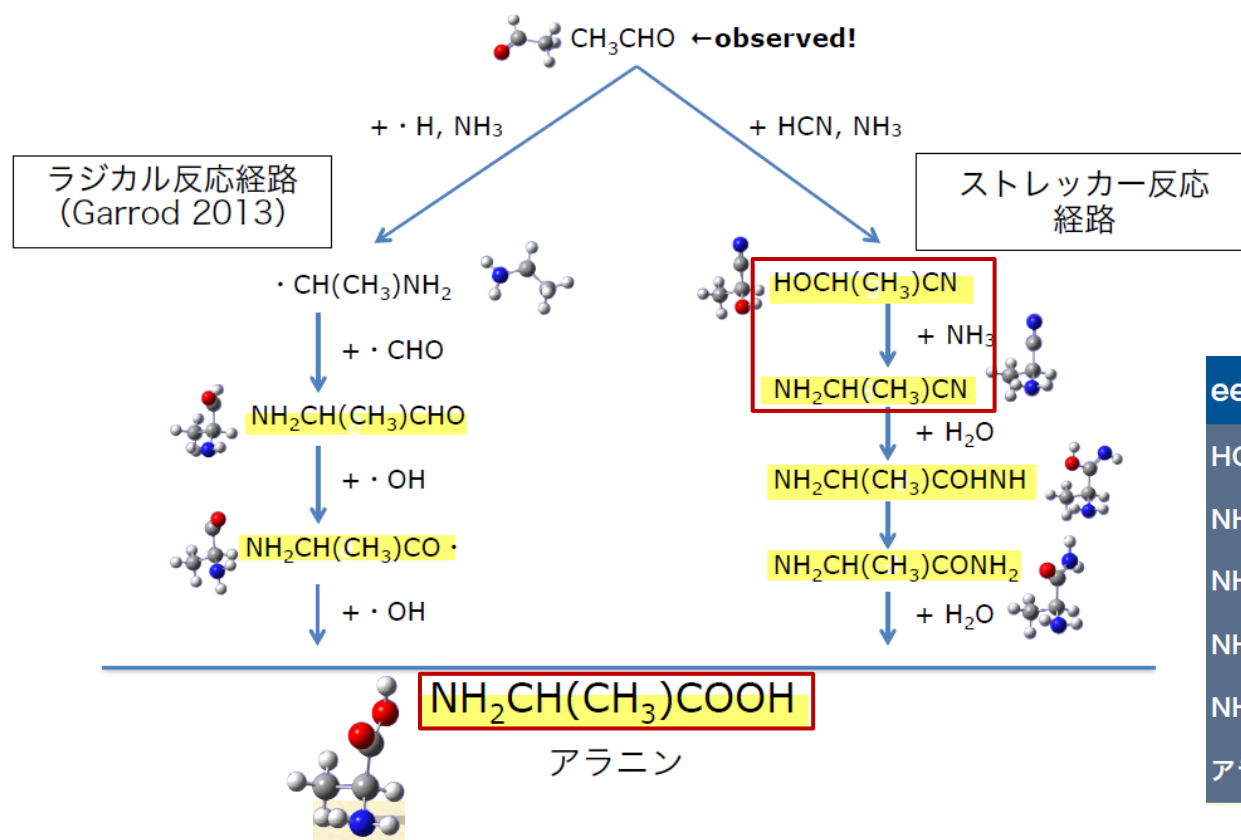
CIP順位則 規則 1. 原子番号 (大きいものが優先) 規則 2. 同位体 (質量数大きい原子が優先) 規則 3. 立体化学 (置換基のRSだけが異なる場合、RはSに優先 など)

DL表示法

- D : dextro (右) L : levo (左)
- α-アミノ酸では、セリンを基準にD/Lを決定
- 糖類とアミノ酸の絶対配置表示に使われている



アラニン生成経路と円偏光吸収特性



円偏光吸収特性

eeL ($=\Delta \varepsilon / \varepsilon$)	Lya (10.2eV)
HOCHCH ₃ CN (ニトリル)	0.37%
NH ₂ CHCH ₃ CN	0.10%
NH ₂ CHCH ₃ COHNH	-0.03%
NH ₂ CHCH ₃ CONH ₂	-0.01%
NH ₂ CHCH ₃ CHO	0.03%
アラニン	-0.15%

(北澤 優也 2018)