

宇宙生命計算科学連携拠点 第二回ワークショップ
@筑波大学 2016/4/27

星間ダスト上でのアミノ酸生成反応機構 についての理論的研究

筑波大学数理物質科学研究科物理学科
庄司光男



共同研究者

梅村雅之教授 (筑波大)

相川祐理教授 (筑波大)

白石賢二教授 (名大)

矢花一浩教授 (筑波大)

重田育照教授 (筑波大)

栢沼 愛助教 (筑波大)

宇宙生命研究

小松勇 (筑波大) 系外惑星のバイオマーカー研究

佐藤皓允 (筑波大) アミノ酸の光吸収特性

木立佳里 (筑波大) アミノ酸生成過程の理論研究

北澤優也 (筑波大) グリシン生成機構の検討

越智聰郎 (筑波大)

本発表内容

謝辞

CCS, Univ. Tsukuba
JSPS

宇宙での化学進化

星間分子雲	低温	H_2 , CO, NH_3 , H_2O アミノアセトニトリル
原始惑星系円盤		
小惑星、隕石、氷ダスト		がらくた分子 アミノ酸前駆体 ヒダントイン
惑星		生命体（生体構成分子） 蛋白質、RNA, DNA, 糖

研究目的

アミノ酸の生成過程を計算科学的に明らかにする。
電子状態計算により、分子の安定性、反応経路を探索
アグリシン生成の反応機構解明

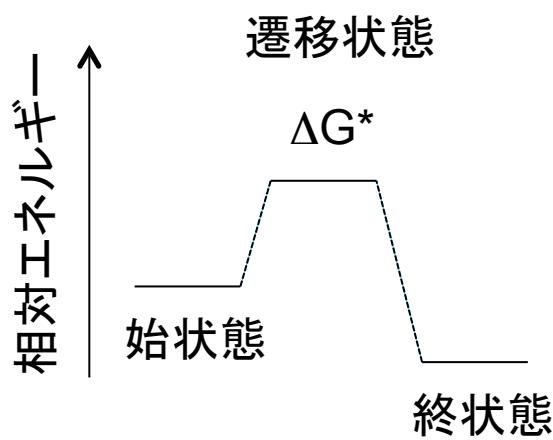
研究方法

Program: Gaussian09, NWChem 6.3

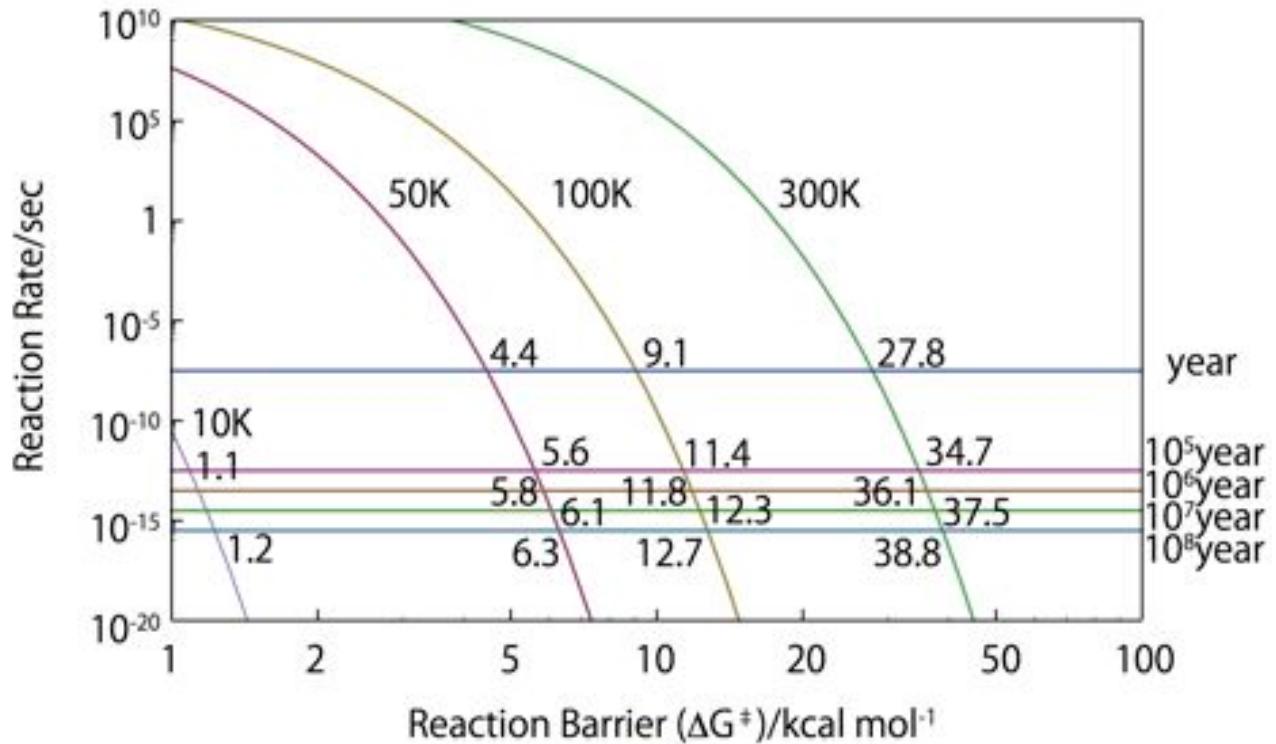
Theory: B3LYP/6-31G*

Optimization, TS Search

反応速度論



$$k = \frac{k_B T}{h} \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{RT}\right)$$

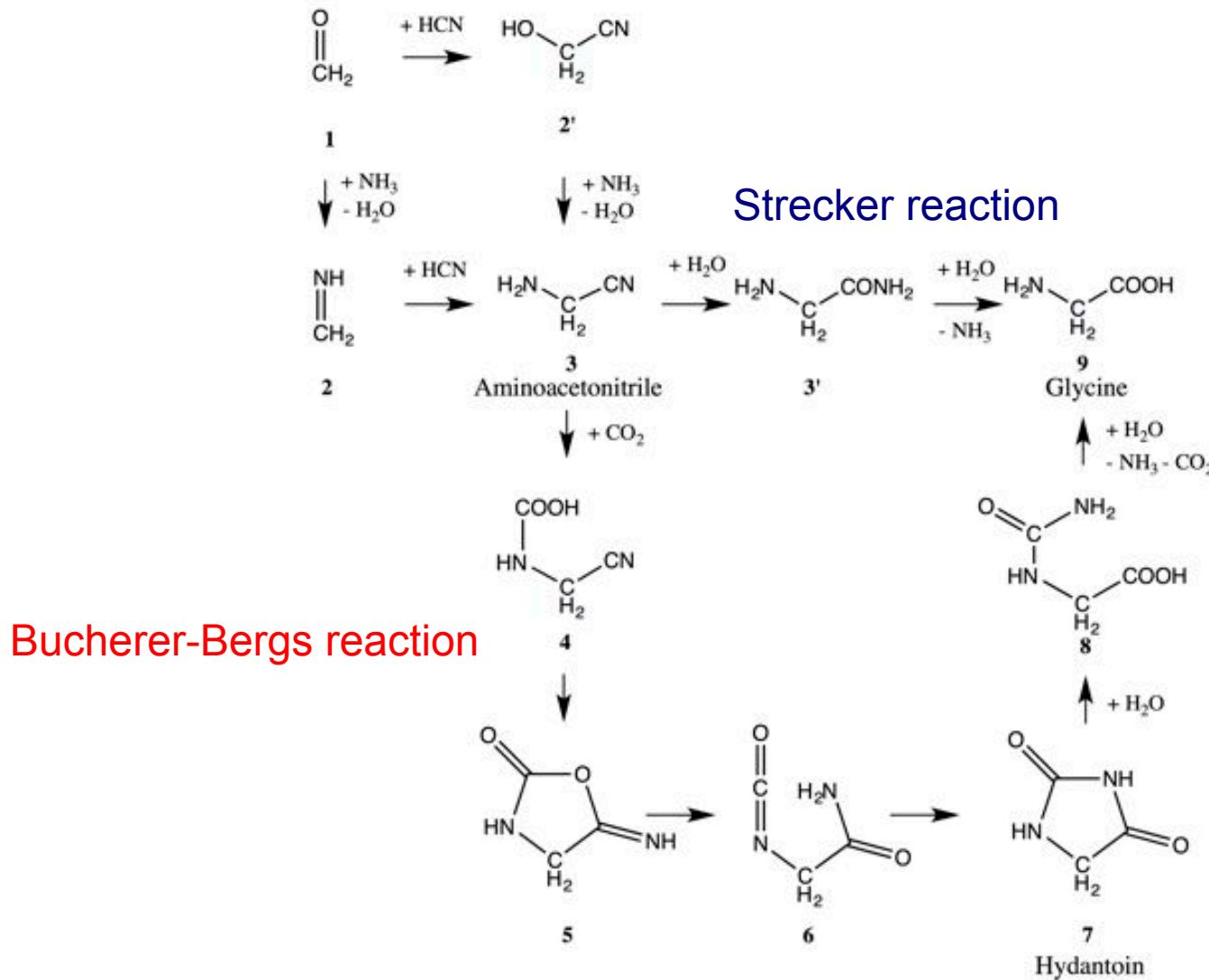


星間分子雲

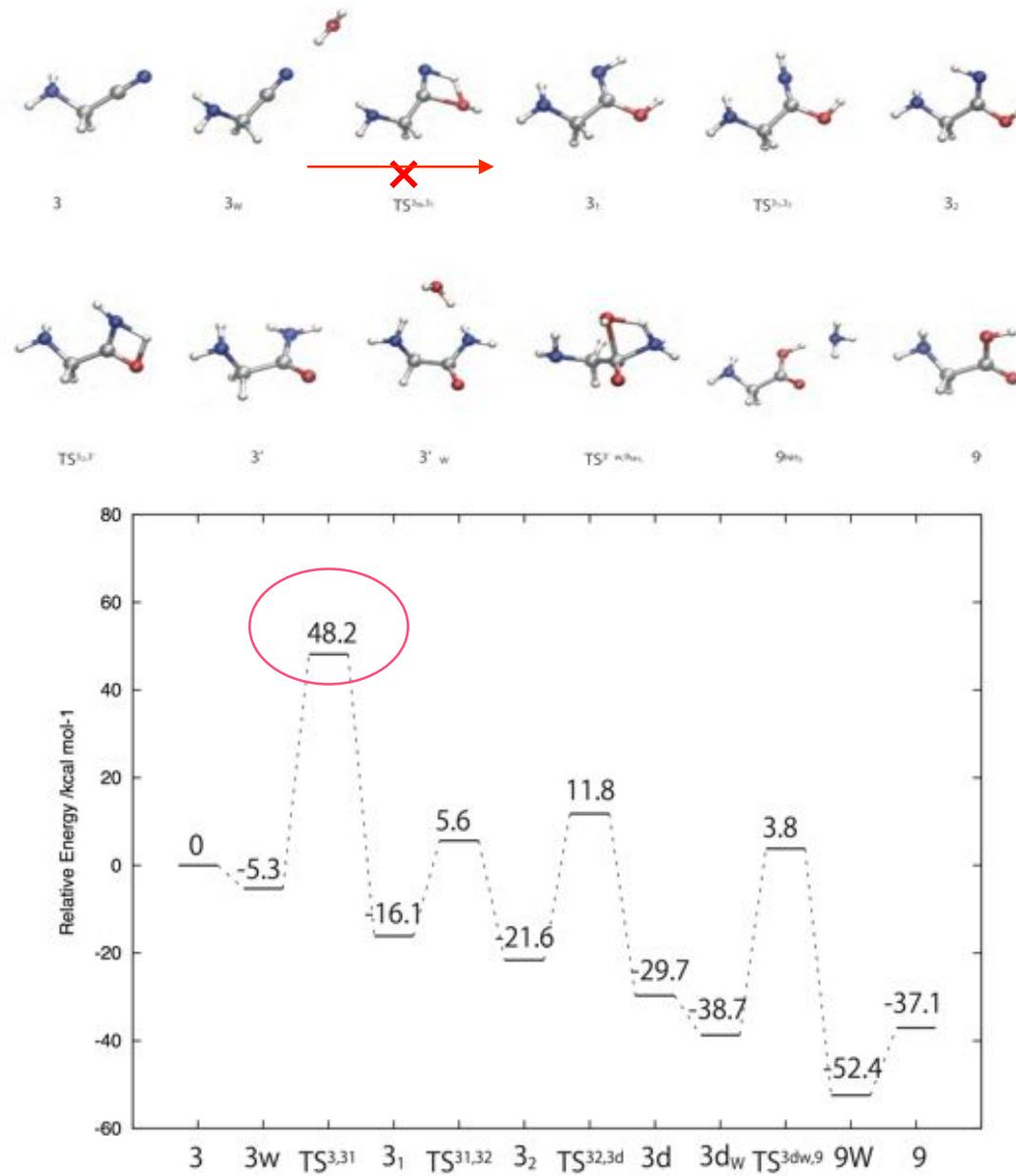
Temp.=10K-100K
Time = 10^6 年

星間分子雲での化学反応は12 kcalmo⁻¹程度の反応障壁しか越えられない。

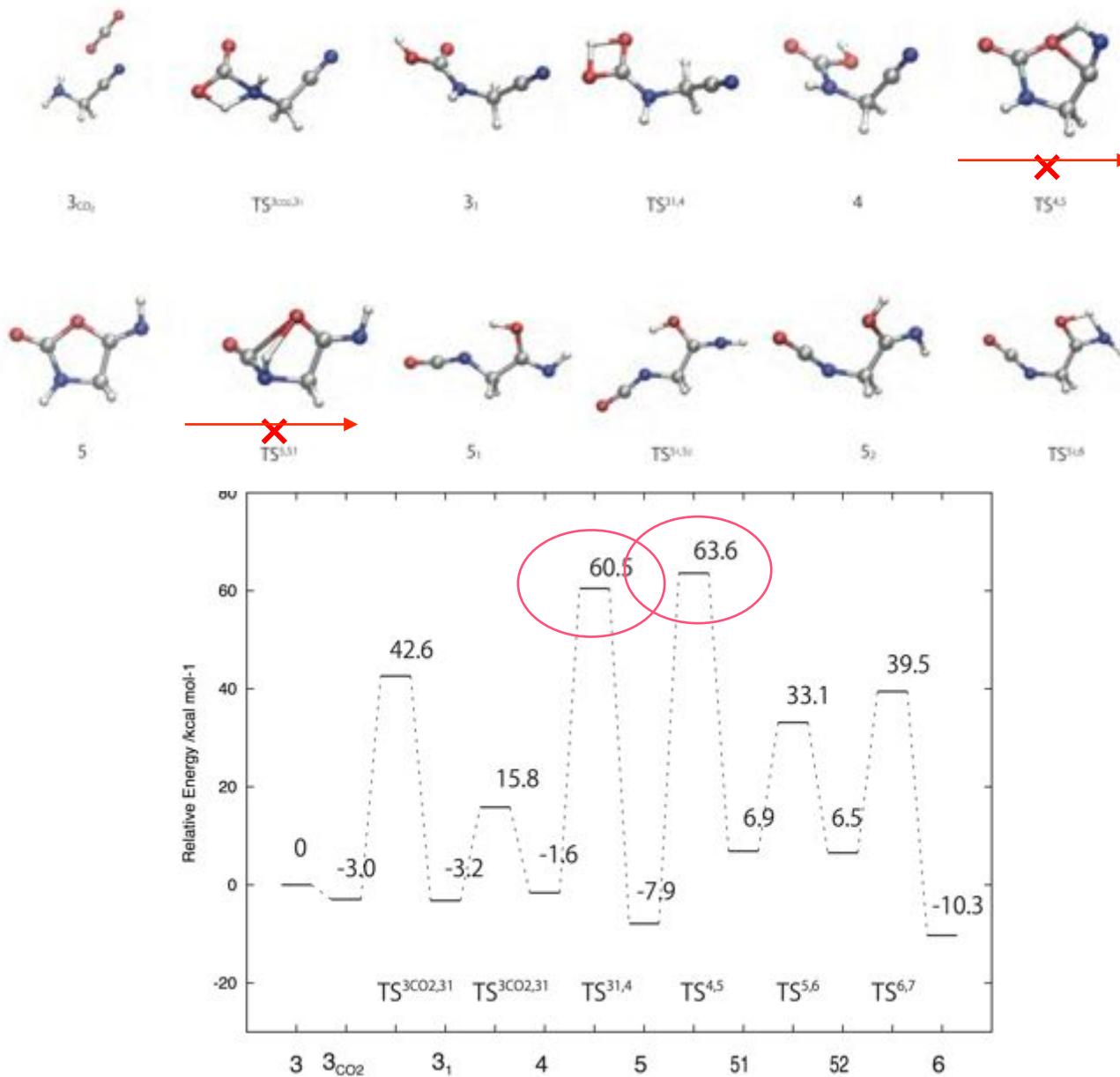
検討した反応過程



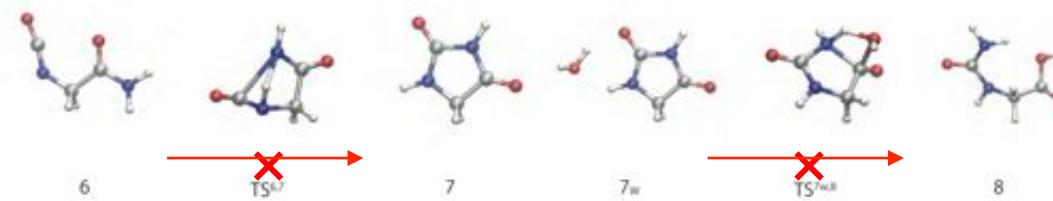
Strecker reaction



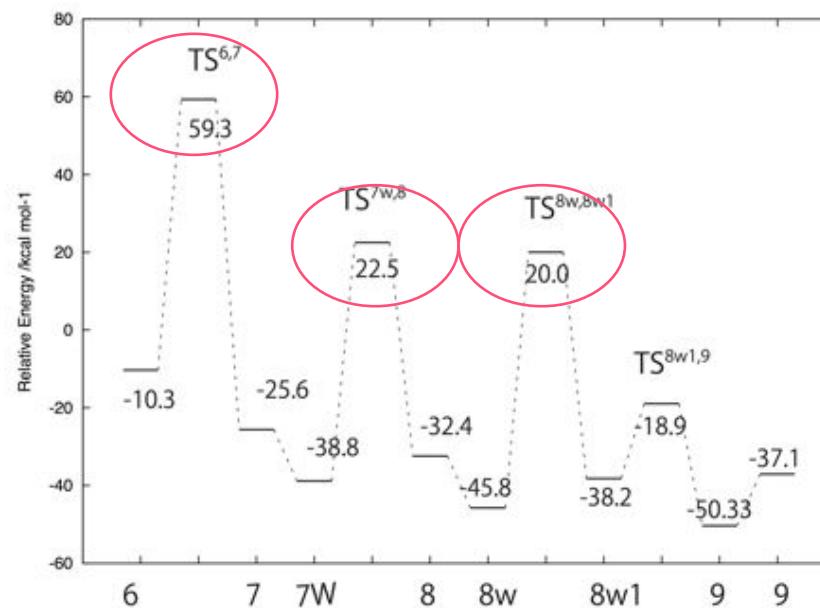
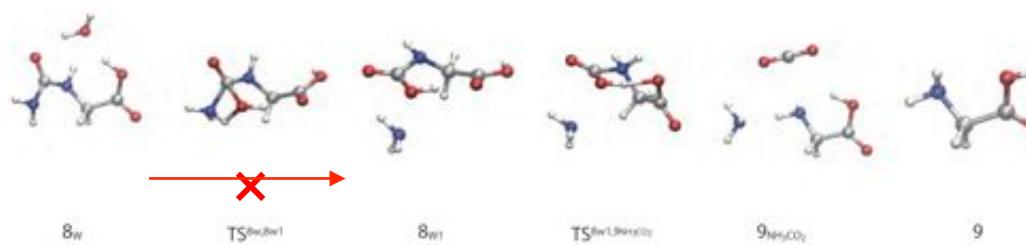
Bucherer–Bergs reaction (1/2)



Bucherer–Bergs reaction (2/2)



Hydantoin



まとめ

最大反応障壁

Strecker : $dE\# = 53.5 \text{ kcal mo}^{-1}$

Bucherer-Bergs : $dE\# = 71.5 \text{ kcal mo}^{-1}$

-> 反応障壁が高すぎるため、星間分子雲環境では反応は進行しない。

反応が進行するためには以下の状況が重要に成る可能性がある。

1. 光(紫外線)、宇宙線

励起状態反応、不安定分子種、ラジカル反応

2. 高温状況

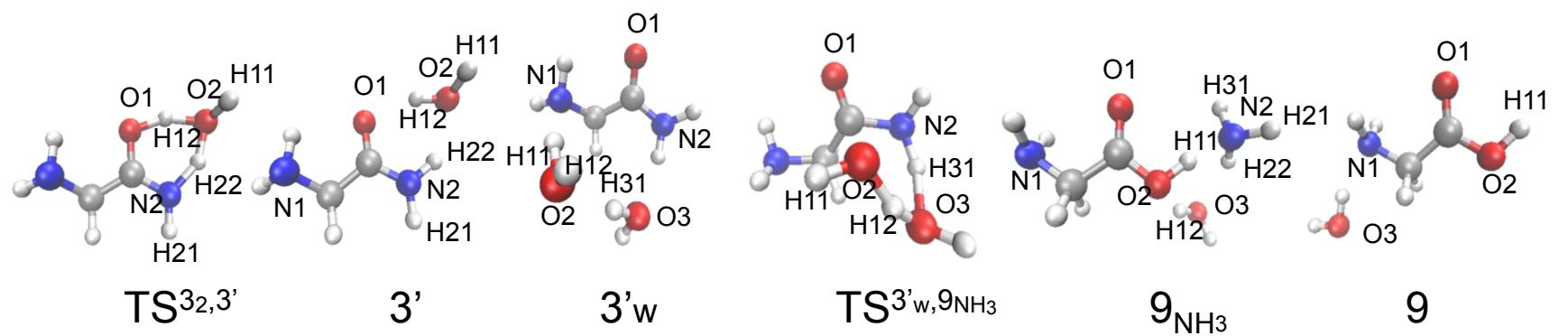
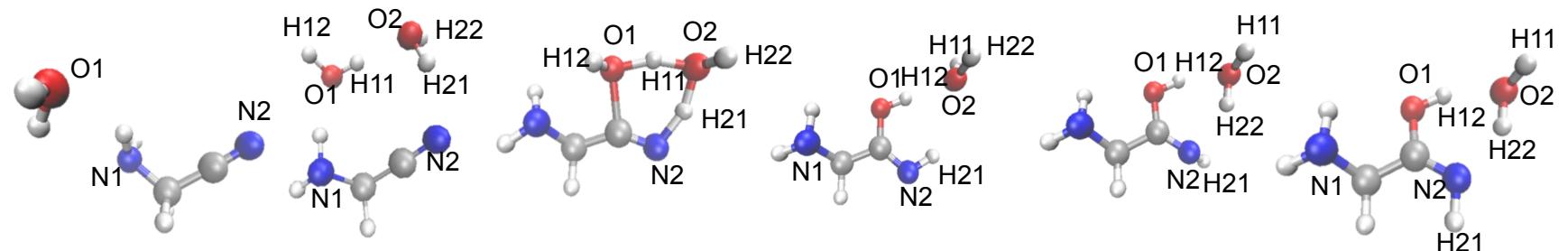
惑星形成時の衝突エネルギー

3. 環境(水、氷、ダスト表面反応)

プロトン移動過程が容易になる

1. 水の効果

水一分子を加えて反応プロファイルを計算(木立さん)



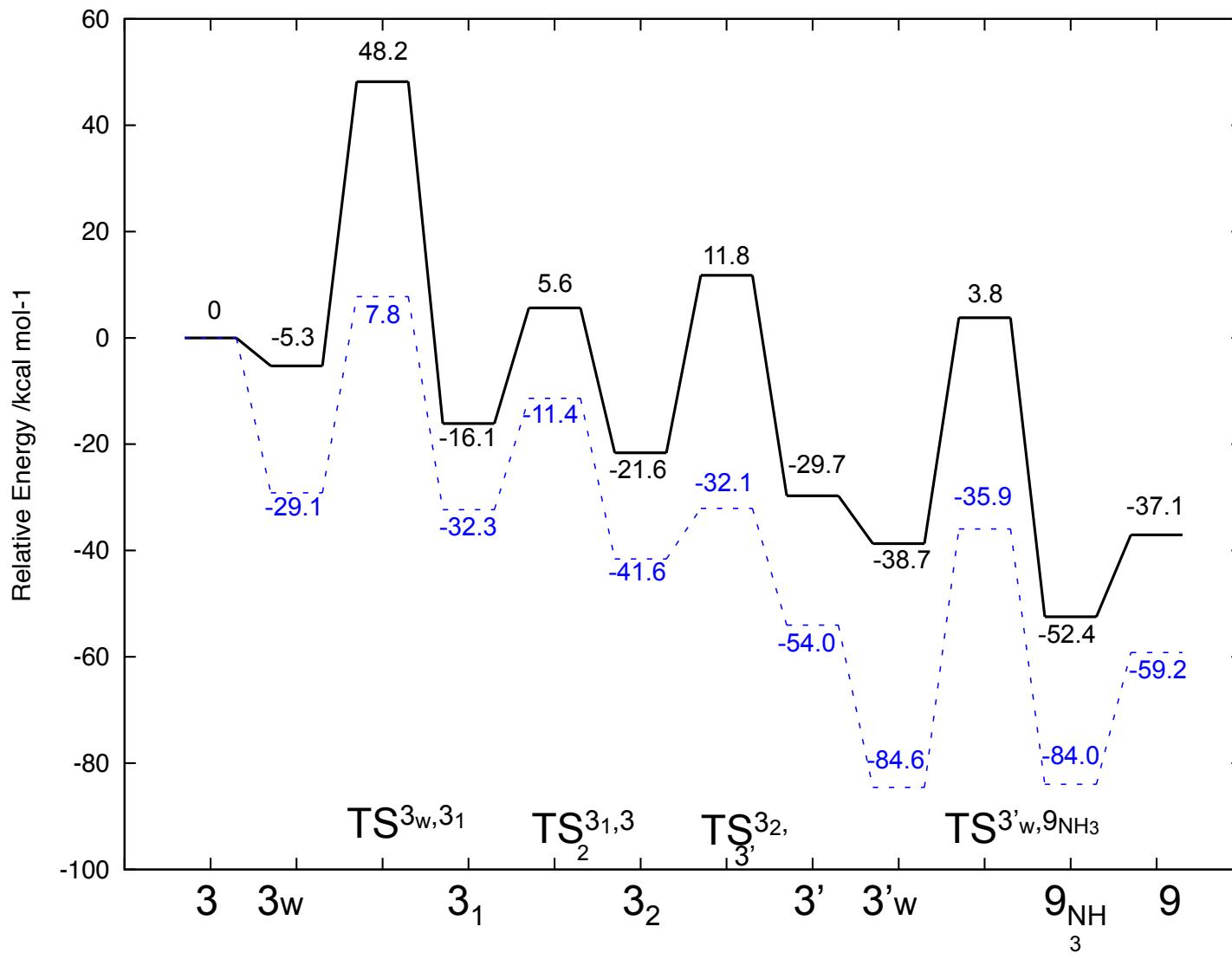


Fig. 3

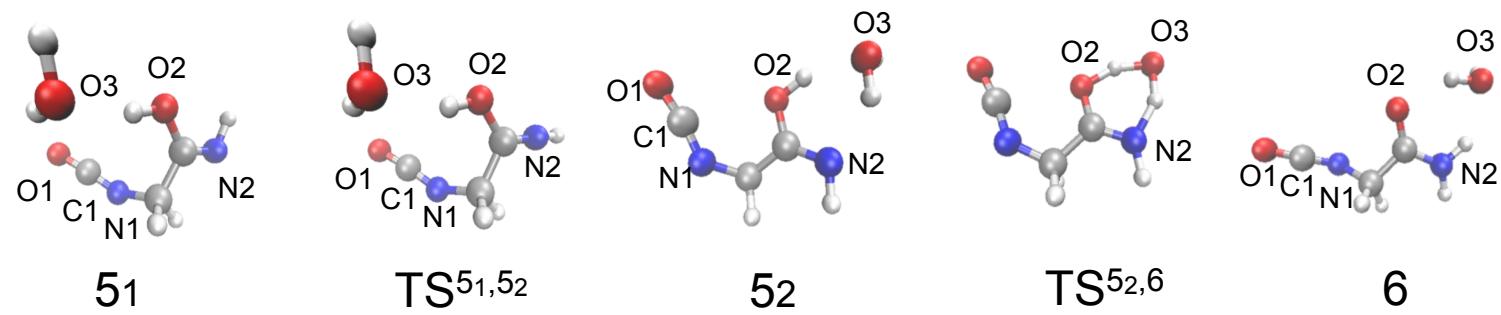
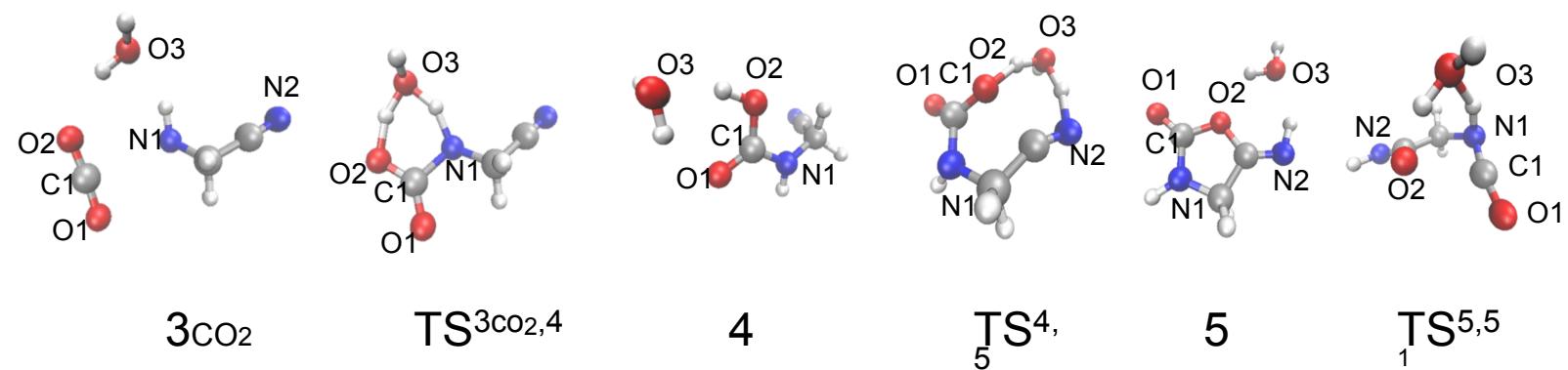


Fig. 4a

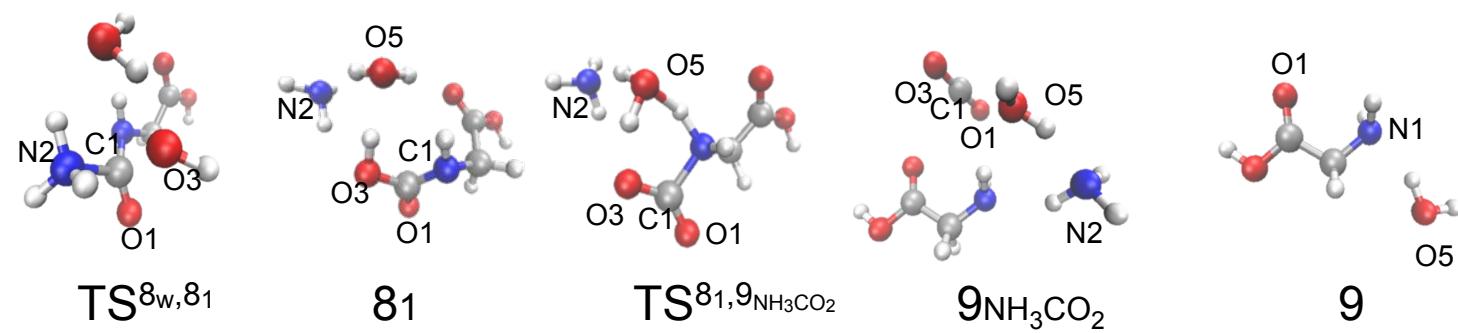
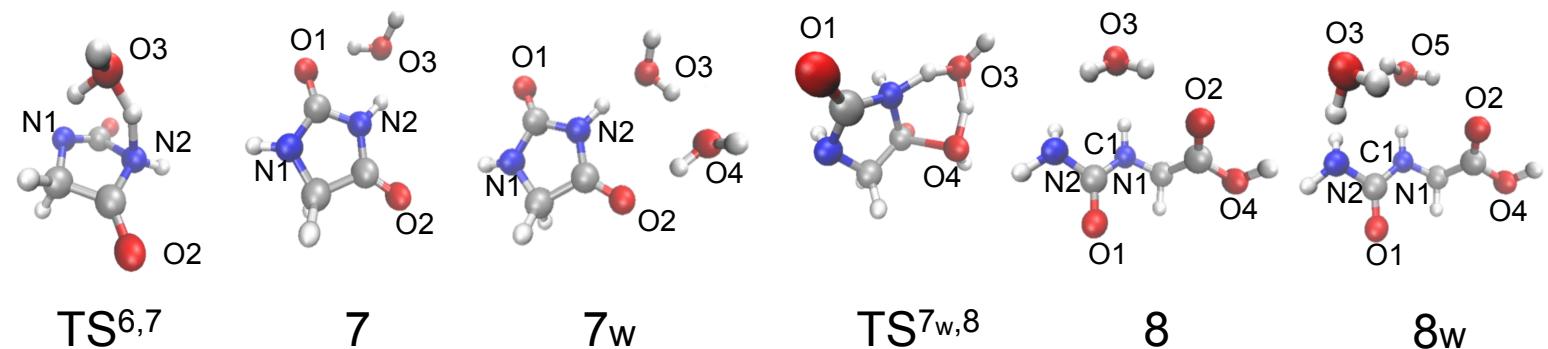


Fig. 4b

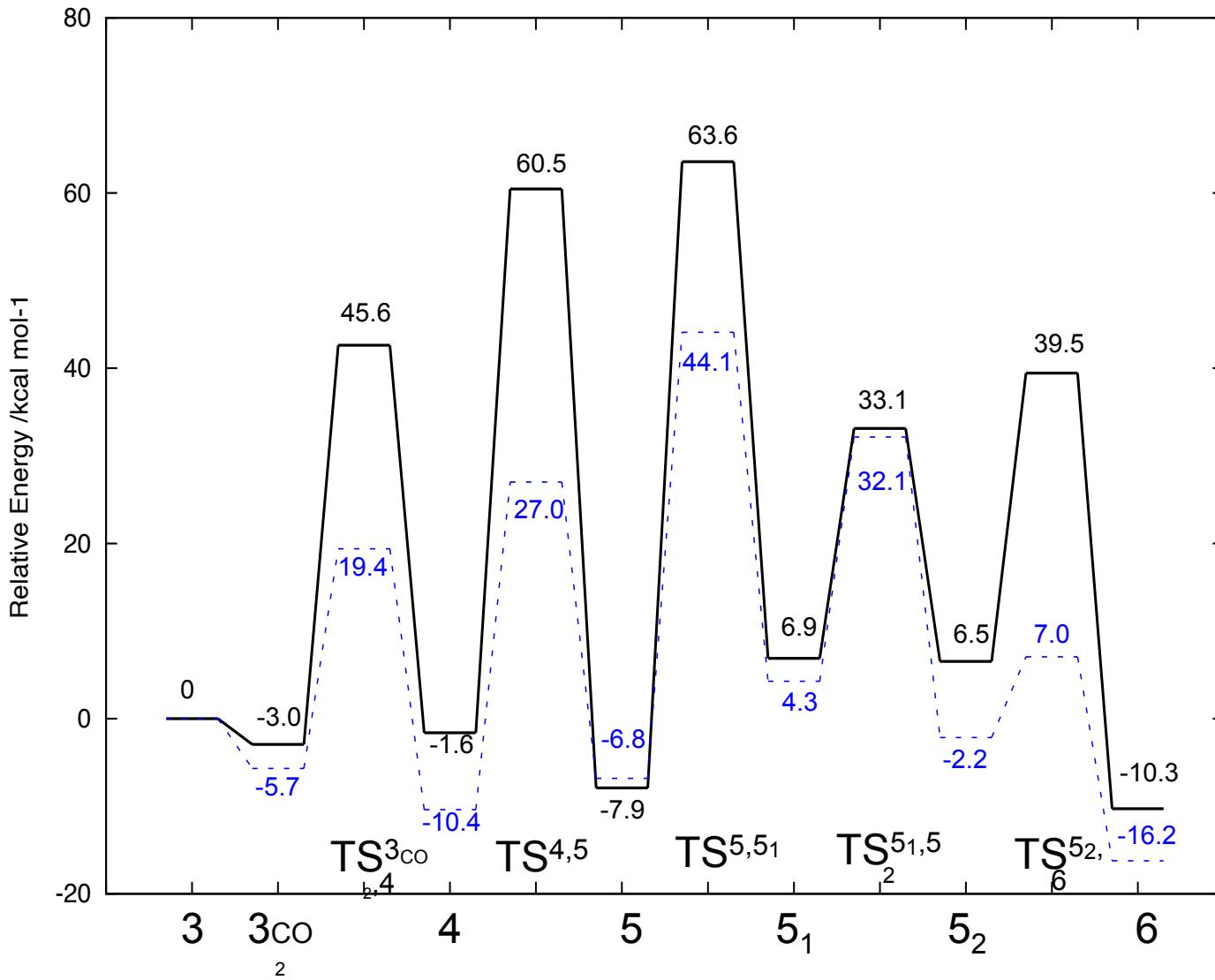


Fig. 5a

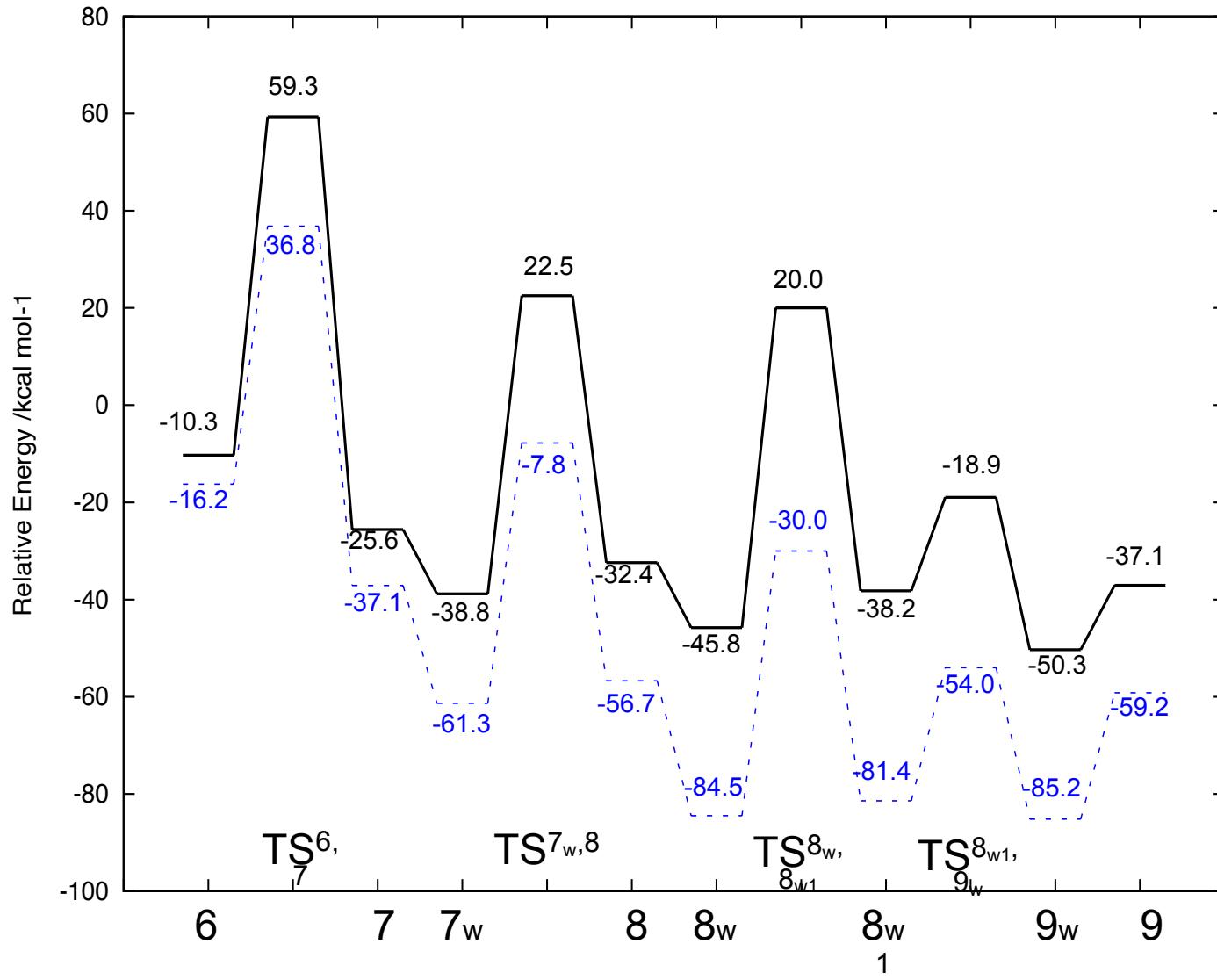


Fig. 5b

まとめ

ダスト表面反応を模して反応経路を検討

Strecker : $dE\# = 53.5 \rightarrow 40 \text{ kcal mo}^{-1}$

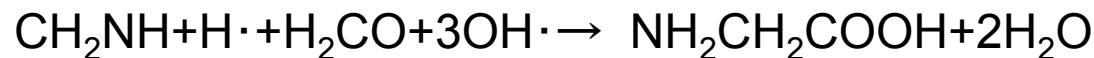
Bucherer-Bergs : $dE\# = 71.5 \rightarrow 50 \text{ kcal mo}^{-1}$

プロトン移動過程が容易になるが、反応障壁は依然として存在。

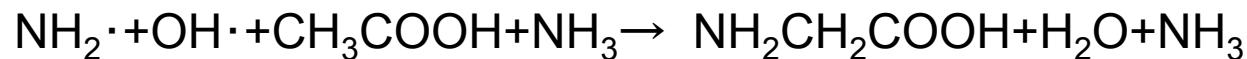
R.T. Garrod, A three-phase chemical model of hot cores : the formation of glycine, 2013.

1. ダストを3-phaseモデル（気相+ice表面+bulk ice mantle）で仮定
2. ダスト表面でのglycine生成過程を化学反応を化学反応ネットワークモデル（ラジカル機構）で検討

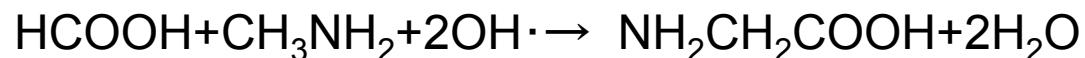
T=40K



T=55K

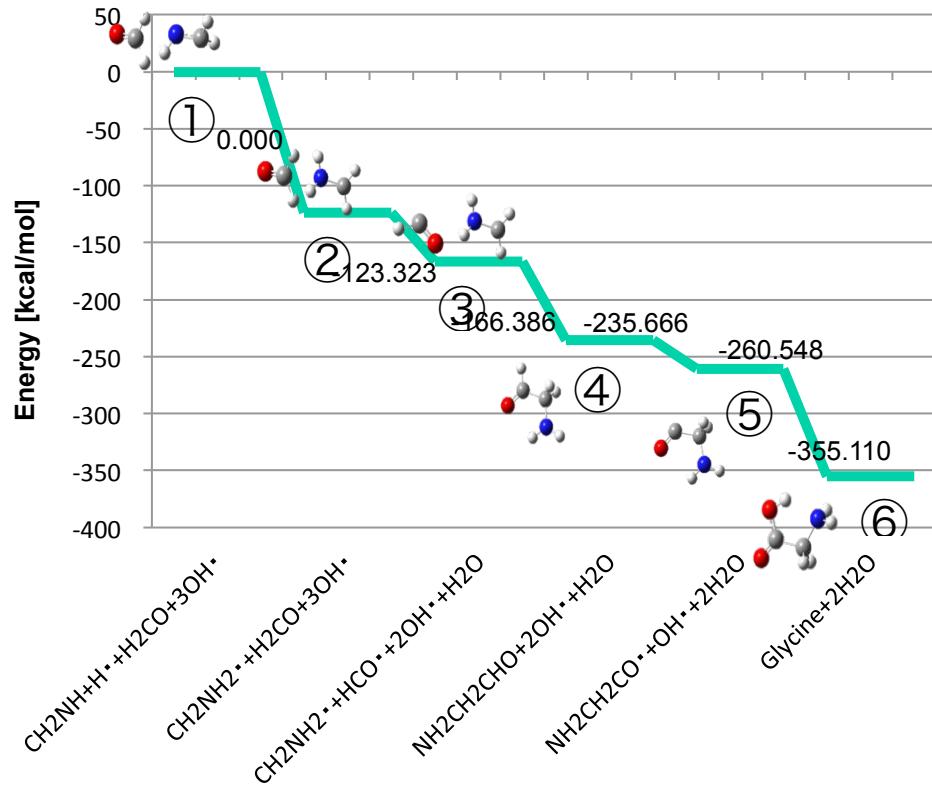


T=75~90K



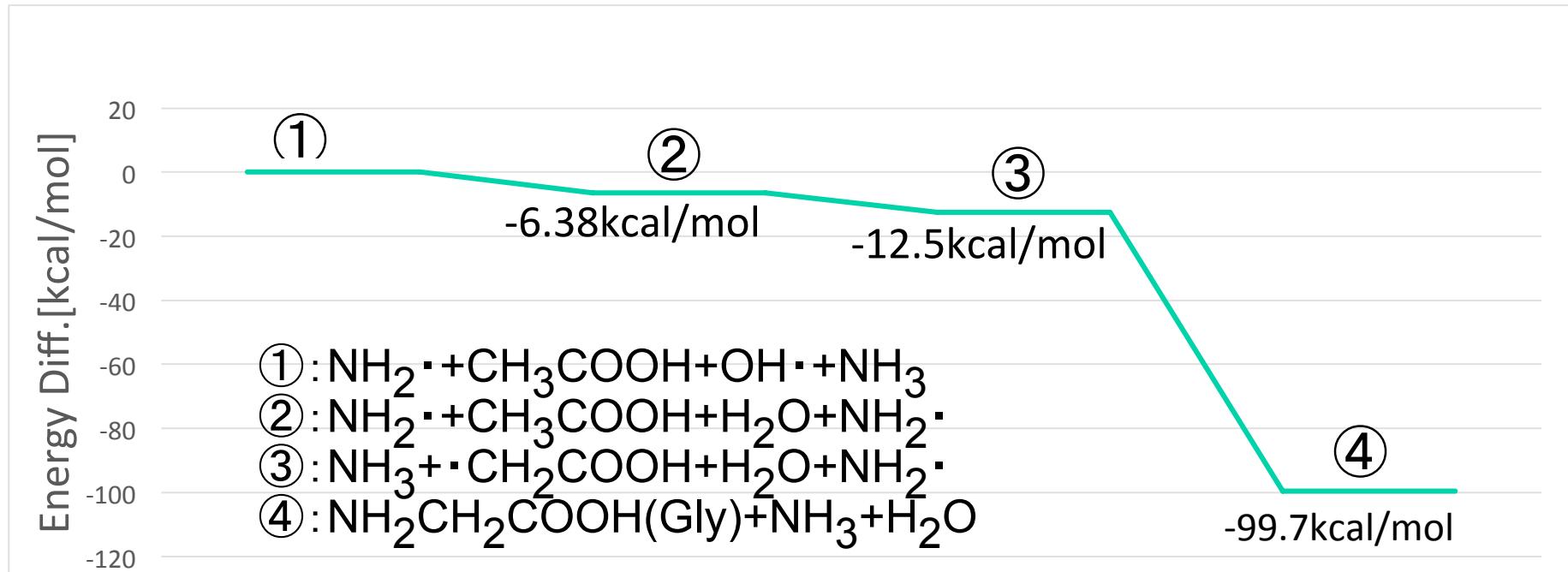
T=~40K reaction

- ① $\text{CH}_2\text{NH} + \text{H}\cdot + \text{H}_2\text{CO} + 3\text{OH}\cdot$
- ② $\cdot\text{CH}_2\text{NH}_2 + \text{H}_2\text{CO} + 3\text{OH}\cdot$
- ③ $\cdot\text{CH}_2\text{NH}_2 + \text{HCO}\cdot + 2\text{OH}\cdot + \text{H}_2\text{O}$
- ④ $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CHO} + 2\text{OH}\cdot + \text{H}_2\text{O}$
- ⑤ $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CO}\cdot + \text{OH}\cdot + 2\text{H}_2\text{O}$
- ⑥ $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{COOH} + 2\text{H}_2\text{O}$



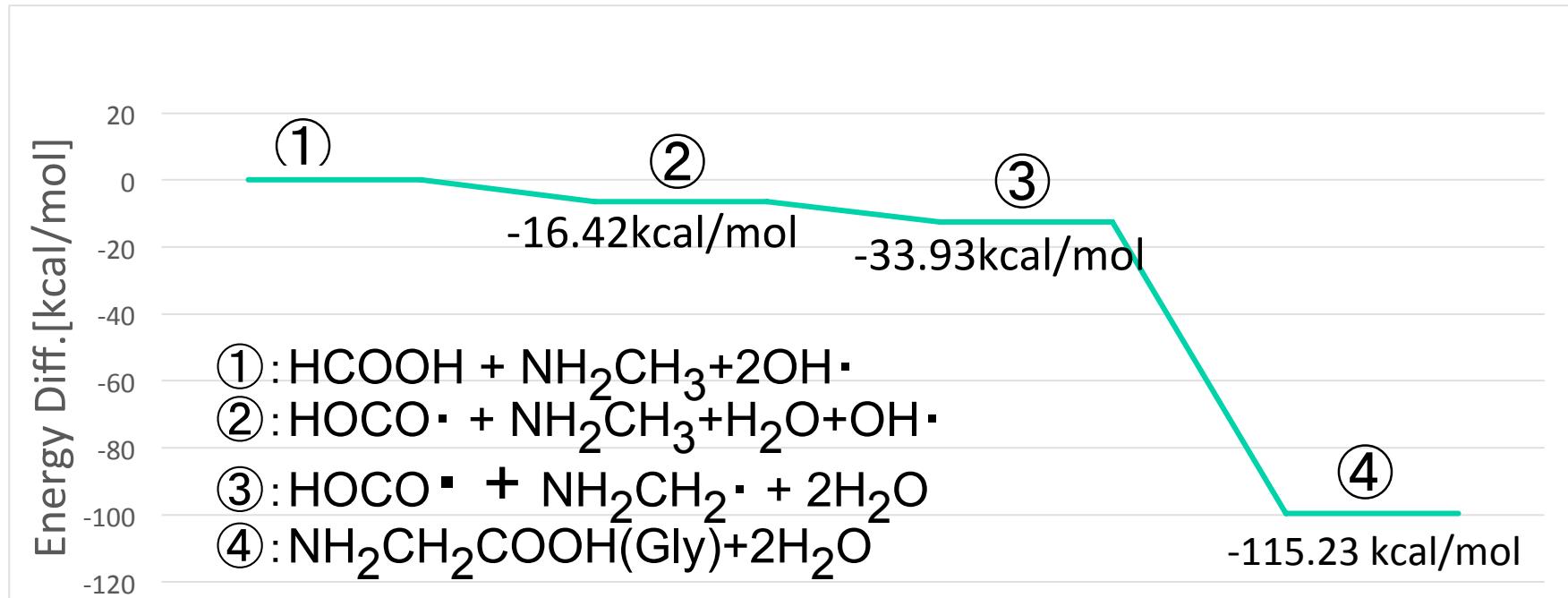
全課程で355kcal/mol の発熱反応
 反応障壁が低い (Max 1.9 kcal/mol)
 この反応過程を使えば低温でもGlycineが生成できる。
 始状態に3つのラジカル種が必要。

T=~55K reaction



全課程で99.7kcal/mol の発熱反応
遷移エネルギーは最大8 kcal mol (② ->③)
始状態に2つのラジカル種が必要。

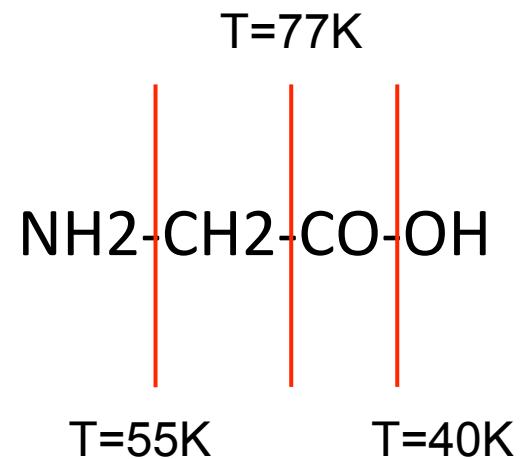
T=~77K reaction



全課程で115kcal/mol の発熱反応
反応障壁が低い (Max 1.9 kcal/mol)
始状態に2つのラジカル種が必要。

考察

低温反応 反応障壁が低い、生成エネルギー大=多くの不安定活性種が必要
高温反応 反応障壁が存在、生成エネルギー少=より少ない活性種



考察

化学反応の分類

1. nonradical–nonradical (acid base) reaction
High energy barrier at High Temperature
(Heat/Pressure)
2. nonradical – radical (radical attack) reaction
特定の安定分子の生成(glycine) (UV)
3. radical – radical (radical coupling) reaction
low barrier, too reactive -> ガラクタ分子生成
(X-ray)

まとめ

高精度電子状態計算により分子の安定性を定量的に評価し、分子生成過程を詳細に検討した

- Garrod機構の55K反応は進行しない(進行しにくい)
- グリシン生成反応でも多くの反応経路が考えられ、分子環境が重要である。

今後の検討課題

- アラニンのee過剰生成との関わり
- 励起状態反応
- イオン反応(カチオン、アニオン)

N.Goldman et al, Synthesis of glycine-containing complexes in impacts of comets on early Earth, *Nature Chem.* 2010.

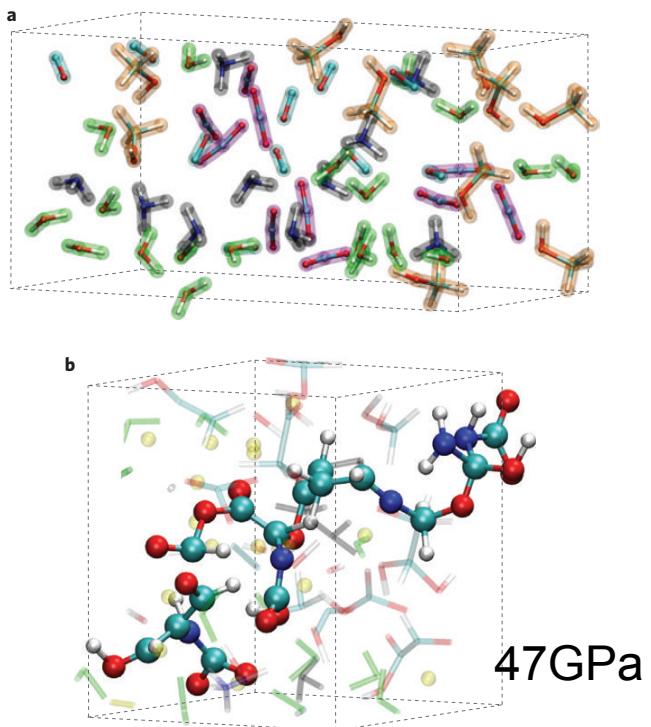


Figure 2 | Snapshots of the computational cell. **a,b** At the initial conditions (**a**) and during shock compression at 9 km s^{-1} (47 GPa) (**b**). For all of our simulation snapshots, H_2O molecules are coloured green, NH_3 black, CO light blue, CO_2 purple and CH_3OH orange. For the atoms, oxygen is red, hydrogen is white, carbon is light blue and nitrogen is dark blue. In (**b**) the smaller size of the simulation cell results from the shock compression. For clarity we show only atomic sites for C-N bonded species (opaque) formed during shock compression. All other species (transparent) are shown by their bonds only, excluding H^+ ions, which are shown as yellow spheres. After shock compression, all of the CH_3OH and CO_2 are consumed. A small number of H_2O and NH_3 molecules are still observed, as well as a single CO molecule. Shock compression caused several exotic species to form, including the large carbon chain-like oligomer with several C-N bonds shown in the middle of the snapshot.

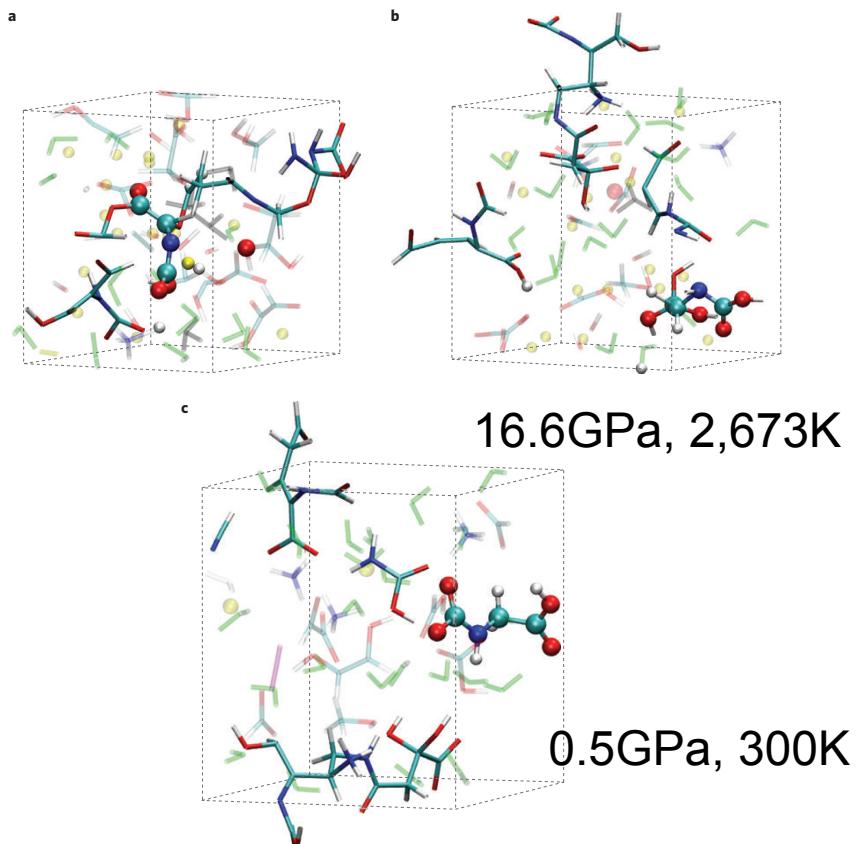


Figure 4 | Mechanism for glycine- CO_2 complex synthesis on expansion and cooling. **a**, The high pressures and temperatures from shock compression (47 GPa (9 km s^{-1})) caused a large C-N bonded oligomer to form. In this species, we observed a sequence of carbon and nitrogen atoms that corresponded to that of glycine (only the atomic sites that eventually form the complex $\text{OCO}-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{COOH}$ are shown here and in (**b**) and (**c**)). **b**, During isentropic expansion (16.6 GPa, 2,673 K), the large C-N bonded chain in (**a**) broke apart to form several fragments. The C-N sequence that corresponds to glycine remained intact during the expansion. A significant quantity of H^+ ions remained in the system, although we also observed an increase in the number of H_2O molecules. **c**, On cooling to the initial conditions (0.5 GPa, 300 K), we observed the formation of several stable and metastable C-N bonded species, including HCN, $\text{NH}_2\text{-COOH}$ and a more complex molecule with several C-N bonds. A single CO_2 molecule was observed also. Smaller moieties, such as H and OH, are eliminated from the C-N backbone that forms $\text{OCO}-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{COOH}$. This species can react with a proton source, such as H_3O^+ , to form glycine.

V.A. Basiuk, J. Phys. Chem. A 2001, 105, 4252-4258.

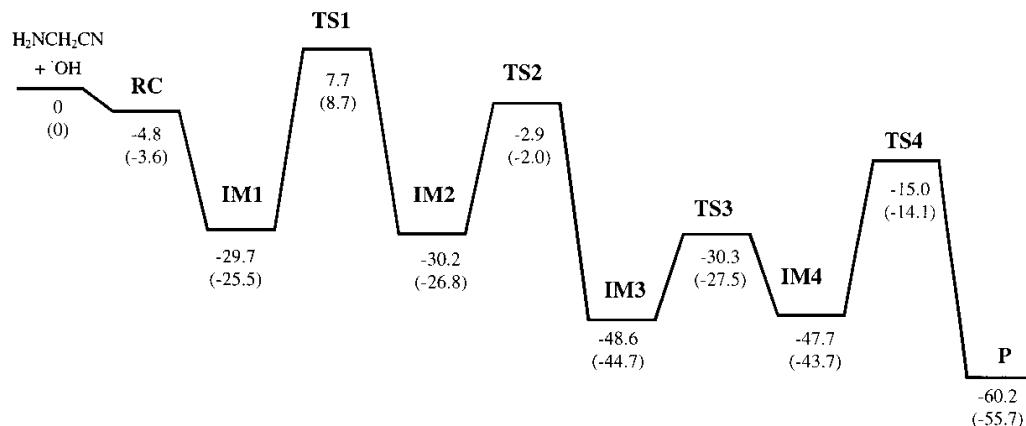


Figure 8. Relative energy profile (kcal mol⁻¹; in parentheses, ZPE-corrected values) for the gas-phase reaction H₂N—CH₂—C≡N + ·OH → H₂N—C(·)H—C(=O)—NH₂ (5) computed at the B3LYP/6-311++G(d,p) level of theory. For optimized structures for the stationary points, see Figure 9.

現在の研究テーマ

太陽系外惑星における光合成モデル（小松さん）

光合成の光吸収、光捕集、効率について

アミノ酸の光吸収特性（佐藤さん）

ホモキラリティー形成メカニズム

アミノ酸生成過程の理論研究（木立さん）

宇宙でのアミノ酸生成過程

グリシン生成機構の検討（北澤君、越智君）

Garrodによるグリシン生成機構