

放射光を用いた化学進化研究 —ホモキラリティーの起源を求めて—

高橋淳一 日本電信電話株式会社 マイクロシステムインテグレーション研究所
〒243-0198 神奈川県厚木市森の里若宮 3-1

高野淑識 独立行政法人 産業技術総合研究所 地質情報研究部門
〒305-8567 茨城県つくば市東 1-1-1 中央第 7 事業所

金子竹男 横浜国立大学 大学院工学研究院 機能の創生部門
〒240-8501 神奈川県横浜市保土ヶ谷区常盤台 79-5

小林憲正 横浜国立大学 大学院工学研究院 機能の創生部門
〒240-8501 神奈川県横浜市保土ヶ谷区常盤台 79-5

要旨

生体分子におけるホモキラリティー (L-アミノ酸, D-糖優位) の起源の探求は, 生命の起源自体の探求とも不可分であると考えられるが, 現時点では決定的な証拠が提示されていない。本稿では, 筆者らが進めているシンクロトロン放射光を用いた化学進化研究の現状を紹介する。特に円偏光照射によるアミノ酸の不斉分解, および, アミノ酸前駆体を含む複雑有機物への不斉導入によるホモキラリティー発現の検証実験について最近の結果を報告する。本結果は, 宇宙環境における有機分子の化学進化段階でホモキラリティーが導入された後, 原始地球に運ばれ原始生命体が誕生したというシナリオを支持する。

1. はじめに

地球上生物ではごく一部の例外を除き, タンパク質は L-体のアミノ酸から, 核酸は D-体の糖から構成されている。この生体有機化合物の光学異性体比の偏り (ホモキラリティー) の起源について, Pasteur が生体化合物の光学活性を発見して以来, 現時点でも決定的な証拠は提示されておらず, 解明されていない謎の一つである。本稿の題名にある「化学進化」という考えは Oparin の生命発生の仮説に端を発したものであり, 「簡単な分子が何らかの物理的・化学的エネルギーを得て, より複雑な構造および機能を持つ有機化合物に変化し, 生命の発生に至るまでの過程」としてここでも用いるが, ホモキラリティーがこの化学進化のどの過程において, どのような機構によって導入されたのかを探求することは, 生命の起源¹⁾そのものの解明とも不可分であると考えられる。

化学進化研究の歴史をたどると, 先の Oparin の仮説に端を発し, Miller の先駆的な有機物生成実験²⁾でようやく「想像」から「科学」の段階に引き上げられたといえる。Miller の実験はメタン, アンモニア, 水素, 水などの「小さな」分子の混合物を出発物質として, 火花放電によりアミノ酸などの有機物の無生物的生成 (簡単な分子のみを原料に生物由来の物質の混入や触媒を介さず有機分子を生成) を確認したものである。原料を原始大気環境に存在すると仮定される基本的な分子に求め, 系に与える物理的エネルギーを大気に生じる現象 (雷放電) を模した実験である点で化学進化の最初の検証実験であると位置づけられて

いる。その後, 熱, 衝撃波, 近紫外線などをエネルギー源に用いた実験が行われ有機分子の生成が確認された。しかし, いずれも不斉な (光学活性を誘起する非対称な) エネルギー源を用いていないため, D-体 L-体は同量生成され, ホモキラリティーの再現実験とはなっていなかった。

その後, 原始地球の大気は Miller の実験で出発物質として使われた強還元的な組成ではなく, 一酸化炭素 (二酸化炭素)・窒素・水を主成分とするむしろ弱還元性の組成であることがわかってきた。このような組成の模擬原始地球大気からの無生物的生成実験も行われ, その結果放電や紫外線などでは有機物の生成は困難であることが明らかになってきた。Miller の実験で使われたような還元的な組成は, すなわち惑星・衛星の大気組成, あるいは彗星や星間塵に低温で凝集している物質の分子構成に近いことから, 紫外線や放電はむしろ地球外環境での無生物的生成に有効なエネルギー源であったことを示唆している。

一方, 近年, 地球外から飛来した隕石から L-体過剰のアミノ酸が検出された^{3,4)}こと, 不斉エネルギー源である円偏光源の存在が実際に天体中に観測された⁵⁾ことなどと合わせて, 地球上生体分子およびそのホモキラリティーの起源を地球外に求める仮説が現実味を帯びてきた。これらことから紫外線領域の円偏光を用いた不斉実験がホモキラリティーの検証実験として有効であると考えられるようになった。

このような状況から, 筆者らは, シンクロトロン放射光を生体有機分子の無生物的生成における励起エネルギー源

としてだけではなく、生成された有機物に不斉を導入する不斉エネルギー源として用いることにより、ホモキラリティー発現を含めた化学進化を検証する実験を進めている。本稿では、まず化学進化のシナリオが現在どのように考えられているかを概観したのち、筆者らの放射光照射による有機物の無生物的生成実験、および円偏光照射による不斉分解・不斉合成実験について紹介する。それらの結果をもとにホモキラリティー発現も含めた形での化学進化のシナリオを提案してみることにする。

2. 化学進化のシナリオ

2.1 地球外起源シナリオ

そもそもアミノ酸、糖、核酸塩基などの基本的な生体有機分子が、原始地球上で生成されたものなのか、宇宙で生成されたものが原始地球に運ばれたのか、というのは誰もが抱く素朴な疑問であろう。さらに、地球上生物の生体分子におけるホモキラリティーについても、分子が形成される段階ですでに光学異性体の片方しか生成されなかったのか、あるいは、最初は両方が等量に形成されたが後の段階で片方が駆逐されたのか、という疑問も当然出てくるであろう。近年、序章でも触れたように、有機分子の生成およびホモキラリティー導入がともに地球外環境で起きた可能

性を示唆する次のような検証実験、観測結果および理論予測が報告されている。

- (1) 地球外環境を実験室でシミュレートした模擬星間塵や模擬惑星大気への放射線や紫外線照射により、アミノ酸や核酸塩基などの生体有機分子の無生物的生成が可能であることがわかってきた。
- (2) 地球外から飛来した炭素質隕石 (Murchison, Murray 両隕石)中に L-体過剰のアミノ酸が見出された^{3,4)}。
- (3) 超新星爆発の後、中性子星が形成されその周囲の強力な磁場により捕獲された電子がその周囲をを周回し、シンクロトロン放射により円偏光が放出されるとの説が出された^{6,7)}。
- (4) 赤外線領域の円偏光放出源がオリオン座 OMC-1 の星・惑星生成領域に発見された⁵⁾。星間塵による Mie 散乱光によるものと予測されており、地上からでは星間塵に隠されて赤外領域しか観測できないが、アミノ酸分子と相互作用する紫外線領域の円偏光も同程度放射されていることが計算から予測されている。

これらの検証実験や観測結果、および現在までの化学進化研究で得られている知見から、地球上生命体の起源に至

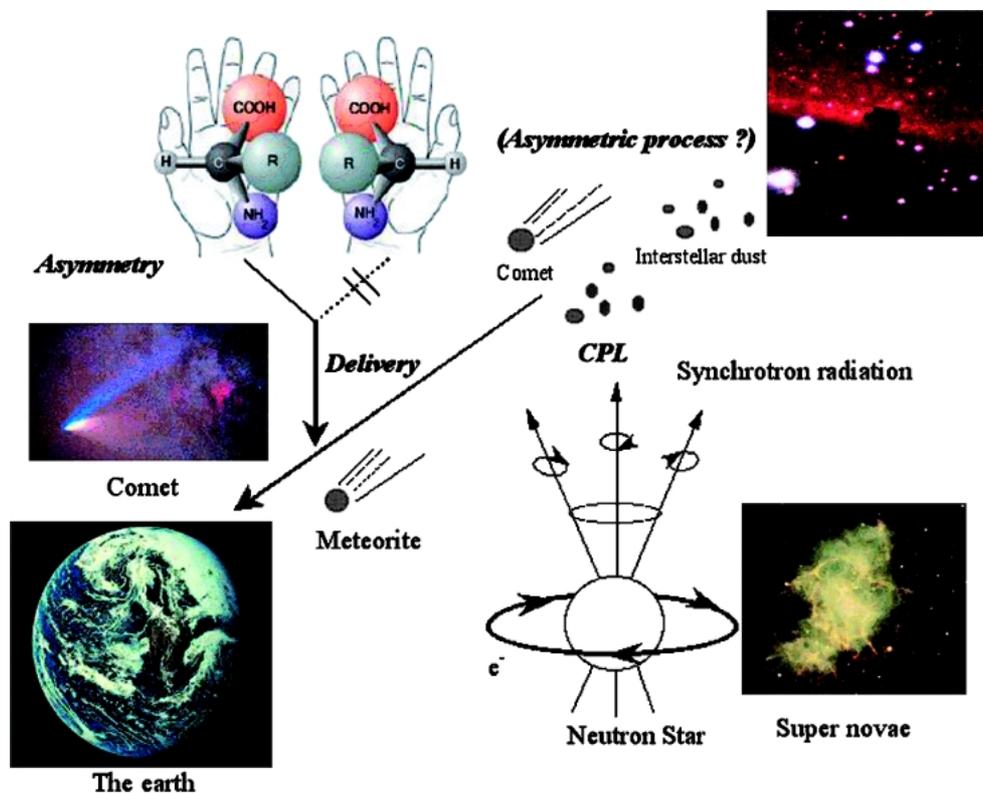


Figure 1. Schematic illustration of a possible scenario for origin of life. (1) Organic molecules were formed on interstellar dusts or comets. (2) Asymmetry was introduced in the stage of chemical evolution by circularly polarized light from e.g. neutron star. (3) Enantio excess organic molecules was transported to the primitive earth by comets or meteorite, and so on. (4) Primitive life was generated on the earth.

る化学進化を、次のような最大公約数的なシナリオにまとめてみる事が可能である (Fig. 1)。

- [1] 基本的な生体分子 (アミノ酸, 糖, 核酸塩基) は宇宙環境 (彗星や星間塵上) で宇宙線や紫外線をエネルギー源として生成され, 他の種々の分子とともに星間分子雲を形成している。
- [2] 宇宙環境に円偏光紫外線を放出する放射源が存在している。生成された生体分子のうち, 光学活性なアミノ酸, 糖に対し, 不斉起源として円偏光紫外線が照射され, L-アミノ酸, D-糖の量的優位 (エナンチオ過剰) が生じる。
- [3] 原始地球が星間分子雲を通過する際, エナンチオ過剰のアミノ酸および糖が, 彗星や小惑星あるいは星間塵によって地球に運ばれ, 原始海洋に溶け込み, いわゆる原始スープを形成する。
- [4] 脱水縮合によりアミノ酸からペプチド形成を経て原始タンパク質が, 糖及び核酸塩基からリン酸化を経て原始 RNA が生成される。縮重合反応が起こる反応場としては, 海底の熱水噴出孔が有力視されている。この際, わずかな量のエナンチオ過剰が何らかの増幅機構によって増殖し, 完全なホモキラリティーが発現する。
- [5] 原始タンパク質あるいは原始 RNA から原始生命が誕生する。ただしタンパク質から始まったか RNA から始まったかは現時点でも論争的である。

このシナリオに対して, 宇宙の放射線環境や地球への突入の際の高熱環境では遊離アミノ酸が不安定であり, また重合も起こりにくいこと, 核酸塩基や糖の無生物的生成が一部を除いて確認されないことなどの理由から, 筆者らの一人, 小林は, 宇宙環境で生成される有機物は遊離アミノ酸などでの単体ではなく, 種々の分子の混合物で, 複雑な構造と大きな分子量をもった「複雑有機物」であり, この「複雑有機物」の形で原始地球に運ばれたとするシナリオを提案している⁸⁾。原始海洋に運ばれた「複雑有機物」は加水分解によりアミノ酸などの分子を単離するので, その後は上述と同様のシナリオに沿って原始生命の発生に至ると考えられている。実験的にも「複雑有機物」の無生物的生成, 物性や構造の解析も進んでおり, 詳細は第3章以降に詳しく述べることにする。

2.2 地球起源シナリオ

前節の地球外起源シナリオの[3]においても, 原始スープには当然, 原始地球大気由来の有機分子, あるいは深海熱水噴出孔付近で生成した分子を含んでいてもよいはずである。ただし, ここで原始地球大気は, Miller の実験で用いられたメタン・アンモニア混合のような強還元性気体ではなく, 一酸化炭素 (二酸化炭素), 窒素, 水を主成分とする弱還元性の組成である。このような弱還元性の原始地

球型模擬大気からの無生物的生成実験では, 紫外線照射や放電では有機物生成は難しいが, エネルギーの高い放射線⁹⁾や X 線¹⁰⁾の照射ではアミノ酸前駆体などの有機分子が生成できることがわかっている (次章参照)。原始地球では宇宙線や太陽からの高エネルギー光子の照射に曝されていたと考えられ, 大気中で生成された有機物が原始海洋まで運ばれる合理的な機構があればこの地球起源のシナリオも否定はできない。地球環境では円偏光などの不斉エネルギーの存在が考えにくい, 地殻中の光学活性結晶への選択的吸着 (不斉吸着) や, 地殻から熱水噴出孔付近に溶け出した金属イオンからの光学活性金属錯体などが, 可能性の大小は別として不斉源の候補にあげられている。

2.3 必然的不斉エネルギー源 (パリティー非保存)

これまで述べたホモキラリティー導入の要因と考えられている物理的不斉源 (シンクロトロン放射や Mie 散乱による円偏光) では, L-体アミノ酸の選択が必然的なものではないという弱点がある。すなわち, 光源との相対位置によって右・左の円偏光が逆転するので平均すれば D-体, L-体のエナンチオ過剰は等価に起きているはずであり, 地球上生物での L-体アミノ酸優位は, この説に立てば相対位置による偶然の所産に過ぎないというものである (宇宙の他の場所には D-体アミノ酸生命体も存在してよい!)。

これに対し, 必然的な不斉源としてパリティー非保存相互作用に基づくシナリオも提案されている。その一つは, 弱荷電カレントによる W 相互作用が原因である β 崩壊で偏極電子が放出される現象である。これは偏極電子線自体が不斉な放射線であること, およびこの電子から放出される制動放射光が一方だけの円偏光と考えられることから, 一方の偏りしか本質的に存在しない不斉エネルギー源として候補にあげられている。もう一つは, 弱中性カレントによる Z 相互作用に起因する D-体, L-体アミノ酸のエネルギー差であり, 必然的に L-体のアミノ酸の方が D-体より安定性が大きいというものである。これらの相互作用は非常に小さく, 円偏光の場合に比べて β 崩壊電子で 7 桁程度, 必然的安定性の方では 13 桁以上も反応速度定数が小さいという試算が報告されている¹¹⁾。しかし, 実験的検証は精力的に行われており¹²⁾, 今後の報告が期待されるところである。

3. 放射光を用いた化学進化研究

3.1 放射光照射系の概要

序節でも述べたように, 筆者らはホモキラリティーを含めた化学進化シナリオの再構築を目指して, 放射光を励起エネルギー源および不斉エネルギー場発生源として用いた検証実験を進めてきた。化学進化研究において放射光を利用する利点として次のような事項があげられよう。

- (i) 模擬大気の成分気体分子や, アミノ酸などの生体有機分子との相互作用の強い紫外線や, さらに高いエネルギー光子が指向性の良いビームとして得られるた

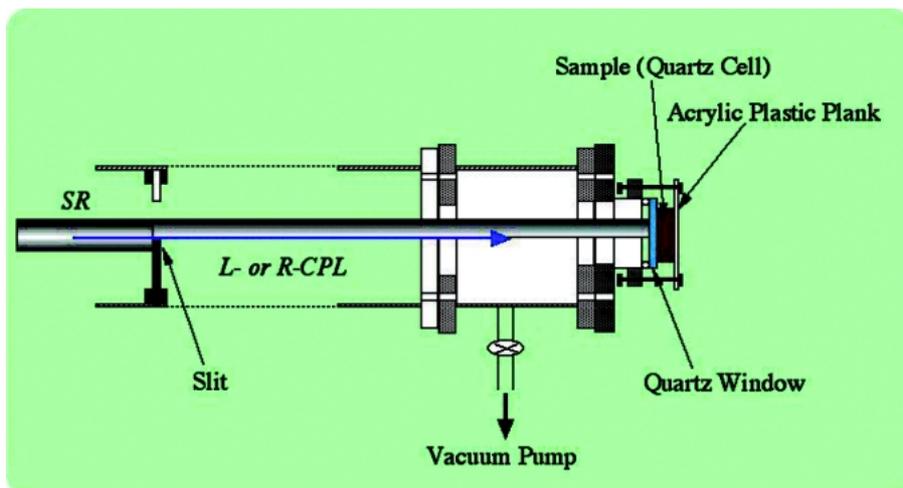


Figure 2. Schematic view of the apparatus for asymmetric reactions settled on ABL-6A, NTT NAR. Synchrotron radiation light is separated by the lower- and upper-beam cutting slit. Left- and right-handed polarized light is introduced into the sample cell through the quartz window.

め、宇宙空間や原始地球環境に放射されていた光を模擬することができる。

- (ii) エネルギースペクトルが理論的に計算可能なので、宇宙線を模した放射線など他の励起エネルギー源と比較したエネルギー論的な解析が可能である。
- (iii) シンクロトロン電子軌道平面を俯瞰する方向には円偏光が放出され、さらに軌道平面の上面下面で円偏光の方向が逆転するため、不斉エネルギーの供給源として用いることにより、生体光学活性の起源へのアプローチが可能である。

本研究では、放射光照射は NTT 放射光施設の常伝導蓄積リング NAR (蓄積エネルギー 0.8 GeV, 最大蓄積電流 120 mA) に設置された偏向電磁石の白色光照射ビームライン ABL-6A で無生物的生成実験、不斉反応実験を行った。無生物的生成実験における混合気体試料、および、不斉反応実験における有機物水溶液試料は、セルに封入されており、ビームラインの白色光を紫外透過窓を通して照射する。

また、不斉反応実験の際には、ビームライン上流部に電子軌道面の上面および下面への放射光をカットする遮蔽板を挿入することにより、それぞれ右および左円偏光成分のみを通過させるようになっている (Fig. 2)。円偏光の度合いの目安として、このビームラインにおける円偏光および直線偏光成分光子数の電子軌道平面からの見込角度依存性を、光子エネルギー 6 eV の場合について計算した結果を Fig. 3 に示す。ビームラインの幾何構造上の理由で約 1.2 mrad 以上の見込角度のビームはカットされているので、図の斜線部分が実際の照射の円偏光成分の部分である。光子数 (Brightness) の比較で約 20% の円偏光度と表現できると考えられる。これはアンジュレーターからの純度の高い円偏光に比べれば円偏光度は低い、実際に宇宙

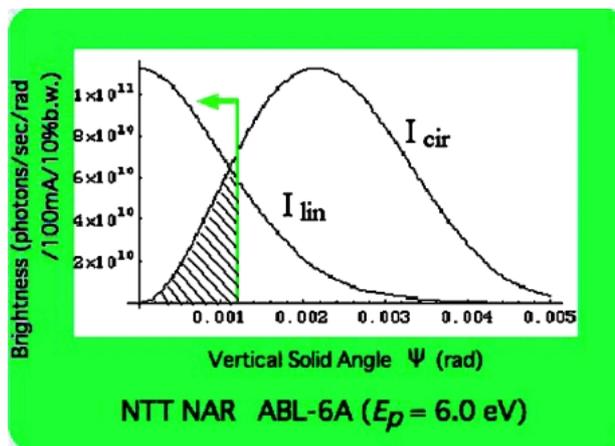


Figure 3. Calculation result of vertical solid angle dependence of linearly- and circularly-polarized photon number (I_{lin} , I_{cir}). By the reason of the beamline geometry, photons from the vertical solid angle smaller than 1.2 mrad can be utilized. Effective component of circularly polarized photon is represented as a hatching part.

環境で観測された円偏光での例 (最大 15% 程度) に匹敵する量とみてよい。

3.2 複雑有機物の無生物的生成

3.2.1 紫外光照射による無生物的生成実験

筆者らは、原始地球および惑星環境での紫外線による生体有機物の生成を検証する目的で、紫外線領域の放射光を模擬大気に照射し、アミノ酸前駆体生成における量子収率の混合ガス種および励起エネルギー依存性を調べた¹³⁾。

照射試料である模擬大気の混合ガスをパイレックスガラス製反応容器中に封入し、放射光を熔融石英 (透過光子エネルギー 上限 6 eV) 合成石英 (同 8 eV) または MgF_2 (同 10 eV) の光透過窓を透過させ紫外線成分のみ取り出して照射した。出発物質とした模擬大気の混合ガスは、(1)

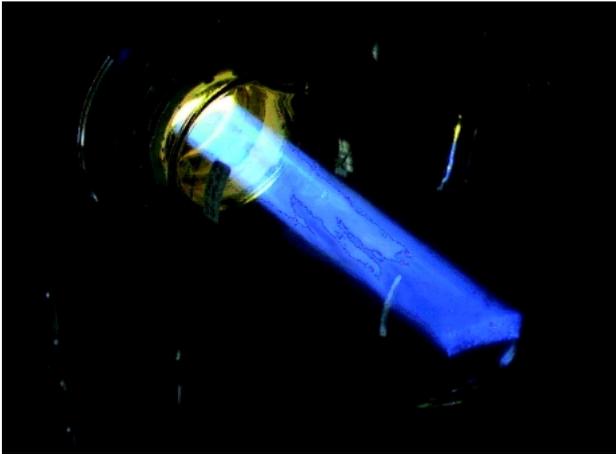


Figure 4. Picture of the reactor tube for abiotic synthesis from simulated atmosphere. The sample gas mixture is comet or interstellar dust type ($\text{CO} + \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$) and synchrotron radiation (white) is introduced to the tube through MgF_2 window.

原始地球型 ($\text{CO} + \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$: 弱還元性), (2)タイタン (土星の衛星) 型 ($\text{CH}_4 + \text{N}_2 + \text{H}_2\text{O}$: 還元性), (3)彗星あるいは星間塵型 ($\text{CO} + \text{NH}_3 + \text{H}_2\text{O}$: 還元性) の3種類であった。Fig. 4 に照射中の試料の写真を示す。

一定時間照射後の試料水溶液を酸加水分解後、陽イオン交換高速液相クロマトグラフ (HPLC) 法によりアミノ酸分析を行い、模擬大気の種類、および照射エネルギー分布による収率の違いを測定した。上述した3種の透過光子エネルギー上限の異なる紫外線透過窓による収量の差分により照射光子エネルギー依存性を解析した。

このとき、酸加水分解前の、すなわち照射直後の水溶液を HPLC にかけてもアミノ酸などの有機分子はほとんど検出されない。これは、照射により生成されたものが単体の遊離アミノ酸ではなく、アミノ酸前駆体を含む、分子量の大きな「複雑有機物」であることを示唆している。

3.2.2 生成量子収率

照射実験の結果、弱還元性の原始地球型については本実験の10 eV 上限の紫外線では生成が観測されなかった。10 eV 以下の領域に強い吸収帯のない N_2 および CO をともに窒素源および炭素源とする原始地球型ではアミノ酸前駆体生成反応が誘起されにくい。X線領域 (1~2 keV) 放射光照射¹⁰⁾では量子収率 10^{-2} molecules/photon で生成されており、10 eV 以上の真空紫外ないし軟 X線領域に生成可否の閾値があると考えられる。

一方、還元性のタイタン型および彗星型では8 eV 以下の照射の場合でもグリシン、アラニンなどの各種のアミノ酸が検出された。これは放射線や X線照射の場合と同様、試料溶液中にアミノ酸前駆体が形成されたものと考えられる。グリシン生成量に対する平均の量子収率 (試料分子に吸収された光子1個あたりの生成アミノ酸分子数) は、タイタン型および彗星型共に、照射エネルギー域5~

8 eV では 10^{-7} molecules / photon 程度であったが、7~10.5 eV での平均量子収率は 10^{-5} molecules / photon と2桁の増加を示した。 NH_3 および CH_4 では4 eV 付近から吸収が始まり8 eV 以上に強い吸収帯があるので、窒素源および炭素源のうち少なくとも一方の電子励起が起こる系 (タイタン型および彗星型) であれば生成反応が誘起されるといえる。また H_2O も約5 eV から吸収が始まるので、分解生成種が反応に寄与していると考えられる。

これらの結果は、地球外の少なくとも太陽系内惑星環境下に関しては生体有機物生成に対する紫外線の有効性を示すものであるが、この還元性のタイタン型および彗星型では、放射線での生成の方がエネルギー収率 (試料分子に吸収された単位エネルギーあたりの生成アミノ酸分子数) はおよそ5桁以上大きい¹⁴⁾。放射線化学反応 (主に二次電子による励起、イオン化) と光化学反応 (主に電子励起・解離に続くラジカル反応) との差異があるので単純比較はできないものの、無生物的生成には紫外線より宇宙線の方がエネルギー的には有効であったことを示唆する。

しかし、その一方で、次節で述べるようなホモキラリティーの原因となった不斉エネルギー源の観点からは紫外線の有効性も依然考慮から外す訳にはいかなないと考えられる。

3.3 不斉分解反応実験

3.3.1 不斉分解の原理

鏡像異性体を持たないグリシン以外のアミノ酸、例えばアラニンのような分子は、鏡像対称の関係にある2種類の異性体があり、通常 D-体、L-体の表記でこれらを区別する。また、これら光学活性な分子では、右・左の円偏光に対する吸光度 (ϵ_R および ϵ_L で表す) が異なり (円偏光二色性)、その吸光度差 ($\Delta\epsilon = \epsilon_L - \epsilon_R$) は励起波長依存性を示す (円偏光二色性スペクトル)。また D-体、L-体の異性体間では吸光度差 $\Delta\epsilon$ の符号が逆転する。例えば L-体のアラニンは紫外線領域では左円偏光の吸光が右円偏光より大きく ($\Delta\epsilon > 0$)、6.2 eV 付近 (波長200~210 nm) で差が最大になる。したがって、このような依存性を示すアミノ酸のラセミ体 (D-体、L-体の等量混合物) に右偏光紫外線を照射すれば D-体に優先的に吸収され分解が進むため、D-体、L-体の存在比に偏り (エナンチオ過剰) が生じ、結果として L-体優位となる。同様に左偏光ならば D-体優位となる。このような異性体選択的な分解反応によりエナンチオ過剰を生じさせることを本稿では不斉分解と呼ぶことにする。

近年、放射光が強力な円偏光光源として利用されるようになってきた。放射光を用いた不斉分解実験例としては、西野らがアンジュレーターからの円偏光 (波長215 nm) を用いてアラニン、ロイシンの不斉分解が可能であることを見出し、溶液の pH 依存性について精密な測定結果をもとに反応経路の違いを議論している¹⁵⁾。また、田中らは、偏光可変アンジュレーター (波長180~190 nm) を用いてロイシンの固体蒸着膜で不斉分解を報告している¹⁶⁾。

このような不斉分解実験の基礎データとして、円偏光二色性スペクトルの把握が重要であることはいうまでもない。最近、中川らは円偏光アンジュレーターによる円偏光スイッチング法を用いて、フェニルアラニンなどの蒸着膜について真空紫外から軟X線領域までの円偏光二色性測定を報告している¹⁷⁾。ここで注意が必要なことは、円偏光二色性の符号 ($\Delta\epsilon$ の正負) が励起波長によりが正負逆転する場合があることである。例えば、五員環や六員環を有するアミノ酸 (フェニルアラニン、プロリンなど) がそれにあたる。放射光を用いた測定例をあげると、中川らは固相のL-体フェニルアラニンが200–220 nm 付近で¹⁸⁾、月向らはL-体プロリン水溶液が140–210 nm で¹⁹⁾、 $\Delta\epsilon < 0$ となることをそれぞれ報告している。

Kuhn-Condon zero sum rule によれば全ての励起波長範囲で積分すれば円二色性の正負が打ち消し合って0になり、不斉エネルギーの効果は見えなくなるといわれている²⁰⁾。しかし、現実の不斉エネルギー源では励起波長スペクトルのバンドが限られており、その波長範囲の円偏光二色性の符号を把握しておきさえすれば、0でない項が残るため不斉分解が期待できるはずである²¹⁾。

3.3.2 イソバリンの不斉分解実験

炭素質隕石である Murchison 隕石や Marley 隕石中でアミノ酸のL-体のエナンチオ過剰が検出された。筆者らは、この宇宙から飛来した炭素質隕石から得られた情報が、前述のシナリオのうち、「宇宙環境で単体で、光学異性体の両方が等量に形成されたが、後の段階で何らかの不

斉作用により片方が駆逐された」可能性を示すことに対する検証を試みた。**Fig. 5(a)**に実験の概要を示す。試料として、実際に Murchison 隕石で9%近くのエナンチオ過剰が観測されたアミノ酸の一つであるイソバリンについてラセミ体 (D-体, L-体の等量混合物) の中性水溶液を用い、熔融石英透過窓 (透過波長200 nm 以上) を通して紫外線領域の右および左円偏光照射を行った。比較のため直線偏光の照射も行った。照射後の試料は酸加水分解の後、HPLCによりアミノ酸分析、逆相-HPLCによりD-体, L-体の存在比を測定し、光分解率とエナンチオ過剰とを評価した。その結果、分解率は約25%であり、また右・左の円偏光照射で各々L-体 (1.1%), D-体 (1.8%) のエナンチオ過剰が検出された (**Fig. 6**)²²⁾。これは前項の報告例の不斉分解の例と同じく、単体の遊離アミノ酸がその円二色性に従い、右・左の円偏光に対して吸収の大きい側が優先的に分解した結果である。直線偏光照射ではエナンチオ過剰は観測されなかった。またアラニンについてもイソバリンと同様右・左の円偏光照射で同様の各々L-体, D-体過剰のエナンチオ過剰が観測された。

3.4 不斉合成反応実験

3.4.1 修正シナリオの提案

前節における不斉分解の結果を直截に受け取ると、宇宙環境に存在する右円偏光源による不斉分解の結果L-体のみが残ったという解釈も可能になる。ただし、前述したように宇宙の放射線環境では遊離アミノ酸が存在しにくい環境であったと予想され、この解釈には多少無理があるよう

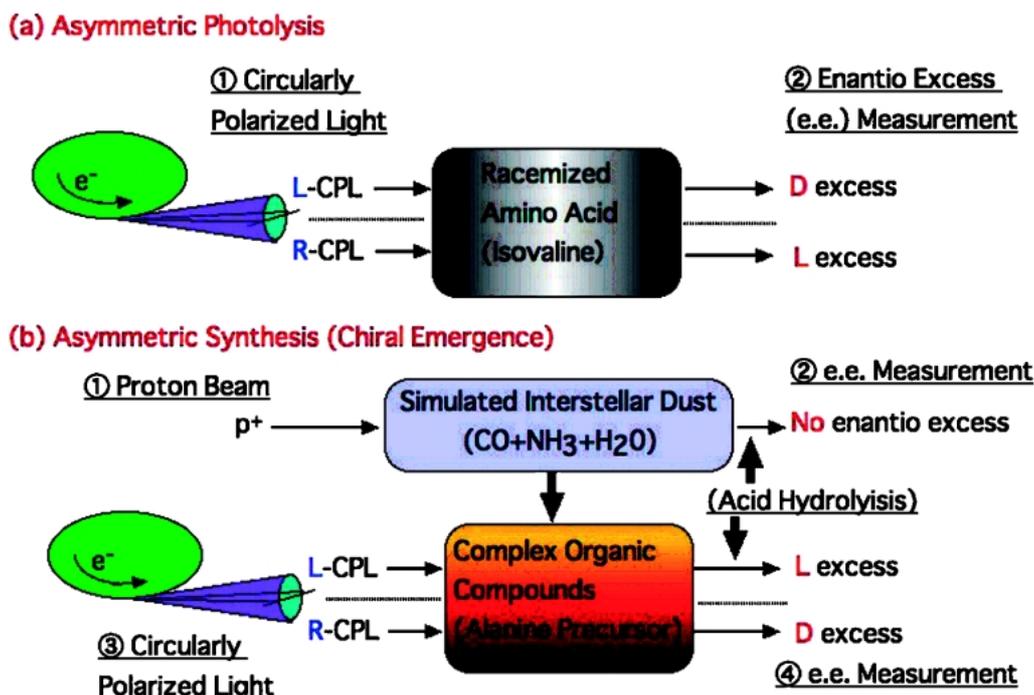


Figure 5. Schematic illustration of the asymmetric experimentalts. (a) is for asymmetric photolysis and (b) for asymmetric synthesis.

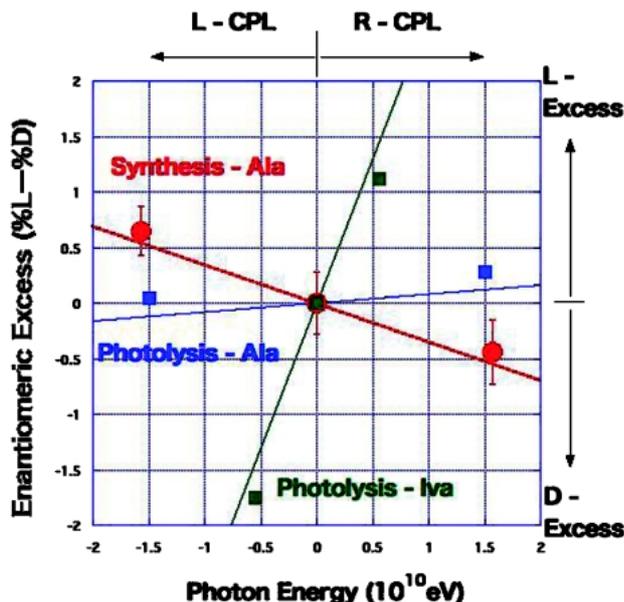


Figure 6. Experimental result of the asymmetric photolysis for isovaline (Iva) and alanine (Ala) and the asymmetric synthesis for alanine (Ala). Horizontal axis is measured by irradiated photon energy (positive for right-handed and negative for left-handed circularly polarized light). Vertical axis is measured by percentage enantiomeric excess (positive for L-excess and negative for D-excess).

に思える。ここで、不斉エネルギーを受けたのは、アミノ酸が生成される元の物質、すなわちこれまで述べてきた、アミノ酸の前駆体を含む「複雑有機物」の段階であると仮定し、修正シナリオを提案する。しかしここでも、不斉が導入された時期に関して、二通りの修正案が考えられる([1]–[3]の修正部のみを'付きで記述)。

- [1]' 基本的な生体分子 (アミノ酸, 糖, 核酸塩基) の前駆体を含む「複雑有機物」が宇宙環境 (彗星や星間塵上) で生成される。
- [2]'(a) 「複雑有機物」が宇宙環境で生成される際の生成エネルギー源それ自体が不斉源でもあり、「複雑有機物」は生成された時点でホモキラリティーを内在している。
- [2]'(b) 「複雑有機物」が宇宙環境で生成される際の生成エネルギー源は不斉源ではなく、「複雑有機物」が生成された後、別の不斉源からホモキラリティーを導入される。
- [3]' この「複雑有機物」が地球に運ばれ、原始海洋に溶解込み、エナンチオ過剰のアミノ酸などが原始スープを形成する。

ここでは、二通りのうち、後者 ([2]'(b)) のシナリオを検証した実験について紹介する。

3.4.2 複雑有機物への不斉導入実験

Fig.5(b) に不斉導入実験の概要を示す。出発物質であ

る複雑有機物は、隕石の生成源とされる星間塵の模擬大気 (CO + NH₃ + H₂O 混合気体) に東京工業大学ヴァンデグラフ実験センターにおいて 3 MeV 陽子線を照射して生成したものである。アミノ酸前駆体を含むと考えられ、生成直後ではアミノ酸は検出されないが、酸加水分解後初めてアミノ酸が検出される。また陽子線は不斉源ではないため不斉導入はなく、酸加水分解後のアラニンの D-体, L-体の存在比を測定したところエナンチオ過剰はない。この陽子線照射直後の複雑有機物に、熔融石英透過窓 (透過波長 200 nm 以上) を通して紫外線領域の右および左円偏光照射を行った。照射後の試料は酸加水分解の後、HPLC によりアミノ酸分析、逆相-HPLC によりアラニンについて D-体, L-体の存在比を測定した。その結果、右・左の円偏光照射で各々 D-体 (0.44%), L-体 (0.65%) のエナンチオ過剰が検出された (Fig. 6)²³⁾。また、円偏光照射前後でこの星間塵型複雑有機物の分子量分布をゲル濾過法により測定したところ、照射前後でほとんど変化せず数百から 3000 であった。

前項で述べた円偏光照射による不斉分解においては、右・左の円偏光照射で各々 L-体, D-体過剰のエナンチオが検出されるが、これは不斉導入された複雑有機物からのアラニンとは逆傾向の挙動を示す²⁴⁾。したがって、この複雑有機物への不斉導入は、遊離アミノ酸がその円二色性に従い、右・左の円偏光に対して吸収の大きい側が優先的に分解する不斉分解の機構では説明できない。むしろアミノ酸前駆体を含む複雑有機物への右・左の円偏光照射に対して、各々 D-体, L-体 like な方向への立体構造変化を誘発する過程があったことが推測される。このことは複雑有機物の分子量が円偏光照射前後でほとんど変化しなかったという今回の実験結果、かつ複雑有機物が遊離アミノ酸を含んでいないという最近の測定結果²⁵⁾からも支持される。

このアミノ酸前駆体を含む複雑有機物の構造解析も進んでおり、高野らは星間塵型の模擬大気に陽子線照射を行って生成された複雑有機物について、熱分解を使って構成分子を分析した結果を報告している^{26,27)}。また、最近、結合態のアミノ酸は遊離アミノ酸より放射線や紫外線に対してはるかに安定であることも明らかになっている²⁸⁾。複雑有機物が不斉誕生の温床であり、原始地球への運搬キャリアになったという筆者らのシナリオを支持するものである。

一方、不斉実験で得られたエナンチオ過剰の量が小さく、生体分子の完全なホモキラリティーには程遠いという問題が指摘されるかも知れないが、柴田らは、不斉自己触媒増殖すなわち、0.1% 以下のわずかなエナンチオ過剰が 99% 以上まで増殖する反応を報告している²⁹⁾。したがって、わずかなエナンチオ過剰があれば、実際の生体における完全なホモキラリティー発現の可能性を示唆している。

化学進化におけるどの段階で不斉が導入されたか、という謎に対しては、修正シナリオの [3]'(a)、すなわち不斉な

エネルギー源そのもので生成する、真の「絶対不斉合成」の検証が必要であろう。本結果は少なくとも遊離アミノ酸の段階ではなく、前駆物質の段階で不斉導入された可能性を示した点で意義が大きいと考えられ、真の「絶対不斉合成」検証への一歩と位置づけて良いであろう。

4. おわりに

自然界に存在する種々の非対称性のうち、生体分子のホモキラリティーの起源の探求は、生命の起源の探求それ自体と不可分である。筆者らが行っているような地上（実験室）での検証実験だけではなく、宇宙環境探査や海洋地底調査（フィールド）からの情報との連携が必須である。

また、筆者らの円偏光実験の結果からは、生体のアミノ酸のL-優位が必然か偶然か、何故D-優位ではないのか、という謎に対して依然何らの解答をも提供していない。先に示したパリティー非保存による必然説にもとづく検証実験も今後視野に入れるべきであろう。

本稿が、放射光科学や加速器工学の研究者の方々にもこの分野に興味を持っていただくための一助となれば幸いである。

謝辞

本研究を進めるにあたり有益な議論と助言ならびに実験への御協力をいただいた神戸大学発達科学部 中川和道教授、IAS 応用科学研究所 齊藤威博士（元東京大学宇宙線研究所）、レベデフ物理研究所 Dr. Vladimir Tsarev、北京大学 王文清教授、元北京天文館 趙南生博士、アリゾナ州立大学 Prof. J. R. Cronin、同 Dr. S. Pizzarello、東京工業大学ヴァンデグラフ加速器センター 川崎克典博士、㈱半導体エネルギー研究所 増田仁美氏（元横浜国立大学）、NTT エレクトロニクス㈱ 細川照夫博士（元 NTT 通信エネルギー研究所）、NTT マイクロシステムインテグレーション研究所 山田浩治博士に感謝の意を表します。

参考文献

- 1) 例えば 野田春彦：「生命の起源」改訂版（日本放送協会出版、1984）。
- 2) S. L. Miller: *Science* **117**, 528 (1953).
- 3) J. R. Cronin and S. Pizzarello: *Science* **275**, 951 (1997).
- 4) J. R. Cronin and S. Pizzarello: *Adv. Space Res.* **23**, 293 (1999).
- 5) J. Bailey, A. Chrysostomou, J. H. Hough, T. M. Gledhill, A. McCall, S. Clark, F. Menard and M. Tamura: *Science* **281**, 672 (1998).
- 6) W. A. Bonner: *Origins Life Evol. Biosphere* **21**, 59 (1991).
- 7) M. Greenberg, A. Kouchi, W. Niessen, H. Irth, J. Paradijs, M. Groot and W. Hermsen: *J. Biol. Phys.* **20**, 61 (1994).
- 8) 小林憲正：「宇宙のがらくた分子から生命へ」、伏見謙編『生命の起源』（丸善、2004）pp. 14-25.
- 9) K. Kobayashi, T. Kaneko, T. Saito and T. Oshima: *Origins Life Evol. Biosphere* **28**, 155 (1998).
- 10) J. Takahashi, T. Hosokawa, H. Masuda, T. Kaneko, K. Kobayashi, T. Saito and Y. Utsumi: *Appl. Phys. Lett.* **74**, 877 (1999).

- 11) V. A. Avetisov, V. I. Goldanskii and V. V. Kuz'min: *Physics Today* Vol. 44, (1991). (邦訳 伏見謙：「キラリティ、生命の起源、進化」、伏見謙編『生命の起源』（丸善、2004）pp. 26-51.）
- 12) W. Q. Wang and F. Yi: in "The Role of Radiation in the Origin and Evolution of Life" Eds. M. Akaboshi, N. Fujii, R. N.-Gonzalez (Kyoto University Press, Japan, 2000) pp. 339-352.
- 13) J. Takahashi, T. Hosokawa, H. Masuda, T. Kaneko, K. Kobayashi and T. Saito: *J. Appl. Phys.*, in review.
- 14) K. Kobayashi, H. Masuda, K. Ushio, A. Ohashi, H. Yamanashi, T. Kaneko, J. Takahashi, T. Hosokawa, H. Hashimoto and T. Saito: *Adv. Space Res.* **27**, 207 (2001).
- 15) H. Nishino, A. Kosaka, G. A. Hembury, F. Aoki, K. Miyuchi, H. Shitomi, H. Onuki and Y. Inoue: *J. Am. Chem. Soc.* **124**, 11618 (2002).
- 16) M. Tanaka et al.: *Physica Scripta*, in press.
- 17) 中川和道, 田中真人, 児玉洋子, 山田 亨, 小貫英雄, 渡辺一寿, 安居院あかね, 藤井健太郎, 横谷明徳：第17回日本放射光学会年会予稿集 p. 4 (2004).
- 18) 中川和道, 持田武志, 岡本 崇, 西條佐智子, 上地真一, 尼川大作, 山田 亨, 小貫英雄：神戸大学発達科学部研究紀要 **5**, 423 (1998).
- 19) 月向邦彦, 松尾光一：放射光 **17**, 119 (2004).
- 20) E. U. Condon: *Rev. Mod. Phys.* **9**, 432 (1937).
- 21) O. Buchardt: *Angew. Chem. Intern. Ed.* **13**, 179 (1974).
- 22) Y. Takano, T. Kaneko, K. Kobayashi, J. Takahashi, T. Hosokawa, S. Pizzarello and J. R. Cronin: *Viva Origino* **29**, 21 (2001).
- 23) Y. Takano, J. Takahashi, T. Kaneko, T. Ebashi, K. Marumo and K. Kobayashi: *J. Am. Chem. Soc.* in review.
- 24) J. Takahashi, Y. Takano, T. Kaneko and K. Kobayashi: *Viva Origino* **32**, 7 (2004).
- 25) Y. Takano, A. Ohashi, K. Takeo and K. Kobayashi: *Appl. Phys. Lett.* **84**, 1410 (2004).
- 26) Y. Takano, T. Tsuboi, T. Kaneko, K. Kobayashi and K. Marumo: *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **77**, 779 (2004).
- 27) Y. Takano, K. Marumo, S. Yabashi, T. Kaneko and K. Kobayashi: *Appl. Phys. Lett.* **85**, 1633 (2004).
- 28) Y. Takano, K. Kobayashi, D. Hiroishi and H. Ikeda: *Earth Planets Space* **56**, 669 (2004).
- 29) T. Shibata, J. Yamamoto, N. Matsumoto, S. Yonekubo, S. Osanai and K. Soai: *J. Am. Chem. Soc.* **120**, 12157 (1998).

著者紹介



高橋 淳一

日本電信電話株式会社 NTT マイクロシステムインテグレーション研究所
E-mail: jitaka@aecl.ntt.co.jp
専門：放射光化学、材料工学

略歴：

1982年京都大学大学院工学研究科修士課程修了。1982年日本電信電話公社（当時）武蔵野電気通信研究所。1987年日本電信電話株式会社 LSI 研究所。1987～90年 KEK-PF BL-1C において放射光励起シリコン表面プロセスの研究に従事。1995年博士（工学）東北大学。1997年より NTT-NAR において放射光を用いた化学進化の研究に従事。現在、有機薄膜の機能性発現に関する研究開発に従事。



高野淑識

独立行政法人 産業技術総合研究所
地質情報研究部門

E-mail: takano.yoshinori@aist.go.jp
専門：有機地球化学，有機宇宙化学

略歴：

2000年筑波大学大学院理工学研究科修士課程修了。2002年独立行政法人放射線医学総合研究所。2003年横浜国立大学大学院工学研究科博士課程修了。博士（工学）。この間、宇宙における物質進化とアミノ酸立体化学に関する研究に従事。2003年独立行政法人産業技術総合研究所。現在、文部科学省科学技術振興調整費研究課題「海底熱水系における生物・地質相互作用の解明に関する国際共同研究」において、深海の研究に従事。



小林憲正

横浜国立大学大学院工学研究院
機能の創生部門

E-mail: kkensei@ynu.ac.jp
専門：分析化学，生命の起源とアストロバイオロジー

略歴：

1982年東京大学大学院理学系研究科修了。理学博士。1982～86年米国メリーランド大学化学進化研究所研究員。この間、火花放電を用いた模擬原始大気中でのアミノ酸・核酸塩基・糖などの生成に関する研究に従事。1987年横浜国立大学講師。1991年横浜国立大学助教授。2003年横浜国立大学大学院教授。1987年以降、原始惑星大気・星間環境・海底熱水系などでの有機物の生成に関する研究に従事。



金子竹男

横浜国立大学大学院工学研究院
機能の創生部門

E-mail: t-kaneko@ynu.ac.jp
専門：分析化学，化学進化

略歴：

1972年横浜国立大学。1991年より原始惑星大気・星間環境などでの有機物の生成に関する研究および機器分析センサー質量分析計の取扱担当者に従事。

Research for chemical evolution using synchrtron radiation “Explore the Origin of Homochirality in Life!”

Jun-ichi TAKAHASHI NTT Microsystem Integration Laboratories, Nippon Telegraph and Telephon Corporation, 3-1, Morinosato Wakamiya, Atsugi, Kanagawa 243-0198, JAPAN
Yoshinori TAKANO Insitute for Geology and Geoinformation (IGG), National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST), AIST Central 7, 1-1-1 Higashi, Tsukuba, Ibaraki 305-8567, JAPAN
Takeo KANEKO Department of Chemistry and Biotechnology, Yokohama National University, 79-5, Tokiwadai, Hodogaya, Yokohama, Kanagawa 240-8501, JAPAN
Kensei KOBAYASHI Department of Chemistry and Biotechnology, Yokohama National University, 79-5, Tokiwadai, Hodogaya, Yokohama, Kanagawa 240-8501, JAPAN

Abstract

Exploring of the origin of homochirality in bio-organic molecules (L-amino acid, D-suger dominant) is inseparably related to exploring of the origin of life itself, but any certain evidence has not been provided. In this paper, we outline our chemical evolution research using synchrotron radiation. Our interests have been especially concentrated on the recent experimental results on the development of homochirality by circularly polarized light, which include the asymmetric photolysis of amino acids and the chirality emergence into “complex organic compounds”. These results support a scenario that homochirality was introduced in the stage of chemical evolution of organic molecules followed by the transportation to the primitive earth resulting in the origin of life.