

偏極量子ビーム利用による生体有機分子への光学活性 発現実験の現状



高橋 淳一

Takahashi Jun-ichi

(横浜国立大学大学院 工学研究院機能の創生部門)

1 はじめに

分子がそれ自身の鏡像と構造的に重ね合わせられない場合、その分子と鏡像分子とは互いに鏡像異性体の関係にあるという。地球上の生物を構成する生体有機分子の大多数は鏡像異性体を持つことが知られている。この性質はキラリティ (Chirality) と呼ばれ、ギリシャ語の「手」を意味する $\chi \epsilon \iota \rho$ (cheir) が語源であり、「掌性」あるいは「対掌性」と和訳される。まさしく左右の掌 (てのひら, たなごころ) のように、互いに鏡に写った像の関係にあり (鏡像対称又は鏡映対称)、それらを重ねようとして互いに重なり合わない性質を指す (図 1)。

生体有機分子のうち、最も簡単な構造であるのがアミノ酸 (アミノ基とカルボキシル基を持つ有機分

子) である。特に生体のタンパク質の基本形成分子である α アミノ酸 (同じ炭素原子にアミノ基とカルボキシル基が結合) は 20 種あり、グリシンを除いてすべてキラリティの性質を示す。グリシン以外の 19 種の α アミノ酸では、アミノ基とカルボキシル基が結合している炭素原子 (α 炭素) に水素が 1 個とアミノ酸の特徴的な性質を決める原子団 (アミノ酸側鎖と呼ぶ) が炭素原子を介して 1 個結合している。したがって、これら 19 種の α アミノ酸では、 α 炭素の 4 本の結合手にはすべて異なった種類 (水素・アミノ基・カルボキシル基・アミノ酸残基) の原子あるいは原子団が結合していることになる。このような分子の鏡像対称の構造は、どのような回転操作によっても元の分子とは重ならないため、キラリティを示す。グリシンの場合、 α 炭素に水素が 22 個結合しているため、鏡像対称の構造同士は回転操作によって重なってしまい、同一の立体構造となるためキラリティを示さない。

これらアミノ酸を初めとするキラリティを示す分子に関して、左右の掌に対応しアナロジカルな表現として、いわゆる左手型 (L 体)・右手型 (D 体) の鏡像異性体が存在する。左手型と右手型の鏡像異性体は、円偏光に対する光学応答、例えば円二色性 (左・右円偏光に対する吸収の差) の符号が互いに逆であり、いわゆる光学活性を示すので光学異性体とも呼ばれる。

地球上の生体分子では、例えばタンパク質を形成

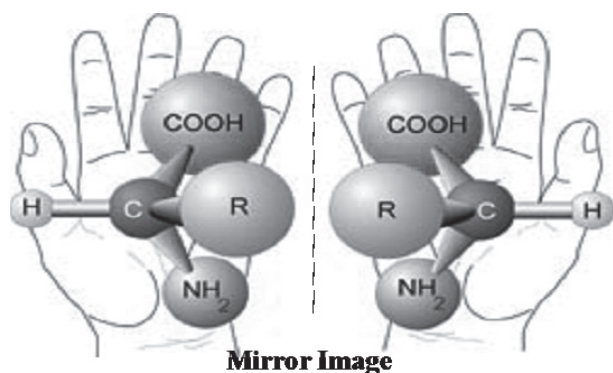


図 1 鏡像異性体を持つ分子の構造
左手型及び右手型のアラニン分子

するアミノ酸に関しては例外を除いて左手型（L体）のみで、DNAを構成する糖は右手型（D体）のみされているという非対称性の問題がある。このような状態は単一のキラリティのみで形成されている、という意味で「ホモキラリティ」の状態にある、と呼ばれる。この地球上の生体分子のホモキラリティの起源は、生命の起源とも密接に関わり、化学進化における最も重要な課題であるにもかかわらず、未解決のままであるのが現状である。

2 生体ホモキラリティ起源のシナリオ

前述のように、地球上の生体有機分子におけるホモキラリティ（L体アミノ酸・D体糖優位）にいたるシナリオに関しては諸説があるものの、決定的な提言はなされていない。

これらの諸説の中で、地球上生命ホモキラリティの起源を宇宙との関連で議論するアストロバイオロジーの観点から議論しようとする気運が近年高まっている。特にこの議論の契機となったのは、Croninらの隕石有機物分析からL体 α メチルアミノ酸（タンパク質性ではないが）がD体のそれよりも、微

量ではあるが有意差を持って過剰に検出されたという注目すべき報告である¹⁾。この結果が強く示唆される仮説として、星間分子雲中の星間塵表面等に無生物的に形成された有機分子に何らかの誘因で不斉化学反応が誘起され、これらがキラリティの種となって隕石や彗星等により地球に輸送された、とする「宇宙起源シナリオ（Cosmic Scenario）」が提唱されている。この時不斉反応を誘起したエネルギー源として、宇宙空間に存在する円偏光フォトンに代表される偏極量子放射が有力候補とされている（図2）²⁾。

この説は、前述の隕石中有機物におけるL-アミノ酸エナンチオ過剰の報告を始め、星形成領域でダスト散乱に起因する赤外円偏光放射の発見³⁾から強く支持され始めている。ただ、この説の欠点（致命的ではないが）は、円偏光フォトンにより発現する非対称性の方向（Lアミノ酸優位かその逆か）が決定的ではない点である。これは自然界の円偏光放射では、ヘリシティ（電磁場ベクトルの螺旋運動方向）の符号の正負偏りは平均的に分布し（右巻き左巻き等量）、どちらの円偏光に曝されるかは確率的には差がなく偶然性に支配されると考えられるからであ

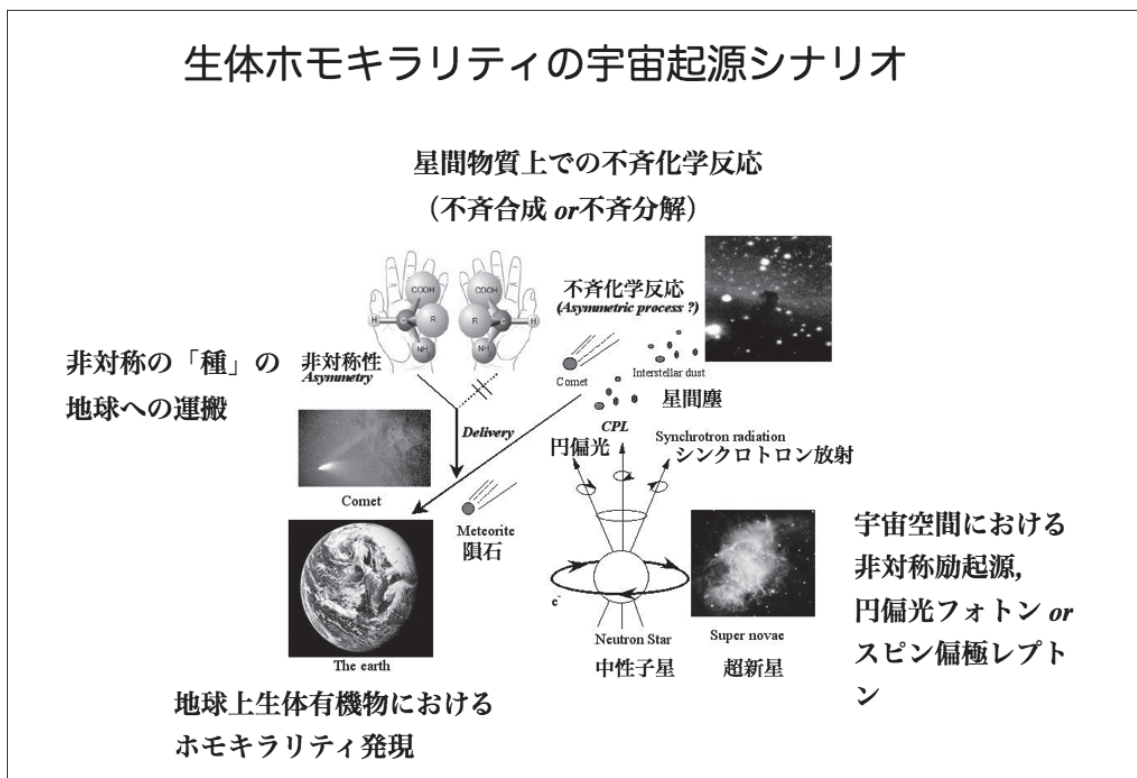


図2 ホモキラリティの宇宙起源シナリオ

る。実際、星形成領域での赤外円偏光放射においても、左右円偏光の放射領域は四重極的に均等に分布している。この状況は、中性子星の捕獲電子からのシンクロトロン放射による円偏光でも同様（全方向で平均すれば右巻き左巻き等量）である。

これに対し、自然界の β 線はスピン偏極電子であり、そのヘリシティ（スピンの螺旋回転方向と運動量方向とのベクトル積）の符号は、弱い相互作用におけるパリティ非保存（ W^+ ボソン起因）により負だけに偏っている（左巻きのみ）。このスピン偏極電子に誘起された不斉反応により、非対称性の方向が一意的に（Lアミノ酸優位）決定されたのではないかとする説も提唱されている。特に隕石母天体では短寿命核の崩壊で β 線が放出され、これが含有有機物の熱変性エネルギー源として働いたとされる可能性も示唆されているが、熱効果だけではなく、不斉反応を誘起する放射源として働いた可能性も否定できない。

更に、これまで述べた偏極量子の放射による不斉反応の誘起とは立場を異にする説として、素粒子レベルに遡る自然界の対称性の破れそれ自身が、方向まで一意的な非対称性（Lアミノ酸優位）を導いたという「内因シナリオ（Intrinsic Scenario）」も注目に値する。弱い相互作用におけるパリティ非保存（ Z^0 ボソン起因）により、L体とD体で僅かに固有エネルギー差があることが理論計算で確認されつつある。この効果は、スピン軌道相互作用により、質量の大きな原子ほど増強されるという理論予測もあり興味は尽きない。

3 偏極量子ビーム照射による光学活性発現

前節で述べたホモキラリティ発現の宇宙起源シナリオの仮説を地上実験で実証する目的で、宇宙空間における偏極放射（円偏光や β 線）を模擬した励起エネルギー源として、高エネルギー粒子加速器からの偏極量子ビームの照射を用いた地上模擬実験を進めている。照射ターゲットには、分子雲環境中で星間塵等の表面に生成されつつある有機物を模擬した試料を用いている（図3）。

励起エネルギー源として使用されている、あるいは使用が計画されている偏極量子ビームには、
(1) 円偏光光源の模擬として、シンクロトロン放射

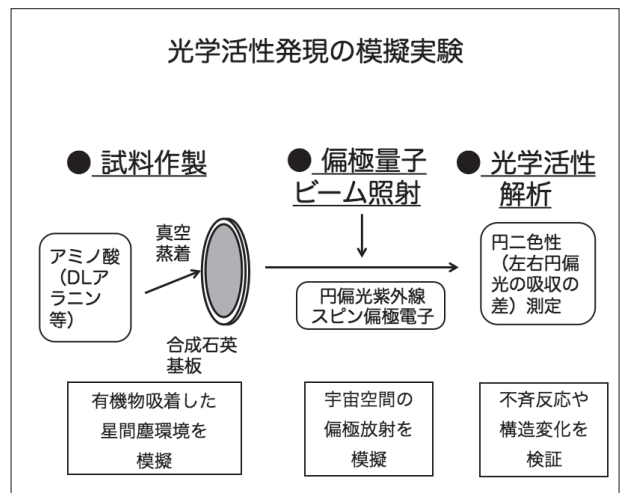


図3 偏極量子ビーム照射実験の概要

光源（自由電子レーザー、アンジュレータ光）からの円偏光紫外線、及び、レーザー逆コンプトン散乱による円偏光 γ 線

(2) スピン偏極量子源の模擬として、スピン偏極制御された電子加速器からの電子ビーム（ヘリシティ正負制御可能なスピン偏極電子線）、及び、陽子加速器等から副次的に発生されるスピン偏極制御されたミュオンビーム等が挙げられる。

照射ターゲットである試料作製方法の例として、アミノ酸や糖等の生体有機分子、あるいはそれらの前駆分子の固体粉末試料を、主にシリカガラスやフッ化アルカリガラス等の基板（Greenbergのモデル⁴⁾に基づく星間塵表面を模擬）上に、真空蒸着等により昇華させ固体薄膜として固定する方法により、星間塵環境を再現した系が用いられる。発現する光学活性の検出には、主に放射光円二色性分光法（左及び右円偏光に対する吸収の差を検出）を用いる⁵⁾。

既に筆者らは分子科学研究所極端紫外放射光施設（UVSOR）の自由電子レーザー及びアンジュレータビームライン（BL-1U）における紫外円偏光照射によるアミノ酸（アラニン、イソバリン等）固体薄膜への光学活性発現を報告している⁶⁾。この照射実験では、出発物質のアミノ酸固体薄膜はDL等量のキラルなアミノ酸結晶から生成された固体薄膜であり光学活性の無い状態である。円偏光自由電子レーザー照射実験の結果、照射する左及び右円偏光により対称的な方向のエナンチオ過剰あるいは光学活性が発現している。

前節で述べたように、発現する非対称性の方向は決定的ではないが、光源との位置関係に対応して非対称性が発現することの検証実験として重要である。またアンジュレタ光の波長制御性を利用して、光学活性発現における照射波長依存性があることも確認している⁷⁾。

更に、出発物質のアミノ酸として構造的にキラルでないグリシン及びその前駆分子であるヒダントインの固体薄膜に、紫外円偏光自由電子レーザー及びアンジュレタ光照射により光学活性が発現するという注目すべき結果も得られている⁸⁾。

これらの結果は、「円偏光放射の場に曝されて生じた非対称性の種」として、従来安易に言及されている「L体・D体のどちらかが円偏光に曝され壊された結果非対称が生じた」という説に重大な疑問を投げかける結果であり、円偏光に代表される偏極量子ビームの役割が単なる不斉分解だけではなく、構造転移や励起状態等の非対称性の効果を通じて光学活性発現をもたらすことを示唆するものである。

これら有機分子に発現した光学活性の分析方法として、放射光の偏光特性を利用した放射光円二色性測定との協働が有効である。国内では広島大放射光科学研究センター (HiSOR) に唯一の専用ビームライン (BL-12) があり、円偏光ビーム照射源との協働利用を推進している⁹⁾。

4 今後の展望

現在、紫外光照射による光学活性の発現に続き、 γ 線、テラヘルツ波、中赤外線についても円偏光照射系の整備を進め、試験的なデータの蓄積を進めている。更にヘリシティ正負制御されたスピン偏極電子ビーム、ミュオンビームの照射実験も計画中であり、自然界の非対称源とホモキラリティ起源との関連の解明が期待される。

一方、地上検証模擬実験を理論的に支援するための手段として、高性能計算機による第一原理量子化学計算を用いて、主に円二色性スペクトルの予測シミュレーションを行い、実測と比較することにより、発現した光学活性の素性を明らかにする試みを実験と並行して進めている。既にいくつかの異なった手法による計算結果が報告されており、少なくとも紫

外から軟 X 線領域でのアミノ酸や糖の本来の (偏極量子ビーム照射前の) 円二色性スペクトルの再現には成功している。

今後の課題として、偏極量子ビーム照射により発現する構造転移や励起状態等の非対称性を、円二色性スペクトルの第一原理量子化学計算だけでなく、時間を追った微視的な挙動に関する分子動力学計算と時間分解の放射光利用構造解析との協働が重要であろう。今後も、放射線物理、素粒子物理、宇宙線物理など関連領域の研究分野間の協力により本研究分野の発展が期待される。

【謝辞】

本研究は、平成 27 年度自然科学研究機構 アストロバイオロジーセンタープロジェクト「実験・観測・計算シナジーによる自然界における生体分子の非対称性起源の解明」(研究代表者 自然科学研究機構 分子科学研究所 加藤政博) 及び平成 29 年度 同プロジェクト「円偏光ビーム照射による生体有機分子の光学活性発現の実験検証」(研究代表者 広島大学放射光科学研究センター 松尾光一) の活動として進められた。前者プロジェクトでは、宇宙観測、地上実験、理論計算の 3 つの方向から本稿で述べた問題に取り組む体制を整え、この分野の世界的な研究拠点を形成することを目指す活動を進めた。後者プロジェクトでは円偏光ビームに特化して、幅広い光子エネルギー範囲の照射実験に取り組む体制整備を進めた。

両プロジェクトメンバー並びに自然科学研究機構 アストロバイオロジーセンター関係各位に感謝の意を表す。

参考文献

- 1) Cronin, J. R., *et al.*, *Science*, **275**, 951-955 (1997)
- 2) Bailey, J., *et al.*, *Science*, **281**, 672-674 (1998)
- 3) Fukue, T., *et al.*, *Orig. Life Evol. Biosph.*, **40**, 335-346 (2010)
- 4) Greenberg, J. M., *et al.*, *J. Biol. Phys.*, **20**, 61-70 (1994)
- 5) Meierhenrich, U. J., *et al.*, *Angewandte Chemie Int. Ed.*, **49**, 7799-7802 (2010)
- 6) Takahashi, J., *et al.*, *Int. J. Mol. Sci.*, **10**, 3044-3064 (2009)
- 7) Matsuo, K., *et al.*, *UVSOR Act. Rep.*, **2016**, 157 (2017)
- 8) Takahashi, J., *et al.*, *UVSOR Act. Rep.*, **2016**, 156 (2017)
- 9) Matsuo, K., *et al.*, *Chem. Lett.*, **31**, 826-827 (2002)