

円偏光紫外線照射によるアミノ酸の分解

Decomposition of amino acids by irradiation of circularly-polarized ultraviolet light

島 壮一郎 [1]; 鈴木 孝嗣 [2]; 金子 竹男 [3]; 高橋 淳一 [4]; 阿達 正浩 [5]; 保坂 将人 [6]; 加藤 政博 [7]; 小林 憲正 [8]
Soichiro Shima[1]; Takatsugu Suzuki[2]; Takeo Kaneko[3]; Jun-ichi Takahashi[4]; Masahiro Adachi[5]; Masahito Hosaka[6];
Masahiro Katoh[7]; Kensei Kobayashi[8]

[1] 横浜国大・院・工; [2] 横浜国大・工・物質; [3] 横浜国大院工; [4] NTT 先端総研; [5] 分子研・UVSOR; [6] 名大院・工; [7] 分子研; [8] 横浜国大・院工

[1] Grad. School Eng., Yokohama Natl. Univ.; [2] YNU; [3] Dep. Chem. Biot., Yokohama Natl. Univ.; [4] NTT Sci. & Core Technol. Labo. Group; [5] UVSOR, IMS; [6] Grad. School Eng., Nagoya Univ.; [7] UVSOR, IMS; [8] Grad. School Eng., Yokohama Natl. Univ.

緒言

地球生物を構成するアミノ酸は基本的にL体からなる。この光学異性体の偏り、ホモキラリティーの起源として、円偏光紫外線や偏極電子による不斉分解や不斉合成が考えられる。隕石中のアミノ酸のL体過剰の検出や、星間での円偏光の観測などから、宇宙空間で不斉分解・不斉合成された有機物が隕石などにより地球に輸送されたという仮説が有力視されている。本研究ではアミノ酸やアミノ酸錯体に紫外線領域の円偏光を照射し、アミノ酸の不斉分解の検証を行った。また、比較としてアミノ酸試料への線照射も行った。

実験

円偏光照射実験：石英セルにアラニン（20 mM）、ヒスチジン・ヒスチジン銅錯体（各 0.33 mM）、イソバリン・イソバリン銅錯体溶液（各 20 mM）を入れ、分子科学研究所のUVSOR 自由電子レーザーからの左右円偏光（217 nm）を照射し、それぞれの分解率およびD/L比の変化を分析した。照射強度は20-30 mWh/mLである。なお、アミノ酸と銅は2：1の割合で混合している。

線照射実験：ヒスチジン銅錯体、セリン銅錯体、セリンコバルト錯体およびイソバリン水溶液をPyrex容器に各3 mL入れ、真空中に引いた後に封管し、ロシアSnezhinskにおいて⁹⁰Sr-⁹⁰Y線源（50 Ci）からの線照射（ 2.5×10^6 Gy）を行った。それぞれの溶液中にアミノ酸の分解率、D/L比の変化を分析した。なお、アミノ酸と金属イオンは2：1の割合で混合している。

結果と考察

円偏光照射実験：アラニン水溶液に左右いずれの円偏光紫外線を照射した場合でもD/L比に大きな変化は見られなかった。若干L体の割合が増加したのは実験中のコンタミネーションによるものと考えられる。

DL-イソバリンに円偏光紫外線を照射するとDL-アラニンが検出された。これはイソバリンのエチル基が脱離したためである。しかし、グリシンや α -アミノ酪酸はほとんど検出されず、分解が極めて選択的であることがわかる。

また、左右いずれの円偏光照射によっても、D/L比の変化は検出できなかった。イソバリン銅錯体についても同様であった。

ヒスチジンの場合は、今回の照射条件では遊離、銅錯体のいずれも、照射による分解は少なかった。そのため、左円偏光、右円偏光どちらの照射においてもD/L比の変化は検出されなかった。さらに長時間の照射を検討中である。

今回の実験でエナンチオ過剰が検出されなかった理由として考えられるのは、pHの影響である。今回はすべて中性（pH 7付近）の溶液に円偏光を照射した。今後は溶液のpHを変化させて酸性・塩基性の水溶液に円偏光を照射する実験を行う予定である。なお、アミノ酸の照射後の残存率に関しては、遊離のものと銅錯体との違いは見られなかった。

線照射実験：ヒスチジン銅錯体およびセリンコバルト錯体は線照射前は、エナンチオ過剰が検出されなかったが、線照射後はヒスチジン銅錯体において約5%のエナンチオ過剰率（e.e.）のD体の過剰が確認された。また、セリンコバルト錯体も同様に7.60% e.e.のD体過剰が得られた。L体過剰の場合と違い、D体過剰の場合はコンタミネーションの可能性は低く、線照射によるエナンチオ過剰生成の可能性が強く示唆された。これは左回りのスピンを有する線がL体に多く吸収され、L体のアミノ酸をより多く分解した可能性が考えられる。また、同じ照射線量だったにもかかわらず、ヒスチジン銅錯体は約40%しか分解されなかったのに対し、遊離のイソバリンはほぼ完全に分解してしまい、エナンチオ過剰は計算できなかった。アミノ酸の種類の影響も考えられるが、金属と錯体を形成したアミノ酸の方が遊離アミノ酸よりも線に対して安定である可能性が考えられる。今後は、同種のアミノ酸の遊離体と錯体の線に対する安定性やエナンチオ過剰の違いを調べる予定である。また、わずかなエナンチオ過剰が不斉自己触媒反応などにより増幅され、地球でのアミノ酸のホモキラリティーに至った可能性が提案されている。そのようなシナリオの実験的検証が今後の課題である。

線照射実験は、Lebedev物理学研究所の故Vladimir Tsarev博士ほか、ロシアの実験グループ、およびアイ・エイ・エス研究所の斎藤威博士との共同によるものである。