Japan Geoscience Union Meeting 2011
(May 22-27 2011 at Makuhari, Chiba, Japan)
©2011. Japan Geoscience Union. All Rights Reserved.

PPS025-P06 会場:コンベンションホール 時間:5 月 23 日 10:30-13:00

乳酸水溶液の円偏光紫外線照射実験：光安定性、ラセミ化、不斉分解
UV-CPL irradiation experiment of lactic acid: photostability, racemization, and asymmetric decomposition

蔡 承亨 [1*], 薮田ひかる [1], 阿達正浩 [2], 全炳俊 [2], 加藤政博 [2]
Shoko Sai[1*], Hikaru Yabuta[1], Masahiro Adachi[2], Heishun Zen[2], Masahiro Katoh[2]

[1] 大阪大学, [2] 分子科学研究所（極端紫外光研究施設）
[1]Osaka University, [2]UVSOR

序論： Cronin and Pizzarello (1997) によって炭素質コンドライト中に L 型アミノ酸の過剰が検出されて以来、宇宙に不斉の起源を求める研究が発展している。特に、星形成領域における円偏光の発見（Bailey, 1998; Fukue, 2010）に伴い、アミノ酸またはアミノ酸前駆物質の円偏光照射実験によるエナンチオマー過剰の検出が盛んに行われてきた（Takano et al. 2007; Takahashi et al. 2009）。しかし、円偏光による不斉の発現機構やその物理化学、またアミノ酸以外の宇宙有機物の不斉発現可能性については、あまり研究が行われていない。近年、炭素質隕石中に乳酸の L 型過剰 (3-12%) が検出された (Pizzarello, 2010)。そこで本研究では、乳酸の不斉の原因に関連付けるための基礎研究として、乳酸水溶液の円偏光紫外線照射実験を行った。

実験： D/L 比が 1：1 の DL 乳酸水溶液 0.02 mM、D-乳酸水溶液 0.01 mM、L-乳酸水溶液 0.01 mM を調製した。各試料を 4 ml ずつ石英セルに加え、円偏光紫外線照射実験を行った。光源には、分子科学研究所、極端紫外光研究施設（UVSOR）、BL5U の自由電子レーザーから発生する左・右円偏光を用いた。波長 215nm、10 － 200mWh のエネルギーで照射を行った。実験後、照射試料水溶液の 100 μ l を高速液体クロマトグラフィー (HPLC) /UV 検出器 (254 nm) で測定した。乳酸の光学異性体を分割するために、D-ペニシラミンを ODS シリカに化学結合させたキラル配位子交換型 HPLC 用カラム (SUMICHIRAL, OA-5000) を用いた。溶離液には硫酸銅水溶液 1 mM を用いた。クロマトグラムにおける試料ピークの保持時間およびピーク面積を、標準物質と比較することによって、同定・定量を行った。

結果と考察： いずれの試料についても、照射エネルギーが高くなるにつれて乳酸の濃度は指数関数的に減少し、乳酸の光分解が進行していることが示唆された。100 mW 照射後の乳酸濃度は出発濃度の 1 %を下回り、ほとんど消失していた。左・右円偏光で濃度の減少傾向は見られなかった。また、D-乳酸にそれぞれ左・右円偏光を照射すると、L-乳酸が生じ、照射エネルギーが高くなるにつれて D/L 比が 1：1 に近づくことが見出された。L-乳酸の照射についても同様にその逆の結果が見られた。この現象は、照射する円偏光の左右に関係なく見られたことから、紫外線によって乳酸分子が脱プロトン化され、立体構造が失われた状態に再びプロトンが結合する、ラセミ化が進んでいると考えられる。ラセミ化は DL 乳酸でも起こっているはずである。以上をまとめると、乳酸は、円偏光照射により光分解、不斉分解、ラセミ化が同時に進み、最終的にあるエナンチオマー過剰率に収束すると考えられる。本研究では、DL 乳酸の円偏光照射後、D/L 比にわずかな変化を見出すことができた。このエナンチオマー過剰率が有意な値であるか誤差であるかを判別するのは、現段階では難しかった。もし有意な値であれば、円偏光は乳酸においても最初の微小な不斉を誘発するきっかけとなった可能性が考えられ、アミノ酸に関する先行研究（Flores et al. 1977）とも調和的な結果といえる。

参考文献：

Cronin J. R. and Pizzarello S. 1997. Science 275, 951-955.
Takano et al. 2007. Earth Planet. Sci. Lett. 254, 106?114.
Takahashi et al. 2009. Int. J. Mol. Sci. 10, 3044-3064.
Pizzarello S. 2010. Geochim. Cosmochim. Acta 74, 6206?6217
Bailey J. et al. 1998. Science 281, 672-674.
Fukue T. et al. 2010. Orig. Life Evol. Biosph. 40, 335-346.
Flores et al. 1977. JACS 99:11, 3622-3625.

キーワード: ホモキラリティー, 円偏光, 乳酸, 光安定性, ラセミ化, 不斉分解
Keywords: homochilarity, circular polarized light, lactic acid, photostability, racemization, asymmetric decomposition