

プロジェクト名：星間空間における生命関連分子生成機構の理論研究

プロジェクト代表者：高柳 敏幸（理工学研究科・教授）

1 はじめに

星間空間にはこれまで 150 種類を超える分子（星間分子）が発見されているが、生命の起源として重要であるアミノ酸等の分子は未だ見つかっていない。生命の起源となる分子が宇宙からもたらされたのか、それとも、地球という特殊な環境で生成したのかは、極めて重要な問いである。現在、ALMA(Atacama Large Millimeter / submillimeter Array)と呼ばれる国際共同研究プロジェクトが進行中で、高性能の電波望遠鏡による星間分子の観測が実行されている。星間分子の観測は極めて重要な研究であるが、その生成機構については、観測結果だけから理解することは不可能である。本研究グループでは、現在の精密な量子論に基づく電子状態理論と反応動力学理論を適用して、これまでに発見された小さな星間分子を原材料として、アミノ酸や、核酸塩基分子、糖などの生命の起源に欠かせない分子の合成経路を徹底的に探索することを目的として研究を行っている。

本プロジェクトでは最近観測によって見つかった最も簡単なアミノ酸であるグリシンの前駆体に相当するアミノアセトニトリル $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CN}$ の生成機構について研究を行った。

2 研究の方法と結果

本研究では、まず 2 分子の反応のみで $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CN}$ を生成する経路を探索し、宇宙空間における生成過程を解明することを目的とした。対象として、過去の理論研究で行われたような星間塵上で起こる経路(i)と脱離する水素原子にエネルギーを逃がす気相中の経路(ii)を考えた。



$\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CN}$ の生成経路を網羅するために GRRM(Global Reaction Route Mapping)法を用いて探索を行った。その際、GRRM は計算コストがかかるため、探索は比較的良好な構造を与える B3LYP で計算を行った。そして、得られた経路に対して、起こりうる経路の安定構造と遷移状態の構造についてより詳細な解析を行うために MP2、CCSD(T)にて構造とエネルギーを計算した。これまで GRRM によって得られた(i)の反応経路の一部を図 1 に示す。図 1 の経路については $\text{CH}_2\text{NH} + \text{NCH}$ が TS03 を通り $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CN}$ を得る経路と $\text{CH}_2\text{NH} + \text{CNH}$ が TS02 を経るという過去の研究と同様のものが得られた。さらに、新しい経路として、 $\text{CH}_2\text{NH} + \text{NCH}$ が TS05 を通る経路が得られた。しかし、これらの経路はいずれも反応障壁が大きく宇宙空間では起こりそうにない。(ii)の $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CN}$ と H の生成反応については、アミノラジカル NH_2 付加の反応障壁が(i)の反応に比べて小さいことがわかった。ラジカル付加反応であることが反応性を大きくしたと考えられる。この $\text{NH}_2 + \text{ケティミン } \text{CH}_2\text{CNH}$ 反応についてより詳細に解析した結果が図 2 である。ここで $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CN}$ を生じる経路を実線、それ以外の生成物を生じる経路を点線で示している。この図から $\text{NH}_2 + \text{CH}_2\text{CNH}$ 反応には付加反応経路と引き抜き反応経路の二つが存在することがわかる。反応障壁は CH_2CNH の N からの H の引き抜き反応の方が $5 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ 程度であり、付加反応の反応障壁は $3 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ 程度と引き抜きよりも小さいため $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CN}$ の生成経路として有力であると結論した。

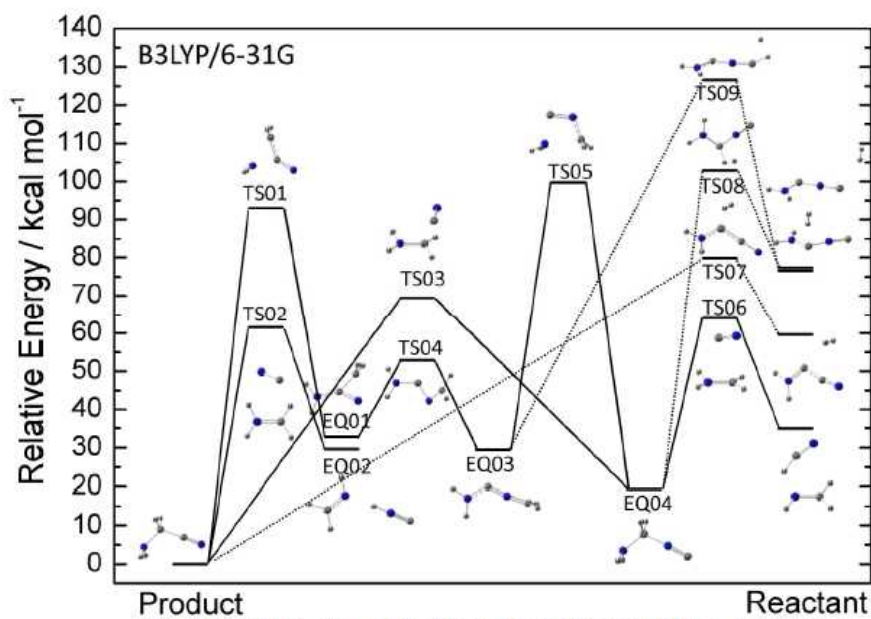


Fig. 1 GRRM によって得られた反応経路(i)の相対エネルギー図

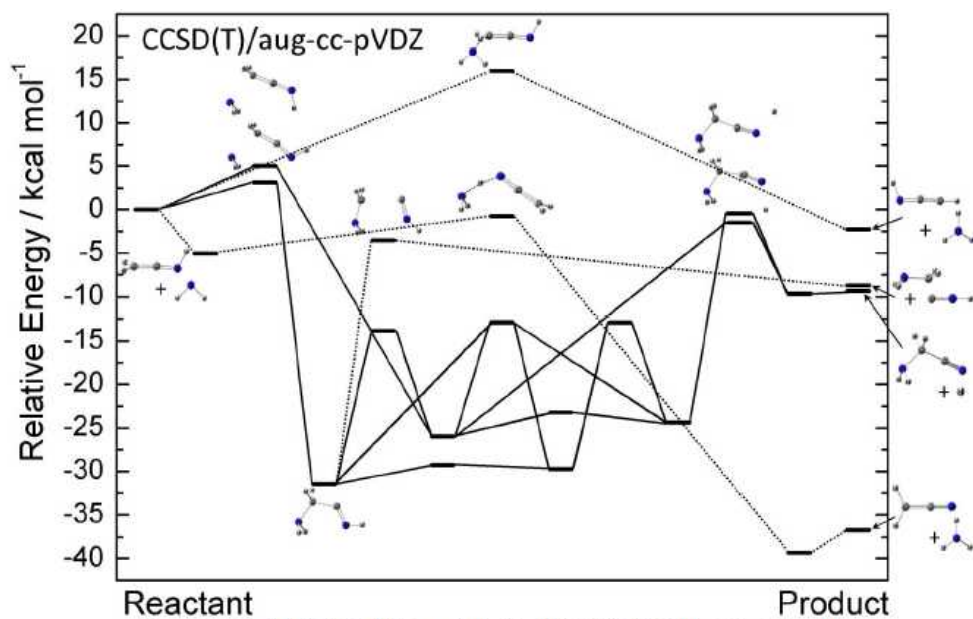


Fig. 2 反応経路(ii)の相対エネルギー図. 実線は $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CN} + \text{H}$ の生成経路. 点線はそれ以外の生成物の経路を示す.

3 研究成果

(学会発表)

上野啓二, 菅原修一, 高柳敏幸 「星間におけるアミノ酸前駆体の合成経路の理論的研究」

第5回分子科学討論会 2011 札幌、2011 年9月20-23日、札幌