

1. 6 有機宇宙化学

1. 元素の宇宙存在度と星間分子

宇宙は約 138 億年前のビッグバンで始まった。その直後には水素とヘリウムしかなく、有機物は存在しなかった。星内部の核合成を経て、ヘリウムより重い元素が超新星爆発などにより宇宙空間に放出されてから有機物生成が可能となった。星生成領域である分子雲や星の残骸である惑星状星雲には H, O, C, N などの有機物を形成する元素が圧倒的に多い。太陽系でもこれら軽元素は多く、太陽系の元素存在度として知られている。また、最も始原的な化学組成を持つ炭素質隕石には有機物や水が含まれている。

主に電波望遠鏡観測により星間分子は現在まで約 130 種が同定されている(表 1 ; 理科年表, 2014)。エタノールや酢酸などの地球上でもなじみ深い化合物もあるが、分子イオンやラジカルなどの不安定な化学種も多い。特に多いものは $H_2 \gg CO > H_2O > NH_3 > HCHO > HCN$ であり、生体関連化合物の合成において重要な分子である。これらは原始星雲にも発見されており、太陽惑星系の誕生時にも星雲内に普遍的に存在したに違いない。最も簡単なアミノ酸(グリシン)が分子雲に存在する可能性も報告されたがまだ認められていない。また 1987 年、ハレー彗星の地球接近時に、観測が始まったばかりの野辺山電波望遠鏡で探索

表 1 宇宙で観測された星間分子

分子イオン:	HCO^+ , HOC^+ , HCS^+ , N_2H^+ , HCO_2^+ , H_2CN^+ , $HCNH^+$, HC_3HN^+ , SO^+ , CF^+
無機化合物:	H_2 , H_3^+ , OH^* , O_2 , NO , N_2O , HNO , NS , SH , SO , SiO , SiN , SiS , SiH_4 , HCl , HF , $NaCl$, KCl , AlF , $AlCl$, H_2O , H_3O^+ , H_2S , SO_2 , FeO , HN , NH_2^* , NH_3 , N_2
アルコール, エーテル:	CH_3OH , C_2H_5OH , CH_2CHOH , $(CH_3)_2O$
アルデヒド, ケトン:	H_2CO , H_2CCO , CH_3CHO , C_2H_5CHO , $HCCCHO$, $(CH_3)_2CO$, HCO^*
酸・エステル:	$HCOOH$, CH_3COOH , $HCOOCH_3$
アミン・イミン・アミド:	NH_2CN , NH_2CHO , CH_2NH , CH_3NH_2 , CH_3CONH_2
シアン・イソシアン:	HCN , HNC , H_2CN , CH_2CN^* , CH_3CN , CH_3NC , CH_3CH_2CN , $n-C_3H_7CN$, CH_2CHCN , $HNCO$, CH_2CCHCN , $HCOCN$, H_2NCH_2CN , $HNCCC$, $HCCNC$
含イオウ化合物:	OCS , $HNCS$, H_2CS , CH_3SH , C_2S
含リン化合物:	CP , PN , PO , HCP
含金属化合物:	$MgCN$, $MgNC$, KCN , $NaCN$, $AlNC$, $SiCN$, $SiNC$
環状化合物:	$c-C_3H_2$, C_3H , C_3 , $c-SiC_2$, $c-C_3H$, $c-C_2H_4O$, $c-C_2H_3O$, C_6H_6 , C_{60} , C_{70}
シアノポリイン化合物:	HC_3N , HC_5N , HC_7N , HC_9N , $HC_{11}N$
その他:	CH^* , H_2C , C_2 , C_2H^* , C_2H_2 , C_3H^* , C_4H^* , C_5H^* , C_6H^* , CO , CO_2 , C_2O , C_3O , CN^* , C_3N^* , CS , CCS^* , C_3S , CSi^* , C_4Si

(*はラジカルを表す)

された分子がシアノアミン ($\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CN}$) であった。この分子は加水分解によってグリシンになる。結局、シアノアミンはハレー彗星中には発見されなかったが、最近になってオリオン分子雲中に同定された。

2. 隕石中の有機化合物

地球外有機物の情報はほとんどが炭素質隕石の分析によって得られている。炭素質隕石には岩石学タイプにより CI, CM, CR, CV, CO, CK, CH, CB コンドライトに分類され、CI1 は約 4%までの炭素と約 20%の水を含み、CM2 ではそれぞれ約 2%と約 10%である。それらに対して、CV3, CO3 などはそれぞれ 1%以下、5%以下と少ない。多くの有機化合物が検出されるのは CI, CM, CR である。Murchison (CM2, 1969 年落下)で多くの研究が行われてきたが、Tagish Lake (C2, 2000 年落下)や南極隕石なども良い研究サンプルである。

隕石有機物には、溶媒可溶成分 (Soluble Organic Matter, SOM) と不溶性有機物 (Insoluble Organic Matter, IOM) があり、全有機物の 7~9 割は IOM である。図 1 に検出された代表的な有機化合物を示す。分析には有機地球化学と同じ手法が用いられ、液体およびガスクロマトグラフィーと質量分析計を組み合わせた分析は必須である。SOM および IOM の化学構造や同位体組成は非常に不均一であり、化合物の全貌と起源などは未だに解決されていない。

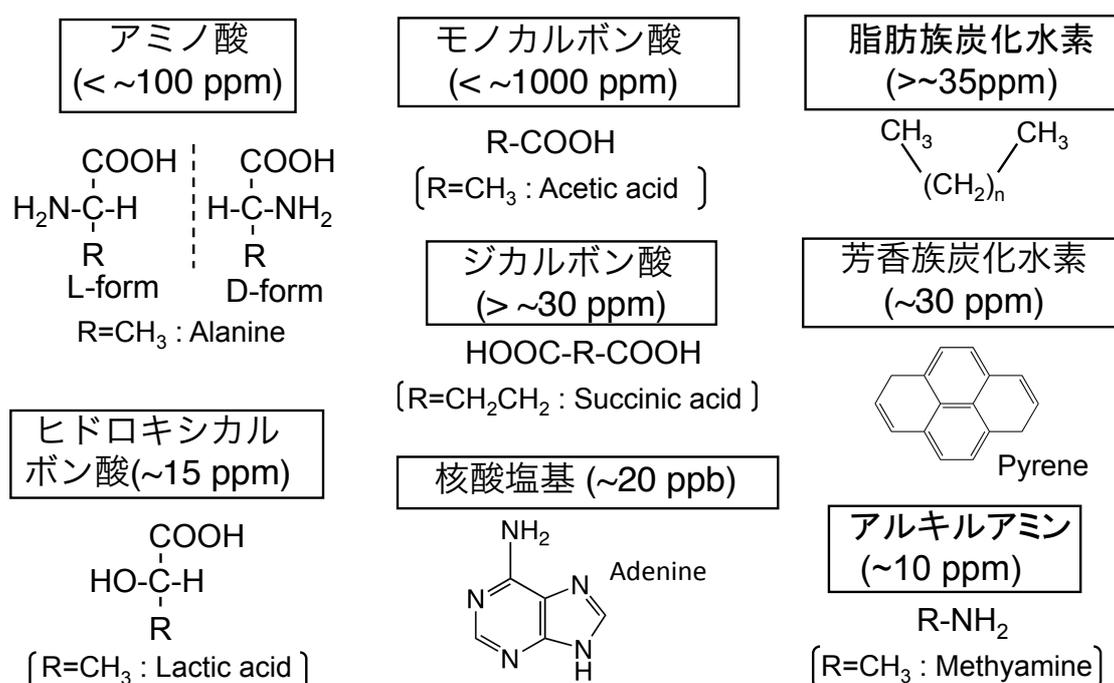


図 1 炭素質隕石中に発見された代表的な有機化合物。

SOM には超高分解能による質量分析によって約 15 万のイオン質量ピークが報告され、約 5 万の組成式が決定された (Schmitt-Kopplin et al., 2010). 同じ組成式の化合物には多くの異性体が存在するので、SOM 中には数十万種の化合物が存在する. SOM の水溶性成分にはアミノ酸、カルボン酸類 (モノカルボン酸、ジカルボン酸など) が含まれ、地球上の生体物質との関連から多くの研究がある. 一方、無極性有機溶媒に溶解する成分には多環芳香族炭化水素 (PAHs) などがあるが、水溶性有機物に対して量は多くない.

アミノ酸は隕石あたり数十 ppm 含まれ、炭素数 8 までのものが 80 種類以上報告されている (Burton et al., 2012). その中には生体構成アミノ酸 20 種のうち、12 種が存在する. これらは熱水抽出物中に遊離体として若干存在するが、多くは加水分解によってアミノ酸となる前駆体として存在する. しかし、その前駆体構造は未だに不明である. 他の生命関連物質としては核酸塩基のプリン類の探索が行われ、アデニンなどが検出されている. その含有量は ppb レベルで、アミノ酸に比較して 1/1000 程度である (Burton et al., 2012). また、ピリミジン類は見つかっていない. 個々の化合物は、炭素鎖が長くなるにつれて $\delta^{13}\text{C}$ が低くなり、炭素伸長反応時の速度論的同位体効果 (より軽い ^{12}C が反応しやすい) と考えられている. アミノ酸の δD は数千‰までの大きな値を示し、特にアルキル側鎖がより重水素に富む傾向がある (Pizzarello et al., 2006). $\delta^{15}\text{N}$ も数百‰まで同位体的に重く、地球上では決して見られない同位体組成を示す.

IOM の構造も隕石毎に、また隕石中の部位毎に異なる. 基本構造として数個の環数からなる多環芳香族炭化水素がエーテルやケトン、エステル、シアノなどの官能基を含む短鎖の脂肪族炭化水素で架橋されているモデルが提案されている (Derenne and Robert, 2010). また、その芳香族炭化水素にはイオウや窒素、酸素などを含むヘテロ芳香環も存在する. IOM の $\delta^{13}\text{C}$ はバルク炭素より小さいが、 δD や $\delta^{15}\text{N}$ は大きい. また、同位体組成はマイクロスケールで不均一であり、とくに、極端に重い同位体 (δD が数万‰、 $\delta^{15}\text{N}$ が数千‰) に富む数ミクロンの領域が IOM から発見されており、同位体的ホットスポットと呼ばれている (Busemann et al., 2006). これらは前太陽系物質の由来であると指摘されている一方、太陽系外縁域でも生成する可能性も提案されている.

隕石中有機物の起源と生成機構については諸説がある. 当初は原始太陽系星雲に存在したと考えられる CO , H_2 , NH_3 が磁鉄鉱などを触媒とするフィッシャー・トロプッシュ型 (FTT) 反応や、光や放電をエネルギーとするラジカル反応

による生成過程（ミラー・ユーリー型反応）が提案された。しかし、FTT 反応の主生成物である鎖状炭化水素がほとんど含まれないことや磁鉄鉱は母天体上での水質変成鉱物であることからあまり重要視されていない。また、ラジカル反応では星雲内における光や放射線の透過度や化合物間の同位体分別に問題が提起された。最近では D や ^{15}N の重い同位体の濃縮から星間雲に存在する分子の寄与が指摘されている。特に、分子雲に比較的多く存在しているアルデヒド類（HCHO や CH_3CHO ）や NH_3 , HCN の反応は隕石中化合物の合成を説明しやすい。代表例はアミノ酸合成におけるストレッカー反応である。この反応で NH_3 の濃度が低ければ、乳酸などのヒドロキシ酸を生成するシアノヒドリン反応となる。さらに、HCN の自己重合では核酸塩基であるアデニン ($\text{H}_5\text{C}_5\text{N}_5$) が生成するし、HCHO の重合であるホルモース反応では様々な糖 ($\text{C}_n(\text{H}_2\text{O})_n$) が生成する。いずれの反応も水溶液内で進行するので、母天体上での水質変成と有機物の化学反応は結びついている。水質変成を受けた隕石ではカルボン酸類の存在量が多い。

地球生命が L 型アミノ酸からなることから、隕石アミノ酸の DL 比は特に興味を持たれてきた。1970 年の Murchison の分析結果では、ほぼ D:L=1:1 のラセミ体として報告されたが、世紀末からの分析では、地球にほとんど存在しないアミノ酸について L 型過剰が報告され、L 型起源の一つとして示唆されている。L 型アミノ酸の過剰は宇宙空間における左右円偏光の違いが D 型の選択的分解の可能性となる一方で、隕石の水質変成度と L 型過剰率が相関を持っていることから隕石母天体上での反応も重要と考えられる (Pizzarello et al., 2006; Herd et al., 2013)。

文献

- Burton, A. S., Stern J. C., Elsila J. E., Glavin, D. P. and Dworkin, J. P. (2012) Understanding prebiotic chemistry through the analysis of extraterrestrial amino acids and nucleobases in meteorites. *Chem. Soc. Rev.*, 41, 5459-5472.
- Busemann, H., Young, A. F., Alexander, C. M. O'D., Hoppe, P., Mukhopadhyay, S. and Nittler L. R. (2006) Interstellar chemistry recorded in organic matter from primitive meteorites. *Science*, 312, 727-730.
- Derenne, S. and Robert, F. (2010) Model of molecular structure of the insoluble organic matter isolated from Murchison meteorite. *Meteor. Planet. Sci.* 45, 1461-1475.
- Herd, C. D. K., Blinova, A., Simkus, D. N., Huang, Y., Tarozo, R., Alexander, C. M. O'D., Gyngard, F., Nittler L. R., Cody, G. D., Fogel, M. L., Kebukawa, Y., Kilcoyne, A. L. D., Hiltz, R. W., Slater, G. F., Glavin, D. P., Dworkin, J. P., Callahan, M. P., Elsila, J. E., de Gregorio, B. T. and Stroud, R. M.

(2011) Origin and evolution of prebiotic organic matter as inferred from the Tagish Lake meteorite. *Science*, 332, 1304-1307.

Pizzarello, S., Cooper, G. W. and Flynn, G. J. (2006) The nature and distribution of the organic material in carbonaceous chondrites and interstellar dust particles. In “Meteorites and the Early Solar System II” by Lauretta, D. S. and McSween Jr., H. Y. (eds), The University of Arizona Press, Tucson. p. 625-651.

Schmitt-Kopplin, P., Gabelica, Z., Gougeon, R. D., Fekete, A., Kanawati, B., Harir, M., Gebefuegi, I., Eckel, G. and Hertkorn, N. (2010) High molecular diversity of extraterrestrial organic matter in Murchison meteorite revealed 40 years after its fall. *Proc. Natl. Acad. Sci.*, 107, 2763-2768.

理科年表, 丸善 (2014)

執筆者：奈良岡浩

*以下の形式で引用ください。

奈良岡浩（著），第1部第6章 有機宇宙化学「日本有機地球化学会監修 地球・環境有機分子質量分析マニュアル2014（暫定版）」，日本有機地球化学会，2014.

<http://www.ogeochem.jp/manual.html>