

2023年3月28日

国立大学法人筑波大学
国立研究開発法人科学技術振興機構 (JST)

アミノ酸のホモキラリティ獲得の分子機構を解明 ～量子化学計算で生命の起源を探る～

地球上の生物はアミノ酸を重要な構成要素としていますが、鏡像関係にある2つの異性体(L体とD体)のうち、L体のアミノ酸のみを使用しています(ホモキラリティ)。一方、アミノ酸を人工的に化学合成した場合は、L体とD体のアミノ酸はそれぞれ同じ量が生成されます。しかしながら、実験的検証が不足しており、地球上でなぜL体のアミノ酸が過剰に生成したのか、そのプロセスは明確にされていませんでした。

本問題に関連する有力な説として、アミノ酸は宇宙から隕石によって原始地球にもたらされたとする宇宙起源説が提唱されています。また、宇宙では円偏光が存在することから、L体に比べてD体が優先して分解されることでL体の過剰が生じる機構が考えられます。そこで本研究では、これまで不足していた実験データを高精度量子化学計算を用いて補完することで、アミノ酸のL体過剰が生成される分子機構を検証しました。


その結果、円偏光によるアミノ酸自体のL体過剰生成は弱いことが理論的に判明しました。アミノ酸生成の前駆体に対して同様の理論検証を行った結果、10-11電子ボルト(eV)の光領域において、L体過剰を強く引き起こすことが明らかになりました。この光領域には、銀河形成の初期に強く放射されるライマンアルファ輝線が存在します。さらにこの輝線は星間の塵(ダスト粒子)で散乱し、円偏光化されることが示されていることから、今回理論的に検証したアミノ酸前駆体によるホモキラリティ獲得機構は、生命の起源を解明する重要な手がかりになると期待されます。

研究代表者

筑波大学 計算科学研究センター (CCS)

庄司 光男 助教

研究の背景

地球上の生物にとって、タンパク質は重要な構成成分であり、生命活動に不可欠です。生体を構成するタンパク質は、20 種類のアミノ酸^{注1)}の組み合わせで作られています。このうち、最も単純な構造を持つグリシン以外の19種類のアミノ酸は、鏡像関係（右手と左手のように、互いに重ね合わせることのできない関係）にあるL体とD体の2つの異性体（鏡像異性体）を持つキラル分子です（参照）。鏡像異性体は物理化学的性質が同一であるため、人工的な化学合成では、L体とD体は等量ずつ生成されます。しかしながら、生物はL体のアミノ酸のみを使用しており、片方の鏡像異性体に偏っている状態（ホモキラリティ）になっています。ホモキラリティは生命誕生や分子進化^{注2)}にとって不可欠な過程であるにもかかわらず、どのようにしてL体が選択される状態に至ったのか（キラル対称性の破れ）については、未だに明確になっていません。

この問題を紐解く一つの説として、宇宙起源説があります。地球上のアミノ酸は宇宙から隕石によってもたらされたとする説です。事実、地球上で採取された隕石では、天然アミノ酸および非天然アミノ酸が検出されており、隕石上でアミノ酸が生物を全く介さずに合成されたことが示唆されています。近年では、探査機はやぶさ2が持ち帰った小惑星リュウグウの一部から、地上汚染^{注3)}がない状態でも、アミノ酸や有機物が多数検出されたことが報告されています。一部の隕石ではL体のアミノ酸が過剰に検出されていることから、地球上の生物がL体のアミノ酸を選択した理由は、星間空間（地球から離れた宇宙空間）での分子進化に起源を持つ可能性があります。

星間空間で一方の異性体が過剰になる主な要因として、円偏光^{注4)}による選択的光分解を受けることが考えられます。一般的に、分子が円偏光を吸収する際の異性体過剰率は、円二色性吸収（CD）スペクトル^{注5)}から算出できます。しかしながら、アミノ酸では高いエネルギーの光領域（10eV以上）でのCDスペクトルデータが実験的に不足していること、また、アミノ酸の一つであるアラニンにおいてCDスペクトルから予想されるL体過剰率と実際の円偏光照射によるアラニン合成実験（円偏光は光分解だけでなく生成にも寄与する）とでは結果が一致しない問題が残されており、L体過剰が生じる詳細な分子機構は不明のままです。

研究内容と成果

本研究では、高精度量子化学計算（SAC-CI法^{注6)}）を用いることで、不足している実験データを補い、高エネルギー領域（11eV領域まで）でのCDスペクトルを、多くのキラル化合物で検証することで、アミノ酸のL体過剰生成の分子機構の解明を試みました。

まず、実験データが存在するアミノ酸（アラニン、 α -アミノ酪酸、バリン、イソバリン）のCDスペクトルが理論計算で再現されることを確認してから、これらアミノ酸の異性体過剰率を算出しました。その結果、意外にも、多くのアミノ酸に共通して、十分にL体過剰を与える光領域は存在しないことが分かりました。

そこで、アミノ酸の代表的な合成方法であるストレッカー反応^{注7)}に注目し、その反応中間体として生成されるキラルなアミノ酸前駆体であるアミノプロパナルおよびアミノニトリル^{注8)}に対して、同様の理論検証を行いました。その結果、アミノニトリルでは、10-11eV光領域において、複数のアミノ酸前駆体に共通して、L体過剰が強く引き起こされることが理論的に明らかになりました。10.2eV領域には、銀河形成初期に強く放射されるライマンアルファ線が存在し、ダスト粒子での光散乱により円偏光化されることが示されています。今回理論的に検証したホモキラリティ機構により、生命誕生に伴う分子進化は、銀河形成の影響を受けて加速したというシナリオが示唆されました（参考図）。

今後の展開

一部の隕石中では、アミノ酸の異性体過剰率は 10%を超えていますが、円偏光による異性体過剰率は最大 1%程度にしかならないことから、最終的なホモキラリティ化にはまだ未解明である増幅機構も不可欠であると考えられます。増幅過程には結晶化の成長速度が関連していると考えられており、今後、増幅機構の解明が進むことで、さらに地球外でのホモキラリティ獲得機構が明らかとなり、これに基づいた生命の起源が解き明かされていくと期待されます。

参考図

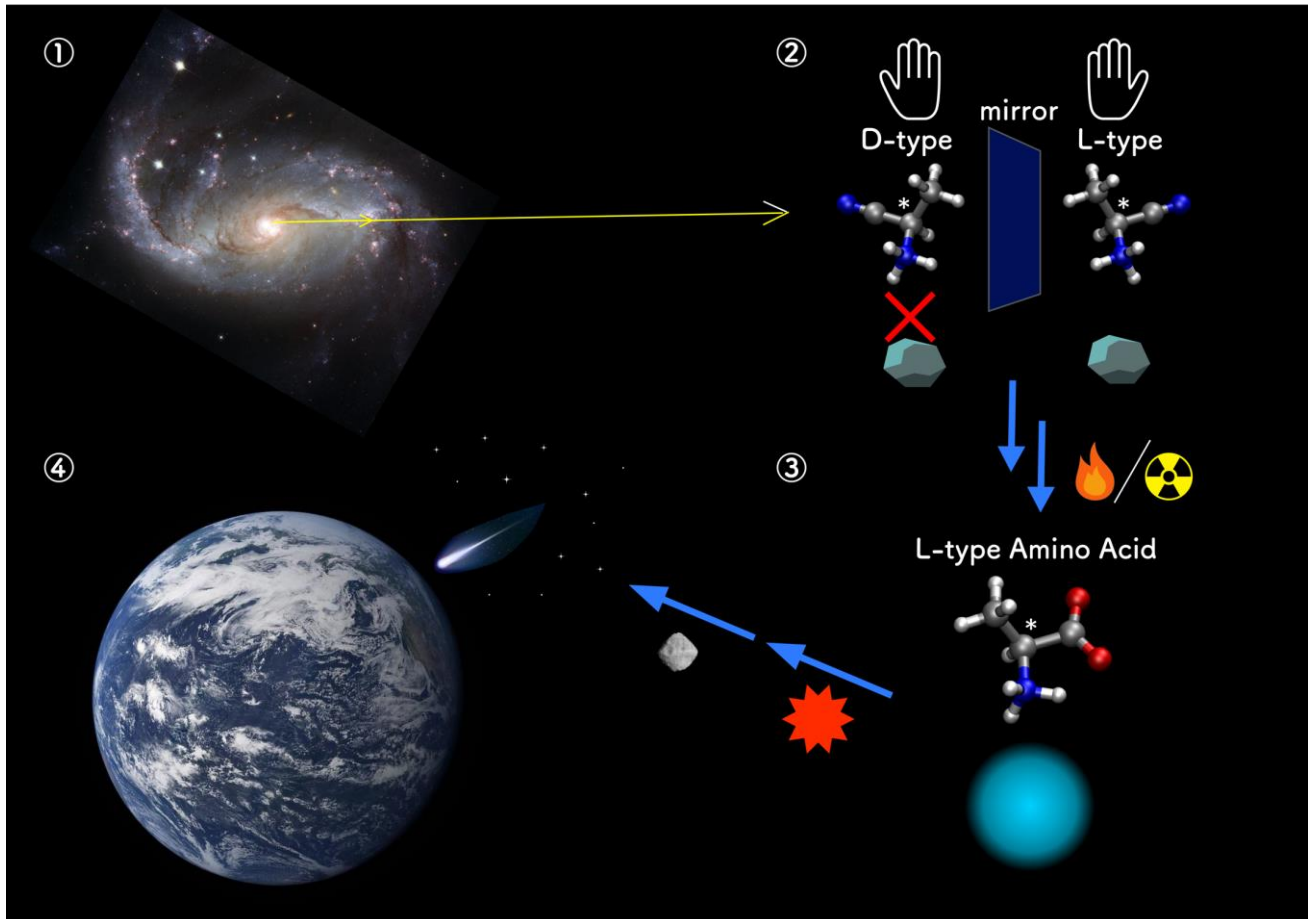


図 地球外での L 体アミノ酸過剰生成機構概略図

銀河中心から円偏光化されたライマンアルファ線 (図①、黄色線) が放射されることで、ダスト粒子上のアミノ酸前駆体 (アミノニトリル) は選択的光分解反応を起こし、D 体比べて L 体が増加する (図②、* はキラル中心の炭素原子)。ダスト粒子が集積し、小惑星となり温度が上昇すると、アミノニトリル前駆体はキラリティを保ったままアミノ酸に加水分解される (図③)。小惑星間の衝突により、軌道が変わり、地球に落下した小天体 (隕石) 中にアミノ酸が保存されていることで、原始地球に L 体過剰のアミノ酸がもたらされる (図④)。

用語解説

注 1) アミノ酸

アミノ基 (-NH₂) とカルボキシ基 (-COOH) を持ち、カルボキシ基に隣接する炭素原子 (α 炭素) に水素原子と原子団 (側鎖) が結合した構造を持つ化合物。側鎖が水素原子であるグリシン以外のアミノ酸は、α 炭素にキラル中心を持つ。本研究で理論計算を行ったアミノ酸のうち、アラニンとバリンは天

然アミノ酸、 α -アミノ酪酸とイソバリンは非天然アミノ酸であり、隕石中での非天然アミノ酸の存在は非生物的合成の根拠となる。

注2) 分子進化

単純な分子からより複雑な分子が合成されるに至った、その変化の過程のこと。さまざまな化学種の生成および変化の歴史。

注3) 地上汚染

隕石が地球に落下した際に地球上に存在した成分が混入してしまうこと。

注4) 円偏光

光の電場および磁場の振動方向が右回りもしくは左回りに回転しながら進行する電磁波を、右円偏光および左円偏光という。

注5) 円二色性吸収 (CD) スペクトル

キラル分子では、右および左円偏光に対する吸収度合いが異なるため、分子吸光係数の差を波長依存性に対してプロットしたもの。

注6) SAC-CI (Symmetry Adapted Cluster-Configuration Interaction) 法

分子の電子励起状態を高精度に計算できる電子状態計算法。

注7) ストレッカー反応

アルデヒドまたはケトンとアンモニア、シアン化水素との反応によりアミノ酸を合成する反応。

注8) アミノニトリル

アミノ酸のカルボキシ基 (-COOH) がニトリル基 (-CN) に置換されている化学種。

研究資金

本研究は、JST さきがけ「量子技術を適用した生命科学基盤の創出」領域(JPMJPR19G6、研究課題名: 生体内量子多体系における特異的化学反应の機構解明)、日本学術振興会科学研究費(19H00697, 20H05453, 20H05088, 22H00347, 22H04916)、筑波大学計算科学研究センター学際共同利用プログラムの支援により行われました。

掲載論文

【題名】 Enantiomeric Excesses of Aminonitrile Precursors Determine the Homochirality of Amino Acids

(アミノ酸のホモキラリティはアミノニトリル前駆体の異性体過剰に起因する)

【著者名】 Mitsuo Shoji, Yuya Kitazawa, Akimasa Sato, Natsuki Watanabe, Mauro Boero, Yasuteru Shigeta, Masayuki Umemura

【掲載誌】 The Journal of Physical Chemistry Letters

【掲載日】 2023年3月28日

【DOI】 10.1021/acs.jpcllett.2c03862

問い合わせ先

【研究に関すること】

庄司 光男 (しょうじ みつお)

筑波大学 計算科学研究センター (CCS) 助教

TEL: 029-853-6259

E-mail: mshoji[at]ccs.tsukuba.ac.jp

URL: <https://www2.ccs.tsukuba.ac.jp/people/mshoji/index.html>

【取材・報道に関すること】

筑波大学 計算科学研究センター 広報・戦略室

TEL: 029-853-6260

E-mail: pr[at]ccs.tsukuba.ac.jp

科学技術振興機構 広報課

TEL: 03-5214-8404

E-mail: jstkoho[at]jst.go.jp

【JST事業に関すること】

保田 睦子 (やすだ むつこ)

科学技術振興機構 戦略研究推進部 ライフイノベーショングループ

TEL: 03-3512-3524

E-mail: presto[at]jst.go.jp