

## 新博士紹介

1. 氏名 田中真人
2. 論文提出大学 神戸大学
3. 学位種類 博士 (理学)
4. 取得年月日 2003年3月
5. 題目 シンクロトロン放射光を用いたアミノ酸薄膜の光物性および光化学の研究
6. 使用施設 産総研 NIJI-II, SPring-8 BL23SU, UV-SOR BL7B

## 7. 要旨

## [序]

アミノ酸は生体内でのL体大過剰という大きな特徴をもつ。これが獲得された過程については多くの議論がなされているが、いまだ明らかではない。その過程の一つとして円偏光照射によるアミノ酸の不斉反応(光学活性体間で速度が異なる反応)が提案<sup>1)</sup>され、水溶液中での不斉分解<sup>2,3)</sup>が報告されてきた。さらに近年の星生成領域での円偏光観測<sup>4)</sup>や隕石中でのアミノ酸L体過剰の報告<sup>5)</sup>などは、アミノ酸の不斉反応の場として宇宙空間(隕石表面等)を強く連想させる。つまり隕石表面などに付着したアミノ酸が円偏光照射されて不斉反応が起き、アミノ酸の不斉起源の“端緒”となったのではないかという仮説である。隕石表面ではアミノ酸は固体状態として存在すると考えられるため、この仮説の実験的検証には固体アミノ酸の光化学や光物性研究が基礎となるが、そのような研究は今まではほとんど為されてこなかった。それはアミノ酸が熱分解しやすく、その薄膜作製が困難と思われてきたことが大きな理由と考えられる。私の所属研究室では真空蒸着法により膜厚制御したアミノ酸薄膜を熱分解なしに作製することに成功し、今までに各種光物性、光化学研究を行ってきた。

本研究の目的はその中で最も中心となる固体アミノ酸への円偏光照射による不斉分解の検証である。アミノ酸は主に真空紫外～軟X線領域に特異的な吸収を持つためにシンクロトロン放射が光源として必須である。その中でも特に偏光可変アンジュレーターは円偏光を自在に変えられる点などから最も理想的な光源といえる。以下にこれを用いたアミノ酸固体への真空紫外円偏光照射実験とこれに先立つ自然円二色性(CD)測定の詳細を述べる。

## [アミノ酸薄膜の自然円二色性測定]

CDスペクトルは不斉分解を調べるために重要な情報を有し、かつ有力な検出手段となる。そのためまずアラニンなどのアミノ酸薄膜のCD測定を行った。薄膜試料は真空蒸着法で石英基板上に作製した。CD測定は市販の円二色計(JASCO J-720W)で行った。薄膜等の固体試料のCD測定では試料が線二色性(LD)を有している場合があるために、測定されるCDスペクトルにLDによる歪みが含

まれることが報告されている<sup>6,7)</sup>。そのためCDスペクトルの角度依存性と表裏依存性の測定からLDによる歪みの有無を調べることで、今回用いた試料にはLDは有意には存在しないことを確認した。またCDスペクトルの膜厚に対する依存性を調べたところ、厚い薄膜では円偏光散乱によるものと考えられるスペクトルの歪みが測定された。この歪みは薄膜の膜厚を100 nm以下にすることで見られなくなることを明らかにした。以上のようないくつかの測定上の問題点を克服してアミノ酸薄膜の信頼できるCDスペクトルを測定することに成功した<sup>8)</sup>。

## [円偏光照射によるアミノ酸薄膜の不斉分解の検出]

円偏光照射による不斉分解の検出実験には試料としてDL-ロイシン薄膜(厚さ約100 nm)を選んだ。ロイシンは今回測定した中では最も大きなg値(=CD/光吸収)を示し、かつすでに水溶液中で不斉分解の報告<sup>2,3)</sup>がなされているからである。ロイシン(Leu)薄膜の光吸収、CD、g値をFig. 1に示す。光源には産総研NIJI-IIの小貫型偏光可変アンジュレーターを用いた。照射波長として高いg値を示し、かつ100 nm程度の膜厚の試料でも光が90%程度吸収される180~190 nm光を選んだ。この波長の左円偏光と右円偏光をDL-ロイシン薄膜に照射し、約70%分解させた後、CDを測定した。先ほど同様にCDの角度依存性と表裏依存性を測定した。その結果の一例をFig. 2に示す。図から明らかなようにCDに角度依存性が見られた。これは光が完全な円偏光ではなく直線偏光の混ざった楕円偏光であったために生じたLDによるものと考えられる。また左円偏光照射試料には右円偏光と比べて10倍以

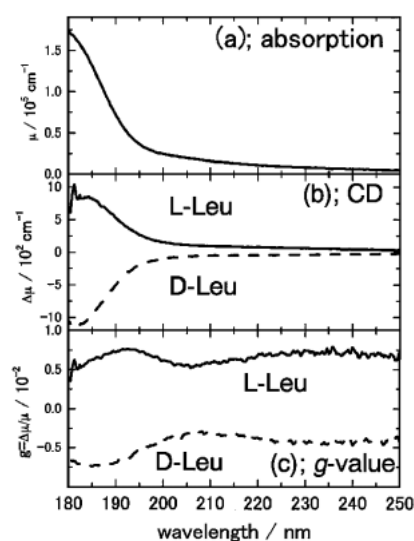


Figure 1. Optical spectra of Leu film ( $t \sim 100$  nm). (a); absorption spectra, (b); CD spectra and (c); g factor spectra (CD/ABS). Solid line; L-Leu (in absorption spectrum, DL-Leu) and broken line; D-Leu.

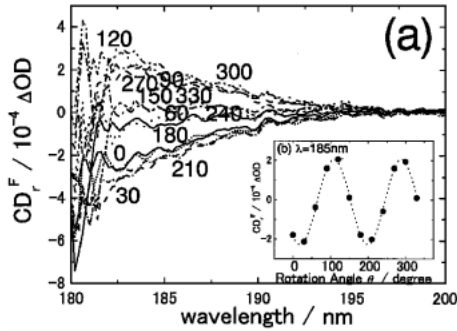


Figure 2. (a) Observed CD spectra for left circularly polarized light (LCPL) irradiated DL-Leu film at face configuration. Numbers near each curve show the rotation angle  $\theta$  of the sample. (b) Rotation angle dependence of CD intensity for LCPL irradiated DL-Leu film at detection wavelength  $\lambda = 185$  nm and face configuration.

上のLDが検出された。Kurodaら<sup>7)</sup>は結晶や自立膜試料の場合にLDの混在したスペクトルからCD成分のみを取り出すには、実測したCDスペクトルの角度に依存しない項の表側からと裏側から測定したものの平均をとればよいことを各光学素子のMueller Matrix演算結果などから報告している。本研究では試料は単独ではなく蒸着基板も存在しているため、Mueller Matrix演算を基板も考慮して拡張させた。その結果からCDスペクトルの角度に依存しない項( $P_3$ )を抜き出すと、表側からの測定( $P_3^F$ )では、

$$P_3^F = G_0 \left[ \left\{ 1 + \frac{1}{2}(LD_T^2 + LD_T'^2) \right\} \cdot \left\{ CD + \frac{1}{2}(LD'LB - LDLB') \right\} + \left\{ 1 - \frac{1}{2}(LB^2 + LB'^2) \right\} \cdot \left\{ CD_T + \frac{1}{2}(LD_T'LB_T - LD_T LB_T') \right\} \right]$$

裏側測定( $P_3^B$ )では

$$P_3^B = G_0 \left[ \left\{ 1 - \frac{1}{2}(LB_T^2 + LB_T'^2) \right\} \cdot \left\{ CD - \frac{1}{2}(LD'LB - LDLB') \right\} + \left\{ 1 + \frac{1}{2}(LD^2 + LD'^2) \right\} \cdot \left\{ CD_T - \frac{1}{2}(LD_T'LB_T - LD_T LB_T') \right\} \right]$$

となった。ここでCDは円二色性、LDは $0^\circ$ - $90^\circ$ の線二色性、LD'は $45^\circ$ - $135^\circ$ の線二色性、LBは $0^\circ$ - $90^\circ$ の線複屈折、LB'は $45^\circ$ - $135^\circ$ の線複屈折、 $\sin \alpha$ は光弾性変調子の静的歪み、 $G_0$ は装置定数を示す。また添字Tのあるものは基

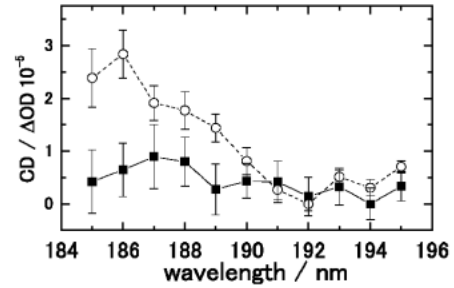


Figure 3. True CD magnitude for right circularly polarized light irradiated DL-Leu film (open circle,  $\circ$ ) and non-irradiated DL-Leu film (closed square,  $\blacksquare$ ). Here, true CD magnitude means the average of  $P_3^F$  and  $P_3^B$  in equation (1).

板の各要素を示す。この場合、 $P_3^F$ と $P_3^B$ の平均はCD成分を示すことはないため、LDの強い薄膜の場合に真のCDを得ることは困難になる。LDが小さい場合、

$$P_3^{F,B} = G_0 \left\{ CD \pm \frac{1}{2}(LD'LB - LDLB') \right\} \quad (\pm \text{の符号は } P_3^F \text{ の場合が } +, P_3^B \text{ が } -)$$

となり、 $P_3^F$ と $P_3^B$ の平均が真のCDを与えることがわかる。そこでLDが非常に少なかった右円偏光照射試料からCD成分のみを抽出した。抽出した右円偏光照射試料と未照射試料でのCD成分をFig. 3に示す。右円偏光照射試料からはL-ロイシン薄膜に酷似した真のCDスペクトルを得た。これは右円偏光照射によるD体の優先的分解(約1.7%)を検出したことを意味している。D-ロイシンは右円偏光を左円偏光より強く吸収するというCDからの予測にこの結果はよく一致した。また未照射試料からは有意なCDは検出されず、試料の汚染の可能性は否定された。以上から水溶液では既に検出されていた円偏光照射によるアミノ酸の不斉分解を、固体試料においても検出することに初めて成功したと結論した。このことは隕石表面などにおいても円偏光照射によってアミノ酸に左右の偏りを与えられることを強く示唆している。

#### [今後の展望]

アミノ酸などの有機分子は真空紫外だけでなく、軟X線領域にも特異的な吸収をもつため、軟X線領域でもアミノ酸のCDが観測されるはずである。しかし軟X線領域でのCD測定はいまだに誰も測定しておらず、理論先行<sup>9)</sup>の状態であった。われわれは最近、アミノ酸(セリン、フェニルアラニン)薄膜を試料としてSPring-8 BL23SUにて軟X線領域でのCDを測定することに世界で初めて成功した。次の課題として1)たんぱく質などの生体高分子などのCD測定、2)円偏光軟X線照射による不斉反応の検出などを行う予定である。

さらに今まではアミノ酸固体のCDは波長185 nm程度

までしか測定されてこなかった。これをさらに短波長（～30 nm）にまで測定のできるビームラインを産総研 TER-AS BL-5 に建設し、現在約170 nm 程度までの CD 測定に成功した。

これらの特にアミノ酸の CD の関する研究の進歩により、アミノ酸などの光学活性物質の不斉起源の謎が明らかになっていくことを期待する。

#### 参考文献

- 1) W. A. Bonner: *Origins Life Evol. Biosphere* **21**, 59 (1991).
- 2) J. J. Flore, W. A. Bonner and G. A. Massey: *J. Am. Chem. Soc.* **99**, 3622 (1977).
- 3) H. Nishino, A. Kosaka, G. A. Hembury, F. Aoki, M. Miyauchi, H. Shitomi, H. Onuki and Y. Inoue: *J. Am. Chem. Soc.* **124**, 11618 (2002).
- 4) J. Bailey, A. Chrysostomou, J. H. Hough, T. M. Gledhill, A. McCall, S. Clark, F. Menard and M. Tamura: *Science* **281**, 672 (1998).
- 5) J. R. Cronin and S. Pizzarello: *Science* **275**, 951 (1997).
- 6) Y. Shindo, M. Nishino and S. Maeda: *Biopolymers* **30**, 405 (1990).
- 7) R. Kuroda, T. Harada and Y. Shindo: *Rev. Sci. Instrum.* **72**, 3802 (2001).
- 8) M. Tanaka, Y. Kodama and K. Nakagawa: *Enantiomer* **7**, 185 (2002).
- 9) O. Plashkevych, V. Carravetta, O. Vahtras and H. Ågren: *Chem. Phys.* **232**, 49 (1998).

(受付番号01077)