

HOMOCHIRALITY EMERGENCE DERIVED FROM ASYMMETRY IN NATURE

JUN-ICHI TAKAHASHI^{1,2}

¹ FACULTY OF ENGINEERING, YOKOHAMA NATIONAL UNIVERSITY

² INSTITUTE OF LASER ENGINEERING, OSAKA UNIVERSITY

(Received: 29, September, 2016 Accepted: 13, December, 2016)

Abstract

Full explanation of the origin of terrestrial bioorganic homochirality (enantiomeric domination of L-form amino acids in proteins and D-form sugars in DNA/RNA) is one of the most important problems in astrobiology. One attractive hypothesis in the context of astrobiology (cosmic scenario) has been advocated that asymmetric radiations in space, such as circularly polarized photons or spin-polarized electrons, have induced asymmetric conditions on primitive interstellar media. We are executing cooperative works between three aspects of approaching methods (observations, experiments and computations) to clarify the cosmic scenario as below:

(1) Astronomical observations of circularly polarized radiation from various star-forming regions in space, using highly sensitive polarization detecting systems settled in the astronomical observatories.

(2) Simulated experiments with polarized quantum beams from high-energy particle accelerators irradiating amino acids or sugars and their precursor molecules, and following chemical and optical measurements of enantiomeric excesses.

(3) First principal simulating calculations of asymmetric optical responses and following asymmetric chemical reactions for amino acids or sugars and their precursor molecules.

The synergy effects of the approaches are expected to resolve the problems of the origin of terrestrial biological homochirality.

自然界の対称性の破れに起因する

ホモキラリティ発現の可能性

高橋 淳一

(横浜国大 院工・大阪大 レーザー研)

1. はじめに

キラリティは「掌性」あるいは「対掌性」と訳されるとおり、相い対する左右の掌(てのひら、たなごころ)のように、互いに鏡に写った像の関係にあり(鏡像対称または鏡映対称)、それらを同一の位置関係に重ねようとして片方に回転操作を施しても互いに重なり合わない性質を指す。自然界でのキラリティの現れに関する実例を、巨視的な(地球生物レベル)視野でみた余談交じりの紹介に続き、微視的な(原子分子レベル)視野でみた本稿の主題への導入を記述したい。

(1) 巨視的な事例 - 掌と螺旋 -

巨視的な事物の身近な代表例は人体の各器官(内臓器官を除いた)における鏡像対称の関係であろう。このキラリティの性質を「問題」として最初に提起した(少なくとも文献に残されている限りで)のは、18~19世紀プロイセンの哲学者カントのようである。カントは著書『プロレゴメナ』のなかで、次のような問いを立てている。⁽¹⁾「私の手、もしくは私の耳に似ていて、あらゆる点でこれに等しいものとしては、鏡におけるその映像以上のものがありうるであろうか? それでもなお、私は、鏡に見られるような手をその現物の位置に置くことはできない。なぜなら、もしこの現物が右手であったとすると、鏡のなかの手は左手であるし、また、右耳の映像は左耳であって、この左耳は決して前者の代わりをすることはできないからである。... なぜなら、左手と右手は、互いに全く等しく、かつ似ているにもかかわらず、... それらは合致することはできないからである。一方の手の手袋は、他方の手に使用することはできない。それではこれをどう解決するか?」。カントのこのような問題意識は、認識対象に対する同一性に関わる文脈で語られており、手袋のような身近なモノを引き合いに出しているにせよ、キラリティについて「形而上的に」悩んでいるのである。

キラリティの関係にある巨視的な自然現象や人工物の例として、渦巻きやネジといった螺旋(らせん)構造である。低気圧・高気圧などに代表される気流の渦巻きは、中心への流れ込み、逆に中心からの流れ出しが右(時計)回りであるか左(反時計)回りであるかは、北半球で発生するか、南半球で発生するかで決まり、大規模なキラリティの関係にあるといえる(厳密に鏡像対象な形状で発生するとは考えにくい)。また、日常生活に使用されるネジは通常、右(時計)回りに回すと奥側に進行する(締まっていく)「右ネジ」であるが、特殊な用途に用いられる左(反時計)回りに回すと奥側に進行する「左ネジ」も製造されている。この左と右のネジも、互いにピッチや径や長さが同じに製造されていればそれらはキラリティの関係にある。ただし、全世界で「右ネジ」が優勢に使用されているのは、利き腕の問題など別の要因があると思われる。また、螺旋構造は古代から古今東西で建築様式や美術工芸品の文様などに様々な形態で採り入れられている。宗教的な意味合いを持たせたもの、民俗学的な慣習や民間に伝承されている説話に由来したもの、など多様である。キラリティに関連して、螺旋形状の左右回りに意味合いの違いが現れる例が、密教における金剛界曼荼羅図を巡回するしくみにみられる。俗界から

聖界への上昇、その逆の聖界から俗界への下降が、左右回り方向により区別され、まさに「右ネジ」「左ネジ」の関係にあるという。詳細は成書を参照されたい。⁽²⁾

(2) 微視的な事例 – 生体分子 –

地球上生物の生体を構成する分子（アミノ酸・核酸塩基・糖など）およびその集合体である高分子（タンパク質・DNA など）へと微視的な方向に観点を移し、これら単独の分子の分子構造、および、分子が集合して高分子となる際に特徴的に顕れる構造におけるキラリティを探索。

これらのうち最も簡単な構造をもつアミノ酸（アミノ基とカルボキシル基をもつ有機分子）については、生体のタンパク質を形成する α アミノ酸（同じ炭素原子にアミノ基とカルボキシル基が結合）は 20 種あり、グリシンを除いてすべてキラリティを示す。すなわち、グリシン以外の 19 種の α アミノ酸では、アミノ基とカルボキシル基が結合している炭素原子（ α 炭素）に水素が 1 個とアミノ酸の特徴的な性質を決める原子団（アミノ酸側鎖と呼ぶ）が炭素原子を介して 1 個結合している。したがって、これら 19 種の α アミノ酸では、 α 炭素の 4 本の結合手には全て異なった種類（水素・アミノ基・カルボキシル基・アミノ酸残基）の原子あるいは原子団が結合していることになる。このような分子の鏡像対称の構造は、回転操作によっても元の分子とは重ならないため、キラリティを示すといえる。グリシンの場合、 α 炭素に水素が 2 個結合しているため、鏡像対称の構造同士は回転操作によって重なってしまい、同一の立体構造と見なさざるを得ないためキラリティを示さないことになる。

アミノ酸を初めとするキラリティを示す分子に関して、左右の掌に対応しアナログカルな表現

として、左手型・右手型（L 体・D 体）という区別が付けられ（定義され）ている。グリシン以外の α アミノ酸に関してこの定義を適用すると、 α 炭素に結合している水素の側から α 炭素の方向を見たとき、カルボキシル基（C）・アミノ基（N）・アミノ酸残基（R）の並び（アルファベット順に C-N-R）が反時計回りの方を左手型（L 体）、時計回りの方を右手型（D 体）と区別する（あくまで筆者個人の慣用であることをお断りしておく）。地球上の生体分子のホモキラリティとは、例えばアミノ酸に関しては例外を除いて左手型（L 体）のみで構成されているという非対称性であり、単一のキラリティのみ、という意味で「ホモキラリティ」と呼ばれている。同様に、DNA などを構成する糖は右手型（D 体）であり（同様の定義に従うが詳細は省略）、この地球上の生体分子のホモキラリティの起源は、生命の起原にかかわる化学進化における最も重要な課題であるが、未解決のまま残されているのである。

2. ホモキラリティ発現に関する仮説

(1) ホモキラリティ発現の宇宙起源説

地球上の生体分子の非対称性（ホモキラリティ）の起源に関しては諸説があり、未だ実験的にも理論的にも解明されていない。これらの仮説のうち、アストロバイオロジーの文脈で語られる「宇宙空間に放射される円偏光により誘起された不斉反応に起因する」とする宇宙起源説（Cosmic Scenario）が古くから幅を効かせている（図 1）。

すなわち、分子雲環境中でアミノ酸、糖、核酸塩基の前駆体を含む高分子態有機物が生成される際、また、生成された有機物が隕石などに付着し宇宙空間を輸送される際に、円偏光放射の場に曝され非対称性の種が生じたという、素朴で直裁で

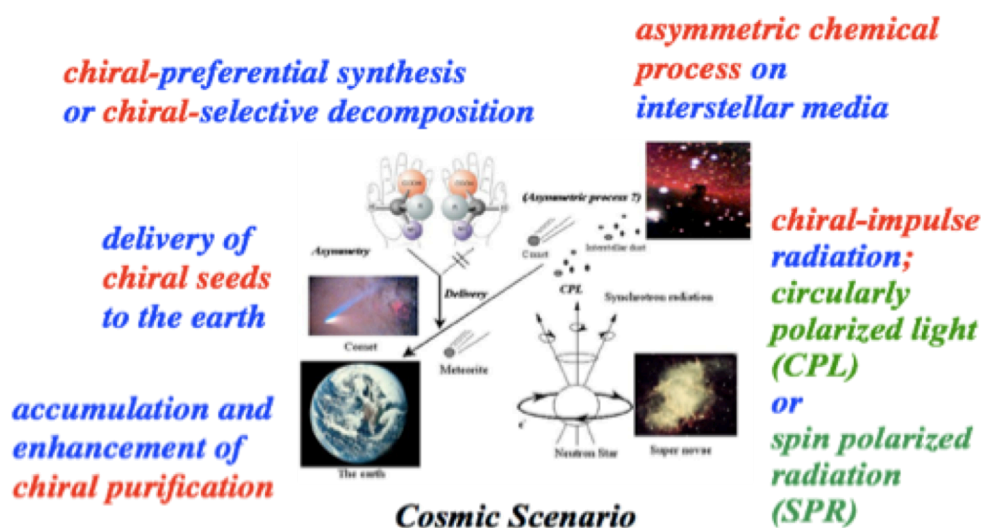


図 1. ホモキラリティ起源の宇宙シナリオ

ある分、説得力のある仮説ではある。この説は、星形成領域でダスト散乱に起因する赤外円偏光放射の発見⁽³⁾、および、隕石中有機物における L-アミノ酸エナンチオ過剰の報告⁽⁴⁾ から、アストロバイオロジストのコミュニティーから強く支持されることになっている。

ただ、この説の欠点（致命的ではないが）は、発現する非対称性の方向（L-アミノ酸優位かその逆か）が決定的ではない点である。これは自然界の円偏光放射では、ヘリシティ（電磁場ベクトルの螺旋運動方向）の符号の正負偏りは平均すれば対称的に分布し（右巻き左巻き等量）、どちらの円偏光に曝されるかは確率的には差がなく偶然性に支配されるからである。実際、星形成領域での赤外円偏光放射においても、左右円偏光の放射領域は四重極的に均等に分布している。この状況は、中性子星の捕獲電子からのシンクロトン放射による円偏光でも同様（全方向で平均すれば右巻き左巻き等量）である。

（2）自然界の対称性の破れとホモキラリティ発現

これに対し、自然界のベータ線はスピン偏極電子であり、そのヘリシティ（スピンの螺旋回転方向）の符号は、弱い相互作用によるパリティ非保存（ $W^\pm$ ボソン起因）により負だけに偏っている（左巻きのみ）。このスピン偏極電子に誘起された不斉反応により、非対称性の方向が一意的に（L-アミノ酸優位）決定されたのではないかとする説が最近取り沙汰されている。実際、隕石母天体では短寿命核の崩壊でベータ線が放出され、これが含有有機物の熱変性エネルギー源としてだけではなく、不斉反応を誘起する放射源として働いた可能性も否定できない。また、宇宙線に含まれるミュオンは、電子と同じ電荷とスピンを持つレプトンであり、有機物に対して電子と同様のスピン偏極量子として作用する可能性もある。さらに、同じく宇宙線のニュートリノとゼロでない核スピンを持つ原子核との相互作用における非対称性に起因するとの説も論じられている。⁽⁵⁾

さらに、これまで述べた偏極量子の放射による不斉反応の誘起とは立場を異にする説として、素粒子レベルに遡る自然界の対称性の破れ⁽⁶⁾ それ自身が、方向まで一意的な非対称性（L-アミノ酸優位）を導いたという内因説（Intrinsic Scenario）も注目に値する⁽⁷⁾⁽¹⁰⁾。弱い相互作用におけるパリティ非保存（ Z^0 ボソン起因）により、L-体とD-体で僅かに固有エネルギー差があることが理論計算で確認されつつある。この効果は、スピン軌道相互作用により、質量の大きな原子ほど増強されるという理論予測もあり興味は尽きない。

3. 仮説検証のための地上実験・理論計算の現状

前節で述べた二種の概念の仮説を実証する目的で、（1）高エネルギー粒子加速器からの偏極量子ビームを用いた地上模擬実験、および（2）高性能計算機を用いた第一原理量子化学計算、を進めている。以下、それらの概要を示す。

（1）偏極量子ビームを用いた地上模擬実験

前節で述べたホモキラリティ発現の宇宙起源説を地上実験で検証する目的で、宇宙に存在するとされる円偏光光源やスピン偏極量子源などの放射源を、高エネルギー粒子加速器から放射される偏極量子ビームで模擬し、分子雲環境中で星間塵などの表面に生成されつつある有機物を模擬した試料に照射する試みが近年進められている。

ここで励起源として使用されている、あるいは使用が計画されている偏極量子ビームには、

(a) 円偏光光源の模擬として、シンクロトン放射光源（自由電子レーザー、アンジュレーター、逆コンプトン散乱を含む）からの円偏光紫外ないしガンマ線

(b) スピン偏極量子源として、放射線崩壊原子からのベータ線（ヘリシティ負のみのスピン偏極電子線）、スピン偏極制御された電子加速器からの電子線（ヘリシティ正負制御可能なスピン偏極電子線）、および、陽子加速器などから副次的に発生されるミュオンなどが挙げられる。

また、照射対象である試料作製方法の例として、

(a) アミノ酸や糖などの生体有機分子、あるいはそれらの前駆分子の粉末試料を、た主にシリカガラスやフッ化アルカリガラスなどの基板（Greenberg のモデル⁽¹¹⁾）に基いた星間塵表面を模擬）上に、真空蒸着などにより昇華させ固体薄膜として固定する

(b) 同様の分子の溶液を石英容器あるいは多孔質シリカ（星間塵内部構造を模擬）に充填するなどの方法により、星間塵環境を再現した系が用いられる。

発現する光学活性の検出、分析には、主に放射光円二色性分光法（左右の円偏光に対する吸収の差を検出）⁽¹²⁾⁽¹³⁾ およびキラルカラムを用いたクロマトグラム法（エナンチオ過剰を D 体・L 体の分離比として、検出）が用いられる。

既にこれらの偏極量子ビーム照射実験の結果が報告されている。特に、紫外円偏光シンクロトン放射光照射によるアミノ酸（イソバリン水溶液、フェニルアラニン固体薄膜）やアミノ酸前駆体中のアラニンへのエナンチオ過剰導入⁽¹⁴⁾⁽¹⁶⁾、および紫外円偏光自由電子レーザーおよびアンジュレーター光照射によるアミノ酸（アラニン、イソバリンなど）固体薄膜への光学活性発現⁽¹⁷⁾ が注目される。これらの照射実験では、出発物質のアミノ酸前駆体については模擬大気に陽子線を照射した後の抽出物⁽¹⁸⁾ で基本的にキラルではなく、含まれるアラニンにエナンチオ過剰は無い。また同様にアミノ酸固体薄膜は DL 等量のアキラルなアミノ酸結晶から生成された固体薄膜であり、こちらも光学活性の無い状態である。これらへの円偏光照射実験の結果、照射する左および右円偏光により対称的な方向のエナンチオ過剰あるいは光学活性が発現している。これらは第2章（1）節で述べた発現する非対称性の方向が決定的ではないが、光源との位置関係に対応した非対称性の発現の検証実験として重要である。

さらに現在、円偏光ガンマ線やヘリシティ正

負制御されたスピン偏極電子線の照射実験も試行ないし計画が進行中であり、自然界の非対称源とキラリ発現との関連解明に向けたものとして注目される。

また最近、出発物質のアミノ酸として構造的にキラリでないグリシンおよびその前駆分子であるヒダントインの固体薄膜に、紫外円偏光自由電子レーザーおよびアンジュレータ照射により光学活性が発現するという注目すべき結果も得られている⁽¹⁹⁾。この結果は、第2章(1)節で述べた「円偏光放射の場に曝されて生じた非対称性の種」として、従来安易に言及されている「D体・L体のどちらかが円偏光に曝されて壊された結果非対称が生じた」という説に重大な疑問を投げかける結果であり、円偏光に代表される偏極量子ビームの役割が単なる不斉分解だけではない、構造転移や励起状態などの非対称性の効果をもたらすというパラダイムを構築すべきであることを如実に示すものであろう。

(2) 第一原理量子化学計算

前節で述べた地上検証模擬実験を理論的に支援するための手段として、高性能計算機による第一原理量子化学計算を用いて、主に円二色性スペクトルの予測シミュレーションを行い、実測と比較することにより、発現した光学活性の素性を明らかにする試みを実験と並行して進めている。既にいくつかの異なった手法による計算結果が報告されており、少なくとも紫外から軟X線領域でのアミノ酸や糖の本来の(偏極量子ビーム照射前の)円二色性スペクトルの再現にはある程度成功している。今後の課題として、偏極量子ビーム照射により発現する構造転移や励起状態などの非対称性の関連を、円二色性スペクトルの第一原理量子化学計算だけではなく、時間を追った微視的な挙動に関する分子動力学計算との併用、あるいは、時間分解の放射光利用構造解析との協働が重要であろう。

4. 今後の方向

本研究は、平成25-26年度 自然科学研究機構新分野創成センター 宇宙における生命研究分野プロジェクト および 平成27年度 自然科学研究機構 アストロバイオロジーセンタープロジェクトにおける「実験・観測・計算シナジーによる自然界における生体分子の非対称性起源の解明」の活動として進められた。本プロジェクトでは、宇宙観測、地上実験、理論計算の3つの方向から本稿で述べた問題に取り組む体制を整え、この分野の世界的な研究拠点を形成することを目指す活動を進めた。今後も、放射線物理、素粒子物理、宇宙線物理など関連領域の研究分野間の協力による本研究分野の発展が望まれる。

参考文献

1. イマヌエル・カント 著「プロレゴメナ」湯本和男 訳 (1783年) 超越論の主題問題 第一篇 第十三節 (理想社 カント全集 第六巻 p.243) .
2. 千田稔 著「うずまきは語る - 迷宮への求心性 - 」

- (1991年) (福武書店 Fukutake Books p.136) .
3. J. Bailey, A. Chrysostomou, J. Hough, T. Gledhill, A. McCall, S. Clark, F. Menard, M. Tamura, "Circular polarization in star-formation regions: Implications for biomolecular homochirality" Science 1998, 281, 672-674.
4. J. R. Cronin, S. Pizzarello, "Enantiomeric excesses in meteoritic amino acids" Science 1997, 275, 951-955.
5. R. N. Boyd, "Stardust, Supernovae and the Molecules of Life - Might We All Be Aliens? -" (2012) Chap.5 "Amino Acids and Chirality" (Springer, p.p.87-106)
6. 林青司 著「CP対称性の乱れ -小林・益川模型から深める素粒子物理-」(2012年) 第2章 素粒子の弱い相互作用における離散的対称性の乱れ (サイエンス社 SGC ライブラリー91 p.p.10-29) .
7. 黒田玲子 著「生命世界の非対称性 - 自然はなぜアンバランスが好きか - 」 (1992年) 第7章 生物界はどのようにして完全に左右非対称になったのか? - 素粒子の世界、宇宙の非対称、そして生命の起源 - (中央公論社 中公新書 p.p.177-212) .
8. 柳澤桂子 著「左右を決める遺伝子 - からだの非対称性はなぜ生じるのか - 」 (1997年) 第2章 進化の中の右と左 (講談社 ブルーバックス B-1155 p.p.26-54) .
9. クリス・マクマナス著「非対称の起源 - 偶然か必然か - 」大貫昌子 訳 (2006年) 第6章 アミノ酸は左利き (講談社 ブルーバックス B-1532 p.p.26-54) .
10. ビエル・ルイジ・ルイージ著「創発する生命 - 化学的起源から構成の生物学へ - 」白川智幸・郡司ベギオ・幸夫 訳 (2009年) 第3章 前生物的化学における選択 - なぜ「あれ」でなく「これ」なのか? (NTT出版 p.p.53-76) .
11. Y. Takano, T. Kaneko, K. Kobayashi, J. Takahashi, "Asymmetric photolysis of (DL)-isovaline by synchrotron radiation" Orig. Life Evol. Biosph. 2002, 32, 447-448.
12. J. Takahashi, "Asymmetric photolysis of thin solid film of aromatic amino acid with circularly polarized light". Orig. Life Evol. Biosph. 2006, 36, 280-282.
13. Y. Takano, J. Takahashi, T. Kaneko, K. Marumo, K. Kobayashi, "Asymmetric synthesis of amino acid precursors in interstellar complex organics by circularly polarized light" Earth Planet. Sci. Lett. 2007, 254, 106-114.
14. J. Takahashi, H. Shinojima, M. Seyama, Y. Ueno, T. Kaneko, K. Kobayashi, H. Mita, M. Adachi, M. Hosaka, M. Katoh, "Chirality Emergence in Thin Solid Films of Amino Acids by Polarized Light from Synchrotron Radiation and Free Electron Laser" Int. J. Mol. Sci. 2009, 10 3044-3064
15. K. Kobayashi, T. Kaneko, J. Takahashi, Y. Takano, "High molecular weight complex organics in interstellar space and their relevance to origins of life. In Astrobiology: From simple molecules to primitive life"; Basiuk, V., Ed.; American Scientific Publisher: Valencia, CA, USA, 2008.
16. J. M. Greenberg, A. Kouchi, W. Niesson, H. Irth, J. van Paradijs, M. de Groot, W. Hermsen, "Interstellar dust, chirality, comets, and the origins of life: life from dead stars?" J. Biol. Phys. 1994, 20, 61-70.
17. K. Matsuo, Y. Matsushima, T. Fukuyama, S. Senba, K. Gekko, "Vacuum-ultraviolet circular dichroism of amino acids as revealed by synchrotron radiation spectrophotometer" Chem. Lett. 2002, 31, 826-827.
18. U. J. Meierhenrich, J.-J. Filippi, C. Meinert, J. H. Bredehöft, J. Takahashi, L. Nahon, N. C. Jones, S. V. Hoffmann, "Circular Dichroism of Amino Acids in the Vacuum-Ultraviolet Region" Angewandte Chemie Int. Ed. 49 7799-7802 (2010)
19. J. Takahashi et al. in preparation.