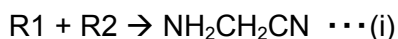


## 星間におけるアミノ酸前駆体の合成経路の理論的研究

(埼玉大院理工) ○上野啓二, 菅原修一, 高柳敏幸

宇宙空間における生体分子の観測は地球の生命の起源を理解する上で重要なテーマである。星間分子の観測が始まって以来、現在までに 150 種類以上の星間分子が発見されており、の中にはグリシンの前駆体であるアミノアセトニトリル  $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CN}$ <sup>[1]</sup> など生物が生じるために重要な分子も含まれている。しかし、多くの星間分子が発見されている一方で、その生成過程はよく分かっていない。実験・理論共に宇宙空間を模した環境での研究が行われている。2008 年に、*Hynes et al.* によって、宇宙塵上において  $1 \text{ kcal mol}^{-1}$  程度の反応障壁を越えて  $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CN}$  が生成する反応経路が提唱された<sup>[2]</sup>。この反応は水による触媒効果によって反応が起こりやすくなっているが、表面での水分子が反応に与える影響は実験的にまだよくわかっていない。

そこで、本研究では、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<sup>[3]</sup>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、探索は比較的良い構造を与える 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。

現在、計算の途中であるがこれまで GRRM によって得られた(i)の反応経路の一部を示したのが Fig. 1 である。Fig. 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  $\text{NH}_2$  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  $\text{NH}_2 + \text{ケイミン } \text{CH}_2\text{CNH}$  反応についてより詳細に解析した結果が Fig. 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  $\text{CH}_2\text{CNH}$  の N からの H の引き抜き反応の方が  $5 \text{ kcal mol}^{-1}$  程度であり、付加反応の反応障壁は  $5 \text{ kcal mol}^{-1}$  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。

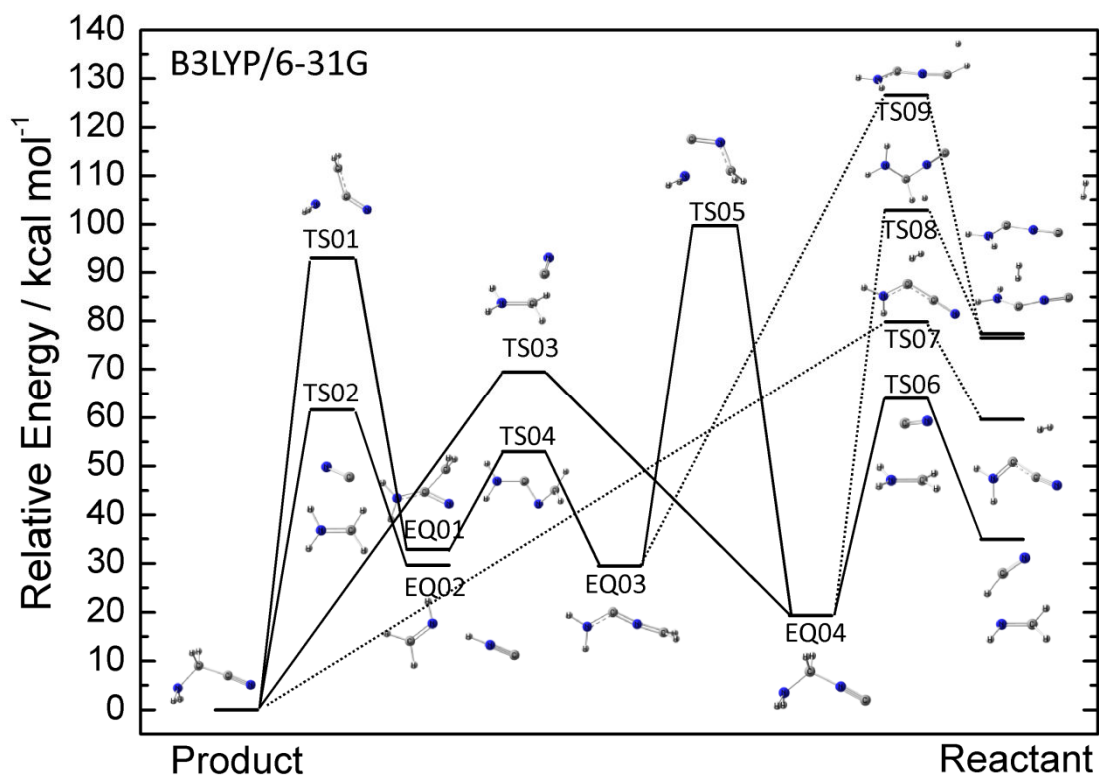


Fig. 1 GRRM によって得られた反応経路(i)の相対エネルギー図

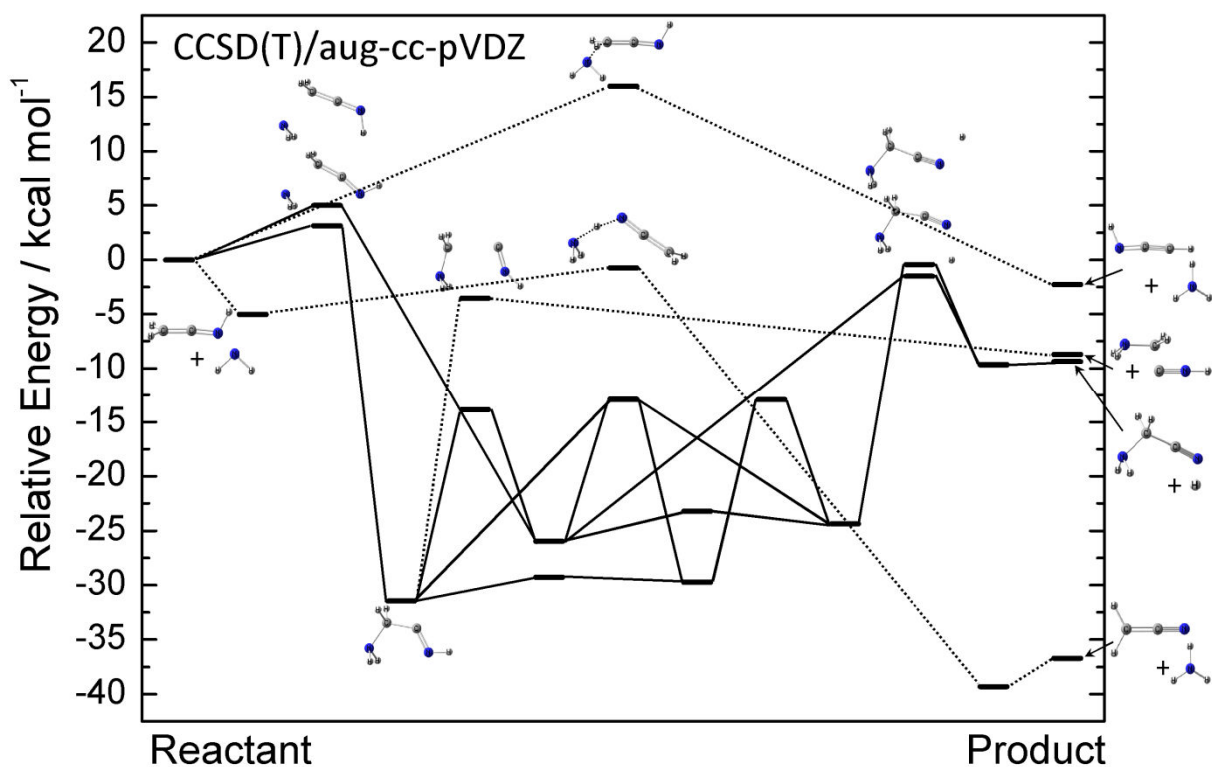


Fig. 2 反応経路(ii)の相対エネルギー図.実線は  $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CN} + \text{H}$  の生成経路.点線はそれ以外の生成物の経路を示す.

[1] A. Belloche, K. M. Menten, C. Comito, et al. *A&A* **482** ( 2008 ) 179.

[2] D. M. Koch, C. I. Toubin, G. H. Peslherbe, J. T. Hynes, *J. Phys. Chem. C* **112** ( 2008 ) 2972.

[3] K. Ohno, S. Maeda, *Chem. Phys. Lett.* **384** ( 2004 ) 277.