



Title	隕石中の有機化合物の起源と生成機構
Author(s)	奈良岡, 浩
Citation	低温科学, 78, 265-275
Issue Date	2020-03-24
DOI	https://doi.org/10.14943/lowtemsci.78.265
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/77793
Type	departmental bulletin paper
File Information	30_p265-275.LT78.pdf



隕石中の有機化合物の起源と生成機構

奈良岡 浩^{1)*}

2019年9月7日受付, 2019年11月15日受理

始原的な炭素質隕石中には非常に多くの有機化合物が存在する。しかし、分析の困難さから、それら有機化合物の同定は未だに限られている。そのため隕石有機分子の起源や生成機構はほとんどわかっていない。本研究では炭素質隕石中に含まれる可溶性有機化合物を高分解能質量分析によって解析し、多くの CHN 組成からなるアルキル同族体を同定した。これらは簡単なアルデヒドとアンモニアから炭素伸長反応を経て生成したと考えられる。

Origin and formation mechanism of organic compounds in meteorites

Hiroshi Naraoka¹

Soluble organic compounds in carbonaceous meteorites were studied using high-resolution mass spectrometry equipped with high-performance liquid chromatography (HPLC). More than 600 compounds consisting of C_nH_mN and $C_nH_mN_2$ were detected in the methanol extracts of CM and CR chondrites. These alkylated N-heterocyclic homologs may have been synthesized from simple aldehydes (e.g., HCHO and CH_3CHO) and ammonia in meteorite parent bodies. The complex mixture of organic compounds detected in the meteorites may have evolved from the simple molecules observed in molecular clouds.

キーワード：炭素質隕石, 有機分子, 起源, 生成機構, 高分解能質量分析

Carbonaceous meteorite, Organic molecule, Origin, Formation mechanism, High-resolution mass spectrometry

1. はじめに

宇宙において最も存在度の高い元素である H, He, C, O, N は、反応性の乏しい He を除いて、互いに結合して有機分子を形成する。その元素分布は星の形成領域である分子雲、活動中の星、および星の死後の惑星状星雲においても変わらない。星間空間にはその元素組成を反映して、さまざまな有機分子が観測される。2019 年時点で約 200 種類の星間分子が発見され、そのうち約 150 種類は有機分子である (表 1, 理科年表, 2019)。赤外線領域

で発見されたフラレーン類 (C_{60} , C_{70}) などを除けば、星間分子のほとんどは電波観測で同定され、原子数が数個程度からなる比較的小さな分子である。とくに存在度の高い分子としては H_2 , CO, H_2O , NH_3 , HCHO, HCN, CH_3OH などが知られている。これらの比較的簡単な星間有機分子と隕石中に見出されるような複雑な有機分子との関係があるかないかは謎である。

太陽系で最も始原的な物質である炭素質隕石には重量にして約 3% までの炭素と 20% までの水が含まれる。炭素として超微量 (ppb レベル) 含まれるダイヤモンドと

*連絡先

奈良岡 浩

九州大学 大学院理学研究院地球惑星科学部門, 惑星微量有機化合物研究センター

〒819-0395 福岡市西区元岡 744

e-mail: naraoka@geo.kyushu-u.ac.jp

1) 九州大学 大学院理学研究院地球惑星科学部門, 惑星微量有機化合物研究センター

Department of Earth and Planetary Sciences and Research Center for Planetary Trace Organic Compounds, Kyushu University, Fukuoka, Japan

表 1：電波望遠鏡で発見された星間分子

分子イオン：HCO ⁺ , HOC ⁺ , HCS ⁺ , N ₂ H ⁺ , HCO ₂ ⁺ , H ₂ CN ⁺ , SO ⁺ , CF ⁺
無機化合物：H ₂ , H ₃ ⁺ , OH [*] , O ₂ , NO, N ₂ O, HNO, NS, SH, SO, SiO, SiN, SiS, SiH ₄ , HCl, HF, NaCl, KCl, AlF, AlCl, H ₂ O, H ₃ O ⁺ , H ₂ S, SO ₂ , FeO, HN, NH ₂ [*] , NH ₃ , N ₂
アルコール，エーテル：CH ₃ OH, C ₂ H ₅ OH, CH ₂ CHOH, (CH ₃) ₂ O
アルデヒド，ケトン：H ₂ CO, H ₂ CCO, CH ₃ CHO, C ₂ H ₅ CHO, C ₂ H ₅ OCHO, HCCCHO, CH ₂ OHCHO, (CH ₃) ₂ CO, HCO [*]
酸・エステル：HCOOH, CH ₃ COOH, HCOOCH ₃
アミン・イミン・アミド：NH ₂ CN, NH ₂ CHO, CH ₃ NH ₂ , CH ₂ NH, CH ₃ CHNH, CH ₃ CONH ₂
シアン・イソシアン：HCN, HNC, H ₂ CN, CH ₂ CN [*] , CH ₃ CN, CH ₃ NC, CH ₃ CH ₂ CN, CH ₂ CHCN, HNCO, CH ₂ CCHCN, H ₂ NCH ₂ CN
含イオウ化合物：OCS, HNCS, H ₂ CS, CH ₃ SH, C ₂ S
含リン化合物：CP, PN, PO, HCP
含金属化合物：MgCN, MgNC, KCN, NaCN, AlNC, SiCN, SiNC
環状分子： <i>c</i> -C ₃ H ₂ , <i>c</i> -C ₃ H, <i>c</i> -SiC ₂ , <i>c</i> -C ₂ H ₄ O, <i>c</i> -H ₂ C ₃ O, <i>c</i> -C ₆ H ₆ , <i>c</i> -C ₆ H ₅ CN, C ₆₀ , C ₇₀
直鎖炭素鎖化合物：HCN, HC ₃ N, HC ₅ N, HC ₇ N, HC ₉ N, HC ₁₀ N, CH [*] , H ₂ C, C ₂ , C ₂ H [*] , C ₂ H ₂ , C ₃ H [*] , C ₄ H [*] , C ₅ H [*] , C ₆ H [*] , CO, CO ₂ , C ₂ O, C ₃ O, CN [*] , C ₃ N [*] , CS, CCS [*] , C ₃ S, CSi [*] , C ₄ Si

(* はラジカルを表す)

(理科年表, 2019 より)

グラファイト，炭化ケイ素はプレソーラー（前太陽系）粒子として盛んに研究されている．また，数十から数百 ppm で炭酸塩が含まれ，隕石母天体上での水質変成によって形成された．これら以外の炭素は有機物として存在する（例えば Pizzarello et al., 2006; Remusat, 2015）．隕石有機物のほとんどは溶媒に溶けない不溶性有機物（Insoluble Organic Matter, IOM）としてアモルファス状態で存在している．数個の芳香環からなる骨格を脂肪族炭化水素が架橋し，N, O, S などがヘテロ芳香環や官能基として結合している化学構造モデルが提案されている（Derrene and Robert, 2010）．隕石毎にその脂肪族／芳香族比およびヘテロ原子の割合は異なり，分子量も数千程度と考えられているがはっきりとわかっていない．IOM は溶媒に溶けず，イオン化も難しいことから分光学的手法または熱分解や化学分解，イオンプローブなどを用いて研究されている．

一方で，水や有機溶媒に可能な有機物は可溶性有機物（Soluble Organic Matter, SOM）と呼ばれ，隕石有機物の約 3 割までを占めている．その存在量は隕石の種類によって大きく変動するが，その全容はほとんどわかっていない．SOM は IOM に比較して低分子であるために化合物レベル・分子レベルで分析でき，地球外有機分子の反応および生成過程の解析が可能である．本稿では科研費・新学術領域研究「宇宙分子進化」で行われた SOM の化学構造の解析と宇宙における分子進化について紹介する．

2. これまでの隕石有機化合物研究

これまでに隕石中に発見された代表的な有機化合物を図 1 に示す．これらは極性溶媒である水から非極性溶媒であるヘキサンなど様々な溶媒を利用して隕石から抽出し，興味ある有機化合物の標準試料との比較によって同定・定量されてきた．対象とする特定の化合物が「あるか・ないか」を決める研究であった．これらのほとんどの研究はガスまたは液体クロマトグラフィー質量分析法（Gas Chromatography/Mass Spectrometry, GC/MS または Liquid Chromatography/MS, LC/MS）によって，「分離」と「質量分析」を用いて分析されている．

例えば，アミノ酸の光学異性体分析は隕石の熱水抽出物を酸加水分解し，GC/MS の場合にはエステル化とアシル化を行い，揮発性化合物に誘導体化してから光学異性体分離能を持った固定相としたキャピラリーカラムを用いて分析が行われる（例えば Koga and Naraoka, 2017）．これらの研究により，隕石中から約 100 種類のアミノ酸が発見された（Burton et al. 2012）．これら特定の化合物の存在を研究する場合には，必然的に対象とする化合物群のみの生成機構を考察することになる．例えば，アミノ酸とヒドロキシ酸の協奏反応による合成には以下のメカニズムが提案されている（Peltzer et al., 1984）．



（ストレッカー反応）



（シアノヒドリン合成）

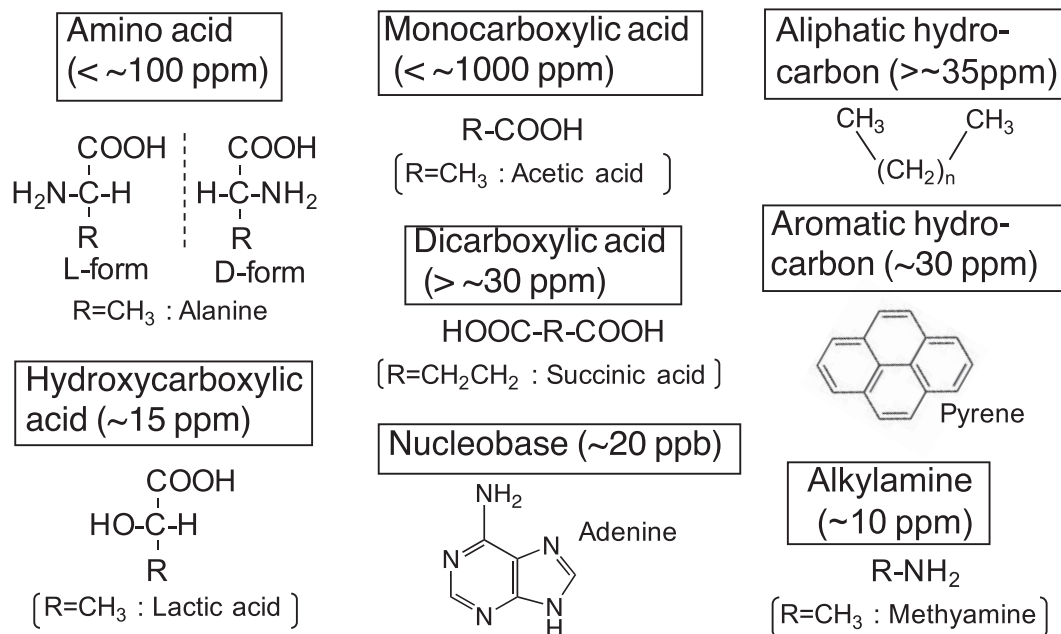


図1：隕石中に発見された典型的な有機化合物

現在までに、アミノ酸のほかに、カルボン酸や炭化水素など約 1000 種類の有機化合物が隕石中から発見されている (Pizzarello et al., 2006)。しかし、後述するように隕石有機物は非常に多くの化合物の複雑な混合物であり、このような対象を限定したターゲット分析では地球外での有機化合物の化学進化を解明するのは困難である。

3. 超高分解能質量分析

今世紀に入って質量分析の手法は大きく発展し、さまざまなイオン化および超高分解能で質量分析を行うことが可能になった。フーリエ変換イオンシクロトロン共鳴質量分析法 (Fourier Transform-Ion Cyclotron Resonance/Mass Spectrometry, FT-ICR/MS) では数百万の質量分解能で有機化合物を分析できる。ここで質量分解能 $m/\Delta m$ は、イオン質量 100 の化合物を 0.0001 の質量差まで見分けることができれば、質量分解能 10 万である。このような高分解能質量分析では、これまではあまり考慮されて来なかった電子質量まで計算する必要がある。一例として、約 30 万の質量分解能でエレクトロスプレーイオン化によって、天然カフェインにプロトン付加した質量スペクトル $[\text{C}_8\text{H}_9\text{N}_4\text{O}_2 + \text{H}]^+$ を図 2 に示す。最も強い強度をもつ同じ同位体から構成されるモノアイソトピック質量 m/z 195.0877 の他に、その安定同位体 ^{13}C , ^{15}N , D, ^{18}O の一置換体, $^{13}\text{C}_2$, $^{13}\text{C}^{15}\text{N}$ の二置換体も測定される。質量分解能が 10 万以上あれば超高

分解能質量分析と呼ばれ、モノアイソトピック質量の精密質量から化合物の組成式を一義的に決定することができる。

多くの有機化合物が発見された Murchison 隕石を種々の溶媒で抽出した試料を FT/ICR-MS を用いて質量分解能約 90 万で分析したところ、CHO, CHOS, CHNO, CHNOS 組成からなる約 5 万の負イオン質量ピークを同定し、そのうち約 14,000 は唯一の元素組成に帰属することができた (Schmitt-Kopplin et al., 2010)。隕石中には CH, CHN 組成からなる化合物も存在するし、また、一つの元素組成には多くの構造異性体が存在するので、現在までに隕石中に同定された有機化合物は実際に存在するもののおそらく数%以下である。質量分析のみでは有機化合物の構造を特定することは難しく、特に非常に複雑な混合物である地球外有機化合物の同定には分子の親水性・疎水性や官能基などを利用したクロマトグラフィーの手法が必須である。

4. 隕石有機化合物の液体クロマトグラフィー／超高分解能質量分析

本研究では隕石に含まれる SOM を高速液体クロマトグラフィー (HPLC)／超高分解能質量分析 (HRMS) によって網羅的に解析した。試料としては、今まで多くの有機化合物研究がなされてきた Murchison (CM2)、および Murray (CM2)、南極産 Yamato 002540 (CR) の炭素質隕石を用いた。粉末試料をヘキサン、ジクロロメタ

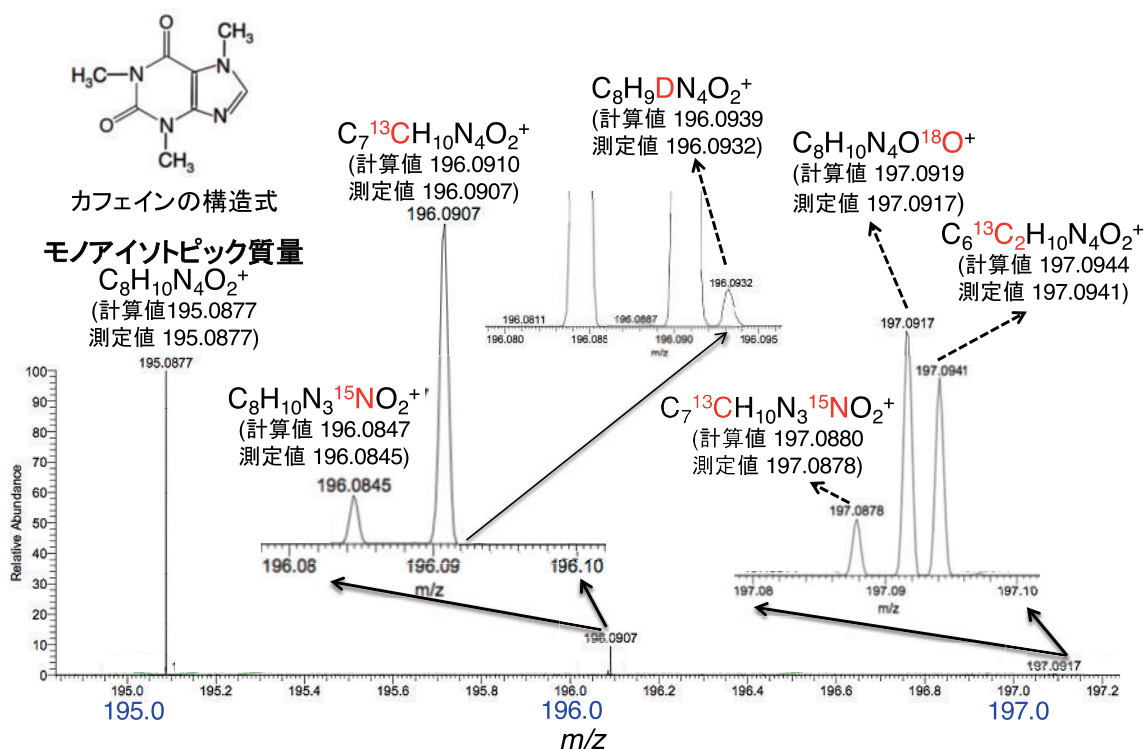


図2：天然カフェインの電子スプレーイオン化による超高分解能質量スペクトル
 (質量分解能 $m/\Delta m \sim 300,000$) : $[C_8H_{10}N_4O_2 + H]^+$

ン、メタノール、水を順次用いて超音波抽出を行った。今回は抽出有機物量が多く、分子の多様性が高いメタノール抽出物について分析した。抽出試料を親水性相互作用クロマトグラフィー (HILIC) によるアミドカラム、または逆相分配によるオクタデシル (C18) カラムを用いた LC により分析した。溶離液はアセトニトリル／水の組成比を変化させて分離溶出後、エレクトロスプレーイオン化 (ESI) によって、HRMS としてオービトラップ質量分析計を用いて正イオンを分析した。質量分解能は m/z 200 において約 14 万であった。

Murchison 隕石のメタノール抽出液を HPLC/HRMS によって分析した全イオンクロマトグラム (TIC) と前半部分のマススペクトルを図3に示した。強度の強いピークは質量数 120 から 300 の範囲にわたって、 m/z 14.0156 おきに 2 系列存在した。14.0156 の質量差はメチレン鎖 ($-CH_2-$) の違いを反映しており、2つの系列はそれぞれ $C_nH_{2n-4}N^+$ 、 $C_nH_{2n-6}N^+$ の組成式 (n は整数) で表されるアルキル同族体化合物であることが判明した。さらに強いピークにエネルギーを与えて開裂させる多段階質量分析 (いわゆるマスマス分析) を行うと、その開裂イオンもまた CH_2 飛びに存在した (図4)。これは窒素が鎖状構造ではなく、比較的安定な環状構造として存在することを示唆する。また、 $C_nH_{2n-4}N^+$ は ESI の際にプロトン (H^+) が付加していることから、 $C_nH_{2n-5}N$ で表

される環状化合物はピリジンである。この基本骨格は不飽和度 4 であり、分析で観測される最小のイオン質量 $C_5H_6N^+$ (m/z 80.0495) にも一致する。メチル基やエチル基が結合したピリジンのクロマトグラム上での保持時間も一致することから、 $C_nH_{2n-5}N$ はアルキルピリジンと同定できた (Yamashita and Naraoka, 2014)。 $C_nH_{2n-6}N^+$ 系列は炭素数 8 以上で観測されることと不飽和度 5 であることから、アルキル鎖部分に二重結合を 1 つ持つ不飽和アルキルピリジンと考えられる。また、クロマトグラフィーを用いることにより、全く同じ化学組成式を持った化合物でも複数の構造異性体が判明した (図5)。その炭素数分布範囲は特徴的であり、極性も異なる。溶出時間が早いもの (X) はアルキルキノリン、次は (Y) 不飽和アルキル鎖のついたピリジンである。3 番目 (Z) の同族体の構造はまだ不明だが、炭素数 16 以上の大きな基本骨格を持ったより親水性の性質を持つ化合物であることがわかる (水がより多い系の溶離液で溶出するため)。

クロマトグラム後半ピーク (図6の赤線部分) のマススペクトルを図6の下部に示した。強い特徴的なピークは $C_nH_{2n-1}N_2^+$ で表される 14.0156 飛びの窒素 2 個を含むアルキル同族体化合物である。多段階質量分析において、この同族体化合物の窒素 2 つとも環状構造の中に存在していた。標準化合物の保持時間との比較により、 $C_nH_{2n-1}N_2^+$ の同族体はアルキルイミダゾールと同定され

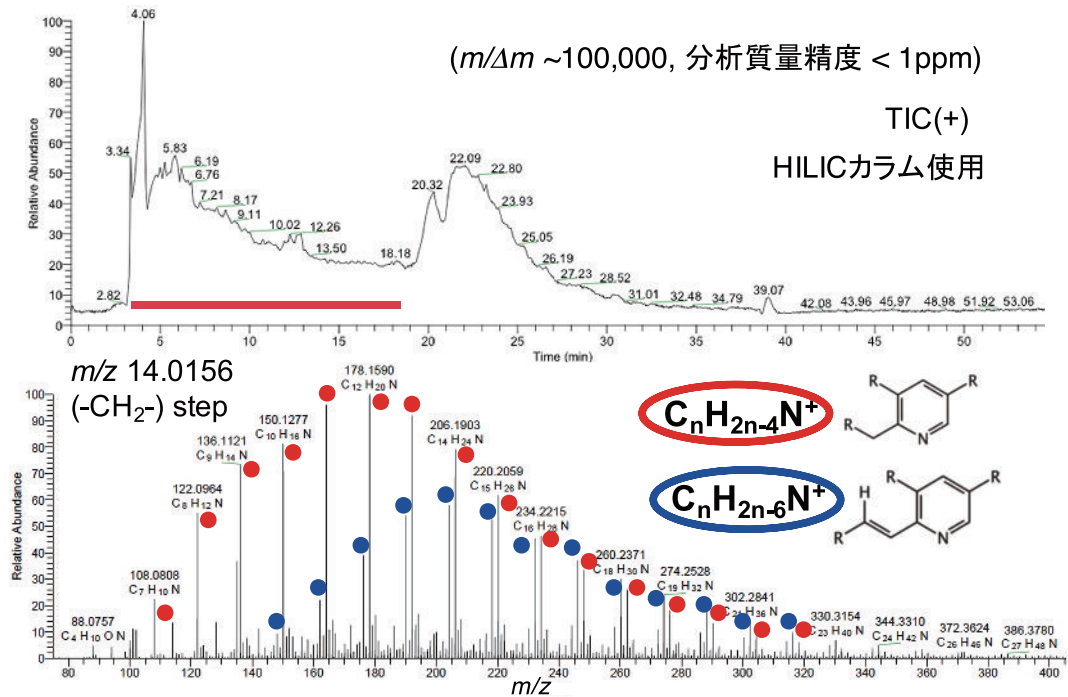


図3：Murchison 隕石のメタノール抽出物の HPLC/HRMS による全イオンクロマトグラム（TIC，上図）と前半部（赤線）のマスペクトル（下図）

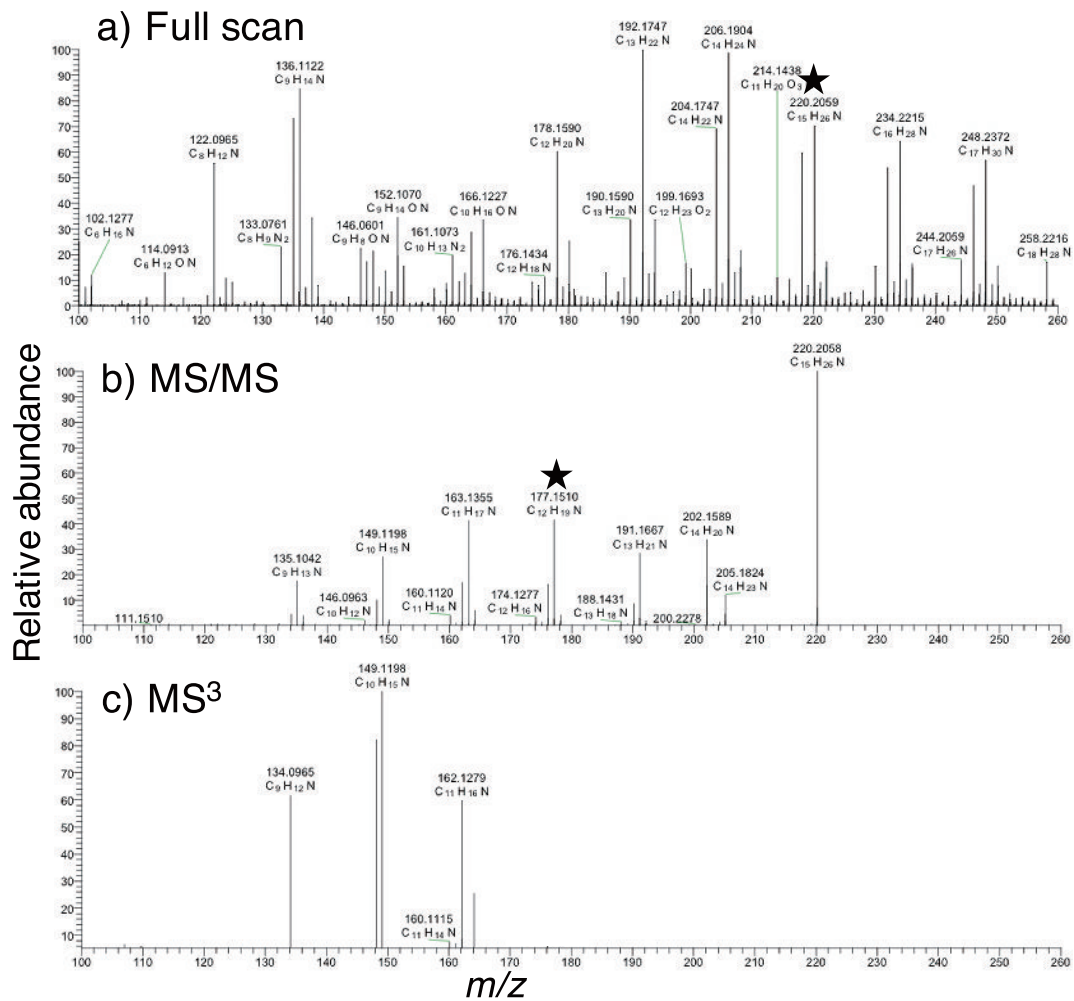


図4： $C_{15}H_{26}N^+$ の MS/MS および MS³ 分析（★：衝突誘起解離したイオン質量ピーク）

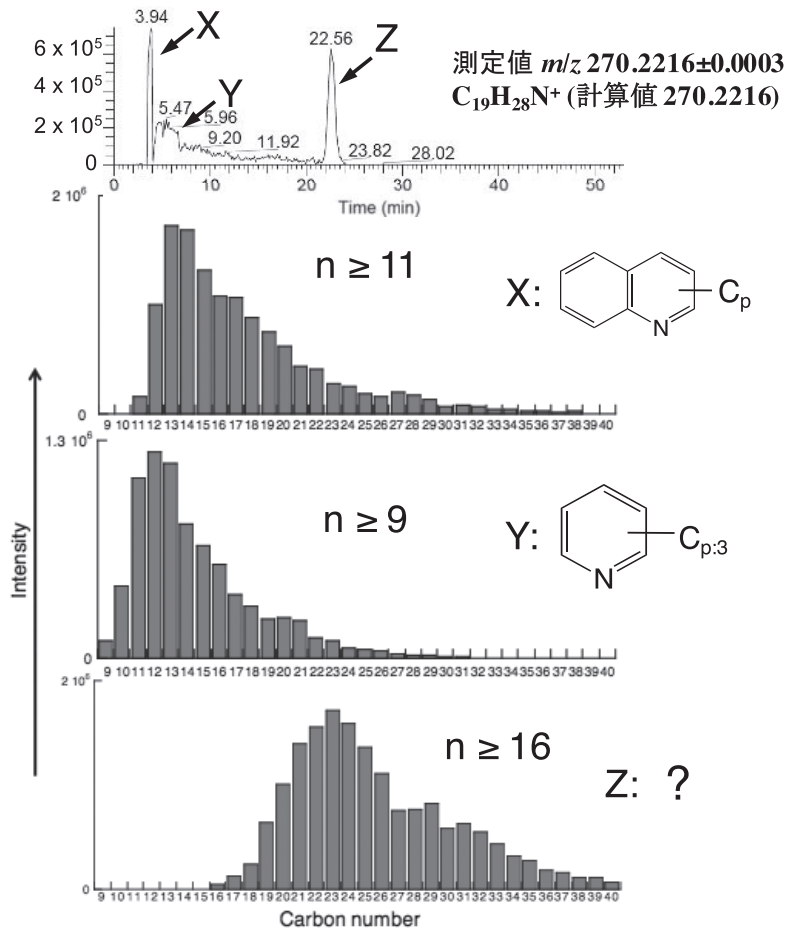


図 5: 3つの異なる $C_nH_{2n-10}N^+$ 同族体系列の分子分布 (C_p は環構造に p 個の炭素鎖が, $C_{p:3}$ は p 個の炭素鎖中に二重結合が3つあることを示す)

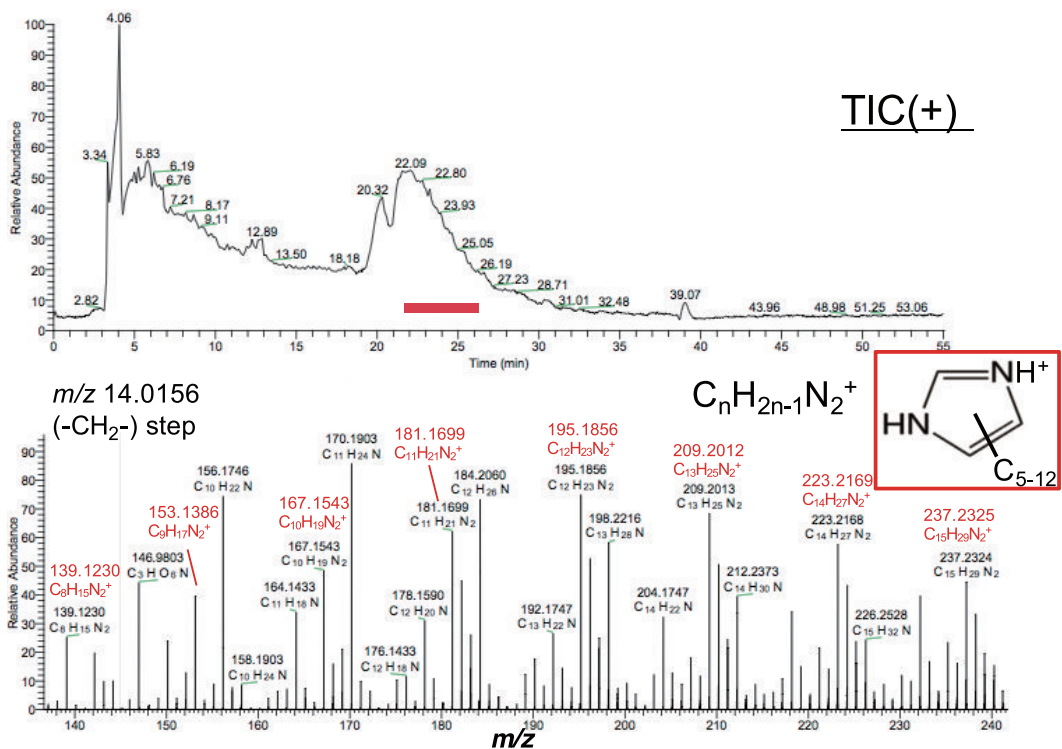


図 6: Murchison 隕石のメタノール抽出物中の $C_nH_{2n-1}N_2^+$ 同族体

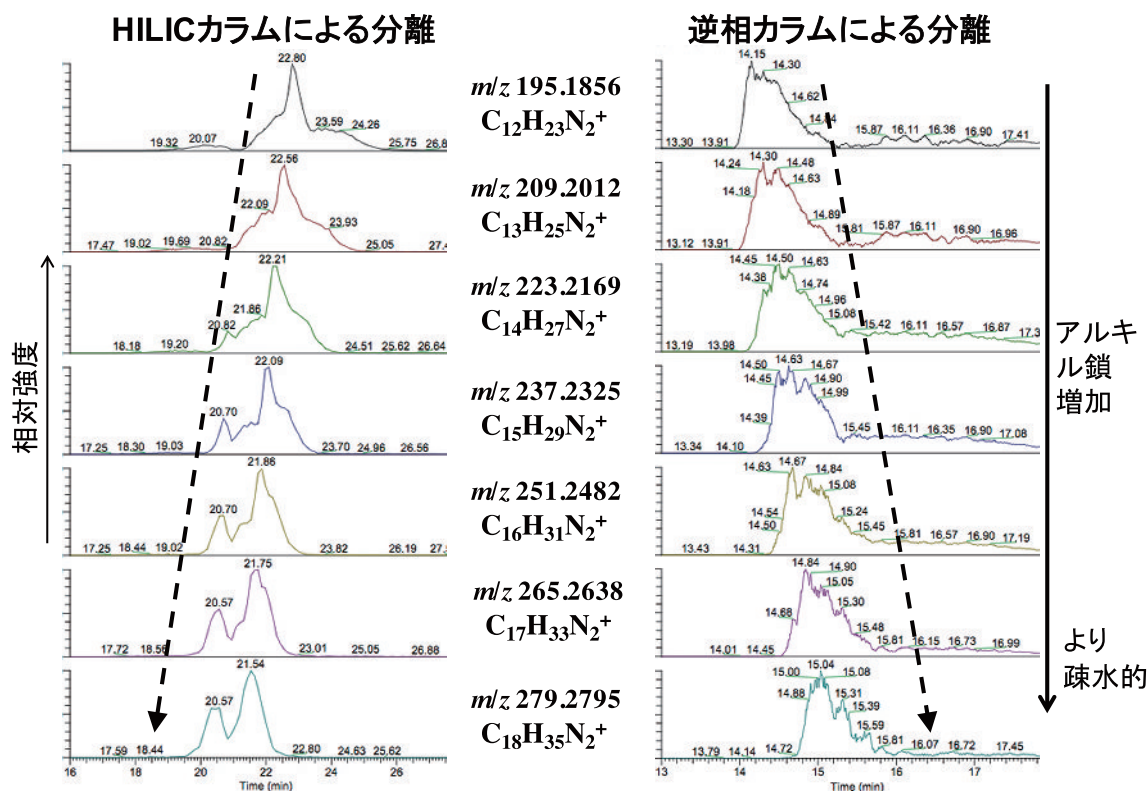


図7：異なる HPLC によるアルキルイミダゾールの分離

表2：超高分解能質量分析によって Murchison 隕石のメタノール抽出物に見出された CHN と CHN₂ 化合物の数

CHN	n	No.	CHN ₂	n	No.
C _n H _{2n+4} N ⁺	5-25	21	C _n H _{2n+3} N ₂ ⁺	9-19	11
C _n H _{2n+2} N ⁺	6-31	26	C _n H _{2n+1} N ₂ ⁺	6-21	16
C _n H _{2n} N ⁺	5-35	31	C _n H _{2n-1} N ₂ ⁺	5-35	31
C _n H _{2n-2} N ⁺	8-36	29	C _n H _{2n-3} N ₂ ⁺	10-35	26
C _n H _{2n-4} N ⁺	5-41	37	C _n H _{2n-5} N ₂ ⁺	6-40	35
C _n H _{2n-6} N ⁺	8-42	35	C _n H _{2n-7} N ₂ ⁺	7-40	34
C _n H _{2n-8} N ⁺	11-40	30	C _n H _{2n-9} N ₂ ⁺	8-40	33
C _n H _{2n-10} N ⁺	8-40	33	C _n H _{2n-11} N ₂ ⁺	10-40	31
C _n H _{2n-12} N ⁺	11-45	35	C _n H _{2n-13} N ₂ ⁺	10-41	32
C _n H _{2n-14} N ⁺	13-45	33	C _n H _{2n-15} N ₂ ⁺	12-30	18
C _n H _{2n-16} N ⁺	13-37	25	C _n H _{2n-17} N ₂ ⁺	13-20	12
Total		335	Total		279

た (Naraoka et al. 2017). 多くの化合物が複雑に混合している試料では異なるクロマトグラフィー (異なる原理に基づくカラムによる分離) が有効である. 例えば, 隕石のメタノール抽出物を HILIC または逆相分配クロマトグラフィーで分析した場合の化合物の溶出パターンは異なる (図 7). 同じイミダゾール同族体系列でも炭素水素鎖が大きくなるにつれて (より疎水的になる), HILIC では溶出時間は早くなり, 逆相では溶出時間が遅くなる. どちらも一定時間間隔で溶出ピークがシフトするので,

同じ基本骨格をもつ同族体であることを示す.

5. 隕石有機化合物の生成機構

Murchison 隕石のメタノール抽出物中には C_nH_{2n+4}N⁺, C_nH_{2n+2}N⁺, C_nH_{2n+1}N₂⁺ で表されるアルキルピリジン, アルキルイミダゾールを中心として 600 以上の CHN, CHN₂ 化合物が同定された (表 2). それではこれらの含窒素環状化合物のアルキル同族体はどのように生成した

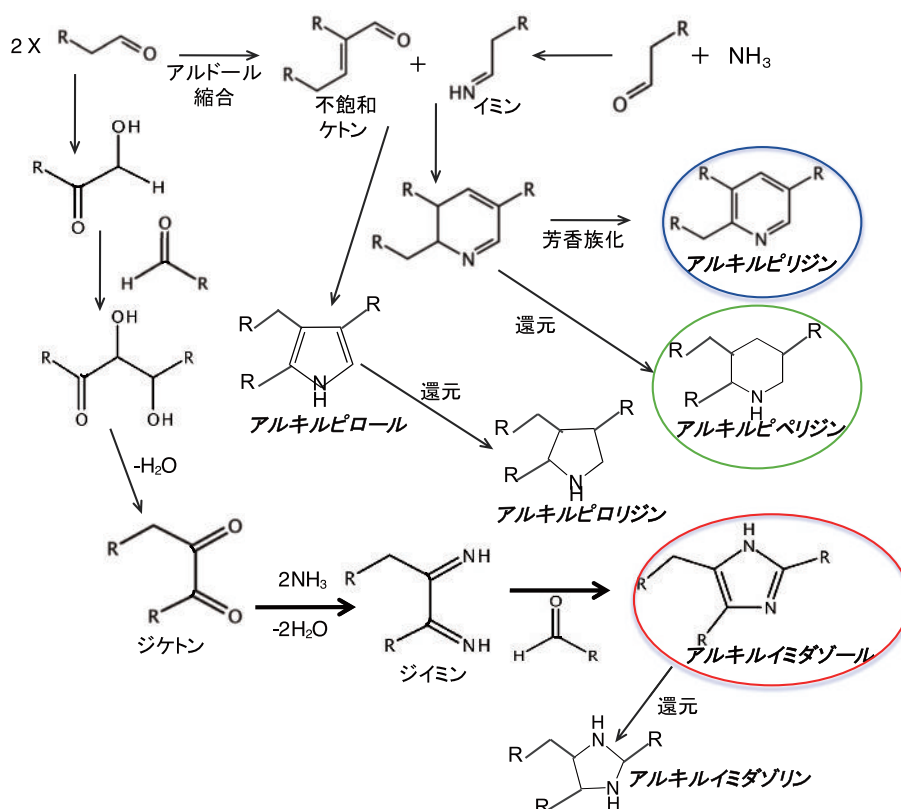


図8：隕石中の様々な含窒素環状化合物の簡単なアルデヒドとアンモニアからの生成経路

のだろうか。これらの存在状態の特徴として、炭素の偶奇数優位性のない連続した化合物であることがあげられ、小さな炭素化合物の逐次炭素伸長反応によって合成されたと考えられる。このような炭素伸長反応としては CH_4 のラジカル反応（ミラー・ユーリー型反応）や触媒存在下での CO-H_2 反応（フィッシャー・トロプッシュ型反応）などが提案されているが、これら両方とも主な生成物は炭化水素であり、窒素環状化合物生成は主要プロセスとして知られていない。

一方で、アルデヒド (RCHO) とアンモニア (NH_3) を反応させるとメチルピリジンなどが生成し、チチバピン反応として知られている。この反応のメカニズムを図8に示した。アルデヒドのホルモース反応やアルドール縮合によって生じる不飽和ケトンと、アルデヒドとアンモニアから生じるイミンが反応して含窒素六員環が生成する。これらが芳香族化することによってアルキルピリジンとなる。同様な反応でジケトンからジイミンを経て、アルキルイミダゾールも生成する。実際、アルデヒドとアンモニア水溶液の加熱実験によりアルキルピリジンとアルキルイミダゾールが合成される。重要なことはアンモニアが存在するアルカリ条件下でアルデヒド重合によって分子が炭素伸長反応により炭素数40くらいまで

大きくなることである。また、アルデヒドの酸素は縮合または環化の過程で脱水して取り除かれる。よって、隕石中に発見した CHN 化合物は小さなアルデヒド (HCHO や CH_3CHO) とアンモニアから生成した可能性が高い (Naraoka et al., 2017)。さらに、いくつかの隕石中に見出されるアミノ酸はストレッカー反応ではなく、アルデヒドとアンモニア水溶液からも生成する新たな生成経路があることも示された (Koga and Naraoka, 2017)。

これらの反応が星間空間で起こったか、原始惑星円盤内で起こったか、隕石母天体上で進行したかははっきりしない。CM2 隕石のように酸化的な炭素質隕石（鉄は主に酸化鉄 Fe_3O_4 として存在）ではアルキルピリジンのような芳香族化合物が優先するのに対し、還元的な CR 隕石（鉄は金属鉄や硫化鉄として存在）では環部分の二重結合が水素化された脂肪族含窒素6員環であるアルキルピペリジンが優位に存在していた（図9）。この CM と CR 隕石間における含窒素環状化合物の分布の違いは隕石母天体の酸化還元条件が化合物の存在形態を決めていることを示唆している (Naraoka and Hashiguchi, 2019)。よって、含窒素化合物は隕石母天体上で反応により合成されたと考えられるが、その原料となった物

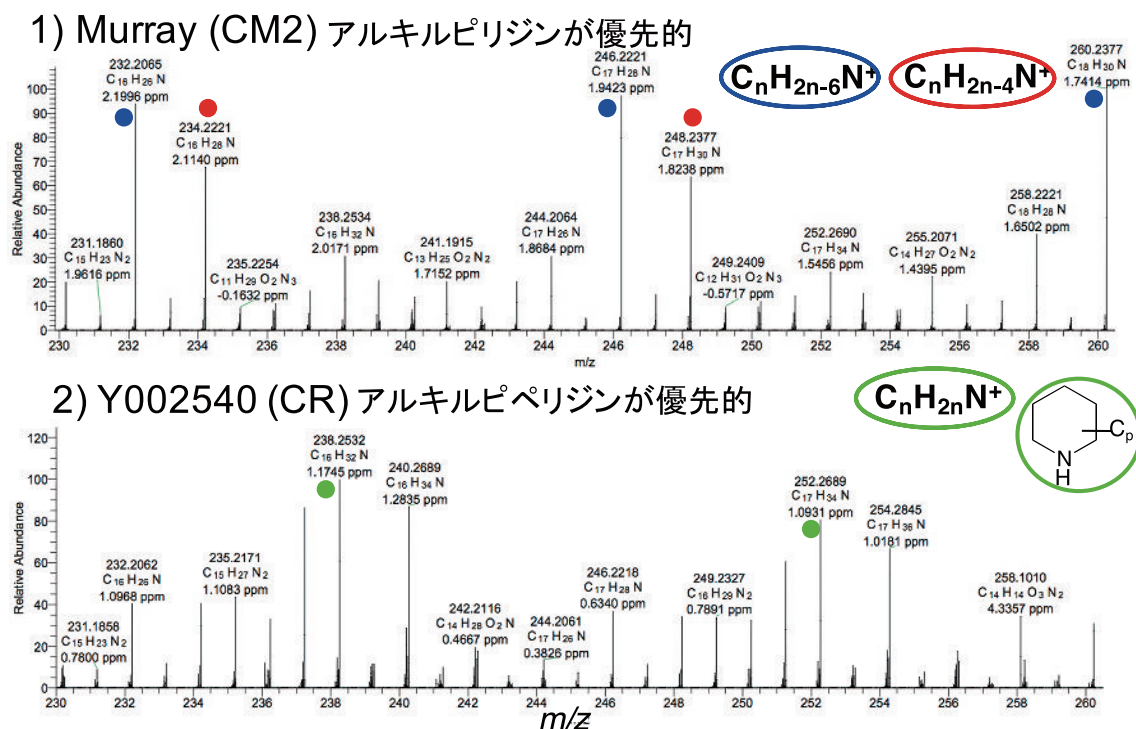


図9：異なる炭素質隕石（CM vs. CR）における含窒素環状化合物の分布の違い

質の起源は個々の化合物の同位体組成を測定することによって明らかになるだろう。

6. 隕石有機物の空間分布

今まで隕石中の有機化合物の研究は隕石粉末試料を様々な溶媒を用いて抽出して行うことがほとんどであった。一方で、炭素質隕石のような始原始的な隕石での物質分布は非常に不均一であり、粉末試料では隕石内での位置情報が失われてしまう。真空中の隕石試料表面にレーザーやイオンビームを照射して局所有機物分析が行われたが (Clemett and Zare, 1998; Plows et al., 2003; Stephan, 2001), 芳香族炭化水素など対象となる化合物が限られていた。また、レーザーやイオンビームの高い照射エネルギーのため、有機物内で結合の切断を伴う分析であった。近年、大気圧下での種々の穏やかなイオン化法が開発され、直接、荷電した溶媒を試料表面に吹き付ける脱離エレクトロスプレーイオン化 (Desorption Electrospray Ionization, DESI) を用いて可溶性有機化合物のその場局所分析と試料表面での分子イメージングが行われている (例えば Takáts et al., 2004)。

今回、世界で初めて隕石表面を DESI/HRMS によってその場分析を行い、発見された CHN 化合物が炭素質隕石中のどこに存在するかを検討した (Naraoka and

Hashiguchi, 2018; Hashiguchi and Naraoka, 2019)。溶媒には 100% メタノールを用い、3 kV の電圧をかけて窒素ガスでスプレーしながら x-y 軸方向にスキャンして、試料表面から脱離した分子イオンをオービトラップ質量分析計に導入して高分解能質量分析を行った (図 10)。その結果、CHN 化合物は粘土鉱物からなるマトリックス部分 (図 10 の黒い部分) に存在していることが明らかとなった (図 11)。アルキルピリジンとアルキルイミダゾールのそれぞれ同じ同族体系列は同じマトリックス部分に存在するが、アルキルピリジンとアルキルイミダゾールは別な場所に存在している。つまり分子の化学構造の基本骨格 (ピリジン骨格とイミダゾール骨格) の違いが隕石内での空間分布を決めていると考えられる。骨格の違いは分子吸着や酸解離度の違いとなり、隕石母天体上での分子の挙動の違いとなる。CM 隕石では母天体上に液体の水が存在して、鉱物の水質変成 (風化) が起こっていることから、液体の動きに伴って化合物が母天体上で分離している可能性もある。地球において、地層中で石油が移動するときにも有機化合物が分離することが知られているが、小惑星上で起こるクロマトグラフィーと言える。引き続いておこなった研究では、片方の同族体系列のみが局所的に存在している場合や、両方の化合物が同じ場所に存在している場合もあって、分子分布にも多様性があることがわかった。

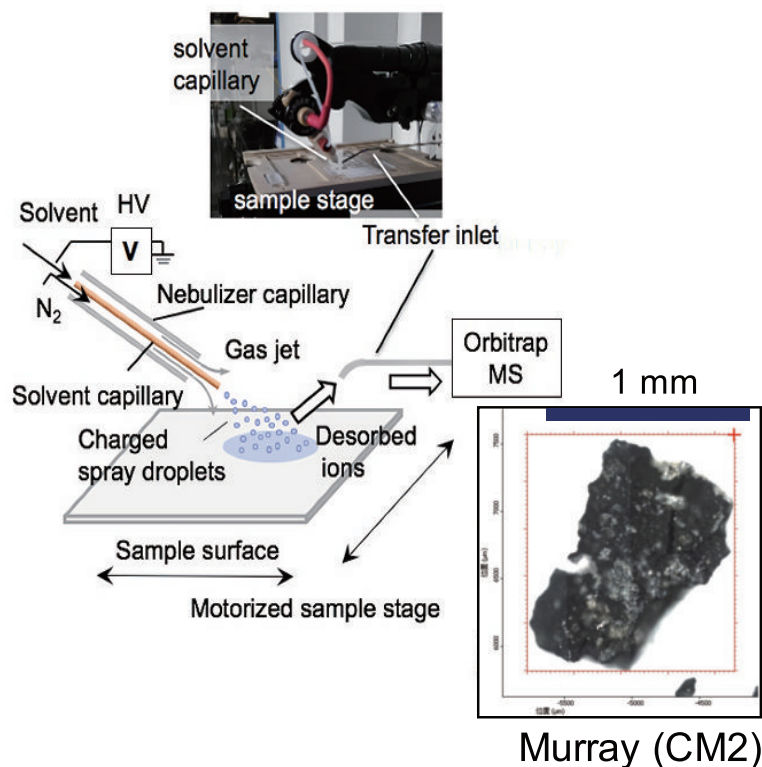


図 10：脱離エレクトロスプレーイオン化（DESI）質量分析の模式図と隕石試料表面

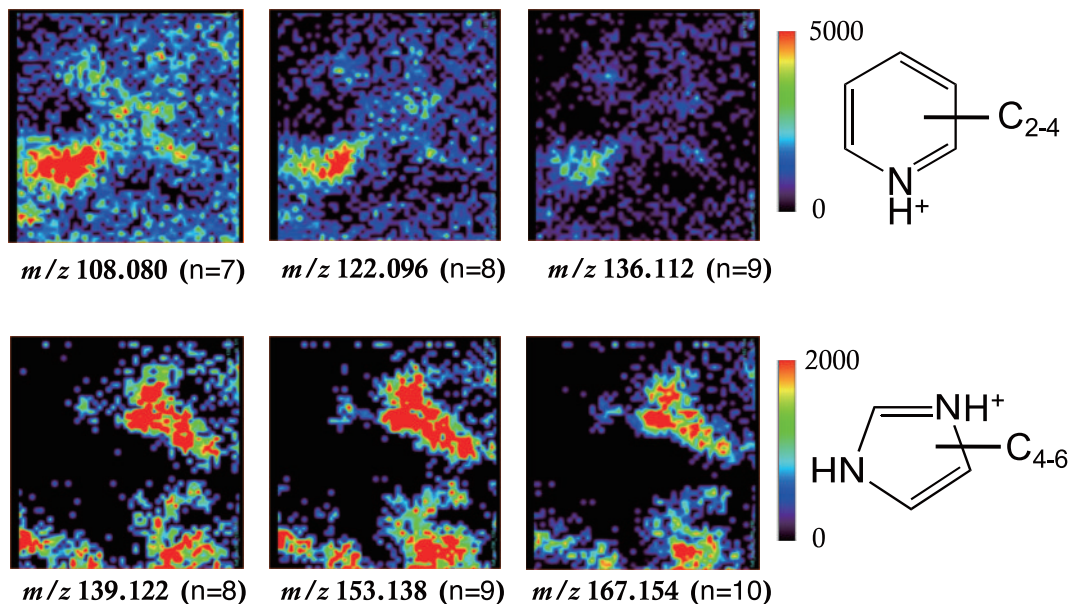


図 11：脱離エレクトロスプレーイオン化質量分析による隕石表面における CHN 化合物の分布の違い

7. まとめと課題

今回の高分解能クロマトグラフィー質量分析による解析で隕石中に含まれる非常に複雑な一連の窒素を含む環状化合物群は小さなアルデヒド (HCHO , CH_3CHO) とアンモニア (NH_3) から逐次の炭素伸長反応によって生

成し、分子量 500 以上まで大きくなるメカニズムが示唆された。さらに最近の FT/ICR-MS による分析では、この化合物群は分子量 1000 程度までも連続して存在していることが明らかとなった (Hertzog et al., 2019)。星間分子にも普遍的に見出される HCHO , CH_3CHO , NH_3 から隕石中に存在する一連の化合物が生成し得ることは興

味深い。また、これらの炭素伸長反応によって生成する化合物が隕石有機物の大部分を占める IOM と成因的関連性があるかもしれない。

今後、超高分解能質量分析により新たな多くの化合物が隕石中に発見される可能性がある。最近、今まで認知されていなかった Mg 結合有機化合物や Fe(CN) 錯体など新しい金属を含む化合物も発見された (Ruf et al. 2018; Smith et al. 2019)。宇宙での分子進化についてより理解が深まることが期待される。さらに、これらの化合物の分子レベル同位体比 ($^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$, D/H, $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$) を測定することにより、より詳細な起源や反応の環境 (場所、温度など) を特定できる可能性がある。また、今回の分析手法は始原小天体 (炭素質表面をもつ小惑星) からのサンプルリターン計画 (JAXA はやぶさ 2 や NASA OSIRIS-REx) でもたらされる試料の有機化合物分析にも力を発揮できる (Naraoka et al., 2019)。

謝辞

DESI/HRMS 分析は惑星微量有機化合物研究センター・特任助教・橋口未奈子博士との共同研究である。本研究は文部科学省科学研究費補助金・新学術領域研究「宇宙における分子進化：星間雲から原始惑星系へ」(課題番号：JP25108006)、日本学術振興会科学研究費補助金・基盤研究 (S)「新世代の超微量惑星有機化合物研究：感度・分離と質量・空間分解の超高度化」(課題番号：JP15H05749) で行われた。記して感謝を申し上げる。

参考文献

- Burton, A. S. et al. (2012) Understanding prebiotic chemistry through the analysis of extraterrestrial amino acids and nucleobases in meteorites. *Chem. Soc. Rev.*, **41**, 5459–5472.
- Clemett, S. J. and R. N. Zare (1998) Microprobe two-step laser mass spectrometry as an analytical tool for meteoritic samples. In *Molecules in Astrophysics: Probes and Processes*; Dishoeck, E. F. v. Ed., Kluwer Academic, pp. 305–320.
- Derrene S. and F. Robert (2010) Model of molecular structure of the insoluble organic matter isolated from Murchison meteorite. *Meteorit. Planet. Sci.*, **45**, 1461–1475.
- Hashiguchi, M. and H. Naraoka (2019) High-mass resolution molecular imaging of organic compounds on the surface of Murchison meteorite. *Meteorit. Planet. Sci.*, **54**, 452–468.
- Hertzog, J. et al. (2019) Profiling Murchison soluble organic matter for new organic compounds with APPI- and ESI-FT-ICR MS. *Life*, **9**, 48.
- Koga, T. and H. Naraoka (2017) A new family of extraterrestrial amino acids in the Murchison meteorite. *Sci. Rep.*, **7**, 636.
- 国立天文台編 (2019), 理科年表, 丸善.
- Naraoka, H. and M. Hashiguchi (2018) *In situ* organic compound analysis on a meteorite surface by desorption electrospray ionization coupled with an Orbitrap mass spectrometer. *Rapid Commun. Mass Spectrom.*, **32**, 959–964.
- Naraoka, H. and M. Hashiguchi (2019) Distinct distribution of soluble N-heterocyclic compounds between CM and CR chondrites. *Geochem. J.*, **53**, 33–40.
- Naraoka, H. et al. (2017) Molecular evolution of N-containing cyclic compounds in the parent body of the Murchison meteorite. *ACS Earth Space Chem.*, **1**, 540–550.
- Naraoka, H. et al. (2019) New applications of high-resolution analytical methods to study trace organic compounds in extraterrestrial materials. *Life*, **9**, 62.
- Peltzer, E. T. et al. (1984) The chemical conditions on the parent body of the Murchison meteorite: Some conclusions based on amino, hydroxyl and dicarboxylic acids. *Adv. Space Res.*, **4**, 69–74.
- Pizzarello, S. et al. (2006) The nature and distribution of the organic material in carbonaceous chondrites and interstellar dust particles. *Meteorites and the Early Solar System II* (Lauretta, D. S. and McSween Jr., H. Y., eds), 625–651, The University of Arizona Press, Tucson.
- Plows, F. L. et al. (2003) Evidence that polycyclic aromatic hydrocarbons in two carbonaceous chondrites predate parent-body formation. *Geochim. Cosmochim. Acta*, **67**, 1429–1436.
- Remusat, L. (2015) Organics in primitive meteorites. *EMU Notes in Mineralogy* (Lee, M. R. and Leroux, H., eds), **15**, 33–65, European Mineralogical Union, London.
- Ruf, A. et al. (2017) Previously unknown class of metalorganic compounds revealed in meteorites. *Proc. Nat. Acad. Sci.*, **114**, 2819–2824.
- Schmitt-Kopplin, P. et al. (2010) High molecular diversity of extraterrestrial organic matter in Murchison meteorite revealed 40 years after its fall. *Proc. Nat. Acad. Sci.*, **107**, 2763–2768.
- Smith, K. E. et al. (2019) Organometallic compounds as carriers of extraterrestrial cyanide in primitive meteorites. *Nat. Commun.*, **10**, 2777.
- Stephan, T. (2001) TOF-SIMS in cosmochemistry, *Planet. Space Sci.*, **49**, 859–906.
- Takáts, Z. et al. (2004) Mass spectrometry sampling under ambient conditions with desorption electrospray ionization. *Science*, **306**, 471–473.
- Yamashita, Y. and H. Naraoka (2014) Two homologous series of alkylpyridines in the Murchison meteorite. *Geochem. J.*, **48**, 519–525.

