

電気力学天秤とラマン分光を用いた液滴内ホルムアルデヒド反応の測定

#生方 颯真¹⁾, 松本 直己¹⁾, 中川 広務¹⁾, 寺田 直樹¹⁾, 吉田 辰哉¹⁾, 小山 俊吾¹⁾, 狩生 宏喜¹⁾, 玄 大雄²⁾

(¹⁾ 東北大学, (²⁾ 中央大学

Formaldehyde reaction measurement in a droplet with an electrodynamic balance and Raman spectroscopy

#Soma Ubukata¹⁾, Naoki Matsumoto¹⁾, Hiromu NAKAGAWA¹⁾, Naoki TERADA¹⁾, Tatsuya Yoshida¹⁾, Shungo Koyama¹⁾, Hiroki Karyu¹⁾, Masao Gen²⁾

(¹⁾Tohoku University, (²⁾Chuo University

The RNA world hypothesis is one of the leading theories regarding the origin of life. It postulates that in the early stages of life's emergence, RNA functioned as both the carrier of genetic information and a catalyst, forming the foundation of biological systems. A crucial aspect of this hypothesis is understanding how its constituent materials, such as the ribose that forms RNA, were naturally synthesized.

Formaldehyde (HCHO) is a molecule of key interest in this context. HCHO is the starting material for the formose reaction, which synthesizes sugars and could be the starting point for ribose generation. On early Earth and early Mars, it is estimated that HCHO was produced by photochemical reactions in the atmosphere, incorporated into droplets, and delivered to the oceans (Pinto et al., 1980; Koyama et al., 2024). However, HCHO is diluted by dissolving into the oceans, which would have imposed a kinetic constraint on the formose reaction. Specifically, the initial step of the formose reaction, the dimerization of two HCHO molecules to form glycolaldehyde, has a high energy barrier, resulting in an extremely slow reaction rate that acts as the rate-limiting factor for the entire process (Breslow, 1959).

To address these challenges, we have focused on atmospheric droplets as a potential reaction field. As the relative humidity of the surrounding atmosphere decreases, water evaporates from the droplets, thereby concentrating the HCHO. This highly concentrated environment could provide the opportunity to overcome the reaction barrier for glycolaldehyde formation. To test this hypothesis, we need to determine the production rate of glycolaldehyde resulting from the concentration of HCHO in droplets. We have developed a combined system that integrates an electrodynamic balance (EDB) with a Raman spectrometer. The EDB uses alternating and direct current electric fields to stably levitate a single charged droplet in mid-air. Meanwhile, Raman spectroscopy is a technique that identifies the internal chemical composition of the levitated droplet non-destructively and in real-time by irradiating it with a laser and measuring the inelastically scattered light derived from molecular vibrations. In this presentation, we report preliminary results of measurements of chemical reactions when HCHO in droplets is concentrated using these devices.

Reference:

Breslow, R. On the mechanism of the formose reaction. *Tetrahedron Lett.* 1, 22 – 26 (1959).

Koyama, S. et al. Atmospheric formaldehyde production on early Mars leading to a potential formation of bio-important molecules. *Sci. Rep.* 14, 2397 (2024).

Pinto, J. P., Gladstone, G. R. & Yung, Y. L. Photochemical production of formaldehyde in Earth's primitive atmosphere. *Science* 210, 183 – 185 (1980).

生命の起源を考える上で有力な仮説のひとつに RNA ワールド仮説がある。これは、生命が誕生する初期の段階において、RNA が遺伝子情報を担うと同時に触媒としても働き、生命システムの基盤をつくったとする考え方である。この仮説において重要なのは、RNA の骨格を構成する糖（リボース）などの材料物質が、どのように自然界で合成されたのかを理解することである。ここで注目される分子がホルムアルデヒド（HCHO）である。HCHO は糖を合成するホルモース反応の出発物質であり、リボース生成の出発点となり得る。初期地球や初期火星において、HCHO は大気中の光化学反応で生成され、液滴に取り込まれて海に供給されたと推定されている (Pinto et al., 1980, Koyama et al., 2024)。しかし、HCHO は海に溶け込むことで希釈され、ホルモース反応が進むには速度論的な制約があったと考えられる。特に、反応の初期段階で HCHO が 2 分子結合してグリコールアルデヒドを生成する過程は、高いエネルギー障壁を伴うため反応速度が極めて遅く、反応全体の律速要因となっている (Breslow 1959)。

そこで我々は、これらの課題を解決する反応場として、大気中の液滴に注目した。液滴中の水は、周囲の大気中の相対湿度の低下に伴い蒸発して、HCHO を濃集する。この高濃度環境がグリコールアルデヒドを生成する反応障壁を乗り越える契機となる可能性がある。この仮説を検証するためには、液滴における HCHO の濃集によるグリコールアルデヒドの生成速度を求める必要がある。この目的を達成するため、我々は電気力学天秤 (electrodynamic balance: EDB) とラマン分光装置を組み合わせた複合システムを開発した。EDB は、交流および直流電場を用いて単一の荷電液滴を空中に安定して捕捉できる装置である。一方、ラマン分光法は、浮遊する液滴にレーザー光を照射し、分子振動に由来する非弾性散乱光を計測することで、内部の化学組成を非破壊かつリアルタイムで特定する手法である。本発表では、これらの装置を用いて液滴に溶けた HCHO を濃集した際の化学反応を測定した初期結果について報告する。