





目立つのは「天然のアミノ酸はL型である。」とか「タンパク質を構成するアミノ酸はLである。」という記述の誤りである。このような記述がなされる理由の多くは先に示したものの以外に、執筆者に新事実が認識されていないのか、知っていたとしてもそれを教科書中で曖昧な表現にして、詳しい説明を避けているのかもしれない。本稿は、最近の研究から、D-アミノ酸の所在と働き等の点から提示するとともに、教科書における記述と実際の教材例などの提案をする。

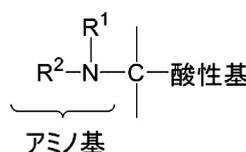
## 2. アミノ酸とは

### 2-1. アミノ酸の種類

#### 2-1-1. 官能基の種類と位置関係からの分類

アミノ酸 (amino acid) は基本的にはアミノ基と酸性基をもつ有機化合物である (図2-1)。アミノ基は有機化学的には1級, 2級, 3級があり, 酸性基は, カルボキシ基, スルホン酸基, ホスホン酸基等のような酸性基も含まれる。

しかし, 通常, アミノ酸というと, アミノ基とカルボキシ基から成る「アミノカルボン酸」を意味することが多い。このアミノカルボン酸についてであるが (図2-2), アミノ基とカルボキシ基が結合している炭素が同一であると,  $\alpha$ -アミノ酸と呼ばれる。これはカルボキシ基の炭素が結合している炭素 (すぐ隣の炭素) は  $\alpha$ -炭素と呼ばれ, この炭素にアミノ基が結合しているからである。カルボキシ基から2つ目, 3つ目, 4つ目の炭素



$\text{R}^1=\text{H}, \text{R}^2=\text{H}$ : 1級  
 $\text{R}^1=\text{H}, \text{R}^2=\text{C}-$ : 2級  
 $\text{R}^1=\text{C}-, \text{R}^2=\text{C}-$ : 3級

酸性基:  $-\text{COOH}$  (カルボン酸)  
 $-\text{HSO}_3$  (スルホン酸)  
 $-\text{H}_2\text{PO}_3$  (ホスホン酸)  
 他

図2-1.  $\alpha$ アミノ酸の一般式

にアミノ基が結合していると, それぞれ  $\alpha$ -アミノ酸,  $\beta$ -アミノ酸,  $\gamma$ -アミノ酸と呼ばれる。また, アミノカルボン酸ではカルボキシ基の炭素を1位として, その隣が2位, 更にとりなりを3位と番号を振って, 命名する方法 (系統的命名法) がある (図2-2)。アミノ基とカルボキシ基を持っていれば, 他の位置に置換基が結合していてもアミノカルボン酸の最低限の条件を満たしている。



図2-2. アミノ基の結合位置によるアミノ酸の分類

#### 2-1-2. 生成経路による分類

アミノ酸の官能基の種類と位置関係からの分類のほか, そのアミノ酸が生成する経路による分類 (図2-3) ができる。その分類では天然アミノ酸と非天然アミノ酸 (人工アミノ酸) がある。天然アミノ酸は地球上アミノ酸と地球外アミノ酸に分類できる。この地球上と地球外という分類には, 近年地球外起源の物体である隕石 (meteorite)<sup>15), 16), 17), 18)</sup>, ISM (interstellar medium)<sup>15), 16), 19)</sup>, 彗星 (comets)<sup>15), 16), 20)</sup>でもアミノ酸が存在すること, またはその可能性が報告されている。また, 地球上について, 生物と非生物という分類が可能である。このうち地球上生物アミノ酸は, タンパク質アミノ酸と非タンパク質アミノ酸に分類できる。

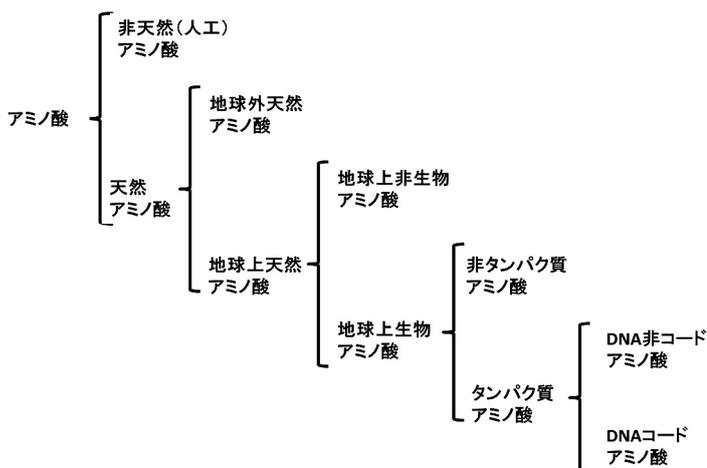


図2-3. アミノ酸の生成経路による分類

前者には DNA コードアミノ酸 (DNA にコードされたアミノ酸) と DNA 非コードアミノ酸 (DNA にコードされていないアミノ酸) がある。さらに, DNA コードアミノ酸 (図 2-4) はほとんどの生物が使用している 20 種類の L- $\alpha$ -アミノ酸に加え, 21 番目のセレンシステイン (Sec, selenocysteine)<sup>(21), (22), (23)</sup> と 22 番目のピロリシン (Pyl, pyrrolysine)<sup>(23), (24)</sup> が知られている。DNA 非コードアミノ酸には, DNA コードアミノ酸が生体内で酵素により化学修飾を受けたものと, 酵素によらずに自ら反応して生成したものが含まれる。さらに, 非タンパク質アミノ酸には, 遊離のもの, 抗生物質, ペプチドグリカンの構成成分, 低分子有機化合物の構成成分となっているものなどがある。その他非天然アミノ酸には多くが知られている。

## 2-2. アミノ酸の立体化学

### 2-2-1. 有機化合物の立体化学と旋光性

前項のアミノ酸の分類のところでは述べなかったが, 1 つのアミノ酸について見た場合, たとえば, アミノ基とカルボキシ基が結合している炭素原子に他の二つの異なる置換基が結合していると, 左手と右手の立体的構造が可能になる (図 2-4)。したがって, このような関係にあるアミノ酸の分だけ, アミノ酸の種類は増えることになる。ただし, 位置関係と生成経路の分類にはこのようなことは含まれていなかった。このような分子は分子内に対称面を持たないので, キラル (chiral) な構造を持つという (図 2-5)。ここで, 分子の対称性についての用語をまとめておこう。キラル (chiral) はギリシャ語が語源であり, 片手構造を意味する。しかし, Asymmetric という用語も知られており, これは対称軸も対称面も持たない構造である。したがって, Asymmetric な物質は Chiral であるが, Chiral な物質は Asymmetric であるとは限らない。

このような化合物同士は鏡像関係にある。鏡像関係にある化合物同士は光の偏光面を回転させる性質が逆になる。これを旋光性が異なるという。パスツール (L. Pasteur)<sup>(25)</sup> は酒石酸ナトリウムアンモニウム塩の結晶を顕微鏡下で観察中に, 左右の鏡像関係にある結晶があることに気付き, その結晶をピンセットで機械的に分離し, 一方の結晶と他方の結晶を別々に溶媒に溶解させ, 旋光性を測定するとその方向性が逆になっていた。この原因は

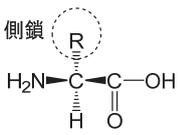
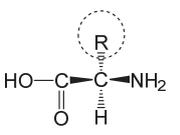
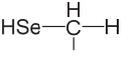
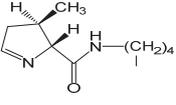
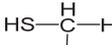
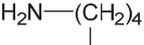
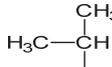
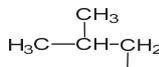
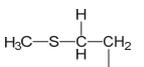
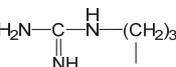
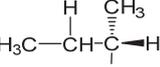
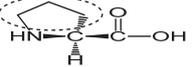
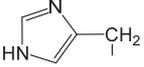
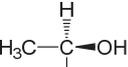
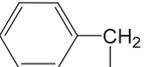
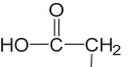
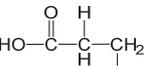
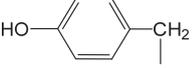
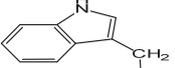
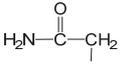
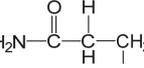
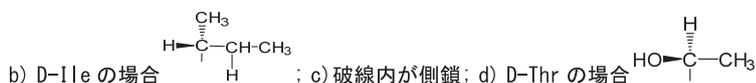
| L-アミノ酸 <sup>a)</sup>   | D-アミノ酸   | セレンシステイン U   | ピロリシン O  |
|--|--|--|--|
| 側鎖                                  |                           | Sec (selenocysteine)<br>        | Pyl (pyrrolysine)<br>     |
| グリシン G   | アラニン A   | システイン C  | リシン K  |
| Gly (glycine)<br>R =                | Ala (alanine)<br>         | Cys (cysteine)<br>              | Lys (lysine)<br>          |
| バリン V  | ロイシン L   | メチオニン M  | アルギニン R  |
| Val (valine)<br>                    | Leu (leucine)<br>         | Met (methionine)<br>            | Arg (arginine)<br>        |
| イソロイシン I   | セリン S  | プロリン P   | ヒスチジン H  |
| Ile (Isoleucine) <sup>b)</sup><br> | Ser (serine)<br>          | Pro (proline) <sup>c)</sup><br> | His (histidine)<br>      |
| トレオニン T  | フェニルアラニン F   | アスパラギン酸 D  | グルタミン酸 E   |
| Thr (threonine) <sup>d)</sup><br> | Phe (phenylalanine)<br> | Asp (aspartic acid)<br>       | Glu (glutamic acid)<br> |
| チロシン Y   | トリプトファン W  | アスパラギン N   | グルタミン Q  |
| Tyr (tyrosine)<br>                | Trp (tryptophan)<br>    | Asn (asparagine)<br>          | Gln (glutamine)<br>     |

図 2-4. アミノ酸の立体化学と DNA コードアミノ酸 22 種類の構造

a) DNA にコードされているのは L-アミノ酸だけである。



分子構造の非対称性であると考えた。つまり、左型の分子は左向きの旋光度 ( $l$ : levorotatory), 右型の分子は右向きの旋光度 ( $d$ : dextrorotatory) を示すと考えた。この一对の有機化合物の関係性は、互いに対掌体またはエナンチオマー (enantiomer) と呼ばれる。

酒石酸には異なる4種類の置換基が結合する炭素原子が2個存在することが分かった (図2-6), そのため、原理上、①左-左 (2S, 3S), ②左-右 (2S, 3R), ③右-左 (2R, 3S), ④右-右 (2R, 3R) という4つの位置関係をもつ異性体が存在するよう見えるはずである。①と④は鏡像関係であるが、②と③には分子の中央に対称面(鏡)が存在するため、同一分子であり、これをメソ体(meso)と呼ぶ。そのため、酒石酸には3つの異性体しか存在しない。また、①と③ (④と同じ), ②と③ (と同じ④) のように鏡像関係にない立体的な異性体をジアステレオマー (diastereomer) と呼ぶ。

### 2-2-2. DL表示とフィッシャー投影式(Fischer projection)

このような炭素化合物の立体的な構造を類型化して、分類しようとしたE. Fischerは、19世紀末にDとLという方式を提案した。これは投影式(フィッシャー投影式, 図1-1)で左の構造と右の構造を表示することで立体構造(これ以降は結合のつながりは同じであるが、結合の向きが異なるので立体配置と呼ぶ)を示そうとした。この当時、旋光度から化学構造を分類してきたが、同一の分子式を持つ2つ分子の旋光度が左右反対で、その角度が同一であれば、立体配置は左右の関係にあると推測できただけであり、実際の立体配置がどのようなになっているかを見極めることはできなかった。立体配置は旋光度からの推測でしかなかった。また、旋光度は用いる溶媒の種類でも左にも変化するため、旋光度からは必ずしも分子の立体配置を特定できなかった。

さらに、この当時、化合物の実際の立体配置を見ることはできなかったため、他の化合物からの変換反応などを用いて、旋光度との相関から立体配置の相対的な関係性を知るしかなかった。つまり、ある特定の化合物の反応で旋光度の方向性が逆になれば立体配置の左右が反転し、旋光度の方向性に変化がなければ左右が保持されたと判断するしかなかった。ただ、これらの関係性が分かっていたら、基本的な化合物の立体配置が解明された後には、いわば芋づる式に既知の物質の立体配置が解明されることになる。そのため、旋光度が既知である最も単純な化合物の立体配置を仮定して、その左右をLとDと名付けた(図1-1)。これによって、単純な単糖はD, その当時知られていたアミノ酸はLの構造を持つと仮定された。フィッシャーの確率50%の賭けとも言える仮定は、後にX線構造解析によって正しいことが明らかとなっている<sup>26)</sup>。

### 2-2-3. RS表示

一方、後に、糖とアミノ酸以外にも旋光性を持つ化合物が多数調べられ、それらの化合物は立体配置LとDで表示することが困難であると思われる物質が見つかり、異なる4つの置換基が結合している炭素が多数ある場合には、その炭素毎の立体配置を明確に示す方法の必要性

$R^1 > R^2 > R^3 > R^4$  という優先順位(Hは最下位)

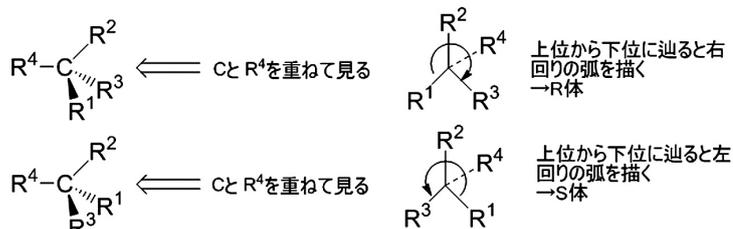


図2-7. 化合物の立体配置を示すRS表示

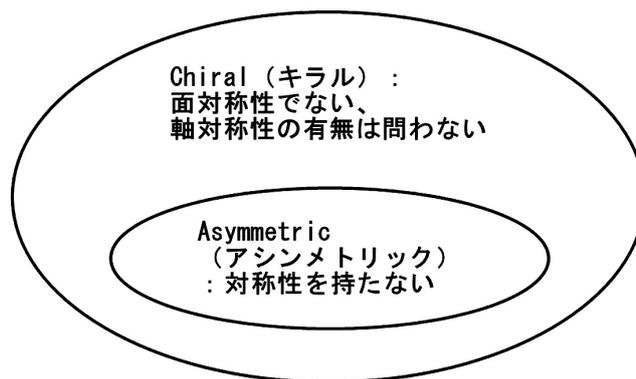


図2-5. ChiralとAsymmetricの関係

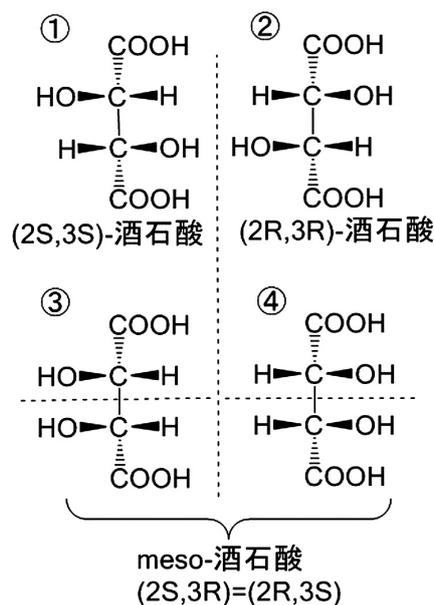


図2-6. 酒石酸の異性体の立体構造

が出てきた。そのため、R. S. Cahn, C. K. Ingold, V. Prelog によって、立体配置を R または S で示す RS 表示法 (Cahn-Ingold-Prelog priority rule)<sup>27), 28)</sup> という新しい方式が提案された (図 2-7)。

#### 2-2-4. 立体配置と旋光度の関係

有機化合物の立体配置と旋光度の関係をまとめる (表 2-1)。旋光度の表示方法は、 $l$  と  $d$  であるが、これらはそれぞれ (-) と (+) と表示されることもある。旋光度の向きが左ならば (-)、右ならば (+) と表示される。たとえば、比旋光度を  $[\alpha]_D^{25} = +30.0$  ( $c = 1.00$ , 水) などと表示することがある。(+) の符号は右向き、つまり  $d$  を示す。次に、旋光度と立体配置 DL, RS とは必ずしも関係があるわけではない。また、DL と RS にも決まった関係性はない。ただし、ある化合物の立体配置が D で R であれば、そのエナンチオマーは必ず L で S になる。

表 2-1. 旋光度と立体配置の関係

|                    | 回転の方向, 鏡像体の表示                     |
|--------------------|-----------------------------------|
| 旋光度 <sup>a)</sup>  | 右, $d$ , (+) $\Rightarrow$ これらは同義 |
|                    | 左, $l$ , (-) $\Rightarrow$ これらは同義 |
| 立体配置 <sup>b)</sup> | D と L $\Rightarrow$ これらは互いに鏡像関係   |
|                    | R と S $\Rightarrow$ これらは互いに鏡像関係   |

a) 旋光度の方向と大きさは溶媒によって変わる

b) 立体配置の D が R, L が S になるとは限らない

#### 2-3. 生体物質のホモキラリティー

タンパク質構成アミノ酸のうち DNA にコードされているアミノ酸は、分子内に対称面をもつグリシンを除き L の立体配置を持つことが分かっている (図 2-4, これを L 体のアミノ酸, (L)-アミノ酸という)。一方、単糖は D 体で構成されている。これらのことをタンパク質構成アミノ酸は L, 単糖は D というそれぞれホモキラル (homochiral: キラリティーが均一) な構造で構成されていると言う。ここで、アミノ酸と単糖の立体配置との関係はヘテロキラル (heterochiral: キラリティーが不均一) な組み合わせ (heterochiral pairing) になっている。(1) アミノ酸が L, 単糖が D というそれぞれホモキラルな構造で出来ていることと、(2) ヘテロキラルな組み合わせとなっている理由は十分には解明されていない。つまり、(1) については、アミノ酸が D でなくて、なぜ L なのか? 単糖が L でなくてなぜ D なのか? ということであり、(2) については、アミノ酸も単糖も L とか、アミノ酸も単糖も D となっていないのはなぜか? という解明されない課題である。

しかし、単糖が D であることが、RNA を構成する単糖 (5 炭糖) であるリボースが D であることに直接関係しており、このことがタンパク質合成で D の t-RNA が L のアミノ酸と強く相互作用することと関係がある<sup>29)</sup>。また、この D-リボースは最も基本的な単糖である D-グリセルアルデヒドから生合成されるが、そのグリセルアルデヒドの D の立体構造は初期段階で酵素エノラーゼによって作られる。酵素エノラーゼは L のアミノ酸から構成されるタンパク質である。つまり、L のアミノ酸の構造が D の単糖であるリボースを生み出していると見ることもできる<sup>30)</sup>。さらに、D-リボースの構造は酵素アルドラーゼによって作られる。また、ホモキラルなアミノ酸と単糖の生成過程は十分に解明されていないが、ヘテロキラルな組み合わせは重要であったと考えられる。これは地球上における生命体発生の過程と切り離せないテーマであり、生命体発生前の化学進化、生命誕生後の生物進化の両方が関わったことが考えられる。

### 3. D-アミノ酸の所在と働き

D-アミノ酸は地球上および地球以外にも存在すること、地球上では生物起源または生物外起源、生物中においては遊離状態、ペプチド・タンパク質中、その他に分類することができる。以下その項目ごとに述べる。

#### 3-1. 地球上生物の遊離 D-アミノ酸

地球上生物起源であると考えられる遊離 D-アミノ酸には、D-Ser, D-Asp, D-Ala, D-Arg, D-Asn, D-Glu, D-allo-Ile (図 3-1) 等が知られている。遊離とは他の化合物と結合しておらず、アミノ酸そのまま存在している

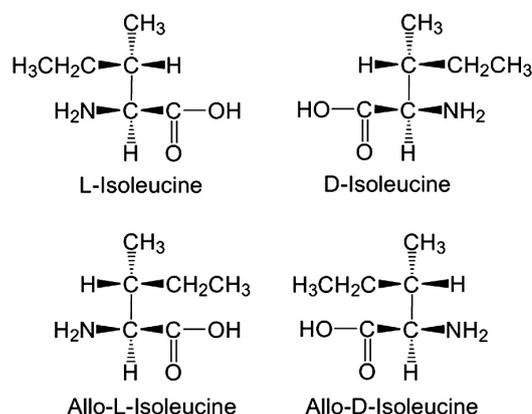


図 3-1. イソロイシンの立体異性

ことを意味する。これらは生物化学, 生理学, 医学, 食品化学, 海洋化学等の様々な分野の研究で見出されてきた。

### 3-1-1. 動物中の遊離型 D-アミノ酸

遊離型の D-Ser は哺乳類の脳に遊離の状態で見出し, 大脳皮質, 海馬, 線条体で高い濃度 ( $0.2\sim 0.3\mu\text{mol/g}$ ) で存在しており, その分布域は N-methyl-D-aspartate receptor 型グルタミン酸受容体 (NMDAR) のグルタミン酸, PCP (麻薬の一種フェンサイクリジン phencyclidine), グリシン各結合部位の密度分布と高い相関があった<sup>31), 32), 33)</sup>。また, 魚類, 両生類, 鳥類などの脳では低濃度 ( $0.001\sim 0.018\mu\text{mol/g}$ ) しか検出されなかった<sup>29)</sup>。神経伝達物質であるグルタミン酸を主に受容する NMDAR は中枢神経のシナプスに多く存在し, 記憶や学習に関わることが知られている。先に述べたグルタミン酸, PCP, グリシンの結合部位を持っているが, グリシンがグリシン結合部位に結合していないと, グルタミン酸が結合部位に結合しても情報伝達は行われない。D-Ser はグリシン結合部位に結合してグリシンの代わりに結合してアゴニストとして働く<sup>32), 34)</sup>。D-Ser は non-NMDAR (NMDA が作用しないグルタミン酸受容体) が活性化されると星状細胞から放出される<sup>32), 35)</sup>。生合成には Ser ラセマーゼが関係していると考えられている<sup>32), 36)</sup>。

D-Asp は D-Ser と同じく哺乳類に多く見出される D-アミノ酸<sup>37), 38)</sup>である。D-Asp の生理活性には, 「1) 松果体実質細胞のメラトニン合成・分泌の抑制, 2) 下垂体前葉のプロラクチン分泌の促進, 3) 視床下部や下垂体後葉のバソプレッシン・オキシトシンの産生調節, 4) 精巣ライディッヒ細胞のテストステロン産生の亢進, 5) N-メチル-D-アスパラギン酸 (NMDA) の前駆体<sup>37)</sup>があるとされる。一方, 軟体動物組織中に含まれる D-Asp の含有量が, L-Asp に比べて多い場合も多く見出されている<sup>39)</sup>。たとえば, マダコ<sup>39)</sup>の神経節では D-Asp が93%を占めていた<sup>39)</sup>。エビやカニ類, ヤマトシジミなどの二枚貝には遊離の D-Ala が見出されている<sup>39)</sup>。

### 3-1-2. 植物中, 食品中の遊離型 D-アミノ酸<sup>40)</sup>

1960年代に, 単子葉および双子葉植物中に D-Trp が存在することが知られていた。D-Ala, D-Asp, D-Glu がエンドウマメの芽生え, オオムギの種子, ホップの花で見出されていた<sup>40)</sup>。リンゴ, パイナップル, スイカ, パパイア, マンゴー, パッションフルーツなどの果実中には, 共通して D-Asp が L-Asp に比して1%前後含まれており, 果実毎にその種類と含有量は異なるが, D-Glu, D-Asn, D-Ser, D-Gln, D-Ala, D-Arg, D-Val, D-Leu が含まれている。それらの含有量は植物 1 kg あたり,  $0.4\sim 2.7\mu\text{mol}$  であった。これらの D-アミノ酸は食品の微妙な味わいに関係すると考えられる。

また, 日本酒には, D-Ala, D-Asn, D-Asp, D-Arg, D-Glu, D-Gln, D-His, D-Ile, D-Leu, D-Lys, D-Ser, D-Tyr, D-Val, D-Phe, D-Pro の15種類のアミノ酸が検出されている<sup>41)</sup>。「製品中に残存している微生物の酵素が D-アミノ酸の含有に影響を及ぼしている<sup>41)</sup>とされている。DL-アミノ酸全体に対する D-アミノ酸の含有率は, 0.02~23%, 含有量は D-Ala で最大 $367.1\mu\text{mol/L}$  であった。乳酸菌による D-アミノ酸の生産と, 発酵食品中の D-アミノ酸の存在が報告されている<sup>42)</sup>。

### 3-1-3. 生体内での遊離 D-アミノ酸生成

D-アミノ酸が生体内で生成する過程は, アミノ酸ラセマーゼ (EC5.1.1.10)<sup>43)</sup>, D-アミノ酸トランスアミナーゼ (EC.2.6.1)<sup>40)</sup>, D-アミノ酸ペプチダーゼ (EC3.4.11.19)<sup>44), 45)</sup> が関係し, その分解には D-アミノ酸酸化酵素 (EC1.4.3.3)<sup>46)–48)</sup>, アミノ酸脱水素酵素 (EC1.4.99)<sup>49), 50)</sup> などが関係している。D-アミノ酸を含むタンパク質・ペプチドを生体外から取り入れるか, 生体内でタンパク質・ペプチドがエビ化して D-アミノ酸を生じた場合には, 加水分解で D-アミノ酸は生成する。図 3-2 に D-アミノ酸酸化酵素 (a) とアミノ酸ラセマーゼの反応例 (b) を示す。

### 3-1-4. 海水中の D-アミノ酸

D-アミノ酸として D-Asp, D-Glu, D-Ser, D-Ala が海水中<sup>51), 52)</sup>に見出されており, その生成元は微生物の細胞壁を構成するペプチドグリカンなどが加水分解して生成したと考えられている。また, 最近深海中で見出された微生物が D-Val を生産することが明らかとなった<sup>53)</sup>。

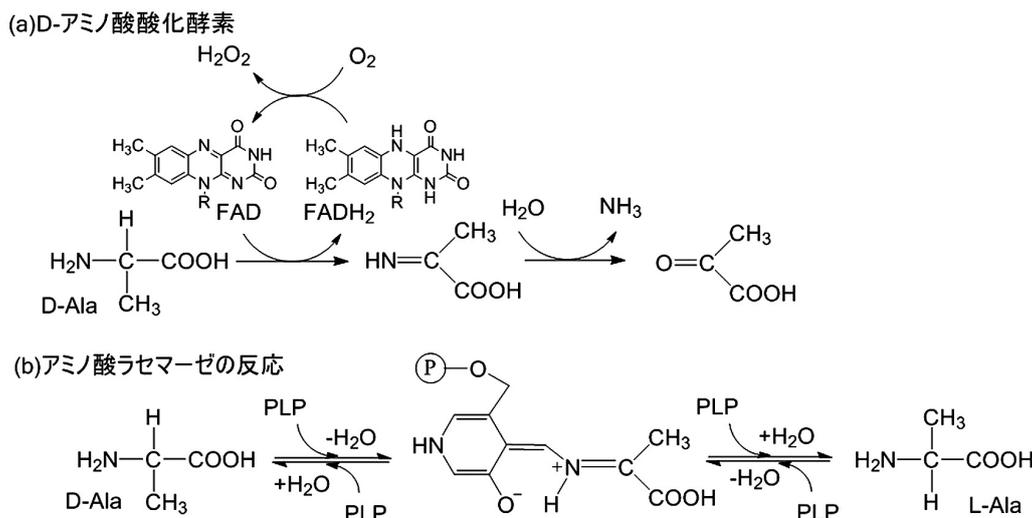


図 3-2. D-アミノ酸化酵素 (a) とアミノ酸ラセマーゼの反応例 (b)  
 FAD : flavin adenine dinucleotide ; PLP : pyridoxal phosphate ; P : リン酸基

### 3-2. 地球上生物ペプチド・タンパク質中 D-アミノ酸

地球上生物起源であると考えられるペプチド・タンパク質中の D-アミノ酸には、D-Asp, D-Ala, D-Glu, D-Ser などが見出されている。タンパク質中のアミノ酸残基が L から D になる反応は局所的であり、D-Asp が最も生じやすい。このような D-アミノ酸残基を持つペプチドやタンパク質はいくつも見出されている。

#### 3-2-1. 抗生物質中

最もよく知られた抗生物質のペニシリン G (*Penicillium notatum*) は 4 員環 ( $\beta$ -ラクタム) と 5 員環がつながった構造をしており、アミノ酸 D-Val と D-Cys が構成単位になっている (図 3-3)<sup>46)</sup>。グラミジジン S (*Bacillus brevis*) は 10 残基のアミノ酸が環状に結合した構造を持っており、2 つの D-Phe を骨格にもつ<sup>54)</sup>。ペプチドで構成されたその他多くの抗生物質は D-アミノ酸を骨格に持つことが知られている<sup>54)</sup>。

#### 3-2-2. 細胞壁中にある結合型の D-アミノ酸

細菌がもつ細胞壁を構成するテイコ酸、ペプチドグリカンには、D-Ala が結合している<sup>55)</sup>。ペプチドグリカン合成する酵素が菌体内で作用するとき、D-Ala-D-Ala というペプチドが使用されるが、先に示したペニシリン G が構造的に D-Ala-D-Ala と非常に類似しているために、酵素の活性中心に強く結合して、D-Ala-D-Ala が酵素と反応することを妨げる。それによって、ペプチドグリカンが生成されずに結果的に菌体が溶菌する。これはペニシリン G が抗生物質として作用する機構であると考えられている。

#### 3-2-3. タンパク質中

タンパク質は、生成当初はすべて L-アミノ酸で構成されているが、生体中に存在している間に、部分的に D-アミノ酸の一次構造を持つ場合がある。これは、L-アミノ酸の立体配置が D-アミノ酸に反転することによって生じる。これはエピ化反応と呼ばれる。この反応をするタンパク質である目の水晶体の  $\alpha$ -クリスタリンでは D-Asp<sup>56) - 58)</sup> が、アミロイドでは D-Asp<sup>59)</sup> と D-Ser<sup>60)</sup> の生成が報告されている。その他コラーゲン等様々なタンパク質でのエピ化反応が知られている。これらのうち、D-Asp が生じる反応機構にはイミド (Imide) 生成を経る反応経路が推定されている (図 3-4)。

まず、L- $\alpha$ -Asp という通常の構造が L-Imide を形成した後、 $\alpha$  位の水素が電離して平面構造を持つ中間体を形

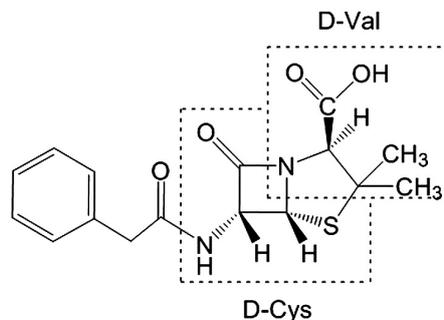


図 3-3. ペニシリン G の骨格  
 点線で囲んだ箇所はそれぞれ D-Val と D-Cys の骨格

成し, これに水素イオンが再結合することでL-ImideとD-Imideの両方が生成することでエピ化が進行する。これらのイミドに水が作用して開環すると, 次に, L- $\alpha$ -Asp, D- $\alpha$ -Asp, L- $\beta$ -Asp, D- $\beta$ -Aspの4種類の構造が生成する。

通常のタンパク質ではないが, D- $\gamma$ -グルタミン酸が結合したポリペプチド(ポリ-D- $\gamma$ -グルタミン酸, 図3-5)も知られている。納豆菌がこの粘性物質を合成する<sup>61)</sup>。

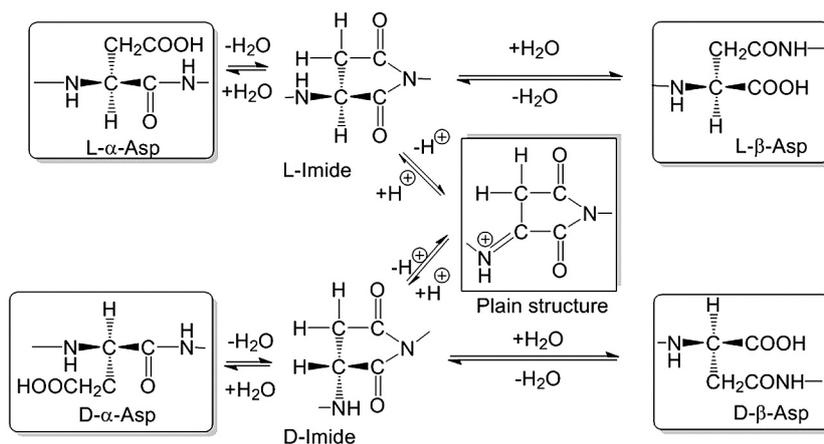


図3-4. タンパク質・ペプチド中におけるAsp残基のエピ化反応

### 3-3. 地球外のD-アミノ酸

地球外にアミノ酸が存在するという見方に強い違和感を持つ人は多いと思う。しかし, 地球外の天体から来たと思われるアミノ酸は見出されている。地球外の物体としては, 隕石, 月から採取した岩石, 小惑星から採取した微粒子等が知られている。過去には, これらの試料からはDとLが等モル含まれるラセミ体であると考えられてきた。そのため, ラセミ体のアミノ酸を含むことが地球外天体の試料である証拠であり, 逆にL体を過剰に含む場合には地球内の生命体(特に人間の分析者)からの汚染であると見られてきたことがある。つまり, 「立体異性体の比率の偏りは, 地球外試料ではありえない。」という前提で研究が行われていた。

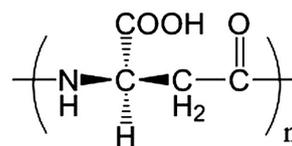


図3-5. ポリD- $\gamma$ -グルタミン酸

しかし, 1997年にJ. R. CroninとS. Pizzarelloは, マーチソン(Murchison)隕石中に見出されたアミノ酸の立体異性体の量を分析し, 片方のエナンチオマーが過剰であることを報告した<sup>18)</sup>。 $\alpha$ -メチルイソロイシン(別名イソバリン)の異性体では(S)-イソバリン(Lに相当)が(R)-イソバリン(Dに相当)に比べ8.4%過剰,  $\alpha$ -メチルアロイソロイシン(2,3-ジメチル-2-アミノペンタン酸)のLに相当立体異性体(2S, 3S)と(2S, 3R)が, Dに相当する(2R, 3R)と(2R, 3S)に対して, それぞれが7.0%, 9.1%過剰であった(図3-6)。これらのアミノ酸は地球上の生命体中には見出されていないアミノ酸であるが, 鏡像異性体の一方が他方より過剰であったことは, 地球外にそのような物質を生み出す環境が存在していることを意味する。ただし, これらのアミノ酸が, 地球外にあったときに生成したという前提でのことである。

図3-6. 対掌体の過剰が見つかった地球外アミノ酸  
エナンチオマー過剰率(enantiomeric excess)e.e.=100x[S]/([S]+[R])

### 4. D-アミノ酸の理科教材としての可能性

D-アミノ酸を理科教材として利用することができる学校種は小学校から高等学校まで可能であるかもしれないが, 通常, 光学異性体が登場するのは高等学校以降であると考えられる。そこで, これ以降に提示する教材の

表 4-1. 高等学校化学教科書における D-アミノ酸への誤解を招くかもしれない記述

| 教科書名           | 出版社   | 誤解を招く表現   | 表現の問題点  |
|----------------|-------|---|---|
| 新編化学<br>[65]   | 東京書籍  | p. 260 「自然界でタンパク質を構成するアミノ酸は、いずれも図 34 (a) のような L 型の構造を持つ。」   | タンパク質中における D-アミノ酸の生成について言及していないので、D-アミノ酸がタンパク質中に存在しないという誤解を招く。  |
| 化学 [66]        | 東京書籍  | p. 420 「天然に存在するアミノ酸は、鏡像異性体のないグリシンを除いて、いずれも L 型の構造をとっている。」 「図 22 アラニンの鏡像異性体 天然に存在するアミノ酸のほとんどは、L 型と呼ばれる (b) の構造をもっている。」 | すべて L 型なのか、ほとんど L 型なのか。両者の間に矛盾がある。前者の表現は、D-アミノ酸の存在を否定している。また、ほとんどとはどれくらいか不明である。   |
| 新版化学<br>[67]   | 実教出版  | p. 272 図 17, 18<br><br>p. 275 図 21  | 図 17 のアミノ酸の立体配置は L 型であるが、図 18 のアミノ酸の立体配置は D 型である。<br><br>タンパク質の一次構造を構成するアミノ酸の立体配置がすべて D 型となっている。  |
| 化学[68]         | 啓林館   | p. 400 「天然に存在する $\alpha$ -アミノ酸は、ほとんどがその光学異性体の一方 (L 型) である。」   | ほとんどがその光学異性体の一方 (L 型) であるという表現は、タンパク質中が遊離型の区別をしていない。また、ほとんどとはどれくらいか不明である。   |
| 化学[69]         | 数研出版  | p. 364 「天然のアミノ酸はほぼすべて L 形である」   | ほぼすべてという表現は D-アミノ酸がほとんど存在しないという誤解を招く。   |
| 高等学校<br>化学[70] | 第一学習社 | p. 319 「天然のタンパク質を、酵素で加水分解して得られる $\alpha$ -アミノ酸の分子は、すべて L 体である。」   | タンパク質中に D-アミノ酸が存在していない意味ならば誤りである。D-アミノ酸が存在しても、酵素は D-アミノ酸を加水分解しないと取れるが、文脈から前者であると考えられる。D-アミノ酸残基はタンパク質中に生成し、食品中でも生成する。加水分解後、L-アミノ酸と同様に D-アミノ酸も小腸で吸収され、生体内で使用されない D-アミノ酸は尿中に放出される。 |

対象者は高等学校以降の学習者を想定している。

#### 4-1. 物理学的教材

L-アミノ酸と D-アミノ酸の物性の違いを提示する教材は 1 つの形であろう。従来、この二つのアミノ酸の物性の違いは旋光度だけである。この物性の違いを分かりやすく説明していく過程を形にしていく理論的な方向性がある。もう一つは、その物性である旋光度を測定することがある。ただし、現状では簡易的に 2 枚の偏光板を使った旋光度の測定が可能となるには、本来高い比旋光度<sup>(62)-(64)</sup>を持つ物質を選択する必要がある。一方、この教材は化学の分野であるとも見ることがあり得るので詳しくは化学的教材のところで述べる。光学異性体についての記述は限られているからである。化学分野と重複しないようにすることが必要であれば、旋光度がなぜ生じるかの説明に留めることが必要かもしれない。

#### 4-2. 化学的教材

##### 4-2-1. アミノ酸についての教科書記述と現在の発見事実との相違

その中で、高等学校の化学の教科書における誤りを指摘したい。現在、高等学校の化学の教科書を販売してい

る会社は、東京書籍、実教出版、啓林館、数研出版、第一学習社である。それぞれの教科書の中のアミノ酸に関する記述における誤解を招くかもしれない表現を表4-1に示す。

#### 4-2-2. 化学教材の例

(1) 酵素を用いてN-アセチル-DL-アラニン(N-アセチル-D-アラニンとN-アセチル-L-アラニンの等モル混合物)の立体特異的加水分解を行わせることで、N-アセチル-L-アラニンだけを加水分解してL-アラニンとして旋光度を測定する実験が知られている<sup>71)</sup>。この実験で酵素を使うことは、生物の教材であるという印象を与えるかもしれないが、有機化合物を合成し実際に旋光度を測定することは化学の内容であるともいえる。実際に、化学の教科書では酵素、光学異性体という用語は登場する。

(2) L-アラニンを分割剤としたマンデル酸の光学分割について最近報告がされた<sup>72)</sup>。これはジアステレオマーについて知らないといけないが、高等学校の探究活動としては有用であろう。

(3) 折り紙を使って左右の関係を理解させる教材<sup>73), 74)</sup>。

(4) ペーパークロマトグラフィーを使って、アミノ酸の光学異性体を分離する方法があるが、通常、このクロマトグラフィーには水系の展開溶媒を用いることと、分解能が高くないため長時間の展開が必要である。そのため、時間を十分に使える実験授業でのみの利用となるであろう<sup>74)</sup>。

(5) TLC(薄層クロマトグラフィー)を使って、アミノ酸の光学異性体を分離する方法がある。この方法は分析時間がペーパークロマトグラフィーに比べて短くて済む<sup>75), 76)</sup>。

#### 4-3. 生物学的

大島敏久教授(当時京都教育大学)が、アミノ酸脱水素酵素の特異性について述べており<sup>49), 50)</sup>、ロイシン脱水素酵素(EC1.4.1.9)とアラニン脱水素酵素(EC1.4.1.1)の立体特異性を利用して、D-アミノ酸とL-アミノ酸への反応性を明確に示す教材を提示している<sup>77)</sup>。

#### 4-4. 地球科学的

地球上の地圏、水圏(気圏の可能性も否定できない)から得られるアミノ酸には、(1)死んだ生物の構成成分であるタンパク質などが徐々に分解して、アミノ酸となり地殻中に堆積したもの、あるいは(2)水中に流出して河川に流れて海水に到達したもの、(3)生存している生物から排出された場合などが考えられる。ここで、D-アミノ酸が生成する過程は、タンパク質中に存在している時にエピ化するか、遊離の状態でもラセミ化する、あるいは生物から直接排出されるか死骸から遊離するかのどれかである。一方、地球外起源となると、地球外で生成したD-アミノ酸が隕石等で地球上に運ばれて、そのままあるいは分解しながら残ることである。

教材となるものと言えば、以上の地球科学的な試料を入手して分析してD-アミノ酸を検出することが考えられよう。あるいは化石の分析によりD-アミノ酸を検出することもあり得る。地球内起源で言えば、化石<sup>78)-80)</sup>から、あるいは、その排泄物の化石からアミノ酸を抽出して、それを確認することがある。地球外のアミノ酸からの抽出は濃度が非常に低いため困難であることが多いと考えられる。さらに、抽出作業ができたとしても、HPLCやガスクロマトグラフィーなどの精密機器を用いない場合、D-アミノ酸を容易に検出する方法を開発することがなければ、教材化はむずかしいであろう。酵素を検出に用いることはすでに生物的教材のところでも述べたが、この方法は有用かもしれない。

### 5. おわりに

アミノ酸の分類とD-アミノ酸の所在、そして、働きについて例を挙げて説明し、D-アミノ酸が地球外、生物外にもさまざまな箇所が存在することを示してきた。このことは「天然のアミノ酸はL-アミノ酸である。」という認識に一般性がないことを示している。「D-アミノ酸が自然界に存在する。」という正しい認識が教科書に反映され、D-アミノ酸を用いた教材開発が進展することを望む。尚、今回は触れることができなかったが、微量のD-アミノ酸とL-アミノ酸を分離して定量する方法が開発されてこなければ、様々な箇所からのD-アミノ酸の検出と定量が不可能であったことは言うまでもない。

## 引用文献

- 1) D-Amino acids in chemistry, life science, and biotechnology, H. Brückner, N. Fujii (Eds.), Wiley-VCH, 2010.
- 2) T. Munegumi. Hydrophobicity of peptides containing D-amino acids, *Chemistry & Biodiversity*, 7, 1670–1679, 2010.
- 3) V. Prelog & W. Dauben: Abstracts of papers of XII International Congress of Pure and Applied Chemistry, p. 401, 1951.
- 4) V. Prelog: Untersuchungen über asymmetrische Synthesen I. Über den sterischen Verlauf der Reaction von  $\alpha$ -Ketosäureestern optisch aktiver Alkohole mit Grignard'schen Verbindungen, *Helvetica Chimica Acta*, 36, 308–319, 1953.
- 5) Cram, D. J. & Elhafez, F. A. A.: Studies in stereochemistry. X. The role of steric control of asymmetric induction in the syntheses of acyclic systems, *J. Am. Chem. Soc.*, 74, 5828–5835, 1952.
- 6) R. Guillemin, P. Brazeau, P. Böhlen, F. Esch, N. Ling, W. B. Wehrenberg, Growth hormone-releasing factor from a human pancreatic tumor that caused acromegaly, *Science*, 218, 585–587, 1982.
- 7) N. Ling, F. Esch, P. Böhlen, P. Brazeau, W. B. Wehrenberg, and R. Guillemin, Isolation, primary structure, and synthesis of human hypothalamic somatocromin: Growth hormone-releasing factor, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 81, 4302–4306, 1984.
- 8) N. Ling, A. Baird, W. B. Wehrenberg, N. Ueno, T. Munegumi, T.-C. Chieng, M. Regno, and P. Brazeau, Synthesis and in vitro bioactivity of human growth hormone-releasing factor analogs substituted at position -1, *Biochem. Biophys. Res. Commun.*, 12, 304–310, 1984.
- 9) N. Ling, A. Baird, W. B. Wehrenberg, N. Ueno, T. Munegumi and P. Brazeau, Synthesis and in vitro bioactivity of C-terminal deleted analogs of human growth hormone-releasing factor, *Biochem. Biophys. Res. Commun.*, 123, 854–861, 1984.
- 10) T. Munegumi, A. Baird, W. B. Wehrenberg, N. Ueno, and N. Ling, Single amino acid deletion analogs of human growth hormone-releasing factor, *Proceeding of the Ninth American Peptide Symposium*, 707–710, 1985.
- 11) N. Ling, A. Baird, W. B. Wehrenberg, T. Munegumi, N. Ueno, Synthetic GRF analogs as competitive antagonists of GRF, *Proceeding of "Quo Vadis?" Symposium*, 309–322, 1985.
- 12) R. B. Merrifield, Solid phase peptide synthesis I. The synthesis of a tetrapeptide, *J. Am. Chem. Soc.*, 85, 2149–2154, 1963.
- 13) Book of Program and Abstracts, The 2<sup>nd</sup> International Conference of D-Amino Acid Research, Tochigi Prefectural Culture Center, Utsunomiya, Tochigi, September 2–5, 2014.
- 14) Free and peptide-bounded D-amino acids in chemistry and life-sciences, in the Preface of "D-Amino acids in chemistry, life science, and biotechnology," H. Brückner & N. Fujii (Eds.), Wiley-VCH, 2010.
- 15) Z. Martins, M. A. Sephton, Extraterrestrial amino acids, pp. 1–42, In "Amino Acids, Peptides and Proteins in Organic Chemistry, Volume 1 Origins and Synthesis of Amino Acids," A. B. Hughes Ed., Wiley VCH, 2009.
- 16) S. Freeland, "Terrestrial" amino acids and their Evolution, pp. 43–75, In "Amino Acids, Peptides and Proteins in Organic Chemistry, Volume 1 Origins and Synthesis of Amino Acids," A. B. Hughes Ed., Wiley VCH, 2009.
- 17) K. A. Kvenvolden, J. Lawless, K. Pering, E. Peterson, J. Flores, C. Ponnampereuma, I. R. Kaplan, C. Moore, Evidence for extraterrestrial amino-acids and hydrocarbons in the Murchison meteorite, *Nature*, 228, 923–926, 1970.
- 18) J. R. Cronin and S. Pizzarello, Enantiomeric excess in meteoritic amino acids, *Science*, 275, 951–954, 1997.
- 19) Y. -J. Kuan, S. B. Charnley, H. -C. Haung, W. -L. Tseng, and Z. Kisiel, Interstellar glycine, *Astrophysical Journal*, 593, 848–867, 2003.
- 20) K. Altwegg, H. Balsiger, A. Bar-Nun, Jean-Jacques Berthelier, A. Bieler, Prebiotic chemicals—amino acid and phosphorus—in the coma of comet 67P/Churyumov-Gerasimenko, *Science Advanced*, 2016, 1600286.

- 21) T. Stadtman, Selenium Biochemistry, *Science*, 183, 915–922, 1974.
- 22) D. L. Hatfield and V. N. Gladyshev, How selenium has altered our understandings of the genetic code, *Molecular and Cellular Biology*, 22, 3565–3576, 2002.
- 23) Y. Zhang, P. V. Baranov, J. F. Atkins, V. N. Gladyshev, Pyrrolysine and selenocysteine use dissimilar decoding strategies, *J. Biol. Chem.*, 280, 20740–20751, 2005.
- 24) G. Srinivasan, C. M. James, and J. A. Krzycki, Pyrrolysine encoded by UAG in Archaea: charging of a UAG–decoding specialized tRNA, *Science*, 296, 1459–1462, 2002.
- 25) リーン・J・デュボス著, 竹田美文, 竹田多恵訳, 『レイ・パストゥール』, 加納書店, 1967; A. M. Krstulovic, 著, 中村洋監訳, キラル分離 (Chiral separation by HPLC), 廣川書店, 1997.
- 26) J. M. Bijvoet, A. F. Peerdeman & A. J. van Bommel, Determination of the Absolute Configuration of Optically Active Compounds by Means of X-Rays, *Nature*, 168, 271–272, 1951.
- 27) R. S. Cahn, C. K. Ingold, V. Prelog, Specification of Molecular Chirality, *Angewandte Chemie International Edition*, 5, 385–415, 1966.
- 28) V. Prelog, G. Helmchen, Basic Principles of the CIP–System and Proposals for a Revision, *Angewandte Chemie International Edition*, 21, 567–583, 1982.
- 29) K. Tamura, P. Schimmel, Chiral–selective aminoacylation of an RNA minihelix, *Science*, 305, 1253, 2004.
- 30) T. Munegumi, Aldolase as a chirality intersection of L–amino acids and D–sugars, *Orig Life Evol Biosph.*, 45, 173–182, 2015.
- 31) 西川徹, 脳の内在性 D–セリンの代謝・機能と精神神経疾患における意義, *生化学*, 80, 267–276, 2008.
- 32) 福井清, D–アミノ酸代謝システムの疾患酵素学, *生化学*, 80, 344–351, 2008.
- 33) A. Hashimoto, T. Nishikawa, T. Oka & K. Takahashi, D–Serine in rat brain: N–methyl–D–aspartate receptor–related distribution and aging, *J. Neurochem.*, 60, 783–786, 1993.
- 34) J–P. Mothet, A. T. Parent, H. Wolosker, R. O. Brady, Jr., D. J. Linden, C. D. Ferris, M. A. Rogawski, and S. H. Snyder, D–Serine is an endogenous ligand for the glycine site of the N–methyl–D–aspartate receptor, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 97, 4926–4931, 2000.
- 35) M. J. Schell, M. E. Molliver & S. H. Snyder, D–Serine, an endogenous synaptic modulator: localization to astrocytes and glutamate–stimulated release, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 92, 3948–3952, 1995.
- 36) H. Wolosker, K. N. Sheth, M. Takahashi, J–P. Mothet, R. O. Brady, Jr., C. D. Ferris, and S. H. Snyder, Purification of serine racemase: Biosynthesis of the neuromodulator D–serine, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*, 96, 721–725, 1999.
- 37) 本間浩, 哺乳類体内遊離型 D–アスパラギン酸の振舞いと機能, *生化学*, 80, 277–286, 2008.
- 38) D. S. Dunlop, A. Neidle, D. McHale, D. M. Dunlop, A. Lajtha. The presence of free D–aspartic acid in rodents and man. *Biochem Biophys Res Commun.*, 141, 27–32, 1986.
- 39) 阿部宏喜, 水生動物における遊離 D–アミノ酸の存在, 生合成および生理的意義, *生化学*, 80, 308–315, 2008.
- 40) 老川典夫, 高等植物及び食品中の D–アミノ酸とその代謝関連酵素, *生化学*, 80, 300–307, 2008.
- 41) 岡田かおり, 郷上佳孝, 老川典夫, 日本酒の D–アミノ酸の定量と生成機構の解析, *Trace Nutrients Research*, 28, 65–69, 2011.
- 42) 牟田口祐太, 乳酸菌の D–アミノ酸生産と新規アミノ酸異性化酵素の同定, *D–アミノ酸学会誌*, 3, 7–12, 2015.
- 43) 吉村徹, アミノ酸ラセマーゼの構造と機能, *生化学*, 80, 324–330, 2008.
- 44) 浅野泰久, 新酵素 D–アミノペプチダーゼ–構造, 機能, および有機合成への利用–, *有機合成化学*, 49, 314–326, 1991.
- 45) 浅野泰久, 米田英伸, 岡崎誠司, 山根隆, D–アミノ酸アミド加水分解酵素の発見とアミノ酸アミドの光学分割への利用, *生化学*, 80, 294–299, 2008.
- 46) L. Pollegioni, L. Piubelli, S. Sacchi, M. S. Pilone, and G. Molla, Physiological functions of D–amino acid oxidases: from yeast to humans, *Cell Mol. Life Sci.*, 64, 1373–1394, 2007.
- 47) 二科安三, D–アミノ酸酸化酵素の様々な構造と反応機構, *生化学*, 80, 294–299, 2008.
- 48) 金野柳一, D–アミノ酸酸化酵素活性欠損マウス, *生化学*, 80, 337–343, 2008.
- 49) 大島敏久, アミノ酸脱水素酵素の機能開発, *化学と生物*, 30, 656–665, 1992.
- 50) 秋田紘長, 大島敏久, 櫻庭春彦, 耐熱性 D–アミノ酸脱水素酵素のタンパク質工学的創製と利用, *生*

- 学, 87, 582–590, 2015.
- 51) 蒲生俊敬, 海洋地球化学, p. 114, KS 自然科学書ピース, 2014.
  - 52) T. Dittmar, H. P. Fitzmar, G. Kattner, Origin and biogeochemical cycling of organic nitrogen in the eastern Arctic Ocean as evident from D- and L-amino acids, *Geochimical et Cosmochimica Acta*, 65, 4103–4114, 2001.
  - 53) T. Kubota, T. Kobayashi, T. Nunoura, F. Maruyama, S. Deguchi, Enantioselective utilization of D-amino acids by deep-sea microorganism, *Frontiers in Microbiology*, 2016.00511, 2016.
  - 54) 滝戸道夫, 糸井秀治, 太田明廣, 大本太一, 天然物構造式集, 講談社サイエンティフィック, 1978.
  - 55) D. Voet, J. Voet, *Biochemistry*, 4th edition, Wiley & Sons, 2010.
  - 56) P. J. T. A. Groenen, P. R.L.A. van den Ijssel, C. E. M. Voorter, H. Bloemendal, W. W. de Jong, Site-specific racemization in aging  $\alpha$ -crystallin, *FEBS Letters*, 269, 109–112, 1990.
  - 57) N. Fujii, T. Saito, Correlation between the loss of the chaperone-like activity and the oxidation, isomerization and racemization of gamma-irradiated alpha-crystallin, *Chem. Record*, 4, 267–278, 2004.
  - 58) 藤井紀子, 加治優一, 加齢性疾患におけるタンパク質中のアスパラギン酸残基のラセミ化, *生化学*, 80, 287–293, 2008.
  - 59) A. E. Rocher, J. D. Lowenson, S. Clarke, C. Walkow, R. Wang, R. J. Cotter, I. M. Reardon, H. A. Zurcher-Neely, R. L. Henrikson, M. J. Ball, B. D. Greenberg, Structural Alterations in the peptide backbone of  $\beta$  amyloid core protein may account for its deposition and Stability in Alzheimer's Disease, *J. Biol. Chem.*, 268, 3072–3082, 1993.
  - 60) I. Kaneko, N. Yamada, Y. Sakuraba, M. Kamenosono, S. Tutumi, Suppression of mitochondrial succinate dehydrogenase, a primary target of beta-amyloid, and its derivative racemized at Ser residue, *J. Neurochem.*, 65, 2585–2593, 1995.
  - 61) 芦内誠, D-グルタミン酸とポリ- $\gamma$ -グルタミン酸合成システム, *生化学*, 80, 316–323, 2008.
  - 62) 片江安巳, 吉田工, 簡易旋光計の製作, *化学と教育*, 46, 566–568, 1998.
  - 63) 山崎洋子, 山邊信一, 松村佳子, 三上周治, 細田武司, 自然界における右手と左手の違いを題材とした化学教材の開発, *奈良教育大学教育学部附属教育実践総合センター研究紀要*, 19, 173–175, 2010.
  - 64) 早野清治, 仲鉢大地, 大和田秀一, 高等学校の化学における光学異性体の扱いについて: 簡易旋光度測定装置と旋光度測定, *北海道教育大学紀要, 教育科学編*, 62, 181–190, 2015.
  - 65) 新編化学, 東京書籍, 平成28年2月発行 (平成24年3月検定済)
  - 66) 化学, 東京書籍, 平成28年2月発行 (平成24年3月検定済)
  - 67) 新版化学, 実教出版, 平成28年1月発行 (平成24年3月検定済)
  - 68) 化学, 啓林館, 平成28年2月発行 (平成24年3月検定済)
  - 69) 化学, 数研出版, 平成28年1月発行 (平成24年3月検定済)
  - 70) 高等学校化学, 第一学習社, 平成28年2月発行 (平成24年3月検定済)
  - 71) 後藤俊夫他訳, ウィリアムソンマイクロスケール有機化学実験, 丸善, 1990.
  - 72) 西岡佑麻, 網本貴一, 古賀信吉, L-アラニンを分割剤としたマンデル酸の光学分割実験, *化学と教育*, 60, 320–323, 2012.
  - 73) 胸組虎胤, 分子模型と分子モデリングソフトを連携させた立体化学教育法の構築, *工学教育*, 50, 66–70, 2002.
  - 74) T. Munegumi, Interdisciplinary science education and “origin of life”: an exemplification with teaching aid, *Science Journal of Education*, 1, 2–27, 2014.
  - 75) C. Yamamoto & Y. Okamoto, Optically active polymers for chiral separation, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 77, 227–257, 2004.
  - 76) K. Gunther, Enantiomer Separation, pp. 541–591, In *Handbook of Thin-Layer Chromatography*, edited by J. Sherma & B. Fried, Marcel Dekker Inc., 1991.
  - 77) 大島松美, 田中悟広, 大島敏久, ポリアクリルアミド電気泳動法を利用した酵素の特異性を調べる実験の教材化, *化学と教育*, 42, 137–141, 1994.
  - 78) P. E. Hare, P. H. Abelson, Racemization of amino acids in fossil shells, In *Carnegie Institute of Washington Year Book*, 67, 205–208.1969
  - 79) 原田尚美, アミノ酸のラセミ化反応年代測定法, *地質ニュース*, 586号, 18–23, 2003.
  - 80) 安部巖, 戸田興志雄, 大森寛子, 阿湯濱篤, Gerd Fabian, 貝殻化石中アスパラギン酸のラセミ化から推定する古環境温度, *大阪府立工業高等専門学校研究紀要*, 42, 43–50, 2008.

# Location, Function, and Science Teaching Materials of D-Amino Acids

MUNEGUMI Toratane

D-Amino acids are the sterically antipodes of L-amino acids, which have been recognized as the only homochiral protein amino acids until recently, but actually exist in nature. Free amino acids: D-Asp, D-Ser, D-Ala etc. have been found in many organisms. D-Amino acids form as building blocks in proteins during epimerization. Many teachers and researchers might still have a perspective that D-amino acids do not exist in proteins and tissues of organisms. Since so many studies have shown the perspective not right, the teachers' knowledge and the textbooks' description have to change for the students of the next generation. This research also exemplifies several teaching materials for understanding of D-amino acids.