

教科・領域教育専攻

自然系コース(理科)

山家 泰輔

指導教員 胸組 虎胤

1. はじめに

地球上の生命体を構成するタンパク質の単位構造であるアミノ酸は、タンパク質を加水分解することで得られる。このうちグリシンを除くアミノ酸はキラル炭素を持ち、この炭素には①アミノ基(-NH₂)、②カルボキシル基(-COOH)、③側鎖(-R)、④α-水素(-H)という四つの異なる置換基が結合しているため、立体的に左右の関係にある異性体(キラル異性体、光学異性体)が可能である。

近年、人間の体内でもD-アミノ酸が存在しているという報告がされているが、人間の体のほとんどを構成しているのはL-アミノ酸である。キラルな触媒等の作用がなかった地球上で自然にアミノ酸が合成されたとしてもL体とD体の両方が生成されたはずである。構造が鏡像関係にあるだけで性質は同じであるのに、最初に誕生した生命体がL体を選択した理由について核心的な根拠は示されていない。

化合物が複数のキラル炭素を持つ場合、鏡像関係にない立体異性体が存在する。これらをジアステレオマーという。本研究では環状アラニル・アラニンを使用した。これはキラル炭素を二つ持つ化合物である。したがって、その組み合わせによりL-L体、D-L体(meso体)、D-D体の三種

類が存在することになるが(図1)、そのうちL-L体とD-D体は鏡像関係にあるのでエナンチオマー、D-L体とL-L体、D-L体とD-D体はそれぞれ鏡像関係にないためジアステレオマーである。

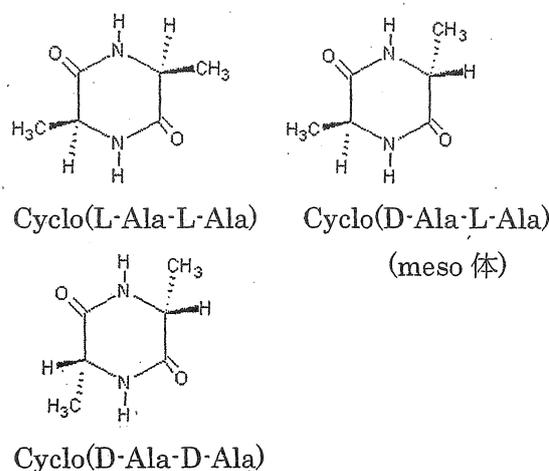


図1. 環状アラニル・アラニンの種類

アラニンは原始的な生成起源を持ち、キラル炭素を持つ最も単純なアミノ酸である。本研究はホモキラルなタンパク質の構造がどのように生じたかを明らかにするという大きな課題の中で、特にアラニンのオリゴペプチドの立体化学に着目した。アラニン等のアミノ酸水溶液を高压で加熱することで環状ジペプチド、ポリペプチドが生成することは明らかになっているが、^[1,2]環状ジペプチドの反応^[3]と立体化学は解明されていない。

環状アラニル・アラニンの L-L 体と D-D 体の量が水溶液として保管中に減少していたことから、何か別の物質に変化していることが推定されたため、その物質を特定するとともに、どのような条件で物質が変化するかを調べた。

2. 実験方法

2-1 ODS80Ts による DL-Alanine anhydride の反応液の分析

DL-Alanine anhydride を 0.1mol/L の濃度にし、0°C、25°C、100°Cそれぞれの温度で 7 日間経過を観察し、0 日目、1 日目、3 日目、5 日目、7 日目に疎水性相互作用のカラム ODS80Ts で分析を行った。分析した容積は 10 μ L で、それぞれ 3 回ずつ行った。

2-2 G3000PW による分析

2-1 同様、以下に示した各試料を 0.1mol/L の濃度にし、0°C、25°C、100°Cそれぞれの温度で 7 日間経過を観察し、0 日目、1 日目、3 日目、5 日目、7 日目に分子ふるい用カラム G3000PW で分析を行った。分析した容積は 10 μ L で、それぞれ 3 回ずつ行った。

- (1) DL-Alanine anhydride の分析
- (2) Cyclo(L-Ala-L-Ala) の分析
- (3) Cyclo(D-Ala-D-Ala) の分析
- (4) Cyclo(L-Ala-L-Ala) と Cyclo(D-Ala-D-Ala) のラセミ体の分析
- (5) Cyclo(L-Ala-L-Ala):Cyclo(D-Ala-D-Ala)=8:2 の分析
- (6) Cyclo(L-Ala-L-Ala):Cyclo(D-Ala-D-Ala)=2:8 の分析

3. 結果と考察

3-1 ODS80Ts による DL-Alanine anhydride の反応液の分析

特に環状物質が開環している様子もなく、7 日間の実験では開環していないことが分かった。また、ホモキラルとヘテロキラルの比である [(L-L+D-D) / D-L] 比率の値も実験開始時から 7 日間では大きく変化しておらず、 $\pm 15\%$ ほどの範囲に収まった。

3-2 G3000PW による分析

(1) の DL-Alanine anhydride はどの温度でも 12min 付近にピークが現れたのに対し、その他の試料では 100°C でのみピークが確認できた。DL-Alanine anhydride とその他の試料で異なる点は D-L 体(meso 体)が含まれているかどうかである。100°C の実験におけるピークの面積値も、DL-Alanine anhydride は L-L 体や D-D 体、そのラセミ体に比べると 10 倍ほど多くなった。もう少し詳しく見てみると、DL-Alanine anhydride の Retention Time は 12.4min 付近で、推定分子量は約 16000 なのに対し、他の試料は 11.9min 付近であり、推定分子量は約 19200 で、生成物質の違いがあると考えられる。

4. 参考文献

- [1] T.Otake, T.Taniguchi, Y.Furukawa, F.Kawamura, H.Nakazawa, ASTROBIOLOGY.11,799-813,(2011)
- [2] M.Nagayama, O.Kataoka, K.Inomata Y,Yamagata Orig.Life.Evol.Biosph.20, 249-257,(1990)
- [3] T.Munegumi, N.Tanikawa Orig.Life.Evol.Biosph.47, 355-369,(2017)