

教科・領域教育専攻

自然系コース (理科)

滝本 帆高

指導教員 胸組 虎胤

## 1. はじめに

アミノ酸や糖などのホモキラリティーと生命の起源とは、密接な関係がある。生物は L-アミノ酸のみを選択的に利用して、タンパク質合成を行っていると言われてきた。しかし、その理由は充分明らかになっていない。19 世紀後半にルイ・パスツールにより、D, L-アミノ酸の混合物は光学分割できることが証明されて 150 年以上たった今でも未解決の問題とされている。ここで、D 体と L 体の存在比を様々な方法について分析し、ホモキラリティーと関係を調べるために HPLC (High Performace Liquid Chromatography) が有用である。HPLC によるエナンチオマー分離には間接法と直接法がある。今回使用した OA-6100 は直接法である。この直説法はキラルセクターと呼ばれる分子を HPLC の固定相に結合させたり、キラルポリマーそのものをカラムの充填剤として用いる方法である。また、キラルセクターとして金属塩にキラルな有機化合物を配位させた、金属錯体を用い、このキラルな金属錯体への配位能力の強さが、D 体と L 体で異なることを用いる。各エナンチオマーが結合して生成した金属錯体の安定性は各エナンチオマーの配位能に結びつく。また、生成した金属錯体が安定なほどキラル HPLC への保持時間が長くなるため、D と L で金属錯体の安定性が高いほど後から溶出される。キラルカラム OA-6100 にいくつかのアミノ酸のラセミ体を注入して、エナンチオマー分離し、アミノ酸と OA-

6100 のキラルセクターとの結合の安定性 (配位能) を各アミノ酸の D 体と L 体で比較する。それらの結果から、アミノ酸の構造の相関関係をしらべる。

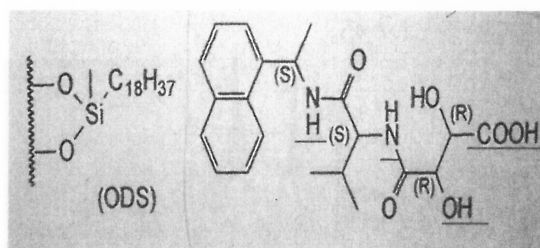


図1 OA-6100 のキラルセクターの構造式 (下線部分が  $\text{Cu}^{2+}$  に配位)

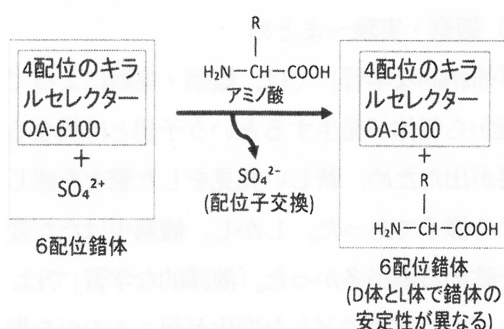


図2 キラルセクターの配位交換反応の模式図

## 2. 実験方法

- (1) キラルカラム OA-6100 の溶媒に使用する 2.0mmol/L 硫酸銅 (II) 水溶液を調整した。
- (2) アミノ酸を調整した硫酸銅 (II) 水溶液を溶媒として L 体、D 体それぞれ 10mL のメスフラスコを使用して、0.1mg/mL の濃度で調整し、1mL のマイクロチューブに L 体、D 体、ラセミ体の 3 つを用意した。そして、HPLC を使用して、それ

ぞれのアミノ酸のL体、D体、ラセミ体を、硫酸銅(Ⅱ)水溶液を溶媒としたOA-6100で分離し、各エナンチオマーの保持時間を測定した。

### 3. 結果と考察

名前	D体 (min)	L体 (min)	$\alpha$ 値
Alanine	3.96	6.44	2.01
Asparagine	3.79	2.91	1.62
Ornithine	4.00	6.10	1.84
Aspartic acid	5.79	3.08	2.72
Glutamine	4.59	14.71	4.28
Glutamic acid	7.06	8.45	1.25
Lysine	4.34	10.23	3.08
2,3-Diaminopropionic acid	4.30	4.17	1.05
2-Aminobutyric acid	4.01	19.05	6.99
2,4-Diaminopropionic acid	4.50	5.41	1.30
Homoserine	4.52	6.63	1.70

※太字のアミノ酸はL体が先に溶出している。

この結果をもとに、類似した構造や関係がある構造を以下の(1)~(3)の項目に分けて考察を行った。

(1) Ornithine、2,3-Diaminopropionic acid、2,4-Diaminopropionic acid、Lysineを比べ、側鎖のCの数以外の構造を同じにして、溶出する時間と $\alpha$ 値を比べる。

側鎖の長さが長くなるにつれて、 $\alpha$ 値が大きくなっていることが分かる。これはD体が全て4分台にいるのに対して、L体が大きく差が開いているからである。ゆえにL体の溶出順序の並びは $\alpha$ 値の大きさの並びと同じである。

(2) 2,3-Diaminopropionic acid、Asparagine、Asparatic acid、Homoserineを比べ、側鎖の炭素につく基がヒドロキシ基、アミノ基、カルボキシ基、アミド基の4つで、溶出する時間と $\alpha$ 値を比べる。

D体ではアミド基、アミノ基、ヒドロキシ基、カルボキシル基の順で溶出している。L体ではアミド基、カルボキシル基、アミノ基、ヒドロキシ基の順で溶出している。さらに細かく見てみると、似た構造のアミド基とカルボキシル基では、L体もD体も先にアミド基が溶出している。また、同じく似たアミノ基とヒドロキシ基では、L体もD体も先にアミノ基が溶出している。つまり、似た構造同士では-NH<sub>2</sub>を持つ構造が先に溶出しているのである。

(3) Asparagine、Asparatic acid、Glutamic acid、Glutamineの4つの構造で溶出する時間と $\alpha$ 値を比べる。

L体が先に溶出したのは、AsparagineとAsparatic acidの2種類だけであった。そのため、L体が先に溶出するためには、(2)と(3)より、炭素の数が4つでさらにアミド基もしくはカルボキシル基を持つ構造というのが重要であることが分かった。

### 4. 参考文献

- [1] 山口良平 山本行男 田村類 「ベーシック有機化学」
- [2] 市育代 小城勝相「地球におけるホモキラリティー生成機構」
- [3] 国立研究開発法人海洋研究開発機構 国立法人京都大学 「深海にひろがる鏡の向こうの微生物世界 Dアミノ酸を好む深海微生物を発見-」
- [4] 胸組虎胤「D-アミノ酸の所在、働き、理科教材」