

## 金属錯体による前生命的アミノ酸キラル合成の可能性

## the possibility of the abiotic synthesis of the chiral amino acids by glycinate-Cu complex

# 松村 知弘 [1]; 山内 敬明 [1]

# Tomohiro Matsumura[1]; Noriaki Yamauchi[1]

[1] 九大院理・地球惑星

[1] Earth and Planetary Sci., Kyushu Univ.

<http://orge.geo.kyushu-u.ac.jp/home.html>

### 1. はじめに

アミノ酸はタンパク質をなす、重要な有機物であるとともに、生命の起源や化学進化の過程においても重要な役割を担っていたと考えられている。

最も簡単なグリシンを除く、生物体を構成する 19 種類のアミノ酸には DL 2 つの鏡像異性体が存在するが、L-アミノ酸はタンパク質を構成するなど、すべての生物にとって必須な有機物であるのに対し、D-アミノ酸は特に高等生物では重要性が低く、また存在度も小さい。このようなキラル非対称の起源については詳しくは分かっていないが、今日の研究者たちはその起源を宇宙に求めており、実際オリオン大星雲<sup>(1)</sup>や Murchison 隕石中<sup>(2)</sup>には L-アミノ酸が多いことを示唆する報告もある。

しかし、本実験では古くからアミノ酸の工業的製法として知られる赤堀法<sup>(3)</sup>を適用し、かつそれにキラル源を導入することで、キラルではない物質からキラルなアミノ酸を化学的に合成し、宇宙ではなく地球にキラル非対称の起源を求めようとする。

### 2. 目的

非キラルな地球起源物質から錯体を合成し、さらにそれを反応させることで生じた 2 つのアミノ酸・スレオニンとアロスレオニンにはキラル非対称が存在するのかを確かめた。具体的には赤堀法の適用と、そのアレンジによるキラル非対称の生成の可能性を検討した。

### 3. 実験・分析

・グリシンと塩基性炭酸銅からグリシン銅錯体を生成し、グリシン銅錯体とアセトアルデヒドを塩基性条件下で反応させて生じたスレオニン銅錯体を陽イオン交換樹脂で分離する(赤堀法を適用する)ことでスレオニン・アロスレオニンを合成した。

・反応生成物をブタノール塩酸、次いで無水トリフルオロ酢酸を用いて誘導体化し、ブチルエステル-N-トリフルオロアセトアミド誘導体を合成した。

・生成した反応生成物誘導体の分析を行った。具体的には、GC - MS による生成物の構造確認と、キラル GC を用いてスレオニン・アロスレオニンの DL 存在比の定量をそれぞれ 6 回ずつ行い、その平均値を算出した。一連の実験および分析を、全部で 2 回ずつ行った。

### 4. 結果

キラル GC による 2 回の実験結果を下にまとめた。

・スレオニン : L 体 1.6% 過剰 (1 回目)・L 体 4.7% 過剰 (2 回目) 平均 L 体 3.2% 過剰

・アロスレオニン : D 体 0.1% 過剰 (1 回目)・D 体 0.1% 過剰 (2 回目) 平均 D 体 0.1% 過剰 (ほぼラセミ体)

このようにスレオニンは全実験で、必須アミノ酸である L 体のほうが過剰(平均: ee=3.2%, ee: 鏡像体過剰率)であった一方、天然には希少なアロスレオニンの場合は 2 回とも DL 体がほぼ同じ比で存在(ラセミ体)していた。

### 5. 今後の課題

・系中で生じたアミノ酸のラセミ化の可能性を検討するために、グリシン銅錯体に L-スレオニンを混ぜて反応させた後、その回収量の計算と、生成物の分析および DL 存在度の定量を行う予定である。

・またグリシン銅錯体に代えてアラニン銅錯体を合成し、それを赤堀法に適用し、その反応生成物を誘導体化し、これまで同様にして分析と定量を行う予定である。

(1) Bailey *et al.* (1998) *Science* 281, 672.

(2) Engel *et al.* (1990) *Nature* 348, 47; Cronin *et al.* (1997) *Science* 275, 951.

(3) Akabori *et al.* (1957) *Bull. Chem. Soc. Jpn* 30, 937.