







Mosqueria らは原始地球上における放射線の強さを推定している[14]。放射性元素で  $^{40}\text{K}$ ,  $^{238}\text{U}$ ,  $^{232}\text{Th}$  の重要性を示している。ここで、 $^{40}\text{K}$  のうち 89.33%は $\gamma$ 線 (1.46 MeV) を放って $^{40}\text{Ca}$ となり、10.67%は原子核が K 殻の電子を捕獲 (K 捕獲) することによって、 $\beta$ 線 (1.33 MeV) を放出して $^{40}\text{Ar}$ となる。

推定される  $^{40}\text{K}$  の存在箇所が、火成岩 (Igneous rocks), 堆積岩 (Sedimentary rock), 深海中堆積物 (Deep Sea Sediments), 閃長岩 (Syenites) に分けて表示してある。そのうち、カリウム含量から閃長岩からの線量が強い ( $3.30 \times 10^{-2}$  Gy/year) と推定している。また、深海中の粘土 (Clay) は  $1.75 \times 10^{-2}$  Gy/year と推定される。これは 10 万年で 1.75 kGy の線量となる。この海底の粘土からの  $\beta$ 線,  $\gamma$ 線は海中にある有機化合物の反応を誘発すると考えられる。

ある化合物の水溶液中への放射線照射では、溶質への直接相互作用と水分子から発生した活性種と溶質分子との間接相互作用が考えられる。

図 7 は $\gamma$ 線が水溶液中に入射した後に、間接相互作用によって水中に様々な活性種が発生することを示している [15]。

水分子は $\gamma$ 線によって、電子 ( $e^-$ ) を放出して水の陽イオン ( $\text{H}_2\text{O}^+$ ) となるか活性化した水 ( $\text{H}_2\text{O}^*$ ) となり、電子は水と反応して水和電子 ( $e_{\text{aq}}^-$ ) となり、酸性であれば水素イオン ( $\text{H}^+$ ) と反応して水素ラジカル ( $\cdot\text{H}$ ) を放出する。電子を放った後の水の陽イオン ( $\text{H}_2\text{O}^+$ ) は水と反応して水酸ラジカル ( $\cdot\text{OH}$ ) を生じる。一方、活性化した水 ( $\text{H}_2\text{O}^*$ ) は水素ラジカル ( $\cdot\text{H}$ ) と水酸ラジカル ( $\cdot\text{OH}$ ) を生じる。

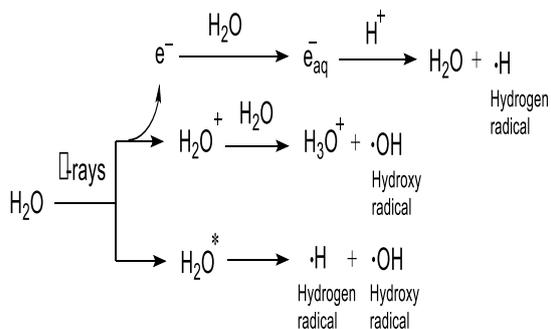


図 7. 水への $\gamma$ 線照射で活性種が生成する経路

水酸ラジカルは、炭素と結合した水素の引き抜きをすることが知られており、アミノ酸の $\alpha$ 水素の引き抜きに関わると考えられる。水素を引き抜かれたアミノ酸は炭素ラジカルとなり、平面構造をとったあと水素ラジカルとの再結合によりラセミ化 (ペプチドならエピ化) すると考えられる。

たとえば、L-Ala-L-Ala および D-Ala-L-Ala の水溶液に  $^{60}\text{Co}$  を線源に $\gamma$ 線を照射した場合 [2]には両方のジアステレオマーが分解する反応が速いが、同時にエピ化も進行した。分解速度とエピ化速度はこれらのジアステレオマーでわずかに異なっ

ていた [2]。ジペプチドの二つある  $\alpha$  水素のそれぞれが水酸ラジカルで引き抜かれ、相当するラジカル中間体が生成し、これらに水素ラジカルが再結合するとエピ化が起こるとするのが 1 つの考えである (図 8)。おそらく、中間体に水素ラジカルが再結合する際の面の区別がジアステレオマーで異なるのであろう。

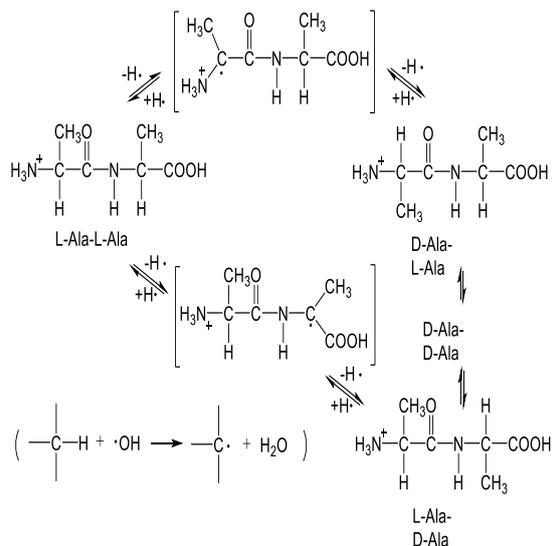


図 8 L-Ala-L-Ala のエピ化で推定される反応

尚、図 7 の D-Ala-L-Ala と L-Ala-D-Ala は D-Ala-D-Ala にエピ化することも考えられるが、エピ化速度に比べ分解速度が速いことを考えると、D-Ala-D-Ala の収率は著しく小さいと考えられる。

一方、 $\gamma$ 線照射による固形アミノ酸のラセミ化の研究がなされている [16-20]。D と L のイソバリンおよびロイシンに  $^{60}\text{Co}$  を線源とした $\gamma$ 線  $9.0 \times 10^8$  rad ( $9.0 \times 10^3$  kGy) が照射されると、イソバリンは DL それぞれ、4.9, 4.7% ラセミ化し、ロイシンは DL それぞれ、5.6, 5.0% ラセミ化していた [19]。しかし、固体のアミノ酸のラセミ化反応の機構は、何らかの平面構造が一時的に生成した後、立体的反転が起こると考えると説明できるかもしれないが、まだ十分に解明されていない。

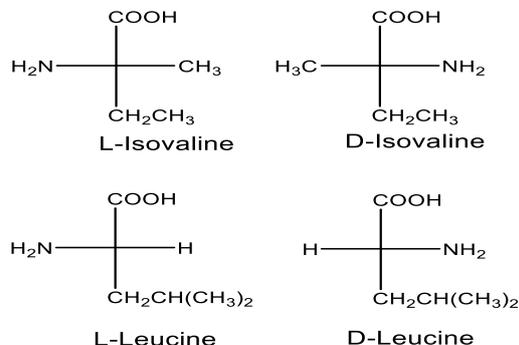
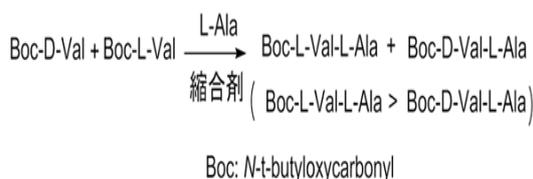


図 9. イソバリンとロイシンの立体配置

### 3.3 縮合 B: 立体特異的縮合反応 (stereospecific condensation)

L-アミノ酸からなるタンパク質の酵素は立体特異性をもつと言われるが、たとえば、酵素が基質の鏡像異性体の一方とだけ反応するという基質特異性のことである。ここで、立体特異的の反応と立体選択的の反応が区別されないで使われることがあるためその定義を示す (図 10)。

#### (1) 立体特異的の反応 (stereospecific reaction)



#### (2) 立体選択的の反応 (stereoselective reaction)

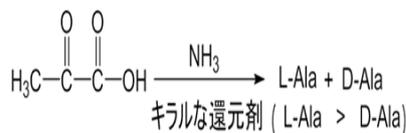


図 10. 立体特異的の反応と立体選択的の反応

E. L. Eliel [21] は H. E. Zimmerman [22] の論文の考え方をういて、次のように記述している。

「立体特異的」とは異なる立体異性体の出発物質が異なる立体異性体の生成物を与えることであり、「立体選択的」とはある反応で可能な生成物のうち、一方が他方よりも (支配的に) 多く生成することを意味する [21]。

ここで、図 10 に示す例の(2)立体特異的の反応では、Boc-DL-Val が L-Ala と縮合して、Boc-L-Val-L-Ala が過剰に生成しており、これは L-Ala が Boc-L-Val に対し立体特異的に作用している反応である。オリゴペプチドの立体特異性を見た反応では、たとえば、L-Ala のオリゴマーを結合させた固相ペプチド合成用樹脂を用いると、L-Ala の 6 量体は Boc-L-Val との結合が Boc-D-Val よりも 23% 過剰であった。また、いくつかのジペプチド誘導体生成の立体特異性も調べられている [23]。

尚、DL-γ-ベンジルグルタミン酸の N-カルボキシ無水物に対して、ポリ-L-γ-ベンジルグルタミン酸を開始剤とした反応で、立体特異的に L 体が縮重合することが明らかとなっている [24]。

立体特異的の反応が想定される原始地球条件下でどのように生じるかを調べる研究が必要となろう。

### 4. 生物化学的な進化の段階

ホモキラリティーの生成・発展の結果として、現在の L-アミノ酸と D-単糖というヘテロキラルな組み合わせが合理的に使われている例を、代謝

の中で見る事ができる。それは生物化学的な進化の段階といえるであろう。その中で RNA を構成するリボース中の 4 つのキラル炭素がどのように構成されるかを見ていきたい。

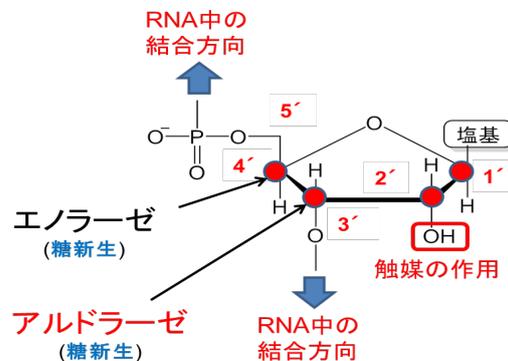


図 11. リボースのキラル中心を導入する酵素

リボースは 1', 2', 3', 4' 位がキラル炭素であるが、生合成の中で、4'位のキラリティーがエノラーゼによって導入され、D-グリセルアルデヒドが生成する。次の 3'位のキラリティーがアルドラーゼによって導入される。この二つのキラル炭素のキラリティーは、D-リボースまで一貫して保たれる。しかし、他の 1', 2'位の炭素のキラリティーは、代謝の中で反転するなど何度か変化する [1, 25]。

したがって、D-単糖を構成する最初の反応がエノラーゼであり、RNA 中のヌクレオチドの結合方向を決めているのがアルドラーゼである。ただし、これらのキラリティーはすべて L-アミノ酸から構成される酵素タンパク質が起こしている反応である。つまり、L-アミノ酸が D-単糖を選択していると言えるかもしれない。

### 5. おわりに

ホモキラリティー生成・発展のシナリオを考えるには、様々な領域の専門家の研究結果に基づく議論が必要である。シンポジウムで講演された方々の発表では、すべての過程において、必ずしも明確な合意が得られたとは言えない。しかし、アミノ酸・ペプチドと糖・RNA がヘテロキラルであること合理性には一定の合意が得られたと思われる。また、現在の生命体には D と L のキラルなアミノ酸が両者とも使用されていること (parachiral) を強調する講演もあった。この点については、アミノ酸・ペプチドと糖・RNA のキラリティーを単なるタンパク質合成の点だけでなく幅広く考察する必要があることを示したと言える。

### 参考文献

1. T. Munegumi, Aldolase as a chirality intersection of L-amino acids and D-sugars, *Orig. Life Evol. Biosph.*, **45**, 173-182 (2015).
2. T. Munegumi, Epimerization of alanyl-alanine induced by γ-rays irradiation in aqueous solutions, *Orig. Life Evol. Biosph.*, **47**, 69-

- 82 (2017).
3. T. Munegumi, A. Shimoyama, Development of homochiral peptides in the chemical evolutionary process: separation of homochiral and heterochiral oligopeptides, *Chirality*, **15**, S108–S115 (2003).
  4. S. Fuchida, H. Naraoka, H. Masuda, Formation of diastereomeric piperazine-2, 5-dione from DL-alanine in the presence of olivine and water, *Orig. Life Evol. Biosph*, **47**, 83–92 (2017).
  5. T. Munegumi, Hydrophobicity of peptides containing D-amino acids, *Chemistry & Biodiversity*, **7**, 1670–1679 (2010).
  6. J. Sangster, Octanol-water partition coefficients: fundamentals and physical chemistry, Wiley (1997).
  7. K. A. Kvenvolden and E. Peterson, Racemization of amino acids in sediments from Saanich Inlet, British Columbia, *Science*, **169**, 1079–1082 (1970).
  8. J. L. Bada, B. P. Luyendyk, and J. B. Maynard, Marine sediments: dating by the racemization of amino acids, *Science*, **170**, 730–732 (1970).
  9. J. Wehmiller and P. E. Hare, Racemization of amino acids in marine sediments, *Science*, **173**, 907–911 (1971).
  10. W. T. Smith Jr., Racemization and epimerization, *Science*, **172**, 403 (1971).
  11. N. Kriausakul, R. M. Mitterer, Isoleucine epimerization in peptides and proteins: kinetic factors and application to fossil proteins, *Science*, **201**, 1011–1014 (1978).
  12. G. G. Smith, B. S. De Sol, Racemization of amino acids in dipeptides shows COOH > NH<sub>2</sub> for non-sterically hindered residues, *Science*, **207**, 765–767 (1980).
  13. K. W. Williams, G. G. Smith, *Orig. Life Evol. Biosph*, **8**, 91–144 (1977).
  14. F. G. Mosqueira, G. Alabarran, and A. Negron-Mendoza, A review of conditions affecting the radiolysis due to <sup>40</sup>K on nucleic acid bases and their derivatives adsorbed on clay minerals: implications in prebiotic chemistry, *Orig. Life Evol. Biosph*, **26**, 75–94 (1996).
  15. Buxton GV, Greenstock CL, Helman WP, Ross AB, Critical review of rate constants for reactions of hydrated electrons, hydrogen atoms and hydroxyl radicals (•OH/•O) in aqueous solution. *J Phys Chem Ref Data*, **17**, 513–886 (1988).
  16. L. Keszrthelyi, Asymmetric degradation of DL-leucine with longitudinally polarized electrons, *Nature*, **264**, 197 (1976).
  17. L. Keszrthelyi, Chemical evolution: effect of high energy radiation, *Orig. Life Evol. Biosph*, **7**, 349–354 (1976).
  18. H. P. Noyes, W. A. Bonner, J. A. Tomlin, On the origin of biological chirality via natural beta-decay, *Orig. Life Evol. Biosph*, **8**, 21–23 (1977).
  19. W. A. Bonner, R. M. Lemmon, Radiolysis, racemization and the origin of molecular asymmetry in the biosphere, *J. Mol. Evol.*, **11**, 95–99 (1978).
  20. W. A. Bonner, N. E. Blair, R. M. Lemmon, Racemization of isovaline by  $\gamma$ -radiation cosmological implications, *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 1049–1050 (1979).
  21. E. L. Eliel, “Stereochemistry of carbon compounds,” p.436, Tata McGraw-Hill Publishing Company Ltd., 1982.
  22. H. E. Zimmerman, L. Singer, B. S. Thyagarajan, Overlap control of carbanionoid reactions. I. stereoselectivity in alkaline epoxidation, *J. Am. Chem. Soc.*, **81**, 108–116 (1959).
  23. T. Munegumi and K. Harada, Stereo-differentiation in the coupling reaction of Boc-DL-amino acid with poly-L(or D)-amino acids attached to polystyrene resin, T. Munegumi and K. Harada, *Chem. Lett.*, **16**, 1741–1744 (1987).
  24. P. Doty and R. D. Lundberg, Polypeptides. X. Configurational and stereochemical effects in the amine-initiated polymerization of N-carboxyanhydrides *J. Am. Chem. Soc.*, **78**, 4810–4812 (1956).
  25. D. Voet, J. G. Voet, Biochemistry, 4th ed., Wiley (2011).