

私の分子科学的視点

(台湾国立交通大學理学院応用化学科) 濱口宏夫

My Molecular Scientific Views

Hiro-o Hamaguchi (National Chiao Tung University, Taiwan)

分子という言葉に初めて出会ったのは、中学生のころであったと思う。従って、過去約50年にわたって広い意味で分子科学を勉強してきたことになる。大学、大学院で物理化学を学んだ後、分子科学は「職業としての学問」となった。今回の講演では、50年を経た現時点でどおり着いた、**化学反応、生命、光**についての筆者なりの分子科学的視点を紹介し、議論したい。

化学反応と溶媒誘起動的分極 化学反応がなぜ、いつ、どのようにして起こるのかを知りたいと思っていた。とくに、どのような「きっかけ」で化学反応が開始し、どのような時間スケールで進行するのかを知りたいと思っていた。教科書に載っているポテンシャル曲面を使った説明は、反応物が時間軸に沿ってどのように生成物に変換して行くのか、その詳細については何も語ることがない。これでは化学反応を完全に理解したことにはならない。

化学反応の現場を分光学的に捉え、反応中間体の分子構造を調べれば、上記の問いに対する答えが得られるのではないかと考えた。1980年代初頭、機会を得て時間分解ラマン分光を用いた光励起分子の構造の研究を開始した。系統的に数多くの励起状態分子のラマンスペクトルを測定して行く過程で、1) 励起状態の振動ラマンバンドの幅が基底状態に比べて極端に広い場合があり、2) 反応性の高い励起状態でその傾向が顕著である、ということに気づいた。振動ラマンバンドの幅は、振動の位相緩和時間を反映する。したがって、反応性の高い励起状態分子のある種の振動の位相緩和時間が有意に短くなっているのではないかと考えるようになった。

この考えを定量的に裏付ける実験結果を、 S_1 状態の *trans*-スチルベンから得た。 S_1 *trans*-スチルベンは、*trans*→*cis* 異性化反応の中間体として詳細な分光学的研究が行われており、 S_1 状態での異性化反応速度が顕著な溶媒効果を示すことが知られていた。アルカン溶媒やアルコール溶媒中で系統的に S_1 *trans*-スチルベンのラマンスペクトルを測定したところ、中央の C=C 伸縮振動のラマンバンドの幅と、異性化反応速度が綺麗な線形関係を満たすことがわかった。この全く予期しなかった線形関係を説明するために、**溶媒誘起動的分極**のモデルを導入し、C=C 伸縮振動の位相緩和と異性化反応の速度を結びつける式を導出した[1]。このモデルによれば、*trans*→*cis* 異性化反応は、溶媒のつくる揺動場による中央の C=C 2重結合の $C^+ - C^-$ 単結合への分極を契機として進行し、その反応速度は分極速度に比例する。一方、C=C 2重結合振動数は、同じ分極によってランダムな変調を受ける。この変調によるバンド幅の増加も、分極速度に比例する。その結果、C=C 伸縮ラマンバンドの幅と異性化反応速度の間に線形関係が成立するのである[2]。

この種の化学反応機構のモデルは、新しいものではない。有機化学の教科書には、ケトンの求核反応が、 $C^{\delta+} - C^{\delta-}$ のような分極構造を経由して起こるという説明がある。**溶媒誘起動的分極**モデルの意味は、 S_1 *trans*-スチルベンの異性化反応という最も典型的な化学反応を、時間軸に沿って、なぜ、いつ、どのようにして起こるか物理化学的の定量性を持って説明したという点にある。このモデルのさらなる検証には、 S_1 *trans*-スチルベンと同様に詳細な知見が蓄積されている光化学反応系が必要であるが、そのような系は残念ながら今のところ見つからない。

生命のラマン分光指標 シュレディンガーが著書「生命とは何か」で述べているように、生命は究極的に物理と化学、つまり分子科学、によって解明されるべきものである。生体分子の物理化学的研究にはすでに長い歴史があり、実際、タンパク質や核酸の構造と機能の相関の研究は、現在では分子科学の一主要分野となっている。一方、分子科学が「生命とは何か」という根源的課題に挑むためには、生体分子ではなく生命そのものを計測し、解析する必要がある。そのような観点から、生命の最小単位である細胞のラマン分光学的研究に着手した。2000年代初頭に研究を開始して間もなく、分裂する酵母生細胞の時間分解ラマンスペクトルを測定し、生命のダイナミズムをラマンスペクトルの変化として目の当りにすることができた。その際、細胞核の分裂とともに細胞中央部に突如出現し、分裂終了とともに消失する未知の強いラマンバンド（波数 1602cm^{-1} ）を見出した。このラマンバンドは、酵母に栄養を添加すると強度を増し、KCN を投与すると消失した。また飢餓条件下の酵母では、このバンドが消失すると同時に、液胞中にポリリン酸の結晶粒子が出現し、そのまま細胞死に至る。これらの発見から、この波数 1602cm^{-1} のバンドを、酵母の**生命のラマン分光指標**と呼んだ[3]。酵母の生の指標としてこのバンドを用いることにより、生と死を分子レベルで識別し、その境界、可逆性、不可逆性を議論することができるかも知れないと考えた。しかしその後の研究により、1) このバンドは、ステロイドの一種であるエルゴステロールによるものである可能性が高く、2) 酵母の個体によっては、死んだ後もこのバンドが観測される場合があること、がわかった。どのような場合に、エルゴステロールが酵母の生の指標となり得るのか、また個体差は何故生じるのかなど、これから解明すべき点が数多く残されている。個体差による変異は、従来の分子科学には無縁であった新しい問題であり、分子科学が生命の解明にその翼を広げるうえで、必ず解決しなければならない重要課題である。生命の分子科学は緒についたばかりであり、困難な点も多いが、今後予想を超えて思いがけない方向に展開する可能性を秘めた夢のある研究分野である。

分子近接場アンテナ効果 分子の電子励起状態は、基底状態とは大きく異なる電気的特性を持つので、光励起分子の近傍には特異な誘電環境が存在するはずであると考えていた。このような特異な誘電環境を用いて、反応など分子のダイナミクスを制御することはできないかと考え、いくつかの実験を行ったが成功しなかった。しかし、予想外のところで、この考えと深く関連した現象を見出した。溶液中の β -カロテンの共鳴ハイパーラマン散乱を観測したところ、 β -カロテン自身のスペクトルに付随して、溶媒分子の振動バンドが観測されるという新奇な現象を見出した（溶媒分子の振動バンドは、溶媒のみでは観測されなかった）。その後、この現象を理論的に考察し、共鳴ハイパーラマン散乱の過程に含まれる β -カロテンの励起状態間の遷移電気双極子能率と、近くにある溶媒分子の振動の遷移双極子、および遷移四極子能率との分子間相互作用によるものであることを明らかにした[4]。 β -カロテンの励起状態が分子アンテナとなり、近傍の溶媒分子の振動スペクトルを検出するこの現象を、**分子近接場アンテナ効果**と呼んだ。この効果により、赤外線吸収、ラマン散乱、ハイパーラマン散乱のどれとも異なる選択律で、プローブ分子のナノメートルスケールの近傍にある溶媒分子の振動スペクトルを、配向特異的に観測することができる。分子間相互作用を「仮想光子」の交換と考えれば、**分子近接場アンテナ効果**は、励起分子プローブが近接分子を検出する新しい型の分光と考えることができる。

以上述べた視点が多くの分子科学者に受け入れられるためには、今後様々な検証が必要であり、それには長い年月を要すると考えている。しかし、少なくとも筆者は、これらの視点を得たことにより、自然に対する理解を筆者なりに深めることができたのではないかと考えている。

文献 1. H. Hamaguchi, *Mol. Phys.*, **89**, 463-471 (1996). 2. K. Iwata, R. Ozawa and H. Hamaguchi, *J. Phys. Chem. A*, **106**, 3614-3620 (2002). 3. Y-S Huang, T. Karashima, M. Yamamoto and H. Hamaguchi, *Biochem.*, **44**, 10009-10019 (2005). 4. R. Shimada and H. Hamaguchi, *J. Chem. Phys.* **140**, 204506 (2014).