

驚異の瞬間七変化!?

古屋研究室～有機・高分子物質専攻



古屋 秀峰 助教授

物質の姿が瞬間に変わるということに疑念を抱く人は多いだろう。例えば水は一瞬にして水蒸気になってしまうだろうか。また氷も一瞬で融けてしまうだろうか。少なくとも、私たちの身の回りにある物質の姿がすばやく変貌することはないとみなさん思うだろう。

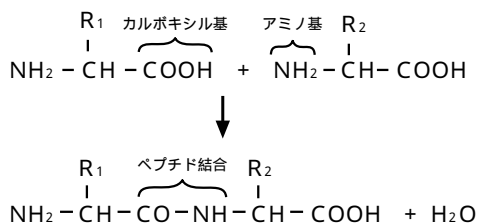
しかし、自然界には目にもとまらぬ速さで変化する物質がある。奇妙なことに、それは有機物質なのである。一般に有機反応は穏やかに進行する。それなのに、ここで扱っている物質の場合は恐ろしいほど速く変化するのだ。

ここ古屋研究室ではこうした奇妙な物質の状態変化について研究しているのである。



らせんが転移するとは？

まず、研究対象となるポリペプチドについて、おさらいをしておこう。次のように、アミノ酸の分子はアミノ基とカルボキシル基とが結合して、鎖状の分子を形成する。

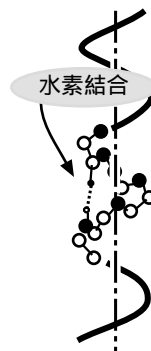


アミノ基とカルボキシル基とからなるこの結合(-CO-NH-)をペプチド結合と言う。また、アミノ酸がペプチド結合してできた分子をペプチドと呼ぶ。同様に、2つのアミノ酸よりなるものをジペプチド、3つからなるものをトリペプチドと呼び、10個以上のアミノ酸からなるものをポリペプチドと定義する。そして、側鎖(化学式のR₁、R₂にあたる部分)の違いによってアミノ酸は自然界には20種類以上もあり、それぞれ性質が異なる

っている。

それでは、ここ古屋研で研究されている合成ペプチドの世界へ案内しよう。ここで取り上げられているポリペプチドはらせんを巻く。なぜなら、水素結合によって分子内の原子がお互いに強く引き合っているためである。この力により直線状に伸びていた分子がらせんを巻くようになるのだ。よって、今回扱うポリペプチドは電話コードのようなくるくるしたものだと考えてさしつかえない。このらせん構造をしたポリペプチドは、室温では主に右向きに巻いている。だが興味深いことに、温度を上げたり下げたりすると、右巻きらせんが左巻きらせんに巻き変わってしまうのだ。

早速この謎に迫ることにしてみる。例として、アスパラギン酸エステルという



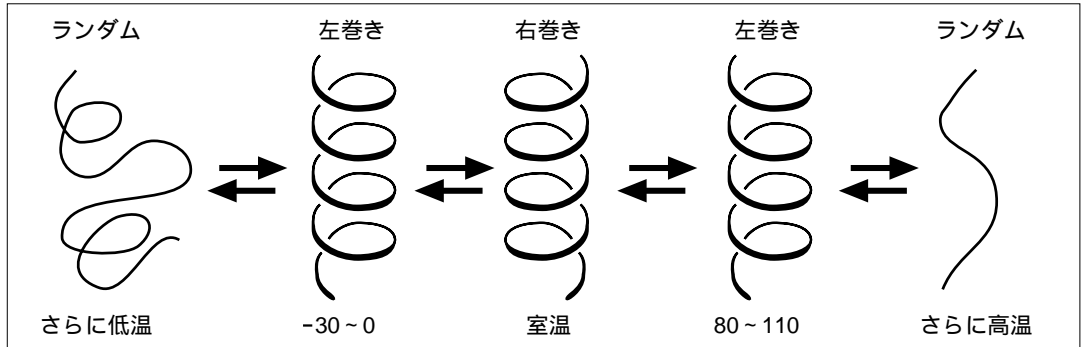


図1 温度変化に対するらせんの巻く向き

ポリペプチドを取り上げてみよう(図1)。このポリペプチドの場合、約80 まで温度を上げると、らせんが「右巻き」から「左巻き」に変わり始める。ただし、「右巻き」から「左巻き」に変わるには約30 の温度幅がある。ここで注目してほしいのは、その約80 から約110 の間には「右巻き」と「左巻き」のポリペプチドが共存しているということだ。さらに一つのポリペプチドに焦点をあててみると、もっとおもしろいことがわかる。この温度幅ではこのポリペプチドが「右巻き」「左巻き」「右巻き」と転移を交互に繰り返している。この様子は、まるでそれぞれの分子が狼狽しているかのように見える。だが、この混乱状態も温度が約110 を越えると嵐のあとの静けさのごとくおさまっていく。

この温度では、すべての分子が完全に「左巻き」をとっているのだ。しかし、どんどん温度を上げれば、ポリペプチドの水素結合が所々切れて、秩序だったらせん構造を保てなくなる。その形態はあたかもたるんだロープのようだ。

それでは逆に、温度を室温より下げていくとどうなるだろう。この場合は約0 で全体的には「右巻き」から「左巻き」に変化する。その変遷過程では温度を上げるときと同様に右・左・右・左と行ったり来たりする。さらに温度を下げていくと、最終的にはらせん構造がくずれてしまい、ランダムコイルというぐちゃぐちゃな状態をとるようになる。以上のように、アスパラギン酸エステルというポリペプチドは温度に対応して「右巻き」と「左巻き」、さらには「ラ



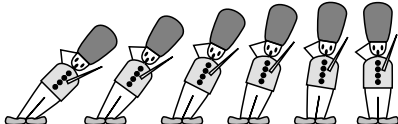
らせん転移の秘密

それでは、ポリペプチドはどのようにして巻く方向を変えるのだろうか。今のところ、どんなに目を凝らして観察してもらせんの転移途中の構造というものは発見できていない。しかし、らせんが途中経過もなく突然変異したとは考えにくい。調べてみると、その転移の所要時間はわずか数ピコ(1×10^{-12})秒以下であることまでは分かった。

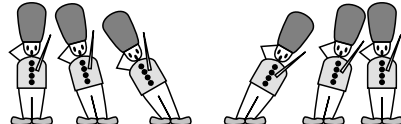
では、その恐ろしいほど速い転移は、一体どこから始まるのだろうか。現在、その転移の仕方に

は大きく分けて二つの説がある。一つ目の説は、ポリペプチドの片方の先端からもう片方の先端にドミノ倒しのように順々と転移が伝えられていくというものだ。もう一つの説は、中央付近から次々と転移し始めるというものである。前説より後説は、2倍の速さで転移することが可能だ。しかし、中央付近から転移し始めたとなると、ポリペプチドの腕(側鎖)どうしがぶつかり合って、それに伴い転移が止まる恐れがある。こうなると

一方から他方へ



中央から両側へ



ポリペプチド自体の構造が壊れてしまう。だから、先生は前説だろうと考えた。そこで、前説を裏付けるために「右巻き」のポリペプチドを「左巻き」のポリペプチドを用いて上下からはさむという実験を試みた。その結果、「右巻き」だったものが「左巻き」に反転したのだ。これは、「左巻き」コイルでサンドすることでその「左巻き」コイルの配向性が「右巻き」コイルに伝わったということだ。ゆえに、コイルが「右巻き」から「左巻き」に反転したので、『ポリペプチドは端から巻き変わる』という証明になった(図2)。

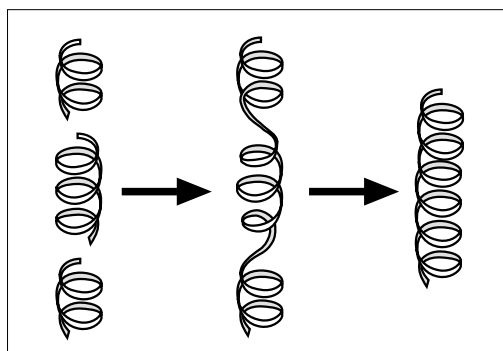


図2 右巻きコイルに左巻きコイルでサンド

さて、数ピコ秒で転移が起こるには、スムーズに変化が行なわれなければならない。今お互いの側鎖がぶつからないように、各々の側鎖が主鎖(胴体部分)に対して垂直な方向に手を伸ばしていると仮定しよう。たとえば、ポリペプチドが巻く方向を変えたとしても、側鎖(腕)はいつもある定まった水平面を保つから、側鎖(特に手の部分)

どうしが接触する危険が避けられることになる(図3)。だが、もし側鎖が複雑な形をしていたらどうなるだろうか。たとえ、主鎖に垂直な方向に側鎖があったとしても、側鎖どうしがぶつかりあい、とても数ピコ秒では転移変化などできないだろう。つまり、側鎖の主鎖に対する結合の仕方、それに側鎖そのものの構造が主鎖の転移変化の速さを決めているのだ。いってみれば、側鎖(腕)が主鎖(胴体)の転移を支配しているということだ。一見すると、側鎖は高速転移には無関係に思われる。だが、今両手を広げてこまのようにその場で回ることを想像してほしい。この場合、手をどんなに曲げていても、回ることに支障をきたさないだろう。したがって、このポリペプチドの転移は、主鎖と側鎖が交差する枝分かれ部分(肩)の結合にすべて寄与しているのではないかと考えられる。現在、先生はこの結合部分の分子レベルの解明の最中だ。

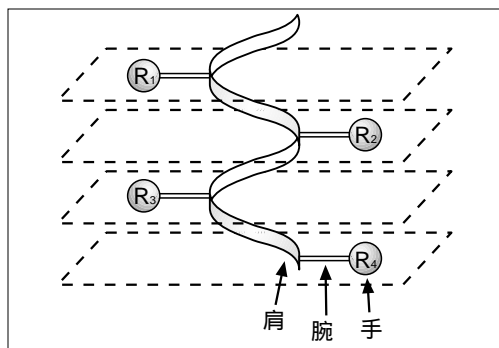


図3 主鎖と側鎖の関係

分子構造を見るには

合成したり、天然物から抽出したりして、入手した化合物がどのような構造であるかということを決めることは、非常に大切なことだ。ところで、以上のような分子構造はどのように解析されているのだろうか。誰もが最初に思いつくのが、「分子を直接見よう」ということだろう。ところで、日常生活である物を見るということはどういうことを意味するだろうか。それは、対象物が反射したり発したりする光を目でとらえ、そして、脳をはたらかせその対象物の大きさ、形、構造そ

れに動きを知る、という作業を意味する。では、同じようにして1個の分子を見ることはできるのだろうか。残念ながら、あまりにも分子の大きさが小さいために、たとえ拡大率の大きな顕微鏡を使ったとしても肉眼で見えることはできない。それは、分子が単に小さいために技術的に見るのが難しいのではなく、分子が光の波長に比べて小さいために本質的に見えないのである。それにもかかわらず、それぞれの分子が特有の大きさや形や構造を持っているということが分かっている。それ

では、どうやって知ることができたのだろうか。実は分子の発する光（色）を詳しく調べれば、その大きさ、形、構造のかなりの部分に分かってしまう。また色とは、いうまでもなく分子が光を反射したり吸収したりした結果、目に届く光の波長のことである。この光の波長や強度およびそれらの変化を調べることによって、分子の構造や運動についての重要な情報を知ることができるのだ。ポリペプチドの構造を解析するために、核磁気共鳴スペクトル（NMR）や赤外線吸収スペクトル（IR）を使用する。このような方法を用いると、水素原子や炭素原子を含んだポリペプチドの構造を知ることができる。しかし古屋研で研究しているらせんの巻き変わる反応は、NMRの測定速度よりあまりに速く起こっているため、はっきりした転移段階はどうやってもつかめなかった。

こうした高次な疑問に対処するために、ここ古

屋研では計算化学によるコンピュータグラフィックス（CG）を用いている。このきっかけは先生がアメリカに渡ったときCG技術の大切さをひしひしと感じたことにある。当時、アメリカでは一般的ではあったが、日本ではあまり重要視されていなかった。しかし高分子をコンピュータ上で動かし立体的にとらえることはのちの研究に大いに役立つと考えたのだ。

それでは、CG技術を用いるとどのような利点があるのだろうか。CG技術を使って視覚化すると、大量の情報を直観的にとらえることができるようになる。また、その情報に複雑な処理を加えることもできる。これによって理論からは予想されなかった現象を見つけだしやすくなるのだ。ポリペプチドの転移が目にもとまらぬ速さであるにも関わらず、その仕組みが日々解明されていくのは、このためである。



らせん転移の利用法

もしこのポリペプチドの転移が解明されれば、どんなことに応用されるのだろうか。転移可能なポリペプチドは温度を上げれば様々な性質、例えば温度に応じて変色するといったことが起こる。これは温度によってポリペプチドの分子間を通過できる光の波長が変わるため、これを利用すると、温度表示に使えたり、あるいはフィルムに 응용して、ほしい色を選択したりすることもできる。さらに分子自体を固定化し、らせんであることを利用すると、端から端まで早く電子を移動させる、そんな装置を作ることも可能なのだ。それにもしかすると、ポリペプチドの反転を利用したON/OFFスイッチが登場するかもしれない。このように、考えられる応用範囲は幅広い。今までは夢であったことも、実現可能になりうるのだ。

転移可能なポリペプチドを用いて、他にどんなことができるのだろうか。例えばいくつものポリ

ペプチドが集まり、ある一定方向を向けば、液晶になる。ここで液晶とは、分子の位置に関する秩序がない点では液体に似ているが、分子の向きに関する秩序を持っている点では結晶に似ている物体のことを言う。そしてその名の通り、液体と結晶の中間の性質を示すものである。分子配向を維持したまま水のように流れたり、外からの影響によっては、配向方向を反転させたりもできるのだ。

この10年間、液晶についての関心は急速に高まり、少なくとも、現象論はよく理解されるに至ってきた。しかし液晶の物性論となると話は別である。ここ古屋研でも液晶の物性について研究しているが、その原因はまだ未解明の点が多い。しかし、独創的な方法で新しい液晶材料を合成することを、最終的なテーマとして先生は日々研究されている。

この他にも、興味深い話をたくさんお伺いした。ここ古屋研究室で扱っているテーマは多岐にわたっており、高分子液晶の分子構造や高分子鎖の立体配座の解析などにも力を入れている。

最後に黒板や模型、それにパソコンを用いて、

情熱的に語ってくださった先生にこの場をかりてお礼申し上げます。そして、たび重なる訪問にも快く応じて下さりありがとうございます。今後の更なるご活躍を期待いたしております。

（村川 明子）