

理化学研究所 ニュース

May.—1971

No. 32

不整合成のあらまし

不整合成をやさしく紹介するのがこの小文の役目であったが書き始めてみると私の手に負えないことが明かになった。毎日何度も鏡を見ている女性は鏡に写る顔が第三者に見られている自分の顔と左右が逆であることは承知していても、なぜ鏡は左右を逆にするのに上下を逆にしないのかと問われると簡単に説明するのにおそらく困惑するであろうことと似た事情におかれている。不整を詳細に説明しようとすれば結晶や分子の模型を持出し正確に表現するとなると群論の知識も借り記述は複雑になるばかりである。そこで興味のある方は自分で分子模型や鏡などを使って納得して頂くこととしよう。

炭素、いおう、窒素、りん、けい素原子などが結合して分子を造る時は原子間の継ぎ手の立体的方向と数は一定の方式に従うので結合の仕方によっては対称性を持たない、すなわち、どんな回転操作をしても実像と鏡像が同じにならない分子ができる。このような非対称の原因が一つの原子を中心にしてできた場合この原子を不整原子と呼び、このような化合物は溶液になっても偏光が透過したり反射したとき偏光の振動面を右か左に回転させる現象（光学活性）を示す。しかし分子内に不整原子が存在してもメソ酒石酸やキシリトルのように分子が対称性となって光学不活性となったり、また不整原子が存在しなくても分子の内部回転が束縛されたり水晶のように分子配列の仕

方で分子全体として不均整となって光学活性になるものもある。このような場合、分子構造も結晶像も互に鏡像関係になっている。

さて、ある化学反応で不整中心が新しく生成するような場合はその反応系内に存在する不均整部分からの影響または外からの非対称な作用なしには左または右旋光性のどちらかが優先的に生成することではなく、光学異性体が等量に存在するラセミ体となり生成物全体は光学不活性となる。どちらかの光学異性体（他の物理的化学的性質は等しい）を優先的に合成するのを一般に不整合成と呼んでいる。目を自然界に向けると地球上で生体を構成している有機化合物の大部分は不整である。特に生命現象に不可欠な蛋白質を構成するアミノ酸はL型であり、核酸成分のリボースとデオキシリボースはD型である。

ここで生化学における不整合成関連分野として生命の起源の問題点を紹介しておこう。地球の原始状態から生命出現に必要な種々の複雑な物質が生成蓄積されるという物質の進化をへて生物が出現し、それが進化して今日に至ったであろうことは各分野の研究からある程度正しいと推測できるようになった。想定した原始地球状態で現在知られている大部分のアミノ酸、糖、核酸塩基が生成することはモデル実験で確認された。しかし、この実験での生成物はラセミ体である。このことから生命の起源は生体反応の特異性の根源である光

光学活性体の起源が大きな問題であり、モデル実験として物理的化学的手段で不整合成を広く研究する意義がある。この研究では不整収率は低くとも光学活性体ができればその影響で他の不整合成が進む可能性が明かであるから生命出現までの長い年月を考えれば問題はない。すでに光学活性鉱石面における不整吸着と不整反応、円偏光による不整分解など多くの提案があるが、これらは部分的に非対称な力を予定するもので地球全体としては対称的である。現在地球上で認められる唯一の非対称な力としては李、楊、呉らのパリティー非保存説により原子の β 崩壊に基づく不整分解でD-アミノ酸が微少ながら早く分解するという説がある。実験的にはなお問題があるが最も興味がある。電磁的相互作用も非対称でアミノ酸のL型とD型で分子波動函数が 10^{-7} のオーダーで差があるという説もあるが未だ実験的には認められていない。勿論、不整の起源の問題が解決しても生命の起源の分野には多くの研究対象がある。最も大いのは化学物質の集団からの生命の出現を実験的に証明することであるが、現在は神様を引合いに出すか、偶然の機会に出現したという以外説明のしようがないようである。しかし、なるべく偶然によらないで確率の問題として説明するのが私共の立場である。物質進化の過程はこの立場で考えられる可能性があり、核酸構成糖にD-リボースとD-デオキシリボースが選ばれたことや酵素類出現の過程など設定するべき問題は限りがない。このような研究は純基礎的分野に見えるが、たとえば原始地球上での核酸塩基生成モデルの研究が最近のアデニン・イノシン酸製法に発展したように新しい生産手段のヒントを与える可能性もある。

生体内では特異な反応系で酵素により目的物を百%の不整収率で合成し、それらの素材を遺伝情報によって規制しつつ複雑な高分子体に造り上げているが、これらが化学機構で遂行されていることは間違いない。そこで生体反応をそれぞれの素反応についてモデル実験で理解する方法があり、ここにも不整合成の研究対象がある。

一方、有機化学の目標は、欲する物理学的化学

的生物学的性質を備えた物質を設計し合成できるようになることであるといふことができる。合成法については相当の知識が蓄積整理されて複雑な高分子を除いてはほとんど合成できるようになったが不整合成は未だ生産手段として採用される程に成長したものはなく、ラセミ体を合成してから半分の目的光学異性体を分割している。この現状から不整収率の良い新しい不整合成法の開発が合成有機化学の重要な課題であることが理解されよう。

約70年の歴史をもつ不整合成研究において日本の化学者たち特に赤堀先生門下の貢献は非常に大きいが、それは別の機会に譲り最後に当研究所の成果のうち二三についてふれる。

不整接触還元では、絹糸上で触媒化したり表面に酒石酸のような不整試薬を部分吸着したなどの不整金属触媒で接触還元する方法等が知られているが、後者は科研時代に島本主任研究員指導下の先駆的研究がある。

不整誘導反応は不整合化合物Aを不整のない合成原料Bに結合させ、Aの不均整の影響が最も強く作用するような条件下で反応させて新しい不整中心をBに誘導したのちAを除去する方法である。Bの遷移状態において不均整な影響が強く、またBの新しい不整中心を破壊することなく除去回収の容易なAを選ぶことが大切で、当研究室の川名らがAに糖誘導体を選び種々の反応で不整収率も良く興味ある成果を得た。

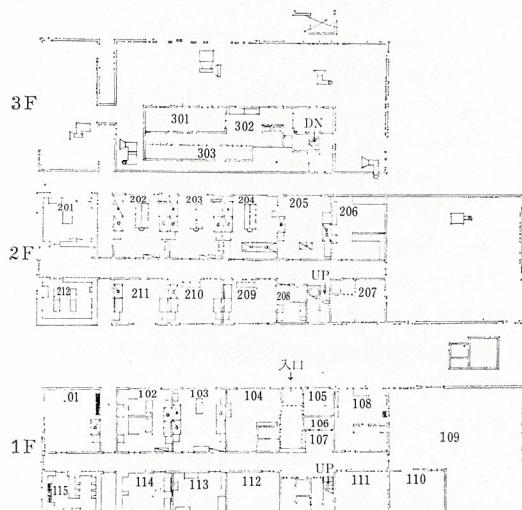
光学活性高分子を用いる不整合成は酵素反応モデルとして最近研究が盛になり、高分子化学研究室の坪山らによる光学活性ポリアジリジンのシアヒドリン生成反応などが注目されている。

なお、当研究室ではピリドキサール系酵素モデルとなるような化合物について研究しつつあり、この成果を得た際に改めて不整合成の研究を紹介させて頂くこととしましょう。これらの研究は酵素反応を解析するための酵素モデルとしてのみでなく、単目的では酵素以上の新触媒が開発される可能性も期待したい。

(生化学研究室 主任研究員 江本 栄)

放射性同位元素実験棟の紹介

当研究所には放射性同位元素を取り扱える実験室が3種類存在する。その一つはサイクロトロン棟内のチットラボであり、主としてサイクロトロンで照射した時に生ずる半減期の短いラジオアイソotope (RI) の処理を目的としている。第二は本験研究棟内のトレーサー実験室で、微弱なベータ線放出核種だけを使用するトレーサー実験が行なわれている。第三が今回、別棟として落成したRI実験棟である。このRI棟内では前記二者と異ってRIの核種および取り扱い数量に制限をもうけないので最も多目的な研究を遂行することが可能である。



放射性同位元素実験棟 平面図

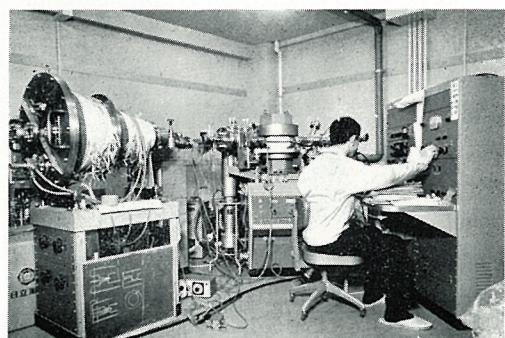
建物の1階は主として物理 (部屋番号103, 112, 113) 工学 (102) の実験室、測定室 (108)、濃縮イラン実験室 (109)、ガンマ線放出核種取扱室 (114) があり、付帯設備としてRI貯蔵室 (115)、放射性廃棄処理室 (101)、汚染除去室 (107)、計算室 (104)、管理室 (105)、送風機室 (111) が存在する。2階は、主として化学、生物系の実験室で、低温室 (207)、生物室 (205)、化学実験室 (203～204, 209, 210) アルファーライン放出核種取扱室 (211)、オートラジオグラフ用暗室 (208)、遮蔽実験室 (201, 212) と測定室 (206) がある。3階は、RI用空調温室 (303)、化学実験室



遮蔽実験室のメスバウラー効果測定装置

(302) と空調用機械室 (301) がある。排風機、冷却塔はすべて屋上に設置した。

設計に当っては「放射性同位元素等による放射線障害の防止に関する法令」に準拠して完壁を期したが、さらに強い放射線を遮断する必要上不可欠な壁厚50cmの遮蔽実験室、貯蔵庫などと、普通実験室との自重の差による建物の沈みに起因する亀裂対策、RI取扱い中は危険防止のため一般ドラフトよりも強力な排風を行なっているので、停止中のドラフトから排気中のドラフトへの逆流に起因する相互汚染防止対策、強い日照時にRI温室内の温、湿度を一定にすることと還流、排気の問題など特殊目的の実験棟だけに技術的に苦心したところが多い。



物理実験室の荷電スペクトロメーター

RI実験棟は共同利用施設であるので、半年毎に更新する期限付きで各利用者に貸し付けている形態をとって居り、運営は放射能利用部会が担当し、RIによる建物、実験台、ドラフトの汚染度

検査、RI および放射性廃棄物の管理は放射線管理室が行ない、研究者の健康管理は血液臨床検査室で定期診断を行なって、実験従事者の安全には各方面から特に留意している。

現在のところ建物が完成したばかりで、放射能測定器など共同利用機器類が備っていないのが悩みで、各研究者が持ち込みで何とか間に合せて研究を行なっている。お宮は落成したが、御本尊が鎮座していない現状にあるので、共同利用施設としての全機能を発揮するためには、これらの測定機器を充実する方向に前進したいと考えている。



放射性廃棄物処理室の廃棄物容器



二つの50周年記念祝典

今からちょうど10年前、1961年6月8日、ベルリン音楽大学の大ホールで Kaiser Wilhelm 協会 (K.W.G.) - Max Planck 協会 (M.P.G.) の創立50周年の記念式典と記念講演がとり行われた。K.W.G. は1911年1月11日に開設されたものであるが、これは1810年フンボルト兄弟、フィヒテ、シェリング、ヘーゲル等を擁して、研究と教育の一体化をその理念として設立されたベルリン大学百年祭の機に、時の皇帝カイザーウィルヘルム二世からベルリンダーレムの景勝の地を下賜され、「アカデミーを実験諸科学の面から補う」ことを目的として設立されたものと聞いている。ベルリンの冬は寒くて暗い。式典は最も爽快な時期を選んで開催されたのである。

式は折からベルリン滞在中のストコフスキ指揮、ベルリンフィルハーモニー演奏によるモーツァルトの「魔笛序曲」で開始された。西ベルリン市長プラント（今の西独首相）の挨拶、西ドイツ大統領リュブケ、M.P.G. 総裁ブテナンの夫々数十分に亘る演説があり、次いでヘンデルの「水上の音楽」の演奏で一旦式を閉じた。その間オーケストラの楽員達は花で飾られた壇上に整然と着席したままの姿で、背後の西ドイツ国旗、西ベルリン市旗、K.W.G.-M.P.G. の旗と共に美事な背景となっていた。少時の休憩の後クーン教授の壇上での実験を織りま

た「K.W.G.-M.P.G. における化学の研究」なる記念講演があり記念行事は終了した。市長も大統領も列席の諸名士も最後まで講演を傾聴していたことは勿論のことである。総裁ブテナンは学術研究における自由の重要性（高い意味での自由であるが）を強調し、また K.W.G.-M.P.G. での研究が大学での研究と競合するものではなく、相輔い合う性格のものであることを述べていた。

1967年3月24日には理研の創立50周年を祝う式典が大和町の新研究所で開催された。赤堀理事長の挨拶・朝永日本学会議会長の祝辞、埼玉県知事の祝辞（代読）、科学技術庁長官の祝辞（代読）が総てであったように記憶している。

同じような時期に、同じような理念の下、同じような規模で出発し、同じく夫々の社会に大きな業績を残し（K.W.G. なら1938～39年頃その「化学研究所」で行はれたハーン等によるウラン核分裂の発見一つとてみても、これは20世紀の歴史に残る仕事であろうし、理研ではやっと日本からもノーベル賞学者を輩出するまでの素地をつくり上げていた）、同じく第二次大戦で壊滅的打撃をうけ再出発したこの日独両国の二つの研究機関の50周年記念祝典に、まったくの偶然から参加出来た恐らく唯一人の人間として、矢張り感慨深いものがあった。西欧オペラの絢爛豪華な演出と日本の能舞台の洗練された簡素美との対比とでも考えればよいことなのだろうが、それでも冬の夜長などにふと思い起して、「何故だろう」など未練がましく思い沈むこともある。（H₂）