

# 第5回 理学部門談話会

日時：2011年10月19日（水）

13：30-15：00

場所：理学部第1会議室（理学部2号館6F）

## 話題及び提供者

「生痕学のすゝめ：動物の行動から地球環境変動まで」

（奈良 正和）

「機械あるいは物質と意識について」

（中込 照明）

「理論化学による有機反応メカニズムの解明」

（金野 大助）

教職員，大学院生，学生，一般の方々のご来場をお待ちしています。

（問い合わせ：suzuki@kochi-u.ac.jp）

# 物質あるいは機械と意識について

中込照明 (情報科学)

2011/10/19

物質と精神という二つの言葉は古来対立項目として考察されてきたものであるが、最近では、物質と意識という対立項目がこれにとって代わられている。というのは、精神現象のほとんどは機械として説明され尽くされ、最後に残ったのが意識となったからである。意識の問題を自然科学の課題として、まじめに取り上げる研究者も近年増えてきた。

精神現象も含めてわれわれが経験しうるあらゆる事象を物理学の言葉だけで(すなわち無機質な物質とその力学的な振る舞いだけで)説明できるとする考え方は通常、機械論と呼ばれる。あらゆる現象は物質とともに存在し、そして物質は物理法則に従うことを考えるならば、機械論はきわめて自然な考え方である。ほとんどの自然科学の研究者は、少なくともその頭の中が研究モードにある限り、意識するとしないとにかかわらず、機械論に支配されているといつてよい。

機械論はデカルト、ニュートンの時代までさかのぼる。その当時の機械のイメージの源は機械時計にあり、ニュートン力学の成立とともに天の時計と地上の機械時計とが同一視され、機械論が現実味を帯びはじめたものであろう。とはいっても、当時のニュートン力学で記述可能な自然現象はごく限られたものであり、いくらでも機械論への反論の余地はあった。

このような場合、機械論の主張者は原理的記述可能性を上げるのである。問題となっている現象の記述を具体的にしめすことができないのは単に対象がきわめて複雑であったり、対象についての情報が足りないためであり、理論に矛盾があるのではない。という主張である。もちろんこのような主張も、物質の微細な構造についての情報が増えるにしたがい、原理的に記述不可能という証拠が示されれば、危うくなる。当初の機械論も何回かそのような危機に瀕したのであるが、その都度、電磁気学や統計力学などにより力学を改良強化することにより、原理的記述の可能性を維持してきた。

さて、時は下り量子力学の時代となり、原理的記述の可能性に対する反論は影をひそめた。量子力学

は原理的に物質の微細な構造から巨視的な構造にいたるまで一分のすきもなく適用可能であり、「あらゆるもの」を記述する理論としての地位を固めたかに見える。さらに、現代のコンピュータ技術の進歩はすばらしく、いくらでも人間のまねをしうる機械が作れそうだという確信をわれわれに与えている。さらに、分子生物学や脳の生理学の進歩により生命や精神の機械としての構造が明らかになり、人間はよくできた「たまごっち」や「ルンバ」のようなものと見なしてもよくなった。現代では機械論は理論的にも心情的にも自然なものとなりつつある。



図1 お掃除ロボット「ルンバ」

さて、このような状況にあつて、現状の物理学の枠組みでも原理的に記述不可能にみえる問題として注目を浴びつつあるのが、意識現象である。これまで、不可能な問題の発見は物理学を発展させてきたものであり、意識現象の研究もそのように期待されている。

永久機関の否定 → エネルギー、エントロピー

エーテルの否定 → 相対論

不確定性関係 (共立不能観測量) → 量子力学

粒子の個性の否定 → 場の量子論

意識の否定 → ?

## 理論化学による有機反応メカニズムの解明

化学・応用化学コース 金野大助

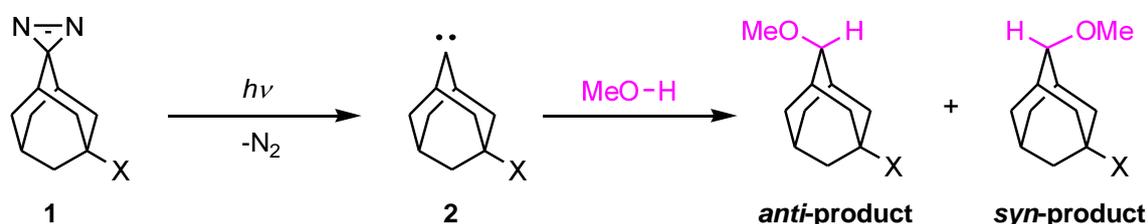
### 【緒言】

合成化学者の究極の目標の1つ、それは『望みの化学物質を自由自在に作りだす』ことである。この目標を成し遂げる一番の近道は、化学反応がどのようなメカニズムで起きているのかを理解し、そのメカニズムに沿った合成法を構築することである。化学反応とは、原子や分子が分解または再構築を起こすことにより、新たな原子や分子が生まれてくる一連の過程のことであるから、反応に参与している原子・分子一つ一つの挙動を観察することができれば、おのずと反応メカニズムを解明することができる。しかしながら、原子や分子はナノもしくはピコといった非常に小さなサイズであり、しかも化学反応に要する時間は一般に、フェムト秒単位という非常に短い時間ではない。したがって、実験手法によって化学反応を原子レベルで観察することは、現在の科学技術をもってしても非常に困難、ほとんどの場合は事実上不可能である。こうした、化学反応という直接見ることが出来ない現象を、理論的手法によって解明しようとする試みが、理論化学による反応メカニズム解析法である。

### 【理論化学とは】

すべての化学物質は質量を持つ粒子から構成されているので、化学反応を含むすべての化学現象は自然界の法則、すなわち物理法則に従って起きているはずである。従って、あらゆる化学反応は古典力学や量子力学、統計力学などによって説明可能でなければならない。この大原則の下に、理論的モデルや数式によって、化学現象を解析・説明する方法論が理論化学である。理論化学によって化学現象を説明するためには膨大な数式を解く必要があるが、近年の飛躍的な計算機の発達により、現在では様々な化学現象について、コンピュータ・シミュレーションにより解析することが可能となってきている。すなわち、化学反応をコンピュータの中で仮想的に行うことで、実際に眼にすることが出来ない原子レベルでの挙動観察し、反応メカニズムを解明するのである。以下、これまでに行ってきたコンピュータ・シミュレーションによる化学反応メカニズム解析の一例を述べる。

### 【アダマンタニリデンの分子間・分子内挿入反応】



Scheme 1

アダマンタンのジアジリン化合物 (1) に光を当てると窒素分子が脱離し、2-アダマンタニリデン (2) が得られる。2-アダマンタニリデンには、カルベンと呼ばれる非常に反応性の高い部分構造が存在しているため、2-アダマンタニリデンをメタノールなどの溶媒中で発生させると、このカルベン部位が直ちに溶媒分子を攻撃し、分子間挿入反応を起こす (Scheme 1)。このとき、2-アダマンタニリデンの5位に置換基 X が存在していると、分子間挿入反応の向きによって2種類の異性体 (*anti-product*, *syn-product*) が生

成する。この2種類の異性体の生成比（選択性）は、置換基 X の種類によって大きく異なることが実験によって知られているが、なぜ置換基 X の種類によって選択性が変化するかについては謎であった。そこで、この系における反応選択性の起源の解明を目的として、分子軌道計算（MO 計算）による反応メカニズム解析を試みた。

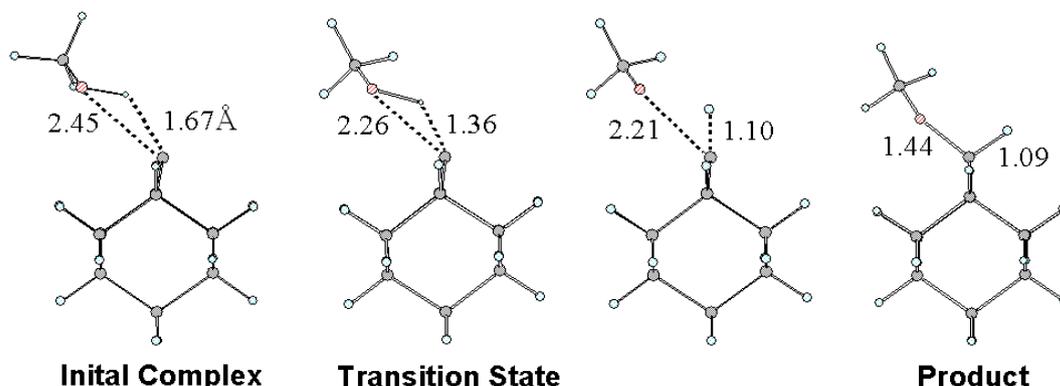
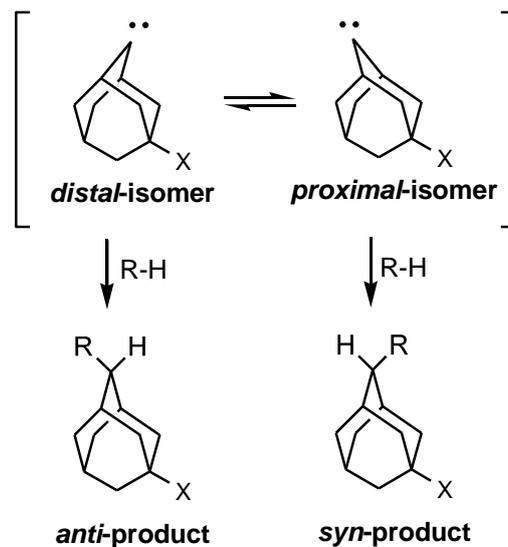


Figure 1. 2-アダマンタニリデンとメタノールによる分子間挿入反応の構造変移

その結果この反応は、まず初期段階において溶媒分子であるメタノールはカルベン平面の一方から接近し、次に OH 基の水素が脱離するようにしてカルベン部位と結合することで、アダマンチル部位はカチオン状の構造となり、さらにその後、溶媒分子の残りの部分が求核付加的に結合するという過程を経て進行していることが示された (Figure 1)。これらの反応メカニズムは溶媒種が異なっても同様であった。

次に溶媒と反応する前に存在している、2-アダマンタニリデン自身の構造に着目し、分子軌道法により構造解析を行ったところ、2-アダマンタニリデンの構造は一定ではなく、二つのコンフォーマー (*distal* 体, *proximal* 体) の平衡状態として存在していることが明らかとなった (Scheme 2)。さらに *anti* 体生成過程についても分子軌道計算を行うことで、反応の全過程の解析 (反応経路解析) を行ったところ、初期構造 (initial complex) のアダマンチル骨格部分は、対応するカルベンの構造解析で求められた *distal* 体とほぼ同一の構造をしており、*distal* 体から *anti* 体が生成することが示唆された。一方、同様の計算を *syn* 体生成過程についても行ったところ、*syn* 体は *proximal* 体から生成されることが示された。また、反応経路解析によって得られた、反応の各段階におけるエネルギーを比較したところ、本反応の律速段階は分子間挿入が行われる時点ではあるが、そのときの活性化エネルギーは *syn* 体生成時と *anti* 体生成時の間にほとんど差がなく、したがって初期構造 (*distal* 体, *proximal* 体) の安定性の差がそのまま遷移状態のエネルギー差となっていることが示された。これらの結果より、この系における選択性は初期構造の安定性、すなわち二つのコンフォーマーの平衡によって決定していることが明らかとなった。



Scheme 2