

非平衡化学反応系におけるゆらぎの効果

Effects of Fluctuation on Unequilibrium Chemical Reaction Systems

岩元和敏*・妹尾学*
Kazutoshi IWAMOTO and Manabu SENŌ

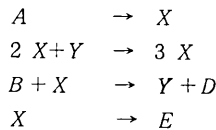
化学反応系における非線形現象研究の一環として、化学振動を示す簡単な反応モデルを組み立て詳細に研究した。さらに、この反応モデルを絶対不斉合成問題に適用することにより興味深い結果が得られた。

1. はじめに

ベルギーのI. Prigogine 教授は 77年度のノーベル化学賞を受けたが、それは非平衡状態の熱力学に関する基礎的研究に対して与えられたものであった。非平衡状態の熱力学は、近年多くの研究者により種々の現象に適用され、成果が得られつつあるが、まだ理論を有効に適用するための実験データの不足等により、その理論の本領は発揮していない。しかし、この理論は生体系の理解に対して重要な意味をもつと考えられる。

化学工場内や実験室内で行われているすべての合成プロセスは非平衡状態で行われている。それなのに、非平衡状態の熱力学の必要性がさほど強調されないのはなぜだろうか。それはほとんどの反応が単調に進行するからである。単調という意味は、原料は時間がたつと一定の割合で消費されて生成物を生み出していくということである。すなわち、化学プラントで考えれば、原料の供給速度、温度、圧力等の制御を行うことにより、一定の速度で生成物を取り出すことができる。実験室では、普通最初にすべての原料をフラスコに入れ反応を開始する。このときも、原料量、温度、圧力等の制御により、一定時間後の生成物の量はみかけの反応速度がわかれば予想できると考えられる。ところが、このような簡単な予想がたたない反応が見つかった。最も容易に実験でき、それゆえに詳細な研究がされてるものとして

Belousov-Zhabotinskii 反応がある。¹⁾ これはマロン酸を硫酸水溶液中でセリウムイオンを触媒として臭素酸カリウムで酸化する反応である。適当な条件で実験すると、図1に示したような臭素イオン濃度およびセリウムの3価と4価イオンの濃度の振動が認められる。これにともない酸化反応の最終生成物、二酸化炭素の生成速度は一定の周期で変化する。このとき、二酸化炭素生成のみかけの反応速度は時間の関数として周期的に変化することになる。この現象は平衡状態近傍で成立する線形非平衡熱力学では説明できない。一方、Prigogine らは²⁾ 平衡状態から遠く離れた系でも成り立つ一般化発展基準 (General Evolution Criteria)、および、定常状態の安定性について Liapounoff の定理から過剰エントロピー生成速度 (Excess Entropy Production) の二つの定理を導き、平衡状態から遠く離れた系では、時間的・空間的に不均一な構造、すなわち散逸構造 (Dissipative Structure) が可能なことを示し、ブラッセル反応系 (Brusselator) と呼ばれている化学振動を示す簡単な反応モデルを示した。それを次に示そう。



総括反応は

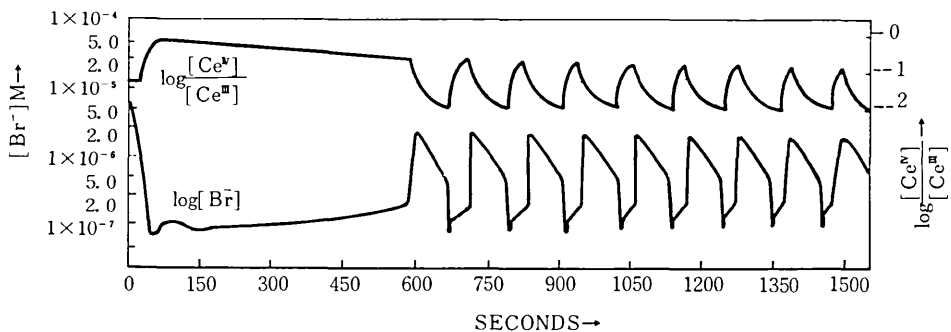


図1 セリウムイオンを触媒とする臭素酸カリウムによるマロン酸の酸化反応でみられる臭素イオンおよびセリウムイオン濃度の振動現象²⁾

*東京大学生産技術研究所 第4部

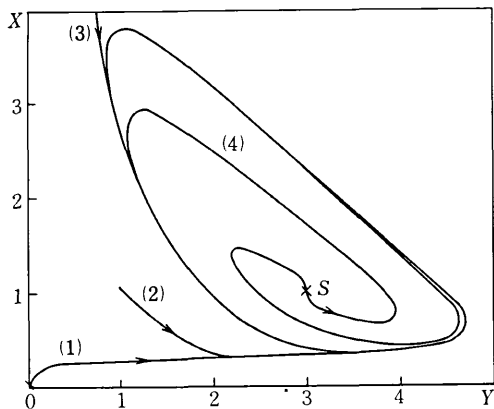
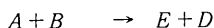


図2 A=1, B=3を方程式(a),(b)に代入したときの計算結果³⁾

初期値 (1) X=Y=0, (2) X=Y=1,
(3) X=10, Y=0, (4) X=1, Y=3



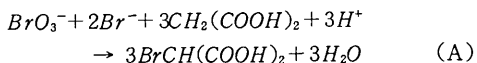
である。非平衡状態を維持するように、A,B,E,Dの濃度は一定に保たれている。すべての反応速度定数を1とし、濃度をそれぞれの化学種を表す記号と同じ文字を使うと、中間体 X, Yの時間的变化率に対して、

$$\frac{dX}{dt} = A + X^2Y - BX - X \quad (a)$$

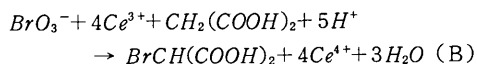
$$\frac{dY}{dt} = -X^2Y + BX \quad (b)$$

非線形な連立微分方程式が成り立つ。これを計算機で数値計算を行った結果が図2である。矢印の方向に化学反応系は変化し、一回りして元の状態に戻る。すなわち、振動状態が生じることが示された。

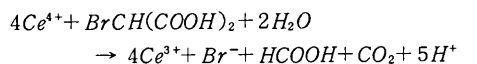
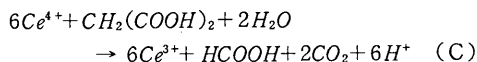
一方、Noyesらは^{2,4)} Belousov-Zhabotinskii 反応を詳細に研究した。彼らによると、この反応機構は臭素イオン濃度が高いとき、



臭素イオン濃度が低いとき



そして(A),(B)を連結する反応として



である。これらの反応はさらに多くの素反応から組み立てられてるわけであるが、それらを単純化して次のOregon反応系(Oregonator)と呼ばれる化学反応モデルが提案された。

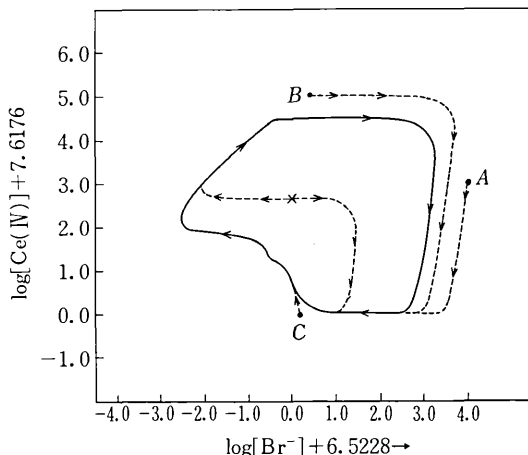
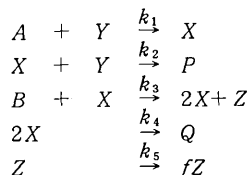


図3 log Ce(IV)とlog Br⁻の計算例⁴⁾ 実線はリミットサイクルを示し、点線はリミットサイクルに落ち込む道すじを示す。×印は定常状態である。



化学種 A, B, P, Qの濃度は一定と仮定して、X, Y, Zの濃度の時間変化を計算機で数値計算することにより、この化学反応モデルが振動現象を示しうることが確認された。結果の一例を図3に示す。

最近、Simizuは、Belousov-Zhabotinskii (B-Z 反応)に見られる引き込み現象について紹介した。⁵⁾ これは B-Z 反応を温度の異なる二つの反応槽 I, II 中で行い、反応液は浸透性の壁を介して接触させるようにする。振動の周期は温度に依存する。第一の反応系の周期 T₁を 52 sec, 第二の反応系の周期 T₂を 98 sec に設定して二つの系を接触させると、新しい周期 T'₁=T'₂=48 sec で反応が進行した。このように相互作用の結果同一の振動への引き込みが起こるのは非線形振動系のもつ性質であるが、彼らはさらにこの現象が生体の心筋細胞の拍動でも見ることができると述べている。すなわち、メクラウナギの心臓をトリプシン処理して個々の細胞に分けると、各細胞が勝手に拍動するようになる。これらを再び接触させると、お互いの拍動が引き込まれて同一の拍動数と位相をもって拍動するようになる。この現象は先に B-Z 反応で述べた現象と同じである。このことは、生体内においても、また実験室で行われた実験においても、同様の法則が支配していることを示唆している。

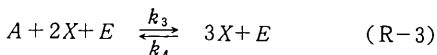
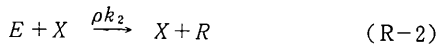
これまで、多くの研究者が生体をこまかく分割し、得られた分子について詳しい研究を行い、重要な成果が次々と得られつつある。これは言うなれば電子計算機の個々の素子についての知識を得ることに相当する。次にな

すべきことは、これらの素子を組み合わせることにより、種々の機能を生み出さねばならない。生体では無数の化学種が組み合わせられることにより、生命活動といえるものが生み出されているのであろう。このような系を研究していく上で、Prigogine らが展開した非平衡熱力学が大きな力を発揮すると考えられる。

ここでは、まずわれわれが提出した化学振動を示す簡単な化学反応モデルを示し、さらにこの反応モデルに対するゆらぎの効果を報告する。さらに、3節ではこの化学反応モデルを用いて、非平衡状態において絶対不斉合成が可能であることを示す。これらの結果は、生体系が本質的に非平衡状態であること、また生体を構成する物質が厳密に光学異性体の一方に限定されていることを考えると、非常に興味深いものと考えられる。

2: 振動現象を示す化学反応モデル³⁾

化学振動を示す簡単なモデルとして、次の一連の過程から成る化学反応系を考える。



ここで E および X は反応中間体で、その濃度は時間の経過に従い変化する。一方、 A, B, P および C, R は反応物および生成物であり、系内での濃度は系外からの供給、排除により一定に保たれ、非平衡状態が維持されていると仮定する。ここでは、以下化学種を示す記号でその濃度も表現しよう。そうすると、反応速度式は

$$\frac{dE}{dt} = \rho k_1 P - \rho k_2 E X \quad (1)$$

$$\frac{dX}{dt} = k_3 A E X^2 - k_4 E X^3 - k_5 B X + k_6 C \quad (2)$$

となる。次に定常状態を求めよう。定常状態では反応中間体の濃度は一定に保たれるから、

$$k_1 P - k_2 E X = 0 \quad (3)$$

$$k_3 A E X^2 - k_4 E X^3 - k_5 B X + k_6 C = 0 \quad (4)$$

が得られる。(3)と(4)を $E-X$ 平面上に示したのが図4である。図4には P の三つの値について図示されている。二つの曲線(3),(4)の交点 (E_0, X_0) が定常状態である。一般に、定常状態はその安定性から、安定、準安定、不安定に分類される。³⁾ 安定性を調べるために、

$$X = X_0 + \delta X, \quad E = E_0 + \delta E \quad (5)$$

とおき、これらを(1),(2)式に代入する。 $\delta X, \delta E$ を微小変動とすると、2次以上の項は消えて、線形微分方

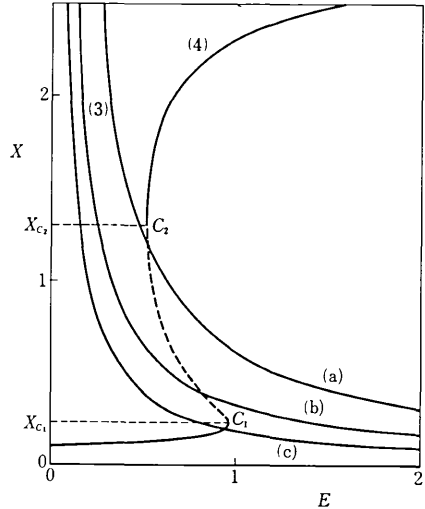


図4 式(3),(4)の図示例

$A = 1.332, B = 5.02, C = 5.35, k_3 = 100.0,$

$k_4 = 48.64, k_5 = 10.0, k_6 = 1.0$

a) $P = 2.91$ b) $P = 1.50$ c) $P = 0.90$

程式

$$\frac{d}{dt} \delta E = -\rho k_2 X_0 \delta E - \rho k_2 E_0 \delta X \quad (6)$$

$$\frac{d}{dt} \delta X = (k_3 A - k_4 X_0) X_0^2 \delta E + (2k_3 A E_0 X_0 - 3k_4 E_0 X_0^2 - k_5 B) \delta X \quad (7)$$

が得られる。この方程式を解くために

$$\delta X = x e^{wt}, \quad \delta E = y e^{wt} \quad (8)$$

とおき、これを(6),(7)に代入する。

$$w \begin{pmatrix} y \\ x \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} -\rho k_2 X_0 & -\rho k_2 E_0 \\ (k_3 A - k_4 X_0) X_0^2 & (2k_3 A E_0 X_0 - 3k_4 E_0 X_0^2 - k_5 B) \end{pmatrix} \begin{pmatrix} y \\ x \end{pmatrix} \quad (9)$$

この方程式が成り立つ w を求めることにより、定常状態 (E_0, X_0) 近傍での化学反応系の挙動を調べることができる。(9)は特性方程式と呼ばれるものであり、

$$M = \begin{pmatrix} -\rho k_2 X_0 & -\rho k_2 E_0 \\ (k_3 A - k_4 X_0) X_0^2 & (2k_3 A E_0 X_0 - 3k_4 E_0 X_0^2 - k_5 B) \end{pmatrix} \quad (10)$$

w は行列 M の固有値である。さて、(8)式で w が正であれば、 $\delta X, \delta E$ は時間の経過に従い増大する。すなわち、定常状態は不安定である。一方、 w が負であれば、 $\delta X, \delta E$ は時間の経過に従い減少し、ついに消滅する。すなわち、定常状態は安定である。 w が0の場合には、 $\delta X, \delta E$ は一定にとどまる。これを準安定定常状態と呼ぶ。一般には w は複素数である。

$w = w_0 \pm iw_1$ とおき、 $\delta X, \delta E$ のノルムを求めると

$$\|\delta X\| = x e^{w_0 t}, \quad \|\delta E\| = y e^{w_0 t} \quad (11)$$

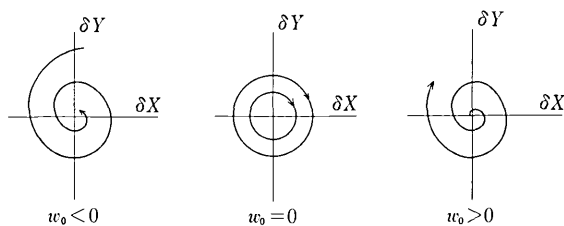


図5 微小変動の時間的变化

となるから、 w が複素数のときは、その実部の符号で安定性が判定される。虚数部分は回転項に相当する。図5に、 w が複素数の場合について図示した。

さて、 w を求めるためには、

$$\det(M-wI)=0, \quad I \text{は単位行列} \quad (12)$$

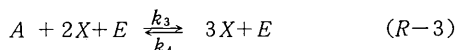
を解かねばならない。行列式を展開すると、

$$w^2 + (\rho k_2 X_0 - 2k_3 A E_0 X_0 + 3k_4 E_0 X_0^2 + k_5 B) w + \rho k_2 X_0 (2k_4 E_0 X_0^2 + k_5 B - k_3 A E_0 X_0) = 0 \quad (13)$$

が得られた。以下、 ρ が十分に小さい極限の場合について考える。このとき、方程式(13)の解は、

$$w = 0, \quad \text{or} \quad w = 2k_3 A E_0 X_0 - 3k_4 E_0 X_0^2 - k_5 B \quad (14)$$

となる。ところで、(R-3)と(R-4)からなる部分化学反応系を考えてみよう。



ここでは、 E の濃度を一定と仮定する。反応速度式は、

$$\frac{dX}{dt} = k_3 A E X^2 - k_4 E X^3 - k_5 B X + k_6 C \quad (15)$$

である。定常状態では、 $dX/dt=0$ であるから、

$$k_3 A E X^2 - k_4 E X^3 - k_5 B X + k_6 C = 0 \quad (16)$$

これは、(4)式と同じであり、 $X-E$ 平面上に描くと図4と同じになる。さて、定常状態 X_0 の安定性を決定するために、 $X=X_0+\delta X$ とおいて(15)を展開すると、

$$\frac{d\delta X}{dt} = (2k_3 A E X_0 - 3k_4 E X_0^2 - k_5 B) \delta X \quad (17)$$

が得られる。すでに述べたように、定常状態 X_0 の安定性は、 $(2k_3 A E X_0 - 3k_4 E X_0^2 - k_5 B)$ の符号で判定でき、さらに、(14)に示されたように、方程式(13)の解の一つは、この項と一致している。そこで、 $(2k_3 A E X_0 - 3k_4 E X_0^2 - k_5 B)$ の符号を決定しよう。(16)式を E で微分すると、

$$(2k_3 A E X - 3k_4 E X^2 - k_5 B) \frac{dX}{dE} = k_4 X^3 - k_3 A X^2 \quad (18)$$

が得られる。臨界点 C_1 および C_2 では、 dX/dE は無限大になるので、

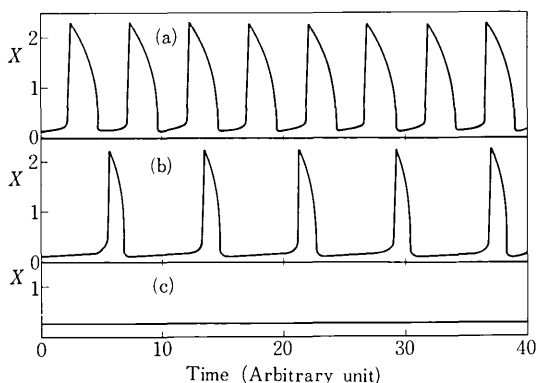


図6 方程式(1),(2)の解, 説明は本文参照

$k_1 = 1.0, k_2 = 4.76, \rho = 0.1$, 他のパラメーターは図4に従った。

$$-3k_4 E X^2 + 2k_3 A E X - k_5 B = 0 \quad (19)$$

である。すなわち、2次方程式(19)は、二つの実根 X_{c1} と X_{c2} を持ち、 X_{c1} と X_{c2} の間では、(19)の左辺は正である。それゆえ、図4で点線で示された領域が部分化学反応系(R-3)-(R-4)の不安定定常状態を示していることが明らかとなる。以上の議論をまとめると、化学反応系(R-1)-(R-4)は、 ρ が十分に小さいとき、定常状態 (E_0, X_0) が曲線(4)の点線上にあるとき不安定であり、実線上にあるとき安定である。

さて、定常状態が不安定なとき、化学反応系は振動現象を示す可能性がある。これを調べるために、方程式(1),(2)を数値計算する。ルンゲ・グッタ法を用いて計算した結果を図6に示した。(a),(b),(c)はそれぞれ図4の(a),(b),(c)に対応している。(a),(b)では定常状態は不安定であり、振動解が得られた。一方、(c)では定常状態は安定で、化学反応系は定常状態に落ち込み振動現象は現れなかった。

3. ゆらぎが関与した化学振動系

前節で、化学反応系(R-1)-(R-4)が化学振動を示し得ることを示した。振動が生じるためには、図4に示された二つの曲線(3),(4)が、曲線(4)の点線部分で交わることが必要なことが示された。さて、このような化学反応系が、図7のAの状態にあるとき、どのように変化していくか考えてみよう。AはXが増加し、Eが減少する領域にあるから、Xが増加の方向に移動しII上の状態に落ち込み、ゆっくりとII上をEの減少する方向に臨界点まで移動する。臨界点を越えると、I上へのすみやかな移動が起り、I上をゆっくりEの増加の方向に移動し、二つの曲線(3),(4)の交点、すなわち定常状態に達する。定常状態を越えて、さらにEの増加の方向に進むと、そこはEが減少する領域であり、化学反応系は定常状態に引きもどされる。けっきょく、化学反応系は安定な定常状態に落ち込む。以上は、化学反応系にいかな

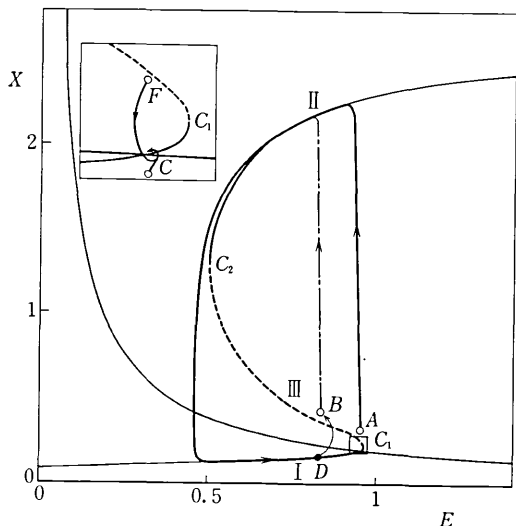


図7 種々の初期条件A, B, C, F に対する化学反応系の挙動の依存性を示す。

る変動も寄与していない場合である。現実の化学反応系では、絶え間なく微視的な変動、すなわちゆらぎにさらされている。このゆらぎが与える影響は臨界点近傍になると大きくなる。図7の定常状態に化学反応系が落ち込んでいるとする。濃度ゆらぎのために、化学反応系は定常状態近傍をランダムに変化している。たまたま大きなゆらぎのために、化学反応系がXの大きな方向に変化し、Ⅲを越える場合がある。その後の挙動は前述したAを出発点とした挙動と同じである。このようなゆらぎの影響を調べるために、次のようなLangevin型微分方程式を考えよう。

$$\frac{dE}{dt} = \rho k_1 P - \rho k_2 EX + \alpha F(t), \quad (20)$$

$$\frac{dX}{dt} = k_3 AEX^2 - k_4 EX^3 - k_5 BX + k_6 C + \beta G(t) \quad (21)$$

$F(t), G(t)$ は Gauss型揺動項である。平均 $\langle F(t) \rangle, \langle G(t) \rangle$ は0、分散は0.1とした。係数 α, β はゆらぎの強度である。(20), (21)式を数値計算することにより得られた結果が図8である。ゆらぎ項がない場合、すなわち、 $\alpha = \beta = 0$ の場合は、図6(c)である。すなわち、ゆらぎのために化学振動が生み出された。

計算方法は次のとおりである。まず計算機で分散0.1平均0の正規乱数を発生させておく。次に式(1), (2)をルンゲ・グッタ法で刻み値0.01で0.1secまで計算してサブルーチンから呼び出す。呼び出したEおよびXに、乱数を加え、それを初期値として再びルンゲ・グッタ法で0.1secまで計算する。このくり返しにより図8が得られた。この計算では簡単のため $\alpha = 0$ とした。 $\alpha \neq 0$ としても、大きな影響は考えられない。

図8の例では、(a), (b), (c)でそれぞれゆらぎ

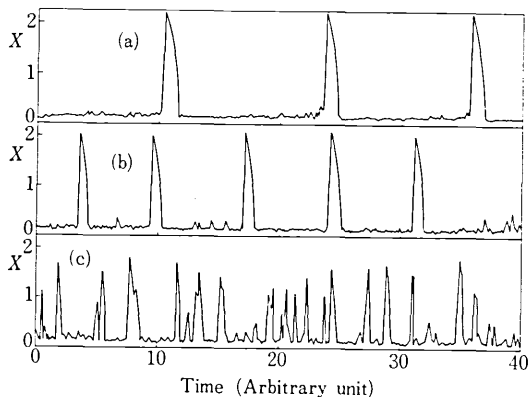


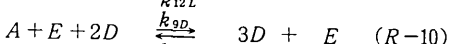
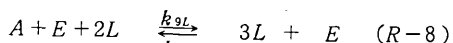
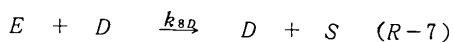
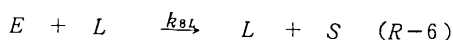
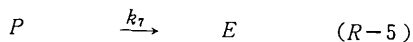
図8 ゆらぎの強度と化学反応系の挙動の関係
説明は本文参照

の強度は1:2:5である。強度が大きくなると、振動の周期が短く、振幅が小さくなることからわかる。図7に戻って考えると、ゆらぎの強度が小さければ、大きなゆらぎの起こる確率は小さくなる。そのため、化学反応系は定常状態に落ち込み、そこで大きなゆらぎを受け一回りの振動を行う。一方、 β が大きくなると、化学反応系がⅠ上を定常状態に向かって移動している間に、大きなゆらぎのためにⅢを越える変位を受け、一回りの振動を行うようになる。これを図7中に示した。化学反応系はD点でゆらぎを受けBまで変位する。その後、1点鎖線で示した軌道を描いてⅠ上に戻る。このとき、Xに関する振幅が小さくなることが図から明らかである。

4. 絶対不斉合成⁷⁾

4-1. 前節で、化学振動を示す簡単な化学反応系を示し、その挙動を詳細に検討した。本節では、このような化学振動系を利用することにより絶対不斉合成が起こりうることを示す。絶対不斉合成とは、本来キラルな化学的試薬がまったく存在しない条件下で光学的不活性物質から光学活性な生成物が得られる合成反応であり、これが平衡状態から遠く離れた化学反応系においては、散逸構造として可能なことを示す。平衡状態に近づくとき、化学反応系が示す光学活性な状態は消滅する。

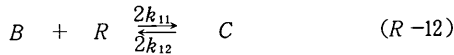
4-2. 次の化学反応系を考えよう。



この化学反応系で、化学種 P, A, B, C の濃度は、一定に保たれており、非平衡状態が維持される。化学種 E, L, D は反応中間体であり、濃度の時間的変化が起こる。さて、 L と D は光学活性化化合物で、互いに鏡像関係にあるとする。このとき、それぞれの化学反応速度定数に対して、

$$k_{iL} = k_{iD} = k_i ; \quad i = 8, 9, 10, 11, 12 \quad (22)$$

とおくことができる。このとき $(R-9), (R-11)$ は



R は L または D であり、 C からラセミ体 R が生成する。化学種 P, A, B, C, E, S はいずれも不斉中心を持たず光学不活性な化合物である。反応速度式は

$$\frac{dE}{dt} = k_7 P - k_8 E(L+D) \quad (23)$$

$$\frac{dL}{dt} = k_9 AEL^2 - k_{10} EL^3 - k_{11} BL + k_{12} C \quad (24)$$

$$\frac{dD}{dt} = k_9 AED^2 - k_{10} ED^3 - k_{11} BD + k_{12} C \quad (25)$$

と書き下ろされる。まず、定常状態を求めよう。定常状態では全ての中間体の濃度が一定であるから

$$k_7 P - k_8 ER = 0 \quad (26)$$

$$k_9 AEX^2 - k_{10} EX^3 - k_{11} BX + k_{12} C = 0 \quad (27)$$

ただし、

$$R = L + D, \quad X = L \text{ or } D \quad (28)$$

である。(27) 式については、すでに2節で論じた。すなわち、適当なパラメータ値において、 $E-X$ 平面上に図示するとヒステレシス曲線が得られる。

まず、ラセミ体 R の濃度を E の濃度の関数として図9に示した。図中太い実線は R の濃度を、細い実線は X の

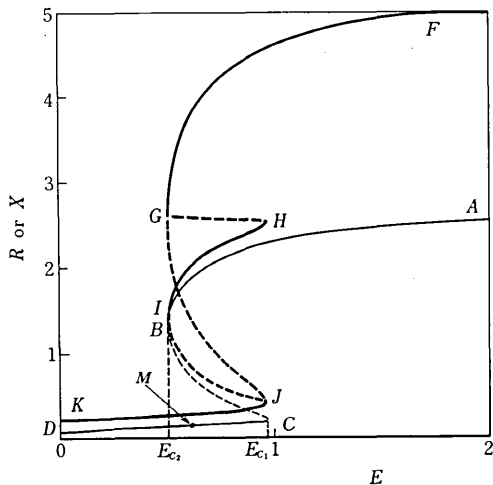


図9 式(27),(28)の図示例
説明は本文参照 $A = 1.332, B = 5.02, C = 5.35,$
 $k_9 = 100.0, k_{10} = 48.64, k_{11} = 10.0, k_{12} = 1.0$

濃度を示す。点線領域は E を定数とみなしたときの(24),(25)式、また R に関する定常状態の不安定領域を示す。この R に関する曲線は次のような手続きで得られた。

◦ \overline{FG} は L, D 共に \overline{AB} 上にあるときに相当し、安定な状態である。

◦ \overline{GJ} は L, D 共に \overline{BC} 上にあるときに相当し、不安定な状態である。

◦ \overline{JK} は L, D 共に \overline{CD} 上にあるときに相当し、安定な状態である。

◦ \overline{GH} は L (または D) が \overline{AB} 上、 D (または L) が \overline{BC} 上にあるときに相当し、不安定な状態である。

◦ \overline{HI} は L (または D) が \overline{AB} 上、 D (または L) が \overline{CD} 上にあるときに相当し、安定な状態である。

◦ \overline{IJ} は L (または D) が \overline{BC} 上、 D (または L) が \overline{CD} 上にあるときに相当し、不安定な状態である。

ここで注目すべきことは、 \overline{HI} 上の安定な状態が光学活性な状態であることである。よって、もし化学反応系 $(R-5) - (R-11)$ の定常状態が \overline{HI} 上に位置すれば、この化学反応系の初期の状態がいかなるものであれ、最終的には、光学活性な状態に落ち着くと考えることができる。定常状態の条件は(26),(27)で与えられる。(27)はすでに図9に示されている。(26)から

$$R = L + D = \frac{k_7 P}{k_8 E} \quad (29)$$

この関係を図10に曲線(1)で、また図9の結果を曲線(2)で示した。曲線(1),(2)の交点 S', S が定常状態である。 S は安定定常状態である。一方、 S' は各パラメータの選り方に依存するが、ここで用いた値では不安定状態である。

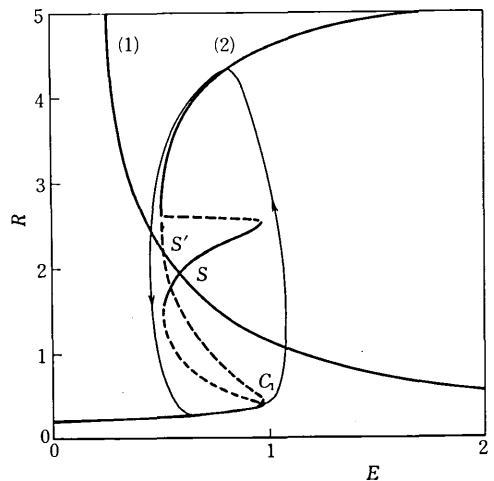


図10 式(27),(28),(29)の図示例
説明は本文参照 $k_7 = 0.02, k_8 = 0.0952, P = 5.3,$
他のパラメータは図9に従った。

さて、図10が成り立つ条件下で方程式(23)–(25)を計算機で数値計算を行うと、初期条件により定常状態*S*に落ち込む場合と安定なリミットサイクルに落ち込む場合にわかれた。このリミットサイクルが実現される理由は2節ですでに説明した。さて、前節でも述べたように、この化学反応系は臨界状態*C*₁を含む。それゆえ、巨視的な現実の系が(R-5)–(R-11)で組み立てられているとすると、この化学反応系の挙動を示すためには、ゆらぎの項を考慮に入れなければならない。このとき方程式は、

$$\frac{dE}{dt} = k_7P - k_8E(L+D) + \alpha F(t) \quad (30)$$

$$\frac{dL}{dt} = k_9AEL^2 - k_{10}EL^3 - k_{11}BL + k_{12}C + \beta G(t) \quad (31)$$

$$\frac{dD}{dt} = k_9AED^2 - k_{10}ED^3 - k_{11}BD + k_{12}C + \gamma H(t) \quad (32)$$

α, β, γ はゆらぎの強度、 $F(t), G(t), H(t)$ は、Gauss型揺動項である。条件は2節と同じである。これらの方程式の数値計算の結果を図11に示した。太い実線は化学種*R*の濃度、細い実線と点線で*L*と*D*の濃度の時間変化を示した。計算の初期条件は、 $L=0, D=0, E=0.5$ で、光学活性な物質あるいは条件でない。時間の経過に伴い(R-12)により等しい濃度の*L*と*D*が生成され、立体区別的な自己触媒機構をへて光学活性な状態へ落ち込む。すなわち、外的なキラルな要因ではなく、内的要因により光学活性状態が実現される。この意味において、絶対不斉合成が実現されたといえる。

図11には光学活性な状態に落ち込む前に2回の振動が認められた。これは次のように説明される。化学反応系の*L*と*D*が図9の*M*で示されているとしよう。時間の経過に伴い、*M*は*DC*上を*C*方向に移動し、*C*に達すると*L, D*共に*AB*上に移動する。このとき振動となる。一方*M*が*DC*上を*C*方向に移動しているとき、*C*に達する前にゆらぎのために*L*または*D*の一方が大きな変動を受け、

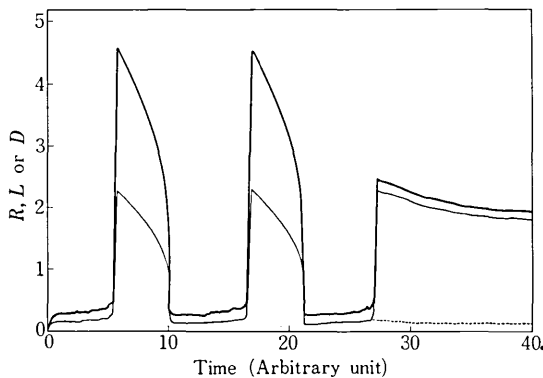


図11 方程式(30), (31), (32)の計算結果
説明は本文参照

不安定状態*BC*を越えることが可能である。このとき*D*は*AB*上に移動し、*HI*上の状態が実現される。図10より*HI*上には安定な定常状態*S*が存在するので、化学反応系はただちに状態*S*に落ち込む。これが図11に示された結果である。すでに述べたように、*HI*上の状態は、*L*または*D*の一方の濃度が他方より大きく光学活性な状態である。さて、状態*S*は安定な定常状態であるから、ゆらぎの影響下ではいずれ化学反応系が状態*S*に落ち込むことは確実であるが、何回の振動を経て落ち込むかは確率的に推定できるのみである。

4-3. 4-2.でキラルな外的要因がない場合について論じてきた。本節では化学反応系(R-5)–(R-11)に与えられるキラルな物理力の影響を考えてみよう。キラルな物理力として円偏光を使用した場合の実験例がある。それによると、円偏光は光学異性体の反応速度に差を生じさせる。ここではキラルな物理力が反応(R-12)に作用し、*L*の生成分解反応速度が影響を受けると考えよう。



このとき、反応速度式は

$$\frac{dL}{dt} = k_9AEL^2 - k_{10}EL^3 - \sigma k_{11}BL + \sigma k_{12}C \quad (33)$$

となる。(23), (25)式は変化しない。 $\sigma = 1.3$ の場合について、 $dE/dt = dL/dt = dD/dt = 0$ の関係を図12に示した。二つの細線で*L*および*D*を示し、太線で*R*を示した。図10に比べて曲線が込み入っているが、同様にして*R*と*E*の関係が求められる。図12中には(29)の関係も示した。この例では、安定な定常状態は*AB*上の*S*のみである。

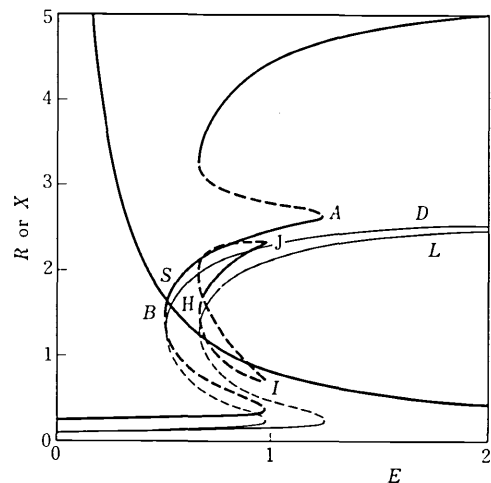


図12 式(23), (25), (33)で $dE/dt = dL/dt = dD/dt = 0$ の関係を $\sigma = 1.3$ について図示した。 $P = 4.046$, 他のパラメータは図10に従った。

また、 \overline{AB} は D の濃度が L の濃度より大きな光学活性な状態である。それゆえ、この化学反応系は、たとえ L の濃度が大きな光学活性な状態から出発しても、必ず D の濃度が大きな光学活性な状態 D に落ち込むことが予想される。その予想を計算で示したものが図13である。(a)の初期条件は $L=D=0$, $E=0.8$, (b)は $L=1.87$, $E=0.16$, $E=0.8$ である。(b)では光学活性な状態が逆転している。

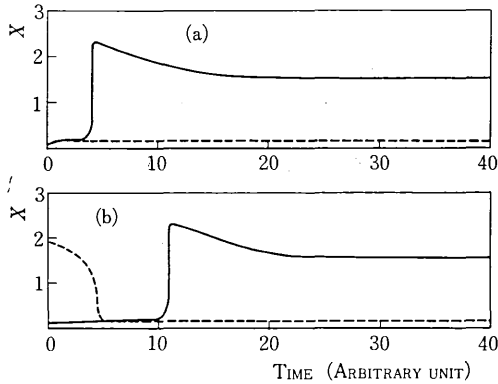


図13 方程式(23), (25), (33)の計算結果
説明は本文参照

4-4. 以上、非平衡状態において絶対不斉合成の結果として光学活性な状態が生みだされる可能性について論じてきた。ただし、ここで「絶対不斉合成」を外からいっさいキラルな要因を与えず、また反応開始時にまったく不斉な化合物が存在しない状態から出発して、光学異性体の一方の濃度が高くなるように反応が進行するという意味で用いた。もちろん、反応途中では立体区別的な自己触媒過程が存在する。

定常状態として実現された光学活性な状態は安定である。すなわち、ある限度以内の変動を受けても元の状態に戻る。化学反応系は自由エネルギーを消費しながら光学活性な状態を維持している。このことがここに示した化学反応系の特徴である。もし、平衡状態に近づき自由エネルギー消費速度が小さくなると、変動に対する安定性も小さくなり、ついにはゆらぎのために光学活性な状態は消えてしまう。

5. おわりに

化学反応系における非線形現象について、われわれの研究室で得られた成果について解説した。ここで紹介した方法は、炭化水素の燃焼でみられる振動現象、溶液からの固体析出における縞模様出現、電極反応でみられる振動現象、神経膜が示す興奮現象等の解明に有効な手法であり、これからの研究分野として興味深いものである。
(1978年7月11日受理)

文 献

- 1) a. B. P. Belousov, Ref. Radiats. Med., 1958, 145 (1959)
b. A. M. Zhabotinskii, Dokl. Akad. Nauk SSSR, 157, 392 (1964)
- 2) R. J. Field, E. Körös and R. M. Noyes, J. Am. Chem. Soc., 94, 8649 (1972)
- 3) P. Glansdorff and I. Prigogine, "Thermodynamic Theory of Structure, Stability and Fluctuations", Wiley-Interscience New York, 1971
- 4) R. J. Field and R. M. Noyes, J. Chem. Phys., 60, 1877 (1974)
- 5) 清水 博, 現代化学 87, 54 (1978)
- 6) K. Iwamoto and M. Senō, J. Chem. Phys. 投稿中
- 7) K. Iwamoto and M. Senō, J. Chem. Phys. 投稿中

