

複雑さと熱揺らぎの差異：化学反応の方向性

東京大学教養学部

中川 尚子

1 きっかけ

生体内での化学反応や生物の個体発生を見ていると、常に何らかの方向性を持って事態が進んでいるように思える。複雑に入り組んでいそうなのに、うまい具合にことが運び、生命が維持されているのを見ると、神秘性を感じ(単純な私などはただただ感動し)てしまい、なんとかして生命の神秘を理解したいと思ったりする。

しかし、物理学的世界観を知り熱力学第2法則を認めると、このような方向性のある状況が実現されうまく機能するためには、これらの系では Maxwell's demon がいかに構成されているのかということを考える必要があることに気付く。もちろん、生命現象が物理学的世界観や決定論の範疇にあるのかについての議論も重要ではあるが、もし決定論でチャレンジするとすれば Maxwell's demon という問題に踏み込まざるを得ない。そこで、どのような対象を選んで考えを深めていけば demon のすみかへの近道となり、しかも生命現象につながっていくものになるか、について考えた。その結果、水が関係する化学反応を考え、水溶液の化学反応論や水溶液反応のための化学反応式のようなものを作り上げていくことがひとつのアプローチになるのではないかと考えた。

以下、このような着想を得るために関係した既知の事柄と思考の流れを追ってみようと思う。

2 複雑系としての水

私達の周りの生命現象から確かに”水”は切り離すことが出来ない。しかし、私達を取り囲むのが水という溶媒であることが、何か特殊な不可欠な意義を持つことなのだろうか。この点について考えてみたい。

2.1 液相であること

簡単化すれば、物質は、気体・固体・液体の3相に分類できる。これらは、量子力学的内部構造を持った分子の多体系 (coupled 分子系) という立場で見れば、孤立分子形成力と相互作用による影響という2つの拮抗する効果の兼ね合いで次のように捉えることが出来る。

1. $O(\text{相互作用による影響}) \sim \epsilon O(\text{孤立分子形成力}) \Rightarrow \text{気相}$
2. $\epsilon O(\text{相互作用による影響}) \sim O(\text{孤立分子形成力}) \Rightarrow \text{固相}$
3. $O(\text{相互作用による影響}) \sim O(\text{孤立分子形成力}) \Rightarrow \text{液相}$

このように見ると、液相は2つの拮抗する効果が対等になって、気・固体の両方が共存している状態とも両方が崩壊している状態とも捉えることが出来る。簡単に言えることは、このような状態は、大概複雑だということだ。

2.2 水素結合の存在

さて、液相ということ自体が複雑さをもたらすということはわかるが、水が他の液体とは異なる複雑さを持つ液体なのか否かを考えなければならない。水の複雑さが本質的に異なるという可能性をもたらすのは、水素結合の存在である。水素結合はどのようなメカニズムで生じているものかは明確でないが、方向性をもつ相互作用で、これが効果的な状況下では、共有結合力 (量子力学的効果) よりも弱い分子間力よりは強い影響を及ぼす。水素結合が効果的である物質は、HF, H₂O, NH₃ の3つくらいで、特に3次元構造が関係するのは H₂O, NH₃ である。水素結合が有効に働いている場合、特に分子が孤立的に存在するという描像が難しくなる。例えば、HF と HF の間に水素結合が働いているときは、H-F-H-F という感じで、真中の H がどちらの F に属しているかは微妙になる。同じように低分子の物質でも、CO₂ などでは共有結合と分子間力のオーダーが全く異なるので、このような中途半端な関係は存在しない。つまり、液体ということからくる複雑さに留まらず、分子構造自体があやふやで、ある意味でダイナミックなものになっているのである。

水素結合が存在することにより生じる水の特徴をいくつかあげてみると、

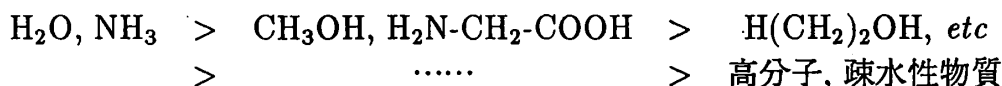
- 固相である氷は少なくとも8相あるという多様さである。
- 沸点・凝固点などの統計的性質が anormalous である。
- 水には氷のような構造を持つネットワークが局所的に存在し、それが瞬間的に崩壊したり、付け変わったりする。⇒ proton jump, collective motion

- 水素結合の寿命は 10^{-11} 秒程度である。

等があげられる。また分子動力学によれば、水はあるスケールの範囲では $1/f$ 的な長距離相関を示すということや、ある状態から他の状態へ chaotic itineracy のように遷移して行くという結果が得られている。

3 水の中の低分子

このような水素結合の複雑なネットワークである水の中に、水素結合能力のある低分子をほんの少しだけ入れたら、どの様な状態になるかについて考えてみる。例えば、アミノ酸やアルコール分子を考えればよいだろう。分子内には一般に親水的な部分と疎水的な部分があり、親水的な部分とは、電気的偏りがあったり OH 基や NH_2 基だったりして水素結合可能な部位になっているものを指している。水分子は全て親水的な部分だけでできている分子と言えるが、それ以外の分子は大概、疎水的な部分と親水的な部分が共存している。特に低分子の場合は分子量が水分子と大きくは違わないので、ある部位が水素結合しているか否かの影響は直接分子全体に現われる。分子量が増すときには、どちらかといえば疎水性の部分が増えているので、水の中での分子がどの様な状態になるのかを考えるには、低分子から始めて徐々に疎水性部分を大きくしてみれば分かりよい。簡単には、水という水素結合ネットワークの中におかれた 1 つの分子が受ける影響は、



となるだろう。これは、水素結合の存在により、水の中におかれた分子には、分子の中に親水性と疎水性という区別、およびそれから派生する親水性の度合のようなもの、が発生することを意味している。生態膜のような秩序の発生や疎水性物質の間に生じる疎水性結合は、このような効果が目にみえて現われる、(見えにくい) 数多くの現象の中の氷山の一角と捉えることも出来る。

複雑に変化する水のネットワークという立場からみると、親水性部分とは、言い換えれば、水のネットワークの中に直接的に組み込まれてしまい、ある意味で水分子との区別はないような部分といえる。この結び付きにより、瞬間的なネットワークの状況はすぐさま分子の状態に反映されるであろう。一方疎水性部分とは、どのようにしても水のネットワークに組み込まれることのない部分で、分子内にある親水性部分との結合を通してのみ周囲の水の一時的な状態からの影響を受ける。このようなネットワーク内での状況を考えると、水の中におかれた分子は一つの個体分子と捉えることが出来るのだろうか。この一見意味の無さそうな質問に今の文脈にのって答えれば、少なくとも低分子では周囲の水との区別はつきにくく、個体性は危ういだろうと答えざるを得ない。しかし、化学反応式とい

う立場にたてば、これは非常に問題があることのように思える。私達は低分子であろうと高分子であろうと、化学反応式では一つの物質を個体的にあつかって記述する。個体的な分子が存在すると考えることから出発して、化学反応とそれによる物質の変化、特に生化学では、ある特定分子(やイオン)が特別な意味を担うものであるという話へと結びついていくのである。その理解の根底部分をもう一度見直してみる必要があるのではないか、複雑さの中から、あたかも今まで作られてきたストーリーが成り立つかのような状況に到るのは何故かという疑問は、これまでにない理解へと繋がって行くのではないだろうか。

今の化学反応に対する理解は、その多くが気体の化学反応をベースにし、その上に積み上げられたものである。液体、特に特殊な性質を持つ水溶液、の化学反応は気体の場合とは全く異なる局面を持っている可能性がある。先入観をできる限り外して水溶液に直接取り組み、その中にあるロジックを引き出す努力は無駄ではないと思える。

4 水の全体性、化学反応の独立性

もう一度水の振舞いにたち帰り、その中に含まれる 複数 の分子について考えてみる。既に述べたように、coupled 分子系としての水には collective motion が存在し、 $1/f$ 的な長距離相関も存在する。このような性質を持つネットワークの中に幾つかの分子を入れた場合、分子間の相関のあり方はどのようになるのだろうか。時間的空間的に少しばかり離れていても、水のダイナミカルな構造を通して、何らかの形の相関を持っていることは自然に思われる。とすれば、水の中で起きる何度かの化学反応は、各々独立に起こっている反応といえるのだろうか。もし各反応に独立性が保証できないとすれば、化学反応式が与える情報は現実からみれば決定的に不足しているといえよう。例えば、ある反応が一度起きたら、そこで生じた変化がネットワークに貯め込まれ、しばらくしてから次の反応を誘因するということも考えられる。酵素反応の例になるが、各化学反応は独立に起こるのではなく、時間的相関を持って起きるという例も報告されている (T.Funatsu et al., Nature, vol.374, pp.555)。このような反応間の相関の問題を考えるのに“水”から始める必要があるか疑問はある。しかし、どの様な形にしろ、化学反応の相関の可能性を考えることは、化学反応や分子進化の世界に新たな光を投げかける問題である。その相関の元として水の持つ複雑さが大きな位置を占め、その複雑さの中に demon の存在を見出せる、という可能性を模索したい。

参考文献

- [1] I.Ohmine and H.Tanaka, Chem.Rev.1993, 93,2345