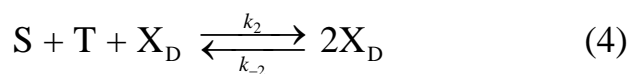
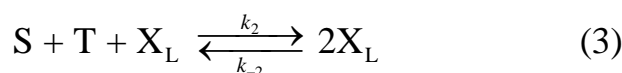
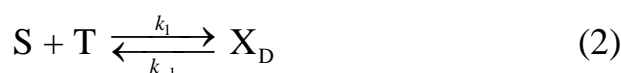


問題 30. 不斉自己触媒作用 – 数値計算による実験

自然界は右と左との間で奇妙な非対称性を示す。そしてそれは一般に“キラル不斉(キラル非対称性)” [訳者注 1] と呼ばれる。実際に、生体はL体のアミノ酸とD体の炭水化物を主に含んでいる [訳者注 2]。このような非対称な現象を説明するための一つの考え方は自己触媒の考え方に基づいている。キラル(不斉)自己触媒とは、全てのキラル生成物それぞれがそれ自身の生成の触媒として働くような反応である。そのような反応において、どちらかの鏡像体の量が少しでも多いと、時間と共に指数関数的にその鏡像体の量が増えていく。

この現象について反応速度論的に考えることにしよう。二つの鏡像体 X_L と X_D がアキラル(非キラル)な反応物 T と S から可逆的に作られるとすると、



さらに、鏡像体は互いに反応して生成物 P が作られる。反応物の S と T の濃度が一定に保たれている開放系 [訳者注 3] で反応は進行する。

反応速度式は Mathematica や MathCad といった数学ソフトウェアを使うことで数値計算により解くことができる。あるいは、公式ウェブサイト (www.icho39.chem.msu.ru) にあるプログラム KINET を使うのも良い。ここでは、反応速度定数として以下の値(単位は任意単位)を使うことにする： $k_1 = 0.5$, $k_{-1} = 0.1$, $k_2 = 0.5$, $k_{-2} = 0.2$, $k_3 = 0.5$

「手順」

微分方程式を数値計算で解く場合に、使う数学ソフトウェアによってコマンドが異なる。Mathematica を使う場合は NDSolve というコマンドで微分方程式を数値的に解くことができる。

微分方程式を数値的に解くのに必要なのは、一連の方程式、初期条件、時間領域である。例えば、以下の連立微分方程式に関して、

$$\begin{aligned} a'(t) &= -a(t)p(t) \\ p'(t) &= a(t)p(t) - 2 \cdot p(t) \end{aligned}$$

初期条件を $a(0) = 2$, $p(0) = 0.5$, 時間領域は $t = 0$ から $t = 10$ とすると、以下のコマンドにより、この条件で数値的に反応速度式を解くことができる。

```
sol=NDSolve [{a'[t]==-a[t]*p[t], p'[t]==a[t]*p[t]-2*p[t], a[0]==2, p[0]==0.5},
  {a, p}, {t, 0,10}]
```

得られた結果は Plot コマンドでグラフで表すことができる

```
Plot [Evaluate [{a[t], p[t]}/.sol, {t, 0,10}], PlotRange-> All]
```

「問題」

1. 上記の式(1)と(2)あるいは式(3)と(4)を見比べなさい。なぜ反応速度定数は鏡像体 X_L と X_D に関して等しいのか答えなさい。

2. 今回の問題における可変なパラメータは反応物の濃度 ($[S]$ と $[T]$ の積 $[S][T]$)である。初期条件 $[X_L]_0 = 0$, $[X_D]_0 = 0.01$ のもとで問題の系の反応速度式を数値的に解いて、 X_L と X_D に関する反応速度曲線[訳者注4]をグラフに描きなさい。 $[S][T]$ の値が大きな場合と $[S][T]$ の値が小さな場合の2つの極端な場合についてどうなるか考えなさい。 $[S][T]$ の値を変えて、時間変化を表す曲線の形が大きく変化する値を見つけなさい。

3. $[S][T]=5$ の場合に、初期のキラル不斉が反応速度曲線に及ぼす影響について調べなさい。 $[X_D]_0 = 0.001$, $[X_D]_0 = 0.1$ の2つの場合について考えなさい。

では、どの素反応がキラル不斉を増加させているかを定めることにしよう。

4. 可逆過程の果たす役割について考えよう. このために, 3と同じ初期濃度のもとで, 可逆過程 ($k_{-1} \neq 0$; $k_{-2} \neq 0$)と不可逆過程($k_{-1} = k_{-2} = 0$)における鏡像体形成の反応速度曲線を比較しなさい.

5. 最初の2つの反応を無いとした単純化した反応機構において, キラル不斉の増加が生じるであろうか?

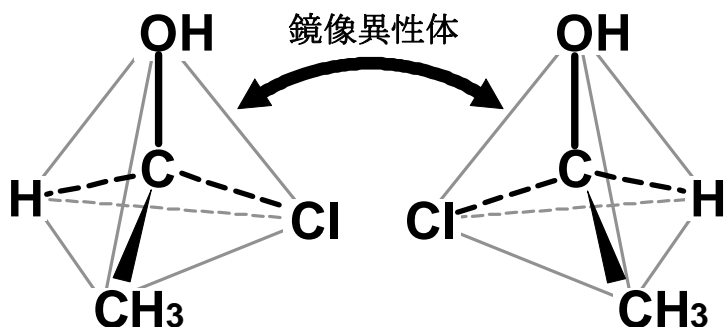
6. 開放系と閉鎖系を比較しよう. 開放系についてはこれまですでに扱ってきた. 閉鎖系においては, 反応物 S と T は反応中に供給されず, したがって S と T の濃度は反応速度式にしたがって取扱われなければならない. 閉鎖系においても, キラル不斉の増加が生じるであろうか?

以上の結果をまとめよう. キラル不斉の増加が生じるための必要条件は何であろうか? どの素反応がキラル不斉の増加が生じるために不可欠であろうか?

訳者注:

1. 不斉(フセイ): 「斉」は「校歌斉唱」とか「均斉(均齊)のとれた体」とかいうように「そろふこと」「等しいこと」「バランスよく整ふこと」を意味する漢字. したがって, 「不」がつくことで「そろっていないこと」「等しくないこと」を意味する. ここでの「不斉」とは, 次の訳者注2で述べるL体とD体の数が等しくない(バランスがくずれている)ことから非対称と言う意味で「不斉」という言葉が使われている.

2. 右手と左手のように, そのままでは重ね合わせることができず, 片方を鏡に映した像とならもう片方と重ね合わせることができる構造を持つ分子(下図)において, 互いを鏡像異性体(または鏡像体)と呼ぶ. 片方をL体と呼び, もう片方をD体と呼ぶ.



3. ここでの開放系とは, 反応により反応物SとTが消費されても, SとTの濃度が一定になるように外部からSとTが供給されることを意味している.

4. X_L と X_D の濃度の時間変化を表す曲線. 横軸に時間, 縦軸に濃度をとる.