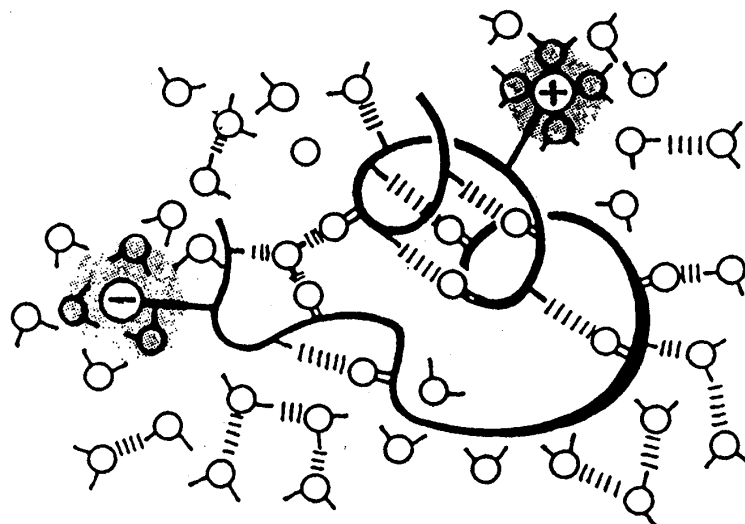


溶媒の粘性に律速される非熱平衡化学反応のダイナミックスについて

住 斉： 筑波大学 物質工学系

最近この10年程の間に、溶媒中にある溶質分子内で起る種々の反応の速度定数が、溶媒の粘性率に依存することがあることが多くの注目を集めるようになった。溶媒粘性率は、溶質分子を取り巻く溶媒分子集団の熱ゆらぎの緩和時間に比例する量である。溶質分子内で起る反応の始状態と終状態では、一般に、周りの溶媒分子集団の配向も異なる。即ち、溶媒和状態が異なる。溶媒粘性率は、(反応始状態における) 溶質分子の溶媒和状態を構成する種々のサブ状態間の熱平衡分布が達成されるに要する時間に比例する。化学反応の速度に関する標準理論である遷移状態理論では、反応の進行中、始状態内の熱平衡が常に保たれていることがあらかじめ仮定されているから、上述の熱平衡達成時間 (従って、それに比例する溶媒粘性率) に依存する速度定数を説明することは原理的に出来ない。従ってそれらの実験事実は、遷移状態理論で取り扱うことのできる枠組の外にある非熱平衡反応が、溶媒中の反応に存在することの証拠と考えられ、それが最近の注目を集めている原因である。溶媒中の反応は化学反応の中で最も基本的で重要なものの一つである。従って最近、このような反応にも適用できる速度定数の一般式を求めて、非常に活発な議論が展開されるようになって来たのである。

上に述べた溶媒粘性率と溶媒和状態の熱ゆらぎの緩和時間の関係については、下図に示す生理的条件下で水中にある生体高分子 (蛋白質) の例が分かり易い。図に模式的に示すように、蛋白質は α ヘリックス (螺旋状折れ畳み部分) や β シート (平板状折れ畳み部分) などの内部構造を持ち、それらの内部やそれら相互の間に溶媒である水分子 (二本足の丸印) が関与する水素結合 (点線) による橋渡しが数多く存在する。また蛋白質表面には + や - に帯電した部位が数多く存在し、そのまわりには電気双極子を持つ水分子が適当な配向を持って取り巻いている。これら蛋白質のまわりの水分子の集団の一部は水素結合により互いに結びついている。このような水分



子集団のネットワークが、蛋白質の水和状態の実体である。水和状態形成に関与する水分子の数は非常に多い。従って、水和状態には水分子のネットワークが少しずつ違った準安定な緩和構造(サブ状態)が非常に多く存在している。室温程度の温度ではそれらサブ状態間の遷移が頻繁に起る。それが蛋白質水和状態の熱ゆらぎであり、それは実際に蛋白質立体構造のゆっくりした熱ゆらぎとして観測されている。

1) このようなゆらぎは水分子のミクロな熱運動に突き動かされて起るものであり、その緩和時間は溶媒である水の粘性率に比例する。蛋白質中で起る(酵素反応などの生理的)反応は、蛋白質の立体構造が熱ゆらぎする途中に反応に適当な(水和状態を含む)構造が達成されたときに起ると考えられている。2) 従って、立体構造のゆらぎが非常にゆっくりしているときには、反応がゆらぎの速さに律速され、溶媒粘性率を増やすと反応速度定数が減少することが起るのである。

このような非熱平衡反応の状況も含んで、溶媒中の反応の速度定数 k_s は、一般に、

$$k_s = 1 / (k_e^{-1} + k_f^{-1}) \quad (1)$$

という形に書けることを示すことができる。3) ここで k_e は、遷移状態理論の与える速度定数であり、従って、溶媒の粘性率には依らない。他方 k_f は、溶媒粘性率 η に依存する項である。遷移状態のエネルギー(即ち、反応が起るためのポテンシャル障壁の高さ) ΔG^* および適当な振動数因子 ν を使って、 k_e は

$$k_e = \nu \exp(-\Delta G^* / k_B T) \quad (2)$$

と書ける。他方 k_f は、 η に比例する溶媒和状態内の熱ゆらぎの緩和時間 τ を使って、 η の大きい極限において、大体

$$k_f \sim \tau^{-\alpha} \nu^{1-\alpha} \exp(-\gamma \Delta G^* / k_B T) \quad (3)$$

のように書ける。ここで、 α および γ は共に 1 より小さい正の数である。 $\tau(\propto \eta)$ が小さく $k_e \ll k_f$ の場合には、(1) 式は $k_s \approx k_e$ を与え、遷移状態理論の結果が再現される。他方、 $\tau(\propto \eta)$ が大きく $k_f \ll k_e$ の場合には、(1) 式は $k_s \approx k_f$ となり、遅い溶媒の熱ゆらぎの速さに律速されて、速度定数は $\tau(\propto \eta)$ と共に $\tau^{-\alpha}(\propto \eta^{-\alpha})$ に比例して減少するようになる。

速度定数が η と共に $\eta^{-\alpha}$ に比例して減少することは実際に観測される。4) 溶媒中の反応の内でも、生体系はこのような非熱平衡反応が起る典型的な場となっているように思われる。生体化学反応がなぜ非熱平衡反応となっていなければならないのか? その生理的意味を追求することは今後の非常に興味ある問題のように思われる。

1) V.I. Gol'danskii and Yu.F. Krupyanskii : Quart. Rev. Biophys. **22** (1989) 39.

2) 例えば、"The Fluctuating Enzyme", ed. G.R. Welch (Wiley, 1986).

3) H. Sumi : J. Phys. Chem. **95** (1991) 3334.

4) 住 斉 : 日本物理学会誌 **46** (1991) 911.