

平成29年5月18日
山形大学

自然界の模様の謎を解き明かす、新たな化学的モデルを発見

自然界には、メノウなど宝飾品の模様や太陽系惑星の配列など、ある法則に従った類似の周期構造があります。本学の並河教授（物理化学）らは、自然界の模様の類似性の謎に迫ることを可能にした、重合反応⁽¹⁾を用いた新しい化学的モデルを発見しました。

本モデルは1896年に発見されたリーゼガング現象を説明するモデルですが、既存のモデルの問題点であった特定の化学反応へしか適用できない制限を取り除き、自然界の多様な類似構造の共通性の謎の解明を可能とする、革新的な化学的モデルです。

今回の発見は、化学反応（分子間の反応）のみならず、生物学的反応（細胞間）・地質学的反応（結晶間）・宇宙物理学的反応（分子間、微惑星間）・社会学的反応（ヒト間）など、自然・社会科学の多様な周期構造の発生原理の謎を解き明かす統一モデル構築につながると期待されます。また、本成果は理学部研究クラスター「非平衡科学とトポロジー」（クラスター代表：並河教授）発足の基盤的成果にもなりました。

【成果概要】リーゼガング現象とは「一定規則で間隔が変化する縞模様（周期構造）」を形成する現象であり、1896年、水に溶けにくい化学物質（難溶性塩）を用い発見されました。この様な周期構造は化学反応のみならず自然界でも見られます（図1）。そこで、自然界のリーゼガング型周期構造の類似性の謎を紐解くことを目的に、様々なモデルが提案されてきました。しかし、これら旧モデルからの統一的理解は達成されていません。その要因は、旧モデルには周期構造形成のために満たすべき二つの化学的制約⁽²⁾があり、これが特定の化学反応（難溶性塩形成反応）以外への拡張を困難にしているものと考えられています。2014年、同グループは二つの化学的制約のうち一つが不要であることを発見しました（2014年5月21日 学長定例記者会見プレス通知）。今回の発見は、残りの一つの化学的制約をも緩和し、100年以上悩まされていた旧モデルの化学的制約を排除した革新的モデルを提案するものです。これにより、自然界の多様なリーゼガング型構造の統一的理解に大きく近づき、太陽系形成の起源、疾患の予防、地球史の解明、都市計画など、化学の枠を大きく超え、自然科学・社会科学を包括した空間構造学の発展が期待されます。

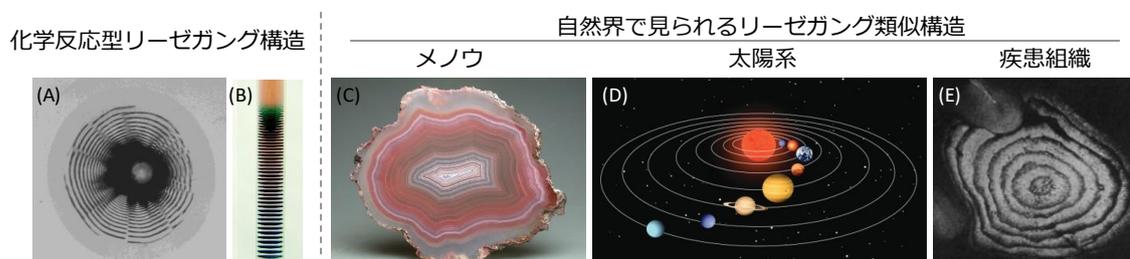


図1. (A) はシャーレ、(B)は試験管の中の化学反応型リーゼガング構造。(C)メノウ、(D)太陽系、(E)疾患組織は類似構造の例。(A) *J. Phys. Chem. A*, **1999**, *103*, 7812, (B) *J. Phys. Chem. A*, **2008**, *112*, 8040, (C) <http://www.weblio.jp/content/%E7%91%AA%E7%91%99>, (D) <http://pics-about-space.com>, (E) Baló, *Arch Neurol Psychiatr.*, **1928**, *19*, 242–264.

（お問合せ先）

学術研究院 教授（物理化学） なびか ひでき
並河 英紀

TEL&FAX: 023-628-4589, e-mail: nabika@sci.kj.yamagata-u.ac.jp

【研究背景】

自然界には様々な周期構造を見ることができます。その中で、リーゼガング型構造とは周期構造の間隔がある数学的法則に従って変化するものであり、1896年に化学反応を用いて発見されました。自然界にも同様の数学的法則に従った類似構造があり、化学反応型リーゼガング現象と同様の原理が働いているようにも見えます。もし、太陽系やメノウなどの形成機構を化学反応型リーゼガングモデルにて説明できれば、太陽系形成の起源、地球史の解明、疾患予防など、基礎・応用の両面において重要な知見が次々と得られるものと期待されます。

しかしながら、これまでに提唱されてきた旧モデルからは、自然界の類似構造の統一説明は現時点では達成されておりません。その理由は、旧モデルには周期構造を形成するために満たさなければならない二つの化学的制約が課せられており（2閾値モデル）、この制約が自然界の多様性を包括した統一説明を妨げているのです。例えば、生物学的なリーゼガング型構造（疾患組織）は細胞間の反応などで形成するものと思われていますが、細胞間の反応には旧モデルに課せられている化学的制約はないからです。そのため、化学反応にて発見されたリーゼガング現象を自然・社会科学の多様性へ拡張するためには、旧モデルに特有の二つの化学的制約を取り除いた包括的モデルの発見が必要不可欠でした。

その様な中、2014年、同研究グループは水に溶けにくい難溶性塩でしか発現させることが困難であったリーゼガング現象を、難溶性塩以外の化学反応生成物（金属ナノ粒子）で発現させることに成功し、二つの制約のうち一つを取り除いたモデル（1閾値モデル）を発表しました。その後、残りの一つの制約を取り除くために様々な実験が行われてきました。

【研究成果】

今回の研究成果は、残されていたもう一つの制約を緩和し、旧モデルが持つ二つの化学的制約を排除した新モデル（無閾値モデル）を構築するための化学反応系を発見したものです。新モデルは、従来の2閾値・1閾値モデルを内包しており、自然・社会科学の多様なリーゼガング型構造の理解へ向けた包括的機構としての応用が期待されます（図2）。

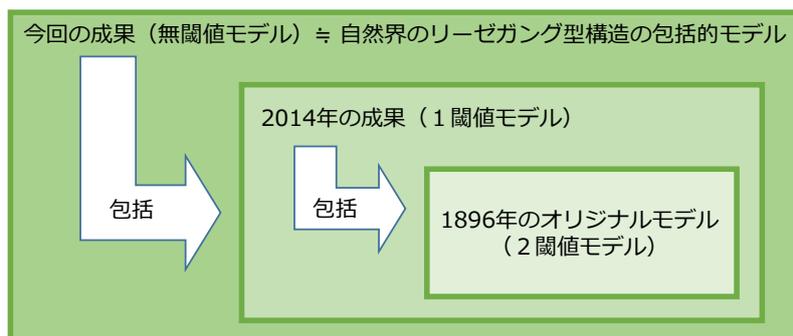
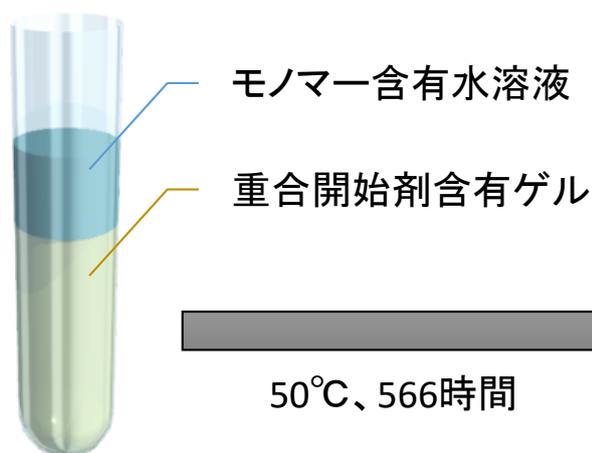


図2. 各モデルの関係を示した図。

具体的には、図3に示した実験により行われました。ガラス試験管の中に重合開始剤⁽³⁾を含むゲルを封入し、その上にモノマー⁽⁴⁾水溶液を注ぎます。その後、ゲル中へ拡散したモノマーが重合開始剤との間で重合反応を進行させます。この重合反応は、旧モデルの二つの化学的制約は満たしていないため、旧モデルに従えば周期構造は形成しないと予想されます。しかしながら、この予想に反し、一定の濃度条件を満たしたとき、図3の写真の様に反応生成物が周期的に析出しました。この周期構造を解析

模式図



試験管

写真



図3. 本実験の模式図.

した結果、図1 (B) の化学反応型リーゼガング構造と同様の構造であることが確認されました。つまり、旧モデルに必要な二つの化学的制約を満たしていないにも関わらず、リーゼガング現象を発現させる化学反応系があることを発見したのです。

この成果は、1896年に提唱された化学反応型リーゼガング現象を説明するモデルとしては最も包括的・上位に位置するものであり、多様な反応系への拡張が可能な包括的モデルの発見につながりました。

【今後の展望】

太陽系形成機構解明、疾患予防、都市計画など、自然・社会科学に見られる類似構造に対し、新モデルに基づいた新しい視点からの研究を開拓します。化学反応に端を発した現象を自然・社会科学へ広くリンクさせることで、学問としての「化学」の学術的意義と応用範囲の拡張を目指します。その為に、本学理学部が擁する多様な自然科学分野の専門家を結集し本問題に取り組みたいと思います。その目的へ向け、今年度より理学部が始めた理学部研究クラスター制度を利用し、化学・物理・数理・データサイエンス・地球・生物を専門とする研究者から構成される「非平衡科学とトポロジー」クラスターを2017年4月に設立し、リーゼガング型構造の統一的理解へ向け山形大学独自の研究を展開させます。

【参考資料】「非平衡科学とトポロジー」クラスターの設立趣旨

あらゆる物質は自然法則に従った時空間構造を自発形成する。特にエントロピーの連続的生成を伴う非平衡・非線形ダイナミクスは興味深く、化学、生物学、地球化学、宇宙・素粒子・物性物理学など、時空間スケールが全く異なる理学の諸分野に共通する散逸構造・物理法則・数理構造を発現させる。本クラスターはミクロからマクロまでの自然界の豊かな時空間構造に潜む普遍原理の発見を目指す。特に、非平衡・非線形・トポロジー・ソリトン等を機軸とした数理的手法・理論に基づく議論を展開させることを具体的目標に掲げ、本学部の実験・理論・数値解析を融合した分野横断型萌芽研究の発掘を目指す。

【参考資料】論文公表情報

"Liesegang Mechanism with a Gradual Phase Transition"

Y. Shimizu, J. Matsui, K. Unoura, H. Nabika

J. Phys. Chem. B 121 (11), 2495–2501 (2017). [doi:10.1021/acs.jpccb.7b01275](https://doi.org/10.1021/acs.jpccb.7b01275)

【用語説明】

(1) 重合反応：モノマーを鎖のように連結させ長い分子（ポリマー）を生成する化学反応

(2) 二つの化学的制約：1896年に提案されたリーゼガング現象は、①水に溶けにくい物質でしか観察されない、②分子からの結晶析出を伴う反応でしか観察されない、という二つの制約があったため、主に難溶性塩のみを対象としたモデルの研究が進められてきました。この制約は、他の化学反応、生物学的反応、地質学的反応などへ拡張するための大きな問題となっておりました。

(3) モノマー：重合反応の原料となる分子

(4) 重合開始剤：重合反応を始めるための分子