

# 右と左を化学する

Ver.1.0.1

鹿島 長次

(2016.4)

## 目次

1. まえがき .....	3
それでも地球は動く .....	3
鏡に映すと意味を失う文字 .....	4
左手と右手 .....	6
2. 多くの物に見られるエナンチオマー（鏡像）の関係 .....	8
小学校入学前から教えるサマトリの概念 .....	8
鱒は鱒のエナンチオマー .....	9
馬鹿や頓馬や間抜けは普通人のエナンチオマー .....	10
太陽は左から右に移動する .....	12
右に磁場を持つ光と左に磁場を持つ光 .....	15
3. エナンチオマーの性質とジアステレオマー .....	17
サイコロとコマの動き .....	17
違和感を持つ左手と右手の握手 .....	19
右利きと左利き .....	21
武士とナポレオンの都合で決まった左側通行と右側通行 .....	24
4. エナンチオマーの関係を持つ化合物 .....	27
物質の性質に影響する分子の形 .....	27
天秤のように鋭敏に傾く系の平衡 .....	28
テトラポットのようなメタンの顔 .....	30
右手の形の分子と左手の形の分子 .....	33
巻貝やネジ釘のような分子 .....	37
喧嘩別れと横恋慕 .....	39
真の立体構造と偶然に一致した FISCHER の仮定 .....	42
5. 蛋白質はエナンチオマーの片方だけから .....	44
エナンチオマーで決まる分子の捻じれ .....	44
生物を構成する $\alpha$ -アミノ酸は全て <i>S</i> -型 .....	46
<i>S</i> -型のアミノ酸だけを触媒する消化酵素 .....	49
生物が供給するアミノ酸は全て <i>S</i> -型 .....	52
生体内ではジアステレオマーの関係にあるサリドマイド .....	54
エナンチオマーの 2 種を分離するクロマトグラフィー .....	55
アミノ酸の異性化による白内障と人間の寿命 .....	57

6. 神業に魅せられて .....	60
神業への挑戦 CRAM-PRELOG 則 .....	60
橋掛け神業への道半ば .....	64
神業に近付こうとする努力 .....	67
神業の神髄に迫れるか? .....	70
7. 日常生活に影響する右と左 .....	74
人間社会の右と左 .....	74
分子の右と左 .....	77
生物界の右と左 .....	79
索引 .....	81

## 1. まえがき

### それでも地球は動く

宇宙を構成している万物は非常に多くの原子や分子やイオンの集合によってできているという考えが現代の自然科学の基礎になっています。集合する仕方が異なれば水と氷のように同じ分子が集合した物質でも非常に異なる性質を示しますから、分子の集合の仕方により物質はそれぞれ個性のある形態や性質や機能を示します。しかも、この物質の形態や性質や機能が組み合わされて、万物は複雑な形態や性質や機能をかもし出しています。空気のようにその存在すら直接五感で感じられない物質もありますし、水や油のようにその形態が定まらず常に変形する物質もありますが、多くの物質は大きいものや小さいもの、長いものや短いもの、丸いものや四角いもの、平らなものや塊のものなど多様な形態を持っています。

このように万物の持つ多様な形態は上下、左右、前後の3つの次元で規定されますから、太陽のように非常に大きな物質は3つの次元とも大きく、ヴィールスのように小さな物質は3つの次元の大きさがすべて極めて小さな形態をしています。1つの次元だけが小さなものの形態は平盤になりますし、1つの次元だけが大きなものの形態は長い棒状になります。太陽は3つの次元の大きさとも等しい球状の形態をしています。太陽からはるかに遠く離れた地球で見るときには、前後の次元が相対的に小さくなりますから、2つの次元が等しい円形の平盤に見えます。

ギリシャ人 Philolaos (Φιλόλαος) などのひねくれ者が地球は太陽の周囲を動いているという地動説を考えたこともありましたが、地球が動く場合と太陽が動く場合で地球と太陽の相対的位置関係が同じで、太陽は常に東から出て西の地平線に沈む動きを繰り返していますから、地球に生まれた多くの人々は当たり前のこととして太陽が動いているという天動説を素直に考えてきました。正確な1年の長さや惑星の奇妙な動きから、ポーランド生まれの Copernicus は真実が地動説にあると唱えました。「それでも地球は動く」を意味する *E pur si muove* は1633年に宗教裁判で Galileo Galilei が呟いたと伝えられている言葉ですが、この逸話からも分かるように人間の感覚や思考は自己の五感を基にした主観的な視点で形成されますから、客観的な視点で地球が動くとは考え難く多くの人々は太陽が動くと考えてしまいます。その後、多くの自然現象を良く説明することから、ひねくれ者の考えそうなこの地動説が15世紀以降に次第に市民権を得るようになり現在では小学生でも地動説を認めています。頭では客観的な見方を基にした地動説をよく理解できますが、著者は自分の五感を基にした主観的な見方から生まれる感覚で天動説が正しいと感じてしまいます。

万物の持つ多様な形態は上下、左右、前後の3つの次元で規定されますが、人間は通常地に足を着けて暮らしていますから、これらの3つの次元のうちで上下の次元は共通認識として地球の重力の方向を下にすることが多いようです。しかし、左右と前後は互いに相

関性があり、向かい合う自分と相手の間にある物質を見るときに、両者の視点からは前後も左右も逆転してしまいます。天動説のように人間の感覚や思考は自分の五感で感じる主観的な視点で多くの場合に形成されていますから、地動説のように相手の五感で感じる客観的な視点で物事を考えることは容易ではありません。そのため、主観的な前の視点で見た形態から、客観的な反対側の視点で形態を想像しようとしても頭が混乱してしまいます。

このように相対的に変化する左右の概念が著者にとっては極めてあやふやに感じられ、子供のときから右と左をしばしば間違えて行動してきましたが、現在でも自動車の運転中に道案内の人から突然に右曲がりやを指示されますと、考え直す余裕がないままに反対の左の方向に交差点を曲がってしまうことが多々あります。大学で受講生と対面しながら授業を担当するようになり、黒板の右側とか左方向と説明することがしばしばおこります。その都度受講生の立場にたって、お箸を持つ方とかお茶碗を持つ方とか頭の中で考え直しながら講義をしています。

## 鏡に映すと意味を失う文字

人間の社会が形成され複雑化するとともに、物質の持つ多様な形態を平面に書き写して互いの意思や情報を伝える手段とするようになってきました。東海道は富士山の南側を海に沿って江戸と京都を結ぶ街道ですから、街道の北に富士を望むことになります。歌川広重は東海道五十三次の浮世絵で海の右に富士を多く描いていますが、1枚だけ海の左に富士を配した左富士を描いています。東海道の街道上で西を向いて立てば海が左に富士が右に位置するはずですから、これらの浮世絵から広重は東海道を江戸から京に向かって旅したことを仄めかしています。また、左富士の浮世絵から東海道が曲がりくねって、見る視点が変わり左右の関係が逆転したことも伝えていきます。目で見る形態を写真や絵画のように微に入り細に穿って書き写せば正確に多量の意味と情報を伝達できますが、多大な時間と労力を要しますから迅速な意思の伝達ができません。そのために形態の特徴を象徴化し、簡潔な形に省略し、記号化した文字に進化してゆきました。

中国や韓国や日本などの中国文明圏では簡略化されていない複雑な文字も含めて非常に多くの漢字が用いられており、標準的な日本人が日常生活で使う漢字として文部科学省文化審議会は2136文字の改定常用漢字を選びました。29本の線(29画)を複雑に組み合わせた鬱は改定常用漢字の中で最も多くの線で構成されている漢字で、利用に際して読み書きに多くの時間と労力を要します。そのため文字は簡略化され記号化されて、ひらがなやカタカナやハングル文字やアルファベットなどの表音文字が広く利用されるようになってきました。例えば、言葉の音を表すために日本人が発明したカタカナはそのような音を持つ漢字の一部分を抜き出した表音文字で、海外から流れ込んできた新しい物や意味や概念を持つ外来語の音を表記するために日本語の文章の中にしばしば用いられています。

街の洗濯屋さんの店先には洗濯を意味するクリーニングと染め抜いた幟が風にはためています。図 1-1 の左図に示すように表に面した時にはクリーニングと読み取れま

す。風向きが変わり裏面が出てくるとニの字だけが正しいカタカナで、他の文字はカタカナとして読み解けません。この裏返して透かして見える文字列は本来の文字列とは互いに位置を如何に変えても同じものとは考えられません。このような裏返し透かして見える像と本来の像の関係を、「反対の」という意味を持つギリシャ語



図1-1 幟の不思議

の *enantio* からエナンチオマー (*enantiomer*) の関係と呼んでいます。また、本来の像を鏡に映した時に見える像も透かして見える像と全く同じですから、エナンチオマーの関係を鏡像の関係とも呼んでいます。

英語は言葉の音を表すようにアルファベットを組み合わせて意思や情報の伝達に用いられていますが、小文字のアルファベット 26 文字は最も複雑な k と m と w と z でも 3~4 本の曲線や直線(3~4 画) で形作られていますし、大文字 26 文字では最も複雑な E と M と W が 4 本の線 (4 画) に簡素化され記号化されています。このように簡素化して平面上に直線や曲線など限られた種類の線で描いた記号ですから、アルファベットは上下と左右の位置関係を定めて 52 文字を区別しています。図 1-2 に示した小文字アルファベットの b と d と q と p は 1 本ずつの直線と曲線でその相対位置の違いにより 4 文字にそれぞれ記号化されています。小文字の b と d は記したその紙面を 180° 回転して上下を逆さにしますとそれぞれ q と p になります。英語の文書は上から下へ左から右へアルファベットの文字を並べて用いますから b と q および d と p を混同することはありませんが、b と q および d と p は位置を変えただけで互いに本来同じ形の文字と考えられます。また、青色の表の面から赤色の裏の面になるように紙面を裏返しにしますと、b と q はそれぞれ d と p のように透けて見えますから、それぞれエナンチオマーの関係にあります。

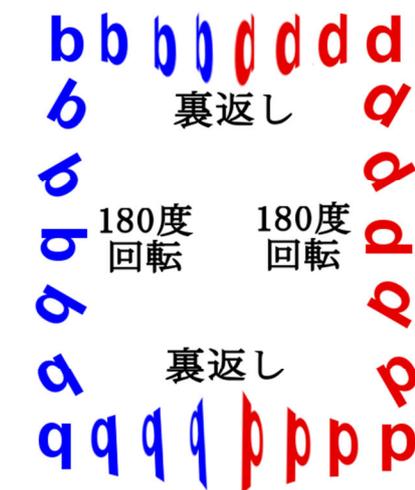


図1-2 bの反転と裏返し

アルファベットの b と同じように、ENANTIOMER という単語を上下逆さになるように回転したり裏返して透かしたりしましたところ、図 1-3 に明らかなように A と M と T は裏返して透かしても A と M と T となりますし、I と O は回転しても透かしても常に I と O ですから、対称性を持っているためにエナンチオマーが存在しないことを意味します。N

は逆立ちするように回転しても N ですが、E や R は回転しても透かしてもアルファベットの文字としては使用されていません。なお、N と R のエナンチオマーがロシア語で用いられています。



図1-3 ENANTIOMERの反転と裏返し

物質の持つ多様な形態は上下、左右、前後の3つの次元で規定されますが、左右と前後は互いに相関性があり、視点を前後に逆転させて裏返して見ますと左右も逆転してしまいます。小文字アルファベットの b と d と q と p のように、要素が直線と曲線の2種類でその相対位置が全く同じでも、逆立ちや裏返しなどの関係が異なれば形態は変化してしまい、その物質の持つ意味や性質も異なってきます。視点を定めない客観的な視点では逆立ちをしても裏返しても、物質の形態は変化しませんが、透かして見た形態や鏡に映して見た形態は本来の形態とは決して同じにはなりません。

## 左手と右手

指先が右に来るように左から右へ腕を伸ばして手の甲が手前になるように壁に手を置きますと、左手は腕から時計が回る方向に小指、薬指、中指、人差し指、親指の順に並びます。図 1-4 の左上が結婚指輪を嵌めた著者の左手を写した写真で、中央の線より右側は鏡に映った左手の鏡像ですから、この指輪が光る左手の対は互いにエナンチオマーの関係にあります。これに対して、著者の右手は腕から時計とは反対回りの方向に小指、薬指、中指、人差し指、親指の順に並んでいきますから、腕から反対回りの方向に小指、薬指、中指、人差し指、親指の順に並んだ左手の鏡像と全く同じです。このことから、指輪の有無を除けば右手と左手もエナンチオマーの関係にあると考えることが出来ます。エナンチオマーの関係にある右手と左手は腕と5本の指の並び方が逆方向ですから、如何に位置を変えても指の順番が同じになりません。また、指の順番を同じにしますと手のひらが合わさってしまい手のひらと手の甲の向きが逆になってしまいます。



図1-4 両手のエナンチオマー

5本の内の4本の指は手のひらとほぼ同じ平面を保っていますが、親指だけは弱冠手のひらの内側に向いていますから、4本の指と親指で挟むようにして木の枝に掴まったりテニスのラケットを握ったりできます。右手は親指を手前にして4本の指を右から巻き付け

るようにラケットを握りますが、左手は親指を手前にして反対向きに 4 本の指を左から巻き付けるように握ります。両手でラケットを握りますと何れの方にも捻じれないようにしっかりと握ることが出来ますから、多少打点が狂ってもラケットが手の中で動くことはありません。また、小指、薬指、中指、人差し指の順で並ぶ手のひらの手前に親指が突き出した手に合う手袋は親指の付け方だけ異なってきます。そのため右手用の手袋は右手にはしっかりと合いますが、左に嵌めても親指の収まりが悪く、逆に左手用の手袋は右手には合いません。指の相対的な位置は同じでも右手と左手はエナンチオマーの関係にありますから、それらの性質や機能は必ずしも同じではありません。

自分の五感で感じる主観的な視点で逆立ちや裏返しなどの関係が異なれば形態は変化してしまい、その物質の持つ意味や性質も異なってきますが、視点を定めない客観的な視点では逆立ちをしても裏返しても、物質の形態は変化しません。同じように形態を構成する要素の相対位置が全く同じでも、左手と右手の関係は対となる小文字アルファベットの  $b$  と  $d$  や  $q$  と  $p$  の関係と同じで、本来の物質の形態とその透かして見た形態や鏡に映して見た形態の関係ですから、対となるこれらの 2 種の形態の関係は決して同じにはなりません。このような対となる関係を互いにエナンチオマーの関係と呼び、陰と陽あるいは正と負のように宇宙には必ず対になった形態の 2 種の物質が存在すると古くから考えられています。しかもこのエナンチオマーの関係にある対の 2 種の物質の性質や機能は必ずしも同じではありません。

前側からの主観的な視点で見た形態をもとに、反対側からの客観的な視点で形態を想像しようとしても左と右が相対的に変化しますから、左右の概念は著者にとっては極めてあやふやで頭が混乱してしまいます。本書ではこの頭を混乱させてしまう左と右の関係を考え直し、さらに透かし見た関係あるいは鏡像の関係とも呼ばれるエナンチオマーの関係の概念を併せて考え直したいと思います。化学の基本的な手段や方法により得られている知識や過去の成果を基にして、それらの左右の関係やエナンチオマーの関係にある物質の性質や機能の違いを独善的に考えてゆこうと思います。右手と左手や左側通行の合理性や地球の軌道など日常生活を取り巻く種々の左右の関係やエナンチオマーの関係を考え、何か一つでも化学の研究や教育に役立つものを見つけ出せば良いと思っております。また、種々の左右の関係やエナンチオマーの関係にあるものごとを考えることで日常生活を豊かにする助けになれば、本書はさらなる意義を持つことになると思われれます。

## 2. 多くの物に見られるエナンチオマー（鏡像）の関係

### 小学校入学前から教えるサマトリの概念

天動説のように人間の感覚や思考は多くの場合に自分の五感で感じる主観的な視点で形成されていますから、地動説のように相手の五感で感じる客観的な視点で物事を考えることは容易ではありません。そのため、自分の眼による主観的な視点で見た形態から、反対側の視点や逆立ちした視点で客観的に形態を想像しようとしても頭が混乱してしまいます。万物の持つ多様な形態は上下、左右、前後の3つの次元で規定されますから、同じ形態を持つ2つ以上の物は互いに3つの次元がすべて同じになります。人間の後頭部は髪の毛で被われて頭部を保護していますが、前面にある顔には広く外界を認識する2つの眼と耳が水平に位置し、食物を食べたり声を出して情報を伝達する口と匂いを嗅ぐ鼻は顔の中央に位置して顔全体の対称性を保っています。頭を右に傾ければ、右眼は下がり左眼が上がってしまい形態が変化するように見えますが、顔が変わることも視覚や嗅覚や味覚の機能が変わることも全くありません。逆立ちをすれば右眼が左に左眼が右に見えますが、同時に口が鼻の上に位置を変えてしまいます。上下反対に視点を変えても左右が入れ替わるように回転しても、種々の形態や性質や機能を示す物質はその形態も性質も機能も全く同じと考えられますから、顔全体の対称性は常に保たれます。

これに対して鏡に映した像のように互いにエナンチオマーの関係にある物は、その2つの次元が互いに同じで残りの1つの次元が対称的で真逆になります。通常、人間は地に足を着けて暮らしていますから、これらの3つの次元のうちで上下の次元は共通認識として地球の重力の方向を下にすることが多いようです。しかし、向かい合う自分と相手の間にある物質を見るときに、両者の視点からは前後も左右も逆転してしまいます。そのため多くの人は、前後の次元が同一に揃うような客観的な視点で左右の次元を比較して物の形態が同一かエナンチオマーの関係かを考えます。

娘一家が住むロスアンジェルス郊外を訪れた折に、小学校のキンダーコースに就学して半年の孫が蝶々の模様はサマトリだと得意気に説明してくれましたが、よくよく聞いてみるとサマトリとは *symmetry* のことでした。2つの物事の形態が同一かエナンチオマーかを考えるためには両者を客観的に比較しなければなりませんから、日本では中学で対称性を学習し、化学を専攻する大学生がエナンチオマーの関係に頭を悩まします。このように対称性の概念は複雑で考え難いことですが、自然界には蝶々の模様や右手と左手のように多くの対称性やエナンチオマーの関係がみられますから、キンダーコースでは足し算も覚束ない生徒にサマトリを教えているのではないかと考えられます。そこで著者も自然界や日常生活の中に存在する多くの対称性やエナンチオマーの関係を考え直してみたいと思います。

## 鱗は鯉のエナントマー

図1-4に示したように指先が右に来るように左から右へ腕を伸ばして手の甲が手前になるように壁に手を置きますと、左手は腕から時計が回る方向に小指、薬指、中指、人差し指、親指の順に並びますが、右手は時計とは反対回りの方向に腕から小指、薬指、中指、人差し指、親指の順に並んでいます。この写真では指先が右に来るように、手の甲が手前に来るように左右と前後の2つの次元を揃えましたから、左手の親指が下に、右手の親指が上になるように上下の次元が対称になっています。

生物は極めて複雑な反応によりその生命を維持し、外界に適応し生存競争を続けていますから、頭や手足や五臓六腑などの器官が効率的に機能するような配置に進化してきました。人間の後頭部は髪の毛で被われて頭部を保護していますが、前面にある顔には広く外界を認識する2つの眼が顔の上部に位置し、まつ毛と眉毛により保護されていますし、側面にあって周囲の音を効率的に集める耳が位置しています。いずれの方向からの情報も正確に認識するために2つの眼と眉毛と耳は左右対称についていますから、左右の眼も眉毛も耳もそれぞれエナントマーの関係にあります。食物を食べたり声を出して情報を伝達する口と匂いを嗅ぐ鼻はそれぞれ1つずつで機能を果たしていますから、顔の中央に位置して顔全体の対称性を保っています。人間ばかりでなく犬でも猫でも鶏でも蝶々でも桜や菊の花でも、ほとんどすべての生物は左右対称で2つ以上備わっている目や耳や翅の模様や花卉は皆それぞれエナントマーの関係を保っています。

しかし、全てが効率的に機能するように、対称性やエナントマーの関係を持たない器官も存在します。人間の生命維持を司る五臓六腑はそれぞれ互いに関連して機能していますから、効率的に肝臓は身体のやや右に、心臓はやや左に、脾臓は左に偏ってそれぞれ1つずつ位置し、肺臓と腎臓は左右対称にエナントマーの関係を保って2つずつ位置しています。これらの臓器は相対的な位置が保たれば機能の効率は変化しないと思われまから、右に心臓を持ちエナントマーの配置に内臓を持つ犬や猫の生存も可能と考えられますが、地球上に生存する哺乳動物ばかりでなく鳥や魚に至るまで、すべての動物の五臓六腑の配置には大差がなく、左に心臓が位置しています。全ての動物が身体の左側に心臓を持っているというこの事実は未だ明解な説明がなされていない自然界の不思議であり、宇宙の何処かに右側に心臓を持つ動物の棲息する世界があるのではないのでしょうか。

このように生物はその全ての器官が効率的に機能するような配置に進化してきましたが、外界に適応し生存競争を続けるためには成長の過程でもその形態や配置を変化させます。例えば、平地に生えた樹木は重心を保つように対称的に枝を張って成長してゆきますが、陽当たりが偏った場所では日光を求めて偏った向きに枝を張ってきます。通常人間は左右の腕の長さが等しくエナントマーの関係を保つように成長してゆきますが、テニスの選手はラケットを右手で主に振るために、厳しい練習の過程で右腕をより強く鍛えますから、右腕だけが太く長く成長します。2cm以上も長い右腕を持つ有名選手がいると聞いたことがあります。

鱈も鰈も稚魚のときには魚体を縦にして海中を泳ぎ回っていますから、両側面とも左右対称な同色で目もエナncioマーの関係を保っていますが、成魚は海底に張り付き沈んでくる餌を待つ生活をしています。そのため、海底に接する側面は比較的白色を保っていますが、海中に晒している上の側面は海底と同じような黒褐色に擬態を装っており、両目とも餌を見張るために次第に移動して寄り目になります。結果として鱈や鰈の成魚は目の位置や皮の色が魚体の対称性やエナncioマーの関係を失っています。鰈は魚体の左側を海底に接するように生活する習性を持っているから、黒褐色の右側面に目を2つ持っていますが、反対に鱈は魚体の右側を海底に接するような習性を持っているから、黒褐色の左側面に目を2つ持っています。そのため、鱈と鰈の成魚は互いにエナncioマーの関係にあり、日本では「左鱈に右鰈」といって高価な鱈を鰈から差別しています。

### 馬鹿や頓馬や間抜けは普通人のエナncioマー

高度に進化した哺乳類や魚や鳥などの脊椎動物ではその機能が合理的に効率的に働くように、肝臓は身体のやや右に、心臓はやや左に、脾臓は左に偏って配置されていますし、眼や耳や両手や両足はエナncioマーの形や機能を持って対称に配置されています。一つしかない臍は身体の中心にありますがその若干の位置や形の違いから、へそ曲りや出べそなど差別的な意味を持つ言葉が生まれてきました。多く人は頭のとっぺんに中心から時計回りに拡散してゆく右巻きのつむじを持っていますが、中心から反時計回りに拡散してゆく左巻きのつむじを持つ人もかなりいます。遺伝的要因のほかに成長過程の要因により臍と同じように、つむじはその位置や形に個人差がありますから、つむじ曲がりや左巻きなどの差別的な言葉がうまれました。特に頭は人前に常にさらしている部分で、その位置や形が一目で判別できますから、右巻きの普通人に対して馬鹿や頓馬や間抜けといった意味を持つ左巻きという言葉は子供たちの喧嘩でしばしば用いられています。

軟体動物などでは未だ高度の進化を遂げていませんから、内臓器官の配置も一様ではありません。巻貝は身体を保護するために硬い貝をまとった軟体動物で、その約90%は同じような配置の内臓器官を持っていますが、



図2-1 右巻き貝の一例



図2-2 左巻き貝のカタツムリ

残り 10%程度の巻貝の内臓器官はエナンチオマーの配置を持っています。そのような内臓器官の配置を持つ体に適応して、海に棲息する多くの巻貝は貝の上に視点を置くときに図 2-1 のように反時計回りに渦を巻込んでゆく右巻き貝ですが、時計回りに渦巻く左巻き貝(逆巻き貝)が 10%程度混ざっています。淡水中や陸に棲息する巻貝では左巻きの割合が若干高く、童謡にも歌われて馴染み深いデンデンムシカタツムリにも左巻きの貝が時々見受けられます。著者が偶然に撮影したカタツムリはヒダリマキマイマイ(学名 *Euhadra*) という種類で、図 2-2 に示すように時計回りに渦を巻込む左巻き貝でした。

このように反時計回りに渦を巻き込む右巻き貝と時計回りに巻き込む左巻き貝は上下を揃えますと前後左右が対称になっていますから、これらは互いにエナンチオマーの関係にあります。右巻き貝の入り口から貝の中に反時計回りに進んでゆけば貝の中心に向かって先端部に達しますし、中心部にあるものは時計回りに移動させてゆけば入口から出てきます。壺焼きのサザエの身と汁は貝の中に入っていますから食べ難いものですが、貝を傾けながら時計回りに回転させますと美味しい身と汁を口にすることが出来ます。

右巻き貝のような螺旋状の形のは反時計回りに回転すれば端末から先端部に向かって移動しますし、左巻き貝のような螺旋状の形のは逆進します。図 2-3 (右図) に示すネジ釘はサザエなどの右巻き貝と同じように反時計回りに渦を巻き込んでいますから、ネジ釘の先端をわずかに材木に差し込んで時計回りに回転させてゆけば釘が頭まで挿し込まれてゆきますし、反時計回りに回転させてゆけばネジ釘は抜けてきます。図 2-3 (左図) に示すボルトも右巻き貝と同じように螺旋状に溝が切っていますから、ボルトの先端にナットを嵌めて時計回りに回転させてゆけばナットがボルトの頭まで下りてきますし、反時計回りに回転させてゆけばボルトは抜けて外れます。このように右巻きのボルトに適合したナットは良く噛み合せてボルトを回転させることによりナットを上下に移動させますが、反対の左巻きのボルトとは螺旋の溝が適合しませんから全く噛み合いません。



第 1 章で見たように右手と左手は互いにエナンチオマーの形と機能を持っており、右手は物を強く時計回りに握ることが出来ますが、反時計回りに握る時には力が入りません。多くの人が右利きですから、反時計回りに握ることの苦手な人が多く、時計回りに物を握ったり回転させたりすることを多くの方は得意とします。そのために市販されている通常のボルトもネジ釘も右巻き貝のような螺旋状に溝が切られており、時計回りに回転させることにより差し込まれてゆきます。

汎用性や利便性のためにこのようにボルトやネジ釘は一般的に右巻き貝のように統一されていますが、ネジのゆるみを抑えたり混用を避けるために、あえて左巻き貝のような螺旋に溝を切った逆ねじのボルトやネジ釘を使用する場合があります。たとえば、ガスボ

ンベ（英語名は Gas cylinder）は分厚い鉄で作られた砲弾型の容器で、種々の高圧（0.5～15MPa）の気体を安全に貯蔵や運搬のできるように配慮されています。汎用される水素や酸素や窒素や塩素やアンモニアや二酸化炭素のボンベをそれぞれ特定の色に着色しているほかに、高圧の気体を少量でも使用できるようにボンベに装着する多くの減圧調節弁には右巻き貝のような螺旋状のネジが切っていますが、酸素などの減圧調節弁との誤用による爆発を避けるために、可燃性の水素などの減圧調節弁には左巻き貝のような螺旋状の逆ネジがあえて切っています。

左手と右手のような互いにエナンチオマーの関係にある物は、その2つの次元が互いに同じで残りの1つの次元が対称的で真逆になります。つむじや巻き貝やボルトやネジ釘は1つの次元を揃えるときに、残り2つの次元の相対的な関係が対称的で真逆になっており、互いに実像と鏡像の関係になりますから、エナンチオマーの関係にあると考えることが出来ます。

## 太陽は左から右に移動する

北半球では太陽は東から出て、南の空を左から右に移動してゆき西に沈む毎日を繰り返しています。浅間山北麓の孺恋高原は大きな障害物もなく一面のキャベツ畑が広がっていますので、真南の浅間山から西に連なる黒斑山、籠ノ登山、湯の丸山、角間山などが広く眺望できます。その孺恋高原のパノラマに図 2-4 のように太陽の軌跡を重ね合わせて、時々刻々と太陽が移動してゆく様子を示してみました。この図の黄色線は冬至、橙色線は春分と秋分、赤色線は夏至の太陽を15分毎に点とした軌跡を表しましたが、四季を通じて太陽は左から右に移動してゆき、正午ごろに浅間山の上を通過しています。

このように太陽は時々刻々移動しますから太陽との相対的な位置関係が反映して、見る場所や時間や天候により陸地や海の景色もその色や趣が変化します。朝日に輝やく雪を頂く富士、朧にかすみ遠くに臨む長閑な富士、夕日の中に影となって浮かぶ青紫の富士。関

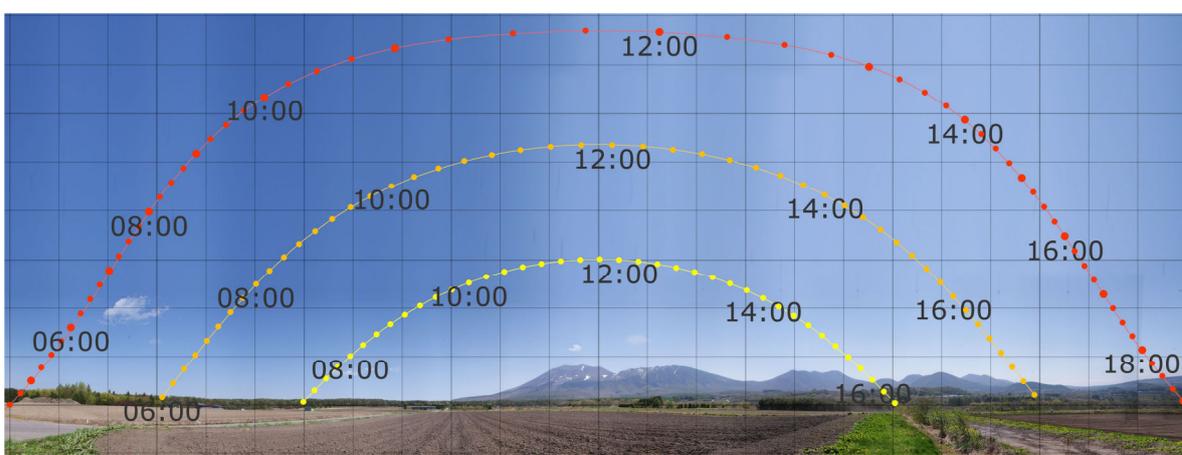


図2-4 孺恋高原を横切る太陽の軌跡

東平野を挟んで東方に位置する筑波山から望む富士は太陽の動きにつれて時々刻々と変化してゆきます。日本の周囲は海の水で区切られていますが、浜辺にたつて臨む海は場所と時間により大いに異なった色を呈します。旅先で尋ねた佐賀県の虹ノ松原や鳥取砂丘から望む海は昼間の太陽を背にするためか青黒く見えてましたが、湘南茅ヶ崎海岸や浜名湖近傍の弁天島の海は同じ時刻に太陽を真っ向から受けて黄金色にキラキラと輝いてほとんど青く見えなかったことを思い出します。また、夕日の沈む三浦半島の葉山海岸や福井県の東尋坊から望む茜色に染まった海を思い出します。

近年の都会の家屋は土地の制限が厳しいために、その間取りには共通性があまり見られません。十分な土地に建てられた農村の古民家などでは日の出とともに最初に明るくなる家屋の東北部に一日の活動の始まる台所が位置し、昼間の太陽の光を十分に受けられるように南に大きく開けた縁側が伸びています。また、いろりを囲むように板の間が中央を占め、西に寝室などの畳敷きの部屋が床の間を西に持つようなかなり類似した間取りになっています。このような昼下がりの縁側で昼寝をすることは極楽ですが、隣家の植木に遮られて日陰に入ってしまう、風邪をひきそうになることもあります。左後ろの方から昼食の用意をする包丁の音が聞こえてきますから、縁側に座って日向ぼっこをしても昼食が待ち遠しくなります。

太陽が東から西に時々刻々移動してゆけば、物の影は反対に西から東に時々刻々移動してゆきます。しかも、昼頃に太陽が南の空を通過して一定の速さで移動しますから、北寄りにできた影は同時刻に真北を通過するように左から右に一定速度で移動します。この太陽と物の影が周期的に一定の速さで移動する現象を利用すれば、昼間の時間をかなり正確に知ることが出来ます。図 2-5 には日時計のおもちゃを掲げておきますが、鳥の尾に S と刻印されていますから嘴を北に向けると、中心に対して左 2 目盛り目に来ているその影は時刻が午前 10 時を指し示しています。おもちゃの日時計でも日本中ばかりでなく中国やインドやエジプトやヨーロッパや北米大陸でも時差補正をすることなく時刻を知らせてくれますし、正確に方位と経度の補正をした日時計では秒単位で正確な時間を測ることも出来ます。



図2-5 午前10時を指す日時計

このように太陽の位置が異なれば全く同じ景色でもその色も趣も変わってしまいますし、生活環境も大きく変化しますから、毎日繰り返し東から出て南の空を左から右に移動してゆき西に沈む太陽の軌跡は、人間生活にとって切り離すことのできない大切なことで、常識あるいは潜在意識として日常生活に完全に溶け込んでいます。日本や中国をはじめインドもエジプトもヨーロッパも北米大陸も北半球に位置していますから、地球上の多くの人は太陽が左から右に時々刻々と移動していくと意識することなく常識あるいは潜在

意識として感じています。天動説はまさに北半球に住む大多数の人々が意識することなく持っているこの常識あるいは潜在意識の上に発展してきた太陽と地球の関係です。

しかし、北半球とは反対に南半球では太陽は東から出て、北の空を右から左に移動してゆき西に沈む毎日を繰り返していますから、北半球に暮らす多くの人々が持つ太陽の動きに関する常識あるいは潜在意識は南半球では正しくないと思われます。日本人の感覚でブラジルの農村に民家を建てるとしても、最初に明るくなる家屋の東南部に一日の活動の始まる台所が位置し、昼間の太陽の光を十分に受けられるように北に大きく開けた縁側が伸びた間取りになるでしょう。縁側に座って日向ぼっこをしても、昼食の用意をする包丁の音が聞こえてくる台所は右後ろの方になります。また、図 2-5 の写真が示すおもちゃの日時計の嘴の影が左 2 目盛り目に来ていることは日本では午前 10 時を指し示していますが、オーストラリアでは嘴を南に向けなければなりませんし、その影が左 2 目盛り目に来ていることは午後 2 時を指し示しています。

左手と右手のように 2 つの次元が互いに同じで残りの 1 つの次元が対称的で真逆になる関係も、巻き貝やネジ釘のように 1 つの次元が同じで、残り 2 つの次元の相対的な関係が対称的で真逆になる関係も、互いに実像と鏡像の関係になりますから、エナンチオマーの関係にあります。上下の次元を天と地に揃え、前後の次元を日中の時間に太陽に面するように陽と陰に揃えますと、北半球では左方向より日が出て空を移動して右方向に沈みますが、南半球では右方向より日が出て空を移動して左方向に沈みます。2 つの次元を天地と太陽の方向に揃えますと、北半球と南半球で太陽は対称的で真逆になるように移動します。当然、このようなエナンチオマーの関係に深く影響される家屋の間取りや日時計などもエナンチオマーの関係が生まれるものと考えられます。

天動説は意識することなく持っている常識あるいは潜在意識から発展してきた太陽と地球の関係ですから、まさに北半球に住む人と南半球に住む人の天動説は異なった理論展開により、エナンチオマーの関係を持つことになり、説全体として矛盾を含むことになります。地動説を考えた Copernicus は Columbus などと同じように大航海時代初期の人ですから、南半球は常識外の世界ですし、北極星と他の多くの星の位置を基準とする航海術が使われていました。そのため Copernicus は北極の方向から太陽系を俯瞰し、地球が 1 日に 1 回反時計回りに自転しながら太陽の周りを 365 日で同じく反時計回りに公転する地動説を考えました。現在でも小学生をはじめ多くの人はこの Copernicus の考えた反時計回りの地動説を頭に浮かべますが、地球の北極の方向から太陽系を俯瞰する必然性は全くありません。Copernicus の考えた地動説とは反対に南極の方向から太陽系を俯瞰する地動説では、地球は 1 日に 1 回ずつ時計回りに自転しながら太陽の周りを 365 日で同じく時計回りに公転します。

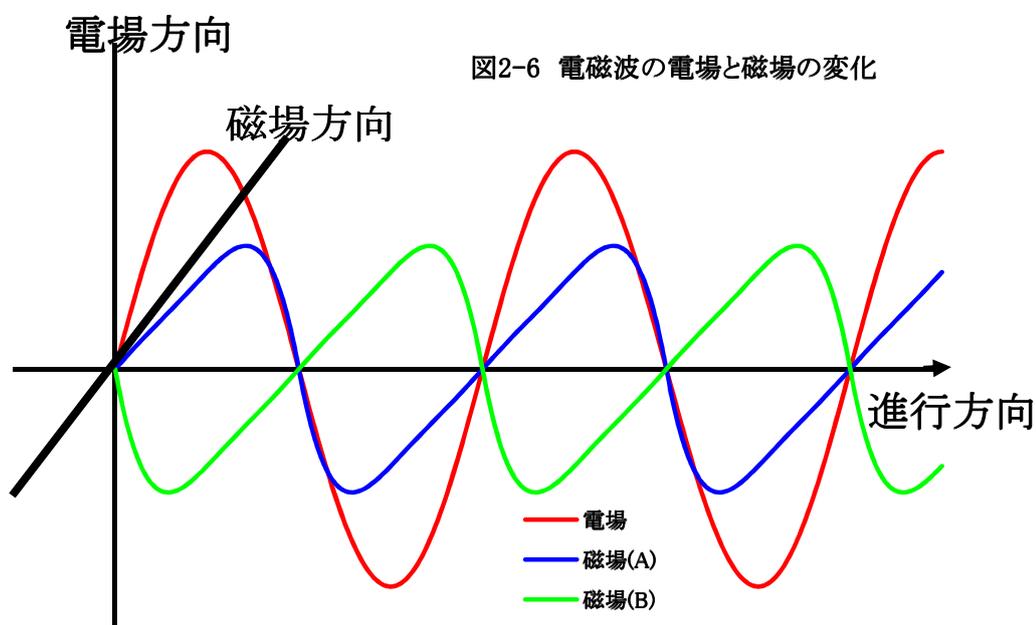
Copernicus の考えたように北極の方向から地球を俯瞰すれば反時計回りに自転していますが、南極の方向から俯瞰すれば時計回りに自転していますから、1 つの次元を俯瞰する方向に揃えますと、残りの 2 つの次元の上を地球は反対方向にそれぞれ自転しているこ

とになります。このような1つの次元が互いに同じで残りの2つの次元が対称的で真逆になる関係の変化や運動をする場合にも、互いに実像と鏡像の関係になりますから、エナンチオマーの関係にあると考えることが出来ます。

### 右に磁場を持つ光と左に磁場を持つ光

光などの電磁波は重量を持たない光子と呼ばれる粒子が真空中では1秒間に地球を7周半する速さで走る現象と考えられ、磁場と電場が相互に影響しあい規則的に変化する波状の変化をしながらエネルギーを伝播してゆきます。このとき、光子はその波の振動数に比例する一定のエネルギーを持っていますから、電磁波の性質がその振動数あるいは波長に影響され、その大小によりγ線、X線、紫外線、可視光線、赤外線、マイクロ波、短波、長波などに分けられています。通常、これらの電磁波では個々に進行方向に対して直交する振動面を持って振動する電場の波によりエネルギーが伝達されます。

光子は電場が図2-6の赤線のように規則的に変化する波の運動をしながらエネルギーを伝播してゆきますが、そのとき電場の変化に従って磁場が電磁誘導されます。ここで誘起される磁場の波の振動面は電場の波の振動面に直交し、周期は同期されています。しかし、光子には正負の2種のスピン量子数がありますから、電場の振動面に対して図2-6(A)のように直交した振動面の左に磁場を誘起する光子と、図2-6(B)のように直交する振動面の右に磁場を誘起する光子の電磁波があります。



光束などのように電磁波の集合した場合には電場の振動面があらゆる角度を取っているために、電場の変化が互いに打ち消されて全体として電場が現れません。しかし、この通常の電磁波がその振幅に比較して非常に狭い隙間しか持たない縞目状の物質の中を通過するときには、縞目に対して振動面の平行な電磁波はこの物質を通過できますが、縞目に

対して直交した振動面を持つ電磁波は縞目に衝突してしまい通過することができません。当然、偏光と呼ばれる一方向の振動面のみを持つ電磁波だけがこのような縞目を持つ物質を通過してきます。電磁波の性質を持つ可視光線の場合に、トルマリンはこのような縞目を持つ天然産の物質として働きますが、10月の誕生石としても知られる宝石ですから、安価に偏光を作り出すことができませんでした。ヨウ素等のように長い分子の形をした色素を混ぜ込んだプラスチックの塊を引き伸ばしますと、引っ張る力に影響されて色素分子は極めて細く緻密な縞目状に整列します。このようにして作られた極めて細く緻密な縞目を持つプラスチックは偏光フィルターと呼ばれて、可視光線を通過させますと偏光を安価に作り出す性質を持っています。

このようにフィルターを通して偏光にしますと電場の振動面を揃えることができますから、電磁波の進行方向の等しい偏光では2つの次元が揃えられますが、残り1つの次元に相当する磁場の振動面が図 2-6 (A) と図 2-6 (B) のような2種の電磁波の磁場はそれぞれ右と左に電場と同期して誘導されます。この2種の電磁波は2つの次元が互いに同じ変化や運動をするときに、残りの1つの次元が対称的で真逆になる関係の変化や運動をしますから、互いに実像と鏡像の関係になりエナンチオマーの関係にあると考えることが出来ます。左手と右手のように2つの次元が互いに同じ位置関係で残りの1つの次元が対称的で真逆になる位置関係も、北半球と南半球の太陽の軌跡のように、2つの次元が互いに同じ位置関係で残りの1つの次元が対称的で真逆になる変化や運動もエナンチオマーの関係と考えられます。フォトンの正負の2種のスピン量子に依存する2種の電磁波は、フォトン単なる素粒子に過ぎませんが3つの全ての次元の変化や運動が鏡像の関係にありますからエナンチオマーの関係と考えられます。これら2種の電磁波は同じ割合で混ざっていますから、光束などのように電磁波の集合した場合には電場が一方向に揃った偏光においても、相互作用のない独立したエナンチオマーの等量混合物として磁場の振動面が左右互いに打ち消されて全体として磁場を示しません。

万物の持つ多様な形態は上下、左右、前後の3つの次元で規定されますから、同じ形態を持つ2つ以上の物は互いに3つの次元がすべて同じになります。これに対して左手と右手のように2つの次元が互いに同じ位置関係で残りの1つの次元が対称的で真逆になる位置関係も、北半球と南半球の太陽の軌跡のように、2つの次元が互いに同じ位置関係で残りの1つの次元が対称的で真逆になる変化や運動もエナンチオマーの関係と考えられます。この章で取り上げてきたように位置関係においても変化や運動の関係においても、2つの次元が互いに同じで、残りの1つの次元が鏡に映した像のように対称的で互いに真逆なものすべてエナンチオマーの関係にあると考えられます。そのため多くの方は上下と前後の2つの次元が同一に揃うような客観的な視点で、左右の次元を比較して物の形態が同一かエナンチオマーの関係かを考えます。

### 3. エナンチオマーの性質とジアステレオマー

#### サイコロとコマの動き

万物の持つ多様な形態や変化や運動は上下、左右、前後の3つの次元で規定されますから、同じ形態や挙動を持つ2つ以上の物は互いに3つの次元がすべて同じになります。これに対して位置関係においても変化や運動の関係においても、2つの次元が互いに同じで、残りの1つの次元が鏡に映した像のように対称的で互いに真逆なものはすべてエナンチオマーの関係にあると考えられます。2つ以上の同じ物質や組織は互いに同じ形態や挙動や性質を示しますが、エナンチオマーの関係にある2つ以上の物質や組織がどのような形態や挙動や性質を示すか興味があります。普通の人をつむじは右巻きで馬鹿や頓馬や間抜けは左巻きという言い伝えには根拠があるのでしょうか。同じ物質や組織の性質と比較して、本章ではエナンチオマーの関係にある物質や組織が互いに示す挙動や性質の差異を考えてみます。

サイコロは転がすことにより乱数を発生させることが出来ますから、文明の発祥とほぼ同時期に発明された小道具で、偶然性を基本にした麻雀や双六やバックギャモンなどの遊具や占いばかりでなく丁半博打などの賭博にも用いられてきました。原理的には各面が正三角形の正四面体や正五角形の正十二面体の形のものでサイコロの機能を示しますが、一般的なサイコロは簡単に正確に作る事が出来ますから立方体（正六面体）の各表面に1から6までの数字あるいは目が刻印されています。

地球上では常に地球の重心に向かって重力が働いていますから、起き上がり小法師などのように動いているあらゆる物はその重心が最も下になる傾向を持って最終的に静止します。サイコロは本来正しく1~6の乱数を発生させるために各表面が均等に上を向かなければなりません。サイコロも地球上では重心がより下になるように転がりますから、重心が偏ることなくサイコロの中心になければなりません。サイコロの転がり方は重力だけに依存しますから、重心と中心の位置が完全に一致した立方体のサイコロでは正しく1~6の乱数を発生します。目の数は1~6まで数が異なりますからサイコロの目の刻印により取り除かれる材質の総量を等しくするために、1の目は大きく深く、6の目は小さな刻印に工夫されています。重心が中心に対して偏りを持つサイコロの示す目はある数に偏りますから、根性の悪い胴元の親分はこのようなある数の目が出易いサイコロを用いてイカサマの丁半賭博を開帳していたようです。

立方体の各面に刻印されたサイコロの目は上下、前後、左右の表面がそれぞれ合計7になるように決められていますから、上面と前面がそれぞれ1と2の場合には背面と下面がそれぞれ6と5のように対応し、残りの左右2面が3と4になります。図3-1に示すよ



うに左面が3で右面が4のもの（図3-1、左図）と左面が4で右面が3のもの（図3-1、右図）はサイコロの決まりに則っていますが、2つの次元が互いに同じ位置関係で残りの1つの次元が対称的で真逆になる位置関係ですから、エナンチオマーの関係にある異なる形態の2種のサイコロと考えられます。サイコロの重心が厳密に立方体の中心に位置すれば、互いにエナンチオマーの関係にある2種のサイコロはそれぞれ正しく1~6の乱数を発生する性質を示しますから、異なる形態を持っているにもかかわらず両者が特別な配慮も区別もされることなく実際に用いられています。

サイコロが正しく1~6の乱数を発生する特性を持っていますから、複数のサイコロを使いそれぞれの目の出方で偶然を楽しむ遊びがあります。丁半賭博は2つのサイコロの目の数の和が偶数（丁）か奇数（半）かを予想する遊びで、イカサマ賭博を別にすれば完全に運と偶然を楽しむものです。ヤッツィーは5つのサイコロを同時に投げて、ポーカーのようにぞろ目になっているか並びになっているかその目の数の揃い方を競うものです。複数のサイコロを用いるこれらの遊びからも分かるように、サイコロの転がり方は重力だけに依存し互いに相互作用することがありませんから、個々のサイコロの目の数は常に正しく1~6の乱数になります。

作詞東くめ、作曲滝廉太郎の童謡の一節「お正月には凧あげて、コマを回して遊びましょう」で歌われているように、コマは1点を中心に木や金属の塊を回転させる玩具で古くから子供達に楽しまれてきました。塊の各部分の質量  $m$  が接線速度  $v$ 、半径  $r$  で回転する物質の運動量（角運動量  $L$ ）は式3-1のように表されますから、回転速度が変化しなければ回転軸に対して角運動量は一定になります。コマの回転軸が垂直になると接地する軸先だけでコマの重力を受けますから、コマの運動量は変化せずコマは回転し続けます。しかし、回転軸が垂直でなくなると、コマにかかる重力が各部分により異なってくるために角運動量に変化しコマは歳差運動します。

$$L = \sum(\mathbf{r} \cdot \mathbf{m} \cdot \mathbf{v}) \quad \text{式 3-1}$$

回転軸の接地面に生じる摩擦を小さくすれば、回転速度の変化が小さくなり式3-1からも明らかなように角運動量が保存されてコマの回転が持続されます。回転軸から離れた部分に大きな質量を持つコマは、歳差運動による角運動量の減少に打ち勝つほどの大きな角運動量を持つことが出来ますから安定した回転を持続します。図3-2に示すコマは軸の着地面を小さくするために細く尖らせ、軸からの距離を大きくするように可能な限り平面にして、容易に安定な回転が生まれるように工夫されています。

小学生をはじめ多くの人が頭に浮かべるように北極の方向から太陽系を俯瞰します



図3-2 コマと紐

と、地球は1日に1回反時計回りに自転していますが、反対に南極の方向から太陽系を俯瞰すれば時計回りに自転しています。1つの次元を俯瞰する方向に揃えようと、残りの2つの次元の上を地球は反対方向にそれぞれ自転していることとなります。このような1つの次元が互いに同じで残りの2つの次元が対称的で真逆になる関係の変化や運動をする場合にも互いに実像と鏡像の関係になりますから、エナンチオマーの関係にあると考えることが出来ます。地球の自転と同じようにコマも軸の接地部分を下にするとき、エナンチオマーの関係にある時計回りと反時計回りの2種の回転が考えられますが、回転における角運動量は2方向どちらの場合にも保存されますから、コマの回転の持続には回転方向による差異が全く認められません。エナンチオマーの関係にある2種のサイコロの場合にも、コマの回転の場合にも、それらの性質が互いに全く等しくなりますから、同一の形態や変化や運動を持つ2種の物質が同じ性質を示すように、エナンチオマーの関係にある2種の物質は独立した環境においては互いに同じ性質を示すと考えられます。

小学校低学年の著者は魚屋の3男坊の同級生と毎朝一緒に登校していましたが、その魚屋の店脇にはいつも直径30cmほどの布でできたベイゴマの土俵が用意されていました。鉄の鋳物でできた小さなベイゴマを土俵の上で回し、お互いのコマの衝突で回転が止まったり土俵から弾き出されると負けになる遊びです。同じ方向に回転する2つのベイゴマが衝突するときにはその接触点では互いに反対方向の接線速度を持っていますから、互いの運動量を急激に減少させて回転を止めたり弾き出したりします。互いに同じ方向の接線速度を持っていますから反対方向に回転するベイゴマが接触しても回転速度はあまり減少せず、安定した回転を持続します。右利きの著者は手前に紐を引くように回しますからベイゴマは時計回りに回転しますが、左利きの人や投げるように回す人は反時計回りにコマを回すことが出来ます。当時、両方向に回す技を習得していれば、ベイゴマ遊びで勝つことができ餓鬼大将に出世できたのではないかと悔やまれます。

エナンチオマーの関係にある時計回りと反時計回りの2種の回転をもつコマは回転における角運動量が2方向どちらの場合にも保存されますから、コマの回転の持続には回転方向による差異が全く認められません。しかし、同じ回転方向を持つ2つのコマの衝突と、反対方向に回転する2つのコマの衝突には明らかな違いがあります。サイコロやコマの例からわかるようにエナンチオマーの関係にある2種の物質は独立した環境においては互いに全く同じ性質を示しますし、2つ以上の同じ物質や同じ組織は相互作用をする相手や環境の違いに関わらず常に互いに同じ形態や挙動や性質を示すと考えられます。しかし、エナンチオマーの関係にある2つ以上の物質や組織は別のエナンチオマーの関係にある物質や環境とコマの衝突のような相互作用をするときには異なった挙動や性質を示すと思われる。

## 違和感を持つ左手と右手の握手

江戸時代から日本人に親しまれてきた下駄は左右対称になるように板に2等辺三角形

の頂点の位置に穴を開け、その穴に鼻緒と呼ばれる紐を渡した履物です。そのために 1 対の下駄は 2 つとも全く同じ形をしていますから、左右の区別がなく右足でも左足でも履くことができます。右足と左足のようにエナンチオマーの関係にある 2 種の物質は同一の物質に対する相互作用において互いに全く同じ形態や挙動や性質を示します。しかし、足袋は爪先が親指と人差し指の間に割れ目の入った履物ですから、当然エナンチオマーの関係にある右足用と左足用の対になっていますし、一般的な靴やサンダルも右足用と左足用の対になっています。当然右足は右足用の足袋や靴やサンダルにぴったりと適合しますが、左足用はしっくり履けません。反対に左足用は左足には適合しますが右足には対応していません。これらの対になっている種々の履物はそれぞれ同じように足を汚れや傷害から保護、保温する機能を持っていますが、このようにエナンチオマーの関係にある両足はエナンチオマーの関係にある履物と互いに異なった相互作用を示します。

軍手と呼ばれる作業用の手袋は手の平と手の甲の区別なく使用できるように 1 つの形態に統一されて作られていますから、右手でも左手でも嵌めた時の感覚も手を保護したり保温したりする機能も全く差異がありません。しかし、一般的な手袋は機能的にも装飾的にも手の平の面と手の甲の面を特化していますし、親指と他の 4 本の指の並び方も長さも異なっていますから、エナンチオマーの関係にある右手用と左手用の 1 対で構成されています。当然右手は右手用の手袋にぴったりと適合しますが、左手用では着用できませんし、反対に左手用は左手には適合しますが右手には対応していません。

コンスタンツ大学（ドイツ）の Pfleiderer 教授を訪問した折に、親愛の情をこめた力強い握手をして頂きましたが、一瞬でしたが何か違和感を感じました。教授は第 2 次世界大戦の折に右手を失われていましたので、その時の握手は教授の左手と著者の右手でしたから異様な感じを持ったものと思われる。通常の握手は右手同士の相互作用ですが、左手と右手の握手では異なる相互作用をすることになります。左手と右手はエナンチオマーの関係にありますから、足袋や靴や手袋を着用したときと同じようにエナンチオマーの片方の物質や組織が別のエナンチオマーの関係にある 2 種の物質や環境と相互作用したために、手の組み方も異なり異様な感覚を感じたものと思われる。人間の手は非常に繊細な感覚を持っていますから左手同士の握手もまた異様に感じると思いますが、少なくとも右手同士の手の組み方と同じ組み方で左手同士は握手できます。

軍手の手袋のようにエナンチオマーの関係を持たず対称性を示す物質や組織に対する相互作用においては両手や両足のようにエナンチオマーの関係にある 2 種の物質や組織は互いに全く同じ形態や挙動や性質を示しますが、足袋や靴や手袋や握手のようなエナンチオマーの関係にある物質や組織に対する相互作用においては、両手や両足のようにエナンチオマーの関係にある 2 種の物質や組織はそれぞれ互いに異なる形態や挙動や性質を示します。これらの例が示すように、対称性を持つ物質や組織に対しては全く同じ相互作用を示しますが、エナンチオマーの関係にある物質や組織に対しては異なる相互作用を示すことがエナンチオマーの関係にある 1 対の物質や組織の特性と考えることが出来ます。エナ

ンチオマーの関係にある複数の形態や物質や組織は互いに異なる相互作用をしますので、その組み合わせにより複雑に形態や性質や挙動が異なりますから、このように組み合わせを含めた複数のエナンチオマーの関係をジアステレオマーの関係と呼んでいます。

## 右利きと左利き

人間の身体は非常に繊細にしかも機能的に進化発達してきましたから、両眼や両手や両足のような多くの器官はそれぞれ対となってエナンチオマーの関係の形態を持っていますが、その性質や能力は必ずしもエナンチオマーの関係を示してはいません。エナンチオマーの関係にある両手と両足の一方は力を要する動作や繊細な動作を得意とし、他方が持続的な動作を得意として全体を支えるように釣合いを保っています。著者は左目を瞑ってウィンクをしますし、右利きですからサッカーボールは右足でしか蹴ることができませんし、右手にラケットを持ってテニスをし、右手で箸や鉛筆や鋏を使います。先天的か後天的か定かではありませんが、著者と同じように多くの方は右利きで茶碗を左手に箸を右手に持って食事をします。そのため和食のお膳では左手前の箸置きに箸がおかれ、汁椀が右に、ご飯茶碗が左に並べられます。

多くの西欧の方はナイフとフォークを使って食事をしますが、肉や魚を切る動作が繊細さと力を要しますから一般にナイフを利き手に持ちます。ナイフとフォークの並べ方にはエナンチオマーの関係にある左右 2 通りが考えられますが、右利きの多い人間社会では多数の方が便利になるように中央の皿を挟んで右に魚用や肉用のナイフが並び、左に対応するフォークが並べてあります。このようなエナンチオマーの片方を採用した食事の作法は右利きの人に対しては好都合な相互作用をしますが、左利きの方は右側に並ぶナイフを反対の左手に持ち替えなければなりませんから不都合な相互作用と考えられます。そのため伝統を重んじる日本や欧州では先天的な左利きの子供は幼少の頃にあえて右利きの生活に馴染むように訓練しますが、格式張ることを嫌う米国では後天的に右利きに矯正することが少なく左利きの方の割合が比較的に高くなっています。左利きの方にも不都合にならないようにナイフとフォークを一纏めにして右側に置く食事の作法に簡略化されましたが、手軽に食事のできるファミリーレストランなどではナイフとフォークとスプーンを座席分だけテーブルの中央にまとめて置く方式にさらに進化しています。この簡略化した食事の作法ではナイフとフォークが一纏めに置かれていますから、利き手の左右に関係なく同じ相互作用のもとに食事ができます。

種々の包丁は和包丁と洋包丁に大別されますが、洋包丁は刃の断面が V 字型になるように両面を斜めに左右対称な両刃に研ぎますから、エナンチオマーの関係にある右手でも左手でも全く関係なく使えます。著者の台所には 2 丁の洋包丁のほかに図 3-3 に示す出刃包丁を用意していますが、魚を調理するための出刃包丁と刺身包丁のほかに野菜を調理するための薄刃包丁が和包丁として古くから用いられてきました。これらの和包丁の裏側は平面になっており、刃の断面が L 字型の片刃になるように表側を斜めに研ぎますから、研

ぎおろす面によりエナンチオマーの関係にある 2 種の包丁があります。片刃の包丁で切断するとき表側の研ぎ面は曲面ですから食材の切断面がわずしか包丁に接しませんが、裏側の平面は切断面と広く接触しますから生魚のような柔らかな食材は摩擦などによりその切断面が損傷しやすくなります。右利きの人は右手に包丁を持ち食材に左手を添えて切断面の損傷を避けるようにしますが、固定できない切れ端の切断面は傷つきやすくなりますから、刺身や切り身などの切断面の損傷を避けるように料理する上



図3-3 片刃の出刃包丁

で表側の研ぎおろす面と裏側の平面がそれぞれ右と左の片刃の包丁が適しています。エナンチオマーの関係にある複数の物質はそれぞれ異なるジアステレオマーの関係にある相互作用をしますから、研ぎおろす面を右側と左側に持つエナンチオマーの関係にある 2 種の包丁がそれぞれ右利き用と左利き用として包丁の専門店では市販されています。

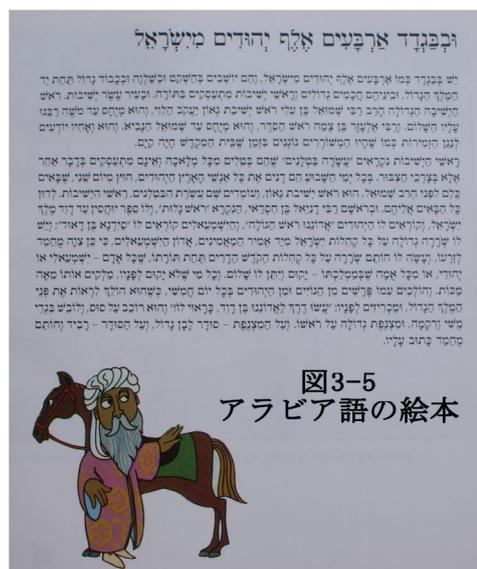
包丁は 1 枚の刃で物を切断する道具ですが、鋏は 2 枚の刃を摺り合わせるようにしますからより強い力で鋭く切断することができます。刃を摺り合わせるために鋏は 2 枚の片刃が用いられていますが、片刃にはエナンチオマーの関係にある 2 種がありますから、鋏にもエナンチオマーの関係にある 2 種の鋏が考えられます。右利きの人と左利きの人では 2 種の片刃に対する相互作用が異なりますから右利き用と左利き用の鋏があり、図 3-4 には右利き用の各種の鋏を掲げました。図 3-4-A は裁縫用の和鋏、図 3-4-B は裁縫用の裁ち鋏、図 3-4-C は植木鋏、図 3-4-D は金鋏で用途により形は異なりますが、いずれも表側の研ぎおろす面が右の片刃を 2 枚組み合わせ、裏側の平面で互いにすり合わせてあります。そのため右利きの人は挟んだものを容易に切断でき、切れ端は手元から逃げるように離れてゆきます。左手で右利き用の鋏を使いますと切れ端が手元を隠すように昇ってきてしまい不都合を感じます。



図3-4 右利き用の各種の鋏

中国では上から下に漢字を並べ右から左に行を換えて記録してきましたし、ギリシャやローマでは左から右へアルファベットを並べ上から下へ行を換えて文章にしてきました。朝鮮半島や日本にはこの中国の文明が、欧米にはローマの文明が伝搬してゆきましたから、記述の方式もそれぞれ中国式とローマ式になりました。右利きの人が縦書きの書き順に従って漢字を書きますと文字の全貌が次々に見え、常に書き上げた文章を右上に見ることができますし、欧米式の横書きでは書いた文字が次々に左に移動してゆきますから常に書き

上げた文章を左上に見ることができます。著者がイスラエルで購入した「トゥデーラ生まれのベンジャミンの旅行記」という絵本の1ページを図3-5に掲げましたが、文章部分は右から左へ文字が並び上から下へ行が換っています。このような形式で右利きの人が文章を記述するときには書いた文字が常に筆を持つ手に隠れてしまい非常に書き難くなるものと思います。文字列がエナンチオマーの片方の形式ですから、エナンチオマーの関係にある右利きと左利きではそれぞれ互いに異なる相互作用により書き易さが違い、中国式と欧米式は右利きに好都合になっていますがアラビア語の書式は不都合が多くなります。



野球は野手を経て1塁に送られる打球と打者が競争することをルールの基本にしていますから、打者は投手の投げた球を本塁上で打ち返し、右45度の方向に位置する1塁に駆け込まなければなりません。投手は打ち難い球を工夫し、野手はできる限り早く1塁に送球しなければなりませんし、打者はできる限り遠くへ打球を打ち返し早く1塁に駆け込むことが必要になります。右利きの打者は本塁の約0.5m左に立ち、身体を反時計回りに回転させて球を打ち返しますから、反対の向きになった身体を元に戻した後に1塁へ本塁を跨ぐように向けて走りますが、左利きの打者は本塁より0.5mほど1塁よりに立ち、身体を時計回りに回転させて球を打ち返しますから、球を打った体勢が1塁を向いておりそのまま走り出すことができます。1塁は本塁から27.431m離れていますから、右利きの打者は約28m走らなければなりませんし、左利きの打者は27m弱の走塁で1塁に駆け込むことができます。本塁を挟んで1塁までの約1mの距離の差と球を打ってから走り出す体制を整えるまでの時間差は左利きの打者にとって非常に有利な相互作用と思われる。現に、アメリカ大リーグで活躍するイチロー選手は右利きですが、左の打席で球を打ち返し1塁まで3.4秒で走り切りますから、当たり損ないの内野ゴロでも打球より早く1塁に駆け込むことができ、高い打率を維持することに役立っています。

野球ばかりでなく多くのスポーツにおいてもゴルフクラブやラケットなどの器具で球を打つときには、エナンチオマーの関係にある右利きと左利きの違いによりそれぞれ反時計回りとき計回りの異なる2方向に身体を回転させますから、この身体の回転に影響されて打球の回転もそれぞれ時計回りと反時計回りに自然に回転します。打球の回転は打球の方向を湾曲させますから、右利きの人の打球は多くの場合に左に若干湾曲して飛んでゆきます。この若干の湾曲した軌跡はゴルフボールを草深い場所に打ち込ませ、ラケットの芯を外して当たり損ないを誘います。エナンチオマーの関係にある刃物や鋏などの道具や記述の書式や食事の作法などの形式はエナンチオマーの関係にある右利きと左利きに対して

それぞれ異なる相互作用をしますが、右利きが大多数を占める人間社会では右利きに好都合に相互作用するジアステレオマーの道具や形式が一般に市販されまた採用されています。しかし、難易度を挙げたり試合を複雑にしたりすることにより大きな楽しみをもたらす高度に進化したスポーツの世界では、その設備や道具やルールは右利きにとって必ずしも有利とは限らず、相互作用が有利に働く利き手の人が栄冠を勝ち得ます。

人間の身体は非常に繊細にしかも機能的に進化発達してきましたから、右手と左手はエナncioマーの関係の形態を持っていますが、機能や役割を十分に発揮させるために、その性質や能力は必ずしもエナncioマーの関係を示してはいません。大多数の人は右手が力を要する動作や繊細な動作を得意とし、左手が持続的な動作を得意として全体を支えるように釣合いを保っていますから、人間社会は右利きの人が主体となるようにエナncioマーの関係にある物質や組織に対する相互作用が考慮されています。

## 武士とナポレオンの都合で決まった左側通行と右側通行

前節でみてきたように右手と左手はエナncioマーの関係の形態を持っていますが、人間の身体は非常に繊細にしかも機能的に進化発達してきましたから、機能や役割を十分に発揮させるために、多くの作業を分業するようにその性質や能力が左右の手や足でエナncioマーの関係を示してはいません。人間社会ではエナncioマーの片方に相当する右利きの人が大多数を占めていますから、日常生活に関係の深い道具や組織や制度が右利きの人に有利に相互作用するよう作られています。

洋の東西を問わず生存競争が激しく世情が不安定な社会では、武士をはじめ多くの人は自己防衛のために剣や刀を常に携帯していましたが、不意の攻撃に速やかに備えるためには右利きの人は左の腰に刀剣を鞘に納めて吊るさなければなりません。刀剣類は長くしかも重くなければ役に立ちませんが、狭い道でも互いに右側をすれ違えば腰に吊るした刀剣の鐺の触れ合うことが避けられます。そのうえ、右側をすれ違えば互いに瞬時に攻撃態勢をとることができますから、人間社会に左側通行が自然発生的に生まれてきました。現在、この左側通行が日本ばかりでなくイギリスおよびその統治を経験したインドやオーストラリアなどの多くの国々で法律上も実施されています。

フランス革命を経て **Napoléon Bonaparte** がヨーロッパ全土を席卷しましたが、全権を掌握した **Napoléon Bonaparte** が左利きであったために多くのヨーロッパ諸国の社会秩序が左利きの人に有利に定められたという説があります。また、16世紀以降に起こった産業革命にともなう武器の刀剣類から銃砲類への変化により、瞬時に攻撃態勢をとるためには銃を右肩に背負わねばなりません。後世に名を遺した **Buffalo Bill** や **Wyatt Earp** や **Annie Oakley** などの西部開拓時代の人々は自分の身を守るために短銃は右の腰に吊るすことが多かったようで、互いに左側をすれ違う右側通行により銃が接触しないようにしていました。このように右側通行の起源には多少の疑問も残りますが、**Napoléon Bonaparte** の定めた秩序を基にフランスをはじめ多くの欧州各国とアメリカ大陸では右側通行の秩序が

法律で定められています。

人間同士のすれ違いに間違っ​​て接触や衝突をしても大きな事故には結び付きませんが、自動車の接触や衝突は避けなければなりません。自動車を運転する人が相手の車を良く見ることができ道路状況をよく把握できるように、また運転手以外の人が道路脇から安全に乗降できるように道路の中央寄りに自動車の運転席が作られていますから、視界が道路の中央に開けており道路脇は見え難くなります。日本などの左側通行を採用している国では、当然道路標識や交通信号は道路の左側に設置されますが、停止信号（赤信号）が最もよく認識し易い中央寄りに来るように交通信号は左から青信号、黄信号、赤信号の並びに規定されています。小学校に入学した学童に対して、先ず先生は「右見て左見て手を挙げて横断歩道を渡りましょう」と教育します。また、有料道路料金の支払い所やドライブスルーの窓口も車の右側に来るように設置されています。

左側通行や右側通行のように 1 つの基本となるものがエナンチオマーの片方に決められますと、そのエナンチオマーに対して有利な相互作用を持つ機能や役割が産業や規則ばかりでなく人間の習慣にまで求められてきます。日本国内で自動車を運転していた著者が 2 年間ほどカナダに滞在した折、その初期には頭の中では右側通行をしながら左側通行で身体の行動してしまうことが多々あり、右側通行の道路を運転することになかなりの混乱と緊張と困惑を伴いました。イギリスや日本は周囲を海に囲まれていますから国境を越えて他国に自動車の往来することは稀ですが、ヨーロッパ各国やアメリカやカナダのように地続きで国境を接している国々では、自動車が国境を越えて頻繁に往来します。著者の経験した混乱と緊張と困惑をこれらの国々の国境付近の住民は頻繁に経験しなければなりません。ヨーロッパの多くの国が右側通行の秩序にある中でスウェーデンだけが 1950 年代には左側通行の秩序を保っていましたので、関連する標識や設備の付け替えなど 2 年間の準備期間の後にスウェーデンは 1967 年に一斉に左側通行から右側通行に変更しました。また、2009 年にサモアも左側通行から右側通行に変更しましたが、人間の習慣や意識を 1 夜にして変更することは難しく、何れの場合にもかなりの混乱があったようです。なお、右側通行を採用している中国全土の中であって、香港地区だけは歴史的な発展過程が影響して未だに左側通行の秩序を採用しています。

1945 年以前の日本は左側通行の秩序を持っていましたが、第 2 次世界大戦の敗戦にともないアメリカを中心とする連合軍の占領統治下に置かれました。アメリカ国内では右側通行ですから、日本国内で左側通行を維持すれば占領軍の兵士が混乱し、右側通行にすれば標識や信号などの設備とともに約 7000 万人の日本人が混乱します。人間同士が間違っ​​て接触や衝突をしても大きな損傷にはなりませんが自動車の関係する場合には死傷することもありますから、折衷案として歩行者が右側で自動車が左側の対面通行を実施しました。占領軍兵士の多く駐留する沖縄は例外的に第 2 次世界大戦後に右側通行を取り入れていましたが、1978 年に琉球政府から沖縄県になりましたので本土と同じ対面通行に統一されました。対面通行では自動車と歩行者の中間の自転車や乳母車などの帰属に関する解釈があ

やふやですから、施行後 65 年以上の年月が経過した現在でもしばしば混乱しています。

ひったくりは手荷物を持つ歩行者に自転車やバイクで近付き手荷物を奪って逃走する窃盗の一種で、2002 年には未遂を含めて日本全国で約 53000 人の人が被害を受けました。このような多数のひったくり事件の約 70%は歩行者が自動車の車線に近い側の手に手荷物を持っているときに起こっていましたので、警察庁は歩行者が右手に手荷物を持って右側通行するように指導しました。東京首都圏では駅でも大学でも商業施設でも右手に手荷物を持ち、脇のベルトに左手を添えてエスカレーターに乗る習慣がありますから、この警察庁の指導に不都合がありません。しかし、近年は多くの駅では自動改札口を通るときに切符や乗車用 IC カード (Suica など) を右手に持たなければなりませんから、手荷物を左手に持ち替える不都合を生じます。

東京首都圏では脇のベルトに右手を添えてエスカレーターに乗る習慣とひったくりに対する警察庁の指導との間には手荷物の持ち替えのような不都合がありませんが、大阪を中心とする関西地区では脇のベルトに右手を添えてエスカレーターに乗る習慣がありますから、手荷物を持ち替えなければならず人間工学的な矛盾を含んでいるように思います。自動改札やエスカレーターなどの導入により交通体系が安全で便利になりましたが、右利きの人が多い社会でエナンチオマーの片方の対面通行を基本として採用していますから、人間工学的に有利に相互作用する自動改札やエスカレーターの利用法を統一的に考えなければなりません。左利きと右利きや左側通行と右側通行やエスカレーターの乗り方や自動改札口の検知器の位置などの組み合わせにより種々のジアステレオマーの関係がありますが、人間社会が多くの右利きで構成されていますから右利きに便利で不都合の少ない相互作用をするようなジアステレオマーの複雑な組織や秩序が作られてゆきます。社会が未だ成熟していないためにエスカレーターの乗り方のようにその秩序が確立していない場合もありますが、人間の知恵と知識と技術と工夫がそのような組織や秩序の矛盾を次第に解決して成熟したジアステレオマーの秩序が作られてゆくものと思われま

## 4. エナンチオマーの関係を持つ化合物

### 物質の性質に影響する分子の形

現代の自然科学は地球を構成している万物が非常に多くの分子やイオンの集合によりできているという考えを基礎にしています。集合する仕方が異なれば水と氷のように同じ分子が集合した物質でも非常に異なる性質を示しますから、分子の集合の仕方により物質はそれぞれ個性のある性質や機能を示します。しかも、この物質の性質や機能が組み合わされて、万物は複雑な性質や機能をかもし出しています。このように物質の、そして万物のもとになる分子やイオンは種々の原子が強い力で結び付いて形作られています。それらの原子の結び付きの違いにより異なる形状や性質や機能を示す 5000 万種類以上の分子やイオンが現在までに調べられています。

原子やイオンの集合の仕方が変化すれば分子の形状や性質や機能が変化しますし、種々の形状をした分子やイオンの集合の仕方が変化すれば物質や万物の組織や性質や機能が変化します。原子を結び付けている結合の組み替える変化を化学反応と呼んでいます。150℃程度の加熱あるいは紫外線の照射により多くの化学反応は容易に進行します。この場合に分子を構成する原子の種類や結合の仕方が変化して原子やイオンの集合の仕方が変化しますから、分子の形状や性質や機能が変化して物質や万物の性質や組織や機能の変化を齎します。また、分子が集合して形作られている物質は時間の経過や環境の変化により集合の仕方を変えてより安定な状態になりますから、物質の組織や機能も変化します。

ホームセンターの売り場を見れば分かるように柱などに使う棒状の材木は簡単に束ねることが出来ますし、ベニヤ板などの板状の材木は簡単に積み重ねることが出来ます。「く」の字に曲がった胡瓜は頭を揃えても尻尾は互いに勝手な方向を向いてしまい大きな箱に少量しか収納できませんから、産地から都市部の店頭まで輸送する時に当然輸送費が嵩み、店頭価格が割高になってしまいます。そのため味や風味などの食品としての価値では全く遜色がないにもかかわらず、曲がったり大きさの不揃いな胡瓜は産地での商品価値を低くしています。球状や立方体の物は整然と並べて箱に入れることができますが、胡瓜のように曲がった物や凹凸のある物やテトラポットのように棘の出た物は整然と並べ難く隙間が沢山できてしまいます。分子も同じように球状の分子は規則正しく並び易いために分子が緻密に整然と固まった固体になりますが、胡瓜のように曲がったり凸凹したり大きな側鎖を棘のように持つ分子は整列し難く乱雑になって分子間の距離が大きくなりますから、低い融点を示し容易に液化します。平盤状の分子ではお互いに平行になるように積み重なり隙間なく詰まりやすい性質があり、棒状の分子はお互いに平行になるように整列し易い性質があります。しかし、このように平盤状や棒状の形状を持った分子は 3 次元的に異方性を持って並び易さが異なるために、鱗片状の結晶になったり、液晶と呼ばれる固体と液体の中間の状態になることがあります。

人の顔が眉毛と眼と鼻と口の位置や大きさが微妙に異なるために、個々に美人の顔や愛

嬌のある顔や優しい顔や怖い顔など人相が変わります。分子も小さな形、大きな形、丸い形、平らな形、長い形、棒状の形など種々の形状を持っており、それぞれその形状にふさわしい性質を示します。さらに、眼や鼻や口のように分子は種々の部分構造が組み合わされた形状をしていますから、それらの部分構造の持つそれぞれの性質の複合した性質が出現します。そのような分子の部分的な形状の違いによる微妙な性質の違いは、分子が集合した物質においても微妙に性質や機能の違いとして現れます。多くの人間が左に心臓を持っているために多くの人が右利きになるように、分子の形状におけるエナンチオマーの関係の違いが人間をはじめとする生物の体内では極めて顕著に現れてきます。生体内では生命維持活動の必要に応じて種々の変化や活動が開始され、継続され、停止されていますが、これらの変化がすべて化学的な分子の反応で機能していますから、それぞれの変化や活動に関する指令も種々の形を持つ分子のそれぞれ特有の反応によりなされています。鍵穴と鍵の関係のような極めて固有の形をした分子だけが関与する場合がありますが、おおよそ似ている形を持っていればその反応に関与する場合があります。逆に、似ていることから一部の反応に関与してしまうために、それ以降に続く反応が不調になり、生命活動の維持が出来なくなる場合があります。

### 天秤のように鋭敏に傾く系の平衡

東海道を江戸から京都まで上るには箱根八里の山道を越さねばなりませんでしたが、大変な苦勞を伴いました。1889年に、新橋汐留から神戸まで東海道線が開通しましたが、当時の蒸気機関車では箱根八里を登ることが出来ず、酒匂川に沿って御殿場まで箱根山を迂回していました。長年月の難工事の末に1934年に箱根の山の下を丹那トンネルが貫通しましたので、あまり急な勾配もなく10kmほど短絡することが出来ました。現在では神奈川県小田原から静岡県沼津まで3通りの道筋が利用できますが、箱根八里は大きなエネルギーと時間を要する山道ですし、御殿場廻りは長距離になりますから、時間的にはほとんど変わりなく僅かなエネルギーの節約しかできません。中途の要害を登るでもなく遠回りするでもない丹那トンネルは大きなエネルギーと時間の節約になります。

系Aから系Bへの変化は両系の自由エネルギー変化 $\Delta G$ が正であれば簡単には変化の進行しない吸熱変化であり、 $\Delta G$ が負であれば変化の進行する発熱変化です。

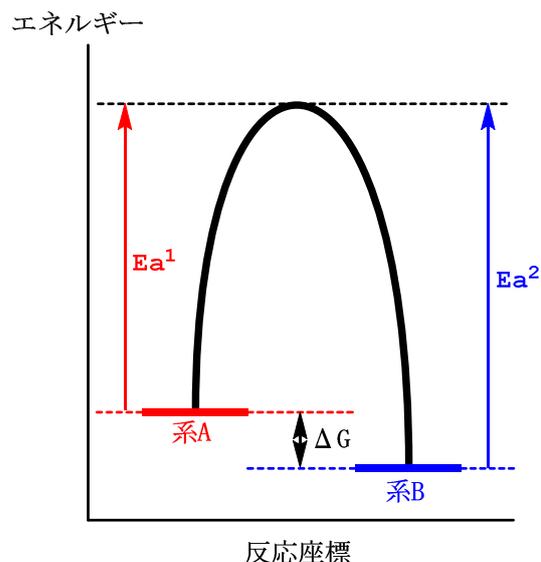


図4-1 反応座標とEa

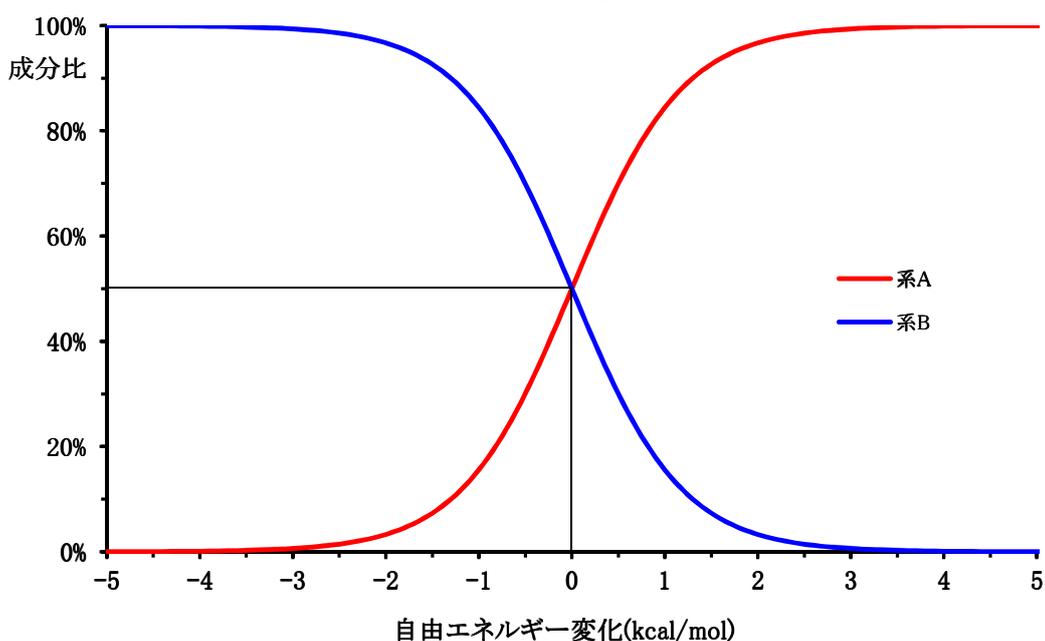
しかし、同じ発熱変化でも容易に速やかに進行する変化も有りますし、高温に加熱するなどの過激な条件の下でなければ進行しない変化もあります。小田原と沼津の間に横たわる箱根山のように、系 A から系 B への変化の間に横たわる障害の大きさにより、両系の変化に要するエネルギーや時間は影響されます。系 A から系 B への障害を乗り越えるために要するエネルギーを活性化エネルギー  $E_a$  と呼んでいます。両系と活性化エネルギーの関係を図 4-1 に模式化した反応座標を示します。この図から分かるように、系 A は  $E_a^1$  に相当するエネルギーを受け取ると黒線のような山を乗り越えて系 B に到達します。このとき黒線の山が箱根山のように高ければ高いほど大きな  $E_a^1$  を必要としますから、系 A から系 B への変化は遅くなり進行し難くなります。

$$k = A e^{-\frac{E_a}{RT}} \quad \text{式 4-1}$$

$$K = \frac{k_{A \rightarrow B}}{k_{B \rightarrow A}} = \frac{A_{A \rightarrow B}}{A_{B \rightarrow A}} e^{-\frac{E_a^1 - E_a^2}{RT}} \quad \text{式 4-2}$$

絶対温度を  $T$ 、気体定数を  $R$ 、頻度因子を  $A$  とするときに、このような系 A から系 B への変化の速さ(速度定数) $k$  と活性化エネルギー  $E_a$  の関係を Arrhenius は式 4-1 に纏めました。逆に系 B から系 A への変化においても同じ関係が成り立ちますから、両方向の変化を考え合わせますと式 4-2 を導くことが出来ます。系 A と系 B の間に相互に変化が進行する場合には、平衡定数  $K$  は両方向の変化の速度比ですから系 A と系 B の平衡変化の割合を意味しますし、図 4-1 からも明らかなように両変化の活性化エネルギーの差は両系間の自

図4-2平衡反応の成分比



由エネルギー変化 $\Delta G$ を意味します。頻度因子を1として、この式に自由エネルギー変化の値を代入しますと27°Cにおける系Aと系Bの平衡変化の割合は図4-2に示すような曲線となり、 $\Delta G=0$ のときに両系は等しい割合になります。しかも、わずかな重さの違いで大きく傾く天秤のように、極めてわずかな自由エネルギー変化により系の平衡の割合は鋭敏に大きく変化します。

### テトラポットのようなメタンの顔

膨大な種類の分子やイオンを構成している原子は質量の重い中性子と陽子が原子核となって中心に座り、その周囲に陽子と同じ数の軽い電子が包み込むように広く分布しています。原子核の周囲に広く分布する電子は駄菓子屋で売っている変わり玉のように不連続な層状に重なった各軌道に段階的に原子核に近い半径の小さな内側の軌道から7段階におおよそ順番に詰まっていきます。しかし、水素とヘリウムを除くすべての原子の最外殻電子の軌道は4個ですから、原子は0~4個の原子と共有結合することが出来ます。炭素原子やけい素原子などの原子では互いに3次的に等間隔になるような方向の4個の原子とそれぞれ共有結合します。そのような3次的に等間隔な4方向は正三角形で4面をなす正四面体の重心からの正四面体の各頂点の方向ですから、中心原子を正四面体の重心に置くときに各頂点に他の4個の原子が結合した構造と考えることができ、その結合角は $109.5^\circ$ となります。例えば、炭素原子を中心に4個の水素原子が結合したメタン( $\text{CH}_4$ )は図4-3の左図に示すように正四面体の重心に炭素原子、各頂点に水素原子が結合した正四面体構造ですが、各原子核の周囲を取り囲んでいる電子で肉付けしますと図4-3の右図のように海岸の防波堤で波止めに使われているテトラポットに似た形になります。

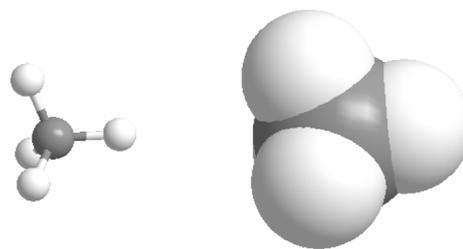


図4-3 メタンの正四面体構造

しかしこのように3次的に広がりを持つ立体的な分子の形を平面の上に表現することは極めて困難で、種々の表現法が工夫されました。現在、化学物質を考える多くの人々が用いている表現法は、平面上の結合を実線で示し、平面から手前に近付いてくる結合を楔形の実線とし、平面から後方に遠退く結合を楔形の点線で表現するようにしています。この楔形を用いる表現法に従えば、テトラポット型のメタン分子の顔は図4-4に示すように書くことができます。

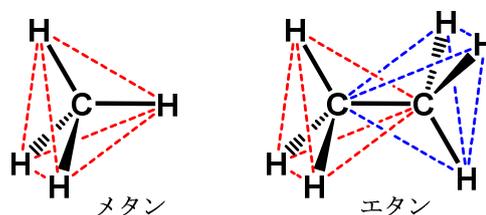


図4-4 炭素化合物の正四面体構造

一般に炭素を中心元素とする化合物では、直接結合した原子の間には一定の結合距離を

持つ共有結合により結合エネルギーの安定化が起こりますが、直接結合していない原子の間にも電子の交換に由来する van der Waals 力と呼ばれる相互作用やわずかに存在する電荷の偏りによる静電引力などの相互作用が起こります。この直接結合していない 2 個の原子間の相互作用によるエネルギーは分子間力と呼ばれ、原子間距離を  $r$ 、原子による固有の定数を  $a$  と  $b$  とするとき、Lenard と Jones によって式 4-3 のような関数として近似されています。この関係式から分かるように、遠くは離れた原子間には相互作用はなく、近づくにつれて若干の安定化が起こりますが、 $0.22\text{nm}$  ( $2.2 \times 10^{-10}\text{m}$ ) よりも近接するとお互いに強い反発が起こりエネルギー的に不安定になります。

$$E_{vw} = \frac{a}{r^{12}} - \frac{b}{r^6} \quad \text{式 4-3}$$

エタンは図 4-5 に示すように中心原子同士が結合した化合物で  $\text{C}_2\text{H}_6$  の分子式を持ち、隣り合う 2 個の炭素原子に水素原子がそれぞれ 3 個ずつ結合しています。このエタンを炭素-炭素結合に平行な方向から見ますと、手前の炭素に結合する 3 個の水素原子は互いに  $120^\circ$  の角度を持って見えますし、後方の炭素に結合した 3 個の水素原子も同じように  $120^\circ$  の角度を持って見えます。Newman は図 4-5 に示すように手前の炭素を小さな黒色の点で、後方の炭素を大きな丸で、結合を実線で示すような約束で投影図を描きました。炭素-炭素結合に沿って回転するときには、手前の炭素に結合する水素と 2 個の炭素でできる平面が後方の炭素に結合する水素と 2 個の炭素でできる平面に対してつくる二面角 ( $\theta$ ) が変化しますが、この Newman の投影法では二面角が明瞭に描き出せます。

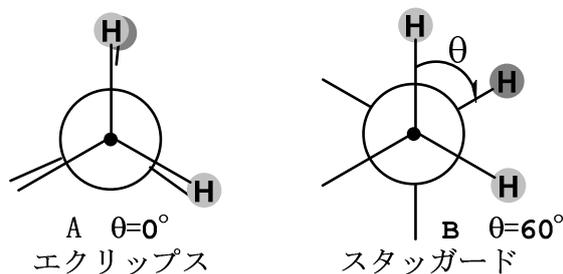
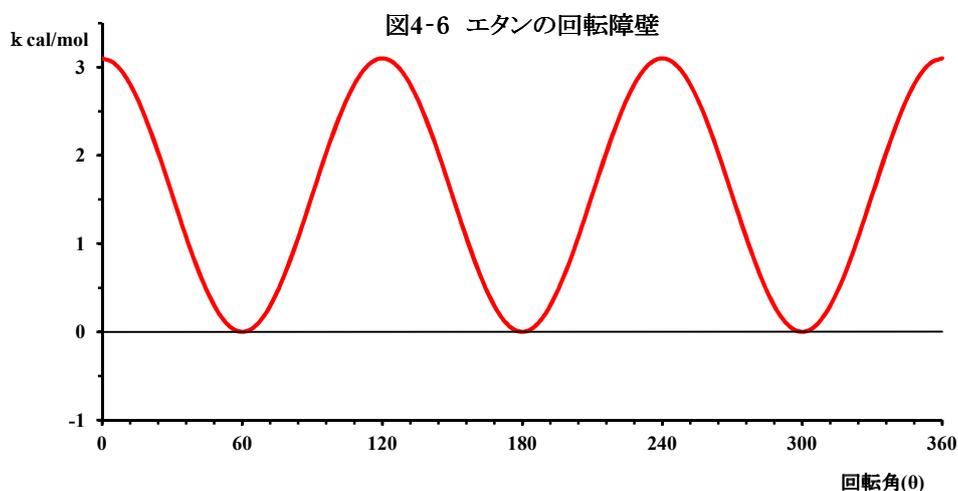


図4-5 エタンのNewman投影図

図 4-5 (A) のように 2 つの面が重なる  $\theta = 0^\circ$  の場合をエクリップスと呼び、隣り合う 2 つの炭素原子にそれぞれ結合する 2 つの水素原子の間の距離は最小になります。図 4-5 (B) のように  $\theta = 60^\circ$  のときをスタaggerドと呼び、2 つの水素原子の間の距離は最も大きくなりますが、さらに、 $\theta = 120^\circ$  ではエクリップスの状態に戻ります。このように炭素-炭素結合に沿って回転させるときに、エタン分子の結合している水素原子の相互の距離が変わりますから、分子間力も異なってきます。図 4-6 には回転角  $\theta$  を変化させたときの van der Waals 力などの相互作用によるエネルギーの変化を示しますが、これによりスタaggerド型で最も安定になり、エクリップス型ときには水素原子同士が近付き過ぎるために約  $3\text{kcal/mol}$  不安定になります。回転異性などの場合には頻度因子を 1 と考えることができますから、このエタンの回転異性の関係を式 4-2 に適用しますと、スタaggerド型の割

合は 99% となりエタンは  $60^\circ$  捻れた形にほとんど固定されています。



エタンのそれぞれの炭素原子に結合する水素原子が1つずつメチル基 ( $\text{CH}_3$ ) と呼ばれる原子団で置き換えられたブタン分子は  $\text{C}_4\text{H}_{10}$  の分子式を持っています。このブタンを炭素-炭素結合に沿って回転させますと、図 4-7 に示すようにメチル基が最も近づく  $\theta = 0^\circ$  のエクリップスの状態から、スタaggerドの中でもゴーシュと呼ばれる  $\theta = 60^\circ$  の状態まで次第にメチル基同士も水素原子同士も遠ざかります。さらに、 $\theta$  が大きくなりますとメチル基と水素原子が近付いてゆき、 $\theta = 120^\circ$  の時にメチル基と水素原子が最も近付きます。 $\theta = 180^\circ$  のときはスタaggerドの中でもアンチ型と呼ばれ、全ての原子と原子団が最も離れた状態になります。

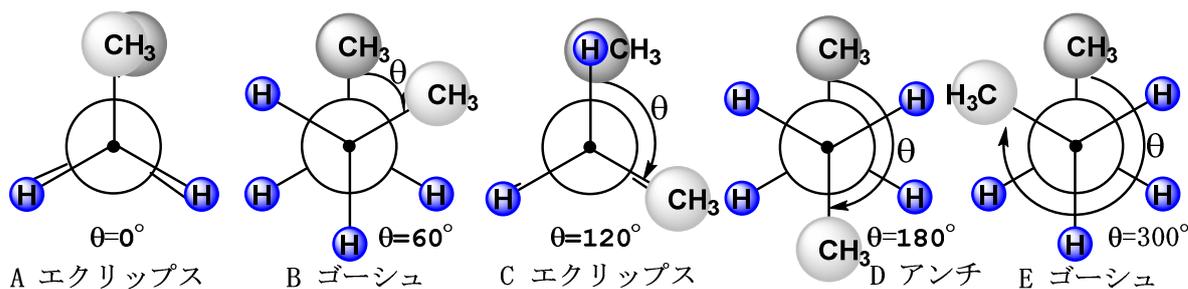
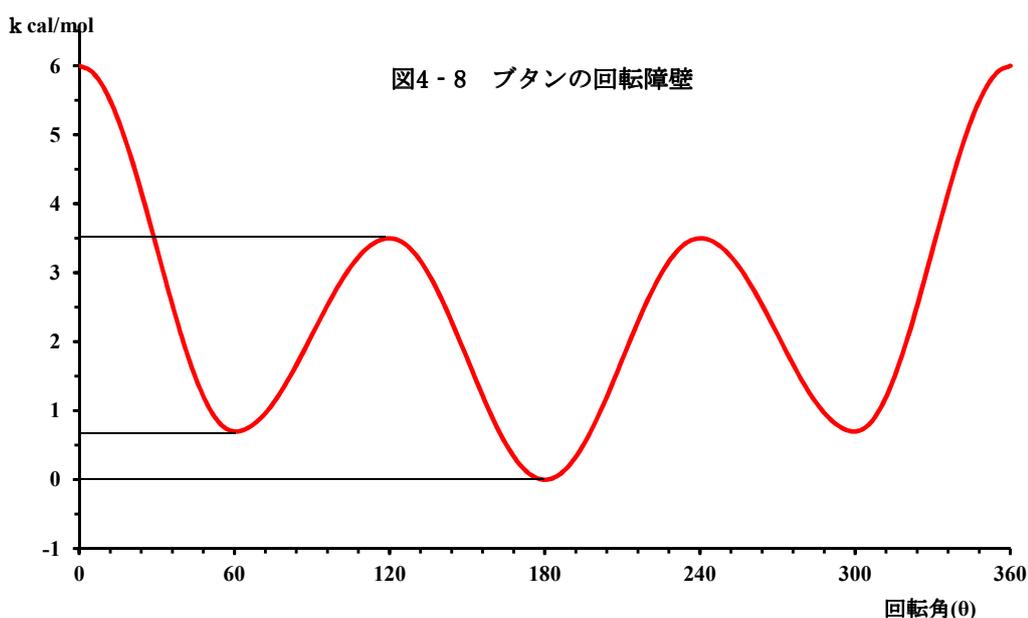


図4-7 ブタンのNewman投影図

図 4-8 にはブタンの回転角  $\theta$  を変化させたときの相互作用によるエネルギーの変化を示しますが、このようにブタンの回転角  $\theta$  を変化させたときの相互作用による自由エネルギーの変化はメチル基が水素原子より大きいため水素原子と多少相互作用をしますから、ゴーシュ型時には比較的安定な状態ですがアンチ型の時よりは自由エネルギーが約  $0.8\text{kcal/mol}$  大きく、わずかながら不安定になります。最もメチル基同士が近づく不安定なエクリップス型の時でも約  $6\text{kcal/mol}$  の障壁しかありませんから、ゴーシュ型とアンチ型

は相互に異性化が容易に進行します。このブタンの回転異性の関係を頻度因子を 1 として式 4-2 に適用しますと、ブタンは 27°C の時にはアンチ型の異性体約 80% とゴーシュ型の異性体 20% からなる混合物の状態に平衡に達します。言い換えれば、ブタンの分子ほとんど皆アンチ型のジグザグの形をしています。60° 捻れた形の分子も 20% 含まれていると考えられます。さらに、ブタンの中心炭素上に結合した 1 個の水素原子が他の原子団で置き換えられますと、炭素-炭素結合に沿って回転させるときの互いの原子や原子団の間の相互作用はさらに複雑に変化します。



### 右手の形の分子と左手の形の分子

炭素原子は互いに 3 次元的に等間隔になるような方向の 4 個の原子とそれぞれ共有結合します。そのような 3 次元的に等間隔な 4 方向は正 3 角形で 4 面をなす正 4 面体の重心からの各頂点の方向ですから、中心原子を正 4 面体の重心に置くときに各頂点に他の 4 個の原子が結合した構造と考えることができ、その結合角は  $109.5^\circ$  となります。図 4-3 あるいは図 4-4 に示すようにメタンは中心となる炭素原子に水素が 4 つ結合していますから、これらの図において上下と左右は異なっていますが、紙面を挟んで前後が対称になります。中心となる炭素原子に結合する 4 つの原子や原子団がすべて異なるときには、分子をどのような位置においても 3 次元的に前後と上下と左右が異なってきますから、エナンチオマーの関係が生じてしまい 2 種類の分子が存在します。

$C_4H_9Br$  の分子式を持つブロモブタンには結合の仕方の異なる 4 種類の構造異性体が存在しますが、図 4-9 に示すように n-ブロモブタンと i-ブロモブタンは中心となる炭素原子に 2 個の水素原子が結合していますし、t-ブロモブタンの中心となる炭素原子には 3 個のメチル基 ( $CH_3$ ) が結合しています。このため、上下と左右は異なりますが紙面を挟んで前後

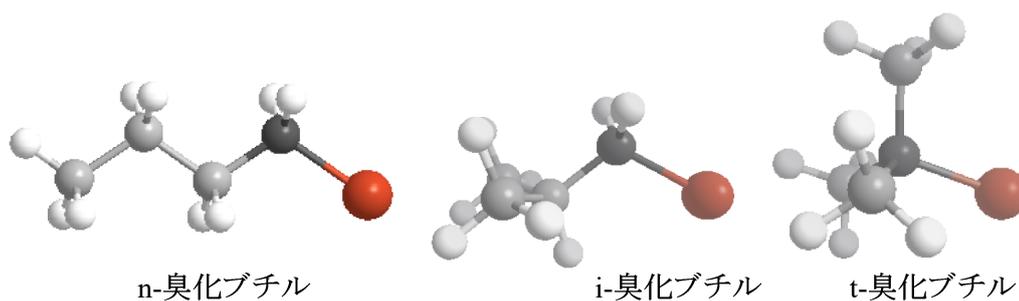


図4-9 臭化ブチルの異性体

が対称となり、エナンチオマーの関係にある異性体が存在しません。しかし、s-ブロモブタンは図 4-10 に示すように、黒色に印をつけた炭素に水素原子とメチル基 (CH<sub>3</sub>) とエチル基 (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>) と臭素原子の異なる 4 種の原子と原子団が結合していますから、3 次元的に前後と上下と左右が異なり 1 対のエナンチオマーが存在します。

ブロモブタンの臭素原子を水酸基 (-OH) で置き換えた分子式が C<sub>4</sub>H<sub>10</sub>O のブタノールにも 4 種類の構造異性体が存在します。ブロモブタンの場合と同じように、n-ブタノールと i-ブタノールと t-ブタノールは上下と左右は異なりますが前後が異なりませんから、エナンチオマーの関係にある異性体が存在しません。しかし、s-ブタノールは図 4-10 に示すように、黒色の炭素に水素原子とメチル基 (CH<sub>3</sub>) とエチル基 (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>) と水酸基 (-OH) の異なる 4 種の原子や原子団が結合していますから、3 次元的に前後と上下と左右が異なり 1 対のエナンチオマーが存在します。

これらの s-ブロモブタンや s-ブタノールなどの一方の異性体は他方の異性体を鏡に写した像と同じ形をしていますが実体は同じではありませんから、呼び名も 1 個の対称でない中心 (不斉中心) に対してそれぞれのエナンチオマーを区別する規則が用意されています。中心となる原子に結合している 4 つの原子の中で最も小さな原子番号の原子あるいは原子団を遠方にしたときに、手前に並ぶ 3 つの原子あるいは原子団の原子番号の大きなものから右回り (時計回り) に順に小さくなる異性体を R-体、逆に左回り (反時計回り) になる異性体を S-体と定義しました。

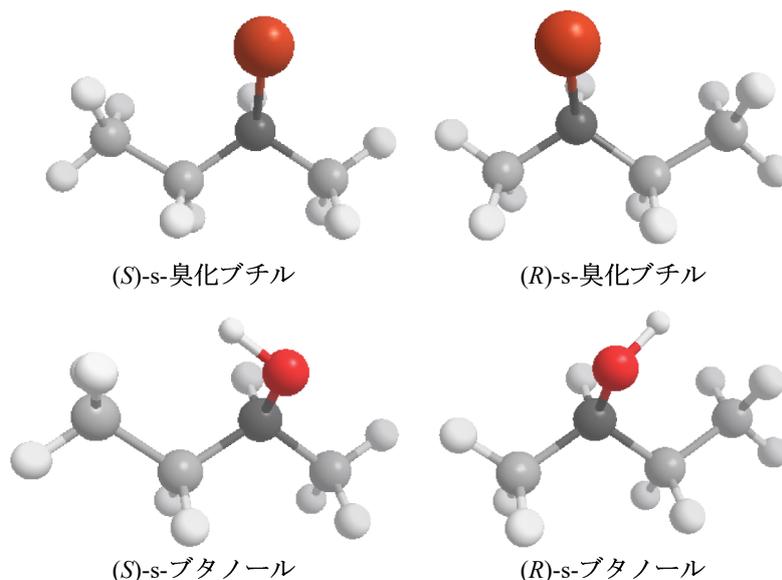


図4-10 s-臭化ブチルとs-ブタノールのエナンチオマー

s-ブロモブタンと s-ブタノールの図 4-10 に示す左側の異性体は中心となる黒色の炭素原子に対して最も小さな水素原子を隠れるように後方に置くときに、臭素原子あるいは水酸基とエチル基とメチル基の並び方が左回りになっていますから、*S*-型の異性体と規定されます。逆に、図 4-10 の右側の異性体は *R*-型の異性体と規定されます。エナンチオマーの関係にある 2 種類の異性体を区別するこの規定を第 3 章で取り上げたサイコロに適用しますと、サイコロの 1 と 2 と 3 の目を後方に置くときに図 3-1 の左のサイコロは 6 と 5 と 4 の目が手前に左回り（反時計回り）に並びますから *S*-型、右のサイコロは右回り（時計回り）に並びますから *R*-型のサイコロと規定できます。

第 3 章で見てきたように、サイコロの転がり方は重力だけに依存しますから、重心と中心の位置が完全に一致した立方体のサイコロでは常に正しく 1~6 の乱数を発生します。そのため互いにエナンチオマーの関係にある *S*-型と *R*-型の 2 種のサイコロは異なる形態を持っているにもかかわらずそれぞれ正しく 1~6 の乱数を発生する性質を示しますから、両者が特別な配慮も区別もされることなく目の出方で偶然を楽しむ丁半賭博などの遊びに用いられています。このサイコロの例が示すように、エナンチオマーの関係にある 2 種の物質や組織はエナンチオマーの関係を持たず対称性を示すような物質や組織に対する相互作用において互いに全く同じ形態や挙動や性質を示しますが、エナンチオマーの関係にある物質に対する相互作用においてはそれぞれ互いに異なる形態や挙動や性質を示します。対称性を持つ物質や組織に対しては全く同じ相互作用を示しますが、エナンチオマーの関係にある物質や組織に対しては異なる相互作用を示すことがエナンチオマーの関係にある 1 対の物質や組織の特性と考えることが出来ます。

第 2 章で記したように電場の振動面が揃った進行方向の等しい偏光では電場と同期して右と左にそれぞれ磁場を誘起しますから、その光束はエナンチオマーの関係を持つ 2 種の電磁波が混ざり合っています。エナンチオマーの関係にある *R*-体と *S*-体の s-ブロモブタンと s-ブタノールの物理的性質を表 4-1 に掲げておきますが、偏光をこれらの物質にそれぞれ照射しますと、電磁波との間にジアステレオマーの関係にある相互作用を引き起こしますから異なる屈折率を示すために、黄色で着色した欄に示すように *R*-体と *S*-体の両エナンチオマーは絶対値が等しく符号の異なる旋光度を示しています。これに対して、淡黄色で着色した欄に示す融点と沸点と比重と屈折率はいずれも測定誤差内で等しい性質を示しています。このようにエナンチオマーの関係にある 2 種の物質は多くの物理的あるいは化学的性質が等しく、互いに区別することができませんが、偏光を照射したときに表れる旋光能が異なるために、旋光度の測定がこれら 2 種の異性体を区別する簡便な方法でした。そのためにこれらのエナンチオマーの関係にある物質を光学活性物質と呼び慣わしています。

表 4-1 に掲げた旋光度でも明らかなように、*R*-体と *S*-体の両エナンチオマーはそれぞれ絶対値が等しく符号の異なる旋光度を示していますが、両エナンチオマーの混合物では両方向の旋光能が互いに打ち消し合い、当量混合物であるラセミ体では旋光能が失われます。

この両エナンチオマーの混合物の割合とその旋光度 ( $\alpha$ ) との関係は、*R*-体と *S*-体の濃度をそれぞれ  $[R]$  と  $[S]$ 、純粋な *R*-体のエナンチオマーの旋光度を  $[\alpha]$  としますと、式 4-4 で表わすことができます。混合物の旋光度 ( $\alpha$ ) を測定することにより旋光能が互いに打ち消し合う性質を利用して、両エナンチオマーの割合がこの関係式の右辺のように求められます。さらに両エナンチオマーの割合を示す尺度として、光学純度あるいはエナンチオマー過剰率(enantiomer excess)を式 4-5 の *Ee* で定義しますと、*Ee* が 100、80、50、0%のときの両エナンチオマーの割合はそれぞれ 100:0、90:10、75:25、50:50 を意味しています。

$$\frac{(\alpha)}{[\alpha]} = \frac{[R]-[S]}{[R]+[S]} \quad \text{式 4-4}$$

$$Ee = \frac{|[R]-[S]|}{[R]+[S]} \times 100 \quad \text{式 4-5}$$

*R*-体と *S*-体の両エナンチオマーは左右に異なる分子の形をしていますから、両エナンチオマーの当量混合物であるラセミ体は両方向の旋光能が打ち消し合って失われますが、両エナンチオマーの分子が混合して集合するときには、互いにジアステレオマーの相互作用を引き起こしますから、分子の集合の仕方や並び方が異なるために凝固点降下や体積変化を引き起こし融点や比重の値を変化させます。

表 4-1 エナンチオマーの物理的性質

		融点 ℃	沸点 ℃	比重 g/ml	屈折率 $n_D$	旋光度 $[\alpha]_D$
s-プロモブタン	<i>R</i> 体		91	1.2536		-23.13
	ラセミ体	-112	88.5	1.2535	1.435	0
	<i>S</i> 体		90.5		1.436	23.4
s-ブタノール	<i>R</i> 体		99.5	0.8042	1.397	-13.74
	ラセミ体	-115.15	99.5	0.8024	1.3972	0
	<i>S</i> 体		99.5	0.8032	1.395	13.8

炭素原子と同じようにケイ素原子も互いに3次的に等間隔になるような方向に4つの原子あるいは原子団と共有結合しますが、硫酸のように3次的に4方向に4つの原子や原子団が結合した硫黄原子があります。また、窒素原子やリン原子は3つの原子や原子団が3次的に等間隔の方向に結合し、1組の電子対とともに正4面体に近い構造をとりまですし、亜硫酸のように3次的に3方向に3つの原子や原子団が1組の電子対とともに正4面体に近い構造で結合した硫黄原子もあります。これらの原子は正4面体に近い3次的な構造の中心に座っていますから、結合する原子や原子団が互いに異なる場合には前後と上下と左右が異なってきますから、エナンチオマーの関係が生じてしまい2種類の分子

が存在します。例えば、筑波大学の古川尚道教授は硫酸と類似の硫黄原子を中心に 4 つの異なる原子や原子団を持つ S-メチル-S-フェニルスルフィリミン-S-オキシドの 2 種のエナンチオマーをそれぞれ別々に合成しています。しかし、炭素原子以外の原子を不斉中心とする化合物は生物や生命現象にあまり関係がなく、比較的調製が困難なためにあまり研究が進んでおりません。

## 巻貝やネジ釘のような分子

s-ブromobutan や s-ブタノールなどは左手と右手のような互いにエナンチオマーの関係にある化合物ですから、その 2 つの次元が互いに同じで残りの 1 つの次元が対称的で真逆になります。つむじや巻き貝やボルトやネジ釘も 1 つの次元を揃えるときに、残り 2 つの次元の相対的な関係が対称的で真逆になっており、互いに実像と鏡像の関係になりますから、エナンチオマーの関係にあると考えることが出来ます。ブタンは炭素-炭素結合で結ばれた 2 つのメチル基の水素原子がそれぞれメチル基で置き換えられた構造の化合物ですから、その結合に沿って回転させるときに 2 つのメチル基の相互作用により自由エネルギーが変化します。図 4-8 に示したようにブタンの回転角  $\theta$  を変化させたときの自由エネルギーの変化はメチル基が水素原子より大きいために水素原子と多少相互作用をします。アンチ型のときに最も小さく安定ですが、このアンチ型のときよりもゴーシュ型の時には自由エネルギーが約  $0.8\text{kcal/mol}$  大きくなりますから、頻度因子を 1 として式 4-2 に適用しますと、ブタンは  $27^\circ\text{C}$  の時にはアンチ型の異性体約 80% と回転角 ( $\theta$ ) が  $60^\circ$  のゴーシュ型異性体が 10%、 $300^\circ$  のゴーシュ型異性体が 10% からなる混合物の状態に達します。図 4-7 に示すように  $\theta=60^\circ$  のゴーシュ型異性体は後方のメチル基に対して前方のメチル基は右に  $60^\circ$  振じれていますが、 $\theta=300^\circ$  の異性体は左に  $60^\circ$  振じれていますが、互いに巻き貝やネジ釘のようなエナンチオマーの関係にあります。エナンチオマーを区別する規則に従えば、 $\theta=60^\circ$  のゴーシュ型異性体は反時計回りに紙面の後方へ進むように並んでいますから M-ブタン、 $\theta=300^\circ$  のゴーシュ型異性体は時計回りに並んでいますから P-ブタンと定義することが出来ます。

式 4-1 を用いて室温における反応速度を算出しますと、活性化エネルギー  $E_a$  が  $25\text{kcal/mol}$  以下では反応速度係数  $k$  が非常に大きくなり反応が容易に進行しますが、 $25\text{kcal/mol}$  以上では反応速度係数  $k$  が小さくなり反応が容易には進行しなくなります。ブタンのゴーシュ型とアンチ型の相互の異性化の間に横たわる障壁はエクリップス型の状態ですから、この異性化反応の活性化エネルギー  $E_a$  は最安定なアンチ型の状態に対して最も不安定なメチル基同士が近づく  $\theta=0^\circ$  の状態の約  $6\text{kcal/mol}$  より小さいと考えられます。このことからブタンの 2 種のゴーシュ型とアンチ型の相互の異性化反応は室温付近では容易に進行して平衡状態に達しますから、 $\theta=60^\circ$  と  $\theta=300^\circ$  の両ゴーシュ型異性体は常に等量に混合してしまいます。このような 2 種のエナンチオマーの当量混合物はラセミ混合物と呼ばれ、それぞれのエナンチオマーの平均的な性質を示します。

図 4-11 に示す 2,2'-ジメチルビフェニルはオルト位 (2 位) をメチル基で置換した 2 つのベンゼン環が炭素-炭素単結合で結ばれた化合物ですが、その単結合に沿って回転させるとき、その回転角  $\theta$  の変化に伴いそれぞれのベンゼン環上の水素原子やメチル基の相対的な位置関係は大きく変化します。

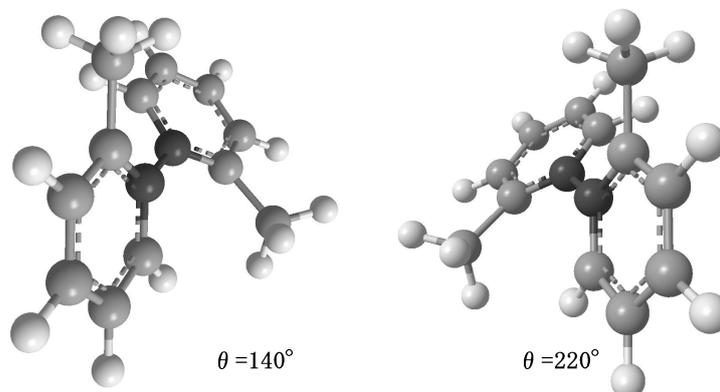
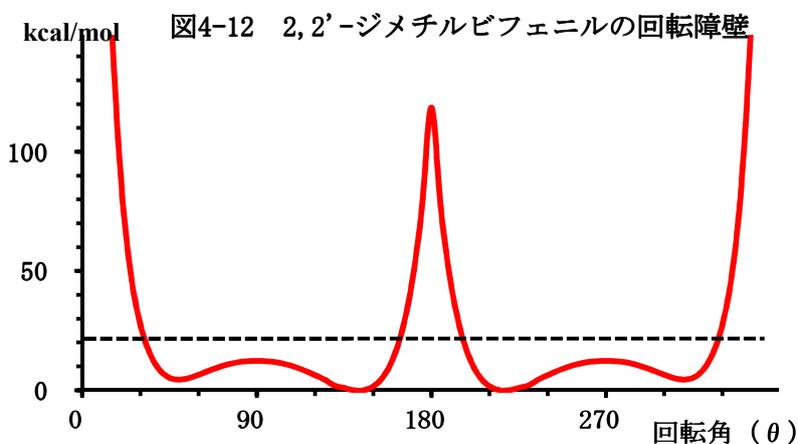


図4-11 2,2'-ジメチルビフェニルの回転異性体

す。平面正六角形の構造を持つ2つのベンゼン環が互いに同一平面になる  $\theta=0^\circ$  と  $\theta=180^\circ$  のときには、オルト位のメチル基が他の環のオルト位の水素原子やメチル基と非常に近接してしまい、互いに大きく反発します。図 4-12 に示す回転角  $\theta$  を変化させたときの 2,2'-ジメチルビフェニルの自由エネルギーの変化から、 $\theta=140^\circ$  と  $\theta=220^\circ$  の状態が最も安定と見積もられ、2 つのベンゼン環が捻じれた構造で存在するものと考えられます。図 4-11 に示すように  $\theta=140^\circ$  の捻じれた異性体は手前のベンゼン環に対して後方のベンゼン環は右に  $140^\circ$  捻じれている *P*-型ですが、 $\theta=220^\circ$  の異性体は左に  $140^\circ$  捻じれている *M*-型ですから、これら 2 つの安定な異性体は互いに巻き貝やネジ釘のようなエナンチオマーの関係にあります。

しかし、これら 2 つの異性体の相互の異性化の間に横たわる障壁はベンゼン環は同一平面の状態ですから、この異性化反応の活性化エネルギー  $E_a$  は最も安定な状態に対して不安定な  $\theta=0^\circ$  と  $\theta=180^\circ$  の状態の 100kcal/mol 以上と考えられます。室温における反応速度を左右する 25kcal/mol を大きく上回るこのような活性化エネルギーを得ることは困難ですから、左右に  $140^\circ$  捻じれたエナンチオマーの関係にある 2 つの異性体は室温では全く異性化することなく独立した 2 種の化合物として存在します。

ブタンのように正 4 面体構造をとる炭素間の単結合に沿った回転による異性化反応の活性化エネルギーは特殊な場合を除いて小さく、巻き貝やネジ釘のようなエナンチ



オマーの関係にある 2 種の回轉異性体が独立した形でほとんど存在しません。2,2'-ジメチルビフェニルのようにオルト位に大きな原子や原子団を持つベンゼン環が単結合で結合した化合物では単結合に沿った回轉による異性化反応の活性化エネルギーが大きいため室温

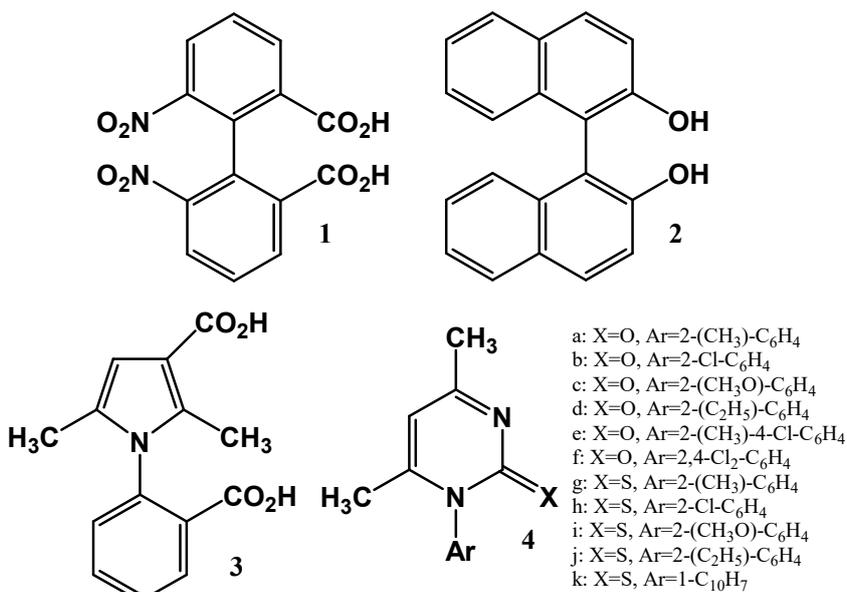


図4-13 エナンチオマーが独立して存在する回轉異性体

では回轉が阻害されて全く異性化することなく独立したエナンチオマーの関係にある 2 種の化合物として存在します。なお、図 4-13 に掲げたナフタレン環やピリミジン環やピロール環などのベンゼン類似の構造を持つ例においても、巻き貝やネジ釘のようなエナンチオマーの関係にある 2 種の回轉異性体が独立して存在することが報告されています。

## 喧嘩別れと横恋慕

日本では自動車は左側で歩行者が右側の対面通行を実施していますが、自動車の通行を禁止した歩行者天国や公園に入りますと、右側通行の規制がなくなりますから左右入り乱れて散歩を楽しむようになります。列車や電車が左側通行をしていることに伴い、その付帯設備も当然左側通行用に設置されていますから、東京駅や新宿駅などの多くの駅構内ではホームも階段も通路も改札口も左側通行が採用されています。互いに左側をすれ違うように右側通行をしてきた歩行者は駅構内に入るときに、多少の混乱や接触をおこしながら左側通行に変更しています。言い換えれば、歩行者は駅の入り口でエナンチオマーの関係の反転の変化をしていることとなります。

分子の構造や結合の仕方の変化を化学反応と呼んでいますが、エナンチオマーの関係にある分子が集合した物質においても結合の組み替えや構造の変化などの種々の化学変化をします。特に、上下と左右が同じで前後が対称なエナンチオマーの関係にある分子で構成される物質においては、前後の関係の変化による 2 通りの化学変化があります。歩行者天国や公園の入り口で起こる変化のように、エナンチオマーの一方の分子だけで構成されていた物質が 50% ずつの両異性体のラセミ混合物に変化する反応をラセミ化反応と呼んでいます。また、駅の入り口で起こる変化のように、エナンチオマーの一方の分子が対応するエ

ナンチオマーの分子にすべて変化する反応は反転反応と呼んでいます。

s-ブロモブタンやs-ブタノールなどのように中心となる正4面体構造の炭素原子に3つの原子や原子団AとBとDのほか結合開裂し易い原子や原子団Xが結合するとき、4つの原子や原子団がすべて異なりますから、3次元的に前後と上下と左右が異なるナンチオマーの関係が生じてしまい2種類の異性体が存在します。これらのナンチオマーの関係にある異性体は結合の開裂とともに、新たな原子や原子団Yと再度の結合の形成をすることにより初めてラセミ化反応あるいは反転反応が進行しますが、結合の開裂と再結合の過程の違いにより反応の様相が変化します。Xとの結合が完全に開裂した後にYとの結合の形成が進行する喧嘩別れ過程(S<sub>N</sub>1反応)とXとの結合開裂とYとの結合形成が互いに干渉し合いながら進行する横恋慕過程(S<sub>N</sub>2反応)が考えられます。

仲の良かったC子さんとX君が些細なことから喧嘩別れをしてしまい、寂しく精神的に不安定になったC子さんは安心や安定を求めて周囲にいるY君と結ばれます。このような状況ではC子さんの不安定さがこの恋物語に大きく影響し、Y君の存在はあまり影響しません。例としてS-s-ブロモブタンの変化を示す図4-14の喧嘩別れ過程(赤矢印)においても、炭素-臭素結合(C-Br)が開裂して黒色で示す炭素上にメチル基とエチル基と水素原子の3つしか結合していない状態が反応に大きく影響を与えますが、そのとき中心炭素の周辺は同一平面の構造になりますから、新たに水酸化物イオン(OH<sup>-</sup>)は平面の左右両側か

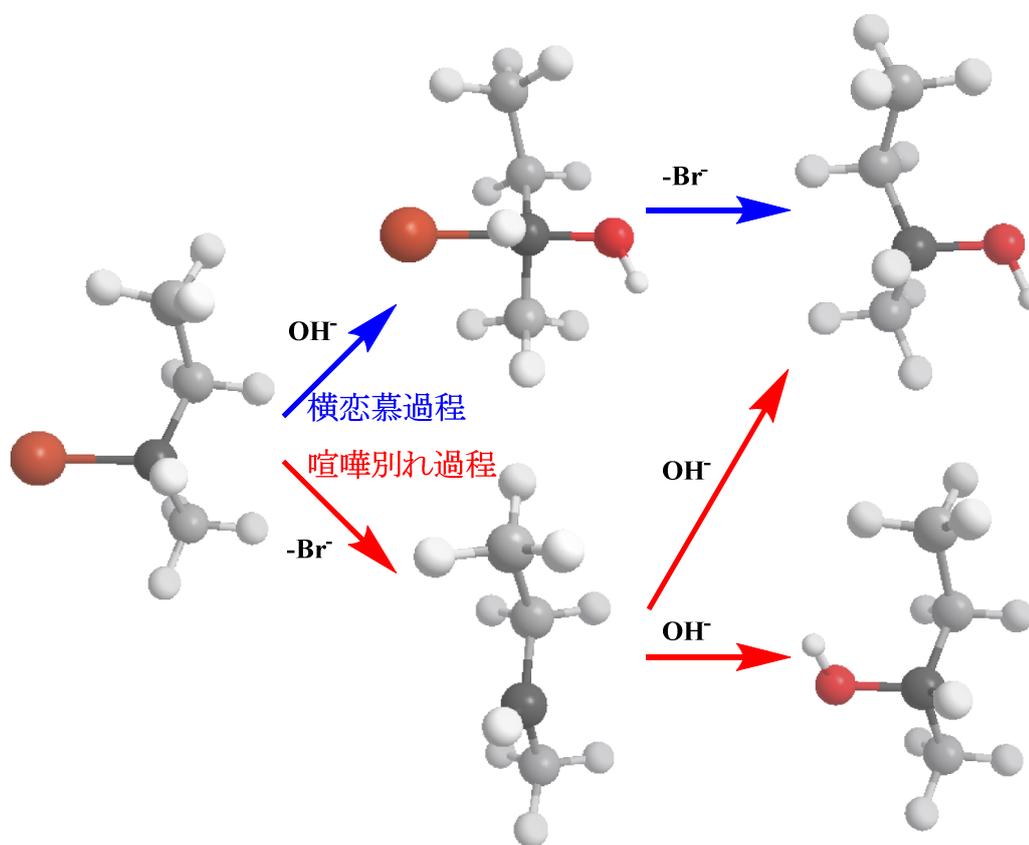


図4-14 ラセミ化反応とWalden反転

ら確率 50%の割合で攻撃してきます。結果として喧嘩別れ過程ではエナンチオマーの関係にある 2 種の *s*-ブタノールのそれぞれ 50%ずつのラセミ混合物が生成してきます。

C 子さんがあまりに魅力的でしたから、仲の良い C 子さんと X 君の間に Y 君が横恋慕してきました。Y 君は X 君の目を盗んで近付き C 子さんの心を捉えるようになりました。女心が激しく揺れ動く中で C 子さんの心は次第に X 君から Y 君に移ってゆき、最後に Y 君と結ばれましたが、Y 君の魅力がこの恋物語には大きく影響しています。同じように図 4-14 の横恋慕過程（青色矢印）においても、同じように Br の影響が最も少ない方向から黒色で示す炭素上に水酸化物イオンが攻撃して、女心が揺れ動くように C-Br 結合が弱くなると同時に C-OH 結合が強くなってゆき結果的に炭素上で臭素原子と水酸基が置き換わる置換反応が進行します。メチル基とエチル基と水素原子の 3 つの原子や原子団は炭素上で  $109.5^\circ$  の結合角を保ちながら傘のように湾曲していますが、水酸化物イオンは臭素原子の影響を受けない傘の中から黒色の炭素を攻撃します。傘が強風に煽られて裏返るように炭素原子上で反転が起こり、メチル基とエチル基と水素原子の 3 つの原子や原子団は炭素上で  $109.5^\circ$  の結合角を保ちながら傘のように湾曲します。このような横恋慕の反応を **Walden** が詳細に研究したために **Walden** 反転反応と呼んでいます。

エナンチオマーの関係にある分子は喧嘩別れ過程を経るラセミ化と横恋慕過程を経る **Walden** 反転の 2 種の変化により炭素上の 3 次元的な構造が変化してゆきますが、抜けてゆく原子や原子団 X や新たに入ってくる原子や原子団 Y の性質や濃度、反応溶媒や反応温度などの反応の環境により、ラセミ化と反転の 2 種の反応が支配されます。このように原子や原子団 X が抜けてゆくときにはラセミ化反応あるいは **Walden** 反転の反応が進行しますが、結合している 4 つの原子や原子団 A と B と D と X の上で起こる種々の変化においては中心となる炭素上の 3 次元的な構造は全く変化しません。

**Fischer** は図 4-15 に示すように負の旋光能を示すグリセルアルデヒドとシアン化水素と反応させ、次いで加水分解と酸化の反応により正の旋光能を示す酒石酸を合成しました。この一連の反応においては、平面構造のアルデヒド基に対してシアン化水素が 2 方向から反応しますから、生成してくる酒石酸の 2 つの不斉炭素のうちの 1 つの不斉炭素はエナンチオマーの関係にある 2 種の 3 次元的な構造が混合しますが、中心となる炭素上の反応ではありませんから、酒石酸の残りの 1 つの不斉炭素はグリセルアルデヒドの 3 次元的な構造を保ちます。酸化反応によりグリセルアルデヒドの不斉炭素の呼び方は *R*-型から *S*-型に変わりますが 3 次元的な構造を持ちますから、結果として (*S,S*)-酒石酸が 1 つの異性体として生成して正の旋光能を示します。副生する他の異性体の不斉炭素はエナンチオマーの関係にある 2 種の 3 次元的な構造を持っていますから、分子内のラセミ体のような異性体でメソ体と呼ばれ旋光能を示しません。

同じように結合している 4 つの原子や原子団の上で起こる種々の変化により中心となる炭素の 3 次元的な構造の保たれる反応と、中心となる炭素上の反応における **Walden** 反転反応を利用して、酒石酸やグリセルアルデヒドの 3 次元的な構造に対して多くの物質につ

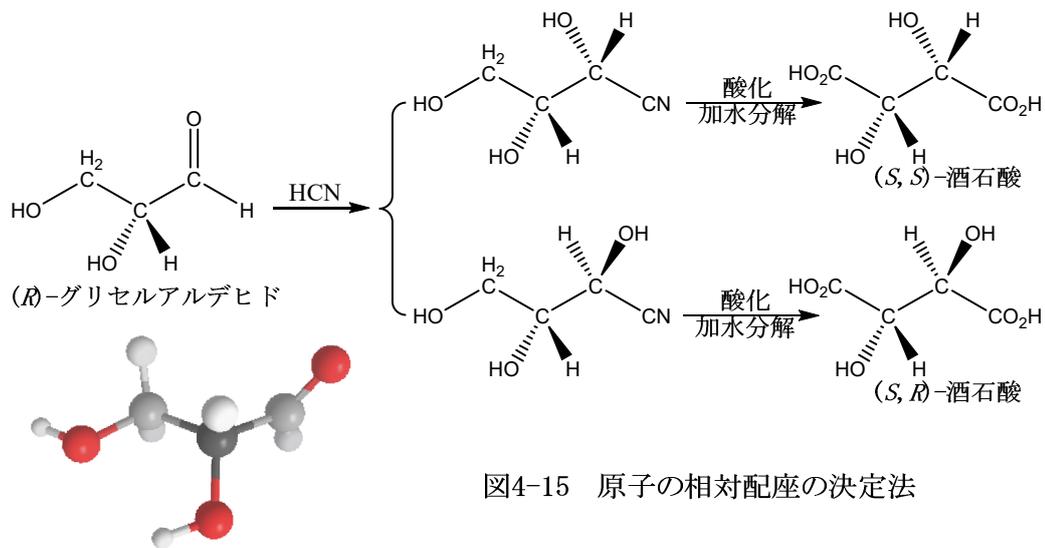


図4-15 原子の相対配座の決定法

いてその3次元的な構造の相関性が明らかにされました。そこで Fischer は負の旋光能を示すグリセルアルデヒドの中心炭素原子の3次元的な構造を R-型と仮定することにより全ての不斉炭素有する物質の3次元的な構造を整理するように提唱しましたが、当時の化学の知識や技術では絶対的な原子の位置関係を確定することができませんでした。

### 真の立体構造と偶然に一致した Fischer の仮定

浜辺に押し寄せる波も電磁波も、波の山と山または谷と谷が同調するときには波は強められ、山と谷が同調するときには波は弱め合いますが、この現象を波の干渉現象と呼んでいます。特に波長の同じ2つの波が同調するときには強く干渉現象が現れ、強い波になったり波が消えたりします。物質の結晶は分子固有の原子間距離を保ちながら多くの原子が分子を構成しさらに分子が整列していますから、結晶に含まれるすべての原子は0.1~10nmの間隔で整列しています。これらの原子は周囲を電子が取り巻いていますから、電磁波がこれらの電子に当たりますとそれぞれ反射します。図4-16に示すように、面をなして層状に整列した原子に電磁波を照射しますと、第1面で反射する電磁波と比較して第2面で反射する電磁波は赤色で示した光路だけ長くなりますから、電磁波の振動がずれて互いに干渉します。電磁波の波長を $\lambda$ 、原子の整列している面の間隔を $d$ 、その面に対する入射角と反射角を $\theta$ 、任意の自然数を $n$ としますと、赤色で示す光路の長さ

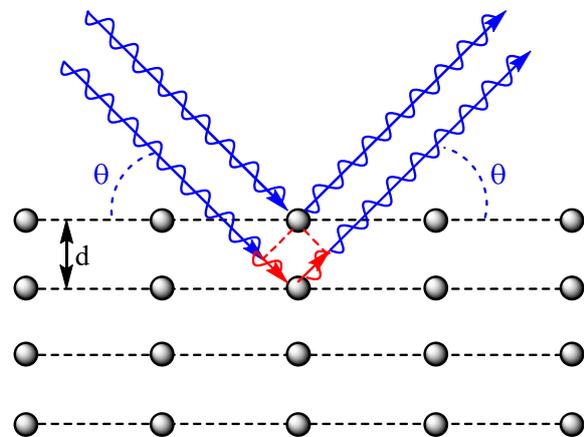


図4-16 X線回折の模式図

が式 4-6 の左辺で見積られますから波長の整数倍になる条件を満たすときには電磁波が強くなる干渉現象を示します。

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad \text{式 4-6}$$

結晶に含まれるすべての原子は 0.1~10nm の間隔で整列していますから、0.1~10nm の波長領域をもつ X 線がこの干渉現象を引き起こす電磁波と考えられ、Laue は一定の波長を持つ X 線を結晶に照射して、Laue 斑点と呼ばれる X 線の強く干渉する方向を写真乾板上に測定しました。結晶を構成している原子の種々の組み合わせにより多くの層状の面が存在しますから、非常に多くの Laue 斑点が観測できますが、特に多くの電子が周囲を包み込んでいる大きな原子では強い強度の Laue 斑点を生じます。このように結晶に対して入射 X 線の角度と斑点の角度の測定から、原子の整列している面の角度が求められます。X 線の波長  $\lambda$  が一定の測定条件において、各  $\theta$  に対して  $d$  と  $n$  を種々仮定しながら多くの斑点について矛盾のない解を計算する気の遠くなるような作業により、結晶中の原子の整列の仕方が逆算できます。X 線構造解析法と呼ばれるこの方法は原子が整列する結晶であれば、温度や圧力や溶媒などの外的な要素の影響を受けることなく、原子の配列や結合距離や原子の種類などが 3 次元的に求められます。

葡萄酒が日常生活に密着しているヨーロッパ人にとっては、葡萄酒の醸造樽の底に沈殿してくる酒石酸は最も身近な化学物質の 1 つです。負の旋光度を示すグリセルアルデヒドから導かれる負の旋光度を示す(S,S)-酒石酸と旋光能を持たない(R,S)-酒石酸(メソ体)の他に、分子の中の 2 つの不斉炭素の組み合わせの反対な(R,R)-酒石酸の 3 種の酒石酸異性体が存在し性質もわずかに異なります。Pasteur は 1848 年に虫眼鏡で見ながら酒石酸の塩の小さな結晶を形の違いから負の旋光度( $\alpha$  -12.1°)を示す(S,S)-酒石酸と正の旋光度( $\alpha$  : 12.0°)を示す(R,R)-酒石酸の 2 種の結晶に分離しました。

Fischer が負の旋光度を示す酒石酸の中心炭素原子の 3 次元的な構造を S 型と仮定しましたので、不斉炭素を持つ多くの物質の 3 次元的な構造も相対的に決められました。このような 3 次元的な立体構造の化学の基本となる負の旋光度を示すグリセルアルデヒドや酒石酸の構造を S 型とする確証が長い年月にわたり得られませんでした。1951 年に Bijvoet が正の旋光度( $\alpha$  : 12.0°)を示す酒石酸のナトリウムルビジウム塩の単結晶を X 線構造解析法により解析し、3 次元的な構造を(R,R)-酒石酸と確定しました。Fischer の提唱した仮定が Bijvoet の結論と偶然にも一致しましたから、多くの化学者による以前からの立体構造の研究成果がその後の研究成果に全く矛盾なく結び付きました。

## 5. 蛋白質はエナンチオマーの片方だけから

### エナンチオマーで決まる分子の捻じれ

第4章で着目した *s*-ブロモブタンは中心となる炭素原子に水素原子とメチル基 (CH<sub>3</sub>) とエチル基 (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>) と臭素原子の異なる4種の原子と原子団が結合していますから、3次元的に前後と上下と左右が異なり1対のエナンチオマーが存在します。この *s*-ブロモブタンの2つの水素原子の結合した炭素原子において、1つの水素原子が臭素原子と置き換わりますと2,3-ジブロモブタン (C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>Br<sub>2</sub>) です。この2,3-ジブロモブタンでは臭素原子と水素原子とメチル基とブromoエチル基 (C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>Br) の4種の異なる原子や原子団が結合した炭素原子が2つ存在しますから、互いに隣接した炭素に関してそれぞれ1対ずつのエナンチオマーが存在します。それらのエナンチオマーの組み合わせにより *R,R*-体と *R,S*-体と *S,R*-体と *S,S*-体の4つの異性体が考えられますが、*R,S*-体と *S,R*-体は位置を変えるだけで同じ構造になりますから、図5-1に示すような *R,R*-体と *R,S*-体(メソ体)と *S,S*-体の3つの異性体が存在し、*R,R*-体と *S,S*-体は互いにエナンチオマーの関係にあります。

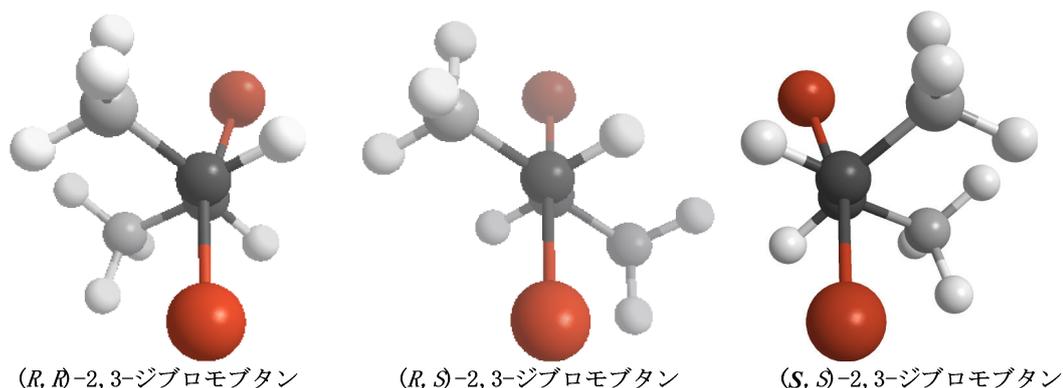


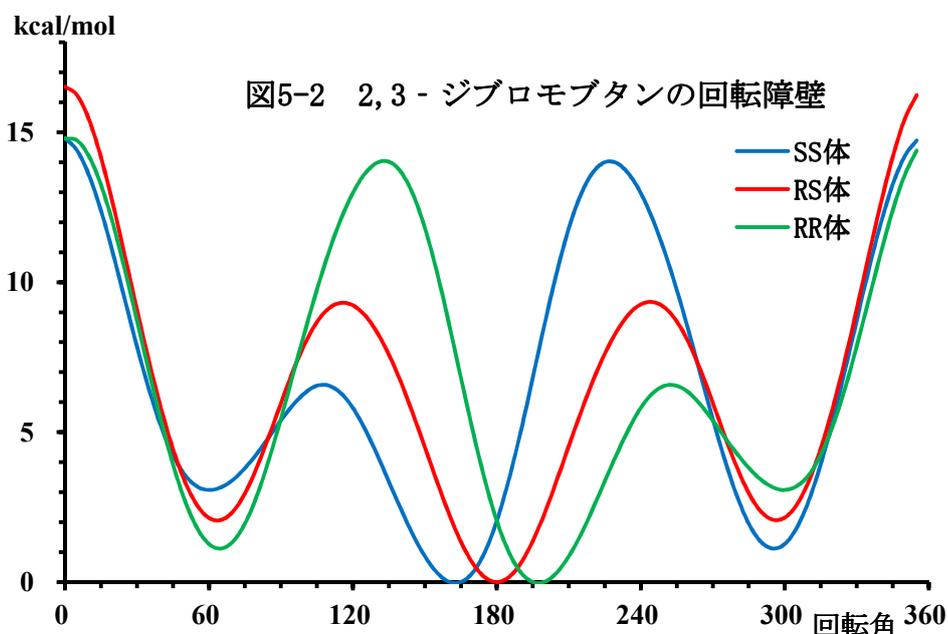
図5-1 2,3-ジブロモブタンの安定構造

両手や両足のようにエナンチオマーの関係にある2種の物質や組織は足袋や靴や手袋のようなエナンチオマーの関係にある物質や組織に対して異なる相互作用をしますから、それぞれ互いに異なる形態や挙動や性質を示します。このように、エナンチオマーの関係にある物質や組織に対しては異なる相互作用を示すことがエナンチオマーの関係にある1対の物質や組織の特性と考えることができ、組み合わせを含めた複数のエナンチオマーの関係をジアステレオマーの関係と呼んでいます。2,3-ジブロモブタンは互いに隣接した炭素に関してそれぞれ1対ずつのエナンチオマーが存在し、それらのエナンチオマーの組み合わせにより *R,R*-体と *S,S*-体は互いにエナンチオマーの関係がありますが、*R,S*-体(メソ体)を含めてこれらの3種の異性体はジアステレオマーの関係にあります。

第4章で見てきたようにブタンの炭素-炭素結合に沿って回転させるときに、メチル基と水素原子の相互の距離が変わり、van der Waals力などの相互作用によるエネルギーの変化も異なってきます。ブタンの隣り合う2個の炭素原子にはそれぞれ3個ずつの原子や原

子団が結合していますから、回転角  $\theta$  を変化させるとゴーシュ型の時には比較的安定な状態ですが、嵩高いメチル基がアンチ型るときよりはわずかながら不安定になります。ブタンの中心炭素上に結合した 1 個の水素原子がそれぞれ臭素原子で置き換えられた 2,3-ジブロモブタンを炭素-炭素結合に沿って回転させるとき、嵩高さの異なる原子や原子団の間の相互作用はさらに複雑に変化します。

2,3-ジブロモブタンは水素原子と臭素原子とメチル基が中心炭素原子と結合していますが、嵩高い臭素原子が最も大きく相互作用しますから、安定な構造は 2 つの臭素原子がアンチ型の配置を取ります。2*R*,3*S*-ジブロモブタン (メソ体) の回転角  $\theta$  を変化させるときに、結合している原子や原子団の間の相互作用によるエネルギー変化を図 5-2 の赤色線に示しますが、臭素原子が互いにアンチ型の配置のときにメチル基もアンチ型の配置になりますから、ゴーシュ型の時と比較してアンチ型の 3 次元的構造は約 2.1kcal/mol 安定と見積もることができます。



2 つの不斉炭素とも *R*-型の配置を取る 2*R*,3*R*-ジブロモブタンでは、臭素原子がアンチ型するときには 2 つのメチル基が臭素に挟まれるようにゴーシュ型の配置を取りますから、図 5-1 (左図) のように臭素-炭素-炭素-臭素のなす平面の片側は大きな原子や原子団が集まり混み合いますが、反対側は小さな水素だけですから比較的隙間があります。図 5-2 の緑色線に示すように炭素-炭素結合が約 15° 時計回りに捻じれて原子や原子団の混み方の偏りの緩和した 3 次元的な構造が最も安定と見積もられます。2 つの不斉炭素とも *S*-型の配置を取る 2*S*,3*S*-ジブロモブタンは 2*R*,3*R*-ジブロモブタンとエナンチオマーの関係にありますから、原子や原子団の配置や混み方もエナンチオマーの関係にあり、図 5-2 の青色線に示すように炭素-炭素結合が約 15° 反時計回りに捻じれた 3 次元的な構造が最も安定と見積もられます。

この2,3-ジブロモブタンの例からも明らかのように、ジアステレオマーの関係にある物質では、一方のエナンチオマーの関係にある部分は他方のエナンチオマーの関係の部分に対して異なる相互作用をしますから、エナンチオマーの関係にある部分の組み合わせによりそれぞれのジアステレオマーの安定な3次元的な構造が異なりますので種々の性質にも影響を与えます。

## 生物を構成する $\alpha$ -アミノ酸は全てS-型

でんぷんや糖類などの糖質と蛋白質と脂質の3種類はあらゆる生物の生命維持のためのエネルギー源になるばかりでなく、細胞などの組織を作る材料にもなる最も大切な物質です。ある種の標準的な微生物の細胞を構成する物質の種類と重さの比を表5-1にまとめました。この表で分るように4500種以上の多種多様の複雑な物質がそれぞれの機能を担って生命活動を維持していますが、水に次いで重さの比が高い成分は約3000種類の蛋白質です。主要構成元素が炭素と窒素と酸素と水素からなる蛋白質は大きな分子量を持つ一群の化合物の総称で、あまり水に溶けませんが長時間にわたり水中で煮ていますと、次第に分解して水に溶ける種々の $\alpha$ -アミノ酸に分解してゆきます。

表 5-1 生体内物質の組成

	重量(%)	種類
水	70	1
蛋白質	15	3000
DNA	1	1
RNA	6	1000
炭水化物	3	50
脂質	2	40
無機イオン	1	12
その他	2	500

牛肉や豚肉などのように動物の筋肉を形作る蛋白質と卵や牛乳に含まれる蛋白質では分解して生成する $\alpha$ -アミノ酸の種類と割合が違います。表5-2には主な食物に含まれる蛋白質の構成アミノ酸の種類とその割合をモル比(%)で表しましたが、簡略化のためにアミノ酸の名前は生物化学の分野の習慣に従い図5-3にも挙げたアルファベット3~5文字の省略符号であらわしておきました。これらの $\alpha$ -アミノ酸の化学構造を比較すると明らかのように、最も簡単な構造のグリシンの炭素に結合した水素の1つが種々の原子団で置き換わった構造を持っていますから、 $\alpha$ -アミノ酸は無数に存在する可能性を持っていますが、蛋白質を分解して生成する $\alpha$ -アミノ酸は主に22種類に限られており、生物の進化や生体物質の生合成されてくる過程に関係したものと思われまます。

これらの22種類の必須アミノ酸の中心炭素原子は水素原子とアミンとカルボン酸の原子団のほかに、対応する水素原子やメチル基(CH<sub>3</sub>)などの種々の原子団と互いの結合の間の角度が109.5°に結合しています。このように中心となる炭素原子に異なる4つの原子や原子団が結合していますから、分子をどのような位置においても3次元的に前後と上下と左右が異なるエナンチオマーの関係が生じてしまい2種類の分子が存在します。蛋白質に関する永年の化学的な研究の結果、蛋白質から分解されてくるグリシン以外の21種類の $\alpha$ -アミノ酸は全てS-型のアラニンと同じ構造を持っていることが分かっていますが、何故そ

のように蛋白質から分解してくる $\alpha$ -アミノ酸が全て *S*-型のアラニンと同じ構造になっているか未だに原因が明らかになっておりません。この謎を明らかにすることが出来れば、多分ノーベル賞を受賞することができるでしょう。

表 5-2 主な食物中の蛋白質の構成アミノ酸 (%)

アミノ酸	全卵	卵黄	牛乳	チーズ	魚肉	食肉	肝臓	大豆	落花生	米	小麦粉	トウモロコシ	馬鈴薯	コーラゲン
Gly	3.6	0.0	3.1	0.0	0.0	6.7	10.7	0.0	6.7	0.0	0.0	0.0	0.0	27.3
Ala	0.0	0.0	0.0	0.0	7.9	8.3	5.3	3.7	4.7	0.0	0.0	0.0	0.0	8.0
Val	6.2	0.0	6.0	6.6	5.1	4.7	5.1	4.5	3.8	5.3	3.5	4.5	4.5	2.2
Leu	7.0	0.0	8.4	6.9	7.3	6.1	6.4	6.1	5.1	6.3	5.3	11.5	7.3	3.2
Ileu	5.5	0.0	5.7	5.6	5.0	4.6	3.7	4.6	3.5	4.0	3.2	4.9	2.8	0.0
Pro	0.0	0.0	0.0	0.0	2.6	5.2	0.0	4.3	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	9.9
Phe	3.8	2.7	3.3	3.9	2.7	3.0	3.7	3.2	3.1	3.0	3.3	3.0	3.6	1.1
Tyr	2.5	3.1	3.3	3.8	2.1	2.2	2.2	2.2	2.4	3.1	2.1	3.3	0.0	0.4
Trp	0.7	0.7	0.7	0.8	0.6	0.7	0.7	0.7	0.5	0.6	0.4	0.3	1.0	0.0
Ser	0.0	0.0	4.1	0.0	3.8	5.7	7.0	4.0	0.0	0.0	4.1	8.1	0.0	2.4
Thr	3.6	2.9	3.9	3.1	3.9	4.2	4.5	3.3	1.3	3.2	2.3	3.1	5.8	1.4
Cys	2.0	1.6	0.8	0.3	1.0	1.0	1.2	1.6	1.3	1.1	1.6	1.2	0.0	0.0
Met	2.7	2.0	2.1	2.3	2.1	2.1	2.1	1.1	0.7	2.2	1.3	2.1	1.7	0.4
Arg	3.8	4.1	2.4	2.1	4.3	4.4	3.8	4.2	6.5	4.1	2.2	2.8	2.9	3.7
His	1.5	1.0	1.7	2.1	1.7	2.1	1.6	1.9	1.4	1.1	1.4	1.6	1.4	0.4
Lys	4.8	3.9	6.0	5.8	6.2	6.8	4.8	4.6	2.1	2.2	1.3	1.6	5.7	2.3
Asp	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	5.9	5.2	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	3.6
Glu	0.0	0.0	14.6	0.0	0.0	10.5	7.2	12.5	11.8	0.0	0.0	0.0	0.0	5.8
Hypro	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	8.1
合計	47.7	22.0	66.3	43.3	56.2	84.3	75.0	62.5	54.9	36.3	32.1	48.0	36.7	80.3

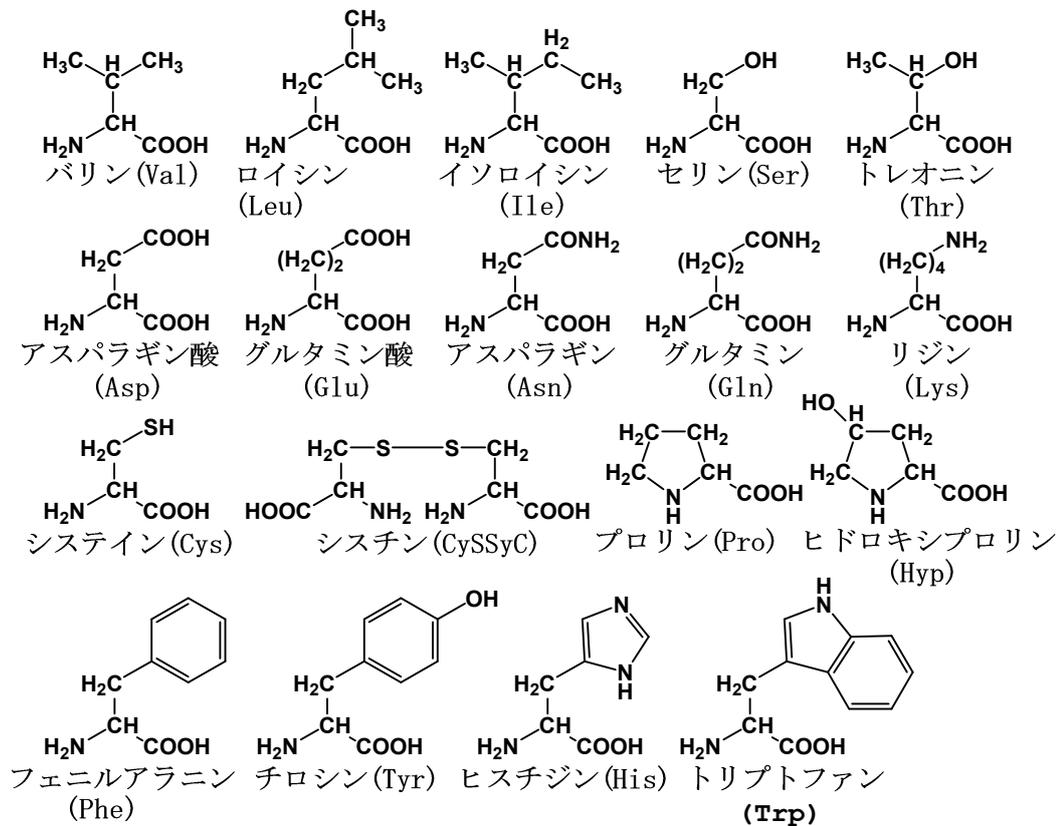


図5-3 必須アミノ酸の構造

蛋白質を水中で煮ていると 22 種類の必須アミノ酸に分解することから、沢山の必須アミノ酸が鎖状に並んでできた構造の物質であることが考えられます。α-アミノ酸はアミン (NH<sub>2</sub>) とカルボン酸 (COOH) の原子団を持っていますが、この 2 つの原子団は水を放出して容易に縮合します。2 つの α-アミノ酸は縮合してペプチド結合 (-CO-NH-) で結ばれますが、生成してきたジペプチドも末端にはまだアミンとカルボン酸の原子団を持っています。同じように、3 つのアミノ酸、4 つのアミノ酸がペプチド結合で結ばれても末端にはアミンとカルボン酸の原子団が残ります。言い換えれば、α-アミノ酸は幾つでもペプチド結合により連続的に鎖状に結合できます。このように多くの α-アミノ酸がペプチド結合で鎖状に結合した物質をポリペプチドと呼んでいます。特に必須アミノ酸が連続的に鎖状に結合したものを蛋白質と呼んでいます。必須アミノ酸が 2 つ結合して出来る可能なジペプチドは 22 x 22 種の組み合わせとなり、n 個の必須アミノ酸が鎖状に結合するときの組み合わせは 22<sup>n</sup> 種となります。n が大きな数字であればその組み合わせは無限にありますから、必須アミノ酸はわずかに 22 種類に限られていますが、無限に近い種類の蛋白質の存在が可能になります。

このように全て S-型の必須アミノ酸がペプチド結合で連続的に結合していますから、前節で推定したように最も安定な状態では蛋白質の鎖が螺子のように一方方向に捻じれます。その上ペプチド結合の間の水素結合により、蛋白質の長い鎖状の分子が複雑な 3 次元的構

造に絡み合っています。また、蛋白質の3次元な構造はグルタミン酸 (Glu) などの酸性側鎖部分とリジン (Lys) などの塩基性側鎖部分の酸塩基相互作用によっても固定されていますし、システイン (Cys) の酸化シスチン (CySSyC) への橋掛け反応により蛋白質の分子構造が安定に固定されます。キモトリプシンはアミノ酸の並び方や分子の大きさやその絡まり方などの3次元な分子の形が最もよく研究され

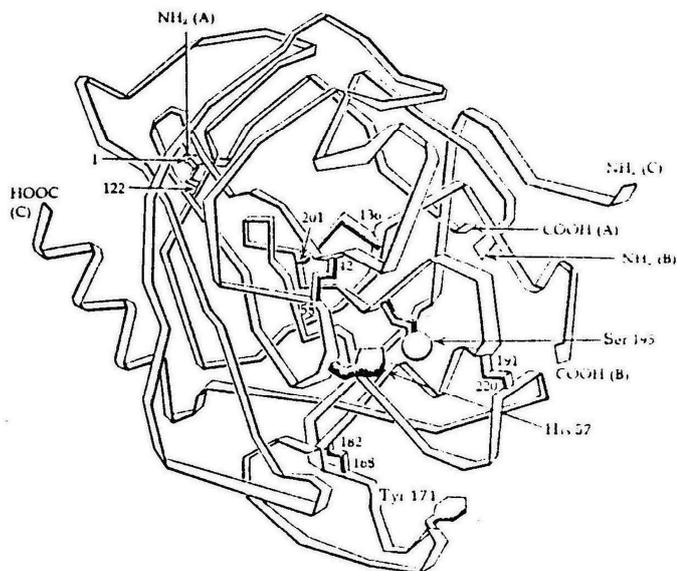


図5-4 キモトリプシンの立体構造

ている消化酵素で、X線結晶構造解析により約240のアミノ酸が結合した蛋白質の鎖の絡まりあった形を図5-4にリボンの塊のように示しましたが、C-末端付近の蛋白質の鎖が螺旋状に捻じれている様子が図の左部分に伺えます。

これらの種々の相互作用により固定されている蛋白質の3次元な構造は約70°C以上の高温においては変化して蛋白質が変性しますから、卵は茹でれば固まります。酸性や塩基性の条件では酸塩基相互作用も変化しますから、牛乳からヨーグルトへの凝固のような蛋白質の変性が起こります。さらに、シスチンの硫黄-硫黄結合の還元剤によるシステインへの切断と、システインの酸化シスチンへの橋掛け組み換えによる蛋白質の3次元な構造の変化は髪の毛のパーマメント処理などに利用されています。

### S-型のアミノ酸だけを触媒する消化酵素

蛋白質はあまり水に溶けない物質ですが長時間水中で煮ていますと、次第に水に溶ける $\alpha$ -アミノ酸に分解して図5-3に掲げた計22種類の $\alpha$ -アミノ酸が生成してきます。これらの $\alpha$ -アミノ酸は最も簡単な構造を持つグリシンの炭素に結合した水素原子の1つが種々の原子団で置き換わったS-型の構造を持っています。室温の純粋な水の中では半分の蛋白質が $\alpha$ -アミノ酸に加水分解するためには300年以上も掛かります。温度を上げてぐらぐら煮れば多少は反応の時間が短縮されますが、それでも蛋白質が実質的に分解するには非常に長時間を要します。酸性あるいは塩基性の水溶液の中では水素イオンあるいは水酸化物イオンが触媒になって、蛋白質の加水分解は飛躍的に加速されます。胃の中はかなり強い酸性になっていますし腸の中は塩基性になっていますから、ある程度は加水分解しやすい条件になっていますが、腸内温度が約37°Cの人間は蛋白質を食べて半日ほどの間に完全に加水分解して $\alpha$ -アミノ酸として体内に取り込まなければなりませんから酸性あるいは塩基

性条件だけでは間に合いません。実際、人間は十二指腸でキモトリプシンなどの種々の加水分解酵素やプロテアーゼを出して、蛋白質の $\alpha$ -アミノ酸への消化を早めています。

前節で取り上げたようにキモトリプシンはアミノ酸の並び方や分子の大きさやその絡まり方などの3次元的な分子の形が最もよく研究されている消化酵素で、食物の蛋白質を加水分解する機構までかなり明らかになっています。キモトリプシンは約240のアミノ酸が鎖状に結合した蛋白質でその先端から57番目にヒスチジン、102番目にアスパラギン酸、195番目にセリンの3種のアミノ酸が連なっています。この240のアミノ酸で構成された蛋白質の鎖がS型のアミノ酸同士の相互作用による螺子のような捻じれ、ペプチド結合の間の水素結合、酸性側鎖部分と塩基性側鎖部分の酸塩基相互作用、硫黄-硫黄結合の橋掛けなどにより絡まりあって大きな口を開けた形の分子になっています。

このキモトリプシンの口はS型のアミノ酸やS型のアミノ酸で構成される蛋白質がぴったりと入り込めますが、R型のアミノ酸やたんぱく質は入り込むことができないような非常に複雑な形をしています。このキモトリプシンの口の中には57番目のヒスチジンの側鎖のイミダゾール環と102番目のアスパラギン酸のカルボン酸と195番目のセリンの水酸基が歯や舌のように突き出していますから、キモトリプシンの口の中に首を入れた蛋白質が丁度そこには歯や舌のようにヒスチジンとアスパラギン酸とセリンの側鎖が待ち構えています。図5-5に示すように、塩基性条件下で解離したアスパラギン酸側鎖にヒスチジンのイミダゾール側鎖を通してセリンから水素イオンが運ばれます。生じたセリンのイオンが近くに取り込まれた蛋白質のペプチド結合に攻撃してセリンのエステルに変換して炭素-窒素結合を開裂します。次いで、同様の機構でセリンエステルは水と反応して加水分解されますから、ペプチド結合がアミノ基とカルボン酸に加水分解されます。このように歯や舌のような3つのアミノ酸の側鎖部分は隣り合うように密接に連携して、塩基性条件で非

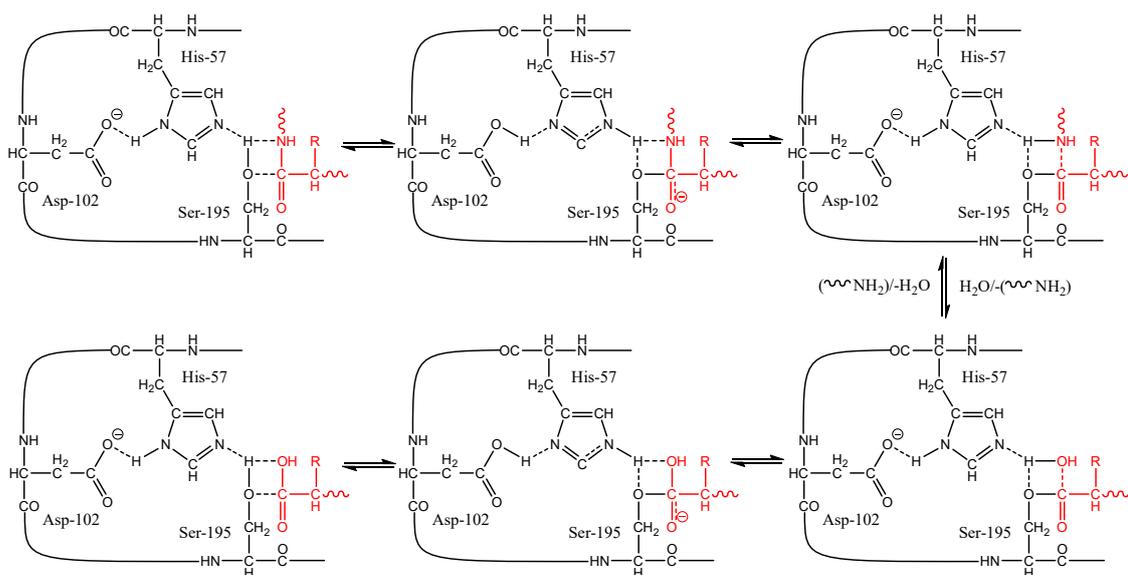


図5-5 キモトリプシンの中での反応

常に速やかに加水分解が進行してゆきます。キモトリプシンの口の中では水素イオンが容易に伝達されますから、この加水分解の反応は蛋白質が口に入る速さに依存し速やかに進行します。

このキモトリプシンやプロテアーゼなどの消化酵素の起こる反応は図5-5で示すように炭素-窒素結合が開裂して炭素-酸素結合に置き換わる平衡反応ですから、 $\alpha$ -アミノ酸から蛋白質へのペプチド結合の生成反応を加速する触媒の働きもします。しかも、キモトリプシンやプロテアーゼなどの消化酵素の口の中には *R*-型のアミノ酸は入り込めませんから、入り込める *S*-型のアミノ酸のみがペプチド結合で連なった蛋白質が生成してきます。人間をはじめ多くの動物は種々の蛋白質を食物として食べ、消化器の中でキモトリプシンなどの消化酵素の助けを借りて全て  $\alpha$ -アミノ酸に分解しますが、分解された  $\alpha$ -アミノ酸は腸で吸収された後に血管を通過して筋肉などの各部に配達されます。動物の各器官のなかにもペプチダーゼが分泌されていますから、配達された  $\alpha$ -アミノ酸はそこで身体に必要な蛋白質として組み直されます。

例えば、血管を通して配達された  $\alpha$ -アミノ酸は筋肉にあるプロテアーゼの触媒作用により、速やかに縮合して蛋白質を形成して筋肉になります。逆に、栄養不足により体内の  $\alpha$ -アミノ酸が不足すると、筋肉などの蛋白質は  $\alpha$ -アミノ酸に加水分解して、より  $\alpha$ -アミノ酸を必要とする器官に供給されます。結果として筋肉が少なくなって痩せていきます。このように牛肉を食べても、大豆を食べても蛋白質のペプチド結合が加水分解され、 $\alpha$ -アミノ酸として腸で吸収され、身体の各部で再びアミンとカルボン酸の原子団が縮合してペプチド結合を結んで蛋白質となり、最終的に筋肉になります。人間の身体の中で起こる蛋白質の変化を総括すると、非常に精巧な機構により牛肉を食べ過ぎると豚のように太ってしまうこととなります。我が家の格言では「**牛を食べると豚になる**」となります。

このようにキモトリプシンの小さな口の中では、決まった位置に歯や舌のようにヒスチジンとアスパラギン酸とセリンの側鎖が待ち構えていますから、*S*-型の  $\alpha$ -アミノ酸だけしか口の中に入ることができませんし、加水分解反応もペプチド生成反応も加速できません。同じ  $\alpha$ -アミノ酸でも *R*-型のアミノ酸は口の中に入ることができませんから、加水分解とペプチド生成反応は進行しません。キモトリプシンばかりでなく種々の加水分解酵素やプロテアーゼも同じような口付きをした形をしていますから、キモトリプシンをはじめとする消化酵素と蛋白質やアミノ酸の関係はあたかも精巧にできた鍵と鍵穴のような関係にあります。日本では自動車の左側通行の規定に伴い安全で快適な運転のできるように赤信号は青信号より右側に位置し、有料道路の料金窓口が右側に設置されていますから、右側に運転席を持つ車は利便性に富み、左側に運転席のある車は適しませんし、小学生に対して「右見て左見て手を挙げて横断歩道を渡りましょう」と教育します。日本の左側通行規定に準じて社会の全ての物事が適合するように、生体内は *S*-型のアミノ酸の世界ですから *S*-型で構成される蛋白質は速やかに消化されたり生成されたりしますが、*R*-型のアミノ酸で構成される蛋白質は全く消化も生成もされません。

## 生物が供給するアミノ酸は全て S-型

動物は動き回って得た種々の食物を消化器官でアミノ酸やブドウ糖や脂肪酸やグリセリンに加水分解して栄養として取り込み、生命の維持と種の保存のために費やしています。しかし、植物はほとんど動き回りませんから、生命の維持と種の保存のための栄養を大気中と地中から得られる原料で自給自足しなければなりません。多くの植物は太陽の光エネルギーにより地中から吸い上げた水と大気中から取り込む二酸化炭素から光合成によりブドウ糖を生成しており、このブドウ糖を酵素や補酵素の働きで糖の解糖反応と呼ばれる複雑な反応により再び二酸化炭素まで酸化してゆき、そのときに発生する反応熱を効率的に生命維持のための活力にしています。この解糖反応の過程は異性化反応や酸化反応や縮合反応や付加反応などの種々の反応が多段階で組み合わせられており、図 5-6 に示す酢酸、乳酸、ピルビン酸、コハク酸、リンゴ酸、オキザロ酢酸など多くのカルボン酸類やアルコール類が反応中間体物質として関与しています。このように生成したブドウ糖は生物連鎖の過程で植物ばかりでなく全ての生物の生命の維持と種の保存のための根源的な物質となっています。

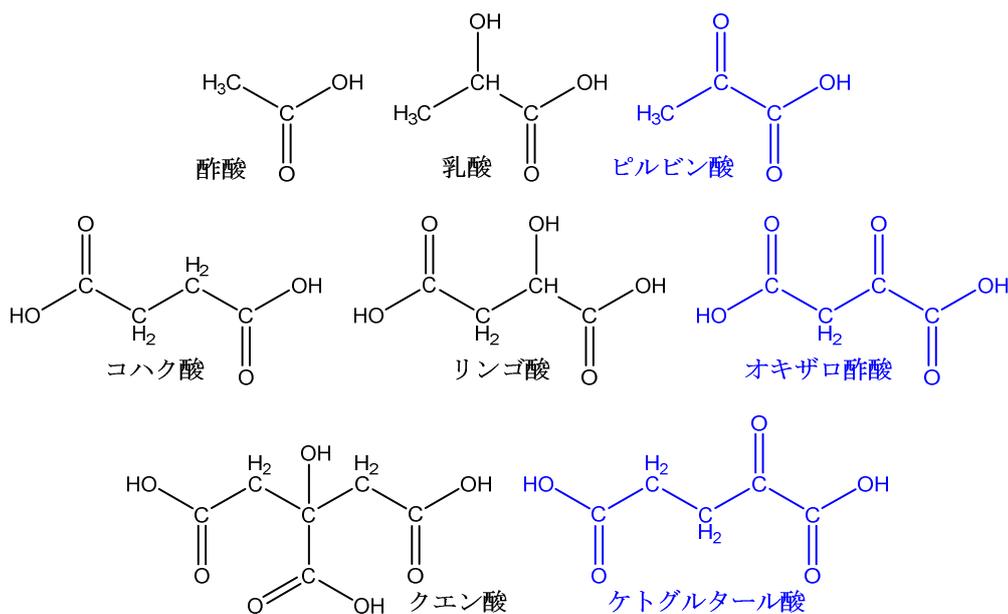
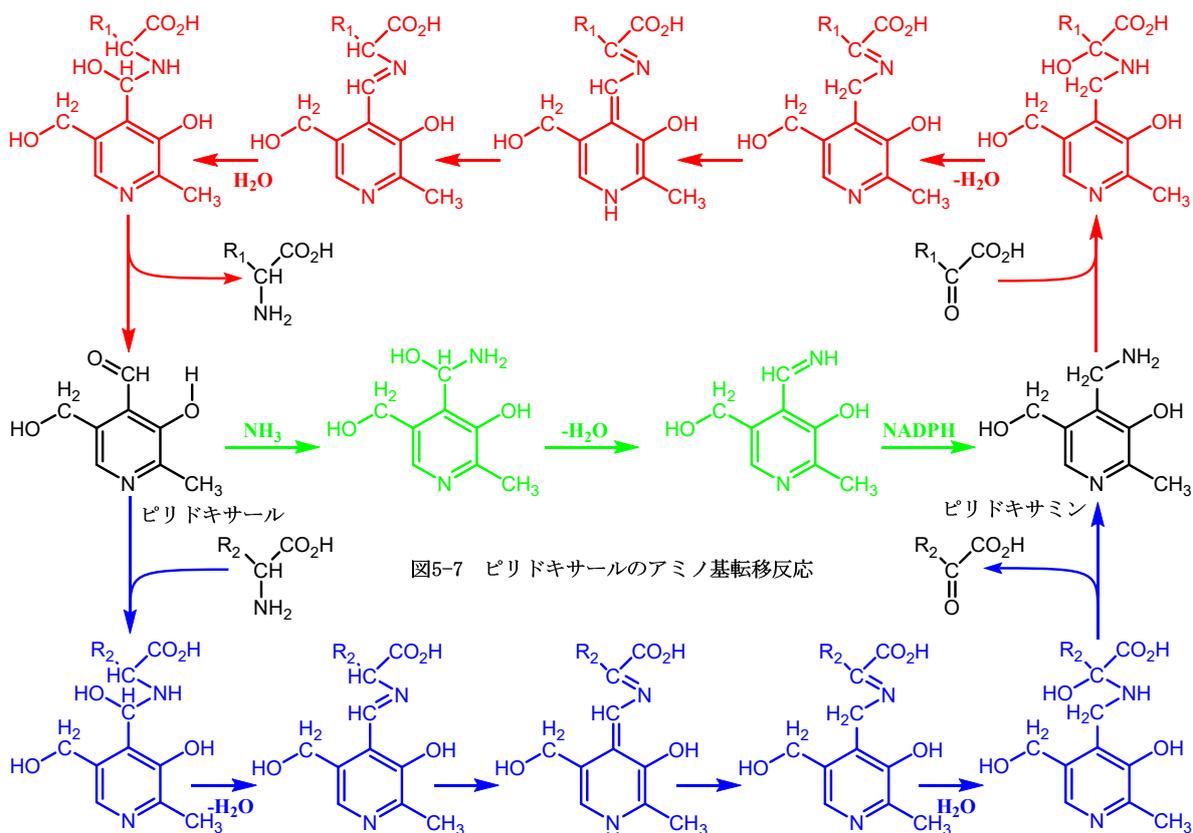


図5-6 解糖反応の反応中間物質

蛋白質はあらゆる生物の生命の維持のためのエネルギー源になるばかりでなく、細胞などの組織を作る材料にもなる最も大切な物質ですが、植物は動き回ることができませんから、解糖反応の過程で生ずる反応中間物質からアミノ酸へ変換し、プロテアーゼなどの酵素により必要とする蛋白質を自給自足しています。ブドウ糖の解糖反応の過程で図 5-6 の青色で色分けした反応中間物質のように、カルボキシル基にカルボニル基 (C=O 原子団) が隣接した部分構造を持つケトカルボン酸と、地中から取り込まれるアンモニウムイオンが反応してアミノ酸が作られています。

ピリドキサルが補酵素として結合したアミノ基転移酵素はキモトリプシンのように



多くのアミノ酸で構成されている蛋白質で補酵素に近接した位置にケトカルボン酸を取り込みます。補酵素のピリドキサールは地中から取り込まれるアンモニウムイオンと図 5-7 の緑色で色分けしたような脱水反応と還元反応の経路でピリドキサミンに変化します。ピリドキサミンはアミノ基転移酵素に取り込まれたケトカルボン酸のカルボニル基との間で、図 5-7 の赤色で色分けした脱水反応と加水分解反応の経路でアミノ基 (NH<sub>2</sub>) を転移させ、アミノ酸を生成するとともにピリドキサールを再生するビタミン B<sub>6</sub> の働きをします。このアミノ基の転移反応は可逆反応ですから、図 5-7 の青色で色分けした経路を経てアミノ酸などのアミノ基がピリドキサールへ転移する反応も進行し、ケトカルボン酸などのカルボニル化合物とピリドキサミンを再生します。

例えば、地中から取り込まれるアンモニウムイオンはピリドキサールと図 5-7 の緑色で示す反応経路でピリドキサミンのアミノ基として取り込まれますが、このピリドキサミンがブドウ糖の解糖反応の過程で生成するケトグルタル酸やピルビン酸やオキサロ酢酸との図 5-7 の赤色で示すアミノ基転移反応を経て、対応するグルタミン酸やアラニンやアスパラギン酸を生成します。アミノ酸の生成の鍵物質となるピリドキサミンはアンモニウムイオン以外に、グルタミン酸などのアミノ酸とピリドキサールからも図 5-7 の青色で示すアミノ基転移反応によりピリドキサミンが再生します。このような生物体内でのアミノ酸の生合成において、多くのアミノ酸で構成された蛋白質のアミノ基転移酵素は補酵素ピリドキサミンと結合していますから、アミノ基転移酵素に一定の位置関係を保ちつつ捕捉さ



促す遺伝子に障害を持つ多くの奇形児が生まれましたので、1961年に医薬品としての認可が取り消され回収されました。

76個のアミノ酸からなる蛋白質のユビキチンは生体内の蛋白質の修復や分解や除去などの種々の重要な機能を持っていますが、これらの機能はペプチダーゼの一種のユビキチンリガーゼと呼ばれる酵素が司っています。その後の研究から、このユビキチンリガーゼにサリドマイドが結合して、ユビキチンの機能を阻害するために催奇性を示すものと考えられています。さらに、*R*-型の異性体のみに催眠作用は現れ、*S*-型の異性体には全く現れないばかりでなく強い催奇性を示すことも明らかにされました。生体内がエナンチオマーの一方の*S*-型のアミノ酸で構成された組織ですから、体内ではエナンチオマーの関係にある*R*-型と*S*-型の2種のサリドマイドは互いにジアステレオマーの関係になり、異なった性質や挙動を示します。左側通行の道路を逆行して右側走行すれば大惨事を引き起こすように、*S*-型のアミノ酸で構築された人間の体内で*S*-型のサリドマイドが作用して不幸な結果が齎されました。

生体内でアミノ酸や蛋白質やブドウ糖はエナンチオマーの関係にある異性体の一方のみを生成しますが、研究室や化学工場などで新規に化学製品を合成する場合にはエナンチオマーの関係にある異性体を選択的に合成することが極めて困難で、通常はラセミ体混合物として製造されます。第6章でエナンチオマーの異性体を選択的な調製についてまとめますが、現在の合成化学的な技術や知識ではかなり困難で多くの工程と経費を要します。発売当初のサリドマイドは*R*-型と*S*-型のラセミ体混合物でしたが、*R*-型の異性体のみを選択的な調製が可能でも、サリドマイドの不斉中心が炭素=酸素二重結合に隣接していますから比較的短期間にラセミ化反応が進行し、睡眠薬や神経性胃炎を抑える医薬品として服用する折にはすでに催奇性を持つ*S*-型の異性体が混在しています。なお、このサリドマイドは骨髄癌やハンセン病の2型らい反応の治療に有効でしたので、医薬品として見直され2008年に再度認可されましたが、服用後の妊娠や出産を制限する付帯条件が付け加えられています。

## エナンチオマーの2種を分離するクロマトグラフィー

東京都豊島区巣鴨のとげぬき地蔵尊に続く門前街は老人の好みに合わせた商品を多く取り揃えた商店が並んでいますから、老人は張り切って買い物をしますが、若者には全く興味がわきませんから、老人と若者では巣鴨地蔵通り商店街を通り抜けてとげぬき地蔵尊に着くまでの時間に差が生じます。また、渋谷区原宿の竹下通りは若者向けの派手な服飾や装身具を扱う店舗が連なっていますから、流行の先端をゆく派手な服飾品や装身具に興味のある若い女性は商品を手に取ってみたりしながらゆっくりと歩きますが、多くの男性は流行にさほど関心がありませんから原宿竹下通りを短時間に通り抜けてしまいます。巣鴨地蔵通り商店街に取り揃えた老人の好みの商品も、竹下通りを飾り付けている服飾品や装身具も通行人の心と大なり小なり相互

作用してその歩みを遅くしてきます。このように通過過程で生じるわずかな相互作用の差により、通過時間に差が生じる現象を原理とした物質の分離精製方法をクロマトグラフィーと呼んでいます。

図 5-9 には物質の分離精製に用いられるクロマトグラフィーの原理を示す模式図を掲げましたが、赤色の小さな分子 A と青色の若干大きな分子 B が狭い通路を通過する

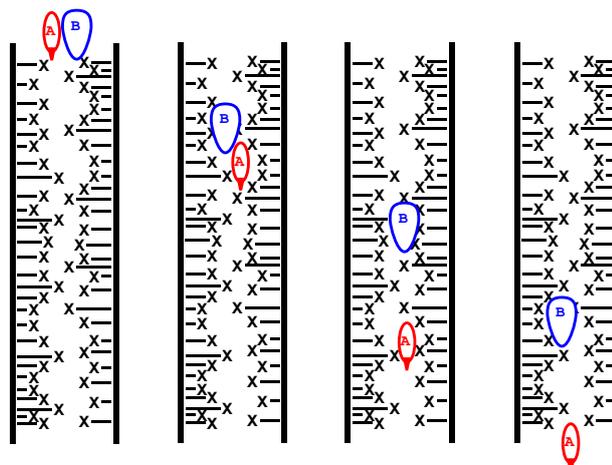


図5-9 クロマトグラフィーの模式図

るときに、通路が狭ければ分子 B は通り難くなり通過に時間がかかります。分子 A と B が通路の内面を覆っている X に対して異なる相互作用をするときにも、その相互作用の小さな分子 A が先行して通路を通り抜けます。実用のクロマトグラフィーには通過する分子の形や溶解度や沸点や吸着性など種々の性質に基づく相互作用の違いが利用されています。また、利用目的や分離精度や分離する物質の質量や物質の状態や通路の物質などにより種々のクロマトグラフィーが考案されています。このようにクロマトグラフィーを利用しますと、類似した性質の構成成分を物質混合物から高純度に分離精製することができます。

新宿駅や池袋駅のように乗降客の多い駅の構内では、朝夕の混雑時には多くの乗降客は習慣的に左側通行を順守して目的地に向かって整然と効率的に乗り換えてゆきます。しかし、この習慣を知らない遠来の客や高齢の客が流れに逆らって右側通行をしますと、目的地への乗り換えに労力と時間を浪費するばかりでなく、効率的な移動を妨げますから多くの乗降客に迷惑をかけます。エナンチオマーの一方となる左側通行の流れの中を、遠来の客が左側通行する場合と右側通行する場合は 2 種のジアステレオマーの関係ですから異なる相互作用を示します。整然と左側通行を順守している駅構内でエナンチオマーの関係にある左側と右側を通行する 2 人の乗降客の間にはジアステレオマーの関係に基づくクロマトグラフィーの原理が働きますから互いに離れ離れになってしまいます。

ブドウ糖は植物が光合成により生産している物質で、分子の中に 4 つの不斉中心を持っています。セルロースやでんぷんはこのブドウ糖が鎖状に連なった大きな分子量の物質ですから、当然セルロースもでんぷんもブドウ糖の不斉中心によりエナンチオマーの一方だけで形作られた物質の塊です。このように蛋白質もセルロースもでんぷんもエナンチオマーの一方だけで形作られた物質の塊ですから、それらを部分的に変化させた誘導体や修飾体もエナンチオマーの一方だけで形作られた物質の塊です。これらのエナンチオマーの一方だけで形作られた物質をシリカゲルやプラスチックのようなクロマトグラフィーの担

体に結合させますと、エナンチオマーの一方だけを持つ光学活性担体を調製できます。この光学活性担体を狭い通路に充填しますと、通路の内面を覆っている X が不斉中心を持つエナンチオマーの一方になりますから、エナンチオマーの関係にある分子 A と分子 B が通過するときにジアステレオマーの関係になりますから相互作用が異なってきて、分子 A は容易に先行して通路を通り抜けますが、分子 B は通り難くなり通過に時間がかかります。結果としてエナンチオマーの関係にある 2 種の異性体がジアステレオマーの関係にある異なる相互作用をして移動速度に差異が生じますから、エナンチオマーの 2 種の異性体を分離するクロマトグラフィーとなります。この光学活性クロマトグラフィーを用いますと、 $\alpha$ -アミノ酸にはエナンチオマーの関係にある R-型と S-型の 2 種類の割合を正確に測定することができます。

### アミノ酸の異性化による白内障と人間の寿命

$\alpha$ -アミノ酸にはエナンチオマーの関係にある R-型と S-型の 2 種類が存在しますが、これらの 2 種類のアミノ酸は全く同じ種類の結合で結ばれていますから、相互の変化において自由エネルギー変化 ( $\Delta G$ ) が認められません。自由エネルギー差の無い両者は図 5-10 に示す反応経路で双方向に互いに変換し、十分な時間の経過とともに R-型と S-型の 2 種類の異性体の成分比がともに 50% のラセミ体で平衡状態に達します。棲息する生物の体内で生命の維持のためのエネルギー源になるばかりでなく、細胞などの組織を作る材料にもなる最も大切な働きをする蛋白質がすべて S-型の  $\alpha$ -アミノ酸で構成され、組織され新陳代謝していますが、生物の死と共に新しいアミノ酸の供給が止まりますからこの異性化反応が開始します。図 5-11 のグラフのように異性化反応の初期には S-型の  $\alpha$ -アミノ酸の急激な減少に連れて R-型の  $\alpha$ -アミノ酸が急激に増加します。この異性化反応は両異性体の間に比較的高い活性化自由エネルギーの障壁が横たわっていますから、アミノ酸の種類により多少異なりますが、室温下の中性条件では S-型のアミノ酸は約 6000 年で 25% 減少し、約 60000 年で平衡状態に達してラセミ混合物になります。

このグラフを利用しますと、例えばシベリアの凍土中から出土したマンモスの蛋白質を構成するアミノ酸が S-型 55% と R-型 45% の割合であったとすれば、そのマンモスは約 20000 年前に生存していたと推定することが出来ます。さらに、この異性化反応は塩基性条件でも高温の条件でも加速されますから、法隆寺金堂に用いられている材木やツタンカ

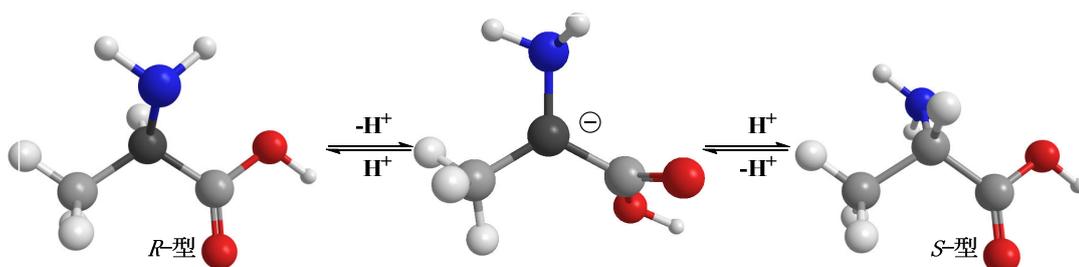
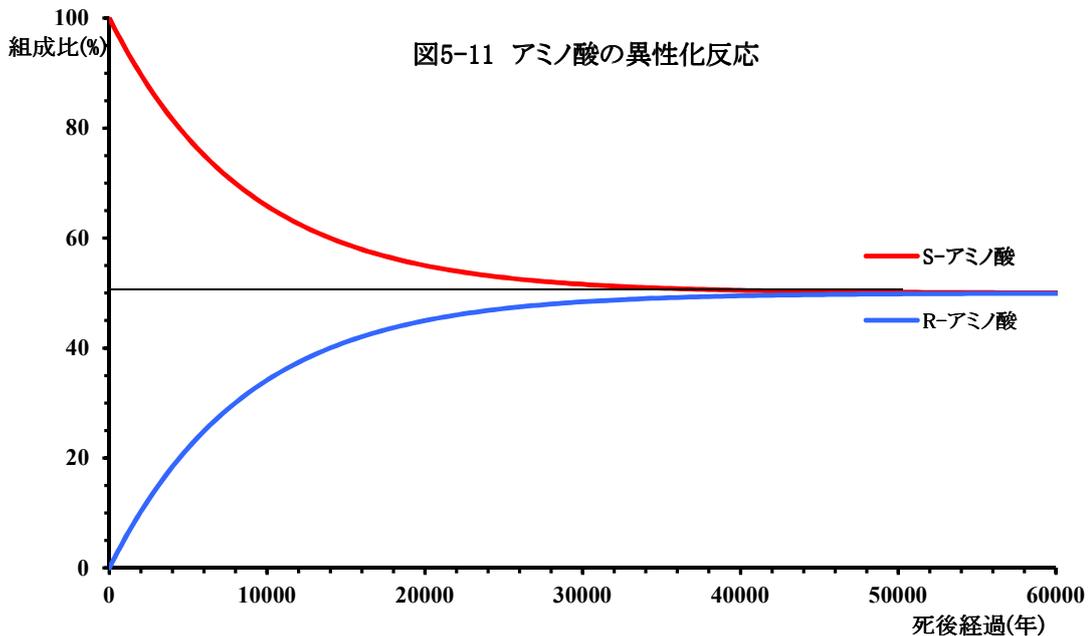


図5-10 アラニンの異性化反応機構



ーメンのミイラに含まれる蛋白質のアミノ酸を前節で見てきた光学活性クロマトグラフィーにより、アミノ酸の両エナンチオマーの割合から材木が切り倒された年代や古代エジプトの気候や歴史を明らかにすることができます。しかし、蛋白質を構成する $\alpha$ -アミノ酸の中で、構造的な要因によりアスパラギン酸のラセミ化反応だけが比較的早い速度で進行します。

京都大学大学院藤井紀子教授はR-型とS-型の2種類の $\alpha$ -アミノ酸の異性体比を光学活性クロマトグラフィーを用いて精密に測定することにより、 $\alpha$ -アミノ酸の生成から経過してきた年月を算出する化学時計について永年にわたり研究されてきました。人間の眼は角膜と水晶体と硝子体で構成される光学系により対象物の光学像を網膜上に結び、光エネルギーにより網膜上で起こるロドプシンの変化を視神経が知覚し、その情報を視覚中枢で整理する機構を持っています。ロドプシンは早い新陳代謝で視力を維持していますが、眼のレンズの働きをする水晶体は新陳代謝がなく、クリスタリンという蛋白質が整然と並ぶことにより、透明性を保持しています。藤井教授はこのクリスタリンを構成する多くのアミノ酸の中のアスパラギン酸の異性化反応により水晶体中のクリスタリンの構造が変化し、整然とした配列が乱され透明度が失われることを見出されました。この新陳代謝しない蛋白質クリスタリンの構造変化により、水晶体は年齢を重ねる間に次第に劣化して黄白色の濁りを帯びてきますから、入射した光が散乱してレンズとしての性能が低下してしまい、白内障と呼ばれる視覚障害を発症します。著者は数年前に白内障を患い非常に視力が低下してしまいましたので、水晶体の蛋白質をポリアクリロニトリルのレンズと交換する手術を受けました。結果として世の中の明暗の差が際立ち鮮明で、しかも白色が本当の白色に見えるようになりました。

生命活動を維持するためには、経年変化により劣化する各器官は補強し更新するように

新陳代謝を繰り返していますが、眼の水晶体は例外的にほとんど新陳代謝をしない器官です。白内障はこの新陳代謝をしない水晶体がアスパラギン酸の異性化反応による構造変化で劣化して白濁する障害ですから、減衰曲線でその機能を失ってゆきます。そのため、白内障は年齢を重ねるにつれて発症の割合が増加し、80歳以上の高齢者はほとんど何らかの形で白内障の症状を引き起こしています。このことから160歳の高齢になれば10~20%まで視力を失うと推定され、本来の眼の機能が100~150年の耐用年限を持っていると考えることができます。

人間の身体は非常に複雑な多くの器官が総合して働くように極めて精巧に良く組織されていますから、生命活動に必要な器官ばかりで不要の働きをする器官は無いと思われます。すべての器官が過不足なく機能している間だけ人間は生命活動を維持することができ、ある器官が機能を失えば他の器官が長い耐用年限を持って機能していても人間は生命を維持できません。当然、すべての個々の器官は本来同じ程度の耐用年限を持っていると思われます。このように考えてきますと、すべての器官が新陳代謝を繰り返して正常に機能しても、100~150年の寿命を持って人間は諸行無常の変化をするものと考えられます。ちなみに、我が家の愛犬は10歳の頃に白内障を発症しましたから、最も長命の犬でも20年を超えることは稀で、7倍の速さで老化することが納得されます。

## 6. 神業に魅せられて

### 神業への挑戦 Cram-Prelog 則

高速道路のような左側通行だけの道路では左側走行は順調にできますが、逆行して右側走行すれば大惨事を引き起こします。同じように生物の体内はエナンチオマーの一方の *S*-型のアミノ酸で構成された組織ですから、体内ではエナンチオマーの関係にある物質や変化は互いにジアステレオマーの関係になり、化学的な性質や挙動も異なってきます。しかし、試験管や化学工場の反応容器の中は右側通行も左側通行もない歩行者天国のように均質で、多くの場合に反応の環境や条件にはエナンチオマーの関係が見当たりませんから、エナンチオマーの関係にある物質や変化もその化学的な性質や挙動に差が生まれません。

第4章で見てきたように、反応前にエナンチオマーの関係にある物質でも喧嘩別れ過程を経るときにはラセミ化してしまい、横恋慕過程を経る **Walden** 反転の変化においても化学的な性質や挙動に差がありませんから、エナンチオマーの関係が維持されるばかりです。また、平面構造の二重結合の分子に対しては左方向から試薬が接近する場合と右方向から試薬が接近する2通りの場合があり、2つの次元が互いに同じで残りの1つの次元が対称的で真逆になる変化ですから、エナンチオマーの関係にある変化と考えることが出来ます。このエナンチオマーの関係の変化は他のエナンチオマーの影響を受けない独立した系では全く均等で差異がありませんから、生成してくる付加物はエナンチオマーの関係にある2種が同量に混合したラセミ体混合物になります。第5章で見てきたように神の創造した全ての生物の組織内では必要とするエナンチオマーの一方の異性体のみをいとも簡単に生合成しますが、人間の未熟な知識と技術を基にした試験管の中の反応では、エナンチオマーの同量で混合したラセミ体混合物しか合成できません。つくづく神業に畏敬の念を抱きます。

この神業に挑戦するように、1950年代の初めに Cram と Prelog ができるだけ神の助けの少ない方法でエナンチオマーの一方を選択的に合成することを試みました。炭素=酸素二重結合(カルボニル基)の炭素に付加反応してアルコール類を与える **Grignard** 試薬は炭素-マグネシウム結合を持つ

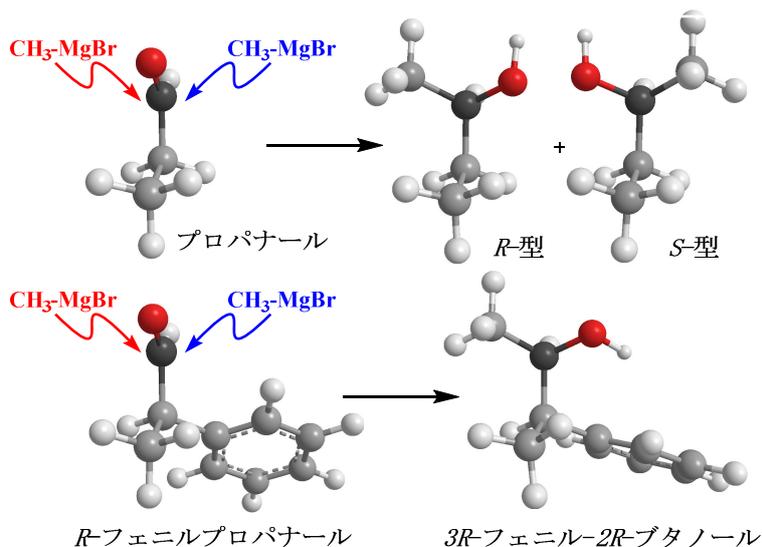


図6-1 プロパナールの反応

非常に反応性の高い試薬の総称で、この Grignard 試薬の反応を Cram は不斉炭素に近接したカルボニル基に対して研究してきました。アルデヒド類はカルボニル基の炭素上に水素原子と炭素で結合する原子団が結合していますから、図 6-1 に示すように前後と上下の次元がそれぞれ異なった平面構造を持っています。このカルボニル基に Grignard 試薬が図 6-1 の赤矢印で示すように左方向から接近する場合と青矢印で示すように右方向から接近する 2 通りの場合は、2 つの次元が互いに同じで残りの 1 つの次元が対称的で真逆になる変化ですから、エナンチオマーの関係にある変化と考えることが出来ます。他のエナンチオマーの影響を受けない独立した系ではエナンチオマーの関係の変化は全く均等で差異がありませんから、プロパナールなどのように不斉中心を持たない平面構造のカルボニル基に対しては 2 方向から Grignard 試薬が均等に接近して反応し、アルコール類のラセミ体混合物が生成します。

このようにカルボニル基の炭素上への Grignard 試薬の接近はエナンチオマーの関係にある変化ですから、フェニルプロパナールのように分子の中に不斉炭素を有しエナンチオマーの関係にある 2 種の異性体が存在するアルデヒド類に対する Grignard 試薬の反応ではジアステレオマーの関係が生じます。例えばメチル基 (CH<sub>3</sub>) とアルデヒド基が同一平面になる *R*-フェニルプロパナールの最も安定な構造では、不斉中心は反応点から約 0.15nm しか離れていませんから、図 6-1 に示すように嵩高いベンゼン環がカルボニル基の右側を被い、小さな水素原子が位置する左側には大きな空間が開けています。Grignard 試薬は極めて容易に赤矢印の方向から接近できますが青矢印の方向からの試薬の接近は容易ではありませんから、赤矢印で示す左側からの反応が優先して進行し、*R*-型の不斉炭素を持った 3*R*-フェニル-2-ブタノールが多く生成します。また、ジアステレオマーの関係にあるこの反応により、*S*-フェニルプロパナールからは 3*S*-フェニル-2*S*-ブタノールが多く生成します。神の助けを

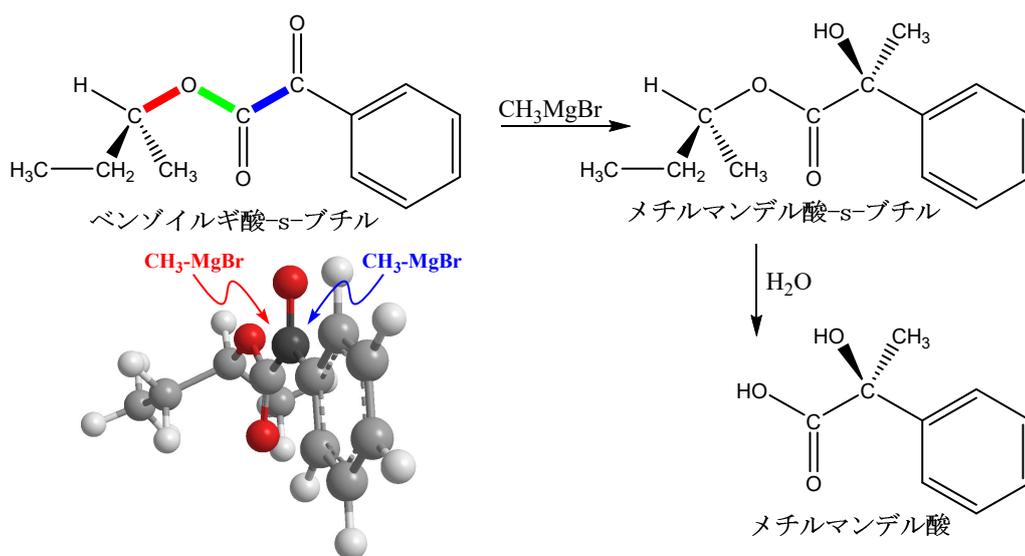


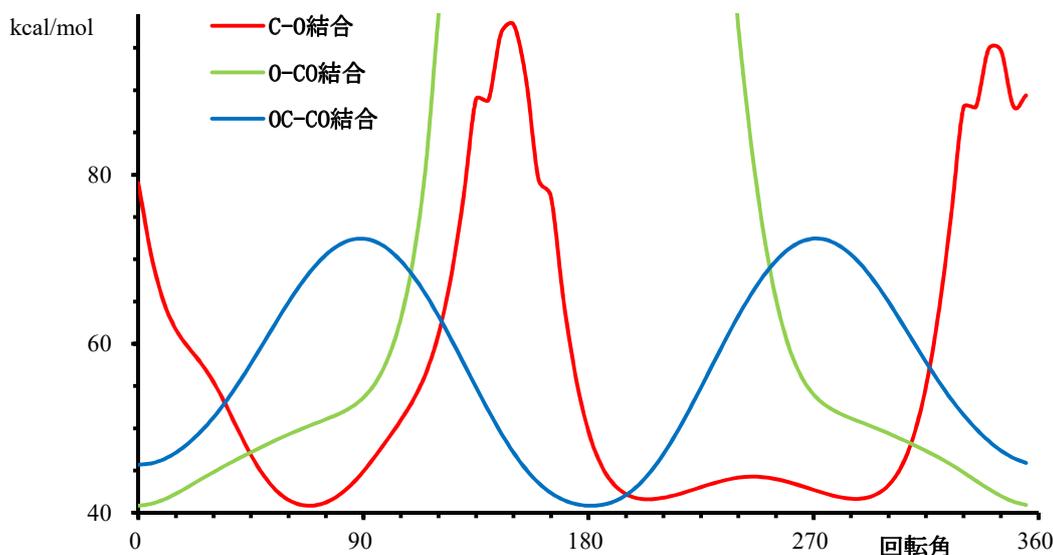
図6-2 ベンゾイルギ酸-s-ブチルの不斉誘導反応

借りて *R*-フェニルプロパナールが用意できれば、カルボニル基からアルコール部分に *R*-型の不斉中心を新たに人為的に作り出すことができます。このように近接する不斉中心の影響を受けて、別の位置に不斉中心を新たに作り出す反応を不斉誘導反応と呼んでいます。

さらに Cram は Grignard 試薬とベンゾイルギ酸エステルのカルボニル基に反応した後に、図 6-2 に示すように不斉誘導の元になる不斉中心を加水分解により取り除き、エナンチオマーの関係にあるマンデル酸誘導体の 2 種の異性体の片方を優先的に合成する試みへ拡張しました。*S*-型の不斉中心を持つベンゾイルギ酸-*s*-ブチルの最安定構造では、図 6-2 の 3 次元球棒モデルに示すようにカルボニル平面の左側が嵩高いエチル基 (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>) で占められ、右側が相対的に嵩の小さなメチル基 (CH<sub>3</sub>) で占められていますから、Grignard 試薬は青矢印の方向から優先的に接近して反応が進行します。さらに、加水分解によりこの不斉誘導を引き起こした *s*-ブチル基を取り除き、新しく産み出された不斉中心によるエナンチオマーの一方の *R*-型のメチルマンデル酸を人為的に選択合成しました。

この Cram の試みで選んだベンゾイルギ酸-*s*-ブチルは図 6-2 に示すように *S*-型の不斉中心と反応点のカルボニル基の間にエステル基が挟まっていますから、不斉中心は反応点から約 0.37nm 離れておりその影響がかなり小さくなります。また、不斉中心と反応点は 1 つの炭素-炭素結合と 2 つの炭素-酸素結合の計 3 つの単結合からなるエステル基で結ばれていますから、それぞれの結合は結合軸に沿って自由回転が可能です。図 6-3 にはそれぞれの結合軸に沿って結合が回転するときの回転角に対する自由エネルギー変化を示していますが、図 6-2 と図 6-3 で緑色で示したエステルカルボニル基とエーテル酸素原子との間の結合は回転により極端に不安定になるためにほぼ固定されていると思われます。青色で示すように反応点のカルボニル基とエステルカルボニル基が回転角 180° で互いに反対に向いた構造で最も安定ですが、同じ側に向いた 0° の構造も比較的安定で多少の存在が期待され

図6-3 ベンゾイルギ酸エステルの軸回転



ます。最安定な  $180^\circ$  の回転角を持つ構造では *R*-型のメチルマンデル酸が主に生成しますが、 $0^\circ$  の回転角の構造では不斉中心が全く反対に影響を与えますから、*S*-型の異性体の生成が期待されます。反応点のカルボニル基とエステルカルボニル基の結合が  $0^\circ$  と  $180^\circ$  の回転角を持つ異性体の混合物の場合にはエナンチオマーの関係にある 2 種のメチルマンデル酸が混合物として生成してしまい、不斉誘導の選択性が低くなります。

不斉中心と酸素を結ぶ赤色の結合は図 6-3 の赤色のグラフで示すように約  $70^\circ$  の回転角のときに最も安定な構造ですが、 $205^\circ$  と  $285^\circ$  の回転角の構造もほとんど同じ安定性を持っていますから、それら 3 つの構造の存在比はほぼ同じ割合になります。図 6-4 に示すようにこれら 3 つの安定な構造は互いに約  $120^\circ$  ずつ回転したものですから、反応点の平面に対して最も嵩高いエチル基も約  $120^\circ$  ずつ回転します。回転角  $68.5^\circ$  の構造では図 6-4 の左側を、 $285^\circ$  では左側をエチル基が被いますから、反応点の平面に対してそれぞれ相反する方向から試薬が接近して反応が進行します。また、 $205^\circ$  の回転角の構造では嵩高いエチル基は平面上に向くために影響を持たず、中程度の嵩を持つメチル基が反応点の左側をわずかに被うのみで両方向から試薬は接近します。酸素原子を不斉炭素と結ぶ赤色で示した結合は自由に回転できますから、不斉誘導の選択性は極めて低下します。不斉誘導の選択性を低下させるこれらの多くの要因により、Cram の試みでは両エナンチオマーの割合を示す尺度となる *Ee* が 10% に満たないものでした。

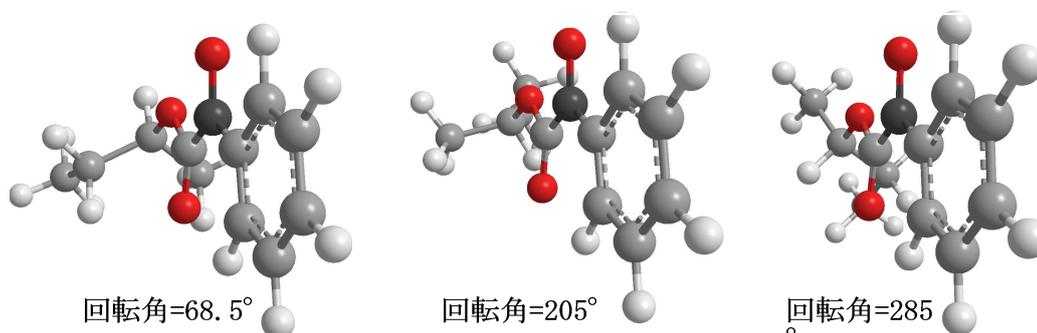


図6-4 不斉炭素-酸素結合の回転異性体

エナンチオマーの関係にある 2 種の異性体の片方を選択的に生み出すことは従来人間の知識や技術では全く成し遂げられておらず、神業と考えられていました。この Cram の試みで用いられた不斉中心を持つ材料は神の恵みによるものでしたが、結果として人間の知識や技術を用いたエナンチオマーの片方の異性体の選択的合成ですから、初めての神業への挑戦と考えられ、Prelog が同時期に試みた類似の反応とともに Cram-Prelog 則としてノーベル賞で認められた合成化学の新しい概念になりました。生物の世界を作り上げた神業ではエナンチオマーの片方の *S*-アミノ酸のみを *Ee* が 99% 以上の選択性を持って合成しますが、人間の知識や技術を用いた Cram と Prelog の試みでは *Ee* がわずかな 10% 以下の選択性を持ってエナンチオマーの片方の異性体が生成したに過ぎませんでしたから、これらの試みは神業に対する初めての挑戦に過ぎず神業からは遠く及ばない幼稚なものでした。

## 橋掛け神業への道半ば

前節で見てきたように、前後と上下と左右が異なる不斉中心の立体的な影響をエナンチオマーの関係にある 2 方向からの反応に反映させますと、不斉中心と反応方向の間にジアステレオマーの関係が生まれますから、エナンチオマーの関係にある 2 種の異性体が異なる割合で生成します。このような不斉誘導反応を引き起こした不斉中心を取り除くことにより、新たに不斉中心を生み出す一連の反応が **Cram-Prelog 則** の概念の基本と考えられます。しかし、反応点から不斉中心までの距離が遠くなりその間を結ぶ結合が自由に回転できれば、不斉中心の反応点に対する影響の方向も大きさも変化しますから、不斉誘導の選択性が低下してしまいます。また、不斉誘導の元になった不斉中心を取り除く反応が高温で長時間の激しい条件では、新たに生成した不斉中心のラセミ化反応が副反応として起こり易くなり、結果として不斉誘導の選択性の低下に繋がります。人間の知識や技術を用いた **Cram** と **Prelog** のこの試みは神業に対する初めての挑戦でしたが、神業からは遠く及ばない幼稚なものでした。その後、**Cram-Prelog 則** の概念を基に種々の工夫や改良がなされて、エナンチオマーの片方の異性体の合成における選択性の向上など神業に近付こうとする多くの努力が続けられました。

不斉中心と反応点を結ぶエステル結合は構成する 1 つの炭素-炭素結合と 2 つの炭素-酸素結合がいずれも単結合で自由に回転できます。特に、図 6-2 の赤色で示す不斉炭素と酸素を結ぶ炭素-酸素結合の軸回転では、3 つの安定な構造がほぼ同じ程度の割合で混在しますから、不斉中心の立体的な差異が不斉誘導に複雑に影響して選択性の低下をもたらしています。エステル結合の代わりに、不斉中心と反応点をアミド結合で結びますと、窒素原子上に 2 種類の原子あるいは原子団を導入できますから、相当する不斉中心と窒素を結ぶ炭素-窒素結合の軸回転

を制御できます。ピロリジンは図 6-5 に示すように窒素原子を  $-(CH_2)_4-$  で橋掛けするように結んだ 5 員環の構造を持っていますから、炭素-窒素結合は自由回転ができません。その上、このピロリジン環を持つプロリンは蛋白質を構成する *S*-型のアミノ酸の一種ですから、エナンチオマーの片方の異性体の

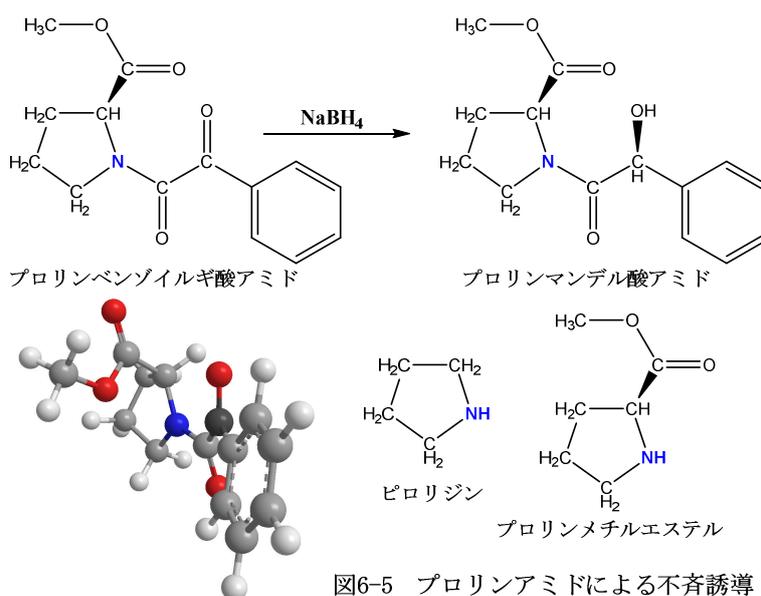


図6-5 プロリンアミドによる不斉誘導

みを不斉誘導反応に容易に利用することができます。図 6-5 に示すようにメチルエステルの原子団がプロリンベンゾイルギ酸アミドの反応点の左側を覆っていますから、水素化ホウ素ナトリウムで還元してプロリンのマンデル酸アミドを生成する反応では新たに生成したアルコール部分の不斉選択性は Ee が 69%に向上しました。

しかし Cram の試みでは不斉中心と反応点を結んでいるエステル結合が容易に加水分解しますから不斉誘導後に不斉中心を比較的温和な条件で除去できますが、アミド結合は相対的に加水分解し難い安定な結合ですから、より過激な反応条件でなければ不斉中心を取り除くことができません。試薬が異なりますから一概に Cram の試みと比較できませんが、このように結合軸の回転を制御することにより不斉誘導反応の選択性を向上させる切掛けが見えたので、このアミド結合を用いて結合の軸回転を抑える一連の反応は神業に半歩近付いたものと思われます。

5 員環で固定したピロリジン環を持つアミド結合化合物をさらに改良展開して、プロリンの代わりに Evans はオキサゾリジノン類を利用して精密合成の分野で実用性を持った不斉誘導反応を開発しました。図 6-6 に示すようにオキサゾリジノン類はウレタン結合 (-N-CO-O-) で結ばれた 5 員環の構造を持っており、アミノ酸から還元と環化縮合の反応により高収率で調製できますから、窒素原子に隣接した炭素を容易に不斉中心にすることができます。プロピオン酸のような脂肪酸から誘導される酸塩化物とオキサゾリジノン類の間をアミド結合で結んだアシルオキサゾリジノン類では不斉中心を持つオキサゾリジノン環が 5 員環に橋掛けされていますから、プロリンのように図 6-6 の赤色で示す不斉炭素-窒素結合の軸回転を固定します。このアシルオキサゾリジノン類は強い塩基性を示すリチウムジイソプロピルアミド ( $\text{Li-N}(\text{C}_3\text{H}_7)_2$ ) によりリチウムエノレートを形成します。このエノレートを形成する反応においては、原料となるアシルオキサゾリジノン類の最安定構

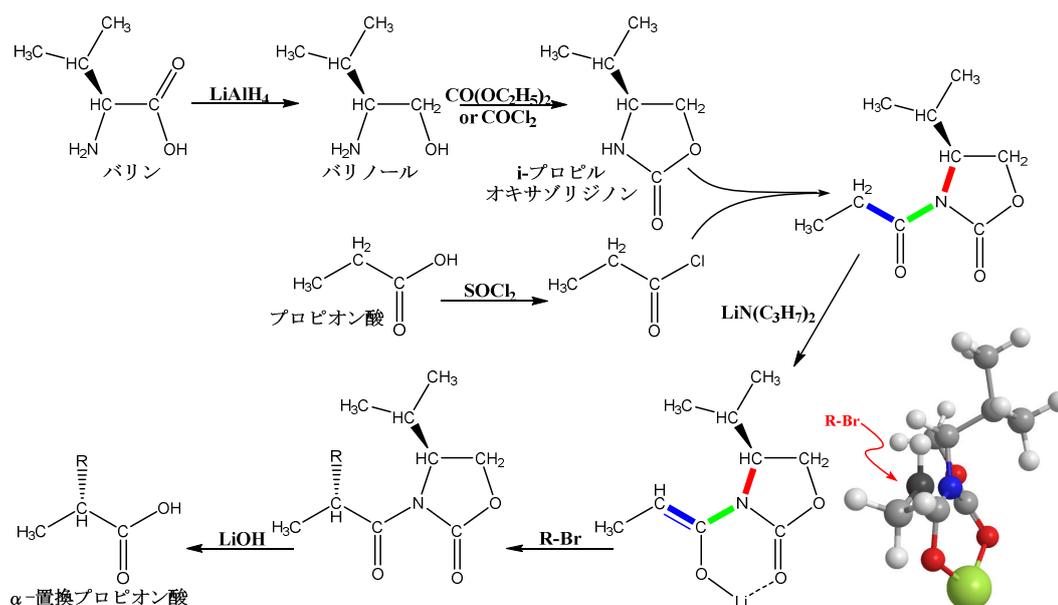
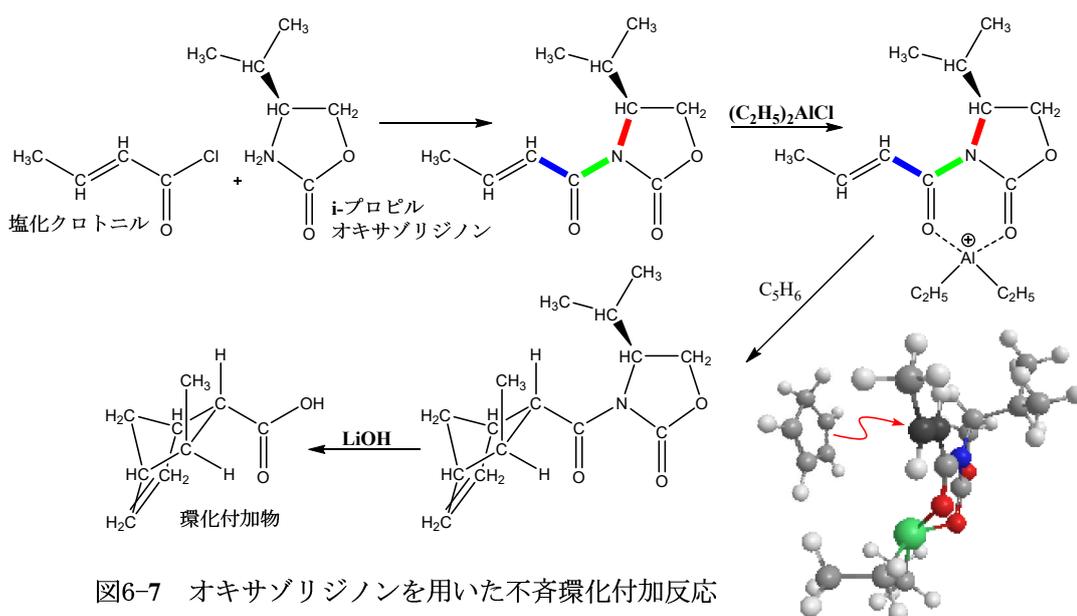


図6-6 オキサゾリジノンを用いた不斉アルキル化反応

造を強く反映しますから、図 6-6 の青色で示す炭素=炭素二重結合は高い選択性を持って E 型 (cis 型) に固定されます。さらに、ウレタン結合のカルボニル基とリチウムとの配位結合による安定化が図 6-6 の緑色で示す炭素-窒素結合の軸回転も固定します。

このアシルオキサゾリジノン類のリチウムエノレートは赤色と緑色と青色の 3 本の結合の軸回転が固定されていますし、バリン由来の *i*-プロピル基が図 6-6 の 3 次元球棒モデルに示すように反応点の右側に大きく覆い被さっています。リチウムエノレートはハロゲン化アルキルやアルデヒドや酸塩化物などの反応試薬と極めて容易に反応しますが、ハロゲン化アルキル (*R*-Br) のような反応試薬の接近は赤矢印のように左側からに限定されていますから、配位結合を切断するとともに高い選択性を持ってエナンチオマーの片方の異性体が不斉誘導されます。その上、ウレタン結合の窒素原子に結合したカルボニル基が非常に加水分解し易いため、温和な反応条件でオキサゾリジノン環を取り去ることができますから、新たに生成した不斉中心のラセミ化が抑えられます。そのため、この Evans の開発したアルキル化反応では新たに脂肪酸の  $\alpha$  位への置換基の導入における不斉誘導の選択性は Ee が 98% に達しました。また、不飽和脂肪酸のオキサゾリジノンアミドは 2 つのカルボニル基が錫やチタンや亜鉛や銅やアルミニウムなどの金属塩化物と配位結合しますから、赤色と緑色と青色の 3 本の結合の軸回転が強固に固定されていますし、図 6-7 の 3 次元球棒モデルに示すようにバリン由来の *i*-プロピル基が反応点の右側に大きく覆い被さっています。そのため反応点の炭素=炭素二重結合の左側からのみシクロブタジエンが接近して反応が進行します。結果として生成する環化付加物の  $\alpha$  位における不斉誘導の選択性は Ee が 89% に達しました。

その後 Evans の成功に触発されて、バリン由来の *i*-プロピル基よりも大きな原子団を不斉中心に導入してより効率的に反応点を覆い被せる試みやアミド化合物から炭素=窒素二重結合化合物など種々の反応への発展の試みなど多くの改良の研究がなされ、不斉誘導の



選択性の点では神業に匹敵するようになりました。

## 神業に近付こうとする努力

第 5 章で見てきたように神の創造した全ての生物の組織内では必要とするエナンチオマーの一方の異性体のみをいとも簡単に効率よく生合成しますが、人間の未熟な知識と技術を基にした試験管の中の反応では、エナンチオマーの同量で混合したラセミ体混合物しか合成できませんでした。この神業に畏敬の念を抱いた Cram と Prelog は過去の知識や技術を用いて、エナンチオマーの必要とする一方の異性体のみを合成する神業に初めて挑戦しました。この Cram と Prelog の試みは神業に近付こうとする道筋を暗示する画期的な概念でしたが、神業からは遠く及ばない幼稚なものでした。その後、Cram と Prelog の概念を基に種々の工夫や改良がなされて、エナンチオマーの片方の異性体の合成における選択性の向上など多くの努力が続けられました。Evans は 5 員環で固定したオキサゾリジノン類をアミド結合化合物として利用して、精密合成の分野で実用性を持った不斉誘導反応を開発しました。その後 Evans の成功に触発されて、多くの改良の研究がなされ不斉誘導の選択性の点では神業に匹敵するようになりました。

不斉誘導の基になる不斉中心から新たに生み出される不斉中心の割合を不斉収率と呼んでいますが、生物の組織内では不斉中心を持つ極めて少量の酵素が繰り返し働いてエナンチオマーの一方の異性体のみを大量に効率よく生合成しますから、不斉中心を持つ 1 つの酵素が新しい不斉中心を多量に生み出す触媒反応で、不斉収率は 500%にも 1000%にも達する不斉中心を増殖する効率の良い反応と考えられます。これに対して Evans の開発した実用性のある不斉誘導反応は選択性の点では神業に匹敵するものですが、1 つの不斉中心からは 1 つの新しい不斉中心しか生み出しませんから、不斉収率が 100%を超えることのない等量反応です。人間の知識や技術を用いた Evans の不斉誘導反応は選択性の点では神業に匹敵するものですが、残念ながら不斉収率の点では神業からはいまだ遠く及ばない不満足なものでした。

Evans が確立した高い選択性を示す不斉誘導反応においては、5 員環の橋懸けにより炭素-窒素結合の軸回転が固定されたオキサゾリジノン環の上に不斉中心を持つアシルオキサゾリジノン類がリチウムやホウ素や錫やチタンや亜鉛や銅やアルミニウムなどの元素とウレタン結合のカルボニル基との間の配位結合により軸回転を固定され、ハロゲン化アルキルやアルデヒドや酸塩化物やジエン化合物などに対して反応活性を向上させます。しかも反応後にはウレタン結合のカルボニル基との間の配位結合が開裂してリチウムやホウ素や錫やチタンや亜鉛や銅やアルミニウムなどの元素は系外に離れてアシル基に戻ります。この反応においては、不斉誘導の基となる不斉中心が原系のアシルオキサゾリジノン類に用意されており、配位結合に関与するリチウムやホウ素や錫やチタンや亜鉛や銅やアルミニウムなどの元素は不斉誘導反応の反応性と選択性を向上させる触媒の働きをしています。これらの種々の元素に結合した配位子は不斉中心を持っていません。

次に、Evans はアシルオキサゾリジノン類を用いた不斉誘導反応を発展させて、不斉中心を持つ配位子を金属元素を挟んで結合させて、不斉収率が 100%を超す触媒的な不斉誘導反応に挑戦しました。前節で見てきたように金属元素と配位することによりアシルオキサゾリジノン類の電子分布が変化しますから、金属元素への配位は反応性を向上させるとともに結合距離や結合角を固定します。そのため配位子と結合した金属元素は反応性と立体選択性を向上させる触媒となりますが、アシルオキサゾリジノン類との配位化合物の形成は早い平衡反応ですから、配位子との間の 3 次元的構造関係を固定できません。

原子半径や電子数や電子軌道の占有配置などは各元素によりそれぞれ個々に異なりますから、多くの金属元素の配位する様式は銅やニッケルやルテニウムや白金の 2 価イオンのように 4 つの配位子が正方形の構造で配位する正方形型、亜鉛や鉄やコバルトや錫などの 2 価イオンやホウ素のように 4 つの配位子が正 4 面体構造で配位する正四面体型、マグネシウム(2 価) やルテニウム(4 価)のイオンやアルミニウムや鉄やクロムやマンガンやコバルトやチタンなどの 3 価のイオンのように 6 つの配位子が正 8 面体構造で配位する正八面体型の 3 種に大別されます。アシルオキサゾリジノン類は配位結合のできる 2 つのカルボニル基により金属元素に対して 2 つの配位子として働きますから、多くの金属イオンは 2 つあるいは 4 つの配位結合のできる配位子と組み合わせられて配位化合物を形成します。

不斉中心を持つ配位子が金属元素を挟んでアシルオキサゾリジノン類と配位化合物を形成するとき、反応性が向上するばかりでなく配位子と反応点の間の 3 次元的構造関係が固定しますから、不斉誘導反応の反応性と選択性を向上させる触媒となります。しかし、アシルオキサゾリジノン類のウレタン結合とアミド結合の異なる 2 種のカルボニル基が金属元素に配位する方向に対して左右が異なりますから、金属元素を挟んで結ばれる配位子の構造により配位結合の仕方が多様になります。アシルオキサゾリジノン類との配位化合物の形成は早い平衡反応ですから、不斉中心を持つ配位子が非対称な構造を持つときにはエナンチオマーの関係にある 2 種の配位化合物が混合物として形成します。配位する部分の間に対称面を持つ配位子は面の左右がエナンチオマーの関係を持っていますから、第 5 章で考えた分子内のラセミ体のようなメソ体の構造になるため、配位子全体として不斉中心を持つことができず不斉誘導反応の触媒になり得ません。配位する部分の間に対称軸を持つ配位子は配位子全体として *R*-型と *S*-型の 2 種のエナンチオマーが存在しますが、金属元素を挟んでアシルオキサゾリジノン類と常に同一の仕方で配位結合しますから 1 種類の配位化合物しか形成しません。そのため、*R*-型と *S*-型の 2 種の配位子に対応するそれぞれ単一の構造を持つ反応中間体になりますから、不斉触媒として働き、高い選択性と不斉収率を持った不斉誘導反応が期待されます。

オキサゾリンはアミノ酸から誘導できる窒素原子と酸素原子を含む 5 員環化合物ですから、窒素原子が配位子として働くとともに隣接する炭素原子を容易に不斉中心として固定できます。不斉中心を持つ配位子として対称軸を持つように 2 つのオキサゾリンを橋掛けた構造のビスオキサゾリン類を用いた、不飽和脂肪酸のオキサゾリジノンアミドとシ

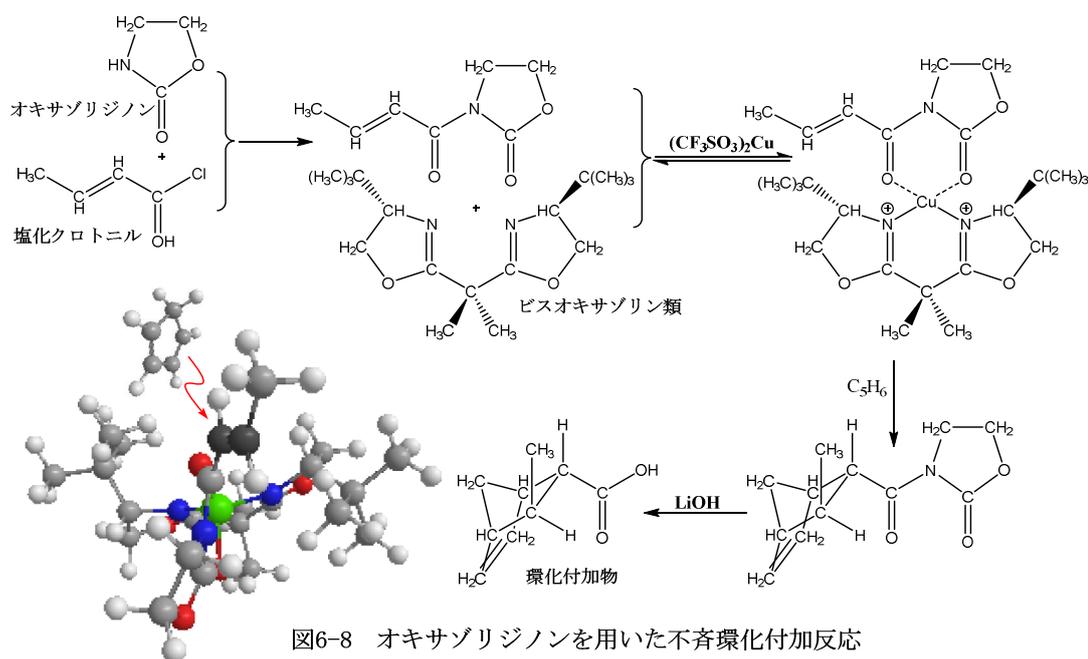


図6-8 オキサゾリジノンを用いた不斉環化付加反応

クロブタジエンの環化付加反応を図 6-8 に示します。ビスオキサゾリン類の不斉中心を形成する原子団に、より大きな立体的効果を持つ嵩高い原子団を選ぶとともに、種々の金属元素により配位する様式が異なりますからアシルオキサゾリジノン類とビスオキサゾリン類を結び付ける最適の金属化合物を選んだ結果、Evans は環化付加反応において不斉収率 2000% で不斉選択性 84% の不斉誘導反応を報告しています。

本書では不斉誘導反応が理解し易いように Evans の神業に対する挑戦を中心に取

り上げて説明を展開してきましたが、神業に近付こうと多くの化学者も種々の工夫を加えて種々の不斉誘導反応に挑戦しています。接触水素化反応は種々の金属元素に配位した水素分子を炭素=酸素二重結合や炭素=炭素二重結合に反応させる極めて汎用性の高い還元反応の手法ですが、水素分子と二重結合が触媒量の金属に配位して非

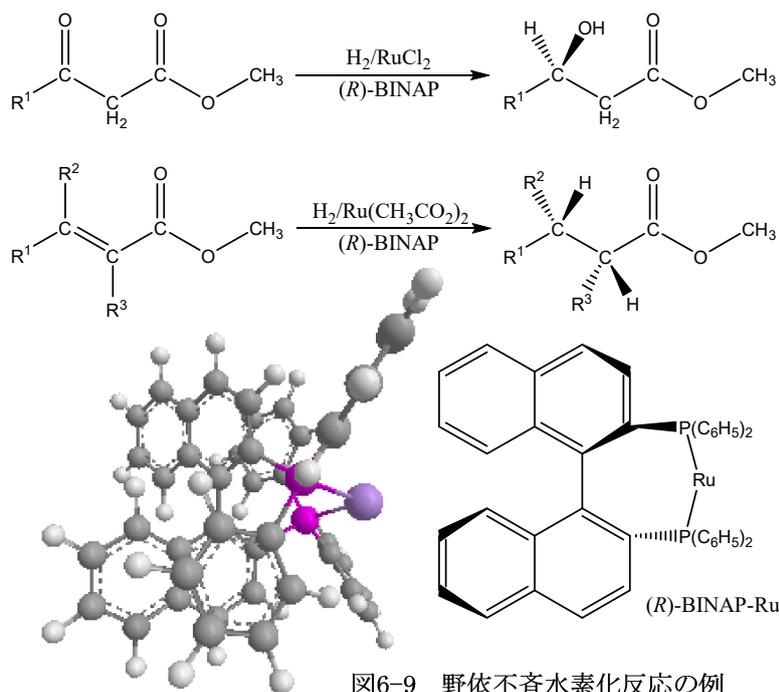


図6-9 野依不斉水素化反応の例

常に接近する中間過程を経て進行する付加反応です。化学の研究の基礎となる周期律表の8~10族に属する鉄やニッケルやルテニウムや白金などの金属元素が水素分子とよく配位するために、この接触水素化反応の触媒として広く用いられています。水素分子と親和性の高いこれらの金属元素を挟んで不斉中心を持つ配位子と二重結合化合物から配位化合物を形成し、そこに水素分子が不斉中心の影響を受けつつ接近しますから、接触水素化における不斉誘導反応が進行します。名古屋大学特別教授の野依教授は不斉中心を持つ配位子として図6-9に示すようにビス(ジフェニルフォスフィノ)ピナフチル (BINAP) を用い、金属元素としてルテニウムやロジウムを用いた接触水素化反応により、二重結合化合物の不斉還元成功しました。一例として図に掲げた炭素=酸素二重結合や炭素=炭素二重結合に結合する  $R^1$  や  $R^2$  や  $R^3$  に種々の原子や原子団を持つカルボン酸エステルにおいても、非常に高い不斉収率と不斉選択性で広く適用できます。その上、エナンチオマーの関係にある *R*-型と *S*-型の2種の実用的に供給可能な BINAP がエナンチオマーの関係にあるそれぞれの生成物を与えますから、この不斉接触水素化反応が汎用性の高い優れた不斉誘導反応と考えられ、野依教授は2001年にノーベル化学賞を授与されました。

Cram と Prelog の試みに始まった不斉誘導反応は Evans の研究の展開で高い不斉収率と不斉選択性を得ることができるようになり、野依教授の成功により一般性と汎用性持つ技術と手法に至りましたが、反応条件などの点では未だ神業に及ばないように思います。

### 神業の神髄に迫れるか？

生体内では *S*-型の  $\alpha$ -アミノ酸で構成されている種々の酵素により *S*-型の  $\alpha$ -アミノ酸を生成していることが蛋白質に関する永年の化学的な研究の結果から分かっています。同じように *S*-型の  $\alpha$ -アミノ酸で構成されている種々の酵素により *S*-型の  $\alpha$ -アミノ酸のみを用いて蛋白質や酵素を合成していますし、*S*-型の  $\alpha$ -アミノ酸で構成された蛋白質のみを分解して *S*-型の  $\alpha$ -アミノ酸を再生しています。生体内のこの関係は鶏と卵の関係と同じで、*S*-型の  $\alpha$ -アミノ酸から *S*-型の  $\alpha$ -アミノ酸を利用するように組織され、その組織から *S*-型の  $\alpha$ -アミノ酸が供給されていますが、しかし生体の組織に繰り込まれた最初の *S*-型の  $\alpha$ -アミノ酸の生成経路は説明されておらず未だに明らかになっておりません。つくづく神業に畏敬の念を抱きますが、神業の神髄とも思われるこの謎を明らかにすることが出来れば、多分ノーベル賞を受賞することができるでしょう。

神業により全ての生物の組織内では必要とするエナンチオマーの一方の異性体のみをいとも簡単に生合成しますが、人間の未熟な知識と技術を基にした試験管の中の反応では、エナンチオマーの同量で混合したラセミ体混合物しか合成できません。Cram と Prelog の試みに始まった不斉誘導反応は Evans の研究の展開で高い不斉収率と不斉選択性を得ることができるようになり、野依教授の成功により一般性と汎用性を持つ技術と手法に至りましたが、これらの不斉誘導反応はジアステレオマーの関係にある影響を利用していますから基因になる不斉中心を必ず必要とします。神業の神髄を明かすことができるのでしょうか。

この神髄への道筋を暗示するような千葉大学の坂本教授の研究をこの章の最後に紹介いたします。

幼稚園の子供が全て内側を向けば互いに右手で隣の子供の左手と手を結べますから両手を広げて手を結び上手に輪が作れるように、同じ形態を持つ仲間は互いに整然と並ぶことができますが、不揃いの形態を持つ仲間同士は整然と並ぶことが困難です。同じようにエナンチオマーの関係にある 2 種の分子は右手と左手のように互いに異なる形態を持っていますから、それらの同量に混ざり合ったラセミ体混合物からでも、その一方の分子同士は安定な結晶を形成しますが、ラセミ体混合物の結晶は形成されてきません。Pasteur は酒石酸のラセミ体混合物からその塩の結晶を作り、虫眼鏡で見ながら結晶の形の違いから負の旋光度( $\alpha$  -12.1°)を示す(S,S)-酒石酸と正の旋光度( $\alpha$  : 12.0°)を示す(R,R)-酒石酸の 2 種の結晶を同じ収率で分離しましたが、エナンチオマーの関係にある 2 種の物質を分離したこの画期的な例はエナンチオマーの一方の分子同士が安定な結晶を形成することに起因しています。

第 4 章で見てきたように、約 80%のブタンは最も安定なアンチ型を採っていますが、残りの 20%のブタンは図 4-7 に示すように後方のメチル基に対して前方のメチル基が右に 60° 捻じれた  $\theta=60^\circ$  のゴーシュ型異性体と、左に 60° 捻じれた  $\theta=300^\circ$  の異性体ですから、これらのゴーシュ型異性体は互いに巻き貝やネジ釘のようなエナンチオマーの関係にあります。このブタンのゴーシュ型とアンチ型の相互の異性化の間に横たわる回転障壁の活性化エネルギーEa は 6kcal/mol より小さいと考えられ、室温付近では相互の異性化反応は容易に進行して平衡状態に達しますから、 $\theta=60^\circ$  と  $\theta=300^\circ$  の両ゴーシュ型異性体は常に等量に混合してしまいます。同じように炭素-炭素単結合で結ばれた 2,2'-ジメチルビフェニルは嵩高い 2 つのベンゼン環が互いに非常に近接してしまうために回転角  $\theta$  が 140° と 220° の状態が最も安定と見積もられ、巻き貝やネジ釘のように 2 つのベンゼン環が互いに捻じれたエナンチオマーの関係にある 2 つの安定な異性体で存在するものと考えられます。これら 2 つの異性体の相互の異性化反応の活性化エネルギーEa は非常に大きく、室温では全く異性化することなく独立した 2 種の化合物として存在します。

式 4-1 を用いて室温における反応速度を算出しますと、活性化エネルギーEa が 25kcal/mol 以下では異性化反応の速度係数 k が非常に大きくなり反応が容易に進行しますが、25kcal/mol 以上では反応速度係数 k が小さくなり反応が容易には進行し難くなります。多少大きな活性化エネルギーEa を持つ物質においても、高い反応温度においては 2 種のエナンチオマーの間の異性化反応の速度係数 k が大きくなり反応が容易に進行してラセミ混合物になります。異性化反応に十分な活性化エネルギーEa の与えられる反応温度においては、エナンチオマーの関係にある 2 種の異性体は容易に平衡状態に達しますから、一方の異性体が系外に移動すると常に平衡状態を保つように異性化反応が進行します。Pasteur の実験のようにエナンチオマーの関係にある 2 種の異性体のラセミ体混合物から一方の異性体の結晶が生成しますと、結晶は系外に移動しますから他方の異性体が平衡

状態を保つように異性化しますし、この結晶が核となって結晶はますます成長します。最終的にはラセミ体混合物から異性化を伴う結晶化により、エナンチオマーの一方の異性体のみが結晶してきます。この方法は

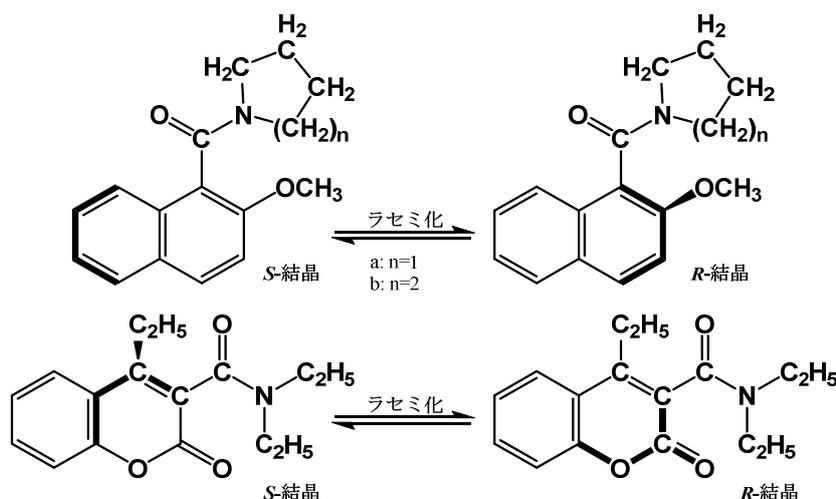


図6-10 芳香族アミドの異性化晶出

異性化鏡像体晶出法(CIET法)と呼ばれ、核になる結晶がエナンチオマーの一方の分子同士の間際の偶然の接近により生まれますと結晶の成長とラセミ体混合物への異性化反応が進行しますから、不斉誘導反応とは異なり基因になる不斉中心を必ずしも必要としません。

坂本教授は異性化反応の活性化エネルギー $E_a$ が適当な大きさを持つ図4-13の4cのピリミジノン類を徐々に結晶化させて、回転異性体の一方の結晶を90%Ee以上の高い不斉選択性で得ています。この結晶化においては基因になる不斉中心を持つ物質を本質的には必要としませんから理論的な不斉収率は無限大になりますが、核となる極めて小さな結晶を加えて結晶の不斉選択性を向上させています。さらに、図6-10に示すような芳香族アミド類のエナンチオマーの関係にある回転異性体を持つ物質についてもエナンチオマーの一方の結晶のみを高い

不斉選択性を持って調製しています。アルデヒド化合物の存在の下ではアミノ酸やその関連物質がラセミ化を容易にすることを応用して、図6-11に示すようにベンツアルデヒドなどを触媒として加えたア

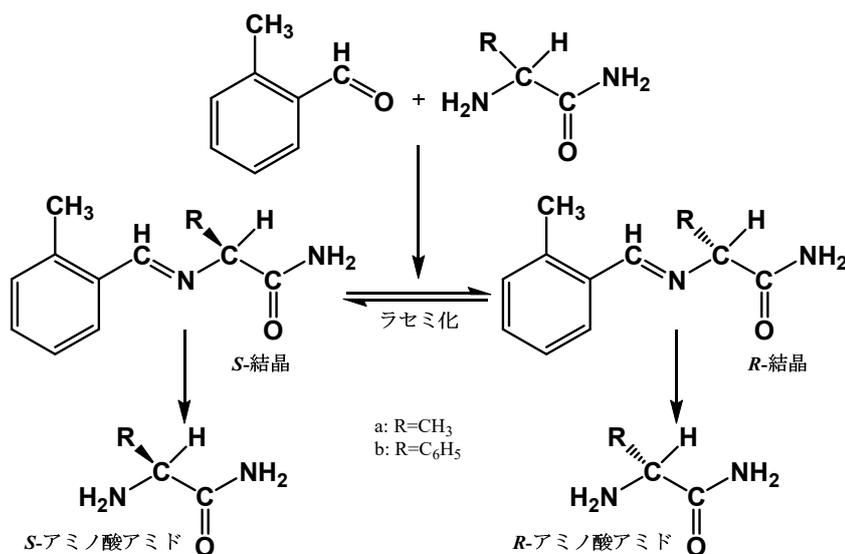


図6-11 アミノ酸 Schiff 塩基を利用したアミノ酸類の異性化晶出

ミノ酸やその関連物質の結晶化により、生物が利用しない入手困難な R-型のアミノ酸やその関連物質の調製などにこの異性化鏡像体晶出法は発展しています。神業の神髄とも考えられる、基因になる不斉中心を用いないエナンチオマーの一方の異性体の合成法の開発が始まったように思います。

## 7. 日常生活に影響する右と左

### 人間社会の右と左

「それでも地球は動く」を意味する *E pur si muove* は 1633 年に宗教裁判で Galileo Galilei が呟いたと伝えられている言葉ですが、この逸話からも分かるように人間の感覚や思考は自己の五感を基にした主観的な視点で形成されますから、客観的な視点で地球が動くとは考え難く多くの人々は太陽が動くと考えてしまいます。頭では客観的な見方を基にした地動説をよく理解できますが、著者は自分の五感を基にした主観的な見方から生まれる感覚で天動説が正しいと感じてしまいます。

客観的には地球上の万物の持つ多様な形態は直交座標あるいは上下と東西南北の 3 つの次元で規定されますが、主観的には上下、左右、前後の 3 つの次元で規定されます。人間は通常地に足を着けて暮らしていますから、これらの 3 つの次元のうちで上下の次元は共通認識として地球の重力の方向を下にすることが多いようです。また、人間にとって五感の中で視覚が最も主要となる感覚ですから、顔の向いている面を前にして感覚や思考を整理します。小学校ではお箸を持つ方を右、茶碗を持つ方を左と教えていますが左利きの子供は混乱しますし、北半球では太陽に向かって太陽の沈む方向を右と教えることもできますが、南半球では太陽が北の空を運行しますから右と左が反対になってしまい必ずしも共通認識になりません。向かい合う自分と相手の間にある物質を説明するとき、自分には右に見えても相手には左に見えますから、互いに右と左が逆の説明になり頭が混乱してしまいます。同じものも視点の違いにより右と左が変化してしまいますから、著者にとっては左右の概念が極めてあやふやに感じられ、子供のときから右と左をしばしば間違えて行動してきました。現在でも自動車の運転中に道案内の人から突然に右曲がりやを指示されますと、考え直す余裕がないままに反対の左の方向に交差点を曲がってしまうことが多々あります。

左右と前後は互いに相関性があり、見る人の視点の違いにより前後が変化しますから、釣られて左右も変化し逆転してしまいます。街の洗濯屋さんの店先で風にはためくクリーニングと染め抜いた幟は表に面した時にはクリーニングと読み取れますが、風向きが変わり裏面が出てくると透けて見えますから左右が逆転しますが、同じように物質を鏡に反射させて見るときにも左右の逆転が起こります。本来の像に対して裏返し透かして見える像や鏡に写して見える像のように上下と前後が同じで左右だけが逆転した関係を鏡像関係、あるいは「反対の」という意味を持つギリシャ語の *enantio* からエナンチオマー (*enantiomer*) の関係と呼んでいます。

手の甲が手前になるようにしますと、左手は腕から時計が回る方向に小指、薬指、中指、人差し指、親指の順に並びますし、右手は反対に親指、人差し指、中指、薬指、小指の順に並びますから左手と右手は左右が逆転したエナンチオマーの関係にあります。また、滝廉太郎作曲の童謡の一節「お正月には凧あげて、コマを回して遊びましょう」と歌われて

いるように、コマは一点を中心に木や金属の塊を回転させる玩具で古くから子供達に楽しまれてきましたが、手前に紐を引くように回しますから右利きの子供のコマは右から左へ左利きの子供のコマは左から右へ回転します。エナンチオマーの関係は実像に対する鏡像や透過像のような虚像ばかりでなく、左右の手や足のように 2 種の物質の間にも多く認められます。さらに、コマの回転方向のように物質同士の相対的な位置関係や動的変化にもエナンチオマーの関係が認められます。

文明の発祥とほぼ同時期に発明されたサイコロは立方体（正 6 面体）の各表面に 1 から 6 までの数字あるいは目が刻印されていますが、上面と前面がそれぞれ 1 と 2 の場合には背面と下面がそれぞれ 6 と 5 に対応し、残りの左右 2 面が 3 と 4 になり上下、前後、左右の表面がそれぞれ合計 7 になるように決められています。左面が 3 で右面が 4 のものと左面が 4 で右面が 3 のものはサイコロの刻印法に則っていますが、これらの 2 種のサイコロはエナンチオマーの関係にあると考えられます。これらの 2 種のサイコロは異なる形態を持っていますが、サイコロの転がり方が重力だけに依存しますから、重心と中心の位置が完全に一致したサイコロは正しく 1~6 の乱数を発生します。エナンチオマーの関係にあるこれら 2 種のサイコロが完全に同じように乱数を発生させる性質を持っていますから、偶然性を基本にした麻雀や双六やバックギャモンなどの遊具や占いばかりでなく丁半博打などの賭博にも 2 種のサイコロがその差異を留意することなく用いられてきました。同じようにコマは回転における角運動量が回転方向に関わらず保存されますから、コマの回転の持続には回転方向による差異が全く認められません。サイコロやコマの例からわかるようにエナンチオマーの関係にある 2 種の物質や組織や運動は独立した環境においては互いに全く同じ性質を示します。

街の洗濯屋さんの店先の幟の表と裏はエナンチオマーの関係にありますから、クリーニングと染め抜いた幟を透かしても同じように見えると期待できますが、エナンチオマーの関係にあるカタカナの中で左右対称なニの字だけが正しいカタカナで、他の文字はカタカナとして読み解けません。カタカナに限らず、ひらがなも漢字もアルファベットも上下と前後が常に規定され、右と左の違いから文字が区別されています。左右の対称性を持たない文字では、当然対応するエナンチオマーが存在しますがその持つ意味は異なります。

両手を広げて手を結び輪を作るとき、全ての幼稚園の子供が内側を向けば互いに右手で隣の子供の左手と手を結べますが、一人でも外側を向いていれば右手と右手、左手と左手で手を結ばなければならず、右手同士や左手同士の手の結び方は右手と左手の結び方とは大いに違った感じを持ちますから問題が起こります。

エナンチオマーの関係の 2 種の物質や組織は互いに同じ性質や能力を示しますが、そのようなエナンチオマーが別のエナンチオマーの関係にある 2 種の物質や組織と互いに影響し合うときには、右-右と左-左と右-左の 3 種の異なる相互作用が生まれます。影響し合っている全体の系を考えれば右-右と左-左は相互作用が同じで互いにエナンチオマーの関係がありますが、右-左の相互作用とは明らかに異なります。このような 2 種のエナ

ンチオマーの関係が互いに影響し合うときに、その全体の系をジステレオマーの関係と呼んでいます。

人間の身体は右手と左手、右足と左足のように目も耳もそれぞれ対になった2つずつの器官がエナンチオマーの関係を持っていますが、非常に繊細にしかも機能的に進化発達してきましたから、その機能や役割を十分に発揮させるために、多くの作業を分業するように左右の手や足が異なる性質や能力を示します。両手と両足の一方は力を要する動作や繊細な動作を得意とし、他方が持続的な動作を得意として全体を支えるように釣合いを保っていますから、右手は比較的攻撃的で行動的に動き、左手は守備的で静的に働きます。著者は左目を瞑ってウィンクをしますし、右利きですからサッカーボールは左足を軸に右足でしか蹴ることができませんし、右手にラケットを持ってテニスをし、右手で箸や鉛筆や鋏を動かして使います。先天的か後天的か定かではありませんが、著者と同じように多くの方は右利きで茶碗を左手に持ち、右手で箸を使って食事をします。人間の身体に対となっている器官は右手と左手のように形態としてはエナンチオマーの関係を保っていますが、性質や能力の点では完全なエナンチオマーの関係にはありません。右利きの人と左利きの方は明らかにエナンチオマーの関係ですから、エナンチオマーの一方の形をした道具や組織や変化に対してジステレオマーの関係による異なる相互作用が生じます。人間社会では右利きの方が多数を占めていますから、右利きの人により好ましい相互作用をするように多くの道具や組織が作られています。

右利きの武士はすぐに抜刀できるように左の腰に刀を差していましたが、左に大きく刀の鑑(こじり)が出張ってしまいます。武士は互いに左側通行をしなければすれ違うときに出張った鑑がぶつかってしまいますから、自然発生的に左側通行が慣わしになってきました。この慣わしを踏襲した左側通行の道路では自動車を運転し易くするために右に運転席を用意しています。さらに、道路に設置された信号は運転席からよりよく認識できるように右側が赤信号と道路交通法で定められています。ヨーロッパ全土の全権を掌握した **Napoléon Bonaparte** が偶然にも左利きであったために、多くのヨーロッパ諸国の社会秩序が左利きの人に有利な右側通行と定められたという説があります。現代では日本やイギリスやオーストラリアなど左側通行を採用している国と、ヨーロッパ大陸の国やアメリカやカナダなど右側通行を採用している国がありますが、エナンチオマーの関係にある左側通行と右側通行をどちらか一方に世界的に統一することはもはや現実的に不可能です。

このように物質や道具や組織や変化がエナンチオマーの関係にある2種の一方であるときには、そのジステレオマーの関係から好ましい相互作用が他のすべての物質や道具や組織や変化に影響します。エナンチオマーの関係にある左側通行と右側通行の国々のなかでは、エナンチオマーの関係にある右利きの人と左利きの人に対してジステレオマーの関係が生まれますから、人々はそれぞれ異なる相互作用や影響を受けられると思われま。しかも、右利きの方が社会の大多数を占めていますから、人々が受ける相互作用や影響は左側通行の国と右側の国ではかなり異なり、機能的にも社会的にも経済的にも国全体とし

て優劣があると思われます。刀を差している武士と短銃を腰に下げた開拓者ではその優劣は逆転しますから、時代とともにその優劣は変化しますし、生活様式や生活習慣や物に対する価値観の違いで優劣は変化します。交通機関の進歩により多くの人や物資が早く移動する現代社会において、左側通行の国々が有利か右側通行の国々が有利か興味深い問題と思います。ナポレオン (Napoléon Bonaparte) は偉大なる功労者か悪名高い暴君か未だ評価が分かれます。

## 分子の右と左

現代の自然科学は地球を構成している万物が非常に多くの分子やイオンの集合によりできているという考えを基礎にしています。原子の結び付きの違いにより異なる形状や性質や機能を示す 5000 万種類以上の分子やイオンが現在までに調べられていますが、同じ分子が集合した物質でも集合する仕方が異なれば水と氷のように非常に異なる性質を示します。さらに物質の集合の仕方により万物は複雑な性質や機能をかもし出しています。

このように万物の根源となる原子は水素とヘリウムを除いてすべての原子の最外殻電子の軌道は 4 個ですから、原子は 0~4 個の原子と結合することが出来ます。炭素原子やけい素原子などの原子では互いに 3 次元的に等間隔になるような方向の 4 個の原子とそれぞれ結合します。そのような 3 次元的に等間隔な 4 方向は正 3 角形で 4 面をなす正 4 面体の重心から各頂点の方向ですから、中心原子を正 4 面体の重心に置くときに各頂点に他の 4 個の原子が結合した構造と考えることができ、その結合角は  $109.5^\circ$  となります。例えば、炭素原子を中心に 4 個の水素原子が結合したメタン ( $\text{CH}_4$ ) は正四面体の重心に炭素原子、各頂点に水素原子が結合した正四面体構造ですが、各原子核の周囲を取り囲んでいる電子で肉付けしますと海岸の防波堤で波止めに使われているテトラポットに似た形になります。

このような正四面体構造をとる原子に結合する 4 つの原子や原子団がすべて異なるときには、分子の前後と上下を同じような位置においても左右が異なってしまいますからエナンチオマーの関係が生じてしまい、原子や原子団の相対的位置が異なる 2 種類の分子が存在します。例えば s-プロモブタンは中心となる炭素原子に水素原子とメチル基 ( $\text{CH}_3$ ) とエチル基 ( $\text{C}_2\text{H}_5$ ) と臭素原子の異なる 4 種の原子と原子団が結合していますから、3 次元的に前後と上下と左右が異なる 2 種の構造が考えられます。これらの s-プロモブタンの 2 種類の分子は右手と左手のように対をなす実像と鏡像の関係にありますから互いにエナンチオマーと考えられ、それぞれ R-s-プロモブタンと S-s-プロモブタンに区別して取り扱っています。

サイコロの転がり方は重力だけに依存しますから、エナンチオマーの関係にある S-型と R-型の 2 種のサイコロは異なる形態を持っているにもかかわらず常に正しく 1~6 の乱数を発生します。このサイコロの例が示すように、エナンチオマーの関係にある 2 種の物質や組織は独立した環境において互いに全く同じ挙動や性質を示しますが、エナンチオマーの関係にある分子においても、融点や沸点や屈折率などの性質には違いがなく互いに区別で

きません。しかし、幼稚園の子供たちが手をつないで輪になって遊ぶときに、一人でも外側を向いていると手を結ぶ感じが異なり問題が起こるように、2種のエナンチオマーの関係が相互に作用し影響し合うときにはジアステレオマーの関係が生じますから分子も異なる性質や挙動を示します。

光は重量を持たないフォトンが1秒間に地球を7周半する速さで走る現象と考えられ、磁場と電場が同期しつつ進行方向に対して直交する振動面を持って振動する波状の変化をしながらエネルギーを伝播してゆきます。進行方向が等しく電場の振動面が揃った偏光では電場と同期して右と左にそれぞれ磁場が振動しますから、その光束はエナンチオマーの関係を持つ2種の電磁波が混ざり合っています。この偏光をエナンチオマーの関係にあるR-体とS-体のs-ブロモブタンにそれぞれ照射しますと、光との間にジアステレオマーの関係にある相互作用が起こり異なる屈折率を示すために、R-体とS-体の両エナンチオマーは絶対値が等しく符号の異なる旋光度を示します。このようにエナンチオマーの関係にある2種の物質は多くの物理的あるいは化学的性質が等しく互いに区別することができませんが、偏光を照射したときに表れる旋光能が異なるために、旋光度の測定がこれら2種を区別する簡便な方法でした。そのためにこれらのエナンチオマーの関係にある物質を光学活性物質と呼び慣わしています。

2,3-ジブロモブタン ( $C_4H_8Br_2$ ) は臭素原子と水素原子とメチル基とブromoエチル基 ( $C_2H_4Br$ ) の4種の異なる原子や原子団が結合した炭素原子が分子内に2つ存在しますから、互いに隣接した炭素に関してそれぞれ1対ずつのエナンチオマーが存在します。それらのエナンチオマーの組み合わせによりR,R-体とR,S-体とS,R-体とS,S-体の4つの異性体が考えられますが、R,S-体とS,R-体は位置を変えるだけで同じ構造になりますから、R,R-体とR,S-体(メソ体)とS,S-体の3つの異性体が存在し、R,R-体とS,S-体は互いにエナンチオマーの関係にあります。非常に嵩高い臭素原子の影響を受けて、これらの2,3-ジブロモブタンは臭素原子が互いに遠い位置の構造(アンチ型)をとっており、他の原子団との相互作用の影響もR,S-体(メソ体)では均等に働きますから、臭素原子同士が炭素-炭素結合に対して $180^\circ$ の回転角を示しますが、S,S-体とR,R-体では異なる相互作用の影響を受けてそれぞれ回転角が $165^\circ$ と $195^\circ$ になるよう左右に捻じれています。この2,3-ジブロモブタンの例からも明らかのように、ジアステレオマーの関係にある物質では、一方のエナンチオマーの関係にある部分は他方のエナンチオマーの関係にある部分に対して異なる相互作用をしますから、エナンチオマーの関係にある部分の組み合わせによりそれぞれのジアステレオマーの安定な3次元的な構造が異なりますので種々の性質にも影響を与えます。

エナンチオマーの一方だけで形作られた物質をシリカゲルやプラスチックのようなクロマトグラフィーの担体に結合させますと、エナンチオマーの一方だけを持つ光学活性担体を調製できます。この光学活性担体を狭い通路に充填しますと、通路の内面を覆っている部分が不斉中心を持つエナンチオマーの一方になりますから、エナンチオマーの関係にある分子Aと分子Bが通過するときにジアステレオマーの関係による異なった相互作用

が働き、分子 A は容易に先行して通路を通り抜けますが、分子 B は通り難くなり通過に時間がかかります。結果としてエナンチオマーの関係にある 2 種の異性体がジアステレオマーの関係にある異なる相互作用をして移動速度に差異が生じますから、エナンチオマーの 2 種の異性体を分離するクロマトグラフィーとなります。この光学活性クロマトグラフィーを用いますと、エナンチオマーの関係にある *R*-型と *S*-型の 2 種類の割合を正確に測定することができます。

## 生物界の右と左

蛋白質と糖質と脂質の 3 種類はあらゆる生物の生命維持のためのエネルギー源になるばかりでなく、細胞などの組織を作る材料にもなる最も大切な物質です。中でも高い成分比を占める蛋白質は構成単位の  $\alpha$ -アミノ酸がペプチド結合で結ばれた大きな分子量の一群の化合物ですから、長時間にわたり水中で煮ていますと次第に分解して種々の  $\alpha$ -アミノ酸に分解してゆきます。牛肉や豚肉などの筋肉を形作る蛋白質と卵や牛乳に含まれる蛋白質と豆類などの植物性の蛋白質では分解して生成する  $\alpha$ -アミノ酸の種類と割合が違いますが、その  $\alpha$ -アミノ酸は主に 22 種類に限られており、生物の進化や生体物質の生合成されてくる過程に関係したものと思われまます。

これらの  $\alpha$ -アミノ酸のなかで最も簡単な構造のグリシンは中心となる炭素原子に 2 つの水素原子とカルボキシル基(-CO<sub>2</sub>H)とアミノ基(-NH<sub>2</sub>)の結合した構造を持っていますが、そのほかの 21 種類の  $\alpha$ -アミノ酸はグリシンの水素原子の 1 つがメチル基(CH<sub>3</sub>)などの種々の原子団で置き換わった構造を持っています。グリシンを除くこれらの  $\alpha$ -アミノ酸は中心となる炭素原子に異なる 4 つの原子や原子団が結合角 109.5° で結合していますから、s-プロモブタンのように分子をどのような位置においても 3 次元的に前後と上下と左右が異なるエナンチオマーの関係が生じてしまいそれぞれ 2 種類のアミノ酸分子が存在します。蛋白質に関する永年の化学的な研究の結果、グリシンを除いて生体の蛋白質を構成する  $\alpha$ -アミノ酸が全て *S*-型の構造を持っていると分かっていますが、何故そのように蛋白質から分解してくる  $\alpha$ -アミノ酸が全て *S*-型になっているか未だに原因が明らかになっておりません。この謎を明らかにすることが出来れば、多分ノーベル賞を受賞することができるでしょう。

植物は動き回ることができませんから、ブドウ糖の分解の過程で生じる反応中間物質と地中から取り込まれるアンモニウムイオンからピリドキサーールが補酵素として結合したアミノ基転移酵素の働きで  $\alpha$ -アミノ酸へ変換し、プロテアーゼなどの酵素により必要とする蛋白質を自給自足しています。動物は植物を食べて蛋白質を摂取し、アミノ基転移酵素の働きで必要とする  $\alpha$ -アミノ酸に変換しています。このように生体内で  $\alpha$ -アミノ酸を生合成している種々の酵素や補酵素は非常に大きな分子量の複雑な蛋白質を主体とし、*S*-型の構造を持つ  $\alpha$ -アミノ酸のみを生成するように特化した性質を持っています。このため棲息する生物の体内では *S*-型のアミノ酸しか生合成されていませんし、*S*-型の  $\alpha$ -アミノ酸のみを

素材として生体内の蛋白質は構成されています。さらに、生体内で消化分解することのできる蛋白質も *S*-型の構造を持った  $\alpha$ -アミノ酸が結合したものに限定されています。

日本の国内では自動車の運行が左側通行を採用しているために、右に運転席を持つ自動車を使い、道路の左側に信号機や道路標識を設置し、「右見て左見て横断歩道を渡りましょう」と小学生に教育しています。エナンチオマーの片方に相当する左側通行を規定したために生じるジアステレオマーの関係の物質や組織や変化が、利便性を持って最も効率的に機能するように日本の社会の組織がすべて左側通行に適するように決められています。同じような合理性に基づき  $\alpha$ -アミノ酸が *S*-型に統一されているために、DNA の 2 重らせん構造も一方に傾れ、多くの哺乳類の心臓が身体の左側で働き、右利きの人が多くなり、*S*-型の  $\alpha$ -アミノ酸しか消化吸収などの生命の維持活動に適していません。

このように神の創造した全ての生物の組織内では必要とするエナンチオマーの一方の異性体のみをいとも簡単に生合成し利用していますが、人間の未熟な知識と技術を基にした試験管の中の反応では、エナンチオマーの同量で混合したラセミ体混合物しか合成できません。つくづく神業に畏敬の念を抱きます。この神業に挑戦するように、1950 年代の初めに Cram と Prelog がエナンチオマーの一方を選択的に合成することを試みました。この Cram と Prelog の試みは神業に近付こうとする道筋を暗示する画期的な概念でしたが、神業からは遠く及ばない幼稚なものでした。その後、Cram と Prelog の概念を基に種々の工夫や改良がなされて、Evans は精密合成化学の分野で実用性を持った不斉誘導反応を開発しました。さらに Evans の成功に触発されて多くの改良の研究がなされ、高い不斉収率と不斉選択性を得ることができるようになり、野依教授の成功により一般性と汎用性を持つ技術と手法に至りましたが、反応条件などの点では未だ神業に及ばないように思います。さらに坂本教授が研究を展開している異性化鏡像体晶出法は基因になる不斉中心を用いないエナンチオマーの一方の異性体の合成法で神業の神髄に迫る道とも考えられます。

本書では人間の生活の中で深く関わっている右と左に関して化学の知識を織り交ぜながら独善的に見てきましたが、基本的な概念や物質の性質への影響などを少しでも深く知ることにより、何か一つでも化学の研究や教育に役立つものが見つけ出せば良いと思っております。また、逆に右と左に関する多くの化学的な技術や知識が快適な日常生活を生み出す助けになれば、本書はさらなる意義を持つことになると思われれます。本書が右と左に関する基礎知識を深める上で貢献できればよいと思っております。

## 索引

- あ**
- R*-型 ..... 54, 57, 58, 79  
 アスパラギン酸 ..... 50  
 アミド結合 ..... 64, 65, 67, 68  
 アミノ基転移反応 ..... 53  
 アミノ酸 46, 47, 48, 49, 50, 51, 52, 53, 54, 55,  
 57, 58, 60, 63, 64, 65, 68, 70, 73, 79, 80  
 アミン ..... 46, 48, 51  
 アルデヒド ..... 41, 42, 61, 66, 67  
 Arrhenius ..... 29  
 アンチ ..... 32  
 アンチ型 ..... 32, 37, 45, 71  
 アンモニウムイオン ..... 52, 53
- い**
- 硫黄-硫黄結合 ..... 49, 50  
 イオン 3, 27, 30, 40, 41, 46, 49, 50, 53, 68, 77,  
 79  
 異性化鏡像体晶出法 ..... 72, 73, 80  
 異性化反応 ..... 37, 38, 52, 57, 58, 59, 72  
 異性体 ..... 33, 34, 37  
 イミダゾール ..... 50
- う**
- ウレタン結合 ..... 65, 66, 67, 68
- え**
- エクリップス ..... 31, 32  
 Sn1 反応 ..... 40  
 Sn2 反応 ..... 40  
*S*-型 ..... 54, 57, 58, 79  
 エスカレーター ..... 26  
 エステル結合 ..... 64, 65  
 X線 ..... 15, 43, 49  
 エナンチオマー ... 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 14,  
 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25,  
 26, 28, 33, 34, 35, 36, 37, 38, 39, 40, 41,  
 44, 45, 46, 54, 55, 56, 57, 58, 60, 61, 62,  
 63, 64, 65, 66, 67, 68, 70, 72, 74, 75, 76,  
 77, 78, 79, 80  
 エナンチオマー過剰率 ..... 36  
 Evans ..... 65, 66, 67, 68, 69, 70, 71, 80  
 塩基性 ..... 49  
 塩基性側鎖部分 ..... 49, 50
- お**
- オキサゾリジノン ..... 65, 66, 67, 68, 69
- か**
- 外殻電子 ..... 30, 77  
 回転異性 ..... 31, 33, 39  
 回転角 ..... 31, 32, 37, 38, 45, 62, 63, 78  
 回転障壁 ..... 71  
 回転方向 ..... 19, 75  
 解糖反応 ..... 52, 53  
 化学時計 ..... 58  
 化学反応 ..... 27, 39, 54  
 鍵穴 ..... 28, 51, 54  
 書き順 ..... 22  
 角運動量 ..... 18, 19, 75  
 可視光線 ..... 15, 16  
 加水分解 ..... 49, 50, 51  
 加水分解酵素 ..... 50, 51  
 刀 ..... 76, 77  
 片刃 ..... 21, 22  
 活性化エネルギー ..... 29, 37, 38, 71, 72  
 活性化自由エネルギー ..... 57  
 Galileo ..... 3, 74  
 カルボン酸 ..... 46, 48, 51  
 鱈 ..... 9, 10

環化付加 .....	66, 69
干渉 .....	40, 42, 43
γ線 .....	15

## き

気体定数 .....	29
北半球 .....	12, 13, 14, 16, 74
軌道 .....	7, 30, 68, 77
キモトリプシン .....	50, 51
逆ねじ .....	11
客観的 .....	3, 4, 6, 7, 8, 16, 74
吸収 .....	51
吸着 .....	56
吸熱変化 .....	28
球棒モデル .....	62, 66
鏡像 5, 6, 7, 8, 12, 14, 15, 16, 19, 37, 74, 75, 77	
共有結合 .....	30, 31, 33, 36

## く

靴 .....	20, 44
Cram .....	60, 62, 63, 64, 65, 67, 70, 71, 80
グリセルアルデヒド .....	41, 43
Grignard .....	60, 61, 62
クロマトグラフィー .....	55, 56
軍手 .....	20

## け

結合エネルギー .....	31
結合角 .....	30, 33, 77
結合距離 .....	30, 43, 68
ケトカルボン酸 .....	52, 53, 54
喧嘩別れ過程 .....	40, 41, 60
原子 .....	3
原子核 .....	30
原子間距離 .....	31, 42
原子番号 .....	34

## こ

航海術 .....	14
光学活性 .....	35, 57, 58, 78
光学純度 .....	36
酵素 .....	49, 51, 52, 53, 54, 55, 67, 70, 79
交通信号 .....	25
ゴーシュ .....	32, 37, 45
ゴーシュ型 .....	32, 37, 45, 71
Copernicus .....	3, 14
コマ .....	17, 18, 19, 74, 75
コラーゲン .....	47
Columbus .....	14

## さ

催奇性 .....	55
サイコロ .....	17, 18, 19, 35, 75, 77
歳差運動 .....	18
催眠作用 .....	54, 55
逆巻き貝 .....	11
坂本 .....	71, 72, 80
サマトリ .....	8
サリドマイド .....	54, 55
酸性 .....	49, 50
酸性側鎖部分 .....	49, 50
サンダル .....	20

## し

ジアステレオマー . 17, 21, 22, 24, 26, 35, 36, 44, 46, 54, 55, 56, 57, 60, 61, 64, 76, 78, 80	
紫外線 .....	15
ジグザグの形 .....	33
脂質 .....	46, 79
質量 .....	56
自動改札 .....	26
磁場 .....	15, 16, 35, 78
ジブロモブタン .....	44, 45, 78

ジメチルビフェニル .....	38, 39, 72
自由エネルギー .....	28, 32, 37, 38
自由回転 .....	62, 64
集合 .....	3, 15, 16, 27, 28, 36, 39, 77
重心 .....	9, 17, 18, 30, 33, 35, 75, 77
主観的 .....	3, 4, 7, 8, 74
酒石酸 .....	41, 43
消化酵素 .....	49, 50, 51
乗車用 I C カード .....	26
食事の作法 .....	21, 23
触媒反応 .....	67
書式 .....	23
心臓 .....	9, 10, 28, 80
新陳代謝 .....	57, 58, 59
振動数 .....	15
振動面 .....	15, 78
振幅 .....	15

## す

水晶体 .....	58, 59
水素結合 .....	48, 50
スタッガード .....	31, 32
スピン量子数 .....	15

## せ

正 4 面体 .....	30, 33, 77
正四面体型 .....	68
静電引力 .....	31
精度 .....	56
正八面体型 .....	68
正方形型 .....	68
赤外線 .....	15
接触水素化 .....	70
絶対温度 .....	29
セリン .....	50
旋光度 .....	35, 36, 78
選択性 ..	63, 64, 65, 66, 67, 68, 69, 70, 71, 80

## そ

相互作用 .....	56
速度定数 .....	29

## た

対称 ..	5, 8, 9, 10, 11, 12, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 33, 34, 35, 37, 39, 60, 61, 68, 69, 75
対面通行 .....	25, 26, 39
太陽の軌跡 .....	12, 13, 16
縦書き .....	22
足袋 .....	20, 44
単結合 .....	38, 62, 64, 72
短銃 .....	24, 77
炭水化物 .....	46
蛋白質 ..	44, 46, 47, 48, 49, 50, 51, 52, 53, 54, 55, 56, 57, 58, 64, 71, 79

## ち

地動説 .....	3, 4, 8, 14, 74
中性子 .....	30
直交座標 .....	74

## つ

通過時間 .....	56
つむじ .....	10, 12, 17, 37

## て

テトラポット .....	27, 30, 77
手の甲 .....	6, 9, 20, 74
手の平 .....	20
出刃包丁 .....	21
手袋 .....	7, 20, 44
電子 .....	30
電磁波 .....	15, 16, 35, 42, 43, 78
天動説 .....	3, 4, 8, 14, 74
電場 .....	15, 16, 35, 78

でんぷん .....	46
<b>と</b>	
投影法 .....	31
刀剣 .....	24
糖質 .....	46, 79
等量反応 .....	67
道路標識 .....	25, 80
時計回り .....	10, 11, 14, 19, 23, 34, 37, 45
<b>な</b>	
Napoléon .....	24, 76, 77
<b>に</b>	
二面角 .....	31
Newman .....	31
<b>ね</b>	
ネジ釘 .....	11, 12, 14, 37, 38, 72
<b>の</b>	
野依 .....	70, 71, 80
<b>は</b>	
配位結合 .....	66, 67, 68
配位子 .....	68, 69, 70
BINAP .....	70
白内障 .....	57, 58, 59
鋏 .....	21, 22, 23, 76
橋掛け .....	49, 50, 64, 65, 69
Pasteur .....	43, 71, 72
発熱変化 .....	28
反転 .....	39, 40, 41, 60
反時計回り .....	10, 11, 14, 19, 23, 34, 37, 45
反応座標 .....	29
<b>ひ</b>	
比重 .....	35, 36
ヒスチジン .....	50

左側通行 .....	7, 24, 25, 26, 39, 51, 54, 55, 56, 60, 76, 80
左利き .....	19, 21, 22, 23, 24, 26, 74, 75, 76
左富士 .....	4
左方向 .....	4, 14, 60, 61
左巻き .....	10, 11, 17
必須アミノ酸 .....	48, 51
ひったくり .....	26
日時計 .....	13, 14
鯿 .....	9, 10
ピリドキサル .....	52, 53, 79
ピリドキサミン .....	53
ピリミジノン .....	72
頻度因子 .....	29, 31, 33, 37
<b>ふ</b>	
van der Waals 力 .....	31, 44
Fischer .....	41, 42, 43
Philolaos .....	3
フォトン .....	15, 78
不斉収率 .....	67, 68, 69, 70, 71, 80
不斉触媒 .....	68
不斉炭素 .....	41, 42, 43, 45, 61, 63, 64, 65
不斉炭素原子 .....	35
不斉中心 .....	34, 37, 55, 56, 61, 62, 63, 64, 65, 66, 67, 68, 69, 70, 78
不斉誘導 .....	62, 63, 64, 65, 66, 67, 68, 69, 70, 71, 72, 80
ブタノール .....	34, 36, 37, 40, 41, 61
ブタン .....	32, 33, 34, 35, 37, 38, 44, 45, 71, 77, 78
沸点 .....	35, 36, 56
ブドウ糖 .....	52, 53, 55, 56, 79
Pfleiderer .....	20
Prelog .....	60, 63, 64, 67, 70, 71, 80
ブロモブタン .....	33, 34, 35, 36, 37, 40, 44, 45, 46, 77, 78, 79

分子 .....3, 27, 77

へ

平衡状態 .....57

平衡定数 .....29

バイゴマ .....19

Bijvoet .....43

ペプチド結合 .....48, 50, 51

偏光 .....16

偏光フィルター .....16

ほ

包丁 .....13, 14, 21, 22

歩行者 .....25, 26, 39, 60

ポリペプチド .....48

ボルト .....11, 12, 37

ま

マイクロ波 .....15

巻き貝 .....11, 12, 14, 37, 38, 72

巻貝 .....10

巻貝 .....37

み

右側通行 .....24, 25, 26, 39, 56, 60, 76

右利き . 11, 19, 21, 22, 23, 24, 26, 28, 75, 76,

80

右方向 .....14, 60, 61

右巻き .....10, 11, 17

南半球 .....14, 16, 74

め

メソ体 .....35

メタン .....30, 33, 77

も

網膜 .....58

や

野球 .....23

ゆ

融点 .....27, 35, 36

よ

陽子 .....30

横書き .....22

横恋慕過程 .....40, 41, 60

ら

Laue .....43

ラセミ . 35, 36, 37, 39, 40, 41, 55, 57, 58, 60,  
61, 64, 66, 67, 68, 72, 80

ラセミ混合物 .....57

螺旋 .....11, 49

り

両刃 .....21

わ

Walden .....41, 60