

2. 野生生活における人間の寿命は 38 歳

ベンゼンは化学的に安定

近年飛躍的に進歩してきた汎用電子計算機や大型電子計算機は記憶素子上の電氣的な ⊕ と ⊖ あるいは磁氣的な N と S の 2 種類の並び方で情報の記憶を行う 2 進法です。現在著者の手元にある汎用電子計算機は 4 つの情報単位をあらかじめ 1 塊にした 64Bit が 1Byte になるように作られており、 2^64 が 18446744073709551616 ですから、1 つの情報単位となる 1Byte は 1.84×10^{19} 通りの中での 1 通りの情報を持つことができます。しかも、この汎用電子計算機には情報保存用に約 1.56×10^{11} Byte が用意されていますから、約 2.9×10^{30} 通りの情報が保存できます。この記憶素子部分が大量に情報を保存しており、汎用電子計算機や大型電子計算機の内部で最も重用な役割を演じていますが、この記憶素子に最も求められることは正確な情報の記憶と伝達のほかに、不意の停電や雷などの大電力の通電においてもその記憶の安全な保持にあると思われま

表 2-1 には 1 つの細胞の中に含まれる化学物質の種類とその重量比を掲げましたが、それぞれの物質がその性質に応じた働きをして生命活動を維持しています。DNA はデオキシリボ核酸 (Deoxyribonucleic Acid) を省略した名前の物質で細胞中に必ず 1 分子だけ含まれており、汎用電子計算機や大型電子計算機の記憶素子部分のように、その細胞の進化の過程や生命活動に必要なすべての情報を記憶し、必要に応じた情報を発信しています。このように生物の進化の過程や生命活動に必要なすべての膨大な情報を収納する役割を果たしている DNA は急激な環境の変化や外的な障害からの記憶情報を安全に保存するとともに、

正確な読み出しと必要に応じた書き換えができなければなりません。DNA が記憶情報を安全に保存し、正確に読み出せるように正常に機能しなければ、全ての細胞はその生命活動を停止して死滅します。記憶情報を必要に応じて正確に読み込み読み出すためには DNA は非常に安定で如何なる反応条件下でも変性や分解の起こり難く、しかも非常に限られた反応条件下でほかの物質と相互作用できる性質が求められます。生物が生命活動を維持し、種を保存するための物質の変化はすべて化学反応によるものですから、本章では初めに DNA に求められるはこのような限られた化学的な性質を示す物質について考えてみましょう。

表 2-1 生体内物質の組成

	重量(%)	種類
水	70	1
タンパク質	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

2 重結合は σ 結合と π 結合の 2 種類の結合で結ばれており、それぞれ結合エネルギーに相当するエネルギー的な安定化が起こります。2 重結合に関与している 4 個の電子のうちから 2 個の電子が関与しなくなると、 σ 結合だけに変化するときには、 σ 結合と π 結合からなる 2 重結合の結合エネルギーから σ 結合のエネルギーに安定化エネルギーが減少しま

す。このことから2重結合と σ 結合(単結合)の結合エネルギーの差はおおよそ π 結合の結合エネルギーと考えることができます。炭素=炭素2重結合の平均的な結合

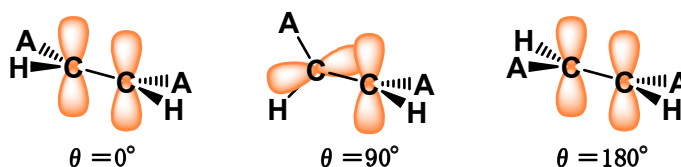


図2-1 回転角と π 電子の重なり

エネルギーが 146 kcal/mol、 σ 結合の炭素-炭素単結合が平均的に 83kcal/mol ですから、炭素=炭素2重結合のうちで π 結合の結合エネルギーは約 63 kcal/mol と見積もることができ、 σ 結合の 83 kcal/mol よりはかなり小さな値と考えられます。

π 結合が結合軸上ではなく直交軸上に存在している π 電子の相互作用によるものですから、結合を構成している2個の原子が結合軸に沿って回転する時には、それぞれの π 電子

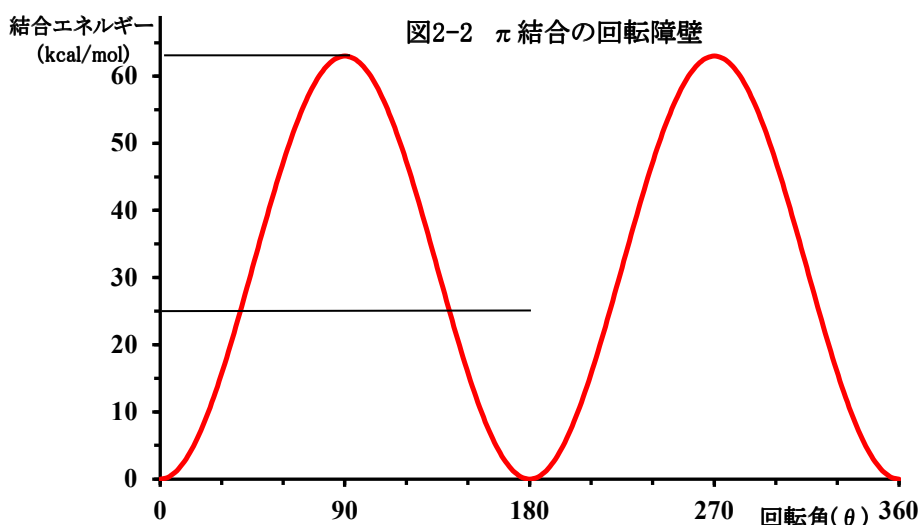


図2-2 π 結合の回転障壁

の軸方向は変化します。図 2-1 に示すようにそれぞれの π 電子の軸方向が一致する回転角 θ が 0° の時にはそれぞれの π 電子は最も近づきますから、最も大きく相互作用します。また、軸方向が逆方向の θ が 180° の時にも π 電子は近づき相互作用は大きくなります。軸方向が直行して θ が 90° の時には全く相互作用しませんから、 π 結合による安定化は起こりません。 π 結合エネルギーを約 63 kcal/mol と見積もることと π 結合の強さが回転角 θ により変化することは縦軸を π 結合エネルギーとする図 2-2 のグラフで表すことができます。

このグラフからも読み取れるように、 π 結合で安定化されている回転角が 0° の状態から、 θ が 90° の状態を経て逆方向の θ が 180° の状態まで回転させる異性化反応には、約 63 kcal/mol のエネルギー障壁を越えなければなりません。

室温 25°Cでは約 25 kcal/mol

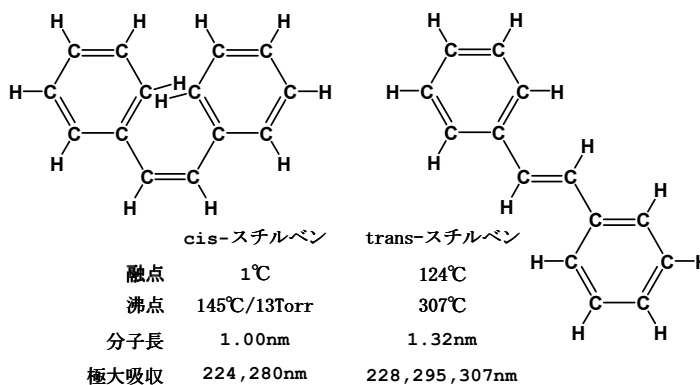


図2-3 cis/trans-スチルベンの比較

程度の熱エネルギーしか供給できませんから、回転に対するこのエネルギー障壁は非常に高いもので、この回転異性化にはかなり高温での加熱を要します。言い換えれば、室温程度の条件では回転角が 0° の状態と回転角が 180° の状態との間の異性化が起こらず、同じ物質でも互いに分離可能な回転異性体として安定に存在することができます。このとき、大きな原子や原子団が互いに 2 重結合の同じ側に結合している回転異性体を **cis 型** (または **Z 型**) と、遠くの側に結合した回転異性体を **trans 型** (または **E 型**) と定義しています。例えば、図 2-3 に示す **cis-スチルベン** と **trans-スチルベン** は炭素=炭素 2 重結合に 2 個のベンゼン環がそれぞれ結合した構造をしています。互いに分離可能でそれぞれの融点や沸点ばかりでなく分子の大きさや光の極大吸収波長の値なども異なる幾何異性体の関係にある 2 種の独立した物質です。

炭素=炭素 2 重結合の平均的な結合エネルギーは 146kcal/mol と見積もられていますが、 π 結合の結合エネルギーが σ 結合よりはかなり小さな約 63kcal/mol と見積もることができますから、 π 結合は容易に反応することを意味します。付加反応は図 2-4 に示す左から右方向への反応例のように、エチレンなどの 2 重結合の π 結合が切断してわずかに発熱しながら代わりに水などの分子が付く反応です。同じように 2 重結合にアンモニア、塩化水素、酢酸、塩素、臭素など種々の分子が容易に付加します。

結合エネルギーの
小さな π 結合と水素の
結合が開裂して、結合エ
ネルギーの大きな 2 つ

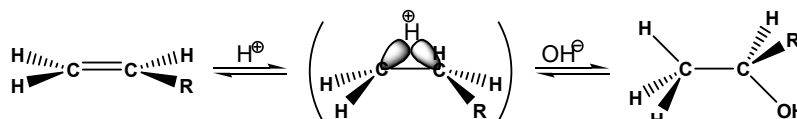


図2-4 付加反応・脱離反応とその中間体

の σ 結合が炭素-水素原子間に生成しますから、最も簡単な炭素=炭素 2 重結合の化合物のエチレンと水素 1 分子は作用してエタンの生成する反応が発熱を伴って進行すると考えられます。しかし、エチレンと水素の気体を混合しても反応は進行しませんから、水素化と呼ばれるこの反応にはエネルギー的に高い峠を越えなければならず、水素が反応し易くなるように白金やパラジウムなどの触媒を用いなければなりません。そのような状況の下で、種々の炭素=炭素 2 重結合の化合物の水素化反応において水素化熱と呼ばれる反応熱が測定されていますので、図 2-5 に示す構造式の化合物についてその水素化熱の値を表 2-2 に掲げました。

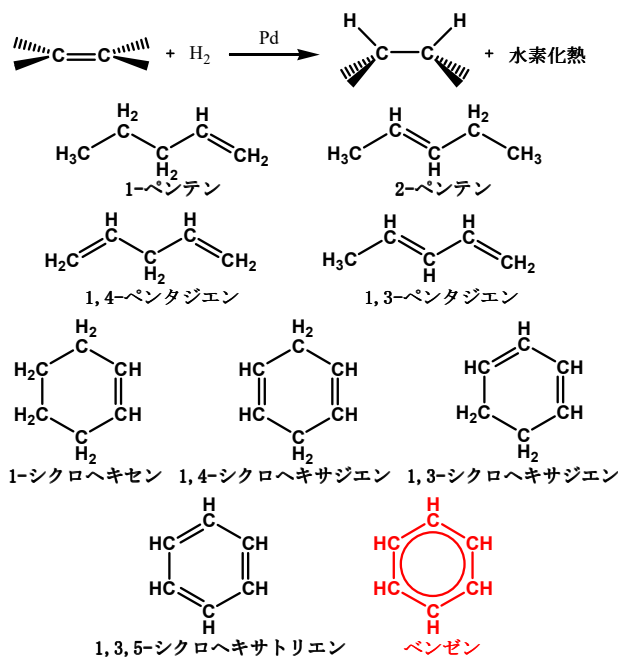


図2-5 アルケン類の水素化反応

表 2-2 共役化合物の分子構造の特徴と水素化熱と共鳴エネルギー

物質名	構造	単結合	2重結合	水素化熱 (kcal/mol)	共鳴エネルギー
		結合距離 (nm)			
エタン	正4面体	0.154		0	0
エチレン	平面 120°		0.134	32.8	0
1-ペンテン	平面 120°			30.3	0
trans-2-ペンテン	平面 120°			27.6	0
cis-2-ペンテン	平面 120°			28.6	0
1,4-ペンタジエン	平面 120°	0.154	0.134	60.5	0
trans-1,3-ペンタジエン	平面 E 型	0.146	0.135	54.1	3.8
シクロヘキセン	平面 120°			28.6	0
1,4-シクロヘキサジエン	平面 120°			57.2	0
1,3-シクロヘキサジエン	平面 Z 型			55.4	1.8
1,3,5-シクロヘキサトリエン	仮想	0.154	0.134	85.8	0
ベンゼン	平面正六角形	0.139	0.139	49.8	35.9

表 2-2 の黄色枠に示すように、エチレンと水素からエタンへの水素化反応は 32.8 kcal/mol の発熱反応ですが置換基の 1 つ結合した種々の炭素=炭素 2 重結合化合物は水素化熱を約 30kcal/mol 発し、2 つの置換基が結合した場合には cis 型では約 29kcal/mol で trans 型に結合した化合物より若干大きな水素化熱を発生します。1 つの炭素原子を挟んで 2 つの炭素=炭素 2 重結合が連なった構造の化合物では表 2-2 の緑色枠で示すように、対応する炭素=炭素 2 重結合の水素化熱を足し合わせた大きさの水素化熱を発生しますから、2 つの炭素=炭素 2 重結合の間の相互作用が認められません。表 2-2 の水色枠で示すように 2 つの炭素=炭素 2 重結合が直接結合した構造の化合物では、対応する炭素=炭素 2 重結合の水素化熱の総和より小さな水素化熱を発生しますから、2 つの炭素=炭素 2 重結合の間に相互作用の存在が認められます。

このように 2 つ以上の 2 重結合が単結合と交互に結合することを共役と呼んでいますが、表 2-2 には標準的な単結合化合物のエタンや 2 重結合化合物のエチレンと比較して、共役した構造を持つ 1,3-ペンタジエンの結合距離と最も安定な分子の構造を掲げておきます。この表から明らかなように、1,3-ペンタジエンの 2 つの 2 重結合はエチレンの結合距離に比較して長く、2 つの 2 重結合を結び付けている単結合はエタンよりも短くなっています。一般に 2 つの原子間の結合エネルギーが大きくなるほど結合距離が短くなりますから、ペンタジエンの 2 重結合に挟まれている単結合は若干の π 結合性を持つことにより、結合エネルギーが大きくなりますが、同時に 2 重結合の π 結合性はエチレンに比較して約 8kcal/mol 小さくなると見積もられます。共役ジエンは図 2-6 に示すように 4 個の炭素原子が σ 結合で結ばれ、それらの炭素原子には直交軸上にそれぞれ 1 個ずつの π 電子が存在し

ています。これらの炭素原子は σ 結合で結ばれて近接していますから、直交軸上の π 電子の側面が重なり合い3つの σ 結合の上に互いに相互作用する2つの π 結合が形作られます。図2-2で示したように π 結合は回転角 θ が 0° または 180° のときに最も強く結びつきますから、このとき2重結合に挟まれている単結合が π 結合性を持って安定化するためには2つの2重結合が同一平面上になければならず、1,3-ペンタジエンの2重結合を構成している10個の原子は2重結合のようにすべて同一平面上に位置する構造をしています。ここで、4個の炭素原子の間に π 結合が拡がり相互作用することにより、1,3-ペンタジエンの場合には総結合エネルギーが

4kcal/molほど大きくなります。このように2つの隣り合った炭素=炭素2重結合の π 結合が相互作用すること

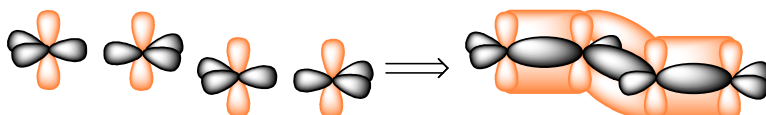


図2-6 4個の π 電子が相互作用する共役ジエン

とを共鳴といい、共役しない2つの炭素=炭素2重結合の水素化熱の総和より小さな水素化熱を発生する結果が説明されます。この共鳴により π 結合が拡がって均一化するとともに増加した結合エネルギーを共鳴エネルギーと呼んでいます。

分子式が C_6H_6 のベンゼンは19世紀に性質が明らかになった極めて安定な物質ですが、炭素原子の原子価が4価であることを考えますと多くの2重結合や3重結合を分子の中に入れていることとなります。Kekuléは3本の2重結合と単結合が交互に共役して6角形に結ばれた1,3,5-シクロヘキサトリエンの構造を考えましたが、表2-2で見られるように共役していない1,4-シクロヘキサジエンの水素化熱がシクロヘキセンの水素化熱の2倍に相当しますから、1,3,5-シクロヘキサトリエンの2重結合が全く共鳴しなければ表2-2の緑色枠で示したようにその水素化熱は85.8kcal/molと仮想されます。しかし、表2-2の赤色枠で示したようにベンゼンの水素化熱が49.8kcal/molと測定されていることから、これら6つの σ 結合の上に互いに相互作用する3つの π 結合が形作られている共役2重結合で共鳴安定化していると考えられます。表2-2に掲げた1,3-ペンタジエンの共鳴エネルギーはわずかに4kcal/molに過ぎませんが、6本の σ 結合の6角形の構造上に3本の π 結合が共役したベンゼンではその共鳴エネルギーが36kcal/molと見積もられます。

図2-7のように6つの炭素原子が σ 結合で環状に結ばれるとき、原

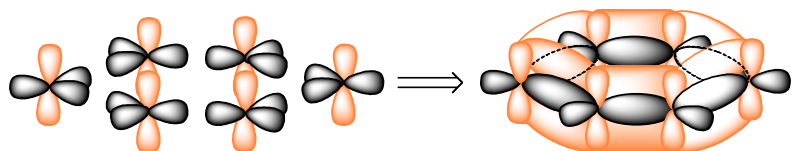


図2-7 平面正6角形のベンゼン環

子上の π 電子はそれぞれ均等に相互作用しますから、ベンゼンの分子の形は正6角形を作ると思われ、電子顕微鏡により実際その正6角形が観測されています。また、図2-2で示したように共役する π 結合が同一平面上に位置するときには最も強く共鳴安定化しますので、ベンゼン環は平面正6角形の6本の σ 結合上に3本の π 結合は拡がり、直交軸上の

π 電子は自由に移動でき、大きな共鳴エネルギーを持って安定化します。表 2-2 に示すシクロヘキサジエンのように平面正 6 角形上に広がる 3 本の π 結合が一部失われますと、この 36 kcal/mol と見積られる大きな共鳴エネルギーを失うために、ベンゼンの π 結合に付加反応の生成物が反って不安定になってしまい、容易には反応が進行しません。結果としてベンゼンは平面正 6 角形の構造を保ち、芳香族性と呼ばれる極めて反応性に乏しく化学的に安定な性質を示します。

正 6 角形のタイルが亀甲模様に平面的に無限に並べることができるように、平面正 6 角形のベンゼン環も平面を保ちながら密着して連続的に並びますから、芳香族化合物と呼ばれるベンゼン環が多く繋がった分子は共役して大きな共鳴エネルギーを持って安定化します。分子式が $C_{10}H_8$ のナフタレンは図 2-8 に示すように 2 つのベンゼン環が密着して連続し、直交軸上の 10 個の π 電子も環上に拡がり自由に移動できる構造をしていますから大きな共鳴安定化エネルギーを持つ安定な化合物です。3 つのベンゼン環が密着して連続したアントラセンとフェナンスレンも大きな共鳴安定化エネルギーを持つ安定な物質です。このようにベンゼン環を含む物質はいずれも正 6 角形のタイルが並んだような平らな分子の形をしています。さらに平面正 6 角形のベンゼン環が亀甲模様に無限に繋がった黒鉛は直交軸上の π 電子も構成するすべての炭素原子上に拡がって共鳴していますから、化学的に極めて安定な性質を示します。しかも平板上を黒鉛の端から端まで電子が容易に移動できますから電導性を示します。

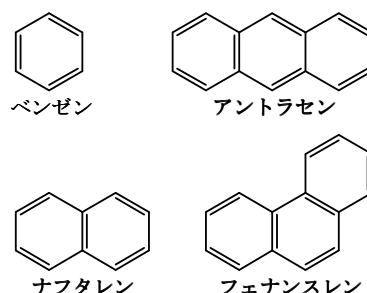


図2-8 6角タイルが並ぶ芳香族化合物

多くの共有結合には電荷の偏り

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、原子核の正電荷を打ち消すように陽子と同じ数の軽くて負電荷を持つ電子がその周囲に広く分布しています。2 つの原子が接近すると一方の原子の原子核と他方の原子に属する電子が相互作用して静電的な引力が働きますから、電子は両方の原子核に引き付けられるような力を受けます。結果として 2 個の電子がそれぞれ静電的な引力により 2 つの原子核を引き付け両原子が共有結合と呼ばれる結合で結び付けられます。このとき働く静電的な引力 $F_{Coulomb}$ は式 2-1 に示されるように原子核と電子が持つそれぞれの電荷 Q_i と Q_j の積に比例し、原子核と電子の間の距離 r に反比例します。水素分子のように同じ原子同士が共有結合する場合には、原子核の正電荷も原子半径も同じですから、一方の原子の電子と他方の原子核の間に働く静電的な引力と一方の原子核と他方の原子の電子に働く静電的な引力は等しくなります。そのため両者の原子核が電子を引き付ける力は等しく、原子間で電子の偏りは起こりません。

$$F_{Coulomb} = \frac{Q_i \cdot Q_j}{4\pi\epsilon_0 r^2} \quad \text{式 2-1}$$

しかし、炭素－水素結合や炭素－酸素結合のように2つの異なる原子が共有結合する場合には、それぞれの原子核の正電荷も原子半径も異なりますから、一方の原子に属する電子と他方の原子核の間に働く静電的な引力と一方の原子核と他方の原子の電子に働く静電的な引力は当然異なってきます。そのため両者の原子核が電子を引き付ける力にも差が生じて、原子間で電子の偏りが生まれます。2つの異なる原子からなる塩化水素の場合には、結合に関与する2個の電子は若干塩素の原子核に引き付けられますから、塩素原子の近くに電子が偏ります。結果として、結合することにより水素原子は電子が若干減少して正電荷を帯び、わずかな陽イオンの性質を示すようになります。また、塩素原子は電子が逆に増加して負電荷を帯びるようになります。これらの分子も気体や液体の状態では自由に動き回れますから、分子はあらゆる方向に乱雑に向いていて図 2-9 (A) の模式図のように物質全体とし電荷の偏りを互いに打ち消します。

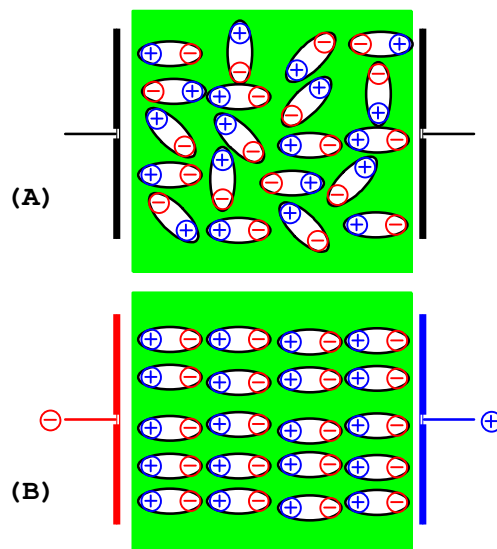


図2-9 誘電分極の模式図

原子間に電子の偏りのない水素分子が正負の電位差のある電場の中に存在しても、分子の中に電荷の偏りがないから、水素分子は何の影響も受けません。しかし、原子間に電子の偏りのある塩化水素では、塩素原子が負の電荷を帯びるように分子には電荷の偏りがありますから、正負の電位差のある電場の中では塩化水素分子は塩素原子が正の電位の方向に、また水素原子が負の電位の方向に静電的な引力を受けて引き付けられます。そのため、図 2-9 (B) の模式図のように自由に動き回ることのできる気体や液体の塩化水素の分子は分子の重心を中心に回転して、電場を打ち消すように分子が整列します。2つの異なる原子で構成されている二原子分子は塩化水素のように電子の偏りを持っていますが、その偏りの大きさは構成する原子の種類によりそれぞれ異なります。このような分子を電場の中に置きますと、電荷の偏りを持つ分子と電場の間には双極子モーメントと呼ばれる分子の重心を中心とする回転力が働きます。この双極子モーメント μ は式 2-2 に示すように電荷の偏りの原因となる正負の電荷を持つ原子の間の距離 r とそのそれぞれの電荷の大きさ δ に比例します。

$$\mu = \delta \cdot r \quad \text{式 2-2}$$

このように電場の影響を受けて分子の整列した状態から電位差を 0 にして電場の影響を取り去りますと、整列していた分子は乱雑な方向に列を乱してゆき、そのとき電気エネルギーを放出します。電場の中に置いた物質が電場を取り去ることにより放出するこの電気エネルギーとその物質の中に含まれる分子の数から双極子モーメントを実験的に求めることができます。原子間距離 r は X 線回折などの方法で別途実験的に求めることができま

すから、二原子分子上にある電荷の大きさが求められます。

例えば、塩素陰イオンと水素陽イオンがイオン結合で結ばれて塩化水素ができていると仮定すると、陽イオンでは電子 1 個に相当する正電荷が存在し、陰イオンの上には電子 1 個に相当する負電荷が存在します。電子の電荷は $4.80 \times 10^{-10} \text{esu}$ と報告されていますから、イオン結合の場合の電荷の偏りは $4.80 \times 10^{-18} \text{esu}$ となります。しかし、塩化

表 2-3 ハロゲン化水素の双極子モーメントと電子の偏り

	HF	HCl	HBr	HI
$\delta (\times 10^{-18} \text{esu} \cdot \text{cm})$	2.0	1.03	0.79	0.38
r (nm)	0.092	0.127	0.141	0.161
電子の偏り (%)	45	16.5	12	5

水素分子の双極子モーメントは $1.03 \times 10^{-18} \text{esu} \cdot \text{cm}$ と実測されていますし、水素と塩素の原子間距離は 0.13nm ($1.3 \times 10^{-8} \text{cm}$) と報告されていますから、式 2-2 から原子上にある電荷の大きさは $7.19 \times 10^{-11} \text{esu}$ と算出することができます。この電荷の大きさとイオン結合とで結ばれていると仮定した時の電荷の偏りの大きさとの比較から、塩化水素の結合は 83.5%の共有結合と 16.5%のイオン結合の混ざり合ったような性質を持っていると考えられます。言い換えれば、塩化水素分子の結合は塩素原子が 16.5%負の電荷を持ち水素原子が 16.5%正の電荷を持って共有結合していることを示しています。表 2-3 には代表的な二原子分子のハロゲン化水素の双極子モーメントとその結合の電荷の偏りをまとめておきます。この表からも分かるように同じ系列のハロゲン化水素を比較しても、ハロゲン原子が異なると電子の偏りが大きく変化しますから、当然、化学的性質も異なります。

一般的に、物質は種々の原子が共有結合で結ばれていますから、塩化水素の結合が電子

表 2-4 種々の分子の双極子モーメント ($\times 10^{-18} \text{esu} \cdot \text{cm}$)

物質名	化学式	双極子モーメント	物質名	化学式	双極子モーメント
ヘリウム	He	0	アンモニア	NH ₃	1.49
ネオン	Ne	0	メタン	CH ₄	0
アルゴン	Ar	0	四塩化炭素	CCl ₄	0
酸素	O ₂	0	フッ化メチル	CH ₃ F	1.81
窒素	N ₂	0	塩化メチル	CH ₃ Cl	1.87
水素	H ₂	0	臭化メチル	CH ₃ Br	1.80
フッ化水素	HF	1.98	ヨウ化メチル	CH ₃ I	1.64
塩化水素	HCl	1.03	アセトン	CH ₃ COCH ₃	2.70
臭化水素	HBr	0.78	エタノール	CH ₃ CH ₂ OH	1.69
ヨウ化水素	HI	0.38	フェノール	C ₆ H ₅ OH	1.70
水	H ₂ O	1.85	一酸化炭素	CO	0.10
硫化水素	H ₂ S	0.95	二酸化炭素	CO ₂	0

の偏りを持っているように、多くの物質を構成している結合には結合軸に沿った方向に多少の電荷の偏りを持っており、結合の双極子モーメントも方向性を持っています。しかし、多くの原子が集合した多原子分子中の原子の位置は 3 次元的な広がりを持っており、それぞれの結合も 3 次元的な方向を持っていますから、分子全体の双極子モーメントは各結合の双極子モーメントのベクトル和となります。当然、分子が自由に動き回ることでできる気体や液体の状態では、このような多原子分子が正負の電位差のある電場の中に存在するときには、その分子の結合の双極子モーメントをベクトル和した分子双極子モーメントにより分子が整列してゆきます。電場の影響を受けて分子の整列した状態から電場の影響を取り去り、放出される電気エネルギーと分子の数から実験的に求めた分子双極子モーメントを表 2-4 に掲げておきます。

メタン分子は 1 個の炭素原子に 4 個の水素原子が結合していますから、電子の偏りを持ってそれぞれ結合していると思われそうですが、その分子は双極子モーメントを示しません。

このことは値を持つ結合双極子モーメントがベクトル和することにより打ち消されて分子双極子モーメントが 0 になっていることを意味しています。1 個の中心と 4 点を結び、全体にベクトル和が 0 になるためには、正 3 角形で縁取られた正 4 面体の重心に中心を置き、各頂点と結んだ構造でなければなりませんから、実際のメタン分子の構造は図 2-10 に示すような正 4 面体構造を取ると考えられています。同じように四塩化炭素分子は 1 個の炭素原子に 4 個の塩素原子が結合していますから、炭素-塩素結合が結合双極子モーメントを示しながら、正 4 面体構造をしているために分子双極子モーメントが 0 になっています。また、二酸化炭素は炭素原子に 2 個の酸素原子が結合しているにもかかわらず、分子双極子モーメントが 0 を示すことから、二酸化炭素の分子は中心原子に異種の 2 個の原子が直線状に結合して対称性を保っている構造であることが分かります。

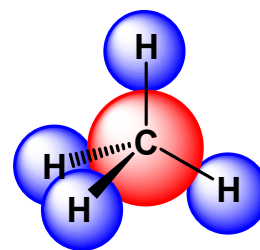


図2-10 メタンの立体構造

分子を構成する原子の 3 次元的な位置は別途求められますから、実験的に求められる分子双極子モーメントを 3 次元的にベクトル分解すれば、結合モーメントと呼ばれる種々の 2 原子間の結合の双極子モーメントが求められますので表 2-5 に掲げておきます。この表から分かるように酸素-水素結合は結合の双極子モーメントが $1.51 \times 10^{-18} \text{esu} \cdot \text{cm}$ であり、結合距離が 0.0958nm ($9.58 \times 10^{-11} \text{m}$) ですから、水の酸素-水素結合は 67.2% の共有結合の性質と 32.8% のイオン結合の性質を持つものと算定されます。電気陰性度の値を考え合わせますと、ここに算定された結果は水の水素原子がわずかに正の電荷を帯電し、酸素原子が負の電荷を帯電していることを意味しています。水はこのように電荷の偏りを持った結合で中心となる酸素原子に 2 個の水素原

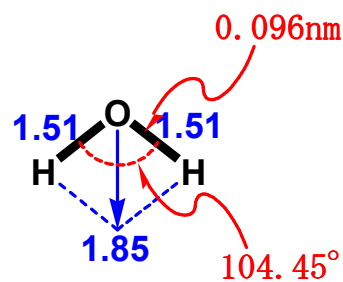


図2-11 水の双極子モーメントと結合角

表 2-5 結合の双極子モーメント (esu・cm、結合モーメント)

結合	μ	結合	μ	結合	μ	結合	μ
H-P	0.36	D-O	1.52	N-O	0.3	C=C	0.0
H-I	0.38	H-F	1.94	N-F	0.17	C=N	0.9
H-C(sp ³)	0.30	C-C	0.0	P-I	0.0	C=O	2.3
H-S	0.68	C-N	0.22	P-Br	0.36	C=S	2.6
H-Br	0.78	C-O	0.74	PCl	0.81	N=O	2.0
H-Cl	1.08	C-S	0.9	As-Cl	1.64	C≡C	0.0
D-Cl	1.09	C-I	1.19	Sb-Cl	2.6	N≡C-	3.5
H-N	1.31	C-Br	1.38	S-Cl	0.7	C=N-	3.0
D-N	1.30	C-F	1.41	Cl-O	0.7	Li-C	1.4
H-O	1.51	C-Cl	1.46	Cl-F	0.88	Sn-Cl	>3.0

子が結合していますが、分子双極子モーメントが 1.85×10^{-18} esu・cm とかなり大きな値を示すことから、図 2-11 に示すように酸素－水素結合の結合双極子モーメント 1.51×10^{-18} esu・cm をもとにしたベクトル合成により水の結合角は 104.45° と算出できます。二酸化炭素のように 3 個の原子が直線状に結合して対称性を持った構造ではなく、水の分子はブーメランのようにくの字型に水素 2 原子が酸素 1 原子と結合している非常に簡単な構造を持っていることが、双極子モーメントから結論付けられます。

強力な分子間相互作用をする水素結合

分子はそれぞれ固有のエネルギーを持って運動していますが、これらの分子も集合する時には互いに接近しますから相互作用するようになります。一般に、共有結合やイオン結合や金属結合により直接結合した原子の間には一定の結合距離が保たれ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 (E_{VW}) と呼ばれる相互作用やわずかに原子上に存在する電荷による静電的な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は分子間力と呼ばれ、原子間距離を r 、原子により固有の定数を a 、 b とするとき、Lenard と Jones によって式 2-3 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、分子間力は分子と分子の間の距離に反比例する相互作用ですから、分子同士が遠く離れている時には無視できるほどに小さな分子間力しか働きませんが、分子の密度が高くなると、分子の間の距離 r が小さくなるため分子間力が大きくなります。分子が隙間なく集合して規則的に並びますと分子間力は最も大きくなりエンタルピー的に安定化します。

$$E_{VW} = \frac{a}{r^{12}} - \frac{b}{r^6} \quad \text{式 2-3}$$

気体の状態になって自由に動き回る分子は、壁に衝突すると壁は質量を持った分子から

何がしかの力を受けます。これを圧力といいます。気体の衝突で受ける力は分子の数が少なければ小さく、分子の数が多ければ受ける力も大きくなります。言い換えれば、圧力は自由に動き回る気体の分子の密度に比例するという事です。密度がある一定体積中の分子の数を意味していることから、気体の圧力 p はその体積 V に反比例し、気体の分子の数 N_a に比例します。また、分子の衝突で生まれる圧力は分子の質量 m とその分子の運動の速度 v に比例しますから、これらの関係は式 2-4 のように表すことができます。理想気体定数と分子量をそれぞれ R と M_w として理想気体の状態方程式を加味しますと、1mol の気体の分子の数 N_a がアボガドロ数に相当し、その運動エネルギー E は式 2-5 と書き換えることができます。

$$p = \frac{N_a m v^2}{3V} \quad \text{式 2-4}$$

$$E = \frac{1}{2} N_a m v^2 = \frac{1}{2} M_w v^2 = \frac{3}{2} RT \quad \text{式 2-5}$$

この式 2-5 から分かるように、運動エネルギーは低温では小さく温度 T が高くなるほど大きくなりますから、分子は速度が速くなって激しく運動します。温度が低いために分子の運動エネルギーが分子間力よりはるかに小さいときには、固体の状態になり、分子間距離が小さくなるように分子は整然と規則的に並んでほとんど動くことが出来なくなります。この状態では分子はその配列を崩すほどには動くことが出来ません。温度が少し高くなり分子間力とほとんど同じ程度まで分子の運動エネルギーが大きくなりますと、分子は整然としたその配列を保つことが出来なくなり、液体となって物質の中を分子は自由に動き回るようになります。さらに温度が高くなり分子間力よりも分子の運動エネルギーはるかに大きくなりますと、分子は物質の中の分子間力のしがらみから開放されて、自由な世界に飛び出してゆきます。この飛び出す現象を気化といい、分子が分子間力の影響をほとんど受けずに自由に運動できる状態を気体の状態といいます。

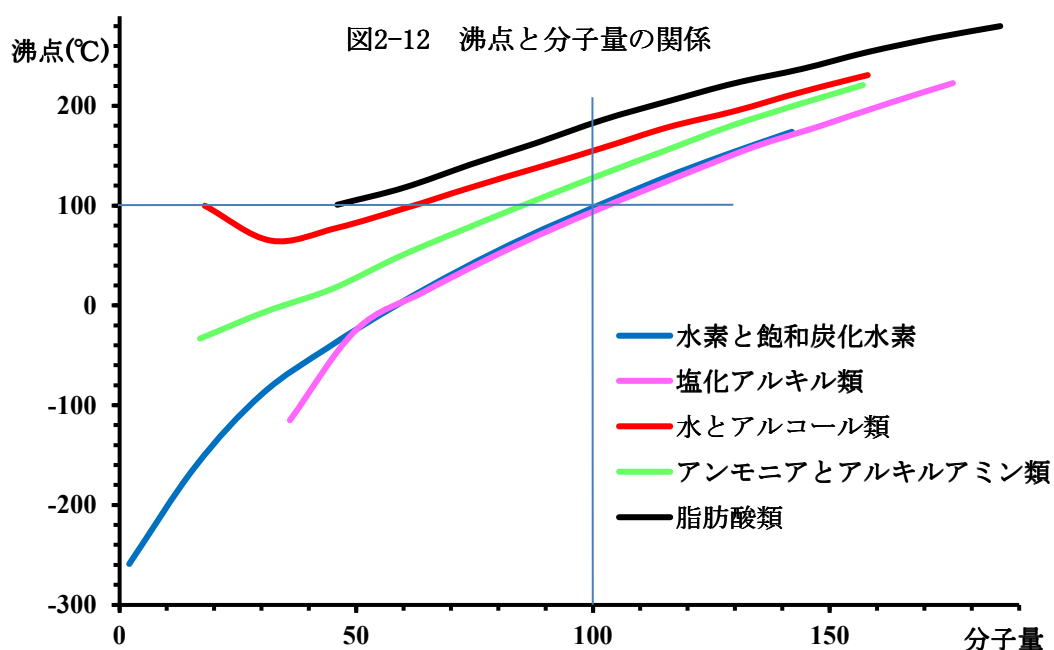
このように分子同士の間で相互に働く分子間力と、分子が持つ運動エネルギーの大きさの大小と、秩序を持って分子の集合するために要するエントロピーの 3 種のエネルギーが釣り合って、物質の固体と液体と気体の 3 つの状態 (3 態) が決まってきます。気体分子の持つ運動エネルギーは式 2-5 から分かるように温度に比例しますが、分子の質量あるいは分子量が大きくなるとたとえ温度が高くなってもゆっくりした速度で運動し、質量の小さな分子は低温においても非常に早く運動します。液体や固体は理想気体ではありませんからそれらの状態の運動エネルギーを正しく近似することはできませんが、運動エネルギーが温度により変化し、分子量の小さな分子は早く運動します。軽くて小さい分子は低い温度でも分子間力により束縛されるよりも早く動き回りますから、分子の間隔が大きくなり液体や気体になり易い性質を示します。逆に、大きな分子量の分子の動きは鈍くなりますから、分子間力に負けてしまい、固体の状態を取りやすくなります。そのため同じような分子間相互作用を持つ物質では、分子の質量を表す分子量が沸点と高い相関性を示すと

思われます。

実際、分子間相互作用の類似している同族系列の有機化合物の分子量と沸点の関係を図 2-12 のグラフに示しますが、全ての系列において曲線が右上がりになっていますから、分子量が大きくなるほど沸点は高くなり気体になり難くなることを示しています。さらに、van der Waals 力のみが分子間力として働く比較的に分子間相互作用の小さな飽和炭化水素や塩化アルキルなどの同族系列の有機化合物では共通して分子量約 100 を持つ物質が約 100°C で沸騰します。水素と飽和炭化水素の沸点 B_p と分子量 M_w の関係を示す図 2-12 の青色線から、式 2-6 のような相関係数が 0.9995 の近似式が求められます。

$$B_p = -320.03 + 41.729\sqrt{M_w} \quad \text{式 2-6}$$

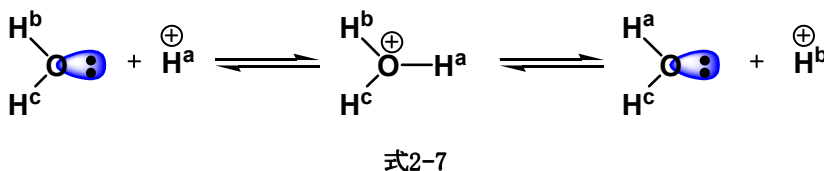
飽和炭化水素や塩化アルキルのように、van der Waals 力のみが分子間力としての働く液体と仮定するならば、式 2-6 から水の分子量が 100 と外挿されますが、実際の水の分子量は 18 に過ぎませんから約 5.6 分子の水が 1 塊となって挙動しているように見えます。見方を変えてれば、図 2-12 の青色線から分子量 18 に過ぎない水は沸点が -142°C と外挿されますが、水は 1 気圧の下で 100°C で沸騰します。同じようにアンモニアの沸点は分子量から約 -148°C と外挿されますが -33°C と実測されていますから、約 2.8 分子のアンモニアが 1 塊になって挙動しているように見えます。このように物質の 3 態は 3 種のエネルギーの釣り合いによりますが、分子の運動エネルギーが分子量に比例しますから、沸点と分子量の曲線



が上に平行移動することは飽和炭化水素や塩化アルキルなどの同族系列と比較して、アルコール類やアミン類や脂肪酸類には van der Waals 力の他に、かなり強い 2~5 倍の別種の分子間力が働いていると考えられます。

わずかながら原子上に電荷を持った結合で原子が結ばれて出来ている分子は分子全体として電荷の偏りを生じますから、水も分子全体として電荷の偏りを持っています。式 2-1

からも明らかなように、正電荷を持ったものと負電荷を持ったものは引き付けあいますから、水分子の正電荷を持った水素原子の部分が隣の水分子の負電荷を持った酸素原子の部分に引き付けられますし、負電荷を持った酸素原子の部分がまた別の水分子の正電荷を持った水素原子の部分に引き付けられます。このような静電的な引力の他に、水素原子の瞬間的な配位結合による引力も働きます。水の解離定数 (pK_a) は 15.7 ですから弱いながらも酸性を示す物質であり、常に水素陽イオン (H^+) と水酸イオン (OH^-) に若干解離しています。また、水素陽イオンの最外殻軌道は電子で充足されていませんし、水の酸素原子は最外殻に 2 個の電子で充足した軌道を持っていますから、水の酸素原子は水素陽イオンと配位結合する性質を持っています。このとき、水素陽イオンは水素の原子核の周囲に電子の充足していない球状の軌道を持っていますから、水の酸素原子の 2 個の電子で充足した軌道軸上で配位結合します。そのため、水から解離した水素陽イオンが隣の水分子と瞬間的に配位結合して水分子上の水素の交換を起こします。式 2-7 に示すような水分子の水素原子が隣の水分子に結合を変更してゆく交換が瞬時に起こるため、水素原子は原子価が 1 でありながら、あたかも水素原子が 2 つの酸素原子と直線状に結合しているような性質を示します。



このような瞬間的な配位結合による引力と分子間に働く静電的な引力を総合して水素結合といい、水の場合にはこの水素結合の強さが約 6kcal/mol と見積もられています。水の沸点が式 2-6 では近似できず、あたかも約 5.6 分子の水が 1 塊となって挙動していることを考え合わせますと、水は沢山のくの字型に曲がった水分子が互いに引き付け合い、3 次元の網目状に絡み合った一塊

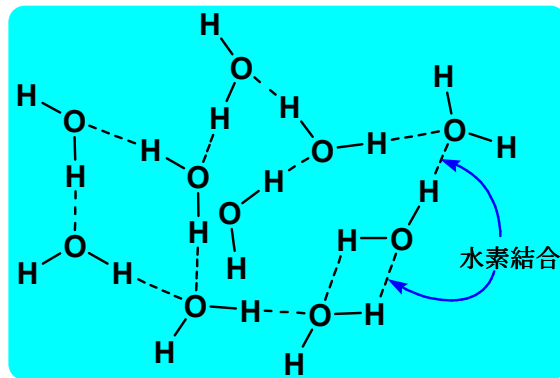


図2-13 水の構造の模式図

として挙動すると考えられます。液状の水は模式的に考えれば図 2-13 に示すように水の分子が水素結合により 3 次元の網目状に絡まった構造をとっていると思われま

す。酢酸の pK_a が 4.75 を示すようにカルボン酸類は水素陽イオンとカルボキシリオンに容易に解離しますし、カルボン酸の炭素=酸素 2 重結合には結合角 120° で 2 個の電子で充足した軌道を同一平面内に持っています。このようなカルボン酸の 2 分子が図 2-14 に示すように同一平面に近寄りま

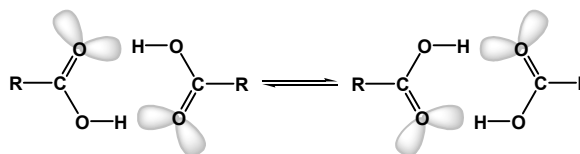


図2-14 カルボン酸の水素結合

から、2 分子のカルボン酸は互いに水素結合の相互作用により結ばれて 2 量体として安定します。そのために図 2-12 の黒色線で示すように飽和炭化水素や塩化アルキルなどの同族系列と比較して脂肪酸の沸点と分子量を示す曲線は上に平行移動しています。

水素結合が瞬間的な配位結合による引力と分子の間に働く静電的な引力を総合したものですから、強さには大小がありますが 2 つの酸素原子の間以外にも窒素原子や酸素原子やフッ素原子などの種々の 2 つの原子が水素原子を中間に挟んで位置するときにも水素結合が認められます。例えば、アンモニアの沸点が式 2-6 では近似できず、あたかも約 2.8 分子のアンモニアが 1 塊となって挙動しているように見えることもこの水素結合により説明されます。窒素原子や酸素原子やフッ素原子は最外殻に 2 個の電子で充足した軌道を持っていますし、水素陽イオンの最外殻軌道は電子で充足されていませんから、酸素原子や窒素原子は水素陽イオンと配位結合する性質を持っています。表 2-6 には炭素原子、窒素原子、酸素原子、フッ素原子の間の水素結合エネルギーの大きさをまとめておきます。

表 2-6 水素結合の強さ

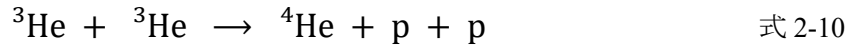
種類	強さ (kcal/mol)
O-H...N	7
O-H...O	6
C-H...O	2.6
N-H...O	2.3
N-H...N	4
N-H...F	5
F-H...F	7

水素陽イオンは水素の原子核の周囲に電子の充足していない球状の軌道を持っていますから、窒素原子や酸素原子やフッ素原子の 2 個の電子で充足した軌道軸上で配位結合します。水素結合が瞬間的な配位結合による引力と分子の間に働く静電的な引力を総合したものですから、窒素原子や酸素原子やフッ素原子などの 2 つの原子が水素原子を中間に挟んで直線状に位置するときにも最も強い水素結合を示すと考えられます。通常の共有結合やイオン結合に比較して、種々の原子間の水素結合の強さはいずれも小さなものですが、電子の交換に由来する van der Waals 力やわずかに原子上に存在する電荷による静電的な引力などと比較して、水素結合は直接結合していない原子の間はかなり強く分子間力として働きます。

特異な性質を示すプリン体

太陽などのすべての恒星は陽子（水素の原子核）が式 2-8 と式 2-9 と式 2-10 の 3 つの式で表される核融合反応による大きなエネルギーで輝いています。元素記号の左上付きの数字は原子量を表していますから陽子は ${}^1\text{H}$ と表されますが、陽子と中性子と電子をそれぞれ p と n と e と便宜上表しますから陽電子は e^+ と表されます。この水素の原子核が核融合してヘリウムに変化する連鎖反応により膨大なエネルギーが発生していますが、同時に式 2-11 と式 2-12 と式 2-13 の核融合反応も進行していますから陽子や中性子が副生します。この膨大なエネルギーは電磁波や中性子や陽子とともに恒星の周囲に放射されます。このように恒星が放射する電磁波や中性子や陽子などの宇宙線は何億年という年月をかけて地

球にまで送られ、到達した可視光線が目に入れば光輝く星と認識できます。



広い宇宙空間には中性子や陽子や電子などの素粒子の他にこれらが種々の組み合わせで結合した原子や分子が存在しています。これらの原子や分子に高いエネルギーを帯びた中性子や陽子や電子や電磁波が衝突しますと、より低いエネルギーの電磁波の放射を伴い分子や原子の分裂や分解や結合などの種々の変化が引き起こされます。

宇宙の遠い彼方に存在する分子に中性子や陽子が衝突した時に放射される電磁波が非常に微弱ながら地球に到達しますから、このような電磁波を観測するように長野県八ヶ岳山麓の野辺山宇宙電波観測所には直径 45m の大型のパラボラアンテナや 600m の直線上に同時測定できるように複数のパラボラアンテナが天に向って設置されています。このような電波望遠鏡により電磁波の周波数とその強度が測定でき、宇宙に存在する水やアンモニアやメタンや硫化水素などの他に一酸化炭素や一酸化窒素やメタノールやアセチレンなど 100 種類以上の分子の存在とその濃度が確認されています。衛星テレビや行政無線やスマホや電子レンジなどに用いられている電磁波が 12GHz 以下ですから、50GHz 以上のマイクロ波領域は比較的雑音が少なく容易に観測できます。宇宙で一番多く分布している水素分子とよい相関関係があるために、115GHz のマイクロ波を放射する一酸化炭素の分布は容易に観測でき、他の種々の分子の分布状態を示すと考えられています。比較的小さな望遠鏡でもウミヘビ座の M83 は渦巻きが 4 月の下旬に南寄りの空に観測できる銀河ですが、野辺山宇宙電波観測所の村岡和幸研究員らは、この渦巻銀河 M83 の中心部分で 89GHz のマイクロ波を発するシアン化水素と一酸化炭素の電磁波を観測した結果を報告しています。報告によりますとその銀河の渦巻きの沢山の明るい星が光り輝いている部分ではなく、星も何もなさそうな暗い部分にシアン化水素分子が出す電波が強く観測されています。そして、シアン化水素分子からの電波が強い場所は星が全く存在しないのではなく分子が高い密度で存在しており、まさに新しい星が誕生しつつあると報告しています。

太陽程度の恒星の周囲ではシアン化水素の存在が確認されることが多く、太陽よりも低温で光る矮星では一酸化炭素などの分子の存在が観測されているにもかかわらずシアン化水素の存在がほとんど確認されません。太陽のような温度の高い恒星の内部では、式 2-8 と式 2-9 と式 2-10 の 3 つの式で表される核融合の連鎖反応により大きなエネルギーを産出

していますが、同時に式 2-11 と式 2-12 と式 2-13 の核融合反応も多く進行していますから、大量の陽子や中性子が副生しています。恒星の周囲に多く存在している一酸化炭素の酸素原子と中性子が衝突して式 2-14 の核反応が進行しますとシアン化水素が生成します。このことから太陽のような恒星のまわりでは、シアン化水素の生成が進むと考えられ、45 億年前に太陽の近くで誕生した地球の大気中や海水中にはシアン化水素がかなり存在していたと考えられます。



先に「ベンゼンは化学的に安定」の節で説明したように、ベンゼン環は平面正六角形で 6 本の σ 結合上に 3 本の π 結合が拡がり、直交軸上の π 電子は大きな共鳴エネルギーを持って安定化します。ベンゼンに代表される芳香族化合物は炭素を中心原子とする物質の中でエネルギー的に最も安定な性質を示し、熱や光の影響を受け難く極めて安定で堅牢な平面構造を持っています。ベンゼンの正六角形の環を構成している 1 つの炭素原子が 1 つの窒素原子で置き換えられたピリジンは図 2-15 に示すように環の中に 3 本の多重結合が隣り合った構造を持っていますから、ベンゼンと同じように安定で堅牢な平面構造を持ち芳香族性を示しますので、このように炭素が窒素で置き換わった化合物は芳香族複素環化合物と総称されています。

このピリジンは図の青色で示した窒素原子の非結合性の電子対が環平面上で外側を向いて出ていますから、水素結合に適した塩基の部分となることが出来ます。また、ベンゼンの隣り合った 2 つの炭素

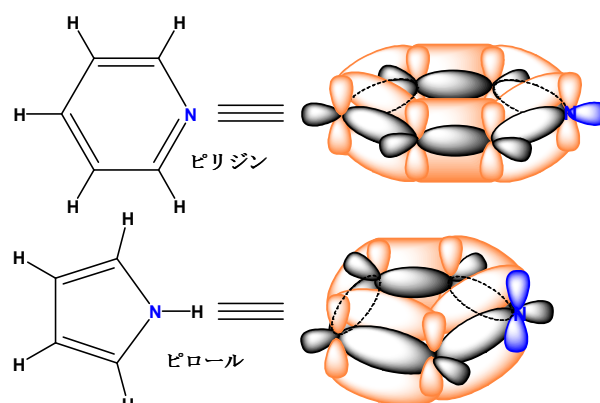


図2-15 基本となる芳香族複素環の構造

原子が 1 つの窒素原子で置き換わった 5 角形の構造を持つピロールは図 2-15 に示すように窒素の非結合性の電子対と 2 本の多重結合が環の中で相互作用をして、ベンゼンやピリジンと同じように安定で堅牢な平面構造を持つ芳香族の性質を示します。このピロールの窒素の電子対は芳香族の安定化に寄与しているためほとんど塩基性を示しませんが、炭素原子や水素原子などと結合出来る 1 本の結合を環の外に持っています。

ベンゼンの 2 つの炭素原子が 2 つの窒素原子で置き換わった芳香族複素環化合物は図 2-16 に示すように 3 種類存在しますが、2 つの窒素原子の間に 1 つの炭素原子が挟まった構造のピリミジンはかなり安定で水素結合に適した塩基の部分をもつ 2 つ持っています。また、ピロールの炭素原子がピリジンのように窒素原子で置き換わったピラゾールおよびイミダゾールも図 2-16 に示すように安定で堅牢な平面構造を持つ芳香族の性質を示します。これらの 2 つの窒素原子を含む化合物は水素結合に適した塩基の部分を持っており、これらの 5 角形の構造を持つ一連の化合物も芳香族複素環化合物と呼ばれています。ピリミジン環とイミダゾール環が接するように繋がったプリン環も図 2-16 に示すように 2 つのベンゼン

環が繋がったナフタレン環のように芳香族性を示します。

アデニンは熱や光などの影響を受け難い安定な芳香族性を持つプリン環にアニリン性のアミノ基 (NH₂) の付いた構造を持っていますから、安定で水素結合に適した2つの部位が平面構造の固有の相対位置を保ちつつ固定されています。燃

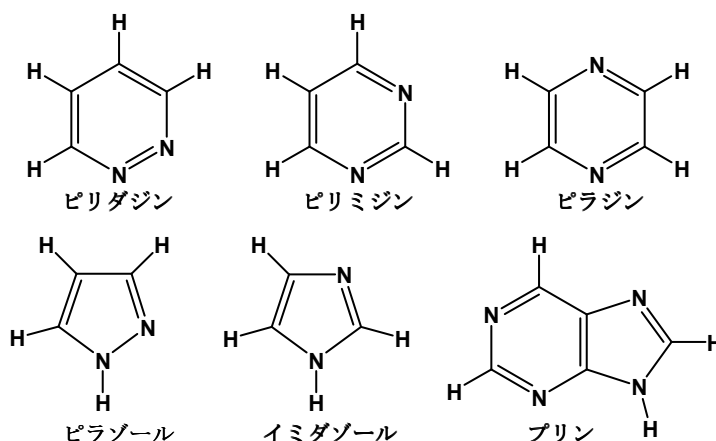


図2-16 2つの窒素原子を含む芳香族複素環

焼熱 663.7kcal/mol を示すアデニンの分子式は 5 分子のシアン化水素 (HCN) に相当する C₅H₅N₅ ですが、5mol のシアン化水素の燃焼熱 793.0 kcal より小さいと報告されていますから、芳香族複素環化合物の共鳴エネルギーによる大きな安定性があると思われ、シアン化水素は何らかの触媒で発熱的に容易に縮合してアデニンを生成すると考えられます。実際、フラスコに入れたアンモニア水の中にシアン化水素を溶かして長時間にわたり加熱しますとアデニンが生成したと Oró が 1961 年に報告しています。太陽のような恒星のまわりで一酸化炭素などの分子が集合してきますと、新しい星の誕生とともにシアン化水素の生成が進むと考えられますから、45 億年前に太陽の近くで誕生した原始地球の大気中には水素とヘリウムに次いで一酸化炭素、水、アンモニア、ホルムアルデヒド、シアン化水素の順に多く含まれていたと現在では類推されています。当然、地球誕生当時の海の中にも多くシアン化水素が溶けて存在したと思われ、アデニンに変化したと考えられています。

また、グアニンは炭素=酸素 2 重結合を含む芳香族複素環の構造を持っていますが、平衡反応によりフェノール性水酸基を持つプリン型の芳香族複素環の性質も示します。これらアデニンとグアニンはウラシルとチミン

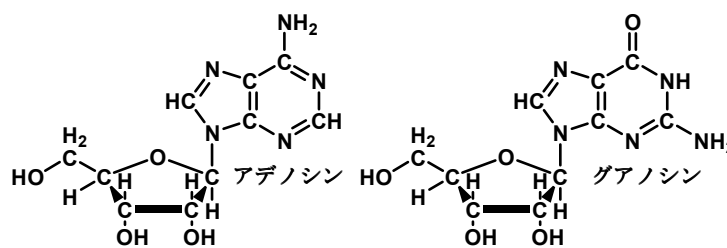


図2-17 プリン型ヌクレオシドの構造

とシトシンとともに核酸塩基と総称し、図 2-17 に示すように 5 炭糖のリボースあるいはデオキシリボースとグリコシド結合した化合物をアデノシンとグアノシンはいずれもヌクレオシドと呼ばれ、それらのヌクレオシドのリン酸エステルをヌクレオチドと呼ばれています。

人間は図 2-18 に示すようにリボースリン酸エステルにグリシンやグルタミンやアスパラギン酸などの α-アミノ酸と種々の酵素が作用して体内でイノシン酸を生合成していますが、鰹節や煮干しや鯖節などの出汁の素材の他、鶏肉や豚肉や牛肉など多くの動物性の食材からも摂取しています。このイノシン酸が前駆物質となって、人間にとって最も重要

なアデノシンとグアノシンの2種類のプリン型のヌクレオチドが体内で生合成されています。このようにアデニンとグアニンはいずれも芳香族性を示す平面構造のプリン環の骨格を持っていますから、その大きな共鳴エネルギーにより熱や光などの影響を受け難い安定な性質を示しますが、窒素原子や酸素原子が分子の中に含まれていますから、同時に複数の水素結合を可能にする特異な性質も示します。

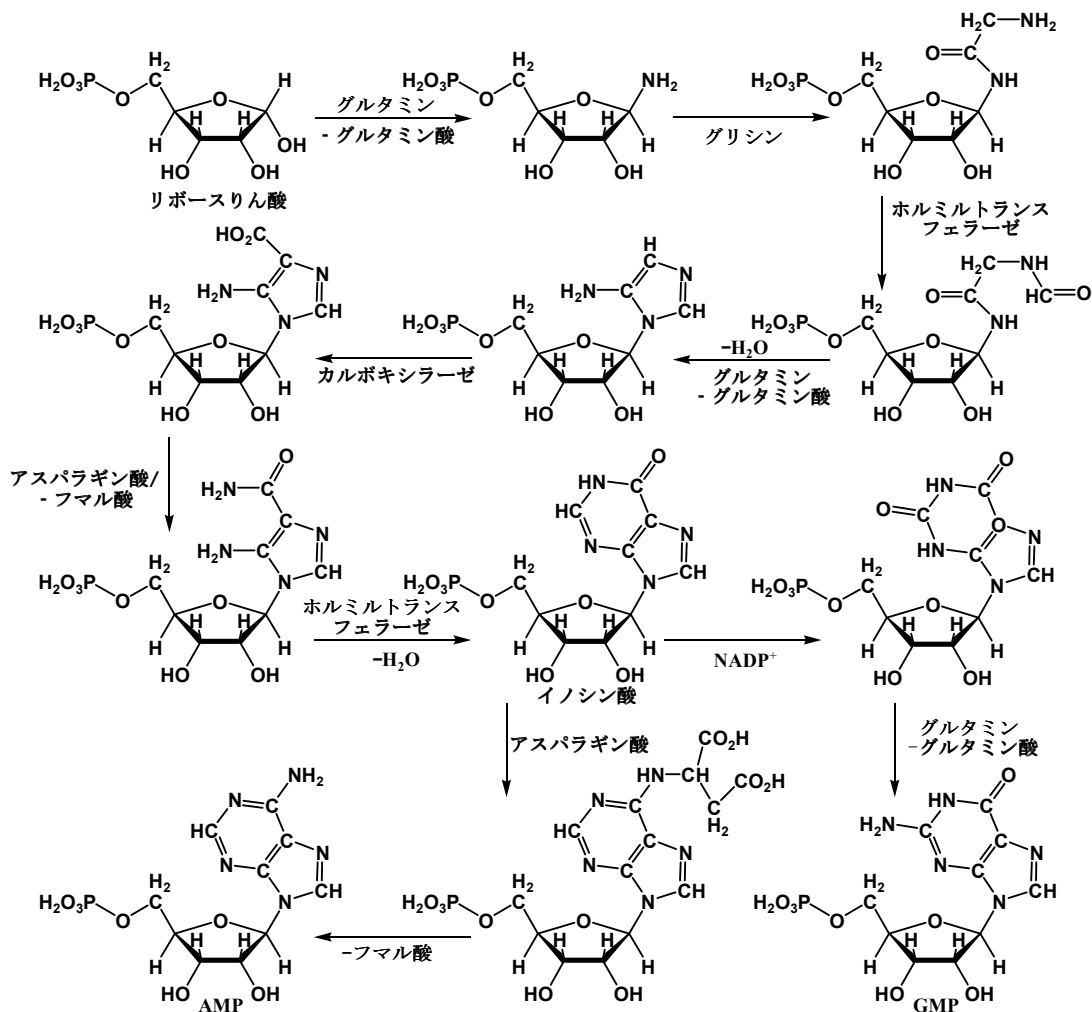
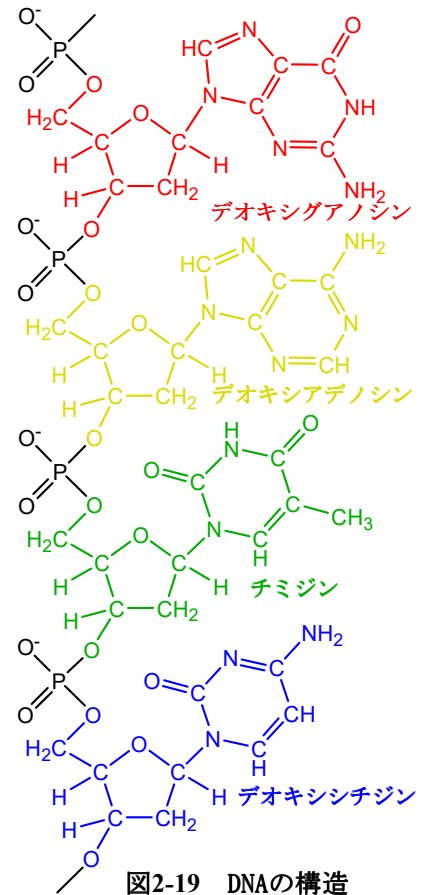


図2-18 プリンヌクレオチドの生合成経路

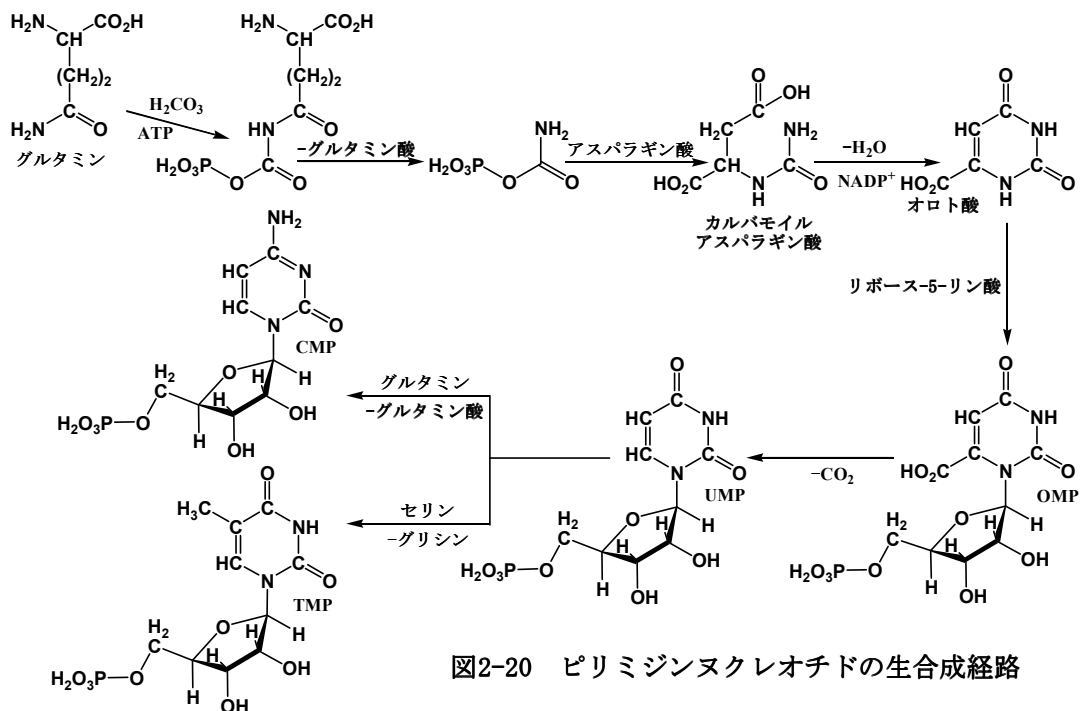
DNA の構造

表 2-1 には1つの細胞の中に含まれる化学物質の種類とその重量比を掲げましたが、それぞれの物質がその性質に応じた働きをして生命活動を維持しています。DNA はデオキシリボ核酸 (Deoxyribonucleic Acid) を省略した名前の物質で細胞中に必ず1組だけ含まれており、汎用電子計算機や大型電子計算機の記憶素子部分のように、その細胞の進化の過程や生命活動に必要なすべての情報を記憶し、必要に応じた情報を発信しています。このDNAの機能を司るアデニンとグアニンとウラシルとチミンとシトシンの5種の化合物が核酸塩基と総称され、これらの核酸塩基が5炭糖の一種のデオキシリボースとグリコシド結

合した図 2-19 の赤色で示すデオキシグアノシンと黄色で示したデオキシアデノシンと緑色で示したチミジンと青色で示したデオキシシチジンをデオキシリボヌクレオシドと総称しています。DNA はこれら 4 種のデオキシリボヌクレオシドの 3 位と 5 位の水酸基が図 2-19 の黒色で示すリン酸エステルを介して次々に $10^2 \sim 10^{12}$ 個ほど長く鎖状に結合した物質で、表 2-6 から明らかなように細胞の重量の約 1% を占めるほど大きな分子です。DNA は長く連なった鎖状のデオキシリボースリン酸エステルの骨格のそれぞれのデオキシリボースの 1 位に 4 種の核酸塩基の 1 種が結合した構造を持っていると言葉を変えた表現もできます。DNA はこれらの 4 種のデオキシリボヌクレオシドの並び方により、その細胞の進化の過程や生命活動に必要なすべての情報を記憶し、生命活動をするために必要な情報を発信しています。因みに、ヒトの DNA は 4 種のデオキシリボヌクレオシドが示すリン酸エステルを介して次々に約 3×10^9 個ほど長く鎖状に結合した物質です。



この DNA の機能を司る核酸塩基のなかでウラシルとチミンとシトシンの 3 種のヌクレオチドは図 2-20 に纏めたような経路で種々の酵素や補酵素の働きにより生合成されています。アミノ酸の一種のグルタミンと二酸化炭素と ATP が結合した後に、グルタミン酸の脱離により生成するカルバモイルリン酸にアスパラギン酸



や NADP 陽イオンやリボース-5-リン酸が次々に反応して、ウラシルのヌクレオチド (UMP) を生合成します。さらに、酵素や補酵素の働きでこの UMP のウラシル部分にグルタミンが反応した後にグルタミン酸が脱離してシトシンのヌクレオチド (CMP) が生合成されます。また、酵素や補酵素の働きで UMP のウラシル部分にセリンが作用した後グリシンが脱離してチミンのヌクレオチド (TMP) が生合成されます。

ヘミアセタール結合により安定化したデオキシリボースのフラノース構造は 5 員環ですから、図 2-21 に示すように封筒型の 2 つの配座異性体が存在しますが、B の異性体では 1 位の核酸塩基 (X) と 4 位に結合したヒドロキシメチル基 (CH_2OH) の 2 つの嵩高い原子団が空間的に近接して込み合っているために不安定で、DNA のデオキシリボヌクレオチドは主に A の配座を持つ異性体で存在します。この配座ではデオキシリボヌクレオチドの 4 位のヒドロキシメチル基と 3 位水酸基はそれぞれ左上と右下の方向を向いています。さらに、図 2-20 の赤色で示したチミンとシトシンの 2 位の酸素原子が青色で示した 6 位の水素原子より、そしてアデニンとグアニンの赤色で示した 2 位の水素原子が青色で示した 8 位の窒素原子よりそれぞれ相対的に嵩高いために、核酸塩基とデオキシリボースが混み合わないようほぼ直した位置関係で結合しています。

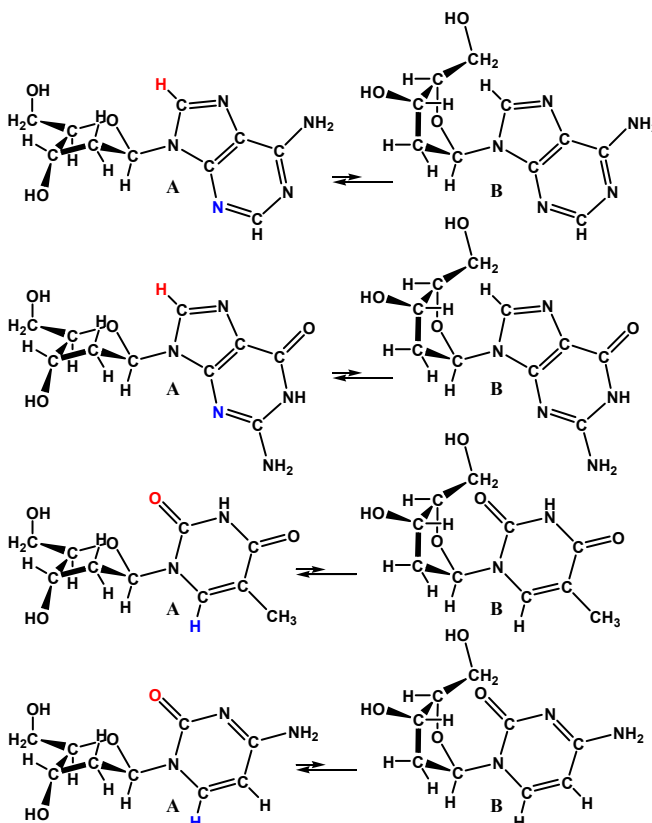


図2-21 ヌクレオチドの構造

水素原子の結合した炭素原子に隣接した炭素=酸素 2 重結合の部分構造を持つケトン類は水素原子が転移して水酸基の結合した炭素=炭素 2 重結合の部分構造を持つエノール類に変化します。ケトン類とエノール類の間のこの変化は可逆的平衡反応で多くの場合にその平衡はケトン類 (ケト型) に偏っていますが、隣接する原子や原子団の影響や溶媒の影響や温度変化の影響を受けてエノール型

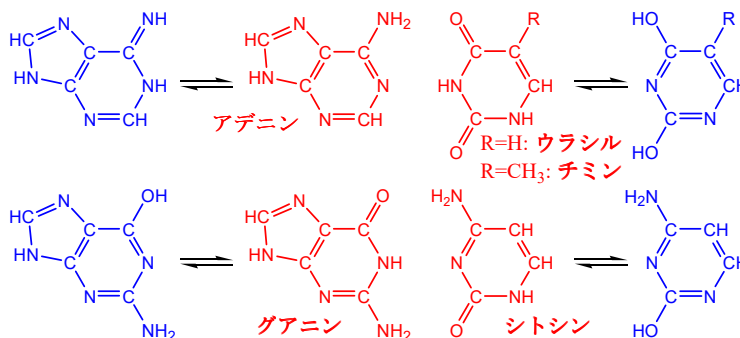


図2-22 DNAとRNAの核酸塩基

への異性化が優先する場合があります。図 2-22 に赤色で示すようにアデニンは熱や光などの影響を受け難い安定な芳香族性を持つ平面構造のプリン環にアニリン性のアミノ基の付いた構造を持っていますから、アデニンを構成する窒素原子と炭素原子はすべて平面上に安定で水素結合に適した固有の相対位置を保ちつつ固定されています。また、グアニンは熱や光などの影響を受け難い安定な芳香族性を示すプリン環の骨格の上に炭素=酸素 2 重結合を持つ構造ですが、平衡反応により図 2-22 に青色で示すようなフェノール性水酸基を持つプリン型の芳香族複素環の性質も示します。そのため、グアニンを構成する窒素原子と炭素原子もすべて平面上に安定で水素結合に適した固有の相対位置を保ちつつ固定されています。核酸塩基の中でウラシルとチミンとシトシンはいずれも炭素=酸素 2 重結合を含む芳香族複素環の構造を持っていますが、平衡反応により図 2-22 に青色の構造のようにフェノール性水酸基の結合したピリミジンの性質を持つ芳香族複素環の性質を示します。そのため、これら 3 種の構成する窒素原子と炭素原子はすべて平面上に安定で水素結合に適した固有の相対位置を保ちつつ固定されています。

アデニンは炭素=窒素 2 重結合がプリン環内の構造と環外の構造の間に平衡関係がありますから、図 2-23 に赤色で示すようにチミンやウラシルと一義的に 2 本の水素結合で容易に結ばれ強く相互作用します。このようにアデニンはチミンやウラシルとは非常に

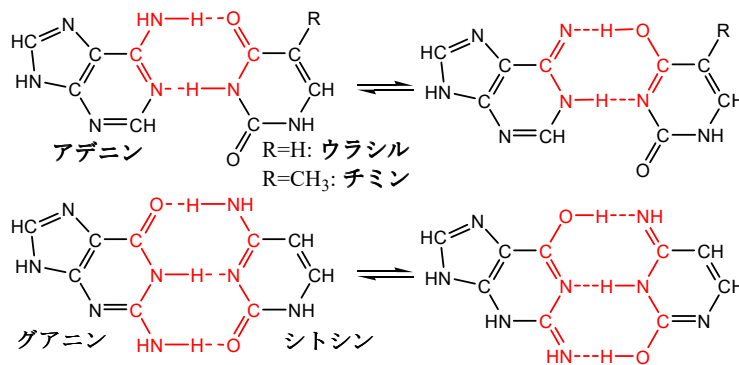


図2-23 核酸塩基の水素結合

適合した水素結合をすることができますが、それ以外の物質とは適合し難く強い相互作用をすることができません。また、グアニンも炭素=酸素 2 重結合を含む芳香族複素環のプリン構造を持っていますから、平衡反応によりフェノール性水酸基を持つ芳香族複素環の性質も示し、アニリン性のアミノ基と併せて 3 つの部位が水素結合に適した固有の相対位置を保ちつつ固定されています。そのためグアニンは 3 本の水素結合により厳しく選好みして相互作用しますから、グアニンは一義的にシトシンを選びます。このようにアデニンとグアニンは相手となる分子を厳しく選好みして極めて限られた分子しか選びませんが、選んだ分子とは確実に強く水素結合します。

汎用電子計算機や大型電子計算機は記憶素子が不意の停電や雷などの大電力の通電においてもその正確な情報の記憶の安全な保持に万全を期していますが、にもかかわらずこれらの計算機の利用者は多くの場合に記憶素子の情報を複製して別の場所に予備の情報として保管しています。例えば多くの銀行などでは東京近郊に大型電子計算機を設置して預金などの情報を記憶していますが、大震災や大停電のような大きな天災や人災でその計算機の機能が停止しても銀行の業務が滞ることの無いように、地理的に遠く離れた沖縄など

に予備の計算機を用意して情報を複写し共有しています。DNA は長く連なった鎖状のデオキシリボースリン酸エステルの骨格のそれぞれのデオキシリボースの 1 位に、アデニンとグアニンとチミンとシトシンの核酸塩基の 4 種の内の 1 種が結合した構造を持っていますが、これらの核酸塩基は母核が芳香族性を示すプリン環とピリミジン環ですから、平面構造を持ち熱や光などの影響を受け難く安定性を示しています。しかし、電子計算機と同じように DNA も 2 重らせん構造をとって情報の記憶の安全な保持に万全を期して情報を予備的に複写して保管しています。

DNA は鎖状のデオキシリボースリン酸エステルの骨格の上に結合したアデニン (A) とグアニン (G) とチミン (T) とシトシン (C) の 4 種の核酸塩基の配列の組み合わせから、生物の進化の過程や生命活動に必要なすべての膨大な情報を収納していますから、その情報を収納する 4 種の核酸塩基の割合は極めて複雑と考えられていました。しかし、Chargaff は 1950 年に種々の生物の DNA 中の核酸塩基の成分比を分析して、表 2-7 に示すようにアデニン (A) とチミン (T) が一対になり、グアニン (G) とシトシン (C) が別の一対になっているように核酸塩基の成分比がそれぞれほぼ等しい割合で含まれていることを見出しました。対になっている 2 種の核酸塩基は図 2-23 に示すようにそれぞれ互いに非常に適合した水素結合により厳しく選好みして一義的に相互作用しますが、それ以外の物質とは適合し難く強い相互作用をすることができません。この Chargaff の分析結果から、1 本の長く連なった鎖状のデオキシリボースリン酸エステルの骨格のそれぞれのデオキシリボースの 1 位に結合したアデニンとグアニンとチミンとシトシンの核酸塩基の 4 種にそれぞれ対応する 4 種の核酸塩基が結合したデオキシリボースリン酸エステルが対になって相補していると考えられます。

表 2-7 DNA 中の核酸塩基の含量

核酸塩基	人間	人参	大腸菌
アデニン(A)%	30.3	26.7	23.8
グアニン(G)%	19.5	23.1	26.0
シトシン(C)%	19.9	23.2	26.4
チミン(T)%	30.3	26.9	23.8
A/T	1.00	0.99	1.00
G/C	0.98	1.00	0.98

Wilkins の X 線構造解析の結果を加味して、1953 年に Watson と Crick は DNA が生命活動に必要な情報を収納した配列でアデニンとグアニンとチミンとシトシンの核酸塩基の結合したデオキシリボースリン酸エステルの長く連なった主鎖とその内容を相補するような核酸塩基の配列を持つデオキシリボースリン酸エステルの副鎖が 2 重螺旋状に絡まった構造をしていると提唱しました。主鎖の配列しているアデニンとグアニンとチミンとシトシンに最も強く水素結合するように、副鎖はチミンとシトシンとアデニンとグアニンがそれぞれ対応した配列を持っています。しかも、DNA を構成するデオキシヌクレオシドは主に安定な図 2-21 の A の構造で存在していますから、この構造を保ちつつアデニン (A) とチミン (T) が、またグアニン (G) とシトシン (C) がそれぞれ対になって水素結合で結ばれます。しかし、それらの結合が図 2-23 のように一義的ですから、結ばれた構造も図 2-24

のようにデオキシリボースの面が互いに表裏の関係になります。このように並んだデオキシリボースの3位の水酸基と5位の水酸基がリン酸エステルで長く鎖状に結ばれば主鎖の向きと副鎖の向きは互いに逆方向になります。

DNAの主鎖と副鎖の2本の長い鎖は水素結合により核酸塩基同士が近い位置を保っていますから、DNAは主鎖の骨格の単位となるデオキシヌクレオシドの5位のヒドロキシメチル基と3位水酸基の2つの原子団が常に左上と右下の位置になるようにリン酸エステルで長く鎖状に結合します。逆方向に向いた副鎖のデオキシヌクレオシドの5位のヒドロキシメチル基と3位水酸基の2つの原子団は右下と左上の位置になるようにリン酸エステルで長く鎖状に結合します。結果としてデオキシリボヌクレオシドの5位のヒドロキシメチル基と3位水酸基がリン酸エステルで長い鎖状に連なったDNAの主鎖と副鎖の骨格は右時計回りの同じ回転方向に捻じれて2重螺旋状に絡みます。しかも、主鎖のデオキシリボースと副鎖のデオキシリボースのそれぞれの中心線の間角度は図2-21から約 120° と見積もることができますから、DNAの2重螺旋状の主鎖と副鎖の2本の長い鎖はその間の隙間の幅が異なっています。黒色と黄色の紐が上方に向かって右時計回りに螺旋状に捻じれ、2本の紐の間隔が一樣ではなく、前面を横切っている黄色の紐の下側の大きな隙間と上側の小さな隙間が認められる図2-25のAの写真はDNAの2重螺旋構造を模しているように見えます。生体内の最も一般的な構造のDNAは湿度の高い環境では、主溝と呼ばれる大きな隙間の幅は約 1.2nm ($1.2 \times 10^{-9}\text{m}$)、副溝と呼ばれる小さな隙間の幅は約 0.6nm ($0.6 \times 10^{-9}\text{m}$)と見積もられています。しかし、デオキシリボースは5員環のフラノース構造ですから、図2-21に示す2つの封筒型の配座異性体の間には小さな安定性の差しかありませんから、湿度の低い状態では主溝と副溝の幅がほとんど等しくなるなど、DNAの配列や環境や状態などの他の要因によりその2重螺旋構造は大きく変化します。

デジタルカメラが開発される以前に広く用いられていた銀写真は、ハロゲン化銀を塗布したフィルムに映像を映し、さらに現像したフィルムから印画紙に焼き付ける手順で写真を撮影していました。この銀写真で2重螺旋の紐を撮影しますと、色相が完全な補色になり明暗が反転した図2-25のBのような映像がフィルムに写されます。さらにこのフィルムの映像を焼き付けることにより画像が反転して図2-25のAの写真ができ上がります。このように銀写真のフィルムと写真の映像は完全に同



図2-25 2重螺旋の紐

じ情報を記録していますから、表現は異なっても完全に同じ内容を読み出すことができます。このフィルムと写真が陰と陽の関係にあるようにDNAの主鎖と副鎖は表現が陽と陰の関係にありますから、生命活動に必要な情報を収納している核酸塩基の配列は異なりますが2つの鎖に収納されている内容は完全に一致しています。新陳代謝や成長に欠かせ

ない細胞分裂においては DNA の複製が欠かせませんが、この DNA の複製は酵素により 2 重螺旋を形成している水素結合の一部が切れて Y 字型に DNA が変形することから始まります。変形した DNA の主鎖と副鎖の露出した核酸塩基部分にそれぞれ相補する核酸塩基を持つデオキシリボヌクレオシドが水素結合により捉えられ、それらのデオキシリボースの 5 位の水酸基が 3 位の水酸基に互いにリン酸エステルで結ばれてゆきます。これらの過程を経て主鎖には新しい副鎖が、そして副鎖には新しい主鎖が作られますから、完全に同じ核酸塩基の配列を持つ 2 本の 2 重螺旋の DNA が出来上がります。このように主鎖と副鎖の関係を利用して、細胞分裂に先駆けて完全に同じ核酸塩基の配列を持つ 2 本の 2 重螺旋の DNA が複製されます。

2 本の長い鎖が 2 重螺旋状に捻じれた DNA の骨格は太さが約 2nm ($2 \times 10^{-9} \text{m}$)、約 10 個のデオキシヌクレオシドが連なって右時計回りに 1 回転すると約 3.4nm ($3.4 \times 10^{-9} \text{m}$) 先に進むと調べられています。ヒトの DNA の主鎖は約 3×10^9 個のデオキシヌクレオシドがリン酸エステルで結ばれていると考えられていますから、その全長は約 1m と見積もられ太さの約 5×10^8 倍の長さで見積もられ、太さの約 5×10^8 倍の長さの糸は繭を作る生糸に匹敵しています。DNA はこのように細くて長い形をしていますから、生糸を絡ませて堅牢な繭を作るように非常にこんがらかり易く、細胞の進化の過程や生命活動に必要なすべての情報を正確に伝達し、利用するときに支障を来す危険があります。

非常に細くて長い形をした DNA は記憶の損傷などの事故を起こすことなく、必要に応じて常に複製や情報の受け渡しなどに対応できるような形態を持っています。新陳代謝や健康を維持するための多くの情報など、日常生活で必要とする多くの情報を DNA は収納して常に受け渡しています。また、ペストやコレラの流行下を生き延びた経験の情報や厳しい自然環境の下で生き残るための情報や人間が成長するときのための情報など、DNA は特

表 2-8 ヒト染色体の核酸塩基数

染色体	核酸塩基数	染色体	核酸塩基数
1	2.50×10^8	13	1.10×10^8
2	2.40×10^8	14	1.05×10^8
3	1.90×10^8	15	1.00×10^8
4	1.80×10^8	16	0.85×10^8
5	1.75×10^8	17	0.80×10^8
6	1.65×10^8	18	0.75×10^8
7	1.55×10^8	19	0.70×10^8
8	1.35×10^8	20	0.65×10^8
9	1.30×10^8	21	0.55×10^8
10	1.30×10^8	22	0.60×10^8
11	1.30×10^8	X	1.40×10^8

定の場合にだけ必要でほとんど受け渡す機会に恵まれない多くの情報も収納	12	1.20×10^8	Y	0.60×10^8
------------------------------------	----	--------------------	---	--------------------

しています。このように DNA は細胞の進化の過程や生命活動に必要な膨大な量の情報を 1 次元的に記憶していますから、情報を受け渡すためにはその記憶場所を整理しなければなりません。そのために比較的に進化の進んだ生物の場合には、DNA を染色体と呼ばれる複数の塊に分割して情報の整理と受け渡しの省力化を図っています。ヒトの DNA が表 2-8 に掲げたような大きさの 24 種の染色体に分割されています。このうち 22 種の染色体に含まれる DNA の部分はすべてのヒトに共通した固有の配列を持ってヒトの種を規定するものと思われます。ヒトの種を規定するすべての情報を記憶したこれらの染色体はその適正な利用に際して、支障を来す危険を避けるために同じ染色体がそれぞれ 2 個ずつ対を為しています。そして人間の個性を示す主な情報は X と Y の 2 個の染色体の中に含まれる DNA の部分に記憶されていますが、女性は対になった 2 つの X 染色体を持ち、男性は対を為す X 染色体と Y 染色体を持っています。

多くの染色体に分割しても、切り分けたヒトの DNA は太さの約 $4 \times 10^5 \sim 16 \times 10^5$ 倍の長さを持っていますから、非常にこんがらかり易い形を残しています。デオキシリボースを結んでいるリン酸エステルが 2 重螺旋構造の外側に向いて並んでいますから、DNA の長い鎖の表面は酸性を示します。リジンやアルギニンなどの塩基性のアミノ酸を多く含むヒストンと呼ばれるタンパク質の筒に、この表面が酸性の長い鎖の DNA は高い親和性を持って糸巻き状に巻き付いたヌクレオソームを形作ってこんがらからないように安定化しています。電子顕微鏡で観察しますと、さらにこの糸巻き状のヌクレオソームが数珠つなぎに塊になっており、その塊の複数が集合した大きな塊を染色質と呼んでいます。普通の顕微鏡でも観察できる大きさの染色体はこの染色質がさらに集合したものです。

細胞の進化の過程や生命活動に必要なすべての情報を記憶し、必要に応じた情報を発信していますから、DNA が記憶情報を安全に保存し、正確に読み出せるように正常に機能しなければ、全ての細胞はその生命活動を停止して死滅します。そのためにこのような膨大な記憶情報が損傷しないように、DNA は化学的な安定性の高い芳香族化合物のプリン環とピリミジン環を母核に持つ核酸塩基が素材に選ばれて構築されています。東京近郊に設置された大型電子計算機に対して遠く離れた沖縄に予備の計算機を用意して、大震災や大停電のような大きな天災や人災でも計算機の機能が停止しないように互いに情報を複写し共有しています。同じように不幸にして何らかの原因により DNA が損傷を受けても細胞の死滅に至らないように、DNA は容易に完全に復元できるように 2 重に副本を用意しています。DNA は 2 重螺旋構造により同じ情報内容を持つ主鎖と副鎖を持っていますから、主鎖の配列が損傷を受けても、DNA の主鎖は副鎖からその内容を復元することができますし主鎖から副鎖を修繕することもできます。さらに、DNA の長い鎖がこんがらかって情報の整理と受け渡しが不能になっても容易に完全に復元できるように、DNA の情報を持つ染色体には副本が用意されています。

DNA は誕生から臨終まで働く司令官

親子や兄弟の DNA の間では核酸塩基の並び方に高い類似性が認められますが、一卵性双生児を除けば全く同じ核酸塩基の並び方の DNA を持つことはありません。人間は哺乳類から進化してきましたから、結果として人間と他の哺乳類のそれぞれの DNA の核酸塩基の並び方にもかなり多くの共通性がみられます。さらに、他の脊椎動物などの種々の動物の間にもそれぞれの DNA の核酸塩基の並び方にもかなり共通性がみられます。このように DNA は 4 種類の核酸塩基の並ぶ順序により、生物の 38 億年にわたる発生以来の進化の歴史を表現し記録しています。地球上に生息している種々の哺乳類の中で猿やチンパンジーは人間とは異なる種類の哺乳類ですがヒトと特に類似しており、彼らの DNA にはヒトの DNA と共通した特有の核酸塩基の配列部分が含まれています。また、地球上に生活している 70 億人の人間は DNA の核酸塩基の並び方に由来する皮膚や髪や瞳の色、体格、運動能力、知的能力などの身体の特徴が先天的に受け継がれてゆきます。近年 DNA の核酸塩基の並び方を調べる技術が向上しましたから、人間はじめ多くの生物の DNA に収納されている細胞の進化の過程や生命活動に必要なすべての情報が解読されるようになってきました。同時に人の血縁関係や同一認定などの人間の生物学的な相互関係を明らかにできるようになりましたから、裁判の有力な証拠にまで DNA の核酸塩基の並び方が用いられるようになりました。

デオキシリボヌクレオシドはアデニンとグアニンとチミンとシトシンの 4 種の核酸塩基が 5 炭糖の一種のデオキシリボースと結合した物質で、DNA は $10^2 \sim 10^{12}$ 個のこれらのデオキシリボヌクレオシドの 3 位と 5 位の水酸基がリン酸エステルを介して長く鎖状に結合した物質です。この DNA は細胞中に必ず 1 個だけ含まれており、長い鎖状に連なったデオキシリボースリン酸エステルに結合している核酸塩基の配列の仕方により、その細胞の進化の過程や生命活動に必要なすべての情報を記憶しています。これらの記憶されている膨大な情報を読み出したり書き換えたりしなければ、DNA は単なる無用の長物に過ぎず細胞は死滅してしまいます。生物の個体の中であってその生涯にわたって DNA はすべての生命活動を指令する司令官のようなものです。

DNA はアデニンとグアニンとチミンとシトシンの 4 種の核酸塩基の並び方によりその細胞の進化の過程や生命活動に必要なすべての情報を記憶していますから、これらの核酸塩基と強く相互作用するものによりその並び方を物質として写し出せば、生命活動をするために必要な情報の読み出しや書き換えができます。アデニンは炭素=窒素 2 重結合がプリン環内の構造と環外の構造の間に平衡関係がありますから、チミンやウラシルと一義的に 2 本の水素結合で容易に結ばれ強く相互作用しますが、それ以外の物質とは適合し難く強い相互作用をすることができません。グアニンも炭素=酸素 2 重結合を含む芳香族複素環のプリン構造を持っており、3 つの部位が水素結合に適した固有の相対位置を保ちつつ固定されていますから、3 本の水素結合により厳しく選好みして一義的にシトシンと相

相互作用します。このようにアデニンとグアニンは相手となる分子を厳しく選好みして極めて限られたチミンとウラシルとシトシンしか選びませんが、選んだ相手とは確実に強く水素結合します。

ウラシルとシトシンとグアニンとアデニンの4種の核酸塩基に5炭糖の一種のリボースがグリコシド結合したウリジンとシチジンとグアノシンとアデノシンをリボヌクレオシドと総称しています。5位水酸基にリン

酸のエステル結合したリボースがウラシルとシトシンとグアニンとアデニンの4種の核酸塩基とグリコシド結合したリボヌクレオチドがDNAに接近しますと、それらのリボヌクレオチドのウラシルとシトシンとグアニンとアデニンがDNAの鎖上に配列したアデニンとグアニンとシトシンとチミンの4種の核酸塩基とそれぞれ一義的に水素結合しますから、DNAの核酸塩基の並び方に対応するように4種のリボヌクレオチドが並びます。このようにDNAの核酸塩基の並び方に対応して並んだリボヌクレオチドがリン酸エステル結合により重合して生成したRNA(リボ核酸、**Ribonucleic Acid**)はリボースの3位と5位の水酸基がリン酸と縮合して長く連なった鎖状のリボースリン酸エステルの骨格のそれぞれのリボースの1位に4種の核酸塩基の1種が並んで結合した構造を持っています。DNAに並んでいるアデニン(A)とチミン(T)

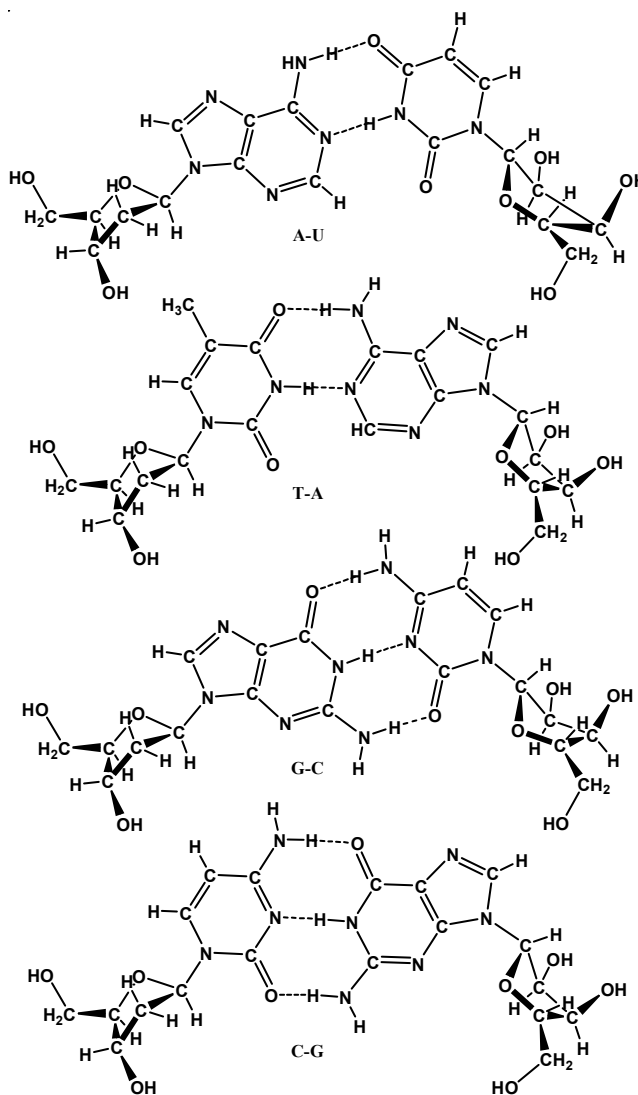


図2-26 DNAからRNAへの情報の読み出し

とグアニン(G)とシトシン(C)は相手となる分子を厳しく選好みして、アデニン(A)はウラシル(U)を、チミン(T)はアデニン(A)を2本の水素結合で選びますし、グアニン(G)はシトシン(C)を、逆にシトシン(C)はグアニン(G)を3本の水素結合で確実に選びますから、DNAの核酸塩基の並び方が図2-26に示すように一義的にRNAに反映され、DNAの細胞の進化の過程や生命活動に必要なすべての情報を正確にRNAに伝達します。

DNAは細くて長い形をしていますから非常にこんがらかり易いので、複数の染色体に

分割して情報の整理と受け渡しの省力化を図っていますが、多くの染色体に分割した DNA でも太さの約 $4 \times 10^5 \sim 16 \times 10^5$ 倍の長さを持っていますから、非常にこんがらかり易い形を残しています。DNA は高い親和性を持つタンパク質のヒストンの筒に、DNA の長い鎖を糸巻き状に巻き付いてこんがらからないように安定化しています。染色体はこの糸巻き状の塊がさらに数珠つなぎに複数の塊にならび、さらに大きな塊に集合しています。このように DNA の長い鎖は糸巻きを集めてきっちりともまとまっていますから、通常の状態では非常に緻密で沢山のリボヌクレオチドが入り込む隙間がほとんどありません。

DNA のデオキシリボースを結んでいるリン酸エステルが 2 重螺旋構造の外側に向けて並んでいますから、DNA の長い鎖の表面は酸性を示します。この表面が酸性の長い鎖の DNA を糸巻き状に巻き付けているヒストンの筒はリジンやアルギニンなどの塩基性のアミノ酸を多くの構成アミノ酸として含むタンパク質ですから、親和性を持ってこんがらからないように安定化しています。このリジンやアルギニンの塩基性部分がヒストンアセチル基転移酵素によってアセチル化しますと、ヒストンの塩基性が弱くなりますから DNA との間の相互作用が減少して DNA の緻密な構造が緩み、リボヌクレオチドの入り込む隙間が生まれます。結果としてヒストンのアセチル化された部分で DNA の情報が選択的に RNA に読みだされます。生物の個体の中にあつて司令官の DNA が発する種々の命令を受け取り、RNA は各部分や器官で生命活動を指令する指揮官の働きをします。

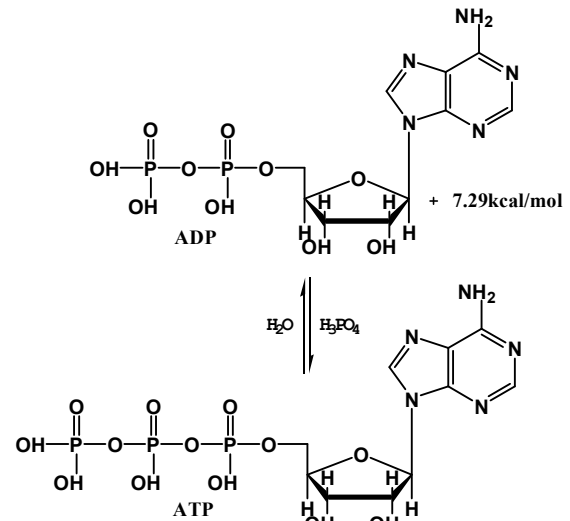


図2-28 ADP-ATP間の反応

植物の中では葉緑素が太陽の光を効

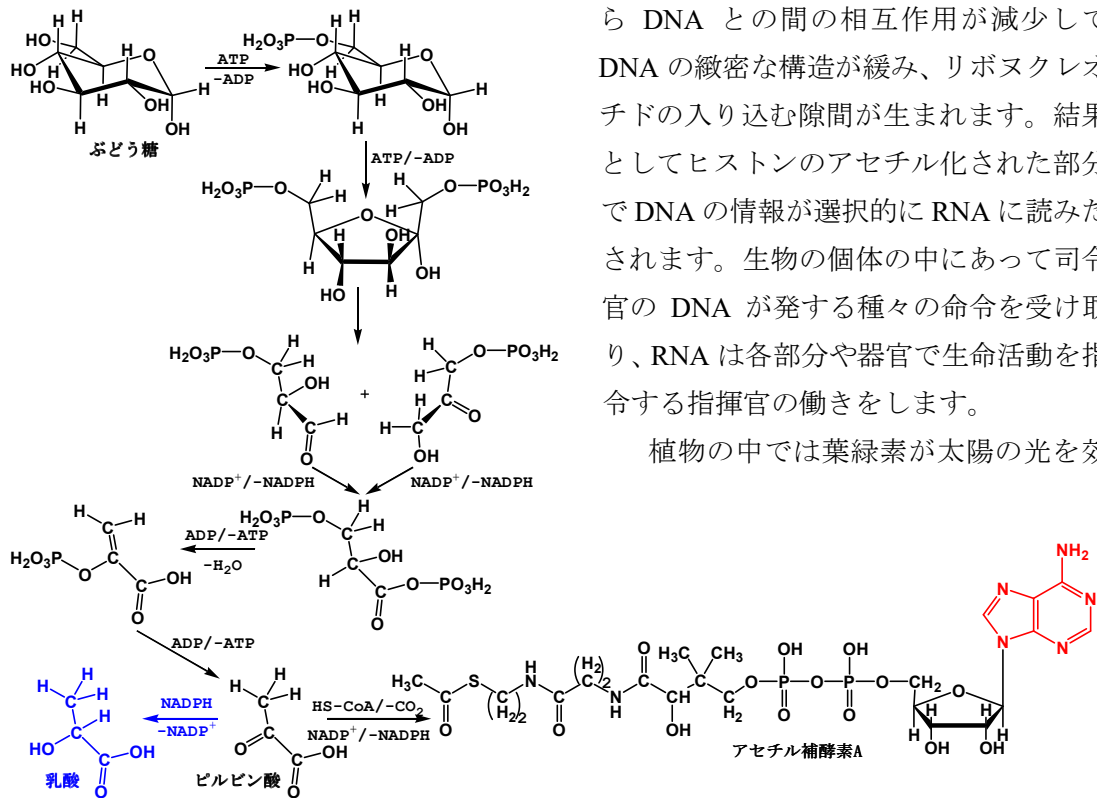


図2-27 解糖反応の機構

率よく吸収して得たエネルギーで水を酸素まで酸化しますが、同時に生じる還元能力を FAD から FADH₂ への還元過程などの複雑な反応過程で NADP 陽イオンを高い反応性の還元状態を持つ NADPH まで還元します。この NADPH の高い還元性により二酸化炭素を還元して植物はブドウ糖を生合成しています。多くの生物の体内では、このブドウ糖が図 2-27 で示すように異性化反応、分解反応、酸化反応などの複雑な反応経路でピルビン酸に変化し、このピルビン酸が二酸化炭素を失ってアセチル補酵素 A に変化し、さらにクエン酸の触媒により二酸化炭素まで酸化されます。この一連の反応において、ADP はリン酸と 7.29kcal/mol の吸熱的な平衡反応により ATP に変化しますが、葉緑素が吸収した太陽光のエネルギーやブドウ糖の一連の酸化反応において発生するエネルギーは ADP から ATP を生成することに費やされ、図 2-28 に示すように生成した ATP から ADP へ戻るときに放出する 7.29kcal/mol のエネルギーが生命活動の維持に要する活力に充てられています。また、大気中の酸素の酸化能力が図 2-29 の青色矢印のように FADH₂ から FAD への酸化過程や NADPH から NADP 陽イオンへの酸化過程など複雑な反応経路で伝えられて、ブドウ糖は二酸化炭素まで酸化されます。

これらブドウ糖を二酸化炭素まで空気で酸化して生成する反応熱を活力とする反応の過程で、生物にとって極めて重要な酸化や還元的能力やエネルギーの遣り取りの働きをしている NADPH と NADP 陽イオン、FADH₂ と FAD、アセチル補酵素 A (CH₃CO-S-CoA)、ADP と ATP にはいずれもアデニンと 5 炭糖のリボースがグリコシド結合したアデノシンと

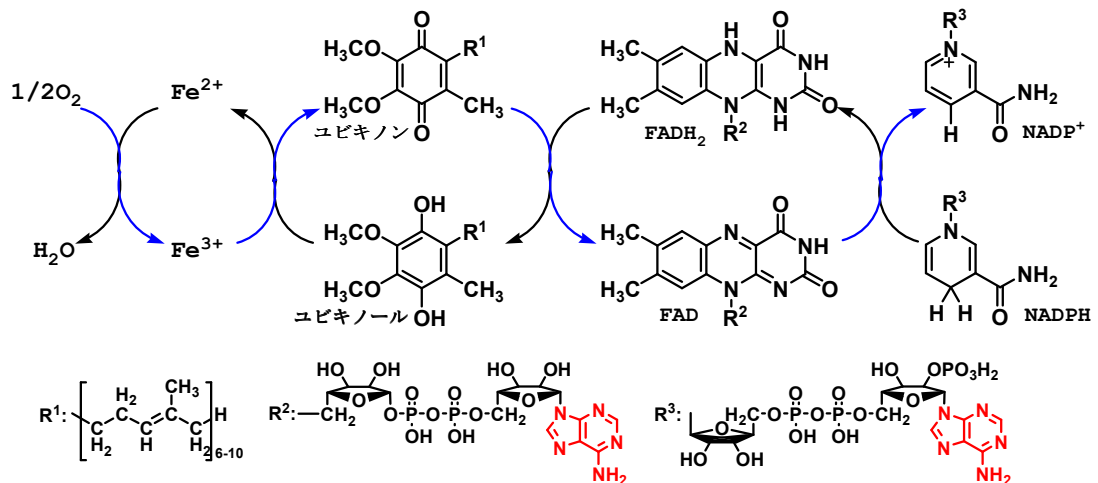


図2-29 酸素によるNADPHの酸化反応

呼ばれる図 2-17 に示す構造の化合物が分子の一部を占めています。DNA のアデニン部分から読み取ってきた命令を受け継いだ RNA のウラシル部分が NADPH と NADP 陽イオン、FADH₂ と FAD、アセチル補酵素 A (HS-CoA)、ADP と ATP などのアデノシン部分と水素結合により相互作用して、生命活動に重要な働きをする物質に指令を与えていると思われる。例えば図 2-27 に示すように、始めにブドウ糖に ATP が働いて反応を開始するエネルギーを与えられ、次いで NADP 陽イオンによる酸化で生成する反応熱を ADP が蓄え、補酵素 A (HS-CoA) と結合してアセチル補酵素 A を生成した後、NADP 陽イオンと FAD による酸化反応により発生する反応熱を ADP により蓄えながら二酸化炭素を生成します。この

複雑な一連の反応で RNA は順番に捉えられた ATP、NADP 陽イオン、ADP、補酵素 A、FAD が順次反応するように指令していると考えられます。

この例と同じように RNA によって読みだされた情報によりアミノ酸が順次集められて必要な配列のタンパク質が合成されています。種々の酵素のようにその配列により特化した機能を示すタンパク質も、DNA に記録されている情報を基に RNA により読みだされて、その機能が完全に発揮できるように規定のアミノ酸配列通りに合成されます。また、遺伝子の発現を制御したり、種の保存のための受精を促進するように指令を与えます。さらに、生命活動を維持するための多くの反応に DNA から読みだされた情報を持つ RNA が働いていると思われませんが、未だに詳細の不明な部分が多く残っているようです。

DNA は細胞の進化の過程や生命活動に必要なすべての情報を安全に記憶していますから、急激な環境の変化や外的な障害からの記憶情報の安全な保持が求められますが、RNA は情報を伝達する役目を担っていますから、役目を終えた後には情報の混乱を避けるためにその情報の速やかな消滅が求められます。そのためにデオキシリボースとリボースは非常に類似した構造の化合物ですが、DNA は非常に安定なデオキシリボースをリン酸エステル結合で結んだ長い鎖の骨格構造を持っていますが、リボースをリン酸エステル結合で結んだ長い鎖状の RNA の骨格構造は比較的不安定で容易に分解します。

自然現象には永久に不変ということはありませんから、生物は常に種の保存と進化のためのそれぞれ再生と変化により自然の変化に適応してきました。生物の細胞が分裂して増殖するときには、DNA は その主鎖からは副鎖を、そして副鎖からは主鎖を転写して同じ核酸塩基の並び方を持つ新しい DNA を用意しますから、1つの生物個体の中では全ての細胞が全く同じ情報を持つ DNA を 1 個ずつ持つことになります。しかし、雌雄により新しい細胞が形成されるときにも、DNA のわずかな部分での変化を伴い、多くの部分で再生がなされています。両性の異なった配列を持つ DNA から両性の情報を併せたような核酸塩基の並び方を持つ DNA が新たに用意されますが、その混ざり方が微妙に異なりますから、同じ組み合わせの雌雄でも異なる配列の DNA を持つ細胞が形成されます。

ヒトの DNA が 24 種の染色体に分割されていますが、このうち 22 種の染色体がそれぞれ対になった 44 本の染色体はすべての人間に共通した固有の配列の DNA を含んでいますから、人間の種を規定するものと思われれます。それに対して、人間の個性を示す情報は X と Y の 2 種の染色体の中に含まれる DNA の部分に記憶されていますが、女性は対になった 2 本の X 染色体を持ち、男性は X 染色体と Y 染色体を持っています。種の保存を進めるためには人間に共通した固有の配列の DNA を含んでいる 44 本の染色体は変化の小さいことが望ましく、緩やかな進化を遂げるためには人間の個性のもとになる DNA を含んでいる 2 本の染色体は両性の平均的な変化が望ましいと思われれます。

望ましい種の保存と進化を合理的に省力的に進めるために、受精により雌雄から新しい細胞が形成されるときには、あらかじめ対になっている染色体に含まれる情報を部分的に混合した後に、対の関係を解消させて別の細胞に減数分裂させます。ヒトの細胞ではそれ

ぞれ 23 本の染色体を持つ細胞に減数分裂しますが、卵子細胞では 22 本の人間に共通の染色体と 1 本の X 染色体になります。男性の個性を示す染色体は X 染色体と Y 染色体が対になっていますから、減数分裂により精子細胞は 22 本の人間に共通の染色体のほかに、1 本の X 染色体を持つ細胞と 1 本の Y 染色体を持つ細胞の 2 種類に分裂します。結果として精子細胞は 50% の確率で X 染色体を持ち、残り 50% の確率で Y 染色体を持ちます。

これらの染色体の減数した精子と卵子の細胞が受精して雌雄両方の染色体が合わさりますと、人間の場合には両性各 23 本ずつの染色体を持っていますから 46 本の染色体を持つ新しい受精細胞が生まれます。この受精細胞は人間に共通の母親由来の 22 本の染色体と父親由来の 22 本の染色体が対になっており、人間の個性を示す染色体は 50% の確率で 2 本の X 染色体が対になり、残り 50% の確率で X 染色体と Y 染色体が対になります。女性が対の X 染色体を持ち、男性が X 染色体と Y 染色体をもっていますから、受精細胞の性別は父親由来の精子細胞の中に含まれる 2 種のうちの 1 種の染色体によりそれぞれ 50% の確率で決められます。ここに誕生した受精細胞の DNA は その主鎖からは副鎖を、そして副鎖からは主鎖を転写して同じ核酸塩基の並び方を持つ新しい DNA を用意しますから、細胞分裂を繰り返すことにより成長してゆきますが、その生物個体は一生にわたり全ての細胞が母親と父親の両性の情報を持ち続けることになります。このように両性からの精子と卵子の授精により誕生した新しい受精卵は両親の染色体を併せ持つ新しい DNA を持って生涯を始めます。この DNA は細胞分裂により引き継がれますが、種々の原因によりこの DNA を維持できなくなったときに寿命が終わりを告げます。

役割に特化した DNA

細胞には必ず 1 個の DNA が含まれていて、その中には生物の誕生以来の進化の過程や歴史や経験や生命活動に必要なすべての情報が記録されています。DNA に記録されているこの膨大な量の情報から、それぞれ必要な性質や活動や変化に関する情報を RNA を介して取り出して細胞の生命活動を維持しています。大腸菌や青かびなどの菌類の細胞のように少数の細胞で構成されている生物では、各細胞の間で生命活動に必要な性質や活動や変化の分業化が見られませんが、進化した生物では各細胞の間で生命活動の維持に必要な役割に多くの分業化が進んでいます。筋肉の細胞は強靱で伸縮性に秀でた性質を示しますし、軟骨や骨の細胞はそれぞれ柔軟性や硬度が求められます。生物の誕生以来の進化の過程や歴史や経験や生命活動に必要なすべての情報を記録した同一の DNA を、進化した生物の個体を構成しているすべての細胞は持っていますが、それらの細胞がそれぞれ分業化した役割を果たすように性質や働きを異にしています。進化が進み生命活動の維持に必要な役割の分業化が進んだ生物は全く同じ情報を持つ DNA から、それぞれの細胞の役割に必要な情報を取り出すために、RNA は必要な情報の記録された部分を DNA から選択的に転写しています。

先に「DNA の構造」の節で見てきたように DNA はアデニンとグアニンとシトシンとチミンの 4 種のデオキシリボヌクレオシドの 3 位と 5 位の水酸基がリン酸エステルを介して種々の組み合わせで次々に $10^2 \sim 10^{12}$ 個ほど長く鎖状に結合した物質です。この非常に沢山のヌクレオシドの鎖の中で、シトシンとグアニンのヌクレオシドが隣り合って並んで結合している部分に DNA メチル基転移酵素が働き、DNA の配列は変化することなくその中に含まれるシトシンが 5-メチルシトシンに変化します。この DNA メチル基転移酵素の中では、図 2-30 に示すようにアデノシンにメチオニンが作用して S-アデノシルメチオニンを生成し、DNA のシトシンにメチオニン由来のメチル基が選択的にシトシンの 5 位に転移します。DNA は 4 種のデオキシリボヌクレオシドが $10^2 \sim 10^{12}$ 個ほどリン酸エステルを介して長く鎖状に結合しており、グアノシンに隣り合って並んで結合しているシチジンの部分が多く存在していますが、それらの部分の約 70% でシトシンが DNA メチル基転移酵素の働きで 5-メチルシトシンに変化しています。しかし、それぞれの細胞が持つ役割に応じてメチル化される DNA 中のシトシンは異なっています。DNA 上のシトシンが 5-メチルシトシンにメチル化にしますとメチル基の高さにより、その部分の DNA にはグアノシンが近付き難くなりますから、DNA のメチル化は RNA への情報の転写を抑制する働きをします。そのため、グアノシンが DNA のメチル化されていない部分へ相対的に近付き易くなり、その部分の情報が優先的に RNA に転写され、生命活動の維持に必要な役割の分業化による特化した役割を果たすような性質や働きをその細胞が示します。生物の 1 つの個体の細胞は全て同じ配列を持つ DNA を持っていますから、本来全ての細胞は全く同じ性質や機能を示

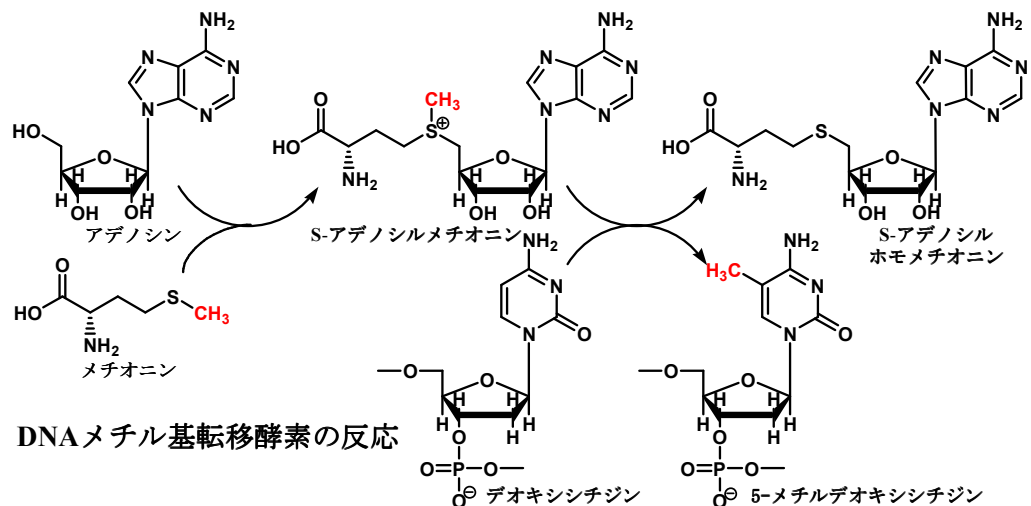


図2-30 DNAメチル基転移酵素の反応

しますが、それぞれの DNA は生命活動の維持に必要な役割の分業化に対応したメチル化により性質や機能の異なる細胞に改造されています。

生物の細胞が分裂して増殖するときには、その主鎖からは副鎖を、そして副鎖からは主鎖を転写して同じ核酸塩基の並び方を持つ新しい DNA を用意しますから、1 つの生物個体の中では全ての細胞が全く同じ情報を持つ DNA を 1 個ずつ持つことになります。しかし、雌雄により新しい細胞が形成されるときには、染色体の減数した精子と卵子の細胞が受精して雌雄両方の染色体が合わさり新しい受精細胞が生まれますが、その減数分裂の折に混

ざり方が微妙に異なりますから同じ DNA を持つ細胞は形成してきません。このように両性の全ての DNA から新しく唯一つの DNA が作られますから、新しい細胞は単細胞でその DNA のメチル化による生命活動の維持に必要な役割が分業化されていません。両性から生まれた単細胞が分裂して増殖する初期の段階には、生命活動の維持に必要な役割を分業化することなく、DNA は同じ核酸塩基の並び方を持つ DNA を常に転写して新しい細胞に用意します。やがて胎内で生命活動の維持に必要な役割の分業化が始まり、次第に DNA のメチル化により性質や機能の異なる細胞に改造されていきます。このように両性から生まれた単細胞が分裂して増殖する初期の段階に 2 つの生命に分裂しますと全く同一の配列の DNA を持った一卵性双生児が誕生します。当然この一卵性双生児は非常に類似した性質を示しますが、生命活動の維持に必要な役割の分業化の開始や過程が異なりますから、DNA のメチル化による細胞の性質や機能も異なり、それらの細胞が集合した胎児の性質も異なり、独立した個性を示します。

このように機能の低下を防ぎ、生命活動に支障を起こさないように短い周期でなされる新陳代謝に伴い、古くなった細胞の DNA が完全に同一の配列を持つ DNA を複製して、生物を構成している全ての細胞も分裂して新しい細胞に更新されます。進化した生物など生命活動の維持に必要な役割の分業化に対応してメチル化されている DNA も完全に同一の配列を持つ DNA を複製して新しい細胞に分裂しますが、さらにその性質や機能を維持するために DNA メチル基転移酵素が働いてメチル化の状態も同一になるように転写して新しい細胞に更新されます。

細胞には必ず 1 個の DNA が含まれていて、その中には生物の誕生以来の進化の過程や歴史や経験や生命活動に必要なすべての情報が記録されています。DNA に記録されているこの膨大な量の情報から、それぞれ必要な性質や活動や変化に関する情報を RNA を介して取り出して細胞の生命活動を維持しています。進化した生物では非常に多くの細胞が集合して 1 つの生物個体を形成していますが、それらの細胞は全て同じ配列を持つ DNA を持っていますから、本来全ての細胞は全く同じ性質や機能を示すと考えられます。しかし、実際の生物の 1 つの個体を形成する多くの細胞は生命活動の維持に必要な役割に多くの分業化が進んでおり、それぞれの DNA は生命活動の維持に必要な役割の分業化に対応したメチル化により性質や機能の異なる細胞に改造されています。DNA メチル基転移酵素は同じ素材を味わいの異なる種々の料理に味付けする調味料のような役割を果たしています。

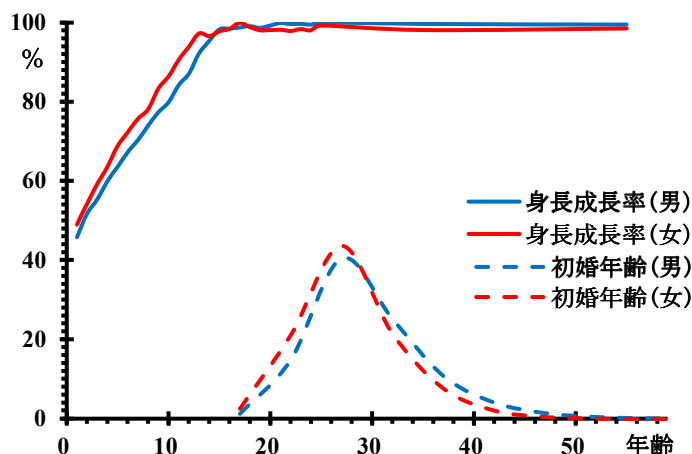
DNA から推定される人間の寿命

前節の「役割に特化した DNA」で見てきたように、進化した生物の 1 つの個体を形成する多くの細胞は全て同じ配列を持つ DNA を持っていますから、本来全ての細胞は全く同じ性質や機能を示しますが、生命活動の維持に必要な役割に多くの分業化が進むに連れて、DNA の長い配列の中でグアノシンに隣り合って並んで結合しているシチジンの部分のメチル化などにより性質や機能の異なる細胞に改造されます。しかも DNA のシチジン上のメ

チル化と脱メチル化は役割の必要性の有無により適宜なされます。

図 2-31 に示す総務省統計局の 2012 年度の統計に基づいた年齢別平均身長の高成長率の曲線から、約 79cm の 1 歳児が男性は 16 歳まで、女性は 14 歳まで成長し続け、その後成長が遅くなってそれぞれ 20 歳と 17 歳でほぼ成人の身長に達することが読み取れます。また、同じ総務省統計局の統計によりますと、図 2-31 の点線で示しますように成人の体格になる

図2-31 身長成長率と初婚年齢



20 歳から急激に結婚する日本人が増加し、女性は 25～30 歳、男性は 30～35 歳で約 60%が結婚を経験します。この年頃に DNA の減数分裂が盛んに行われ、受精の機会が多くなって種の保存のための活動が活発になります。

このことは日本人は少年期になると DNA のシチジンがメチル化して成長を促す甲状腺ホルモンを分泌する組織や筋肉や骨の細胞が盛んに細胞分裂し増殖してゆきますが、20 歳を過ぎて成人の体格になりますと細胞分裂をあまり必要としなくなりますから、成長に関与する細胞が不活性になるように徐々に DNA の脱メチル化が進行します。この変化によって代わるように、20～35 歳の成人は生殖細胞の減数分裂が活発に進行するように DNA のシチジンがメチル化が進行しますが、老化とともに減数分裂に関与する DNA の部分の脱メチル化が徐々に進行します。このように幼児から青年や壮年や熟年を経て老年に老化してゆく過程で、同じように各器官の細胞が持つ生命活動の維持に必要な役割が変化しますから、それぞれの段階で DNA のシチジン上へのメチル化も変化し、その割合が徐々に減少します。

オーストラリア連邦科学産業研究機構の生物学者 Mayne はこの点に着目して、現存種か絶滅種かを問わず種々の野生の脊椎動物における DNA 中のメチル化されたシチジンの割合と寿命の相関性から、それらの野生動物の平均寿命を推定していますので表 2-9 に

表 2-9 野生動物の平均寿命の推定値

動物名	一般法	DNA 法
ウシガエル	7～8	19.8
野犬	10～14	20
キジバト	10～20	27
ネアンデルタール人		37.8

粹させていただきました。「鶴は千年、亀は万年」という諺がありますように、古くから非常に長生きをする動物や儂い生涯を送る動物などが知られていますが、実際に観察される死体の数が限られており、自然環境の変化などにより大きく影響されますので、野生動物

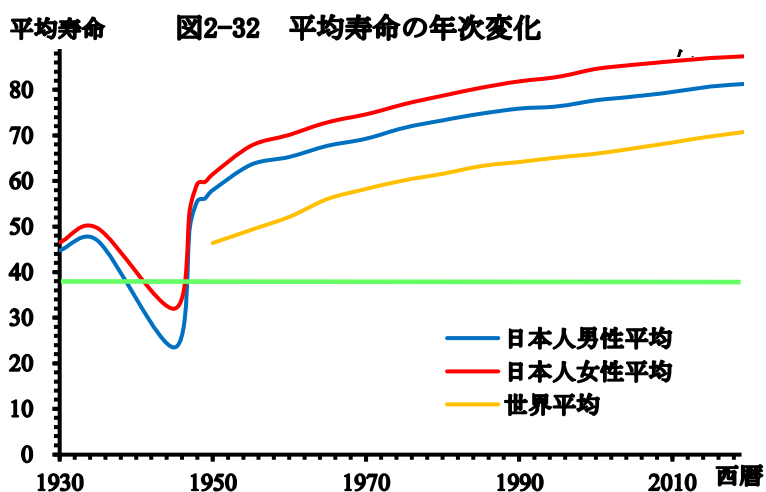
物の平均寿命を推定することは比較的困難です。それらの多くの経験に基づいて一般的

に推定されている平均寿命を比較のために表 2-9 に併せて掲げました。この表からも分かるように DNA のメチル化の割合から得られる平均寿命の推定値が納得し得るものと思われ、さらなる研究の進展が期待されます。

表 2-9 に掲げたように DNA のメチル化の状態から現代人の平均寿命は 38 歳と推定されていますが、この推定値は野生の環境で生活する現代人と仮定されていますから、成人になるまでに外敵に襲われたり、病気などによって死亡したり、自然環境の急激な変化などの影響を直接受けたりして、現代人本来が持っている寿命を全うできない場合も織り込んでいます。「人間五十年、化天のうちを比ぶれば、夢幻の如くなり、一度生を享け、滅せぬもののあるべきか、これを菩提の種と思ひ定めざらんは、口惜しかりき次第ぞ」は源平一の谷の合戦における平敦盛と熊谷直実の一騎打ちの逸話を題材にした能「敦盛」の一節で、織田信長が好んで演じたと伝えられています。実際、信長は 48 歳の折に本能寺で命を落としてしまいましたが、17 世紀~19 世紀前半までの江戸時代の日本人の平均寿命は約 40 歳と考えられ、19 世紀後半から 20 世紀初頭にかけても 44 歳前後でした。このように日本人の平均寿命は DNA のメチル化の割合から推定される平均寿命よりわずかに長い程度でしたから、当時の日本人は野生の厳しい自然環境よりわずかに保護された良い生活環境のもとに暮らしていたと考えられます。

現代人		38
チンパンジー	15~20	39.7
オオトカゲ	15~20	48
マンモス	60~70	60
マッコウクジラ	60~70	92
ザトウクジラ	45~50	93
ゾウガメ	80~120	120
ホッキョククジラ	~200	268

1930年代にも平均寿命は男性46歳と女性49歳でしたが、それ以降の日本人の男女の平均寿命が厚生省から報告されていますので図2-32に青色線と赤色線で示しますが、世界の国々の人間の平均寿命と、DNA中のメチル化されたシチジンの割合から推定された現代人の平均寿命も比較のために併



せて図上にそれぞれ橙色線と緑色線で示します。第2次世界大戦で多くの日本人が不本意に命を失いましたから、野生の厳しい生活環境における現代人の平均寿命を示す図2-32の緑色線と比較して、終戦当時の平均寿命ははるかに短い男23.5歳と女32歳まで落ち込みました。この平均寿命の急激な落ち込みからも第2次世界大戦において日本人が如何に過酷な環境で戦い、大きな犠牲を払ったか見えてきます。世界大戦終了後、日本人は長期にわたり戦争とは無縁の平和な時代を迎え、戦後の復興に伴い衛生環境が格段に向上し、医療技術の向上や抗生物質などの有効な医薬品の普及により平均寿命は驚異的に延長されました。2019年には日本人の平均寿命が男性81.41歳と女性87.45歳と報告されていますから、野生の生活に比較して日本人のこのように恵まれた生活の環境は平均寿命を男女ともに2倍以上に延長する効果を齎しました。