

諸行無常を化学する

Ver.1.0.1

鹿島 長次

(2012.9)

目次

1. まえがき	3
物質の変化は行く川の流れの如し?	3
自然科学の思想は三行思想?	4
2. 物質の変化は恋愛模様の如し	6
出会いと別れが反応の基本	6
速さで競い合う三角関係の反応	8
子亀や孫亀のように親の影響を伝える多段階反応	12
物質の持つエネルギーは 2 種類	16
恋愛の成就を困難にする高い障害	17
エネルギーの釣り合いで鋭敏に変わる恋愛模様	20
欠けたることなしと思へば	22
3. 万物の根源となる原子核の無常の変化	24
同位元素は重さだけが異なる原子	24
太く短くもあり細く長くもある原子核の一生	26
^{40}K は地球の歴史を調べる時計	27
^3H で調べる地下水の流れ	29
原爆と原発は一字違いの同じ仲間	31
4. 空気と水と光に導かれる無常の変化	34
電荷を持つ微粒子からなる原子には電荷なし	34
原子と原子を結ぶイオン結合と共有結合	35
火を点すことは人類が始めて制御した化学反応	39
鉄の錆び易さは功罪相半ば	42
プラスチックの無常	45
青丹良し	47
5. 分子の並び方に起こる無常の変化	51
物質の状態を左右する分子間力と運動エネルギー	51
形が長くなると変わる分子の並び方	54
ガラスの無常	57
6. 人間の身体に起こる無常の変化	60
水の分解で作られるブドウ糖	60

食べ物を栄養分に換える加水分解反応.....	63
生物の活力はブドウ糖が持つ化学エネルギー.....	65
夜盲症の原因となるビタミン A 不足	68
人間の寿命は 100～150 年？	70
生命活動に不可欠な物質で発症する通風.....	73
コレステロールの功罪.....	77
糖の生物による分解反応と炭化反応の競争	80
自然に帰る遺骸	82
7. 万物の変化はまさに諸行無常	85
索引	88

1. まえがき

物質の変化は行く川の流れの如し？

行く川のながれは絶えずして、しかも本の水にあらず。よどみに浮ぶうたかたは、かつ消えかつ結びて久しくとどまることなし。世の中にある人とすみかと、またかくの如し。玉しきの都の中にむねをならべいらかをあらそへる、たかきいやしき人のすまひは、代々を経て盡きせぬものなれど、これをまことかと尋ねれば、昔ありし家はまれなり。或はこぞ破れてことしは造り、あるは大家ほろびて小家となる。住む人もこれにおなじ。所もかはらず、人も多かれど、いにしへ見し人は、二三十人が中に、わづかにひとりふたりなり。あしたに死し、ゆふべに生るゝならひ、たゞ水の泡にぞ似たりける。知らず、生れ死ぬる人、いつかたより來りて、いつかたへか去る。又知らず、かりのやどり、誰が爲に心を悩まし、何によりてか目をよろこばしむる。そのあるじとすみかと、無常をあらそひ去るさま、いはゞ朝顔の露にことならず。或は露おちて花のこれり。のこるといへども朝日に枯れぬ。或は花はしばみて、露なほ消えず。消えずといへども、ゆふべを待つことなし。

-----中略-----

そもそも一期の月影かたぶきて餘算山のはに近し。忽に三途のやみにむかはむ時、何のわざをかかこたむとする。佛の人を教へ給ふおもむきは、ことにふれて執心なかれとなり。今草の庵を愛するもとがとす、閑寂に着するもさはりなるべし。いかゞ用なきたのしみをのべて、むなしくあたら時を過さむ。しづかなる曉、このことわりを思ひつゞけて、みづから心に問ひていはく、世をのがれて山林にまじはるは、心ををさめて道を行はむがためなり。然るを汝が姿はひじりに似て、心はにごりにしめり。すみかは則ち淨名居士のあとをけがせりといへども、たもつ所はわづかに周梨槃特が行にだも及ばず。もしこれ貧賤の報のみづからなやますか、はた亦妄心のいたりてくるはせるか、その時こゝろ更に答ふることなし。たゞかたはらに舌根をやとひて不請の念佛、兩三返を申してやみぬ。時に建暦の二とせ、彌生の晦日比、桑門蓮胤、外山の庵にしてこれをするす。

北条義時が執権として国政を担当していた建暦2年(1213)に鴨長明が記した方丈記をここに掲げましたが、万物は流れるように変化して行くがその変化は永久や絶対で表される固定的なものではなく極めて複雑で流動的なものと冒頭に書き出しています。鴨長明は図1-1に示す京都下加茂神社の末社にあたる河合神社の神官で、当時の文化人として貴族社会に活躍しました。この方丈記は平家一族の興廃を挟んで、権力が藤原一族の貴族社会から地方の豪族に異動していった



図1-1 鴨長明に縁の河合神社

時代に書かれましたから、このような諸行無常の考え方は負け惜しみを込めて当時の知識階級の貴族に受け入れられたようです。この考え方は人間社会の栄枯盛衰に限らず、地球を蔽っている山や森や草原や海や湖や砂漠や氷原を形作っている土や岩石や水や生き物などの万物の変化を写すように思われましたから、その後、日本人の思想の底流をなすものになったと思います。万物は多くの物質が複雑に組み合わせられて構成されていますから、多少無謀には思いますが、物質の変化を見てゆくことによりこの諸行無常の考え方が、自然科学の知識で説明できる摂理なのか考えてみたいと思います。

自然科学の思想は三行思想？

春秋戦国時代の中国で生まれた五行思想では、この地球を構成している万物は4つの独立した元素とそれらを繋ぐ中心の元素でできていると考えられていました。しかし現代では、これらの物質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自然科学の基礎にしています。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せられて、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。これらの原子の結び付きの違いにより異なる性質や機能を示す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。膨大な種類の分子やイオンを構成している原子は自然界にわずかに90種類しか存在していません。さらに、これらの原子は中性子と陽子と電子の3種の粒子が極めて大きなエネルギーで結び付けられてできています。これらの関係をまとめますと中性子と陽子と電子の3種の粒子が集合して地球上の万物が作り出されており、その3種の粒子の集合の仕方により万物の性質や機能が発現していると考えられますから、現代の自然科学の考え方は三行思想と表現することも出来るように思います。

当然、この3種の粒子の集合の仕方が変化すれば、原子やイオンが変わりますからその性質が変化しますし、原子やイオンの集合の仕方が変化すれば分子の性質や機能が変化します。分子やイオンの集合の仕方が変化すれば物質の性質や機能が変化しますし、物質の性質や機能が変化すれば万物の組織や性質や機能も変化します。このような種々の段階の変化の中で、中性子と陽子と電子の3種の粒子の間の変化は非常に大きなエネルギーの変化を伴いますから極めて限られています。同じように陽子と中性子の集合の変化による原子の種類の変化も特定の場合に限られています。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。その結合の強さは50~150kcal/molですから、150℃程度の加熱あるいは紫外線の照射により化学反応が容易に進行します。この場合にも分子を構成する原子の種類も結合の仕方も変化しますから、物質が変化し万物の組織や機能も変化します。しかも、普遍的に地球上に存在する水や空気がこれらの種々の変化に時として関与しますから、地球上の万物は時を経ることにより次第に変化し、その組織や機能や性質

を変化させてゆきます。さらに、分子が集合して形作られている物質も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。

このように3種の粒子の集合の仕方の変化により、万物の組織や性質や機能が変化しますが、その変化の仕方や対象となる物により種々の分野で意義が異なります。地球上の岩石や人間の作った造形物が時間と共に次第に変化することを風化と呼び、原子力発電所の事故で撒き散らした物質が放射能を出しながら減少してゆく変化を原子崩壊と呼んでいます。微生物の働きなどで食べ物が美味しくなることを醸成といい、不味くなったり有毒になることを腐敗といいます。水や酸素により鉄やアルミニウムなどの金属は錆びて腐食しますし、材木などは朽ち果ててゆきます。鉄やガラスの塊をゆっくりと加熱して、変性し難い安定な状態にすることを焼成といいます。人間の場合には、年齢と共に身体の形や性質や能力が向上することを成長と呼び、減退することを老化と呼んでいます。地球上の岩石も、事故で撒き散らした物質も、食べ物も、鉄やアルミニウムなどの金属も、ガラスも、人間をはじめとする生物も、それらが作り出す造形物もすべて、中性子と陽子と電子の3種の粒子の集合により形作られている物で、このような万物の変化はその仕方や対象となる物によりそれぞれいろいろと呼び慣わされています。

このように万物の変化において3種の粒子の集合の組織や状態が、その起こる前の系Aから別の状態や組織の系Bへ変化してゆくことを反応と呼んでいます。これには系を構成する2つ以上の物質がまとまってゆく出会いの反応と1つの物質が変化して行く別れの反応があります。本書では万物の変化をもたらす反応の様相や関係するエネルギーについて考えてゆこうと思いますが、その結果として諸行無常の摂理が自然科学的に納得できれば良いと思っています。しかし、一般化された反応の様式は複雑で分かり難い面があり、平易に説明することが著者の力量では容易ではありません。著者は諸行無常の考え方が自然科学の本質にあるように思いますので、難解な部分は気軽に読み飛ばしていただき本筋だけでも理解いただければ本望に思います。日常生活を取り巻く種々の万物の変化を考え、諸行無常の考え方との関係を見ることで、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れば良いと思っています。また、諸行無常の考え方が日常生活を豊かにする新たなこと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ます。

2. 物質の変化は恋愛模様の如し

出会いと別れが反応の基本

A 子さんと B 君はそれぞれ広い東京にわびしく暮らしていましたが、二人は仕事の都合で同じ電車に乗るようになり毎日の出会いが始まりました。いつの日からか B 君は A 子さんに惹かれるようになりしました。B 君の情熱が通じて、ついに二人は幸せな恋人として結ばれることになりました。この恋愛物語を振り返ってみると、A 子さんも B 君もわびしい生活をしていたためかなり精神的に不安定で恋人の欲しい状態にありました。また、偶然に二人が度々出会う機会に恵まれました。

さらに、B 君の情熱的なエネルギーが A 子さんの心を動かし二人が幸せに結ばれて D 子ちゃんや E 坊が生まれました。万物の変化における出会いの反応はこの恋愛物語と極めてよく似ています。

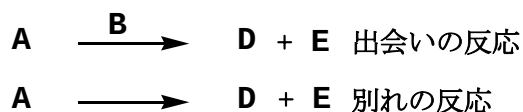


図2-1 2種の基本的な反応

A 子さんと B 君が電車の中で出会ったように、図 2-1 の図式に示すように基質 A に対して基質 B の関与する出会いの反応においては互いに衝突する機会が多いほど反応が速やかに進行します。この 2 種の基質がそれぞれ多ければ多いほど、その衝突する機会は多くなります。ある体積の中の基質の量を濃度と呼んでいます。出会いの反応の速度はそれぞれ基質の濃度の積に比例します。自動車の走る速度でも出会いの反応の速度でも、速度は一刹那 (dt) の間の変化量の大きさですから、速度は変化量を時間で微分する式で表されます。基質 A と基質 B の濃度をそれぞれ [A] と [B] とし、比例定数を反応速度定数 k_{AB} としますと、このような出会いの反応の速度 v_A は式 2-1 に示す微分式で表されます。基質 D と基質 E の 2 つの基質が生成する場合も基質 D のみが生成する場合にも、この式は基質 A と基質 B のそれぞれの濃度に関係し、基質 D や基質 E の濃度には関係しないことを意味しています。

$$v_A = \frac{d[A]}{dt} = -k_{AB}[A][B] \quad \text{式 2-1}$$

A 子さんと B 君が出会い結ばれてゆく場合とは反対に、微妙な関係で結ばれていた A 子さんと B 君の二人の間を引き裂く悲しい別れは出会う機会の多少には無関係にもたらされます。二人の性格のずれや些細な生活習慣の違いから生じる不平や不満が少しずつ積もり積もって精神的に不安定になり、二人を結び付け続けることができなくなるときに A 子さんと B 君の間に悲しい別れが訪れます。万物の変化においても、基質 A の分解や変性などの別れの反応は図 2-1 の図式に示すように、気質 A が多ければどんどんと変化してゆき、少なければ変化する量も少なくなりますが、基質 A 以外の物質は関与しませんから、基質 A の濃度を [A]、比例定数を反応速度定数 k_A としますと、A 子さんと B 君が別の方向に

進んで行くような別れの反応の速度 v_A は式 2-2 に示す微分式で表されます。この別れの反応において、基質 D と基質 E の 2 つの基質が生成する場合も基質 D のみが生成する場合にも、反応の速度は基質 A の濃度のみに比例し、基質 D や基質 E の濃度には関係しないことを意味しています。

$$v_A = \frac{d[A]}{dt} = -k_A[A] \quad \text{式 2-2}$$

自動車の走る場合でも出会いの反応の場合でも変化量は速度を時間で積分することにより求めることができますから、出会いの反応の速度式 2-1 を積分することにより変化量は式 2-3 のように表されます。ただし、反応が始まる直前の基質 A と基質 B の濃度をそれぞれ $[A_0]$ と $[B_0]$ 、時間 t を経過した後の基質 A と基質 B の濃度をそれぞれ $[A]$ と $[B]$ とします。特殊な場合として基質 A 同士が出会いの反応をする時には、この複雑な関係式は式 2-4 のように簡略化することが出来ます。さらに、水の中で基質 A が水と反応する場合のように変化が始まる直前の基質 B の濃度が変化量に比べて非常に大きい時には、基質 B の濃度の変化を無視できますから、式 2-5 のように簡略化することができます。また、出会いの反応と同じように、別れの反応の場合でも変化量は速度を時間で積分することにより求めることができますから、式 2-2 の積分により別れの反応の変化量は式 2-6 のように表されます。式 2-3 と式 2-4 において変化量と時間 t の関係は複雑で、反応速度定数を容易に求めることができませんが、式 2-5 と式 2-6 は変化量と時間 t の間に 1 次の比例関係がありますから、反応速度定数 k_A を比例定数から容易に求めることができます。

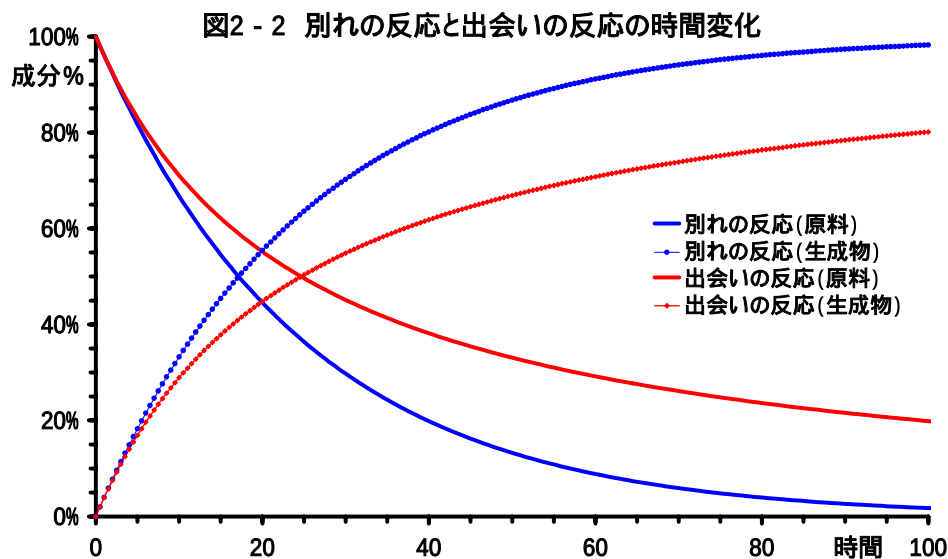
$$\ln \frac{[A][B_0]}{[A_0][B]} = 2.3026 \times \log \frac{[A][B_0]}{[A_0][B]} = -([B_0] - [A_0])k_{AB}t \quad \text{式 2-3}$$

$$\frac{[A] - [A_0]}{[A_0][A]} = -k_A t \quad \text{式 2-4}$$

$$\ln \frac{[A]}{[A_0]} = 2.3026 \times \log \frac{[A]}{[A_0]} = -([B_0] - [A_0])k_A t \quad \text{式 2-5}$$

$$\ln \frac{[A]}{[A_0]} = 2.3026 \times \log \frac{[A]}{[A_0]} = -k_A t \quad \text{式 2-6}$$

反応が始まる直前の基質 A と基質 B の濃度 $[A_0]$ と $[B_0]$ が等しい場合の出会いの反応において、基質 A の減少量の時間変化は図 2-2 の赤色の実線で、生成物の基質 D の増加量を点線で示すことができます。また、式 2-6 で示す別れの反応の基質 A の減少量の時間変化は図 2-2 の青色の実線で、生成物の基質 D の増加量を点線で示すことができます。A 子さんと B 君が出会い結ばれて幸せな二人となったり、結ばれている二人が寂しく別れたりするように、万物を構成する物質の変化も出会いの反応と別れの反応の 2 種類の反応が



基本となっています。図2-2で明らかなように、この基本的な2種類の反応はいずれも原料となる基質Aが急激に減少し、生成物の基質Dが増加する曲線を示していますから、物質は諸行無常に変化します。万物は出会いの反応と別れの反応の2種類の反応が複雑に組み合わせられて変化して行きますから、諸行無常に万物は変化すると思われます。

速さで競い合う三角関係の反応

A子さんとB君が幸せに出会い結ばれてD子ちゃんやE坊が生まれることもあり、二人が寂しく別れることもあります。さらに2人の間にC君が登場しますと恋愛関係はややこしくなります。B君と結ばれているA子さんがC君と浮気したり、B君と別れたA子さんが寂しさを癒すようにC君と結ばれてゆくことがあります。また、A子さんとB君とC君が互いに関係し合うような三角関係になることもありますが、このときB君とC君が別々にA子さんと親交を深めようと競い合うものと思われます。このような恋愛関係においても、A子さんとB君あるいはA子さんとC君の間に別々の出会いの反応や別れの反応が複雑に組み合わせられて進行するものと思います。A子さんとB君とC君の恋愛ゲームのように、基質Aと基質Bと基質Cの3種の基質が関与する変化においても、出会いの反応と別れの反応による単純な過程を取る場合もありますが、多くの場合にはこの2種類の反応が組み合わせられ、互いに絡み合った種々の複雑な過程で進行しているものと考えられます。

A子さんがB君とC君の二人と同時に親交を深めていく三角関係のように、基質Aが図2-3の図式で表される基質Bと基質Cの2種類の基質と同時に反応する場合には、基質A

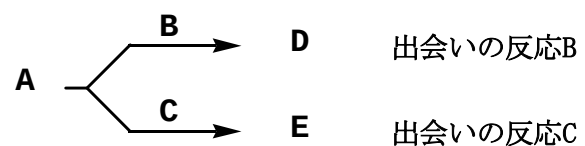
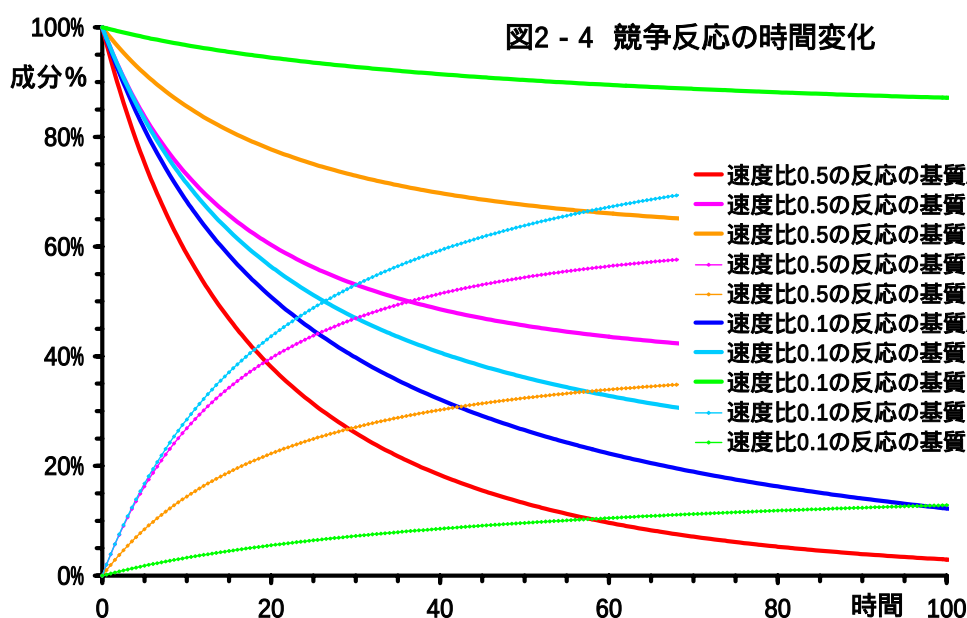


図2-3 競争反応

と基質 B の出会いの反応と基質 A と基質 C の出会いの反応がそれぞれ独立に進行します。この複雑な反応において式 2-7 に示すように、基質 D と基質 E はそれぞれ独立した出会いの反応で生成してゆきますが、基質 A は両反応の速度の和で減少してゆきます。

$$\begin{aligned} v_A &= \frac{d[A]}{dt} = -k_{AB}[A][B] - k_{AC}[A][C] \\ v_D &= \frac{d[D]}{dt} = k_{AB}[A][B] \\ v_E &= \frac{d[E]}{dt} = k_{AC}[A][C] \end{aligned} \quad \text{式 2-7}$$



しかも、図 2-4 に示すように速度比 0.5 の反応では基質 A (赤色線) に対して基質 B (紫色線) と基質 C (黄色線) はそれぞれの反応速度の割合で減少し、対応する基質 D (紫色点線) と基質 E (黄色点線) がそれぞれ生成します。また、速度比 0.1 の反応では、基質 A (青色線) に対する基質 B (水色線) と基質 C (緑色線) は減少の割合が大きく異なり、対応する基質 D (水色点線) と基質 E (緑色点線) の生成の割合も大きく異なります。図 2-2 に例示した出会いの反応同士が互いに競争する競争反応の他に、独立した 2 つの反応の競争には別れの反応同士の競争反応もあり同じように反応速度の割合で進行します。

次に図 2-5 に図示できるような、基質 A と基質 B の出会いの反応と基質 A の

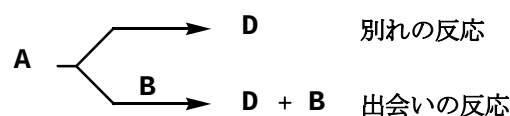
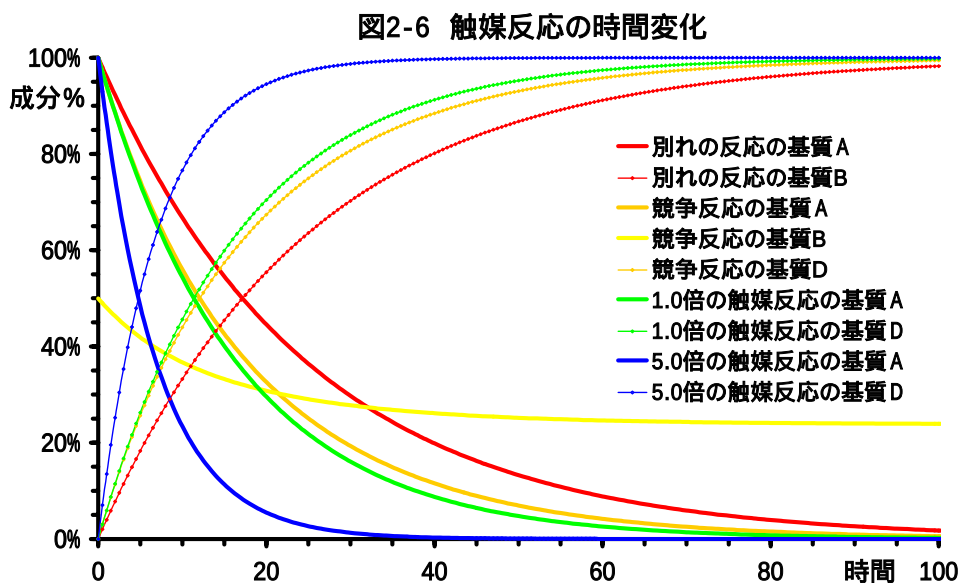


図2-5 触媒反応

別れの反応の両反応において、同じ基質Dが生成する競争反応について考えてみます。競争反応が2つの反応速度の和で進行しますから、別れの反応と出会いの反応の速度定数をそれぞれ k_A と k_{AB} とすれば、基質Aの減少する速度は式 2-8 で表すことができます。

$$v_A = \frac{d[A]}{dt} = -(k_A + k_{AB}[B])[A] \quad \text{式 2-8}$$



この式で k_{AB} と $[B]$ が正の値ですから、単純な別れの反応と比較して、基質Bが競争的に関与する場合には基質Aから基質Dへの反応が加速されます。この反応において基質Bの関与しない単純な別れの反応の時間変化を図 2-6 の赤色線で、また基質Bが競争的に関与する反応の時間変化を黄色線で示します。さらに基質Aと基質Bの出会いの反応で基質Bが再生されるような限定的な場合には、反応の前後で基質Bの濃度 $[B]$ が変化しませんから、基質Bは一定の影響を持つ触媒として反応を加速します。触媒反応の濃度 $[B]$ と反応速度定数 k_{AB} が競争的な反応の基質Bの初濃度 $[B_0]$ と反応速度定数 k_A に等しいときには、基質Aと基質Dは図 2-6 の緑色線のように時間変化し、反応速度定数 k_{AB} が k_A の5倍のときには青色線のように時間変化します。また式 2-8 から明らかなように反応速度定数 k_{AB} が k_A の5倍のときには基質Bの濃度 $[B]$ がわずかに0.2倍の触媒量でも緑色線の時間変化を示します。

基質Aと基質Bの出会いの反応において、基質Dのみが生成する場合も基質Dの他に別の基質が生成する場合にも、基質Aと基質Bのそれぞれの濃度にのみ比例し、生成する基質の濃度には関係しません。図 2-7 に示す反応において、基質B ($n=0$) が生成しない単純な出会いの反応では、反応の進行と共に次第に基質Bが減少しますから、式 2-1 の速度で基質Dのみが生成します。関与する基質Bと同量の基質B ($n=1$) が生成する場合

には、反応の進行に関わらず基質Bの濃度が変化しませんから、基質Bは触媒として働き基質Aと基質Bの出会いの反応による基質Dの生成が加速されます。

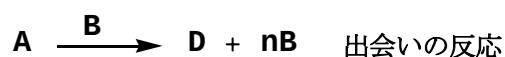
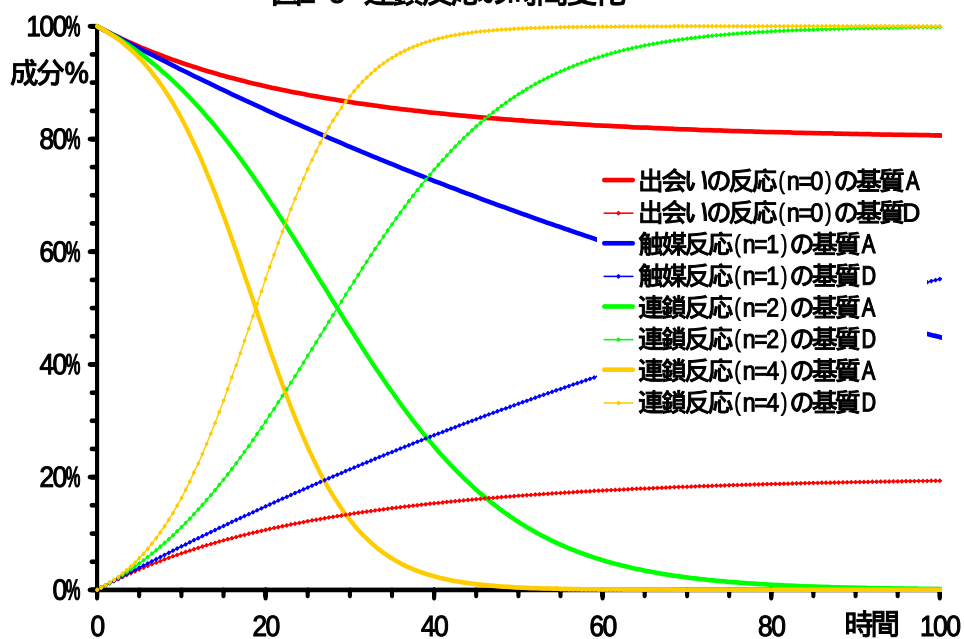


図2-7 触媒反応と連鎖反応

さらに、このような出会いの反応に関与する基質Bよりも多くの基質B ($n>1$) が生成する場合には、反応の進行に伴い基質Bの濃度が増加しますから、反応が鼠算式に加速しますので連鎖反応と呼ばれています。反応が始まる直前の基質Aに対する基質Bの濃度を20%とすると、単純な出会いの反応 ($n=0$) を赤色線で、触媒反応 ($n=1$) を青色線で、連鎖反応 ($n=2$ と $n=4$) の基質Aと基質Dの時間変化をそれぞれ緑色線と黄色線で図2-8にまとめました。これらの時間変化の曲線から分かるように、反応の初期には基質Bの濃度があまり高くありませんから、連鎖反応 ($n>1$) の基質Aと基質Dの変化も小さく誘導期と呼ばれています。しかし、基質Bが臨界点と呼ばれる一定の濃度に達しますと、爆発的に反応の速度が増加して急速に反応が完結してしまいます。

図2-8 連鎖反応の時間変化



A 子さんが B 君と C 君の二人と同時に親交を深めていく三角関係のように、出会いの反応や別れの反応が競争的に組み合わせられる時には、反応の速度の割合で並列的に反応が進行しますが、生成する基質からの影響を原則的に受けません。しかし、出会いの反応に関与する基質が生成する基質のなかに含まれる限られた場合には、触媒反応や連鎖反応となって反応を加速します。

子亀や孫亀のように親の影響を伝える多段階反応

A 子さんと B 君が幸せに出会い結ばれて D 子ちゃんや E 坊が生まれることもあり、二人が寂しく別れることもあります。このような出会いの反応や別れの反応の速度は基質 D のみが生成する場合にも基質 D と基質 E の 2 つの基質が生成する場合にも、基質 A や基質 B の濃度により比例し、基質 D や基質 E の濃度には関係しません。二人から生まれた D 子ちゃんや E 坊も大きくなれば恋をするようになりますが、その恋の相手の家柄や性格や将来性などを気にしたり、嫉妬に近い感情を持ったりして、親の A 子さんと B 君が若い二人の恋愛に多少の影響を与えます。同じように基質 A や基質 B から生成した基質 D や基質 E がさらなる 2 次的な反応をする場合にも、基質 A や基質 B の反応の影響を受けますから、出会いの反応と別れの反応による単純な過程を取る場合もありますが、多くの場合にはこの 2 種類の反応が組み合わせられ、互いに絡み合った種々の複雑な過程で進行するものと考えられます。基質 A や基質 B の反応の影響を受けて生成する基質 D や基質 E も出会いの反応か別れの反応でさらなる 2 次的な反応により変化して行きますが、その 2 次的な反応が基質 A や基質 B を生成する逆戻りの平衡反応と、全く別の基質に変化する多段階反応の 2 つに分類することができます。

基質 A や基質 B の反応で生成する基質 D や基質 E が 2 次的に基質 A や基質 B へ逆戻りする平衡反応には、基本的な出会いの反応と別れの反応の組み合わせにより図 2-9	$A + B \rightleftharpoons D + E$ $A + B \rightleftharpoons D$ $A \rightleftharpoons D$	出会いと出会いの平衡反応 出会いと別れの平衡反応 別れと別れの平衡反応
---	--	--

図2-9 3種の平衡反応

に示すように 3 種類が考えられます。基質 A と基質 B の出会いの反応あるいは基質 A の別れの反応で始まるこれらの反応では、反応の初期には基質 A や基質 B の濃度が高く、生成する基質 D や基質 E の濃度はまだ高くなっていません。このため、基質 A や基質 B の減少が早く、基質 D や基質 E が盛んに生成しますが、反応の進行に伴い、基質 A や基質 B の濃度が低くなり、基質 D や基質 E の濃度が高くなりますから、次第に基質 A や基質 B からの反応が遅くなり、基質 D や基質 E からの逆方向の反応が早くなり、最終的に両方向の反応の速さが等しくなります。このように双方向に進行する反応を可逆反応といい、両方向の反応の速さが等しくなった状態を平衡状態と云います。

出会いの反応が双方向に関わる可逆反応の速度は式 2-9 で表されますが、双方向の反応速度が比較的速い場合には容易に平衡状態に達し、両方向の反応速度は 0 になりますから対応する式 2-10 を導くことができます。同じように、出会いの反応と別れの反応あるいは双方向に別れの反応に関わる 2 種の可逆反応の速度は式 2-11 と式 2-12 で表されますが、平衡状態では反応速度が 0 ですから、対応する平衡反応に対してそれぞれ式 2-13

と式 2-14 を導くことができます。ここで反応速度定数の比が基質Aや基質Bと生成物の基質Dや基質Eの量的関係を表しますから、平衡定数Kと定義しています。

$$v_{AB/DE} = \frac{d[A]}{dt} = -k_{AB}[A][B] + k_{DE}[D][E] \quad \text{式 2-9}$$

$$K_{AB/DE} = \frac{k_{AB}}{k_{DE}} = \frac{[D][E]}{[A][B]} \quad \text{式 2-10}$$

$$v_{AB/D} = \frac{d[A]}{dt} = -k_{AB}[A][B] + k_D[D] \quad \text{式 2-11}$$

$$v_{A/D} = \frac{d[A]}{dt} = -k_A[A] + k_D[D] \quad \text{式 2-12}$$

$$K_{AB/D} = \frac{k_{AB}}{k_D} = \frac{[D]}{[A][B]} \quad \text{式 2-13}$$

$$K_{A/D} = \frac{k_A}{k_D} = \frac{[D]}{[A]} \quad \text{式 2-14}$$

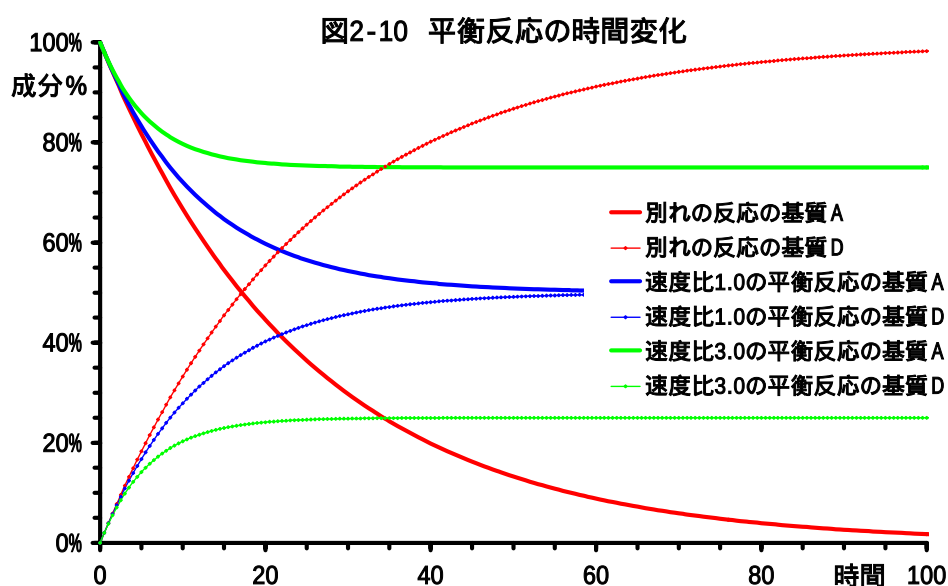


図 2-10 には平衡反応が双方向とも別れの反応の例を掲げておきますが、平衡反応の初期には基質Aは減少し、基質Dは増加しますが、次第に変化量が小さくなり一定の成分%に収斂し、双方向の反応速度比に等しい成分比で平衡状態に達します。青色線で示す双方向の反応の速度定数が等しい平衡反応では $K_{A/D}$ が1になりますから、式 2-14 から基質Aと基質Dの成分比がともに 50%で平衡状態に達します。反応速度定数の比が3 倍の平衡反応では、緑色線で示すように基質Aと基質Dがそれぞれ 75%と 25%で平衡状態になります。比較のために赤色線で示した単純な別れの反応では、反応が完結するまで気質Aが減少し、基質Dが増加して行きます。

A 子さんと B 君が幸せに出会い結ばれて生まれた D 子ちゃんや E 坊も、大きくなれば恋をするようになりますが、親の A 子さんと B 君は子供たちの恋の相手の家柄や性格や将来性などを気にしたり、嫉妬に近い感情を持ったりして、若い二人の恋愛に多少の影響を与えます。同じように、基質 A や基質 B の反応で生成する基質 D や基質 E がさらに 2 次的に他の基質へ変化してゆく多段階反応にも、基質 A や基質 B の微妙な影響が伝達されてゆきます。このような逐次反応と呼ばれる多段階反応には出会いの反応と別れの反応の組み合わせが考えられますが、あまり系が複雑になりますと分かり難くなりますから、図 2-11 に示すような別れの反応が続いて起こる最も簡単な 2 段階反応について考えましょう。ここで基質 A から基質 D の反応は単純な別れの反応ですから、式 2-2 で表されるような反応の速度で基質 A が減少し、基質 D が時々刻々その濃度を変化しながら生成して行きます。しかし、基質 D は同時に基質 F への別れの反応で減少しますから、その生成と減少の速度は式 2-15 で表されます。さらに別れの反応で基質 D から基質 F の生成する速度は式 2-16 で表すことができます。

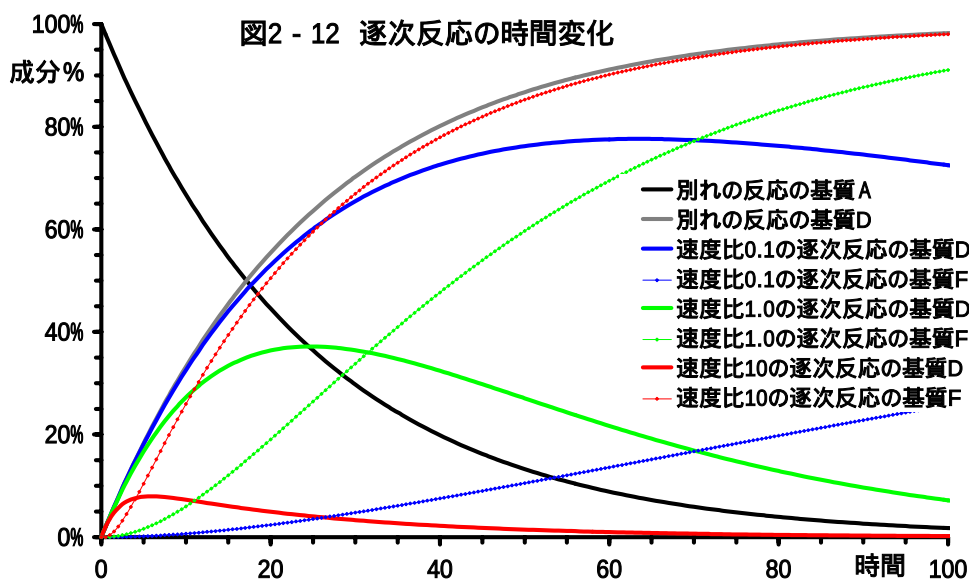


図2-11 別れの反応が続く多段階反応

$$v_{A/D/F} = \frac{d[D]}{dt} = k_A[A] - k_D[D] \quad \text{式 2-15}$$

$$v_{D/F} = \frac{d[F]}{dt} = k_D[D] \quad \text{式 2-16}$$

この式において k_A と k_D の値が比較的同じような大きさの逐次反応の場合には、基質 A の減少に伴う基質 D の時々刻々の生成と同時に、基質 D の別れの反応による減少が微妙に拮抗します。反応の初期には基質 A の濃度が高いために基質 D は速い速度で生成しますが、未だ基質 D の濃度が低いために別れの反応による減少がゆっくりとしていますから、



基質Dが蓄積されて行きます。反応の進行に伴う基質Aの濃度の減少により、基質Dの生成は遅くなりますが、蓄積された基質Dが2次的な別れの反応により速やかに減少するようになります。当然2次的反応による基質Fは反応の初期にはほとんど生成しない誘導期を示しますが、反応の進行に伴い基質Fが急速に生成するようになります。そのため反応の開始後ある時間が経過すると基質Dの濃度が極大値を示しますが、その極大値とそれまでに経過する時間は k_A と k_D の大きさの割合により変化します。

このように k_A と k_D の値が比較的同じような大きさの逐次反応により、基質Aから生成する基質Dが2次的な別れの反応により基質Fに変化する時間変化を図2-12に示します。黒色線で示すように基質Aは別れの反応で減少し、2次的反応のない場合には基質Dが灰色線で生成します。しかし、 k_A と k_D の値が等しい逐次反応では緑色線に示すように基質Dは37%まで増加しますが、それまでの間は基質Fの生成は比較的ゆっくりしています。その後、基質Dが減少に転じると共に、基質Fの生成が早くなります。 k_A に対して k_D の比率が0.1の逐次反応の場合には、基質Dはかなり長時間を要し78%まで増加しますが、その後緩やかに減少してゆきます。逆に、 k_A に対して k_D の比率が10の逐次反応の場合には、赤色線に示すように基質Dは短時間に8%まで増加しますが、それ以上には基質Dは増加しません。図2-12からも分かるように k_A に対する k_D の値の大小により中間に生成する基質Dの極大値の濃度も到達する時間も変わります。

k_A に対して k_D が格段に大きい多段階反応の場合には、基質Aから生成してくる基質Dは速やかにさらなる2次的な反応により基質Fに変化してしまいますから、ほとんど基質Dの存在する余裕がありません。結果として基質Aから基質Fへの単純な別れの反応とみなすことができます。逆に k_D に対して k_A が格段に大きい時には、基質Aの別れの反応が非常に早いために速やかに基質Aから基質Dが生成し、基質Dから基質Fへの2次的な反応が緩やかに進行しますから、あたかも基質Dから基質Fへの単純な別れの反応とみなすことができます。この2つの場合をまとめますと、基質Aから基質Fへの2段階反応において、小さな速度定数の反応速度で基質Fが生成し、大きな速度定数の反応は基質Fの生成速度に影響を与えません。大きなトラックが追い越しのできない長い山道をゆっくりと登ってゆくときに、後続のすべての車は遅い車の速度に合わせなければなりません。長い一本道を走る遅いトラックのように、最も速度の遅い反応が多段階反応全体の反応速度を制限しますから、一連の多段階反応の中で最も速度の遅い反応段階を律速段階と呼んでいます。

A子さんとB君から生まれたD子ちゃんやE坊も成長して恋をするようになりますが、親のA子さんとB君がその恋の相手の家柄や性格や将来性などを気にしたり、嫉妬に近い感情を持ったりして、若い二人の恋愛に多少の影響を与えます。同じように基質Aや基質Bから生成した基質Dや基質Eがさらなる2次的な反応をする場合にも、基質Aや基質Bの反応の影響を微妙に受けます。基質Aや基質Bから生成する基質Dや基質Eの2次的な反応が基質Aや基質Bを生成する逆戻りの平衡反応と、全く別の基質に変化する多段階反

応の 2 種の反応がありますが、それぞれの段階の反応速度の割合により、それらの反応は複雑な過程で進行します。親亀がこけると子亀も孫亀もみなこけるように、基質 A や基質 B から生成する基質 D や基質 E の 2 次的反応は基質 A や基質 B の反応の影響を受けます。このように万物を構成する物質の変化の基本となる出会いの反応と別れの反応が諸行無常の変化ですから、これらの 2 種類の反応が複雑に組み合わさった競争反応や触媒反応や連鎖反応や平衡反応や多段階反応などの種々の反応も諸行無常の変化をすると思われます。

物質の持つエネルギーは 2 種類

A 子さんが恋人として B 君との付き合いを決心したり、結ばれていた A 子さんと B 君が別れを決心したりするためには、将来の生活の精神的あるいは経済的な安定性を考えなければなりませんし、気持ちの整理をし、家族や周囲のことも考え合わせて種々の障害を乗り越えなければなりません。万物の変化においても同じように、反応の前後の系 A と系 B のそれぞれのエネルギー的な安定性の違いや、系 A から系 B への反応の途中で乗り越えなければならないエネルギー的に不安定な障害が反応の経過を大きく左右します。そこで万物を構成する物質の持つエネルギーについて考えてみましょう。

多くの小学生が学ぶ小学校の昼休みを考えてみてください。生まれつき体格や運動能力や興味が違いますし、寝不足や体調も異なりますから、個々の小学生の持つ元気さは皆違います。先生が何もしなくても給食が終わると、元気な小学生は運動場に飛び出してゆき遊び始めます。昼休みが終わると先生は始業のチャイムを鳴らして生徒を教室に呼び集めます。そして大きな声を張り上げて勉強が出来るように席に着かせます。それでもだめならば、先生は生徒の注意を引くような話や行動をとるでしょう。このようにして、生徒を教室という秩序の中に纏めて行きます。大人しく静かな小学生は直ぐに教室の秩序に従いますが、やんちゃで元気な小学生はなかなか授業を受ける気になりませんから、先生はチャイムを鳴らしたり、声を張り上げたり、注意を引くような行動をとりますが、この時先生はかなりの精力を使わなければなりません。

分子は中性子と陽子と電子の 3 種の粒子がある秩序を持って集合して形作られていますが、さらに分子が集合して物質が形作られています。それぞれの分子は固有のエネルギーを持って運動しています。このような分子が秩序を持って集合するときには、昼休み後の小学生のように分子は集合のためのエネルギーを必要とします。逆に、給食後の小学生も物質も放って置けば少しずつエネルギーを放出して次第に分子や小学生の秩序を乱して散り散りばらばらに拡散してゆきます。個々の小学生が持っている元気さのように分子が個々に持つ固有のエネルギーをエンタルピーと呼び、それらの分子を秩序高く集合させて物質を組織させるために必要であり、秩序なく拡散する際に放出されるエネルギーをエントロピーと呼んでいます。

物理学の基礎となる**熱力学の 3 法則**のなかには、外界から独立し遮断された閉鎖系では、エネルギーも物質も形態は変化してもその総量を不変とする**エネルギー不滅と物質不滅の**

法則が含まれています。また閉鎖系の中では、エネルギーを発散しながら秩序の失われる方向に変化が起こり、逆に秩序高く組織し集合させるためにはエネルギーを必要とすることが、エントロピーの増大するように変化が起こるという法則として認められています。このようなエンタルピー（H）とエントロピー（S）の2種類は物理現象を始め宇宙のすべての現象を支配するエネルギーの関係として、Gibbs が式 2-17 に数式化して纏めました。ただし、この系の絶対温度を T とするときに、この系の持つエネルギーの合計を自由エネルギー(G)と定義しています。

$$G = H - TS \quad \text{式 2-17}$$

さらに、ある系 A から系 B に変化する時には、両系におけるエンタルピーとエントロピーと自由エネルギーのそれぞれの変化を式 2-18 と定義しますと、式 2-19 が導かれます。ここで ΔG が負の値の場合には系 A よりも系 B の持つ総エネルギーが小さいことを意味しますから系 A から系 B への変化はエネルギーを放出しながら容易に進行する発熱反応であり、逆に ΔG が正の値の場合にはエネルギーを加えなければ反応の進行しない吸熱反応と考えられます。

$$\begin{aligned} \Delta H &= H_B - H_A \\ \Delta S &= S_B - S_A \end{aligned} \quad \text{式 2-18}$$

$$\begin{aligned} \Delta G &= G_B - G_A \\ \Delta G &= \Delta H - T\Delta S \end{aligned} \quad \text{式 2-19}$$

恋愛の成就を困難にする高い障害

A 子さんと B 君の恋愛模様のように、万物を構成する物質の反応は基本的には出会いの反応と別れの反応の2種類しかありませんが、それらの反応の組み合わせによる競争反応や触媒反応や連鎖反応や平衡反応や多段階反応などにより万物は複雑に変化していきます。これらの複雑な反応には前節で調べたように反応の速度の微妙な大小の関係が大きな影響を与えます。そこで本節では反応の速度と物質の持つエネルギーの関係を調べてみましょう。

A 子さんが恋人として B 君との付き合いを決心したり、結ばれていた A 子さんと B 君が別れを決心したりするためには、気持ちの整理をし、家族や周囲のことも考え合わせて種々の障害を乗り越えなければなりません。当然、生活環境や生活観の違いや家族の反対や遠距離恋愛などの大きな障害がある場合には、A 子さんと B 君の恋愛物語の進展は遅くなります。同じように万物の変化においてもその起こる前の系 A から比較的エネルギー的に不安定な中間の状態を越えて変化後の系 B へ進行してゆくと考えられます。系 A から系

B への変化が進行するときに乗り越えなければならないエネルギー的に不安定な中間の障壁あるいは峠と考えられる状態を遷移状態と呼んでいます。この遷移状態と両系の関係を図 2-13 に模式化した反応座標に示します。峠を越えて山向へ行くときに、峠が高ければ容易に山を越すことができませんから、ゆっくりと長時間かけて峠道を登ります。同じように、遷移状態の山が高ければ高いほど大きなエネルギーを必要としますから、系 A から系 B への変化は遅くなり反応は進行し難くなります。

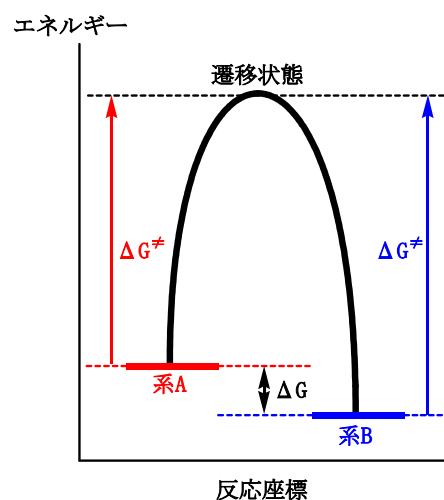


図2-13 反応座標

前節でまとめたように、2つの系の間に起こるエネルギーの変化は、式 2-19 で示すような両系の間のエンタルピー変化とエントロピー変化と自由エネルギー変化の関係で表されます。系 A から遷移状態への変化に要するエネルギーも、式 2-19 と同じように式 2-20 に示す系 A から遷移状態への自由エネルギー変化で表されますから、活性化自由エネルギー ($\Delta G^\ddagger$) と呼んでいます。ただし、系 A から遷移状態へのエンタルピー変化とエントロピーをそれぞれ活性化エンタルピー $\Delta H^\ddagger$ と活性化エントロピー $\Delta S^\ddagger$ と呼んでいます。ここで、遷移状態は系 A よりもエネルギー的に不安定ですから、 $\Delta G^\ddagger$ が正の値を持つ吸熱反応と考えられ、エネルギーを加えなければ遷移状態に到達しません。次に、付き合いを決心した後に A 子さんと B 君が幸せな二人の生活を夢見て邁進するように、エネルギー的に不安定な遷移状態から安定な系 B への峠を下るような変化は、 $\Delta G^\ddagger$ が負の値を持つ発熱反応ですから、エネルギーを放出しながら速やかに進行します。

$$\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T\Delta S^\ddagger \quad \text{式 2-20}$$

$$k_{A/B} = \chi e^{-\frac{\Delta G_{AB}^\ddagger}{RT}} = \chi e^{-\frac{\Delta H_{AB}^\ddagger}{RT} + \frac{\Delta S_{AB}^\ddagger}{R}} \quad \text{式 2-21}$$

$$k_{B/A} = \chi e^{-\frac{\Delta G_{BA}^\ddagger}{RT}} = \chi e^{-\frac{\Delta H_{BA}^\ddagger}{RT} + \frac{\Delta S_{BA}^\ddagger}{R}}$$

このような系 A から系 B への変化の活性化自由エネルギー $\Delta G_{AB}^\ddagger$ と反応速度定数 $k_{A/B}$ の関係を Arrhenius は式 2-21 に纏めました。逆に、結ばれていた A 子さんと B 君が別れてお互いの束縛から解かれるように、系 B から系 A への変化も同じように活性化自由エネルギー ($\Delta G_{BA}^\ddagger$) の峠を越えて進行しますから、逆反応の活性化自由エネルギー $\Delta G_{BA}^\ddagger$ と反応速度定数 $k_{B/A}$ の関係も式 2-21 で表すことができます。ただし、R は気体定数、 χ は頻度因子、T は絶対温度で示す反応温度を意味しています。

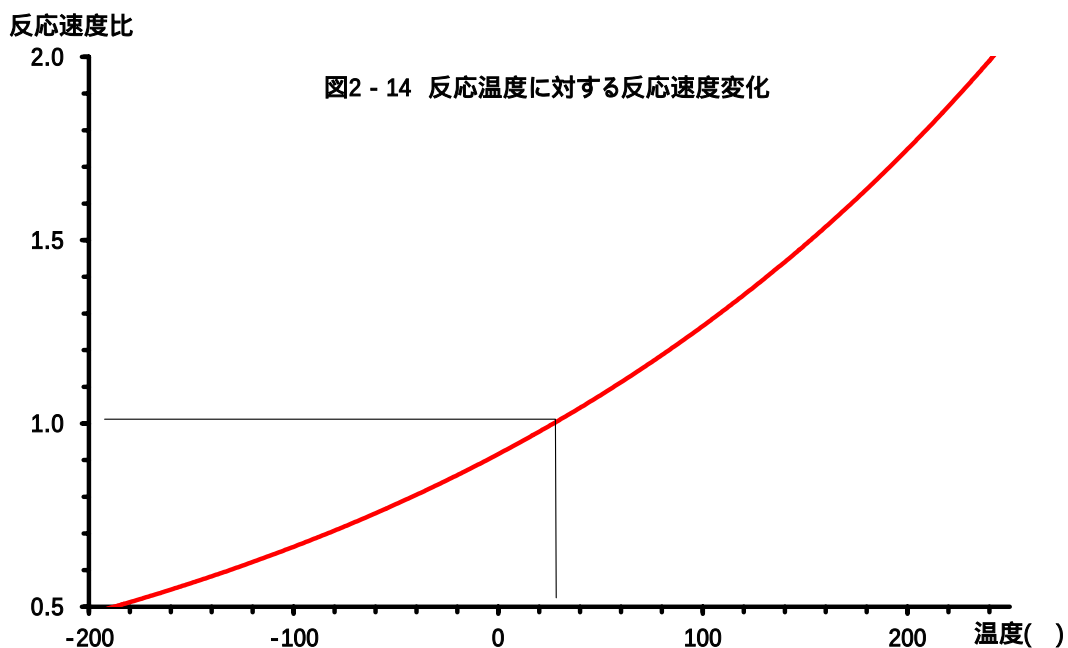
系Aから系Bへの反応の反応温度と頻度因子を仮定しますと、式2-21から活性化自由エネルギーの大きさに応じて反応が実質的に完了するまでの時間が求められます。例えば簡単な別れの反応の反応温度を室温に近い27℃、頻度因子を1と仮定したときの結果を表2-1にまとめましたが、活性化エンタルピーが数kcal/mol程度に小さい時には反応は短時間に完結してしまいます。しかし、25kcal/molよりも大きな活性化エンタルピーをもつ反応が地球の誕生した当時に開始したと仮定しますと、この反応が現在もまだ完了していないことになります。

A子さんとB君のわびしい生活による精神的に不安定で恋人の欲しい気持ちが恋愛反応を成就する活力になったと思われます。基質Aと基質Bの反応の起こる前の系Aがエネルギー的に高く不安定な場合には、高原から峠を越えて山を下るように、峠を越すための活性化自由エネルギーが相対的に小さくなりますから反応が容易に進行します。

さらに、冬の寒い日にはコタツに入って丸くなり動きたくないように、基質の運動も温度が上

表2-1 活性化エンタルピーvs
反応完了時間

$\Delta H^\ddagger$ (kcal/mol)	反応終了時間
1	37s
2	3.3m
3	17.8m
4	1.6h
5	8.5h
6	1.9d
8	54.3d
10	4.3y
15	1.8×10^4 y
20	6.3×10^7 y
25	3.6×10^{11} y
30	1.6×10^{15} y
35	7.1×10^{18}
40	3.1×10^{22} y
45	1.4×10^{26} y
50	6.1×10^{29} y



昇すると早くなり、温度が低くなると遅くなります。全宇宙を支配していると考えられる熱力学の 3 法則によりますと、絶対温度 0 度 (約 -273.16°C) では全ての基質は凍結して動かなくなると考えられています。式 2-21 より、ある活性化エンタルピーを持つ反応の 27°C の反応速度に対する反応速度比を図 2-14 のように表すことができ、温度を上げれば反応速度定数が大きくなりますから、基質 A と基質 B の反応は加速され時間が多少短縮されます。このように反応の速度は温度が大きく影響し、高温なほど容易に反応が進行することを意味しています。

A 子さんと B 君の恋愛模様のように、万物を構成する物質は基本となる出会いの反応と別れの反応の 2 種類の反応が組み合わさって競争反応や触媒反応や連鎖反応や可逆反応や多段階反応などの複雑な経過で変化していきます。これらの種々の反応は基本となる反応の速度の違いにより大きく様相を替えてゆきます。図 2-13 の反応座標に示すように系 A からの反応は遷移状態と呼ばれる峠を越えて行かなければ進行しませんが、この遷移状態の峠を越えるために必要な活性化自由エネルギーと反応速度定数の間には式 2-21 のような関係があります。遷移状態の峠が低ければ活性化自由エネルギーが小さくなり、反応は速やかに進行します。逆に、この遷移状態の峠が高ければ大きな活性化自由エネルギーを要しますから、反応がほとんど進行しないほどに極端に遅くなります。このように遷移状態の峠の高さにより反応の速度が指数関数的に変化しますから、反応が完結するか反応が進行せずに終わるかは活性化自由エネルギーの大きさに依存します。

エネルギーの釣り合いで鋭敏に変わる恋愛模様

万物の多くの変化において、系 A から遷移状態を越えて系 B に反応が進行して行きますが、同じ遷移状態を越えて系 B から系 A への逆反応も進行します。このように同じ遷移状態を通して両方向の反応が進行する可逆反応において、前節で見てきたように系 A から遷移状態までの活性化自由エネルギーの供給により系 B へ反応が進行しますが、系 B から遷移状態までの活性化自由エネルギーの供給により系 A への反応も進行します。反応の初期には系 A からの反応が早く、系 B からの反応は早くありませんが、次第に系 A からの反応が遅くなり、系 B からの逆方向の反応が早くなり、最終的に両方向の反応の速さが等しくなると平衡状態に達します。

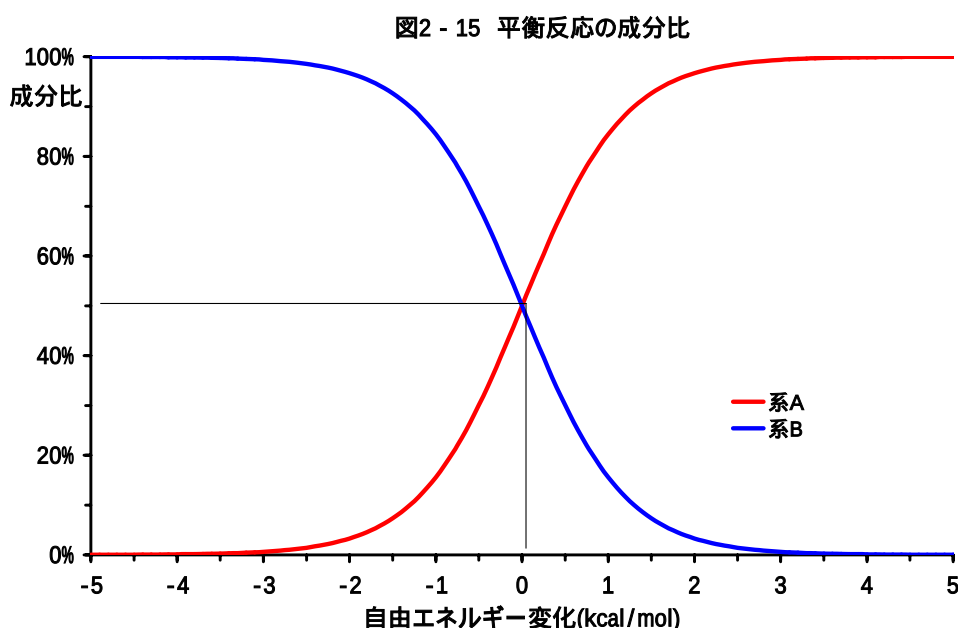
系 A から系 B への反応とその逆反応におけるそれぞれの活性化自由エネルギーの差が自由エネルギー変化 (ΔG) ですから、式 2-19 に代入すると両系のエンタルピー変化 (ΔH) とエントロピー変化 (ΔS) の間に式 2-22 のような関係を見ることができます。可逆変化は系 A から系 B への変化とその逆方向の変化が相互に進行する場合であり、平衡状態においてはその平衡定数 K はそれぞれの反応速度定数の比で表すことができますから、式 2-21 および式 2-22 より式 2-23 のような関係を導くことが出来ます。頻度因子 χ を 1 とし、この式に自由エネルギー変化の値を代入しますと 27°C における平衡状態の系 A と系 B の割合は図 2-15 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。また、両系の自由エネルギーの差が 1kcal/mol で平衡は約 5:1 まで偏り、3kcal/mol では 99.4%までは平衡が偏りますからほとんど変化が完結してしまいます。

$$\Delta G = \Delta G_{AB}^{\ddagger} - \Delta G_{BA}^{\ddagger} = \Delta H - T\Delta S \quad \text{式 2-22}$$

$$K = \frac{k_{B/A}}{k_{A/B}} = \chi e^{\frac{\Delta G_{AB}^{\ddagger} - \Delta G_{BA}^{\ddagger}}{RT}} = \chi e^{\frac{\Delta G}{RT}} = \chi e^{\frac{\Delta H - T\Delta S}{RT}} = \chi e^{\frac{\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R}} \quad \text{式 2-23}$$

このように両方向の反応の活性化自由エネルギーが小さく、しかも逆反応と比較して系 A から系 B の反応の自由エネルギーが小さいために両系の間の自由エネルギー差が負の場合には、系 A から系 B の反応が優先しますから系 B に変化するように平衡が偏ります。特に、両系の間の自由エネルギー差が大きな負の値となる場合には、系 A から完全に系 B に変化してしまいますから可逆反応ではなく、あたかも単純な出会いの反応あるいは別れの



反応が進行したように見えます。逆に、両系の間の自由エネルギー差が正の場合には、系 B から系 A の反応が優先しますから系 A からあまり変化しないように平衡が留まります。ここで自由エネルギー変化と平衡定数 K の間には指数関数の関係にありますから、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が、これはあたかもわずかな重さの違いで大きく傾く天秤に似ています。

両方向の反応の活性化自由エネルギーが大きな場合には、両系の間の自由エネルギー変化の値に関わらず、両方向の反応が極端に遅くなりますから、平衡状態に達するまでに長時間を要するようになります。このとき逆反応の速度は一段と遅くなりますから、見かけ上は可逆反応ではなく、あたかも単純な出会いの反応あるいは別れの反応として系 A から系 B へ変化して行きます。

万物を構成する物質の反応は基本的には出会いの反応と別れの反応の 2 種類しかありませんが、それらの反応の組み合わせによる競争反応や触媒反応や連鎖反応や平衡反応や多段階反応などにより万物は複雑に変化していきます。全宇宙が熱力学の 3 法則に支配されていると考えられますから、これらの反応はエネルギー的に安定な方向に進行します。しかも関与するエネルギーの量の大小により反応の速さが影響されますから、これらの種々の反応の様相が微妙に変化し、万物の変化をますます複雑な物にしています。

欠けたることもなしと思へば

万物は基本となる出会いの反応と別れの反応の 2 種類の反応が複雑に組み合わさって変化して行きますが、藤原道長が

この世をば 我が世とぞ思う 望月の
欠けたることも なしとおもえば

と詠んだような定常的に永久に持続するような反応が可能なのか考えて見ましょう。

藤原道長が望んだような永久的な栄耀栄華を持続するためには、政治的にも経済的にも大いなる活性を保たなければなりません。万物を構成する物質の反応が高い反応速度を保つ時に、初めて「欠けたることのない」定常的に永久に持続するような反応が可能になると考えられます。物質の変化の基本となる出会いの反応の速度は式 2-1 のように反応速度定数と反応に関与する基質 A と基質 B の濃度の積で表されますから、反応が高い速度で定常的に永久に持続するためには両基質の濃度が一定の高い状態に保たれなければなりません。同じように、基本となる別れの反応の速度は式 2-2 のように反応速度定数と基質 A の濃度の積で表されますから、基質 A の濃度が一定の高い状態に保たれなければなりません。しかし、物質の変化が出会いの反応と別れの反応を基本としている限り、基質 A や基質 B を定常的に大量に供給することが不可能と考えられますから、藤原道長が望んだような永久的な栄耀栄華を持続することは不可能と考えなければなりません。

A 子さんと B 君は出会い激しく燃えて幸せに結ばれますが、D 子ちゃんや E 坊が成長し次第に二人の間にも倦怠期が訪れるようになります。そして、A 子さんと B 君も金婚式を迎える頃には、番茶を飲みながら羊羹を抓むような変化の少ない毎日を送るようになります。この二人の恋愛物語のように、基質 A と基質 B の出会いの反応も開始直後には急激に進行しますが、次第に反応速度が遅くなり一点に収斂するように定常的に細々と変化が持続するようになります。このように万物の変化が定常的な状態になることは諸行無常の必然的な結末ですが、しかし藤原道長が望んだ永久の栄耀栄華とは程遠いものです。

地球はその 333000 倍も重く大きな太陽の周囲を回っていますから、地球上の万物の変化はすべて太陽の影響を大きく受けています。現在の太陽は水素原子の核融合により表面温度約 6000℃の高温の膨大な火の玉となって燃えていますから、太陽からは大量の太陽エ

エネルギーや宇宙線が送られてきています。その太陽は約 46 億年前に誕生し、約 50 億年の余命を持っていると考えられていますから、太陽の誕生から滅亡までの一生は約 100 億年で完結する別れの反応と考えることができます。この太陽の一生の変化を図 2-2 に当て嵌めると、太陽の 5 億年が図上の横軸 1 目盛り程度に相当することになります。これに対して人類が地球上に出現したのはわずかに 1000 万年前に過ぎませんから、人類の歴史の間には太陽は全く変化せず定常的な存在であったと考えられます。太陽も諸行無常の変化をしています、人類にとって太陽は永久不変の存在です。人間の周囲に起こる万物の変化に対して圧倒的に大きな量と質をもつ太陽や宇宙の長時間の変化は諸行無常の変化であっても、人間にとっては「欠けたることのない」定常的に永久に持続するような反応のように思われます。

3. 万物の根源となる原子核の無常の変化

同位元素は重さだけが異なる原子

中性子と陽子と電子の 3 種の粒子が集合して原子やイオンを構成し、原子やイオンの集合により分子が出来上がっています。さらに、分子やイオンの集合の仕方が変化すれば物質の性質や機能が変化しますから、中性子と陽子と電子の 3 種の粒子の集合の仕方の変化により万物を構成する物質の性質や機能は変化すると考えられます。このような種々の段階の集合の仕方の変化の中で、中性子と陽子と電子の 3 種の粒子の間の変化は最も根本的な段階ですから、本章ではその変化の仕方を調べてみましょう。

万物を構成する物質は約 90 種の元素で構成されていますが、それらの元素は電子と中性子と陽子の 3 種の粒子が組み合わされて出来ています。質量の小さな電子は 9.1×10^{-31} kg で負電荷を帯びていますが、その電子の 1839 倍の質量を持つ中性子は電氣的に中性で、電子の 1836 倍の質量を持つ陽子は正電荷を帯びています。原子の中心には陽子と中性子が緊密に強く結び付いて原子核を構成していますが、その周囲に陽子の正電荷を打ち消すように同じ数の電子が分布しています。電子と比較して、このように陽子と中性子の質量が格段に大きいために原子の質量はこの 2 種類の粒子の数にほぼ比例しますから、陽子数と中性子数の和を質量数と呼び原子の質量を意味しています。しかし、原子核は周囲を広く取り巻いている電子の雲に覆われていますから、原子の性質は原子核の周囲に分布する電子の数に大きく影響を受けています。そのため、中性子の数の異なる元素はいろいろとありますが、同じ陽子の数を持つ原子は電子の数も同じになりますから、これを互いに同位元素と呼んで非常に良く似た性質を示します。化学者は陽子数の異なる原子にそれぞれアルファベットの 1~2 文字を元素記号として割り当て、質量数をその記号の左に上付きの数字で示して同位元素まで表すようにしています。例えば、水素の同位元素の中で高い割合で存在する水素原子は陽子と電子が 1 つずつで中性子を含んでいませんから、 ^1H と表すことができます。ヘリウム原子 (^4He) は陽子 2、中性子 2、電子 2 で出来ています。

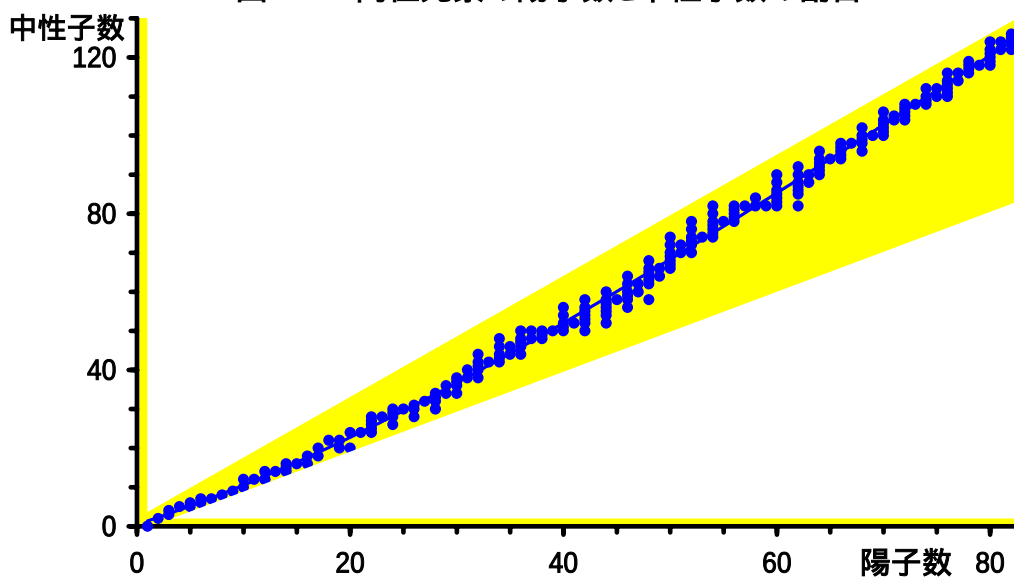
陽子や中性子を研究対象とする素粒子物理学は化学の知識しか持たない著者にとっては遠くかけ離れた領域ですから、その本質はほとんど理解できませんが、陽子と中性子に関する特徴的な 2 つの挙動を示す現象だけは理解しています。第 1 の挙動は中性子が電子を放出して陽子になり、陽子が電子を受け取って中性子になる可逆的な変化です。この中性子と陽子の間の可逆的な変化は極めて高い活性化自由エネルギーを要しますから、温和な環境の地球上ではほとんど進行しませんが、不安定な原子核の中では中性子から陽子への変化がまれに進行します。これに対して非常に過激な太陽内部の環境では、非常に大きなエネルギーを放出しながら、陽子から中性子への変化が進行しています。

原子核には複数の陽子が含まれていますが、非常に近い距離で存在するそれらの陽子はそれぞれ正電荷を帯びていますから非常に強い静電的斥力が当然働きます。これらの静電的斥力に打ち勝って陽子と中性子が原子核を構成していますから、第 2 の挙動として陽子と中

性子の間は非常に強い力で結び付いていると考えることができます。陽子と中性子の数の種々の組み合わせにより異なる同位元素が無限に考えられ、陽子の数が 83 以下の元素の原子核は安定に存在できます。しかし、陽子の数が 84 以上の元素では静電的斥力が強くなり、陽子と中性子を結び付ける力が相対的に弱くなりますから、その原子核が不安定になり、徐々に壊れてゆきます。また、自然界に存在する元素の陽子と中性子の数の割合は図 3-1 の黄色で示す 1~1.5 の範囲で一定しており、陽子に対して中性子の割合がこの範囲から大きく外れた同位元素も不安定で壊れてしまいますから自然界には存在できません。

このように陽子と中性子は非常に大きな力で緊密に結び付いていますが、原子核が一度壊れて分解するときには、壊れた破片と共に今まで陽子と中性子を結び付けていた大きな力がエネルギーとして放出されます。これらの壊れた破片やエネルギーは放射能と呼ばれ、その原子核の分解の仕方は主に α 壊変と β 壊変と γ 壊変と核分裂の 4 種類の型に分類することが出来ます。 α 壊変は高いエネルギーを持つヘリウム原子 (^4He) が破片となって放出される変化ですが、このとき原子核の中の 2 個の中性子と共に陽子が 2 個減りますから、ウラン (^{238}U) からトリウム (^{234}Th) へのように陽子が 2 個減り原子の種類も変わりますが同時に質量数も 4 減少します。 β 壊変は不安定な原子核が持つ大きなエネルギーを活性化自由エネルギーとして受けて、中性子が陽子に変化する時に発生する電子を放射しますから、中性子が 1 個減り陽子が 1 個増えます。結果としてトリウム (^{234}Th) からプロトアクチニウム (^{234}Pa) へのように陽子の数が 1 増えて原子の種類が変わりますが質量数は変化しません。 γ 壊変は原子核の中に残った歪みや余分のエネルギーを波長の極めて短い電磁波として放射する変化で、陽子の数も中性子の数も変化しませんから、原子の種類も質量数も変わりません。核分裂は地球上では自発的には全く起こらない変化ですが、高いエネルギーを持つ中性子が衝突する時に原子核がバラバラに小さな破片の原子や陽子や中性子に壊れる変化で、

図3 - 1 同位元素の陽子数と中性子数の割合



大きなエネルギーを同時に放射能として放出します。

万物を構成する物質は約 90 種の元素で構成されていますが、それらの元素は陽子と中性子の結び付いた原子核が中心に座り、その周囲に電子が広く分布しています。その原子核は中性子と陽子の間に働く極めて大きな力で結び付いて集合していますから、この中心に据わる原子核の分解する時には極めて大きなエネルギーの放射を伴います。そのとき原子核はエントロピー変化の支配的な活性化自由エネルギーにより式 2-21 に沿って活性化しますから、原子核はほとんど温度に無関係に変化します。

太く短くもあり細く長くもある原子核の一生

陽子と中性子が集合して形作られている原子核はほとんど温度に無関係な単純な別れの反応で分解してゆきますから、式 2-6 に従って図 2-2 の青色線のように変化してゆきます。反応の速さは反応速度定数 k で比較することができますが、感覚的に捉え難いため、しばしば式 2-6 を変形した式 3-1 により変化が半分進行するために要する時間 τ (半減期) で比較します。特に、原子核の崩壊の速さは半減期で表して比較しますが、その半減期の 10 倍の時間では半分になる変化を 10 回繰り返すことになり $(0.5)^{10}$ まで減少しますから、この値を計算しますと約 0.1% しか残らないことになり、その原子核がほとんど壊れてしまう原子核の寿命に相当します。自然に存在する最も陽子数の大きな元素は陽子数 92 のウランですが、陽子数が 93 以上の全ての元素は極めて寿命が短く、例えどこかで生成したとしても、きわめて短い年月で全て消滅してしまいますから、地球上で性質を知ることの出来る陽子の数の違う元素は 90 種類に限られています。

$$\tau = \ln(0.5) \times \left(-\frac{1}{k_A} \right) = \frac{0.6931}{k_A} \quad \text{式 3-1}$$

大きな陽子数を持つウランには 230~239 の質量数を持つ 9 種の同位元素が存在しますが、いずれも不安定で放射能を出しながら自壊してゆきます。その中で天然存在比が 99.28% の ^{238}U の原子核は半減期 4.51×10^9 年のゆっくりした速度で、種々の放射能を発しながら安定な鉛の同位元素 ^{206}Pb に変化して行きます。この変化は単純な別れの反応に見えますが、陽子が 10 個と中性子が 22 個減っていますから、 α 壊変と β 壊変が複雑に組み合わされた多段階反応と考えられます。表 3-1 に示すように ^{238}U の原子核は α 壊変により ^{234}Th に変化しますが、この ^{234}Th の原子核は極めて不安定で非常に短時間に β 壊変を 2 回繰り返して ^{234}U に変化します。さらに、このウランの同位元素も不安定で安定な ^{206}Pb まで 7 回の α 壊変と 4 回の β 壊変を次々に繰り返します。表 3-1 の四角で囲った数字で各同位元素の半減期を表しましたが、中間に経過する一連の壊変の反応が格段に短い半減期を持っているから、この一連の壊変反応は半減期 4.51×10^9 年の ^{238}U の壊変反応を律速段階とし 13 種の同位元素を経る多段階反応で、中間の 13 種の同位元素はほとんど存在しないと考えられます。

この一連の反応の律速段階の半減期はおよそ地球の年齢に相当する非常に長い期間で

陽子数	82	83	84	85	86	87	88	89	90	91	92
質量数	Pb	Bi	Po	At	Rn	Fr	Ra	Ac	Th	Pa	U
238											4.4x10 ⁹ y
234									24 d	6.8 h	2.5x10 ⁶ y
230									8.0x10 ⁴ y		
226							1.6x10 ³ y				
222							3.8 d				
218											
214											
210											
206											

表3-1 ウラン (²³⁸U) の放射壊変

すが、中間段階に生成する ²¹⁴Po は格段に短時間な 0.00016 秒の半減期で壊変します。このように ²³⁸U と ²¹⁴Po では異なる半減期を示しますから、同じ α 壊変でもそれぞれ異なる性質を示すことを意味しています。放射壊変における不安定な原子核の寿命は半減期の 10 倍程度と考えることができますから、²³⁸U の寿命は地球の寿命よりも長いと考えられますが、²¹⁴Po の寿命は一瞬に過ぎません。福島原発の事故以降に新聞を賑わしているベクレル (Bq) は不安定な原子核が 1 秒間に発する放射能の量を表す単位ですが、放射能の強さが半減期に反比例するように変化しますから、1g の純粋な ²³⁸U と ²¹⁴Po はそれぞれ $1.23 \times 10^4 \text{Bq}$ と $1.19 \times 10^{25} \text{Bq}$ の放射能を発すると算出することができます。半減期の短い ²¹⁴Po は非常に強い放射能を発しますが極めて短時間に消滅してしまいます。反対に半減期の長い ²³⁸U は比較的弱いながら極めて長時間にわたり放射能を発します。放射壊変をする不安定な原子核には太く短い一生も細く長い一生もあります。

⁴⁰K は地球の歴史を調べる時計

約 90 種の元素のなかでカリウムは万物を構成する代表的な元素ですが、質量数 39~41 の同位元素があります。その中で ³⁹K と ⁴¹K の 2 種の同位元素は原子核が安定で全く壊変しませんが、⁴⁰K は半減期 1.2×10^9 年のゆっくりした速さで γ 線を放射しながら β 壊変してカルシウムに変化します。このカリウムの 3 種の同位元素はそれぞれ 93.08% と 0.0119% と 6.91% の存在比で自然界に広く分布していますから、万物は弱いながら常に放射能を発散しています。海水中には 0.038% のカリウムイオンが溶けていますが、当然少量ながら ⁴⁰K も含まれていますから、1L の海水からは 12.5Bq の放射能が発せられています。因みに、飲料水や牛乳の摂取制限に関する放射能暫定規制値を放射性セシウムで 200Bq/L とする旨の通達が厚生労働省医薬食品局から出されています。人間の身体の中にも約 0.37% のカリウムが含まれていますから、弱いながらも放射能の体内被曝を続けていることになります。しかし、生物が誕生した時から既にカリウムは放射能を発し続けていましたから、人間の身体は極弱

い放射能の体内被曝による損傷を織り込み済みにした組織になっているようです。

カリウムは地球上に普遍的に存在しますから、地殻を構成する岩石の中にも平均して約2.6%のカリウムが含まれています。マグマから形成される岩石は、マグマの流動性が低いために地中で固化した花崗岩や流紋岩と、流動性が高いため地上に噴出して冷やされて固化した安山岩や玄武岩や橄欖岩に大別できます。岩石の原料となるマグマの流動性はその元素組成により変化すると考えられ、表 3-2 に示すように流動性の低いマグマが固化した花崗岩や流紋岩は比較的にナトリウムやカリウムの含有率が高くなっています。逆に、安山岩や玄武岩はあまりナトリウムやカリウムを多く含んでいません。さらに、これらの種々の岩石が水の働きで風化した砂礫や生物の遺骸などが再度固化した砂岩や石灰岩などの堆積岩では、水に溶解易いナトリウムやカリウムは水に溶けて海水中に移動してしまいますから、堆積岩のナトリウムやカリウムの含有率は小さくなっています。花崗岩や流紋岩は他の岩石に比べてカリウムを約4倍多く含んでおり、当然⁴⁰Kも多く含まれますから放射能を多く発します。そのため、これらの種々の岩石1kgが発する放射能の強さを表3-2にあわせて掲げておきます。

この花崗岩が神戸市の御影地区から切り出されて御影石と呼ばれて多くの神社仏閣や城郭の重要な石材に使われてきましたが、神戸の北に横たわる六甲山はすべて花崗岩でできています。文部科学省が発表する放射能モニタリング情報によりますと、著者の住むさいたま市は富士山や浅間山の噴火に由来する火山性の土砂が堆積した土地ですから、環境放射能水準調査の2012年1月の月平均値は0.053μSv/hでしたが、神戸市の同じ時期の月平均値は0.068μSv/hで、花崗岩の露頭の影響を受けているために神戸市が比較的放射能の強い土地と考えられます。

表 3-2 代表的な岩石の元素組成

元素	花崗岩	流紋岩	安山岩	玄武岩	橄欖岩	石灰岩	砂岩
Si	33.68%	34.41%	25.32%	23.47%	20.34%	2.42%	36.60%
Ti	0.22%	0.13%	0.79%	1.22%	0.49%	0.04%	0.15%
Al	7.33%	7.12%	9.08%	7.44%	2.11%	0.43%	2.52%
Fe	1.90%	1.46%	6.70%	9.00%	9.40%	0.38%	0.98%
Mg	0.31%	0.19%	2.63%	3.82%	20.52%	4.76%	0.70%
Ca	0.95%	0.81%	5.66%	7.45%	2.47%	30.42%	3.93%
Na	2.29%	2.22%	2.72%	1.65%	0.42%	0.04%	0.33%
K	4.53%	4.44%	0.92%	0.68%	0.21%	0.27%	1.09%
Bq/k g	1489	1459	303	224	68	90	357

水は液体でよく混ざり合いますから、海水の中に含まれるカリウムの同位元素の割合は

ほとんど常に一定しています。しかし、岩石は種々の元素を取り込んで一度固化しますと、それ以降は岩石中の元素の入れ替わることが容易ではありません。花崗岩が固化した時には自然に存在する同位元素の割合でカリウムが取り込まれますが、 ^{40}K は半減期 1.2×10^9 年で γ 線を放射しながら β 壊変して ^{40}Ca に変化しますから、花崗岩を構成する他の元素と異なり ^{40}K だけはゆっくりした速さで減少してゆきます。カリウムの同位元素の割合をもとに花崗岩中で減少した ^{40}K の量を算出することができますから、式 2-6 により花崗岩が固化して元素が入れ替わらなくなってから現在までの時間が求められます。このカリウムの同位元素の比率の測定は岩石や化石の誕生からの年齢を測る時計になり、地球の誕生から現在までの歴史を調べる役に立ちます。しかも、この原子核の壊変の速度は温度などの環境の影響をほとんど受けませんから、正確に時間を測る時計になります。しかし、 ^{40}K の半減期が約 10 億年ですから、短時間の経過では誤差が大きくなり、考古学や古生物学などの対象となる比較的あたらしい時代の歴史を調べるためには適していません。

^3H で調べる地下水の流れ

太陽からは紫外線や可視光線や赤外線などの太陽光と呼ばれる電磁波と共に、宇宙線と呼ばれる電子や陽子や中性子などの多くの粒子が飛んできます。中性子は電荷を持たない小さな粒子ですから、原子核の周囲を囲んでいる電子の影響を全く受けずに直進し、原子核に衝突します。主に窒素分子からなる大気が地球を取り巻いていますから、中性子 7 個を持つ窒素の原子核 (^{14}N) が図 3-2 に示すように宇宙線の中性子 (^1_0n) と衝突して、質量の同じような ^1H や ^3H などの粒子を玉突きの玉のように窒素の原子核から弾き飛ばします。結果として陽子の数が 1 個少ない ^{14}C や ^{12}C などの炭素の同位元素が取り残されます。水素には中性子を持たない ^1H のほかに、中性子を 1 個持った重水素 (デューテリウム、 ^2H) と 2 個持った三重水素 (トリチウム、 ^3H) の 2 種類、炭素には中性子 6 個を持つ ^{12}C と中性子 7 個を持つ ^{13}C と中性子 8 個を持つ ^{14}C の 3 種類の同位元素が自然界に存在します。

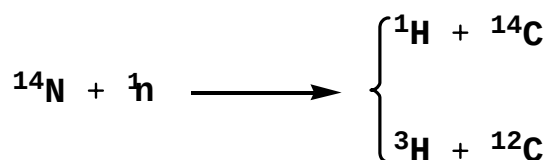


図3-2 宇宙線と空気の反応

自然界では水素は中性子を持たない ^1H ですし、炭素は中性子を 6 個持つ ^{12}C が大部分を占めています。ここで、 ^{14}N に 1 個の中性子が取り込まれますから合計 8 個の中性子がこの核分裂反応系に関与することになりますが、破片として中性子を放出しませんから、連鎖反応は起こりません。このとき水素と炭素に核分裂反応しますが、過剰の中性子が関与していますから、質量数の大きな ^3H と ^{14}C を破片として放出します。太陽は地球が誕生する以前から現在に至るまで高い温度で燃え続けており、太陽光と共に常に一定量の宇宙線を地球にも送り続けています。しかも地球の周囲を大気となって窒素が取り巻いていますから、窒素の中性子による核分裂反応が連続的に起こり、一定の量の ^3H と ^{14}C が連続的に

生成し続けます。

他方、水素の3種類の同位元素のうちで ^3H は、陽子に対する中性子の割合が大きいため不安定で、 β 壊変により12.39年の半減期を持って分解して ^3He に変化してしまいます。 ^3H と同じように陽子に対する中性子の割合が大きいため、 ^{14}C も不安定ですから半減期5730年で β 壊変して ^{14}N に変化します。このように ^3H と ^{14}C は一定の速度で連続的に生成し、一定の半減期で分解し減少してゆきますから平衡状態に達して、地球の上空と循環して常時交換をしている水や二酸化炭素はそれぞれ一定の割合の ^3H と ^{14}C を含みます。これらの中性子の多い同位元素は約 $10^{-16}\%$ しか含まれて居ませんが、 β 壊変による放射能が容易に測定できますから、それらの同位元素の割合の増減は極めて容易に測定することができます。

生きている植物は大気中の二酸化炭素と地中の水を吸収してブドウ糖を光合成し、さらにこのブドウ糖をでんぷんやセルロースなどに变化させて植物の根や幹や葉や花を形作っています。そのため生物の組織は主に水素と炭素を主体とする物質で構成されていますが、これらの組織は新陳代謝をしていますから、大気中の二酸化炭素や雨水と同じ割合で ^3H と ^{14}C が含まれています。さらに、これらの植物を食べている草食動物の身体も、草食動物を食べている肉食動物の身体もみな大気中の二酸化炭素や雨水と同じ割合の ^3H と ^{14}C を含む蛋白質や脂肪で構成されています。しかし、これらの生物が死に、新陳代謝が止まると、生物の身体を構成する水素と炭素はこの生物の遺骸には新たに補給されなくなりますから、 ^3H と ^{14}C は半減期がそれぞれ12.39年と5730年で減少してゆきます。法隆寺の金堂に使われている檜の材木に含まれる ^3H の割合を調べても ^3H の寿命を過ぎていますから何も情報を得られませんが、 ^{14}C の割合を調べれば大気中の割合より若干少なくなっています。同じようにツタンカーメンやマンモスの死んだ年代も推測することが出来ますから、古生物学や考古学などの研究対象になる数万年間を調べる化学時計にすることが出来ます。

水素と酸素でできている水は上空から雨になって地上に降り、山を流れ下って海に注ぎ、海で蒸発して雲になり、再び雨になって地上に還ります。この間に上空で生成した ^3H も常に取り込まれますから、雨に含まれる ^3H の割合は一定しています。しかし、雨が地面に吸い込まれて地下水となり、長い年月をかけて移動する場合には短時間の水の循環から切り離されます。当然、水に含まれる ^3H が新たに補給されなくなりますから、12.39年の時間経過とともに半減してしまいます。井戸から汲み上げた水に含まれる ^3H の量を測定すれば、その水が何年間地下に留まっていたか逆算できますから、地下水の移動の様子を時間的に調べる化学時計にすることが出来ます。また、降り積もった雪が氷となって固まったままになる場合にも水の循環から取り残されますから、 ^3H の減少変化を用いる化学時計によりその氷が凍結した時間が逆算できます。しかし積もった雪が結晶化した南極の氷やカナディアンロッキーの大氷河の氷は極めて長時間の間にゆっくりと移動していますから、その移動速度と比較して短い半減期を持つ ^3H はあまり良い精度の化学時計にすることが出来ませんが、積雪の折に空気中から取り込まれた二酸化炭素の ^{14}C が南極の氷やカナディア

ンロッキーの大氷河の氷の年代測定に良い精度の化学時計として働きます。

生物の身体は主に水素と炭素を主体とする物質で構成されていますし、地球の表面の約70%は多くのカリウムを含む海の水で覆われていますから、万物を構成する物質には水素と炭素とカリウムの原子が多くの場合に満遍なく含まれています。そのため含まれている ^3H と ^{14}C と ^{40}K の割合をそれぞれ調べることで万物の変化を追跡する化学時計になりますが、それらの半減期が大きく異なりますから、万物の変化の速さにより時計に用いる同位元素は異なってきます。

原爆と原発は一字違いの同じ仲間

静電的斥力に打ち勝って強く結び付き陽子と中性子が原子核を構成していますが、陽子の数が84以上の元素では静電的斥力が強くなり、陽子と中性子を結び付ける力が相対的に弱くなりますから、原子核は不安定になり徐々に壊れてゆきます。また、自然界に存在する元素の陽子と中性子の数の割合は1~1.5の範囲で一定しており、陽子に対して中性子の割合がこの範囲から大きく外れた同位元素も不安定で壊れてしまいます。このように陽子と中性子の数が適当でない原子核は α 壊変や β 壊変により次第に自壊して安定な原子核に変化して行きます。

前節で見てきたように、窒素などの安定な原子核に中性子が衝突すると、玉突きの玉のように陽子などの小さな粒子を弾き出して安定化します。これに対して、ウランなどの不安定な原子核は陽子と中性子を結び付けている力が相対的に小さくなっていますから、中性子の衝突の衝撃により、原子核の不安定要素を一気に発散するように核分裂し、原子核は大きなエネルギーの発散を伴い多くの破片に壊れます。この破片の中に中性子を含まない時には、1個の中性子が衝突して壊れる原子核は1個に過ぎませんから、大量の中性子が衝突しない限り多くの原子核の核分裂は起こりません。しかし、この破片の中に複数の中性子が含まれる時には、図2-7のnが1以上の場合に相当しますから、1個の中性子が原子核に衝突すると複数の中性子が破片となり、さらにこの複数の中性子により複数の原子核が核分裂を引き起こすことになり、鼠算式に反応が加速する連鎖反応になります。結局不安定な原子核を持つ原子がすべて核分裂するまで連鎖的に続きますから、膨大なエネルギーを放出することになります。このような不安定な原子核を持つ原子を爆弾に詰めて、中性子を発生させる誘発装置を付ければ原子爆弾の完成です。

1945年8月に広島に投下された原子爆弾は質量数235のウラン(^{235}U)に中性子発生装置を付けたものでした。この爆弾で使用された ^{235}U は図3-3に示すように中性子の衝突により ^{87}Kr 、 ^{92}Kr 、 ^{90}Sr 、 ^{95}Y 、 ^{93}Zr 、 ^{99}Tc などの質量数80~100の元素と ^{129}I 、 ^{131}I 、 ^{139}I 、 ^{133}Xe 、 ^{133}Cs 、 ^{137}Cs 、 ^{136}Ba 、 ^{141}Ba 、 ^{147}Pm 、 ^{149}Sm などの質量数125~150の元素に2分しますが、同時に半端な破片として2~3個の中性子も生じます。この2~3個の中性子がさらなる核分裂を引き起こしますから、爆弾の中に装填された全ての ^{235}U が連鎖的に一瞬にして核分裂し、大きなエネルギーの発散を伴い多くの破片の元素を飛散させながら爆発します。

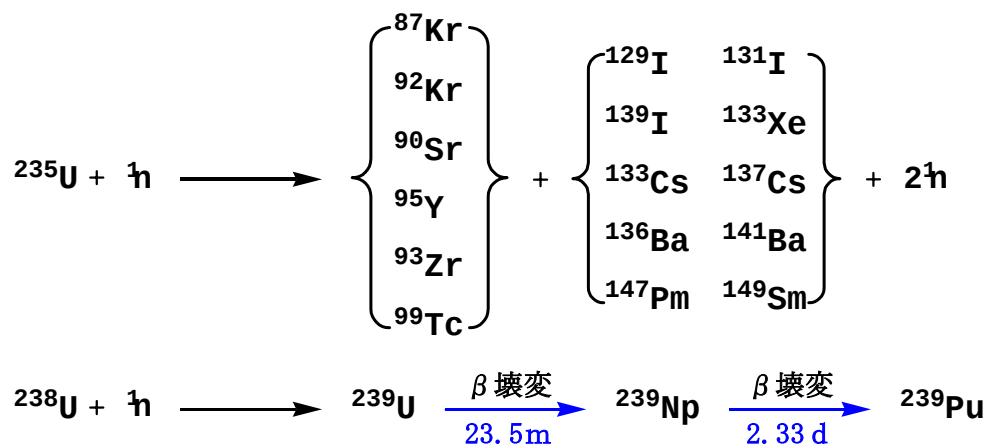


図3-3 ウランと中性子との反応

陽子を 92 個含んでいますから ${}^{238}\text{U}$ の原子核も不安定ですが、この ${}^{238}\text{U}$ に中性子が衝突しても核分裂することなくその原子核に飲み込まれてしまい、図 3-3 に示すように不安定な ${}^{239}\text{U}$ に変化します。しかしこのウランの同位元素は極めて不安定で、2 度の β 壊変が続けて進行して比較的長い半減期 24360 年を持つ質量数 239 のプルトニウム(${}^{239}\text{Pu}$)を生成します。この一連の反応では、超ウラン元素と呼ばれるウランよりも陽子数の大きなネプツニウム(${}^{239}\text{Np}$)や ${}^{239}\text{Pu}$ などの元素が人工的に生成してきますが、破片として中性子を二次的に放出することなく外部から衝突した中性子を飲み込んでしまいから、連鎖的な反応が起こりません。天然に産するウランの ${}^{235}\text{U}$ と ${}^{238}\text{U}$ が競争的な出会いの反応により中性子と衝突しても、 ${}^{235}\text{U}$ の天然存在量は極少量で ${}^{238}\text{U}$ が大部分を占めていますから、外部からの中性子をすべて ${}^{238}\text{U}$ が飲み込んでしまい ${}^{235}\text{U}$ の核分裂はほとんど進行しません。そのため原子爆弾を作るためには ${}^{235}\text{U}$ を多く含むウランを調整しなければなりません。しかし、これらの同位元素は化学的に極めて類似した性質を持っており、同位元素の分離や濃縮には高い分離技術を要します。

単純な出会いの反応で ${}^{235}\text{U}$ と中性子が衝突すれば核分裂しますが、同時に半端な破片として 2~3 個の中性子が生じ、この中性子が近くに存在する ${}^{235}\text{U}$ に衝突して連鎖的な出会いの反応を引き起こして膨大なエネルギーの発散を伴い爆発します。 ${}^{235}\text{U}$ と中性子の衝突により 2 次的に生じる中性子を他の物質に飲み込ませてしまえば、連鎖的な出会いの反応が起こりませんから、膨大なエネルギーの発散も爆発も起こりません。他の物質を用いて 2 次的に生じる中性子を飲み込む量の調節ができれば、爆発を抑えながら膨大なエネルギーを連続的に発生させることができますから、大電力の発電が可能になります。天然存在比の高い ${}^1\text{H}$ 、 ${}^{10}\text{B}$ 、 ${}^{23}\text{Na}$ 、 ${}^{24}\text{Mg}$ 、 ${}^{27}\text{Al}$ 、 ${}^{28}\text{Si}$ 、 ${}^{35}\text{Cl}$ 、などの元素は効率的に中性子を飲み込む性質を持っていますが、中でも ${}^1\text{H}$ を多く含む水は利用し易い物質ですから原子力発電の中性子の調節に用いられています。チェルノブイリの原子力発電所では、液状の水を用いて中性子を飲み込む量の調節をしていましたが、温度が上がりすぎて水が水蒸気になってしまい、中性子の調

節ができなくなって原子爆弾のように爆発してしまいました。福島原子力発電所では水蒸気を用いて中性子の調節をしていましたが、水蒸気の発生のための水の供給が地震により止まってしまい、原子炉の調節機能が停止して爆発寸前の危険な状態まで陥りました。

このように原子爆弾でも原子力発電所でも、 ^{235}U と中性子の衝突により起こる核分裂反応で発生する莫大な熱エネルギーを利用していますが、同時に表 3-3 に掲げるような多くの不安定な原子核を持つ元素を生じます。定常運転時の原子力発電所ではこのような不安定な原子核を持つ物質は反応容器の中に閉じ込められて安全な状態に保管されていますが、事故が起きますと原子爆弾と同じように核分裂による多くの破片の元素が撒き散らされます。不安定な元素の寿命が半減期の 10 倍程度ですから、半減期の短い破片の元素は短時間に消滅してしまいます。 ^{93}Zr や ^{99}Tc や ^{147}Pm の性質は人間の身体

を構成している元素の性質と似ていませんから、ほとんど体内に取り込まれることがありません。 ^{134}Cs と ^{137}Cs を含む物質は比較的水に良く溶けますから、体内に長時間留まることがないために内部被爆の危険が比較的少ないと思われます。 ^{90}Sr はカルシウムと類似した性質を示すために、骨の成分として体内に蓄積される恐れがあります。また、人間の成長に欠かせない甲状腺ホルモンはヨウ素を含む物質ですから、ヨウ素原子が甲状腺に局所的に取り込まれます。特に幼児や青少年の甲状腺には ^{131}I が蓄積させ易く、その放射能により内部被爆を起こして発癌する危険があります。東日本大震災の折に発生した福島原子力発電所の事故で多量の放射性物質が飛散してしまいました。事故後間もなく、 ^{131}I が東京都の水道水に混入したために、世界中に恐怖をもたらす大きな社会問題になりましたが、大震災後 100 日以上経過した現在では飛散した ^{131}I はすでに消滅してしまっていると考えられます。

不安定な原子核を持つ放射性物質は寿命の長短には違いがありますが、いずれも諸行無常の考え方に従い消滅してゆきます。寿命の短い物は潔く華やかに滅びますし、寿命の長いものは目立った変化もないままに徐々に消えて行きます。

表 3-3 ^{235}U の核分裂による主な破砕元素

核種	半減期	核種	半減期
^{87}Kr	78m	^{129}I	$1.72 \times 10^7 \text{y}$
^{92}Kr	3.0s	^{131}I	8.06d
^{90}Sr	28y	^{139}I	2.7s
^{95}Y	10.5m	^{133}Xe	5.27d
^{93}Zr	$9.5 \times 10^5 \text{y}$	^{134}Cs	2.3y
^{99}Tc	$2.12 \times 10^5 \text{y}$	^{137}Cs	30y
		^{136}Ba	
		^{141}Ba	18m
		^{147}Pm	2.6y
		^{149}Sm	

4. 空気と水と光に導かれる無常の変化

電荷を持つ微粒子からなる原子には電荷なし

中性子と陽子が結び付いて原子核をなし、その原子核と電子が集合して原子やイオンを構成し、原子やイオンの集合により分子が出来上がっています。さらに、分子やイオンの集合の仕方が変化すれば物質の性質や機能が変化しますから、中性子と陽子と電子の3種の粒子の集合の仕方の変化により万物を構成する物質の性質や機能は変化すると考えられます。このような種々の段階の集合の仕方の変化の中で、原子やイオンの間の変化は物質の性質を最も大きく左右するものですから、本章ではその変化の仕方を調べてみましょう。

万物を構成する物質は約90種の元素で構成されていますが、それらの元素は電子と中性子と陽子の3種の粒子が組み合わされて出来ています。質量の小さな電子は 9.1×10^{-31} kgで負電荷を帯びていますが、その電子の1839倍の質量を持つ中性子は電氣的に中性で、電子の1836倍の質量を持つ陽子は正電荷を帯びています。原子の中心には質量の大きな陽子と中性子が緊密に強く結び付いて原子核を構成していますが、その周囲に陽子の正電荷を打ち消すように同じ数の軽い電子が分布しています。太陽とその周囲を惑星が周回している太陽系と、このような重くて小さな原子核と大きな領域に点在する軽い電子の関係の間に多くの類似する点があることに着目して Bohr は原子の構造を説明しました。そこで、比較のためにそれらの半径や質量や形状を表 4-1 に掲げておきます。太陽系では太陽の半径に対して約6400倍の半径の空間に、太陽の質量に比べて0.1~0.00002%程度の質量を持つ8個の惑星が同一平面の軌道上を周回していますが、酸素原子では原子核の半径に対して約16000倍の半径の球状の空間に0.028%の質量を持つ軽い電子が8個分布しています。太陽系と同じように、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その周囲に陽子と同じ数の軽い電子が広く分布しています。

太陽系では太陽と惑星の間には万有引力が働いて惑星は太陽に結び付けられていますから、太陽系の天体の運動は Newton の力学で合理的に説明できます。これに対して、Bohr は原子核の持つ正電荷と電子の持つ負電荷の間に働く静電的な引力で原子核に電子が結び付けられている原子模

表 2-1 太陽系と酸素原子の比較

		太陽系	酸素原子
半径	中心部 (m)	7.0×10^8	1.0×10^{-14}
	外側部 (m)	4.5×10^{12}	1.6×10^{-10}
	中心部と外側部の比	6400	16000
質量	中心部 (kg)	2.0×10^{30}	3.3×10^{-26}
	外側部 (kg)	2.7×10^{27}	9.1×10^{-30}
	中心部と外側部の比	0.0014	0.00028
外側部の軌道の形状		円盤状	球状
中心部と外側部の間の力		万有引力	静電引力

型を考えました。Coulomb によれば距離 r_{ij} 離れて電荷 Q_i と Q_j を持つ i と j の 2 個の粒子間に働く静電的なエネルギー E_{ij} は誘電率を ϵ とするときに式 4-1 で示すことができますから、Bohr の原子模型で周回している電子は原子核に近いほど強く結び付けられて安定化します。しかし、原子は非常に小さくその中に存在する電子は極めて高速で運動していますから、Newton や Coulomb の確立した古典力学では合理的に解釈することができず、Schrödinger や Einstein によって確立された量子力学により合理的に説明されました。

$$E_{ij} = -\frac{Q_i Q_j}{4\pi\epsilon r_{ij}} \quad \text{式 4-1}$$

この量子力学による原子模型によれば、駄菓子屋で売っている変玉のように層状に重なった領域に電子が入り、しかも最も外側の領域(最外殻)には 1~8 個の電子が入りますが、8 個入ったときに最も安定な状態になります。これらの電子の中で最も外側の領域(最外殻)に分布する電子は静電引力が弱いために、小さなエネルギーの変化により容易に放出したり受け入れたりします。原子核を構成する陽子の数よりも周囲に分布する電子が多くなれば、全体が負電荷を帯び陰イオンになります。逆に、電子が陽子の数よりも少なくなれば、陽イオンになり全体として正電荷を帯びます。そのため、最外殻に入っている電子の数により陽イオンあるいは陰イオンへのなり易さが異なりますから、最外殻電子の数と元素の性質の間に強い相関性が見られます。最外殻に 1 個しか電子のない原子やイオンは容易にその電子を放出します。同じように最外殻に 2 個あるいは 3 個電子の入った原子やイオンはそれぞれ 2 個あるいは 3 個の電子を放出する性質を示します。逆に、最外殻に 7 個の電子が入った原子やイオンは外から 1 個の電子を受け取って 8 個の電子になって充足します。

このように最外殻に入る電子の数は 1~8 個に限られますが、元素の大まかな性質はその電子の数により大きく影響されますから、Менделѣев (メンデレーフ) は元素の性質と最外殻にある電子の数との間に見られる対応性を周期表にまとめました。現在では化学の研究に表 4-2 に示すような周期表が使われおり、陽子数、元素記号および最も外側に分布する電子の数を示しておきます。ここでは典型金属を淡赤色、遷移金属元素を褐色、非金属元素を黄色、希ガス元素を緑色であらわしました。さらにランタニド金属元素を赤褐色、アクチニド金属元素を赤色であらわしました。

原子と原子を結ぶイオン結合と共有結合

最外殻の電子を放出してできる陽イオンは正電荷を帯び、電子を受け取ってできる陰イオンは負電荷を帯びていますから、両イオンが近付けば式 4-1 で表される静電引力が働き、イオン結合と呼ばれるような原子同士の結び付きにより安定化します。しかし、式の中の誘電率 ϵ が空気中と比較して水中では 50 倍以上の大きな値を示していますから、静電引力は極端に小さくなり、当然水の中では両イオンはほとんど結び付くことができず、バラバラになって溶け込んでいきます。例えば、ナトリウム原子は最外殻に 1 個の電子を持って

表 4-2 周期表

族	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1	1 H 1																	2 He 2
2	3 Li 1	4 Be 2											5 B 3	6 C 4	7 N 5	8 O 6	9 F 7	10 Ne 8
3	11 Na 1	12 Mg 2											13 Al 3	14 Si 4	15 P 5	16 S 6	17 Cl 7	18 Ar 8
4	19 K 1	20 Ca 2	21 Sc 2	22 Ti 2	23 V 2	24 Cr 1	25 Mn 2	26 Fe 2	27 Co 2	28 Ni 2	29 Cu 1	30 Zn 2	31 Ga 3	32 Ge 4	33 As 5	34 Se 6	35 Br 7	36 Kr 8
5	37 Rb 1	38 Sr 2	39 Y 2	40 Zr 2	41 Nb 1	42 Mo 1	43 Tc 2	44 Ru 1	45 Rh 1	46 Pd 2	47 Ag 1	48 Cd 2	49 In 3	50 Sn 4	51 Sb 5	52 Te 6	53 I 7	54 Xe 8
6	55 Cs 1	56 Ba 2	*1	72 Hf 2	73 Ta 2	74 W 2	75 Re 2	76 Os 2	77 Ir 2	78 Pt 1	79 Au 1	80 Hg 2	81 Tl 3	82 Pb 4	83 Bi 5	84 Po 6	85 At 7	86 Rn 8
7	87 Fr 1	88 Ra 2	*2	104 Rf 2	105 Db 2	106 Sg 2	107 Bh 2	108 Hs 2	109 Mt 2									

陽子数
元素記号
外郭電子数

*1	57 La 2	58 Ce 2	59 Pr 2	60 Nd 2	61 Pm 2	62 Sm 2	63 Eu 2	64 Gd 2	65 Tb 2	66 Dy 2	67 Ho 2	68 Er 2	69 Tm 2	70 Yb 2	71 Lu 2
*2	89 Ac 2	90 Th 2	91 Pa 2	92 U 2	93 Np 2	94 Pu 2	95 Am 2	96 Cm 2	97 Bk 2	98 Cf 2	99 Es 2	100 Fm 2	101 Md 2	102 No 2	103 Lr 2

いますから、その電子を容易に放出して 1 価の陽イオンになりますし、塩素原子は 7 個の電子を持っていますから、外から 1 個の電子を受け取って 1 価の陰イオンになります。この 2 種のイオンが近付きますと、互いに強く引き付け合いナトリウム原子と塩素原子が整然と結び付きさいころ状の食塩の結晶になります。しかし、海の中では静電引力が小さくなりますからナトリウムイオンと塩素イオンは結び付くことができず、両イオンはバラバラになって水に溶け込んでいきます。

原子核が周囲の電子を静電引力により引き付けて原子を構成していますが、その原子が互いに接近するときには、一方の原子の原子核と他方の原子に属する電子が静電的に相互作用して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。しかし原子同士の間でも電子は極めて高速で運動していますから、原子の相互作用も量子力学で考えなければなりません。量子力学によれば、2 つの原子核に引き付けられる電子が 2 個のときに安定化が起こり原子同士が結合すると考えられています。このような原子同士を結び付ける結合様式を共有結合と呼んでいます。この共有結合では原子間に水や空気などの別の物質が介在しませんから、イオン結合と異なり、誘電率の変化による原子間の引力に違いが無いために、水の中でも結合の強さが変化しません。そのため、共有結合はほとんど全ての物質で原子が結び付く働きをしており、水の中で誕生し進化してきた生物はこの結合で原子が集合した物質でできています。因みに、もし生物がイオン結合でできた物質で構成されていたならば、生物は海の中ではイオンになってバラバラに溶けてしまいますから、魚は海の中に暮らせませんし、人間は海水浴も入浴も諦めなければならなかったでしょう。

共有結合にはそれぞれの原子の最外殻の電子のうちの 1 個ずつが相互作用する単結合、2 個ずつの電子が相互作用する 2 重結合、3 個ずつが相互作用する 3 重結合の 3 種類があります。単結合では図 4-1(A)のように結合軸の上で相互作用して σ 結合と呼ばれる結合を形成します。2 重結合では 1 個ずつの電子が結合軸上で相互作用する σ 結合を作っていますが、残りの 1 個ずつの電子は軸上ではなく直交軸上に存在します。この直交軸上の電子は図 2-1(B)の青色に示すように側面で相互作用し、これを π 結合と呼んでいます。3 重結合は 3 個ずつの電子のうち、1 個ずつの電子の結合軸上で相互作用する σ 結合と残りの 2 個ずつの電子で作られる

2 本の π 結合からできています。これらの結合が結ばれるときに生ずる安定化のエネルギーを結合エネルギーと呼んでおり、種々の原子間の結合の平均的な距離 R と結合エネルギー E を表 4-3 にまと

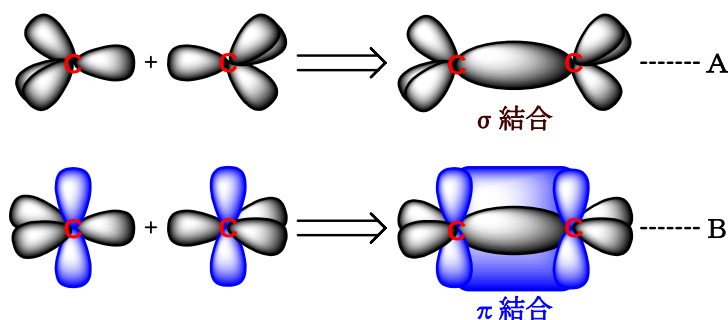


図4-1 C-C単結合とC=C2重結合

表 4-3 共有結合の結合距離(R、nm)と結合エネルギー(E、kcal/mol)

結合	化合物	R	E	結合	化合物	R	E
C-H	CH ₃ -H	0.109	104	C-C	C ₆ H ₆	0.139	109
C-H	C ₂ H ₅ -H	0.111	98	C-O	CH ₃ -OH	0.143	91
C-H	C ₆ H ₅ -H	0.108	112	C-O	C ₆ H ₅ -OH	0.136	112
C-H	C ₆ H ₅ CH ₂ -H		85	C-O	CH ₃ O-CH ₃	0.143	80
C-H	NCCH ₂ -H	0.115	86		HOCH ₂ -H	0.122	176
C-H	HOCH ₂ -H	0.110	92	C-H	(π 結合)		85
C-H	CH ₃ CO-H	0.109	86	C=O	(CH ₃) ₂ C=O	0.123	179
C-H	C ₆ H ₅ CO-H		74		(π 結合)		88
N-H	NH ₂ -H	0.101	94	C=O	OC=O		128
N-H	CH ₃ NH-H	0.101	92	C-N	CH ₃ -NH ₂	0.147	79
N-H	C ₆ H ₅ NH-H		80	C-N	C ₆ H ₅ -NH ₂	0.143	100
O-H	HO-H	0.096	119	C-F	CH ₃ -F		108
O-H	CH ₃ O-H	0.096	102	C-Cl	CH ₃ -Cl	0.178	84
O-H	CH ₃ COO-H		112	C-Cl	CCl ₃ -Cl	0.177	73
C-C	CH ₃ -CH ₃	0.154	88	C-Br	CH ₃ -Br	0.193	70
C-C	CH ₂ =CH-CH=CH ₂	0.146	112	C-I	CH ₃ -I	0.214	56
C-C	C ₆ H ₅ -CH ₃	0.153	100	N-N	H ₂ N-NH ₂		59
C-H	NCCH ₂ -H	0.115	86	N=N	HN=NH		100
C=C	CH ₂ =CH ₂	0.134	146		(π 結合)		41
	(π 結合)		63	N $\equiv$ N	N ₂	0.110	226
C $\equiv$ C	CH $\equiv$ CH	0.120	200		(π 結合)		116
	(π 結合)		54	O-O	HO-OH	0.148	50
C=C	CH ₂ =CHCH=CH ₂	0.135	129	O=O	O ₂	0.121	119
	(π 結合)		46		(π 結合)		69

めました。2重結合に関与している π 結合が関与しなくなって単結合に変化するときには、2重結合の結合エネルギーから単結合のエネルギーに安定化エネルギーが減少します。ここで2重結合と単結合の結合エネルギーの差は π 結合の結合エネルギーと考えることが出来ます。炭素＝炭素2重結合の平均的な結合エネルギーが146 kcal/mol、炭素－炭素単結合が平均的に83 kcal/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。

表 4-3 に示すように、原子と原子はイオン結合や共有結合により 40~200 kcal/mol の結合エネルギーで結び付いていますから、この結合エネルギーに相当するエネルギーを与えなければ原子同士の結合は切断しません。しかし、新に結ぶ結合エネルギーで埋め合わせますから、結合切断前の物質の持つ自由エネルギーと新たに生成する物質の持つ自由エネルギーの差（自由エネルギー変化）が小さくなり、多くの場合に比較的小さな熱エネルギーで原子同士は結合を結び替えます。また、この結合エネルギーは 100~500nm の波長領域を持つ紫外線や可視光線のもつ光エネルギーに相当しますから、物質を紫外線や可視光線に晒しますと、原子の間の結び付きが解けて分子はバラバラの原子になります。バラバラになった原子は近くにある他の原子と再び結び付き安定化して新たに別の物質に変化します。このように種々の結合の結び替えにより物質は変化して行きます。

火を点すことは人類が初めて制御した化学反応

万物を構成する物質は約 90 種の元素で構成されていますが、多くの場合にそれらの元素の結び付いたイオンあるいは分子の変化により物質の性質が変化します。地球上には酸素と水と二酸化炭素が満遍なく存在しており、太陽からは宇宙線の他に紫外線や可視光線や赤外線などの電磁波が毎日降り注いでいます。第 2 章で考えたように、別れの反応と出会いの反応の 2 種類の基本的な反応によりイオンや分子の変化は進行しますが、別れの反応の速さは基質の濃度だけに比例しますから、近くに存在する物質に影響されません。しかし、太陽から降り注ぐ紫外線や可視光線は物質を形造る分子の結合を切ってしまうエネルギーを持っていますから、物質の性質の変化を引き起こします。また、出会いの反応の速さは 2 つの基質の濃度の積に比例しますから、反応の相手となる基質が近くに存在すれば反応の速さやし易さに大きく影響します。そのため地球上に満遍なく存在する酸素と水と二酸化炭素が関わる出会いの反応は極めて普遍的に起こる反応で、多くの物質の性質を変化させます。

他の動物と区別する人間性の最も根源となることのひとつは火を使いこなすことでしよう。薪や石炭や石油やローソクやアルコールやプロパンガスなどの燃料は激しく発熱しながら燃焼しますが、この燃焼の変化は燃料が出会いの反応により酸素と結合して水や二酸化炭素になる酸化反応と呼ばれる変化です。物質には固体と液体と気体の 3 つの状態がありますが、固体は構成する分子やイオンが整然と隙間無く並んでいてほとんど動き回らない状態ですから、他の基質との衝突は固体の表面に限られます。液体は分子がその物質の中では自由に動き回っている状態で、気体は分子が全空間を独立して自由に動き回っている状態ですが、液体と気体の間では分子の相互の往来がかなり制限されています。そのため、混ざり合うことの出来る液体同士あるいは気体同士では、その分子は互いに衝突しますが、液体の分子と気体の分子は気液の界面でしか衝突できません。

A 子さんと B 君が出会い結ばれてゆく恋愛模様のように、出会いの反応は 2 つの基質が衝突することにより始めて進行します。酸化反応に関与する酸素分子は地球上では気体

の状態で大気中に約 20%含まれていますから、プロパンガスなど気体の状態の燃料は空気中の酸素分子と容易に衝突することができます。ガソリンなどの沸点の低い液体燃料は容易に気体になりますが、重油や菜種油などの沸点の高い燃料も高い温度では気体になりますから酸素分子と衝突します。しかし、薪や石炭のように固体の状態の燃料は室温程度の低い温度ではほとんど気化しませんが、非常な高温では熱によりメタンガスなどの気体の燃料に分解して酸素分子と衝突します。また、気体分子との衝突が表面に限られる固体でも、紙や枯れ葉のように表面積の大きな燃料は比較的に頻繁に酸素分子と衝突します。1963 年には石炭を採掘していた三井三池炭鉱で坑内に舞い上がった石炭の微粉末が引火して、多くの犠牲者を出す大事故になりました。微粉末は相対的に大きな表面積を持っていますから、石炭のような代表的な燃料に限らず、砂糖や小麦粉などの微粉末が酸素と衝突して燃焼し爆発する事故も報告されています。

第 2 章で考えたように活性化自由エネルギーを受け取ることにより、燃料の分子は酸素分子との出会いの反応により酸化しますが、この酸化反応における活性化自由エネルギーは燃料の状態により異なる、酸素分子との衝突のし易さに大きく影響されます。プロパンガスのように衝突し易い気体燃料はその燃焼反応における活性化自由エネルギーが小さく、薪や石炭のように固体の燃料は大きな活性化自由エネルギーを要します。また、その酸化反応の前後における自由エネルギー変化 ΔG が負の値を持っていますから発熱を伴います。この燃焼と呼ばれる燃料の酸化反応における自由エネルギー変化 ΔG に相当する発熱量を燃焼熱と呼びますが、燃料の種類によりその値はかなり異なりますので表 4-4 に掲げておきます。アルコールランプに用いられるエタノールはプロパンガスと分子量がほぼ同じですから 1g 当たりの分子の数が同じですが、エタノール分子には燃料とならない酸素原子

表 4-4 種々の燃料の燃焼熱と引火点

物質	燃焼熱 (kcal/g)	引火点 (°C)	物質	燃焼熱 (kcal/g)	引火点 (°C)
水素ガス	34.18		菜種油	9.45	240
メタンガス	13.18		綿実油	9.40	
プロパンガス	11.96		鯨油	9.47	
オクタン	11.43	17	ブナ材	4.17	
セタン	11.32	50	カンバ材	4.21	
エタノール	7.12	9	樫材	3.99	
エーテル	8.81	- 41	松材	4.42	
石油	10.32		おが屑	4.07	
重油	10.50	60	硫黄	2.24	260
ローソク	10.34		綿火薬	1.06	
黒鉛	7.84		ダイナマイト	1.29	

を含んでいますから、燃焼熱が小さくなっています。オクタンはガソリンの主成分ですし、セタンはディーゼル用軽油の主成分ですから、オクタンとセタン(ヘキサデカン)の燃焼熱はそれぞれガソリンと軽油の燃焼熱と考えることができます。また、泥炭や亜炭から瀝青炭などの炭素含有率の高い石炭まで種々産出されていますが、究極まで炭化しますと黒鉛と同じ成分になりますから、表にその燃焼熱を掲げておきます。表にはブナ(樺)材とカンバ(樺)材と榎材と松材の4種の薪を掲げておきますが、木の種類により含まれる水などの不純物の量が異なりますから、燃焼熱にも若干のばらつきがあります。代表的な火薬の綿火薬とダイナマイトもあわせて表に掲げておきましたが、酸素のない状態でも爆発的に燃焼するように火薬には燃料を酸化する働きの物質が含まれていますから、火薬の燃焼熱は極端に小さな値になっています。

火打ち石などの火花やマッチやライターなどの熱源が近くに存在する燃料分子の活性化自由エネルギーとなって燃料と酸素の反応を引き起こし局所的に燃焼熱を発生します。ここで発生した熱は周囲の燃料や空気を暖めるために消費されますが、同時に、隣接する燃料分子の活性化自由エネルギーとなって次の燃焼反応を引き起こします。この局所的な燃焼で発生する熱により、次の反応の活性化自由エネルギーが十分に供給されれば、燃焼は次々に連鎖的に進行して行きます。ローソクに火を点けますと芯の部分の蠟が気化して燃焼を開始しますが、発生する熱エネルギーは次の燃焼のための活性化自由エネルギーに充当され、同時にローソクの蠟を融かし気化させるために消費されます。間もなく、蠟の熔融と気化に要するエネルギーと活性化自由エネルギーと周囲に輻射されるエネルギーが発生する熱エネルギーと釣り合うようになり、蠟の無くなるまで定常的な燃焼が続きます。沸点の低いガソリンに点火しますと、発生する燃焼熱により局所的にガソリンの気化が進みますからより多くのガソリンが燃焼するようになり、より多くの燃焼熱を発生するようになります。このような熱エネルギーの供給の鼠算的な連鎖によりガソリンは一瞬にして爆発的に大きな炎を上げるようになります。

逆に活性化自由エネルギーの供給が不十分の場合には次の燃焼反応が起こりませんから、燃焼は停止してしまいます。燃焼している所に水を撒きますと、燃焼熱により発生していた熱エネルギーが水を激しく沸騰させ大量の蒸発熱を周囲から奪いながら蒸発させます。そのために次の反応の活性化自由エネルギーが十分に供給されなくなり、燃焼は停止してしまいます。水が比較的容易に何処でも入手できますから、消防車は火事場に大量の水を散布して消火します。しかし、都市ガスやプロパンガスなどの気体の燃料は活性化自由エネルギーが非常に小さいために、水の散布ではほとんど消火できません。また、ガソリンや軽油などのような油類の燃焼する火元に水を散布しますと、油類よりも比重の大きな水は油の下層に沈み込み沸騰しますから、上層の油が激しく攪拌されて気化が促進されます。結果として気体の燃料が増加するために燃焼が激しくなりますから、油火災の消火には水の散布はかえって危険になります。

酸化反応における活性化自由エネルギーは燃料の分子と酸素分子との衝突のし易さに

大きく影響されますから、燃え尽きる時のローソクのように燃料の供給が減少すれば自ずから活性化自由エネルギーが大きくなり、相対的に活性化自由エネルギーの供給が不十分になるため燃焼は停止します。同じように、酸素分子の供給が不十分になっても活性化自由エネルギーが大きくなり燃焼は停止します。炎の上に濡れ雑巾や毛布を被せたり砂や消火器の泡を撒きますと、空気の供給が遮断されますから燃焼が停止します。この空気を遮断して燃焼を停止させる消火法は油類の火災には極めて有効で、石油コンビナートや飛行場には大量の発泡剤を噴射できる化学消防車が配備されています。

著者の娘が夏の野外キャンプで、マッチ 1 本で枯れ枝や薪を燃料にして火を熾す経験をしたそうですが、かなり高い技術と多くの経験を要する難しい作業です。火を熾すための準備の段階はマッチ 1 本がわずかに発生する燃焼熱を有効に増やす作業です。野外ですから風が吹きぬけて空気の流れを制御し難いために、局所的な燃焼で発生する燃焼熱が放熱し易く、近くの燃料への熱エネルギーの伝達が容易ではありません。そのためには風が直接火に当たらないように、風向きを考えながら穴を掘ったり石を積み上げて竈を作らなければなりません。しかも、燃焼するにつれて十分な酸素の供給が必要になりますから、薪の下から空気が常に流れ込むように石を敷き並べて隙間を作ります。薪は気化し難い固体の燃料ですから、燃焼の反応には大きな活性化自由エネルギーを要します。マッチ 1 本は約 25 秒の時間で燃え尽きますから、直接薪に点火することは不可能です。着火し易い枯れ葉や干し草などに点火して燃焼を開始し、発生する燃焼熱で少しずつ多くの小枝や枯れ葉に活性化自由エネルギーを供給してより大きな炎を作り出します。このとき燃焼熱が次の反応の活性化自由エネルギーを生み出す連鎖反応ですから、図 2-8 のように反応の初期の誘導期には反応が遅く、その後に急激に反応が加速されて小枝や枯れ葉は燃え上がります。この燃え上がる時を逃さず発生する燃焼熱を薪に伝達して薪に点火すれば目的の作業は終了です。点火した薪は間もなく燃焼し易い表面の部分から勢い良く燃え盛りますが、薪の芯の部分は酸素の供給が儘なりませんから次第に火勢が衰え長時間にわたり燻るように燃えてゆきます。そして最後に可燃性物質がなくなり灰になって燃焼が停止します。まさに薪は諸行無常のような燃焼の過程を経過します。

鉄の錆び易さは功罪相半ば

万物を構成する物質は多くの場合にイオンや分子を構成している元素の結び付きの変化によりその性質を変化させます。出会いの反応の速さは 2 つの基質の濃度の積に比例しますから、反応の相手となる基質が近くに存在すれば反応の速さやし易さに大きく影響します。地球上には酸素と水と二酸化炭素が満遍なく存在しており、これらの物質が関わる出会いの反応は極めて普遍的に起こる反応で、多くの物質の性質を変化させます。前節で見たように、酸素が関与する酸化反応はその前後における自由エネルギー変化 ΔG が負の値を持っているから、発熱を伴い容易に自律的に進行します。

タンニンベンゼン環に水酸基の結合したポリフェノールの一群の植物成分で、ベンゼン

ン環上に隣接する多くの水酸基(OH)の結合したカテコール類や 3 個の水酸基が隣接して結合したピロガロール類ですから種々の金属イオンと結合します。硫酸カリウムアルミニウム (別名:カリ明礬)や塩化鉄水溶液と反応させますと対応するアルミニウム錯塩や鉄錯塩を生成します。アルミニウム錯塩はほとんど顕著な着色をしますが、鉄やコバルトなどの錯塩は種々の色を呈します。この鉄タンニン錯塩は水に溶解し難く、酸や塩基や日光などに対して分解し難く、化学的に非常に安定なために、褪色し難いばかりでなく素材の表面に保護膜をつくり内部の変性を抑えます。

水溶性のタンニンを繊維の上に吸着させ、硫酸カリウムアルミニウム (別名:カリ明礬)で後処理をしますと、タンニンは水に難溶なアルミニウム錯塩を生成して、タンニンの淡黄色の色素を繊維上に固定します。このように繊維の上に水溶性の色素を固定する処理を媒染と呼んでいますが、古くから八丈島ではイネ科のコブナ草に含まれるタンニンを絹の繊維に吸着させ木灰で媒染しますと、鮮やかな黄色の反物に仕上がりますので黄八丈と呼ばれて非常に珍重されてきました。また、図 4-2 に示す車輪梅(別名ティーチ木)の幹や根を湯で煎じて赤褐色の液汁を作り絹糸や木綿糸を何回も浸して綿や絹の繊維にタンニンを吸着させます。土の中には鉄錆びが多く含まれていますから、そのような鉄イオンで媒染すれば繊維の上に鉄タンニン錯塩が生成して青黒色のインクの色に染色します。鹿児島県の薩摩地方や奄美大島では、泥染めと呼ばれるこの染色技法により薩摩緋や大島績などの青黒色の艶やかな織物が作られてきました。



図4-2 薩摩緋や大島績に用いられる車輪梅

タンニンも鉄錆も身近で入手し易い物質ですから、この鉄タンニン錯塩が西欧では古くからペンのインクに用いられてきましたが、水に溶解し難いために万年筆に使用するとしばしばインク詰まりを起こしました。そのため現在では、硫酸第一鉄 (FeSO_4) とタンニンの水溶液を青色の染料で着色したインクが市販されています。ここで用いられている硫酸第一鉄は水に可溶でしかもタンニンと錯塩を作りませんから、インク瓶や万年筆の中では沈殿を生じませんが、文字を書いてインクが紙の上に付着しますと空気中の酸素により 3 価の鉄イオン (Fe^{3+}) に酸化されてタンニンと錯塩を形成します。共存していた染料は紫外線や可視光線により次第に分解して褪色しますが、紙の上に付着した鉄イオンが酸化されて青黒色(ブルーブラック)の鉄タンニン錯塩が次第に生成しますから、インクの色は時間と共に

若干変化します。しかし、この生成した鉄タンニン錯塩は水に溶解し難く化学変化を起こし難い堅牢な固体ですから、永年にわたり青黒色の文字として記録を残す役割を果たします。歳を経るうちに人間や美術品から滲み出てくる風格のように、インクで記した文字も堅牢で落ち着いた色の文字に変わってきます。因みに、この青黒色の鉄タンニン錯塩はシュウ酸で還元されて無色になりますから、この化学変化がインク消しに応用されています。また、江戸時代までの女性には歯を虫歯から護る目的で、鉄片を酢に溶かしてタンニンと混ぜて歯に塗って鉄タンニン錯塩を形成させ、歯の表面を黒く染めるおはぐろ（鉄漿）の習慣がありました。

著者はカナダのプリンスエドワード島を訪れたことがあります、「赤毛のアン」の舞台になっている周辺一帯が酸化鉄の赤い土に覆われていることを今でも思い出します。プリンスエドワード島に限らず地球を蔽う地殻には鉄の元素が 5.0%の割合で含まれていますが、最も多く含まれる酸素と結合してすべて酸化鉄の形で存在しています。酸化鉄から金属鉄への変化は正の自由エネルギー変化 ΔG を持つ吸熱反応ですから、製鉄所では酸素を調節しながら大量の石炭を燃やすことにより、酸化鉄を還元して鉄の金属を作っています。このことは日常生活で広く用いられている金属の鉄が、空気中や水中のような酸化反応の条件下では反対に酸化鉄に次第に変化してゆくことを意味しています。

鉄は図 4-3 に示すように水を発生しながら水と反応して、第一鉄イオン(Fe^{2+})に酸化されて水に溶けます。この鉄と水の出会いの反応は水に接する鉄の表面のみで起こりますから、反応の進

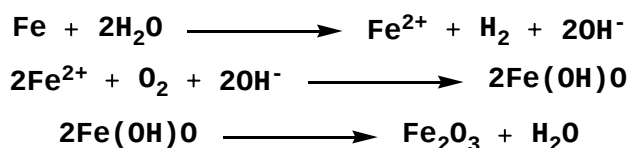


図4-3 鉄の酸化反応

行につれて鉄はその表面に穴が開くように第一鉄イオン(Fe^{2+})に変化して水の中に溶け出してゆきます。穴が開けば表面積が大きくなりますから、鉄と水の出会いの反応は促進され、ますます鉄の塊の内部に向かって進んでゆきます。ここで溶け出した第一鉄イオン(Fe^{2+})は水中に溶け込んでいる酸素などにより第 2 鉄イオン(Fe^{3+})までさらに酸化されて水に溶解し難い酸化第二鉄として沈殿してゆきます。反応の初期には銀白色に輝く金属の鉄の表面に褐色の錆が付きますが、長時間の経過と共に金属の鉄の塊は芯まで穴だらけになり、代わりに酸化第二鉄(Fe_2O_3)が若干の体積の増加を伴って赤褐色に固まってきます。鉄の金属は鉄道の線路や刀の刃のように硬く、地球上に満遍なく存在する水によって容易に錆びて酸化鉄になりますが、酸化鉄が金属鉄に比較して脆く弱い性質を示すために、鉄が錆びる性質は多くの場合に鉄の欠点として働きます。大工さんは多くの鉄釘を使って木材を繋ぎ合わせますが、打ち込まれた釘は木材に含まれる水分により少しずつ錆びてゆきます。釘の表面には無数の小さな穴が開き、わずかに体積を膨張させながら酸化鉄の錆が挟み込まれますから、時間と共に釘は抜け難くなり材木をしっかりと繋ぎ合わせます。

鉄でできた武器や道具が非常に優れていたために、石器時代や青銅器時代の社会を鉄器

時代に変えました。石器時代には土器や石器が、そして青銅器時代には青銅器が権力の象徴でしたが、鉄器時代になりますと鉄器が権力の象徴として権力者と共に埋葬されました。地球上に満遍なく存在する水や酸素によって石器や土器は全く変化しませんし、青銅器も表面が錆びるだけです。鉄器はかなり短時間に酸化されてしまいます。そのため、数千年を経た現在でも青銅器時代の古墳からは使用や鑑賞に堪える銅剣や銅鏡や銅鐸などの武器や道具が出土しますが、5 世紀頃に作られた古墳から出土する鉄器は単なる酸化鉄の固まりに過ぎません。因みに、福岡市の志賀島で出土した漢委奴国王印は金でできていますから、現在でも黄金色に輝いています。同じような権力を誇示する象徴でも時代により大きく違いがあり、鉄製の象徴は果敢ないものです。10 カラットのダイヤモンドやロールスロイスの高級車やホワイトハウスのような現代の権力を誇示する象徴の中で何が後世まで残る物なのでしょうか。まさに諸行無常です。

プラスチックの無常

こんがらかって毛玉のように固まるほどに充分に細く長い形の分子の物質を高分子物質と呼び、融点や沸点を持つ普通の形の分子と区別しています。高分子物質はこんがらかるために高い粘性を持ち、究極まで粘性が高くなりますと外力を加えると変形したままになります。この粘土のような性質を日本語では塑性、英語では **Plastic** といいます。この **Plastic** の性質が高分子物質の最も重要な特徴であったために、現在では高分子物質をプラスチックと呼ぶようになってしまいました。

無限に近い数の原子を繋ぎ合わせて充分に細く長い形の分子を合成するためには、元素の数が 4~20 個の鎖状分子の物質を原料として調製し、その原料を構成単位として容易に形成できる安定な結合で繋ぎ合わせてゆく方法が最適と考えられます。植物はブドウ糖を構成単位として、アセタール結合と呼ばれる炭素-酸素-炭素結合で繋ぎ合わせてセルロースを作っています。蚕や羊などの動物は原料に α -アミノ酸を構成単位として用い、アミド結合で繋ぎ合わせて長い鎖状の蛋白質を作り上げています。Carothers は 42 個の元素からなるアミノ酸を構成単位として用いて、蛋白質と同じようにアミド結合で繋ぎ合わせて 66-ナイロンの合成に成

功しました。構成単位を繋ぎ合わせる結合は温和な条件で容易に形成できる安定なものでなければならず、図 4-4 に示すようなアセタール結合やアミド結合のほかにアルコールとカルボン酸が結合したエステル結合などが構

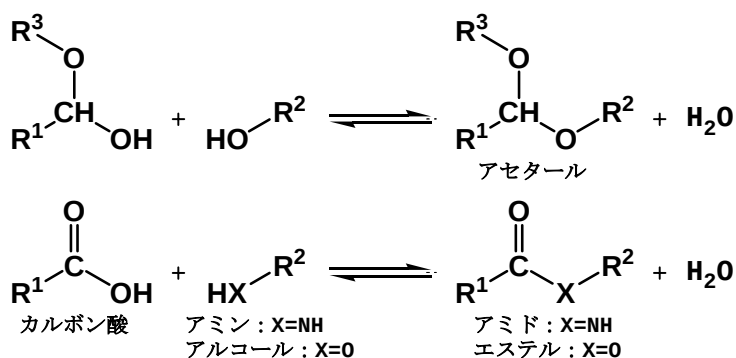
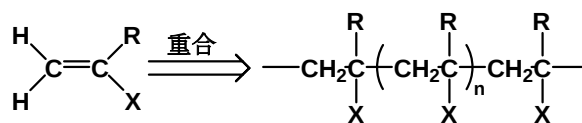


図4-4 アセタール、アミド、エステルの生成反応



- | | |
|---|--|
| A: X=H, R=H: ポリエチレン | G: X=CN, R=H: ポリアクリロニトリル |
| B: X=CH ₃ , R=H: ポリプロピレン | H: X=COOH, R=H: ポリアクリル酸 |
| C: X=C ₆ H ₅ , R=H: ポリスチレン | J: X=COOCH ₃ , R=H: ポリアクリル酸メチル |
| D: X=Cl, R=H: ポリ塩化ビニル | K: X=COOH, R=CH ₃ : ポリメタクリル酸 |
| E: X=OCOCH ₃ , R=H: ポリ酢酸ビニル | L: X=COOCH ₃ , R=CH ₃ : ポリメタクリル酸メチル |
| F: X=OH, R=H: ポリビニルアルコール | M: X=CN, R=CH ₃ : ポリメタクリロニトリル |

図4-5 炭素＝炭素2重結合化合物の重合体

成単位を繋ぎ合わせる反応として適当と考えられ、「沢山の」という意味の接頭語「ポリ」を冠したポリエステルやポリウレタンが作られています。

また、炭素＝炭素2重結合の1本の結合を切って繋ぎ合わせてゆく重合反応は炭素－炭素単結合で無限に繋ぎ合わせることができますから、長い分子を合成する方法の1つとして利用できるものと考えられます。図4-5にはプラスチックとして用いられている長い形の分子の炭素＝炭素2重結合化合物の重合体を纏めておきます。炭素＝炭素2重結合には4個の原子あるいは原子団と結合をすることができますが、4個がすべて水素原子と結合した最も簡単な構造のエチレンが重合した物質はポリエチレンと呼ばれています。また、4個のうちの1個がベンゼン環やカルボン酸などの原子団や塩素原子と結合した構成単位の重合した物質はそれぞれポリスチレンやポリアクリル酸やポリ塩化ビニルと呼ばれています。これらのプラスチックは種々の原子が種々の結合の仕方で作られていますから、当然それぞれ性質も種々異なります。このプラスチックの性質の多様性が繊維や薄膜や成型品などの種々の使用目的への対応を可能にし、日常生活に欠くことのできない物質になっています。

図4-4に示すように、アルデヒドやカルボン酸やアミンやアルコールから水を副生しながらアセタールやアミドやエステルが生成する反応はそれぞれ平衡反応の関係にありますから、アセタールやアミドやエステルが水と接触する時には逆反応が進行します。しかもこれらの両方向の反応とも出会いの反応ですから、反応基質の濃度の積に比例した速さで反応が進行します。当然、アセタール結合で結ばれたセルロースもアミド結合で結ばれた蛋白質や66-ナイロンやポリ尿素もエステル結合で結ばれたポリエステルやポリウレタンも、水と接触すれば次第に結合が切断されて分子の長い形が破壊されます。地球上には満遍なく大量の水が分布していますから、結果としてプラスチックの性質は失われてゆきます。セルロースや蛋白質などの天然のプラスチックは水と親和性の高い原子団を持っていますから比較的短時間に分解してゆきますが、66-ナイロンやポリ尿素やポリエステルやポリウレタンなどの合成プラスチックの表面はあまり水と親和性を示しませんから、水との接触が少なく分解反応が遅くなります。

表 4-3 に示すように、原子と原子はイオン結合や共有結合により 40~200 kcal/mol の結合エネルギーで結び付いていますから、この結合エネルギーに相当するエネルギーを与えれば原子同士の結合は切断します。この結合エネルギーは 100~500nm の波長領域を持つ紫外線や可視光線のもつ光エネルギーに相当しますから、物質を紫外線や可視光線に晒しますと、原子の間の結び付きが解けて分子はバラバラの原子になります。バラバラになった原子は近くにある原子と再び結び付き安定化して新たに別の物質に変化します。このように種々の結合の結び替えにより物質は変化して行きます。

地球を取り巻く酸素や窒素やオゾンなどにより太陽から来る波長の短い紫外線は吸収されてしまいますから、比較的波長の長い紫外線と可視光線のみが地表に到達します。無限に近い数の炭素原子を繋ぎ合わせたプラスチックは水に対してほとんど反応性を示しませんから、水との接触による分解反応は起こりません。ポリエチレンは CH_2 の原子団が無限に繋ぎ合わされた構造をしています。炭素-炭素単結合も炭素-水素結合も比較的大きな結合エネルギーを持っていますから、結合の切断にかなり短波長の紫外線のエネルギーを要します。そのためにポリエチレンは長時間にわたり水に漬けても、太陽光に晒してもほとんど変化することなく安定に存在します。しかし、図 4-5 に掲げたように炭素-炭素単結合にベンゼン環や炭素≡炭素 3 重結合やカルボン酸などの原子団や塩素原子の結合したプラスチックでは、分子の中で結合を構成する電子が若干偏るために、局部的に結合エネルギーが小さな結合が含まれていますから、比較的長波長の紫外線に晒されても結合の切断が起こります。結果として、結合が切断されて分子の長い形が破壊され、次第にポリスチレンやポリアクリル酸やポリアクリロニトリルやポリ塩化ビニルは分解してプラスチックの性質を失い劣化してゆきます。

地球上に広く分布する水によりセルロースも蛋白質も分解して性質が劣化しますから、通常の条件では 1 年を経ずして諸行無常の考え方の通り消滅してゆきます。ポリスチレンやポリアクリル酸やポリアクリロニトリルやポリ塩化ビニルなどの人工的に合成されたプラスチックも太陽光に晒されれば性質が劣化して自然に帰ります。しかし、ポリエチレンは長時間にわたり水に漬けても、太陽光に晒しても安定でほとんど変化することがありません。このことはポリエチレンが極めて優れた性質を持っていることを示していますが、半面、不要になったポリエチレンが消滅しないために自然環境を汚染していることも否定できません。諸行無常の考え方に則っている自然界において、諸行無常の考え方に適っていないことは何らかの矛盾を生み出すものと思われます。

青丹良し

漆の木の樹液をろ過した後に、熱を加えることなく掻き回しながらゆつくりと乾燥濃縮した漆は、日本や中国で約 7000 年前から接着剤や塗料として用いられてきた天然のプラスチックです。この漆には図 4-6 に示すようにウルシオールと呼ばれる数種の物質が含まれていますが、いずれも炭化水素の長鎖部分とベンゼン環上に隣接して 2 つの水酸基を

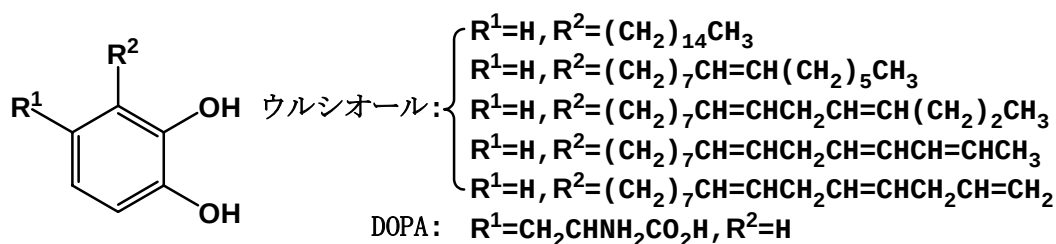


図4-6 ウルシオールの構造

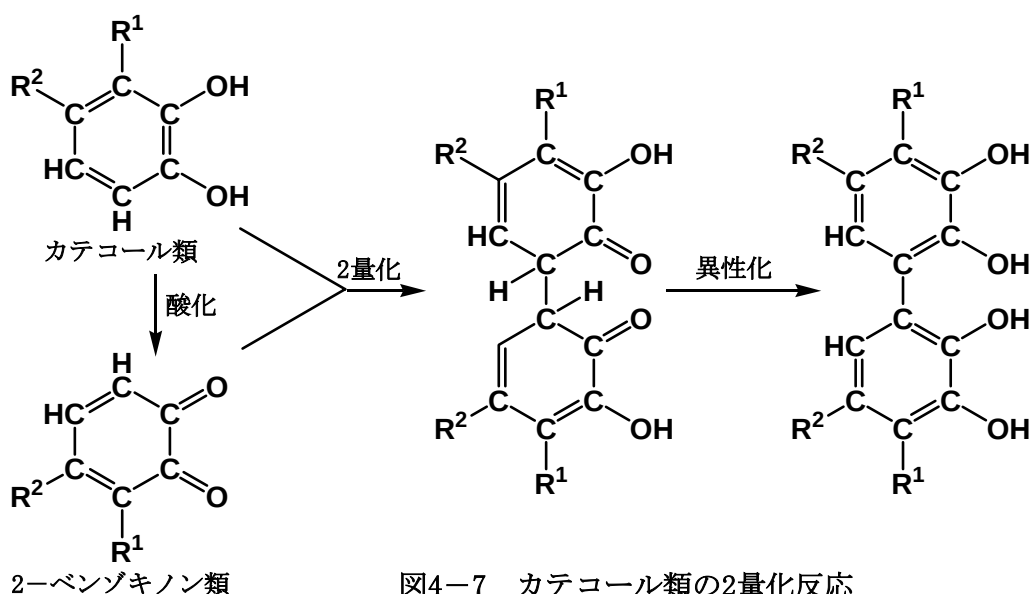


図4-7 カテコール類の2量化反応

持つカテコール部分が結合した分子構造を持っています。このウルシオールの炭化水素の長鎖部分は多くの2重結合を含んでいますから、空気中の酸素の働きで重合して互いの分子が絡まるように結合して重合します。さらにカテコール部分は図4-7に示すように容易に2-キノンに酸化され、未反応のカテコールと反応して2つのベンゼン環が直接結ばれます。この酸化反応によるカテコール部分の結合する反応は、生体内に広く含まれている酸化酵素により進行します。例えば、太陽の下で日光浴をしますと、酸化酵素のチロシナーゼが必須 α -アミノ酸のチロシンに作用してDOPAとなりさらに重合反応が進行し、体内に黒褐色のメラニンが生成して日焼けします。

ウルシオールの炭化水素の長鎖部分がポリエチレンのように大きな分子まで重合し、そのうえカテコール部分で直結しますから、さらに漆は大きな絡み合いをして堅固なプラスチックになります。漆の木の樹液に含まれるラッカーゼと呼ばれる酸化酵素がウルシオールに作用して重合すればプラスチックのように固化しますから、樹液の濃縮液を木材や木工品に塗れば表面に漆のプラスチック膜ができますし、木工細工の継ぎ目に塗れば漆が接着剤として働きます。このように漆の木の樹液に含まれるウルシオールが重合したプラスチック状の漆は比較的堅牢で数千年にわたり塗料や接着剤として働きますが、太

陽から来る紫外線により徐々に炭化水素の長鎖部分の絡み合った結合が切断してゆきます。永年にわたり太陽光に晒されている部分では多くの人工的なプラスチックと同じように、次第に漆は分解してプラスチックの性質を失ってしまいます。本来、漆はわずかに黄色味を帯びた透明なプラスチックですが、漆の樹液の濃縮液に酸化鉄や煤などの種々の顔料を混ぜ込みますと色々の色彩に着色でき、そのうえ紫外線にあまり晒されないように漆を保護することができますから、堅牢性の高い塗料になります。

金属の銅は図 4-8 に示すように水の存在で酸素により水酸化銅に酸化されますが、強い塩基性を示すために空気中の二酸化炭素により中和されて緑青(ロクショウ)と呼ば

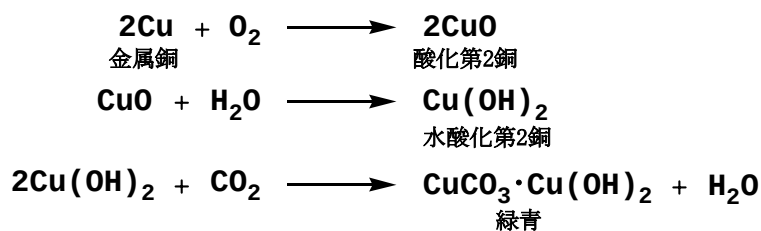


図4-8 金属銅から緑青への変化

れる青緑色の物質に変化します。そのために赤色の銅の金属は水と空気により次第に表面が緑青に変化して青緑色になります。古墳などから出土する銅鏡や銅鐸や銅剣のような銅製品はみな青緑色になっているために青銅器と呼ばれていますが、本来は青緑色ではなく銅に含まれる他の金属元素により赤色や黄金色や銀色をしていたと思われます。また、鎌倉の大仏は雨と空気に晒されて現在では緑青により青緑色になっていますが、屋内に安置されている多くの仏様のように開眼当時の本来の姿は黒く光っていたことでしょう。

この緑青は極めて安定な物質で全く変化することなくその色彩を変化することもありません。金や銀のイオンと同じように、銅のイオンは微生物に対して毒性を示すために微量でも抗菌性を示します。その上、精製技術の未熟な時代には、製造段階で混在し易くしかも有毒な亜ヒ酸銅 (CuAs_2O_4) が緑青の不純物として含まれていましたので、天平の古き時代には緑青は人間を始め全ての生物にとって有毒な物質と考えられていました。因みに、1984年に国立衛生試験所、国立公衆衛生院、東京大学医学部の3ヶ所で「銅緑青の毒性に関する動物実験」が実施され、結論として「純粋の緑青は無害に等しい」という判定が下されました。このように緑青は極めて安定で変色することの無い顔料でありながら、生物に有毒と考えられていましたから、この緑青を混ぜ込んだ漆の塗料は紫外線に対して堅牢で色彩が鮮やかなばかりでなく、黴や白蟻などの生物による木材の劣化も防ぐ防食や防虫の働きを持つと考えられていました。

辰砂(シンシャ)は天然に産する硫化水銀 (HgS) の結晶で熱にも紫外線にも安定な鉱物ですが、鮮やかな朱色をしているために、古くから朱あるいは丹とよばれ顔料として絵の具や朱肉などに用いられてきました。水俣病の原因になった有機水銀化合物と異なりあまり水に溶けませんから、辰砂は水銀化合物としては比較的弱いながら生物にとって毒性を示します。このように辰砂も極めて安定で変色することの無い朱色の顔料でありながら、生物にとって有毒ですから、この辰砂を混ぜ込んだ漆の塗料は紫外線に対して堅牢で色彩

が鮮やかなばかりでなく、黴や白蟻などの生物による木材の劣化も防ぐ防食や防虫の働きを示します。

法隆寺や東大寺は7～8世紀に莫大な費用を費やして建立されましたが、当時の国家の威信と文化の高さを象徴的に表す寺院でしたから、永遠にその威容を保つように変色しない堅牢な塗料で色鮮やかに塗り上げられていました。そのために、法隆寺や東大寺や興福寺は存在を誇示するように、緑青と辰砂を混ぜ込んだ青色と丹色(朱色)の漆の塗料で色鮮やかに塗り上げられていました。また、多くの建物の屋根は表面が緑青により着色した銅板で葺いてありましたから、奈良の都は青や赤に彩られて美しいという意味で「青丹良し」と形容されました。その後、「青丹よし 奈良の都は 咲く花の 薫うがごとく いま盛りなり」と歌われたように、この形容が習慣となって奈良の都の枕詞になってしまいました。しかし、青丹良しと形容された奈良の都も1300年の風雪に晒されてしまいましたから、法隆寺も東大寺も太陽光に晒されていた部分では堅牢な漆の塗料も次第に分解してプラスチックの性質を失い、青緑色の緑青も朱色の辰砂も剥げ落ちてしまいました。そのため現在ではこれらの文化財は軒や柱などの木材の生地が露出して、建立当時の色鮮やかな青丹良しの威容は残っていませんが、長年の歴史を感じさせる風格を備えています。長年の時間の経過と共に文化財も諸行無常の変化をしています。

徳川家康が天下を制して間もない17世紀に完成した日光東照宮は緑青や辰砂の他に金箔や鉄イオンなどを混ぜ込んだ種々の漆により極彩色に飾られています。陽明門は鉄イオンを混ぜ込んだ黒漆と胡粉(CaCO₃)を混ぜ込んだ白漆で塗られ金箔が貼られていますし、白漆で化粧した眠り猫は梁を支える緑青で着色された蛙股の中に眠っています。この東照宮は400年を経過しても少しも塗料の分解が見られず、未だに本来の姿を保つように色鮮やかに威容を誇っています。長い年月を経た文化財を修復する時に、法隆寺では本来の青丹良しの状態に復元するのではなく、1300年の年月を経た状態に復元していますが、東照宮は造営された当時の極彩色に飾られた状態に復元しています。文化財の保護と修復は諸行無常の変化に合わせるべきなのでしょうか。あるいは、諸行無常の変化に逆らうように本来の姿に復元すべきなのでしょうか。難しい問題です。

5. 分子の並び方に起こる無常の変化

物質の状態を左右する分子間力と運動エネルギー

原子は相互作用するときにエネルギー的な安定化を伴って結合します。原子が結合して形成する分子はその結合様式の違いによりテトラポットのように棘々した形や平板なタイルのような形になります。しかし、分子はいずれも極めて小さなもので、その大きさは大きな物でも 10nm ($1 \times 10^{-8} \text{m}$) ほどしかありません。そのように小さな分子ですから 1 個の分子が示す性質は微々たるものに過ぎません。物質は分子がある秩序を持って集合して形作られていますから、当然その微々たる性質が総合した性質を示しますが、さらにその集合の仕方により物質の性質は大きく影響されると思われます。

一般に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 E_{vw} は原子間距離を 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 5-1 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、遠くはな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、 0.22nm ($2.2 \times 10^{-10} \text{m}$) 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。

$$E_{\text{vw}} = \frac{a}{r^{12}} - \frac{b}{r^6} \quad \text{式 5-1}$$

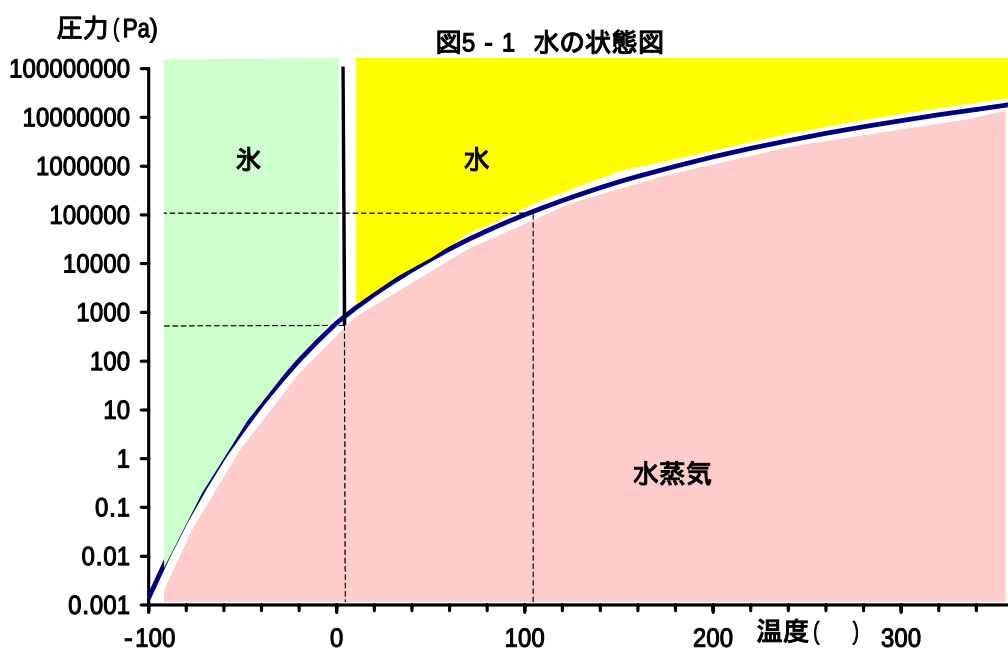
分子と分子が接近しますと van der Waals 力などの分子間力と呼ばれる弱い引力が相互に働きます。分子間力は分子と分子の間の距離に反比例する相互作用ですから、分子同士が遠く離れている時には無視できるほどに小さな分子間力しか働きませんが、分子の密度が高くなると、分子の間の距離が小さくなるため分子間力が大きくなります。分子が隙間なく集合して規則的に並びますと分子間力は最も大きくなりエンタルピー的に安定化します。また、分子は個々に運動エネルギーを持って動き回りますが、元気よく遊びまわっている小学生を教室に集めるように、分子を集合させて物質を構成するためにはエントロピー的には大きなエネルギーを要します。低温ではこれらの分子も運動エネルギーが小さく、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。温度が高くなるに従って分子の運動エネルギーが大きくなり動きが活発になりますから、分子同士は離れてゆき分子間力は小さくなります。

物質には固体、液体、気体の 3 態があり、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状態は決まってきます。しかも、運動エネルギーは温度により変化しますし、分子間力は密度により変化しますから、物質の状態も温度

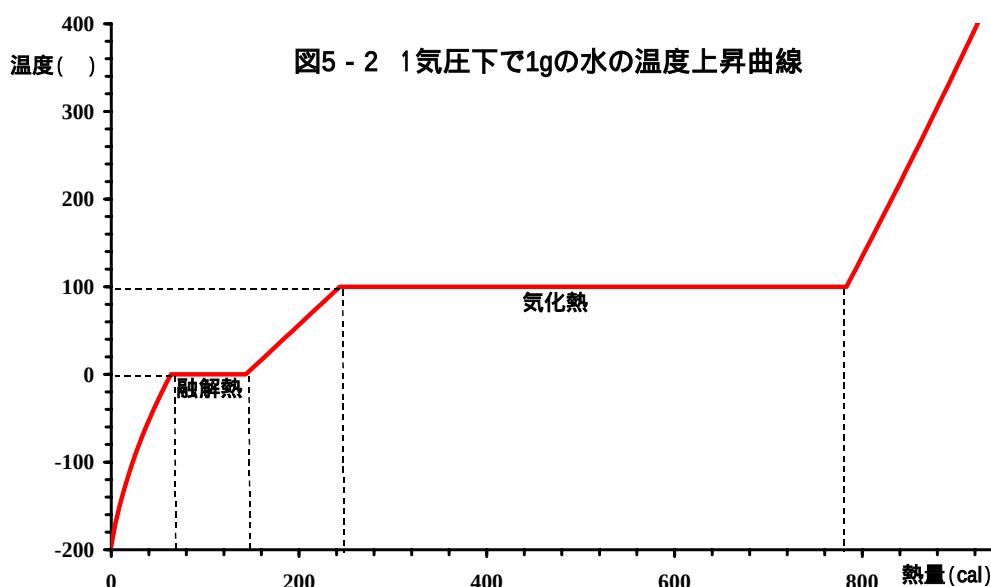
と圧力により固体から液体へ、さらに液体から気体に変化します。温度が低いために分子の運動エネルギーが分子間力よりはるかに小さいときには、分子が整然と規則的に並んでほとんど動くことが出来ない固体の状態になります。この状態では分子はその配列を崩すほどには動くことが出来ません。温度が少し高くなり分子間力とほとんど同じ程度まで分子の運動エネルギーが大きくなると、分子は整然としたその配列を保つことが出来なくなります。

分子が整然として配列している固体の状態からその配列を崩して自由に動き回る液体に変化する温度を融点、逆に液体から固体になる点を凝固点と呼んでいます。融点あるいは凝固点はそれぞれ物質固有の一定な温度ですから、分子の持つ運動エネルギーは変化しませんが、分子の整然とした配列の秩序が変化して分子間の距離が変化しますから、エントロピーの変化と分子間力の変化をもたらします。一般に、吸熱的な分子間力の減少が発熱的なエントロピー変化に優りますから、固体はエネルギーを加えなければ融解しませんし、液体は発熱しながら凝固します。

液体の状態では物質の中を分子は自由に動き回っていますが、温度が高くなるに伴い運動エネルギーが大きくなりますから、分子が動き易くなり流動性が上がって粘性が下がってきます。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がはるかに大きくなると、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。液体から気体の状態に変化する沸点においても、エントロピーの変化と分子間力の変化をもたらしますが、吸熱的な分子間力の減少が発熱的なエントロピー変化に優りますから、液体はエネルギーを加えなければ気化しませんし、気体は発熱しながら液化します。



いろいろな温度と圧力で水が氷、水、水蒸気の何れの状態にあるかは、図 5-1 に示す水の状態図で表すことができます。101000Pa (1010hPa、約 1 気圧) の時に水は 0℃で固体の氷から液体の水に変化し、100℃で水蒸気の圧力が 101000Pa になりますから沸騰しどんどん気化が進みます。氷から水へと水から水蒸気へ状態が変化するときには、加熱により加えられるエネルギーは分子間力の変化とエントロピーの変化に費やされますから、温度が上昇をせず沸騰している水は完全に水蒸気として気化するまでその温度を 100℃に維持します。示差走査熱量計は測定試料に一定の熱量を加え続けるときの試料の温度変化を測定する精密測定機器ですから、液化に費やされる熱エネルギー(液化熱)を測定できこのときの温度から融点も知ることができます。図 5-2 は約 1 気圧 (101000Pa) の下で 1g の水を暖めたときに加えられる熱量とそのときの温度の上昇をグラフに表したものです。この図で分かるように、氷から水や水蒸気への変化に伴う大きな熱の収支がありますが、特に水蒸気になるための大きな気化熱を必要としています。



0℃の氷 500g を薬缶に入れて台所のガスレンジで温めたときに、融けるまでの時間、0℃の水が沸騰するまでの時間、沸騰しはじめてから完全に水蒸気になって薬缶が干上がるまでの時間はそれぞれ 1 分半、2 分、11 分と概算することができます。ただし、ガスレンジの発熱量は 1 分間に 50kcal で、熱効率 50%でガスレンジの熱が水を暖めるとします。この概算した時間から、水が沸騰を始めてから完全に蒸発し終わるまでの時間の極端に長いことが分かります。このことは 100℃の水蒸気が 100℃の水に凝縮するときには、非常に大きな熱量を放出することを意味しています。図 4-1 から分かるように、101000Pa よりも低い圧力の下では、水蒸気中の水分子の密度が小さくなりますから分子間力が小さくなり、水の沸点は 100℃よりも低くなります。実際、軽井沢や富士五湖のような高原では気圧が低いために 100℃より 3℃ほど低い温度で水は沸騰します。

形が長くなると変わる分子の並び方

物質には固体、液体、気体の3態があり、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状態は決まってきます。しかも、運動エネルギーは温度により変化しますし、分子間力は密度により変化しますから、物質の状態も温度により気体から液体へ、さらに液体から固体に変化します。液体の状態では物質の中を分子は自由に動き回っていますが、温度が低くなるに伴い運動エネルギーが小さくなりますから、分子が動き難くなり流動性が下がって粘性が上がってきます。

分子が配列を崩して自由に動き回る液体の状態から整然として配列している固体の状態へ変化する温度を凝固点、逆に固体から液体になる温度を融点と呼んでいます。凝固点あるいは融点はそれぞれ物質固有の一定な温度ですから、分子の持つ運動エネルギーは変化しません。このとき、分子の整然とした配列の秩序が変化して分子間の距離が変化しますから、エントロピーの変化と分子間力の変化をもたらします。一般に発熱的な分子間力の増大が吸熱的なエントロピー変化に優りますから、当たり前の形をした分子の液体は発熱するエネルギーを取り去るように冷やしますと凝固しますし、固体はエネルギーを加えて温めなければ融解しません。さらに温度が低くなりますと分子の運動エネルギーが分子間力よりはるかに小さくなりますから、固体の状態になり、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。示差走査熱量計は測定試料に一定の熱量を加え続けるときの試料の温度変化を測定する精密測定機器ですから、液化に費やされる熱エネルギーを測定でき、当たり前の形をした分子と思われる水について図5-1に示すようにはっきりした融点を知ることができます。

しかし、細長い形の分子は互いにこんがらがり易く規則正しく整列するためには大きなエントロピー変化を要しますから、分子間の距離があまり変化せず大きな分子間力の変化もありません。物質が冷やされる時にも規則正しく結晶として整列することができませんから、こんがらがった状態が維持されたままで温度の低下と共に運動エネルギーが小さくなります。結果として細長い形の分子の物質を冷やす時には、分子がこんがらがった状態で動きが止まり固化します。このように結晶化することなく固化した状態をガラス状態と呼んでいます。この状態では整然と分子が配列しているわけではありませんから、分子間相互に働く分子間力も一様ではありません。ガラス状態で固化した物質に熱エネルギーを加えてゆきますと、融点のような明確な変化のないままに次第に分子間力の弱い部分から分子の運動エネルギーが相対的に大きくなり、液体の状態に変化します。分子が一部液化し一部がガラス状態のときをガラス転移温度と呼んでおり、ある狭い温度範囲で急速に剛性と粘性が低下して流動性を増してきます。このとき熱エネルギーを要しますから、示差走査熱量計では温度上昇が急激に緩やかになる現象を示します。

示差走査熱量計に高い販売実績を持つSIIナノテクノロジーの大久保信明博士による、長

表 5-1 分析試料の分子量と分子式と分子の長さ

試料番号	$\overline{M}_w$	$\overline{M}_n$	$\overline{M}_w/\overline{M}_n$	分子式	分子の長さ(nm)
1	1940	1690	1.15	$(\text{CH}_2\text{-CHC}_6\text{H}_5)_{16.2}$	4.08
2	4380	3570	1.23	$(\text{CH}_2\text{-CHC}_6\text{H}_5)_{34.3}$	8.62
3	5480	5200	1.04	$(\text{CH}_2\text{-CHC}_6\text{H}_5)_{49.9}$	12.55
4	12600	12000	1.05	$(\text{CH}_2\text{-CHC}_6\text{H}_5)_{115.2}$	28.97
5	35100	30500	1.15	$(\text{CH}_2\text{-CHC}_6\text{H}_5)_{292.8}$	73.62
6	65000	63700	1.02	$(\text{CH}_2\text{-CHC}_6\text{H}_5)_{611.6}$	153.76
7	275000	258000	1.07	$(\text{CH}_2\text{-CHC}_6\text{H}_5)_{2477.1}$	627.76
8	950000	925000	1.03	$(\text{CH}_2\text{-CHC}_6\text{H}_5)_{8881.3}$	2232.75

長い形の分子で構成されているポリスチレンに関する興味ある報告が手元にありますので紹介しましょう。報告では表 5-1 に挙げた 8 種類の分子量の異なるポリスチレンの熱的挙動を高感度示差走査熱量計で測定しています。炭素-炭素単結合の結合距離と結合角から図 5-3 に示すようなポリスチレンの単位となる部分構造 $\text{CH}_2\text{-CH}(\text{C}_6\text{H}_5)$ の分子量 104.152 と長さ 0.25nm($2.5 \times 10^{-10}\text{m}$)を推定し、この値と報告に掲げてある試料の分子量から算出した分子式と分子の長さも表 5-1 に加えておきます。試料番号 1 の試料では $\overline{M}_w/\overline{M}_n$ がかなり大きいことから分子量にかなり巾のあることが伺えますが、その分子量から換算して単位となる $(\text{CH}_2\text{-CHC}_6\text{H}_5)$ の部分構造が 16~18 個連続的に繋がった構造の分子が多く含まれていると考えられ、分子式を $(\text{CH}_2\text{-CHC}_6\text{H}_5)_{16.2}$ と表すことができます。このとき連続的に繋がった単位となる部分構造の数を重合度と呼んでいます。ちなみに試料番号 8 の場合の重合度は 8881 となります。

これらのポリスチレンの試料を高感度示差走査熱量計で測定した結果を表 5-2 に転載させていただきますが、ここで Tig は転移開始温度、Tmg は転移温度、Teg は転移終了温度を意味しています。時間当たり一定の熱エネルギーが加えられるときに、転移開始温度で温度の上昇が急速に緩やかになり、転移終了温度で再び温度上昇が復旧します。融点では温度の上昇がほとんどありません

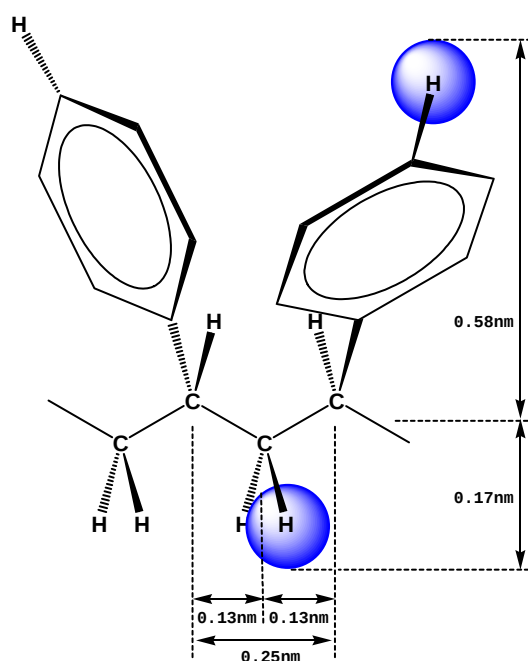


図5-3 ポリスチレンの部分構造

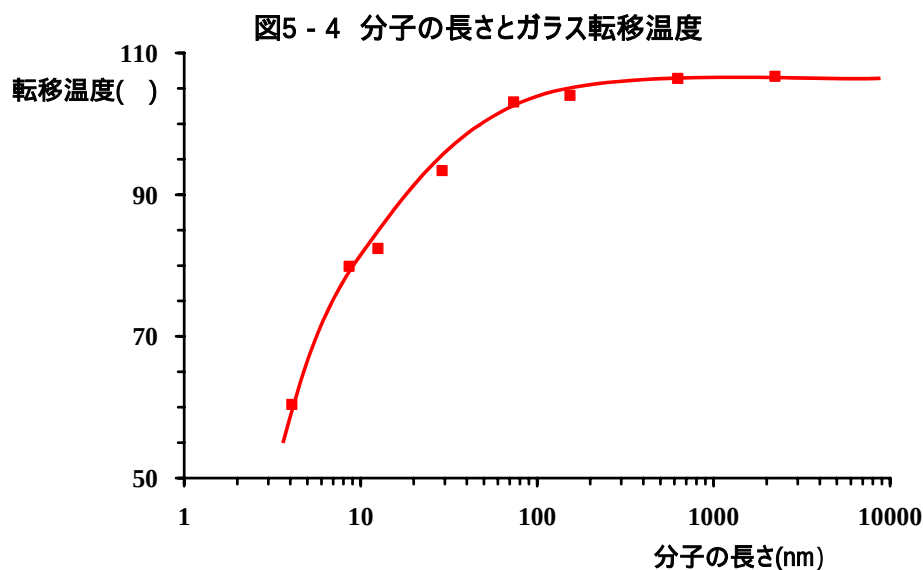
が、ポリスチレンの転移では緩やかながらも温度上昇があり、しかも明確な融解や蒸発の現象は観察できません。この転移温度と分子の長さの関係をグラフにしますと図 5-4 のようになり分子の形が長くなると転移温度が変化しなくなっています。このような傾向は古くから多くの研究者により指摘されており、この転移温度をガラス転移温度と呼んでいます。

図 5-3 に示すポリスチレンの部分構造の結合距離と結合角から推測されるポリスチレン分子は太さが約 0.35nm ($3.5 \times 10^{-10}\text{m}$) の紐に長さ約 0.6nm ($6 \times 10^{-10}\text{m}$) のひらひらした物がぶら下がっているような形をしているものと思われます。試料番号 2 のポリスチレン試料では太さの 30 倍程度の長さの炭素鎖に太さの 2 倍程度のひらひらが沢山付いている形を持っていると考えられます。一般に市販されて広く日常生活で利用されているポリスチレンは 150000~400000 の分子量を持っていますから、試料番号 7 のポリスチレン試料に相当し、ひらひらの大きさに対して約 1000~2000 倍の長さを持つと推測され、最早ひらひらの部分は長さに対して無視しうるほど小さく、細くて長い長い分子の形をしているものと考えられます。

長い紐や尻糸を不注意に取り扱うとすぐにこんがらかるように、試料番号 7 や 8 のように細くて長い長い形の分子の場合には液体の状態でもこんがらかる現象が起こって分子同士に相互作用が生まれるために、比較的高い粘性を示します。この細長い形の分子の温度が低くなって運動エネルギーが小さくなるときに、分子の動きが小さくなって硬く固まってきます。ガラス転移温度付近では分子がこんがらかったままで分子の運動が止まり始め

表 5-2 ポリスチレンの転移温度

試料番号	Tig	Tmg	Teg
1	56.8	60.4	64.2
2	76.2	79.9	83.7
3	77.0	82.4	87.8
4	89.6	93.4	96.7
5	100.2	103.1	105.9
6	100.6	104.0	107.3
7	103.5	106.4	109.4
8	103.9	106.7	109.7



ます。しかし、分子のこんがらがりが解消されるわけではありませんから、整然と規則正しく結晶として整列することができません。結果としてこんがらかったままで動きが止まりガラス状に固化します。試料番号2のポリスチレン試料では分子の長さが太さの30倍ほどしかありませんが、ひらひらが付いているために絡まるようにこんがらがりますから、ガラス状に固化します。しかし、低い温度でも容易にこんがらがりが解けて自由に分子運動を出来るように液化してゆきますから、ガラス転移温度が低く観測されます。ポリスチレンの場合にはひらひらが付いているために、太さの200倍以上の長さを持つ分子ではこんがらかるに充分な細長い形を持っています。

このようにこんがらがってガラス状に固化するほどに充分に細く長い形の分子の物質を高分子物質と呼び、融点や沸点を持つ当たり前の形の分子の物質と区別しています。高分子物質はこんがらがるために高い粘性を持ち、究極まで粘性が高くなりますと外力を加えると変形したままになりますが、この粘土のような性質を日本語では塑性、英語ではPlasticといいます。このPlasticの性質が高分子物質の最も重要な特徴であったために、現在では高分子物質をプラスチックと呼ぶようになってしまいました。繊維の間に働く摩擦を利用して、繊維を縊って長い糸に紡いでゆくように、プラスチックも分子同士の分子間力や絡み合いの力が働いて、 $100\text{nm}(0.1\mu\text{m}, 1 \times 10^{-7}\text{m})$ 程度の分子が多く繋がって衣服に利用できるような繊維を形作ります。

細長い形の分子は温度の低下と共に運動エネルギーが小さくなり、整然と規則正しく結晶として整列することができないままに、こんがらかったままで動きが止まりガラス状に固化します。しかし、ガラス状態は分子が整然と規則正しく整列していませんから、分子の間に隙間があり分子間力が最大になっていない準安定の状態です。そのために、長時間の間に徐々にこんがらがりが解けて、熱力学的に最も安定で、整然と規則正しく整列した結晶の状態に変化して行きます。こんがらがってガラス状に固化している長い形の分子も、長時間の間には徐々に分子が整列した熱力学的に安定な状態に変化して行きますから、外力を加えますと変形したままになる塑性の性質を失い、透明度が悪くもろく壊れ易いプラスチックに劣化してゆきます。特に、長時間にわたり太陽光に晒されますと、含まれる紫外線により長い分子の中の一部の結合が切断されますから、こんがらがりが解け易くなり分子が整列した安定な状態へ劣化が促進されます。プラスチックの諸行無常の変化です。

ガラスの無常

天然に産するメノウや石英や水晶はほぼ純粋の二酸化ケイ素 (SiO_2) からなる岩石ですが、二酸化ケイ素は非常に高温の融点 1713°C を示していますから簡単には融けません。しかし、酸化カリウムや炭酸ナトリウムなどの不純物が混在しますとこの二酸化ケイ素は比較的低い温度でも融け始めます。地下の深い所では高い温度と圧力で岩石がマグマとなって融けていますが、溶岩として噴出しますと急激に冷やされて固まります。多くの溶岩は固化す

る時に泡やひびが入りますが、特殊な条件で形成した黒曜石と呼ばれる溶岩は非常に硬く透明なガラス状の岩石です。石英の砂（珪砂）の上で激しく焚き火をしますと酸化カリウムを多く含む灰などの不純物が混ざり込みますから、一部の砂が融けてガラスになります。偶然の賜物として紀元前 4000 年ごろの中東の遺跡からもガラスのビーズが発見されています。その後ガラスに関する知識と技術が蓄積されてきましたから、用途に合わせて種々のガラスが作られるようになってきました。

二酸化ケイ素の組成を持つ珪砂と炭酸ナトリウムを混合して約 1100℃の高温に加熱しますと熔融して液状になりますから、急冷してソーダガラスと呼ばれるガラスが製造されます。この種のガラスは入手容易な原料から比較的簡単な技術で安価に製造できますから、窓ガラスやガラス瓶に成型して広く用いられています。珪砂とホウ酸の混合物を加熱熔融して調製した硼珪酸ガラスは温度変化に対する膨張率の変化が比較的小さいために、急加熱や急冷においても破損し難いために調理や化学実験の器具に用いられています。また、酸化鉛を含むガラスは屈折率が大きいためにレンズやプリズムなどの光学機器やコップやタンブラーなどのガラス食器に用いられています。さらに、ほとんど不純物を加えずに珪砂を高温で加熱して熔融し、急冷して作った石英ガラスは非常に大きな屈折率を持ち短波長の紫外線まで非常に良く透過しますので、光ファイバーケーブルとして光通信用に用いられています。

日常生活に広く用いられているこれらのガラスは二酸化ケイ素に種々の金属酸化物が混ざりこんだ物質で、紫外線から可視光線の波長領域の電磁波を透過する性質を持っています。二酸化ケイ素はケイ素原子に 4 個の酸素原子が均等に共有結合で結合した構造をしていますから、図 5-5 の赤色の点線で示す正四面体の重心にケイ素原子を置くときにその各頂点に赤色で示すような酸素原子が結合した形になり、ケイ素原子上の各結合間の結合角は 109.5° となります。二酸化ケイ素の単結晶の水晶は図 5-5 のようにケイ素原子と酸素原子が交互に規則正しく無限に結合しています。

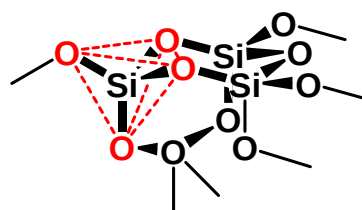


図5-5 二酸化ケイ素の部分構造

酸化カリウムや酸化ナトリウムや酸化鉛などの金属酸化物を二酸化ケイ素に少量混合して熔融しますと、二酸化ケイ素の中に金属酸化物が溶け込んで両成分が混ざり合った溶液になります。この二酸化ケイ素溶液を急冷しますと、二酸化ケイ素が水晶のようにケイ素原子と酸素原子が規則正しく結合した大きな単結晶に成長する前に固化してしまいますから、溶け込んでいる金属酸化物は二酸化ケイ素の結晶中に取り込まれてしまいます。このとき、二酸化ケイ素のケイ素－酸素結合の格子の中にカリウムやナトリウムや鉛などの金属イオンが紛れ込み、規則正しく整列した原子の配置から歪んだ状態のままで固化します。しかも原料は約 70%の二酸化ケイ素に種々の金属酸化物を混ぜたものですから、金属イオンの存在する部分と存在しない部分が生じてしまい、格子の歪みも乱雑になります。ケイ素－酸素結合の格子の中にこのようにカリウムやナトリウムや鉛などのイオンが紛れ

込んで、ガラスは原子の配列は不規則に歪んでいます。

水晶のように原子間距離 0.15nm で珪素と酸素が交互に規則正しく結合しているときに、両原子の間の結合エネルギーも分子間力も最も大きくなり、二酸化ケイ素は最も安定な状態を保つことが出来ます。しかし二酸化ケイ素の格子の中に金属酸化物が紛れ込んで原子の配列が不規則に歪んでいますから、結合エネルギーと分子間力が弱くなりガラスは不安定な状態にあります。同時に分子が秩序高く集合し組織された二酸化ケイ素と金属酸化物が秩序無く混ざり合って拡散されていますから、エントロピー的にはガラスは若干安定な状態にあります。純粋な二酸化ケイ素と金属酸化物が混合した系と比較して、ガラス状態の系の結合エネルギーや分子間力などのエンタルピー項は不安定ですから、ガラスの系よりも純粋な二酸化ケイ素と金属酸化物が混合した系の方が ΔG は負の値を示します。

第2章で検討したように、中間に乗り越えなければならない遷移状態までの活性化自由エネルギーの大きさにより、系 A から系 B への変化の速さが決まります。活性化自由エネルギーが大きな場合には変化がきわめて遅くなりますが、系 A から系 B への自由エネルギー変化 ΔG が負の値の場合には系 A からエネルギーを放出しながら系 B への変化します。大きな活性化自由エネルギーを要する遷移状態を乗り越えなければなりません、純粋な二酸化ケイ素と金属酸化物が混合した系よりガラス状態の系の方が、自由エネルギー変化が大きいので、長い年月の間には次第にガラスは2成分に分離して結晶してゆきます。ガラスは二酸化ケイ素の格子の中に均一な割合で金属酸化物が紛れ込んでいますから、紫外線や可視光線などの電磁波は一樣な屈折率を持って透過しますが、二酸化ケイ素と金属酸化物が分離して結晶になると、電磁波の屈折率が異なりますからそれぞれの結晶の界面で複雑な屈折や乱反射をします。結果として電磁波が一樣には透過できなくなり、透明なガラスは曇ってきます。その上、両成分の結晶界面は弱い分子間力だけで結び付いているからガラスは脆く割れ易くなります。

学生時代の著者は太平洋戦争以前に作られた非常に古いガラス器具を化学実験にしばしば用いていましたが、本来品質が多少粗悪な上に長い時間を経過していましたから、透明度が低く部分的に結晶が析出していました。また、歴史記念館などに陳列されている江戸時代のギヤマンには非常に透明度の低いものが多く見受けられますが、これらも使用されていた当時は透明な器として珍重されていたと思われます。熱にも強く硬くて常に透明に見えるガラスも長い年月の間にはガラス状態から結晶状態に変化して行きます。不変のように見えるガラスでも諸行無常の変化をするようです。

6. 人間の身体に起こる無常の変化

水の分解で作られるブドウ糖

第2章で考えたように化学反応では、反応の起こる前の系 A が活性化自由エネルギーを貰って不安定な中間の峠を乗り越え、系 B への反応が進行してゆくと考えられます。この活性化自由エネルギーを要する中間の峠が高ければ高いほど系 A から系 B への変化は遅くなり反応は進行し難くなりますが、峠を越えた後は安定な系 B に反応が進行して行きます。この峠が低い場合には系 A から系 B への変化も系 B から系 A への変化も速やかに進行しますから反応は可逆平衡反応となり、わずか 3kcal/mol ほどの自由エネルギー変化 (ΔG) により平衡は完全に偏り反応が完結してしまいます。あた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。通常の溶液中の反応ではその反応の種類や素材により、中間の峠を越すために要する活性化自由エネルギーの大きさが異なりますから、反応の速さにはかなり違いがあります。

表 6-1 には生命活動に関係深い代表的な反応の室温における速さを半減期の形で纏めたデータを挙げておきます。一般にコレステロールは配糖体の形でブドウ糖と結合していますが、その結合の半分が水により分解するのに約 1 千万年掛かります。これに対して、3 次元的な構造の変化による蛋白質の変性は 3 分ほどで完結してしまいます。これらの反応は式 2-6 で表される別れの反応あるいは式 2-5 で表される溶媒として周囲に大過剰に存在する水との出会いの反応ですから、2 種の物質の衝突する機会が影響する通常の出会い

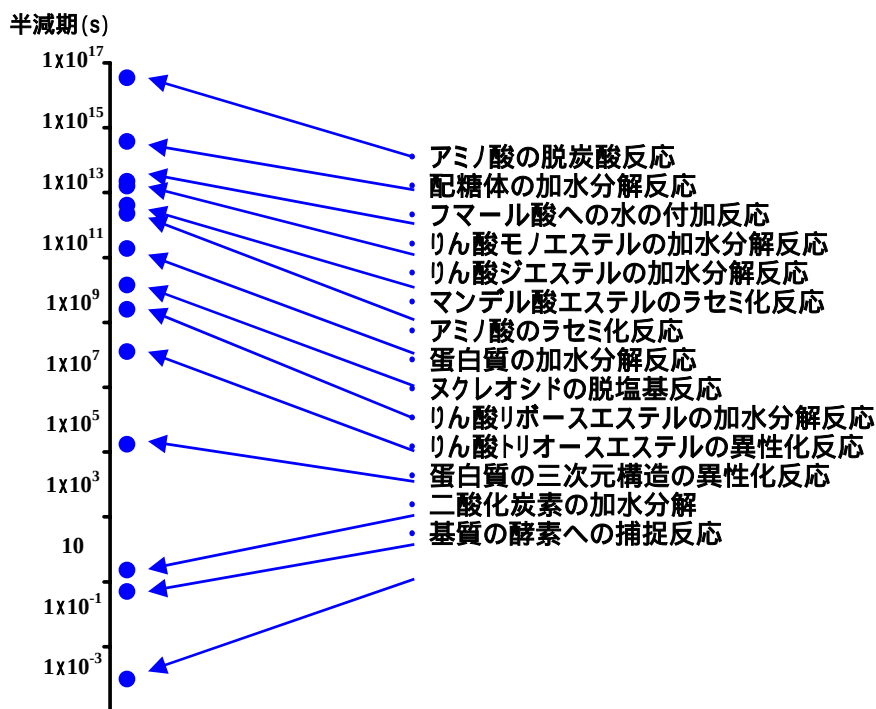


表6 - 1 生命活動関連の反応の半減期

の反応では有りません。日常生活で口にする食物の中でパンやご飯などのでんぷんや糖類のもとになるブドウ糖は $C_6H_{12}O_6$ の分子式を持つアルコール類で、ほとんど全ての生物にとって生命を維持するエネルギーの源になる物質です。多くの植物は太陽からの光エネルギーを吸収して、6 分子の二酸化炭素を還元し、6 分子の水を酸化分解する光合成反応により、1 分子のブドウ糖と 6 分子の酸素を生産しています。

一般に、水を酸化分解して酸素を発生させる反応は試験管の中では熱エネルギーや電気エネルギーで進行しますが、大きな活性化自由エネルギーを要するためにはかなり過激な条件を必要とします。植物の組織にとってはそのような過激な条件は余り適しませんので、植物の中では主に光エネルギーで進行します。地球表面には 250 nm よりも長波長の電磁波が太陽から到達しますが、中でも赤色の光を多く含んでいますから、生命活動に必要な物質を生産するために生物は赤色の可視光線のエネルギーを有効に利用して水を酸素まで酸化分解すると考えられます。その波長の光を最も効率よく吸収する物質は RGB 3 原色系の補色にあたる緑色の物質ですから、水の分解反応に有効な波長領域の光を最も効率よく吸収する物質は黄色から緑色をしています。ちなみに、植物はその生体を構成する糖類やでんぷんを生産するために葉緑素という緑色の物質を介して光エネルギーを利用しています。植物の組織の中では図 6-1 に示すように、葉緑素が太陽光を吸収して得た 68kcal/mol のエネルギーで水を酸素まで酸化分解し、 $NADP^+$ （別名ビタミン B_3 ）を還元能力の高い $NADPH$ まで還元します。この反応で生成した $NADPH$ が $NADP^+$ に戻るときに $C=O$ 結合や $C=N$ 結合を還元しますから、 $NADP^+$ と $NADPH$ は水の酸化分解で生まれた還元する能力を伝達する役目を担っています。

簡単な物質から生命活動の維持に必要な複雑な物質へ変化してゆく出会いの反応においては分子が衝突しなければなりません、6 分子の二酸化炭素と 6 分子の水の分子が同時に会う可能性は全くありませんから、この反応は多段階の反応が複雑に組み合わせられ、小さなエネルギーの積み重ねにより進行しているものと思われます。実際、二酸化炭素が

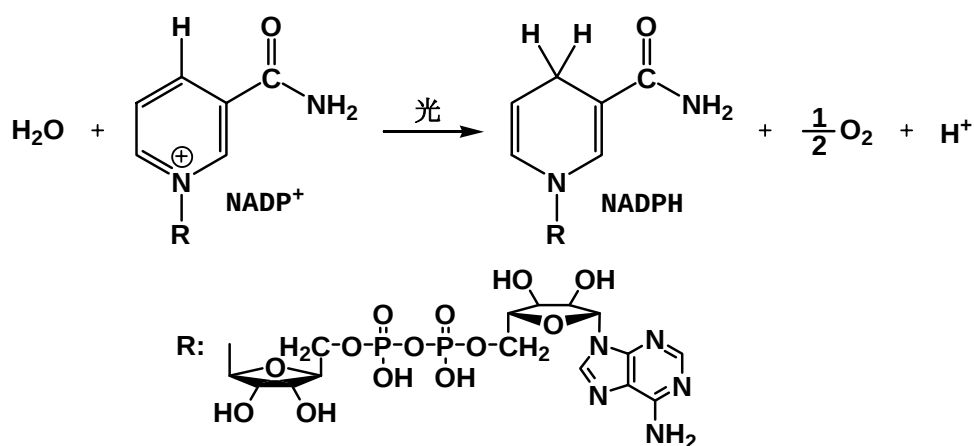


図6-1 太陽光による水の酸化反応

らブドウ糖への反応は、図 6-2 に示すように、炭素原子同士が結合する縮合反応とその逆反応の多段階に組み合わさった複雑な反応と考えられています。特に五炭糖に二酸化炭素が取り込まれて、三炭糖のグリセルアルデヒドの 2 分子に変化する過程を図 6-3 に示しておきますが、その過程においてカルボン酸の部分が NADPH によりアルデヒドに還元されてゆきます。全体としては式 6-1 にまとめたように、6 モルの二酸化炭素が 1 モルのブドウ糖に変化するためには 12 モルの NADPH による還元過程が必要であり、別途進行する太陽光による 12 モルの水の酸素への分解反応により供給されています。この過程で、6 モルの水が同時に生成してきますから、この化学変化では 6 モルの二酸化炭素と 6 モルの水から、1 モルのブドウ糖を生産することにより太陽の光エネルギーから植物は 673 kcal の化学エネルギーを蓄えています。

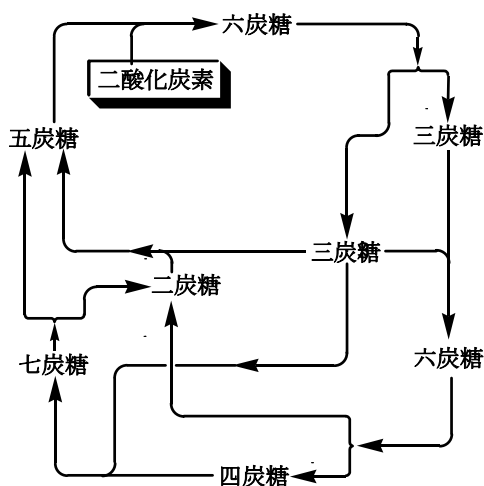


図6-2 光合成反応の複雑な反応過程

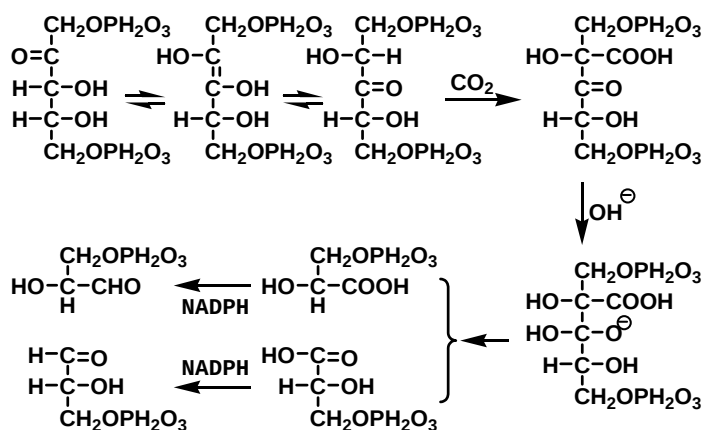
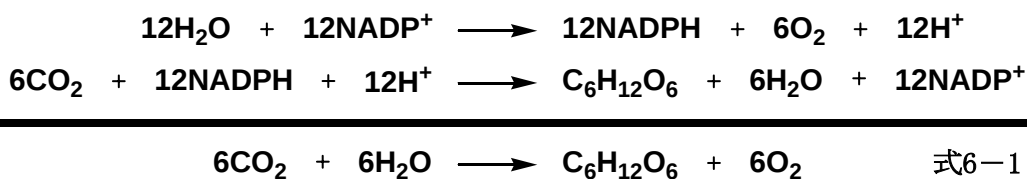


図6-3 光合成反応の一部の機構

植物の中では太陽の光エネルギーを吸収して、水が酸素に分解され、二酸化炭素がブドウ糖に変換されて固定化されてゆきます。この反応において、NADPH は水の酸化分解で生まれた還元する能力を二酸化炭素の還元反応に伝達する役目を担っています。この変化により二酸化炭素は還元度の高いブドウ糖に変換され、多くの太陽からの光エネルギーが蓄えられます。このようにして生合成されたブドウ糖を栄養にして、全ての生物は生命活動を維持しています。人間をはじめとする動物にとっては、光エネルギーで水を分解して二酸化炭素からブドウ糖を生合成し供給してくれる植物が唯一の頼りなのです。



食べ物を栄養分に換える加水分解反応

小学館の国語大辞典によりますと、増殖、成長、物質代謝、刺激反応性、調節性などの生活現象を表すものの総称を生物と呼んでいます。人間も種々の生物の一種に過ぎませんから、当然、増殖、成長、物質代謝、刺激反応性、調節性などの基本的な挙動を示す物であり、高い再現性と発展性を持ち、極めて複雑で、繊細で、効率の良い組織と考えられます。人間の食べ物は砂糖やでんぷんなどの糖質、肉や豆類などの蛋白質、バターやオリーブ油などの脂質の3種類に大別されます。この3種類の食べ物は各器官で人間の生命維持のためのエネルギー源になるばかりでなく、筋肉や種々の機能を持つ臓器などの身体の各器官を最良の状態に維持するための物質代謝に必要な材料にもなる大切な栄養です。このような生命活動を維持するための基本的な過程の他に、生存競争を勝ち抜くための刺激反応性や調節性を保つためには、高い五感の能力や運動能力や思考能力が必要で、多くの複雑な化学変化過程が体内で進行しています。さらに、人間をはじめとする全ての生物は種の保存と繁殖のために欠くことのできない増殖と成長の能力を持っていますが、この生物にしか認められない能力が極めて複雑な化学変化過程により生み出されています。このような多くの複雑な反応を促進したり制御したりするためには、酸性の物質や塩基性の物質や酵素や酸化や還元の仕事をする物質など極めて多くの物質が関与しています。

ブドウ糖から二酸化炭素への酸化反応で発生するエネルギーは生命活動の維持のために必要なエネルギーとして費やされます。蛋白質はエネルギーの源になるばかりでなく、筋肉や皮膚や血管や軟骨や五臓六腑と呼ばれる臓器など種々の器官を形作る材料として極めて重要な物質です。脂質は生物が生命維持のために必要とする親油性の物質の総称で、石油や石炭から作られる炭化水素などは含まれません。脂質にはバターやオリーブ油のように水が関与して分解することの出来る油脂とコレステロールや薄荷腦のように加水分解のし難い不けん化性脂質があります。これらの食べ物は人間の生命維持に必要な物質の原料ですから、水に溶けなければ消化器から体内に取り込むことができず、栄養として役に立ちませんがでんぷんも蛋白質も油脂も水にあまり溶けやすくありません。そのため、人間は食べ物を摂取した後に、でんぷんはブドウ糖に、蛋白質は α -アミノ酸に、そして油脂は脂肪酸とグリセリンにばらばらに分解して栄養として吸収して、再度人間に適合した糖質や蛋白質や油脂に作り直しています。

蛋白質はあまり水に溶けない物質で長時間にわたり水中で煮ていますと、次第に分解して計22種類の水に溶ける α -アミノ酸に変化してゆきますから、蛋白質は多くの α -アミノ酸が鎖状に結ばれた物質であると考えられます。このときの反応は図6-4の上から下方向への水が関与する変化ですから加水分解と呼んでいます。しかし、表6-1からも分かるように室温の純粋な水の中では蛋白質が半分まで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、それでも実際的でないほど長時間を要します。酸性あるいは塩基性の水溶液の中では、水素イオン(H^+)

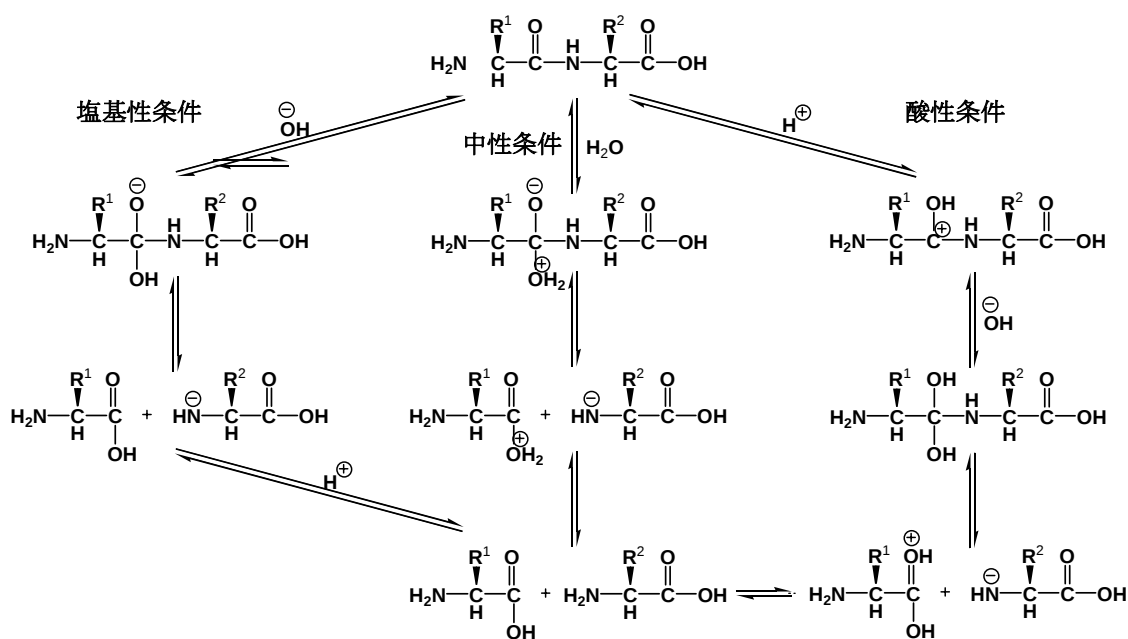


図6-4 ペプチド結合の加水分解

あるいは水酸イオン (OH^-) が触媒になって図 6-4 のような経路を通り、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から、蛋白質を食べますとある程度は加水分解しやすい条件になっています。しかし、人間は三度三度の食事の折に蛋白質を食べて、半日ほどの間に完全に加水分解して α -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、酸性条件だけでは間に合いません。実際、人間は消化器官の中でキモトリプシンやペプチダーゼなどの種々の加水分解を早める消化酵素を出して、蛋白質の α -アミノ酸への消化を早めています。

牛肉の蛋白質も豚肉の蛋白質も大豆の蛋白質も全て α -アミノ酸がペプチド結合で鎖状に結ばれた構造をしています。しかし、それぞれの蛋白質を構成している α -アミノ酸の種類や並び方はその蛋白質の機能により異なります。牛肉は牛の筋肉ですから強い繊維の性質を持っており、多くのグリシンやアラニンで構成されています。牛乳にふくまれる蛋白質のカゼインは構成する α -アミノ酸としてセリンを比較的多く含み、その水酸基のりん酸エステルが界面活性剤の性質を示し、乳化剤の働きをしています。また、キモトリプシンの構成 α -アミノ酸の中にはセリンとヒスチジンがなければその機能を示すことができません。同じように、人間の身体を作っている蛋白質にも筋肉や内臓や毛髪などそれぞれの機能に応じて、構成する α -アミノ酸の種類も並び方も違います。そのため、人間は種々の蛋白質を食物として摂取し、消化器官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 α -アミノ酸に分解します。

蛋白質の加水分解と α -アミノ酸の縮合反応による蛋白質の形成は平衡反応で、加水分解酵素やペプチダーゼなどの酵素はこの両方向の反応を促進する触媒の働きを持っています。 α -アミノ酸は水によく溶ける性質を持っていますから腸で吸収された後、血管を通っ

て各器官に配送され、そこで人間の身体の器官に存在するペプチダーゼなどの酵素の働きで必要な蛋白質として組み直されます。例えば、血管を通して配送された α -アミノ酸は筋肉にあるペプチダーゼの触媒作用により、速やかに縮合して蛋白質を再生して筋肉になります。逆に、栄養不足により体内の α -アミノ酸が不足すると、筋肉などの蛋白質が α -アミノ酸に加水分解され、より α -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。

植物はブドウ糖を鎖状に長く繋げるによりセルロースの形で幹や枝や葉を作り、でんぷんとして栄養を芋や種子などの形で貯蔵しています。人間はセルロースを直接消化する機構を持ち合わせていませんから、バラバラにブドウ糖に加水分解することが出来ません。食べ物として摂取した米や麦や芋などのでんぷんは消化器官の中で、消化酵素の助けを借りてブドウ糖に分解し、腸から体内に吸収されます。栄養として吸収されたブドウ糖は赤血球に結合した蛋白質に包み込まれ、脳や筋肉などのエネルギーを必要とする器官まで赤血球と共に配送されます。配送先でブドウ糖は酸化されて、還元能力を持つ NADPH や高い化学エネルギーを内蔵する ATP を生成します。このようにして生成した NADPH は生命活動に必要な種々の物質を生成しますし、ATP は体内の各器官が支障なく機能するためのエネルギーを配送する運び屋の働きをします。同じように、食べ物として摂取したバターやオリーブ油や豚脂や牛脂などの油脂も消化器官の中で酵素の助けを借りて脂肪酸とグリセリンに加水分解します。グリセリンは極めて水に溶けやすい物質ですし、酸性物質の脂肪酸は腸内の塩基性の環境では水溶性を示しますから腸から体内に吸収されます。吸収された脂肪酸とグリセリンは血管の中を人間の身体の各器官まで配送され、油脂に再生されたり筋肉や内臓などの多くの器官を構成する細胞の細胞膜の材料に用いられています。

生物の活力はブドウ糖が持つ化学エネルギー

植物の中では吸収された太陽の光エネルギーで水が酸化分解され、二酸化炭素がブドウ糖に変換されて、光エネルギーが蓄えられます。このようにして生合成されたブドウ糖を鎖状に長く繋げてゆくことによりセルロースの形で植物は幹や枝や葉を作り、でんぷんとして栄養を芋や種子などの形で貯蔵しています。このように太陽のエネルギーを蓄えたブドウ糖を二酸化炭素と水に分解する時に発生するエネルギーで、全ての生物は生命活動を維持しています。生物体内におけるこのブドウ糖の分解過程により、還元能力を持つ NADPH や高い化学エネルギーを内蔵する ATP を生成します。

ブドウ糖は生体内では異性化反応、分解反応、酸化反応などの反応経路でピルビン酸に変化しますが、この過程で 2 分子の ADP とりん酸から図 6-5 に示すように 2 分子の ATP が生成します。同時に図 6-6 に示すように 2 分子の NADP^+ が NADPH まで還元されます。酸化能力を持つ NADP^+ が十分に供給される場合には、ピルビン酸は図 6-7 に示すような複雑な構造を持つ補酵素 A (HS-CoA) と酵素の働きで二酸化炭素を生成しながら、チオエステル結合を持つアセチル補酵素 A (アセチル-S-CoA) に変換されます。同時にこのピル

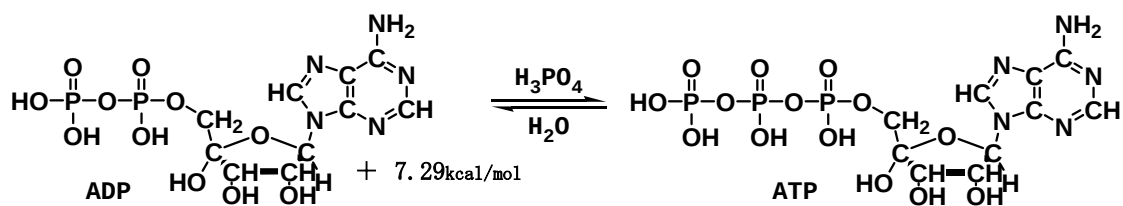


図6-5 ADP-ATP間の反応

ピルビン酸からアセチル補酵素 A に変化する反応においても NADP^+ から 1 モルの NADPH が作られます。

ピルビン酸は酸素など酸化剤の供給のない還元状態では、酸化剤の NADP^+ が十分に供給されませんから、ピルビン酸から二酸化炭素とアセチル補酵素 A に変化する反応が進行せず、 NADPH により炭素=酸素 2 重結合が還元されて乳酸に変化します。急激な運動などで十分な酸素の供給がないまま ATP を必要とする場合には、酸化能力を持つ NADP^+ が十分に供給されませんから、ブドウ糖が消費されて生成するピルビン酸は還元され、筋肉の中に乳酸が溜まります。そのため筋肉は疲労します。

酸化状態で生成するアセチル補酵素 A は縮合反応を加速する働きをしますから、オキザロ酢酸と縮合反応をしてクエン酸を生成します。このクエン酸は脱水反応、水の付加反応、酸化反応、脱炭酸反応などを経てオキザロ酢酸に戻ります。クエン酸サイクルと呼ばれるこの一連の反応では図 6-8 に示すように、本質的にはオキザロ酢酸に酢酸が反

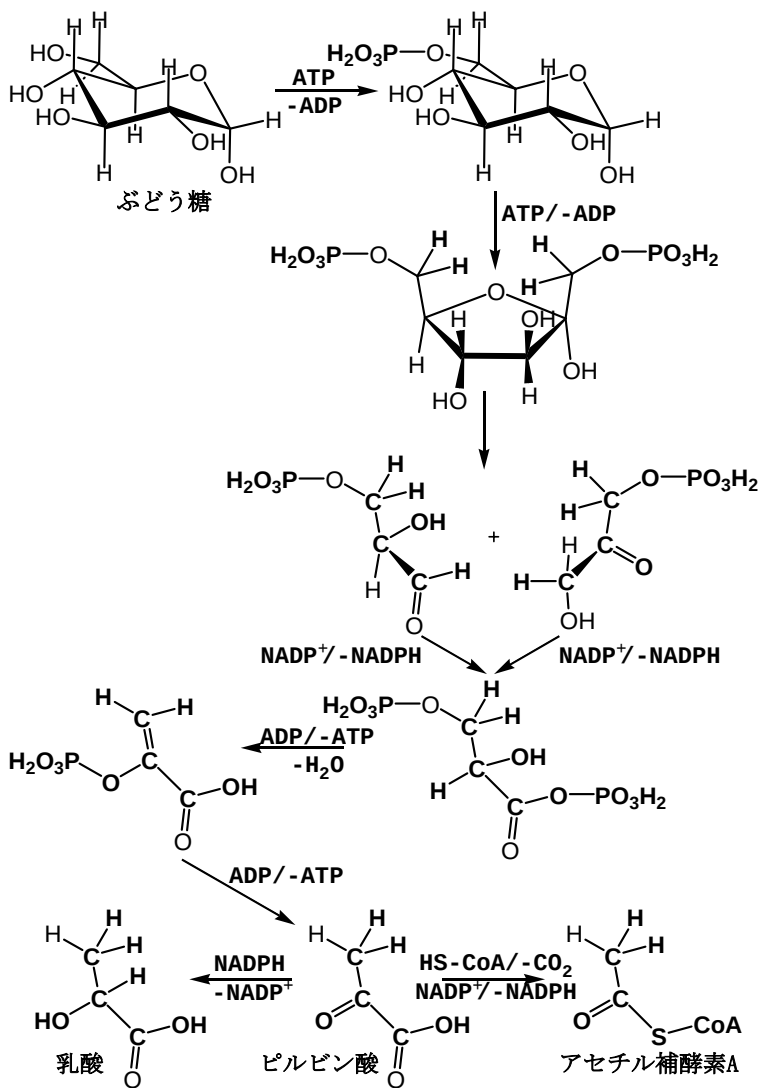


図6-6 解糖反応の機構

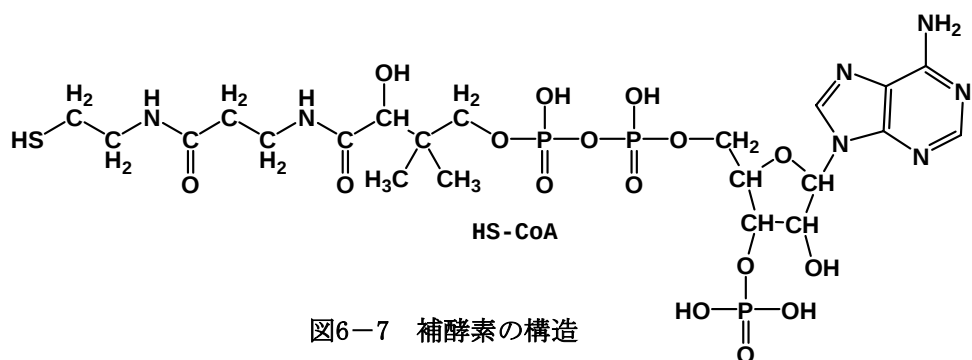


図6-7 補酵素の構造

応しますが、加えられた酢酸は度重なる酸化反応により二酸化炭素まで変化してゆき、オキザロ酢酸が触媒として回収されます。

このクエン酸サイクルの反応では酢酸が分解して 2 分子の二酸化炭素を生成しますが、同時に 3 分子の NADP^+ と 1 分子のビタミン B_2 がそれぞれ NADPH と還元型ビタミン B_2 まで還元され、発生するエネルギーは 1 分子の ADP とりん酸を縮合させて ATP として蓄えられます。ここで生成する NADPH と還元型ビタミン B_2 は還元能力を持つ物質で生体内の物質を還元しますが、 NADPH と還元型ビタミン B_2 はその還元反応に必要なエネルギーをそれぞれ 3 分子と 2 分子の ATP の形で含んでいます。ブドウ糖の分解によるピルビン酸への変化、アセチル補酵素 A への脱炭酸反応、クエン酸サイクルを経由する二酸化炭素まで分解過程を総括しますと、1 モルのブドウ糖から 6 モルの二酸化炭素に酸化される過程で、4 モルの ATP と 10 モルの NADPH と 2 モルの還元型ビタミン B_2 を生成します。結局、ブドウ糖の二酸化炭素への酸化反応で発生するエネルギーは 38 モルの ATP を生成することに費やされます。

図 6-5 に示すように ADP とりん酸から ATP を生成するために要する自由エネルギー変化

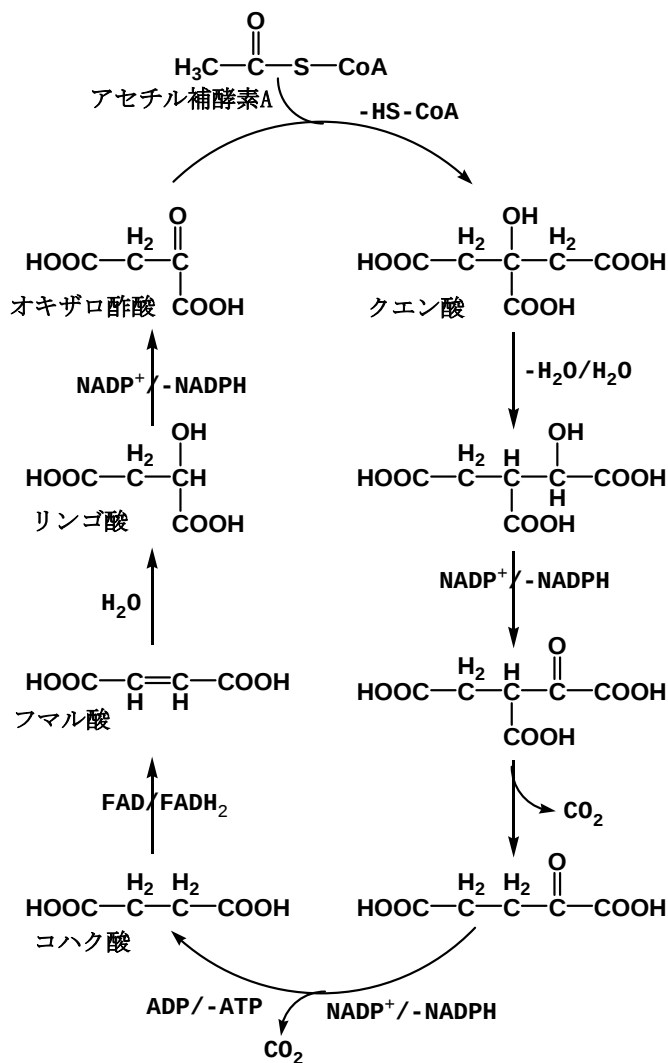


図6-8 クエン酸サイクル

は 7.29kcal/mol と見積もられていますから、ブドウ糖の分解による 38 モルの ATP の生成は生物が活力として利用しうる 277.0kcal のエネルギーを生み出すことを意味しています。1 モルのブドウ糖を燃焼して 6 モルの二酸化炭素と 6 モルの水に分解するときには発生する燃焼熱は 673.0kcal と見積もられていますから、生体内における極めて複雑な一連のブドウ糖の分解反応が約 41% の熱効率でなされていることになります。ちなみに、現在使用されているガソリンエンジン、ディーゼルエンジン、火力発電、軽水炉型原子力発電の熱効率はそれぞれ 20~30、28~34、41.8、34% と報告されています。火力発電の熱効率が発電機の出力部での値であり、長い送電の間の熱効率の低下や、エネルギーの需要に応じた出力制御などを考えると、この生物体内のエネルギー変換は驚異的な機構と考えられます。

夜盲症の原因となるビタミン A 不足

人間は米や麦や砂糖や肉や魚や豆類や油などを食べ、消化器官で糖質をブドウ糖に、蛋白質を α -アミノ酸に、油脂を脂肪酸とグリセリンに加水分解して栄養分として腸から吸収します。吸収した栄養分は血管の中を筋肉や皮膚や血管や軟骨や脳や五臓六腑と呼ばれる臓器など種々の器官へ配送されますが、 α -アミノ酸は配送先で図 6-4 の上方向への反応が進行して蛋白質に再生され、脂肪酸とグリセリンは構成する細胞膜や脂質に変換されます。前節で見てきたようにブドウ糖は配送先で二酸化炭素と水に分解されますが同時に NADPH と ATP を生成します。ここで生成する NADPH は還元能力を持つ物質で生体内の種々の物質を還元して生命活動に必要な種々の物質を生成します。また、ATP は体内の各器官が支障なく機能するためのエネルギーを配送する運び屋の働きをします。

人間は米や麦や砂糖や肉や魚や豆類や油などを食べ、ブドウ糖や α -アミノ酸や脂肪酸やグリセリンを栄養分として吸収し、生命維持のための活力にすると共に、酵素など極めて多くの物質を体内で合成しています。しかし、体内で進行しているすべての反応に関与する全ての物質を完全に自給自足することができませんから、人間は栄養分となるブドウ糖や α -アミノ酸や脂肪酸やグリセリンのほかに、体内で自給できないビタミン類や栄養分には含まれないナトリウムやカリウムやカルシウムや鉄などの金属元素をミネラルとして種々の食べ物から摂取しています。

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、網膜上で起こる感光物質の変化を視神経が知覚し、その情報を脳の中の視覚中枢で整理する機構を持っています。1970 年代に眼を通して物事を認識する機構に興味を持った化学者が、屠殺場に出かけて行って牛の眼球を大量に入手してきました。持ち帰った目玉から網膜をとりだして、その中に含まれているロドプシンと呼ばれる感光物質を分離精製しました。ロドプシンは図 6-9 に示すように色素物質と蛋白質が結合した複雑な構造の物質でしたので、オブシンと呼ばれる蛋白質とレチナールと呼ばれる色素物質に加水分解し、それぞれの分子構造を明らかにしてきました。その後、2000 年にはじめてロドプシン全体の立体的な原子の配置が明らかにされました。

ロドプシンのレチナール部分は5本の炭素＝炭素2重結合とアルデヒドの炭素＝酸素2重結合が5本の単結合で結び付けられた構造をしており、アルデヒドから2本目の炭素＝炭素2重結合が cis 型の幾何構造を持っています。レチナールの6本の2重結合は共役していますから 373nm 付近の領域の光を吸収することができます。ロドプシンの中では炭素＝炭素2重結合にオプシンなどの大きな原子団が結合していますから、cis 型の結合を持つ 11-cis-レチナールは比較的丸まった分子の形を取っていますが、trans 型の 11-trans-レチナールは長く伸びた分子構造です。光を吸収して励起状態になった炭素＝炭素2重結合は図6-8の赤色で示したレチナール部分の cis 型の2重結合が trans 型の幾何異性体に変化しますが、そのとき分子が大きく伸張します。このロドプシンは分子の大きな構造変化により、蛋白質のオプシンと 11-trans-レチナールへの加水分解を引き起こします。網膜上で起こるこの分子の立体的な構造変化を視神経が知覚し、その情報を視覚中枢で整理しています。ロドプシンの光異性化反応による視覚の機構は牛の目だけのものではなく人間を始め多くの動物の視覚機構でも働いています。ロドプシンはレチナールとオプシンが結合した構造をしていますから、オプシンの影響により 500nm 領域の青緑色の光を効率的に吸収して知覚します。人間の眼を通しての視覚機構においては、ロドプシンのほかに緑色と赤色の光に高い感度を持つ2種類の感光物質が網膜部分に分布しており、可視光線の 400～700nm の全波長領域を認識していますが、これらの感光物質はオプシンと比較して構成する α -アミノ酸が一部分で異なる蛋白質がレチナールと結合した構造を持っています。

このように人間をはじめ多くの動物の視覚機構はレチナールの炭素＝炭素2重結合の

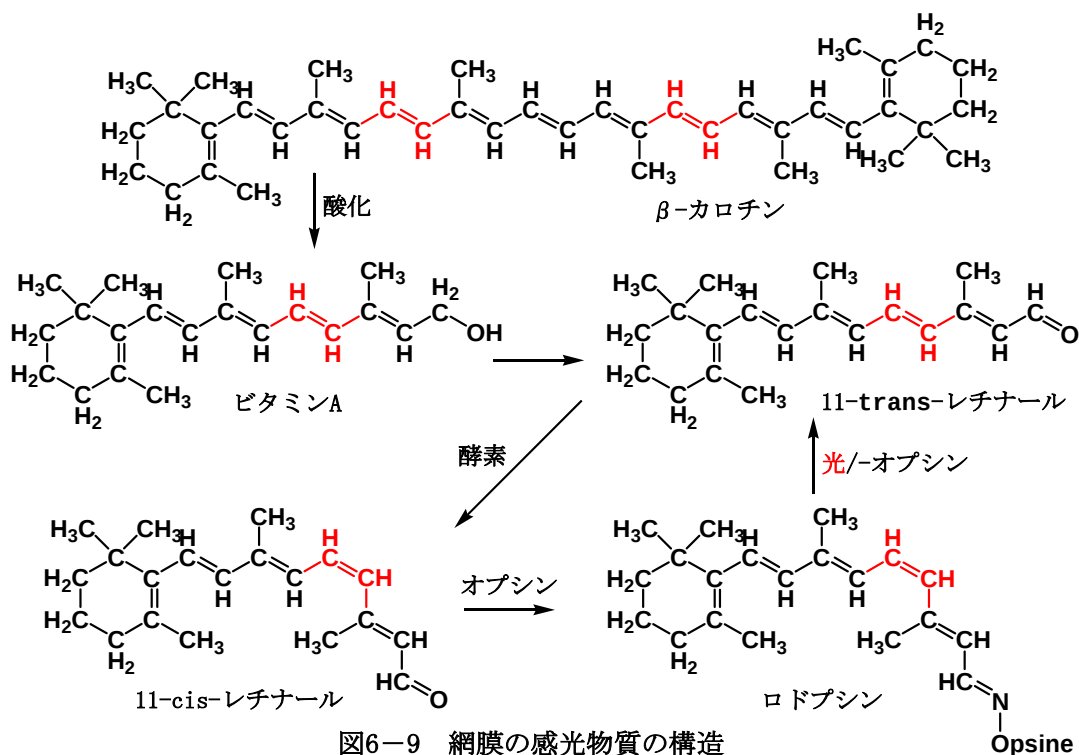


図6-9 網膜の感光物質の構造

回転異性化反応により機能していますが、その 11-cis-レチナールは酵素の働きで 11-trans-レチナールから異性化されますから、再度オプシンと結合してロドプシンを再生しています。しかし、この光異性化反応と酵素による異性化による光を検知する一連の反応においても、ロドプシンがわずかながら消費されてゆきます。人参やカボチャやトウモロコシなどを摂取し、中に含まれる黄色色素のβ-カロチンを酸化して、人間は中間にビタミン A を経由して 11-trans-レチナールを体内で合成しています。このようにして消費したロドプシンを補充していますが、β-カロチンの摂取が不十分でビタミン A の供給に支障が起こりますとロドプシンが不足しますから、網膜での光を検知する能力が低下してしまい夜盲症を発症します。

体内で進行しているすべての反応に関与する全ての物質を完全に自給自足することができませんから、人間は栄養分となるブドウ糖やα-アミノ酸や脂肪酸やグリセリンのほかに、体内で自給できないビタミン類や栄養分には含まれないナトリウムやカリウムやカルシウムや鉄などの金属元素をミネラルとして種々の食べ物から摂取しています。食べ物からの栄養分の供給が不十分の場合には、自分の身体を構成する脂肪や蛋白質を分解して一時的に補充します。しかし、ビタミン A の不足の場合でも明らかなように、わずかな物質が欠乏した場合でも種々の化学反応過程が円滑に進行しなくなり、健康を害します。人間の身体は極めて精巧にできた化学コンビナートのようです。

人間の寿命は 100～150 年？

人間は米や麦や砂糖や肉や魚や豆類やサラダ油などを食べ、消化器官で糖質をブドウ糖に、蛋白質をα-アミノ酸に、油脂を脂肪酸とグリセリンに加水分解して栄養分として腸から吸収します。吸収した栄養分は血管の中を種々の器官へ配送され、α-アミノ酸は蛋白質に再生され、脂肪酸とグリセリンは構成する細胞膜や脂質に変換されて、人間の身体の各器官を作り上げてゆきます。このようにして作り上げて成長してきた各器官の組織も諸行無常の変化をしますから、時間の経過と共に機能が低下し痩せ細ってゆきます。各器官の機能を維持するためには、食べ物から吸収した栄養分を原料にして、その組織を再生して新たに補強しなければなりません。諸行無常に痩せ細る変化と新たに再生する変化の競争ですから、再生が優れば器官は成長し、痩せ細る変化が優れば機能が低下してゆきます。新陳代謝と呼ばれるこの競争する変化は生命活動の一環として続きますが、栄養分の供給の停止に伴い再生が止まりますと、各器官の機能が低下し生命活動が停止する死を迎えます。

新生児は体重 3～5kg、身長 50～55cm ですが、誕生後の 1 ヶ月で体重が約 1kg も増える勢いでドンドン成長します。文部科学省から発表された 2010 年の日本人の身長と体重の標準値を図 6-10 に掲げましたが、身長の伸びは次第に鈍り 20 歳でほぼ止まります。他方、体重は 40 歳前後まで増加し続けますが、その後は身長も体重も減少し始めます。このように再生する変化と痩せ細る変化の釣り合いは各器官によっても年齢によっても異なります

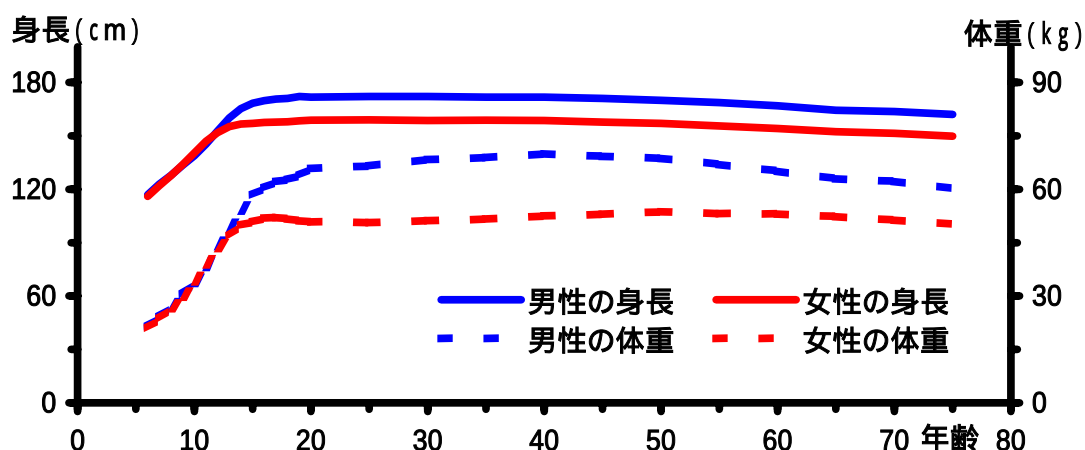


図6 - 10 日本人の標準体格

が、各器官の機能が総じて最も高いときを壮年期といい、老年になりますと全ての器官が痩せ細ってゆきます。

鉄製の鍋の中で鉄屑を塩酸に溶かす実験をしますと、鉄屑は確かに塩酸に溶けますが鉄鍋も溶けますから、鍋に穴が開いてしまい塩酸溶液は漏れ出してしまいます。このような矛盾に満ちた実験をする化学者は居りませんが、人間を創造した神様はこの矛盾に満ちた実験と良く似た組織を人間の身体に作ってしまいました。前節で見てきたように種々の消化酵素の援けを借りて、人間は摂取した肉や魚や豆類などの蛋白質を α -アミノ酸に消化器官の中で加水分解して栄養分として吸収しています。このように食べ物の蛋白質を加水分解している消化器官は蛋白質でできていますから、鉄製の鍋のように消化器官が α -アミノ酸に加水分解されてしまいます。消化器官がこのような矛盾を含んでいますから、神様はその矛盾を解決するように種々の対応策を取っています。その一つとして、内側で蛋白質を加水分解する消化器官の外側を裏打ちするように、腸で吸収した栄養分の α -アミノ酸から新しい蛋白質を再生、補充して消化器官に穴が開くことを防いでいます。健康な状態では消化されて減少する消化器官の蛋白質に相当する量の新しい蛋白質を補充する非常に早い新陳代謝が行われていますが、精神的にあるいは肉体的に健康を害しますとこの新陳代謝の釣り合いが微妙に崩れますから、胃炎などの障害を引き起こします。

炭素に結合している4つの原子あるいは原子団がみな異なるときには3次元的に前後と左右と上下が異なってきますから、その相対的な位置関係から2種類の物質が考えられます。中心となる炭素原子に水素原子とアミノ基とカルボン酸の3つの原子団の他に種々の原子団(R)が結合した α -アミノ酸には、図6-11に示すようにR-型とS-型の2種類の構造の異なる異性体が存在します。未だに原因が明らかになっておりませんが、蛋白質から分解されてくる α -アミノ酸はほとんど全てS-型の構造を持っていることが化学的な研究の結果から分かっています。これらのR-型とS-型の2種類の異性体はラセミ化反応と呼ばれる平衡反応により互いに変換しますが、両者は全く同じ種類の結合で結ばれているから、自由エネルギー変化(ΔG)に差が認められません。このような ΔG に差の無い双

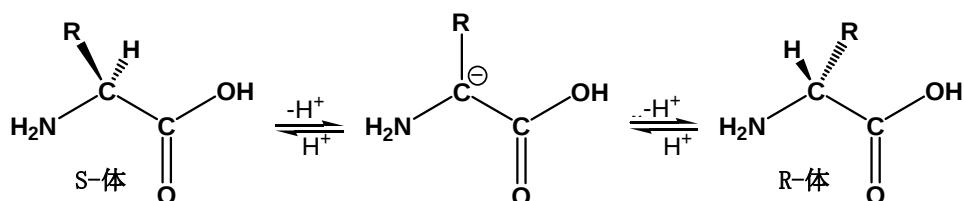


図6-11 α -アミノ酸の異性化反応機構

方向とも別れの反応の平衡反応の例を図 2-10 の青色線には掲げておきましたが、平衡反応の初期には S-型の α -アミノ酸は減少し、R-型の α -アミノ酸が増加し、式 2-14 から R-型と S-型の 2 種類の異性体の成分比がともに 50% で平衡状態に達します。

しかし、この α -アミノ酸のラセミ化反応において両異性体の間には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、表 6-1 に掲げたように多くの種類の S-型 α -アミノ酸は約 6000 年で半減し、このラセミ化反応が平衡状態に達するためには約 60000 年を要します。しかし、蛋白質を構成する α -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に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 α -アミノ酸の異性体比を精密に測定することにより、 α -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。

前節で見てきたように、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。ロドプシンは酵素により再生されていますが、わずかなずつ消耗するロドプシンは適宜ビタミン A から新陳代謝により補給されています。このようにロドプシンは早い新陳代謝で視力を維持していますが、眼の機構の中にはほとんど新陳代謝をしない部分もあるようです。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アスパラギン酸の部分の異性化反応により水晶体中のクリスタリンの構造変化が生じ、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、諸行無常の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別れの反応による構造変化で劣化して

白濁する障害ですから、図 2-10 の青色線のような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が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同じ程度の耐用年限を本来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。

生命活動に不可欠な物質で発症する通風

図 6-12 に示すプリン

ンは窒素原子と炭素原子と水素原子からなる極めて安定な物質ですが、このプリンの骨格にアミノ基 (NH_2) や酸素が結合したアデニンとグアニンは



図6-12 生物にとって重要なプリン塩基

生物にとって生命活動を維持する上で欠くことのできない極めて重要な働きをする原子団です。前節で見てきたように、ブドウ糖の二酸化炭素への多段階の酸化反応において鍵となるアセチル補酵素 A の分子には図 6-7 に示すようにアデニンの原子団が含まれています。その上この一連の酸化反応で発生するエネルギーは図 6-5 に示すようにりん酸とリボースとアデニンが結合した構造の ATP を生成することに費やされます。ここで生成する ATP は体内の各器官が支障なく機能するためのエネルギーを配送する運び屋の働きをします。

DNA は約 1%の重量比で細胞中に必ず含まれており、その細胞の進化の過程や生命活動のすべての情報を記憶しています。全ての生物に個性を与える遺伝情報などのすべての情報を記憶した DNA は、デオキシリボースとりん酸の結合したポリエステルの長い鎖状分子に 100000 個を越す核酸塩基と呼ばれるアデニンとグアニンとシトシンとチミンの 4 種類の核酸塩基が結ばれた構造をしています。ここで DNA の長い鎖の最先端のデオキシリボースに結ばれた核酸塩基の種類は 4 種のうちの 1 種であり、第 2 番目のデオキシリボースに結ばれた核酸塩基の種類も 4 種類の可能性がありますから、連結した 2 個のデオキシリボースに結ばれて並ぶ核酸塩基の組み合わせは 16 種類になります。n 個のデオキシリボースにこれらの 4 種類の核酸塩基が結ばれる並び方の数は 4^n ですが、DNA のデオキシリボース

スの数 n が 100000 を越す極めて大きな値を持っていますから、文字のような 4 種類の核酸塩基によりその並び方で膨大な情報を表現することができます。近年飛躍的に進歩してきた PC やコンピューター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っていますが、生物は DNA のデオキシリボースに結ばれた 4 種類の核酸塩基の並び方で情報を記憶しています。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。言い換えれば DNA は生物の記憶素子の役目をする物ですから、記憶されている内容の保存と読み出しと必要に応じた書き換えができればなりません。

アデニンとグアニンとシトシンとウラシルの 4 種類の核酸塩基とリボースのりん酸エステル結合したヌクレオチドが、DNA と相互作用しつつ鎖状に結合して RNA は作り出されていますから、DNA の情報は RNA に転写するように読み出されています。DNA に含まれる多くの情報を個々別々に読み出しますから、細胞中に含まれる RNA の種類は約 1000 種類でその重量比は約 6% に及びます。そのため、全ての細胞は DNA と RNA が正常に機能しなければ、個々にその生命活動を停止して死滅します。このように DNA と RNA は機能においても重量比においても無視できない物ですが、その中核をなす核酸塩基のうちのアデニンとグアニンはいずれもプリン骨格を持っています。

ブドウ糖の酸化分解において鍵となるアセチル補酵素 A も、その過程で発生するエネルギーの運び屋の働きを持つ ATP も、生物の進化の過程や生命活動のすべての情報を司る DNA と RNA も、かなり大量のアデニンとグアニンが重要な働きをしています。人間が激しい運動をする場合には、当然多くのブドウ糖を分解して多くのエネルギーを ATP の形でエネルギーを必要とする各器官に配送しなければなりませんから、多くのアデニンとグアニンを必要とします。また、成長に伴う細胞分裂において、新しい細胞には新たに DNA と RNA が必要になります。このようにアデニンとそのヌクレオチドは人間にとって生命活動を維持する上で欠くことのできない極めて重要な物質ですが、特に身体的に成長し激しく活動する青春期には多くアデニンとそのヌクレオチドが必要と考えられます。

これらのアデニンとグアニンはプリン環の骨格を持っていますからプリン塩基と呼ばれていますが、デオキシリボースあるいはリボースのりん酸エステルに結合したヌクレオチドの形で生物体内で働いています。アデニンのヌクレオチドとグアニンのヌクレオチドはそれぞれ AMP と GMP とよばれていますが、この 2 種類のプリン塩基のヌクレオチドは図 6-13 に示すような過程でイノシン酸から体内で生合成されています。これら 2 種類のヌクレオチドの前駆物質となるイノシン酸は図 6-14 に示すようにリボースりん酸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人間の体内で生合成されています。イノシン酸は人間にとって最も重要なプリン塩基のヌクレオチドの前駆物質ですから、人間自身が生合成するだけでなく多くの食物からも摂取しています。

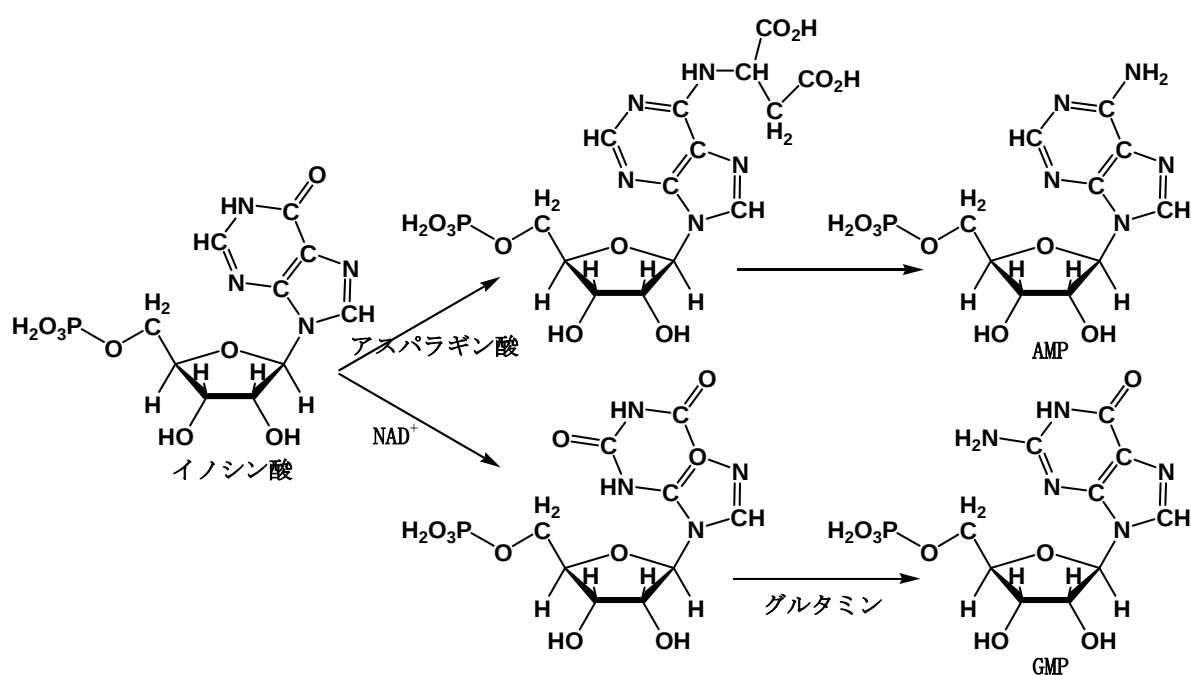


図6-13 プリンヌクレオチドの生合成経路

人間の基本的な味覚が西欧では酸っぱい、甘い、苦い、塩っぱいの4味と考えられてきましたが、東洋では酸っぱい、甘い、苦い、塩っぱいのほかに旨いの味が加わった5味と考えられています。そのため料理をする人間によって旨味に関して色々な工夫がなされ、旨味成分の水溶液は出し汁と呼ばれて料理の要とも考えられてきました。近代化学の進歩

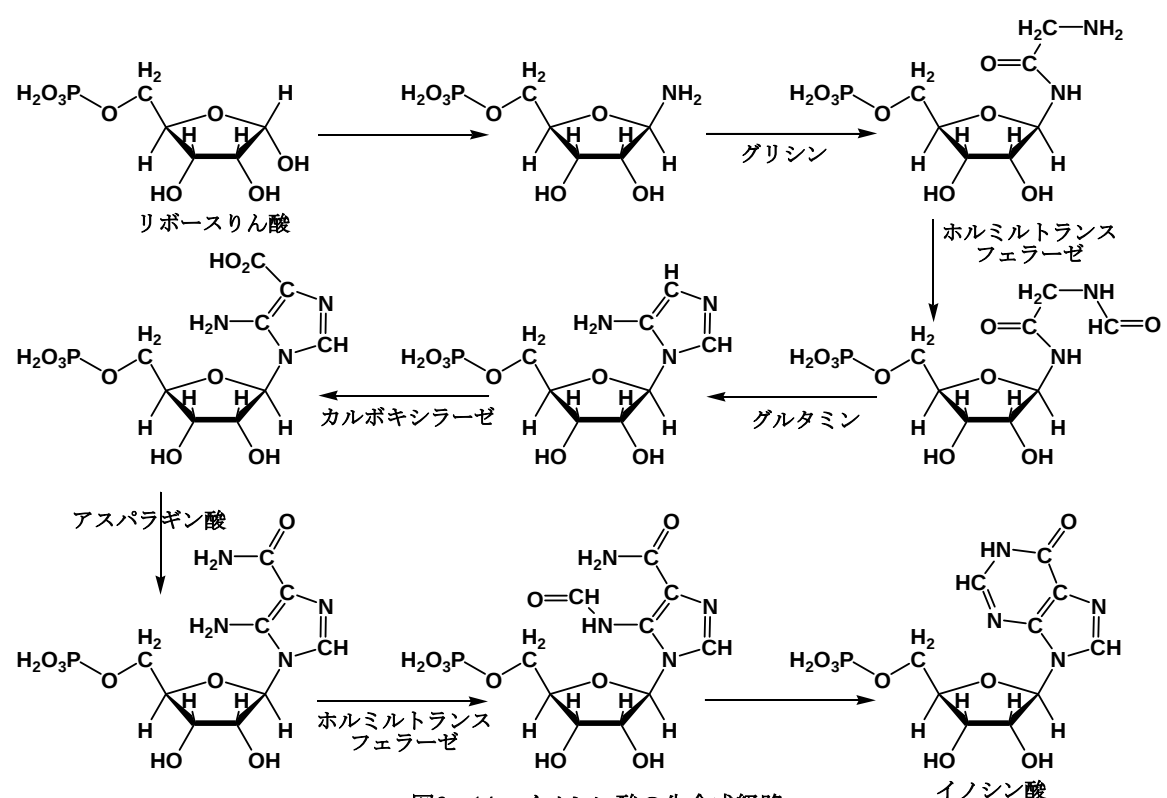


図6-14 イノシン酸の生合成経路

と共に、旨味成分の研究がなされるようになり、池田早苗博士が昆布や干し椎茸の出し汁や醤油の旨味成分がグルタミン酸ナトリウムをはじめとする α -アミノ酸であることを見出しました。また、小玉新太郎博士は鰹節の出し汁からイノシン酸やAMPやGMPなどのヌクレオチド類が旨味成分であることを見出しました。 α -アミノ酸は人間の身体を形作る蛋白質の原材料ですし、イノシン酸やAMPやGMPなどのヌクレオチド類はアセチル補酵素AやATPやDNAやRNAなどの人間にとって生命活動を維持する上で欠くことのできない極めて重要な物質ですから、人間にとっては両者とも必須の栄養素です。人間にとって重要な栄養素を好んで食べて体内に摂取したがるように、 α -アミノ酸やプリン塩基のヌクレオチド類が好ましい味に感じられるように旨味の味覚ができています。

人間はこのような生命活動を維持する上で欠くことのできない極めて重要なプリン塩基のヌクレオチド類を主に再利用していますが、一部は尿酸に酸化されてゆきます。また、青春期には身体の成長に伴う旺盛な細胞分裂と活発な活動を支える大量のエネルギー消費のために、大量のプリン塩基のヌクレオチド類を要しますが、人間は年齢を重ねる間に次第にその必要量が減少します。しかし、食べ物からの摂取量はあまり減少しませんから、プリン塩基のヌクレオチド類が必然的に体内に過剰になってきます。過剰に摂取されたプリン塩基のヌクレオチド類は図6-15に示すような脱アミノ化酵素によるAMPからのイノシン酸への変化、イノシン酸の酸化反応と加水分解により尿酸に分解されます。

水と酸素は人間が生命活動を維持するうえで欠くことのできない基本的な物質ですが、それぞれ極めて反応性の高い物質ですから、人間にとって毒性を示す過酸化水素や一重項酸素や水酸ラジカルなどの物質が金属化合物や紫外線的作用により副生します。プリン塩基のヌクレオチド類のイノシン酸への脱アミノ化反応とイノシン酸の酸化反応と加水分解により生成する尿酸は抗酸化剤の性質を持っていますから、血液中に発生する過酸化水素や一重項酸素や水酸ラジカルなどの有毒な物質を還元して解毒する抗酸化剤として、ビタ

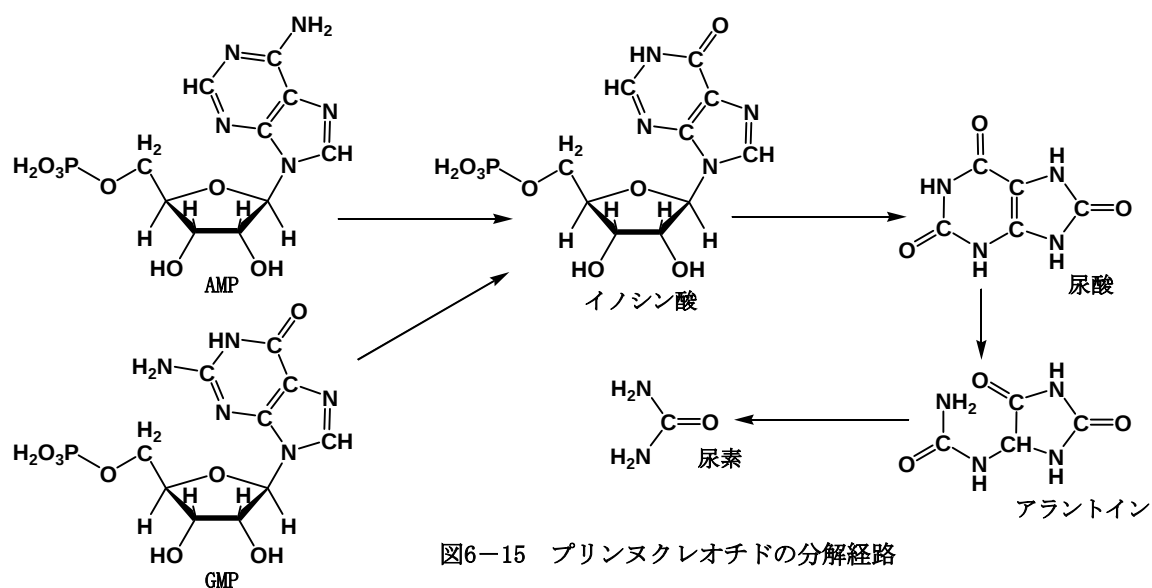
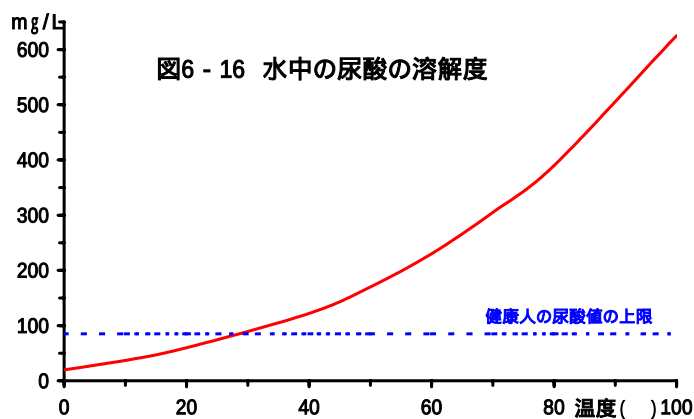


図6-15 プリンヌクレオチドの分解経路

ミン C と共に作用します。この尿酸が不要になりますと、人間の体内ではアラントインを経て尿素に分解して尿中に排泄されます。また、蛋白質や α -アミノ酸が分解する時に発生する窒素化合物とともに、ここで脱アミノ化酵素により排出される窒素化合物はアンモニアとして尿中に排泄されます。

尿酸はプリン塩基のヌクレオチド類の分解した老廃物でありながら、重要な抗酸化剤の働きをする物質ですから、健康な女性の血液中には20～70mg/L、男性では21～85mg/Lの尿酸が含まれています。しかし、水に溶解易い尿素やアンモニアと異なり、尿酸は図6-16 に示すように人間の体



温の水には約 110 mg/L しか溶けず、平面状のプリン環骨格を持つ物質ですから結晶し易い性質を示しています。血液に含まれる尿酸の濃度が健康な人間の上限値よりわずかに高くなりますと、結晶が析出を始める飽和濃度に達してしまいます。特に、33°Cでは 100 mg/L に、30°Cでは 90 mg/L まで尿酸の溶解度が減少しますから、爪先や指先などのように比較的体温の低い身体の末端部分では尿酸がかなり結晶化しやすくなります。そのような場合には血液中に尿酸の針状結晶が析出してしまいますから、激しい痛みを伴って血液の流れに支障をきたします。この高尿酸血症はわずかの風に当たっても感じるほどの激痛を伴うことから通風と呼んばれて、プリン塩基のヌクレオチド類が体内に過剰になり易い熟年期の人にしばしば発症する疾患です。

多くの動物は蛋白質やヌクレオチド由来の窒素原子を含む老廃物を尿素やアンモニアとして排泄しますが、効率的に飛行をする鳥類は体重を軽減するために、尿素やアンモニアを多量の水に溶かした尿ではなく尿酸として糞のように固体の状態で排泄します。また、外部との物質の出し入れのできない卵は水の供給を受けられませんか、生命活動を維持する時に不要になった窒素原子を含む老廃物を外部に排泄できませんから、無毒で水を必要としない尿酸のかたちで内部に蓄積します。結果として卵の中には多くの尿酸が含まれますから、鶏卵に限らず数の子や鱈子やイクラやキャビヤなどの魚卵は高尿酸血症の症状を悪化させます。このように人間にとって生命活動を維持する上で欠くことのできない極めて重要なプリン塩基のヌクレオチド類といえども過不足の供給により、人間の各器官の機能に支障をきたすことになります。

コレステロールの功罪

生物はブドウ糖を二酸化炭素と水に酸化しますが、その時に発生するエネルギーを利用

して生命活動を維持しています。この酸化反応の過程で中間に生成するアセチル補酵素 A が 3 分子重合するとメバロン酸になり、二酸化炭素の脱離、脱水、還元、りん酸とのエステル化の過程を経て、テルペン類の基本単位となるジメチルアリルピロリン酸に変化します。このジメチルアリルピロリン酸からゲラニルピロリン酸、ファルネシルピロリン酸、スクワレンを中間に経由してトリテルペン類の一種のラノステロールが生合成します。さらに、このラノステロールから図 6-17 に示すように、酸化、還元、環化、脱水などの多くの化学変化を経てコレステロールが体内で生合成してきます。

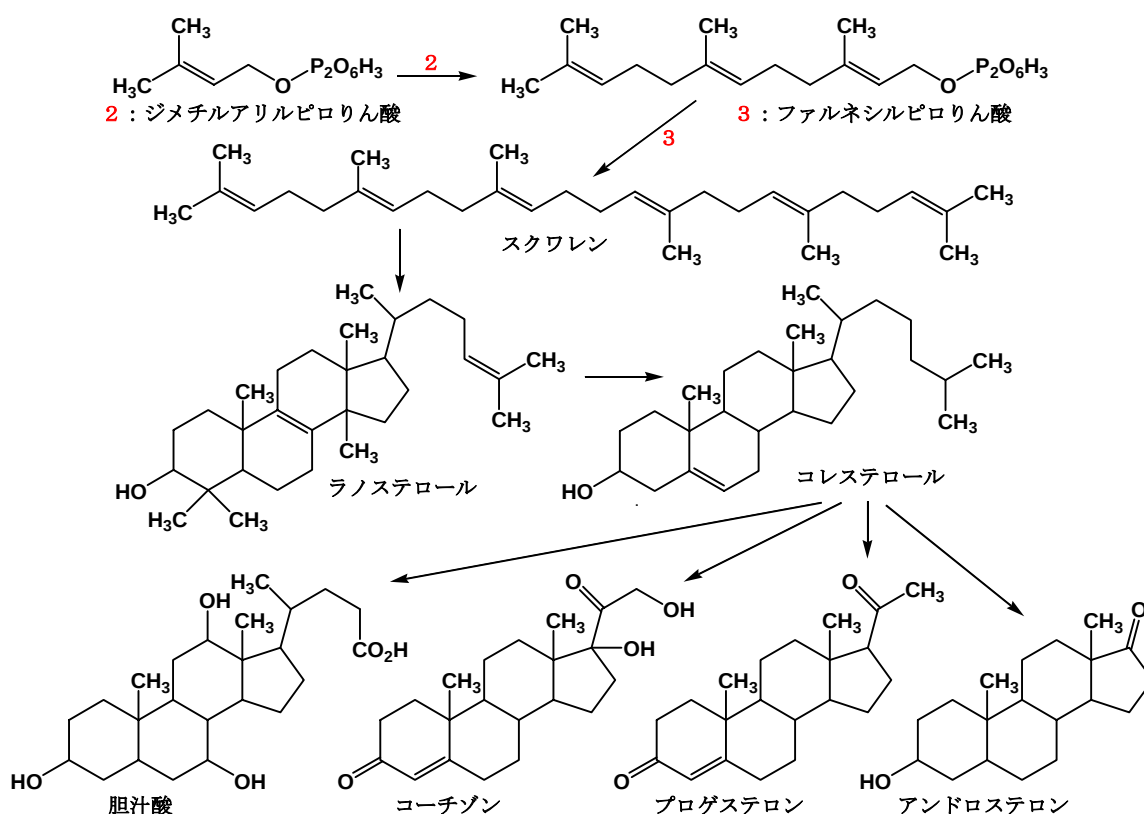


図6-17 コレステロールなどのステロイド類の生合成経路

このコレステロールは蛋白質と結び付いて、血液の中を体の各器官まで栄養を運ぶ役目を担っていますし、細胞膜の中に混ざりこんでその柔軟性を高いものにしています。さらに、男性ホルモンの性質を持つアンドロステロン、女性ホルモンの働きをするプロゲステロン、膠原病をはじめとする各種疾患の治療に役立つコルチゾンなどの副腎皮質ホルモン、胆汁の中に入っていて栄養分の脂肪を乳化する働きを持つ胆汁酸など各種のホルモンは生命活動の維持のためには重要な働きをしています。これらのホルモン類がステロイドと呼ばれ何れもコレステロールと類似の構造を持っていますから、コレステロールが各種のホルモンの根源となる物質と考えられています。このように人間を始めとするほとんどの動物にとってコレステロールは生命活動を維持し、円滑な成長や増殖を遂行させるために極めて重要な物質と思われます。

青春期には旺盛で多くの性ホルモンなどにより活発な生命活動をしていますから、コレステロールを多量に必要とします。動物の成長や増殖と深い関わりを持つ肝臓や卵巣などの中に多くのコレステロールが含まれていますから、鶏卵や魚の卵や豚や鳥の肝臓などの食べ物から摂取します。同時に人間の体内で必要に応じて生合成していますから、生命活動を維持し円滑な成長や増殖を遂行させるために必要なコレステロールが供給されています。しかし、熟年期になるにつれて次第に人間は枯れて行き生命活動は不活発になり、コレステロールの消費量は減少しますから、必要量を超える量を食べ物から摂取するようになります。結果として熟年期になると共に、生命活動において極めて重要な物質のコレステロールが体内に過剰になってきます。

このコレステロールは $C_{27}H_{48}O$ の元素組成を持つ4つの環が繋がった比較的堅牢な構造をしていますから、図6-18に概観するように多少波打っていますが全体としては平盤な形をした分子です。そのため板や紙が積み重なるようにコレステロールの分子も面に平行に整列し易く非常に結晶化しやすい性質を示します。過剰になったコレステロールの分子は結晶化し易いために血管中で固化して、血液の流れを阻害します。血液の流れが滞れば、身体各部への栄養分の配送に支障をきたすことになり、各器官の機能が低下してしまいます。

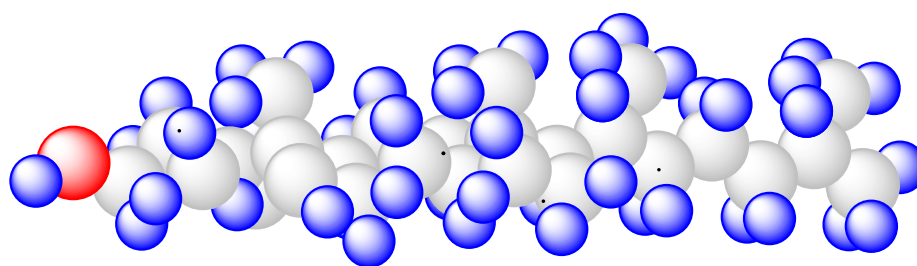


図6-18 コレステロールの概観図

生命活動を維持するための基本的な過程の他に、生存競争を勝ち抜くための刺激反応性や調節性を保つためには、高い五感の能力や運動能力や思考能力が必要で、多くの複雑な化学変化過程が体内で進行しています。さらに、人間をはじめとする全ての生物は種の保存と繁殖のために欠くことのできない増殖と成長の能力を持っていますが、この生物にしか認められない能力が極めて複雑な化学変化過程により生み出されています。多くの複雑な反応を促進したり制御したりするためには、酸性の物質や塩基性の物質や酵素や酸化や還元の仕事をする物質など極めて多くの物質が関与しています。人間の身体はこのような多くの物質が関与する多くの複雑な反応で機能していますが、それらの中の一種類の物質でも供給に過不足の生じる場合には、各器官の機能に支障が生じます。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、結果として身体の機能に均衡が失われて病気を引き起こす原因になります。本来100～150年の寿命を持っている人間も、たとえ1つの器官の機能でも完全に停止する場合には死に繋が

ります。

糖の生物による分解反応と炭化反応の競争

植物は太陽の光エネルギーを吸収して、水を酸素に酸化分解し還元する能力を持つ NADPH を生じますが、この NADPH が二酸化炭素を還元してブドウ糖に変換します。このように二酸化炭素から生合成されたブドウ糖をさらにセルロースまで重合して葉や枝や幹や根を形造っていますが、また砂糖やでんぷんなどの別の物質にも変換し植物の生命活動の活力として貯蔵しています。これらのブドウ糖を構成単位とするセルロースや砂糖やでんぷんを糖質と呼んでいますが、この糖質が酸素と反応しますと水と二酸化炭素に戻りますが、そのとき大量の発熱を伴いますから、人間をはじめとするすべての生物は生命活動を維持するための活力の源として、この糖質が水と二酸化炭素に変化する時に放出するエネルギーを利用しています。

バーで飲んでいるときに遊び人の友人から、角砂糖に火をつける遊びを教えてもらったことがあります。普通にマッチで角砂糖に火を点けても簡単には燃えはじめませんが、角砂糖にタバコの灰を少々摺り込んでから点火すると比較的容易に青い炎を揚げて燃え始めます。この角砂糖の燃焼は活性化自由エネルギーの大きな反応ですが、自由エネルギー変化 (ΔG) が負の値を持つ発熱反応であることを示しています。このように着火し難い砂糖を 160°C 以上に温めると、褐色に変色しながら分解してカラメルになります。このとき図 6-19 に示すように一部の砂糖から水が失われて黒色の炭素が生成し、着色する炭化反応が起こっています。さらに充分な酸素の供給される燃焼の条件においては、生成した炭素も空気中の酸素と反応して二酸化炭素に変化します。砂糖はブドウ糖が 2 分子結合した物質ですが、この砂糖の炭化反応は ΔG が -217.0kcal/mol の自由エネルギー変化を伴いますから、高温では容易に進行する発熱反応です。同様に ΔG が -106.7kcal/mol の自由エネルギー変化を伴いますからブドウ糖も高温では容易に炭化反応が進行します。

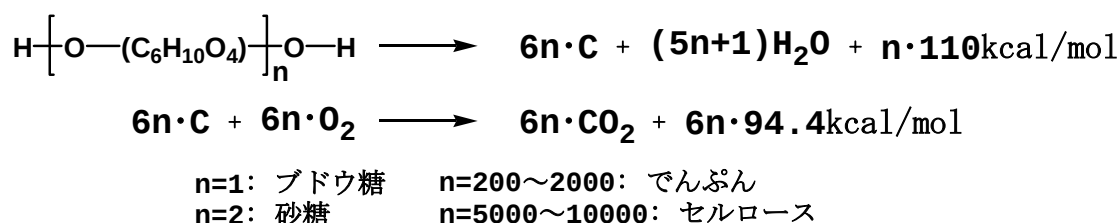


図6-19 糖類の炭化と燃焼の反応

大きな釜でご飯を炊きますと、炊き上がりの寸前には水分がほとんど蒸発して熱の伝導が難しくなりますから、釜に接する部分で米に含まれるでんぷんが高温になり炭化反応を起こしておこげができてしまいます。また、酸素の供給を抑えながら樫などの材木を窯の中で燃やしますと、高温のために炭化反応が進行しますが、酸素が不足するために炭素の二酸化炭素への酸化反応が抑えられますから、材木は窯の中で木炭となって残ります。ブドウ糖と砂糖の ΔG の値から、ブドウ糖を構成単位とするでんぷんやセルロースなど種々

の糖質の炭化反応において、構成単位のプロドウ糖 1 個当たりの ΔG は約 -110 kcal/mol と推量することができます。ここで推量されるプロドウ糖の発熱量と分子量から、砂糖やでんぷんやセルロースなどの糖質が炭化および燃焼をするときは平均してそれぞれ約 0.680 kcal/g と 4.180 kcal/g の発熱が見積もられています。実際、セルロースを主成分とするブナやカンバや樫や松などの材木の燃焼熱は表 4-4 に掲げたように約 4 kcal/g と報告されています。

砂糖やでんぷんやセルロースなどの糖質の炭化と燃焼は活性化自由エネルギーの大きな反応ですから室温では進行が極めて遅く、人間の一生のような短期間にはほとんど変化が見られません。しかし、これらの糖質が炭素や二酸化炭素や水に分解するときに自由エネルギー変化 ΔG が大きな負の値を示しますから、極めて長時間には徐々に水を放出しながら炭素に分解してゆきます。しかもこれらの分解反応は種々の触媒の働きにより加速され、反応時間が極めて短縮されます。

樹木が倒れ落ち葉が積もりますと、葉や枝や幹は新しいプロドウ糖の供給が止まりますから、構成しているセルロースから二酸化炭素への分解と炭素への分解が競争するように進みます。適度な温度の下で十分な酸素と水がある環境では、多くの生物がこれらのセルロースを栄養として生命活動を維持しますから、生物の持つ種々の酵素が触媒として働きこのような植物の遺骸は優先的に水と二酸化炭素に分解されてゆきます。しかし、寒冷地や砂漠のように生命活動の困難な地域では生物の働きによる分解に長時間を要しますから、植物の発芽から枯死までの生活周期毎に植物の遺骸は次々に積み重なって堆積がすすみます。この堆積の過程で、植物の遺骸に含まれるセルロースは徐々に炭化しますから、生物の棲めないほど圧縮されて泥炭（ビート）と呼ばれる塊に固まってきます。夏季は野草が生い茂りますが冬季は凍結するために生物の繁殖が制限されますから、北海道の石狩平野やフィンランドや英国スコットランドなどの湿原では泥炭が広く分布しています。この泥炭は干し草の一部が炭化したものですから、火力は大きくありませんが燃料として利用できます。スコッチウイスキーの醸造には泥炭を燃やして麦芽を乾燥する工程が含まれていますが、このとき泥炭から燻る煙の匂いが残ってウイスキーの独特の香りを産み出しています。

このように植物の遺骸が長時間にわたり生物の分解もなく堆積しますと、炭化反応が徐々に進行して泥炭から褐炭になり、さらに 3 億年以上経過しますとすべての糖質成分は黒色の炭素に完全に变化して石炭となります。太陽の光エネルギーを吸収して植物は水を酸化し、二酸化炭素を還元してプロドウ糖を光合成し、そのプロドウ糖を結び合わせて砂糖やでんぷんやセルロースなどの糖質として葉や枝や幹や根を形作っています。生物が生命維持の活力を得るためにこれらの糖質を二酸化炭素と水に分解するばかりでなく、焚き火や山火事などによる燃焼においても糖質が分解されますが、炭化反応により炭素と水へ分解する場合もあります。周囲の温度や酸素の存在などの環境に大きく影響される複雑な過程により植物が光合成した糖質は分解し消失して行きます。枯死した植物の遺骸は一義的ではない複雑な諸行無常の変化により自然に帰っているようです。

自然に帰る遺骸

蛋白質は人間の生命維持のためのエネルギー源になるばかりでなく、筋肉や皮膚や血管や軟骨や五臓六腑と呼ばれる臓器など種々の器官を形作る材料として極めて重要な物質です。そのため、動物は蛋白質を摂取した後に全て α -アミノ酸に加水分解しますが、 α -アミノ酸が水によく溶ける性質を持っていますから腸で吸収された後、血管を通して各器官に配送され、そこで動物の身体に必要な蛋白質として組み直されます。蛋白質の加水分解と α -アミノ酸の縮合反応による蛋白質の形成は平衡反応で、加水分解酵素やペプチダーゼなどの酵素はこの両方向の反応を触媒する働きを持っています。例えば、血管を通して配送された α -アミノ酸は筋肉にあるペプチダ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 α -アミノ酸が不足すると、筋肉などの蛋白質が α -アミノ酸に加水分解され、より α -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細ります。

人間は牛や豚や鶏などの動物の筋肉などを食用にするために、始めに屠殺して血液を除き、内臓などの各部位を分けます。食用肉となる筋肉の中にはペプチダーゼなどの酵素がまだ残っていますから、肉の中では蛋白質の加水分解が始まります。牛肉は屠殺したての新鮮なものよりも、長時間熟成させて、多少色が赤黒く変色しかけたときに食べごろとされています。これは牛肉の蛋白質がペプチダーゼなどの加水分解酵素により α -アミノ酸に一部分解したために、旨味成分が増しているためと考えられます。栃木畜産試験所では鶏肉も熟成させてから市場に出荷するように指導しています。また、大阪教育大学食物学研究室の竹井教授らは、4℃で牛肉を8～10日、豚肉を3日、鶏肉を6～12日熟成させたときに、旨味成分の α -アミノ酸が最も肉の中に増加すると報告しています。特に、代表的な旨味成分のメチオニンは豚肉を6日間熟成させたときに約3倍まで増加すると報告しています。新鮮な肉は旨味が少なく、長時間熟成させて、肉の中のペプチダーゼにより蛋白質を十分に加水分解してもらい、メチオニンなどの旨味成分が溜まった後が肉の食べごろです。昔からの言い伝えは「食べてすぐ寝ると牛になる」ですが、食肉を化学して導かれた結論は「牛はじっくり寝かせてから食べる」のようです。

このように蛋白質のペプチド結合が加水分解され、 α -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ます。この一連の生体内の反応は蛋白質と水が反応して α -アミノ酸へ分解する加水分解反応と、多くの α -アミノ酸から水が失われて蛋白質になる縮合反応で、いずれも加水分解酵素やペプチダーゼなどの酵素が重要な働きをする平衡反応です。人間の身体の中で起こるこれらの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になります。我が家の格言では「牛を食べると豚になる」となります。

牛や豚や鶏と同じように、人間の筋肉にはペプチダーゼなどの酵素がありますから、栄

養として吸収した α -アミノ酸が血管を通して配送されてくると、新たに筋肉になって行きます。これらの酵素は複雑な分子構造を持っていますが、単なる一種の蛋白質ですから、死後もその化学的性質を失うことはありません。当然、生命活動の停止により血管を通しての α -アミノ酸の供給が停止しますと、人間の遺骸の筋肉の中では、蛋白質の加水分解による α -アミノ酸への分解が始まります。死後に起こるこの分解反応は決して早いものではありませんが、徐々に肉体は加水分解されて水に溶ける α -アミノ酸となって自然に帰ってゆきます。

人間が摂取した肉や豆類などの蛋白質はエネルギーの源になるばかりでなく、筋肉や皮膚や血管や軟骨や五臓六腑と呼ばれる臓器など種々の器官を形作る材料として極めて重要な物質です。同じように他の生物にとっても極めて重要な栄養ですから、肉食動物ばかりでなく多くの生物は肉や豆類などの蛋白質を栄養として摂取し、生命活動を維持しています。結果として動物の遺骸は多くの生物の餌食になる変化として自然の循環系に組み込まれています。人間の遺骸がこの循環系に組み込まれた他の生物により餌食になる変化と、蛋白質中に含まれる加水分解酵素の働きで加速される α -アミノ酸への分解の変化により消滅してゆく過程は、自然の摂理であり複雑な諸行無常の変化です。

時代や地域が異なると人間の遺体の埋葬の仕方も異なり、火葬や土葬や風葬や林葬や水葬など種々の葬祭法に付されて自然に帰されてゆきます。土葬や風葬や林葬や水葬は家族などの精神的な結び付きの強い人々の目に留まらないように、それぞれ土の中や山の上や森の中や海の中に埋葬する方法で、遺体は鳥や獣や虫や魚や多くの微生物の餌食となったり、雨水に溶かされて時間と共に自然に帰ってゆきます。人間は自然を構成する多くの物質の一つに過ぎませんから、死と共にその遺体は自然の循環系に組み込まれて他の物質に変化して行きます。

著者はシェーンブルン宮殿やシュテファン寺院などハプスブルク家の繁栄の面影を見て回るウィーンの観光旅行を楽しみましたが、その折ホーフブルク宮殿の裏手にある代々の王や女王が葬られている寺院の地下室に足を踏み入れました。国威が盛んな時代でしかも死後間もないマリアテレジアの棺が中央に祭られていましたが、古い時代の王や王子や皇女の髑髏が並べられており、壁際には手や脚の骨が薪のように山積みされていました。寺院の地下室は気温が低く比較的乾燥していますから、棺と遺体の蛋白質や脂肪や糖質は生物の餌食になって自然に帰っていましたが、りん酸カルシウムを主体とする骨や歯が白骨として残ってしまったようです。しかも寺院の地下室に並べることのできる棺の数には限りがありますから、埋葬当時は敬われていた王族でも、時代の流れと共に人々の記憶から消え去ってしまった王家の代々の遺体が、自然に帰ることも無く薪のように山積みされる結果になっていました。

明治時代以降の日本では、伝染病の予防の観点から遺体を火葬に付すように法律で定められています。人間の遺体を高温で火葬に付しますと、身体を構成している水も蛋白質も脂肪も糖質も気体の二酸化炭素と水蒸気と二酸化窒素に酸化されて自然に帰りますが、り

ん酸カルシウムの組成を持つ骨や歯は酸化反応も気化もしませんから、遺骨としてそのまま残ります。日本では永年にわたり、このようにして残った遺骨を素焼きの骨壺に納めて墓石の下に埋葬する習慣になっていました。先祖代々の墓は地面に石の柁を置きその上に蓋をするように墓石を乗せたものでしたが、著者の義父の遺骨を埋葬すべく墓を空けましたところ、墓石の下に納骨してあったはずの先祖代々の遺骨も骨壺も全く見当たりませんでした。墓石の下は空気が多少循環し、雨水が漏れて入ることができますから、当然モグラや微生物の侵入も可能です。素焼きは粘土を整形して乾燥し、釉薬をかけることなく高温で焼成したもので、多孔質で保水性に富み壊れやすい特徴を持っていますから、永年の風化により次第に形を失い本来の粘土に戻ってしまいます。遺骨も滲み込んでくる水に溶けて地中に帰っていったものと思われます。遺骨は数十年の間に完全に自然に帰り、全く跡形も無くなっていました。

7. 万物の変化はまさに諸行無常

中性子と陽子と電子の3種の粒子の集合の仕方が変化すれば原子やイオンが変り、原子やイオンの集合の仕方が変化すれば分子の性質や機能が変化します。分子やイオンの集合の仕方が変化すれば物質が変化しますし、物質が変化すれば万物の組織や性質や機能も変化します。このように3種の粒子が集合して地球上の万物が作り出されていますが、その3種の粒子の集合の仕方により万物の性質や機能が発現していると考えられます。

A 子さんが恋人として B 君との付き合いを決心したり、結ばれていた A 子さんと B 君が別れを決心したりするためには、将来の生活の精神的あるいは経済的な安定性を考えなければなりませんし、気持ちの整理をし、家族や周囲のことも考え合わせて種々の障害を乗り越えなければなりません。同じようにこの3種の粒子の集合の仕方が変化する反応も、反応の前後の系 A と系 B のそれぞれのエネルギー的な安定性の違いや、系 A から系 B への反応の途中で乗り越えなければならないエネルギー的に不安定な障害が反応の経過を大きく左右します。A 子さんと B 君の恋愛において大きな障害があるときには決心するのに大きな努力と時間を要するように、系 A からの反応は越えて行かなければならない峠が高ければ大きな活性化自由エネルギーを要しますから、反応がほとんど進行しないほどに極端に遅くなります。逆に、この峠が低ければ活性化自由エネルギーが小さくなり、反応は速やかに進行します。このように遷移状態の峠の高さにより反応の速度が指数関数的に変化しますから、反応の進行は活性化自由エネルギーの大きさに依存します。

また、系 A から系 B の反応の自由エネルギー変化が大きな負の値となる場合には、余ったエネルギーを放出しながら系 A から完全に系 B に変化してしまいます。逆に、系 A から系 B への自由エネルギー変化が正の場合には、エネルギーを供給してやらなければ系 A から系 B へ変化しません。A 子さんと B 君が将来幸せになれると思えば、たとえ障害が大きくて時間がかかろうとも最終的には二人が結ばれるように、系 A から系 B の反応の活性化自由エネルギーが大きな場合には、反応が極端に遅くなりますから反応の完了するまでに長時間を要するようになりますが、反応前の系 A よりも反応後の系 B がエネルギー的に安定で自由エネルギー変化が負の値を持つときには、系 B への反応は必ず進行して行きます。

物理学の基礎となる**熱力学の3法則**のなかには、外界から独立し遮断された閉鎖系では、エネルギーも物質も形態は変化してもその総量を不変とする**エネルギー不滅と物質不滅の法則**が含まれています。また閉鎖系の中では、エネルギーを発散しながら秩序の失われる方向に変化が起こり、逆に秩序高く組織し集合させるためにはエネルギーを必要とすることが、**エントロピーの増大**するように変化が起こるという法則として認められています。全ての系においてエネルギー不滅の法則が成り立ちますから、自由エネルギー変化が負の値を持つ反応は進行と共に余ったエネルギーを放出しますが、ここで放出されたエネルギーを受け取って自由エネルギー変化が正の値を持つ吸熱反応が進行するばかりでなく、熱エネルギーや電気エネルギーなど種々のエネルギーの形態に変化します。物質の持つ自由エ

エネルギーは分子や原子などの構成単位が個々に持つエンタルピーと呼ばれるエネルギーと、その構成する単位が秩序を持って集合し組織するためのエネルギーを加え合わせたエネルギーの総量ですから、構成単位の変化によるエンタルピー変化によってより安定な物質に変化して行きます。また、全ての物質は熱力学の 3 法則に支配されていますから、何らかのエネルギーの供給を受けて初めて秩序を持った物質が形成されます。このエネルギーの供給が得られなければ、エントロピー変化が増大する方向に変化が進行し、物質の持つすべての秩序が崩壊してゆき安定な状態に戻ります。

石器時代には土器や石器が、そして青銅器時代には青銅器が権力の象徴でしたが、鉄器時代になりますと鉄器が権力の象徴として権力者と共に埋葬されました。地球上に満遍なく存在する水や酸素によって石器や土器はほとんど変化しませんし、青銅器も表面が錆びるだけですが、金属の鉄から酸化鉄への変化は自由エネルギー変化が負の値を持っていますし、その変化の活性化自由エネルギーは大きくありませんから、鉄器はかなり短時間に酸化されてしまいます。そのため、数千年を経た現在でも青銅器時代の古墳からは使用や鑑賞に堪える武器や道具が出土しますが、5 世紀頃に作られた古墳から出土する鉄器は単なる酸化鉄の固まりに過ぎません。因みに、福岡市の志賀島で出土した漢委奴国王印は金でできていますから、現在でも黄金色に輝いています。同じような権力を誇示する象徴でも時代により大きく違いがあり、鉄製の象徴は果敢ないものです。

7～8 世紀に建立された法隆寺や東大寺や興福寺は存在を誇示するように、緑青と辰砂を混ぜ込んだ青色と丹色(朱色)の漆の塗料で色鮮やかに塗り上げられていました。また、多くの建物の屋根は表面が緑青により着色した銅板で葺いてありましたから、奈良の都は青や赤に彩られて美しいという意味で「青丹良し」と形容されました。しかし、青丹良しと形容された奈良の都も 1300 年の風雪に晒されてしまいましたから、法隆寺も東大寺も太陽光に晒されていた部分では堅牢な漆の塗料も次第に分解してプラスチックの性質を失い、青緑色の緑青も朱色の辰砂もエントロピー変化が増大する方向に剥げ落ちてしまいました。そのため現在ではこれらの文化財は軒や柱などの木材の生地が露出して、建立当時の色鮮やかな青丹良しの威容は残っていませんが、長年の歴史を感じさせる風格を備えています。長年の時間の経過と共に文化財も熱力学の 3 法則に従って諸行無常の変化をしています。

地球は太陽から膨大なエネルギーを供給されていますが、全く同量のエネルギーを周囲に発散していますから、地球は外界から遮断され独立した閉鎖系と考えることができます。当然、地球は熱力学の 3 法則に支配され、地球全体としてはエネルギー不滅の法則が成り立っています。地球の中では海の水が温められて蒸発し、雲となって移動し雨となって山に降り注ぐエネルギー変化を伴った循環が起こっています。植物は太陽からのエネルギーを吸収して二酸化炭素と水からブドウ糖を生合成して化学エネルギーとして蓄積します。ブドウ糖の形で蓄積されたこの化学エネルギーは全ての生物の組織や秩序を形成するために利用されるばかりでなく、それらの生物の組織を維持するための活力として利用されています。しかし、この生物の組織に支障が起これば組織を維持することができませんから、

エントロピー変化の増大する方向に変化が進行して生物の遺骸は自然に帰ってゆきます。

人間も生物の一種に過ぎませんから、ブドウ糖の形で蓄積された化学エネルギーを吸収して子孫という新たな組織を作り、命を全うしますが、組織が支障をきたせば健康を害することになり死に至ります。死と共にエントロピーの増大の法則に従い、人間の遺体も最も安定な二酸化炭素と水の状態に変化して自然に帰ってゆきます。往時の支配者が権力を誇示するために作った古墳や神社仏閣などの文化財も、人為的にエネルギーを加えて作り上げたガラスやプラスチックなどの物質も熱力学の 3 法則に従い最も安定な状態の物質に次第に変化して行きます。このように熱力学の 3 法則に従って、万物を構成する全ての物質は自然にあるいは人為的にエネルギーの供給を受けて形作られ、また他の組織を持つ物質に変化して行きます。これぞまさに**諸行無常の変化**です。

索引

あ

R-型71, 72
 Einstein 35
 アクチニド金属元素 35
 アセタール結合 45
 アセチル補酵素 65
 アデニン73, 74
 アミド 45
 アミド結合 45
 アミノ酸45, 63, 64, 82
 アルコール 45
 α 壊変25, 31
 Arrhenius 18

い

イオン結合35, 37, 39, 47
 異性化 65
 イノシン酸74, 76
 陰イオン35, 37
 インク 43

う

宇宙線23, 29, 39
 漆47, 48, 49, 50, 86
 運動エネルギー51, 52, 54, 56

え

AMP74, 76
 ATP65, 67
 エーテル結合 45
 液体51, 52, 53, 54
 S-型71, 72
 エステル45, 78
 エステル結合 65
 NADP^+ 61, 66

NADPH 61, 62, 65, 67, 80
 エネルギー不滅 16, 85
 塩基性 63
 エンタルピー 16, 17, 18, 20, 51
 エントロピー16, 17, 18, 20, 26, 51, 52, 53,
 54, 59, 85, 86, 87

お

オプシン68, 69
 織物 43

か

蚕 45
 回転異性化69, 70
 解糖 67
 壊変反応 26
 界面活性剤 64
 化学時計 30, 31, 72
 可逆反応 12, 20, 21
 核酸塩基 73
 核分裂 25, 29, 31, 32, 33
 核分裂反応系 29
 可視光線61, 69
 加水分解 63, 64, 68, 82
 加水分解酵素 64, 82
 活性化エネルギー 19, 20, 60
 活性化エンタルピー 18, 19, 20
 活性化エントロピー 18
 活性化自由エネルギー .. 18, 19, 20, 21, 24,
 25, 26, 40, 41, 42, 59, 60, 61, 72, 80, 81,
 85, 86
 ガラス56, 57
 ガラス状 57
 ガラス状態 54
 ガラス転移温度 56

カリ明礬	43
還元	61, 62, 65, 67, 80
γ 壊変	25

き

気化	52, 53
幾何異性体	69
希ガス元素	35
気化熱	53
気体	18, 39, 40, 41, 51, 52, 54, 83
気体定数	18
Gibbs	17
キモトリプシン	64
吸収	69, 83
吸着	43
吸熱反応	17, 18
凝縮	53
競争反応	9, 10, 16, 17, 20, 22
共役	69
共有結合	35, 37, 38, 39, 47, 51, 58

く

グアニン	73, 74
Coulomb	35
クーロン力	37
クエン酸サイクル	66, 67
グルタミン酸	76

け

珪砂	58
結合エネルギー	37, 51
結合角	55, 56
結合距離	51, 55, 56
原子核	24, 25, 26, 27, 29, 31, 33, 34, 35, 37
原子間距離	51
原子爆弾	31
原子崩壊	5

元素記号	35, 36
------------	--------

こ

光合成反応	61
抗酸化剤	76, 77
酵素	48, 63, 64, 65, 66, 68, 70, 71, 72, 73, 74, 76, 77, 78, 79, 81, 82, 83
高尿酸血症	77
高分子化合物	45, 57
固体	51, 52, 53, 54
コルチゾン	78
コレステロール	60, 63, 77, 78, 79
こんがらかる	56, 57

さ

最外殻	35, 37
最外殻電子	35
錯塩	43
酸化	65
酸化反応	39, 40, 41, 42, 44, 48, 63, 65, 66, 73, 78
酸化分解	61, 62, 65, 74, 80
3重結合	37
酸性	63, 64
酸素	45
酸素原子	34
3態	51, 54

し

GMP	74, 76
σ 結合	37, 38
脂質	63, 68, 70
cis	69
質量数	24, 25, 26, 27, 29, 31, 32
シトシン	73, 74
示差走査熱量計	53, 54, 55
ジメチルアリルピロりん酸	78

自由エネルギー.....	17, 18, 20, 60
周期表.....	35, 36
重合.....	46, 48, 55, 78, 80
重合度.....	55
重水素.....	29
縮合.....	62, 64, 66, 67, 82
Schrödinger.....	35
消化酵素.....	64
諸行無常 .. 0, 4, 5, 8, 16, 22, 23, 33, 42, 45,	
47, 50, 57, 59, 70, 72, 81, 83, 85, 86, 87	
触媒 .. 10, 11, 16, 17, 20, 22, 64, 67, 81, 82	
触媒反応.....	10, 11, 16, 17, 20, 22
女性ホルモン.....	78
新陳代謝.....	30, 70, 71, 72

す

水酸イオン.....	64
水酸基.....	42, 43
水蒸気.....	53
水素原子.....	24
ステロイド.....	78

せ

静電引力.....	51
静電的な引力.....	34
セルロース.....	45
遷移金属元素.....	35
遷移状態.....	18, 20, 59, 85
染色.....	43

そ

塑性.....	45, 57
---------	--------

た

褪色.....	43
太陽系.....	34
多段階反応....	12, 14, 15, 16, 17, 20, 22, 26
脱水.....	66

脱炭酸.....	66
炭化水素.....	63
炭化反応.....	80, 81
単結合.....	37, 38, 69
炭酸.....	67
胆汁酸.....	78
男性ホルモン.....	78
炭素＝炭素 2 重結合.....	38, 46
炭素鎖.....	56
炭素－炭素単結合.....	38, 46, 47, 55
蛋白質.....	45, 60, 63, 64, 65, 82

ち

逐次反応.....	14, 15
チミン.....	73, 74
中性子 . 4, 5, 16, 24, 25, 26, 29, 30, 31, 32,	
33, 34, 85	

て

出会いの反応5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 14, 16,	
17, 20, 21, 22, 32, 39, 40, 42, 44, 46, 61	
DNA.....	73
デオキシリボース.....	73
鉄タンニン錯塩.....	43
テルペン類.....	78
転移温度.....	54, 55, 56, 57
電荷.....	24, 34
典型金属.....	35
電子4, 5, 16, 24, 25, 26, 29, 34, 35, 36, 37,	
47, 51, 85	
電磁波.....	25, 29, 39, 58, 59, 61

と

同位元素.....	24
糖質.....	63, 68, 70, 80, 81, 83
trans.....	69
トリテルペン類.....	78

に

2 重結合	37, 38, 66, 69
乳化	64
Newton	34
尿酸	76, 77

ね

熱エネルギー	54, 55
熱力学	57
熱力学の 3 法則	16, 20, 22, 85, 86
燃焼熱	40, 41, 42, 68, 81
粘性	45, 52, 54, 56, 57
年代測定	30

の

濃度 6, 7, 10, 11, 12, 14, 15, 22, 39, 42, 46,	77
--	----

は

π 結合	37, 38
媒染	43
白内障	72, 73
波長	25
発熱反応	17
半減期	26, 27, 29, 30, 31, 32, 33, 60
反応座標	18, 20
反応速度定数	6, 18, 20
万有引力	34

ひ

光異性化反応	69
非金属元素	35
ビタミン A	68, 70, 72
ピルビン酸	66
ピルピン酸	65, 67
頻度因子	18, 20

ふ

van der Waals 力	51
付加	66
沸点	45, 52, 53, 57
ブドウ糖	45, 60, 61, 62, 65, 67, 68, 80
プラスチック	45, 57
プリン塩基	74, 76, 77
分子 4, 16, 24, 29, 34, 39, 40, 41, 42, 45, 46,	47, 48, 51, 52, 53, 54, 55, 56, 57, 61, 65,
67, 68, 69, 73, 78, 79, 80, 83, 85, 86	
分子間力	51, 52, 53, 54, 57, 59
分子式	55, 61
分子量	55, 56

へ

平衡状態	12, 13, 20, 21, 30, 72
平衡定数	13, 20, 21
平衡反応 12, 13, 15, 17, 20, 22, 46, 60, 64,	71, 82
β 壊変	25, 31
β - カロチン	70
ペプチダーゼ	82
ベンゼン	42
ベンゼン環	46, 47

ほ

Bohr	34
放射壊変	27
放射能	5, 25, 26, 27, 28, 30, 33
補酵素	65, 66, 67
補色	61
ポリエチレン	46
ポリスチレン	55, 56, 57

ま

摩擦力	57
-----------	----

み	
水の状態図	53

め	
メチオニン	82
メバロン酸	78
Менделеев	35

も	
網膜	68, 69, 72
木綿	43
モル	62, 66, 67, 68

や	
夜盲症	68, 70

ゆ	
融点	45, 52, 53, 54, 55, 57
誘電率	35
誘導期	11, 15, 42
油脂	63

よ	
陽イオン	35, 37
溶液	60, 63
溶解度	77
陽子 4, 5, 16, 24, 25, 26, 29, 30, 31, 34, 35,	

36, 85	
溶媒	60
葉緑素	61

ら	
ランタニド金属元素	35

り	
律速段階	15, 26
流動性	54
臨界点	11
りん酸	78

れ	
励起状態	69
レチナール	68, 69
連鎖反応	11, 16, 17, 20, 22, 29, 31, 42

ろ	
緑青	49, 50, 86
ロドプシン	68, 69

わ	
別れの反応 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14,	
15, 16, 17, 19, 20, 21, 22, 23, 26, 39, 60,	
72	