分子の人相を化学する

Ver.1.0.0

鹿島　長次

(2010.10)

目次

1. まえがき 3

太さで変わるうどんやパスタの食べ方 3
人相は性質を示すのでしょうか? 5

2. 原子、イオン、分子の人相 8

原子の人相は丸顔 8
イオンの人相も丸顔 11
結合により安定化する原子 14
テトラポットのようなメタンの顔 16
原子を平面上に固定する 2 重結合 19
正 6 角形のタイルのようなベンゼン環 22

3. 安定な異性体の顔になる分子 24

物質の持つエネルギーは 2 種類 24
天秤のように鋭敏に傾く系の平衡 26
百面相を持つ鎖状分子 27
峠を越さねば先へは進まない 29

4. 分子の顔で決まる物質の固と液と気の状態 34

物質の状態を左右する分子間力と運動エネルギー 34
地球から逃げ去った小さな分子 36
水は他に例を見ない変わり者 39
高い融点を示す丸顔の分子 43
0℃では凍らない海の水 45
変な顔を持つ分子の研究 49

5. 液体と固体の性質を示す液晶 52

液晶になり易い棒状と盤状の顔の分子 52
共有結合はイオン結合性を兼ね備えている 55
液晶中に整列した分子が映す画像 58

6. 長い長い顔の分子で作るプラスティック 61

チーグラーの粗雑な実験が大発明に 61
長い顔の分子は分子量も不明確 64
顔が長くなると変わる分子の並び方 66

絹は蚕の身を護る大切な衣服 70
分子の絡みをたすける横顔の凸凹 73

7. 右の実体と異なり右の鏡像と同じ左の実体 77

右と左が取り巻く日常生活 77
右の顔の分子と左の顔の分子 80
右に磁場を持つ光と左に磁場を持つ光 82
生物は素材も顔も能力も一方のエナンチオマー 86

8. 生体内反応をつかさどる分子の顔 89

風邪薬の顔、抗生物質の顔、覚醒剤の顔 89
顔が似ていれば顕れる麻薬の性質 93
生体内反応の違いを巧みに利用したサルファー剤 95
消化酵素の口の中で蛋白質からアミノ酸へ 98
ＤＮＡの情報を伝える頑固な顔の 4 種の記憶素子 101

9. 物質の性質を占う分子人相学 106

索引 110

1. まえがき

太さで変わるうどんやパスタの食べ方

象のように大きな物から米粒のように小さな物まで種々の大きさの物が身の回りを包んでいます。また、丸い物、長い物、尖った物、平らな物、コロコロした物、穴だらけの物など様々な形の物で囲まれています。象と呼ばれる動物の中でも、アフリカゾウのように現存の陸生動物中で最大の体高 3m以上の身体を持つ灰黒色の分厚い皮膚に被われている哺乳動物もいますが、穀象虫のように濃黒褐色で、胸部背面に小さな粒が密に並ぶ体長3㎜ほどの昆虫で貯蔵穀類を食い荒らす小さな動物も知られています。

著者が家族と一緒に好んで楽しむジグソーパズルは厚紙で裏打ちされた 1 枚の絵あるいは写真を 100～5000 の紙片に分け、ばらばらにしたものを再び組み合わせてゆく遊びです。このそれぞれの紙片は図 1－1 に示すように長方形に似た形ながら各側辺に複雑な凸部や凹部があり、それにより隣の紙片とピッタリ噛み合い符合するようになっています。側辺が 10 種類の様式を持っているとすれば長方形の紙片では 10000 の形が可能になりますから、それらの紙片が良く似た形の紙片であっても、同じ絵と形をした紙片は他に全くありません。そのため、1000 の紙片に分けられている平均的なジグソーパズルでも 1 枚の絵に組み上げるまでに 100 時間ほどの長時間にわたり楽しむことができます。

ジグソーパズルは平面状の紙片を並べる遊びですが、壁にタイルを張ったり歩道に石を敷き詰める工事のような平らな板を並べる時にも、板の形や大きさが大きく影響を与えます。不揃いの形のタイルや敷石では目地が通らず隙間が大きく空いてしまいます。また、そのような不揃いの形のタイルや敷石を隙間無く敷き詰めるためには、ジグソーパズルのように非常に長時間を要します。正 3 角形と正方形と正 6 角形の板はそれぞれの辺の長さが等しく内角が 360 度の約数になっていますから、無限の広がりを持って平面的に容易に並べることができますが、正 5 角形や円形などでは隙間なく並べることが出来ません。そのためタイルや敷石などは一般に規格の辺の長さの正 3 角形や正方形や正 6 角形に統一されていて隙間なく並べられるようになっています。形による個性はタイルに求められる本質的な性質ではなく、かえって不利な性質となりますから、大きさの不揃いを減らして、形を統一することにより商品の形による個性

図1－1 大きなジグソーパズルの一部分

を小さくしています。

タイルや敷石と同じように野菜も味や風味でなくその姿や形で商品価値が変わることがあります。著者が親しくしている農家のおばさんが夏の盛りに道端で売っているどの胡瓜も大きさが不揃いで丸く曲がっていますが、新鮮で瑞々しく胡瓜本来の味と香りを持っています。曲がった胡瓜は大きな箱に少量しか収納できませんから産地から都市部の店頭まで輸送する時に当然輸送費が嵩み、店頭価格が割高になってしまいます。そのため味や風味などの食品としての価値では全く遜色がないにもかかわらず、曲がったり大きさの不揃いな胡瓜はその形が産地での商品価値を低くしています。また、育ち過ぎたり熟れ過ぎて大きさが揃わずひび割れの入ったトマトを二束三文の値段で分けてくれます。見かけや大きさが不揃いなために市場での商品価値は下がりますが、この二束三文のトマトは完熟していますから味も香りも一段と優っています。現代の流通機構の社会では食品に求められる色や味や香りなどの本質的な価値が同じでも、形による個性の強い商品はその商品価値が低く見做されます。

逆に形による個性や性質が極めて重要になる場合もあります。例えば、どの小麦粉もあまり差があるようには思えませんが、それぞれ好みの料理により世界中で種々の形に固めて食べています。日本人は小麦粉を水で練って出し汁の中で加熱して固めて水団として食べることもありますが、細く伸ばしてうどんや冷麦や素麺などの麺類にして食べる方が多いように思います。讃岐うどんは比較的太い形をしていますから浸け汁と絡み難く濃い味の浸け汁が似合いますが、秋田の稲庭うどんは多少細くなり、名古屋のきしめんは平たく伸ばしてありますから味が絡み易くなっています。さらに、冷麦や素麺は非常に細く伸ばしてありますから、料理の仕方も食べ方もうどんとかなり異なり、澄し汁などの薄味の汁と共に食べます。同じような形による違いがイタリヤのパスタにも見られます。細い紐と言う意味のスパゲティーは 1.0～2.0mm の太さですが太い物はクリームソースやミートソースのように濃厚なソースによく合いますし、細い物はあっさりしたソースやボンゴレスープとよく合います。さらに細いスパゲティーは冷製のパスタに良く用いられています。また、きしめんのような平打ち麺はフェットチーネと呼びカルボナーラなどの濃厚なソースとよく合います。小麦粉から作られている同じような麺類でも、このように形により表面積が変化するために味の付く性質が異なりますから、その形に適した食べ方が生まれてきます。

インドや中央アジアでは、昔から小麦粉を水で練って薄く延ばし、醗酵することなく高温で焼いたナンが主食として広く食べられていました。このナンは口当たりが重く、味が濃く香辛料の強いカレーなどによく合います。ナンがヨーロッパに伝播する過程で酵母やイーストを加えて発酵するようになり、二酸化炭素でスポンジ状に泡を入れたパンに変化して行きました。ナンの 3～5 倍の大きさにまでふっくらと軽く膨れたパンに対してよく合う副食も異なり、バターがよく合います。麺類の形にした場合には、一回の食事で著者は小麦粉を平均的に 100g 程食べますが、パンの場合には 50g ほどしか食べられません。同じ

小麦粉を食べる時にも形の違いにより著者の胃が満足する量が違ってきます。ちなみに一回の食事で著者が食べるお米の量は約 75g です。

人相は性質を示すのでしょうか?

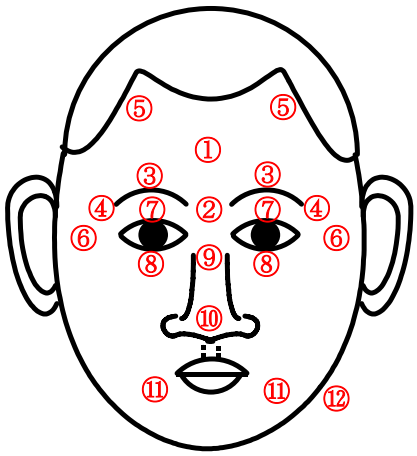
高原の森の中を散策することが著者の最近の楽しみになっています。多くの鳥や獣が夜になると動き回っているようで、カンジキを足につけて雪の朝を歩く時には思わぬ発見をすることが出来ます。縦に 2 つと横に 2 つが交互に続く足跡は野ウサギ、一直線に続く足跡は狐の散歩道です。リスは 4 つの肉丘の小さな足跡を残しますが、木に登ってしまうためか途中から全くなくなってしまいます。雪の中を歩き回る雉や山鳥は三又に割れた細く小さな足跡を残します。猪が出没した後には大きく雪を蹴散らした場所から長さ 5cm ほどの蹄の跡が続いて残ります。探偵気分で足跡をたどってゆくこともありますが、プッツリと消えてしまったり崖の下に飛び降りたりして未だ野生動物の棲み処を突き止めるに至っていません。

著者が雪の中に残された足跡を追跡して動物の挙動を考えるように、日本の警察も足跡を調べて泥棒の挙動を調べたり、事件の証拠に利用しています。しかし、下駄や靴を履いて歩き回っていますから、足跡は人間の本来の個性の情報をあまり正確に与えません。逆に、2 足歩行のために手のひらをあまり傷付けることがありませんから、個々の手のひらの形は生まれつきの個々の性質の情報を与えてくれます。手に 10 本と足に 10 本の合計 20 本の指がありますが、その指の腹には指紋と呼ばれる模様が付いています。手の指紋に限ってもみても、渦巻状の線で構成されている渦状紋や渦を巻かず弓なりになった線のみで構成されている弓状紋の他に、中心には蹄の形の渦を持ち外側で弓なりの線で構成されている蹄状紋があり蹄の流れる方向により右蹄状紋と左蹄状紋があります。日本人は約 50%の渦状紋と約 40%の蹄状紋の指紋を持っていますが、その線の形や大きさなど指紋の模様は千差万別ですから、人間の生来の個性と考えることが出来ます。ある人をその本人であると確かめて証明することを認証と言いますが、日本の警察の技術的な発達により、近年では別人の指紋なのに同一指紋と認識してしまい、誤った認証をする率（誤受入率）は実測で 10 万分の 1 程度となっています。しかし、2009 年 12 月に指紋を変造して日本に不法に再入国していた中国人女性が逮捕されたそうで、指紋のような生来の個性でも局部的に変えることが可能になっています。

直接本人と面接するときには人相や身体の形の他に癖や表情などの動的な変化により容易に認証することが出来ます。しかし、防寒のために分厚い衣服を着用し、帽子を被り、マスクで顔の半分以上覆っていますから、春先の花粉が多く飛ぶ季節には眼を見張るような美人と人相の悪い凶悪犯をほとんど見分けることが出来ません。欧米では本人の名前の署名を筆跡鑑定することにより、また日本では捺印することにより本人認証がなされてきました。しかし、近年になって電話やカメラやコンピューターなどの機械が中間に介在して本人を認証することが多くなってきましたので、従来の認証方法ではしばしば誤認や偽

造などの問題が発生します。例えば、「オレ!オレ！‥‥」と電話で喚いて大金を詐取する事件が多発していますが、この詐欺事件は被害者が加害者を声によるあやふやな確認と認証だけで信用してしまったことが基になっています。人間の生来の個々の性質と思われる指紋を警察や法務省ではその本人認証あるいは相手認証のために用いてきましたが、指紋の採取がかなり煩雑で手袋をすることにより不可能になります。その上、指紋の変造が可能になってきましたから、指紋の他に掌紋や筆跡などの形による個性の他に声紋や血液型や DNA などの種々の個性を利用して本人と別人とを区別する認証の方法が用いられています。金融機関で多く設置されている現金自動預け払い機（ATM）は暗証番号により利用者本人の認証をしていますが、認証番号を忘れたり他人に漏洩する事故が起こります。金融機関のほかに多くの企業では企業秘密や軍事機密や危険な物質を安全に管理するために、関係者の本人認証に指紋や掌紋や眼の虹彩の形や人相など利用者の身体的な形の個性を利用する方法が開発されてきました。

人間の顔や身体の形は人間の個々に生まれつき与えられている性質で完全に同じ物はありませんが、太古の昔から人間の顔や身体の形の類型と性質の類似性の間に何らかの関連性があるのではないかと考えられてきました。この考えが基礎になって、古くインドで発祥した手相は掌に刻まれた皺や各部の肉付きの具合などを観察し、ある典型的な形が認められれば、それがその人の性格などに関する情報を示していると解釈するものです。また、人相学では図 1−2 に示すように十二宮と呼ばれていますが、顔の輪郭ばかりでなく額や眉間や眉や眼や鼻や頬などの顔の各部分の形やしみや皺や傷などの大きさや釣り合いからその人の過去、現在、未来まで推定しています。しかし身体の形の類型と性質の類似性の間に明確な科学的相関性が未だに見出されていないために、手相や人相はあまり合理性を具えるものと認められていませんが、しばしば何らかの助言を求めたいと考えている人々に示唆を与えたり、あるいは何らかの着想の元になったりしています。



① 官禄宮
② 命　宮
③ 兄弟宮
④ 福徳宮
⑤ 遷移宮
⑥ 夫妾宮
⑦ 田宅宮
⑧ 男女宮
⑨ 疾厄宮
⑩ 財帛宮
⑪ 奴僕宮
⑫ 相貌宮

図1−2　人相の十二宮

物質はイオンや分子が集合して構成されていますが、約 200 年前に Alchemy（錬金術）から Al の接頭語が取れて Chemistry（化学）に進化して以来、約 5 千万種類のイオンや分子の性質が現在まで調べられています。その 200 年の間には、イオンや分子の大きさや形もある程度調べることができるようになって来ましたので、物質の性質とイオンや分子の

形との関係を考えることができるようになって来ました。最も小さなヘリウムや水素分子と比較すれば、蛋白質やポリエチレンなどの巨大分子は全く異なった性質を持っています。同じような大きさの分子でも丸っこい分子と長く伸びた分子では固体になる温度が違ってきます。ダイヤモンドや金属は分子の概念さえ当てはまらない原子の集合体ですから、イオンや分子の形を考えることができない物質もあります。化学の研究者や化学の専門書は原子とイオンと分子をそれぞれ個々に厳密に定義していますが、原子が単独で存在するときには単原子分子として考えますし、イオンは電荷を持った分子と考えることもできます。本書が専門書とは程遠い読み本ですから、原子とイオンと分子を区別せず全て分子として取り扱うことにします。

曲がった胡瓜の商品価値が低くなり、麺類の食べ方がその太さで変わるように、物質を構成する分子も形で性質が異なっているのではないでしょうか。また、指紋や掌紋が個々に異なるように、それらの分子も大きさや形により個性があるのではないかと思われます。言い換えれば、分子の人相や容姿を調べればその分子が構成する物質の性質を推し測ることができ、分子の指紋を調べればその分子を認証することが出来るのではないでしょうか。

本書では人相占いのように、日常生活を取り巻く種々の物質を化学の知識を織り交ぜながら調べて、その物質の性質と物質を構成する分子の大きさや形などの顔付きの間にどのような関係があるか独善的に見てゆこうと思います。さらに、分子の顔付きを調べるように、生物にとって重要な遺伝や睡眠などに関与する種々の成分の働くからくりを分子の顔付きを通して化学的に考えてみたいと思っています。日常生活を取り巻く種々の分子は個々に大きさや形の特徴を人相や手相や指紋のように持っていますから、そのような分子の人相や手相や指紋が影響する物質の性質を考えることで、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おります。また、逆に分子の大きさや形などの顔付きに関する化学的な技術や知識が日常生活を豊かにする新たな物質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. 原子、イオン、分子の人相

原子の人相は丸顔

地球上の全ての物質は約 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 種の微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気的に中性で、電子の 1836 倍の質量を持つ陽子は正電荷を帯びています。電子の質量が陽子や中性子と比較して無視しうるほどに小さく、陽子と中性子は硬く結び付いて原子核を構成しています。Bohr はこのような重くて小さな原子核と軽くて大きな電子の存在する領域を持つ原子の構造が太陽とその周囲を惑星が周回している太陽系に類似する点が多くあることに着目して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 2－1 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型を考えました。

表 2－1　太陽系とネオン原子の比較

		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

Coulomb によると距離 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} は真空中の誘電率を ε_0 とするときに式 2－1 で示すことができますから、これらの粒子は電荷が大きく距離が近いほど強く引き合ってエネルギー的に安定化します。Bohr の原子模型で周回している電子がこの関係式で表されるエネルギーを持っているとすれば、原子核に近い軌道の電子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ませんでした。その後、Schrödinger や Einstein よって確立された量子力学により、原子核の周囲に存在する電子の挙動が式 2－2 に示す半径 r_n の軌道に式 2－3 に示すエネルギー E_n を持って原子核に捉われていると合理的に説明されました。ただし、h は Plank の定数、m は電子の質量、e は電子の電荷を意味する定数です。また、z と n はそれぞれ原子核に含まれる陽子の数と電子が動き回っている軌道の主量子数ですが、これらの変数は正の整数ですから、軌道半径 r もエネルギー E_n も不連続に段階的に変化します。

$$E_{ij} = -\frac{Q_i Q_j}{4\pi\varepsilon_0 r_{ij}} \qquad \text{式 2－1}$$

$$r_n = \frac{\varepsilon_0 h^2}{\pi m e^2} \cdot \frac{n^2}{z} \qquad \text{式 2－2}$$

$$E_n = -\frac{m e^4}{8\varepsilon_0^2 h^2} \cdot \frac{z^2}{n^2} \qquad \text{式 2－3}$$

この量子力学による原子模型によれば、電子が動き回っている軌道の半径とエネルギーは式 2－2 と式 2－3 で表されますから、主量子数の小さな順に不連続に段階的に原子核に近い半径の小さな内側の軌道から 7 段階におおよそ順番に詰まっていきます。個々で原子に属する電子が入ることの出来る軌道の数は主量子数の 2 乗となり、主量子数 1 から順に 1、4、9、16、25、36 となります。駄菓子屋で売っている変玉のように層状に重なった原子の各軌道に 2 個ずつの電子が入るとその軌道は充足し安定します。そのため、主量子数 1 から 2、8、18、32、50、72 個の電子が入れるだけの許容量を持っています。しかし、最も外側の主量子数の軌道に分布する最外殻電子が主量子数 1 では 2 個、それ以外では 8 個まで入ると主量子数が 1 増加して次の外側の軌道に電子は順次詰まってゆきます。

主量子数が 1 と 2 の場合にはそれぞれの軌道が電子で充足されてから主量子数が 1 増加して次の軌道に電子は順次詰まってゆきますが、主量子数が 3 以上では、軌道が電子で完全には充足されないままに主量子数が 1 増加して外側の軌道に電子は詰まってゆきますから、内側に電子の充足されていない軌道が隙間の空くように残ってしまいます。主量子数が 1 増加した外殻の軌道に 2 個の電子が入ってから、隙間を埋めるように内殻の軌道に順次電子が充足されてゆきます。このように内殻の軌道に電子が充足してゆく一連の元素を遷移金属元素と呼び、元素の性質が互いに類似します。このことから、最外殻電子の数は 1～8 までしかありませんし、元素の性質も大まかには 8 種類しかありません。このような元素の性質と陽子の数との間に見られる規則性を Менделе́ев（メンデレーフ）は周期表にまとめました。しかし、遷移金属元素の性質にも個性がありますから、これらの元素は一

表 2－2　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 Bd 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

括してしまうことが不適当と思われました。そのために、現在では化学の研究に表 2－2 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。

このように、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。原子の形と大きさは最外殻電子が運動する軌道の形ですから、その主量子数と陽子の数で規定される半径を持つ球と考えられます。主量子数 1 の軌道上に最外殻電子を持つ水素やヘリウムは最も小さな球であり、陽子数が多く主量子数 7 の軌道上に最外殻電子を持つウラニウム原子はトリウム原子などとともに最も大きな球の形をしています。つまり、原子の人相は全て丸顔ですが、原子の種類により顔の大きさが若干異なります。

イオンの人相も丸顔

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。電子は負電荷を持つ微粒子ですから、原子から電子が失われれば全体として正電荷を帯びた陽イオンになりますし、原子に電子が取り込まれれば全体として負電荷を帯びた陰イオンになります。原子が集合した分子においてもそれぞれの原子には陽子と同じ数の電子が存在していますから、分子全体では電荷を持っていませんが、分子から電子が失われた時には分子は部分的あるいは全体的に正電荷を帯びますので、このようなものも陽イオンと呼びます。逆に分子に電子が取り込まれる時には分子が負電荷を帯びますので陰イオンと呼んでいます。

原子核に捉われている各電子はそれぞれ主量子数 n と陽子数 z を変数とする式 2－3 で定義されるエネルギーE_nを持っていますから、このエネルギーE_nを電子に与えれば原子核からのしがらみを断ち切って電子は無限の彼方に飛び去ってゆきます。主量子数 n の小さな内側の軌道の電子は原子核に強く引き付けられており、主量子数 n の大きな外側の軌道の電子は弱い力で結び付けられています。そのために主量子数の小さな順に不連続に段階的に原子核に近い内側の軌道から 7 段階におおよそ順番に詰まっていきます。当然、最も外側の主量子数の軌道に分布する最外殻電子は小さなエネルギーで原子から引き離されてしまい、1 価の陽イオンとして正電荷を帯びてきます。さらに、大きなエネルギーを与えますと、この 1 価の陽イオンも電子を放出して 2 価の陽イオンになります。原子や陽イオンから電子を引き離すために要するこのエネルギーE_nはイオン化エネルギーといい、種々の元素のイオン化エネルギーを表 2－3 に掲げておきますが、この値が小さいほど原子やイオンは電子を放出し易すいことを意味します。表 2－3 に示すようにアルカリ金属元素の Li と Na と K と Rb は最外殻電子を 1 個しか持たず、同じ主量子数の元素としては Z の値

表 2－3　主な金属元素のイオン化エネルギーE_n (kcal/mol)

原子番号	元素	最外殻電子		$M \rightarrow M^+$	$M^+ \rightarrow M^{2+}$	$M^{2+} \rightarrow M^{3+}$
		主量子数	電子数			
1	H	1	1	319		
3	Li	2	1	127	1769	2863
4	Be	2	2	219	426	3597
11	Na	3	1	121	1106	1661
12	Mg	3	2	180	352	1873
13	Al	3	3	141	440	665
19	K	4	1	102	744	1092
20	Ca	4	2	144	278	1197
21	Sc	4	2	154	301	579
22	Ti	4	2	160	319	648
23	V	4	2	158	345	695
24	Cr	4	1	159	390	728
25	Mn	4	2	175	369	752
26	Fe	4	2	185	388	744
27	Co	4	2	185	406	793
28	Ni	4	2	179	426	844
29	Cu	4	1	181	475	891
30	Zn	4	2	221	420	940
31	Ga	4	3	141	444	718
37	Rb	5	1	98	643	1104
38	Sr	5	2	134	258	1010

が最も小さいために小さなイオン化エネルギーを示しますから、1 価の陽イオンになり易いことが分かります。しかし、アルカリ金属元素の 1 価陽イオンはその主量子数の軌道の電子を既に持っていませんから、2 個目の電子を放出して 2 価陽イオンになるためには、主量子数の小さな内殻軌道から電子を放出しなければならず、大きなエネルギーE_n を要します。同様に、Mg や Ca や Sr などのアルカリ土類金属元素と Al や Ga などの土類金属元素は外殻電子を容易に放出して、それぞれ 2 価陽イオンと 3 価陽イオンになりますが、さらに多くの電子を放出するためには内殻電子の放出による大きなイオン化エネルギーE_n を要します。

原子から最外殻電子を引き離して陽イオンになるときにはイオン化エネルギーを要し

ますから、逆に陽イオンが外から電子を受け取って元素に戻るときにはイオン化エネルギーに相当するエネルギーを放出します。同じように原子が外から電子を受け取りますと陽子の数よりも電子の数が多くなりますから負電荷を持つ陰イオンになり、そのとき式2－3に相当する電子親和力と呼ばれるエネルギーを放出します。種々の元素の電子親和力を表2－4に掲げて起きますが、この値が大きいほど放出するエネルギーが大きいので陰イオンになり易すい性質を持っています。式2－3から明らかなように、主量子数が小さな原子ほど放出するエネルギーが大きくなりますから、より陰イオンになり易い傾向を示します。アルカリ金属は同じ主量子数を持つ元素の中では最も陽子の数が少ないので放出するエネルギーが小さく、陰イオンになり難い性質を示します。

表2－4　元素の電子親和力(kcal/mol)

元素	電子親和力	元素	電子親和力
H	0.0	P	17.7
He	0.0	S	48.0
Li	14.3	Cl	83.1
Be	-57.6	Ar	-8.4
B	5.5	K	11.5
C	29.4	Ca	-37.3
N	0.0	Ga	8.6
O	33.7	Ge	27.7
F	78.4	As	18.4
Ne	-6.9	Se	46.6
Na	12.7	Br	77.4
Mg	-55.4	Kr	-9.3
Al	11.9	Rb	11.0
Si	28.7	I	70.5

最外殻電子を7個持つFやClやBrやIなどのハロゲン元素は同じ主量子数を持つ元素のなかで陽子数zが大きいために大きなエネルギーを放出しますから、陰イオンになり易い性質を示します。8 個の最外殻電子を持つ希ガス元素はその軌道に入れる電子の許容量を満たしていますから、新たに外から電子を受け取る場合には主量子数が増加してしまい、電子親和力が負の値を示します。このことは希ガス元素が陰イオンになるためには逆にエネルギーを要しますから、ほとんど陰イオンにならないことを意味しています。このように同じ主量子数を持つ元素では陽子数が小さく最外殻電子の数が少ない元素ではイオン化エネルギーも電子親和力も小さいので、陽イオンになり易い性質を示します。また、陽子

数が大きく最外殻電子の数が多い原子ではイオン化エネルギーも電子親和性も大きいので、陰イオンになり易い性質を示します。さらに、希ガス元素ではイオン化エネルギーが極端に大きく、電子親和力が負の値を示しますから、陽イオンにも陰イオンにもなりません。

まとめると、原子のイオンへのなり易さは中心の原子核ではなく、主に周囲に広く分布する電子の状態に影響されます。特に最外殻電子の数が元素の性質を決定付けますから、Менделе́ев（メンデレーフ）が見出した元素の性質と最外殻電子の数の相関性から導いた表2－2の周期表が合理的に説明できます。元素から電子が引き離されて陽イオンになるときには最外殻電子は失われますが、内殻の軌道には電子が充足していますから、ナトリウムイオン(Na^+)やカルシウムイオン(Ca^{2+})のような陽イオンの人相は原子と同じように丸顔と考えられます。逆に、最外殻の軌道に電子が取り込まれても軌道の形は変わりませんから、塩素イオン(Cl^-)や臭素イオン(Br^-)のように原子が電子を取り込んで生じる陰イオンの人相も丸顔に相違ありません。

結合により安定化する原子

原子はその主量子数の2乗に相当する数の軌道を持っていますから、主量子数1から順に1、4、9、16、25、36個の軌道を持っています。原子の各軌道に2個ずつの電子が入るとその軌道は充足し安定しますが、最も外側の主量子数の軌道に分布する最外殻電子が主量子数1では1個、それ以外では4個の軌道を充足しますと主量子数が1増加して次の外側の軌道に電子は順次詰まってゆきます。球状をした2つの原子が接近するときには、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クーロン力が働きますから、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。原子の最外殻電子を含む軌道が互いに相互作用をしますと、原子間に引力の働くエネルギー的に安定な軌道と反発力が働く不安定な軌道の2つを生じます。

すでに2個の電子で充足されている軌道同士が相互作用しますと、不安定な軌道と安定な軌道の両軌道に電子が充足しますから、全体としてエネルギーの安定化が起こらず2つの原子は互いに結び付くこともなく結合を形成しません。2つの原子がそれぞれ1個しか電子の入っていない軌道を持つときには、相互作用により生じる不安定な軌道は、原子の単独の状態よりもエネルギー的に不安定な状態ですから、この軌道には電子が充足しません。原子間に同時に生ずるエネルギー的に安定な軌道に両原子に

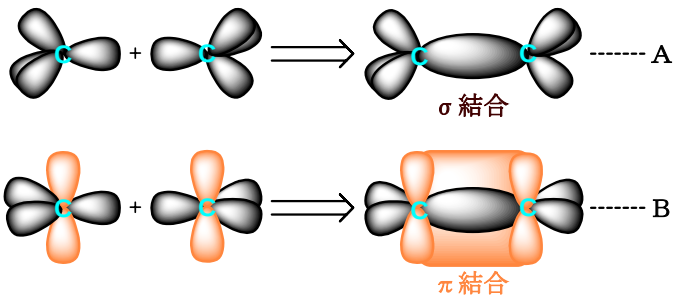


図2－1　C－C単結合とC＝C2重結合

属する 1 個ずつの電子が移動するために、軌道の相互作用によりエネルギーの安定な状態になり原子は共有結合と呼ばれる結合を形成します。また、2 個の電子で充足した軌道と電子の入っていない軌道が相互作用するときにも、2 個の電子を安定な軌道に移動させて配位結合と呼ばれる結合をします。このような結合により生物などを構成するほとんど全ての物質で原子が結び付く働きをしています。

共有結合にはそれぞれの原子の最外殻の軌道のうちの 1 個ずつが相互作用する単結合、2 個ずつの軌道が相互作用する 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 2－1(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

表 2－5　共有結合の結合距離(R、ｎm)と結合エネルギー(R、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-O	CH_3−OH	0.143	91
C-H	C_2H_5−H	0.111	98	C-O	C_6H_5−OH	0.136	112
C-H	C_6H_5−H	0.108	112	C-O	CH_3O−CH_3	0.143	80
C-H	$HOCH_2$−H	0.110	92	C=O	CH_3CH＝O	0.122	81
C-H	CH_3CO−H	0.109	86		（π結合）		85
C-H	C_6H_5CO−H		74	C=O	$(CH_3)_2C$＝O	0.123	80
N-H	NH_2−H	0.101	94		（π結合）		88
N-H	CH_3NH−H	0.101	92	C=O	OC＝O		128
N-H	C_6H_5NH−H		80	C-N	CH_3−NH_2	0.147	79
O-H	HO−H	0.096	119	C-N	C_6H_5−NH_2	0.143	100
O-H	CH_3O−H	0.096	102	C-F	CH_3−F		108
O-H	CH_3COO−H		112	C-Cl	CH_3−Cl	0.178	84
C-C	CH_3−CH_3	0.154	88	C-Cl	CCl_3−Cl	0.177	73
C-C	CH_2=CH−CH=CH_2	0.146	112	C-Br	CH_3−Br	0.193	70
C-C	C_6H_5−CH_3	0.153	100	C-I	CH_3−I	0.214	56
C-C	C_6H_6	0.139	138	N-N	H_2N−NH_2		59
	（π結合）		55	N=N	HN＝NH		100
C=C	CH_2＝CH_2	0.134	83		（π結合）		41
	（π結合）		74	N≡N	N_2	0.110	113
C≡C	CH≡CH	0.120	72		（π結合）		63
	（π結合）		54	O-O	HO−OH	0.148	50
C=C	CH_2＝CHCH＝CH_2	0.135	100	O=O	O_2	0.121	119
	（π結合）		66		（π結合）		69

形成します。2 重結合では 1 個ずつの軌道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 個ずつの軌道は軸上ではなく直交軸上に存在します。この直交軸上の軌道は図 2－1(B)の褐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 個ずつの軌道のうち、1 個ずつの軌道の結合軸上で相互作用するσ結合と残りの 2 個ずつの軌道で作られる 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 2－5 にまとめました。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。この 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 83kcal/mol ですから、炭素＝炭素 2 重結合のうちでπ結合の結合エネルギーは約 63 kcal/mol と見積もることができ、σ結合の 83 kcal/mol よりはかなり小さな値と考えられます。

テトラポットのようなメタンの顔

最外殻電子の軌道は主量子数 2 以上では 4 個ですから、原子は 1～4 個の原子と共有結合することが出来ますが、炭素原子やけい素原子などの原子では互いに 3 次元的に等間隔になるような方向の 4 個の原子とそれぞれ共有結合します。そのような 3 次元的に等間隔な 4 方向は正 3 角形で 4 面をなす正 4 面体の重心からの正 4 面体の各頂点の方向ですから、中心原子を正 4 面体の重心に置くときに各頂点に他の 4 個の原子が結合した構造と考えることができ、その結合角は 109.5° となります。例えば、炭素原子を中心に 4 個の水素原子が結合したメタンは正四面体構造ですから、海岸の防波堤で波止めに使われているテトラポットのような顔をしています。

しかしこのように 3 次元的に広がりを持つ立体的な分子の顔を平面の上に表現することは極めて困難で、種々の表現法が工夫されました。現在、化学物質を考える多くの人が用いている表現法は、平面上の結合を実線で示し、平面から手前に近付いてくる結合を楔形の実線とし、平面から後方に遠退く結合を楔形の点線で表現するようにしています。この楔形を用いる表現法に従えば、テトラポット型のメタン分子の顔は図 2－2 に示すように書くことができます。

一般に炭素を中心元素とする化合物では、直接結合した原子の間には一定の結合距離を持つ共有結合により結合エネルギーの安定化が起こりますが、直接結合していない原子の間にも電子の交換に由来する van der Waals 力と呼ばれる相互作用やわずかに存在する電荷の偏りによる静電引力などの相互作用が起こ

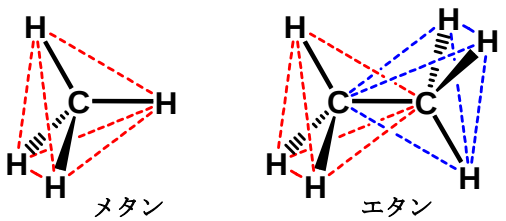


図2－2　炭素化合物の正4面体構造

ります。この直接結合していない 2 個の原子間の相互作用によるエネルギーは原子間距離を r 、原子による固有の定数を a と b とするときに、Lenard と Jones によって式 2－4 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、近付くにつれて若干の安定化が起こりますが、0.22nm（2.2×10^{-10}m）よりも近接するとお互いに強い反発が起こりエネルギー的に不安定になります。

$$E_{VW} = \frac{a}{r^{12}} - \frac{b}{r^{6}} \qquad \text{式 2－4}$$

エタンは図 2－2 に示すように中心原子同士が結合した化合物で C_2H_6 の分子式を持ち、隣り合う 2 個の炭素原子に水素原子がそれぞれ 3 個づつ結合しています。このエタンを炭素－炭素結合に平行な方向から見ますと、手前の炭素に結合する 3 個の水素原子は互いに 120° の角度を持って見えますし、後方の炭素に結合した 3 個の水素原子も同じように 120° の角度を持って見えます。Newman は図 2－3 に示すように手前の炭素を小さな黒色の点で、後方の炭素を大きな丸で、結合を実線で示すような約束で投影図を描きました。炭素－炭素結合に沿って回転するときには、手前の炭素に結合する水素と 2 個の炭素でできる平面が後方の炭素に結合する水素と 2 個の炭素でできる平面に対してつくる二面角（θ）が変化しますが、この Newman の投影法では二面角が明瞭

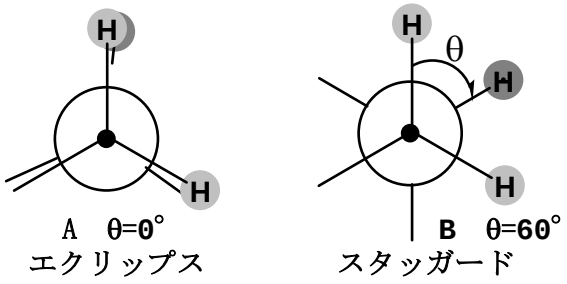
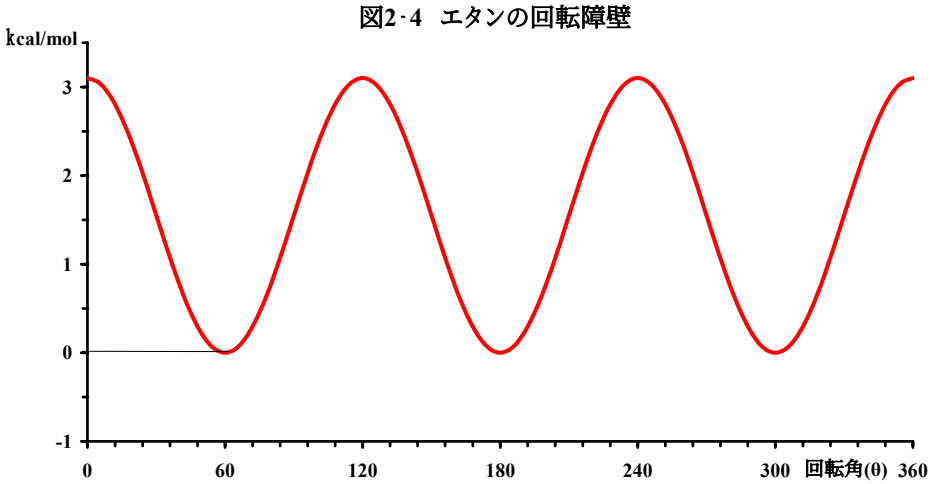


図2－3　エタンのNewman投影図

図2-4 エタンの回転障壁



に描き出せます。図 2－3（A）のように 2 つの面が重なる θ ＝0° の場合をエクリップスと呼び、隣り合う 2 個の炭素原子に結合する水素原子の間の距離は最小になります。図 2－3（B）のように θ ＝60° のときをスタッガードと呼び、2 つの水素原子の間の距離は最も大きくなりますが、さらに、θ ＝120° ではエクリップスの状態に戻ります。このように炭素－炭素結合に沿って回転させるときに、エタン分子の結合している水素原子の相互の距離が変わりますから、原子間の相互作用も異なってきます。図 2－4 には回転角 θ を変化させたときの van der Waals 力などの相互作用によるエネルギーの変化を示しますが、これによりますとスタッガード型で最も安定になり、エクリップス型のときには水素原子同士が近付き過ぎるために約 3kcal/mol 不安定になります。

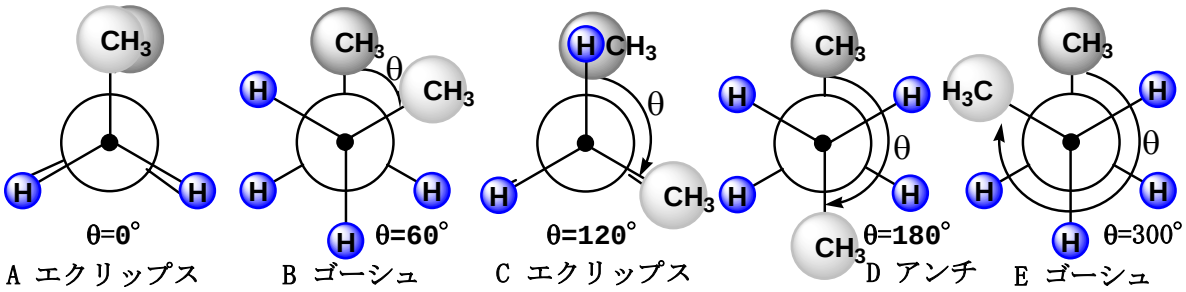


図2－5　ブタンのNewman投影図

エタンのそれぞれの炭素原子に結合する水素原子が 1 個づつメチル基（CH_3）と呼ばれる原子団で置き換えられたブタン分子は C_4H_{10} の分子式を持っています。図 2－5 に示すように当然メチル基が最も近付く θ ＝0° のエクリップスの状態から、スタッガードの中でもゴーシュと呼ばれる θ ＝60° の状態まで次第にメチル基同士も水素原子同士も遠ざかります。さらに、θ が大きくなりますとメチル基と水素原子が近付いてゆき、θ ＝120° の時に

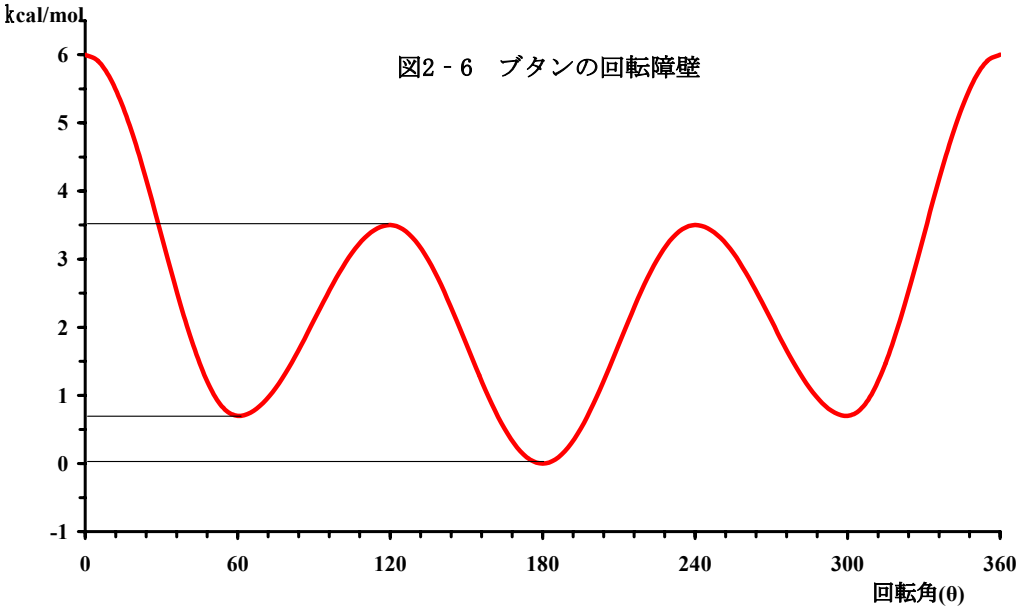


図2－6　ブタンの回転障壁

メチル基と水素原子が最も近付きます。θ＝180°のときはスタッガードの中でもアンチ型と呼ばれ、全ての原子と原子団が最も離れた状態になります。

このように炭素－炭素結合に沿って回転させるときに、結合している原子や原子団の相互の距離が変わりますが、水素原子とメチル基では大きさが異なりますから原子間の相互作用も複雑に異なってきます。図 2－6 にはブタンの回転角 θ を変化させたときの相互作用によるエネルギーの変化を示しますが、これによりますとアンチ型で最も安定でエクリップス型のときにはメチル基同士が近付き過ぎるために約 6kcal/mol 不安定になります。メチル基が大きいために水素原子と多少相互作用をしますから、ゴーシュ型の時は比較的安定な状態ですがアンチ型のときよりは若干不安定になります。さらに、ブタンの中心炭素上に結合した 1 個の水素原子が他の原子団で置き換えられますと、炭素－炭素結合に沿って回転させるときの互いの原子や原子団の間の相互作用はさらに複雑に変化します。

原子を平面上に固定する 2 重結合

2 重結合はσ結合とπ結合の 2 種類の結合で結ばれており、それぞれ結合エネルギーに相当するエネルギー的な安定化が起こります。2 重結合に関与している 4 個の電子のうちから 2 個の電子が関与しなくなって、σ結合だけに変化するときには、σ結合とπ結合からなる 2 重結合の結合エネルギーからσ結合のエネルギーに安定化エネルギーが減少します。このことから 2 重結合とσ結合(単結合)の結合エネルギーの差はおおよそπ結合の結合エネルギーと考えることが出来ます。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 83kcal/mol ですから、炭素＝炭素 2 重結合のうちでπ結合の結合エネルギーは約 63 kcal/mol と見積もることができ、σ結合の 83 kcal/mol よりはかなり小さな値と考えられます。

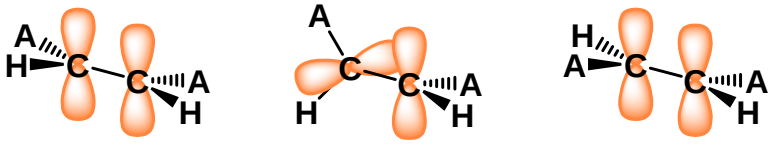


図2－7　回転角とπ電子の重なり

πが結合軸上ではなく直交軸上に存在しているπ電子の相互作用によるものですから、結合を構成している 2 個の原子が結合軸に沿って回転する時には、それぞれのπ電子の軸方向は変化します。図 2－7 に示すようにそれぞれのπ電子の軸方向が一致する回転角 θ が 0° の時にはそれぞれのπ電子は最も近付きますから、最も大きく相互作用します。また、軸方向が逆方向の θ が 180° の時にもπ電子は近付き相互作用は大きくなります。軸方向が直行して θ が 90° の時には全く相互作用しませんから、πが結合による安定化は起こりません。πが結合エネルギーを約 63 kcal/mol と見積もることとπ結合の強さが回転角 θ により変化することは縦軸をπ結合エネルギーとする図 2－

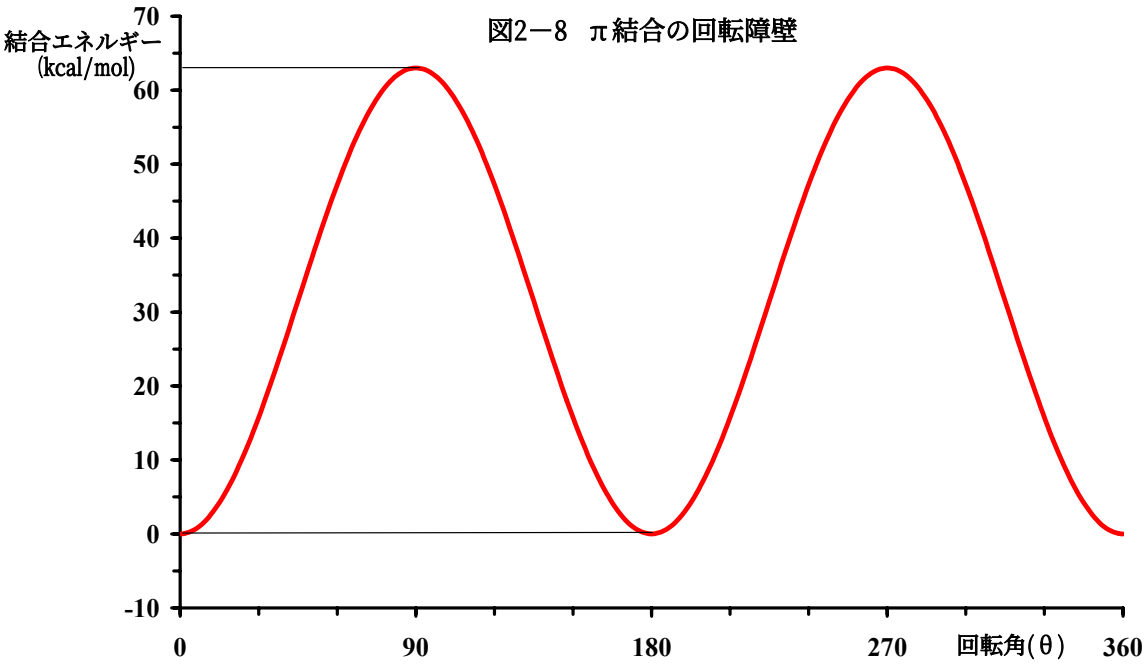
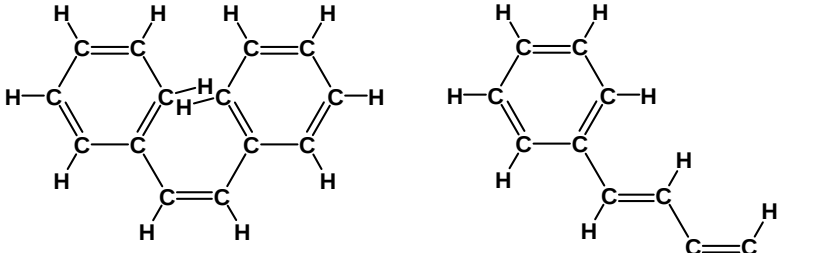


図2－8　π結合の回転障壁

8 のグラフで表すことができます。このグラフからも読み取れるように、π結合で安定化されている回転角が 0° の状態から、θ が 90° の状態を経て逆方向の θ が 180° の状態まで回転させる異性化反応には、約 63 kcal/mol のエネルギー障壁を越えなければなりません。室温 25℃では約 25 kcal/mol 程度の熱エネルギーしか供給できませんから、回転に対するこのエネルギー障壁は非常に高いもので、この回転異性化にはかなり高温での加熱を要します。言い換えれば、室温付近の条件では回転角が 0° の状態と回転角が 180° の状態との間の異性化が起こらず、同じ物質でも互いに分離可能な回転異性体として安定に存在することができます。このとき、大きな原子や原子団が互いに 2 重結合の同じ側に結合している回転異性体を cis 型（または Z 型）と、遠くの側に結合した回転異性体を trans 型（または E 型）と定義しています。例えば、図 2－9 に示す cis-スチルベンと trans -スチルベンは炭素＝炭素 2 重結合に 2 個のベンゼン環がそれぞれ結合した構造をしていますが、互いに分離可能



	cis-スチルベン	trans-スチルベン
融点	1℃	124℃
沸点	145℃/13Torr	307℃
分子長	1.00nm	1.32nm
極大吸収	224,280nm	228,295,307nm

図2－9　cis/trans-スチルベンの比較

表 2－6　共役化合物の分子構造の特徴と共鳴エネルギー

	炭素炭素結合距離		構造	共鳴エネルギー
	単結合	2 重結合		
エタン	0.154 nm		正 4 面体構造	0 kcal/mol
エチレン		0.134 nm	平面 120°	0 kcal/mol
1, 3–ブタジエン	0.146 nm	0.135 nm	平面 E 型構造	5 kcal/mol
ベンゼン	0.139 nm	0.139 nm	平面正 6 角形構造	36 kcal/mol

でそれぞれの融点や沸点ばかりでなく分子の大きさや極大吸収波長の値なども異なる幾何異性体の関係にある 2 種の独立した物質です。

2 つ以上の 2 重結合が単結合と交互に結合することを共役すると呼んでいますが、表 2－6 には標準的な単結合化合物のエタンや 2 重結合化合物のエチレンと比較して、共役した構造を持つ 1,3-ブタジエンの結合距離と最も安定な分子の構造を掲げておきます。この表から明らかなように、1,3-ブタジエンの 2 つの 2 重結合はエチレンの結合距離に比較して長く、2 つの 2 重結合を結び付けている単結合はエタンよりも短くなっています。一般に 2 つの原子間の結合エネルギーが大きくなるほど結合距離が短くなりますから、ブタジエンの 2 重結合に挟まれている単結合は若干のπ結合性を持つことになり、結合エネルギーが大きくなりますが、同時に 2 重結合のπ結合性はエチレンに比較して約 8kcal/mol 小さくなると見積もられます。また、2 つの 2 重結合を単結合が結び付けていながら、1,3-ブタジエンを構成している 10 個の原子は 2 重結合のようにすべて同一平面上に位置する構造をしています。

1,3-ブタジエンは図 2－10 に示すように 4 個の炭素原子がσ結合で結ばれ、それらの炭素原子には直交軸上にそれぞれ 1 個ずつのπ電子が存在しています。これらの炭素原子はσ結合で結ばれて近接していますから、直交軸上のπ電子の側面が重なり合い 3 つのσ結合の上に互いに相互作用する 2 つのπ結合が形作られます。ここで、4 個の炭素原子の間にπ結合が拡がり相互作用することにより、1,3-ブタジエンの場合には総結合エネルギーが 5kcal/mol ほど大きくなります。このように 2 つの隣り合った炭素＝炭素 2 重結合のπ結合が相互作用することを共鳴といい、その共鳴によりπ結合が拡がって均一化するとともに増加した結合エネルギーを共鳴エネルギーと呼んでいます。

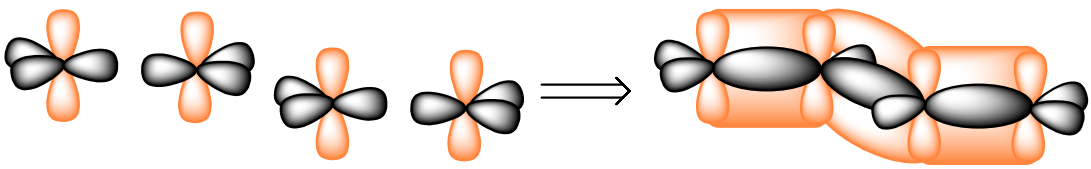


図2－10　4個のπ電子が相互作用するブタジエン

正 6 角形のタイルのようなベンゼン環

分子式が C_6H_6 のベンゼンは 19 世紀に性質が明らかになった極めて安定な物質ですが、炭素原子の原子価が 4 価であることを考えると多くの二重結合や三重結合を分子の中に含んでいることになります。Kekůle は 3 本の二重結合と単結合が交互に 6 角形に結ばれ共役した構造を考えました。前節で調べたように 3 つの σ 結合の上に互いに相互作用する 2 つの π 結合が形作られている共役 2 重結合では共鳴安定化が起こります。表 2−6 に掲げたブタジエンの共鳴エネルギーはわずかに 5 kcal/mol に過ぎませんが、6 本の σ 結合の 6 角形の構造上に 3 本の π 結合が共役したベンゼンではその共鳴エネルギーが 36 kcal/mol と見積もられ、ベンゼンの分子の顔が図 2−11 のように平面正 6 角形をしていることも明らかになりました。このことからベンゼン環は正 6 角形の 6 本の σ 結合上に 3 本の π 結合は拡がり、直交軸上の π 電子は自由に移動でき、大きな共鳴エネルギーを持って安定化します。

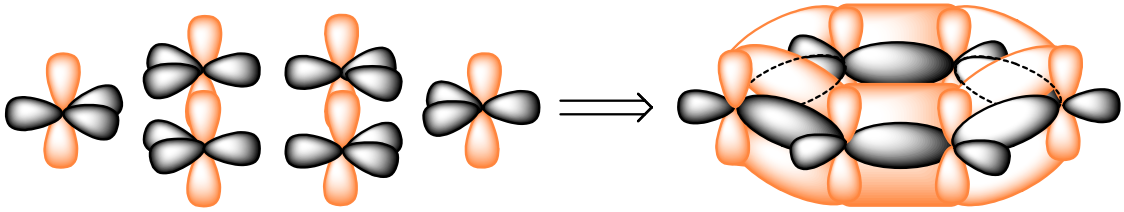


図2-11　平面正6角形のベンゼン環

正 6 角形のタイルがは亀甲模様に平面的に無限に並べることができるように、平面正 6 角形のベンゼン環も平面を保ちながら密着して連続的に並びますから、芳香族化合物と呼ばれるベンゼン環が多く繋がった分子は共役して大きな共鳴エネルギーを持って安定化します。分子式が $C_{10}H_8$ のナフタレンは図 2−12 に示すように 2 つのベンゼン環が密着して連続し、直交軸上の 10 個の π 電子も環上に拡がり自由に移動できる構造をしていますから大きな共鳴安定化エネルギーを持つ安定な化合物です。3 つのベンゼン環が密着して連続したアントラセンとフェナンスレンも大きな共鳴安定化エネルギーを持つ安定な物質です。このようにベンゼン環を含む物質はいずれも正 6 角形のタイルが並んだような平らな顔をしています。さらに平面正 6 角形のベンゼン環が亀甲模様に無限に繋がった黒鉛は直交軸上の π 電子も構成するすべての炭素原子上に拡がって共鳴してい

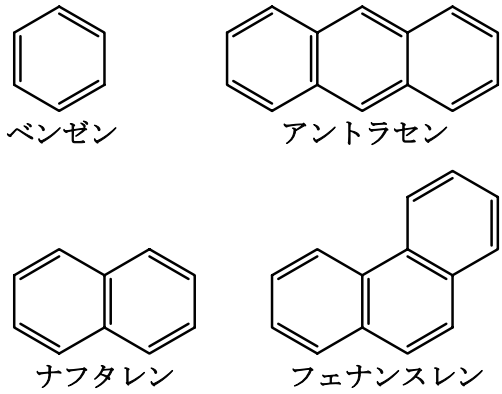


図2−12　6角タイルが並ぶ芳香族化合物

ますから、化学的に極めて安定な性質を示します。しかも平板上を黒鉛の端から端まで電子が容易に移動できますから電導性を示します。

ブドウ糖が長く鎖状に繋がったセルロースを酸素のない条件で高温に加熱しますと、揮発性の水などが熱分解により取り除かれて骨格の炭素原子だけが残り木炭になり、黒鉛の構造が出来上がります。同じようにアクリルアミドやアクリロニトリルを重合したポリアクリルアミドやポリアクリロニトリルは代表的なプラスティックとして大量に製造されていますが、これらのプラスティックを繊維状に変形した後に酸素のない条件で高温に加熱しますと、図 2－13 に示すように水やアンモニアなどの揮発性成分が取り除かれて炭化します。繊維状のポリアクリルアミドやポリアクリロニトリルは炭素原子が共有結合により長く繋がっていますから、木炭と同じようにこの炭素の骨格が黒鉛のようにベンゼン環が長く繋がった物質に炭化します。しかも繊維の形状を保ったままで炭化しますから、炭素繊維と呼ばれるベンゼン環の繋がった繊維が作られます。炭素繊維は軽くて大きな引っ張り強さを持っていますが、脆くて壊れ易いために柔軟性の高いプラスティックで固められてテニスラケットやゴルフクラブなどに利用されています。この炭素繊維はベンゼン環が黒鉛のように長く繋がった構造をしていますから、有機電導体としての性質の利用も期待されています。

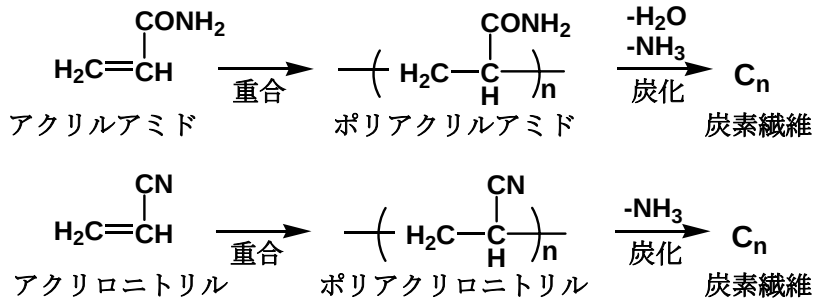


図2－13　炭素繊維生成反応

原子やイオンはみな丸顔ですが、原子が相互作用するときにはエネルギー的な安定化を伴って原子は結合します。その結合様式の違いによりテトラポットのように棘々の顔になったり平板なタイルのような顔になります。特に芳香族化合物の中心となるベンゼン環は正 6 角形のタイルのような顔をしています。さらに、共有結合などの強い結合で結ばれていない原子同士の間にも、van der Waals 力などの弱い相互作用が働きますから、分子はそれぞれ複雑な人相を持っています。

3. 安定な異性体の顔になる分子

物質の持つエネルギーは 2 種類

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したが、この時先生はかなりの精力を使わなければなりません。

原子やイオンはみな丸顔ですが、原子が相互作用するときにはエネルギー的な安定化を伴って原子は結合します。その結合様式の違いにより分子はテトラポットのように棘々の顔になったり平板なタイルのような顔になります。特に芳香族化合物の中心となるベンゼン環は正 6 角形のタイルのような顔をしています。さらに、共有結合などの強い結合では結ばれていない原子同士の間にも、van der Waals 力などの弱い相互作用が働きますから、分子はそれぞれ複雑な人相をしています。しかし、原子やイオンは表 3－1 に掲げたように 0.1～0.2nm（1～2　x10^{-10}m）の半径の球に過ぎませんから、いずれも極めて小さなものです。原子やイオンほどでは有りませんが、多くの分子もこれらの原子が集合した物ですからその大きさは大きな物でも 10nm（1x10^{-8}m）ほどしかありません。19 世紀の化学者

表 3－1　共有結合半径（nm）

H	Be	B	C	N	O	F
0.033	0.107	0.089	0.077	0.070	0.066	0.064
	Mg	Al	Si	P	S	Cl
	0.140	0.126	0.117	0.110	0.104	0.099
Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br
0.135	0.131	0.126	0.122	0.118	0.114	0.111
Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I
0.153	0.148	0.144	0.140	0.136	0.132	0.128
Au	Hg	Tl	Pb	Bi		
0.150	0.148	0.147	0.146	0.146		

Avogadro は日常生活を支えている多くの物質が分子の極めて多く集合した物という考えをまとめました。たとえば、1 個の分子の持つ性質は微々たるものに過ぎませんから、1 個の砂糖分子では人間は全く甘味を感じません。著者が日常 1 杯の紅茶に入れる砂糖の量は約 2g の砂糖ですが、その中に含まれている砂糖の分子の数は $4x10^{21}$ 個と考えられます。

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が、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は不変であり、**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、エネルギーを発散しながら閉鎖系の中の秩序は失われ拡散する方向に変化が起こり、逆に秩序高く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）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 3－1 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。

$$G = H - TS \qquad \text{式 3－1}$$

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 3－2 と定義しますと、式 3－3 が導かれます。

$$\Delta H = H_B - H_A$$
$$\Delta S = S_B - S_A \qquad \text{式 3－2}$$
$$\Delta G = G_B - G_A$$

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \qquad \text{式 3－3}$$

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。

天秤のように鋭敏に傾く系の平衡

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

系 A から系 B への変化は両系の自由エネルギー変化ΔG が正であれば簡単には変化の進行しない吸熱変化であり、ΔG が負であれば変化の進行する発熱変化です。しかし、同じ発熱変化でも容易に速やかに進行する変化も有りますし、高温に加熱するなどの過激な条件の下でなければ進行しない変化もあります。小田原と沼津の間に横たわる箱根山の天下の剣のように、系 A から系 B への変化の間に横たわる障害の大きさにより、両系の間の変化に要するエネルギーや時間は影響されます。系 A から系 B への障害を乗り越えるために要するエネルギーを活性化エネルギーEa と呼んでいますが、両系と活性化エネルギーの関係を図 3−1 に模式化した反応座標を示します。この図から分かるように、系 A は Ea^1 に相当するエネルギーを受け取ると黒線のような山を乗り越えて系 B に到達します。このとき黒線の山が箱根山の天下の剣のように高ければ高いほど大きな Ea^1 を必要としますから、系 A から系 B への変化は遅くなり進行し難くなります。絶対温度を T、気体定数を R、頻度因子を A とするときに、このような系 A から系 B への変化の速さ(速度定数)k と活性化エネルギーEa の関係を Arrhenius は式 3−4 に纏めました。逆に系 B から系 A への変化においても同じ関係が成り立ちますから、両方向の変化を考え合わせますと式 3−5 を導くことが出来ます。系 A と系 B の間に相互に変化が進行する場合には、平衡定数 K は両方向の変化の速度比ですから系 A と系 B の平衡変化の割合を意味しますし、図 3−1 からも明らかなように両変化の活性化エネルギーの差は両系の間の自由エネルギー変化ΔG を意味します。

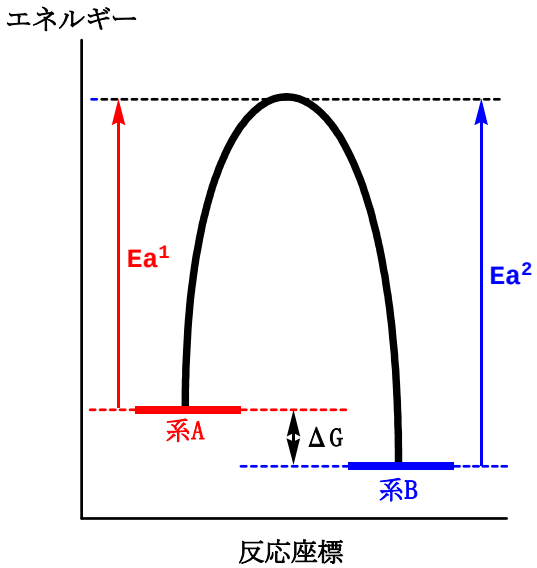


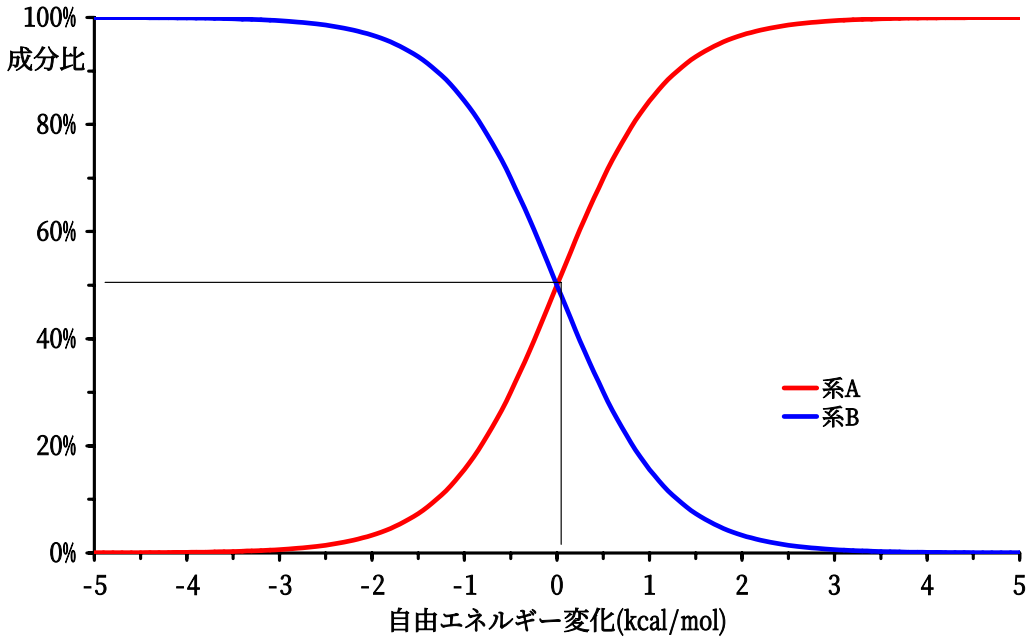
図3−1　反応座標とEa

頻度因子を 1 として、この式に自由エネルギー変化の値を代入しますと 27℃における系 A と系 B の平衡変化の割合は図 3－2 に示すような曲線となり、ΔG＝0 のときに両系は等しい割合になります。しかも、わずかな重さの違いで大きく傾く天秤のように、極めてわずかな自由エネルギー変化により系の平衡の割合は鋭敏に大きく変化します。

$$k = Ae^{-\frac{Ea}{RT}} \qquad \text{式 3－4}$$

$$K = \frac{k_{A\to B}}{k_{B\to A}} = \frac{A_{A\to B}}{A_{B\to A}} e^{-\frac{Ea^1 - Ea^2}{RT}} \qquad \text{式 3－5}$$

図3－2　平衡反応の成分比



百面相を持つ鎖状分子

第 2 章で考えたように、エタンを炭素－炭素結合に沿って回転させますと、エタン分子の結合している水素原子の相互の距離が変わりますから、van der Waals 力などの原子間の相互作用も異なってきます。これによりスタッガード型で最も安定になり、エクリップス型のときには水素原子同士が近付き過ぎるために自由エネルギーが約 3kcal/mol 高くなります。回転異性などの場合には頻度因子を 1 と考えることができますから、このエタンの回転異性の関係を式 3－5 に適用しますと、スタッガード型の割合は 99%となりエタンは 60° 捻れた顔立ちにほとんど固定されています。

同じようにブタンを炭素－炭素結合に沿って回転させますと、メチル基が最も近付く θ ＝0° のエクリップスの状態から、スタッガードの中でもゴーシュと呼ばれる θ ＝60° の状

態まで次第にメチル基同士も水素原子同士も遠ざかります。さらに、θが大きくなりますとメチル基と水素原子が近付いてゆき、θ＝120°の時にメチル基と水素原子が最も近付きます。θ＝180°のときはスタッガードの中でもアンチ型と呼ばれ、全ての原子と原子団が最も離れた状態になります。このようにブタンの回転角θを変化させたときの相互作用による自由エネルギーの変化はメチル基が水素原子より大きいために水素原子と多少相互作用をしますから、ゴーシュ型の時には比較的安定の状態ですがアンチ型のときよりは自由エネルギーが約 0.8kcal/mol 大きく、わずかながら不安定になります。最もメチル基同士が近付く不安定なエクリップス型のときでも約 6kcal/mol の障壁しかありませんから、ゴーシュ型とアンチ型は相互に異性化が容易に進行します。このブタンの回転異性の関係を頻度因子を 1 として式 3－5 に適用しますと、ブタンは 27℃の時にはアンチ型の異性体約 80%とゴーシュ型の異性体 20%からなる混合物の状態で平衡に達します。言い換えれば、ブタンの分子ほとんど皆アンチ型のジグザグの顔をしていますが、60°捻れた顔も時々見せると考えられます。

炭素数 4 個のブタンよりも多くの炭素が鎖状に結合した分子でも、炭素－炭素結合上ではアンチ型の状態がエネルギー的に安定になりますから、連続的にアンチ型の結合が主に繋がることになります。結果として、多くの炭素が鎖状に繋がった分子では骨格となる炭素鎖はジグザグに長く伸びた構造をとると考えられます。ポリエチレンは CH_2 が連続的に鎖状に繋がっていますから、ジグザグになった長い構造をしているものと考えられます。しかし、ブタンが 60°捻れた顔をときどきするように、ポリエチレンも分子の中にわずかながら 60°捻れた顔を持っていますから、完全にジグザグな長い顔つきではなく若干よじれた長い身体つきをしていると思われます。しかも、鎖の捩じれ部分は確率的には 20%ほどですが規則性がありませんから、平均的にはジグザグの長い顔ながらポリエチレンの分子は百面相を持っています。さらに、ブタンの中心炭素上に結合した 1 個の水素原子が他の原子団で置き換えられますと、炭素－炭素結合に沿って回転させるときの互いの原子や原子団の間の相互作用はさらに複雑に変化し、無数の顔を持つことになります。

環状炭化水素のシクロヘキサンは CH_2 が 6 個環状に繋がった構造の分子ですから、すべての結合がブタンの部分構造で構成されています。しかし、シクロヘキサンはポリエチレンと異なり環状に結ばれていますから、ジグザグ構造を取ることが出来ません。図 3－3 に Newman 投影法で示すようにすべての結合が 60°捻れたゴーシュ型で結ばれた椅子型は平均的な炭素の結合角 109.5 度と炭素－炭素結合間距離 0.154nm を保っていますから、比較的変形し難い構造をしていますがエネルギー的に最も安定と考えられています。これに対して 6 本の炭素－炭素結合のうちの 2 本がエクリップス型をした舟型は若干自由度を持って変形し易い構造を持ちある程度の安定性を持っています。これらの椅子型と舟型の 2 種の異性体間の自由エネルギー変化は約 5.5 kcal/mol と見積もられていますから、シクロヘキサンは比較的剛直な椅子型の顔をしています。このように異性体間の自由エネルギー変化の大きさにより顔付きが一つに固定されることもありますが、顔が定まらず多くの異

性体の混ざった状態で存在することもあります。

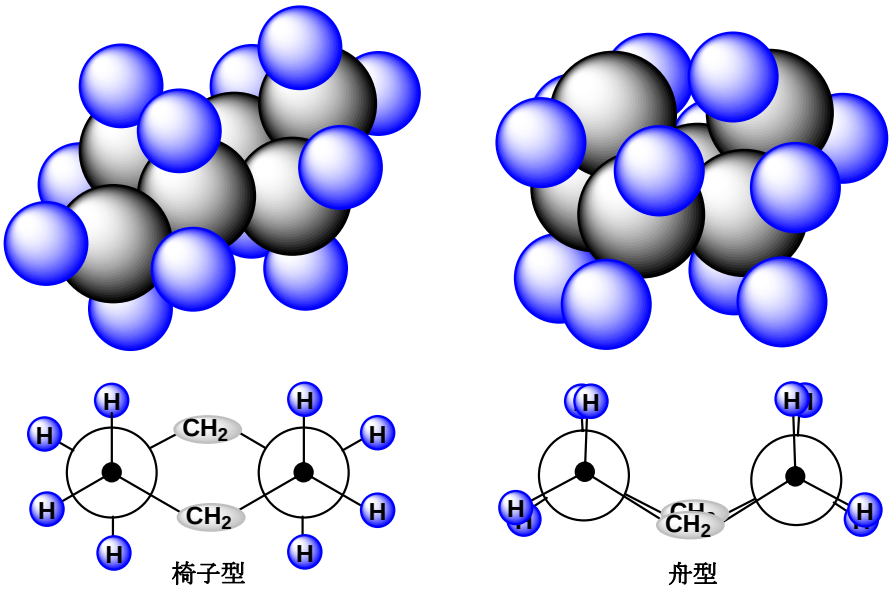


図3－3　シクロヘキサンの異性体

峠を越さねば先へは進まない

時間を掛けてゆっくりと馬に乗ったり歩いたりすれば箱根八里の山道を越すこともできますが、馬力の小さな蒸気機関車では箱根八里を登ることが出来ませんでしたから、酒匂川に沿って御殿場まで箱根山を迂回していました。天下の剣のように図 3－1 の黒い山が高ければ系 B との間に大きな自由エネルギー変化があっても、系 A は安定に存在し系 B に簡単には変化しません。

炭素原子は結合角が 109.5° の角度を保つ時に最も安定で van der Waals 力などの相互作用が小さくなりますが、これより大きな結合角でも小さな結合角でも原子間の相互作用が大きくなる歪みが掛かり不安定になります。環状の構造を持つ炭素数 6 のシクロヘキサンはすべての結合がスタッガード型に結ばれていても結合角を 109.5° に保つことが出来ますから、van der Waals 力などの相互作用が小さくなり最も安定でほとんど歪みを含んでおりません。平面正 5 角形の内角は 108° ですから安定な結合角 109.5° に極めて近い角度ですが、炭素数 5 の環状化合物がそのような構造を取りますと、それぞれの結合がエクリップス型になり歪みが残ります。そのために実際の 5 員環を持つシクロペンタンでは多少結合角に歪みが生じますがスタッガード型になるように封筒型と呼ばれるよじれた顔をしています。同じように平面四角形の内角の総和は 360° ですから、炭素数 4 の環状構造を持つシクロブタンの結合角は約 90° になっています。その上それぞれの結合はエクリップス型になりますから、4 員環化合物は大きな歪みを含んでいます。さらに、三角形の内角の総和は 180° ですから、環状の構造を持つ炭素数 3 のシクロプロパンの結合角は 60° まで小さくなっています。しかも、これら 3 個の原子は互いにエクリップス型に結ばれますか

ら、4 員環化合物よりもさらに大きな相互作用が生じ大きな歪みを含むことになります。

容易に測定しうる燃焼熱からエンタルピーの見積りができますが、ほとんど歪みを含まないと考えられる鎖状飽和炭化水素の CH_2 の 1 個当たりの燃焼熱は約 156 kcal/mol と見積もることができます。結合角や回転角の影響を調べる意味で炭素数が 3～14 の環状飽和炭化水素の燃焼熱と CH_2 の 1 個当たりの燃焼熱を表 3－2 にまとめて掲げますが、炭素数 6 の環状飽和炭化水素であるシクロヘキサンの CH_2 の 1 個当たりの燃焼熱が 157.4 kcal/mol と見積もることができますから、別段の環歪みを含んでいないことが分かります。これに対して、炭素数 5 のシクロペンタンでは環歪みを含むために、CH_2 の 1 個当たりの燃焼熱がわずかながら増加します。さらに、炭素数が 3 と 4 の環状飽和炭化水素では結合角を小さくして環を結ぶために大きな環歪みを含むことになり、CH_2 の 1 個当たりの燃焼熱は格段に大きくなっています。反対に、環が大きくなり炭素数 7～13 の環状飽和炭化水素においても、CH_2 の 1 個当たりの燃焼熱の値から、若干の環による歪みが観測されることを付け足しておきます。炭素数 14 のシクロテトラデカンでは CH_2 の 1 個当たりの燃焼熱が 157.4 kcal/mol と見積もることができ、もはや環の大きさが充分に大きいために鎖状の化合物と類似の性質を示しています。

表 3－2　環状飽和炭化水素の燃焼熱

炭素数 n	燃焼熱 kcal/mol	燃焼熱/ n kcal/mol	環歪み kcal/mol
3	499.8	166.6	9.2
4	655.8	164.0	6.6
5	793.5	158.7	1.3
6	944.4	157.4	—
7	1108.1	158.3	0.9
8	1268.8	158.6	1.2
9	1429.2	158.8	1.4
10	1586.0	158.6	1.2
11	1742.4	158.4	1.0
12	1892.4	157.7	0.3
13	2051.4	157.8	0.4
14	2203.6	157.4	0.0

このような環状の分子は環歪みと呼ばれる大きなエンタルピーを含んでいますから、鎖状分子と環状分子の間のエンタルピー変化は大きくなります。さらに、環を形成するためのエントロピー変化も加わりますから、環状の分子を生成するためには新たに結合を形成するための反応エネルギーや環歪みのエネルギーなど大きな自由エネルギー変化に相当するエネルギーを要します。例えば、炭素 4 の鎖状化合物から環状の化合物への変化には環歪みに相当する 26.4 kcal/mol のエネルギーを余分に与えなければなりませんから、4 員環化合物を合成することはかなり困難を伴います。逆に環状化合物から鎖状化合物への変化においては、環の開裂に伴い環歪みとして含まれていたエネルギーを放出します。いいかえれば、3 員環化合物や 4 員環化合物は大きな化学エネルギーを環歪みとして蓄えている

と考えることができます。

3 員環化合物や 4 員環化合物は大きな環歪みを含んでいますが、炭素－炭素単結合の結合エネルギーは平均的に約 83kcal/mol と見積もられていますから、炭素－炭素単結合を切断して開環するためには大きな活性化エネルギーを必要とします。そのために環歪みとして大きな化学エネルギーを内蔵している環状分子でも、容易には開環せず安定に存在します。これに対して過酸化水素の酸素－酸素単結合は極めて小さな 49.5kcal/mol の結合エネルギーしか持っていませんから、酸素－酸素単結合も持つ 4 員環化合物のジオキセタン環の酸素－酸素単結合は比較的小さな活性化エネルギーで容易に開裂します。このとき 4 員環の持つ大きな環歪みのエネルギーが放出されると考えられます。

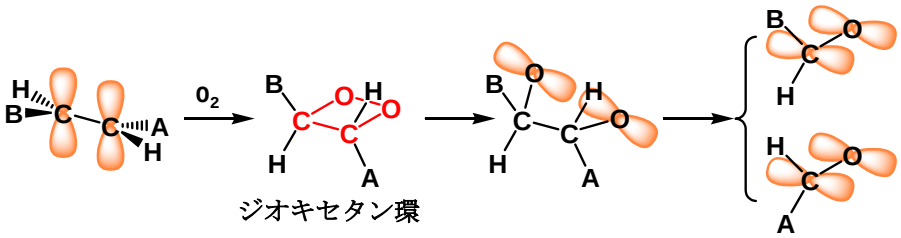


図3－4　ジオキセタン環の分解反応

実際、図 3－4 に示すように炭素＝炭素 2 重結合を持つ物質に酸素分子が反応して生成するジオキセタン環は容易に開環反応が進行し、大きな環歪みのエネルギーはしばしば光エネルギーとして放出されます。蛍は図 3－5 に示すような蛍ルシフェリンと呼ばれる物質を体内に持っています。蛍が呼吸をして体内に酸素を取り込むと、蛍ルシフェリンが酸素と反応してジオキセタン環を持つ中間物質に酸化され、速やかに二酸化炭素とチアゾロン環に分解します。このときジオキセタン環の開環とともに含まれている環歪みのエネル

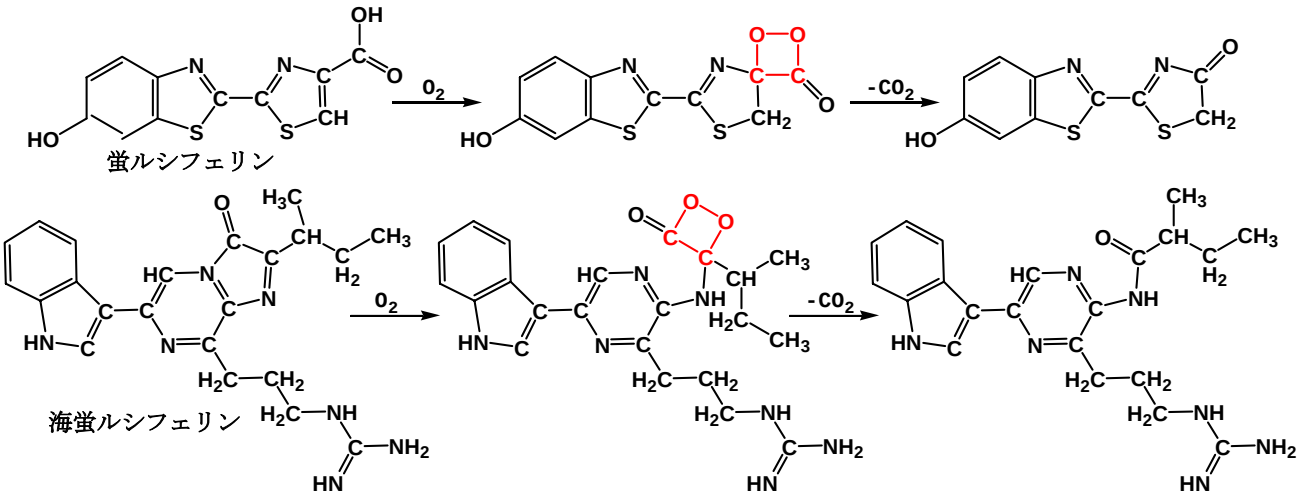


図3－5　蛍と海蛍の発光機構

ギーはベンズチアゾール環を介して青緑色の光エネルギーとして放出されますから、呼吸に合わせて蛍は点滅するように光ります。また、波打ち際に棲息する米粒大の海螢も図 3－5 に示すように海螢ルシフェリンが酸素により酸化されジオキセタン環を生成した後、二酸化炭素とアミドに分解しますが、そのときジオキセタン環の環歪みのエネルギーが光として放出されます。そのため、波が砕けて空気と接触する瞬間に海蛍は光ります。このほか、富山の名物の蛍烏賊なども同じようにジオキセタン環の開裂により放出されるエネルギーにより発光していますが、可視光線に波長変換する感光物質がそれぞれの生物により異なりますから、放出される光の色が異なっています。

この発光機構を真似した化学発光により灯りを点す種々の反応が実用化されています。中でも、シュウ酸から導かれる物質に過酸化水素を反応させて生成するジオキセタン環化合物が環歪みのエネルギーを効率よく放出します。図 3－6 に示すように、シュウ酸を活性化した反応性の高いシュウ酸ジフェニルと過酸化水素を塩基触媒で反応させますと、ジオキセタン環を持つジオキセタンジオンが生成しますが、非常に不安定で即座に 2 分子の二酸化炭素に分解します。この反応系にローダミン B が感光物質として存在すれば、環の開裂により発生する環歪みのエネルギーはローダミン B を介して 517nm と 555nm の可視光線のエネルギーを放出しますから、反応系が赤色に輝きます。ここで、ジオキサジンジオンを発光中間体とする系に用いられる感光物質には、ローダミン B ばかりでなくジフェニルアントラセンやテトラセンなどの種々の芳香族化合物が用いられ、発光する光の色調を変化させることができます。

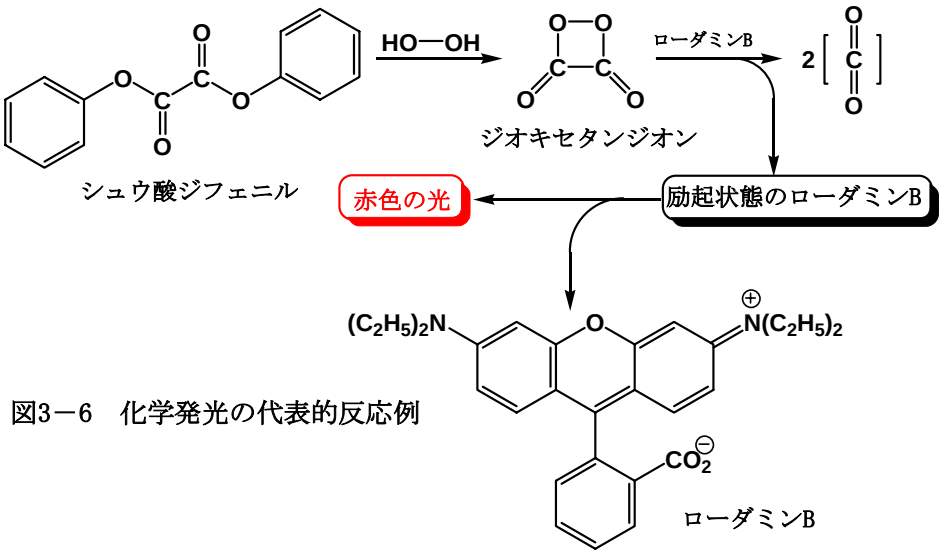


図3－6　化学発光の代表的反応例

箱根八里を越えてゆかなければ江戸から東海道を上ることは出来ませんが、箱根の山がヒマラヤのように高かったらば越えることが出来ないでしょう。系 A から系 B への変化は自由エネルギー変化が負の値を持つときにエネルギーを発散しながら進行しますが、両系の間に横たわる障害が高く大きな活性化エネルギーを要する場合には進行が極めて遅くな

り実質的に変化が起こらなくなります。英単語の直訳のために奇妙な日本語ですが化学の世界では、活性化エネルギーの大きさにより変化の容易さが決められてゆく場合を動的制御、自由エネルギー変化の大きさで変化の容易さが決められてゆく場合を熱的制御と呼んでいます。

4. 分子の顔で決まる物質の固と液と気の状態

物質の状態を左右する分子間力と運動エネルギー

原子やイオンはみな丸顔ですが、原子が相互作用するときにはエネルギー的な安定化を伴って原子は結合します。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の顔をしたり平板なタイルのような顔になります。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（$1x10^{-8}$m）ほどしかありません。そのような分子ですから 1 個の分子の持つ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。

分子はそれぞれ固有のエネルギーを持って運動していますが、これらの分子も集合する時には互いに接近しますから相互作用するようになります。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。分子間力は式 2－4 で近似されるように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。低温では運動エネルギーが小さく、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、分子などの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、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。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。

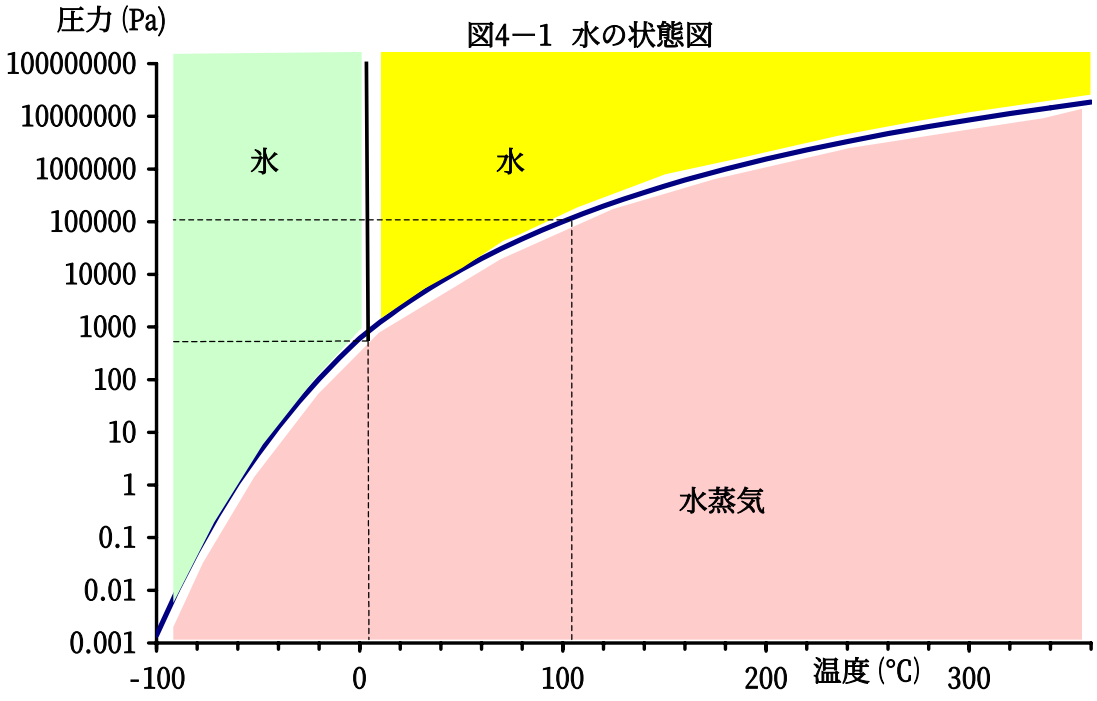
分子が整然として配列している固体の状態からその配列を崩して自由に動き回る液体に変化する温度を融点、逆に液体から固体になる点を凝固点と呼んでいます。融点あるいは凝固点はある物質固有の一定な温度ですから、分子の持つ運動エネルギーは変化しませんが、

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。吸熱的な分子間力の現象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。

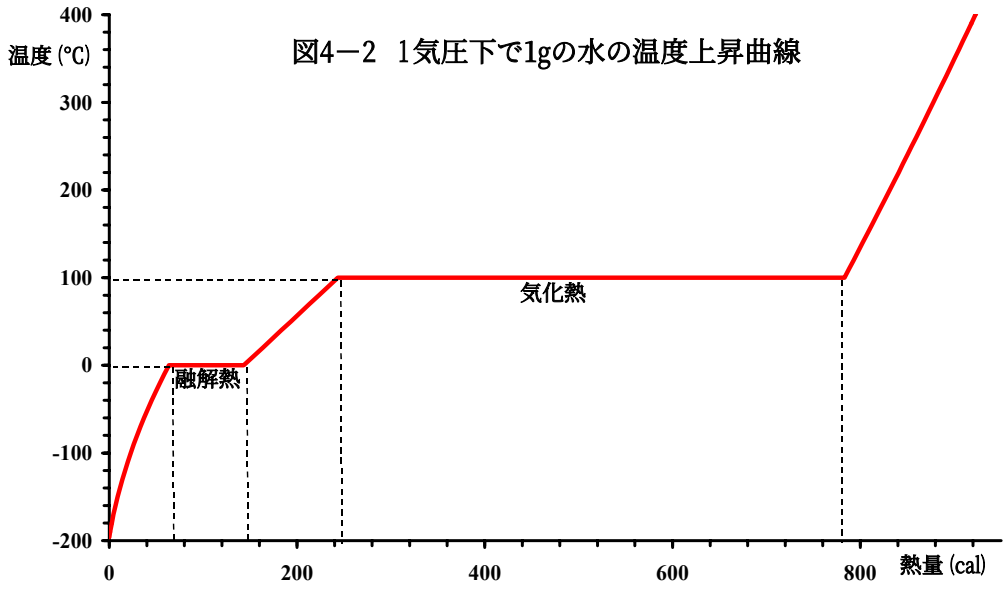
液体の状態では物質の中を分子は自由に動き回っていますが、温度が高くなるに伴い運動エネルギーが大きくなりますから、分子が動き易くなり流動性が上がって粘性が下がってきます。さらに温度が高くなり分子間力よりも分子の運動エネルギーがはるかに大きくなりますと、分子は物質の中の分子間力のしがらみから開放されて、自由な世界に飛び出してゆきます。この飛び出す現象を気化といい、分子が分子間力の影響をほとんど受けずに自由に運動できる状態を気体の状態といいます。液体から気体の状態に変化する沸点においても、エントロピーの変化と分子間力の変化をもたらしますが、吸熱的な分子間力の減少が発熱的なエントロピー変化に優りますから、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 4−1 に示す水の状態図で表すことができます。101000Pa（1010hPa、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

図4−1 水の状態図



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 4－2 は 1 気圧（101000Pa）の下で 1g の氷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出来ます。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 からも分かるように、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。

地球から逃げ去った小さな分子

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 3 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。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りますと、分子は物質の中の分子間力のしがらみから開放されて、気体となって自由な世界に飛び出してゆきます。

気体の状態になって自由に動き回る分子は、壁に衝突すると壁は質量を持った分子から何がしかの力を受けます。これを圧力といいます。気体の衝突で受ける力は分子の数が少なければ小さく、分子の数が多ければ受ける力も大きくなります。言い換えれば、圧力は自由に動き回る気体の分子の密度に比例するということです。密度がある一定体積中の分子の数を意味していることから、気体の圧力 p はその体積Vに反比例し、気体の分子の数 N_a に比例します。また、分子の衝突で生まれる圧力は分子の質量 m とその分子の運動の速度 v に比例します。理想気体定数を R とするとき、気体の持つ運動エネルギーEは理想気体の状態方程式を加味すると式 4－1 のように表すことができます。この式から分かるように分子の持つ運動エネルギーは温度に比例しますが、分子の質量が大きな時にはたとえ温度が高くなってもゆっくりした速度で運動し、質量の小さな分子は低温においても非常に早く運動します。例えば、独立行政法人海洋研究開発機構による「シートピア計画」は水深 60m の海底居住施設で生活する実験ですが、潜水病を避けるために通常の空気ではなくヘリウムを主体とする大気が用いられています。同じ運動エネルギーを受けた時にヘリウムは窒素分子の 2.6 倍ほど早く動き回りますから、空気中でハ長調のドの音（振動数 264Hz）もこの施設内では早く振動し 1 オクターブ以上も甲高い音になります。

$$p = \frac{N_a m v^2}{3V} \qquad \text{式 4－1}$$

$$E = \frac{1}{2} N_a m v^2 = \frac{3}{2} RT$$

1966 年に Cameron が見積もった宇宙に存在する元素の割合を表 4－1 に抜粋しましたが、最も多い元素は水素で次に多いヘリウムと合わせて 99%以上に達し、それ以外の 90 種類の元素は合計 1%にも届きません。当然太陽系の惑星も例外ではありませんから、この表に示される元素組成で出来ていると思われますが、水素もヘリウムも気体になり易い元素ですから、それぞれの惑星の大気の主成分は水素とヘリウムと考えられます。しかし、人工衛星などで調べた太陽系の惑星が持つ大気の成分比を表 4－2 に掲げますが、木星と

表 4－1　宇宙における元素存在比

元素		存在比(%)
水素	H	92.2190
ヘリウム	He	7.4928
炭素	C	0.0478
窒素	N	0.0086
酸素	O	0.0836
ネオン	Ne	0.0084
マグネシウム	Mg	0.0030
けい素	Si	0.0029
硫黄	S	0.0017
アルゴン	Ar	0.0007
鉄	Fe	0.0024

表 4－2　惑星大気に成分比(%)と惑星の定数

分子名	分子式	分子量	金星	地球	火星	木星	土星	天王星	海王星
水素	H_2	2				89	96	85	81
ヘリウム	He	4				11	4	15	17
メタン	CH_4	16				0.2	0.5	0.6	2
アンモニア	NH_3	17				0.02	0.02		
水	H_2O	18	0.14	2.8	0.03				
窒素	N_2	28	3.4	78	2.7				
酸素	O_2	32	0.007	21	0.13				
アルゴン	Ar	40	0.002	0.93	1.6				
二酸化炭素	CO_2	44	96	0.032	95				
二酸化硫黄	SO_2	64	0.019						
半径（km）			6052	6378	3397	71398	60000	25560	24760
質量(x10^{23}kg)			48.7	59.7	6.4	19000	5680	868	1020
脱出速度（km/s）			10.36	11.18	5.02	59.57	35.56	21.29	23.49

土星と天王星と海王星の大気は確かに水素が約 90%の主成分で、次いでヘリウムの存在比が大きくなっています。

分子が分子間力に優る運動エネルギーを持って運動する時に分子は気体となって無限の彼方に飛び去ってゆきます。これと同じように、万有引力に優る力を持つ物質は地球外に飛び出すことが出来ます。表 4－2 に示すように地球の半径をR、地球の質量をM、物質の質量をmとするときに地球上の全ての物質を地球に捕らえている万有引力Uは式 4－2 により算出できます。ただし、万有引力定数Gは 6. 67 x $10^{-11}$$m^3$/ s^2kg と見積もられています。質量と速度に比例する物質の運動エネルギーF が式 4－3 のように地球の持つ万有引力に優るときには物質は地球の外に飛び去ってゆきますから、地球外へ物質が飛び去るために要する地球からの脱出速度 v_2(第 2 宇宙速度)を 11.2 k m/s と算出できます。マリナー2 号が金星へ、バイキング 2 号が火星へ、パイオニア 11 号やボイジャー2 号が木星や土星へ飛んでゆきましたが、これらの人工衛星は 11.2km/s 以上の猛烈な速度で地球の重力圏から脱出しました。

$$U = -\frac{GMm}{R} \qquad \text{式 4－2}$$

$$F = \frac{1}{2}mv^2 > \frac{GMm}{R} \qquad \text{式 4－3}$$

$$v_2 > \sqrt{\frac{2GM}{R}} = 11.2$$

同じように式4－3により算出した太陽系の惑星の脱出速度を表4－2に掲げておきますが、木星や土星や天王星や海王星と異なり金星と地球と火星は軽く小さいために脱出速度も小さく、比較的に遅く運動している物質でも惑星外に飛び去ってゆきます。太陽系惑星が誕生した時には、それらの全ての惑星の元素組成は水素とヘリウムを主体とする宇宙の元素組成になっていたと思われます。誕生以来45億年の間に、大きな脱出速度を持つ木星や土星や天王星や海王星ではその元素組成をほぼ維持してきましたが、脱出速度の小さな金星と地球と火星では早い速度で運動する物質は惑星外に飛び去ってゆきました。水素の気体分子は酸素の気体分子の 4 倍の速さで運動していますから、水素分子は－198℃のときに室温(27℃)の酸素分子が動き回る速度で動き回ります。また、水蒸気の分子は酸素の分子より30％ほど早く運動しています。金星は太陽に近い軌道を周回しているために大気の温度が地球より高温に維持されていますから、地球と同じ程度の脱出速度を持っていますが大きく重い分子まで飛び去ってしまったと思われます。火星は脱出速度が非常に小さいために大気中から水素やヘリウムのほかに水蒸気まで失われてしまったと思われます。地球は幸いに水蒸気を維持することの出来る気温と脱出速度を持っていましたから、水素やヘリウムは失いましたが豊かな水の惑星になったと思われます。ちなみに、月の脱出速度は 2. 38km/s に過ぎませんから、全ての気体が失われてしまい現在では全く気体を検知できなくなっています。

水は他に例を見ない変わり者

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３態は決まってきます。気体分子の持つ運動エネルギーは式4－1で表すことができますが、液体や固体は理想気体ではありませんからそれらの状態の運動エネルギーを正しく近似することはできませんが、運動エネルギーが温度により変化し、分子量の小さな分子は早く運動します。また、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へ変化します。

軽くて小さい分子は低い温度でも分子間力により束縛されるよりも早く動き回りますから、分子の間隔が大きくなり液体や気体になり易い性質を示します。逆に、大きな分子量の分子の動きは鈍くなりますから、分子間力に負けてしまい、固体の状態を取りやすくなります。同じような分子間相互作用を持つ物質では沸点が分子量と高い相関性を示すと思われます。実際分子間相互作用の類似している同族系列の有機化合物の沸点と分子量の関係を図4－3 のグラフに示しますが、全ての系列において曲線が右上がりになっていますから、分子量が大きくなるほど沸点は高くなり気体になり難くなることを示しています。さらに、比較的に分子間相互作用の小さな飽和炭化水素や塩化アルキルなどの同族系列の有機化合物では分子量約100を持つ物質が約100℃で沸騰します。

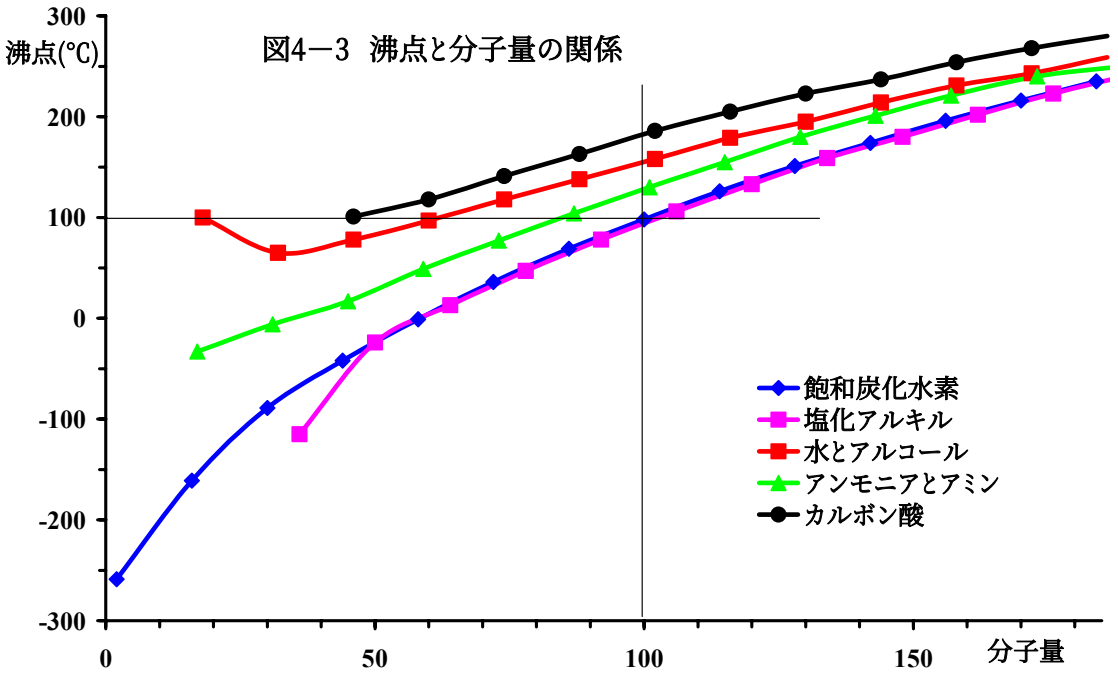
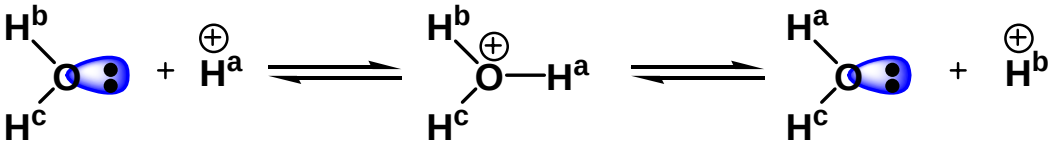


図4－3　沸点と分子量の関係

分子の運動エネルギーが分子量に反比例し、物質の３態が３種のエネルギーの釣り合いによりますから、沸点と分子量の曲線が上に平行移動することは飽和炭化水素や塩化アルキルなどの同族系列よりも分子間力が大きいことを意味しています。分子間相互作用の小さな分子量約 100 を持つ物質が約 100℃で一般的に沸騰しますが、同じように 100℃で沸騰する水は分子量 18 に過ぎませんし、沸点と分子量の曲線も例外的に右下がりになっていますから、飽和炭化水素や塩化アルキルと比較すると水は極めて異常と思われる性質を示しています。

水の分子は水素 2 原子が酸素 1 原子と共有結合して出来ている非常に簡単な顔を持っています。水の解離定数（*p*Ka）は 15.7 ですから弱いながらも酸性を示す物質であり、常に水素陽イオン(H^+)と水酸イオン（OH^-）に若干解離しています。ここで生じる水素陽イオンは電子の入っていない軌道しか持っていませんし、水の酸素原子は 2 個の電子で充足した軌道を持っていますから、それらの軌道が相互作用して配位結合します。そのため、水から解離した水素陽イオンが隣の水分子と配位結合をして水分子上で水素原子の交換が起こります。式 4－4 に示すような水分子の水素原子が隣の水分子に結合を変更してゆく交換が瞬時に起こるため、水素原子は原子価が 1 でありながら、あたかも水素原子が 2 つの酸素原子に結合しているような性質を示します。このように水素原子は多少正電荷を帯びた状態となっ



式 4－4

て水素原子を挟んで 2 つの水分子が相互作用をしますから、水分子の間に働く分子間力の一種と考えることができ、水素結合と呼んでいます。2 つの分子が接近して働く van der Waals 力などの通常の分子間力のほかに、水の場合には約 6kcal/mol と見積もられている水素結合が加わりますから、水が非常に強い分子間力を持っていると考えることができます。模式的に考えれば、液状の水は図 4－4 に示すように、水の分子が水素結合により 3 次元の網目状に絡まった構造をとっていると思われます。このように非常に強い分子間力を持つ水が気化するためには分子量が小さいにもかかわらず大きな運動エネルギーを要しますから、異常とも思われる高い沸点や大きな気化熱を示す水の性質が合理的に説明できます。

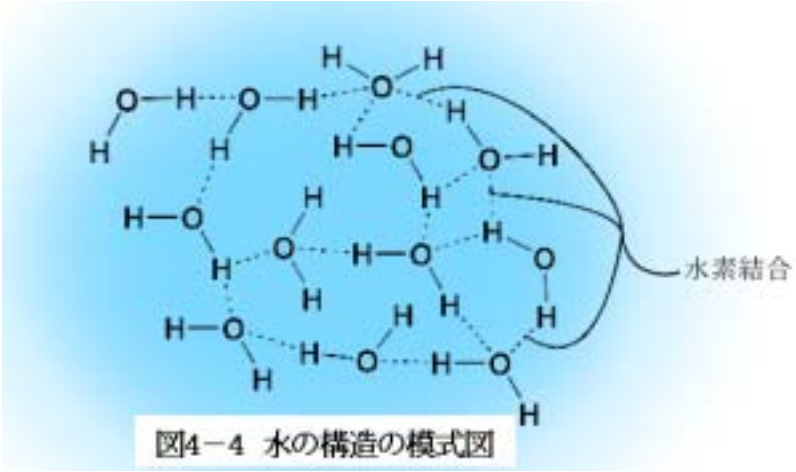


図4－4 水の構造の模式図

1ｇの水の体積は室温で約 1mL ですが、100℃まで加熱して完全に気化しますと約 1700 倍の体積の水蒸気に膨張します。気化した水は理想気体の状態方程式のように温度上昇と共に体積をさらに増大しますが、その様子は図 4－5（A）に示すとおりです。水を入れた容器を密閉して加熱すると、水が気化して膨張しますから内部の圧力が高くなり、内部の

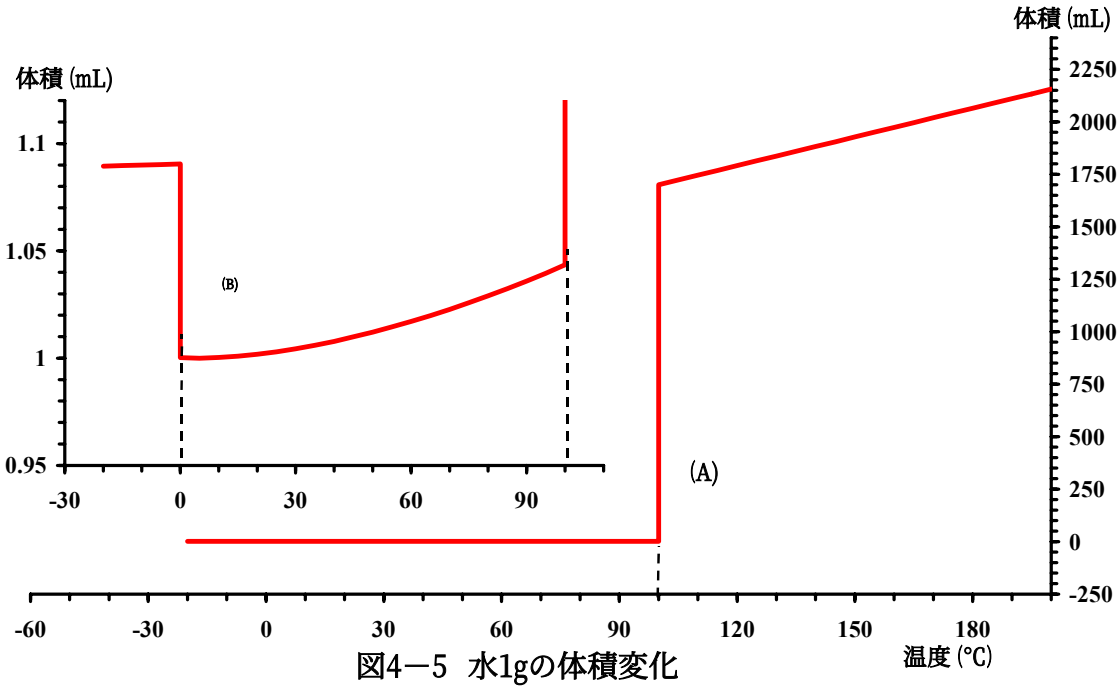


図4－5 水1gの体積変化

水の温度は 100℃よりも高くなります。この高い圧力を利用すれば蒸気機関を動かすことも出来ますが、容器の耐圧強度を越すと容器が壊れて爆発をすることもあります。水の分子が水素結合により 3 次元の網目状に絡まった構造をとっていますが、逆にこの編み目構造から水分子が規則的に整列した氷の結晶に凝固するためには当然大きな分子間力の変化と体積の変化を伴います。液状の水は温度が下がると共に次第に体積も小さくなり、4℃のときに 1 g の体積が 1mL まで小さくなります。さらに温度が下がりますと、若干体積を増しますが、図 4－5（B）のように 0℃で体積を約 10%増加して固化します。4℃の水は最も小さな体積で密度がもっとも大きいために水の底に沈み、対流現象を起こさなくなってしまいます。また、氷は水よりも体積が大きく密度が小さいために、水面に浮かぶようになります。器に入っている水が冷やされますと、次第に体積が小さくなりますが、4℃からは体積が大きくなります。0℃で表面から凍り始め、内部が体積の小さな液体の状態で器に蓋をするように凍ります。さらに温度が下がりますと、内部の液体が約 10%の体積の増加を伴って凍ります。しかし、既に氷の蓋が出来ていますから内部に非常な圧力がかかり、器を破壊してしまいます。

水は地球上では極めてありふれた物質ですから、全ての液体がこのように複雑な体積の増減と高い沸点と大きな気化熱を持つように思われますが、現在までに性質の知られている多くの物質は固体、液体、気体の３態を通して温度の上昇と共に体積が増加しますし、沸点と分子量の関係曲線が右上がりで分子量約 100 を持つ物質が約 100℃で沸騰します。このような水の異常とも思われる性質は強い水素結合による 3 次元の網目状に絡まった構造に起因しています。水素結合では酸素－水素結合の水素原子が隣の酸素－水素結合の酸素原子に結合を変更してゆく交換が瞬時に起こるため、水素原子は原子価が 1 でありながら、あたかも水素原子が 2 つの酸素原子に結合しているような性質を示します。このような水素結合により酸素－水素結合を持つアルコール類やカルボン酸類でも分子間力が大きくなりますから、図 4－3 で示した沸点と分子量の関係曲線が上に平行移動します。

水素結合が電子の入っていない軌道しか持たない水素陽イオンと、2 個の電子で充足した軌道を持っている原子の間の軌道相互作用による配位結合に起因していますから、酸素原子だけでなく窒素原子やフッ素原子でも水素結合が認められます。表 4－3 には水素を介したそれらの原子の水素結合のエネルギーをまとめました。水ほどではありませんがアンモニアとアミン類の系列でも水素結合により分子間力が大きくなっていますから、沸点が比較的高くなっています。

表4－3　種々の水素結合（kcal/mol）

水素結合の種類	結合エネルギー
O-H…N	7
O-H…O	6
C-H…O	2.6
N-H…O	2.3
N-H…N	4
N-H…F	5
F-H…F	7

高い融点を示す丸顔の分子

曲がった胡瓜は互いに勝手な方向を向いてしまい大きな箱に少量しか収納できませんから、産地から都市部の店頭まで輸送する時に当然輸送費が嵩み、店頭価格が割高になってしまいます。そのため味や風味などの食品としての価値では全く遜色がないにもかかわらず、曲がったり大きさの不揃いな胡瓜は産地での商品価値を低くしています。結合様式や原子の並び方などにより、分子は長い分子や丸い分子や平らな分子などエネルギー的に最も安定な顔を持っています。当然胡瓜と同じように、一定の容器に入る分子の数は分子の顔により変化してきますから、分子の間の距離も異なります。分子間力は式 2－4 で近似されるように距離に反比例しますから、分子の顔は分子間力に大きな影響を与え、結果として融点にも影響を及ぼします。

温度が低いために分子の運動エネルギーが分子間力よりはるかに小さいときには、固体の状態になり、分子は整然と規則的に並んでほとんど動くことが出来ません。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た液体の状態になると物質の中を分子は自由に動き回りますが、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りますと、分子は物質の中の分子間力のしがらみから開放されて、気体の状態となって自由な世界に飛び出してゆきます。気体の状態では分子間力のしがらみから開放されて分子の顔は性質に全く影響しませんが、液体の状態では分子は配列を崩して物質の中を自由に動き回りますから、分子の顔が全方位の平均値として影響します。そのため液体の状態では分子の顔はあまり性質に反映しませんが、固体の状態では分子が整然と規則的に並びますから、分子の顔が並び易さを大きく変化させます。そのために物質の融点は分子の顔により大きな影響を受けます。

分子式が C_5H_{12} の飽和炭化水素には図 4－6 に掲げるようにｎ－ペンタンと 2－メチルブタン(イソペンタン)とジメチルプロパン(ネオペンタン)の 3 種類の異性体が存在します。第

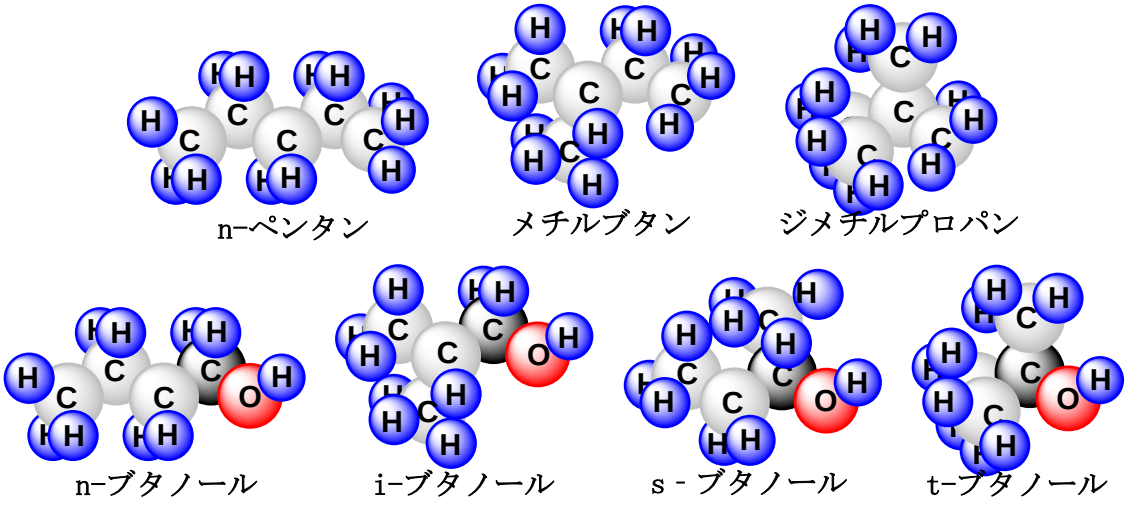
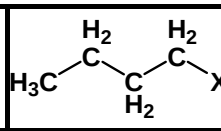
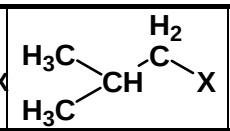
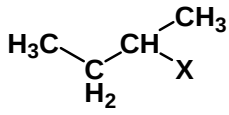
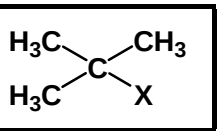


図4－6　ペンタンとブタノールの異性体

3 章で考えたように、ブタンの分子がほとんど皆アンチ型のジグザグの顔に時々60°捻れた顔も見せますが、n－ペンタンも同じようにジグザグの顔に捩じれた顔が混ざりますから、クネクネとしていて分子の顔が定まりません。そのために分子が規則正しく整列することが難しく、分子間力が弱くなり融点が低くなります。2－メチルブタンの分子は棘の出た顔に固定されていますから、曲がった胡瓜のように互いに規則正しく整列することがさらに難しく融点が一段と低くなります。これに対してジメチルプロパンは中心の炭素原子に 4 つのメチル基（CH_3）が結合していますから、球のように丸い顔をしています。球状のものは全ての方向に同じ距離で接近することができますから、分子は互いに整列し易く接近して大きな分子間力を生じ、結果として高い融点を示します。実際、表 4－4 に掲げたようにこれら 3 種類のペンタンの沸点には顕著な違いを認めることができませんが、融点には 100℃以上の大きな違いが認められます。

表 4－4　異性体の沸点(℃)と融点(℃)

					
X=CH_3	融点	－130	－160		－17
	沸点	36	28		10
X=Cl	融点	－123	－131	－131	－27
	沸点	79	69	68	51
X=OH	融点	－90	－108	－115	26
	沸点	118	108	100	83

3 種のペンタンのメチル基を塩素原子で 1 つだけ置き換えた塩化ブチルには 4 種類の異性体が存在しますが、これらの塩化ブチルはペンタンと同じように分子間相互作用が小さく、3 態の変化の傾向が類似するものと思われます。n－塩化ブチルはクネクネとしていて分子の顔が定まり難いために分子間力が若干弱く、融点が低くなります。i－塩化ブチルと s－塩化ブチルはいずれも曲がった分子の顔を持っていますから、互いに規則正しく整列することがさらに難しく融点が一段と低くなります。t－塩化ブチルは中心の炭素原子に 3 個のメチル基と塩素原子が結合した球のように丸い顔をしており、大きな分子間力を持っていますから高い融点を示します。これら 4 種類の塩化ブチルにおいても沸点には顕著な違いを認めることはできませんが、ペンタンと同じように 100℃以上の大きな違いが融点に認められます。

4 種の塩化ブチルの塩素原子を水酸基（-OH）で置き換えた分子式が $C_4H_{10}O$ のアルコール類にも 4 種類のブタノールの異性体が存在します。図 4－6 では水酸基（-OH）の結合

していて中心となる炭素原子を黒く表示していますが、その黒色の炭素に 2 個の水素原子が結合した n-ブタノールと i-ブタノールのほかに、水素原子の 1 個結合した s-ブタノールと水素原子の結合していない t-ブタノールが存在します。このように 4 種類のブタノールは同じ元素組成を持っていますが、それらの原子が異なった結合の仕方をしていますから、4 種類のブタノールの分子はそれぞれ異なる顔を持っています。黒色の炭素に 2 個の水素原子が結合した n-ブタノールと i-ブタノールは酸素－水素結合が比較的露出した構造ですから、強い水素結合が可能ですが、s-ブタノールと t-ブタノールは酸素－水素結合を包むようにメチル基が結合していますから、水素結合は弱くなってしまいます。ペンタンや塩化ブチルと同じような分子の形による影響のほかに水素結合の強弱の効果も加わって、これら 4 種類のブタノール異性体は同じ分子量を持ちながら分子間力には大きな差があると思われます。実際、4 種類のブタノール異性体は表 4－4 に掲げたように全体に若干高い沸点と融点を示していますが、特に t-ブタノールの融点は室温付近まで高くなっています。

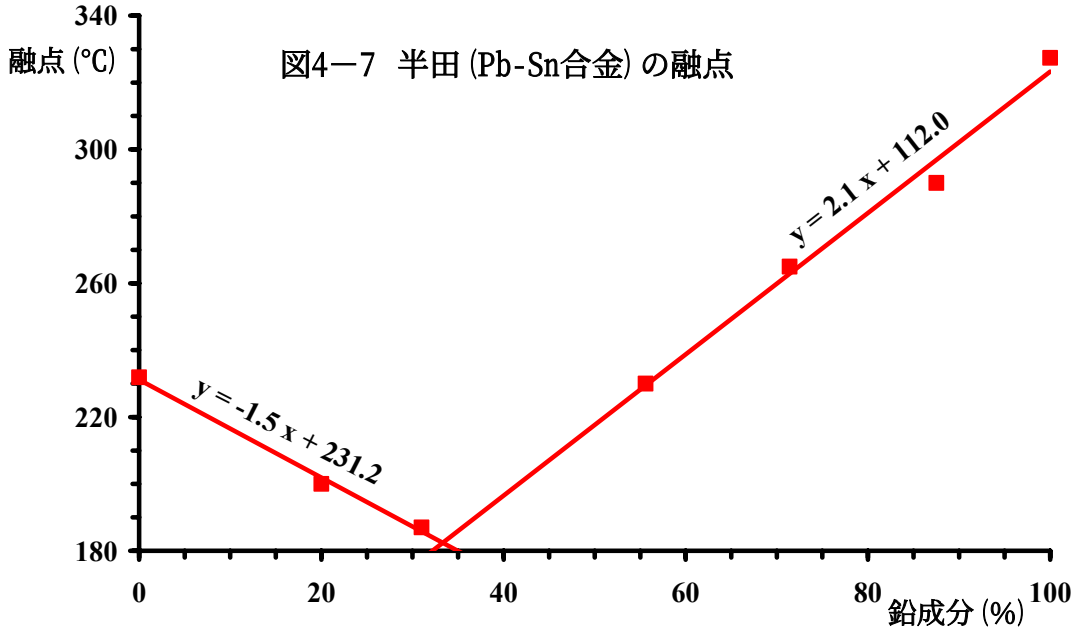
液体の状態では物質の中を分子が自由に動き回りますから、分子の顔は沸点にあまり大きく反映しませんが、固体の状態では分子が整然と規則的に並びますから、分子の顔が並び易さに大きく影響を与え、融点に大きな違いが現れます。特に球状に近い顔の分子は容易に整然と並ぶことが出来ますから、分子間力が大きくなり他の異性体と比較して 100℃以上の高い融点を示します。

0℃では凍らない海の水

曲がった胡瓜と同じように、大きさが不揃いの胡瓜も箱に少量しか収納できませんから、産地から都市部の店頭まで輸送する時に当然輸送費が嵩み、店頭価格が割高になってしまい、産地での商品価値を低くしています。最も小さなヘリウム分子から絹の繊維の蛋白質など非常に大きな分子まで分子の大きさは千差万別ですから、これらの分子が混ざり合うときには当然胡瓜のように分子の大きさが不揃いになり、分子の間の距離も異なります。分子間力は式 2－4 で近似されるように距離に反比例しますから、2 種類以上の分子が混ざり合う時には分子間力に大きな影響を与え、結果として沸点や融点にも影響を及ぼします。

原子半径の異なる 2 種の金属が合金として混ざり合うと、大きさの不揃いな胡瓜を箱へ入れるようになりますから、両原子とも丸顔ですが、原子の間に隙間ができてしまい原子間距離が大きくなります。金属物質は分子の考え方を採ることができず明確な分子量Mも定義できませんが、金属原子の間に働く分子間力が当然小さくなり相対的に運動エネルギーが大きくなりますから、合金にすることにより融点が低くなると思います。例えば錫原子は原子半径 0.1405nm の丸顔をしていますし、それよりも多くの陽子と電子を持つ鉛原子は錫原子より若干大きな原子半径 0.1705nm の丸顔をしています。錫の中に少量の鉛を含む合金では、整然と規則的に並ぶ錫原子の間に大きな鉛原子が挟み込まれますから、金属原子間の距離が大きくなってしまいます。このとき鉛原子の割合が大きくなればなるほど平均的な金属原子間の距離は大きくなりますから、分子間力が小さくなりその合金の融点は

低くなります。鉛の中に少量の錫を含む合金でも整然と規則的に並ぶ鉛原子の間に小さな錫原子の周囲に隙間ができますから、同様に分子間力が小さくなりその合金の融点も低くなります。錫と鉛から作られるハンダ（半田）と呼ばれる合金の融点は図 4－7 に示すようにその混合の割合により直線的に変化します。錫も鉛も純粋な金属としては比較的低い232℃と 328℃の融点を持っていますから、図に示すようにハンダが非常に低い融点を示します。この低融点の性質のためにハンダコテなどの小さな熱源で銅線や電子部品などを熔接することができ極めて便利ですから、古くから電化製品の製作に用いられてきました。



金属や合金には分子の概念を適用することができませんが、ハンダの融点とその成分の割合の間に見られる直線的な比例関係は大きさの異なる 2 種類の分子が混ざり合う場合にも期待されます。砂糖のような物質の水溶液においても、水の分子の間に異なる大きさの分子が紛れ込みますと、水の分子は整然と規則的に並ぶことが難しくなりますから、分子間力が小さくなり 0℃では氷になることができず融点(凝固点)が降下します。このとき砂糖の分子の数が多ければ多いほど水の分子は規則的になることが困難になりますから融点が低くなります。このような現象は種々の物質の中に他の物質を溶かし込むときに観測されますので、凝固点降下と呼び、物質を溶かすことによる融点(凝固点)の変化の大きさ（ΔT）は式 4－5 に示すような関係で纏められています。ただし、溶かしている水などの溶媒の重量を w^2、溶かしこむ物質の重量と分子量をそれぞれ w^1 と M、とするときに比例定数 K_f を凝固点降下度と呼んでいます。なお、濃度のあまり高くない溶液においてはこの凝固点降下度は、水などのような溶媒に固有の値を示します。

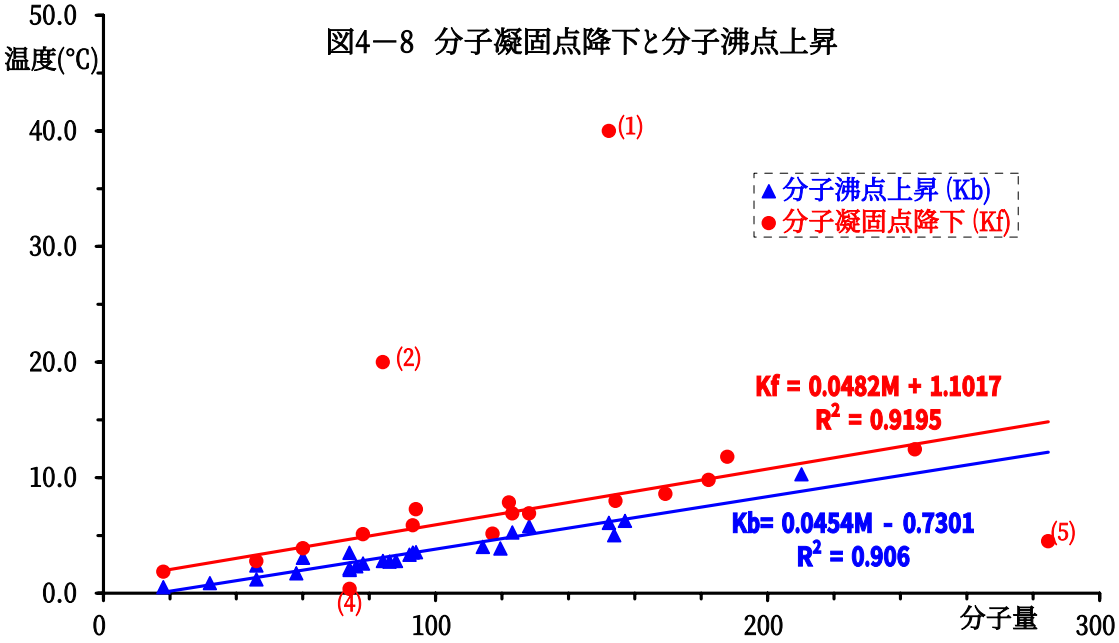
$$\Delta T = K_f \frac{1000 w^1}{M w^2} \qquad \Delta T = K_b \frac{1000 w^1}{M w^2} \qquad \text{式 4－5}$$

また、砂糖のような物質の水溶液においても、分子間力よりも分子の運動エネルギーが大きくなると分子の間に働く分子間力のしがらみから開放されて、溶媒分子が自由な世界に飛び出してゆきます。しかし、異質の分子が溶媒の分子に混じって動き回っていますから、溶媒分子がしがらみから開放されて飛び出す機会が減ってしまい、溶媒は気化し難くなり沸点の上昇をもたらします。この場合にも溶け込んでいる物質の量に比例して溶媒の沸点が上昇しますから、この現象を沸点上昇と呼んでいます。濃度のあまり高くない溶液においては、物質を溶かすことによる沸点の上昇（ΔT）は式 4－5 に示すように凝固点降下の関係式と類似し、沸点上昇度と呼ばれる比例定数 K_b も溶媒に固有の値を示します。参考のために表 4－5 には代表的な溶媒の凝固点降下度（K_f）と沸点上昇度（K_b）との値をまとめておきます。前節で考えたように、沸点と分子量の間に相関関係が認められますが、異質の物質が混ざり込むときに現れる沸点上昇においても分子量の大小が影響を与えると思われます。代表的な 25 種の溶媒について分子量と沸点上昇度（K_b）の関係をグラフにした図 4－8 から、相関係数 0.906 の相関性を持つ直線的な比例関係のわずかにあることが伺えます。

液体の状態では物質の中を分子が自由に動き回りますから、分子の顔は沸点にあまり大きく反映しませんが、固体の状態では分子が整然と規則的に並びますから、分子の顔が並び易さに大きく影響を与え融点に大きな違いが現れます。分子の顔の大きさは平均的には分子量に比例しますから、分子間力もおおよそ分子量に比例し、さらに融点に影響を与え

表 4－5　各種溶媒の沸点上昇度と凝固点降下

溶媒	分子量	沸点（℃）	K_b	凝固点（℃）	K_f
水	18.02	100.0	0.52	0.0	1.86
メタノール	32.04	65.0	0.88		
エタノール	46.07	78.3	1.20		
アセトン	58.08	56.5	1.73		
蟻酸	46.02	100.6	2.40	8.6	2.77
ベンゼン	78.11	80.2	2.57	5.5	5.12
酢酸エチル	88.10	77.1	2.79		
酢酸	60.05	118.1	3.07	16.7	3.90
クロロホルム	119.50	61.2	3.88		
ニトロベンゼン	123.11	210.9	5.27	5.7	6.90
ナフタリン	128.16	218.0	5.80	80.2	6.90
樟脳	152.23	209.0	6.09	178.0	40.00



ます。液体の中に異質の分子が混ざり込んだ溶液の場合にも、分子の顔の大きさが分子の並び方に影響を与えますから、凝固点降下度も分子量に比例すると思われます。代表的な20種の溶媒の分子量と凝固点降下度(K_f)の関係を図4－8のグラフに描きますと、わずか5例を除けば相関係数0.9195の直線となり、非常に小さな比例定数を持つ直線的な比例関係が見えてきます。しかし、樟脳（図4－8の物質**1**）、シクロヘキサン（図4－8の物質**2**）、ジヒドロジシクロペンタジエノン、t－ブタノール（図4－8の物質**4**）、ステアリン酸（図4－8の物質**5**）の5種類の物質は例外的に相関性が認められません。前者の3種は環状で中空の構造の分子で分子量に比較して大きな顔をしていますが、特に図 4－9 に示すジヒドロジシクロペンタジエノンの凝固点降下度(K_f)は 92.0℃で非常に大きな値を示しています。t－ブタノールは小さく原子が緻密に固まった丸い顔の分子であり、ステアリン酸は非常に長い顔の分子ですから、分子量から期待される平均的な分子の顔の大きさからは外れているのではないかと思われます。このことから種々の溶媒の凝固点降下度(K_f)はその分子の顔の大きさに影響されている物と思われます。

海の水には多くの食塩が溶けていますから、凝固点降下の現象が起こります。結果として長期間にわたり気温が氷点下になる北極や南極に近い海でも海水はほとんど凍ることはありません。この現象を利用して氷に塩を混ぜますと塩により氷の表面で凝固点降下がおこり、急激に氷が融けますから混合物の温度が下がります。氷と塩の混ぜ方を工夫しますと－15℃程度まで冷やすことが出来ますから、砂糖を加えて甘く

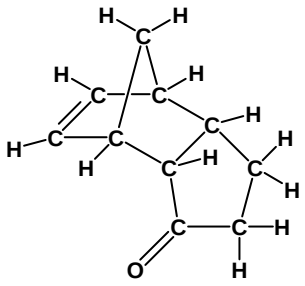


図4－9
ジヒドロジシクロペンダジエノンの構造

した牛乳と卵をこの方法で冷やしながら攪拌しますと、アイスクリームを作ることが出来ます。同じ現象によりウイスキーや焼酎のオンザロックも 0℃より温度が下がりますからグラスの外側に霜の凍り付くこともあります。また、式 4－5 における比例定数の凝固点降下度(K_f)あるいは沸点上昇度(K_b)があらかじめ求められている場合には、溶液の融点(凝固点)または沸点とその濃度からその物質の分子量を実験的に求めることができます。

変な顔を持つ分子の研究

液体の状態では物質の中を分子が自由に動き回りますから、分子量が沸点に大きく影響しますが、分子の顔はほとんど反映しません。これに対して、固体の状態では分子が整然と規則的に並びますから、分子の顔が並び易さに大きく影響を与え、融点に大きな違いが現れます。メタン(CH_4)は炭素を中心原子とするテトラポットのような顔をした分子で融点－182℃と沸点－161℃を示していますが、この水素原子をメチル基(CH_3)で置き換えたジメチルプロパンも同じように丸い顔をしていますから、融点と沸点の温度差が約 25℃までに接近しています。さらに、メタンの水素原子をエチル基(C_2H_5)で置き換えますと、分子の半径が大きくなり分子量も大きくなりますから沸点は 146℃まで上昇します。しかし、凸凹の顔になってしまいますから、融点－33℃で沸点との差は約 180℃まで大きくなります。デンドリマーと呼ばれる分子は阿寒湖の毬藻のように中心原子から四方八方に炭素鎖が伸びて丸い顔になったもので、高い融点を示すと期待され、近年多くの化学者が合成を試みていますが、未だその性質は明らかになっていません。

n-ブタンや n-ペンタンと同じように n-デカンもジグザグの顔がときどき捩じれて少し歪みますから、表 4－6 に掲げたように沸点より約 200℃低い融点を示しています。椅子型のシクロヘキサン環が 2 つ繋がったデカリンにはその繋がり方により trans-デカリンと cis-デカリンの 2 種類が存在しますが、図 4－10 に示すように前者が比較的に平らな顔をしており、後者は湾曲した顔をしています。これらのデカリンは n-デカンと同等の分子量を持っていますから近い沸点を示しますが、規則的に整列し難いために両デカリンともデカンと同じような融点を示しています。

表 4－6　C_{10}炭化水素の沸点(℃)と融点(℃)

物質名	分子式	沸点	融点
n-デカン	$C_{10}H_{22}$	174	-30
trans-デカリン	$C_{10}H_{18}$	187	-30
cis-デカリン	$C_{10}H_{18}$	196	-43
アダマンタン	$C_{10}H_{16}$	212*	270

*:昇華点

ギリシャ語でダイヤモンドを意味するアダマスに因んで名付けられたアダマンタンはダイヤモンドの最小基本単位で、椅子型シクロヘキサンが組み合わさったような炭素 10 個で構成される飽和炭化水素です。アダマンタンは分子量がデカンと大差がありませんから、デカンやデカリンと同じような沸点を示すと思われます。しかし、図 4－10 で示すように

アダマンタンは小さな中空部分を持つ丸顔の分子で容易に規則的に整列しますから、期待される沸点より高い融点を示します。結果として、アダマンタンの固体が融けるよりも低い温度で気化しますが、固体から液体を経て気体になる通常の物質とは異なり液体の状態を取ることができません。このように分子量に比較して分子間力が大きな物質は液体の状態を経ることなく固体が直接気化しますが、この状態変化を昇華と呼んでいます。

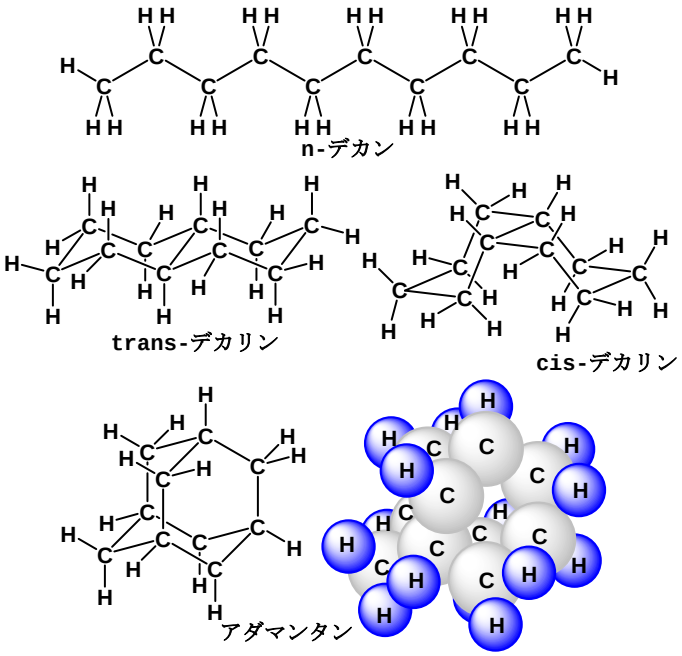


図4－10　デカン類の構造

アダマンタンのように中空部分を持っている炭化水素は沸点を持たず昇華するなどの比較的稀な性質を示しますから、世界中で研究している多くの化学者の中で悪戯好きの化学者が、中空部分を持つ種々の面白い骨格の化合物を合成しました。例えば、図 4－11 に示すように 3 角柱の骨格を持つプリズマン(プリスムの形をした炭化水素)や立方体の骨格を持つキュバン(立方体の意味のキューブの顔をした炭化水素)を合成しました。しかしこれらの物質は骨格に大きな歪みを含んでいるために極めて不安定で、直接人類に貢献する有益な性質を見出すには至っていません。また、それぞれの面が正 5 角形になった正 12 面体の骨格を持つドデカヘドランと呼ばれる飽和炭化水素も合成されていますが、合成経路が長く詳細な性質の研究がなされていません。

さらに、図 4－12 に示すサッカーボールの写真のように、正 6 角形と正 5 角形を組み合わせた顔の炭素原子が 60 個からなるフラーレンと呼ばれる物質が合成されています。このフラーレンは大きな中空部分を持った籠型の顔をしていますから、籠の中に他の分子を入れ込んで小鳥の入っている鳥籠ようにすることができないかと悪戯好きの多くの化学者が盛んに研究しています。さらに、炭素原子 70 個の

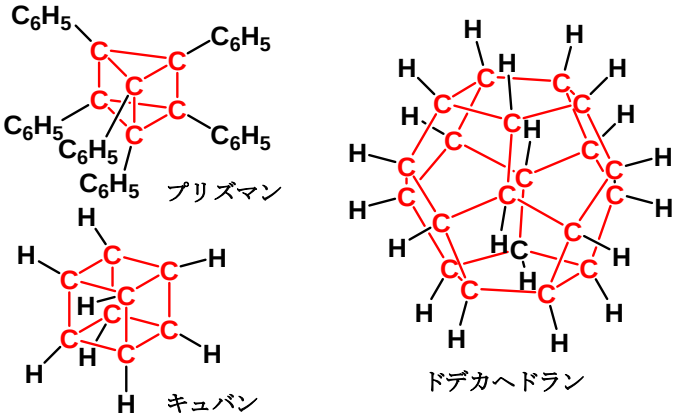


図4－11　中空の骨格を持つ面白い化合物

籠型分子はサッカーボールというよりラグビーボールに似た少し中空部分が大きく長手の顔になりますが、さらにこの籠を無限に伸ばしたカーボンナノチューブがどのような性質を示す分子か研究が始められています。

図4－12　サッカーボールの縫い目

5. 液体と固体の性質を示す液晶

液晶になり易い棒状と盤状の顔の分子

分子はそれぞれ固有の運動エネルギーを持って動き回っていますが、これらの分子も集合する時には互いに接近しますから相互作用するようになります。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。分子間力は式2－4 で近似されるように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。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。低温では運動エネルギーが小さく、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。物質の状態には固体、液体、気体の３態があり、分子などの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。

一般に、球状の物は整然と並べて箱に入れることができますが、胡瓜のように「く」の字に曲がった物や凹凸のある物やテトラポットのように棘の出た物は整然と並べ難く隙間が沢山できてしまいます。また、材木屋の店先を見れば分かるように柱などに使う棒状の材木は簡単に束ねることが出来ますし、ベニヤ板などの板状の材木は簡単に積み重ねることが出来ます。また、フリスビーや陸上競技で使う円盤は面に対して平行な方向には極めて容易に動きますが、面に対して直交方向には容易に動くことができません。このように棒状や盤状の物には 3 次元的な方向に相互に働く力にも運動にも異方性があります。分子も同じように球状の分子は規則正しく並び易いために大きな分子間力を持ちますが、胡瓜のように曲がったり凸凹したり大きな側鎖を持つ顔の分子は整列し難く分子間距離が大きくなり、大きな分子間力を持つことができませんから、低い融点を示し容易に液化します。平盤状の顔を持った分子ではお互いに平行になるように積み重なりやすい性質がありますが、お互いに平行でない場合には、隙間なく詰まることができなくなり、分子間力が弱くなります。棒状の顔の分子もお互いに平行になるように整列し易い性質があります。このように平盤状や棒状の顔を持った分子では、それらの分子間力も分子運動も 3 次元的に異方性を持っていますから、方向により分子の並び易さが異なると思われます。

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されるアセチル補酵素 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、燐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りん酸に変化しま

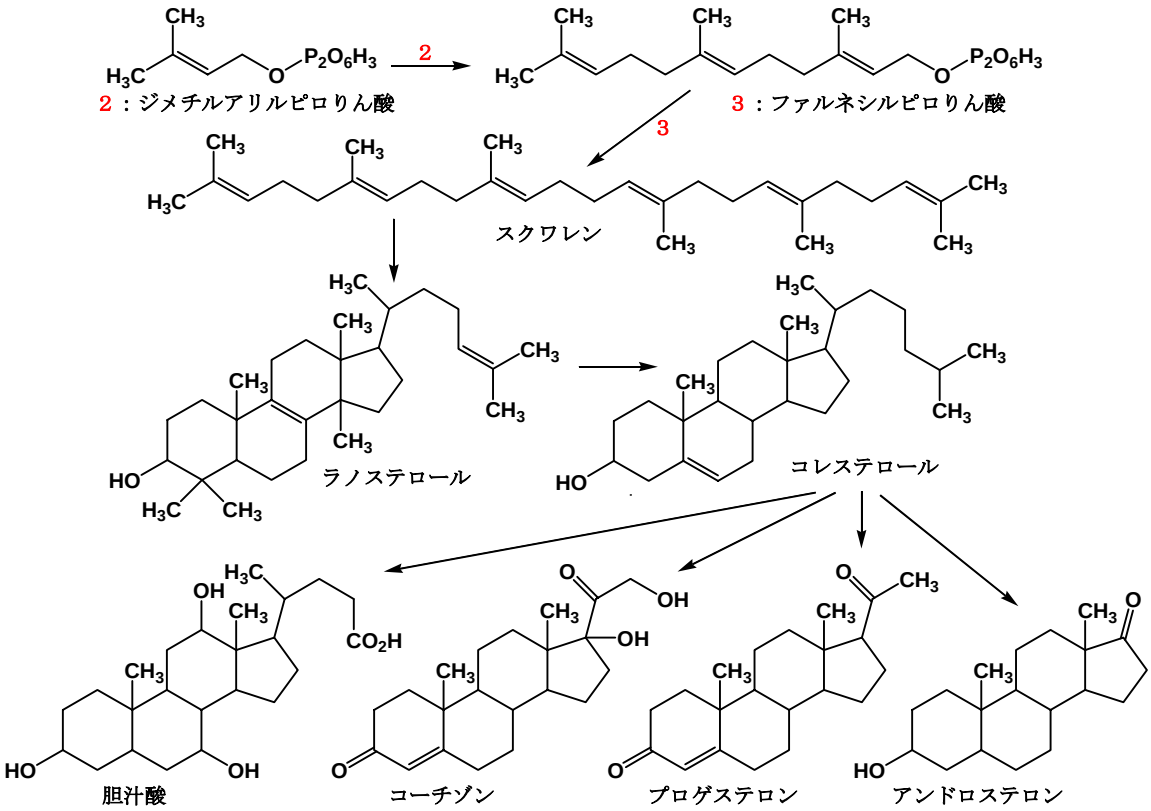


図5－1　コレステロールなどのステロイド類の生合成経路

す。このジメチルアリルピロりん酸からゲラニルピロりん酸、ファルネシルピロりん酸、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されます。さらに、このラノステロールから図 5－1 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生合成されたコレステロールは椅子型のシクロヘキサン環が 3 つと炭素原子 5 つからなる環状のシクロペンタン環が繋がった比較的堅牢な構造をしていますから、図 5－2 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顔をした分子です。

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。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

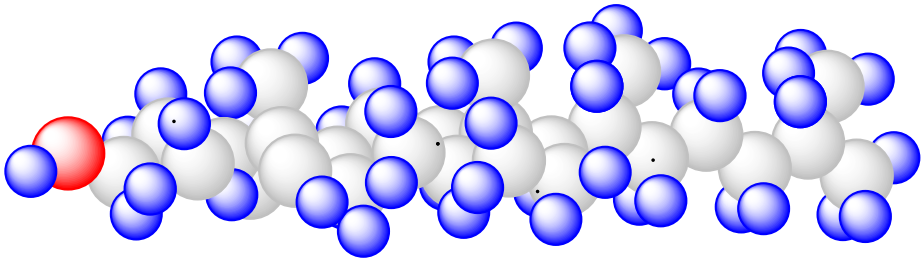


図5－2　コレステロールの概観図

ルチゾン、胆汁の中に入っている胆汁酸、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が、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顔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源になる物質であると考えられています。当然、人間にとってコレステロールは極めて重要な物質と思われます。青春世代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、それに釣り合うだけの量が供給されています。しかし、熟年世代になるにつれて、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。過剰になったコレステロールの分子は平盤な顔をしていますから血管中で結晶化し易く固化して、血液の流れを阻害する病気を引き起こす原因になりかねない状況になってきます。

1888 年に Reinitzer はこのコレステロールから導かれたエステルを低温から加熱してゆくときに 2 度融解する現象を見出しました。3 態では説明できないこの不思議な現象が平盤状の顔を持ったコレステロールの分子で期待される分子間力の 3 次元的な異方性による平盤に平行な方向の流動化の現象と考えられましたから、コレステリック液晶と呼ばれるようになりました。第 4 章で見てきたように、液体の状態では物質の中を分子が自由に動き回りますから、分子量が沸点に大きく影響しますが、分子の顔はほとんど反映しません。これに対して、固体の状態では分子が整然と規則的に並びますから、分子の顔が並び易さに大きく影響を与え、融点に大きな違いが現れます。板や紙が積み重なるように整列して固体となっている平盤状の顔の分子がその面に沿って若干運動しても、分子間力の変化は小さく固体の状態を保つことができますが、面に直交する方向への運動では大きな分子間力の変化を伴います。融点より低い温度においても若干の温度上昇により運動エネルギーが増加しますと、面に沿った方向だけが自由に動く流動的な液体の状態になりますが、板や紙が積み重なるように面に直交する方向は固体の状態を保っています。言い換えれば平盤状の顔の分子では液化の方向に 3 次元的な異方性が現れますが、このようにある方向が流動的な液体の状態で他方向が分子の整列した固体の状態に同時になっている異方性の状態を液晶（LC あるいは Liquid Crystal）と呼んでいます。さらに、大きな温度上昇により融点に達しますと、分子の持つ運動エネルギーが大きく増加し、すべての方向に分子が自由に運動する完全な液体の状態になります。

平盤状の顔を持った分子は 1 方向のみが他方向よりも極端に短い形をしているために 1 方向だけに異方性を示しますが、1 方向のみが他方向よりも極端に長い形をした棒状の顔の分子も柱などの材木は束ねるように 1 方向だけに異方性を示します。若干の温度上昇による運動エネルギーの増加においては、棒の長辺に沿った方向だけが自由に動く流動的な液体の状態になりますが、柱などの材木は束ねるように棒の長辺に直交する方向は固体の状態を保った液晶の状態になります。このような液晶の状態では、狭い隙間を持つ 2 枚の板の間に物質を挟むとき、異方性を示すこれら棒状の顔の分子は板に平行に並ぶ性質も持っています。液晶ディスプレイでは、10^{-6}m程度の狭い間隔で薄いガラス板の間に液晶物

質を挟むことによって、棒状の顔の分子がガラス面に対して寝るように平行に並びます。

共有結合はイオン結合性を兼ね備えている

第 2 章で考えたように、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負電荷を持つ質量の軽い電子が広く分布しています。2 つの原子が接近すると一方の原子の原子核と他方の原子に属する電子が静電的に相互作用してクーロン力が働きますから、電子は両方の原子核に引き付けられるような力を受けます。結果として 2 個の電子がそれぞれクーロン力により 2 つの原子核に引き付けられ両原子が共有結合と呼ばれる結合で結び付けられます。このとき働くクーロン力は式 2−1 に示されるように原子核と電子が持つそれぞれの電荷の積に比例し、原子核と電子の間の距離に反比例します。水素分子のように同じ原子同士が共有結合する場合には、原子核の正電荷も原子半径も同じですから、一方の原子の電子と他方の原子核の間に働くクーロン力と一方の原子核と他方の原子の電子に働くクーロン力は等しくなります。そのため両者の原子核が電子を引き付ける力は等しく、原子間で電子の偏りは起こりません。

しかし、炭素－水素結合や炭素－酸素結合のように 2 つの異なる原子が共有結合する場合には、それぞれの原子核の正電荷も原子半径も異なりますから、一方の原子に属する電子と他方の原子核の間に働くクーロン力と一方の原子核と他方の原子の電子に働くクーロン力は当然異なってきます。そのため両者の原子核が電子を引き付ける力にも差が生じて、原子間で電子の偏りが生まれます。2 つの異なる原子からなる塩化水素の場合には、結合に関与する 2 個の電子は若干塩素の原子核に引き付けられますから、塩素原子の近くに電子が偏ります。結果として、水素原子は結合することにより電子が若干減少して正電荷を帯び、わずかな陽イオンの性質を示すようになります。逆に、塩素原子は電子が増加して負電荷を帯びるようになります。これらの分子も気体や液体の状態では自由に動き回れますから、分子はあらゆる方向に乱雑に向いていて図 5−3（A）の模式図のように物質全体として電荷の偏りを互いに打ち消します。

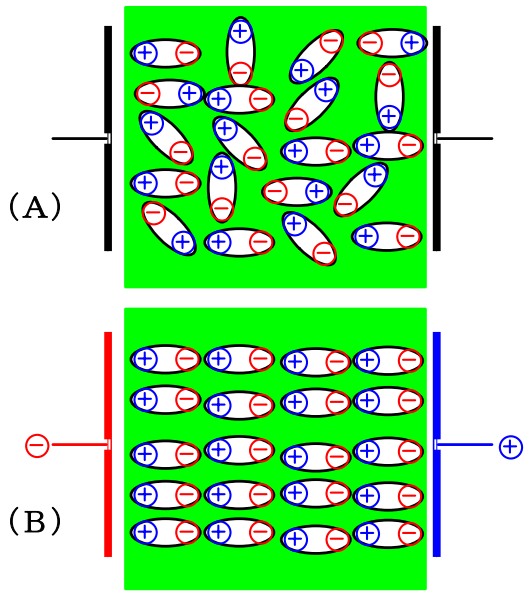


図5-3　誘電分極の模式図

原子間に電子の偏りのない水素分子が正負の電位差のある電場の中に存在しても、分子の中に電荷の偏りがあり

ませんから、水素分子は何の影響も受けません。しかし、原子間に電子の偏りのある塩化水素では、塩素原子が負の電荷を帯びるように分子には電荷の偏りがありますから、正負の電位差のある電場の中では塩化水素分子は塩素原子が正の電位の方向に、また水素原子が負の電位の方向にクーロン力を受けて引き付けられます。そのため、図5−3（B）の模式図のように自由に動き回ることのできる気体や液体の塩化水素の分子は分子の重心を中心に回転して、電場を打ち消すように分子が整列します。塩化水素のように２つの異なる原子で構成されている二原子分子では同じように電子の偏りを持っていますが、その偏りの大きさはそれぞれ異なります。このような分子を電場の中に置きますと、電荷の偏りを持つ分子と電場の間には双極子モーメントと呼ばれる分子の重心を中心とする回転力が働きます。この双極子モーメントμは式 5−1 に示すように電荷の偏りの原因となる正負の電荷を持つ原子の間の距離 r とそのそれぞれの電荷の大きさδに比例します。

$$\mu = \delta \cdot r \qquad \text{式 5−1}$$

このように電場の影響を受けて分子の整列した状態から電位差を 0 にして電場の影響を取り去りますと、整列していた分子は給食の後の小学生のように乱雑な方向に列を乱してゆき、そのとき電気エネルギーを放出します。電場の中に置いた物質が電場を取り去ることにより放出するこの電気エネルギーとその物質の中に含まれる分子の数から双極子モーメントを実験的に求めることができます。原子間距離 r は X 線回折などの方法で別途実験的に求めることができますから、二原子分子上にある電荷の大きさが求められます。

例えば、塩素陰イオンと水素陽イオンがイオン結合で結ばれて塩化水素ができていると仮定すると、陽イオンでは電子 1 個に相当する正電荷が存在し、陰イオンの上には電子 1 個に相当する負電荷が存在します。電子の電荷は $4.80\text{x}10^{-10}$esu と報告されていますから、イオン結合の場合の電荷の偏りは $4.80\text{x}10^{-10}$esu となります。しかし、塩化水素分子の双極子モーメントは $1.03 \text{ x } 10^{-18}$esu/cm と実測されていますし、水素と塩素の原子間距離は 0.13nm（$1.3\text{x}10^{-8}$cm）と報告されていますから、式 5−1 から原子上にある電荷の大きさは $7.19 \text{ x } 10^{-11}$esu と算出することができます。この電荷の大きさとイオン結合と仮定した時の電荷の偏りの大きさとの比較から、塩化水素の結合は 83.5%の共有結合と 16.5%のイオン結合の混ざり合ったような性質を持っていると考えられます。言い換えれば、塩化水素分子の結合は塩素原子が 16.5％負の電荷を持ち水素原子が

表 5−1　ハロゲン化水素の双極子モーメントと電子の偏り

	HF	HCl	HBr	HI
μ（x 10^{18}esu.cm）	2.0	1.03	0.79	0.38
r（nm）	0.092	0.127	0.141	0.161
電子の偏り（%）	45	16.5	12	5

16.5%正の電荷を持って共有結合していることを示しています。表 5−1 には代表的な二原子分子のハロゲン化水素の双極子モーメントとその結合の電荷の偏りをまとめておきます。

この表からも分かるように同じ系列のハロゲン化水素を比較しても、ハロゲン原子が異なると電子の偏りが大きく変化しますから、当然、化学的性質も異なります。しかし、双極子モーメントを多くの物質について測定することは困難ですし、簡単な構造を持つ二原子分子は日常生活で広く利用されている物質の中では極めて限られています。結合の上における電子の偏りは物質の性質や化学反応性に大きく影響を与えますが、その結合の電子の偏りを調べることは容易ではありません。

$$\chi_A - \chi_B = 0.208 \times (E_{A-B} - \frac{E_{A-A} + E_{B-B}}{2})^{\frac{1}{2}} \qquad \text{式 5−2}$$

このような状況の下で、A と B の 2 種の原子間の結合エネルギー$E_{A\text{-}B}$を基にして Pauling は種々の物質の共有結合における電子の偏りを求める簡単な計算式を式 5−2 の形で提案しましたが、これは電気陰性度 χ と呼ばれる実験値で値が大きい原子ほど結合上の電子を引き付けます。結合は 2 種の原子の間の相対的な関係に基づきますが、値の大きな原子ほど陰イオンの性質を、値の小さな原子ほど陽イオンの性質を強く示します。例えば、水素原子と塩素原子の電気陰性度 χ_H と χ_{Cl} はそれぞれ 2.1 と 3.0 ですから、塩化水素の結合が塩素原子に電子の偏りを持つことを示しており、先の双極子モーメントから求めた結論と

表 5−2　Pauling の電気陰性度

H 2.1																
Li 1.0	**Be** 1.5											**B** 2.0	**C** 2.5	**N** 3.0	**O** 3.5	**F** 4.0
Na 0.9	**Mg** 1.2											**A1** 1.5	**Si** 1.8	**P** 2.1	**S** 2.5	**C1** 3.0
K 0.8	**Ca** 1.0	**Sc** 1.3	**Ti** 1.5	**V** 1.6	**Cr** 1.6	**Mn** 1.5	**Fe** 1.8	**Co** 1.8	**Ni** 1,8	**Cu** 1.9	**Zn** 1.6	**Ga** 1.6	**Ge** 1.8	**As** 2.0	**Se** 2.4	**Br** 2.8
Rb 0.8	**Sr** 1.0	**Y** 1.2	**Zr** 1.4	**Nb** 1.6	**Mo** 1.8	**Tc** 1.9	**Ru** 2.2	**Rh** 2.2	**Pd** 2.2	**Ag** 1.9	**Cd** 1.7	**In** 1.7	**Sn** 1.8	**Sb** 1.9	**Te** 2.1	**I** 2.5
Cs 0.7	**Ba** 0.9	**La** 1.1	**Hf** 1.3	**Ta** 1.5	**W** 1.7	**Re** 1.9	**Os** 2.2	**Ir** 2.2	**Pt** 2.2	**Au** 2.4	**Hg** 1.9	**Tl** 1.8	**Pb** 1.8	**Bi** 1.9	**Po** 2.0	**At** 2.2
Ir 0.7	**Ra** 0.9	**Ac** 1.1	**Th** 1.3	**Pa** 1.5	**U** 1.7	**Np** 1.3										

一致しています。このように電気陰性度の値は化学を研究する上で非常に役に立っていますから、表 5－2 には現在広く用いられている電気陰性度の値を周期表に併せて掲げておきます。

液晶中に整列した分子が映す画像

前節で考えたように電荷の偏りを持つ分子が電場の中に置かれる時には、電荷の偏りを持つ分子と電場の間に静電的な引力や斥力が働き、電場を打ち消すような方向に全ての分子が配列します。電荷の偏りを持つ液晶分子を挟んだガラス板の垂直面に電場が働きますと、電場を打ち消すようにすべての分子がガラス面に垂直に立ちます。電場を切ると、2枚のガラス板のために元の寝た状態に戻ります。したがって、電場が掛かっているところと掛かっていないところを作り分けて、模様や文字状に配置すると、それに対応するように分子の立った部分と寝た部分が生じます。電場が掛かったままの状態にしておけば、分子が立つことにより作られた液晶ディスプレイの模様や文字はそのまま維持されます。

電磁波は正の電位から負の電位まで電場の強さが周期的に変化する波の性質を持っていますから、その周波数に相当する速さで電場が交互に変化します。通常、電磁波の電場の変化する振動面はあらゆる方向を向いています。しかし、この通常の電磁波がその振幅に比較して非常に狭い隙間しか持たない縞目状の物質の中を通過するときには、縞目に対して平行な振動面を持つ電磁波はこの物質を通過できますが、縞目に対して直交した振動面を持つ電磁波は縞目に衝突してしまい通過することができません。当然、偏光と呼ばれる一方向の振動面のみを持つ電磁波だけがこのような縞目を持つ物質を通過してきます。電磁波の性質を持つ可視光線の場合に、トルマリンはこのような縞目を持つ天然産の物質として働きますが、10月の誕生石としても知られる宝石ですから、安価に偏光を作り出すことができませんでした。ヨウ素等のように長い顔をした色素を混ぜ込んだプラスティックの塊を引き伸ばしますと、引っ張る力に影響されて色素分子は極めて細く緻密な縞目状に整列します。このようにして作られた極めて細く緻密な縞目を持つプラスティックは偏光フィルターと呼ばれて、可視光線を通過させますと偏光を安価に作り出す性質を持っています。

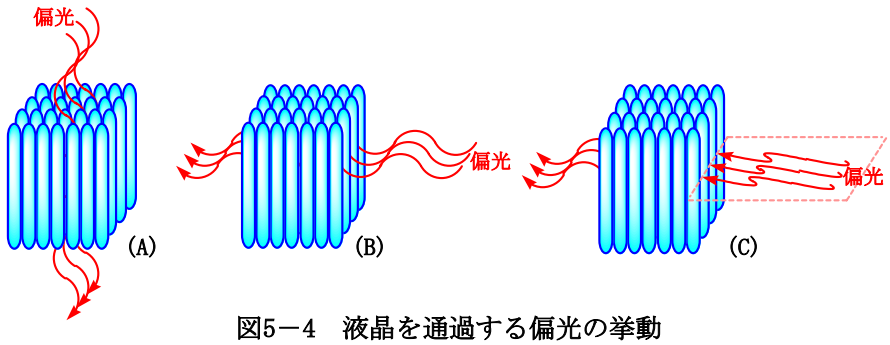


図5－4　液晶を通過する偏光の挙動

電磁波が物質の中を通過するとき、その中の分子または原子は電子で覆われていますので、電磁波が分子内の電子を揺り動かすとともに、電磁波もまた影響を受けて振動面を変化させます。棒状の形をした分子が整列しているときに、図 5－4（A）のように棒状分子に対し平行な方向に振動面が揃った偏光が通過する場合には、分子の配列と振動面の間には異方性がありませんので、偏光の振動面は捩じれずそのまま進行します。しかし、棒状分子に垂直な方向から偏光が入るときには、分子の配列と振動面に異方性がありますから、分子の縦方向と横方向では状況が大きく異なります。図5－4（B）のように偏光の振動面と棒状分子の方向が一致している場合には、偏光は棒状分子の長い方向に振動面を揃えたまま進みます。図5－4（C）のように偏光の振動面と分子の方向が一致しない場合には、偏光が物質中を進むうちに振動面は棒状分子の長い方向に一致するまで捩じ曲げられてゆき、最終的に棒状分子の長い方向に揃って進むようになります。

図 5－5（A）に示す液晶ディスプレイでは、液晶物質を挟んだ 2 枚のガラス板の外側に一枚ずつ偏光フィルターを装着し、それぞれの偏光フィルターは互いにその方向を 90°に捩じっておきます。さらに、ガラス板の内部表面にもそれぞれ配向膜という特殊な膜がその方向を 90° に捩じって装着されていますから、中の液晶物質の棒状分子は配向膜の方向に分子の方向をそろえて寝ています。あらゆる方向の振動面を持つ通常の光が、入射側の偏光板を通過すると、振動面が一方向に整えられた偏光になり、配向膜により整列して寝ている液晶物質の中に入ります。2 枚の配向膜が互いに 90° 捩じれていますから、間に挟まっている液晶分子はわずかずつ捩じれていき全体として分子の向きが 90° 捩じれるように寝てきます。この捩じれにしたがって液晶物質を通過する偏光は液晶分子により振動面を 90° 捩じられ、最後の偏光フィルターを通過することができます。しかしながら図 5－5（B）に示すように、ガラス板に垂直に電場を掛けますと、板に平行に寝ていたすべての分子がガラス面に垂直に立ち、垂直方向の異方性がなくなります。この状態では、偏光が入ってきても振動面を捩じることなく、角度が変わらないまま出口側の 90° 捩じって装着された偏光フィルターに衝突して通過することができません。ここで、電場を除去すると、瞬時に元の棒状分子が寝た状態が復活し、光が通過できるようになります。液晶ディスプレイでは、このように電場の断続によ

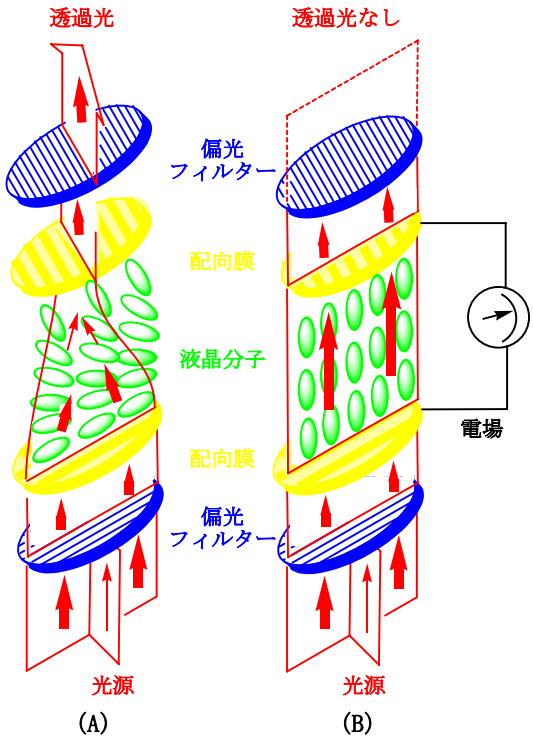


図5－5　液晶ディスプレイの模式図

り液晶分子を立たせたり寝かせたりして、光の通り方を制御することができます。

液晶ディスプレイを虫眼鏡で良く見ると、やっと見えるぐらいの小さな部屋が無数に見えます。この一つ一つが光の通過を制御できる部屋で画素と呼ばれていますが、一つ一つ別々にこの画素の電場を変化させて光の通過を制御することによって、模様や文字を作っています。画面の裏のバックライトと呼ばれる光源の光を当てると、電場のかかった画素で光が遮られ、画素でつくられた模様や文字が液晶画面の表面に黒く現れます。また、明るい場所では、液晶画面の前面から入射した光が底の反射膜で反射されて、再び液晶画面を通過して出てきますので、電場をかけると光が遮断され反射してきませんから、模様や文字が液晶画面の表面に黒く描かれます。しかも、電場は非常に容易に変化させることができますから、瞬時に模様や文字を変化させることができます。この技術を応用すれば、TV やコンピューターや携帯電話の画面に画像を表示することができます。このとき模様を変化させるための電場の発生に必要な電力は極めて微弱で、画像の変化のないときには電力の消費がありませんから、液晶の背面から透過させる光源の電力だけが画像を映し出すために必要になります。

液体の状態では物質の中を分子が自由に動き回りますから、分子の顔が沸点にほとんど反映しませんが、固体の状態では分子が整然と規則的に並びますから、分子の顔が分子間力に大きく影響を与え、融点に大きな違いが現れます。平盤状の顔を持った分子は 1 方向のみが他方向よりも極端に短い形をしているために板や紙が積み重なるように 1 方向だけに分子間力に異方性を示しますが、1 方向のみが他方向よりも極端に長い形をした棒状の顔の分子も柱などの材木は束ねるように 1 方向だけに異方性を示します。融点より低い温度においても若干の温度上昇により運動エネルギーが増加しますと、平盤状の顔の分子も棒状の顔の分子も液化の方向に 3 次元的な異方性が現れますから、ある方向が流動的な液体の状態で他方向が分子の整列した固体の状態に同時になっている異方性の液晶（LC あるいは Liquid Crystal）の状態になります。この液晶の状態は固体と液体の中間的な状態ですから、TV やコンピューターや携帯電話の画面に画像を表示する液晶ディスプレイのほかに種々の利用法が期待されます。

6. 長い長い顔の分子で作るプラスティック

チーグラーの粗雑な実験が大発明に

絹や羊毛や木綿の繊維がいずれも長い長い分子の顔を持っていることから、そのような長い顔の分子の合成が種々研究されてきました。炭素＝炭素 2 重結合のうちのπ結合を切って繋ぎ合わせてゆく重合反応により炭素－炭素単結合を無限に繋ぎ合わせることができますから、長い顔の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。最も簡単な炭素＝炭素 2 重結合の化合物はエチレンですが、このエチレン 2 分子と水素 1 分子の反応を仮想的に考えますと、1 分子のエチレンがエタンへ還元する反応と 1 分子のブタンが生成する 2 種類の反応が図 6－1 に示すように考えられます。多くの分子が集合して分子数の減少してゆくとき、エントロピー的には若干不安定になりますが、ブタンの生成する反応では結合エネルギーの小さなπ結合が開裂して、結合エネルギーの大きなσ結合が炭素－炭素原子間に生成しますから、負のエンタルピー変化となり自由エネルギー変化(ΔG)も負になり安定になります。それぞれの反応における元素の状態からの自由エネルギー変化(ΔG)の総和を原系と反応系について計算しますと、単純に 1 分子のエチレンが還元する反応よりも、ブタンの生成する反応の方が 25℃で 12.17kcal/mol だけ自由エネルギー変化が小さくなり、安定になることを意味しています。

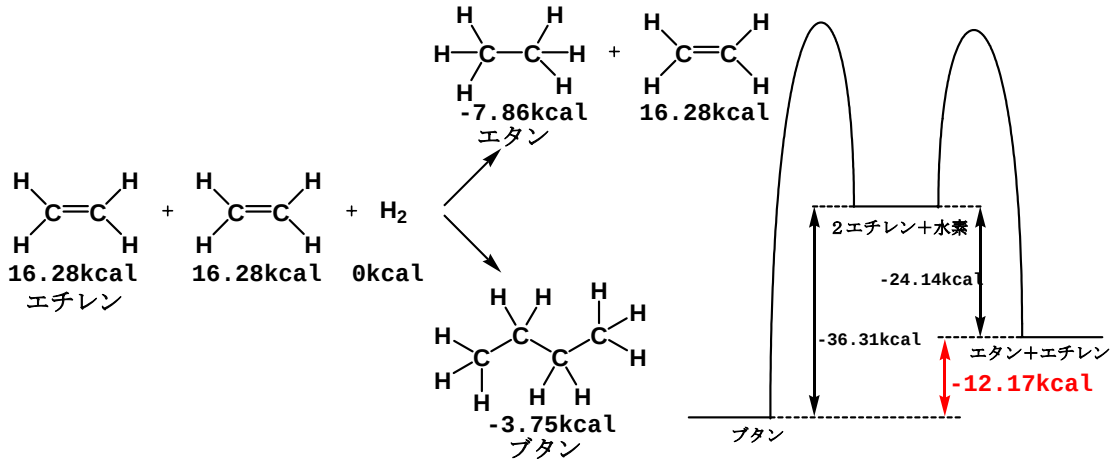
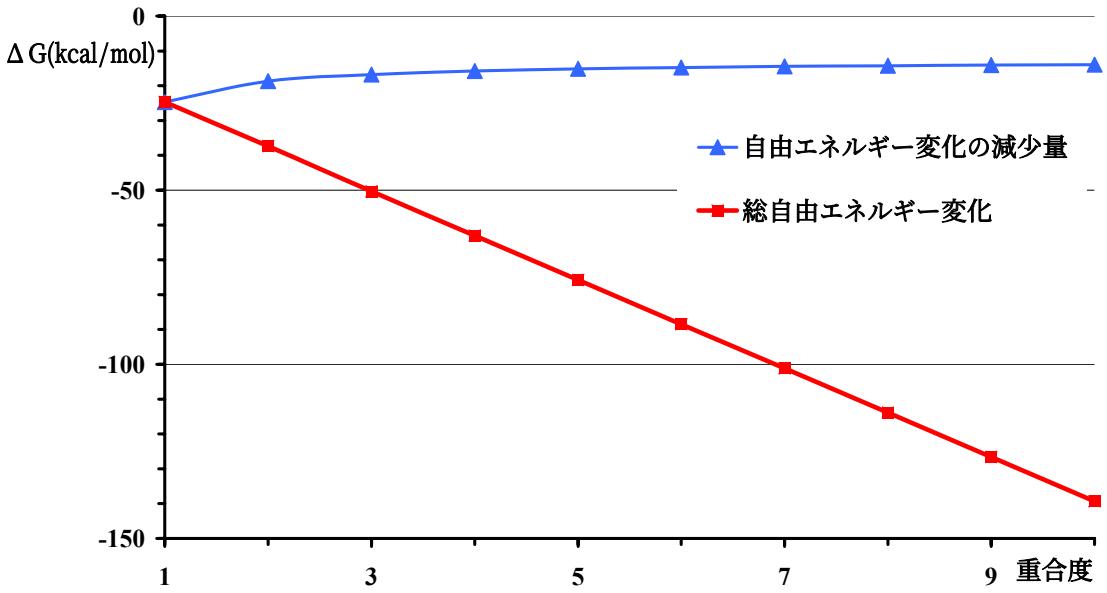


図6－1　エチレンと水素の仮想的反応の自由エネルギー変化

このことは炭素＝炭素 2 重結合が多く繋がるほどに安定な物質になると考えることができます。エチレンと水素から飽和炭化水素へ重合する仮想反応における、原系と生成系との間の総自由エネルギー変化を重合度に対して図 6－2 のグラフの赤線で表しました。また、エチレンが 1 個重合するごとに安定化する自由エネルギー変化を青線で表しました。グラフは重合度 10 までしか示していませんが、重合が進む毎にエチレン 1 モル当たり約 14kcal/mol だけエネルギー的に安定になりますから、発熱しながら重合反応の進行する方が好ましいことを意味しています。しかし、エチレンと水素の気体を混合しても反応は進

図6－2 重合反応の自由エネルギー変化



行しませんから、この仮想的な反応の原系から生成系への変化の間にはエネルギー的に高い峠を越えなければならないと考えられます。化学や物理学の言葉を借りるならば、高い活性化エネルギー（Ea）を要すると考えられますから、非常に激しい反応条件にするか、適当な触媒を用いなければなりません。そのような状況の下で多くの研究者により、炭素＝炭素 2 重結合の化合物から長く繋がった炭素鎖の化合物への重合反応における触媒の研究がなされました。

Ziegler もそのような重合反応を研究する研究者の一人でしたが、彼による重合反応の触媒の発明には次のような伝説が伝わっています。彼は炭素＝炭素 2 重結合の化合物の入ったフラスコに栓を閉め忘れて週末の休みに入ってしまいました。週明けに研究室に戻ってみるとフラスコの中で炭素＝炭素 2 重結合の化合物が重合していました。彼はこの偶然の成功を詳細に研究して、不注意に栓を閉め忘れたために入ってしまった埃に成功の原因があることを突き止めました。埃の中には酸化チタンの粉末が含まれていて、酸性触媒として働いた物と考えました。

酸性—塩基性の概念は物質の重要な化学的性質の一つで、多くの化学反応を支配する要素です。デンマークの化学者の Brønsted は水素の陽イオンを出す性質を酸性、水素の陽イオンを受け取る性質を塩基性と定義しています。この定義によると酸と塩基の反応は水素陽イオンの遣り取りと考えることが出来ます。水素原子は 1 個の軌道（1s 軌道）に 1 個の電子を持っていますが、その電子が失われた水素陽イオンは空の軌道（1s 軌道）しか持って居ないことになります。このように空の軌道を持つ化合物はアンモニアのように結合していない電子対を持っている化合物から電子対の 2 個の電子を拝借して配位結合します。Lewis はこのように空の軌道を持っていて電子対の 2 個の電子を拝借して受け取る性質を

酸性、電子対を供給する性質を塩基性と拡張して定義しました。

代表的な酸として知られる塩化水素と塩基として知られるアンモニアは速やかに反応します。この時、塩化水素は水素陽イオンと塩素イオンに解離して、水素陽イオンを供給します。同時にアンモニアは水素陽イオンを受け取りアンモニウムイオンとなります。この反応を電子対に着目して考えれば、水素陽イオンの空の軌道にアンモニアの結合していない 2 個の電子が供給されて、配位結合したと見ることも出来ます。結果として塩化アンモニウムが生成します。近くに 2 個の電子を供給する塩基が存在すれば、電子対の遣り取りの活性化エネルギーは極めて小さく、速やかに電子対は移動して酸―塩基の反応が進行します。炭素＝炭素2重結合は単結合(σ結合)の2倍までは結合エネルギーを持っておらず、側面で相互作用している 2 個のπ電子は電子対として供給しても小さなエネルギーの損失しかありませんから、Lewis の定義による塩基の性質を示します。

チタンの原子は最も外側の軌道(4s 軌道)に 2 個の電子を持った元素ですが、その内側にあるエネルギー的に非常に近い軌道(3d 軌道)に 2 個の電子を持っています。内側にある 2 個の電子の軌道は最も外側の軌道にある 2 個の電子と相互に影響しあって 6 個の新しい軌道を作くります。これらの軌道に含まれている 4 個の電子が失われると 4 価の陽イオンになりますが同時に 6 個の空の軌道が残ります。このように空の軌道を持つ化合物は Lewis の酸に相当する化合物ですから、2 個の電子を持つ化合物から電子対を拝借して配位結合します。

Lewis の酸－塩基の定義によれば、チタンの化合物は酸であり炭素＝炭素 2 重結合を持つ化合物は塩基ですから、両者は容易に酸－塩基反応します。そのとき図 6－3 に示すようにチタンの原子は陰イオンになりますが、炭素＝炭素 2 重結合は単結合になり、末端の炭素が陽イオンになって分極します。水素陽イオンと同じように炭素の陽イオンは軌道が空になり Lewis の酸性を示しますから、再び Lewis の塩基性を示す炭素＝炭素 2 重結合の

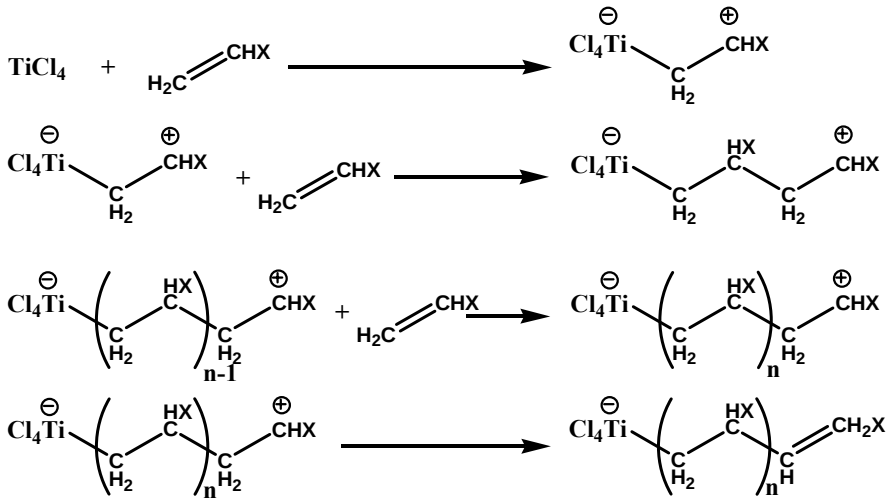
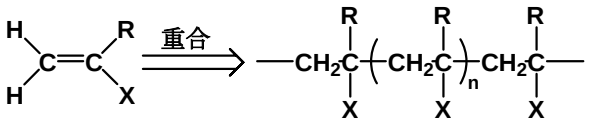


図6－3　炭素＝炭素2重結合化合物の陽イオン重合

化合物と反応して炭素鎖が成長し、再び末端に炭素の陽イオンが残ります。この炭素鎖の成長反応が繰り返されて長い分子に重合されてゆきます。最後に末端の陽イオンが他の陰イオンと反応するか水素陽イオンの脱離により重合が終結します。この反応で温度が高く触媒の量が多いほど反応は早くなり、炭素＝炭素 2 重結合の化合物よりも強い Lewis 塩基性の化合物が多いほど重合の終結が早くなりますから、水などの強い Lewis 塩基性物質が反応停止剤として働き、低い重合度の短い炭素鎖の物質になります。反応温度のほかに、反応停止剤と触媒の量の割合によって長い炭素鎖の化合物の重合度をおおよそ制御することができます。

塩化チタンのほかに、鉄などの遷移元素を含む化合物やアルミニウムやホウ素の化合物もこのような Lewis の酸性を示しますから、炭素＝炭素 2 重結合の化合物の重合反応に触媒として用いることができます。これらの Lewis の酸性を示す重合用の触媒を Ziegler の偉大な発明に敬意を表してチーグラー触媒と呼んでいます。このチーグラー触媒を用いて種々の炭素＝炭素 2 重結合の化合物が重合されるようになりました。図 6－4 には衣服の繊維に主に用いられている長い長い分子の顔を持った炭素＝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「沢山の」という意味の接頭語「ポリ」を冠してポリエチレンと呼ばれています。また、4 個のうちの 1 個がベンゼン環と結合しているスチレンが重合した物質はポリスチレンと呼ばれています。



A: X=H,R=H: ポリエチレン
B: X=CH_3,R=H: ポリプロピレン
C: X=C_6H_5,R=H: ポリスチレン
D: X=Cl,R=H: ポリ塩化ビニル
E: X=$OCOCH_3$,R=H: ポリ酢酸ビニル
F: X=OH,R=H: ポリビニルアルコール
G: X=CN,R=H: ポリアクリロニトリル
H: X=COOH,R=H: ポリアクリル酸
J: X=$COOCH_3$,R=H: ポリアクリル酸メチル
K: X=COOH,R=CH_3: ポリメタクリル酸
L: X=$COOCH_3$,R=CH_3: ポリメタクリル酸メチル
M: X=CN,R=CH_3: ポリメタクリロニトリル

図6－4　炭素＝炭素2重結合化合物の重合体

長い顔の分子は分子量も不明確

多くの炭素を中心元素とする化合物は炭素のほかに水素、酸素、窒素、硫黄、ハロゲンなどの元素で構成されていますが、分子を直接手にとって調べることはできません。そのため、分子の集合した純粋な物質の構成する元素の種類とその割合を元素分析の技術で分析します。炭素を中心元素とする物質の元素組成はその物質の少量の試料を燃焼などの化学反応により水素は水に、炭素は二酸化炭素に、窒素は窒素ガスに、硫黄は硫化銀あるい

は二酸化硫黄に、ハロゲンはハロゲン化銀あるいはハロゲン化水素に変化させて、生成してくるその量を測定する方法により分析しています。

元素分析とは別に、ある量の物質の中に含まれる分子の数を調べることにより分子量を測定します。物質が容易に気体になる物質であれば、気化したときの体積を測定することにより気体の状態方程式を用いて容易に分子量を求めることができます。また、物質が酸性や塩基性の性質あるいは酸化性や還元性の性質などを持っている場合には、その性質に特有の反応をして、滴定などの手法によりそのときに消費される試薬の量から分子の数を測定する方法が広く行われています。第 4 章で考えた沸点上昇あるいは凝固点降下の現象を利用して、気化もせず特有の化学的性質も持たない物質をベンゼンや樟脳などの物質に溶かし、その溶液の沸点や融点の測定から分子量を求めることができます。他に、質量分析装置と呼ばれる機器により分子量を直接測定することもできます。近年になって、この質量分析装置がその感度も精度も取り扱い易さも非常に改良されました。原子はそれぞれ固有の原子量を持っていますが、正確にはその値は整数値ではありません。例えば自然界に多く存在する質量数 1 の水素、2 の水素、12 の炭素、13 の炭素、14 の窒素、16 の酸素で構成されるエチレン、シアン化水素、一酸化炭素、窒素ガスの分子量は、表 6－1 に示すようにいずれも約 28 ですが正確には異なる値を持っています。そのため、質量分析装置により高い精度で分子量を測定するだけで同位元素の存在を含めて分子式が求められてしまいます。

表 6－1　微小分子量の違う一例

化合物名	分子式	分子量
エチレン	$CH_2=CH_2$	28.0313
^{2}H-シアン化水素	^{2}H-CN	28.0172
^{13}C-シアン化水素	H-^{13}CN	28.0142
窒素ガス	N_2	28.0061
一酸化炭素	CO	27.9949

分子量が比較的小さく純粋な物質ではこのようにして得られる元素分析による元素組成と分子量から、分子の性質を考える上で最も基本となる分子式を求めることができます。しかし、ポリエチレンやポリスチレンのように長い長い分子の顔を持ち分子量が極端に大きく、単一物質に精製することが困難で、類似の分子量と分子式を持つ物質の混合物の場合には、固有の分子式で物質を表すことができませんし、分子量も混合物の平均値としてしか求めることができません。そのように分子量が極端に大きな物質では、単一の分子式を有する成分に分離することが困難であり、分離生成することによる実質的な性質の向上がほとんどないために、常に多くの成分の混合物として用いられています。このような大きな分子量を持つ物質の混合物ではその性質を表す物理量として、各々の成分 i の分子量を M_i、モル数を n_i、質量を m_i としますと、数平均分子量（$\overline{Mn}$）と重量平均分子量（$\overline{Mw}$）が式 6－1 のような定義式により求められます。

$$\overline{Mn}=\frac{\sum m_i}{\sum n_i}=\frac{\sum n_i M_i}{\sum n_i}=\frac{\sum m_i}{\sum (m_i/M_i)} \qquad \overline{Mw}=\frac{\sum m_i M_i}{\sum m_i}=\frac{\sum n_i M_i^2}{\sum n_i M_i} \qquad \text{式 6－1}$$

ここで数平均分子量は物質の重量を分子数で割った値ですから分子 1 個あたりの平均の分子量を意味していますし、重量平均分子量は分子量の大きな分子が含まれていると大きな値になります。そのため $\overline{Mw}/\overline{Mn}$ は分子量分布の尺度になり単一の分子量を持つ物質であれば、その値は 1 になり、極めて均一な分子量の分布を持つと考えられているリビング重合ポリマーでは約 $\overline{Mw}/\overline{Mn}=1.1$ となります。このような分子量の大きな分子の混合物では分子量分布の小さい物質のほうが物性に優れていますが、加工が難くなる欠点も持っています。

連続的に炭素－炭素結合の繋がった分子量の大きな物質では、実際の分子量測定にはクロマトグラフィーを利用する方法、蒸気圧や浸透圧や沸点上昇などの現象を利用して分子の数を測定する方法、光の散乱の度合いにより測定する方法、分子の比重の差を利用する沈殿速度法、分子の末端の化学的に特異な性質を利用した滴定などによる測定法、溶液の粘性の違いを利用する粘度法など種々用いられています。これらの方法には数平均分子量を $(\overline{Mw})$ 与えるものと重量平均分子量 $(\overline{Mn})$ を与えるものがあります。このようにして、分子量が大きな分子が混合した物質の分子量が求められますから、その分子の構造や顔も推測することができるものと考えられます。

顔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、分子などの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点を融点と呼んでいます。凝固点あるいは融点はある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。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、当たり前の顔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、当たり前の顔をした分子と思われる水について図 4－2 に示すようにはっきりした融点を知ることができます。

石英や炭酸ナトリウムなどを混合し熔融して作られるガラスは無水珪酸の編み目の中にナトリウムなどの種々の金属イオンが入り込んでいるために、熔けたものが冷却するときに整然と配列することが難しく、結晶化することなく固化してしまいます。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が、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 ナノテクノロジの大久保信明博士による、長い長い顔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 6－2 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 6－5 に示すようなポリスチレンの単位となる部分構造 CH_2-CH(C_6H_5)の分子量 104.152 と長さ 0.25nm(2.5 x 10^{-10}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 6－2 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があることが伺えますが、その分子量から換算

表 6－2　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	$(CH_2\text{-}CHC_6H_5)_{16.2}$	4.08
2	4380	3570	1.23	$(CH_2\text{-}CHC_6H_5)_{34.3}$	8.62
3	5480	5200	1.04	$(CH_2\text{-}CHC_6H_5)_{49.9}$	12.55
4	12600	12000	1.05	$(CH_2\text{-}CHC_6H_5)_{115.2}$	28.97
5	35100	30500	1.15	$(CH_2\text{-}CHC_6H_5)_{292.8}$	73.62
6	65000	63700	1.02	$(CH_2\text{-}CHC_6H_5)_{611.6}$	153.76
7	275000	258000	1.07	$(CH_2\text{-}CHC_6H_5)_{2477.1}$	627.76
8	950000	925000	1.03	$(CH_2\text{-}CHC_6H_5)_{8881.3}$	2232.75

して単位となる CH_2-CH(C_6H_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(CH_2-CHC_6H_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。

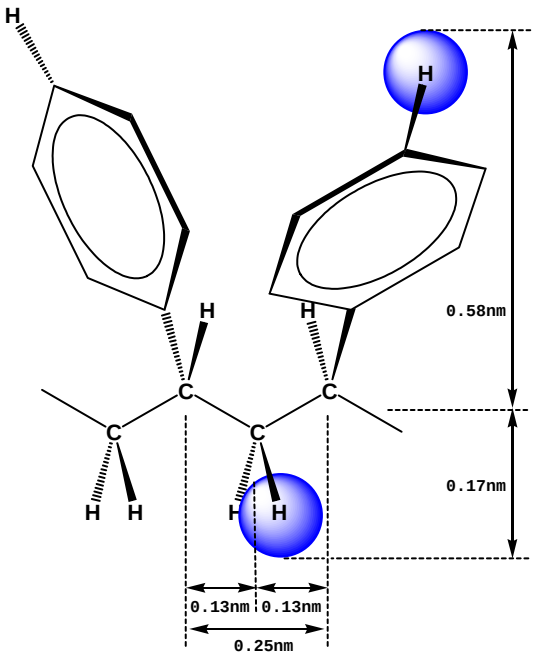


図6－5　ポリスチレンの部分構造

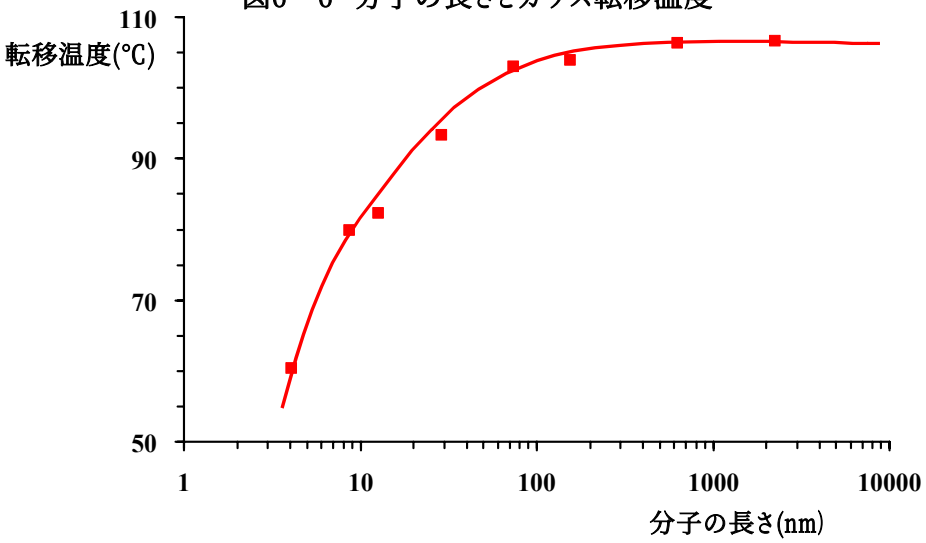
これらのポリスチレンの試料を高感度示差走査熱量計で測定した結果を表 6－3 に転載させていただきますが、ここで Tig は転移開始温度、Tmg は転移温度、Teg は転移終了温度を意味しています。時間当たり一定の熱エネルギーが加えられるときに、転移開始温度で温度の上昇が急速に緩やかになり、転移終了温度で再び温度上昇が復旧します。融点では温度の上昇がほとんどありませんが、ポリスチレンの転移では緩やかながらも温度上昇があり、しかも明確な融解や蒸発の現象は観察できません。この転移温度と分子の長さの関係をグラフにしますと図 6－6 のようになり分子の顔が長くなると転移温度が変化しなくなっています。この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 6－5 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 x 10^{-10}m)の紐に長さ約 0.6nm(6 x 10^{-10}m)のひらひらした物がぶら下がっているような横顔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横顔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

表 6－3　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

図6－6　分子の長さとガラス転移温度



い分子の顔をしているものと考えられます。

長い紐や凧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顔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。この細長い顔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ます。しかし、分子のこんがらか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かりますから、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か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顔を持っています。

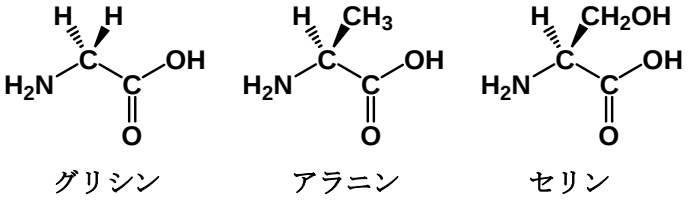
このようにこんがらかってガラス状に固化するほどに充分に細く長い顔の分子の物質を高分子物質と呼び、融点や沸点を持つ当たり前の顔の化合物と区別しています。高分子化合物はこんがらかるために高い粘性を持ち、究極まで粘性が高くなりますと外力を加えると変形したままになりますが、この粘土のような性質を日本語では塑性、英語では Plastic といいます。この Plastic の性質が高分子物質の最も重要な特徴であったために、現在では高分子物質をプラスティックと呼ぶようになってしまいました。繊維の間に働く摩擦力を利用して、繊維を縒って長い糸に紡いでゆくように、プラスティックも分子同士の分子間力や絡み合いの力が働いて、100nm(0.1mμ、1 x 10^{-7}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。

細長い顔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かりが解けて、熱力学的に安定な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。例えば、石英や炭酸ナトリウムなどを混合し熔融して作られるガラスも 100 年以上も経過しますと徐々に結晶化が進みますから、江戸時代にギヤマンとして珍重されたガラスも現在では非常に透明度が悪くなり壊れ易くなっています。同じようにこんがらがってガラス状に固化している長い顔の分子も、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ティックに劣化してゆきます。特に、太陽光に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と、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。

絹は蚕の身を護る大切な衣服

蛾の一種の蚕は幼虫の期間は保護色の緑色をして盛んに運動をしますから、比較的外敵に危害を加えられることもありませんが、さなぎになりますと全く運動をせずじっと成虫になる時を待ちますから、外的な影響を受け易い状態にあります。そのため、蚕の幼虫はさなぎになるときに身体を護る衣として自ら繊維を巻きつけて籠もります。このとき蚕が巻きつける繊維は絹と呼ばれ、多くのアミノ酸がペプチド結合（アミド結合）で長く繋がったフィブロインと呼ばれる蛋白質の繊維でできています。また、このフィブロインを巻き付けて衣のように固めるために、蚕はセリシンと呼ばれる蛋白質を糊付けに使っています。

実際に、蚕の作ったフィブロインの数平均分子量（$\overline{Mn}$）は約 370000 と報告されていますが、セリシン を取り除き、繭から糸を取り出すための茹でる操作中に多少加水分解が進行しますから生糸の数平均分子量（$\overline{Mn}$）は約 300000 と報告されています。また、基礎生物学研究所の鈴木義昭教授は蚕フィブロインのアミノ酸の成分組成を山繭とニワオニグモのフィブロインの成分組成とともに報告していますので、表 6－4 に挙げておきます。この表によりますと絹の蛋白質は図 6－7 に示すような側鎖部分に比較的小さな原子団を持つグリシンとアラニンとセリンが構成アミノ酸の約 85%を占めておりますが、さらに、アラニンとセリンを合計したアミノ酸の数がグリシンの数に匹敵していることも分かります。



グリシン　　アラニン　　セリン

図6－7　絹を構成する主アミノ酸

表 6－4　絹フィブロインの構成アミノ酸（%）

アミノ酸	蚕	山繭	ニワオニグモ
グリシン	44.5	27.8	29.1
アラニン	29.3	43.8	26.5
バリン	2.2	0.6	1.3
ロイシン	0.5	0.3	2.1
イソロイシン	0.7	0.3	1.7
セリン	12.1	10.4	6.6
スレオニン	0.9	0.5	1.2
アスパラギン酸	1.3	5.3	1.7
グルタミン酸	1.0	0.7	10.0
リジン	0.3	0.1	1.3
アルギニン	0.5	2.8	1.2
ヒスチジン	0.2	1.0	0
チロシン	5.2	4.6	2.5
フェニルアラニン	0.6	0.2	0.1
プロリン	0.3	0.3	14.3
トリプトファン	0.2	1.3	0
メチオニン	0.1	0	0
システイン	0.2	0	0.4
元素組成	$C_{3.1}H_{4.6}O_{1.2}N$	$C_{3.3}H_5O_{1.3}N$	$C_{3.3}H_5O_{1.2}N$

フィブロインに含まれる成分の分子式と成分比の加重平均により平均的な分子式は$(C_{3.1}H_{4.6}O_{1.2}N)_n$と概算することができ、窒素原子を 2 個以上含むリジンやヒスチジンなどのアミノ酸がほとんど含まれていないことから、側鎖Rの元素組成は$C_{1.1}H_{2.6}O_{0.2}$となります。この平均的な分子式から単位ペプチド鎖$C_{3.1}H_{4.6}O_{1.2}N$の分子量が 75.077 ですから、絹のフィブロインの重合度は分子量から約 5000 と算出することができ、約 5000 分子のアミノ酸が鎖状に繋がった構造をしていると考えられます。

第 2 章で取り上げたように、結合しているメチル基の相互作用によりブタンはアンチ型の構造が最も安定であり、この現象によりポリエチレンやポリスチレンはジグザグな炭素鎖の構造をしていると考えられています。同じようにアミノ酸が連続的に結合した構造を持つ蛋白質においても、主鎖はジグザグに結合するときに最も安定な構造と考えられます。アミノ酸を構成する炭素－アミド炭素単結合、アミド炭素－窒素結合、窒素－炭素結合の平均的な結合距離はそれぞれ 0.15nm、0.13nm、0.15nm であり、アミドの結合角が 120° で

あることを考慮しますと、図 6−8 に示すように蛋白質の結合距離は単位となるアミドの原子団 1 つに対して 0.37nm(3.73 x 10^{-10}m)と概算できます。絹の蛋白質が約 5000 分子のアミノ酸の鎖状に繋がった構造ですから、絹のフィブロインを構成する蛋白質分子の長さは大きく見積もって 1.9μm (1.9 x 10^{-6}m)と考えられます。

結晶に X 線を照射したときに原子からの乱反射する X 線の干渉点を解析すると原子の並び方が類推できますから、分子を構成する原子の結合の仕方が分かります。この X 線構造解析法と呼ばれる分析法により、フィブロインは 2 個のグリシンの間にアラニンとセリンのいずれかのアミノ酸が挟み込まれるように結合した部分構造が単位となって繰り返されていることが明らかにされました。このことはフィブロインを構成する大部分のアミノ酸がグリシンとアラニンとセリンであり、さらに、その主成分の約半分がグリシンである事実と一致しています。

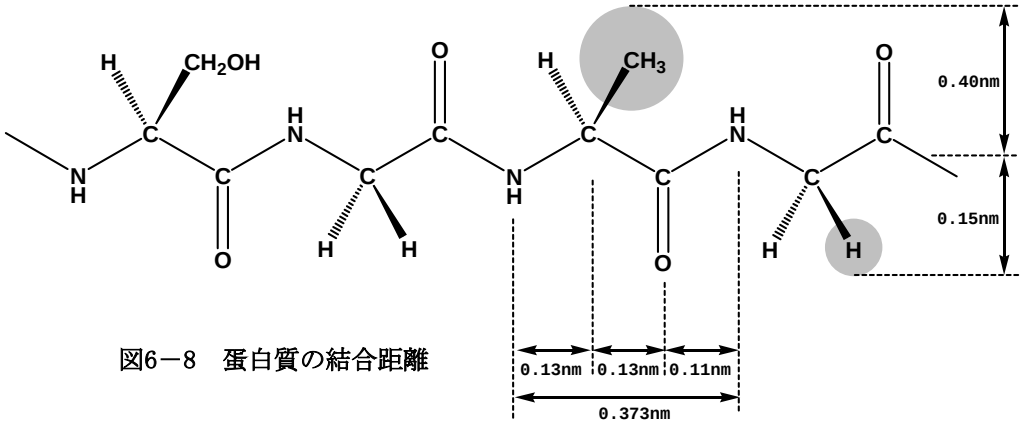


図6−8　蛋白質の結合距離

蛋白質はα－アミノ酸がアミド結合で繋がっていますから、1 個のアミノ酸単位の鎖には炭素原子 2 個と窒素原子の計 3 個の原子を含んでいます。この 3 個ずつの原子が連続的にジグザグに繋がっていますから、それぞれの原子は図 6−8 のように交互に上下が変わります。しかも、アラニンとセリンのどちらかのアミノ酸とグリシンが交互に結合していますから、アラニンのメチル基あるいはセリンのヒドロキシメチル基（$HOCH_2$）は上下どちらか一方にのみ結合し、反対側ではグリシンばかりとなり側鎖の原子団がほとんど出てきません。そのために、図 6−9 の模式図のようにフィブロインは櫛型の長い鎖の顔の分子で構成されていると思われます。

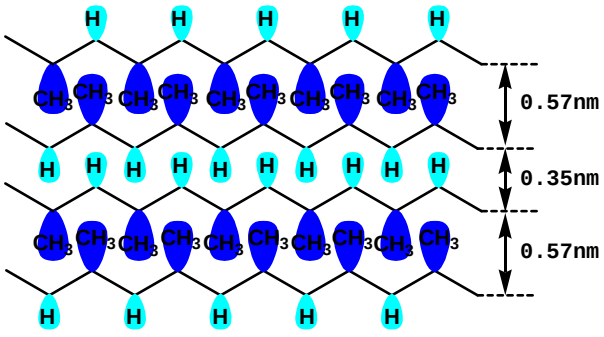


図6−9　フィブロインの櫛形構造

フィブロインを構成している蛋白質では側鎖に CH_3 や CH_2OH などの比較的小さな原子団がペプチド鎖に櫛型に片側だけ結合しており、その原子団の平均的な分子式は

$C_{1.1}H_{2.6}O_{0.2}$ と見積もることができます。蛋白質のペプチド結合による主鎖に対して、張り出している側鎖の原子団が小さく、その分子の太さは大きめに見積もっても直径 0.6nm(6 x 10^{-10}m)に過ぎませんから、絹のフィブロインを構成している蛋白質分子はその太さに対して 3000 倍以上の長さを持つきわめて細く長い分子の顔をしています。この細長い顔の分子の太さと長さの比を太さ 1.2ｍｍ程度の凧糸に例えれば、その長さは約 4ｍに相当します。前節で推察したように細くて長い顔の分子は容易にこんがらかってしまい、温度が低くなっても整然と規則正しく配列することが出来ないままに、ガラス状に固化します。1～2ｍもある凧糸は不注意に取り扱うとすぐにこんがらかりますから、フィブロインを構成している蛋白質の分子も容易にこんがらかって長い繊維を形成しているものと思われます。その上、櫛の部分が約 0.6nm (6 x 10^{-10}m)まで近付いて互いに咬み合うように並んでいますから、極めて強力に分子同士が絡み合っています。

分子の絡みをたすける横顔の凸凹

繊維の間に働く摩擦力を利用して、繊維を縒って長い糸に紡いでゆくように、プラスティックも分子同士の分子間力や絡み合いの力が働いて、100nm(0.1 μ m、1 x 10^{-7}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。プラスティックの性質はその分子の結合の強さや分子の顔の長さばかりでなく、分子の鎖から出ている側鎖の顔でも分子同士の絡み合いに大きく影響を与えます。ポリエチレンは単位構造式がメチレン(CH_2)ですからジグザグの鎖に側鎖の原子団が付いていないのっぺらぼうの横顔をしています。前節で調べたようにポリスチレンは太さが約 0.35nm(3.5 x 10^{-10}m)の主鎖に長さ約 0.6nm(6 x 10^{-10}m)のひらひらしたベンゼン環がぶら下がっているような横顔をしていますから、かなり絡まり易くなっていると思われます。さらに、絹糸を構成している蛋白質フィブロインは長い顔の分子が容易にこんがらかって長い繊維を形成しているものと思われますが、さらに櫛のように棘々の出ている横顔で、側鎖の部分が約 0.6nm (6 x 10^{-10}m)まで近付いて互いに咬み合うように並んでいますから、極めて強力に分子同士が絡み合っています。

このように種々の顔をもつ分子同士の絡まり易さを分子凝集エネルギーと呼ばれる物理量で表していますが、多くの研究者により種々の方法でその大きさが見積もられています。Mark と Hill の 2 人の研究者が見積もった種々の高分子分子の持つ分子凝集エネルギーを表 6－5 に掲げておきますが、両者の見積もり方が異なりますから同じ物質でも若干異なる値になっています。なお、ここでは高分子分子の長さ 0.5nm(5 x 10^{-10}m)の鎖が持つ分子凝集エネルギーとして見積もられていますから、この値と分子の長さの積が分子の持つ絡み易さを意味します。

この表で示すように、のっぺらぼうの横顔で細くて長い顔のポリエチレンの分子凝集エネルギーは最も小さく見積もられています。櫛形の横顔を持った鎖が互いに咬み合うように並んでいる絹のフィブロインの値は非常に大きくひらひらを持っているポリスチレンの

表 6－5　種々のプラスティックの分子凝集エネルギー (kcal/mol)

物質名	単位構造式	分子凝集エネルギー	
		Mark	Hill
ポリエチレン	- (CH_2) -	1.0	1.3
テフロン	- (CF_2) -		1.6
ポリ塩化ビニル	- $(CHCl\text{-}CH_2)$ -	2.6	2.5
ポリスチレン	- $(CH(C_6H_5)\text{-}CH_2)$ -	1.4	
ポリ塩化ビニリデン	- $(CCl_2\text{-}CH_2)$ -		3.5
ポリビニルアルコール	- $(CH(OH)\text{-}CH_2)$ -		5.1
ポリイソブチレン	- $(C(CH_3)_2\text{-}CH_2)$ -	1.2	2.1
ポリブタジエン	- $(CH_2\text{-}CH{=}CH\text{-}CH_2)$-	1.1	
ポリイソプレン	- $(CH_2\text{-}C(CH_3){=}CH\text{-}CH_2)$ -	1.3	1.4
ポリクロロプレン	- $(CH_2\text{-}CCl{=}CH\text{-}CH_2)$ -	1.6	
セルロース	- (**ブドウ糖**) -	6.2	
66－ナイロン	- $(CO\text{-}(CH_2)_4\text{-}CO\text{-}NH\text{-}(CH_2)_6\text{-}NH\text{-})$ -	5.8	3.4
ポリアジピン酸エチレン	- $(CO\text{-}(CH_2)_4\text{-}CO\text{-}O\text{-}(CH_2)_2\text{-}O)$ -		1.8
テトロン	- $(CO\text{-}C_6H_4\text{-}CO\text{-}O\text{-}(CH_2)_2\text{-}O)$ -		1.9
絹糸フィブロイン	- $(NH\text{-}CH_2\text{-}CO\text{-}NH\text{-}CH(CH_3)\text{-}CO)$ -	9.8	

約 7 倍と見積もられています。しかも通常用いられているポリスチレンと比較して、約 3 倍の長さを持っていますから、フィブロインの分子は 20 倍絡み易くなっていると考えられます。このようなフィブロインが集合した絹の繊維は直径が約 2μm（2 x 10^{-6}m）ですから、約 300MPa の非常に大きな引張り強さを持っており、絹の繊維 10 本で 1 g の重りを吊り上げることができると概算されます。さらに絹の繊維の長さは 100～1500m ですから、他の天然繊維と比較して格段に長く強い優れた繊維として衣服に用いられてきました。

ポリエチレンはほとんど水と親和性を持たず弾性率が大きいために、衣服の材料には不適当でほとんど用いられていません。エチレンの水素の 1 個がメチル基(CH_3)で置き換えられた炭素＝炭素 2 重結合の化合物のプロピレンが重合した物質はポリプロピレンと呼ばれ、同じく水との親和性に乏しい性質を示しますが、力学的性質が良いために衣服用の繊維にも加工されています。エチレンの水素の 1 個が塩素で置き換えられた炭素＝炭素 2 重結合の化合物である塩化ビニルが重合した物質はポリ塩化ビニルと呼ばれ、衣服用の繊維に加工されたこともありましたが、現在では主に建築資材に用いられており、衣服の繊維には用いられていません。

図 6－10 に示すように、エチレンの水素 1 個が酢酸で置き換えられた化合物が重合し

た物質はポリ酢酸ビニルと呼ばれるプラスティックですが、これを加水分解して酢酸の部分を取り除きますと、長い炭素鎖に水酸基がついたポリビニルアルコールになります。このポリビニルアルコールは水に溶かして硫酸ナトリウム中にノズルから押し出せば繊維になります。ポリビニルアルコールは水に溶け易く弱いので、熱処理しさらにホルマリンで処理して表面の水酸基をメチレンジオキシ基でエーテルとして保護しますと、安定なビニロンと呼ばれる繊維になります。

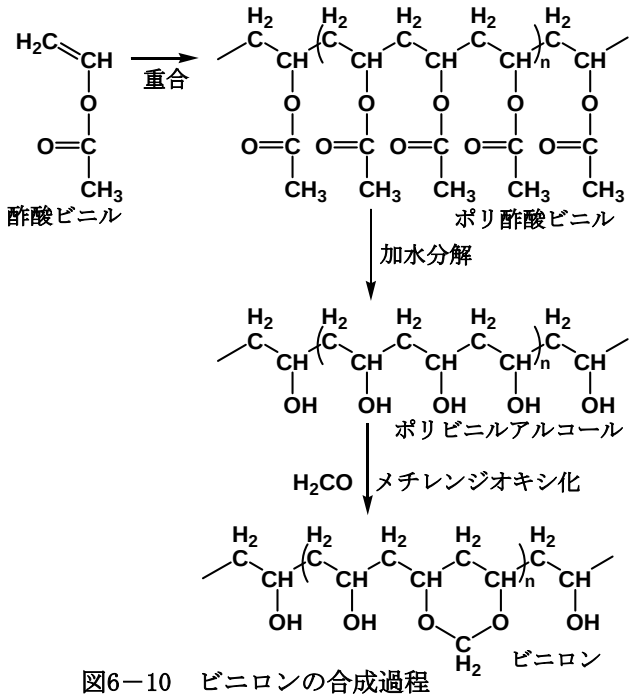


図6－10　ビニロンの合成過程

エチレンの水素 1 個がシアノ基で置き換えられた化合物が重合した物質はポリアクリロニトリル、カルボン酸で置き換えられた化合物が重合した物質はポリアクリル酸、カルボン酸メチルエステルで置き換えられた化合物が重合した物質はポリアクリル酸メチルあるいはポリアクリレートと呼ばれ、衣服用の合成繊維として広く用いられています。さらに、エチレンの水素 1 個がメチル基(CH_3)にもう 1 個がシアノ基あるいはカルボン酸あるいはそのメチルエステルで置き換えられた化合物が重合すると、それぞれポリメタクリロニトリルあるいはポリメタクリル酸あるいはポリメタクリル酸メチルと呼ばれる衣服に適した物質になります。これらのポリアクリル系の繊維を高温にして炭化しますと、細くて長い黒鉛の繊維ができます。この黒鉛の繊維は弾性率が低く非常にもろい性質を持っていますが、引っ張り強さに優れています。そのため、弾性率の高いプラスティックで纏めて覆いますと極めて軽くてしなやかで引っ張り強さの大きな炭素繊維と呼ばれるプラスティックを作ることができます。

無限に近い数の原子を長く繋ぎ合わせてゆくためには元素の数が 2～20 個の鎖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長い長い顔の分子の合成法と考えられます。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、エーテ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適当と考えられます。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、長い長い顔の分子を合成する方法の 1 つとして利用できる物と考えられます。このように種々の繋ぎ合わせる方法と構成単位となる物質により、合成される長い長い顔の分子は長い長い紐や糸のように絡み合ってしま

いますから、液体の状態では高い粘性を示し、固有の凝固点を持たないガラス状の固体になります。この長い長い顔の分子で出来たプラスティックは合成繊維やラップフィルムや食器などあらゆる形に成型されて日常生活に欠くことのできないものになっています。

7. 右の実体と異なり右の鏡像と同じ左の実体

右と左が取り巻く日常生活

人間の頭は前に顔があり後ろは髪の毛で被われていますから、前後が異なります。また、上から眉毛、眼、鼻、口、顎と並んでいますから上下も明らかに異なります。しかし、眉間と口を結ぶ線を境に眉毛と眼と耳は両方に同じようにあり、鼻と口は左右対称ですから、顔全体を鏡に写してもほとんど同じように見えます。人間は左右 1 対の手を持っていますが、それぞれ裏表と左右があります。図 7−1 に示す著者の孫息子の写真のように手のひらを手前にすると、左手の親指は左に来ますし、右手の親指は反対に右に行ってしまいます。一方の手を鏡に写すと反対の手と同じ側に親指が来ます。このように上下と前後と左右が異なるものは性質の極めて似た 1 対のものが存在します。顔は上下と前後が異なっていても左右が等しくなっていますが、左右の手はそれぞれ上下も前後も左右も異なり、このようなときに不斉中心があるといい、そのとき発生する 1 対の類似したものの関係をエナンチオマーあるいは鏡像の関係といいます。

図7−1 孫息子の写真

左右の手だけでなく洋の東西を問わず文字にもエナンチオマーの関係が見当たります。例えば、英語の **physiognomy** は「人相学」と日本語に訳されていますが、この文字列を右に置いた鏡に写したものを図 7−2 の赤字で、下に置いた鏡に写したものを青字で掲げてみました。念のために、紙面の上から逆さに見るように、単に半回転させただけの文字を緑字で掲げておきました。この図から、**o** の字はどちらの文字でも **o** に見えますが、**h** と **y** と **s** と **g** と **m** の 5 文字は鏡に写しますとアルファベットではなくなります。 **p** は横の鏡に写すと **q** になり下の鏡では **b** になりますから、**b** あるいは **q** と **p** の間はエナンチオマーの関係にあります。また、半回転すると **p** は **d** に、**n** は **u** に見えますから、 **p** と **d** あるいは **n** と **u** は方向が異なるだけで同じ文字であることが分かります。このことから **d** も **b** あるいは **q** とエナンチオマーの関係にあり、 **b** と **q** は方向が異なるだけで同じ文字であることが分かります。しかし、 **i** は下の鏡ではアルファベットではなくなりますが、さらにその鏡像を回転させますと **i** に戻りますからエナンチオマーではありません。

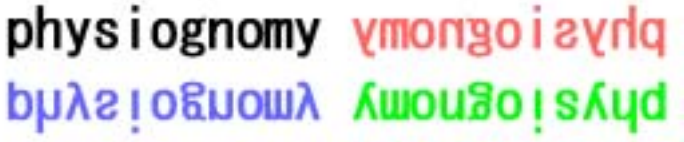


図7−2 鏡に写した文字

時計にも裏表と上下があり、

図 7−3 に示す時計 A は左側に IX､右側に III が表示されていますから左右も異なります。この時計には文字盤のほかに文字にも右と左がありますから、文字だけがエナンチオマーの関係にある時計Ｂ、文字盤だけがエナンチオマーの関係にある 時計 D、すべてがエナンチオマーの関係にある時計 C が時計に類似したものとして考えられます。その上、時計の針は上から右に回り、下から左に回って右回りに 1 周しますから、時計の針の運動にも時計Ｅ～Ｈのような類似した関係が存在します。この時計の例では文字盤と文字と針の動きの 3 つの不斉中心が有りますから、そのエナンチオマーなどは 8 種類になります。一般的には不斉中心が複数あるときには不斉中心の数 n に対して 2^n だけ類似のものが存在します。時計 A と時計 H のように、すべての不斉中心がエナンチオマーの関係にあるものは全体としてもエナンチオマーの関係を保ちますから、時計 A を鏡に写しますと時計 H のように見えます。時計 A に対して時計 B～G のように、一部の不斉中心だけがエナンチオマーの関係にあるものをジアステレオマーの関係にあるといいます。

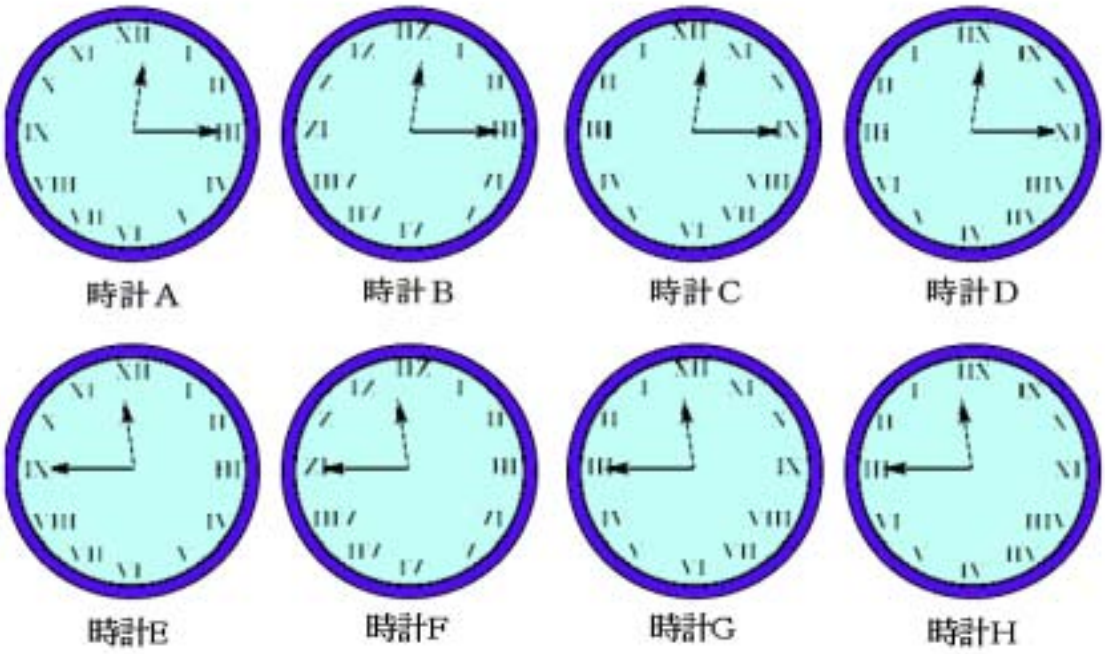


図7−3 時計とその鏡像

手袋は親指と小指が入るようにそれぞれ指の長さを違えてありますが､軍手は裏表に区別を持たないために対称性があり、この軍手を右手に嵌めても左手に嵌めても何も使い心地に差異を感じません。これに対して、通常の手袋では手の動きに合うように裏表もありますから、右手用の手袋を右手に嵌めたときには何も違和感を持ちませんが、左手に嵌めますと指の向きや長さが合いませんから違和感を持ちます。逆に、左手用の手袋を左手に嵌めたときには何も違和感を持ちませんが、右手に嵌めますと右手用の手袋を左手に嵌めた時と同じような違和感を持ちます。軍手のように対称性を持ち不斉中心を持たない手袋

と不斉中心を持つ手袋をエナンチオマーの関係にある右手と左手に嵌める時には、異なる相互作用をもたらします。このようにエナンチオマーの関係にある 1 対のものは不斉中心を持たないものと出会っても、それぞれ全く同じ相互作用をしますから、エナンチオマーの関係にある両者は全く同じ性質や性能を示します。しかし、不斉中心を持つもの同士が相互作用をするときには、その組み合わせによりジアステレオマーの関係にある場合には異なった結果をもたらします。

例えば、野球では打者が投手からのボールを打ち、1 塁から左回りに 2 塁と 3 塁を経て戻ってくると得点できるようなルールになっており、打者は本塁の右打席で打つことも左打席で打つことも出来ます。しかし、右利きの人は右から来るボールを打つよりも左から来るボールの方が打ち易く、遠くに飛ばすことが出来ます。逆に、左利きの人は右から来るボールの方が打ち易いですから、右利きの人は右打席に、左利きの人は左打席を選びます。打者の走る方向も打者が打つ打席も不斉中心を持っていますから、ジアステレオマーの関係にあり、左打席からの方がわずかながら短距離で、短時間に 1 塁に駆け込むことが出来ます。アメリカ大リーグのマリナーズで活躍しているイチローは左打者ですからこの有利さを大いに利用して内野安打を量産しています。

日常生活の中では風車やサイコロや文字やねじ釘など多くのものが上下も前後も左右も異なり、不斉中心を持っています。さらに時計の例からも分かるように、社会の習慣や抽象的な概念にもエナンチオマーの関係があります。人間の身体が不斉中心を持っているために人間社会には使い勝手が良く効率の良いジアステレオマーの関係にある道具や慣習が生まれてきました。特に、大多数の人は右利きですから、右利きの人の書き易い文字が、使い易い道具が、効率よく運営できるような制度が作られてきました。左利きの人にとっては右仕様のものは使い勝手が悪く、左仕様のほうが使いよく出来ています。鋏やゴルフクラブにはエナンチオマーの関係にある 2 種類のものがありますが、右利きの人は右仕様のものが使い易く、一般には右仕様のみが販売されています。日本の国内のように左側通行の道路を走るときは右にハンドルの付いた自動車の方が運転し易く、ヨーロッパ大陸や米国のように右側通行の国では左にハンドルのついた自動車が好まれます。靴や手袋では左仕様しか左の手足に合わず、右には右仕様しか上手く入りません。

宇宙の中にも多くの不斉中心を持つ物質や現象を見ることが出来ます。北半球では太陽は向かって左から右に移動してゆきますが、南半球では右から左に移動します。台風やハリケーンやサイクロンは北半球では左巻きに南半球では右巻きの渦を巻きます。さらに、太平洋や大西洋の潮流も南と北では反対に回っています。これはみな不斉中心を持つ地球の自転の方向が一定なために由来する現象と思われます。不斉中心を持つ人間が不斉中心を持つ地球上に生活しているのですから、日の出から日の入りまでの太陽の動きに対して、北半球に住む人間と南半球に住む人間は異なった印象や思い込みを持っているかもしれません。

右の顔の分子と左の顔の分子

炭素原子は互いに 3 次元的に等間隔になるような方向の 4 個の原子とそれぞれ共有結合します。そのような 3 次元的に等間隔な 4 方向は図 2−2 に示すメタンのように正 3 角形で 4 面をなす正 4 面体の重心からの正 4 面体の各頂点の方向ですから、中心原子を正 4 面体の重心に置くときに各頂点に他の 4 個の原子が結合した構造と考えることができ、その結合角は 109.5° となります。そのため、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 次元的に前後と上下と左右が異なってきますから、不斉中心を持つことになります。

第 4 章で考えたように、塩化ブチルには 4 種類の異性体が存在しますが、n-塩化ブチルと i-塩化ブチルは中心となる炭素原子に 2 個の水素原子が結合していますし、t-塩化ブチルの中心となる炭素原子には 3 個のメチル基（CH_3）が結合しています。このため、上下と左右は異なりますが前後が異なりませんから不斉中心を持たず、エナンチオマーの関係にある異性体が存在しません。しかし、s-塩化ブチルは図 7−4 に示すように、黒色に印をつけた炭素に水素原子とメチル基（CH_3）とエチル基（C_2H_5）と塩素原子の異なる 4 種の原子と原子団が結合していますから、3 次元的に前後と上下と左右が異なり 1 対のエナンチオマーが存在します。

塩化ブチルの塩素原子を水酸基（-OH）で置き換えた分子式が $C_4H_{10}O$ のアルコール類にも図 4−6 に示すように 4 種類のブタノールの異性体が存在します。塩化ブチルの場合と同じように、n-ブタノールと i-ブタノールと t-ブタノールは上下と左右は異なりますが前後が異なりませんから不斉中心を持たず、エナンチオマーの関係にある異性体が存在しません。しかし、s-ブタノールは図 7−4 に示すように、黒色の炭素に水素原子とメチル基（CH_3）とエチル基（C_2H_5）と水酸基（-OH）の異なる 4 種の原子と原子団が結合していますから、3 次元的に前後と上下と左右が異なり 1 対のエナンチオマーが存在します。

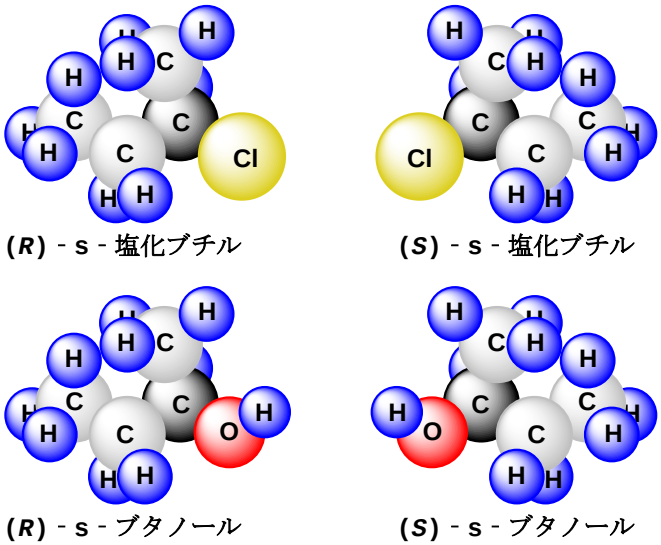


図7−4　塩化ブチルとブタノールのエナンチオマー

これらの s-塩化ブチルや s-ブタノールなどの一方の異性体は他方の異性体を鏡に写した像と同じ顔をしていますが実体は同じではありませんから、呼び名も 1 個の不斉中心に

対してそれぞれのエナンチオマーを区別する規則が用意されています。不斉中心となる原子に結合している 4 個の原子の中で最も小さな原子番号の原子あるいは原子団を遠方にしたときに、手前に並ぶ 3 個の原子あるいは原子団の原子番号の大きな物から右回り(時計回り)に順に小さくなる異性体を *R*-体、逆に左回り(反時計回り)になる異性体を *S*-体と定義しました。s-塩化ブチルと s-ブタノールの図 7－4 に示す左側の異性体のように、黒色の不斉炭素原子に対して最も小さな水素原子を隠れるように後方に置くときに、塩素原子あるいは水酸基とエチル基とメチル基の並び方が右回りになっていますから、*R*-型の異性体と規定されます。逆に、図 7－4 の右側の異性体は *S*-型の異性体と規定されます。

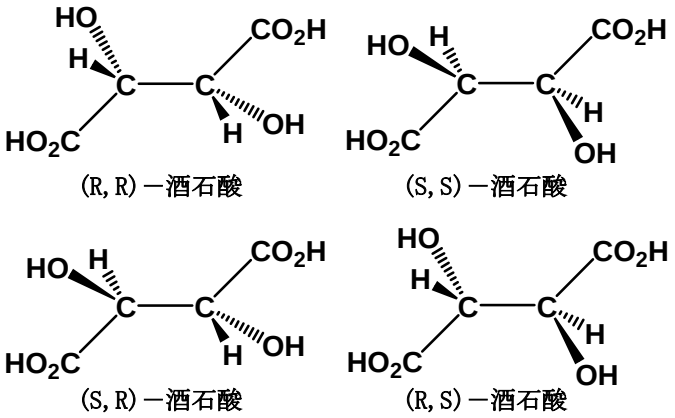
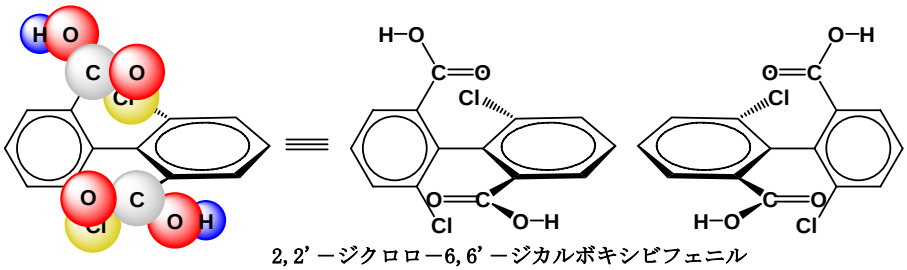


図7－5　酒石酸の立体異性体

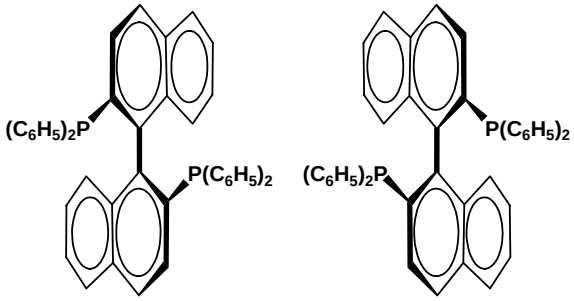
葡萄ジュースを樽に詰めて置きますと半年ほどで含まれている糖分が醗酵してぶどう酒になりますが、その間に樽の底に酒石酸が沈殿してきます。酒石酸は隣り合う 2 個の炭素原子にそれぞれ水素原子と水酸基とカルボン酸の原子団が結合した構造をしていますから、2 個の不斉炭素を持っています。当然図 7－5 に示すように、4 種の異性体が考えられます。立体構造の表記法に従えば、左上と右上の図はそれぞれ(*R*,*R*)-酒石酸と(*S*,*S*)-酒石酸になり、互いにエネンチオマーの関係にあります。これに対して、左下の (*S*,*R*)-酒石酸を紙面上で 180 度回転させますと右下の(*R*,*S*)-酒石酸となりますから、これら 2 つの図で表されているものは同一の酒石酸となります。このように 2 個以上の不斉中心を持ちながら分子内に対称性を持っているために、異性体ではなく同一の立体構造を持つものをメソ体と呼んでいます。

風車や螺子釘はハッキリした不斉中心がありませんが、ある軸方向に対して左右と上下が異なりますから、右に回すと前進する右螺子と左に回すと前進する左螺子のように不斉軸を持つエナンチオマーがあり軸不斉と呼ばれています。このような軸不斉の関係は分子にも見つけ出すことが出来ます。n-ブタンはそれぞれの炭素原子がそれぞれ 2 個以上の水素原子と結合していますから不斉中心を持ちません。このブタンの回転異性体の Newman 投影図を図 2－5 に示しておきましたが、炭素－炭素結合軸に沿って回転する時にゴーシュ型とアンチ型が安定な回転異性体として考えられます。炭素－炭素結合軸に沿って考える時に、アンチ型の n-ブタンは前後と上下は異なりますが左右が等しくなりますから、エナンチオマーの関係にある異性体は存在しません。これに対して、ゴーシュ型(θ ＝60°)の n-ブタンは前後と上下ばかりでなく左右も異なりますから、炭素－炭素結合が不斉軸にな

り、ゴーシュ型(θ ＝300°)のブタンとエネンチオマーの関係になります。エナンチオマーを区別する規則に従えば、ゴーシュ型(θ ＝60°)は右回りに紙面の後方へ進むように並んでいますから (P) -ブタン、ゴーシュ型(θ ＝300°)は左回りに並んでいますから (M) -ブタンと定義することが出来ます。



2, 2’－ジクロロ－6, 6’－ジカルボキシビフェニル



2, 2’－ビス（ジフェニルフォスフィノ）－1, 1’－ビナフチル

図7－6　軸不斉化合物の例

しかし、炭素－炭素単結合に沿って回転させる時の n-ブタンの回転障壁は約 6kcal/mol に過ぎませんから、約 25 kcal/mol の熱エネルギーを供給できる室温の下では全く障壁にはならず自由に回転できます。そのため、室温の下では 2 種のゴーシュ型の n-ブタンが当量混合物としてアンチ型のブタンとともに存在します。このような 2 種のエナンチオマーの当量混合物はラセミ混合物と呼ばれ、それぞれのエネンチオマーの平均的な性質を示します。また、一方のエナンチオマーから他方のエナンチオマーに変化してラセミ混合物になることをラセミ化と呼んでいます。多くの物質では炭素－炭素単結合は回転障壁が小さいために、このような軸不斉のエナンチオマーを分離することが困難でラセミ混合物になりますが、図 7－6 に示す分子は種々の原子や原子団が単結合を囲んでいるために結合に沿った回転を阻害します。そのために 2 種のエナンチオマーをそれぞれ分離することが出来ます。2001 年に野依博士は 2,2'-ビス（ジフェニルホスフィノ）-1,1'-ビナフチル（BINAP）の一方の異性体を用いて、新たに不斉中心を持つ物質を合成する不斉反応の研究でノーベル化学賞を受賞しています。

右に磁場を持つ光と左に磁場を持つ光

電磁波は重量を持たないフォトンと呼ばれる粒子が真空中では 1 秒間に地球を 7 周半する速さで走る現象と考えられ、磁場と電場が相互に影響しあい規則的に変化する波の運動

をしながらエネルギーを伝播してゆきます。このとき、フォトンはその波の振動数に比例する一定のエネルギーを持っていますから、電磁波の性質がその振動数あるいは波長に影響され、その大小によりγ線、X 線、紫外線、可視光線、赤外線、マイクロ波、短波、長波などに分けられています。通常、これらの電磁波では個々に進行方向に対して直交する振動面を持って振動する電場の波によりエネルギーが伝達されます。光束などのように電磁波の集合した場合には電場の振動面があらゆる角度を取っているために、電場の変化が互いに打ち消されて全体として電場が現れません。

フォトンは電場が図 7−7の赤線のように規則的に変化する波の運動をしながらエネル

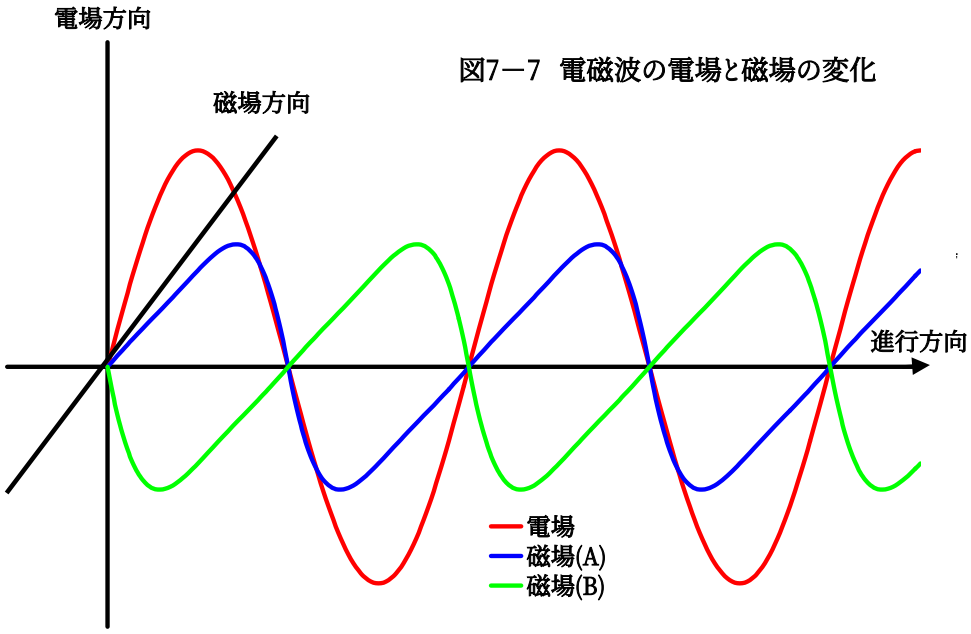


図7−7　電磁波の電場と磁場の変化

ギーを伝播してゆきますが、そのとき電場の変化に従って磁場が電磁誘導されます。ここで誘起される磁場の波の振動面は電場の波の振動面に直交し、周期は同期されています。しかし、フォトンには正負の2種のスピン量子数があるために、電場の振動面に対して図7−7（A）のように左に直交した磁場を誘起するフォトンと図7−7（B）のように右に直交するフォトンが同じ割合で混ざっています。言い換えれば、左に直交した磁場を誘起する電磁波と右に直交した磁場を誘起する電磁波は互いにエネンチオマーの関係にあります。第５章で調べたように偏光は電場が一方向の振動面のみを持つ電磁波ですが、そのような偏光においても、光束などのように電磁波の集合した場合には、磁場の振動面が左右両方向のエナンチオマーの関係にある2種の電磁波がラセミ混合物になっていますから、打ち消されて全体として磁場を示しません。

原子の内部では原子核の周囲を電子が動き回っていますが、物質はそのような原子が様々な並び方で種々の組み合わせで集合しています。電磁波は電場と磁場が周期的に変化する波の性質を持っており、大きな誘電率と誘磁率を示す物質の中ではその速度は遅くな

ります。分子の密度が小さいために誘電率も誘磁率も小さな空気中から電磁波が誘電率の高い物質の中に入る時には、液面で波の進行方向が屈折して曲がりますが、物質により原子の分布や電子の密度が異なりますから、その屈折率は異なってきます。電磁波のフォトンには正負の 2 種のスピン量子数があるために、電場の振動面が一方向に揃った偏光の場合にも、電場の振動面に対して左に直交した磁場を誘起する電磁波とそのエナンチオマーに相当する右に直交する電磁波が同じ割合で混ざっています。

エナンチオマーの関係にある 1 対のものは不斉中心を持たないものと出会っても、それぞれ全く同じ相互作用をしますから、エナンチオマーの関係にある両者は全く同じ性質や性能を示します。しかし、1 対のエナンチオマーが不斉中心を持つものと相互作用をするときには、それぞれ異なった結果をもたらします。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 次元的に前後と上下と左右が異なってきますから、不斉中心を持つことになり原子の分布や電子の密度も 1 対のエナンチオマーが存在します。ラセミ混合物として左右同じ割合で磁場の振動面を持つ偏光が不斉中心を持つ分子の中を通過するときには、磁場が左の振動面を持つ電磁波と右の振動面を持つ電磁波では誘起される誘電率にも誘磁率にも違いが生じます。そのためにエナンチオマーの関係にある両方の電磁波では屈折率に違いが生まれますから、偏光の電場の振動面が回転してしまいます。この現象を旋光といい振動面の回転する角度を旋光度として表します。また、分子内に不斉中心を持つために旋光を引き起こすこのような物質を光学活性物質と呼んでいます。

旋光度は光学活性物質の溶液に偏光を透過させ、その振動面の回転する角度で測定しますが、旋光度が電磁波と相互作用する光学活性分子の量に比例しますから、通常、光学活性物質の 1g/cm^3 溶液で満たされた 10cm の長さの光路を通過するときの旋光度を比旋光度として表しています。さらに、旋光度が電磁波の波長によっても変化しますから、実験上ナトリウムの炎色反応で発する D 線と呼ばれる 594nm の橙色の光が最も容易に利用しうる単色光でしたので、この D 線の旋光を用いて温度 t の時の比旋光度を測定し、$[\alpha]_D^t$ で表しています。

旋光はエナンチオマーの関係にある両方の電磁波と光学活性物質との間に引き起こされますから、その組み合わせによりジアステレオマーの関係にある 2 種の相互作用による現象です。ここで光学活性分子のエナンチオマーの関係にある他方の異性体も同じような相互作用しますから、逆方向の旋光を引き起こします。エナンチオマーの関係にある 1 対の光学活性分子の割合が一方に偏る時には、その割合に比例した大きな旋光度を示しますし、その割合が他方のエナンチオマーに偏る時には旋光度の符号が正負反対になり、その割合に比例した大きな旋光度を示します。さらに、等量の割合のラセミ混合物の場合には両方向の旋光能が打ち消しあって全く旋光を示しません。*R* 体と *S* 体の存在量をそれぞれ *R*、*S* とし、このエナンチオマー混合物と純粋の *R* 体の旋光度をそれぞれ $[\alpha]_D$ と $[\alpha_R]_D$ とするときに、このエナンチオマー混合物の割合はエナンチオマー過剰(ee)と呼ばれ百分率として式 7−1 の関係で表すことができます。

$$ee = \left| \frac{[\alpha]_D}{[\alpha_R]_D} \right| \times 100 = \frac{|R-S|}{R+S} \times 100 \qquad \text{式 7－1}$$

不斉中心を持つ例として前節に取り上げた s－ブタノールや s－塩化ブチルや酒石酸と共に酒石酸ジエチルエステルの *R*-体と *S*-体とラセミ体とメソ体の物理的性質を表 7－1 に掲げておきますが、淡黄色で着色した欄に示す融点と沸点と比重と屈折率はいずれも不斉の要素を含んでいませんから、測定誤差内で *R*-体と *S*-体の両エナンチオマーは等しい性質を示しています。これに対して *R*-体と *S*-体の両エナンチオマーは電磁波との間にジアステレオマーの関係にある相互作用を引き起こしますから旋光を示します。しかも、*R*-体と *S*-体の両エナンチオマーは逆方向の旋光を引き起こしますから、絶対値が等しく符号の異なる旋光度を示しています。*R*-体と *S*-体の両エナンチオマーは左右に異なる顔をしていますから、当量混合物のラセミ体は両方向の旋光能が打ち消し合って失われますが、さらに分子の並び方が異なるために融点や比重の値も変化します。また、メソ体は分子内に対称性を持ち分子の顔も異なりますから、すべての物理的な性質が *R*-体や *S*-体と異なり旋光能も示しません。

表 7－1　エナンチオマーの物理的性質

		融点 ℃	沸点 ℃	比重 g /ml	屈折率 n_D	旋光度 $[\alpha]_D$
s-ブタノール	*R*体		100	0.81	1.4	13.9
	ラセミ体	-115	100	0.81	1.4	0
	*S*体		100	0.81	1.4	-13.9
s-塩化ブチル	*R*体	-141	68	0.90		8.5
	ラセミ体	-131	68	0.87	1.4	0
	*S*体	-141	68	0.90		-8.5
酒石酸	*R*体	171		1.76	1.5	12.7
	ラセミ体	206		1.79		0
	*S*体	171		1.76	1.5	-12.7
	メソ体	148		1.67	1.6	0
酒石酸ジエチル	*R*体	19	280	1.20	1.4	7.9
	ラセミ体	19	281	1.21	1.4	0
	*S*体	18	280	1.21	1.4	-7.7
	メソ体	60		1.14	1.4	0

生物は素材も顔も能力も一方のエナンチオマー

地球上に普遍的に分布している大腸菌の生命活動を維持している化学物質の種類と重量比を表 7−2 に掲げておきますが、この中で水を除いて最も種類と重量比が大きな蛋白質はα-アミノ酸がアミド結合(ペプチド結合)で長く鎖状に繋がった顔の物質です。これらのα-アミノ酸は中心となる炭素原子に水素原子とアミノ基(NH_2)とカルボン酸(CO_2H)の原子団が結合した基本の顔を持っており、さらに蛋白質を構成しているα-アミノ酸はそれぞれ水素原子をはじめメチル基(CH_3)やブチル基(C_4H_9)など 22 種類の原子団が結合しています。図 7−8 にはそれら 22 種類のα-アミノ酸の顔を掲げておきますが、水素原子の場合(グリシン)を除くすべての場合に 4 種の異なる原子と原子団が中心となる炭素原子に結合

表 7−2　大腸菌細胞中の物質組成

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

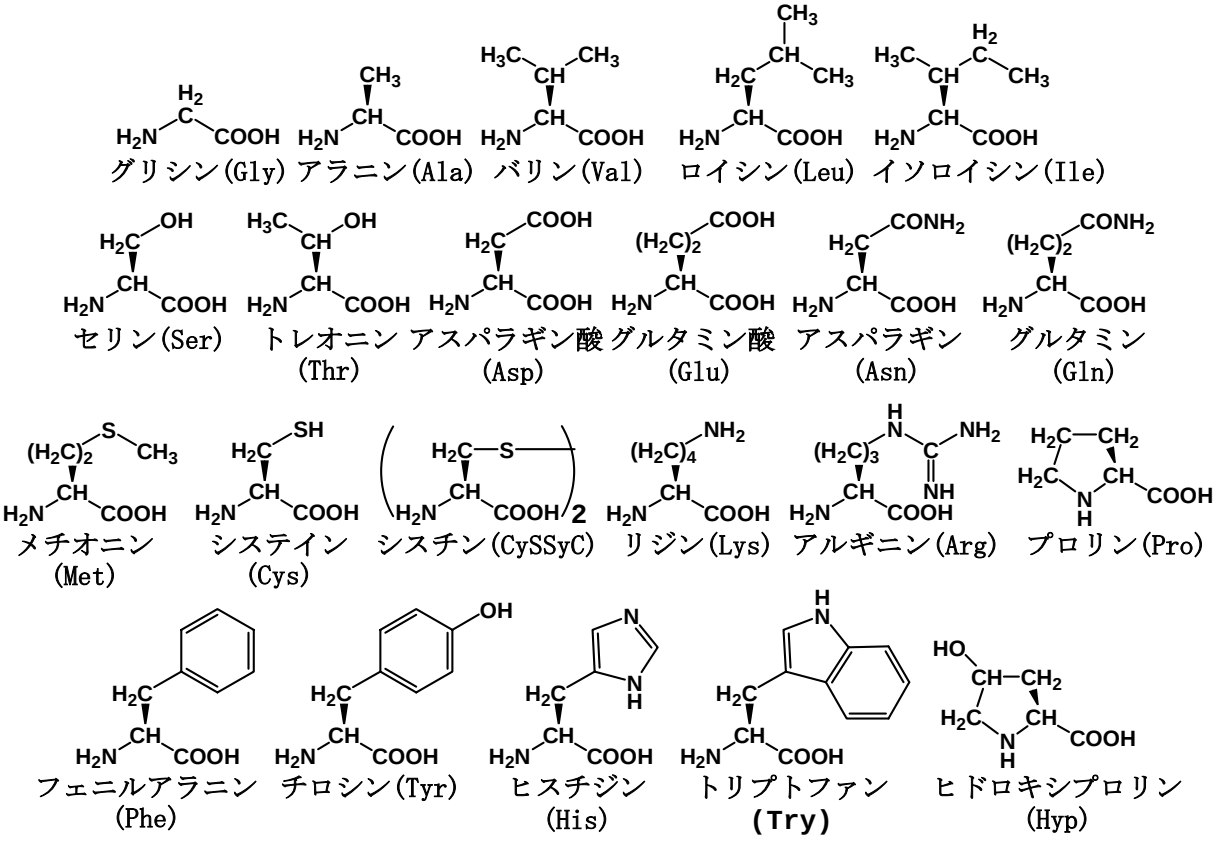


図7−8　蛋白質を構成するα−アミノ酸の構造

していますから、α-アミノ酸は不斉中心を持ちエナンチオマーが存在します。

これらのα-アミノ酸の研究から、地球上に棲息する生物に含まれる蛋白質のアミノ酸はすべて *S*-体の立体的顔を持っていて、エナンチオマーの関係にある *R*-体の顔のアミノ酸が見出されていません。本来、不斉場を持たない環境においては、不斉中心を持たない物質はジアステレオマーの関係を生じませんから不斉中心を持つ物質を生成しません。不斉中心を持たない物質から不斉中心を持つ物質が生成するためには、何がしかの不斉場を持つ環境のジアステレオマーの影響を要します。地球上の生物の起源において、如何なるジアステレオ的な要因がα-アミノ酸を *S*-型の不斉に導いたか未だに解明されていません。地球が西から東に自転運動をしていることやシベリアとカナダの間に地磁気の S 極のあることが原因と考える研究者もいますが、未だ合理的な説明は見出されていません。地球上の生物の七不思議です。

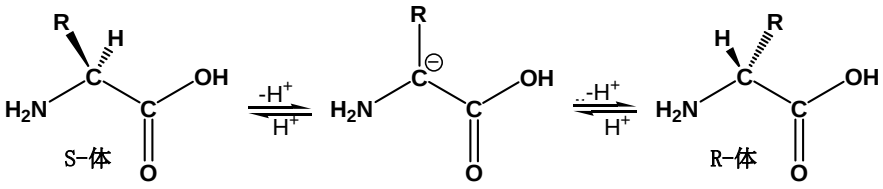


図7－9　α-アミノ酸の異性化反応機構

このように地球上に棲息する生物の蛋白質を構成するアミノ酸は *S*-体の顔だけを持っていますが、生物の死と共に新しいアミノ酸の供給が止まり、その後はこの *S*-型の顔のアミノ酸は図 7－9 のような反応により次第に *R*-型の顔のアミノ酸に異性化してゆきます。この顔の向きを変える異性化反応はアミノ酸の種類により多少異なりますが、室温下の中

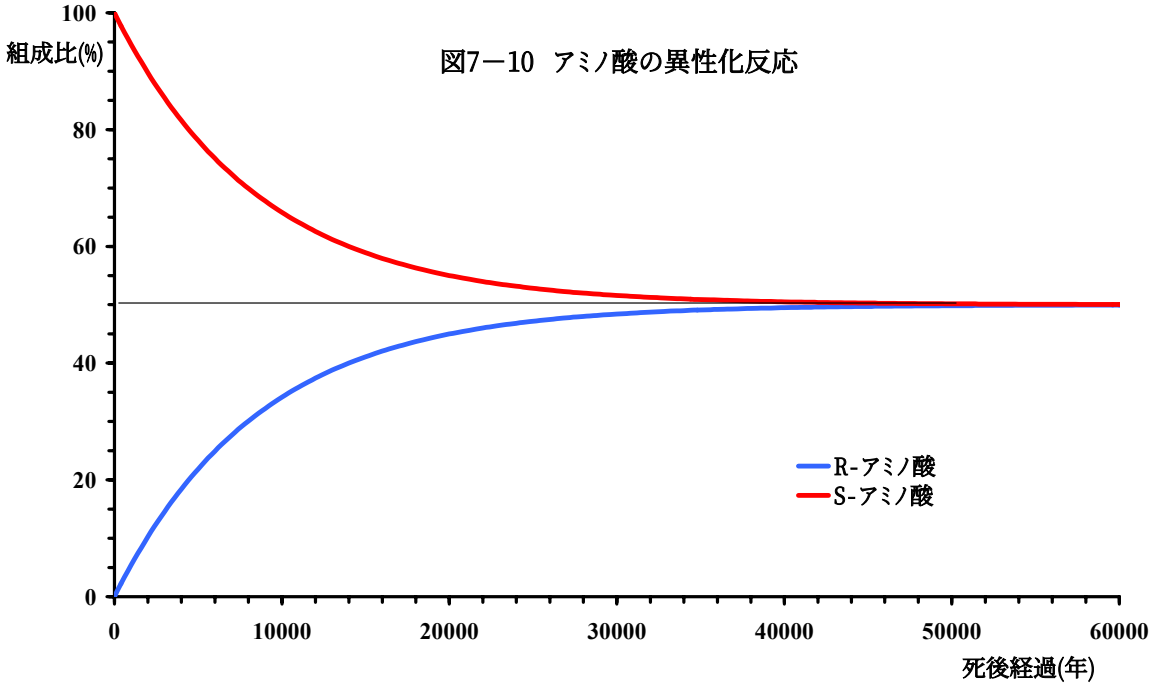


図7－10　アミノ酸の異性化反応

性条件では図 7−10 のグラフのように約 60000 年で平衡状態に達してラセミ混合物になります。このグラフを利用しますと、例えばシベリアの凍土中から出土したマンモスの蛋白質を構成するアミノ酸の顔の向きが *S*-型 55%であったとすれば、そのマンモスは約 20000 年前に生存していたと推定することが出来ます。さらに、この顔の向きを変える異性化反応は塩基性条件でも高温の条件でも加速されますから、法隆寺金堂に用いられている材木やツタンカーメンのミイラに含まれる蛋白質のアミノ酸分析により、顔の向きの割合から材木が切り倒された年代や古代エジプトの気候や歴史を明らかにすることができます。

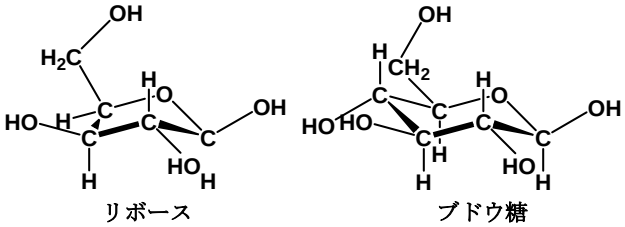


図7-11　リボースとブドウ糖の構造

表 7−2 で判るように、蛋白質についで、重量比の多い順に RNA と炭水化物が続きますが、RNA はリボースのりん酸エステルの長い鎖に窒素原子を含む 4 種の芳香族の原子団が結合した構造をしていおり、その 4 種の原子団の並ぶ順番で生体内の種々の情報を伝達しています。また、生体内に含まれる炭水化物はブドウ糖とその結合したでんぷんやセルロースです。RNA を構成するリボースも炭水化物の構成単位となるブドウ糖も図 7−11 に示すような糖類で多くの不斉炭素を含む顔をしています。ブドウ糖は 5 つの不斉中心を含んでいますから、1 種類のエナンチオマーと 30 種類のジアステレオマーが存在します。これらの 32 種類の顔を持つ立体異性体は異なる性質を示しますから別の化合物名で呼ばれています。

このように、多くの生物では水以外の構成物質の中で 80%以上に相当する物質が蛋白質や DNA や炭水化物などの不斉中心を持つ一方の顔のエナンチオマーですから、左に心臓を持つ体格で右利きの能力を持つほかにも構成する材料まで、生物の身体はエナンチオマーの一方の異性体の塊のようなものです。地球上の生物は右利きで左に心臓を持ち *S*-型の顔のアミノ酸で構成される一方のエナンチオマーになっていますが、どこか宇宙の遠い彼方には左利きで右に心臓を持ち *R*-型の顔のアミノ酸で構成される他方のエナンチオマーの生物が繁栄しているのではないかと想像されます。

8. 生体内反応をつかさどる分子の顔

風邪薬の顔、抗生物質の顔、覚醒剤の顔

ギリシャ時代からヨーロッパでは柳の樹皮や葉が熱と痛みを和らげる解熱剤や鎮痛剤として用いられてきましたが、18 世紀末になると薬効成分として柳の樹皮や葉からサリチル酸が分離精製されました。サリチル酸は解熱や鎮痛の薬効がありますが、酸性が強いために副作用として胃腸障害を起こしやすい欠点を持っています。1859 年に Kolbe がサリチル酸とその同族体を種々合成しましたが、彼の仲間の Hoffmann はサリチル酸の水酸基を酢酸エステルとして酸の性質を弱め、かつ解熱と鎮痛の効果を維持することに成功し、アスピリンと命名しました。また、サリチル酸とアンモニアから得られるサリチルアミドはカルボン酸の原子団が変化しますから、酸性の性質は著しく抑えられますが、アスピリンと同じように高い解熱と鎮痛の薬効を示します。さらに、アセトアニリドやアセトアミノフェンやフェナセチンも解熱剤あるいは鎮痛剤の性質を示しますから、表 8－1 にはこれらの解熱と鎮痛の薬効を示す物質の性質を掲げておきます。ここで pKa は解離定数を意味し数字が小さいほど強い酸性を示します。また、LD_{50} は 1kg の哺乳類が 50%の確率で死に至る最少量で、この値が小さい物質ほど強い急性毒性を示すことを意味しています。

「風邪は万病のもと」といわれ風邪は最も普遍的な病気ですが、発熱と頭痛と鼻や喉の炎症が主な症状です。アスピリンは風邪の症状に最も適した解熱と鎮痛と抗炎症の薬効を示していますから、以後に開発された多くの医薬品の中で最も優れた医薬品となりました。現に、人口約 3 億人のアメリカ合衆国では 1 年間に 20000t 以上のアスピリンが消費されていますが、通常 1 日 3 回で 1 回に約 0.3g 服用しますから、アメリカ人の 5 人に 1 人の割合でアスピリンを毎日服用していることになります。アスピリンとサリチルアミドは図 8－1 に示すようにそれぞれアスピリンの水酸基とカルボン酸の原子団が一部変化した構造をしていますが、図 8－1 で赤色に示すようにベンゼン環と隣り合う炭素原子に結合する酸素原子とベンゼン環に直接結合した酸素原子の間に水素原子が水素結合により挟まるような

表 8－1　代表的な鎮痛剤と解熱剤の性質

薬品名	pKa	LD_{50}	水溶性	薬効
サリチル酸	2.98	1.3g	0.22g/100ml	鎮痛、抗炎症
アスピリン	3.48	1.8g	0.33g/100ml	鎮痛、解熱、抗炎症
サリチルアミド	8.37	1.4g	0.20g/100ml	鎮痛、解熱、抗炎症
アセトアニリド		0.8g	0.54g/100ml	鎮痛、解熱
アセトアミノフェン		3.7g	1.40g/100ml	鎮痛、解熱、
フェナセチン		1.7g	0.08g/100ml	鎮痛、解熱、

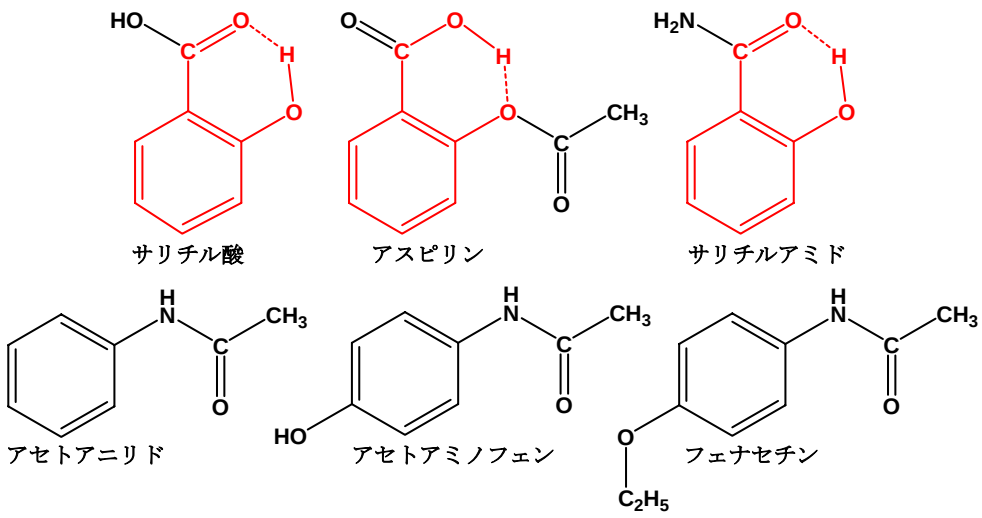


図8－1　アスピリンとその類縁体の構造

部分的な顔が共通しています。このことからカルボン酸の原子団は強い酸性を示すために、アスピリンとサリチルアミドでは胃腸障害を引き起こす強い酸性は抑えられていますが、図 8－1 で赤色に示す顔の部分が解熱と鎮痛と抗炎症の効果を示すことを暗示しています。また、図 8－1 のアセトアニリドとアセトアミノフェンとフェナセチンの構造式からも明らかなように、アセトアニリドの部分の顔が解熱と鎮痛の効果を示すことも暗示しています。

アスピリンと並ぶ医薬品の横綱と考えられるペニシリンは Fleming が 1929 年にあおかび（学名 Penicillium notatum）から単離した物質で、かびの学名に因んで命名された抗生物質です。ペニシリンにはペニシリン G やペニシリン N などいくつかの類縁体が存在し、3 つのアミノ酸が結合し環化して生成したと考えられ、図 8－2 に示すような分

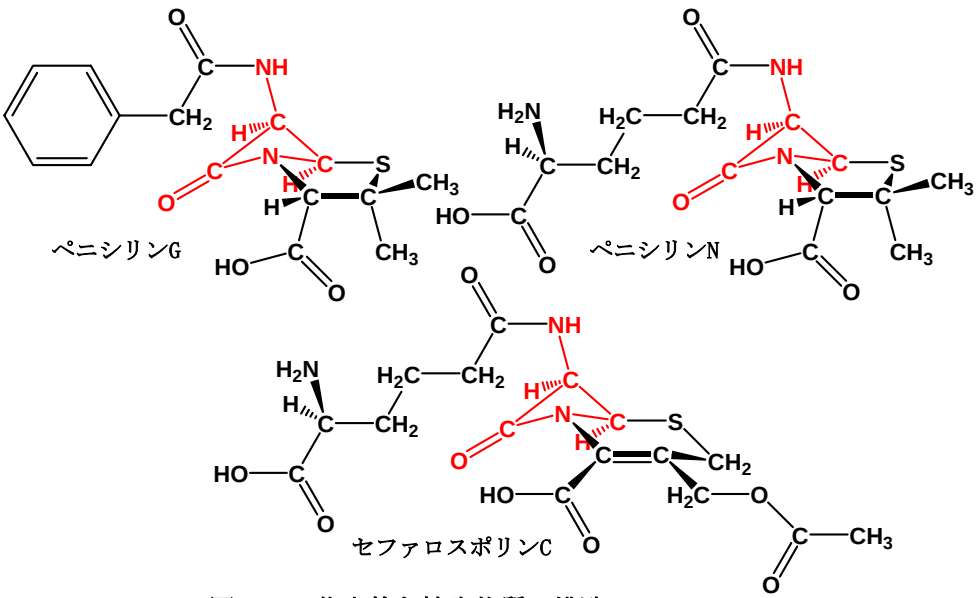


図8－2　代表的な抗生物質の構造

子の顔を持っています。いずれのペニシリンも図 8－2 に赤線で示すβ-ラクタムと呼ばれる部分的な顔を持っていますから、その後β-ラクタムの顔を持つ多くの物質が合成され、それぞれ抗菌性が認められました。特に原子 6 個からなる環と結合したセファロスポリンと呼ばれる多くの同族体が強い抗菌性を示しました。これらの抗生物質は開発当初には有効な抗菌性を示しますが、菌類もたくましく生命維持活動しますから、これらの抗生物質に対する耐性を備えるように次第に進化してしまいます。そのために抗菌性が有効に働かない耐性菌類が多くなり、Fleming が見出したペニシリン G やペニシリン N は現在では全く抗菌性を示しません。抗生物質の開発と菌類の耐性を備える進化は果てしない生存競争ですから、医薬品を開発製造する人達は基本となるβ-ラクタムの顔を持つ物質を次々に開発しています。アスピリンではあまり薬効の減衰が起こりませんが、抗生物質では比較的短時間に菌類が耐性を備えるように進化しますから、抗生物質の乱用は極めて危険な状況を招くことになります。

図 8－3 の切手に描かれている高峰譲吉は 1900 年に牛の副腎からアドレナリンを抽出して結晶化に成功しました。動物体内ではドパミンが神経伝達物質として存在し、運動調節やホルモン調節などにかかわっていますが、このドパミンを体内で酸化してアドレナリンを生成します。動物は身の危険を感じたり縄張りを侵されたりしますと、アドレナリンが副腎から分泌されて、状況をよく見るために目を大きく見開き、たてがみを逆立て、気持ちを奮い立たせるために興奮します。危険が去りますと動物はアドレナリンの分泌を止めますから、興奮が収まり平常の状態に戻ります。このように動物を興奮させるアドレナリンは図 8－4 に示すように原子数が少なく比較的簡単な分子の顔をしています。

図8－3 高峰譲吉の切手

2 世紀に漢で処方された葛根湯は風邪の引き始めに効果のある漢方薬で、古典落語のなかに登場するほどに既に江戸時代には広く世の中に普及していました。この葛根湯は通常桂枝、芍薬、生姜、大棗、甘草、麻黄、葛根の 7 種の薬草を組み合わせたもので、解熱と鎮痛と発汗を促す風邪に適した漢方薬です。この 7 種の薬草の中でも麻黄は咳を鎮め、痰を切り、身体を温め、強い発汗作用を示しますが、19 世紀末にその麻黄の有効成分エフェドリンが化学的に抽出されました。このエフェドリンは図 8－5 に示す分子の顔を持ち、赤色の線で示す部分の顔がアドレナリンと類似していますが、身体に対する生理効果もアドレナリンに類似して各部の神経を興奮させます。エフェドリンは呼吸や血流や消化を調節する交感神経を刺激し、中枢神経を興奮させますから、身体を活性化して発汗を促し、低血圧を予防する作用を持っています。そのため現在では、市販されているほとんどすべて

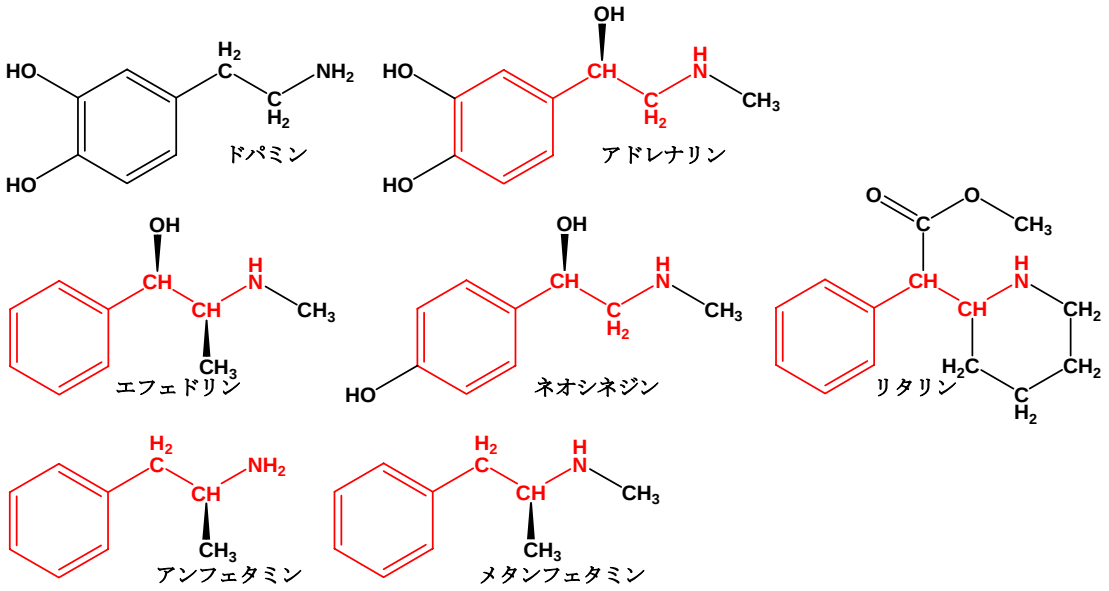


図8－4　アドレナリンとその関連化合物

の風邪薬に少量ながら処方されています。

歳とともに著者も眼がかすむようになり眼科医を訪れましたが、そこで診察を容易にするために瞳孔を大きく開く散瞳剤としてネオシネジンを点眼しました。本来人間の眼は暗い所では瞳孔が開きますが、明るくなると即座に瞳孔は小さく絞られて明るさを無意識に調節します。しかし、ネオシネジンを点眼しますと、30 分ほどで外界の明るさに無関係に瞳孔は大きく開きその状態を数時間維持します。動物が身の危険を感じ縄張りを侵される状況にいたるときに、その状況をよく見るために目を大きく見開かせるアドレナリンを分泌します。アドレナリンと同じように、ネオシネジンは目を大きく見開く効果を持っていますが、図 8－4 に示すようにアドレナリンと同じ部分構造を持つ分子の顔をしています。また、競争の激しい社会ではうつ病に罹る人が多くなりますが、図 8－4 に示すようにアドレナリンと同じ部分構造を持つ分子の顔をしたリタリンを服用して化学療法的に若干の興奮状態を保ちうつ病を治療してきました。

中枢神経を興奮させますと疲労感や眠気が一時的になくなり思考力や活動力を増しますので、このような生理作用を覚醒作用と呼んでいます。この覚醒作用を強く引き起こす物質を覚醒剤と呼んでいますが、アドレナリンやエフェドリンは覚醒作用があまり顕著ではありませんから法律上は覚醒剤と規定されていません。メタンフェタミンとアンフェタミンの 2 種の薬物が日本の法律で覚醒剤と規定されていますが、それらは図 8－4 の赤線で示すようにドパミンやアドレナリンと類似の部分構造を持つ分子の顔をしています。動物の体の中ではドパミンが神経伝達物質として存在し運動調節やホルモン調節などにかかわっていますが、このドパミンと類似の部分構造の顔付きをした分子はドパミンに紛れて中枢神経を興奮させますから、多かれ少なかれ運動調節やホルモン調節などの調節機構に影響を与え覚醒作用を示します。

人の顔が眉毛と眼と鼻と口の位置や大きさが微妙に異なるために、個々に美人の顔や愛嬌のある顔や優しい顔や怖い顔など人相が変わります。分子も種々の部分構造が組み合わされた顔をしていますから、それらの部分構造の持つそれぞれの性質の複合した性質を出現します。風邪薬や抗生物質や覚醒剤などの例からも明らかなように。薬理効果など生体内の種々の変化や活動も特定の原子が配列する部分的な分子の顔により出現しますから、類似する多くの分子の顔とその生体内の変化や活動を比較して、必要な顔を推定することが出来ます。この研究方法は構造活性相関法と呼ばれ医薬品の開発において極めて有効な方法になります。このとき水との親和性や原子の大きさや並び方などの部分構造の顔付きが大きく関係してきます。

顔が似ていれば顕れる麻薬の性質

鍵穴に鍵を差し込んで回しますと錠を開けることが出来ますが、鍵穴は特殊な顔を持っていますし、鍵も種々の顔をしていますから、入らないこともあり、入っても錠の開かないこともあります。図 8−5 に示すように、鍵穴に対して適合する鍵でなければその錠をあけることは出来ません。生体内では生命維持活動の必要に応じて種々の変化や活動が開始され、継続され、停止されていますが、これらの変化がすべて化学反応で進行していますから、それぞれの変化や活動に関する指令も化学物質によりなされています。酸性･塩基性の変化や関与している物質の濃度変化のほかに、鍵穴と鍵の関係のような 2 種類の化学物質の相互作用により生命維持活動の変化や活動に関する指令がなされています。

図8−5 鍵と鍵穴

鳥類や哺乳類などの定温動物は体温を一定に保つことにより生命を維持する組織を活性に保っていますから、冬の気温の低い季節には体温を維持するために多くのエネルギーを要します。しかし、冬は広く氷や雪に覆われ、植物も葉や果実を落として成長を止めますから、生命活動を維持するエネルギーのための栄養が必ずしも充分に供給できません。そのために熊などある種の定温動物は厳冬期には省力的な生活をしなければならず、比較的気温の下がらない穴倉の中でほとんど動かないで生命を永らえる冬眠生活をします。また、人間は昼間には元気に活動しますが、夜になると疲れを癒すために睡眠をとります。昼間活動する動物は夜間に睡眠をとり、夜活動する動物は昼間に睡眠をとりますが、すべての動物は睡眠により活力を蓄えて次の活動に備えます。

呼吸や鼓動のように生命の維持に欠くことのできない活動以外の活動を停止して省力化する冬眠や睡眠はエンケファリンと呼ばれる物質により引き起こされると考えられています。動物体内にある鍵穴のような特殊な顔をした分子の中に、エンケファリンが鍵のよ

うにはまりますと冬眠や睡眠を促します。冬になったり、疲労が蓄積したりしますと動物は脳がエンケファリンの分泌を指令して冬眠や睡眠の状態に入りますが、春になり夜が明けますと、エンケファリンの分泌が停止されますから冬眠や睡眠から覚めて再び活動を開始します。このエンケファリンは 5 分子のアミノ酸がアミド結合で結ばれた非常に簡単な構造の小さな蛋白質で、構成アミノ酸の種類により図 8－6 に示すようなメチオニンエンケファリンとロイシンエンケファリンがあります。これら 2 種類のエンケファリンはいずれもチロシンとフェニルアラニンを含んでいますから、その分子の顔にはアミド結合を構成する炭素＝酸素 2 重結合と窒素原子のほかに平面的なベンゼン環とその環に結合した弱い酸性を示すフェノール性の水酸基を持っています。しかも、アミノ酸が結合した鎖状の顔の分子ですから、小さな結合エネルギーの水素結合により 3 次元的に一定の顔の形を保っていますが、その顔はかなり変形し易いと思われます。冬眠や睡眠を促す鍵となる分子がこのように百面相になりそうな変形し易い顔をしていますから、ある程度顔が似ていれば他の物質でも冬眠や睡眠を促す鍵の代用をすると思われます。

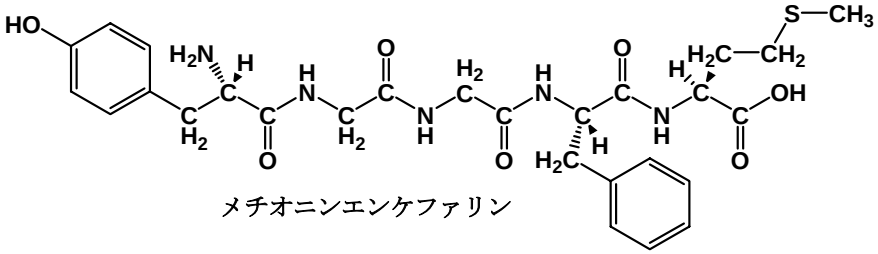


図8－6　エンケファリンの構造

インドシナ半島の北部の高原地帯で古くから栽培されているオニゲシの分泌する液に含まれるアヘンは人間の意識を朦朧とさせる生理作用を持っています。このアヘンを化学的に精製しますとモルヒネと呼ばれる物質を取り出すことができます。モルヒネは図 8－7 に示すようにベンゼン環とフェノール性の水酸基と窒素原子を持つ複雑な顔をした分子ですが、それらの部分構造がエンケファリンとよく似た位置関係にある顔をしていますから、冬眠や睡眠を促す鍵の役目をします。あたかも泥棒が鍵を使わずに針金 1 本で錠を開けるように、モルヒネが体内に入りますと結果として意識が朦朧として眠くなり、痛みや苦しさを感じなくなりますが、このような生理作用を示す物質を麻薬と呼んでいます。このような麻薬の性質を持つ物質は患部の切除などの激痛を伴う手術の折に麻酔剤として用いられますし、末期がんの激痛を抑える鎮痛剤として用いられています。しかし、この眠りを促す鍵の働きをするモルヒネはエンケファリンと異なりあまり分解しませんから、眠

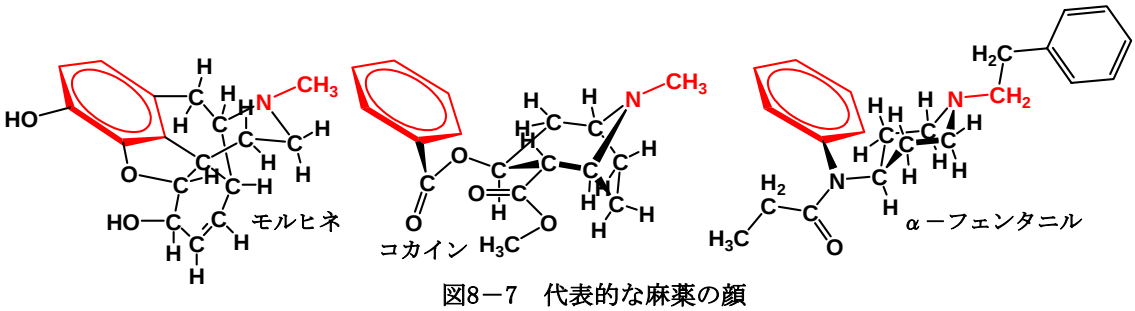


図8－7　代表的な麻薬の顔

りから覚める機構に障害を生じてしまい依存症を引き起こします。モルヒネは非常に気持ちの良い眠りを促しますから、快楽を求めて不必要に服用する人もいますが、常用することにより強い依存症を伴います。そのためにアヘン戦争などの社会的混乱を引き起こしましたので、現在では世界的にモルヒネの厳しい管理がなされており、日本の法律ではその製造と販売のほかに所持や服用まで厳しく規制されています。

エンケファリンの顔とある程度似ていれば他の物質でも冬眠や睡眠を促す麻薬の性質を持つため、モルヒネ以外にも数多くの麻薬が知られています。南米の原住民は古くから疲れをとる薬草としてコカを服用してきましたが、そのコカの有効成分がコカインとして精製されました。コカインは図 8－7 に示すようにエンケファリンやモルヒネと全く異なる原子の並び方を持つ分子ですが、窒素原子の位置と 3 次元的な分子の顔が全体的にエンケファリンと似ているために麻薬の性質を示す物と思われます。このコカインもモルヒネと同じように厳しく法律的に規制していますが、アメリカ合衆国では非合法的に広く流通しており大きな社会問題になっています。近年、冬眠や睡眠を促す鍵穴とそれに適合する鍵の形が構造活性相関法によりかなり明らかになってきましたので、鍵穴に適した顔を持つ分子が設計され、麻薬の性質を示す物質が多く合成されるようになって来ました。図 8－7 に示すα-フェンタニルは鍵穴によく適合する顔を持つ物質ですから、モルヒネの 100 倍以上も強く麻薬の性質を示します。

このように冬眠や睡眠を促す鍵穴によく適合する顔の種々の物質が研究されて麻酔剤や鎮痛剤として医療に役立てられていますが、残念ながら強い依存性や毒性を示しますから、いまだ医薬品として完成されていません。エンケファリンは冬眠や睡眠を促すために必要に応じて分泌される物質で、不要になればすみやかに分解されてアミノ酸に戻りますから、依存性や毒性を示すことのない夢の麻薬と考えることができます。しかし、体外からエンケファリンを投与しても体内で鍵穴に到達する前にアミノ酸に分解されてしまい麻薬の性質を示しません。分解され難い物質であれば依存性や毒性が顕れ、分解され易い物質であれば冬眠や睡眠を促す性質が顕れません。構造活性相関法では解決できない医薬品の設計の難しい所です。

生体内反応の違いを巧みに利用したサルファー剤

生物は非常に多くの種類の化学物質をその性質に応じて駆使して、非常に複雑な反応を

行って生命活動を維持しています。植物や微生物は普遍的に得られる太陽の光や空気や水やその中に溶けている物質を取り込んで、その多くの化学物質を自給自足しています。しかし、高等動物は自分の意思で移動する特技を持っていますから、必要な多くの化学物質を口や鼻や皮膚から取り込んで調達しています。人間をはじめとして多くの動物は身体を構成する成分や必要なエネルギーを栄養として取得していますが、その他にも生命活動に必要な物質をビタミンとして食物などから摂取しています。生物が自然淘汰に打ち勝って生き残ってゆくためにはその組織の合理化が必要で、容易に調達できる物質を自給する必要がありませんから、その自給のための組織は当然退化し失われてゆきます。人間などの高等動物においてビタミンとして外部から取得することにより退化した種々の反応や組織も、植物や微生物では生命活動の維持に欠くことのできない重要な反応や組織ですから、それが阻害されることは死に直結します。

生体内で生物にとって不可欠なα－アミノ酸の 1 種のメチオニンや核酸の中心的役割を果たすチミンが生体内で生合成されるときに、ビタミン B_9 と呼ばれるジヒドロ葉酸はメチル化反応を助ける重要な物質です。植物や微生物など多くの生物はこのビタミン B_9 を図8－8 に示すような反応過程を経由する生合成機構によりジヒドロプテリジンから生体内で

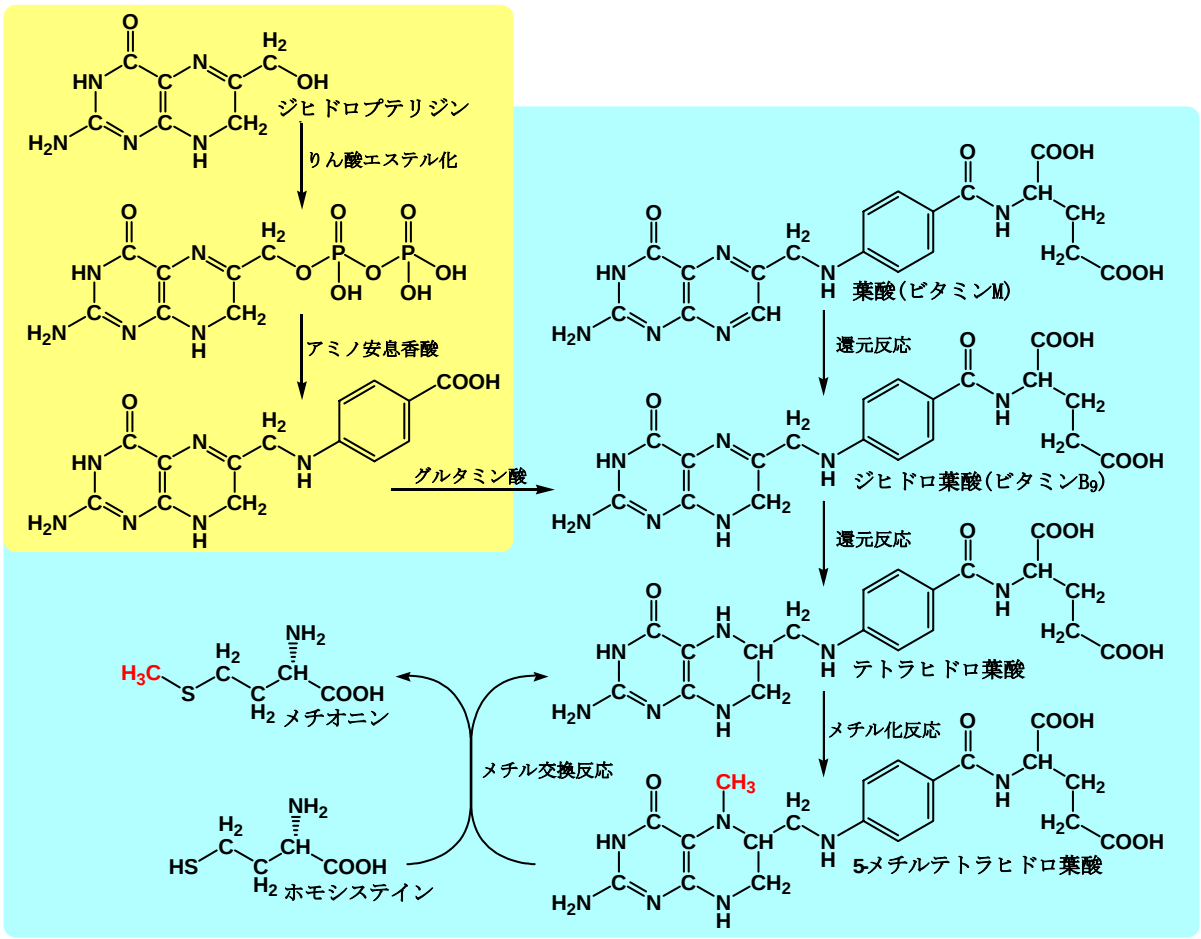


図8－8　ビタミンB_9の関与する斉化学反応

自給しています。例えば、ハンセン病や破傷風を引き起こす球菌類やグラム陰性桿菌類などの病原菌は体内でビタミン B_9 を自給しています。これに対して、組織の合理化のための退化により人間はこのビタミン B_9 を合成する酵素を持っていませんから、体内で図 8－8 の黄色で囲っている部分の反応をすることができず、ビタミン B_9 やビタミン M として直接外部から栄養と共に摂取調達して青色で囲った部分の反応だけにより生命活動を維持しています。

この図 8－8 の黄色で囲っている部分の反応の中で、ビタミン B_9 の原料となるジヒドロプテリジンに非常に似た顔をしているジメチルジヒドロプテリジンはこの生合成過程の第 1 段階のリン酸化の反応において、ジヒドロプテリジンと競合します。また、アミノ安息香酸と良く似た顔をしている上に酸性の強さも似ているアミノベンゼンスルホン酸アミドも第 2 段階の反応過程と競合しますから、球菌類やグラム陰性桿菌類などの病原菌の体内においてビタミン B_9 の生合成を阻害します。結果として、ジメチルジヒドロプテリジンあるいはアミノベンゼンスルホン酸アミドの関連化合物はビタミン B_9 の自給を阻害しますから、菌体内でメチオニンを生合成することができず病原菌は生命活動を維持できなくなります。これに対して、人間はこのビタミン B_9 を生合成する酵素を持たず外部から栄養と共に摂取して調達していますから、図 8－8 の黄色で囲っている部分の反応を阻害する物質はメチオニンやチミンなどの生合成に支障を与えません。そのため、破傷風患者がジメチルジヒドロプテリジンあるいはアミノベンゼンスルホン酸アミドの関連化合物を服用しても、多少の副作用を受けるに過ぎず、破傷風菌を撲滅することができますから破傷風の治療に役立ちます。このように図 8－9 に掲げるジメチルジヒドロプテリジンあるいはアミノベンゼンスルホン酸アミドの関連化合物は体内の球菌類やグラム陰性桿菌類などの病原菌の繁殖を抑える効果を持っていますから、ペニシリンの発明以前にはサルファー剤と呼ばれる抗菌剤として大いに用いられました。

このアミノ安息香酸のカルボン酸基とサルファー剤のスルホンアミド基ように顔が似ているだけで、構成する元素やその並び方も異なりながらも生体内での反応が類似している原子団を生物学的等価性基と呼んでいます。前節まで掲げた例の他にこのサルファー剤の例についても見てきましたが、非常に精巧にできた鍵と鍵穴のように生物の身体は極めて精巧に合理的に組織が完成されていますが、腕の良い泥棒が針金 1 本で錠を明けてしまうように、それでも顔が似ているだけで局部的には生体内

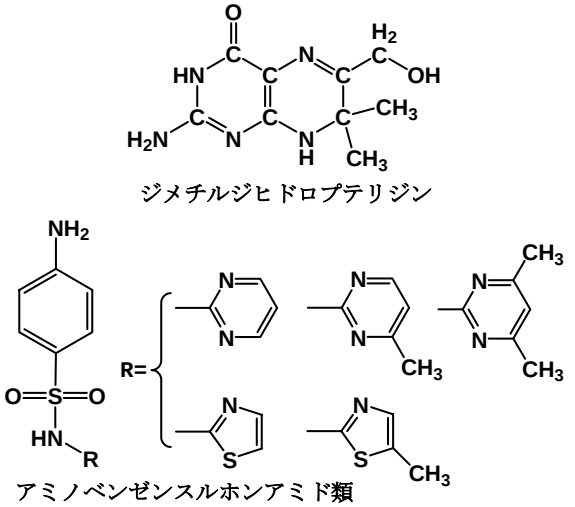


図8－9　代表的なサルファー剤の顔

反応の上で間違えられてしまう場合も多々あるようです。

消化酵素の口の中で蛋白質からアミノ酸へ

蛋白質はあまり水に溶けない物質で長時間水中で煮ていますと、次第に分解して水に溶けるα-アミノ酸に変化してゆきます。しかし、ほとんど全ての蛋白質が分解して生成するα-アミノ酸は図 7－8 に掲げた計 22 種類のα-アミノ酸に限られています。これらのα-アミノ酸の顔を比較すると第 7 章で述べたように、最も簡単な構造を持つグリシンの炭素に結合した水素原子の 1 つが種々の原子団で置き換わったＳ-型の顔を持っています。このように、蛋白質を水中で煮ていると 22 種類のアミノ酸に分解することから、蛋白質は多くのα-アミノ酸が鎖状に結ばれた顔の物質で、水中で長時間煮ていれば次第にα-アミノ酸に分解してゆきます。このときの反応は図 8－10 に示すように水が関与しますから加水分解と呼んでいます。しかし、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、水素イオンあるいは水酸イオンが触媒になって図 8－10 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、人間は十二指腸でキモトリプシンなどの種々の加水分解酵素やペプチダーゼを出して、蛋白質のα-アミノ酸への消化を早めています。キモトリプシンはα-

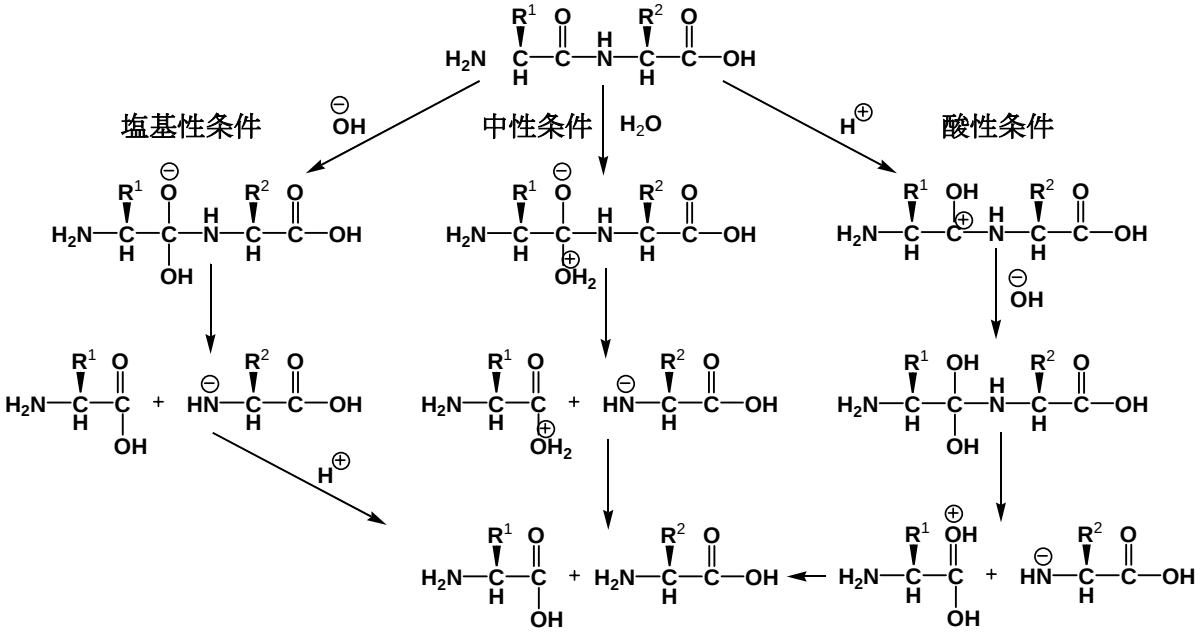


図8－10　ペプチド結合の加水分解

アミノ酸の並び方や分子の大きさやその絡まり方などの 3 次元的な分子の顔が最もよく研究されている消化酵素で、食物の蛋白質を加水分解する機構までかなり明らかになっています。X 線結晶構造解析により明らかにされたキモトリプシンを構成する約 240 のアミノ酸が結合した蛋白質の鎖の絡まりあった形を図 8－11 にリボンの塊のように示しましたが、これによると蛋白質の鎖により大きな口を開けた顔の分子になっています。このキモトリプシンの口の中には、セリンの CH_2OH の原子団とアスパラギン酸の CH_2COOH の原子団とヒスチジンのイミダゾール環が歯や舌のように突き出しています。蛋白質がキモトリプシンの口の中に首を入れますと、丁度そこには歯や舌のようにセリンとアスパラギン酸とヒスチジンの側鎖が待ち構えています。この歯や舌のような 3 つのアミノ酸の側鎖部分は連携して水素イオンをペプチド結合の酸素原子に与えますから、図 8－10 の酸性条件のように反応が加速され加水分解が進行してゆきます。キモトリプシンの口の中に水素イオンが待ち構えていますから、この加水分解の反応は蛋白質が口に入る速さに依存し非常に早く進行します。

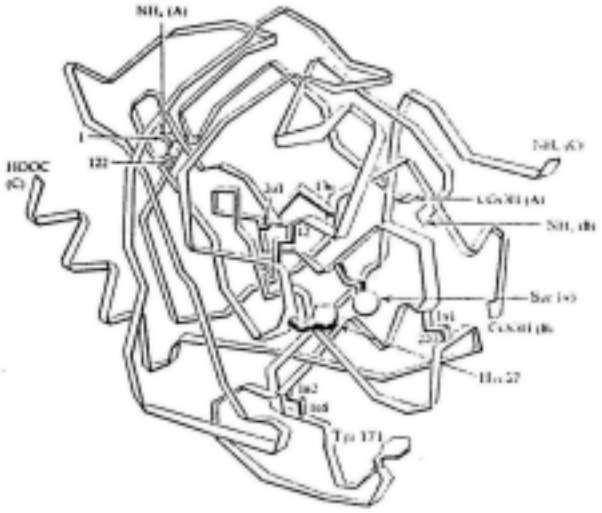


図8－11 キモトリプシンの構造

このようにキモトリプシンの小さな口の中では、決まった位置に歯や舌のようにセリンとアスパラギン酸とヒスチジンの側鎖が待ち構えていますから、*S*-型のα-アミノ酸の顔をした物質だけしか口の中に入ることができませんし、加水分解反応を加速することもできません。同じα-アミノ酸でも *R*-型のアミノ酸は口の中に入ることができませんから加水分解が進行しません。キモトリプシンばかりでなく種々の加水分解酵素やペプチダーゼも同じような口付きをした顔をしています。このようにキモトリプシンをはじめとする消化酵素と蛋白質の関係はあたかも精巧にできた鍵と鍵穴のような関係にあります。

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栄

養として食べ、消化器の中でキモトリプシンなどの消化酵素の助けを借りて全てα-アミノ酸に分解します。α-アミノ酸は腸で吸収された後、血管を通って各部に配達され、そこで人間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、血管を通して配達された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、筋肉などの蛋白質はα-アミノ酸に加水分解して、よりα-アミノ酸を必要とする部位に供給されます。結果として筋肉が少なくなって痩せていきます。

池田菊苗により昆布の旨味成分として抽出されたグルタミン酸は化学調味料として広く用いられていますが、一時期は石油からアクリロニトリルを経由して製造されていたことがあります。この方法においてはR−型とS−型のグルタミン酸がラセミ混合物の形で製造されますが、このラセミ混合物の化学調味料を食べますと当然R−型のグルタミン酸も体内に入ります。しかし、R−型のグルタミン酸はキモトリプシンなどの消化酵素や味覚細胞に適合しませんから、旨味を感じることもなく蛋白質への変換にも関与しません。違った鍵では鍵穴に入りませんから錠を開けることができません。

軟骨や腱や靭帯や皮膚や血管などを形作っている張力に優れた繊維状の蛋白質はコラーゲンと呼ばれ、プロリンとヒドロキシプロリンとグリシンが鎖状に結合したものです。プロリンやグリシンは牛肉などの蛋白質にも含まれているα-アミノ酸ですが、ヒドロキシプロリンは他の蛋白質にはあまり含まれていません。骨と骨の間で衝撃を和らげる役目をする軟骨は、人間にとっては極めて大切な部品です。また、肌を若々しく保つためには、皮膚の新陳代謝を活発にすることが大切です。当然、コラーゲンは大切な蛋白質ですが、その原料となるヒドロキシプロリンを通常の蛋白質から摂取することは容易でありません。蛋白質が消化されてα-アミノ酸に加水分解されるように、牛のすじ肉や鶏の皮や軟骨などに多く含まれるコラーゲンもヒドロキシプロリンなどに分解してゆきます。このヒドロキシプロリンなどが体内で、コラーゲンに再生されて、軟骨や腱や靭帯や皮膚や血管などを形作ってゆきます。コラーゲンからはコラーゲンを再生しますが、栄養不足になればコラーゲンも筋肉など通常の蛋白質の原料にもなります。

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。このように牛肉を食べても、大豆を食べても結局筋肉になりますが、このとき非常に精巧な鍵と鍵穴の関係のようにS−型のα-アミノ酸のみが関与しています。人間の身体の中で起こる蛋白質の変化を総括すると、非常に精巧な機構により牛肉を食べ過ぎると豚のように太ってしまうことになります。我が家の格言では「**牛を食べると豚になる**」となります。

ＤＮＡの情報を伝える頑固な顔の 4 種の記憶素子

表 7－2 には 1 つの細胞の中に含まれる化学物質の種類とその重量比を掲げておきましたが、それぞれの物質がその性質に応じた働きをして生命活動を維持しています。DNA は細胞中に必ず 1 個だけ含まれており、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、必要に応じた情報を発信しています。そのため、全ての細胞は DNA 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。

哺乳動物は 4 本、昆虫は 6 本、ゲジゲジや百足は 100 本の手足を持っていますが、DNA はデオキシリボースのりん酸エステルの長い身体に 100000 本を越す手足を持つ顔をしていると思われています。英語では 26 文字のアルファベットの並び方で図 7－2 に例としてあげた **physiognomy** が「人相学」の意味を持っていますし、日本語では 6 文字の仮名文字の並び方で表現することができます。同じように DNA では 100000 本を越す手足に、図 8－12 に示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 種類の環状化合物が X の部分で結ばれています。さらにＤＮＡに関連するＲＮＡではウラシルが核酸塩基として加わります。DNA の長い身体の最先端の手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 番目の手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、この 2 本の手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本の手足にこれらの 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 の手足の数 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気的な＋と－あるいは磁気的な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 の手足に結ばれた 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なければなりません。

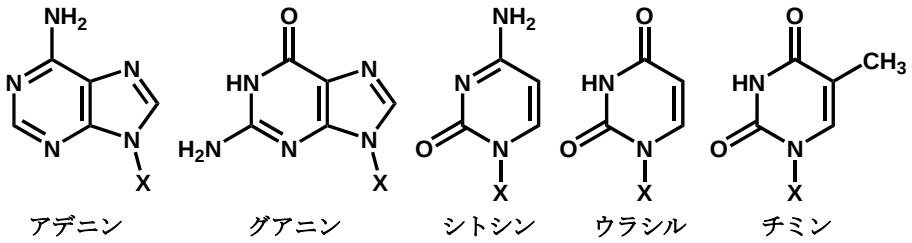


図8－12　4種類の核酸塩基の構造

ＰＣやコンピューターでは記憶素子部分が最も重用な役割を演じていますが、この記憶素子に最も求められることは正確な情報の記憶と伝達のほかに、電力の不意の断続や雷などの大電力の通電においてもその記憶の安全な保持にあると思われます。同じようにＤＮＡにおいても情報の正確な記憶と伝達のほかに、急激な環境の変化や外的な障害からの記

憶情報の安全な保持が求められます。この記憶素子となる核酸塩基が熱や光などの外的な要因により変化したり壊れたりすることは望ましくありません。第 2 章で考えたように、ベンゼン環は平面正 6 角形で 6 本のσ結合上に 3 本のπ結合が拡がり、直交軸上のπ電子は大きな共鳴エネルギーを持って安定化します。ベンゼン環に代表される芳香族化合物は炭素を中心原子とする物質の中でエネルギー的に最も安定な性質を示し、熱や光に極めて安定でその顔が変わりません。そのために、安定で堅牢な平面構造を持つ芳香族の化学物質が記憶情報の安全な保持の点で記憶素子として最も適当であろうと思われましたが、代表的な芳香族化合物のベンゼンやナフタレンには酸性の部分も塩基性の部分も無く、他の分子と van der Waals 力などの通常の分子間力以外には相互作用をしませんから、分子間で正確な情報の伝達が容易ではありません。

第 4 章で示したように、水素原子がある距離を持って酸素原子や窒素原子に挟まれる時には水素結合と呼ばれる相互作用が加わりますから、2 つの分子が接近して働く van der Waals 力などの通常の分子間力に比較して非常に強い分子間力が働くと考えることができます。ベンゼンの正 6 角形の環を構成している 1 つの炭素原子が 1 つの窒素原子で置き換えられたピリジンは図 8−13 に示すように環の中に 3 本の多重結合が隣り合った顔を持っていますから、ベンゼンと同じように安定で堅牢な平面構造を持ち芳香族性を示します。しかも、窒素原子の非結合性の電子対は環平面上で外側を向いて出ていますから、水素結合に適した塩基の部分となることが出来ます。また、ベンゼンの隣り合った 2 つの炭素原子が 1 つの窒素原子で置き換わった 5 角形の構造を持つピロールは図 8−13 に示すように窒素の非結合性の電子対と 2 本の多重結合が環の中で相互作用をして、ベンゼンやピリジンと同じように安定で堅牢な平面構造を持つ芳香族の性質を示します。このピロールの窒素の電子対は芳香族の安定化に寄与しているためほとんど塩基性を示しませんが、炭素原子などと結合出来る 1 本の結合を環の外に持っています。

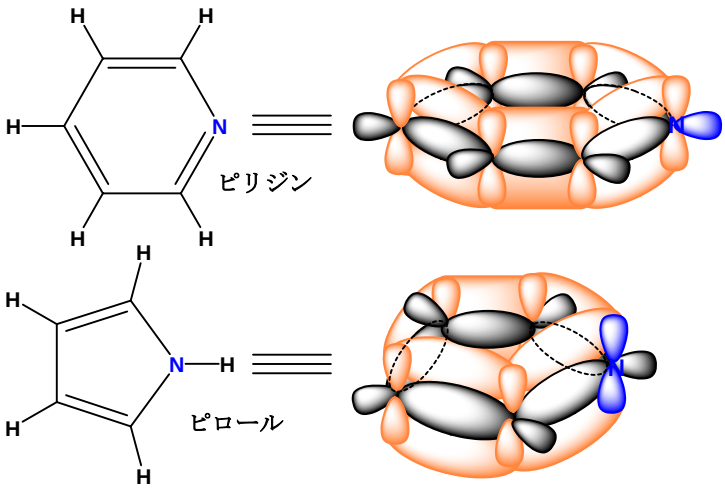


図8−13　芳香族複素環の顔

このように炭素が窒素で置き換わった化合物は芳香族複素環化合物と呼ばれています。ベンゼンの 2 つの炭素原子が 2 つの窒素原子で置き換わった芳香族複素環化合物は図 8−14 に示すように 3 種類存在しますが、2 つの窒素原子の間に 1 つの炭素原子が挟まった構造のピリミジンは比較的に安定で水素結合に適した塩基の部分を 2 つ持っています。さら

に、ピロールの炭素原子がピリジンのように窒素原子で置き換わったピラゾールおよびイミダゾールも図 8－14 に示すように安定で堅牢な平面構造を持つ芳香族の性質を示します。これらの 2 つの窒素原子を含む化合物は水素結合に適した塩基の部分を持っており、これらの 5 角形の構造を持つ一連の化合物も芳香族複素環化合物と呼ばれています。ピリミジン環とイミダゾール環が接するように繋がったプリン環も図 8－14 に示すように 2 つのベンゼン環が繋がったナフタレン環のように芳香族性を示します。

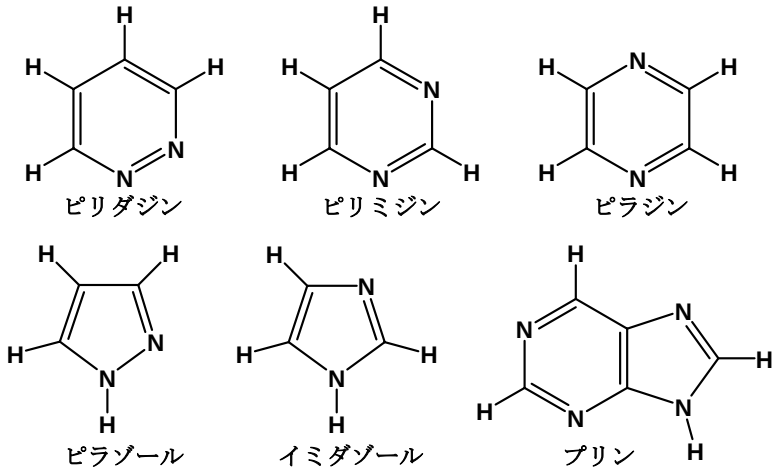


図8－14　窒素原子を多く含む芳香族複素環

ベンゼン環に水酸基の付いたフェノールは芳香族の安定性を保ちながら pKa が約 10 を示す弱い酸性の物質で、水素結合のための酸素－水素結合の部分として適当と思われます。また、ベンゼン環にアミノ基の付いたアニリンも水素結合のための窒素－水素結合の部分を持っていますから水素結合に関与すると思われます。フェノールやアニリンと同じように、水酸基やアミノ基が結合した芳香族複素環でも、高い安定性を示す性質を保ちながら、それぞれ酸や塩基の性質を示します。第 3 章で考えたように鎖状の分子はその回転異性体の間の自由エネルギー差が小さいために百面相を持っていますが、これらの芳香族環は大きな共鳴安定化のために、堅牢な平面構造を保ち構成するすべての原子の相対的位置がほとんど変化しません。当然、芳香族複素環を構成する窒素原子も結合している水酸基やアミノ基も原子の相対的位置が固定していますから、水素結合などの相互作用をする相手の分子も限られます。これらの芳香族複素環化合物は強張った顔をしており、相手となる分子の顔にも非常に強い好き嫌いがあります。

地球が誕生した 45 億年前には、分子量の小さな種々の化学物質が存在し、中でも炭素と窒素と水素から成るシアン化水素が多く存在していたと考えられています。このシアン化水素 5 分子はある種の触媒で容易に縮合して図 8－12 に掲げたアデニンに変化します。アデニンは熱や光などの影響を受け難い安定な芳香族性を持つプリン環にアニリン性のアミノ基が付いた顔をしていますから、安定で水素結合に適した 2 つの部位が固有の相対位置を保ちつつ固定されています。そのためアデニンの顔に似合いの顔を持ち、水素結合などの相互作用のできる分子は極めて限られています。

図 8－12 に掲げたチミンとウラシルはいずれも 2 個ずつの窒素原子と 2 本ずつの炭素＝酸素 2 重結合を含む環状分子の顔を持っていますが、図 8－15 のような平衡反応によりピ

リミジン環に 2 つのフェノール性水酸基を持つ芳香族複素環の顔も見せます。アデニンも炭素＝窒素 2 重結合が環内の顔と環外の顔が平衡にありますから、アデニンは図 8－15 に赤色で示すようにチミンやウラシルと一義的に 2 本の水素結合で容易に結ばれ相互作用します。このようにアデニンの顔はチミンやウラシルとは非常に似合いの仲になり水素結合をすることができますが、それ以外の物質とは釣り合いが取れず強い相互作用をすることができませんから、アデニンとチミンあるいはアデニンとウラシルとの間にのみ正確に情報伝達をすることが出来ます。同じようにグアニンとシトシンの間には 3 本の水素結合により一義的に相互作用をすることができますから、正確な情報の伝達ができます。

地球上の生物が持つＤＮＡやＲＮＡなどの遺伝に関係する記憶媒体は基盤となる糖の

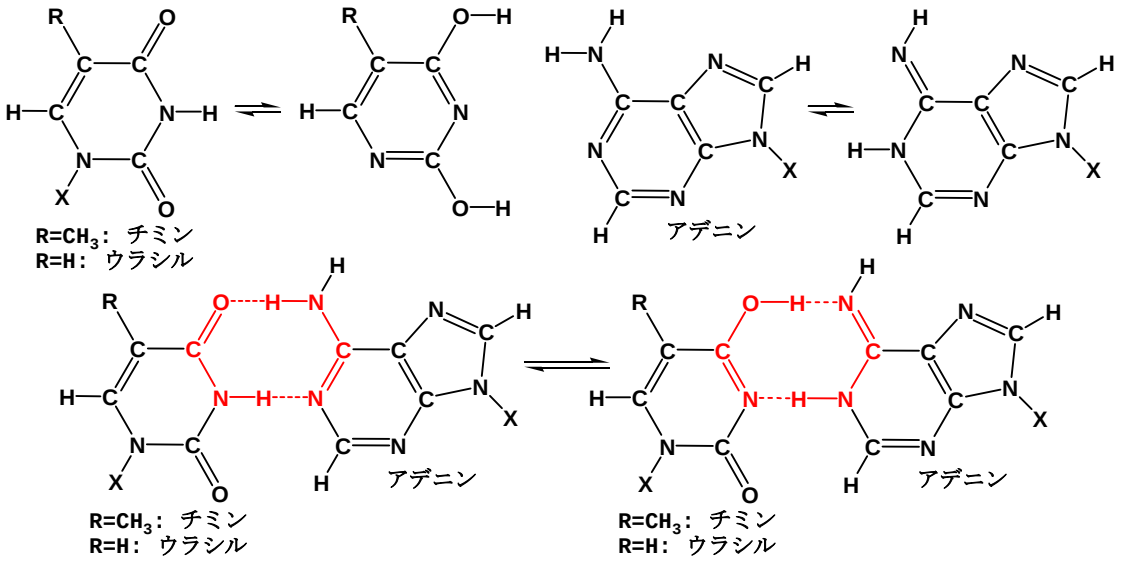


図8－15　アデニンとチミンやウラシルとの分子間相互作用

りん酸エステルの高分子物質の鎖に、安定で堅牢な平面の顔を持つチミンあるいはウラシルとアデニンとグアニンとシトシンのそれぞれ 4 種の記憶素子が結合したものです。この頑固な顔の 4 種の記憶素子の並び方で情報が記憶されており、これらを入れ替えることにより記憶情報の書き換えや更新を可能にしています。さらに、アデニンとチミンの他にグアニンとシトシンの間には複数の水素結合を含む強い相互作用が一義的に働きますから、生物は過去の経歴や性格の情報をほとんど間違えなく正確に読み出して伝達します。

チミンはウラシルに結合している水素原子が 1 つメチル基(CH_3)で置き換えられた顔をしていますが、両者はアデニンに対して同じように相互作用します。このことからこの位置に結合している原子や原子団があまりアデニンとの相互作用に大きな影響を与えないと思われます。言い換えれば、ウラシルに結合している水素原子が他の原子や原子団に置き換えられた顔をしている分子は DNA のチミンやウラシルの代役としてアデニンとの間で情報伝達に関与できることを意味しています。しかし、相互作用により伝達された情報は本来の情報と微妙に異なった物になりますから、その DNA の情報に支配されている細胞は生命を維

持することが出来ません。結果としてウラシルに結合している水素原子が他の原子や原子団に置き換えられた分子はチミンやウラシルと似た顔をしていますので、DNA と間違えて相互作用をしてしまいますから、細胞にとっては極めて強い毒の性質を示します。

多くの細胞が極めて精巧な組織を作り、その個々の働きが総合されて人間は生命活動を維持しています。このような細胞の集合体の中に癌細胞と呼ばれる異質の細胞が紛れ込みますと、組織が一部正常に機能しなくなり癌を発病します。癌細胞は人間の正常の細胞と非常に似ていますから、癌細胞に対する特効薬がありません。幸い正常細胞に比較して、癌細胞は極めて少しの量しか紛れ込んでいませんから、正常細胞とがん細胞を区別することなく生命活動を阻害すれば、正常細胞も若干減少しますが、癌細胞は極端に減少することになります。抗癌剤は細胞を殺戮する兵器のような物で、正常細胞と癌細胞の両細胞を殺戮する消耗戦のような戦いの末に、癌細胞が淘汰されることになります。図 8－16 には代表的な抗癌剤の顔を掲げておきますが、図中の赤色で示した部分が核酸塩基のチミンやシトシンと異なっています。例えば 5-FU はウラシルの水素原子がフッ素原子で置き換えられた顔をしています。ここでチミンのメチル基とフッ素原子は電子の偏りや原子の大きさなどが非常に似ていますから、生物学的等価性基と考えることができ、アデニンはチミンと間違えて 5-FU を取り込んで認識してしまいます。結果として本来の情報と微妙に異なった物になりますから細胞は死んでしまいます。各部に発症する癌では局部の切除による治療や放射線治療も可能ですが、HIV は血液内に発症する癌ですから、癌細胞が全身に分散しています。そのために消耗戦のような抗癌剤治療が有効で、アザシトシンや X の部分に含まれる水酸基がアジド基(N_3)で置き換わった AZT などが HIV の特効薬として用いられています。

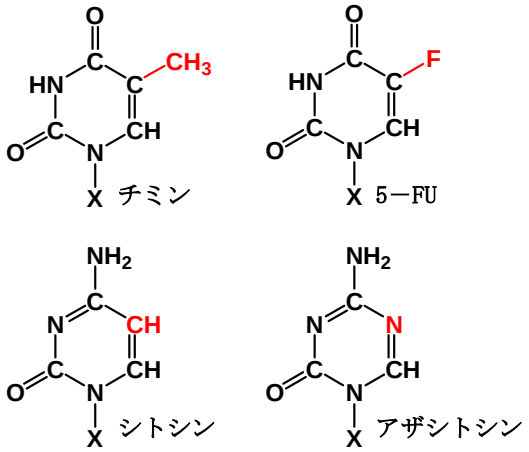


図8－16　代表的な抗癌剤

人間をはじめとする生物のあらゆる組織は化学的な分子の反応で機能していますから、種々の顔を持つ分子がそれぞれ特有の反応に影響を与えます。極めて固有の顔をした分子だけが関与する場合もありますが、おおよそ似ている顔を持っていればその反応に関与する場合もあります。逆に、似ているために一部の反応に関与してしまうために、それ以降に続く反応が不調になり、生命活動の維持が出来なくなる場合もあります。医薬品や毒薬は人間の体内で進行している反応を一部阻害して不調にする物質で、その持っている顔と生理的性質の間には大きな相関性があります。多くの構造活性相関が明らかになれば、その分子の顔を見ただけで薬の働きが推定できるようになるのではないかと期待されます。

9. 物質の性質を占う分子人相学

原子やイオンはみな丸顔ですが、原子が相互作用するときにはエネルギー的な安定化を伴って原子は結合します。その結合様式の違いにより分子はテトラポットのように棘々の顔になったり平板なタイルのような顔になります。しかし、原子やイオンは 0.1～0.2nm（1～2　x10^{-10}m）の半径の球に過ぎませんから、いずれも極めて小さなものです。原子やイオンほどでは有りませんが、多くの分子もこれらの原子が集合した物ですからその大きさは大きな物でも 10nm（1x10^{-8}m）ほどしかありません。そのような分子ですから 1 個の分子の持つ性質は微々たるものに過ぎません。19 世紀の化学者 Avogadro は日常生活を支えている多くの物質が分子の極めて多く集合した物という考えをまとめました。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。

分子はそれぞれ固有のエネルギーを持って運動していますが、これらの分子も集合する時には互いに接近しますから相互作用するようになります。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して変化しますから、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、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。低温では運動エネルギーが小さく、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。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。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りますと、分子は物質の中の分子間力のしがらみから開放されて自由な世界に飛び出して、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気体の状態になります。分子の持つ運動エネルギーの関係式から考えて、分子は質量が小さな時には非常に早い速度で運動し、質量の大きな分子はゆっくりと運動します。そのため、質量の小さな分子は物質の中の分子間力のしがらみから容易に開放されて自由な世界に飛び出しますが、大きな質量の分子は気体になり難く高い沸点を示します。小さな顔をした分子はすばしっこく動き回ることができますが、大きな顔の分子

はどっしりと構えて泰然としています。

分子の運動エネルギーが分子間力とほとんど同じ程度のときには、分子は整然とした配列を保つことが出来ませんから、その配列を崩して自由に動き回る液体の状態をとります。温度が少し低くなり分子の運動エネルギーが小さくなりますと分子は次第に集合してきます。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、分子は可能な限り密に集合しますから、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。このとき、分子間の距離が小さいほど強い分子間力が働きますから固体になります。丸顔の分子は顔の向きを替えなくても容易に近付くことができますから、固体になり易く高い融点を示します。曲がった胡瓜は箱に少量しか収納できませんから輸送費が嵩み産地での商品価値を低くしていますが、不揃いの顔や曲がった顔の分子も密に集合することができませんから、大きな分子間力が働かず、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難くい性質を示します。原子が多く繋がった鎖状の顔をした分子では、分子がグニャグニャして百面相をしており、整然と規則的に並ばぶことができませんから、低温からかなりの高温まで液体の状態を保ちます。液体の状態では物質の中を分子が自由に動き回りますから、分子の顔は沸点にあまり大きく反映しませんが、固体の状態では分子が整然と規則的に並びますから、分子の顔が並び易さに大きく影響を与え、融点に大きな違いが現れます。特に球状に近い顔の分子は容易に整然と並ぶことが出来ますから、分子間力が大きくなり他の異性体と比較して 100℃以上の高い融点を示します。

材木や鉄筋は向きを揃えればしっかりと束ねることができますが、棒状の顔をした分子も方向を揃えれば分子間の距離を小さくすることができます。しかし、揃った方向に沿って分子が多少移動しても分子間力は変化しませんから、液体のように流動性を示します。紙や板は何枚でも重ねることができますが、同じように盤状の顔を持つ分子も積み重ねれば分子間距離が小さくなり、固化し易くなります。しかし盤の平面方向に多少ずれても分子間力があまり変化しませんから、液体のような流動性を示します。このように棒状や盤状の分子では、ある方向には固体の状態で他の方向には液体の状態を示す液晶の性質を示す物質があります。

運動エネルギーの大きさが液体から気体へ変化する沸点に大きく影響をしていますから、物質の沸点は主に分子の大きさに比例します。これに対して液体から固体へ変化する融点は分子間力の大きさが支配的ですから、分子の顔が融点に大きく影響を与えます。球状や盤状や棒状の顔の分子は比較的結晶し易く高い融点を示しますが、鎖状の顔を持つ分子は整然と規則的に並ばぶことができませんから、融点が低く液体になり易い性質を持っています。風船やサッカーボールのように中空で球状の顔を持つ分子では表面積に比較して分子量が小さくなりますから、沸点と融点が等しくなり昇華する性質を示す物質もあります。逆に、非常に長い顔を持つ分子は整然と規則的に並ばぶことが極めて困難なために、低温になって運動エネルギーが小さくなっても結晶化することができず、次第に粘性が高くなりガラス状に固化します。絹糸やナイロンなどのプラスティックはこのように極めて長い顔を持ってい

ますから、明確な融点も沸点も持たず、自在に変形する硬い液体のような性質を示します。

人の顔が眉毛と眼と鼻と口の位置や大きさが微妙に異なるために、個々に美人の顔や愛嬌のある顔や優しい顔や怖い顔など人相が変わります。分子も小さな顔、大きな顔、丸顔、平らな顔、長い顔、棒状の顔など種々の顔を持っており、それぞれその顔にふさわしい性質を示します。さらに、眼や鼻や口のように分子は種々の部分構造が組み合わされた顔をしていますから、それらの部分構造の持つそれぞれの性質の複合した性質を出現します。そのような分子の部分的な顔の違いによる微妙な性質の違いは、分子が集合した物質にはあまり顕著に現れませんが、風邪薬や抗生物質や覚醒剤などの例からも明らかなように、人間をはじめとする生物の体内では極めて顕著に現れてきます。生体内では生命維持活動の必要に応じて種々の変化や活動が開始され、継続され、停止されていますが、これらの変化がすべて化学的な分子の反応で機能していますから、それぞれの変化や活動に関する指令も種々の顔を持つ分子のそれぞれ特有の反応によりなされています。鍵穴と鍵の関係のような極めて固有の顔をした分子だけが関与する場合もありますが、おおよそ似ている顔を持っていればその反応に関与する場合もあります。逆に、似ていることから一部の反応に関与してしまうために、それ以降に続く反応が不調になり、生命活動の維持が出来なくなる場合もあります。

医薬品や毒薬の薬理効果など生体内の種々の変化や活動も特定の原子が配列する部分的な分子の顔により出現しますから、類似する多くの分子の顔とその生体内の変化や活動を比較して、必要な顔を推定することが出来ます。この研究方法は構造活性相関法と呼ばれ医薬品の開発において極めて有効な方法になります。このとき水との親和性や原子の大きさや並び方などの部分構造の顔付きが大きく関係してきます。このように物質の性質に大きな影響を与える分子の顔は、物質を種々の化学的分析をすることにより明らかにされてきました。紫外線や赤外線やマイクロ波などの各種の波長の電磁波を物質に照射して、吸収される波長とその吸収強度から原子の結合の仕方を調べたり、結晶化した物質に X 線を照射してその反射の仕方で原子の並び方を調べたりしています。さらに、PC やコンピューターの演算速度や記憶容量の飛躍的向上により、近年になって原子の結合の仕方から仮定した分子の顔をかなり高い精度で予想することができるようになって来ました。多くの構造活性相関が明らかになれば、その分子の顔を見ただけで薬の働きが推定できるようになるのではないかと期待されます。

人間の顔や身体の形は人間の個々に生まれつき与えられている性質ですが、身体の形の類型と性質の類似性の間に明確な科学的相関性が未だに見出されていないために、古くインドで発祥した人相学はあまり合理性を具えるものと認められていません。これに対して物質を構成する分子の顔とその物質の性質の間には合理的な相関性が認められています。本書ではこのような分子の人相とその物質の性質の間に見られる相関性に付いて化学してきました。日常生活において分子の人相を見ることにより、その物質の性質を予測したり、利用法を考える人々に示唆を与えることができると考えられます。本書の中に、何か一つでも薬学

や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おります。また、逆に多くの化学的な技術や知識が日常生活を快適にする新たな物質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。本書が分子の人相学を深める上で貢献できればよいと思っています。

索引

あ

Einstein..... 9
アクチニド金属元素 11
アスパラギン酸..... 99
アスピリン.....89, 90
圧力 37, 41
アデニン 101, 103, 104, 105
アドレナリン 91, 92
アニリン 103
Avogadro 25, 106
アミド.....70, 71, 72, 75
アミド結合.....70, 72, 75, 86, 94
アミノ酸 70, 71, 72, 86, 87, 88, 90, 94, 95, 96, 98, 99, 100
アミン.....100
アラニン 70, 71, 72, 99
アルカリ金属 11, 13
アルカリ土類金属元素 12
アルコール..... 75
α-フェンタニル 95
Arrhenius..... 26
アンチ.....19, 28, 71, 82
アンチ型 19, 28, 44, 81
アンフェタミン..... 92
アンモニア 63

い

イオン.....40, 62
イオン化エネルギー 11, 12
イオン化ポテンシャル.....12, 13
イオン結合.....55, 56
異性化反応.....20, 87
異性体20, 24, 28, 43, 44, 45, 80, 81, 82, 84, 88, 107
イミダゾール.....99, 103
陰イオン 11, 13, 14, 56, 57, 63

う

海螢ルシフェリン.....32
ウラシル..... 101, 103, 104, 105
運動エネルギー . 34, 35, 36, 37, 38, 39, 40, 41, 43, 45, 47, 52, 54, 60, 66, 67, 69, 106, 107

え

エーテル結合.....75
液晶 52, 54, 58, 59, 60, 107
液晶ディスプレイ.....54, 58, 59, 60
液体 34, 35, 36, 37, 39, 42, 43, 52, 66, 106
エクリップス..... 18, 19, 27
エステル.....52, 75, 99
X 線 83
X 線回折 56
X 線構造解析法 72
エナンチオマー . 77, 78, 79, 80, 81, 82, 83, 84, 85, 86, 87, 88
エナンチオマー過剰.....84
エネルギー障壁 20
エネルギー不滅の法則 25
エフェドリン.....91, 92
LD_{50} 89
塩基性 62, 63, 65, 98, 102
エンケファリン 93, 94, 95
エンタルピー..... 25, 30, 34, 52, 61, 106
エントロピー25, 30, 34, 35, 36, 39, 52, 61, 66, 106

か

外殻電子 9, 11, 12, 13, 14, 16
蚕 70, 71
回転異性 20, 27, 28, 81, 103
回転異性化 20
界面活性剤 99
解離 40
化学発光 32
拡散 25
核酸塩基 101, 102, 105
覚醒 89, 92, 93, 108
覚醒剤 92
可視光線 32, 83
加水分解 98, 99, 100
加水分解酵素 98, 99, 100
数平均分子量 65, 66, 70
カゼイン 99
葛根湯 91
活性化エネルギー 26, 31, 32, 62, 63
ガラス 54, 58, 59, 67, 68, 69, 70, 73, 76, 107
ガラス状 69, 70, 73
ガラス状態 67
ガラス転移温度 68
カルボン酸 100
還元性 65
γ線 83

き

記憶情報 104
記憶媒体 104
気化 35, 41
幾何異性体 21
希ガス元素 11, 13, 14
気化熱 36
気体 35, 42, 55, 56
基底状態 15
Gibbs 25
キモトリプシン 98, 99, 100
吸収 21, 100
急性毒性 89
凝固点降下 46, 47, 48, 65
凝固点降下度 46
凝縮 36
鏡像 77, 78, 79, 84
共鳴 21
共鳴安定化 22, 103
共鳴エネルギー 21, 22
共役 21
共有結合 15, 16, 24, 40, 42

く

グアニン 101, 104
Coulomb 8
クーロン力 14, 55, 56
屈折 84
屈折率 84
グリシン 70, 71, 72, 99, 100

け

Kekűle 22
結合エネルギー 16, 19, 21, 57, 61, 63
結合角 16, 28, 29, 30, 67, 68, 71, 80
結合距離 16, 21, 67, 68, 71
解熱 89, 91
ゲラニルピロりん酸 53
原子核 8, 11, 55
原子間距離 17, 18, 56
原子半径 45, 55
元素記号 11
元素組成 37, 39, 45, 64, 65, 71

こ

抗炎症 89
光学活性物質 84
抗癌剤 105
抗生物質 89, 90, 93, 108
構造活性相関 93, 95, 105, 108
高分子化合物 69, 75
ゴーシュ 18, 19, 27, 28
ゴーシュ型 28, 81, 82
固化 42
コカイン 95
黒鉛 23
固体 34, 35, 36, 39, 42, 43, 52, 66, 106, 107
コラーゲン 100
コルチゾン 54
コレステリック液晶 54
コレステロール 53
こんがらかる 69
混成軌道 63

さ

左右対称 77
サルファー剤 95, 97
酸－塩基反応 63
酸化性 65
3 重結合 15
酸性 40, 62, 63, 64, 65, 98, 99, 102
酸素 40, 64, 65
酸素－酸素単結合 31
３態 34, 36, 39, 42, 52, 66, 106

し

ジアステレオマー 78, 79, 84
ジオキセタン環 31, 32
紫外線 83
σ結合 15, 16, 19, 21, 61, 63
cis 20
システイン 71
質量分析装置 65
シトシン 101, 104, 105
示差走査熱量計 35, 66, 67, 68
ジメチルアリルピロりん酸 53
自由エネルギー . 25, 26, 27, 28, 29, 30, 32, 61, 103
周期表 9, 10, 11
重合度 61, 64, 68, 71
重合反応 61, 62, 64, 75
周波数 58
重量平均分子量 65, 66
酒石酸 81, 85
主量子数 9, 11, 12, 13
Schrödinger 9
昇華 49, 50, 107
消化酵素 99, 100
状態方程式 37, 65
樟脳 65
情報伝達 104
触媒 62, 64, 103
女性ホルモン 53
神経伝達物質 91, 92
振動数 83
振動面 83, 84

す

水酸基 75, 99, 103
水蒸気 35, 36, 41
水素結合 41, 42, 89, 94, 102, 103, 104
水素陽イオン 40, 62
スタッガード 18, 27
スチルベン 20
ステロイド 54

せ

正 4 面体 16, 21, 80

成長反応 64
静電引力 16
正電荷 8, 40
生物学的等価性基 97, 105
赤外線 83
セリシン 70
セリン 70, 71, 72, 99
遷移金属 11
遷移金属元素 9, 11
遷移元素 64
旋光 84
旋光度 84, 85

そ

双極子モーメント 56, 57
塑性 69, 70

た

耐性菌 91
多重結合 102
脱出速度 38, 39
炭化 23, 30, 39, 40, 43, 49, 50, 61, 75
単結合 15, 16, 19, 21, 22
胆汁酸 54
弾性 74, 75
男性ホルモン 53
弾性率 75
炭素＝炭素 2 重結合 16, 19, 21, 61, 63, 64, 75
炭素鎖 28, 62, 64, 68, 71, 75
炭素繊維 23, 75
炭素－炭素単結合 16, 19, 61, 67, 75
蛋白質 70, 71, 72

ち

チアゾロン環 31
Ziegler 62
チーグラー触媒 64
窒素 102, 103
チミン 96, 97, 101, 103, 104, 105
中空 48, 50, 107
中性子 8, 11, 55
鎮痛 89
沈殿速度法 66

て

DNA 101
デオキシリボース 101
テルペン類 52
転移温度 67, 68, 69
電位差 55, 56
電気陰性度 57
電気エネルギー 56
典型金属 11
電子 8, 11, 55, 102
電子親和力 13, 14
電子対 62, 63
電子の偏り 55, 56, 57
電磁誘導 83
電導性 23
デンドリマー 49
天然繊維 74

と

投影法 17
動的制御 33
ドパミン 91, 92
trans 20
トリテルペン類 53
土類金属元素 12

な

内殻軌道 12

に

2 重結合 15, 16, 20, 21, 31
二面角 17
Newton..... 8

ね

ネオシネジン 92
熱エネルギー 67, 68
熱的制御 33
熱力学.....25, 70
熱力学の 3 法則 25
粘性 35, 66, 67, 69, 76, 107
粘度法..... 66

の

野依 82

は

配位結合 63
π結合.....15, 16, 19, 20, 21, 22, 61
配向膜..... 59
BINAP..... 82
波長 21, 32, 83, 84, 108
発光 32
ハロゲン元素 13
ハンダ..... 46
反応座標 26
反応停止剤..... 64

ひ

*p*Ka 40
pKa.....89, 103
光の散乱 66
非金属元素.....11
ヒスチジン..... 99
歪み 29, 30, 31, 32
ビタミン 96, 97
必須アミノ酸.....98, 100
引っ張り強さ.....75
ヒドロキシプロリン 100
ビニロン 75
比旋光度 84
ピリジン 102, 103
ピリミジン 102, 104
ピロール 102, 103
頻度因子 26, 27, 28

ふ

ファルネシルピロりん酸.....53
van der Waals 力16, 18, 23, 24, 27, 34, 41, 52, 102, 106
van der Waals.....29
フィブロイン.....70, 71, 72
封筒型 29
フェノール 103, 104
フォトン 82, 83, 84
不斉炭素原子.....81
不斉中心.....77, 78, 79, 84
沸点 . 21, 35, 36, 39, 40, 41, 42, 44, 45, 47, 49, 50, 54, 60, 65, 66, 69, 85, 106, 107
沸点上昇.....47
沸点上昇度 47
負電荷 8
フラーレン 50
プラスティック 23, 69, 75
Plank 9
プリン環.....103
Brønsted 62
プロリン.....100
分子間力34, 41, 43, 52, 66, 67, 69, 73, 102, 106, 107
分子凝集エネルギー 73, 74
分子量39, 42, 45, 47, 64, 65, 66, 67, 68, 70, 103

分子量分布 66

へ

平面構造 102
β-ラクタム 91
ペニシリン 90, 97
ペプチダーゼ 100
ペプチド結合 70, 73, 99, 100
偏光 58, 59, 83, 84
偏光フィルター 58, 59
ベンゼン 20, 21, 102
ベンゼン環 . 22, 23, 24, 64, 73, 89, 94, 102, 103

ほ

Bohr 8
芳香族 102, 104
芳香族化合物 32
Bohr 8
Pauling 57
蛍ルシフェリン 31
ポリアクリル酸 75
ポリアクリレート 75
ポリアクリロニトリル 75
ポリエチレン 28, 64, 71
ポリ塩化ビニル 74
ポリスチレン 68, 69, 71
ポリプロピレン 74
ポリメタクリル酸 75
ポリメタクリル酸メチル 75
ポリメタクリロニトリル 75

ま

マイクロ波 83
麻黄 91
摩擦力 69, 73
麻酔剤 94, 95
麻薬 93, 94, 95
繭 70, 71

み

水の状態図 35

め

メソ体 81, 85
メタンフェタミン 92
メバロン酸 52
Менделе´ев 9, 14

も

モルヒネ 94, 95

ゆ

有機化合物 39
誘磁率 83, 84
融点 . 21, 34, 36, 43, 44, 45, 46, 47, 49, 50, 52, 54, 60, 65, 66, 67, 68, 69, 85, 107
誘電率 8, 83, 84

よ

陽イオン 11, 12, 13, 14, 40, 42, 55, 56, 57, 62, 63
溶液 46, 47
陽子 8, 11, 55
陽子数 11
溶媒 47
4 員環化合物 29, 30, 31

ら

ラセミ化 82
ラセミ混合物 82, 83, 84, 88, 100
ランタニド金属元素 11

り

理想気体定数 37
リタリン 92

流動性..... 67
量子力学 9
りん酸.....52, 99

る

Lewis.....62, 63, 64

れ

励起状態.....14

ろ

ローダミン 32