

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六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 $0.1 \sim 0.2\text{nm}$ ($1 \sim 2 \times 10^{-10}\text{m}$) 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 ($1 \times 10^{-8}\text{m}$) 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 4×10^{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、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、**エネルギー不減と物質不減の法則**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ふ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、この系の持つエネルギーの合計を自由エネルギー (G) と定義しています。

$$G = H - TS \quad \text{式 3 - 1}$$

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。

$$\begin{aligned} \Delta H &= H_B - H_A \\ \Delta S &= S_B - S_A \end{aligned} \quad \text{式 3 - 2}$$

$$\begin{aligned} \Delta G &= G_B - G_A \\ \Delta G &= \Delta H - T\Delta S \end{aligned} \quad \text{式 3 - 3}$$

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

系Aから系Bへの変化は両系の自由エネルギー変化 G が正であれば簡単には変化の進行しない吸熱変化であり、 G 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、両系の変化に要するエネルギーや時間は影響されます。系Aから系Bへの障害を乗り越えるために要するエネルギーを活性化エネルギー E_a と呼んでいます。両系と活性化エネルギーの関係を図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 E_a^1 に相当するエネルギーを受け取ると黒線のような山を乗り越えて系Bに到達します。このとき黒線の山が箱根山の天下の剣のように高ければ高いほど大きな E_a^1 を必要としますから、系Aから系Bへの変化は遅くなり進行し難くなります。絶対温度を T 、気体定数を R 、頻度因子を A とするとき、このような系Aから系Bへの変化の速さ(速度定数) k と活性化エネルギー E_a の関係を Arrhenius は式 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 G を意味します。

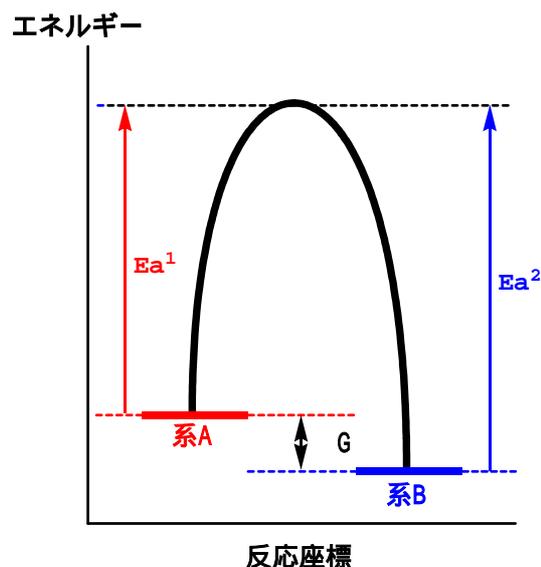
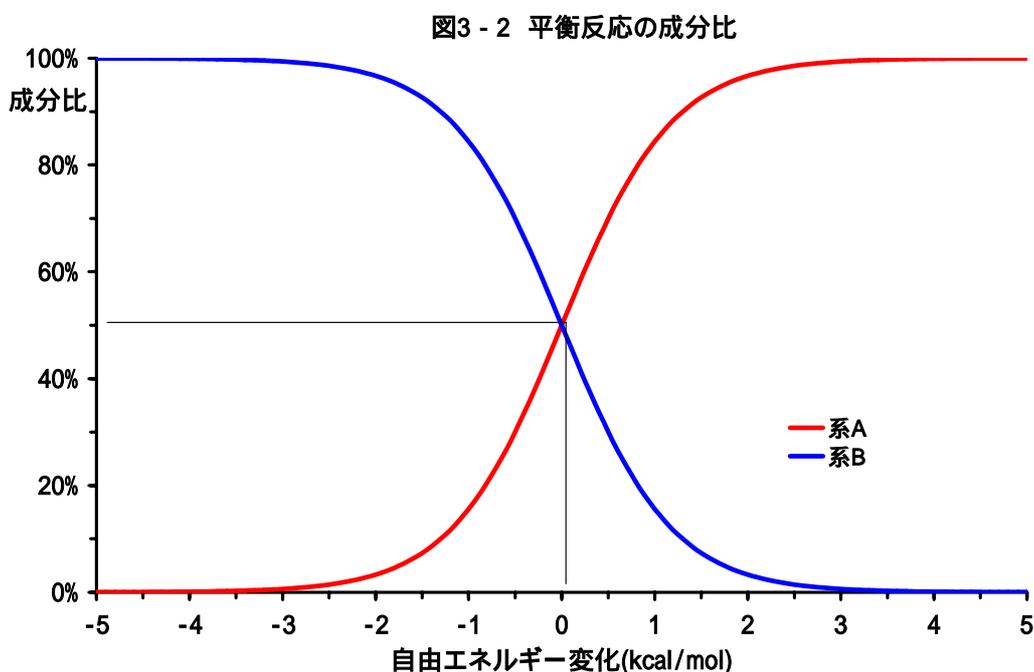


図3-1 反応座標と E_a

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、 $G = 0$ のときに両系は等しい割合になります。しかも、わずかな重さの違いで大きく傾く天秤のように、極めてわずかな自由エネルギー変化により系の平衡の割合は鋭敏に大きく変化します。

$$k = A e^{-\frac{Ea}{RT}} \quad \text{式 3 - 4}$$

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



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 = 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 = 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、 $\theta = 120^\circ$ の時にメチル基と水素原子が最も近付きます。 $\theta = 180^\circ$ のときはスタaggerドの中でもアンチ型と呼ばれ、全ての原子と原子団が最も離れた状態になります。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づ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 $\theta = 27^\circ$ の時にはアンチ型の異性体約 80% とゴーシュ型の異性体 20% からなる混合物の状態に平衡に達します。言い換えれば、ブタンの分子ほとんど皆アンチ型のジグザグの顔をしています、 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° 捻れた顔をとるときのように、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る。しかも、鎖の捩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° と炭素 - 炭素結合間距離 0.154nm を保っていますから、比較的に変形し難い構造をしています。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 5.5kcal/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、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。

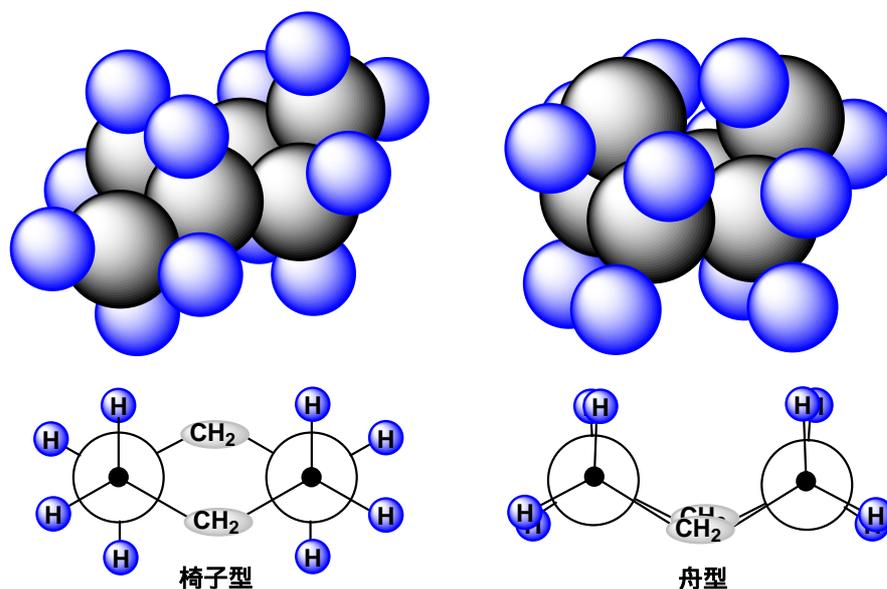


図3 - 3 シクロヘキサンの異性体

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agger型に結ばれていても結合角を 109.5° に保つことが出来ずから、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。平面正五角形の内角は 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agger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となります。

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十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。

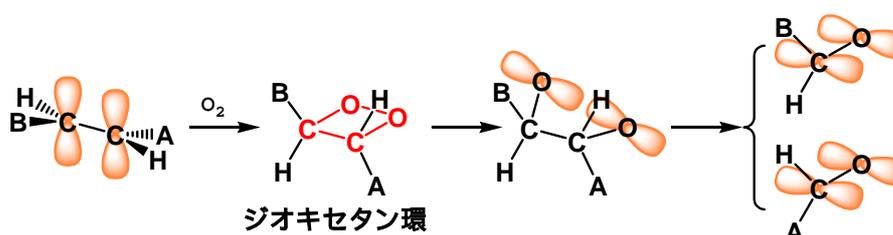


図3 - 4 ジオキセタン環の分解反応

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

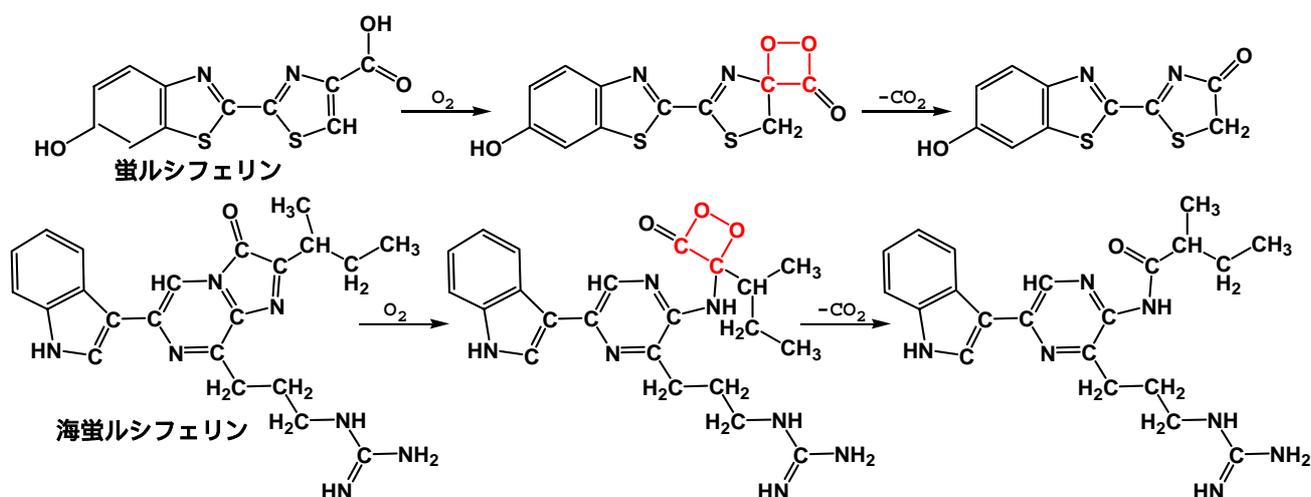


図3 - 5 蛍と海蛍の発光機構

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蛍も図 3-5 に示すように海蛍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。

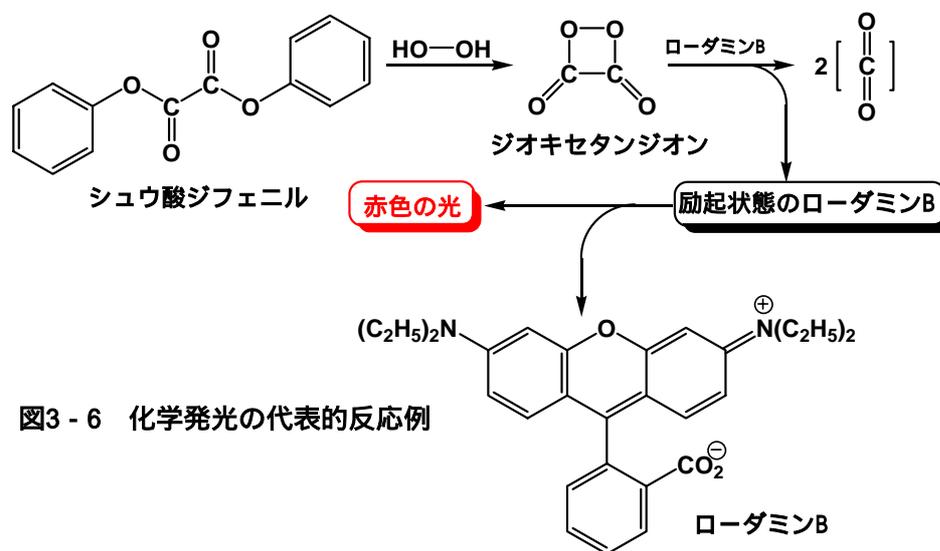


図3-6 化学発光の代表的反応例

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、両系の上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。