

食べ物の何故を なるほどへ化学する

Ver.1.0.0

鹿島 長次

(2020.8)

目次

1. まえがき	3
何故からなるほどへ.....	3
何故、人間は食べ物を食べ、水を飲む？	4
何故、人間は味覚を感じる？	8
2. 飲み水にまつわる何故を化学する.....	13
何故、大量の水は地球上だけに？	13
何故、水は液体？	17
何故、溶液中では反応が早くなる？	20
何故、水は溶ける物を選び好みする？	23
何故、C=O 結合への付加反応と脱離反応？	27
3. 炭水化物にまつわる何故を化学する.....	31
何故、地球の大気中に二酸化炭素が少ない？	31
何故、太陽光で物質の劣化が進む？	35
何故、葉っぱは緑色？	40
何故、ブドウ糖が太陽光エネルギーを蓄える？	46
何故、飴玉を舐めると元気になる？	51
4. タンパク質にまつわる何故を化学する.....	57
何故、タンパク質の構成単位は α -アミノ酸？	57
何故、動物はアミノ酸を使い回している？	61
何故、植物はアミノ酸を自給自足できる？	63
何故、生物を構成するアミノ酸は全て <i>S</i> -型？	65
何故、棲息する生物は新陳代謝する？	69
5. 脂肪にまつわる何故を化学する	74
何故、油は水と仲が悪い？	74
何故、脂肪酸の炭素数は偶数？	77
何故、精油成分の分子構造にメチル基のひげ？	80
何故、母乳の中では脂肪もタンパク質も溶液状？	86
何故、鶏卵の成分は卵黄に集約している？	90
6. プリン体にまつわる何故を化学する.....	93
何故、通風を引き起こすプリン体が身体に必要？	93

何故、DNA の中には宝物がいっぱい？	98
7. 食べ物の味覚にまつわる何故を化学する.....	107
何故、美味しい食べ物は良薬に優る？	107
索引	113

1. まえがき

何故からなるほどへ

太古の昔から人間は**何故(?)**と思うことが多々あり、種々の現象や変化を観察したり、他の人の意見や過去の言い伝えや文献などから情報を仕入れたり、自分の知識や経験を基に考えたりして、**なるほど(!)**と納得して落ち着いてきました。著者もあらゆる現象に対して**何故**から**なるほど**を経験してきましたが、我が家の愛犬も時々**何故**と云う顔をしますが、状況を**なるほど**と簡単に納得して落ち着きます。例えば、Louis XVI の時代のブルボン王朝が贅を尽くしているときに、貧困に喘いでいた民衆の間に生まれた**何故**がフランス革命に発展して Napoléon の出現で**なるほど**と納得して落ち着きました。

17 世紀までの人々は月が 28 日周期で、太陽が 1 日周期で地球の周りを周回していると考えていましたが、1 年周期で動く他の多くの星と比較して**何故**月と太陽だけが異なる周期を持っているか疑問を持っていました。さらに、比較的目に付き易い惑星と呼ばれる数個の星は**何故**天空を非常に複雑な軌跡をたどって迷走しているか疑問に思っていました。この天動説の基で湧いてくるこれらのいくつかの**何故**に対して、Galileo Galilei は地球が自転と公転をする地動説を考え出して**なるほど**と納得しました。また、地動説によれば林檎の実は木から落ちるのに、**何故**永遠に月が地球の周りを回り、地球が太陽の周りを回っているかも疑問に思っていました。Newton はそのような沢山の小さな疑問を一つの大きな**何故**に集めて整理し、万有引力という大きな**なるほど**と納得しましたので、現代では小学生でも太陽の恩恵が永遠に受けられるものと安心しています。

蚕の幼虫はさなぎになるときに身体を護る衣として絹と呼ばれる繊維を自ら巻きつけて籠もります。他の天然繊維と比較してこの絹糸は 1 本の長さが 100~1500m と格段に長く、直径が約 $2\mu\text{m}$ ($2 \times 10^{-6}\text{m}$) と目に見えないほどに細く、引張り強さが約 300MPa の繊維ですから、1m の絹糸はその重さの約 2500 倍の重りを吊り上げることができる強い繊維と考えられます。この優れた性能を持つ絹糸の成分は分析により主にグリシンとアラニンとセリンの 3 種のアミノ酸が約 5000 分子ほど鎖状に繋がった構造のタンパク質であることが明らかになりました。このタンパク質分子の長さは大きく見積もっても $1.9\mu\text{m}$ ($1.9 \times 10^{-6}\text{m}$) と考えられますから、**何故**このような短いタンパク質の分子が 1500m の長い糸状に集まったときに強い引張り強さを示すか疑問が残ります。また、絹の非常に長い繊維を蚕は体の中にどのように蓄えておくか疑問が湧いてきます。蚕は長い繊維を糸巻きのように体の中にしまっておいて、次から次へと口から引っ張り出すのでしょうか？蚕の口の所で次から次へとタンパク質を糸に作ってゆくのでしょうか？それとも、蚕の口の所でアミノ酸から絹糸のタンパク質を素早く合成しているのでしょうか？繭を作る直前の蚕を解剖しても、全く巻き込まれた糸の塊は見当たりませんから、蚕の体内には糸はまだできていません。しかし、蚕が棲息している室温に近い温度ではアミノ酸からタンパク質を通常の化学反応

で合成するにはかなり長い反応時間を要しますから、蚕の口元で瞬時に絹の繊維を合成することは不可能に思われます。

このように沢山の小さな**何故**を抱えた絹糸ですが、非常に細く長く光沢のある無色の繊維ですから、世界中で珍重され非常に高価な繊維です。そのため、欲に釣られて多くの化学者が絹糸のように優れた繊維の性質を持つ繊維を人工的に安く作ることに挑戦しました。木材の繊維を溶液にして再度繊維にした人造絹糸（人絹）は細く長く光沢のある無色の繊維ですが、残念ながら綿や絹などの天然繊維に比べて若干引っ張り強さが小さく、強い力に対して切れ易くなっていますし、摩耗寿命も決して大きくありませんから、衣服に用いるときにその堅牢性や耐久性に問題が残り、あまり品格のある優れた繊維とは評価されませんでした。

Carothers は構成単位となる分子量の小さい簡単な構造を持つ分子をタンパク質と同じアミド結合で無限に繋ぎ合わせる研究したようです。最終的にヘキサメチレンジアミンとアジピン酸をアミド結合で長い鎖状に結合したナイロンを合成し、加熱熔融して細いノズルから押し出して急冷することにより絹糸のような細く長く光沢のある無色の繊維を作りました。このナイロンの繊維を絹や人絹と比較しますと、ナイロンの繊維は人絹より格段に優れた力学的性質を示し、絹糸よりも軽くて引っ張り強さに優れていました。詐欺師のようなぼろい商売の目論見が研究の動機でしたが、この Carothers の成功により絹糸に纏わる**何故**の多くは**なるほど**と納得され、神業をし

のぐ結果を産み出しました。

フランス革命や万有引力やナイロンの例にも見られるように、図 1-1 に模式的に表した小さな**何故**が集まって文明を大きく左右するような大きな**何故**が生まれてきますから、小さな**なるほど**の積み重ねの上に大きな**なるほど**は導き出されます。このような種々の過程を経て**何故**から**なるほど**と納得して落ち着くことが蓄積されて人類の文明が発展し、文化が開いてきました。



図1-1 小さな？の集合した大きな？

何故、人間は食べ物を食べ、水を飲む？

人間は象ほどには大きくありませんし、キリンほどには背が高くありません。虎は千里を走るといわれ、鯨は北極海から南氷洋まで泳いでゆきます。ハヤブサのように速く移動できませんし、猿ほどには木登りが得意ではありませんし、犬ほどには匂いを嗅ぎ分けられませんし、フクロウのように闇夜で物を見ることができません。ましてや人間は空を飛ぶことも、水の中に長くは留まることもできません。このように人間は特段に秀でた能力を備えたわけではありませんが、火や言語や文字や道具や農耕などの文明を持っているために、あたかも多くの生物からは別格のように霊長類と自称して最も高等に進化した

存在と思いががっています。しかし、人間は本質的には紛れもなく生物の一種に過ぎませんから、生命活動の機構には大差がありません。

小学館の国語大辞典によりますと、増殖・成長・物質代謝・刺激反応性・調節性などの生活現象を表すものの総称を生物と呼んでいます。これらの特性に対応するように高い即応性と再現性と発展性を持ち、極めて複雑で、繊細で、効率の良い組織を作り上げるためには、高い機能を持つ多くの構成要素を必要とするものと思われます。ちなみに最も標準

的な微生物と思われる大腸菌の細胞を構成する物質の種類と重さの比を表 1-1 に掲げましたが、この表でも分るように 4500 種以上の多種多様の複雑な物質がそれぞれの機能を担って生命活動を維持しています。この例で取り上げた大腸菌の 1 個の重さが約 1pg ($1 \times 10^{-12} \text{g}$) と考えられていますから、平均的な成人男性は大腸菌と比較しますと約 7 京倍 (7×10^{16} 倍) と途轍もなく大きな体重の身体をしています。しかも、食べ物を食べたり呼吸して生命活動を維持していますし、五感を使って周囲を調べ、そこで得られる情報を基に頭脳で判断していますから、人間の身体は大腸菌と比較しますと格段に複雑な組織形態を持っています。

表 1-1 生体内物質の組成

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

蛸やクラゲとは異なり人間の身体を形作っている骨が固くなければ地球の重力に打ち勝って陸上を立って歩くことができませんから、人間の身体を支える骨格は石のように硬いリン酸カルシウムを主成分としています。その硬い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し、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。このような軟骨や腱や靱帯や皮膚や血管などを形作っている物質は強い張力を示す繊維状のコラーゲンと呼ばれるタンパク質で、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。筋肉は大きな力で押したり引いたりする役割を担っていま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たタンパク質です。人間は食べて半日ほどの間に食べ物を完全に消化して栄養として体内に取り込まなければなりませんから、消化器官内を酸性や塩基性の条件にするだけでは間に合いません。胃や十二指腸で分泌されるキモトリプシンなどの種々の加水分解酵素は特異な構造を持つタンパク質で、食べ物の消化を格段に早める役割を果たしています。

人間の眼は角膜と水晶体と硝子体で構成される光学系により対象物の光学像を網膜上に結び、光エネルギーにより網膜上で起こるロドプシンの変化を視神経が知覚し、その情報を視覚中枢で整理する機構を持っています。ロドプシンは酵素により再生されていますが、わずかな消費するロドプシンは適宜ビタミン A から新陳代謝により補給されています。このようにロドプシンは早い新陳代謝で視力を維持していますが、眼のレンズの働き

をする水晶体は高い透明性を示すクリスタリンというアスパラギン酸を多く含むタンパク質が整然と並んだ物質で、新陳代謝しないことによりその性能を安定に保持しています。眼の他に聴覚や嗅覚などの五感で得られる情報は神経細胞を通して脳に伝達されて、脳細胞の集合した脳で考えられた対応がまた神経細胞を通して各器官へ指令されています。これらの脳細胞や神経細胞は非常に速い情報の伝達と処理を行っていますから、人間が文明を持つようになった過程で大いに貢献したと考えられます。リン脂質でできている細胞膜の内外で起こるナトリウムイオン(Na^+)とカリウムイオン(K^+)の濃度変化により脳細胞や神経細胞は極めて効率よく高い即応性と再現性をもって機能しています。

霊長類と自負する人間は呼吸器や消化器や循環器や脳や骨格や筋肉などそれぞれの機能に特化した器官が複合的に組み合わさった組織を持っていますから、人間を構成する物質の種類は非常に多種多様なものと思われます。しかも、胎児から成人まで成長してゆく過程で体温は常に約 36°C に保たれていますから、これらの非常に多種多様な物質はすべて反応温度約 36°C で調製されてきたと考えなければなりません。物質代謝は生物の極めて重要な特性の一つですから、人間を構成している非常に多種多様な物質を性質の劣化に合わせて廃棄し、それに伴って順次更新しています。もっとも劣化の激しい消化器官の細胞は約 5 日で更新されますし、比較的劣化の遅い筋肉や骨などの骨格を構成する器官では約 2 ~ 3 ヶ月で更新されますから、人間の身体の大部分は約 3 ヶ月で新しく作り替えられています。

このように人間の身体を維持するためには、短期間に身体を構成している非常に多種多様な物質を新しく調製しなければなりませんから、それらの物質の原料となる物質と調製のための反応に必要なエネルギーを調達し、多くの物質を作り出しています。その上、生物の生命現象を表す増殖・成長・物質代謝・刺激反応性・調節性は時間に対応する非常に複雑な変化の性質ですから、その変化の過程では必ずエネルギーを授受します。人間は飛んだり跳ねたり歩いたり走ったりと約 70kg の体重の身体を動かしますと、そのような運動においては当然エネルギーが消費されます。また、眼で見たり匂いを嗅いだり耳をそばだてたりするだけでもエネルギーを消費しますし、物を考えるときには脳細胞が活発に活動しますからエネルギーが消費されます。

著者は夏の終わりに北極圏に近い北緯 60° に位置するカナダユーコン準州のホワイトホースで紅葉とオーロラの観光を楽しんだことがあります。その地方の灌木帯に自生するトウヒは樹高が人間の身長ほどに過ぎませんが、樹齢は 100 年以上で成長速度は 1 年に約 1cm と聞きました。植物の種類や生育の環境にも大きく影響されるようですが、同じ唐檜属のエゾ松の若木は 1 年に約 11cm の速さで成長します。虫や爬虫類などの多くの動物の成長や活動も気温の影響を大きく受けており気温の低い冬季には休眠していますが、「冬籠りの虫が這い出る」という意味を持つ啓蟄(3 月初旬)の時期になりますと、東日本や西日本の各地の平均気温が 10°C 以上に上昇しますから種々の動物は生命活動を再開します。このように多くの生物は 10°C 以下の低温では休眠して殆ど生命活動をしません。進化の進

んだ哺乳類などの動物は低温の環境でも常に活動に対応できる体制を保つために生涯を通じて心臓を休みなく鼓動させて、血液を循環させて生命活動に適した温度に常に体温を維持しています。ネズミやコウモリや熊の仲間は1年周期で活動と冬眠を繰り返して気温の変化に効率的に対応しています。劇団四季が公演するライオンキングの舞台でミーアキャットは可愛い舞台回しの役を演じていますが、野生のミーアキャットは1日周期で気温の変化に対応して気温の低い夜間には巣穴で眠り、日の出とともに直立の姿勢で日光浴をして身体を温めてから活動を開始するそうです。人間や犬や猫や牛や馬などの大きな体格の哺乳類は休眠することなく生命活動をしていますから、体温が36~40℃、鶏では42℃、鯨では50℃の体温を常に維持しており、そのためかなりのエネルギーを必要とします。人間は冬の寒い季節には低温の環境でも常に活動に対応できる体制を保つために、多量のエネルギーを消費して生涯を通じて心臓を休みなく鼓動させ血液を循環させて、常に体温を生命活動に適した温度に維持しています。夏の暑い季節には人間はエネルギーを使って汗をかいて身体を冷やさなければ熱中症になってしまいますが、大量の汗を体内で調製するためには食塩などのミネラルと水とエネルギーを要します。

人間の生命活動を維持する組織と機構では呼吸により肺から空気中の酸素を吸収し、不要になった二酸化炭素を廃棄しています。また、口から食べ物を摂取して水に溶解しやすい物質に消化器官で分解し、身体を構成している物質の原料や生命活動を維持するためのエネルギーの源になる物質を腸壁を通して吸収し、それらの原料物質は血管の中を身体各器官へ配送され、配送先の器官で必要に応じた物質やエネルギーに変換されます。腸壁を通して吸収できなかった物質とともに、生物の特性と考えられる物質代謝により、役割を終えて不要になった種々の物質は便となって廃棄されてゆきます。このように鼻と口から空気と食べ物の形で種々の物質を体内に取り込み、36℃の一定温度の下で水を溶媒とする非常に複雑な化学反応の過程により、生命活動の維持に必要な物質やエネルギーを作り出しています。限られた種類のミネラルの他は、食べ物として利用できる物質は種々の生物体に限られていますから、生物が生息し難い寒冷地や水の少ない砂漠では食べ物の供給も困難になります。

人間の体内で進行している一連の化学反応は水を溶媒としていますから、生命活動を維持するためには大量の水を必要とし、口から飲んで補給しています。世界中どこでも酸素を含む空気で覆われていますから、生命活動に必要な酸素はエベレストの山頂などを除いて比較的容易に肺から吸収できますが、水は地球上にかなり偏在していますから、人間の生活できない地域もあります。幸い日本中どこでも雨が多く、最も降水量の多い和歌山県尾鷲では年間4100mmも降りますから、人間が通常生活するうえで十分な水が天から供給されています。しかし、サハラ砂漠から北東アフリカの地域やアラビア半島やパキスタンやアンデス山脈の山中やゴビ砂漠などでは年間降水量が100mmに満たない地域もあります。特にツタンカーメン王が祀られていたことで有名なエジプトの王家の谷の付近では年間に1mmにも満たない降水量しかありません。ほとんど降水量のない地域では、生命を維

持するための水を得るためにいろいろと知恵を絞り、また争いをしなければならなかったと思われます。

このように人間の身体を維持するためには、身体を構成している非常に多種多様な物質を新しく調製しなければなりませんから、それらの物質の原料となる物質と調製のための反応に必要なエネルギーを調達し、多くの物質を作り出さなければなりません。さらに、人間が生活活動を維持するためには多岐にわたりエネルギーを必要としますが、現代の平均的な成人男性の1日に必要なエネルギー必要量は2400～3000kcalと見積もられています。物理学の基礎となる**熱力学の3法則**のなかには、外界から独立し遮断された閉鎖系では、エネルギーも物質も形態は変化してもその総量を不変とする**エネルギー不滅と物質不滅の法則**が含まれています。この法則は新たに物質を生成するためにはその物質に見合った原料を供給しなければなりませんし、エネルギーを発生する源がなければ必要なエネルギーを供給できないことを意味しています。現代社会では人間は木材や木綿や麻などの自然界に生育している物質のほかに、鉄や銅やアルミニウムなどの金属、石やセメントや陶磁器などの岩石由来の物質、プラスチックなどの石油由来の物資などを生活に利用していますが、体内で調製する多種多様な物質の原料にはなり得ません。石油や石炭を燃やして発生させる熱エネルギーや、原爆や原発で利用している原子核分裂のエネルギーや、太陽からの恩恵による太陽光エネルギーなど各種のエネルギーが利用されていますが、これらのエネルギーは人間の身体に直接供給できるエネルギーとして利用できません。人間の身体を維持するための多種多様な物質や、生命活動を維持するためのエネルギーは体内の反応条件で進行する化学反応により調達されるものに限られます。

人間は身体を維持するための非常に多種多様な物質の原料と生命活動を維持するために多岐にわたり必要なエネルギーを水を溶媒とする化学反応で調達しなければなりません。これらの物質の原料とエネルギー源として利用できる物質を取り込む組織は人間の身体には口と鼻から通じている肺と消化器官しかありませんから、人間は生命活動を維持するためには空気を吸い、食べ物を食べ、溶媒の水を飲まなければなりません。**なるほど**、人間は水を飲み、食べ物を食べなければ生きてゆけないのです。

何故、人間は味覚を感じる？

人間は身体を維持するための物質の原料と生命活動を維持するためのエネルギー源と溶媒の水を、鼻で呼吸し、口から食べ物と水を取り込んで供給しています。世界中どこでも普遍的に酸素を含む空気で覆われており、生命活動に必要な酸素を容易に肺から吸収できますから、通常人間は空気の存在すら感じないほどです。しかし、非常に激しい運動などで急激にエネルギーを消耗しますと、体内の酸素が不足して息苦しくなり呼吸が早くなります。また、海拔3000m以上の高地では気圧が低いために生命活動の維持に必要な酸素を吸収し難くなり、体内の多くの器官が機能の低下を起こし、息苦しくなり、頭痛や吐き気や眩暈などの症状が現れる高山病になります。

人間をはじめ全ての生物の細胞は表 1-1 に例示したように全重量の 70%が水でできていますから、この主成分の水が不足したり、体液中のミネラルの濃度が高くなると、生命活動の維持が困難になりますから、渇きを感じて本能的に水を飲むように行動します。空気と同じように比較的広範囲な地域に唯一の液体として普遍的に存在しますから、手近な水を安易に飲んでもほとんど生命活動に影響するような事故は起こりません。その詳細は第 2 章で取り上げますが、水は種々の物質を良く溶かしますから溶け込んだ物質の影響で、「水当たり」と呼ばれる身体に多少の影響を及ぼす場合があります。日本は降雨量の多い火山島ですから地下水も河川水も含有成分の少ない軟水ですが、ヨーロッパ大陸では石灰石や大理石の地層から湧き出ているカルシウムを多く含む硬水が広く生活用水に用いられています。不純物の少ない軟水に馴染んでいる日本人がヨーロッパ大陸を旅行しますと、馴染の少ない硬水による水当たりで身体の不調を起こします。

空気と水は本質的に無色無味無臭ですが、食べ物は多種多様ですから色も味も匂いも硬さも千差万別で、身体を維持するために有用な食べ物も有害な食べ物も混在しています。そのため、人間は食べ物の形や硬さを手に取って調べたり、色を見たり、匂いを嗅いで予め身体に有用な食べ物か有害な食べ物か判断しています。有用と判断されて初めて口に入れて味を調べ、噛み砕いて硬さを確かめます。これらの五感を駆使した検査の結果に加えて過去の多くの経験に基づき情報を加味して、人間は有用と判断された食べ物を食べ、有害と判断された食べ物も可能な限り有用になるように手を加えて調理してきました。本来の人間は五感を駆使した判断の基に食べ物を食べて生命活動を維持してきましたが、欧米や日本のように生活が豊かになり飽食の時代になると、五感を駆使した検査を省略して判断を下す「食わず嫌い」の人間が多くなってきました。

従来、西欧では人間の感じる基本的な味覚は 4 味と考えられてきましたが、日本では甘い、塩辛い、酸っぱい、苦いのほかに旨いの味が加わっています。これらの種々の味は味覚物質が水溶液となって口の中に入り、舌の味覚を感知する部分に接触したときに味覚として感じられます。水に溶け込んでいる味覚物質の濃度が高いほど、舌の上の味覚を感じる部分と接触する確率が高くなりますから、味を強く感じるようになります。しかし、舌の上の味覚を感じる部分の数と感度には限界がありますから、味覚物質の濃度がある値よりも高くなっても、より強い味覚を感じなくなって飽和してしまいますし、時には不快な刺激と感じられます。

表 1-1 から分かるように、人間をはじめ全ての生物の細胞は全重量の 70%を占める溶媒の水のほかに、15%のタンパク質や 7%の DNA と RNA や 3%の炭水化物や 2%の脂質や 1%のミネラルなどの物質でできています。人間は生命活動の維持に必要な物質を飲み物や食べ物として口から取り込んでいますが、口の中で身体に有用なタンパク質と DNA と RNA と脂質とミネラルと炭水化物を含む有用な食べ物か有害な食べ物か判断しています。人間は有用な食べ物は好ましい味に感じ、有害な食べ物は好ましくない味に感じます。

人間の身体を構成する物質の中で、タンパク質は筋肉や皮膚など各器官をおもに構成す

る物質ですし、脂質は細胞を包み込む細胞膜を形作る物質です。人間にとって最も重要な栄養素のタンパク質が一部分解しますとアミノ酸を生成しますから、人間がタンパク質を好んで食べたがるように、アミノ酸の味が人間にとって好ましい旨味と感じられます。また、DNA と RNA は地球上における生物誕生から人類までの進化の歴史と子孫へ伝えるべき現在に関する多くの遺伝情報を司る物質です。ヌクレオチド類はこれらの DNA や RNA などの原料であり、動物体内のエネルギー伝達をつかさどる ADP や ATP に関係の深い物質ですから、動物にとって必須の栄養素です。このように欠くことのできない有用な物質を好んで食べたがるように、ヌクレオチド類も人間にとって好ましい旨味と感じられます。

植物が光合成で生産したブドウ糖を構成単位としたでんぷんや炭水化物などの炭水化物は多くの場合にそのままでは体内に吸収できませんが、酵素の働きで構成単位のブドウ糖まで分解し体内に吸収されます。吸収されたブドウ糖は鼻から空気とともに吸い肺で吸収した酸素により二酸化炭素に酸化されますが、人間はその化学変化において発生するエネルギーを生命活動を維持するために費やしています。でんぷんは構成単位のブドウ糖が沢山結合した分子量の大きな分子ですから水にあまり溶けませんが、唾液などに含まれる酵素によりブドウ糖などの分子量の小さな炭水化物に一部分解されます。砂糖や果糖やブドウ糖などの小さな炭水化物は水に良く溶けますから、舌の味覚を感知する部分に接触して味覚として感じられます。このとき、人間にとってブドウ糖の原料となるでんぷんや砂糖などの炭水化物は生命活動の維持に欠くことのできないエネルギー源ですから、人間が好んで食べたがる好ましい甘い味と感じられます。

人間は生命活動を維持するために、骨格を形成するカルシウムとマグネシウム、赤血球の中で酸化反応に関与する鉄、神経細胞で情報伝達の役割を果たすナトリウムとカリウムなど 12 種類のミネラルを必要として食べ物などから摂取しています。これらのミネラルは細胞の活動を制御する役割を担っていますから、体内のナトリウムイオンの濃度を一定に維持するように調節しなければなりません。尿や汗などに溶けて他の排泄物とともに失われてゆきますから、不足分は味噌や醤油などに含まれる食塩（塩化ナトリウム）として摂取しています。このように人間にとって食塩は必須のものであり、食物と共に摂取しなければなりません。体内のイオン濃度の平衡を壊すような過剰の摂取は危険を伴います。ナメクジばかりでなく、約 200g の食塩を一度に食べると約半数の成人が命を落とすと報告されています。人間は食塩を口の中で感知したときに好ましい味覚の塩辛いと感じますが、高い濃度の食塩に対しては強過ぎる塩っぱさになり、好ましくない刺激的な味覚となります。食塩ばかりでなく、醤油や味噌には多量の食塩が含まれていますから、これらを食べても塩辛い味を感じます。古く料理の味を調えるために梅干しの漬け汁を用いていたことから、食物の味加減を調えることを塩梅（あんばい）といい、よい味加減の基本は塩の適量によることを意味しています。

酸っぱい味を感じさせる味覚物質は酢酸やクエン酸などのカルボン酸類です。酸っぱい味を感じさせるカルボン酸の部分は塩基性では陰イオンに解離しやすいためにイオンとし

て水の中で安定化しますから水に対して極めてよく溶けますが、特に酢酸は水とどんな割合でも混ざり合い溶液となります。お酢は酢酸の約 3% 水溶液ですが、台所にある物質としてはかなり強い酸性を示す物質と思われます。第 5 章で詳しく述べますが、糖類やでんぷんが微生物により腐敗するときには酢酸やクエン酸や乳酸などの酸性の物質を生産しますから、腐敗した食物は酸性になり酸味が強くなります。

タンパク質が微生物により腐敗するときにははじめにアミノ酸を生成し、その後にカルボン酸の部分が二酸化炭素として脱離して対応するアミンが生成してきます。分子量の小さなアミン類は揮発性が高いために、独特の腐敗臭を発しますが、フェニルアラニンやロイシンなどのアミノ酸が分解するときには、フェネチルアミンやイソブチルアミンを生成しますが、揮発性が低いために食物の中に残り苦味を感じさせます。タンパク質に少量含まれるヒスチジンも腐敗して二酸化炭素を脱離してヒスタミンを生成しますが、このヒスタミンは強力な血管拡張作用を示し、体内に過剰になったときには毒性を示しアレルギー症状を引き起こします。

タンパク質やでんぷんが腐敗するときには、種々のアミンやカルボン酸が生成してきますから、腐敗臭を発すると共に食物の味はしばしば酸っぱくなったり苦くなったりしますが、同時に、ヒスタミンのような種々の毒性の物質を生産することがあります。人間は鋭敏な自己防衛のための能力を失いつつありますが、酸味と苦味を不快な味覚と感じて本能的に自己防衛をしてきました。しかし、苦味を感じさせる物質にも毒性を示さない物質が多く知られていますし、酸味や苦味を示さない毒性物質も沢山ありますから、苦味を感じさせる味覚物質を対応するように毒性と結び付けて考えることは出来ません。動物的な本能により、味覚の未発達な子供たちはあまり強い酸味と苦味を好みませんから、母親の乳首にキニーネなどの苦味物質を塗って母乳で育った乳児の乳離れを早めることがしばしばあります。成人して味覚が発達するほど酸味や苦味を好むようになり、夏の夕暮れには限りなくビールを飲みたくなります。

生命活動の維持に必要な物質を飲み物や食べ物として口から取り込むときに、**何故**人間は旨い、甘い、塩辛い、酸っぱい、苦いの 5 つの味を感じるかという疑問に対して、タンパク質と DNA と RNA と脂質とミネラルと炭水化物を含む身体に有用な食べ物は旨いや甘いや塩辛いのような好ましい味に感じ、腐敗などによる有害な食べ物は酸っぱいや苦いのような好ましくない味に感じます。**なるほど**、人間は生命活動の維持に必要な物質を好んで食べたがるように好ましい味と感じ、本能的な自己防衛の能力として毒性を持つ物質などを体内に取り込まないように好ましくない味と感じます。

小さな**何故**が集まって文明を大きく左右するような大きな**何故**が生まれてきますから、小さな**なるほど**の積み重ねの上に大きな**なるほど**は導き出されます。種々の過程を経て**何故**から**なるほど**と納得して落ち着くことが蓄積されて人類の文明が発展し、文化が花開いてきました。本書では基本的な食べ物に纏わるいくつかの**何故**に対して、化学の知識や経験を基にして**なるほど**と独善的に納得しようと思います。1 年間に 1000 回以上も持つ食事

の折に、不図浮かぶ**何故**を考えて**なるほど**と納得することから、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、**何故**から**なるほど**を考えることで日常生活を豊かにする助けになれば、本書はさらなる意義を持つことになると思われます。

2. 飲み水にまつわる何故を化学する

何故、大量の水は地球上だけに？

林檎の実ばかりでなく、投げ上げた石も飛ぶ鳥も必ず地上に落ちてきますが、永遠に月が地球の周りを回り、地球が太陽の周りを回っているという小さな疑問を整理して、Newton は地球の半径を 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 が式 2-1 のような関係にあることを導きました。ただし万有引力定数 G は $6.67 \times 10^{-11} \text{m}^3 \text{kg}^{-1} \text{s}^{-2}$ と見積もられています。また、物質の質量 m と速度 v に比例する運動エネルギー F が式 2-2 のような関係で表されます。物質の運動エネルギーが地球の持つ万有引力より大きくなるときには、物質は地球の重力による束縛から解放されますから、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 (第 2 宇宙速度) は式 2-3 により 11.2km/s と算出できます。マリナー 2 号が金星へ、パイキング 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。これと同じように、万有引力に優る力を持つ物質はしがらみから開放されて地球の影響の及ばない宇宙へ飛び出してゆきます。

$$U = -\frac{GMm}{r} \quad \text{式 2-1}$$

$$F = \frac{1}{2}mv^2 > \frac{GMm}{r} \quad \text{式 2-2}$$

$$v > \sqrt{\frac{2GM}{r}} \quad \text{式 2-3}$$

太陽系には 9 個の惑星が太陽を中心に公転しており、我々の地球は内から 3 番目の軌道を公転しています。この 9 個の惑星のうち、最も外側の軌道を公転している惑星は近年その存在を発表されたばかりで、その真偽のほどは確かではありません。また、体積が極端に小さく非常に太陽に近い軌道を周回しているため、水星も余り性質がはっきりしていません。表 2-1 に示すように、地球に近い金星と火星は大きさも密度も地球と類似していますが、それらの外側に公転している木星と土星と天王星と海王星の 4 つの惑星は体積が大きく、太陽と同じようにかなり小さな密度を持っています。このことから、内側の軌道を公転している金星と地球と火星の 3 つの惑星は、45 億年前に同じように誕生したものと考えられます。地球の脱出速度と同じように式 2-3 により算出した太陽系の惑星の脱出速度を表 2-1 に掲げておきますが、木星や土星や天王星や海王星は比較的大きな脱出速度を持っています。これに対して金星と地球と火星は軽く小さい惑星の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。

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

表 2-1 惑星の性質と大気組成 (%)

大気成分	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		0.0003
水	H ₂ O	18	0.14	2.8	0.03	0.0001			
窒素	N ₂	28	3.4	78	2.7				
酸素	O ₂	32	0.0069	21	0.13				
アルゴン	Ar	40	0.0019	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						
惑星半径 (km)			6052	6378	3397	71398	60000	25560	24760
惑星質量 (x10 ²³ kg)			48.7	59.7	6.39	19000	5680	868	1020
密度(g/cm ³)			5.24	5.52	3.93	1.33	0.70	1.27	1.64
脱出速度 (km/s)			10.36	11.18	5.02	59.57	35.56	21.29	23.49
大気圧 (atom)			90	1	0.006				
平均軌道半径 (x10 ⁸ km)			1.08	1.50	2.28	7.78	14.29	28.75	45.04
太陽からの輻射量			1.91	1.00	0.43	0.037	0.011	0.0027	0.0011
大気温度 (K)			735	295	250	124	94	59	59
脱出分子量			0.1729	0.0596	0.2505	0.0009	0.0019	0.0033	0.0027

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。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 に比例しますし、密度がある一定体積中の分子の数を意味していますから、式 2-4 に示すように気体の圧力 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、理想気体定数を R 、分子量を M_w 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 2-5 のように表すことができます。式 2-5 から式 2-6 が導かれますから、運動している分子の速度 v は温度に比例し、分子量に反比例します。分子量の大きな分子で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、分子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。

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

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

$$v = \sqrt{\frac{3RT}{N_a m}} = \sqrt{\frac{3RT}{M_w}}$$

式 2-6

1966 年に Cameron が見積もった宇宙に存在する元素の割合を表 2-2 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太陽系惑星が誕生した時には、この表に示される元素組成で出来ていたと思われます。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で構成されていたと考えられます。

太陽はほぼ一定のエネルギーを輻射し続けていますが、各惑星により太陽からの距離が異なりますから、各惑星が受ける輻射エネルギーの量は異なります。表 2-1 には地球で受ける輻射エネルギーの量を 1 としたときに、それぞれの惑星が同じ面積当たり受け取れる輻射エネルギーの量を掲げました。当然この値の小さな惑星では大気は温められませんから温度が低くなってゆきます。近年になり人工衛星などで太陽系の惑星の大気の温度と成分比がかなり詳細に調べられましたので表 2-1 に掲げます。ここに掲げた大気の温度と脱出速度を式 2-6 に代入しますと脱出速度を持つ分子の分子量を算出することができますから、脱出分子量として表 2-1 にあわせて掲げておきます。式 2-6 で算出される分子の運動の速度はあらゆる分子の平均値で、個々の分子の速度は電磁気学に大いに貢献した Gauß が統計的に処理することにより数式化した正規分布になっていると考えられていますから、非常にわずかながらその平均値から大きく異なり非常に早く運動する分子も非常に遅く運動する分子も含まれています。脱出速度を超えるほどに早く運動する分子は大きな偏差値を示しますから、極めて少量しか含まれていませんが、惑星の誕生以来 45 億年の間には大気中から宇宙の彼方に飛び去ってゆきます。なお参考のために宇宙に存在すると思われる分子量が 50 以下の比較的小さな分子量の物質を表 2-3 に纏めて掲げておきます。

大きな脱出速度を持ちしかも大気の温度が低い木星や土星や天王星や海王星では脱出分子量が極めて小さな値ですから、分子量がそれぞれ 2 と 4 の水素とヘリウムの分子でもほとんど惑星から脱出することがなく、宇宙の元素組成をほぼ維持してきました。結果として現在でもそれぞれの惑星の大気は少量のヘリウムと共に主成分として水素を約 90%含んでいます。これらの惑星に対して、脱出速度が小さく大気の温度の高い金星と火星では脱出分子量が比較的大きいために、水素やヘリウムばかりでなく表 2-3 の水色枠や緑色枠

表 2-2 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

に掲げた分子量の小さなメタンとアンモニアと水まで惑星外に飛び去ってゆきました。そのため、現在では分子量の大きな二酸化炭素が大気の主成分として残りました。ちなみに、月の脱出速度は2.38km/sに過ぎませんし、太陽に面するときにはかなり高温に達しますので、全ての気体が脱出し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。9個の

表 2-3 気体分子の分子量

分子名	分子式	分子量	分子名	分子式	分子量
水素	H ₂	2.0	メタノール	CH ₄ O	32.0
ヘリウム	He	4.0	シラン	SiH ₄	32.1
メタン	CH ₄	16.0	ホスフィン	PH ₃	34.0
アンモニア	NH ₃	17.0	硫化水素	H ₂ S	34.1
水	H ₂ O	18.0	塩化水素	HCl	36.5
フッ化水素	HF	20.0	フッ素	F ₂	38.0
ネオン	Ne	20.2	アルゴン	Ar	40.0
アセチレン	C ₂ H ₂	26.0	メチルアセチレン	C ₃ H ₄	40.1
シアン化水素	HCN	27.0	シクロプロパン	C ₃ H ₆	42.1
ジボラン	B ₂ H ₆	27.7	プロピレン	C ₃ H ₆	42.1
一酸化炭素	CO	28.0	亜酸化窒素	N ₂ O	44.0
窒素	N ₂	28.0	二酸化炭素	CO ₂	44.0
エチレン	C ₂ H ₄	28.1	アセトアルデヒド	C ₂ H ₄ O	44.1
一酸化窒素	NO	30.0	酸化エチレン	C ₂ H ₄ O	44.1
ホルムアルデヒド	CH ₂ O	30.0	プロパン	C ₃ H ₈	44.1
エタン	C ₂ H ₆	30.1	エチルアミン	C ₂ H ₇ N	45.0
メチルアミン	CH ₅ N	31.0	二酸化窒素	NO ₂	46.0
酸素	O ₂	32.0	エタノール	C ₂ H ₆ O	46.1

惑星の他に多くの小惑星が太陽を中心に公転していますが、小惑星のように質量の小さな天体では脱出速度が小さいためにすべての気体分子はその天体の万有引力に打ち勝って飛散してしまいました。

金星と同じ程度の脱出速度を持っている地球は、わずかに大きな半径の軌道を周回していますから、太陽から受ける熱や光などの輻射エネルギーが半分ほどしかなく、大気の温度が低いために、金星や火星より小さな脱出分子量を示しています。地球が太陽からの適当な距離と惑星質量を持っていることから、水素やヘリウムなどの小さな分子量の分子は宇宙の彼方に飛び去ってしまいましたが、表 2-3 の緑色枠に掲げた分子量がそれぞれ 28 と 32 と 27 の酸素や窒素やシアン化水素は宇宙に脱出することなく地球に残存して大気の主成分を構成しました。さらに、表 2-3 の水色枠に掲げた水もほとんど脱出することなく地球に残りましたが、地表の環境では水は液体の状態で存在しますから、海が地球の 70%を覆う豊かな水の惑星になったと思われます。なるほど、太陽からの適当な距離と適当な質量を持つという 2 つの偶然が大量の水に恵まれた地球を形作りました。

何故、水は液体？

水の分子は水素 2 原子と酸素 1 原子で構成されており、地球上に存在する分子としては 6 番目に小さな分子量 18 の分子ですが、水の氷点は 0°C 、沸騰点は 100°C ですから、地球上では主に液体の状態で存在します。水は地球上の至るところに普遍的にしかも圧倒的に大量に存在し、極めて生活に密着した物質ですから水については熟知しているように思われます。そのために水の性質や挙動が液体の標準的な性質や挙動と考えがちですが、水以外の多くの液体と比較しますと水はかなり個性的で特異な挙動や性質を持っています。

多くの物質の分子は種々の原子が共有結合で結ばれていますが、原子の種類により原子核と電子の相互作用が異なりますから、結合上には結合軸に沿った方向に電荷が多少偏り、方向性を持った双極子モーメントを示します。しかし、多くの原子が集合した多原子分子中の原子の位置は 3 次元的な広がりを持っており、それぞれの結合も 3 次元的な方向を持っていますから、分子全体の双極子モーメントは各結合の双極子モーメントのベクトル和となります。

酸素－水素結合は結合の双極子モーメントが $1.51 \times 10^{-18} \text{esu} \cdot \text{cm}$ であり、結合距離が 0.0958nm ($9.58 \times 10^{-11} \text{m}$) ですから、水の酸素－水素結合は 67.2% の共有結合の性質と 32.8% のイオン結合の性質を持つものと算定されます。電気陰性度の値を考え合わせますと、ここに算定された結果は水の水素原子がわずかに正の電荷を帯電し、酸素原子が負の電荷を帯電していることを意味しています。水はこのように電荷の偏りを持った結合で中心となる酸素原子に 2 個の水素原子が結合していますが、水の分子双極子モーメントが $1.85 \times 10^{-18} \text{esu} \cdot \text{cm}$ とかなり大きな値を示すことから、図 2-1 に示すように酸素－水素結合の結合双極子モーメント $1.51 \times 10^{-18} \text{esu} \cdot \text{cm}$ をもとにしたベクトル合成により水の結合角は 104.45° と算出できます。二酸化炭素のように 3 個の原子が直線状に結合して対称性を持った構造ではなく、水の分子はブーメランのようにくの字型に水素 2 原子が酸素 1 原子と結合している非常に簡単な構造を持っていることが、双極子モーメントから結論付けられます。さらに、わずかながら原子上に電荷を持った結合で原子が結ばれていますから、水の分子全体として電荷の偏りを持っていると示されます。

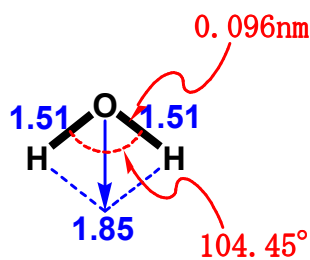
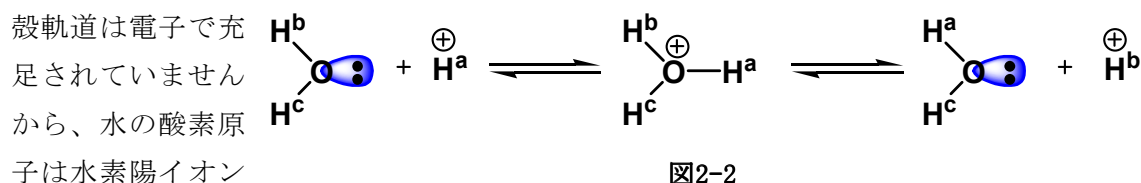


図2-1 水の双極子モーメントと結合角

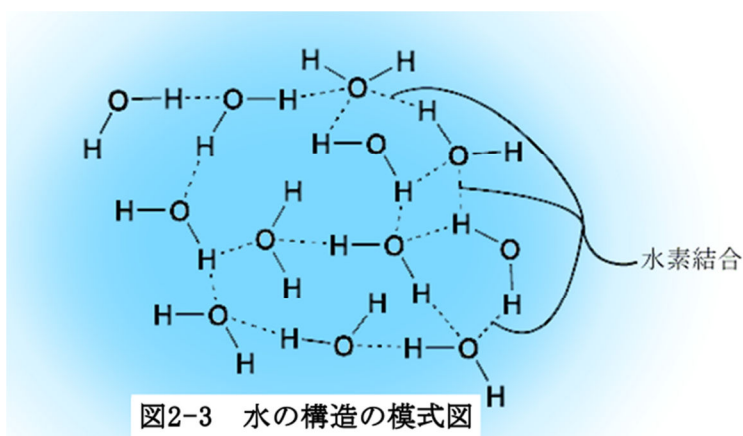
一般に正電荷を持ったものと負電荷を持ったものは引き付けあいますから、水分子の正電荷を持った水素原子の部分が隣の水分子の負電荷を持った酸素原子の部分に引き付けられますし、負電荷を持った酸素原子の部分がまた別の水分子の正電荷を持った水素原子の部分に引き付けられます。このような静電的な引力の他に、水素原子の瞬間的な配位結合による引力も働きます。水の解離定数 (pK_a) は 15.7 ですから弱いながらも酸性を示す物質であり、常に水素陽イオンと水酸化物イオン (OH^-) に若干解離しています。また、水の酸素原子は最外殻に 2 個の電子で充足した軌道を持っていますし、水素陽イオンの最外



と配位結合する性質を持っています。そのため、水から解離した水素陽イオンが隣の水分子と瞬間的に配位結合して水分子上の水素の交換を起こします。図 2-2 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。このような瞬間的な配位結合による引力と分子に間に働く静電的な引力を総合して水素結合といい、通常の共有結合やイオン結合に比較すれば、種々の原子間の水素結合の強さはいずれも小さなものです。

水素結合が瞬間的な配位結合による引力と分子の間に働く静電的な引力を総合したものですから、種々の原子の間にも水素結合が認められますが、水の場合にはこの水素結合が比較的大きく約 6kcal/mol と見積もられています。そのため、沢山のくの字型に曲がった水分子が互いに引き付け合い、3 次元の網目状に絡み合った一塊として挙動すると考えられます。模式的に考えれば、液状の水は図 2-3 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。

分子はそれぞれ固有のエネルギーを持って運動していますが、これらの分子も集合する時には互いに接近しますから相互作用するようになります。一般に、直接結合していない原子の間には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

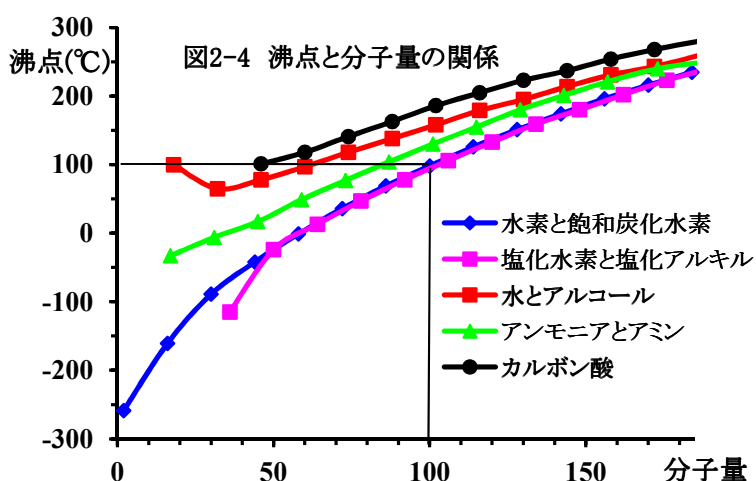


に原子上に存在する電荷による静電的な引力などの相互作用が起こります。この直接結合していない 2 個の原子間の相互作用は分子間力と呼ばれ、原子間距離を r 、2 個の原子に対して固有の定数を a 、 b とするとき、Lenard と Jones によって式 2-7 のような関数として近似されています。この関係式から分かるように、分子間力は分子と分子の間の距離に反比例する相互作用ですから、分子同士が遠く離れている時には無視できるほどに小さな分子間力しか働きませんが、分子の密度が高くなると、分子の間の距離が小さくなるため分子間力が大きくなります。式 2-6 から軽くて小さい分子は低い温度でも早く動き回りますから分子の間隔が大きくなり、分子間力が小さくなります。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の間隔が小さくなり、分子間力が大きくなります。

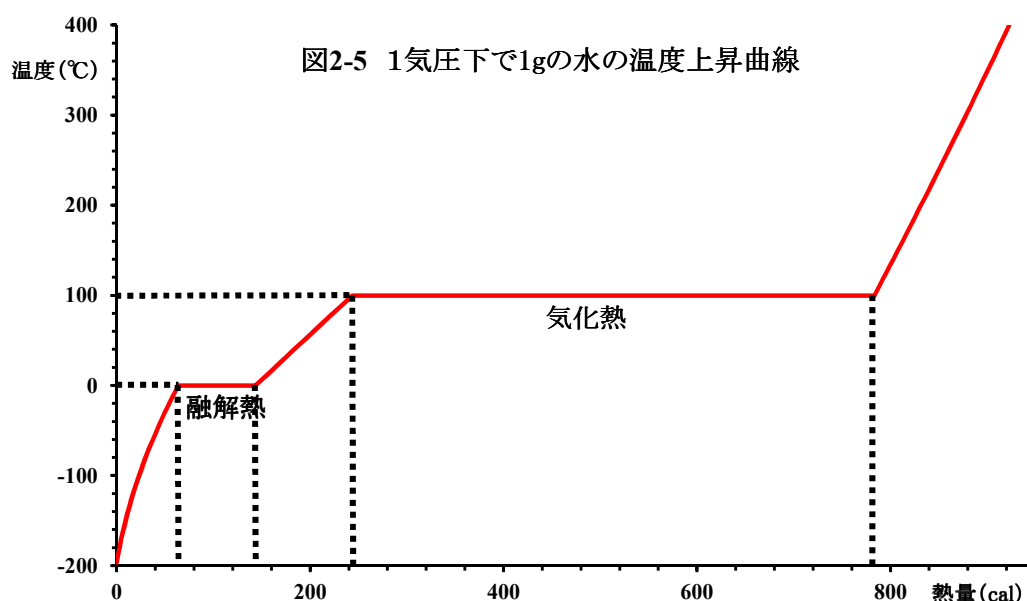
$$E_{vw} = \frac{a}{r^{12}} - \frac{b}{r^6} \quad \text{式 2-7}$$

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

同じような分子間相互作用を持つ物質では、分子の質量を表す分子量が沸点と高い相関性を示すと思われます。実際、分子間相互作用の類似している同族系列の有機化合物の分子量と沸点の関係を図 2-4 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、比較的分子間相互作用の小さな飽和炭化水素や塩化アルキルやカルボン酸エステ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°C で沸騰します。



水は分子量 18 に過ぎませんが 100°C で沸騰しますし、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、分子間相互作用の小さな飽和炭化水素や塩化アルキルと比較しますと水は極めて異常と思われる性質を示しています。氷から水へ、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。示差走査熱量計は測定試料に一定の熱量を加え続けるときの試料の温度変化を測定する精密測定機器ですから、液化に費やされる熱エネルギー（液化熱）を測定できこのときの温度から融点も知ることができます。図 2-5 は 1 気圧 (101325Pa) 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。沸騰している水は温度が上昇をせず、完全に水蒸気として気化するまでその温度を 100°C に維持します。水の分子は水素結合による大きな分子間力が働いているために 3 次元の網目状に絡み合った



一塊から飛び出し難くなってしまい、結果的に沸騰し難くなって高い沸点と大きな気化熱を示すことになります。また、水素結合などの分子間力により強く結び付けられて氷になっている水分子が自由に動き回れる液状の水になるためにも多くのエネルギーを要するために、高い融点と大きな融解熱を示しています。

水は水素結合による大きな分子間力が働いているために 3 次元の網目状に絡み合った一塊になっていますから、水の分子が整然とは並び難くしかも飛び出し難くなってしまい、結果的に大きな融解熱で高い温度で液体になり、大きな気化熱により高い温度で沸騰して気体になります。なるほど、水が氷に固化することも水蒸気に気化することも大きなエネルギーの収支を伴いますから、地球上に存在する大量の水は液体の状態を保つことになり、必然的に温暖な気候を保ちます。

何故、溶液中では反応が早くなる？

A 子さんと B 君はそれぞれ広い東京にわびしく暮らしていましたが、二人は仕事の都合で同じ電車に乗るようになり毎日の出会いが始まりました。いつの日からか B 君は A 子さん

に惹かれるようになりました。B 君の情熱が通じて、ついに二人は幸せな恋人として結ばれることになりました。この恋愛物語を振り返ってみると、A 子さんも B 君もわびしい生活をしていたためかなり精神的に不安定で恋人の欲しい状態にありました。また、偶然に二人が度々出会う機会に恵まれました。さらに、B 君の情熱的なエネルギーが A 子さんの心を動かし二人が幸せに結ばれて D 子ちゃんや E 坊が生まれました。万物の変化における出会いの反応はこの恋愛物語と極めてよく似ています。

A 子さんと B 君が電車の中で出会ったように、図 2-6 の図式に示すように基質 A に対

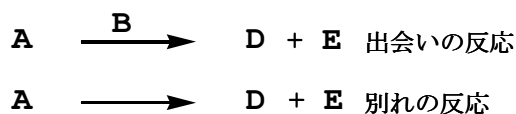


図2-6 2種の基本的な反応

して基質 B の関与する出会いの反応においては互いに衝突の機会が多いほど反応が速やかに進行します。この 2 種の基質がそれぞれ多ければ多いほど、その衝突の機会は多くなります。ある体積の中の基質の量を濃度と呼んでいますが、出会いの反応の速度はそれぞれ基質の濃度の積に比例します。自動車の走る速度でも出会いの反応の速度でも、速度は一刹那 (dt) の間の変化量の大きさですから、速度は変化量を時間で微分する式で表されます。基質 A と基質 B の濃度をそれぞれ $[A]$ と $[B]$ とし、比例定数を反応速度定数 k_{AB} としますと、このような出会いの反応の速度 v_A は式 2-8 に示す微分式で表されます。基質 D と基質 E の 2 つの基質が生成する場合も基質 D のみが生成する場合にも、この式は基質 A と基質 B のそれぞれの濃度にのみ比例し、基質 D や基質 E の濃度には関係しないことを意味しています。

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

A 子さんと B 君が出会い結ばれてゆく場合とは反対に、微妙な関係で結ばれていた A 子さんと B 君の二人の間を引き裂く悲しい別れは出会う機会の多少には無関係にもたらされます。二人の性格のずれや些細な生活習慣の違いから生じる不平や不満が少しずつ積もり積もって精神的に不安定になり、二人を結び付け続けることができなくなるときに A 子さんと B 君の間に悲しい別れが訪れます。万物の変化においても、基質 A の分解や変性などの別れの反応は図 2-6 の図式に示すように、気質 A が多ければどんどんと変化してゆき、少なければ変化する量も少なくなります。基質 A 以外の物質は関与しませんから、基質 A の濃度を $[A]$ 、比例定数を反応速度定数 k_A としますと、A 子さんと B 君が別の方向に進んで行くような別れの反応の速度 v_A は式 2-9 に示す微分式で表されます。この別れの反応において、基質 D と基質 E の 2 つの基質が生成する場合も基質 D のみが生成する場合にも、反応の速度は基質 A の濃度のみに比例し、基質 D や基質 E の濃度には関係しないことを意味しています。

$$v_A = \frac{d[A]}{dt} = -k_A[A] \quad \text{式 2-9}$$

固体は分子が整然と並んでいて、互いの分子の間には弱い分子間力が働いて安定化していますから、その配列を崩す程には分子は動きません。出会いの反応は 2 種類の基質の分子が衝突して進行する反応ですが、物質が固体の場合には分子の衝突が固体の表面に限られてしまいますから、分子の衝突はかなり起こり難くなります。気体と比較して液体は大きな密度を持っていますから、分子はそれぞれの中では自由に動き回ることができますが、空気と水のように液面を境にして分割され、その境目を通り越して気体の分子と液体の分子が相互に移動することは制限されます。このような気体と液体の分子の動きから、2 種の基質が気体同士あるいは液体同士の場合には、互いの分子の衝突が容易に進行して出会いの反応が速やかに進行しますが、気体の基質と液体の基質の分子は互いにほとんど衝突せず出会いの反応の進行は抑えられます。自然界には気体の物質は酸素や窒素など約 10 種類、液体の物質

は水やエタノールや石油類など 30 種類程度しか存在しないと見積もることができますから、これらの気体分子同士および液体分子同士の出会いの反応では最多でも 2000 種類以上の物質の生成を見積もることはできません。このことから多種多様の物質が単なる液体分子同士あるいは気体分子同士の衝突で形作られてきたとは考えられません。

水などの液体に物質を溶かす時に、溶け込む物質を溶質、溶かす液体を溶媒、溶けて溶質と溶媒が均質に混合したものを溶液と呼んでいます。溶液は微視的には溶媒の分子の間に溶質の分子が均一に入り込んだ混合物です。このとき、溶質の状態が気体か液体か固体かに関わらず溶質の分子が溶媒の中に入り込んで安定化する場合には、溶質が溶媒に溶けて溶液になります。このような溶液の中では溶質の分子は溶媒の分子の間に混ざり込んでおり、溶媒は系内を自由に移動できますから、溶質の分子も溶媒の分子の動きに同調するように移動します。そのため溶媒に溶けた 2 種類の溶質の分子は容易に衝突することができ、出会いの反応が進行します。人間の身体を構成している非常に多種多様な物質を短期間に新しく調製しなければなりませんから、身体の維持に必要なそれらの物質の調製は高い濃度の溶液中で進行する種々の出会いの反応によるものと考えられます。

A 子さんが恋人として B 君との付き合いを決心したり、結ばれていた A 子さんと B 君が別れを決心したりするためには、気持ちの整理をし、周囲のことも考え合わせて種々の障害を乗り越えなければなりません。化学反応においても、反応の起こる前の系 A から比較的エネルギー的に不安定な中間の状態を越えて、進行してゆくと考えられます。系 A から系 B への反応が進行するときに乗り越えなければならないエネルギー的に不安定な中間の障壁あるいは峠と考えられる障害を活性化エネルギー (Ea^1) と呼んでいます。両系と活性化エネルギーの関係を図 2-7 に模式化した反応座標に示します。このとき黒線の山が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反応は進行し難くなります。付き合いを決心した後 A 子さんと B 君が平和で幸せな二人の生活を夢見て邁進するように、反応は峠を越えた後は安定な系 B に進行して行きます。逆に、結ばれていた A 子さんと B 君が別れてお互いの束縛から解かれるように、系 B から系 A への反応も同じように活性化エネルギー (Ea^2) の峠を越えて進行します。このような系 A から系 B への変化の速さ (速度定数) k_1 と活性化エネルギー Ea^1 の関係を Arrhenius は式 2-10 に纏めました。また、逆反応の活性化エネルギー Ea^2 と反応速度定数 k_2 の関係も式 2-10 で表すことができます。ただし、 R は気体定数、 χ は頻度因子、 T は絶対温度で示す反応温度を意味しています。

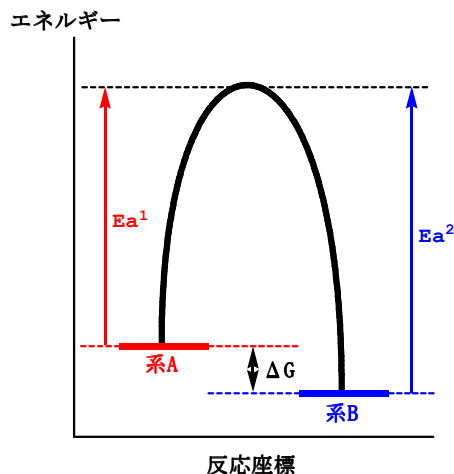


図2-7 反応座標と Ea

$$k_1 = \chi e^{-\frac{Ea^1}{RT}} \quad k_2 = \chi e^{-\frac{Ea^2}{RT}} \quad \text{式 2-10}$$

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) の2種類は物理現象を始め宇宙のすべての現象を支配するエネルギーの関係として、Gibbs が式 2-11 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。さらに、系 A から系 B への反応とその逆反応におけるそれぞれの活性化エネルギーの差が自由エネルギー変化 (ΔG) ですから、両系のエンタルピー変化 (ΔH) とエントロピー変化 (ΔS) の間に式 2-11 にのような関係を見ることができます。平衡反応は原系から生成系への反応とその逆反応が相互に容易に進行する反応であり、その平衡定数 K はそれぞれの反応速度定数の比で表すことができますから、式 2-10 および式 2-11 より式 2-12 のような関係を導くことができます。

$$\Delta H - T\Delta S = \Delta G = Ea^2 - Ea^1 \quad \text{式 2-11}$$

$$K = \frac{k_2}{k_1} = \chi e^{-\frac{Ea^2 - Ea^1}{RT}} = \chi e^{-\frac{\Delta G}{RT}} = \chi e^{-\frac{\Delta H - T\Delta S}{RT}} = \chi e^{-\frac{\Delta H}{RT} + \frac{\Delta S}{R}} \quad \text{式 2-12}$$

溶質が溶媒に溶けて溶液になるときには、溶質の分子も溶媒の分子も結合エネルギーの変化を伴う化学反応を全く起こしませんから、それぞれの分子が持つエンタルピーの変化 (ΔH) はありませんが、溶質同士と溶媒同士の分子間力が減少し、溶質と溶媒の間に新しい分子間力が生まれますから、系全体としてエンタルピーが変化します。同時に、溶質が溶媒の中に入り込んで拡散しますから、溶質と溶媒のエントロピー変化 (ΔS) が増大して安定化します。このとき、溶質が溶媒に溶ける現象は溶ける前後における純粋な溶質と溶媒の系と溶液の系との間の平衡の変化ですから、式 2-12 に示す平衡定数 K の値が溶質の溶解易さを意味する溶解度に相当します。溶液になるときに溶媒と溶質の分子間に働く種々の分子間力と溶質と溶媒の拡散による安定化とそのときの温度 (T) の3つの要素が溶質の溶解に大きく影響します。**なるほど**、溶質が溶媒に溶けて安定化すると、溶質分子の濃度が高くなりますから、犬でも歩けば棒に当たるように分子の衝突が多くなり出会いの反応が早くなります。特に温度が高ければ分子の動きが早くなりますから反応は加速されます。

何故、水は溶ける物を選び好みする？

溶質が溶媒に溶けて溶液になるときには、純粋な溶質と溶媒の系と溶液の系との間の平衡の変化ですから、式 2-12 に示すように溶液になるときに溶媒と溶質の分子間に働く種々の分子間力などのエンタルピー項と溶質と溶媒の拡散によるエントロピー項とそのときの温度 (T) の3つの要素が溶解易さに影響を与えます。中でも溶質や溶媒の分子の間に働く分子間力は溶質と溶媒の性質の相性により大きく変化します。分子間力は直接結合してい

ない原子の間に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原子上に存在する電荷による静電的な引力などの相互作用ですから、電荷の偏りの大きい分子では大きな分子間力となります。炭化水素は電荷の偏りが少ないために弱い分子間力しか示しませんが、酸素原子や窒素原子を含む分子では結合の間に電子が大きく偏っていますから、比較的大きな分子間力を示します。特に、酸素原子や窒素原子の間に水素原子が両原子に挟まるように相互作用する水素結合は分子の間に分子間力として大きく働きます。水は図 2-3 に示すように沢山のくの字型に曲がった水分子が強い水素結合により 3 次元の網目状に絡まった構造をとって一塊として挙動します。

分子間力の大きな溶質は分子間力による安定化が失われますからなかなか拡散してゆきませんが、分子間力の小さな溶質は容易に分子がバラバラになって拡散して行きます。また、分子間力の小さな溶媒の中に溶質分子が紛れ込んでも分子間力の減少による大きな不安定化は起こりませんが、分子間力の大きな溶媒の中に溶質分子が紛れ込む時には分子間力の大きな減少による大きな不安定化が起こります。このように、分子の間に働く分子間力の大きさは溶質と溶媒によりそれぞれ異なりますから、溶質と溶媒の間には相性の良し悪しを生じます。このことから、分子内に電荷の偏りの少ない分子間力の小さな油脂類が炭素-炭素結合や炭素-水素結合を多く持つ分子間力の小さな油の中に溶け易いと思われれます。しかし、水は水素結合などの強い分子間力により、水分子が絡み合って一塊としての挙動をとると考えられますから、その 3 次元的な網目の中にほかの溶質が入り込むためには、水素結合などの分子間力を切って入り込まなくてはなりません。3 次元的な水素結合の網目を切れば、強い分子間力による安定化を犠牲にしなければなりませんから、エンタルピー変化 (ΔH) が増大してしまいます。当然、エントロピーの増大による安定化はあるものの、溶解度 K の値は小さくなり溶質が溶け難くなります。

水の 3 次元的な網目の中に溶質の分子が入り込むためには、水素結合を切らねばなりません。当然、エントロピーの増大による安定化はあるものの、水の水素結合によるエネルギーの安定化を犠牲にしなければなりません。水と水素結合を作らない溶質の分子は水の水素結合の網目の中に入り込んでも、その水素結合を切ってしまうだけで不安定になってしまいます。ベンゼンやその部分構造を持つものも、炭素=炭素 2 重結合、炭素≡炭素 3 重結合を持つ多くの物質も、多重結合を持たない炭化水素も全く水素結合をすることが出来ませんし、イオンに解離することも極めて困難です。このような溶質は水の中に入っても水素結合を切って不安定になってしまい、馴染むことが出来ず溶けることが出来ませんから、水の網目状の水素結合の切断が最小になるように水から遊離して、仕方なく最も表面積の小さな塊となるかあるいは 2 層に分離してしまいます。

水素結合が本質的に酸からの解離による水素陽イオンの供給と受け取る塩基との間の水素陽イオンの遣り取りにより、酸の水素原子が塩基分子に結合を瞬時にしてゆく交換反応であるため、塩基として働くことの出来る 1 対の電子を持つ分子は水と水素結合をすることが出来ます。また、水素陽イオンを供給できる分子も水と水素結合をすることが出来

ます。アルコールなどの酸素－水素結合を持つ物質は両方の性質を持っていますから、特に水と強い水素結合をします。3 次元的な網目の中に溶質の分子が入り込むために、水の水素結合の切断により不安定化しますが、アルコールなどの溶質と新しい水素結合をすることによりエネルギーの安定化が起こります。このため、水素結合による安定化を総合的にはあまり犠牲にせず、エントロピーの増大による安定化が支配的になり、3 次元的な網目の中に水素結合できるアルコールなどの溶質の分子は入り込むことができます。結果として水素結合しやすい酸素－水素結合、窒素－水素結合を持つ物質は水に溶解しやすい性質を示します。

水は水素結合をしているために、水を構成している水素原子は若干ながら正電荷を帯び、酸素原子は同じく僅かに負電荷を帯びています。一方、イオン結合性の物質は水の中で陽イオンと陰イオンに解離し、両イオンはそれぞれ電荷を帯びます。この電荷を帯びたイオンが正負に若干電荷を帯びた網目の中に入り込んでも、そのイオンの電荷が水の水素原子と酸素原子上に帯電したわずかな電荷により打ち消されるように分散されるために安定化し、水素結合を切ることによるエネルギーの損失を補います。電荷を帯びたイオンは水の中でその電荷を分散することが出来ますから、金属元素を含む物質は多くの場合にイオンになりやすく、水の中にイオンとして溶けてゆきます。しかし、金属イオンとその相手となる陰イオンの性質により、水に対する溶解性は異なります。表 2-4 の(白色枠)に示すように水酸化ナトリウム、塩化水素、硫酸、食塩、塩化マグネシウムなどの塩や酸性物質や塩基性物質などは安定化し水に溶けます。また、二酸化炭素、酸化窒素、アンモニア、二酸化硫黄は水と反応して炭酸、硝酸、水酸化アンモニウム、亜硫酸などの酸や塩基に変化するため、水の中でイオン化して非常に高い水溶性を示します。

水の水素結合の切断により不安定化しますが、水と新しい水素結合などの安定化のできるアルコール類やアミン類やカルボン酸類やイオン性の物質などの溶質はエネルギーの安定化を埋め合わせますから、系全体としてエンタルピーの増加が抑えられ水に溶けます。このように水素結合などによりエネルギーの安定化を埋め合わせて水に溶解やすくする性質を親水性と呼び、安定化させるこの親水性部分の割合が小さな溶質分子は安定化が小さくなりますから必然的に水に溶解難くなりますし、割合が大きな分子は安定化が大きくなりますから水に溶解易くなります。また、高分子化合物あるいはプラスチックと呼ばれる非常に分子量が大きく嵩高い分子の物質が溶解込むときには、多くの水素結合の切断により大きく不安定化しますから、多少の親水性の部分を持っても多くの場合に水に溶解難い性質を示します。表 2-4 には比較的水に溶解易いアルコール類(茶色枠)やアミン類(青色枠)やアルデヒド類(紫色枠)やカルボン酸類(緑色枠)などの代表的な物質が 20℃の 100g の水に溶解る量を表 2-4 に掲げました。但し、エタノールや酢酸のように如何なる割合でも溶解合ってしまう物質については ∞ と記しました。

この表の茶色枠からも読み取れるように、メタノールやエタノールなどの炭素数の小さなアルコール類は水と水素結合をする水酸基(-OH)の割合が大きく水と如何なる割合で

表 2-4 代表的な水溶性物質の溶解度 (g/100g)

物質名	分子式	g/100g	物質名	分子式	g/100g
食塩	NaCl	36	炭酸水素ナトリウム	NaHCO ₃	9.6
塩化カリウム	KCl	34	水酸化ナトリウム	NaOH	109
塩化アンモニウム	NH ₄ Cl	37.2	炭酸水素カルシウム	CaHCO ₃	0.2
塩化カルシウム	CaCl ₂	74.5	炭酸カルシウム	CaCO ₃	0.004
塩化マグネシウム	MgCl ₂	54.5	リン酸カルシウム	CaHPO ₄	0.02
塩化第 2 鉄	FeCl ₃	91.9	硫酸第 2 銅	CuSO ₄	20.7
ホウ酸	H ₃ BO ₃	4.8	カリ明礬	KAl(SO ₄) ₂	6
メチルアミン	CH ₃ NH ₂	∞	エチルアミン	C ₂ H ₅ NH ₂	∞
プロピルアミン	C ₃ H ₇ NH ₂	∞	ブチルアミン	C ₄ H ₉ NH ₂	∞
アニリン	C ₆ H ₅ NH ₂	3.5	N-エチルアセトアミド	CH ₃ CONHC ₂ H ₅	∞
アセトアニリド	CH ₃ CONHC ₆ H ₅	0.54	プロピオンアニリド	C ₂ H ₅ CONHC ₆ H ₅	0.18
酢酸	CH ₃ CO ₂ H	∞	プロピオン酸	C ₂ H ₅ CO ₂ H	∞
安息香酸	C ₆ H ₅ CO ₂ H	0.29	コハク酸	(CH ₂ CO ₂ H) ₂	6.9
酢酸エチル	CH ₃ CO ₂ C ₂ H ₅	9	プロピオン酸メチル	C ₂ H ₅ CO ₂ CH ₃	6.3
メタノール	CH ₃ OH	∞	エタノール	C ₂ H ₅ OH	∞
プロパノール	C ₃ H ₇ OH	∞	ブタノール	C ₄ H ₉ OH	6.7
グリセリン	HOCH(CH ₂ OH) ₂	∞	シクロヘキサノール	C ₆ H ₁₁ OH	3.6
ジメトキシメタン	CH ₂ (OCH ₃) ₂	29	イノシトール	C ₆ H ₆ (OH) ₆	4.5
ジエトキシエタン	CH ₃ CH(OC ₂ H ₅) ₂	5	麦芽糖	C ₆ H ₇ O(OH) ₄ OC ₆ H ₇ O(CH) ₄	77.6
ホルムアルデヒド	HCHO	∞	砂糖	C ₆ H ₇ O(OH) ₄ OC ₆ H ₇ O(CH) ₄	204
アセトアルデヒド	CH ₃ CHO	∞	ブドウ糖	C ₆ H ₇ O(OH) ₅	20.6
プロピオンアルデヒド	C ₂ H ₅ CHO	20	果糖	C ₆ H ₇ O(OH) ₅	6.7
アラニン	CH ₃ CH(NH ₂)CO ₂ H	16.7	ロイシン	C ₃ H ₇ CH(NH ₂)CO ₂ H	23.7
セリン	HOCH ₂ CH(NH ₂)CO ₂ H	25	グルタミン酸	HO ₂ C(CH ₂) ₃ CH(NH ₂)CO ₂ H	7.17

溶け合うほどに良く溶けますが、炭素数 4 のブタノールはアルコール類ですが約 7%しか溶けないように、炭素数が大きくなるに連れて次第に水に溶け難い性質が現れてきます。同じ炭素数の同じ環状アルコール類ですが水酸基の数が異なるシクロヘキサノールとイノシトールの例からも分かるように、同じ炭素数のアルコール類でも図 2-8 に示すような水酸基が多く結合したイノシトールは水に若干良く溶けます。また、エチレンの水素 1 個が酢酸で置き換えられた酢酸ビニルが重合したポリ酢酸ビニルと呼ばれる高分子化合物はほとんど水に溶けませんが、これを加水分解して酢酸の部分を取り除きますと、図 2-8 に示すように長い炭素鎖に沢山の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水溶液中にノズルから押し出せば繊維にな

りますが、高分子化合物でありながらかなり水に溶ける性質を示します。

溶質が溶媒に溶けて溶液になるときは、純粋な溶質と溶媒の系と溶液の系との間の平衡の変化ですから、溶質と溶媒の分子の間に働く van der Waals 力や水素結合などの種々の分子間力と溶質と溶媒の溶液中への拡散による安定化とそのときの温度の

3 つの要素が溶け易さに影響を与えます。分子の間に大きな相互作用をする水素結合は酸素原子や窒素原子の間に水素原子が両原子に挟まるときにのみ働きますから、溶質や溶媒により分子間力が大きく異なってきます。水は非常に強い水素結合で分子同士が絡み合っ

て一塊として挙動しますから、**なるほど**、その強い水素結合に相当するように溶質が水と強い水素結合をするか否かの選好みにより水に対する溶け易さは大きく影響されます。

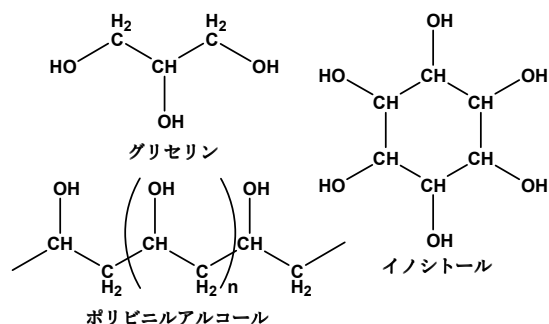


図2-8 代表的な多価アルコール

何故、C=O 結合への付加反応と脱離反応？

人間の身体を維持するための非常に多種多様な物質や、生命活動を維持するために多岐にわたり必要なエネルギーは水を溶媒とする体内の反応条件で進行する化学反応により調達されなければなりません。水に溶け易い物質同士は水の中で容易に出会いの反応をしますが、水に溶け難い物質は出会いの反応が遅くなりますから、生命の維持に必要な物質の原料は水に溶け易くしなければなりません。しかも、生物が水に溶ける素材で出来ているとすれば、魚や海草は水の中で溶けて生物の組織を失ってしまいますし、人間は海水浴もお風呂も諦めなければなりません。そのため、人間の生命を維持するための非常に多種多様な物質は水に溶ける物質を原料とする化学反応で生成する水に溶けない物質でなければなりません。その反応温度が 36.5℃の極めて温和な条件で極めて効率的に生成されなければなりません。その上、新陳代謝や他の器官への転用などの必要に応じた効率的な変性の反応も必要ですから、これらの多種多様な物質を生成する反応は水を溶媒とする僅かな反応条件の違いにより生成にも分解にも進行する可逆平衡反応でなければなりません。

分子や結晶などの安定な集合体として原子を結び付ける仕方にはイオン結合と共有結合と配位結合の 3 通りの結合様式があります。イオン結合は電子の遣り取りで 2 種類の原子が陽イオンと陰イオンになり、そのイオン同士が静電的な引力で結びつく結合ですが、水の中ではイオンの電荷が周囲の多くの水分子に分散されて安定化しますから、陽イオンと陰イオンはバラバラになり水の中に溶けて安定に存在でき、両イオンはイオン結合を保つことができません。共有結合と配位結合は電荷を持たない原子同士が接近して、それぞれの原子に属する電子が他の原子核の陽子との間に互いに相互作用して生じる静電的な引力により結ばれる結合ですから、これらの結合により形成する分子も電荷を持ちません。そのため、水の中でも電荷の分散による安定化が起こりませんから、水の中に溶けてもその結合が保たれ

て分子の構造を維持します。人間の身体を維持するための非常に多種多様な物質や、生命活動を維持するために多岐にわたり必要なエネルギーは水を溶媒とする体内の反応条件で進行する化学反応により調達されなければなりません。当然、これらの物質は水の中で安定に存在できなければなりませんから、イオン結合の物質は不適當と考えられます。

前節の「何故、水は溶ける物を選び好みする？」でなるほどと納得したように、沢山のくの字型に曲がった分子が強い水素結合により 3 次元の網目状に絡まって一塊となっている水の中に共有結合や配位結合で結ばれた溶質が溶けるとときには、その強い水素結合の切断により不安定化しますが、このエネルギーの不安定化を水との新しい水素結合の安定化による埋め合わせができるアルデヒド類やカルボン酸類やアルコール類やアミン類などの共有結合の物質だけが表 2-4 に掲げたように水に溶けます。炭素=炭素 2 重結合の結合エネルギーは 146kcal/mol と見積もられていますが、これは炭素-炭素単結合の結合エネルギーとして見積もられている 83kcal/mol の 2 倍にははるかに及ばないものです。このことから 2 重結合の 2 本目の結合エネルギーは 1 本目の結合エネルギーよりもはるかに小さく、2 本目の結合は容易に反応することを意味します。付加反応は図 2-9 に示す左から右方向への反応例のように、エチレンなどの 2 重結合の 2 本目の結合が切断してわずかに発熱しながら代わりに水などの分子が付く反応です。同じように 2 重結合に水素、アンモニア、塩化水素、酢酸、塩素、臭素など種々の分子が容易に付加します。脱離反応は図 2-9 に示す右から左方向への反応のように付加反応の逆反応と考えることが出来ます。当然、付加反応のときのエネルギー変化と同じように、脱離反応のエネルギー変化も小さなものですから、付加反応と脱離反応は

しばしば平衡状態にあり、反応条件の僅かな違いにより生成物が付

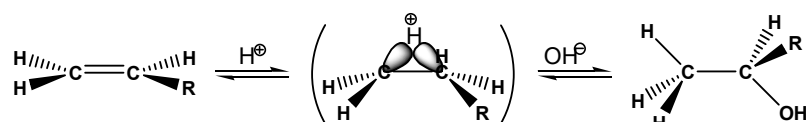


図2-9 付加反応・脱離反応とその中間体

加生成物に偏る場合と脱離生成物に偏る場合があります。

アルデヒド類やケトン類の炭素=酸素 2 重結合にも炭素=炭素 2 重結合と同じように水やアルコール類が付加し、図 2-10 に示すように 2 つの酸素原子が一つの炭素原子に結合したアセタールと呼ばれる付加物を生成します。酸素原子は炭素原子に比べて大きな電気陰性度を持つ元素ですから、炭素-酸素結合は僅かながら炭素原子が陽イオン性を持ち、酸素原子は僅かに陰イオン性を帯びます。炭素=酸素 2 重結合に付加反応が起こるときに、生成物のアセタールは非常に近くに位置する 2 つの陰イオン性の酸素原子が反発をして不安定になるために、容易に脱離反応が進行します。現在までに化学者が約 1500 万種類の化合物の性質を明らかにしてきましたが、その中でアセタールの構造を持つ安定な化合物は

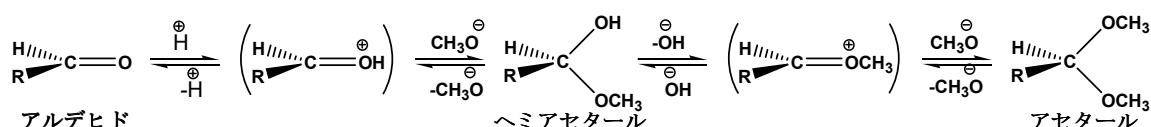


図2-10 アルデヒドの付加・脱離反応

極めて少なく、速やかに脱離反応が進行して分解してゆきます。そのため、あまり良い実験結果は見つけれませんでした。が、ホルムアルデヒドにメタノールの付加したジメトキシメタン（メチラール）への変化が表 2-5 の赤色枠に掲げたように発熱反応と報告されています。しかも、如何なる割合でも水と溶け合ってしまうホルムアルデヒドとメタノールの反応により生成したこのジメトキシメタンは表 2-4 に掲げたように溶解度が 29g/100g まで水に溶け難くなります。

表 2-5 炭素=酸素 2 重結合の付加反応の生成熱 (kcal/mol)

基質 1 \ 基質 2	メタノール	エタノール	メチルアミン	アンモニア	ブドウ糖
ホルムアルデヒド	18.7				
ギ酸	1.1	-4.3		9.7	
酢酸	1.7	0.6	17.2	11.0	
プロピオン酸	2.7	2.1		12.7	
ブタン酸	4.9	-0.2		13.7	
ブドウ糖					-4.2
果糖					-0.1

アルデヒド類やケトン類と同じように、カルボン酸類の炭素=酸素 2 重結合も容易に付加反応をしますが、ほとんどの場合にかえってエネルギー的に不安定な付加生成物になります。そのため、逆反応の脱離反応が速やかに進行する可逆平衡反応となり、脱離生成物が主成分となります。図 2-11 に示すように、炭素=酸素 2 重結合化合物としてのカルボン酸にアルコール類やアミン類が付加する反応では、中心の炭素に水酸基が 2 つとアルコキシ基やアミノ基の 1 つ付いた付加物が生成します。この付加生成物は比較的不安定なため速やかに脱離反応が進行します。この時、アルコキシ基やアミノ基が脱離反応すれば元のカルボン酸に戻りますから、見かけの上で反応が進行しなかったこととなります。しかし、水が脱離すればエステル類やアミド類が生成します。また、エステル類やアミド類に水が付加する反応でも、全く同じ付加物が生成します。この付加物から、アルコキシ基やアミノ基が脱離すればカルボン酸に加水分解が進行したことになり、水が脱離すればエステル類やアミド類の戻り反応が進行しなかったこととなります。結果として、カルボン酸とアルコール類からエステル類を生成する反応は表 2-5 に掲げたようにわずかに発熱的に進行します。逆にエステル類の加水分解はわずかながら吸熱的な可逆平衡反応ですが、溶媒の水の中での反応ですから衝突の機会が多くなり僅かな反応条件の違いによりどちらへの反応も進行します。カルボン酸とアミン類からアミド類の生成反応は表

2-5 に掲げたように約 10kcal/mol の発熱反応で進行します。逆に

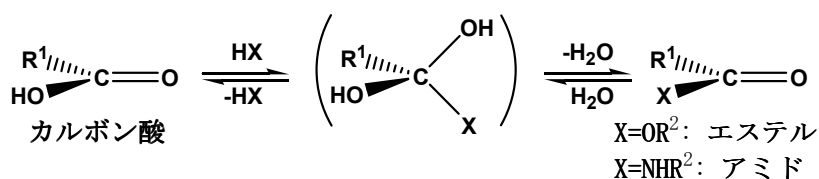


図2-11 カルボン酸の付加・脱離反応

アミド類の加水分解は約 10kcal/mol の吸熱的反応ですからアミド類は比較的安定に存在しますが、溶媒の水の中の反応ですから衝突の機会が高くなり僅かな反応条件の違いにより加水分解も進行します。このようにして生成するエステル類やアミド類は水に対する水素結合が小さいので、表 2-4 に掲げたように水に対して小さな溶解度を示しています。

前節の「**何故**、水は溶ける物を選び好みする？」で**なるほど**と納得したように、水に溶け易い共有結合や配位結合で結ばれた物質はアルデヒド類やカルボン酸類やアルコール類やアミン類などに限られていますが、これらの物質を原料とするアセタール化反応とエステル化反応とアミド化反応はいずれも炭素=酸素 2 重結合への付加と脱離反応で、表 2-4 に併せて掲げたようにアセタール類(赤色枠) やエステル類(黄色枠)やアミド類(水色枠)などの生成物はそれぞれの原料と比較して水に溶け難くなります。しかも、アセタール化反応とエステル化反応とアミド化反応も逆反応の加水分解も反応温度が 36.5℃の極めて温和な条件で極めて効率的に進行します。**なるほど**、アセタール化反応とエステル化反応とアミド化反応と加水分解は水を溶媒とする温和な反応条件で進行する可逆的な平衡反応ですから、人間の身体を維持するための非常に多種多様な物質や、生命活動を維持するために多岐にわたり必要なエネルギーを供給するための体内の反応条件を満たしています。

3. 炭水化物にまつわる何故を化学する

何故、地球の大気中に二酸化炭素が少ない？

「何故、大量の水は地球上だけに？」の節で取り上げましたように、表 2-1 に掲げた太陽を中心に公転している 9 個の太陽系の惑星の中で、外側を公転している木星と土星と天王星と海王星の 4 つの惑星と異なり、3 番目の軌道を公転している地球は比較的大きな密度の小さな天体で軌道の近い金星と火星と類似しています。惑星質量の小さなこれらの金星と地球と火星は式 2-6 により比較的大きな脱出分子量を示しますから、早く動き回る小さな分子量の物質は惑星外に飛び去ってしまい、比較的に遅く運動する分子量の大きな物質だけが残っています。表 2-1 に示すように金星と火星の大気は 95~96% の二酸化炭素で構成されていますが、兄弟星の地球の大気にはわずかに 0.032% しか二酸化炭素が含まれていません。現在までに得られた情報を総合しますと、火星に過去の水の痕跡が確認されたのみで、現在の金星と火星には液状の水はほとんど存在していません。これに対して、地球の大気が金星や火星のものと大きく異なる成分になった原因は地球を覆っている大きな海を形作っている多量の水の存在にあると思われます。

太陽系の惑星が誕生してからの 45 億年の間に、兄弟星でありながら地球だけが水の影響を受けて独自の変化を続けてきたものと考えられます。地球の誕生からまもなく固化して地殻が出来上がりましたが、その後も内部に液状で残ったマグマが世界各地の火山から噴出してきました。本来の地球の成分が固化してできた岩石は火成岩と呼ばれ、表 3-1 に

表 3-1 地殻中の主な化合物組成 (%)

		火成岩	堆積岩	全地殻
酸化けい素	SiO ₂	59.12	57.95	58.87
二酸化チタン	TiO ₂	1.05	0.57	0.95
酸化アルミニウム	Al ₂ O ₃	15.34	13.39	14.92
酸化第二鉄	Fe ₂ O ₃	3.08	3.47	3.16
酸化第一鉄	FeO	3.80	2.08	3.43
酸化マンガン	MnO	0.12	0.00	0.10
酸化マグネシウム	MgO	3.49	2.65	3.31
酸化カルシウム	CaO	5.08	5.89	5.26
酸化ナトリウム	Na ₂ O	3.84	1.13	3.25
酸化カリウム	K ₂ O	3.13	2.86	3.07
五酸化リン	P ₂ O ₅	0.30	0.13	0.26
水	H ₂ O	1.15	3.23	1.60
二酸化炭素	CO ₂	0.10	5.33	1.24

示すような成分を含んでいます。この火成岩は機械的風化により礫や砂に破碎され、土にまで微細化されて、水や風に流されて移動してゆきますが、そのとき、水に溶解しやすいナトリウムやカリウムやマグネシウムやカルシウムの塩類は水に洗い流されてゆき、酸化ケイ素や酸化アルミニウムなどを多く含む砂礫は水に溶けずに残って層をなして積み、種々の変性を受けて堆積岩に固化してゆきます。このように火成岩は次第に堆積岩に変化してゆきますが、そのときに水によく溶ける成分が溶出してしまうため、若干岩石の組成が変化します。また、溶け出した種々のイオンが海に流れ込み、表 3-2 に掲げたように世界中の海はナトリウムやマグネシウムやカルシウムやカリウムの陽イオンと塩素や臭素や硫酸の陰イオンを多く含み塩辛くなってしまいました。

地球に大量にある液状の水は大気を構成する全ての気体を溶かしますが、その溶解性は種類により大きく異なります。現在の気体成分のうちで、酸素は窒素よりも若干多く溶けませんが、それでも 1L の水に 0.003L しか溶けません。アンモニアや硫化水素や二酸化硫黄は極めてよく水に溶けますし、二酸化炭素は酸素の 30 倍に相当する 0.086L 溶けますから、かなり良く溶ける気体と考えることが出来ます。双極子モーメントの測定などから、二酸化炭素は炭素原子を挟んで 2 つの酸素原子が炭素=酸素 2 重結合で結合した直線状の分子構造をしており、水に溶けた時には図 3-1 のように水がこの 2 重結合に付加反応して炭酸となりますから、水素陽イオン、炭酸水素イオン、炭酸イオンに一部解離して酸性を示します。一般に水に溶ける気体の量はその圧力に比例しますから、圧力が高いときには水に大量の二酸化炭素が溶解込み、炭酸の濃度が高くなります。この水と二酸化炭素の反応は完全な可逆平衡反応ですから、溶け込む二酸化炭素が増大すれば炭酸の濃度は高くなり、炭酸の濃度が低くなれば二酸化炭素を溶かし込むようになります。また、溶け込む二酸化炭素が減少すれば炭酸の濃度は低くなり、炭酸の濃度が高くなれば二酸化炭素として水から発泡して行きます。ビールやシャンパンのような発泡酒は高い圧力で二酸化炭素を溶かし込んで高い濃度

表 3-2 海水中の元素組成

元素名	元素記号	組成 (%)
塩素	Cl	1.8980
ナトリウム	Na	1.0560
マグネシウム	Mg	0.1272
硫黄	S	0.0884
カルシウム	Ca	0.0400
カリウム	K	0.0380
臭素	Br	0.0065
炭素	C	0.0032
ストロンチウム	Sr	0.0013
珪酸	Si	0.0011
ホウ素	B	0.0005
アルミニウム	Al	0.0002
フッ素	F	0.0001

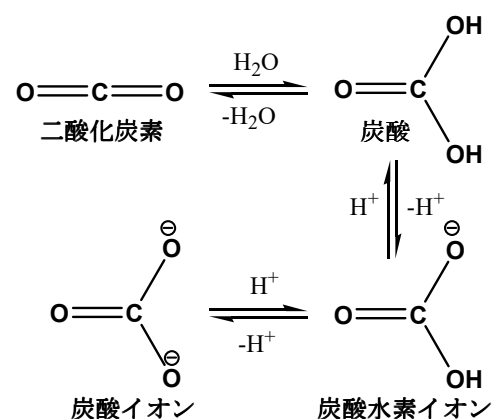


図3-1 二酸化炭素と炭酸の平衡反応

の炭酸として存在していますから、栓を開けて圧力を下げますと二酸化炭素が一気に気体になり泡となって逃げてゆき炭酸の濃度が低下します。しかし、栓を開けて数時間を経過したビールでも僅かずつは発泡を続けることから分かるように、この可逆反応はゆっくりした変化で、平衡に達するまでに時間がかかります。

種々の金属の塩化物や硝酸塩は水によく溶けますが、炭酸水素塩はかなり溶け難く、炭酸塩はさらに溶解度の低いことが明らかです。特に表 2-4 に示すように、カルシウムイオンと炭酸が反応して生成する炭酸水素カルシウムは 0.2% しか水に溶けませんし、炭酸カルシウムは 0.004% しか溶けません。塩化カルシウムは水によく溶けますから、カルシウムイオンのかなり濃い溶液を調整することが出来ます。この溶液に二酸化炭素を吹き込みますと、図 3-1 に従い炭酸水素イオンと炭酸イオンが生成しますが、カルシウムイオンが溶液中に存在しますから、図 3-2 の反応により水に対する溶解度の低い炭酸水素カルシウムと炭酸カルシウムが白濁して沈殿を始めます。この白濁する反応は鋭敏ですから、二酸化炭素の存在を確かめる呈色反応としてしばしば利用されています。

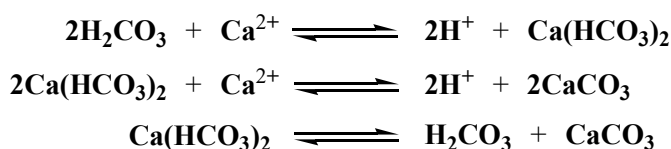


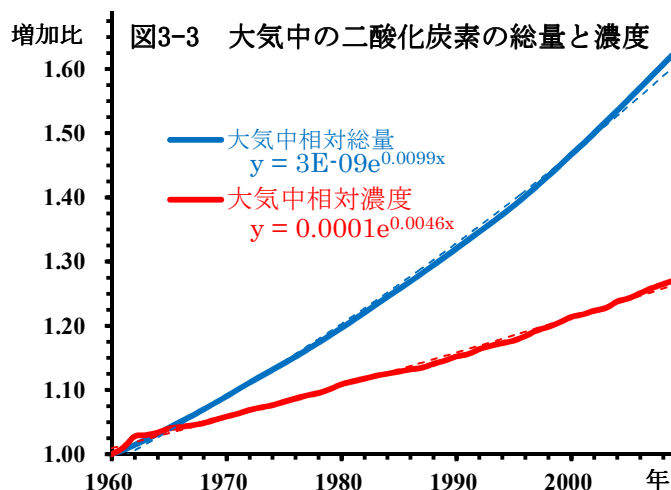
図3-2 炭酸と炭酸カルシウムの平衡

火成岩の風化により溶け出したイオンは海に流れ込み、世界中の海はナトリウムやカリウムやマグネシウムやカルシウムの陽イオンと塩素や臭素や硫酸の陰イオンを多く含み塩辛くなっていました。兄弟星の金星や火星の大気と同じように、生まれたての地球の大気中に多量に含まれていたと考えられる二酸化炭素がカルシウムイオンを含む海に溶け込んでくれば、溶解度の低い炭酸水素カルシウムと炭酸カルシウムが沈殿します。炭酸よりカルシウムイオンが過剰に存在するときはより溶解度の低い炭酸カルシウムが沈殿しますから、炭酸の濃度が低下し、図 3-1 の平衡が偏りさらなる二酸化炭素の水に対する溶解が進みます。結果として、カルシウムイオンが海に溶けて存在する間は、海は二酸化炭素を吸収し、炭酸カルシウムを沈殿し続けます。沈殿した炭酸カルシウムは種々の変性を受けて石灰石や大理石などの堆積岩に成長します。火成岩が風化して堆積岩に進化する間に、海の中ではカルシウムイオンが二酸化炭素を吸収して、石灰石や大理石として堆積岩に進化してゆきました。大気中に含まれている二酸化炭素の総量が 1.8×10^{15} kg、堆積岩の平均的な成分として地殻中に固定化されている二酸化炭素の総量が 1.8×10^{20} kg と見積もることが出来ますから、この化学反応により大気中から地殻中へ移動して酸化カルシウムと二酸化炭素の増加したことが合理的に説明できますし、同時に地球の大気中における二酸化炭素の割合が低いことも説明できます。

大理石や石灰石の主成分である炭酸カルシウムは水に極めて溶け難い物質ですが、ごく一部炭酸イオンとカルシウムイオンに解離して水に溶けます。二酸化炭素の溶けた水溶液に炭酸カルシウムを加えると、水の中ではカルシウムイオン、炭酸イオン、炭酸水素イオン、水素イオンの 4 種のイオンが平衡状態で共存します。炭酸カルシウムより炭酸水素カ

ルシウムの方が水に溶けやすいため、炭酸カルシウムは少しずつ水に溶け出してゆきます。すなわち、二酸化炭素が存在するときには炭酸カルシウムの溶け出す反応が進行します。小川は森の中を流れる間に、二酸化炭素を水の中に溶かし込み、二酸化炭素を溶かし込んだ水が石灰石や大理石などの上を流れるとき、主成分の炭酸カルシウムを溶かしてゆき、長年の間には石灰岩や大理石の塊に大きな穴が開いてしまいます。この穴を鍾乳洞と呼んでいますが、この鍾乳洞の中には穴を開けていった川が必ず流れています。石灰石や大理石の多い地中海に面した国々や山口県の秋吉台には大きな鍾乳洞が点在しています。

このように地球誕生から 45 億年の間に大気中の二酸化炭素は石灰石や大理石などの堆積岩として固定化され、大気中に含まれている二酸化炭素の濃度は総量が一定値の $1.8 \times 10^{15} \text{ kg}$ に止まって平衡に達していました。産業革命以後に石炭や石油などの化石燃料を大量に燃やして人類は大量の二酸化炭素を排出してエネルギーを浪費する生活を始めました。グローバルノート(BP)や気象庁の統計値によりますと、人類が 1960 年に世界中で排出した $9.5 \times 10^{12} \text{ kg}$ に平衡状態の一定量 $1.8 \times 10^{15} \text{ kg}$ を加えた二酸化炭素の総量を 1 としますと、排出量の増加が図 3-3 の青色線で示され、その近似曲線から毎年 1%の割合で大気中に二酸化炭素の排出量の増加していることが認められます。そして、半世紀後の 2010 年には大気中に含まれている二酸化炭素の総量が 1.65 倍の $2.98 \times 10^{15} \text{ kg}$ まで増加すると見積もれます。



大気中から地殻中へ移動して固化する平衡が速やかに進行するならば、排出された二酸化炭素は堆積岩に固化してしまい、大気中の二酸化炭素の濃度はあまり大きな変化をしないと思われます。しかし、大気中から地殻中へ移動して固化する速度と比較して人類の二酸化炭素を排出する速度が速いために、1960 年の大気中の二酸化炭素の濃度 317ppm を 1 としますと、大気中に含まれる二酸化炭素の量は図 3-3 の赤色線のように変化し、その近似曲線から毎年 0.5%の割合で半世紀後の 2010 年には約 1.23 倍の 405ppm まで増加しました。海水中には多量のカルシウムやマグネシウムがイオンとして溶け込んでいますから、炭酸塩として固化する能力を未だ充分に残していますが、この 2 本の曲線の比較から炭酸塩として固化による自然浄化の速さが二酸化炭素の排出量の約半分しかないために人類のエネルギーの浪費に追い付きません。人類のエネルギーの浪費により排出される二酸化炭素が現在の半量以下に抑えられれば、大気中に含まれる二酸化炭素の濃度は減少に向かうと考えることができます。このように考えてくると人類がエネルギーを浪費する生活で排出している大量の二酸化炭素も遠い将来には産業革命以前の大気中の濃度に戻りますが、

一時的に地球を大きく汚染することが危惧されます。

太陽系の内側の軌道を公転している金星と地球と火星の3個の惑星は、45億年前に同じように誕生しましたから、地殻の元素組成も大気の組成もほとんど類似していたものと考えられます。しかし、地球は潤沢なエネルギーを常に供給してくれる太陽から適当に離れた距離を周回する適度の大きさを持つ天体であったために、水素とヘリウムだけを宇宙の彼方に失いましたが多量の水や窒素や酸素を保持することができました。**なるほど**、海に覆われた地球では水を介して二酸化炭素が火成岩中に多量に含まれている酸化カルシウムと結合して炭酸カルシウムとして沈殿したため、長い年月の間に地球の大気中の二酸化炭素濃度が減少していったと考えることが出来ます。このような極めて多くの偶然が重なって、地球という二酸化炭素が少ない水の惑星が生まれたことを神に感謝すべきではないでしょうか。

何故、太陽光で物質の劣化が進む？

地球上の全ての物質は種々の原子で構成されていますが、それらの原子は電子、中性子、陽子の3種の微粒子が組み合わせられて出来ていると思われています。電子は $9.1 \times 10^{-31} \text{ kg}$ の質量を持つ負電荷を帯びた微粒子で、その電子の1839倍の質量を持つ中性子は電氣的に中性で、電子の1836倍の質量を持つ陽子は正電荷を帯びています。一般に、電荷を持つ2個の粒子の間に働く静電的な引力 $F_{Coulomb}$ はクーロン力と呼ばれ、真空中の誘電率を ϵ_0 とするとき、それぞれの電荷の大きさ Q_i と Q_j に比例し距離 r に反比例する式 3-1 に示す **Coulomb** の関係式で表されます。この式は同じ符号の電荷であれば反発力に、異なる符号の電荷であれば引力として働くことを意味しています。原子核は正電荷を持っていますから、原子核の半径の10000~100000倍の半径の広い空間に負電荷を持つ電子を静電的なクーロン力で結び付けています。このように、陽子と中性子が結びついて格段に大きな質量の原子核を形成して中心に座り、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。これらの電子がクーロン力を振り切って無限の彼方へ引き離されるときに要するエネルギー $E_{Coulomb}$ はクーロンエネルギーと呼ばれ式 3-2 で表されますが、原子核に近いほど距離 r が小さくなりますからこれらの電子と原子核の間に働くクーロン力もクーロンエネルギーも大きくなります。

$$F_{Coulomb} = \frac{Q_i \cdot Q_j}{4\pi\epsilon_0 r^2} \quad \text{式 3-1}$$

$$E_{Coulomb} = \frac{Q_i \cdot Q_j}{4\pi\epsilon_0 r} \quad \text{式 3-2}$$

しかし、原子は非常に小さく早い速度で運動しているので原子核も電子も量子力学に支配されていますから、それらの電子を原子核に引き付けている静電的な引力はイオン化ポテンシャル E_n といい、電子の主量子数 n 、その原子の陽子の数を Z 、電子の電荷を e 、電

子の質量を m 、Planck の定数を h とするときに式 3-2 を変形した式 3-3 で表されます。この式 3-3 の Z と n は自然数ですからイオン化ポテンシャル En は不連続なデジタルの値となりますので、原子核に近い内側からこれらの電子は不連続な 7 段階の電子の入ることの出来る軌道におおよそ順番に詰り、外側には電子の入りうる主量子数の大きな軌道が存在します。式 3-3 から明らかなように、主量子数 n の小さな内側の軌道の電子はイオン化ポテンシャル En が大きく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。

$$E_n = -\frac{mZ^2e^4}{8\varepsilon_0^2h^2} \cdot \frac{1}{n^2} \quad \text{式 3-3}$$

さらに、式 3-3 を式 3-4 に変形しますと、主量子数 n_1 の軌道上から主量子数 n_2 の軌道上への電子の移動に伴うエネルギーの変化を表すことができます。 n_1 が n_2 よりも小さい時には、主量子数 n_1 の軌道上の電子に式 3-4 に相当するエネルギーを与えますと、エネルギーを受け取った電子は主量子数 n_2 の軌道上に励起して不安定化します。主量子数 n_2 が無限大に大きな軌道の場合には式 3-3 で表される主量子数 n_1 の軌道の電子は無限の彼方に引き離されますから、原子は電子を放出して陽イオンとして正電荷を帯びてきます。特に、原子の最も外側の主量子数 n_1 の軌道に分布する最外殻電子は比較的容易に放出されます。逆に、 n_1 が n_2 よりも大きな場合、主量子数 n_1 の軌道上の不安定に励起された状態の電子が安定な主量子数 n_2 の軌道上に戻りますが、そのとき式 3-4 に相当するエネルギーを放出します。原子に属していない電子は無限大の主量子数 n_1 の軌道上に属していると考えられますから、無限の彼方から飛来してきた電子が原子に取り込まれて陰イオンとして負電荷を帯びてきます。

$$E_n = -\frac{mZ^2e^4}{8\varepsilon_0^2h^2} \cdot \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2}\right) \quad \text{式 3-4}$$

主量子数 n_2 が無限大に大きな軌道の場合には主量子数 n_1 の軌道の電子は式 3-3 で表されるエネルギーを取り込んで無限の彼方に引き離されますから、原子から電子を放出する反応と定義されている酸化反応と考えることができます。ある原子あるいは陽イオンを M^{n+} 、電子を e^- としますと、原子と 1 価の陽イオンの間の変化は $n=0$ のときの図 3-4 で表すことができますし、 n が正の整数のときには価数の異なる陽イオンの間の変化を表すことができます。さらに、 $n=-1$ のときには 1 価の陰イオンから電子が奪われて原子に戻る変化を表しますし、 n が -1 より小さな価数の異なる陰イオンの間の変化まで総括することができます。

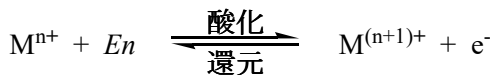


図3-4 酸化還元反応

従来の化学では原子と陰イオンの間の変化に伴うエネルギーの収支は電子親和力と呼んでいます。本質的にイオン化ポテンシャルと同じと考えられ、原子とイオンの間の変化は図 3-4 で統一的に表すことができます。

酸化反応はエネルギーを取り込んで原子あるいはイオンから電子を放出する反応と定義されていますから、図 3-4 に示す一般式の左辺から右辺への変化で表すことができます。

し、還元反応は原子あるいはイオンがエネルギーを放出しながら電子を取り込む反応と定義されていますから、酸化反応の逆反応にあたる右辺から左辺への変化で表されます。酸化反応で電子が放出されなければ電子を受け取る還元反応は起こり得ませんし、電子を受け取る還元反応がなければ電子は当てどなく放浪することになりますから酸化反応は起こり得ません。言い換えれば、酸化・還元反応は電子を遣り取りする反応であり、酸化反応も還元反応も片方の反応だけでは進行せず、酸化反応が進行する時には還元反応が必ず同じの系の中で同時に進行します。酸化反応の進行に要するエネルギーが還元反応で発生するエネルギーよりも小さい時には、系全体が発熱反応ですから反応は容易に進行しますし、逆に酸化反応の進行に要するエネルギーが大きい時には、系全体が吸熱反応ですからエネルギーが系外から供給されなければ反応は進行しません。

しかし、共有結合で原子の結ばれた物質が酸化する変化では、反応の前後でイオンの状態を取りませんので図 3-4 で表現できませんから、酸化・還元反応の理解が困難になります。そのため共有結合で結ばれた物質の酸化・還元反応も金属やイオン性の物質の酸化・還元反応も統一的に理解できるように、元素の酸化状態を示す酸化数という概念で酸化反応と還元反応を理解し易くしています。周期表で、対象とする元素より左側の元素との結合数を負の数字で、より右側の元素との結合数を正の数字で表し、それらの総和を対象とする元素の酸化数とします。また、陽イオンと陰イオンはその価数をそのまま酸化数と定義します。例えば 3 価の鉄陽イオンの酸化数は+3、金属ナトリウムの酸化数は 0、メタン (CH_4) とメタノール (CH_3OH) とホルムアルデヒド ($\text{CH}_2=\text{O}$) とギ酸 (HCO_2H) と二酸化炭素 (CO_2) の炭素原子の酸化数はそれぞれ-4 と-2 と 0 と+2 と+4 と求められます。そして対象とする原子の酸化数の増加する変化は酸化反応、減少する変化は還元反応と考えることができ、大きな酸化数の原子は高い酸化の状態にあると考えることができます。

酸素とその 2 倍の体積の水素の混合気体に点火しますと、図 3-5 に示すように一瞬にして爆発的に燃焼し水を生成しますが、酸化数の概念によればこの水の生成反応は水素原子上では酸化数が 0 から+1 に増加しますから酸化反応、酸素原子上では酸化数が 0 から-2 に減少しますから還元反応が同時に進行しています。このように酸化反応と還元反応は電子の遣り取りにより同時に進行しますが、水素原子の酸化で取り込まれるエネルギー量より酸素原子の還元で放出されるエネルギー量が多いために、1mol の水の生成反応においては 68.38kcal のエネルギーが放出されます。

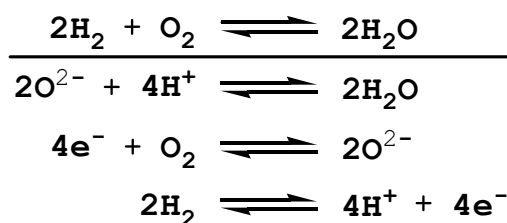


図3-5 水の酸化・還元反応

Einstein はフォトン（光子）と呼ばれる粒子が波の運動をしながらエネルギーを伝播してゆくと仮定し、Planck の定数 h を比例定数としそのフォトン 1 個の持つエネルギーが式 3-5 のように電磁波の振動数 ν に対して比例することを導きました。電磁波の振動数は真空中では波長に反比例しますから、真空中の光の速さと波長をそれぞれ c および λ とします

と式 3-5 が書き換えられ、電磁波の持つエネルギーが波長の短いほど大きいことも導かれます。この式 3-5 と式 3-4 を組み合わせた式 3-6 で求められる波長 λ の電磁波を照射すれば、主量子数 n_1 の軌道から主量子数 n_2 の軌道へ電子が励起すると思われ、励起した電子が安定な軌道へ戻る場合に電磁波として放出されるエネルギーの波長を式 3-6 で求めることができます。

ここで、 h は $9.537 \times 10^{-14} \text{ s} \cdot \text{kcal/mol}$ と見積もられていますが、Rydberg は m や e や h などの定数の項を一括して R_∞ とし、実験的に $1.0973 \times 10^7 \text{ m}^{-1}$ と決めました。主量子数 n_1 も主量子数 n_2 も正の整数ですから、エネルギー E_n も波長 λ も不連続な固有の値になると思われ、安定な軌道上の電子に E_n よりも大きなエネルギーを与えても、 E_n よりも小さなエネルギーを与えても、電子はエネルギーを受け取ることができず不安定な軌道上に励起することはありません。また、不安定な軌道に励起された電子が安定な軌道へ戻るときに、発生するエネルギー E_n は不連続な固有の値を持っていますから、放出される電磁波の波長 λ が不連続な固有の輝線スペクトルを示します。

$$E = h\nu = \frac{ch}{\lambda} \quad \text{式 3-5}$$

$$\frac{1}{\lambda} = -\frac{me^4}{8\epsilon_0^2 ch^3} \cdot Z^2 \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) = R_\infty \cdot Z^2 \left(\frac{1}{n_1^2} - \frac{1}{n_2^2} \right) \quad \text{式 3-6}$$

主量子数が 1 の軌道に 1 個の電子を持っている水素原子に電磁波を照射しますと、電子が主量子数 2、3、4 の軌道へ励起して起こる吸収波長 λ が式 3-6 によりそれぞれ計算されます。さらに、主量子数が 2 の軌道に励起した電子が主量子数 3、4、5 の軌道へさらに励起して起こる吸収波長もそれぞれ求めることができます。逆に水素原子において、主量子数 2、3、4、5 の軌道へ励起されている電子が主量子数 1 や 2 の軌道へ戻る時に発する電磁波の波長も計算されますので表 3-3 に掲げておきます。

表 3-3 水素原子の発光スペクトル (nm)

Lyman と Balmer は水素の存在する中で放電する水素放電管により、水素原子の持つ電子を高い主量子数の軌道に励起させ、主量子数 1 や主量子数 2 の軌道に戻る時に発する電磁波の波長を測定しましたので、比較のためにその値も合わせて表 3-3 に掲げておきます。水素原子は原子核の電荷が 1 の最も簡単な構造を持っていますから、表 3-3 で明らかなように実験値と計算値が良く一致しています。

主量子数	主量子数 1 への変化		主量子数 2 への変化	
	計算値	実測値	計算値	実測値
2	121.51	121.6		
3	102.52	102.5	656.16	656.28
4	97.21	97.2	486.04	486.13
5	94.93	94.9	433.97	434.05
6	93.74	93.7	410.10	410.17
7	93.03	93.0	396.93	
8	92.58	92.6	388.83	

原子の高い主量子数の軌道に励起された電子が安定な軌道に戻る時にそれぞれの原子に特有のエネルギーを放出しますが、水素以外の原子では構造が複雑になるために、発生する電磁波の波長は必ずしも計算で求めることはできません。室温でも気体で存在するネオンの中に電極を装着し電圧をかけますと、水素放電管と同じようにネオンの電子は高い主量子数の軌道に励起されますが、即座にその軌道から安定な軌道に戻りますから、540～725nm の橙赤色の光を発光します。この放電管を用いますと容易に妖しげな光を発しますから、ネオンサインと呼ばれて歓楽街を飾っています。また、金属ナトリウムと水銀はそれぞれ 883℃と 357℃の沸点を持っていますから比較的容易に気体状態にすることができ、放電管に用いますと光を発光させることができます。金属ナトリウムでは 590nm の橙黄色の光を強く発光しますから、目に優しいナトリウムランプとして高速道路などの照明に用いています。また、水銀は 254nm の紫外線を発光しますから殺菌灯として用いられる

表 3-4 代表的な元素が強く発する紫外線と可視光線の波長と色調

元素		紫外線スペクトル (nm)	可視光スペクトル (nm)	色調
ヘリウム	He	389	588	黄色
リチウム	Li	323	460、610、671	赤紫色
窒素	N		410、411	青紫色
ネオン	Ne		540、585、638、640、717、725	橙赤色
ナトリウム	Na	330	569、590、820	橙黄色
マグネシウム	Mg	285、333、334、383、384	517、518	黄緑色
アルミニウム	Al	257、258、308、309、394、396		
アルゴン	Ar		697、707、750、812	青色
カリウム	K	404、405	766、770	淡紫色
カルシウム	Ca	316	423、443、444、445、446	橙緑色
銅	Cu	237、282、296、325、337	459、511、515、522	緑色
ガリウム	Ga	287、294	403、417	青色
ゲルマニウム	Ge	259、265、271、276、304、327、423	423	青色
砒素	As	229、235、237、246、249、278、286、290		淡紫色
クリプトン	Kr		557、587	紫白色
ルビジウム	Rb		420、422、780、795	赤紫色
ストロンチウム	Sr		431、461、483、487、496	紫色
キセノン	Xe	395	408、450、462、467、823、828	紫白色
セシウム	Cs	456、459	852、894	青紫色
バリウム	Ba		543、552、554、578	青緑色
水銀	Hg	254、297、302、365、366	405、436、546	青白色

ばかりでなく、短波長の光を長波長の光に変換する蛍光物質により蛍光灯として白色の照明器具に用いています。

電子を衝突させることばかりでなく高温に加熱することによっても種々の原子が励起されます。ナトリウム原子を炎の中で高温に加熱しても 590nm の橙黄色の光を発光しますし、カリウム原子を加熱しますと 770nm の淡紫色の光を発光します。また、カルシウム原子や銅原子やバリウム原子はそれぞれ橙緑色や緑色や青緑色に発光しますから、炎色反応と呼んで物質中の元素の存在を調べることができます。さらに可視光線の領域ばかりでなく紫外線の領域まで精密に測定する発光分光分析法や蛍光分析法として物質中の正確な元素組成の分析に広く用いられています。表 3-4 には種々の原子の発する光の波長とその色調を掲げておきます。このように原子を高温に加熱しますと種々の色の光を発光しますから、このような原子を含む物質を火薬の中に混ぜ込み色鮮やかな花火として夏の宵を彩ります。

物質に電子を衝突させることや高温に加熱することのほかに、式 3-6 で求められる波長 λ の電磁波を照射すれば、主量子数 n_1 の軌道からより大きな主量子数 n_2 の軌道へ電子が励起します。式 3-3 から明らかなように、主量子数 n が大きければ大きいほどその軌道の電子はイオン化ポテンシャル En が小さく原子核に弱い力で結び付けられています。この不安定に励起された状態の電子の大部分は式 3-6 に相当する波長の電磁波を放出して即座に元の主量子数 n_1 の軌道に戻りますが、少数の電子が原子から非常に容易に放出されて酸化しますから、陽イオンとして正電荷を帯びてきます。太陽光に晒していますとその光エネルギーにより、多くの物質は次第に酸化されて変性してゆきます。太陽は地球上にくまなく熱と光を穏やかに送り続けて来て、穏やかな環境を作っていますが、**なるほど、多くの物質を構成する原子が光エネルギーを吸収して、その原子の中の電子を励起させて不安定な状態にしますから、少しずつながら酸化反応が進行して変性し分解してゆきます。**

何故、葉っぱは緑色？

前節の「何故、太陽光で物質の劣化が進む？」で納得したように、酸化反応が原子から電子を放出する変化であり、還元反応が電子を取り込む変化ですから、電子を放出する酸化反応が起こらなければ、電子を取り込む還元反応も起こり得ません。酸化反応と還元反応は電子の遣り取りをしながら互いに同時に起こります。このように酸化・還元反応する全ての物質は酸化する能力を示す固有の還元電位をそれぞれ持っており、大きな還元電位の値を持つ物質ほど還元されやすく高い酸化状態を示します。また、小さな還元電位を持つ物質は高い還元状態を示し、逆方向の酸化反応が容易に進行します。ある還元電位 V_O を持つ物質の酸化反応と、より大きな還元電位 V_R の物質の還元反応の組み合わせでは、式 3-7 のように還元反応の還元電位 V_R から酸化反応の還元電位 V_O を差し引いた値の電位差 V で電子が移動して、発熱を伴って容易に反応が進行します。逆に、ある還元電位を持つ物質の酸化反応と、より小さな還元電位の物質の還元反応の組み合わせは、電位差 V が負の

値を示しますからそれに見合った電圧の電気エネルギーを加えなければ進行しない吸熱的な反応です。例えば、銅イオンから金属銅への変化の還元電位は 0.3402V ですし、亜鉛イオンから金属亜鉛への変化の還元電位は -0.763V を示しますから、銅イオンと金属亜鉛の間には酸化・還元反応が電位差 1.1V で発熱的に容易に進行して金属銅と亜鉛イオンを生成します。逆に、亜鉛イオンと金属銅の間の酸化・還元反応は 1.1V 以上の電圧の電気エネルギーを加えなければ進行しません。

$$V = V_R - V_O$$

式 3-7

このように酸化反応と還元反応は電子の遣り取りにより進行しますから、発電所の力を借りて電位差 V に相当する電圧で原子やイオンの間で電子の遣り取りさせれば電気分解とよばれる酸化・還元反応を強制的に進行させることができます。水素と酸素の混合気体に点火しますと、図 3-5 のようにエネルギーを放出しながら酸化・還元反応が進行して水が生成します。水の分解反応は水の生成反応の逆反応ですから、エネルギーを加えれば進行して水素と酸素を生成すると思われます。実際には純粋の水はあまり電導性がよくありませんが少量の硫酸を電解質として加えた希硫酸は電流をよく通すようになりますので、この希硫酸に電極を装着して発電所で発電した電流を 1.23V 以上の直流に変換して通電しますと、陽極では水の酸素原子から電子を放出させて水素陽イオンとともに酸素の発生する酸化反応が進行しますが、陰極では生成してきた水素陽イオンに電子を強制的に取り込ませて水素ガスの発生する還元反応が進行します。結果として希硫酸に電流を流すことにより陽極と陰極でそれぞれ酸素と水素が 1 : 2 の割合で発生する水の電気分解が進行し、硫酸は触媒として働き全く反応の収支には関与しないことが分かります。このように強制的にエネルギーを加えて酸化・還元反応を進行させますと、酸化数の小さな還元状態の高い物質を生成することができエネルギーが蓄積されます。

電気分解による電気エネルギーや高温での加熱による熱エネルギーや短波長の電磁波の照射による光エネルギーなどを与えることにより、大きな主量子数の軌道へ電子が励起されて酸化・還元反応が進行しますが、生命活動を維持する生物が地球上で得られるエネルギーは穏やかに降り注ぐ太陽光の熱エネルギーと紫外線と可視光線の光エネルギーに限られます。式 3-6 で求められる波長 λ の電磁波を照射すれば、主量子数 n_1 の軌道からより大きな主量子数 n_2 の軌道へ電子が励起します。この不安定に励起された状態の電子の大部分は式 3-6 に相当する波長の電磁波を放出して即座に元の主量子数 n_1 の軌道上に戻ります。しかし、このようにして励起した電子のうちで少数の電子は構造変化や各種の分子運動などにエネルギーを消費したり、原子から放出されて原子が酸化して陽イオンとして正電荷を帯びたりしますから、物質に与えられた電磁波の総量よりも放出される電磁波の総量は減少します。結果として、照射した電磁波の総量の大部分は回収されますから物質はほとんど電磁波を受け取らなかったように見えますが、各種のエネルギーとして消費されたエネルギーの減少量だけ物質が電磁波を吸収したことになります。このとき、主量子数 n_1 も主量子数 n_2 も正の整数ですから、吸収する波長 λ も不連続な固有の値になります。各種のエネルギーとして消

費される減少量は物質の構造や環境や状態により異なりますから、電磁波の総照射量に対して吸収した総量の割合が物質の構造や環境や状態に固有の値を示します。

Lambert と Beer は吸収の前後の電磁波の強さをそれぞれ I_0 と I とするとき、この吸収の前後の光の強度変化と物質の濃度 c の間に式 3-8 の関係を見出しました。この時 l は光の透過する距離を意味し、分子吸光係数 ϵ は吸収のし易さを表し、物質により固有の値を持っています。この式で明らかなように光の吸収は光が透過する距離に比例しますから、分子吸光係数 ϵ (L/mol・cm) は 1mol/L の溶液を 1cm の距離だけ通過してくるときに透過してくる光の強さの割合で表し、物質を透明な媒体の中に溶かして測定します。

$$\log \frac{I}{I_0} = -\epsilon \cdot c \cdot l \quad \text{式 3-8}$$

表 3-5 には紫外線から赤外線の波長領域における水の光吸収の極大吸収波長とその分子吸光係数をまとめました。この表からも明らかなように、水は酸素原子と水素原子が共有結合により強く結ばれており、さらに水分子同士が弱い配位結合などを含む水素結合により複雑に絡まった構造をしていますから、非常に短波長の紫外線吸収領域と可視光線領域に非常に近い赤外線領域に極大吸収を持っていますが、そのほかの紫外線と可視光線の領域では光を全く吸収せず透明です。人間は 400～730nm の波長領域の光を可視光線として認識でき、特に 610～730nm の波長の光を赤色と認識しますが、これより長波長の領域の光は赤外線として目ではほとんど認識できません。純粋の水の濃度は 55.6mol/L と算出されますし、観測されている水の 760nm の極大吸収が極めて弱い 0.0005 L/mol・cm の分子吸光係数 ϵ を持っていますから、この極大吸収の吸光係数を式 3-8 に代入しますと 1cm と 1m の長さの水を透過する 760nm の光はそれぞれ 6.2% と 99.8% 吸収されます。可視光線領域に非常に近い赤外線領域ですから、この 760nm の極大吸収の裾野部分は赤色の光の波長領域にかかっていると思われます。実際、水の透過する距離が短い場合には無色透明に見えますが、1m 以上の長い距離を透過する場合には水が赤色の光を若干吸収するためにその補色の青色の光が相対的に強くなり視覚で感じられます。摩周湖のように高い透明度の水の深みでは、底から反射してくる光が水の中を長い距離にわたり通過するために赤色の光が吸収され、その補色に相当する青色に見えます。

表 3-5 水の極大吸収

波長 (nm)	吸光係数
139	1698
760	0.0005
970	0.0083
1190	0.019
1450	0.47
1940	2.0

太陽は非常に短波長の γ 線から赤外線まで広い波長領域の電磁波を放射していますが、地球は磁界を持っていますから γ 線や宇宙線は屈折して地表に達しませんし、窒素や酸素やオゾンを含む大気に包まれていますから非常に短波長の紫外線は大気に吸収されてしまい、地表には比較的長波長の紫外線や可視光線などの光エネルギーの比較的小さな長波長の電磁波だけが到達してきます。多くの物質を構成する原子や分子は光エネルギーを吸収

して、その原子の中の電子が励起して酸化反応が進行しますが、水が吸収する短波長の紫外線は地表には届きませんし、光エネルギーの小さな赤外線領域の吸収は吸光係数が極めて小さいために、地球上で太陽光を長時間にわたり直接照射しても水の酸化反応はほとんど進行しないと思われます。

紫外線や可視光線の光を吸収しますと、有機化合物などを形成している共有結合の電子は結合軌道から反結合性の軌道に励起しますが非常に反応性の高い励起状態ですから、吸収した光エネルギーを利用して高い還元状態の物質に変化して行きます。太陽から地表に届く光のスペクトルは気候や環境により若干変化しますが、平均的には 460nm で最も大きな強度を持ち波長が長くなるに連れて強度が小さくなっています。高い還元状態の物質の生産に太陽の光エネルギーを利用するためには、太陽光の強度が大きく光エネルギーの大きな 400~500nm の領域の紫色から青色の光を吸収する物質が効率的です。この領域の色の光を吸収しますとその補色に相当する緑色から橙色の光が透過したり反射したりしてきますから、太陽の光エネルギーを効率的に利用する物質は緑色から黄色の色調を呈すると思われます。共役した 9~10 個の炭素=炭素 2 重結合を含む物質では 400~500nm の領域に吸収極大が現れますから、紫色から青色の光を効率よく吸収します。長く共役する炭素=炭素 2 重結合は同じ平面を共有するほどそれぞれの炭素=炭素 2 重結合が強く共鳴してエネルギー的に安定化しますが、逆に多くの原子を同一平面上に保つことがエントロピー的な不安定化をもたらします。共役した 9~10 個の炭素=炭素 2 重結合の系が安定に平面を保つように固定されますと、気候や環境の変動にも安定な状態で太陽の光が吸収できるよう保つことが出来ます。

実際、多くの植物は葉緑素と呼ばれる緑色の物質を用いて太陽からの光エネルギーを効率よく吸収して高い還元状態の栄養物質を生産しています。

図 3-6 には水の酸化による

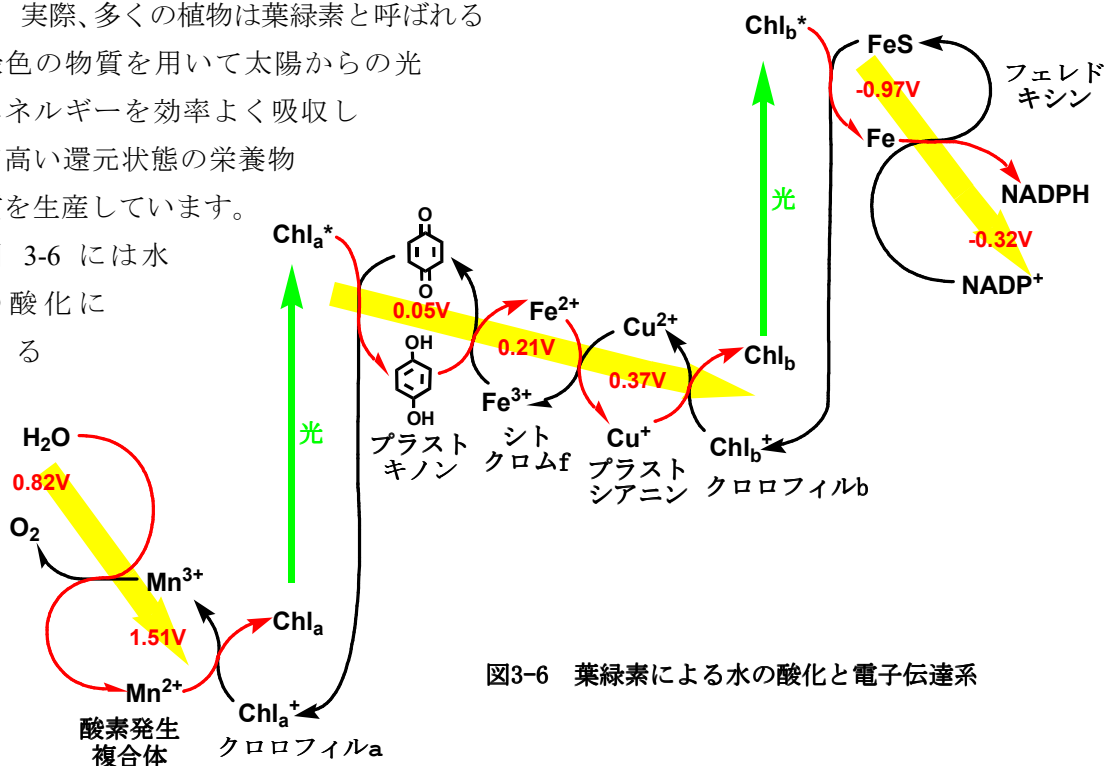


図3-6 葉緑素による水の酸化と電子伝達系

NADPH への還元反応の複雑な過程を模式的に示し、そのそれぞれの素反応の還元電位も赤字で示しています。第 1 段階となる酸素発生複合体中の反応では、1.51V の還元電位を持つ高い酸化状態の Mn^{3+} が弱塩基性の水と反応して 0.82V の還元電位を持つ酸素を発生すると共に水素陽イオンと Mn^{2+} を生成します。このとき水の酸化により放出された電子は赤い矢印のように受け渡しされて Mn^{2+} に還元されます。

植物が用いている葉緑素はいくつかの化合物の複合体ですが、その中心となるクロロフィル a とクロロフィル b は図 3-7 で赤色の太線で示すようにポルフィリン環と呼ばれる複雑な母核構造を持っています。このクロロフィル a には共役した 9 つの 2 重結合が環状に結合していますから、428、530、575、615、661nm に極大吸収を持っています。さらに、図 3-6 の青色で示すようにこのポルフィリン環に含まれる 4 個の窒素原子とマグネシウム原子の間を結ぶ配位結合により、全ての 2 重結合を同一平面に固定する構造を持っていますから、約 $10^5 \text{L/mol}\cdot\text{cm}$ の分子吸光係数を持つと見積もることができます。この吸光係数を式 3-8 に代入しますと、濃度が 0.001mol/L の葉緑素が厚さ 0.2mm の葉の中に含まれていれば、太陽からの 428nm の光エネルギーを 99% まで定常的に効率良く吸収します。クロロフィル b は同じ母核を持っていますが、 $\text{R}=\text{CHO}$ ですから若干共役系が異なるために、非常に大きな吸光係数を持つ吸収極大が 446nm に移動しています。ちなみに、赤血球の中核色素のヘムも同じようなポルフィリン環を含む構造になっています。

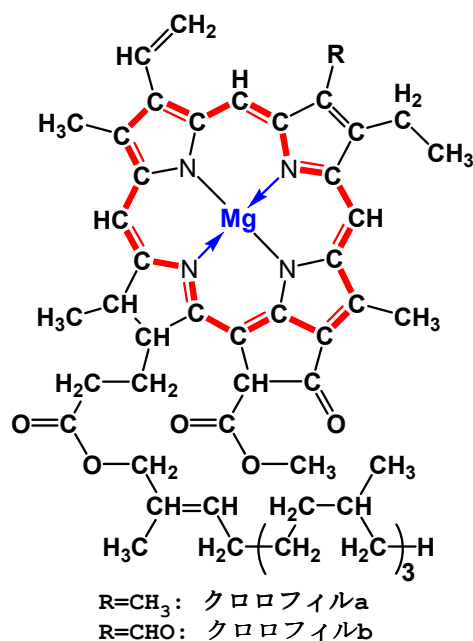


図3-7 クロロフィルの構造

水と高い酸化状態の Mn^{3+} の反応で生成した Mn^{2+} はクロロフィル a の陽イオンに電子を受け渡して酸化され、元の状態の Mn^{3+} に戻りますが、同時に電子を受け取ったクロロフィル a の陽イオンも還元されてクロロフィル a に戻ります。Mn イオンが介在する 2 段階の反応により水の酸化で放出された電子はクロロフィル a に次々に受け渡しされてゆきます。このような次々に電子を受け渡して行く変化は発熱反応ですから容易に進行しますが、還元電位が大きくなりますから、クロロフィル a の陽イオンは還元されやすく高い酸化状態を示します。そのため還元されたクロロフィル a にはもはや還元する能力がなく電子の受け渡しが容易には進行しません。

葉緑素に含まれる色素物質は長く共役した炭素＝炭素 2 重結合の電子が太陽の光エネルギーを吸収して反結合性の軌道に励起し、反応性が高くなった電子を近接する分子に与えて、色素分子は陽イオンに変化します。クロロフィル a が太陽の光エネルギーを吸収し

て炭素＝炭素 2 重結合の電子が反結合性の軌道に励起し、0.05V の還元電位を持つプラストキノンに電子を与えてハイドロキノン型に還元されますが、同時にクロロフィル a は陽イオンに戻ります。さらに、ハイドロキノン型のプラストキノンからシトクロム f とプラストシアニンが介在して、クロロフィル b の陽イオンまで電子が受け渡されます。電子を受け取ったクロロフィル b の陽イオンは還元されてクロロフィル b に戻りますが、かなり高い酸化状態を示します。クロロフィル a と同じようにクロロフィル b も太陽の光エネルギーを吸収して炭素＝炭素 2

重結合を励起しますから、小さな還元電位を持つフェレドキシンに電子を受け渡します。この高い還元状態のフェレドキシンは酸化・還元反応により NADP 陽イオンに電子を受け渡して NADPH を生成します。

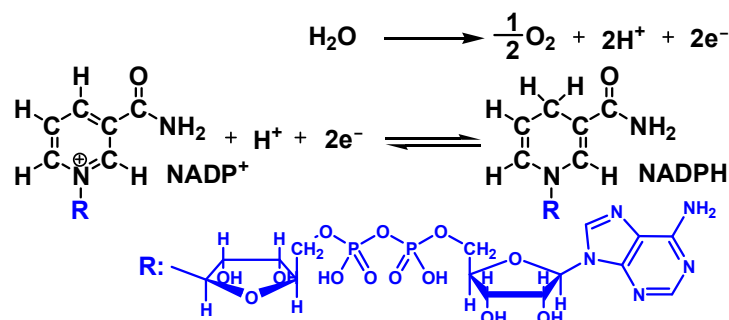


図3-8 水の酸化とNADPHへの還元

植物の中では図 3-8 に示すように水は酸化されて酸素と共に水素陽イオンと電子を生成しますが、同時にここで生成した水素陽イオンと電子が NADP 陽イオンと反応して高い還元状態の NADPH に変化します。NADP 陽イオンはベンゼンと同じような芳香族の性質を持つ安定な物質ですが、NADPH は芳香族の共鳴安定化エネルギーを失いますから高い反応性を持つ物質です。当然、水の酸化による NADPH への還元反応には多くのエネルギーを要しますから、植物は葉緑素を利用して効率よく太陽からの光エネルギーを吸収しています。しかし、水の酸化と NADP 陽イオンの還元と太陽からの光エネルギーの吸収が簡単な 1 段階の反応で進行するわけではなく、多くの物質が介在して進行する極めて複雑な連鎖的反応と考えられています。NADP 陽イオンは芳香族の共鳴により安定化されていますが、NADPH では共鳴安定化をもたらす芳香族の性質が失われますから、高い反応性を持つ還元状態にあり、芳香族性を持つ NADP 陽イオンに容易に酸化されます。

地表に届く太陽の光は 460nm で最も大きな強度を持ち波長が長くなるに連れて強度が小さくなっており、太陽の光の強度の大きな 400～500nm 領域の紫色から青色の光を吸収することにより、植物は太陽の光エネルギーを効率的に利用しています。この領域の色の光を吸収しますとその補色に相当する緑色から橙色の光が透過したり反射したりしてきますから、地球の植物が太陽の光エネルギーを効率的に利用するために用いている葉緑素は緑色から黄色の色調を呈すると思われます。また、水が長波長の赤色の光を吸収してしまいますから、水深の深い所では波長の短い紫色の光をより効率的に吸収できるように褐色の物質が用いられている褐藻類が繁茂しています。言い換えれば、地表に届く太陽光のスペクトルの影響を受けて地表の植物が緑色になっていると考えられます。

なるほど、この領域の色の光を吸収しますとその補色に相当する緑色から橙色の光が透過したり反射したりしてきますから、地球の植物が太陽の光エネルギーを効率的に利用するために用いている葉緑素は緑色から黄色の色調を呈すると思われます。太陽からの光を受ける地球とは異なる地球以外の全ての天体では光の状態や大気の成分なども地球とは異なりますから、その天体に植物の存在を仮定した米航空宇宙局（NASA）の研究者が「太陽系外の天体には緑ばかりか黄色や赤色の植物があるかもしれない」と予測した論文を報告していると 2007 年 5 月 28 日の朝日新聞は紹介していました。

何故、ブドウ糖が太陽光エネルギーを蓄える？

植物の中では図 3-6 に示すように葉緑素が太陽の光を効率よく吸収して得たエネルギーで水を酸素まで酸化し、NADP 陽イオンを NADPH まで還元します。この NADP 陽イオンは図 3-8 に示すようにベンゼンと同じような芳香族の性質を持つ安定な物質ですが、NADPH は芳香族の共鳴安定化エネルギーを失いますから高い反応性を持つ物質です。表 3-6 に掲げたように NADP 陽イオンの還元電位が-0.23V ですから、NADPH は高い還元状態にあり、水素陽イオンと電子を放出して多くの物質を還元する働きをします。

先の「何故、地球の大気中に二酸化炭素が少ない？」の節で納得したように、地球誕生から 45 億年の間に大気中の二酸化炭素は水に溶けて炭酸イオンや炭酸水素イオンになりましたが、地表を被っている海の中には大量のカルシウムイオンが溶けていますから、炭酸カルシウムとして沈殿し石灰石や大理石などの堆積岩となって固定化されました。その結果、大気中に含まれている二酸化炭素の濃度も水の中に溶けている二酸化炭素や炭酸イオンや炭酸水素イオンの濃度も一定値に止まって平衡に達しています。このように地球上には常に二酸化炭素や炭酸イオンや炭酸水素イオンが万遍なく存在しています。この二酸

表 3-6 二酸化炭素と簡単な生体関連化合物の還元電位

反応	還元電位	反応	還元電位
$\text{NADP}^+ + \text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{NADPH}$	-0.32		
$\text{CO}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{HCOOH}$	-0.20	$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{CHO} + \text{H}_2\text{O}$	-0.17
$6\text{CO}_2 + 24\text{H}^+ + 24\text{e}^- \rightarrow \text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + 6\text{H}_2\text{O}$	-0.02	$\text{CH}_3\text{CO}_2\text{H} + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$	0.01
$2\text{CO}_2 + 12\text{H}^+ + 12\text{e}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$	-0.09	$\text{HCO}_2\text{H} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{HCHO} + \text{H}_2\text{O}$	0.03
$\text{CO}_2 + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$	0.01	$\text{HCO}_2\text{H} + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + \text{H}_2\text{O}$	0.05
$\text{CO}_3^{2-} + 8\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + 2\text{H}_2\text{O}$	0.04	$\text{CH}_3\text{CHO} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	0.21
$\text{CO}_2 + 8\text{H}^+ + 8\text{e}^- \rightarrow \text{CH}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	0.16	$\text{CH}_3\text{COCO}_2\text{H} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{CHOHCO}_2\text{H}$	0.23
$\text{CO}_3^{2-} + 6\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow \text{HCHO} + 2\text{H}_2\text{O}$	0.20	$\text{HCHO} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{OH}$	0.23
$\text{CO}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow \text{C} + 2\text{H}_2\text{O}$	0.21	$\text{C} + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow \text{CH}_4$	0.13
$\text{CO}_3^{2-} + 8\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{OH} + 2\text{H}_2\text{O}$	0.21	$\text{HO}_2\text{CCH}=\text{CHCO}_2\text{H} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow (-\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H})_2$	0.44
$\text{CO}_3^{2-} + 3\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{HCO}_2^- + \text{H}_2\text{O}$	0.31	$\text{CH}_3\text{OH} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{CH}_4 + \text{H}_2\text{O}$	0.59

化炭素に水素イオンと電子が作用しますと還元状態の異なるギ酸 (HCO_2H) やホルムアルデヒド (HCHO) やメタノール (CH_3OH) やメタン (CH_4) に還元されますが、それらの化合物の還元電位を表 3-6 の黄色の枠の中に掲げました。この表からも明らかなように何れの化合物も還元電位が NADP 陽イオンの還元電位よりも大きな値を示していますから、NADPH の働きで容易に二酸化炭素や炭酸イオンから生成すると考えられます。さらに、これらの化合物が縮合したと考えられるエタノール ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$) やブドウ糖 ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$) への変化も進行することが示されます。表 3-6 にはこれらの縮合に関係すると思われる代表的な化合物の反応の還元電位を緑色の枠の中に併せて掲げました。これらの化合物と NADP 陽イオンの還元電位の比較から、NADPH は二酸化炭素を含めて炭素=酸素 2 重結合や炭素=炭素 2 重結合を還元する能力を持っていることがわかります。

生物が生命活動を維持するために用いている多くの物質は炭素原子を中心に水素や酸素や窒素などの原子が共有結合で結ばれた構造の分子で構成されていますから、有機物あるいは有機化合物と呼ばれています。炭素や水素や窒素などの原子で構成するこれらの有機化合物を完全に燃やしてそれぞれ二酸化炭素や水や窒素分子などに変化させるときに発生する熱量を燃焼熱と定義して、多くの有機化合物の燃焼熱が測定されています。このように燃焼熱は有機化合物の持つ有効に利用し得るエネルギーの量を表す尺度ですから、生体に関連する有機化合物の燃焼熱を表 3-7 に纏めました。例えば、プロパンガス (C_3H_8) を完全に燃やして二酸化炭素と水に変化させるときの燃焼熱が 530.57kcal/mol と報告されていますから、 20°C の水 1L を薬缶に入れて熱効率 50% のコンロで 6.8L(13g)以上のプロパンガスを燃やせば沸騰すると予想できます。同じように、ホルムアルデヒドとグリセルアルデヒドとブドウ糖がそれぞれ 134.1 と 338.1 と 673.0kcal/mol の燃焼熱を発生するという報告から、これらの化合物と二酸化炭素の関係をそれぞれ図 3-9 のように表すこと

表 3-7 簡単な生体関連化合物の燃焼熱

化合物	NADPH 必要量	燃焼熱	
	mol	kcal/mol	kcal/NADPH
酢酸	4	208.7	52.2
ブタン酸	10	522.2	52.2
プロピオン酸	7	365.8	52.3
プロパン	10	530.6	53.1
メタン	4	212.8	53.2
エタン	7	372.8	53.3
プロパノール	9	482.2	53.6
エタノール	6	326.7	54.4
アセトアルデヒド	5	278.6	55.7
ブドウ糖	12	674.0	56.2
グリセルアルデヒド	6	338.1	56.4
果糖	12	676.3	56.4
メタノール	3	173.6	57.9
ギ酸	1	62.9	62.9
ホルムアルデヒド	2	134.1	67.1

ができます。この図が示すようにアルデヒド類やブドウ糖から二酸化炭素への右方向の反応は発熱反応ですから容易に進行します。

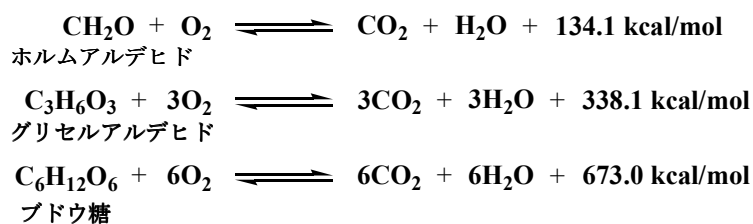


図3-9 アルデヒド類とブドウ糖の燃焼熱

さらに、それらの化合物の生成に要する NADPH の量を基に、1mol の NADPH で作られる化合物が発熱し得る燃焼熱も算出して併せて掲げました。二酸化炭素を原料にしますと、この表で示すようにホルムアルデヒドやギ酸やメタノールは NADPH を介して太陽からの光エネルギーを効率よく蓄える化合物ですが、これらは分子が小さく生体内に貯蔵することが難しいと考えられます。これらに次いで果糖やグリセルアルデヒドやブドウ糖などのホルムアルデヒドの縮合した化合物は NADPH を介して太陽からの光エネルギーを効率よく蓄えますし、生体内で貯蔵することも容易ですから植物が利用したと考えられます。

同じ方向に走行中の自動車同士の追突事故、反対方向に走行する自動車の正面衝突事故、交差点での出会い頭の事故など自動車の数の増加とともに自動車同士の衝突事故が多くなっています。交通量が多くなりますと交差点などでは複数台の自動車の巻き込まれる多重衝突事故が起こることもあります。このような多重事故を詳細に調べると、2 台の自動車が始めに衝突して進路上を塞ぐために、別の方向から進入してきた自動車が巻き込まれるように連鎖的に衝突事故を起こしています。3 台の車が衝突する三重衝突でも、完全に同時に交差点に進入して三重衝突を起こす確率はほとんど皆無で、玉突き事故のように 2 つの衝突が短時間に複合的に起こるものと考えられます。基質 A に対して基質 B の関与する出会いの反応においては互いに衝突の機会が多いほど反応が速やかに進行しますから、この 2 種の基質がそれぞれ多ければ多いほど、その衝突する機会は多くなり反応は早く進行します。しかし、3 種以上の基質が同時に衝突して進行する反応は自動車の衝突事故と同じように全く起こり得ないと考えられます。表 3-6 の還元電位の値から、NADPH の働きで容易に二酸化炭素や炭酸イオンからブドウ糖 ($\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6$) が生成すると考えられますが、そのとき 6 分子の二酸化炭素と 12 分子の NADPH が多重衝突する出会いの反応が進行しなければなりません。自動車の多重衝突の過程を考えれば二酸化炭素からブドウ糖が同時に多重衝突するとは考えられませんから、非常に複雑な多くの反応が連鎖的に進行してブドウ糖が生成してくるものと考えられます。

お酒は全く酸っぱくありませんが、お酢はかなり酸っぱく感じます。分子の構造を調べてみますと、お酒の中のエタノール ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$) もお酢の中の酢酸 (CH_3COOH) も炭素原子に水酸基 (-OH) が結合していますが、酸味の物差しとなる酸性度には大きな違いがあります。Brønsted の定義によれば酸の解離反応は可逆平衡ですから、極く小さな自由エネルギー変化の違いで酸の強さが影響します。酸が解離して生成する陰イオンが安定であればあるほど解離し易くなり、強い酸性を示します。図 3-10 に示すように 2 重結合と電子

対あるいは 2 重結合同士は側面で相互作用をします。このような相互作用を共鳴といい、僅かながらも結合エネルギーに安定化が起こります。カルボン酸が解離して生成するカルボン酸陰イオンは、炭素=酸素 2 重結合と陰イオンにな

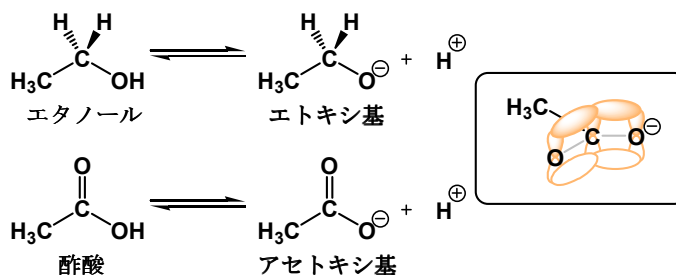


図3-10 酢酸の解離とアセトキシ陰イオンの安定化

った酸素の電子対との間の共鳴により大きく安定化します。そのため、酢酸などのカルボン酸類は比較的解離し易く、小さな pK_a を示します。それに対して、アルコール類が解離して生成するアルコキシ基ではこのような安定化の要因はほとんどありませんから、エタノールなどのアルコール類では弱い酸性しか示しません。炭素=酸素 2 重結合と陰イオンになった酸素の電子対との間の共鳴により大きく安定化しているために、カルボン酸は解離し易く比較的強い酸性を示しています。つまり、この共鳴による安定化がお酒とお酢の味の違いを引き起こしていることになります。

炭素=酸素 2 重結合の隣の炭素に水素が結合している場合にも、共鳴による安定化が同じように起こりますから、僅かながら水素陽イオンを解離します。結果として 2 重結合の隣の炭素は陰イオンとなりますから、近くにうろうろしている炭素=酸素 2 重結合に付加反応が起こり、2 分子の炭素=酸素 2 重結合化合物から炭素-炭素結合が新たに結ばれ 2 量化します。炭素=酸素 2 重結合を持つアセトアルデヒドにおいてこの反応が進行しますと、図 3-11 ようにアルドールが生成しますので、このような炭素-炭素結合の形成反応をアルドール反応と呼んでいます。水素を持った炭素が隣接して結合する炭素=酸素 2 重結合化合物であれば、アルドール反応は酸性条件でも、塩基性条件でも容易に進行します。このアルドール型の反応は極めて小さな自由エネルギー変化の容易に進行する平衡反応で、反応条件が極めて温和なため、生物体を構成する多くの物質はこの反応で生産されています。

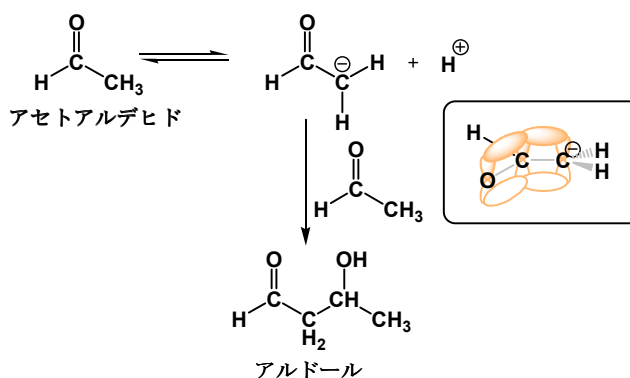


図3-11 アルドール反応の機構

二酸化炭素からブドウ糖への反応の過程でも、アルドール型の縮合反応とその逆反応が複雑に組み合わせられていることが知られています。植物中でブドウ糖が生産される時に経過すると考えられる多段階の複雑な反応過程を図 3-12 にまとめましたが、特に赤色字と赤色線で表した五炭糖に二酸化炭素が取り込まれて、三炭糖のグリセルアルデヒドの 2 分子への変化を経てブドウ糖を生成する過程を図 3-13 に示しておきます。その過程においてカルボン酸の部分が NADPH によりアルデヒドに還元されてゆきます。結局、6 分子の二酸化

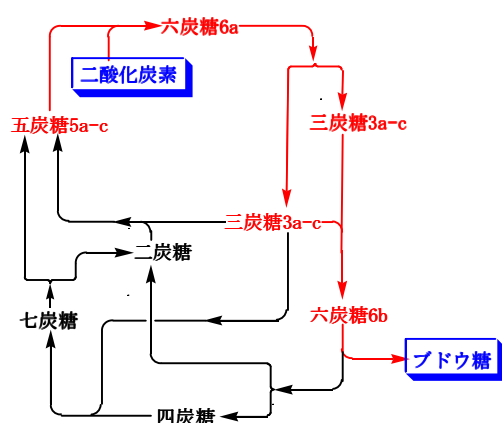


図3-12 炭酸同化反応の概略

炭素がブドウ糖に変化するためには12分子のNADPHによる還元が必要であり、全て太陽光による水の酸素への酸化反応により供給されています。

果糖やグリセルアルデヒドやブドウ糖などのホルムアルデヒドの縮合した化合物はNADPHを介して太陽からの光エネルギーを効率よく蓄えますが、

生体内では主にブドウ糖や果糖などの炭水化物として植物はエネルギーを貯蔵していますから、ブドウ糖の構造と性質を調べてみましょう。ブドウ糖は $C_6H_{12}O_6$ の分子式を持つ化合物で、通常は酸素を含む6元素からなる環の炭素上に水酸基が結合した構造をしています。その構造式から明らかなように、ブドウ糖は5本の炭素-炭素結合、5つの水酸基、7本の炭素-水素結合でできていますが、1つの炭素原子だけはブドウ糖の5つの水酸基の一つが分子内にあるアルデヒドの性質を持つ炭素=酸素2重結合に付加反応したアセタール構造をとっています。このとき6原子で構成される環構造になるため、炭素の最も安定な 109.5° の結合角を保ちながら、隣接する種々の置換基の相互反発が最小になります。一般的にアセタール構造を持つ化合物の性質を考えると不安定で脱離反応が進行すると予想されますが、ブドウ糖は同一炭素上に2つの陰イオン性の酸素が結合することによる不安定化が、6員環構造による安定化により打ち消されます。そのためブドウ糖はアセタール構造を持ちながら、極めて安定なグルコピラノースと呼ばれる構造が優先します。

ブドウ糖においては非常にアセタール型に偏ってはいますが、炭素=酸素2重結合構造とアセタール構造の間には付加反応と脱離反応の平衡が存在しますから、炭素=酸素2重結合を持つアルデヒド型との平衡が考えられ、図3-14に示すようにブドウ糖は5つの水酸基を持つ鎖状のアルデヒドと平衡状態にあります。アルデヒド部分と隣接する炭素原子を結び付けている結合は単結合ですから、自由に回転できます。アセタール型の結合がアルデヒド型に開環した後に、再び付加反応が起こってアセタール型になるときに、アルデヒド

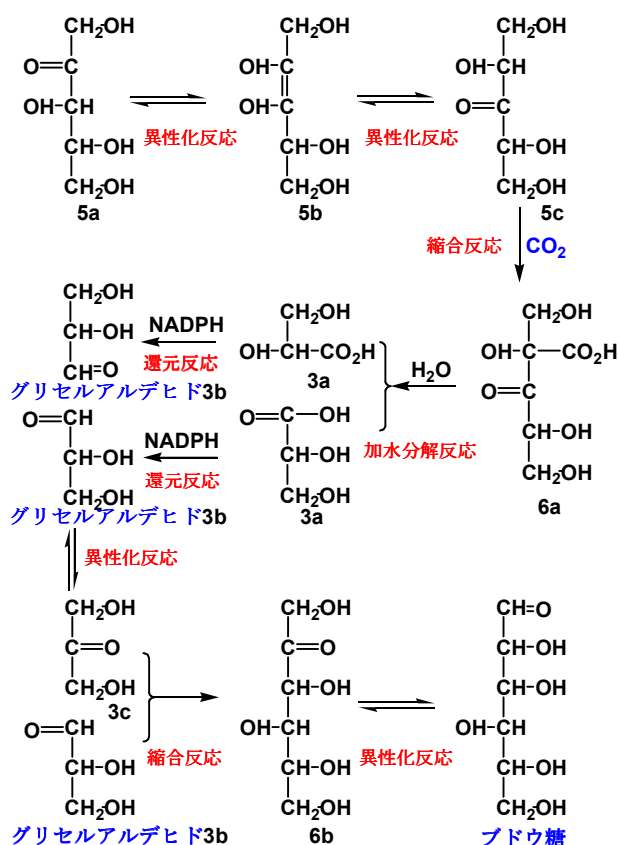


図3-13 炭酸同化反応の一部分

ド平面の右側から付加するか左側から付加するかにより2種類の化合物が生成します。アセタール部分の水酸基の結合方向による α -型と β -型の2種類のグルコピラノースが、アルデヒド型を中間に付加脱離反応で相互に平衡に存在しています。

ブドウ糖は5つの炭素原子にそれぞれ水酸基が結合していますから、何れの水酸基がアルデヒドの炭素＝酸

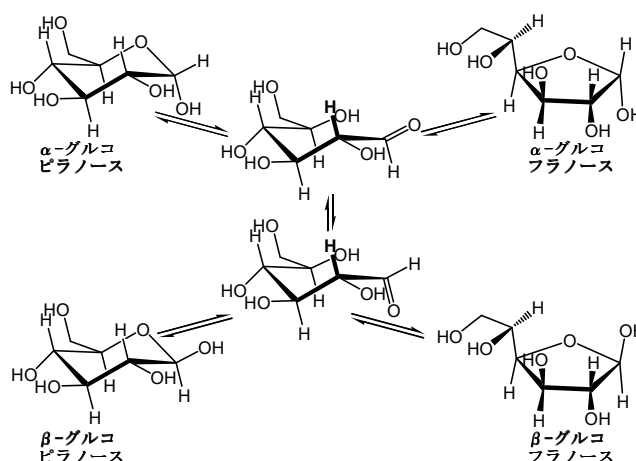


図3-14 ブドウ糖の互変異性

素 2 重結合と結合してもアセタールに変換することができます。6つの原子で構成される環状のアセタールのほかに、7つの原子、5つの原子、4つの原子、3つの原子で構成される環状のアセタールが理論上は考えられます。グルコピラノースは6つの原子で環を構成していますが、5つの原子で構成されるグルコフラノースもエネルギー的に安定で、相互に変換する異性体です。7つの原子で構成される環状のアセタールはピラノースやフラノースに比べて若干不安定なために、ブドウ糖ではほとんど確認できません。3つや4つの原子で構成される環状のアセタールは結合角が 109.5° より極端に小さくなりますから、極めて不安定な構造となり、全く存在することはありません。図3-14に示すように、ブドウ糖はアルデヒド型のほかにピラノース型とフラノース型にそれぞれ α -型と β -型の異性体があるために、合計5種類の異性体間の平衡状態にあります。中でも β -グルコピラノースが最も安定な異性体です。水溶液中ではブドウ糖の64%が β -グルコピラノース、36%が α -グルコピラノースの割合で存在しています。

植物の中では太陽の光を吸収して、水が酸化され、NADP陽イオンがNADPHまで還元されます。高い還元状態にあり高い反応性を持つこのNADPHが炭酸同化反応の一連の反応のうちでカルボン酸をアルデヒドに還元する還元剤として働き、地球上に常に広く存在している二酸化炭素が還元されて固定化されてゆきます。ホルムアルデヒドの縮合した果糖やグリセルアルデヒドやブドウ糖などがNADPHを介して太陽からの光エネルギーを効率よく蓄えますから、**なるほど**、植物はNADPHを介してブドウ糖や果糖などのホルムアルデヒドの縮合した炭水化物と呼ばれる化合物として多くの太陽からの光エネルギーを蓄えます。特にブドウ糖は6員環構造により安定化していますから、太陽からの光エネルギーを蓄える最適の物質と考えられます。

何故、飴玉を舐めると元気になる？

掃き集めた落ち葉の山の中にサツマイモを埋め込み、火を点けて焚火をすることは子供の頃の秋の楽しみの一つでした。枯葉に火を点けますと、灰色の煙を出して燃え始めますが、火が大きくなりますと次第に煙が無色になってゆきます。風がなければ煙は上に昇っ

てゆきますが、風が吹くと風上に面した部分では激しく燃え、風下に面した部分は煙が被い火は比較的穏やかにしか燃えません。焚火が燃え続きますと次第に落ち葉の山は小さくなり、小さな灰色の灰の山が残ります。木枯らしの吹く寒い時でも焚火の周りは暖かく、焼きあがったサツマイモに釣られて手の空いた人たちが自然と集まってきます。灰は燃えませんがサツマイモを食べ終わるころには枯葉がなくなり、火の勢いが小さくなって焚火は終わります。このように焚火では、落ち葉の大きな山が煙と熱を出しながら次第に小さな灰の山に変わります。

図 3-15 には暖炉の中で燃え盛る薪の写真を掲げましたが、薪に含まれる燃える成分が高温により気体になって噴き出しているために、薪からは盛んに青色や赤色の炎が上がっています。燃え続けると発生する気体は尽きますから、炭のように橙色の高温の塊となって燃焼を続けます。最後には白色の少量の灰が燃え残ります。このように高温を発し、赤色の炎を上げて燃える枯葉も薪も沢山のブドウ糖が長い鎖状に結合したセルロースと呼ばれる物質でできています。



図3-15 暖炉で燃え盛る薪

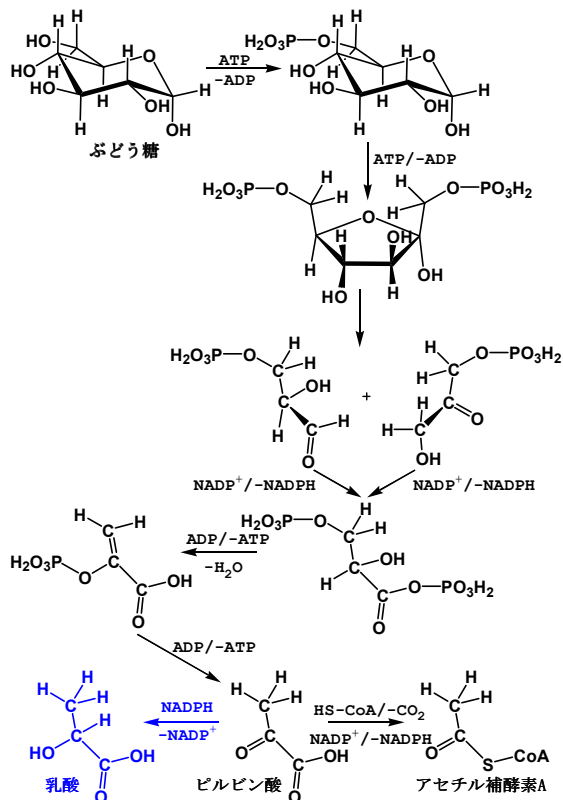
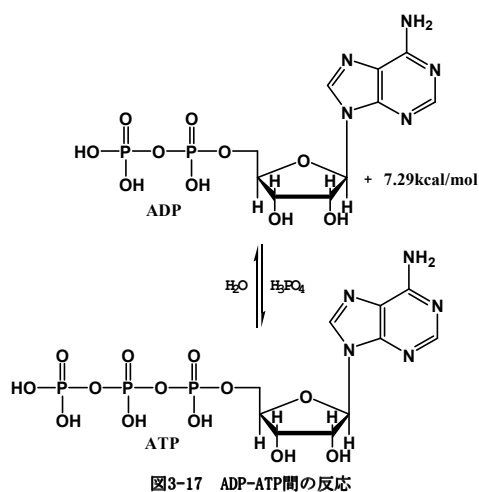
大学時代に著者が煙草を燻らせながら友人とバーでお酒を飲んでいるときに、座興で友人が角砂糖に火を点けてみろよと持ち掛けてきました。当時のバーには必ず角砂糖が置いてありましたから、マッチ 10 本ほどで試してみましたが全く燃え付きませんでした。友人は少量の煙草の灰を擦り付けてマッチ 1 本で見事に点火させ、図 3-16 のように薄暗いバーの中でユラユラと赤い炎を上げながら角砂糖を燃やしてみせました。お酒を飲みながらの座興とはかくの如きものかと大いに感心しつつ、少しのおまじないで炭素と水素と酸素の元素からなる純粋の砂糖もよく燃えることを知りました。角砂糖は砂糖をサイコロ状に固めたものですし、砂糖はブドウ糖とブドウ糖の異性体の果糖が縮合した化合物で、枯葉や薪と同じようにブドウ糖を単位とする炭水化物と呼ばれる物質の一つです。点火すれば枯葉や薪と同じように高熱を発しながらユラユラと赤い炎を上げて燃えて、炭素と水素の元素は二酸化炭素と水にそれぞれ変化してゆきます。



図3-16 角砂糖を燃やす実験

前節の「**何故**、ブドウ糖が太陽光エネルギーを蓄える？」で納得したように、植物の中では吸収された太陽の光エネルギーで水が酸化分解され、二酸化炭素がブドウ糖に変換されて、光エネルギーを蓄えます。生合成されたブドウ糖を鎖状に長く繋げてゆくことによりセルロースの形で植物は幹や枝や葉を作り、でんぷんとして栄養を芋や種子などの形で貯蔵しています。枯葉や薪や角砂糖が高温を発生し、赤色の炎を上げて燃えることから分かるように、沢山のブドウ糖が結合したセルロースや糖類やでんぷんと呼ばれる物質は効率よく蓄えた太陽光のエネルギーを酸化反応により放出します。しかし、森の木樹が生命活動を維持するためにブドウ糖を単位とするこれらの炭水化物を単に酸化すれば山火事になってしまいますし、人間がご飯を食べて消化して栄養として摂取したブドウ糖を単に酸化すれば、体温を 36°C に維持することはできず火傷してしまいます。動物も植物も複雑な酸化過程を経てブドウ糖を酸化分解しなければ、生命活動を維持するためのエネルギーとして利用することができません。地球の進化とともに進化してきた生物の体内では、ブドウ糖が異性化反応、分解反応、酸化反応などの複雑な反応経路でピルビン酸に変化し、さらにアセチル補酵素 A（アセチル-S-CoA）を形成した後に二酸化炭素に酸化分解します。生物はこのブドウ糖から二酸化炭素まで酸化する複雑な反応過程で、表 3-7 に掲げたようにブドウ糖の燃焼熱に相当する 673.0kcal/mol のエネルギーを徐々に発生させ、生命活動の維持に必要なエネルギーに利用しています。

図 3-17 に示すように ADP（アデノシン二リン酸）はリン酸との 7.29kcal/mol の吸熱的な反応により ATP（アデノシン三リン酸）に変化しますが、この反応は平衡反応ですから ATP から ADP へ戻るときに 7.29kcal/mol のエネルギーを放出します。図 3-18 に示すように 2 モルの ATP と反応してブドウ糖が ADP とブドウ糖のリン酸エステルに変化する



ときに、エネルギーを放出するとともに分解反応を活性化します。分解した 3 炭糖は NADP 陽イオンを NADPH まで還元するとともに、脱水を伴い 2 モルの ADP と反応して ATP とピルビン酸を生成します。図 3-18 に示すこの一連の反応により 1 モルのブドウ糖から 2 モルのピルビン酸を生成していますが、同時に 2 モルの ADP と NADP 陽イオンからそれぞれ 2 モルの ATP と NADPH を生成します。

生物体内では、ブドウ糖を分解して生成したピルビン酸は酵素の働きでアセトアルデヒドと二酸化炭素に分解されますが、アセトア

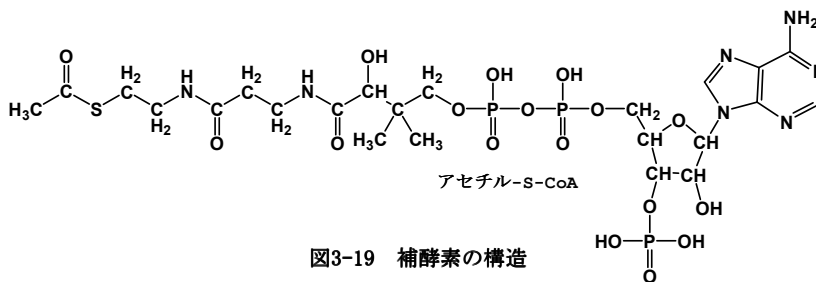


図3-19 補酵素の構造

ルデヒドは 1 モルの NADP 陽イオンにより NADPH の生成とともに酢酸に酸化され、補酵素と結合して図 3-19 に示すようなチオエステル結合を持つ複雑な構造のアセチル補酵素 A (アセチル-S-CoA) に変換されます。このアセチル補酵素 A は縮合反応を加速する働きを持っていますから、オキザロ酢酸と縮合反応をしてクエン酸を生成します。このクエン酸は脱水反応、水の付加反応、酸化反応、脱炭酸反応などを経てオキザロ酢酸に戻ります。クエン酸サイクルと呼ばれるこの一連の反応では図 3-20 に示すように、本質的にはオキザロ酢酸に酢酸が反応しますが、加えられた酢酸は度重なる酸化反応により二酸化炭素まで酸化してゆき、オキザロ酢酸が触媒として回収されます。

このクエン酸サイクルの反応では酢酸が酸化して 2 モルの二酸化炭素を生成しますが、同時に 3 モルの NADP 陽イオンと 1 モルのビタミン B₂ (FAD) がそれぞれ NADPH と還元型ビタミン B₂ (FADH₂) まで還元され、発生するエネルギーは 1 モルの ADP とリン酸を縮合させて ATP として蓄えられます。結局、ブドウ糖の分解によるピルビン酸への変化、アセチル補酵素 A への脱炭酸反応、クエン酸サイクルを経由する二酸化炭素までの分解過程を総括しますと、1 モ

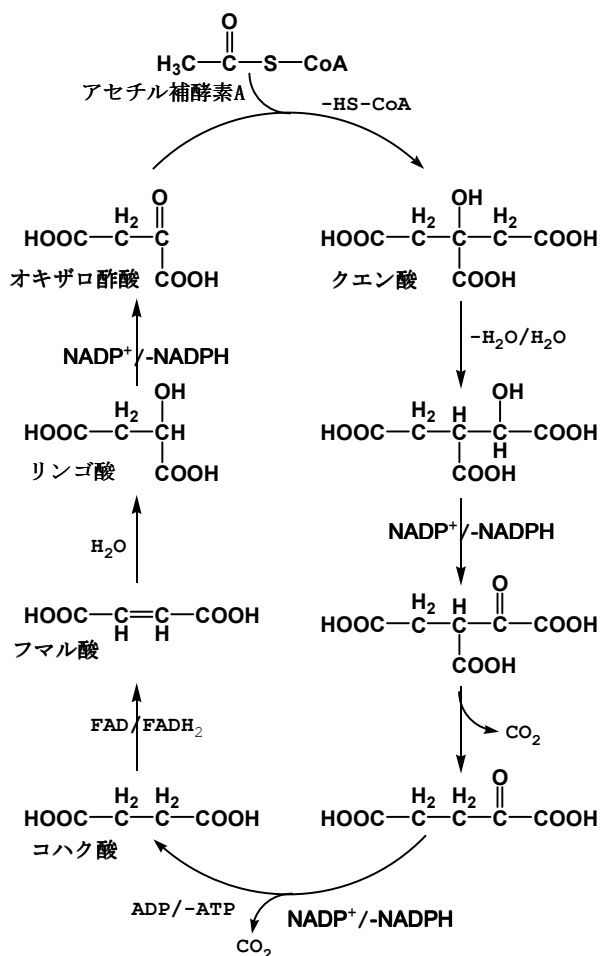


図3-20 クエン酸サイクル

ルのブドウ糖から 6 モルの二酸化炭素に酸化される過程で、4 モルの ATP と 10 モルの NADPH と 2 モルの還元型ビタミン B₂ を生成します。NADPH と還元型ビタミン B₂ はその還元反応に必要なエネルギーをそれぞれ 3 モルと 2 モルの ATP の形で含んでいますから、ブドウ糖の二酸化炭素への酸化反応で発生するエネルギーは合計 38 モルの ATP を生成することに費やされます。

ここで生成する NADPH と還元型ビタミン B₂ は還元能力を持つ物質で生体内の物質を還元しますが、NADPH の生成により 10 モルの NADP 陽イオンが消費されますから、生命活動を維持するエネルギーを供給するときには NADP 陽イオンが生体内に不足し NADPH が過剰になります。人間もでんぷんやタンパク質や脂肪を栄養として摂取し、肺から吸収した酸素による酸化分解で発生するエネルギーを利用して生きています。肺などで吸収した酸素は図 3-21 の赤字で示す還元電位を持っていますが、より小さな還元電位を持つヘモグロビンの第 1 鉄イオンは高い還元状態を示しますから、赤色の矢印で示すように第 2 鉄イオンに容易に酸化します。さらに酸化された鉄イオンはユビキノール（還元型ビタミン Q）を酸化してユビキノン（ビタミン Q）に変化させます。ユビキノンからビタミン B₂ (FAD) の酸化・還元過程を経て、NADPH から NADP 陽イオンへの変化まで酸化状態を伝達してゆきます。図 3-21 に示すように酸素分子から水への還元反応と NADPH から NADP 陽イ

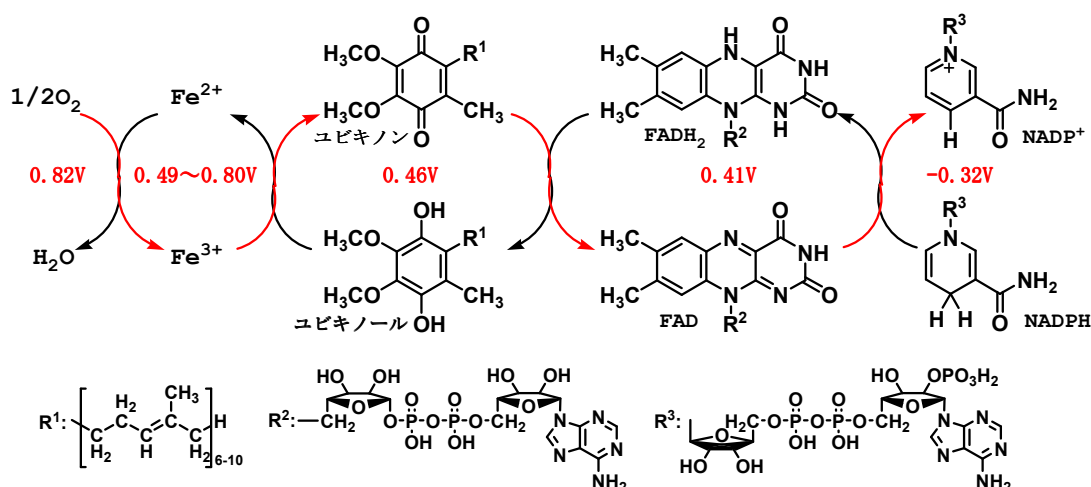


図3-21 酸素によるNADPHの酸化反応

ンへの酸化反応の還元電位と酸化電位がそれぞれ 0.82V と -0.32V ですから反応が自働的に進行します。図 3-21 に示す反応により過剰になった NADPH は酸素を水に還元して NADP 陽イオンを補給します。酸化能力を持つ NADP 陽イオンが十分に供給されない還元状態では、ピルビン酸からアセチル補酵素 A に変化する反応は進行せず、図 3-18 の青線で示すように炭素=酸素 2 重結合が NADPH により還元されて乳酸に変化します。急激な運動などで十分な酸素の供給がないまま体内で ATP を大量に必要とする場合には、酸化能力を持つ NADP 陽イオンが十分に供給されませんから、ブドウ糖が消費されて生成するピルビン酸は還元され、筋肉の中に乳酸が溜まり疲労を感じます。

ADP とリン酸から ATP を生成するために要する自由エネルギー変化は 7.29kcal/mol と見積もられていますから、ブドウ糖の分解による 38 モルの ATP の生成は生物が活力として利用しうる 277.0kcal/mol のエネルギーを生み出すことを意味しています。表 3-7 に掲げたようにブドウ糖を燃焼して 6 モルの二酸化炭素と 6 モルの水に分解するときには発生する燃焼熱は 674.0kcal/mol と見積もられていますから、生体内における極めて複雑な一連のブドウ糖の分解反応が約 41% の熱効率でなされていることになります。ちなみに、現在使用されているガソリンエンジン、ディーゼルエンジン、火力発電、軽水炉型原子力発電の熱効率はそれぞれ 20~30、28~34、41.8、34% と報告されています。発電の熱効率が発電機の出力部での値であり、長い送電の間の熱効率の低下や、エネルギーの需要に応じた出力制御などを考えると、この生物体内のエネルギー変換は驚異的な機構と考えられます。

植物はブドウ糖を鎖状に長く繋げるによりセルロースの形で幹や枝や葉を作り、でんぷんとして栄養を芋や種子などの形で貯蔵しています。人間はセルロースを直接消化する機構を持ち合わせていませんから、バラバラにブドウ糖に加水分解することが出来ませんが、米や麦や芋などのでんぷんや砂糖を食べ物として摂取し、消化器官の中で消化酵素の助けを借りてブドウ糖に分解し、腸から体内に吸収しています。栄養として吸収されたブドウ糖は赤血球に結合したタンパク質に包み込まれ、脳や筋肉などのエネルギーを必要とする器官まで赤血球と共に配送されます。配送先でブドウ糖は酸化されて、還元能力を持つ NADPH や高い化学エネルギーを内蔵する ATP を生成します。このようにして生成した NADPH は還元反応により生命活動に必要な種々の物質を生成しますし、過剰になった NADPH は肺から体内に吸収した酸素を水に還元して NADP 陽イオンとして回収します。このように NADP 陽イオンと NADPH は生物体内で水の酸化分解で生まれた還元する能力や酸素分子の持つ酸化する能力を生体内の各所へ伝達する役目を担っていますし、ATP は体内の各器官が支障なく機能するためのエネルギーを配送する運び屋の働きをします。

このようにブドウ糖から二酸化炭素への酸化により発生するエネルギーを利用する人間は、大気に約 20% 含まれている酸素を酸化剤として吸い込み、太陽のエネルギーを蓄えたブドウ糖を二酸化炭素へ酸化分解して、二酸化炭素を排出する呼吸をしています。なるほど、容易にブドウ糖に変換する砂糖や果糖を多く含むチョコレートや飴玉は人間をはじめ多くの動物にとって最も即効性のある活力の源として働きます。

4. タンパク質にまつわる何故を化学する

何故、タンパク質の構成単位は α -アミノ酸？

人間の身体を維持するための非常に多種多様な物質や、生命活動を維持するために多岐にわたり必要なエネルギーは水を溶媒とする体内の反応条件で進行する化学反応により調達されなければなりません。水に溶け易い物質同士は水の中で容易に出会いの反応をしますが、水に溶け難い物質は出会いの反応が遅くなりますから、生命の維持に必要な物質の原料は水に溶け易くしなければなりません。しかも、生物が水に溶ける素材で出来ているとすれば、魚や海草は水の中で溶けて生物の組織を失ってしまいますし、人間は海水浴もお風呂も諦めなければなりません。そのため、人間の生命を維持するための非常に多種多様な物質は水に溶ける物質を原料とする化学反応で生成する水に溶けない物質でなければなりません。その反応温度が 36.5°C の極めて温和な条件で極めて効率的に生成されなければなりません。その上、新陳代謝や他の器官への転用などの必要に応じた効率的な変性の反応も必要ですから、これらの多種多様な物質を生成する反応は水を溶媒とする僅かな反応条件の違いにより生成にも分解にも進行する可逆平衡反応でなければなりません。

表 2-4 に掲げたように水に対して大きな溶解度を示すカルボン酸とアミン類がアミド類を生成する反応は表 2-5 に掲げたように約 10kcal/mol の発熱反応で進行します。逆にアミド類の加水分解は約 10kcal/mol の吸熱反応ですからアミド類は比較的安定に存在しますが、溶媒の水の中の反応ですから衝突の機会が多くなり僅かな反応条件の違いにより加水分解も進行します。このようにして生成するアミド類は水に対する水素結合が小さいために水に対して小さな溶解度を示しています。

先に「何故、 $\text{C}=\text{O}$ 結合への付加反応と脱離反応？」の節でも多少触れましたが、アミノ酸は親水性のカルボン酸の部分とアミノ基の部分を分子の中に併せ持っていますから水に溶けやすい性質を示します。しかも、アミド類はカルボン酸とアミン類から発熱反応で容易に生成しますから、アミノ酸もそれらの部分が互いに結ばれて容易にアミド類を生成します。2つの α -アミノ酸がアミド結合 ($-\text{CO}-\text{NH}-$) で結ばれますと、生成するアミド類は分子の末端にまだカルボン酸とアミノ基の部分を持っています。同じように、3つのアミノ酸、4つのアミノ酸がアミド結合で結ばれても末端には常にカルボン酸とアミノ基の部分が残ります。言い換えれば、 α -アミノ酸は幾つでもペプチド結合と呼ばれるアミド結合により連続的に鎖状に結合でき、タンパク質と呼ばれる無限に近い種類のアミド類の存在が可能になります。アミノ酸は親水性のカルボン酸の部分とアミノ基の部分を分子の中に併せ持っているため水に良く溶けますが、アミノ酸が長く鎖状に結ばれたアミド類では分子内の親水性の部分の割合が減少し、あまり親水性の性質を示さないアミド結合が増加しますから、水に対する溶解度は極端に小さくなります。

アミノ基の部分とカルボン酸の部分を繋ぐ炭素の鎖の部分の長さの短いものからカルバミン酸、 α -アミノ酸、 β -アミノ酸、 γ -アミノ酸、 δ -アミノ酸、 ϵ -アミノ酸……などの

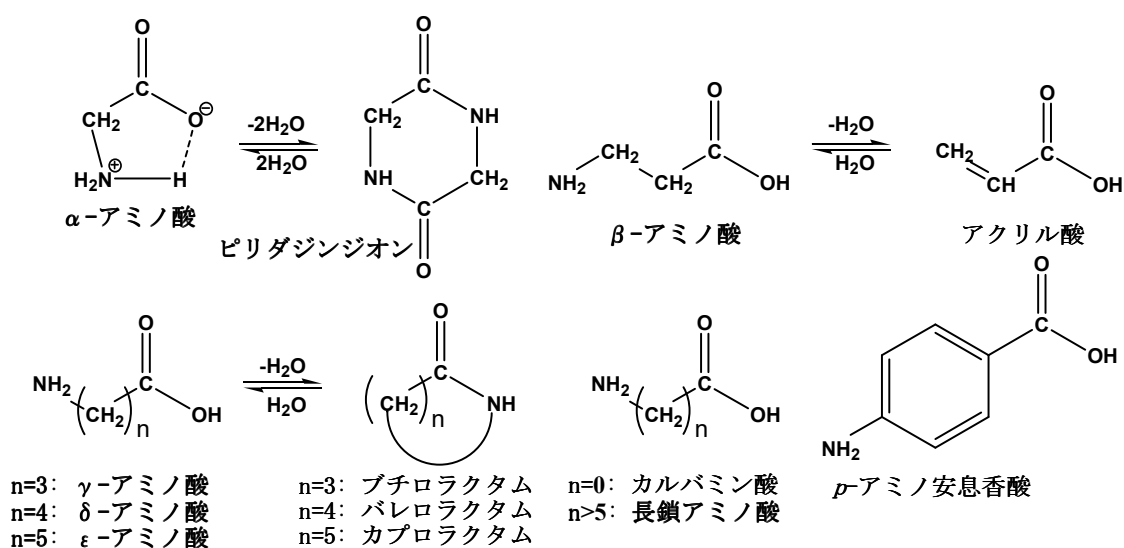


図4-1 各種アミノ酸の構造

鎖状アミノ酸のほかに、2つの部分をベンゼン環で繋いだアミノ安息香酸もアミノ酸として図 4-1 に掲げたように考えられます。これらアミノ酸類の中でアミノ基の部分とカルボン酸の部分とが直接結合したカルバミン酸はアンモニアと二酸化炭素に容易に分解してしまい安定には存在しませんから、アミド類の原料として不適当と考えられます。アミノ基の部分とカルボン酸の部分の間に 2 つの炭素原子が挟まった β-アミノ酸がカルボン酸の隣の炭素原子に水素原子が結合している場合には炭素＝酸素 2 重結合との共鳴による安定化が起こりますから、僅かながらその水素原子を陽イオンとして解離して炭素原子上が若干陰イオン性を示します。そのため、β-アミノ酸は酸性や塩基性の条件下でアミノ基の部分の脱離反応が容易に進行しますから比較的に不安定で、その β-アミノ酸がアミド結合で結ばれても脱離反応が進行して分解しますから安定な鎖状アミド類として存在するとは考えられません。

アミノ基の部分とカルボン酸の部分の間に 3 つあるいは 4 つの炭素原子が挟まった γ-アミノ酸と δ-アミノ酸はアミノ基の部分とカルボン酸の部分とがアミド結合の生成に適した距離に存在しますから、分子内でアミド結合して環状アミド類（ラクタム類）を容易に生成して安定化します。そのため、2 分子以上の γ-アミノ酸あるいは δ-アミノ酸が分子間でアミド結合した鎖状アミド類を生成するには困難が伴います。アミノ基の部分とカルボン酸の部分の間に 5 つ以上の炭素原子が挟まった ε-アミノ酸などの長鎖アミノ酸や 2 つの部分をベンゼン環で繋いだアミノ安息香酸は水と水素結合しない炭素部分の割合が大きくなるために、アミノ酸ですがあまり水溶性を期待できません。このように多くのアミノ酸類は不安定性や水に対する難溶性を示していますから、人間をはじめとする生物は生命を維持するための非常に多種多様な物質を調製する水を溶媒とする反応の原料として利用できないアミノ酸と考えられます。

炭化水素などの非水性の溶媒中では α-アミノ酸は鎖状にアミド化するよりも容易に 2 量化してピリダジンジオンを生成します。しかし、α-アミノ酸はアミノ基の部分とカルボン酸の部分とが適当な位置に近接していますから、水の中では分子内の酸・塩基中和反応によ

りアミノ基の部分がアンモニウムイオンにカルボン酸の部分がカルボン酸陰イオンになる両性イオンの状態で安定に存在して水に溶けます。そのために水の中では環状に2量化することなく沢山の α -アミノ酸は鎖状にアミド化してタンパク質を形成します。生物は水を溶媒にして α -アミノ酸のアミド類を生合成していますから、羊毛も絹の繊維も α -アミノ酸を構成単位として長く繋ぎ合わさって高分子化合物を形作っています。

牛肉のタンパク質も豚肉のタンパク質も大豆のタンパク質も全て α -アミノ酸がアミド結合で鎖状に結ばれた構造をしています。それぞれの生物の特性やその生物の各器官の果たす役割の違いから、それらを構成するタンパク質の性質や性能が異なっています。牛肉は牛の筋肉ですから強い繊維の性質を持っており、牛乳にふくまれるタンパク質のカゼインは子牛に必要な脂肪分を水に懸濁させる界面活性剤の性質を示し乳化剤の働きをしています。骨と骨の間で衝撃を和らげる役目をする軟骨や細くて極めて強い張力を必要とする腱や靱帯やしなやかで伸縮性に富みしかも強靱な性質を必要とする皮膚や頭髮などもタンパク質で構成されています。人間は種々のタンパク質を栄養として食べ、胃の中で消化酵素の助けを借りて全てアミノ酸に分解しています。体内で起こる種々の化学反応を温和な条件で効率よく進行させる消化酵素などの各種の酵素は触媒の働きを示すように特異な構造を持つタンパク質です。しかも、タンパク質でできている胃や腸の中でタンパク質を効率よく消化する反応が進行していますから、栄養としてのタンパク質と胃や腸のタンパク質は共食いの関係です。

α -アミノ酸、 β -アミノ酸、 γ -アミノ酸、 δ -アミノ酸、 ϵ -アミノ酸……などの種々のアミノ酸の中で水の中に溶け易く安定な α -アミノ酸でタンパク質はできていますが、こ

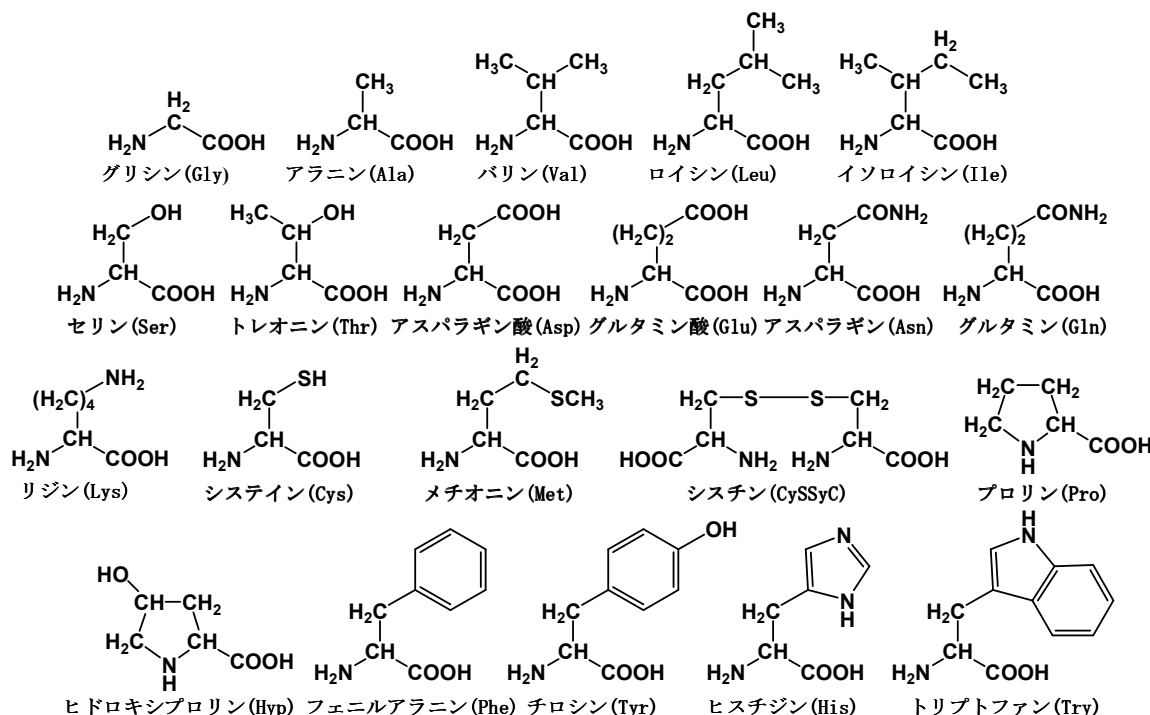


図4-2 生体内のアミノ酸の構造

のような各器官の特性に対応する特異な性能や性質を示すタンパク質は、アミノ基の部分とカルボン酸の部分をつなぐ炭素原子に種々の原子団が結合した α -アミノ酸で適宜構成されています。実際、人間をはじめすべての生物に関与しているタンパク質を構成する α -アミノ酸は図 4-2 に掲げるようにアミノ基の部分とカルボン酸の部分をつなぐ炭素原子上に親水性を持たず嵩高さの異なる炭化水素の原子団や、親水性のアルコール性の原子団や、酸性や塩基性を示す原子団や、酸化性や還元性を示す原子団など種々の原子団が結合した約 20 種類の α -アミノ酸に限られています。

親水性のカルボン酸の部分とアミノ基の部分を分子の中に併せ持つアミノ酸は、これらのカルボン酸の部分とアミノ基の部分の間でアミド化反応が進行するために生命活動を維持する材質としてきわめて適していると思われます。このアミノ酸としては α -アミノ酸、 β -アミノ酸、 γ -アミノ酸、 δ -アミノ酸、 ϵ -アミノ酸……などの種々考えられますが、水の中に溶け易く安定な α -アミノ酸がタンパク質の構成単位として適していると考えられます。**なるほど**、人間をはじめすべての生物に関与しているタンパク質はアミノ基の部分とカルボン酸の部分をつなぐ炭素原子上に種々の原子団が結合した約 20 種類の α -アミノ酸により構成されています。しかし、タンパク質のようにアミド結合で長く鎖状に結ばれた物質を人工的に合成して利用するときには必ずしも α -アミノ酸は最適な構成単位とはなりません。

水以外の溶媒中では α -アミノ酸は環状に 2 量化して安定なピリダジンジオンを容易に生成しますから、工業的に高分子化合物へアミド結合で繋ぎ合わせてゆくことは容易でありません。工業的に β -アミノ酸は素材としても高分子物質としても比較的に不安定で、長い高分子物質を合成するためには利用し難いと思われます。素材となる γ -アミノ酸や δ -アミノ酸や ϵ -アミノ酸は分子内で容易に脱水環化して、ラクタム化合物に変化します。特に γ -アミノ酸と δ -アミノ酸は高分子物質を形作るよりもエネルギー的に安定な環状の物質に容易に変化してしまいます。アミノ基の部分とカルボン酸の部分の 2 つの部分をつなぐ炭素鎖が 5 つの ϵ -アミノ酸も環状アミド（ラクタム）を形成しますが、比較的不安定ですから高温では開環して分子間のアミド結合を形成して高分子物質を生成しますので、この反応で工業的に 6-ナイロンと呼ばれるプラスチックを製造しています。この 6-ナイロンははじめ同様に合成された種々のナイロンは約 50℃にガラス転移点、約 240℃に軟化点を持っていますから、室温付近では結晶化することができずにガラス状態を保ちます。このような熱的性質を利用してナイロンを加熱熔融し、細いノズルから押し出すことにより絹の繊維のような細く長い繊維に変形して急冷します。

この操作によりナイロンは細くて長い光沢のある繊維となり、ガラス状態のまま固化しますからしなやかな塑性の性質を示します。このナイロンの繊維の力学的性質を絹や再生繊維と比較しますと、ナイロンの繊維は再生繊維より格段に優れた力学的性質を示し、絹の繊維よりも軽くて引っ張り強さに優れています。また、ナイロンの繊維は弾性率が絹の繊維に比較してかなり小さな値を示しており、外からの力に対して変形し易いことを意味していま

すが、水に対する親和性が乏しく、吸湿性に欠けますから摩擦により静電気を帯電し易い欠点を持っています。アミノ基の部分とカルボン酸の部分の2つの部分を繋ぐ炭素鎖が6つ以上の長い長鎖アミノ酸では性質の変化に比較して原料の価格が割り高になりますから、長い分子を調製するためのアミド結合を持つ高分子化合物の素材として適当とは思えません。アミノ安息香酸を単位とする高分子物質は剛直になり柔軟性に欠けるために、衣服の繊維としてあまり適していないと思われます。

何故、動物はアミノ酸を使い回している？

先に「何故、タンパク質の構成単位は α -アミノ酸？」の節でも触れましたが、 α -アミノ酸は親水性のカルボン酸の部分とアミノ基の部分を分子の中に併せ持っていますから、これらのカルボン酸の部分とアミノ基の部分の間でアミド化反応が進行します。2つの α -アミノ酸がアミド結合（-CO-NH-）で結ばれますと、生成するアミド類は分子の末端にまだカルボン酸の部分とアミノ基の部分を持っています。同じように、3つの α -アミノ酸、4つの α -アミノ酸がアミド結合で結ばれても末端には常にカルボン酸とアミノ基の部分が残りますから、 α -アミノ酸は幾つでもペプチド結合と呼ばれるアミド結合により連続的に鎖状に結合でき、タンパク質と呼ばれる無限に近い種類のアミド類の存在が可能になります。このアミド化反応は約 10kcal/mol の発熱反応ですから、逆反応の加水分解は室温の純粋な水の中でタンパク質が半分になるまで進行するには 300 年以上も掛かります。温度を上げて水中でぐつぐつ煮れば多少は反応の時間が短縮されますが、それでも实际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、水素陽イオンあるいは水

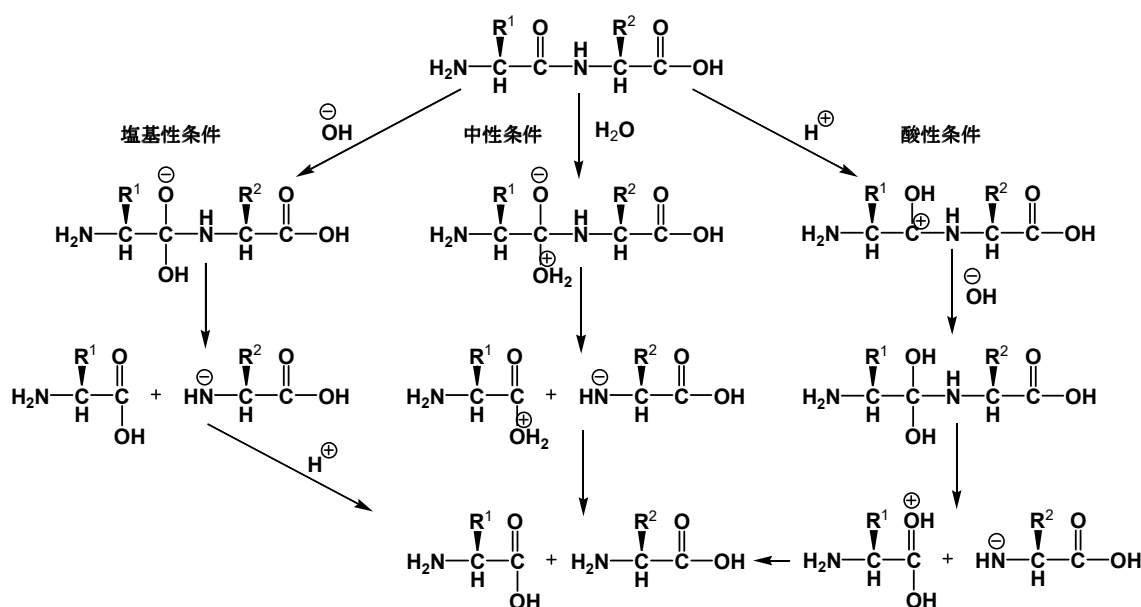


図4-3 ペプチド結合の加水分解

酸イオンが触媒になって図 4-3 に示すように水が関与して水に溶ける α -アミノ酸へタンパク質の加水分解が飛躍的に加速されます。

このようにして水を溶媒にしてタンパク質を煮ていると約20種類の α -アミノ酸に分解することから、タンパク質は多くの α -アミノ酸がペプチド結合で鎖状に結合した構造の物質であると裏付けされます。これらの α -アミノ酸が2つ結合して出来る可能なアミド類は20 x 20 種の組み合わせとなり、 n 個の α -アミノ酸が鎖状に結合するときの組み合わせは 20^n 種となります。 n が1000以上の大きな数字であれば無限に近いその組み合わせとなりますから、 α -アミノ酸はわずかに20種類に限られていますが、無限に近い種類のタンパク質の存在が可能でそれぞれ固有の性質を示していると思われます。

胃の中はかなり強い酸性になっていますから、タンパク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、人間はタンパク質を食べて36.5℃の反応温度条件で半日ほどの間に完全に消化して加水分解生成物の 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、タンパク質の 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 -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次元的な分子の構造が最もよく研究されている消化酵素で、食物のタンパク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タンパク質の鎖の絡まりあった形を図4-4にリボンの塊のように示しましたが、これによりますとタンパク質の鎖により大きな口を開けた形の分子になっています。このキモトリプシンの口の中には、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。タンパク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アミド結合の酸素原子に与えますから、図4-3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タンパク質が口に入る速さに依存し非常に早く進行します。

このようにキモトリプシンの小さな口の中では、決まった位置に歯や舌のように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、 α -アミノ酸の形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

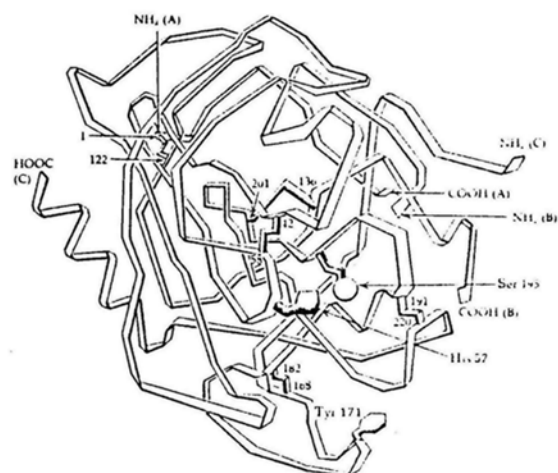


図4-4 キモトリプシンの構造

することもできません。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構造をしています。このようにキモトリプシンをはじめとする消化酵素とタンパク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。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、タンパク質を食べて半日ほどの間に完全に α -アミノ酸に消化します。種々の α -アミノ酸は水溶性ですから、腸から体内に取り込まれて血管を通して筋肉や皮膚や内臓などの各器官に分配され、それぞれの器官で種々の加水分解酵素やペプチダーゼにより必要なタンパク質に再構成されます。

他の生物が調達したタンパク質を加水分解とアミド化の反応により α -アミノ酸を使い回してゆく機構は人間だけに限られたものではなく、多くの動物や微生物もタンパク質を α -アミノ酸に加水分解して体内に吸収して、生物の各器官に必要なタンパク質を再構成して生命活動を維持しています。このように生体内にはタンパク質と α -アミノ酸の間を容易に相互変換する機構があり、多くの場合にタンパク質にはわずかながら α -アミノ酸が含まれています。**なるほど**、人間をはじめ多くの動物はタンパク質を体内に取り込み、分解と吸収と再構成の過程により α -アミノ酸を使い回して生命活動に必要なタンパク質を作り出しています。

何故、植物はアミノ酸を自給自足できる？

先の「何故、動物はアミノ酸を使い回している？」の節で**なるほど**と納得したように、人間をはじめ多くの動物は動き回って得た種々の食べ物を消化器官でアミノ酸やブドウ糖や脂肪酸やグリセリンに加水分解して栄養として取り込み、生命の維持と種の保存のために費やしています。しかし、植物はほとんど動き回りませんから、生命の維持と種の保存のための栄養を大気中と地中から得られる原料で自給自足しなければなりません。第3章で取り上げましたように、多くの植物は太陽の光エネルギーにより地中から吸い上げた水と大気中から取り

込む二酸化炭素から光合成によりブドウ糖を生成しており、このブドウ糖を酵素や補酵素の働きで糖の解糖反応と呼ばれる複雑な反応により再び二酸化炭素まで酸化してゆき、そのときに発生する反応

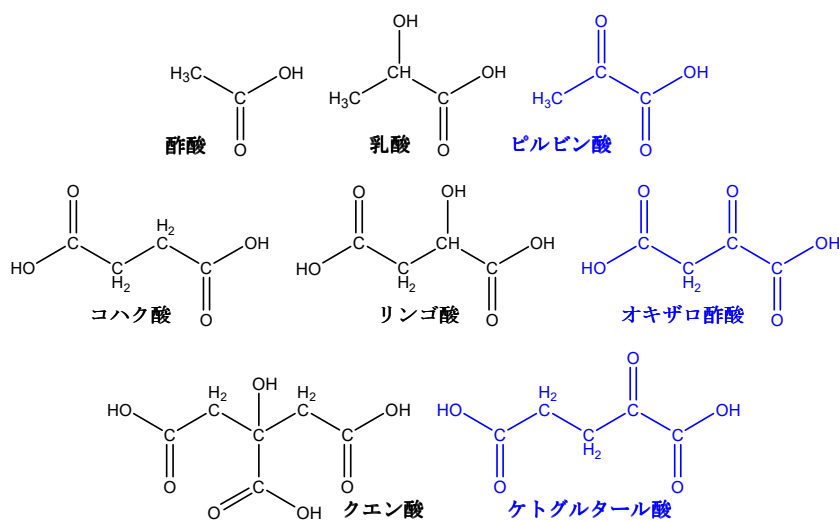
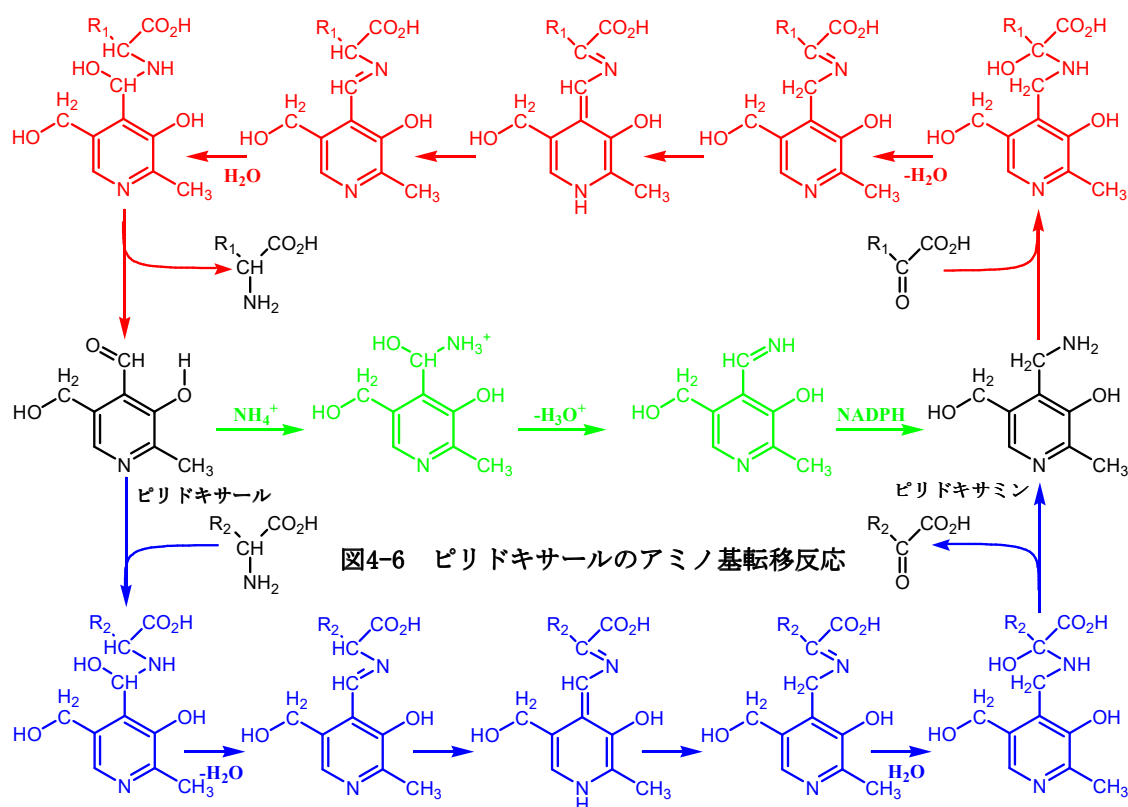


図4-5 解糖反応の反応中間物質

熱を効率的に生命維持のための活力にしています。この解糖反応の過程は種々の反応が多段階で組み合わせられており、多くのカルボン酸類やアルコール類が反応中間物質として関与しています。ブドウ糖の解糖反応の過程で生成する種々の反応中間物質の中で、図 4-5 に示す青色で色分けしたカルボン酸の部分にカルボニル基（C=O 原子団）が隣接した部分構造を持つケトカルボン酸と、地中から取り込まれるアンモニウムイオンが反応してアミノ酸が作られています。このアミノ酸からプロテアーゼなどの酵素により必要とするタンパク質を自給自足しています。

ピリドキサルが補酵素として結合したアミノ基転移酵素は多くの α -アミノ酸で構成されているタンパク質で補酵素に近接した位置にケトカルボン酸を取り込みます。補酵素のピリドキサルは地中から取り込まれるアンモニウムイオンと図 4-6 の緑色で色分けしたような脱水反応と還元反応の経路でピリドキサミンに変化します。タンパク質がキモトリプシンに取り込まれるようにアミノ基転移酵素に取り込まれたケトカルボン酸のカルボニル基がピリドキサミンとの間で、図 4-6 の赤色で色分けした脱水反応と加水分解反応の経路でアミノ基（NH₂）を転移させ、アミノ酸を生成するとともにピリドキサルを再生するビタミン B₆ の働きをします。このアミノ基の転移反応は可逆反応ですから、図 4-6 の青色で色分けした経路を経てアミノ酸などのアミノ基がピリドキサルへ転移する反応も進行し、ケトカルボン酸などのカルボニル化合物とピリドキサミンを再生します。

例えば、地中に含まれるアンモニウムイオンはピリドキサルと図 4-6 の緑色で示す反応経路でピリドキサミンのアミノ基として取り込まれますが、このピリドキサミンがブド



ウ糖の解糖反応の過程で生成するケトグルタル酸やピルビン酸やオキザロ酢酸との図4-6の赤色で示すアミノ基転移反応を経て、対応するグルタミン酸やアラニンやアスパラギン酸を生成します。アミノ酸の生成の鍵物質となるピリドキサミンはアンモニウムイオン以外に、グルタミン酸などの α -アミノ酸とピリドキサルからも図4-6の青色で示すアミノ基転移反応によりピリドキサミンが再生します。このような生物体内での α -アミノ酸の生合成において、多くの α -アミノ酸で構成されたタンパク質のアミノ基転移酵素は補酵素ピリドキサミンと結合していますから、アミノ基転移酵素に一定の位置関係を保ちつつ捕捉されたケトカルボン酸へ近接した位置にあるピリドキサミンからアミノ基転移反応が進行します。

ピリドキサルはアンモニウムイオンと縮合反応した後に還元反応してピリドキサミンに変化しますが、そのピリドキサミンは炭素=酸素 2 重結合にアミノ基 (NH_2) を転移してピロドキサルを再生しますから、ピリドキサルは可逆的にアミノ基を転移させるビタミン B_6 の働きをする補酵素です。ピリドキサルが補酵素として結合したアミノ基転移酵素は多くのアミノ酸で構成されているタンパク質で補酵素に近接した位置にケトカルボン酸を取り込みます。補酵素のピリドキサルは地中に含まれるアンモニウムイオンと反応してピリドキサミンに変化し、アミノ基転移酵素に取り込まれたケトカルボン酸のカルボニル基との間でアミノ基を転移させてアミノ酸を生成するとともにピリドキサルを再生します。**なるほど**、アンモニウムイオンを含む物質は植物にとって欠くことのできない三大肥料の一つであり、植物はアミノ基転移酵素の働きでタンパク質を自給自足しています。動物も同じようにアミノ基転移酵素を持っていますから、牛肉に含まれるタンパク質でも大豆に含まれるタンパク質でも、栄養として体内に取り込まれた α -アミノ酸はアミノ基転移反応により不要な α -アミノ酸から必要な α -アミノ酸に変えられて生命活動の維持に必要なタンパク質を作っています。

何故、生物を構成するアミノ酸は全て S-型？

万物の持つ多様な形態や変化や運動は上下、左右、前後の3つの次元で規定されますから、同じ形態や挙動を持つ2つ以上の物は互いに3つの次元がすべて同じになります。これに対して位置関係においても変化や運動の関係においても、2つの次元が互いに同じで、残りの1つの次元が鏡に映した像のように対称的で互いに真逆なものはすべてエナンチオマー（鏡像）の関係にあると考えられ、多くの場合に同じ性質や挙動を示しますが、時として異なる性質や挙動を示す異質なものです。

地球上では常に地球の重心に向かって重力が働いていますから、起き上がり小法師などのように動いているあらゆる物はその重心が最も下になる傾向を持って最終的に静止します。サイコロは文明の発祥とほぼ同時期に発明された立方体（正6面体）



図4-7 エナンチオマーの関係にある2種のサイコロ

の各表面に 1 から 6 までの数字あるいは目が上下、前後、左右の表面にそれぞれ合計 7 になるように刻印された小道具です。上面と前面がそれぞれ 1 と 2 の場合には下面と背面がそれぞれ 6 と 5 のように対応し、残りの左右 2 面が 3 と 4 になります。図 4-7 に示すように左面が 3 で右面が 4 のもの（図 4-7、左図）と左面が 4 で右面が 3 のもの（図 4-7、右図）はサイコロの決まりに則っていますが、2 つの次元が互いに同じ位置関係で残りの 1 つの次元が対称的で真逆になる位置関係ですから、エナンチオマーの関係にある異なる形態の 2 種のサイコロと考えられます。これらのサイコロも地球上では重心がより下になるように転がりますから、サイコロの重心が厳密に立方体の中心に位置すれば、互いにエナンチオマーの関係にある 2 種のサイコロはそれぞれ正しく 1~6 の乱数を発生する性質を示します。この正しく 1~6 の乱数を発生するサイコロの特性により、複数のサイコロを使いそれぞれの目の出方で偶然を楽しむ遊びがあります。丁半賭博は 2 つのサイコロの目の数の和が偶数（丁）か奇数（半）かを予想する遊びで、イカサマ賭博を別にすれば完全に運と偶然を楽しむものですが、エナンチオマーの関係にある 2 種の異なる形態を持っているにもかかわらず両者が特別な配慮も区別もされることなく実際に用いられています。

指先が右に来るように腕を伸ばし、手の甲が手前になるように壁に手を置きますと、左手は腕から時計が回る方向に小指、薬指、中指、人差し指、親指の順に並びます。図 4-8 の左上が結婚指輪を嵌めた著者の左手を写した写真で、中央の線より右側は鏡に映った左手の鏡像ですから、腕から時計とは反対回りの方向に小指、薬指、中指、人差し指、親指の順に並んで左手の対となり互いにエナンチオマーの関係にあります。これに対して、著者の右手は腕から時計とは反対回りの方向に小指、薬指、中指、人差し指、親指の順に並んでいますから、腕から反対回りの方向に小指、薬指、中指、人差し指、親指の順に並んだ左手の鏡像と全く同じです。このことから、指輪の有無を除けば右手と左手もエナンチオマーの関係にあると考えることが出来ます。エナンチオマーの関係にある右手と左手は腕と 5 本の指の並び方が逆方向ですから、如何に位置を変えても指の順番が同じになりません。また、指の順番を同じにしますと手のひらが合わさってしまい手のひらと手の甲の向きが逆になってしまいます。



図4-8 両手のエナンチオマー

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

対応していません。

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

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

「何故、タンパク質の構成単位は α -アミノ酸？」の節で**なるほど**と納得したように人間をはじめすべての生物に関与しているタンパク質を構成する α -アミノ酸は図 4-2 に掲げられるようにアミノ基の部分とカルボン酸の部分を結ぶ炭素原子上に親水性を持たず嵩高さの異なる炭化水素の原子団や、親水性のアルコール性の原子団や、酸性や塩基性を示す原子団や、酸化性や還元性を示す原子団など種々の原子団が 1 つだけ結合した約 20 種類の α -アミノ酸に限られています。炭素原子は互いに 3 次元的に等間隔になるような方向の 4 個の原子とそれぞれ共有結合します。そのような 3 次元的に等間隔な 4 方向は正 3 角形で 4 面をなす正 4 面体の重心からの各頂点の方向ですから、中心原子を正 4 面体の重心に置くときに各頂点に他の 4 個の原子が結合した構造と考えることができ、その結合角は 109.5° となります。タンパク質の構成単位となる 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とカルボン酸の原子団のほかに、メチル基(CH_3)やヒドロキシメチル基 (CH_2OH) などの種々の原子団が結合しています。このようにすべて異なる 4 つの原子や原子団が中心となる炭素原子に結合するときには、分子をどのような位置においても 3 次元的に前後と上下と左右が異なってきますから、エナンチオマーの関係が生じてしまい 2 種類の分子が存在します。

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形を平面状の紙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、中心炭素原子にメチル基 (CH_3) の結合したエナンチオマーの関係にある2種のアラニ

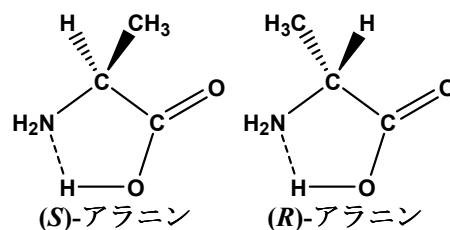


図4-9 鏡像関係の2種のアラニン

ンは図 4-9 のように示すことができます。この図では中心炭素とアミノ基の部分とカルボン酸の部分と同じ平面になるように示しましたので、2 種のアラニンは必然的にメチル基と水素原子が紙面の前後に位置します。命名法の規定に従いますと水素原子がこの図の後方に遠のいたものは(S)-型、前方に近付いたものは(R)-型と命名されます。

先の「何故、植物はアミノ酸を自給自足できる？」の節で説明しましたが、植物はブドウ糖の解糖反応の過程で生成するピルビン酸などの種々のケトカルボン酸がアミノ基転移酵素に取り込まれ、図 4-6 に示す経路で補酵素のピリドキサールの働きで地中に含まれるアンモニウムイオンと反応して α -アミノ酸が生合成されています。動物も同じようにアミノ基転移酵素を持っていますから、栄養として体内に取り込まれた α -アミノ酸はアミノ基転移反応により不要な α -アミノ酸から必要な α -アミノ酸に作り替えられています。さらに生合成された α -アミノ酸からプロテアーゼなどの酵素により全ての生物は生命活動の維持に必要とするタンパク質を創り出しています。

消化酵素のキモトリプシンと同じように、アミノ基転移酵素は α -アミノ酸の連なったタンパク質の鎖が絡まり大きな口を開けた形の分子になっており、種々のケトカルボン酸や α -アミノ酸が口をあけたこの穴の中に取り込まれ、歯や舌のように非常に反応し易い位置に結合している補酵素のピリドキサールがアミノ基転移反応を進行させて、対応する α -アミノ酸を合成しています。このときケトカルボン酸や α -アミノ酸などの原料がアミノ基転移酵素に選択的に取り込まれ、最も適した位置にある補酵素が反応に関与する関係は精巧にできた鍵と鍵穴のような関係にありますから、反応は原料が穴に入る速さに依存し非常に早く進行します。もし、この穴が変形し易い流動的な形や構造では原料と補酵素の最適な位置関係を作ることができませんから、アミノ基転移酵素は非常に精巧で堅固な形や構造を維持していなければなりません。

エナンチオマーの関係にある物質や組織に対しては異なる相互作用を示すことがエナンチオマーの関係にある1 対の物質や組織の特性ですから、エナンチオマーの関係にある α -アミノ酸が鎖状に結合して連なったタンパク質は当然エナンチオマー同士の異なる相互作用が生じます。アミノ基転移酵素は反応に最適な形や構造を維持していなければなりません、(S)-型と(R)-型の2 種の α -アミノ酸が混ざって結合した場合にはその混ざり方によりそれぞれ異なる分子の形と性質を示しますから、合理的にはアミノ基転移酵素を構成する多くの α -アミノ酸は(S)-型か(R)-型のどちらか一方の構造に統一されると考えられます。その上、アミノ基転移酵素の働きで生成する α -アミノ酸が次世代のアミノ基転移酵素

を構成しますから、アミノ基転移酵素を構成する α -アミノ酸もアミノ基転移酵素で生成する α -アミノ酸も全て (S)-型か(R)-型のどちらか一方の構造に統一されると考えられます。

α -アミノ酸で構成されるアミノ基転移酵素とアミノ基転移酵素で生成する α -アミノ酸の関係は鶏と卵の関係と同じですから、(S)-型か(R)-型のどちらか一方の α -アミノ酸で構成されるタンパク質が地球上に初めて誕生した生物に関与したとすれば、**なるほど**、その後に進化してきた種々の生物のタンパク質を構成する α -アミノ酸も同じ型の構造に統一されると考えられます。タンパク質に関する永年の化学的な研究の結果、生物に関与しているタンパク質を構成するグリシン以外のすべての α -アミノ酸は(S)-アラニンと同じ(S)-型の構造を持っていることが分かっていますが、**何故**そのようにタンパク質を構成する α -アミノ酸が全て(S)-型のアラニンと同じ構造になっているか未だに原因が明らかになっておりません。この**何故**に対しては**なるほど**と納得できるような証拠や説明を明らかにすることが出来れば、多分ノーベル賞を受賞することができるでしょう。

何故、棲息する生物は新陳代謝する？

前節の「**何故**、生物を構成するアミノ酸は全て S-型？」で**なるほど**と納得したように、 α -アミノ酸にはエナンチオマーの関係にある(S)-型と(R)-型の 2 種類が存在します。これら 2 種類の α -アミノ酸が相互に変化する異性化反応も図 2-7 に示すような活性化エネルギーの峠を越えなければなりませんが、両者は酸性や塩基性の条件下などで図 4-10 に示すようなエノレート中間体を経て徐々に異性化反応が進行します。これらの(S)-型と(R)-型 2 種類の α -アミノ酸はエナンチオマーの関係にあり、全く同じ種類と数の元素が全く同じ種類の結合で結ばれていますから、2 種類の α -アミノ酸の異性化においてエンタルピー変化 (ΔH) は 0 と考えることができます。

また、このようなエナンチオマーはエナンチオマーの関係にある物質や組織に対しては異なる相互作用を示しますが、エナンチオマーの関係を持た

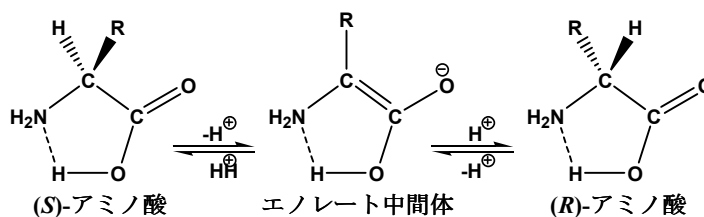
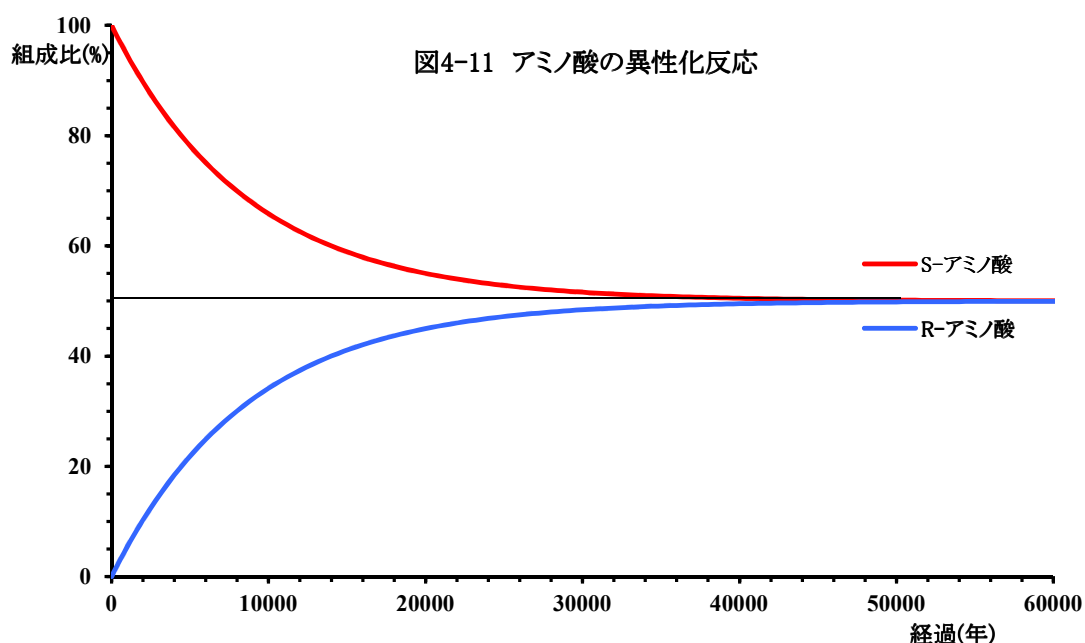


図4-10 α -アミノ酸の異性化

ず対称性を持つ多くの物質や組織に対しては全く同じ相互作用を示しますから、2 種類のアミノ酸の異性化において多くの場合にエントロピー変化 (ΔS) も 0 と考えることができます。このことを式 2-12 に代入しますと、(S)-型の α -アミノ酸から(R)-型の α -アミノ酸への変化の反応速度定数 k_S とその逆反応の速度定数 k_R が等しく、両 α -アミノ酸の異性化の平衡定数 K が 1 になると導かれます。平衡定数は平衡状態における両系の成分の割合を示しますから、十分な時間の経過とともに次第に (S)-型と(R)-型の両者の割合は変化し、成分比がともに 50%のラセミ体で平衡状態に達します。

酵素など精巧な構造を持って最も緻密で大切な働きもするタンパク質の構成単位として、棲息する生物はアミノ基転移酵素の働きで(S)-型の α -アミノ酸だけを生成しています。異性化反応の速度は式 2-9 で示されるようにそれぞれの α -アミノ酸の濃度と反応速度定数(k_S や k_R)の積で表されますから、このような(R)-型を含まず(S)-型のみの α -アミノ酸の異性化反応は(S)-型の α -アミノ酸の急激な減少に連れて(R)-型の α -アミノ酸の急激な増加で始まります。 α -アミノ酸の種類によって多少異なりますが、両異性体の間に比較的高い活性化自由エネルギーの峠が横たわっていますから、この異性化反応の速度定数は式 2-10 の関係からかなり小さいと考えられます。図 4-11 のグラフのように室温下の中性条件では(S)-型の α -アミノ酸は約 6000 年で 25%減少し、約 60000 年で平衡状態に達してラセミ混合物になります。しかし、タンパク質を構成する α -アミノ酸の中には、酸性や塩基性を示すカルボン酸やアミノ基を側鎖に持つアスパラギン酸やグルタミン酸やリジンなど、異性化反応が比較的早い速度で進行する α -アミノ酸も含まれます。そのうえ、この α -アミノ酸の異性化反応は鎖状に結ばれたタンパク質の α -アミノ酸部分でも同じように進行すると考えることができます。



棲息する生物の体内で(S)-型の α -アミノ酸はそれぞれ必要なタンパク質に作り変えられて酵素などのように精巧な構造を持って最も緻密で大切な働きを担っています。しかし、ゆっくりではあってもタンパク質を構成している(S)-型の α -アミノ酸の部分から(R)-型の α -アミノ酸の部分への異性化反応が起こります。(S)-型の α -アミノ酸と(R)-型の α -アミノ酸はエネンチオマーの関係にありますから、(S)-型の α -アミノ酸同士の相互作用と、(S)-型の α -アミノ酸と(R)-型の α -アミノ酸の相互作用は異なり、2つの α -アミノ酸の安定な結合の形も異なってきます。(R)-型の α -アミノ酸の部分がタンパク質の鎖の中に混ざり込みますと、酵素などのようなタンパク質はその精巧な構造がゆがめられて緻密で大切な働きを

不能にする危険があります。

図 4-11 に示した異性化反応では 1 ヶ月後には約 0.0005%、3 ヶ月後には約 0.001%、9 ヶ月後には約 0.004%の(S)-型の α -アミノ酸が(R)-型の α -アミノ酸に異性化します。先に示したキモトリプシンは約 240 個の α -アミノ酸が鎖状に結合していますから、240 個の α -アミノ酸が鎖状に結合したタンパク質を仮定しますと、そのような分子の中に(R)-型の α -アミノ酸の部分が混在するタンパク質が 1 ヶ月後には約 0.11%、3 ヶ月後には約 0.34%、9 ヶ月後には約 1.0%含まれると見積もることができます。(S)-型の α -アミノ酸が鎖状に結合したタンパク質の中に 1 個でも(R)-型の α -アミノ酸が混在すればその分子の形が変化しますから、精巧な構造を持つタンパク質の最も緻密で大切な働きが失われます。結果として、タンパク質で作られている体内の各種の器官の種々の働きが約9か月間で約1%の性能の低下をもたらします。

人間をはじめほとんど全ての棲息する生物は生命活動を支障なく維持するために、各器官は補強し更新するように新陳代謝を繰り返してそれらの損傷や劣化に対処しています。胃や腸などの消化器官は摂取した食べ物を吸収し易いように加水分解するためのタンパク質製の反応容器ですが、人間はそのようなタンパク質製の消化器官で 3 大栄養素の一つとしてタンパク質を食べて α -アミノ酸にかなり短時間に消化して吸収しています。タンパク質の食べ物を消化するときにタンパク質製の消化器官も同時に消化しています。必然的にタンパク質製の消化器官でタンパク質を消化する関係は消化器官の損傷や劣化を招きますから、このような機構的な矛盾を克服するために、胃や腸などの消化器官は極めて短い約 5 日の周期で新陳代謝しています。また、心臓や肝臓などの各器官や酵素などの機能性の高い物質はタンパク質でできていますから、 α -アミノ酸の異性化などの経時変化によりわずかながら劣化します。そのため、人間の身体の筋肉や肝臓など多くの器官は約 2 か月の周期で新陳代謝して、 α -アミノ酸の異性化による機能の低下を抑えていますし、機能の低下が絶対に許されない心臓や外界からの種々の刺激や摩耗により傷つき易い皮膚のタンパク質などは約 1 ヶ月の周期で新陳代謝しています。

京都大学大学院藤井紀子教授は(R)-型と(S)-型の 2 種類の α -アミノ酸のエナンチオマー比を光学活性クロマトグラフィーを用いて精密に測定することにより、 α -アミノ酸の生成から経過してきた年月を算出する化学時計について永年にわたり研究されてきました。人間の眼は角膜と水晶体と硝子体で構成される光学系により対象物の光学像を網膜上に結び、光エネルギーにより網膜上で起こるロドプシンの変化を視神経が知覚し、その情報を視覚中枢で整理する機構を持っています。タンパク質のロドプシンは早い新陳代謝で視力を維持していますが、眼のレンズの働きをする水晶体は生誕以来全く新陳代謝がなく、クリスタリンというタンパク質が整然と並ぶことにより、透明性を保持しています。藤井教授はこのクリスタリンを構成する多くの α -アミノ酸の中のアスパラギン酸の部分の異性化反応により水晶体中のクリスタリンの構造が変化し、整然とした配列が乱され透明度が失われることを見出されました。この新陳代謝しないタンパク質クリスタリンの経時的な異性

化反応による構造変化により、水晶体は年齢を重ねる間に次第に劣化して黄白色の濁りを帯びてきますから、入射した光が散乱してレンズとしての性能が低下してしまい、白内障と呼ばれる視覚障害を発症します。著者は約 15 年前に白内障を患い非常に視力が低下してしまいましたので、水晶体のタンパク質をポリアクリロニトリルのレンズと交換する手術を受けました。結果として世の中の明暗の差が際立ち鮮明で、しかも白色が本当の白色に見えるようになりました。

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

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

細胞などの組織を作り最も大切な働きをするタンパク質はすべて(S)-型の α -アミノ酸で構成され、棲息する生物は生きている間は(S)-型の α -アミノ酸の部分の経時的な異性化による劣化を補修するために常に新陳代謝しています。しかし死と共に新しい(S)-型の α -アミノ酸の供給が止まりますから、生物の身体に含まれるすべてのタンパク質は異性化反応の進行を始めます。エナンチオマーの関係にある(S)-型と(R)-型の 2 種類の α -アミノ酸が相互に変化する異性化反応は図 2-7 に示すような活性化エネルギーの峠を越えなければなりません、この反応速度定数が式 2-10 の関係で表されますから異性化反応の速度はこの活性化エネルギーの大きさのほかに反応温度にも影響されます。この異性化反応の関係を利用しますと、タンパク質中の α -アミノ酸部分の(S)-型と(R)-型の 2 種類の α -アミノ酸の割合から、そのタンパク質の新陳代謝が止まった時からの経過時間や温度を推定できます。

例えば、シベリアの大地は永年にわたり一定の温度で凍結していますからこの異性化反応の反応速度定数も一定と考えられます。その凍土中から出土したマンモスのタンパク質を構成するアミノ酸が(S)-型 55%と(R)-型 45%の割合であったとすれば、図 4-12 を基にし

すとそのマンモスは約 20000 年前に生存していたと推定することが出来ます。この異性化反応は酸性や塩基性の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タンパク質の複数の α -アミノ酸について、(S)-型と(R)-型の 2 種類の α -アミノ酸の割合を測定することにより材木が切り倒された年代や法隆寺や古代エジプトの歴史を明らかにすることができます。また、反応速度定数が反応温度の影響を受けますから、他の年代決定法により求められる材木やミイラの歴史と比較しますと、天平時代や古代エジプトの気候や温度を推定することもできます。

この異性化反応は活性化エネルギーの高い峠を越えなければなりませんから、構造の変化したタンパク質の量は極めてわずかで機能の劣化も極めて少しに限られます。しかし、人間の身体は非常に複雑な多くの器官が総合して働くように極めて精巧に合理的に組織されていますから、タンパク質の機能のわずかな劣化でも生命活動の維持に大きな支障をきたす危険があります。そのため、タンパク質の異性化による構造変化を新陳代謝により常に補修して、機能の劣化を抑えています。**なるほど**、時間の経過とともにタンパク質は異性化により構造変化をしますから、生体はその構造変化を補うように新陳代謝を続けます。加齢などによりこのような機能の劣化を補修する新陳代謝がわずかでも滞ると腰痛や白内障などの成人病を発症します。

5. 脂肪にまつわる何故を化学する

何故、油は水と仲が悪い？

第2章の「何故、水は溶ける物を選び好みする？」の節で納得したように、液状の水は図2-3に示すように沢山のくの字型に曲がった水分子が強い水素結合により3次元の網目状に絡まった構造をとって一塊として挙動します。水の3次元的な網目の中に溶質の分子が入り込むためには水素結合を切らねばなりませんから、水の水素結合によるエネルギーの安定化を犠牲にしなければなりません。水と水素結合を作らない溶質の分子は水の水素結合の網目の中に入り込んでも、その水素結合を切ってしまうだけで不安定になってしまいます。ベンゼンやその部分構造を持つものや、炭素＝炭素2重結合や炭素≡炭素3重結合を持つ多くのものや、多重結合を持たない炭化水素などの一般に油と総称される物質は全く水素結合をすることが出来ませんし、イオンに解離することも極めて困難です。性格の相容れない仲の悪い人の間柄を**水と油の関係**と例えてきたように、油は水の中に入っても水素結合を切って不安定になってしまい、馴染むことが出来ず溶けることが出来ませんから、水の網目状の水素結合の切断が最小になるように水から遊離して、接触面積が最小になるような最も表面積の小さな塊となるかあるいは2層に分離してしまいます。

このような油を化学的に大別しますと3種類の物質が日常生活に深く関わっています。大豆油やごま油や菜種油などの植物油も牛脂や豚脂や鯨油や魚油などの動物油も種々の脂肪酸のグリセリンエステルで、人間の重要な栄養となる食用の油です。また、ミカンやレモンの皮に傷をつけると飛び出す黄色のレモンオイルや油絵の具を溶くのに用いられるテレピン油や人間の身体に関係の深いコレステロールなどの精油成分は炭素数の多い炭化水素やアルコール類です。さらに、中東やメキシコやアラスカや北海など世界各地の地中から採掘される石油とそれから製造されるガソリンや軽油や灯油や重油などの石油製品は炭素原子と水素原子で構成される種々の炭化水素の油です。

グリセリンは図5-1に示すように分子内に3つの水酸基(-OH)を持っており水と水素結合できますから、一塊にな

った水の中に入り込んでもエンタルピー的な損失がなく極めて水に良く溶けます。しかし、植物油や動物油などの脂肪は炭素数13個以上の長い炭化水素の鎖を持つ脂肪酸とグリセリンの水酸基(-OH)がエステル形で結合していますから、炭化水素の部分の割合が分子中で高くなり、その上

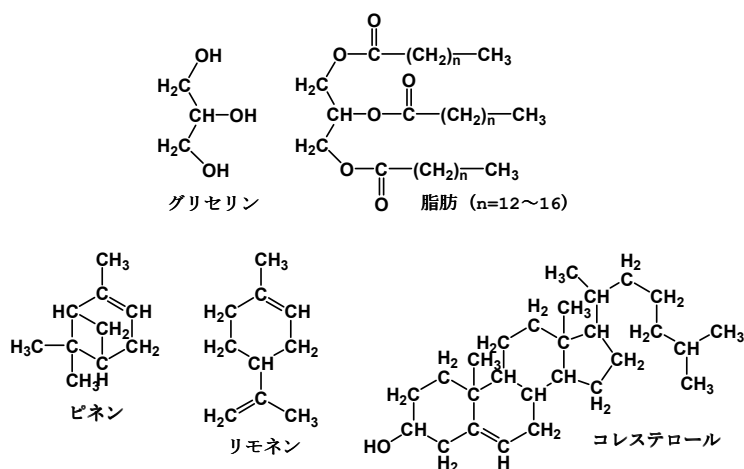


図5-1 日常生活と関係の深い油脂成分

に水との水素結合のできる水酸基がなくなります。レモンオイルには主にリモネンが、またテレピン油には主にピネンが含まれていますがいずれもモノテルペン類と呼ばれる 10 個の炭素原子を含む炭化水素物質です。さらに、コレステロールは炭素数 27 個の炭化水素部分に 1 個の水酸基が結合したアルコール類ですから、ほとんどアルコールの性質が現れません。石油製品はいずれも炭化水素ですから、ほとんど水と水素結合して安定化することができません。このように種々の油の性質を持つ物質に共通した特徴はその分子の中に多くの炭素－炭素結合と炭素－水素結合を含み、炭化水素が分子の大きな部分を占めています。

炭化水素が分子の大きな部分を占める油はそれぞれの原子上にほとんど電荷を持っていませんから、それらの分子全体もほとんど電荷の偏りを持っていません。当然、このような電荷の偏りのない分子は水分子の電荷を持った部分に引き付けられることも反発することもあります。水は分子の間に働く分子間力の他に約 6kcal/mol と見積もられている水素結合により、沢山のくの字型に曲がった水分子が互いに強く引き付け合い、3 次元の網目状に絡まった構造の一塊として挙動すると考えられます。分子が水素結合により引き付けあい一塊になっている水の中に、引き付けあうこともない余所者の分子が割り込もうとしても、エントロピーの増大による安定化はあるものの、水素結合を切らねばなりませんから水素結合によるエネルギーの安定化を犠牲にしなければなりません。水と水素結合を作らない溶質の分子は水の水素結合の網目の中に入り込んでも、その水素結合を切ってしまうだけで不安定になってしまいます。仲良しの仲間と一緒に遊べますが、仲良くない人とは遊ぶこともなく仲間はずれにします。水も電荷を持ったイオンや電荷の偏りを持ち水素結合しやすい分子とは仲良く溶け合いますが、電荷の偏りを持たない分子は仲間になることができませんから、水が小突き回すように疎外します。

結合上に電荷の偏りの少ない炭化水素などの分子は水素結合をすることが出来ませんし、イオンに解離することも極めて困難ですから、水の中に入っても水素結合を切っても不安定になってしまい、馴染むことが出来ず溶けることが出来ません。水の網目状の水素結合の切断が最小になるように水から遊離して、接触面積が最小になるような最も表面積の小さな塊の油滴になるかあるいは 2 層に分離してしまいます。このように水と相性の悪い性質を親油性、相性の良い性質を親水性と呼び、親水性の物質は水と相性が良いので水の中に溶け込んで均一な溶液になりますが、油と相性が悪く油の中では遊離してきます。逆に、油は電荷の偏りを持たない水素結合もしない分子とは仲良く溶け合いますが、電荷を持ったイオンや電荷の偏りを持ち水素結合しやすい分子は仲間になることができませんから、油が小突き回すように疎外します。水の網目状の水素結合の切断が最小になるように油から遊離して、接触面積が最小になるような最も表面積の小さな塊の水滴になるかあるいは 2 層に分離してしまいます。親油性の物質は油と相性が良いので油の中に溶け込んで均一な溶液になりますが、水と相性が悪く水の中では遊離してきます。例えば、油の多く入ったラーメンの汁は油が上に浮いて 2 層に分かれます。また、フレンチドレッシングソ

ースは塩と胡椒とお酢とサラダ油を混ぜただけのものですから、サラダに掛ける寸前に良く掻き混ぜなければ直ぐに2層に分離してしまいます。

水と油は分離して油滴になったり2層に分離しますが、水と油が混在する中に溶質を溶かしますと、水と油のいずれの溶媒に溶けるかは溶質の性質により異なります。酸素－水素結合、窒素－水素結合を持つために水と水素結合しやすい溶質やイオン結合性の溶質は水とよく馴染みますから、油に溶けるよりむしろ水に溶け易い性質を示します。反対に炭化水素が分子の大きな部分を占める溶質は電荷の偏りを持ちませんから、水の中に入り込んでも水の水素結合を切断するために馴染むことができずに、水から小突き回されるように疎外され、油の中に逃げ込んできます。油の中ではエンタルピー的には弱い安定化しか起こりませんが、溶質の油の中への拡散によるエントロピー的安定化がありますから、油とは別段喧嘩することなく仲良くでき、水に溶けるよりむしろ油に溶け易い性質を示します。

柑橘系の果物の香り成分などは油によく溶けますからレモンオイルとして黄色の溶液になります。カレー粉はウコンの仲間のターメリックという植物の黄色い色素でカレー独特の色を作っていますが、その黄色の色素クルクミンはあまり水に溶けませんが、油には良く溶けます。そのためカレーライスの後のお皿を水で洗っても簡単には黄色の色素を洗い落とすことが出来ません。特に、ポリエチレンなどのプラスチックは液体ではありませんが電荷の偏りを持たない油の仲間ですから、プラスチックの器に着いたカレーの黄色い汚れは容易に洗い落とすことができません。また、トマトの赤い色素リコピンも水よりは油と仲良しですから、グーラッシュズップのようにトマトの入ったスープにはリコピンで着色した赤い油が浮いてきます。水と油は昔から仲違いしていましたが、水と仲の良い物質は油と仲が悪く、水と仲の悪い物質は油との仲良しです。仲が良ければ互いに混ざり合って仲間を作るように溶け込んでいきますが、仲が悪ければ2層に分かれてゆきます。社会の関係も水と油の関係も同じ仲良し同士です。この仲良し同士の関係を利用しますと、混合した多くの物質を油の仲間と水の仲良しに分けることができますから、この性質を利用した図 5-2 に示す分液ロートなどの装置や道具で製薬工業や化学の実験室では物質の単離や精製の操作をしています。

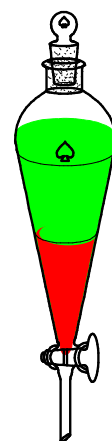


図5-2 分液ロートの略図

このように水は沢山のくの字型に曲がった水分子が強い水素結合により3次元の網目状に絡まった構造をとって一塊として挙動しており、油がこの一塊の中に割り込むときには水素結合の安定化を犠牲にしなければなりませんから、油は水の網目状の水素結合の切断が最小になるように水から遊離して、接触面積が最小になるような最も表面積の小さな球状の塊になるかあるいは2層に分離してしまいます。なるほど、水の持つ強い水素結合による安定化の性質が水と油の間の仲を悪くする結果になっています。

何故、脂肪酸の炭素数は偶数？

日常生活に深く関わる油の性質の物質は化学的に 3 種類に大別されますが、大豆油やごま油や菜種油などの植物油も牛脂や豚脂や鯨油や魚油などの動物油も重要な栄養となる食用の油脂で、種々の脂肪酸のグリセリンエステルです。自然界のあらゆる生物は植物も動物もブドウ糖を二酸化炭素と水に酸化分解して、その反応過程で発生する生成熱を生命の維持に必要なエネルギーにしていますが、その変化の過程で酢酸やグリセリンも副生してきます。グリセリンは図 5-1 に示すように 3 つの水酸基を持つ炭素数 3 の多価アルコールで、それぞれの水酸基 (-OH) はエステル結合により脂肪酸と結合できます。脂肪酸は直鎖の炭化水素の一方の末端にカルボキシル基 (-CO₂H) の結合したカルボン酸で、炭素数の数の大きなものほど親油性が強くなります。酢酸は炭素数 2 の脂肪酸ですから親油性の部分が小さく、如何なる割合でも水に溶けます。炭素数 4 のブタン酸は若干水に溶けますが、炭素数が 6 以上の脂肪酸は中性の水にほとんど溶けません。表 5-1 には人間の脂肪のほかに各種の動物性や植物性の油脂を構成する脂肪酸の重量%と不飽和脂肪酸の割合と油脂の融点を纏めました。動物性の油脂（淡黄色）と魚の油脂（淡緑色）と植物の油脂（淡青色）では構成する脂肪酸に顕著な特色が現れています。

これら全ての油脂は炭素数 6~22 の脂肪酸が種々の組み合わせでグリセリンの 3 つの水酸基とエステル結合したグリセリンエステルの混合物ですから、凝固点効果により純粋の脂肪酸のグリセリンエステルよりはるかに低い温度で液状になります。炭素数 18 の飽和脂肪酸のステアリン酸がグリセリンの 3 つの水酸基とエステル結合したトリステアリン酸グリセリルは凝固点が 81℃を示しますが、1 つのステアリン酸が炭素=炭素 2 重結合の入ったオレイン酸で置き換わったグリセリンエステルでは凝固点が 40℃前後に低下します。このように油脂を構成する脂肪酸の中に不飽和脂肪酸が含まれますと油脂の凝固点が低くなる傾向を示しますから、油脂の構成脂肪酸の中の不飽和脂肪酸の割合の高い油脂はさらに凝固点の降下する傾向を示します。人間をはじめ陸上に住む哺乳動物の油脂は不飽和脂肪酸の割合が 50%前後で凝固点の高い傾向を示しています。魚類は体温が 20℃前後の水温に適応する変温動物ですし、鯨などの海獣は主に水温の低い海域に生息していますから、陸上に住む哺乳動物の油脂のように魚類や海獣の油脂が高い凝固点では身体が強張ってしまい動きが束縛されてしまいます。そのため魚類や海獣の油脂が不飽和脂肪酸の割合のかなり高いことも頷けます。

このように動物性の油脂では比較的飽和脂肪酸の割合が高く、魚油では一般に不飽和脂肪酸の割合が高くなっていますが、植物性の油脂は多くの場合にさらに不飽和脂肪酸の割合が高くほとんど飽和脂肪酸が含まれていません。これらの比較から、飽和脂肪酸が多くなるほど油脂の融点が高くなる傾向にあることが分かりますが、油脂を食べたり、料理に使ったりするときに、室温での油脂の形はかなり重要な性質と思われます。サラダドレッシングやてんぷらには液状の油を使うことが多いように思いますし、すき焼き用の牛の霜降り肉の間の脂は固まっていないと美味しそうに見えません。イタリア料理ではパンにオ

リーブ油をたらして食べるようですが、普通はパンには固形のバターを塗って食べます。パンに塗り付けるバターは飽和脂肪酸が多くなければなりませんし、不飽和脂肪酸を多く含む油脂でなければんぷらは上手に揚げられません。

表 5-1 種々の油脂の性質と脂肪酸の割合

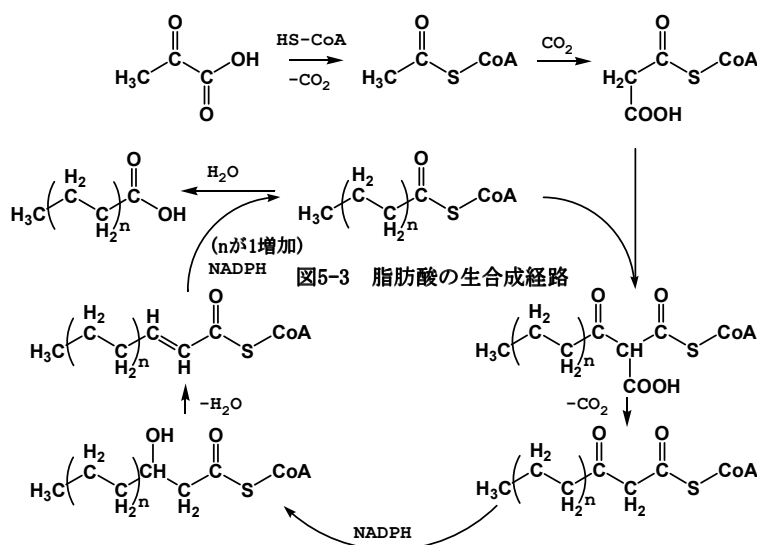
油脂名	融点	飽和 脂肪 酸	不飽 和脂 肪酸	脂肪酸（重量%）									
				C ₆	C ₈	C ₁₀	C ₁₂	C ₁₄	C ₁₅	C ₁₆	C ₁₈	C ₂₀	C ₂₂
バター	32.2	59.0	35.8	2.0	0.5	2.4	2.6	12.0	1.4	33.6	39.5	3.3	0.0
人間の脂肪	15.0	35.1	64.6	0.0	0.0	0.0	0.0	2.7	0.0	29.0	65.5	0.0	0.0
豚脂	30.5	41.5	58.5	0.0	0.0	0.0	0.0	1.3	0.0	31.0	65.4	0.0	0.0
牛脂		47.8	52.1	0.0	0.0	0.0	0.0	6.3	0.0	77.0	16.6	0.0	0.0
羊の脂肪	42.0	59.7	40.3	0.0	0.0	0.0	0.0	4.6	0.0	24.6	70.8	0.0	0.0
鯨油		27.9	73.6	0.0	0.0	0.0	0.2	9.3	0.0	30.0	38.0	19.0	1.0
鱈の肝油		14.8	75.1	0.0	0.0	0.0	0.0	5.8	0.0	28.4	20.7	25.4	9.6
鯊の魚油		20.3	78.9	0.0	0.0	0.0	0.0	7.3	0.0	17.9	20.7	30.1	23.2
鰯の魚油		22.9	77.1	0.0	0.0	0.0	0.0	20.5	0.0	26.4	21.0	18.1	14.0
ひまし油	-18.0	2.4	10.5	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	12.9	0.0	0.0
ココアバター	34.1	59.8	40.2	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	24.4	75.6	0.0	0.0
ココナッツ油	25.1	91.2	7.9	0.8	5.4	8.4	45.4	18.0	0.0	10.9	9.8	0.4	0.0
コーン油	-20.0	14.6	85.4	0.0	0.0	0.0	0.0	1.4	0.0	11.7	86.9	0.0	0.0
綿実油	-1.0	27.2	72.7	0.0	0.0	0.0	0.0	1.4	0.0	25.4	71.8	1.3	0.0
亜麻仁油	-24.0	9.3	90.7	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	6.3	93.0	0.5	0.0
からし油		1.3	98.7	0.0	0.0	0.0	0.0	1.3	0.0	0.0	45.6	0.0	51.0
オリーブ油	-6.0	9.3	89.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	6.9	91.3	0.1	0.0
やし油	35.0	47.0	53.0	0.0	0.0	0.0	0.0	1.4	0.0	40.1	58.5	0.0	0.0
ピーナッツ油	3.0	13.8	82.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	8.3	85.1	2.4	0.0
紅花油		6.8	92.1	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	98.9	0.0	0.0
ごま油	-6.0	14.2	85.8	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	9.1	90.1	0.8	0.0
大豆油	-16.0	13.4	86.6	0.0	0.0	0.0	0.2	0.1	0.0	10.2	88.5	0.9	0.0
ひまわり油	-17.0	8.7	91.3	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	5.6	93.5	0.9	0.0

この表 5-1 に掲げたように植物油や動物油は炭素数 5~21 の炭化水素の直鎖を持つ脂肪酸が種々の組み合わせでグリセリンの 3 つの水酸基とエステル結合したグリセリンエステルの混合物です。これらの種々の油脂は構成する脂肪酸の重量%を総和すると 100%に近い値を示していますから、ここに示されている分析結果は全体を良く反映していると考えら

れ、植物油や動物油の油脂は不思議なことに偶数の炭素数の脂肪酸のみで構成されており、奇数の炭素数の脂肪酸がほとんど含まれていないことを示しています。二酸化炭素あるいはホルムアルデヒドから容易に生成するギ酸を除けば、花や果物の香りの成分も主に偶数の炭素数を持つ炭素数 2 の酢酸と 4 のブタン酸と 6 のカプロン酸のエステルに限られています。この不思議を解明するために生化学者が種々の研究をおこない、酢酸の縮合、炭素＝酸素結合の還元、脱水、炭素＝炭素結合の還元を含む一連の反応が繰り返されてゆく機構で、脂肪酸が生合成されてゆくと考えました。

第 3 章で**なるほど**と納得したように、ブドウ糖などの糖類の酸化分解反応（解糖反応）により生物の活力となるエネルギーを生み出す過程で、ブドウ糖は図 3-18 に示すように異性化反応、分解反応、酸化反応などの反応経路でピルビン酸に変化しますが、複雑な構造を持つ補酵素 A (HS-CoA) と酵素の働きで二酸化炭素を脱離しながら、ピルビン酸は図 3-19 に示すようなチオエステル結合を持つアセチル補酵素 A ($\text{CH}_3\text{CO-S-CoA}$) に変換されます。このピルビン酸が二酸化炭素を失ってアセチル補酵素 A に変化する反応の過程において NADP 陽イオンとリン酸から NADPH が 1 モル作られます。

「何故、ブドウ糖が太陽光エネルギーを蓄える？」で納得したように水素を持った炭素が隣接して結合する炭素＝酸素 2 重結合化合物であれば、アルドール型の反応は酸性条件でも、塩基性条件でも容易に進行します。補酵素 A はこのような縮合反応を阻害しないようにカルボン酸を水酸基のないチオエステルに変換するばかりでなく、アルドール型の縮合反応を加速する効果を持っています。補酵素 A (HS-CoA) が二酸化炭素も取り込んで触媒となり、反応活性を向上させて生物体内では酢酸の 2 量化が進行します。図 5-3 に示すように酢酸の 2 量化したアセチル補酵素 A にはチオエステルのほかにケトンの炭素＝酸素 2 重結合を持っていますが、ケトンの炭素＝酸素結合は NADPH による還元と脱水反応により、炭素＝炭素 2 重結合に変換されてゆきます。この炭素＝炭素 2 重結合も再び NADPH の働きにより、炭素－炭素単結合に還元され、ブタン酸と補酵素 A が結合したブチリル補酵素 A となります。これが加水分解すればブタン酸を生成しますが、再び、アセチル補酵素 A とアルドール型の縮合反応をすれば、炭素数 6 のカプロン酸に成長してゆきます。この一連の反応が繰り返し生物体内で進行する毎に、炭素数が 2 つずつ増えてゆきますから偶数の炭素数を持つ



つ種々の脂肪酸が生合成されます。さらにこの繰り返しの反応の過程で、NADPH の働きによる炭素=炭素 2 重結合の炭素—炭素単結合への還元が省略されますと、オレイン酸やリノール酸などのような不飽和脂肪酸が生合成してきます。

ブドウ糖などの糖類の酸化分解反応（解糖反応）により生物の活力となるエネルギーを生み出す過程で、生成してくるピルビン酸は複雑な構造を持つ補酵素 A（HS-CoA）と酵素の働きで二酸化炭素を脱離しながら、チオエステル結合を持つアセチル補酵素 A（ $\text{CH}_3\text{CO-S-CoA}$ ）に変換されます。このアセチル補酵素 A は縮合反応を阻害しないようにカルボン酸を水酸基のないチオエステルに変換するばかりでなく、アルドール型の縮合反応を加速する効果を持っていますが、二酸化炭素も取り込んで反応活性を向上させ酢酸の 2 量化を進行させます。酢酸の 2 量化したアセトアセチル補酵素 A のケトンの炭素=炭素 2 重結合が NADPH による還元と脱水反応により、炭素=炭素 2 重結合に変換されてゆきます。この炭素=炭素 2 重結合も再び NADPH の働きにより、炭素—炭素単結合に還元され、ブタン酸と補酵素 A が結合したブチリル補酵素 A となります。この一連の反応が繰り返し生物体内で進行する毎に、**なるほど**、生成する脂肪酸の炭素数が 2 つずつ増えてゆきますから偶数の炭素数を持つ種々の脂肪酸だけが生合成されます。

何故、精油成分の分子構造にメチル基のひげ？

化学的に 3 種類に大別される油の性質を持つ物質の中で、生物の体内に摂取されて重要な栄養となる種々の脂肪酸のグリセリンエステルのほかに、テルペン類やステロイド類などの精油成分はそれぞれ個性的な生理活性を示し、生存競争に打ち勝ち、種の保存をする上で各種の働きを示しています。第 2 章の「なぜ、水は液体？」の節で取り上げましたように全ての同族系列の有機化合物の分子量と沸点の曲線が右上がりになっていることを図 2-4 は示していますが、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やカルボン酸エステ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℃で沸騰することも示しています。花や果物にはギ酸や酢酸やブタン酸など種々の脂肪酸エステル類が含まれていますが、分子量が 100 前後ですから比較的に揮発性が高く、動物は果物特有の甘い香りと感じます。この香りに誘われて集まってきた昆虫や小鳥が植物の受粉や種子の移動を助け、種の保存に貢献しています。

香草や薬草は人間の健康を保つために古くから広く用いられてきた植物で、薬効を持つものばかりでなく、食物の腐敗を抑える働きをするものや、微生物を殺菌する働きを持つものなどがありますが、これらの生理活性を示す物質にはモノテルペン類と呼ばれる炭素数 10 のアルコール類やアルデヒド類が種々含まれています。このモノテルペン類は約 150 の分子量を持つ比較的親油性の物質ですから、若干の揮発性を示しわずかながら大気中に気化しますが、果物の香り成分と異なりそれぞれ固有の比較的スーッとした香りを強く感じさせます。例えば胡椒はその中でも最も日常生活に溶け込んでいる香草の種子ですが、 α -ピネン、 β -ピネン、フェランドレン、カリオフィレン、リモネン、ピペロナール、ピ

表 5-2 香草と薬草の成分と薬効

和名	薬効	薬効成分
アニス	消化剤、去痰剤	アネトール、アニスアルデヒド、アニス酸
オールスパイス	消化剤、殺菌作用	オイゲノール、メチルオイゲノール、シネオール、フェランドレン、カリオフィレン
オレガノ	鎮静、神経痛	カルバクロール、チモール
からし	利尿効果	p-ハイドロキシベンジルイソチオシアネート、チモール、シメン、リモネン、リナロール、カルバクロール
ナツメグ	収斂、止瀉、健胃	ミリスチシン
カルダモン	駆風剤	テルピネオール、シネオール、サビネン、ボルネオール、リモネン、ターピネン
キャラウエイ	抗ダニ剤	カルボン、リモネン
クミン	胃健薬	クミナール、シンナムアルデヒド、シメン、ピネン、リモネン
クローブ	芳香健胃	オイゲノール、メチルオイゲノール
月桂樹の葉	抗リューマチ、 抗腫瘍、皮膚病	オイゲノール、メチルカルビコール、ゲラニオール、ネラール、フェランドレン
胡椒	殺菌・抗菌	ピペリン、フェランドレン、カリオフィレン
コリアンダー	芳香剤、駆風剤	リナロール、ピネン、ターピネン、ゲラニオール、ボルネオール、デカナール
サフラン	鎮静鎮痛、通経	サフラナル
山椒	健胃、鎮痛、駆虫	ゲラニオール、ゲラニール、ネラール、リモネン
花椒	健胃、鎮痛、駆虫	ゲラニオール、リモネン、クミンアルコール、シトロネラール
紫蘇	抗アレルギー剤	ペリルアルデヒド、ロズマリン酸
シナモン	発汗作用、発散作用、 健胃作用	シンナムアルデヒド、オイゲノール、サフロール、酢酸シンナミル
生姜	発散作用、鎮吐作用	ジンギベレン、カンフェン、フェランドレン、ボルネオール、シネオール、ゲラニール、ネラール
ウコン	健胃、利胆、 抗腫瘍、防腐	クルクミン、ターメロン、ジンギベレン、フェランドレン、シネオール
スターアニス	消化剤、去痰剤	アネトール、エストラゴール、シネオール、リモネン、フェランドレン、シキミ酸
フェンネル	芳香健胃	アネトール
セージ	抗酸化作用	ツヨン、シネオール

ペリン、ピペリジンなどの多くの成分が含まれており、独特で複雑な香りを醸し出しています。このほか香草や薬草はそれぞれ固有の香りを持っていますから、代表的な香草や薬草についてその薬効と共に、香りの成分を表 5-2 に纏めました。

このように一種類の果物や香草や薬草でも多くの香り成分を含んでいますから、極めて複雑な香りを醸し出しています。化学者は香りを持つ化合物について多くの知識を蓄積していますが、化学者が香りを持つ化学物質を種々調合しても残念ながら種類に限りがあります。化学者が調合した合成香料はどうしても多少クスリ臭く深みの無いものになってしまい、天然から収穫した香草や薬草の香りを再現することは、ほとんど不可能に思われます。さらに、腕のよい料理人はこれらの果物や香草や薬草を混ぜてより複雑な香りを生み出して料理に深みを与えています。例えば、カレー料理の基本となるカレー粉はウコンや生姜の仲間のクミンを基本にして多くの香草を混ぜ合わせて調合していますから、各家庭や各製造会社の調合の違いにより、味も香りも異なってきます。

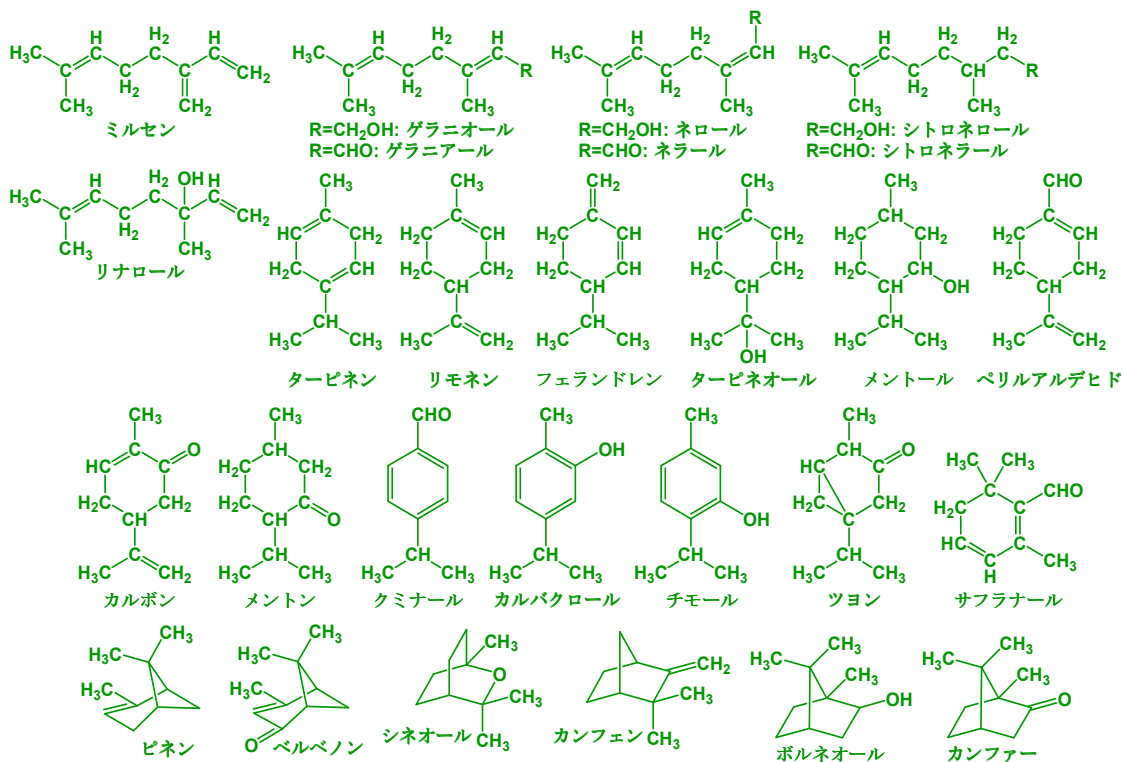


図5-4 モノテルペン類の香り成分

表 5-2 から分かるように、香草や薬草は緑色の文字で示すモノテルペン類を多く含んでいます。他に黒色の文字で示す多くの芳香族化合物も含んでいます。モノテルペン類と同じ生合成経路で生成したと考えられる炭素数 15 のセスキテルペン類も青緑色の文字で示すように含まれています。このように食物の中には種々の香りの成分が含まれていますので、図 5-4 には代表的な香り成分のモノテルペン類を緑色の化学構造式でそれぞれ掲げておきます。また、セスキテルペン類の香り成分を青緑色の化学構造式で図 5-5 にまと

めて掲げておきます。この図を見るとモノテルペン類とセスキテルペン類の化合物は共通する部分構造を持っていることがはっきり読み取れます。このようにモノテルペン類とセスキテルペン類が個々の構造に髭のように出ているメチル基 (CH₃) など多くの共通する特徴を持っていますから、生体内で作られてくる過程が詳細に研究されています。

明らかにされたモノテルペン類やセスキテルペン類の生合成過程は図5-5に示すように考えられています。これらのテルペン類は図3-7に示すようにブドウ糖の解糖反応とピルビン酸の脱炭酸反応により生成するアセチル補酵素Aが原料になっていますが、脂肪酸の生合成経路と異なり、その3分子が枝分かれして重合しメバロン酸になっています。このメバロン酸は二酸化炭素の脱離、脱水、還元、リン酸とのエステル化などの種々の反応の過程を経て、テルペン類の基本単位となる炭素数5のジメチルアリルピロリン酸に変化します。さらに、ジメチルアリルピロリン酸が2分子縮合して炭素数10からなるゲラニルピロリン酸が生成します。このゲラニルピロリン酸は側鎖に髭のようなメチル基を持つ炭素から炭素数3原子の炭素鎖を挿んで、再び側鎖にメチル基を持つ炭素が結合した構造を持っています。このゲラニルピロリン酸は様々な位置における酸化、還元、環化、脱水などの種々の反応を経て、モノテルペン類に変化してゆきます。モノテルペン類は炭素数10原子からなり、炭素数3つの炭素鎖を挿んで側鎖にまたメチル基の髭を持つ基本骨格の一連の化合物群として生物体内に生合成されて、それぞれ生物が生命を保つために重要な働きをしています。

例えば、カンファーは楠の葉や木屑から水蒸気蒸留により容易に精製される代表的なモ

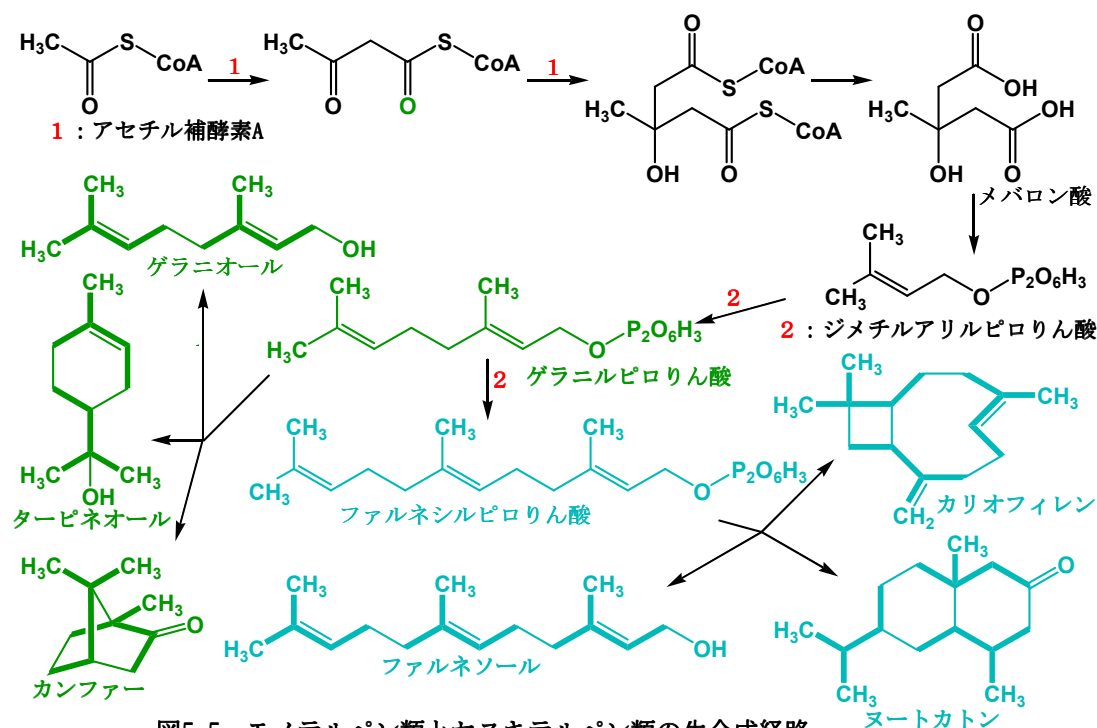


図5-5 モノテルペン類とセスキテルペン類の生合成経路

ノテルペン類で、古くから樟脳と呼ばれ防虫剤として用いられてきました。楠は沖縄や鹿児島などの温暖な地方に生育する照葉樹の一種で、江戸時代には薩摩藩特産の防虫剤として藩の財政の健全化に大いに貢献しました。明治維新以降、薩摩藩が中心となった日本政府は鹿児島の経済を保護するために、塩や酒やたばこのほかに樟脳も専売品に指定して政府が生産から販売まで統制してきました。明治維新から約 100 年後の 1962 年に専売品の指定が解かれて、樟脳は通常の化学製品として扱われるようになりました。防虫効果を持つカンファーを多く含む楠の木材を用いた筆筒は、防虫剤を使用することなく衣服を長期間にわたり収納することができます。

このカンファーのほかに代表的なモノテルペン類のゲラニオールとターピネオールの生合成経路を図 5-5 の中に緑色で示すように纏めましたが、基本単位となるジメチルアリルピロリン酸の炭素骨格を太線で示しておきました。このモノテルペン類は分子量が比較的小さく炭化水素部分の割合が大きいため、揮発性が高く強い香りを持ち、親油性の性質を示しています。モノテルペン類は昆虫などを引き付ける誘引効果を示すものと、反対に遠ざける忌避効果を示すものがあり、香草や香辛料などの香り成分に種々含まれています。

モノテルペン類の母体となるゲラニルピロリン酸にジメチルアリルピロリン酸が縮合するときに、図 5-5 の中で青緑色に示すように炭素数 15 からなるファルネシルピロリン酸が生成しますが、このファルネシルピロリン酸も側鎖にメチル基を持つ炭素から炭素数 3 つの炭素鎖を挿んで、再び側鎖にメチル基の髭を持つ炭素が結合した構造を持っています。ファルネシルピロリン酸もまた、酸化、還元、環化、脱水などの種々の生体内反応により、対応するセスキテルペン類に変化してゆきます。このようにジメチルアリルピロリン酸が基本単位になり、生合成されたセスキテルペン類はモノテルペン類と極めて類似した骨格を持つ炭素数 15 の一連の化合物群と考えられます。セスキテルペン類はモノテルペン類に比較して分子量が大きいため、若干揮発性が低く、蒸気圧が小さいので、室温付近では気体の濃度が高くありません。そのためにカリオフィレンなどのセスキテルペン類を含む胡椒はシチュウやラーメンなどの高温で調理される料理の中でも匂いが失われることなく用いられています。

さらに、セスキテルペン類の母体となるファルネシルピロリン酸にジメチルアリルピロリン酸が縮合して生成したゲラニルゲラニルピロリン酸が中間体になり、酸化、還元、環化、脱水などの種々の反応を経て生合成されたとされる炭素数 20 の一連の化合物群が生物体内に種々存在します。これら一連の化合物群はジテルペン類と呼ばれて、ビタミン A などのように生物の生命活動に重要な役割を果たしています。また、セスキテルペン類の母体となるファルネシルピロリン酸が 2 分子縮合して生成したスクワレンが生成し、このスクワレンが中間体になり、酸化、還元、環化、脱水などの種々の反応を経て生合成されたとされる図 5-6 に紫色で示すような炭素数 30 の一連の化合物群はトリテルペン類と呼ばれています。蠟のような性質を持つウルソール酸はトリテルペン類の一種ですが、リンゴや梨などの果実の表面を覆い保護膜の働きをします。同じように生物体内に種々存在す

トリテルペン類は生物の生命活動に重要な役割を果たしています。人参やかぼちゃに含まれる黄色の化合物のカロチンはジテルペン類の母体となるファルネシルピロリン酸が 2 分子縮合して生成し、酸化、脱水などの種々の反応を経て生合成された炭素数 40 の一連の化合物群に属しています。

さらに、トリテルペン類の一種のラノステロールから図 5-6 に赤紫色で示すように、酸化、還元、環化、脱水などの多くの反応を経て、コレステロールが生合成されたと思われます。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何れもコレステロールと類似の構造を持っていますから、コレステロールは各種のホルモンの源になる物質であると考えられ、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が減少します。過剰になったコレステロールが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。

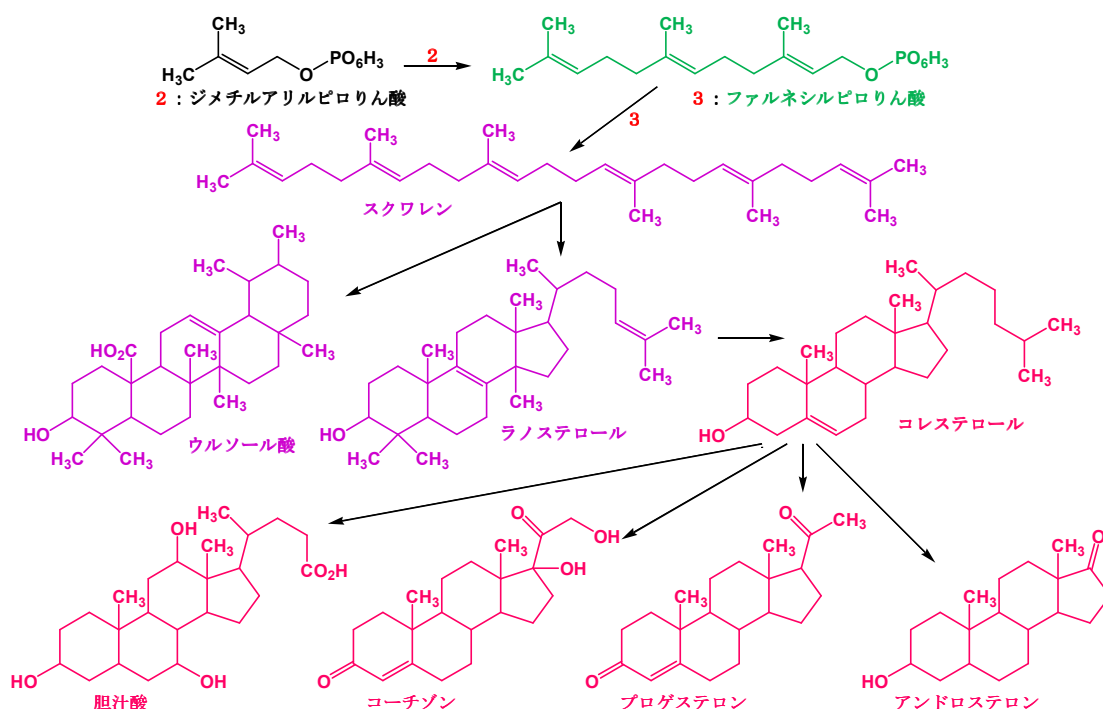
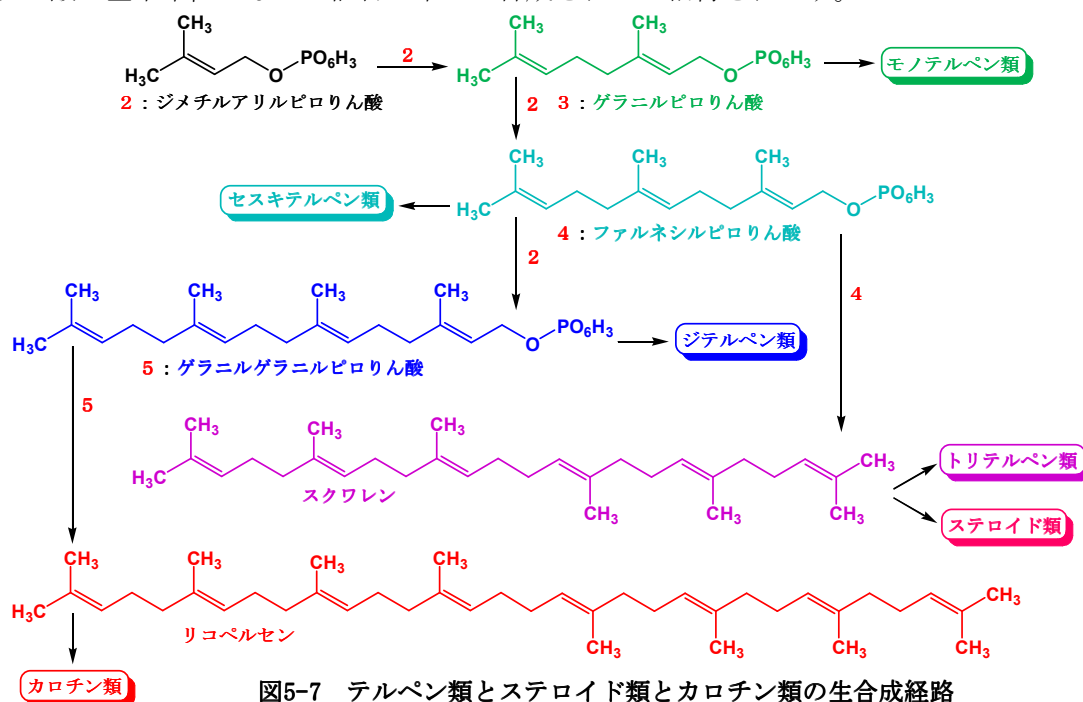


図5-6 トリテルペン類とステロイド類の生合成経路

アマゾン河流域が原産のゴムの木から採れる樹液中にはジメチルアリルピロリン酸が無数に縮合した鎖状の高分子化合物が含まれています。この高分子化合物を硫黄と処理するとジメチルアリルピロリン酸の長い鎖の間に硫黄の橋掛けができ、高い弾性の性質を持つ天然ゴムができます。石油化学工業の発達と共に、ブタジエンから高い弾性の性質を持つ合成ゴムが作られるようになりましたが、それ以前にはこの天然ゴムは貴重な資源で、

太平洋戦争の折にはマレー半島で生産されていた天然ゴムの争奪戦が繰り広げられたほどでした。

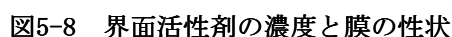
このように2つジメチルアリルピロリン酸が結合してゲラニルピロリン酸になり、酸化、還元、環化、脱水などの多くの化学変化を経て炭素数10のモノテルペンが生合成されます。さらに、ゲラニルピロリン酸はジメチルアリルピロリン酸と結合してファルネシルピロリン酸になりますので、同様の化学変化を経て炭素数15のセスキテルペン類が生合成されます。2つのゲラニルピロリン酸や2つのファルネシルピロリン酸が結合してそれぞれ炭素数30と40のスクワレンとリコペルセンになり、トリテルペン類やカロチン類がそれぞれ生合成されます。またスクワレンが環化して生成するラノステロールからメチル基(CH₃)が一部失われてステロイド類が生合成されます。これらの反応は図5-7のように纏められますが、古くから広く用いられてきた香草や薬草の薬効を持つ成分のテルペン類やステロイド類やカロチン類の分子構造には規則的にメチル基(CH₃)の髭が生えていますから、なるほど、メチル基(CH₃)が髭のように炭素鎖に生えている炭素数5のジメチルアリルピロリン酸が基本単位となって植物の中で生合成されたと納得されます。



何故、母乳の中では脂肪もタンパク質も溶液状？

先の「何故、油は水と仲の悪い？」の節で納得したように、水と相性の良い性質をしめす親水性の物質は水と相性が良いので水の中に溶け込んで均一な溶液になりますが、油と相性が悪く油の中では遊離して、接触面積が最小になるような最も表面積の小さな塊になるかあるいは2層に分離してしまいます。逆に、水と相性の悪い性質を示す親油性の物質は油と相性が良いので油の中に溶け込んで均一な溶液になりますが、水と相性が悪く水の中では遊離して、接触面積が最小になるような最も表面積の小さな塊になるかあるいは2

しかし、親水性の部分構造と親油性の部分構造を同一の分子の中に持つ物質は界面活性剤と呼び、水の中に混ぜ込んでも油の中に混ぜ込んでも部分的にしか相性が合いませんかから複雑な挙動をとります。界面活性剤を多量の水の中に混ぜ込んでも集合せずほとんど組織を作りませんが、界面活性剤の濃度が高くなりますと、



親水性の部分が水と手を繋ぐように外側に並んで膜を作ります。膜の外側が親水性を示し水と馴染み深く安定化しますし、膜の内側に油と馴染み深い親油性の部分が並びます。界面活性剤の親水性と親油性の部分をそれぞれ黒円とクネクネ線で模式化しますと、図 5-8 に示すように界面活性剤は一重膜の袋(I)を作ります。大きな水の塊の中に出来た 1 重膜のこの袋はあたかも親油性の物質で内側を塗装されたフラスコのような小さな油の別世界として水の中に独立します。界面活性剤の濃度がさらに高い場合や比較的低い温度の場合には、分子間力が分子の運動エネルギーに優るようになり、界面活性剤の集合がさらに進みますから、図 5-8 から分かるように背中合わせの 2 重膜 (II)の袋を作り両面とも水と馴染み深い膜になります。

3次元の網目状に絡まった構造の水の中に入り込むことの出来ない油などの親油性の物質は水に溶け難く水の中では小突き回されて居心地が悪いので、親水性の部分が水と手を繋ぐように外側に並んでだ 1 重膜の袋の中に逃げ込んで安定な状態になります。水に溶け難い油が 1 重膜に囲まれた小さな油滴となって水の中に点在するようになりますので、界面活性剤は巨視的に見れば油を水に溶け込ませてしまう働きをします。このような現象を乳化と呼び、微視的に見れば水の中にできた独立した油の別世界ですが、巨視的には相性の悪い水と油が均一に混ざり合った状態です。水に溶け難い物質は水の中では居心地が悪くこのような油の世界に逃げ込む性質がありますから、この親油性の袋は水に溶け難い物質の格好の反応の場になると思われます。また、背中合わせの 2 重膜の袋が大きな水の塊の中に出来ると、あたかもフラスコのような小さな水の別世界を作り上げます。

脂肪を水酸化ナトリウム水溶液と煮た後に冷やしますと、固まってくる脂肪酸のナトリウム塩は石鹸と呼ばれて最も古くから用いられている界面活性剤です。原料の脂肪としては、やし油や大豆油などの植物油あるいは鯨油や

The diagram illustrates the chemical reaction of saponification. On the left, a triglyceride molecule is shown with a glycerol backbone esterified with three fatty acid chains (HmCn). The reaction is catalyzed by NaOH. On the right, the products are shown: glycerol (HO-CH2-CH(OH)-CH2-OH) and three molecules of sodium fatty acid salt (O=C(HmCn)-O⁻Na⁺).

n=15 or 17, m=31 or 33 or 35

図5-9



魚油などの動物油脂が用いられています。これらの脂肪は主に炭素数 16 または 18 の脂肪酸のグリセリンエステルですから、図 5-9 に示すように水酸化ナトリウムと反応して脂肪酸のナトリウム塩とグリセリンに加水分解します。脂肪酸のナトリウム塩は炭素数 15 または 17 の長い鎖状の炭化水素部分とカルボン酸ナトリウム塩の部分で構成されています。長い鎖状の炭化水素部分は水と相性の悪い親油性の部分構造であり、カルボン酸ナトリウム塩の部分は水の中でカルボン酸陰イオンとナトリウム陽イオンに解離しますから、それぞれイオンとして水と相性の良い親水性の部分構造となります。水の中で石鹸は外側にカルボン酸イオンの部分構造を、内側に炭化水素部分を並べた 1 重膜の世界を作ります。油はこの親油性の別世界の中に逃げ込んで安定化しますから、巨視的に見れば水の中に浮遊する油を石鹸で包み込んで水溶液のように均一化します。逆に、親水性の部分が水と手を繋ぐように内側に並んで膜を作りますと、膜の内側が親水性を示し水と馴染み深く安定化しますし、膜の外側が油と馴染み深い親油性になります。このような 1 重膜の小さな世界が大量の油の中に出来ると、あたかも親水性の物質で内側を塗装された小さな水の別世界が生まれることになります。

人間が汗などで分泌した油は身体や衣服の汚れのもとになりますから、石鹸などの界面活性剤を用いてこの油を水に溶かして洗い落としてきました。石鹸を用いた洗濯などで油分を乳化して水で洗い流すときに、下水中ではナトリウム塩が中和されて脂肪酸に戻りますが、脂肪酸は廃水中に棲息する多くの微生物により容易に分解されてしまいますから、多少生物化学的酸素要求量（BOD）の値が高くなる程度で環境汚染の少ない界面活性剤と考えられます。また、幼児が食べてしまうなどの事故により、石鹸が誤って体内に入ってしまう場合でも、胃の中は強い酸性の状態にありますから、中和されて脂肪酸になってしまいます。人間は胃の中で種々の脂肪を消化して脂肪酸とグリセリンに分解していますから、新たに脂肪酸が体内に生成することには全く不都合がありません。結局石鹸の主成分の脂肪酸のナトリウム塩は体内に入っても若干胃の中の酸性度が変化するのみで顕著な毒性は示しません。

生物の身体を維持するためには、短期間に身体を構成している非常に多種多様な物質を新しく作り出さなければなりません。その上、生物の生命現象は時間に対応する非常に複雑な変化ですから、その変化の過程では必ずエネルギーが消費されます。動物は主に食べ物として摂取して、生命の維持に必要な物質の原料やエネルギー源に消化しています。爬虫類や魚類は卵から孵るとすぐに自力で食べ物をとり、生命の維持に必要な物質に消化します。卵から孵ったばかりの四十雀や燕の子供は両親が毎分のように頻繁に運んでくれる虫などの餌を食べて巣立ちまで育ちます。しかし、誕生間もない哺乳類の子供は食べ物を入手する知恵も技術も体力も持っていませんから、全ての原材料やエネルギー源を親から与えられています。人間の乳児に至っては歯が無いため咀嚼さえできませんし、消化機能も十分には発達していませんから、必要とする水をはじめすべての栄養が含まれている母乳により身体と生命の維持をしています。

母乳には乳児に必要なすべての栄養素の他に、カルシウムイオンやリン酸イオンなどの骨格を形成する原材料や健康、成長、発達を促進する物質が含まれていますが、母乳の組成は母体の環境や経歴や栄養状態に影響され、母体がアルコールや薬物を体内に保有するときにはそのような乳児に有害な物質も母乳に含まれてきます。そのため、母乳に含まれる成分を正確に表すことが困難ですが、平均的な値として国連大学の Prentice による母乳の成分に関する論文が手元にありますので、表 5-3 に引用させていただきました。一般的な牛乳の成分に比較しますと、乳児のエネルギー源になる表中の赤色枠に掲げた乳糖と緑色枠に掲げたリノール酸やリノレイン酸などの不飽和脂肪酸で構成される脂肪分が多く含まれていることがこの表からわかります。乳糖は容易に水に溶けますが、油の性質を持つ脂肪分は水にはあまり溶けません。カルシウムイオンも表 2-4 に掲げたようにナトリウムイオンなどと比較しますとあまり溶け易い元素ではありません。母親が体内で作り出し、乳房を通して乳児に与えていますから、母乳は水が溶媒の均一な溶液状になっていなければ授乳のときに支障をきたしますが、そのためにはこれらの水に溶け難い成分を界面活性剤の働きにより乳化して、約 13g/100mL の全成分を均一な溶液状にする必要があります。

表 5-3 母乳の成分 (g/100mL)

成分	母乳	牛乳
乳糖	7	4.8
オリゴ糖	0.5	0.005
カゼイン	0.4	2.5
α -ラクトアルブミン	0.3	0.1
ラクトフェリン	0.2	trace
免疫グロブリン A	0.1	0.003
免疫グロブリン G	0.001	0.06
リゾチーム	0.05	trace
アルブミン	0.05	0.03
ラクトグロブリン	trace	0.3
脂肪	4.2	3.8
カルシウム	0.03	0.125
リン	0.014	0.093
ナトリウム	0.015	0.047
カリウム	0.055	0.155
塩素	0.043	0.103

表 5-3 の黄色枠に掲げたタンパク質の中で最も多く含まれているカゼインは幾つかの成分からなっていますが、分子量約 24000 の α -カゼインが大半を占めています。このカゼインは母乳ばかりでなく牛乳にも多く含まれるタンパク質で、約 200 のアミノ酸で構成されていますが、その 20%以上がカルボン酸 ($-\text{CO}_2\text{H}$) を側鎖に持つアスパラギン酸とグルタミン酸で占められており、他に 5 員環構造を有するプロリンとアミノ基 ($-\text{NH}_2$) を側鎖に持つ塩基性のリジンが多く含まれています。それらの親水性の側鎖がカゼイン分子の一部に集中し、他の部分には親水性を示さない側鎖部分が集中していますから、分子が親水性の部分と親油性の部分をつなぎ合わせるような分子になっています。そのような分子構造をしていますから、カゼインは界面活性剤として働き、水に溶け難い脂肪分を乳化して溶液状にしています。このカゼインは pH4.6 以下の酸性にしますと多く存在する側鎖のカルボン酸がイオンでいられなくなり親水性を失い界面活性剤として働かなくなります。乳酸菌に

よる発酵やレモン汁の添加などにより酸性にしますと、結果として牛乳はヨーグルトやサワークリームに凝固します。また、カゼインに約 5%含まれているセリンの側鎖の水酸基 (-OH) にはリン酸がエステル形で結合しています。このように水酸基にリン酸の結合したアミノ酸を含むタンパク質はリンタンパク質と呼ばれ、カルシウムやナトリウムのイオンと結び付き易い性質を示します。

母乳や牛乳の中に多く含まれているタンパク質のカゼインは構成するアミノ酸の側鎖に多くのカルボン酸の部分とアミノ基の部分を持っていますから、pH4.6 以上の中性領域ではそれらの側鎖部分はイオンに解離して親水性を示します。それらの親水性の側鎖が分子の一部に集中し、他の部分には親水性を示さない側鎖部分が集中していますから、カゼインは界面活性剤としての働き、水に溶け難い脂肪分を乳化してしまいます。母親が体内で作り出す母乳は、**なるほど**、水に溶け難い脂肪分やカルシウムイオンまでこのカゼインの界面活性剤の働きで乳化して、水が溶媒の均一な溶液状になっていますから、何の支障もなく乳房を通して乳児に授乳でき、含まれている脂肪分やタンパク質や乳糖やカルシウムイオンを栄養にして乳児は健康に成長します。

何故、鶏卵の成分は卵黄に集約している？

鶏の卵は古来最も栄養価が高く、病気に罹るなど健康を害するときには薬のような食べ物として珍重されてきました。はがきの送料や新橋一品川間の鉄道運賃がそれぞれ 50 銭 (0.5 円) や 1 円だった第 2 次世界大戦後の時代には卵 1 個が 10 円程度で売買されていましたが、物価の変動にはほとんど関係なく現在でも 100 円で 10 個の卵が入手できます。このように、養鶏の技術などの飛躍的な進歩により、卵は栄養価が高く安価な食べ物として極めて優れています。2015 年に文部科学省が公表した日本食品標準成分表にこの優良食品の卵の成分がかなり詳細に掲げてありますの

表 5-4 卵の成分(%)

で、卵黄と卵白に分けてその成分量を表 5-4 に抜粋しました。この表からも明らかなように、卵黄と卵白は色や味などの性質の違いばかりでなくその成分も極めて異なっており、その特徴から興味深いことが読み取れます。

卵白は卵の可食部分の約 70%を占めていますが、卵の総量の 8%に満たない成分が比較的低い濃度の水溶液として溶けています。卵白に含まれる炭水化物はエネルギー源となる成分ですし、タンパク質は高い粘性を保つ働きをします。ミネラルは卵の両部分にほぼ同量含まれていますがその組成は非常に異なり、卵白にはナトリウムとカリウムとマグネシウムが多く

成分	卵黄	卵白
水分	14.87	61.13
炭水化物	0.03	0.28
タンパク質	5.09	7.26
脂質総量	10.33	0.00
レシチン	2.67	0.00
脂肪	7.37	0.00
コレステロール	0.43	0.00
ミネラル	0.31	0.26
ビタミン類	0.42	0.01
合計	31.05	68.94

含まれています。

卵黄は卵の約 30%を占めるに過ぎませんが、卵の総量の約 16%の成分が水を溶媒とする濃厚な溶液の状態で含まれています。特に脂質の大部分を占める脂肪とレシチンは卵黄に局在し卵白には全く含まれていません。ミネラルは卵の両部分にはほぼ同量含まれていますが、卵黄にはリンとカルシウムと鉄とヨウ素と亜鉛が多く含まれています。リンやカルシウムは骨格を形成する主な元素ですし、鉄は血液中のヘミンの中心に位置し酸素による酸化を触媒する働きをします。また、ヨウ素は細胞の新陳代謝を促す働きする甲状腺ホルモンに欠くことのできない元素ですし、亜鉛は細胞の増殖や酵素の活性化に必要な元素と考えられます。脂質に含まれるコレステロールなどのステロイド類は女性ホルモンや男性ホルモンなど各種のホルモン類の前駆物質ですし、ビタミン類は生命活動を維持する上で欠くことのできない物質ですが、これらの物質は卵黄に局在し卵白には全く含まれていません。

卵黄の中に含まれるレシチンは図 5-10 に示すように直鎖の炭素数 11~17 の炭化水素鎖 R を持つ脂肪酸の部分構造と陽イオン性のコリン部分を持つリン酸陰イオンをグリセリンでエステル結合した構造を持っています。脂肪酸部分は水に溶解難い性質を示し、コリンやリン酸エステルの部分は陽イオンと陰イオンを両方持った両性イオンの構造を持ち水に溶解易い性質を示しますから、レシチンは天然に用意された食用の界面活性剤と考えることができます。このようにグリセリンの 1 つの水酸基がリン酸とエステル結合し、残り 2 つの水酸基が脂肪酸とエステル結合したレシチンなどの化合物をリン脂質と呼んでいます。先の「何故、母乳の中では脂肪もタンパク質も溶液状？」の節で見てきたように、界面活性剤は微視的に見れば油の中に小さな水滴を作ったり油の中に小さな水滴を作って安定化しますが、巨視的には相性の悪い油を水の中にあるいは水を油の中に乳化という形で均一な状態に溶解込ませてしまいます。

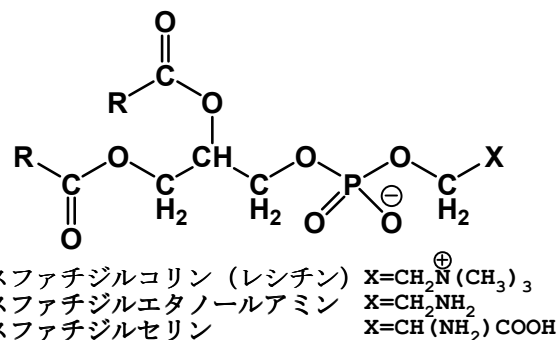


図5-10 代表的なリン脂質

比較的に低い温度や高い濃度の状態においては界面活性剤の集合がさらに進みますから、図 5-8 から分かるように水の中では背中合わせの 2 重膜 (II) の袋を作り両面とも水と馴染み深い膜になります。このような背中合わせの 2 重膜の袋が大きな水の塊の中に出来ると、あたかもフラスコのような水の中の小さな水の別世界を作り上げます。この 2 重膜で出来た小さな別世界の中では、基質の量がさほど大量でなくとも基質の濃度が高くなりますから、出会いの反応が早く進行します。この 2 重膜は水などの小さな分子やナトリウムやカリウムなどのイオンをゆっくりと通しますが、タンパク質などのある程度大きな分子の物質は通過することが出来ません。水に溶けた基質の濃度の合計がこの 2 重膜の袋の内側と外側で違う場合には、2 つの水溶液の濃度が等しくなるように水が膜を通過し

て移動しますから、袋の中の溶質の濃度は袋の外側の水に溶けている溶質の濃度により調節されることになり、この現象を浸透圧と呼んでいます。

地球上の生物は図 5-10 に掲げたリン脂質が界面活性剤として働き、広大な海の中に出来た 1 重膜の袋はあたかもフラスコのような小さな油の別世界として独立しますから、親油性の基質がその中に集合して生物を構成する種々の物質が作られてゆきました。さらに、細胞膜と呼ばれるリン脂質の 2 重膜で囲まれた小さな別世界のなかで、基質の量がさほど大量でなくとも基質の濃度が高くなり出会いの反応が早く進行しました。生命活動に必要な物質や組織を作る化学反応が早い反応速度で進行し、地球の誕生から約 7 億年という短期間に生物の出現に至ったと思われます。その後もこのような細胞膜の中で生命の進化や活動を維持する種々の化学反応が行われてきましたから、現在のほとんどすべての生物の組織は細胞膜に包まれています。

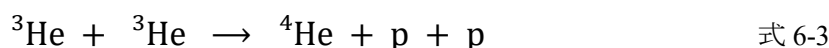
界面活性なレシチンの 2 重膜に包まれた細胞で人間をはじめとする全ての生物は構成されていますから、体内に約 70%の水を含んでいるにもかかわらず、溶けて無くなることもなく風呂に入ったり海で泳いだりすることができます。細胞膜が界面活性剤の 2 重膜でできていますから、浸透圧の現象は腎臓などの器官を正常に機能させていますし、日常生活の中でも広く利用されています。「青菜に塩」を振りかければ菜の表面の水分が濃い食塩水になりますから青菜の細胞内の水分を浸透圧で吸い出します。青梅を塩漬けにしたり日干しにしたりして梅干しが作られてきましたが、この操作は 2 重膜の細胞膜を通して水が移動する浸透圧の現象を利用したもので、結果として梅の実は皺だらけに萎んでしまいます。味噌漬けでも粕漬けでも糠漬けでも野菜や魚の旨味成分はそのままに水分だけが吸い出されますし、同時にナトリウムや塩素や水素などのイオンが逆方向に染み込みますから、旨味を濃縮し適度に味付けができます。

鶏卵の約 30%を占めるに過ぎない卵黄のなかに卵の総量の約 16%の成分が水を溶媒とする濃厚な溶液の状態で含まれています。この卵黄には細胞膜に役立つレシチンや脂肪、骨格を形成する主な元素のリンやカルシウム、血液中の酸化反応を触媒する働きを司る鉄、細胞の増殖や酵素の活性化に関わる亜鉛、細胞の新陳代謝を促す甲状腺ホルモンに欠かせないヨウ素、各種のホルモン類の前駆物質となるコレステロール、生命活動を維持する上で欠かせないビタミン類などの成分が含まれています。また産み落とした卵が成鳥に効率よく無事に成長するように、力学的に極めて堅牢な卵型の殻の中で粘性の高い卵白の中に浮遊させて卵黄を外部の衝撃から守っています。このように生命を誕生させ、成長させるために必要なすべての成分が卵黄の中に集約されていますから、**なるほど**、産卵後 21 日経過しますとひよこになって孵化します。

6. プリン体にまつわる何故を化学する

何故、通風を引き起こすプリン体が身体に必要？

太陽などのすべての恒星は陽子（水素の原子核）が式 6-1 と式 6-2 と式 6-3 の 3 つの式で表される核融合反応による大きなエネルギーで輝いています。元素記号の左上付きの数字は原子量を表していますから陽子は ${}^1\text{H}$ と表されますが、陽子と中性子と電子をそれぞれ p と n と e と便宜上表しますから陽電子は e^+ と表されます。この水素の原子核が核融合してヘリウムに変化する連鎖反応により膨大なエネルギーが発生していますが、同時に式 6-4 と式 6-5 と式 6-6 の核融合反応も進行していますから陽子や中性子が副生します。この膨大なエネルギーは電磁波や中性子や陽子とともに恒星の周囲に放射されます。このように恒星が放射する電磁波や中性子や陽子などの宇宙線は何億年という年月をかけて地球にまで送られ、到達した可視光線が目に入れば光輝く星と認識できます。



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

宇宙の遠い彼方に存在する分子に中性子や陽子が衝突した時に放射される電磁波が非常に微弱ながら地球に到達しますから、このような電磁波を観測するように長野県八ヶ岳山麓の野辺山宇宙電波観測所には直径 45m の大型のパラボラアンテナや 600m の直線上に同時測定できるように複数のパラボラアンテナが天に向って設置されています。このような電波望遠鏡により電磁波の周波数とその強度が測定でき、宇宙に存在する水やアンモニアやメタンや硫化水素などの他に一酸化炭素や一酸化窒素やメタノールやアセチレンなど 100 種類以上の分子の存在とその濃度が確認されています。衛星テレビや行政無線やスマホや電子レンジなどに用いられている電磁波が 12GHz 以下ですから、50GHz 以上のマイクロ波領域は比較的雑音が少なく容易に観測できます。宇宙で一番多く分布している水素分子とよい相関関係があるために、115GHz のマイクロ波を放射する一酸化炭素の分布は容易に観測でき、他の種々の分子の分布状態を示すと考えられています。野辺山宇宙電波観

測所の村岡和幸研究員らは、渦巻銀河 M83 の中心部分で 89GHz のマイクロ波を発するシアン化水素と一酸化炭素の電磁波を観測した結果を報告しています。比較的小さな望遠鏡でも M83 は渦巻きが 4 月の下旬に南寄りの空に観測できる銀河です。報告によりますとその銀河の渦巻きの沢山の明るい星が光り輝いている部分ではなく、星も何ものなさそうな暗い部分にシアン化水素分子が出す電波が強く観測されています。そして、シアン化水素分子からの電波が強い場所は星が全く存在しないのではなく分子が高い密度で存在しており、まさに新しい星が誕生しつつあると報告しています。

太陽程度の恒星の周囲ではシアン化水素の存在が確認されることが多く、太陽よりも低温で光る矮星では一酸化炭素などの分子の存在が観測されているにもかかわらずシアン化水素の存在がほとんど確認されません。太陽のような温度の高い恒星の内部では、式 6-1 と式 6-2 と式 6-3 の 3 つの式で表される核融合の連鎖反応により大きなエネルギーを産出していますが、同時に式 6-4 と式 6-5 と式 6-6 の核融合反応も多く進行していますから、大量の陽子や中性子が副生しています。恒星の周囲に多く存在している一酸化炭素の酸素原子と中性子が衝突して式 6-7 の核反応が進行しますとシアン化水素が生成します。このことから太陽のような恒星のまわりでは、シアン化水素の生成が進むと考えられ、45 億年前に太陽の近くで誕生した地球の大気中や海水中にはシアン化水素がかなり存在していたと考えられます。



植物の中では図 3-6 に示すように葉緑素が太陽の光を効率よく吸収して得たエネルギーで水を酸素まで酸化し、NADP 陽イオンを高い反応性の還元状態を持つ NADPH まで還元します。この NADPH の高い還元性により二酸化炭素を還元して植物はブドウ糖を生合成しています。生物の体内では、このブドウ糖が異性化反応、分解反応、酸化反応などの複雑な反応経路でピルビン酸に変化し、このピルビン酸が二酸化炭素を失って図 3-20 で示すアセチル補酵素 A に変化し、さらにクエン酸の触媒により二酸化炭素まで酸化されます。このときブドウ糖は大気中の酸素を酸化剤として図 3-22 に示すように FADH₂ から FAD への酸化過程や NADPH から NADP 陽イオンへの酸化過程など複雑な反応経路を経て二酸化炭素まで酸化されます。ADP はリン酸と 7.29kcal/mol の吸熱的な平衡反応により ATP に変化しますが、葉緑素が吸収した太陽光のエネルギーやブドウ糖の一連の酸化反応において発生するエネルギーは ADP から ATP を生成することに費やされ、図 3-17 に示すように生成した ATP から ADP へ戻るときに放出する 7.29kcal/mol のエネルギーが生命活動の維持に要する活力に充てられています。

これら太陽の光のエネルギーでブドウ糖を生成する反応とこのブドウ糖を空気で酸化して活力とする反応の過程で、生物にとって極めて重要な酸化や還元的能力やエネルギーの遣り取りの働きをしている NADPH と NADP 陽イオン、FADH₂ と FAD、アセチル補酵素 A (HS-CoA)、ADP と ATP にはいずれもアデニンと 5 炭糖のリボースがグリコシド結合したアデノシンと呼ばれる図 6-1 に示す構造の化合物が分子の一部を占めています。この

アデニンの分子式はシアン化水素 (HCN) 5 分子に相当する $C_5H_5N_5$ ですが、5mol のシアン化水素と 1mol のアデニンの燃焼熱がそれぞれ 793.0 kcal と 663.7kcal と

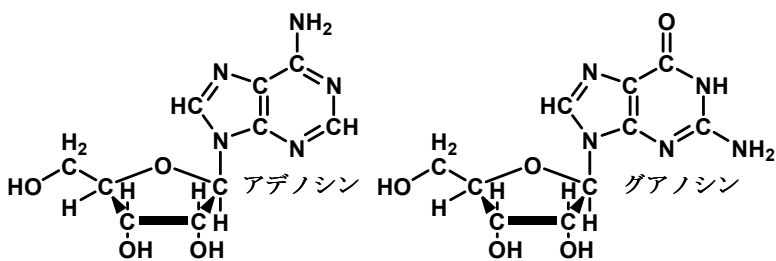


図6-1 プリン型ヌクレオシドの構造

報告されていますから、シアン化水素は何らかの触媒で発熱的に容易に縮合してアデニンを生成すると考えられます。実際フラスコに入れたアンモニア水の中にシアン化水素を溶かして長時間にわたり加熱しますとアデニンが生成したと Oró が 1961 年に報告しています。太陽のような恒星のまわりで一酸化炭素などの分子が集合してきますと、新しい星の誕生とともにシアン化水素の生成が進むと考えられますから、45 億年前に太陽の近くで誕生した原始地球の大気中には水素とヘリウムに次いで一酸化炭素、水、アンモニア、ホルムアルデヒド、シアン化水素の順に多く含まれていたと現在では類推されています。当然、地球誕生当時の海の中にも多くシアン化水素が溶けて存在したと思われ、アデニンに変化したと考えられています。

次の「何故、DNA の中には宝物がいっぱい？」の節で説明しますが、アデニンの他にグアニンとウラシルとチミンとシトシンの 5 種の化合物を核酸塩基と総称し、それらの核酸塩基が 5 炭糖のリボースあるいはデオキシリボースとグリコシド結合した化合物をヌクレオシドと総称し、それらのヌクレオシドのリン酸エステルをヌクレオチドと総称しています。図 6-1 に示すようにアデノシンと同じプリン型ヌクレオシドのグアノシンも生物体内で重要な働きを担っていますが、それらのヌクレオチドはそれぞれ AMP と GMP とよばれています。この 2 種類のヌクレオチドは図 6-2 に示すような過程でイノシン酸から体内で生合成されています。このようにイノシン酸は人間にとって最も重要なプリン塩基のヌクレオチドの前駆物質ですから、人間はイノシン酸を図 6-3 に示すようにリボースリン酸

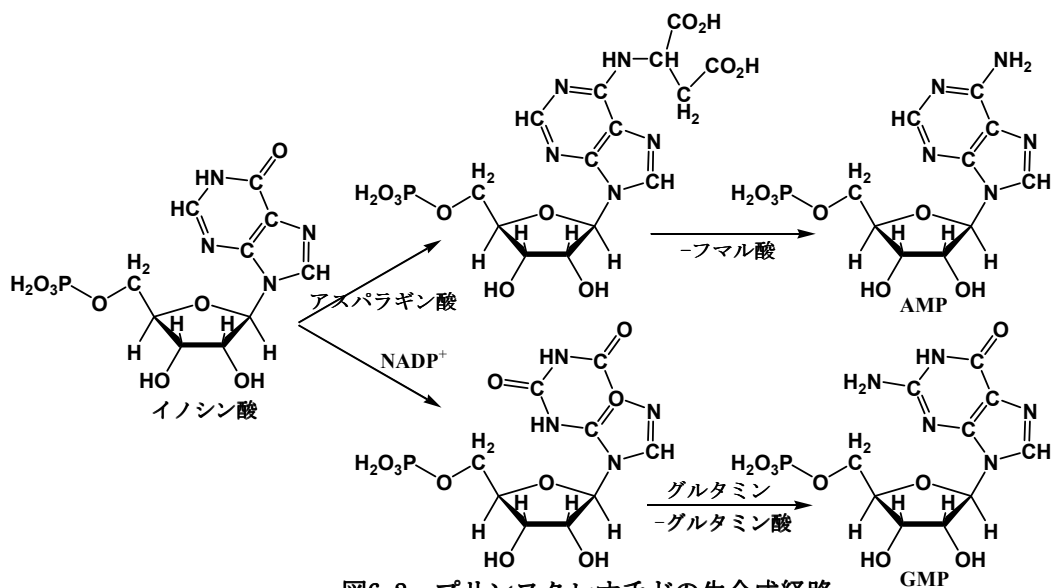
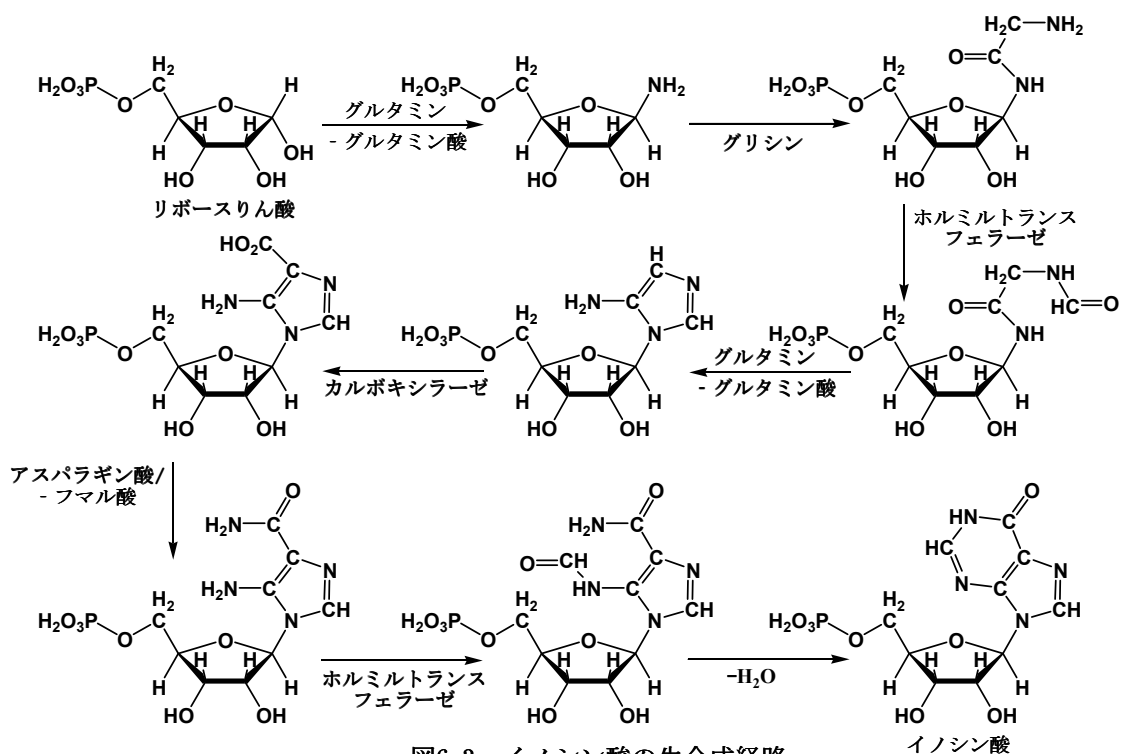
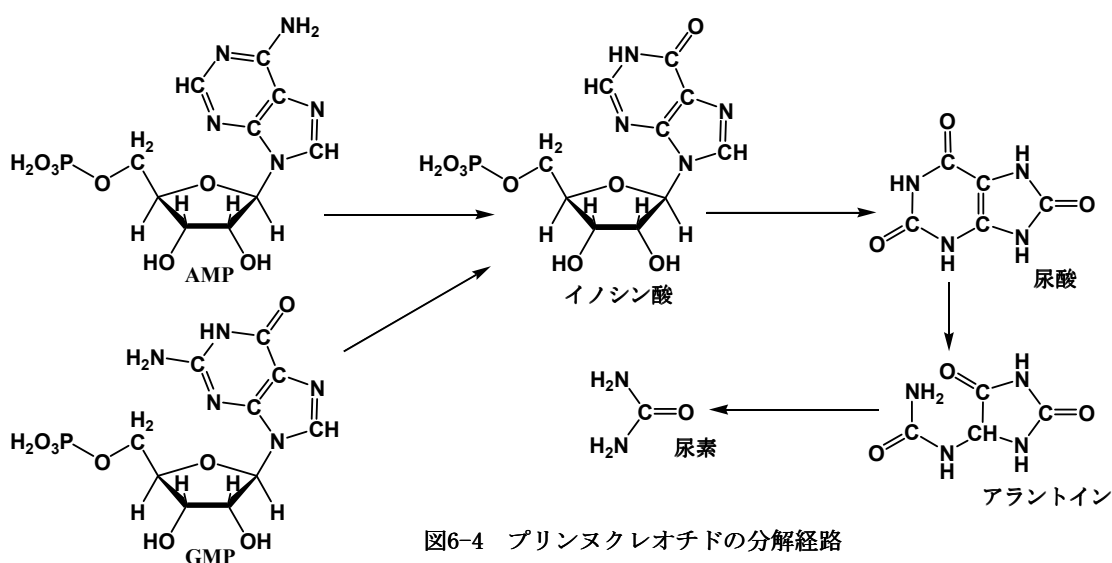


図6-2 プリンヌクレオチドの生合成経路



にグリシンやグルタミンやアスパラギン酸などの α -アミノ酸と種々の酵素が作用して人間の体内で生合成していますが、多くの食物からも摂取しています。

このようにアデニンとそのヌクレオチドは人間にとって生命活動を維持する上で欠くことのできない極めて重要な物質ですが、特に身体的に成長し激しく活動する青春期には多くアデニンとそのヌクレオチドが必要と考えられます。人間はこのように生命活動を維持する上で欠くことのできない極めて重要なプリン塩基のヌクレオチド類を主に再利用していますが、一部は尿酸に酸化されてゆきます。また、青春期には身体の成長に伴う旺盛

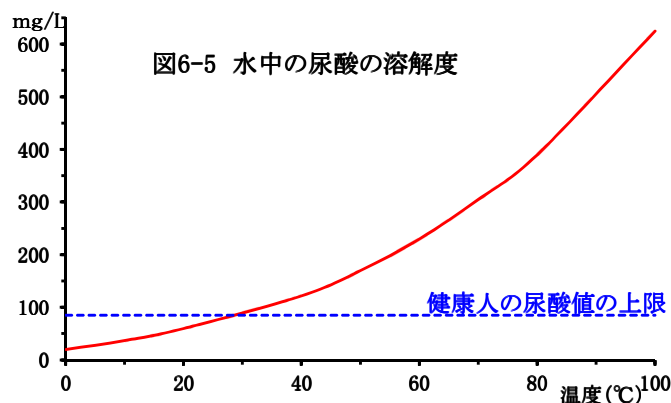


な細胞分裂と活発な活動を支える大量のエネルギー消費のために、大量のプリン塩基のヌクレオチド類を要しますが、人間は年齢を重ねる間に次第にその必要量が減少します。しかし、食べ物からの摂取量はあまり減少しませんから、プリン塩基のヌクレオチド類が必然的に体内に過剰になってきます。過剰に摂取されたプリン塩基のヌクレオチド類は図 6-4 に示すような脱アミノ化酵素による AMP からのイノシン酸への変化、イノシン酸の酸化反応と加水分解により尿酸に分解されます。

水と酸素は人間が生命活動を維持するうえで欠くことのできない基本的な物質ですが、それぞれ極めて反応性の高い物質ですから、人間にとって毒性を示す過酸化水素や一重項酸素や水酸ラジカルなどの物質が金属化合物や紫外線の作用により副生します。プリン塩基のヌクレオチド類のイノシン酸への脱アミノ化反応とイノシン酸の酸化反応と加水分解により生成する尿酸は抗酸化剤の性質を持っていますから、血液中に発生する過酸化水素や一重項酸素や水酸ラジカルなどの有毒な物質を還元して解毒する抗酸化剤として、ビタミン C と共に作用します。この尿酸が不要になりますと、人間の体内ではアラントインを経て尿素に分解して尿中に排泄されます。また、タンパク質や α -アミノ酸が分解する時に発生する窒素化合物とともに、ここで脱アミノ化酵素により排出される窒素化合物はアンモニアとして尿中に排泄されます。

尿酸はプリン塩基のヌクレオチド類の分解した老廃物でありながら、重要な抗酸化剤の働きをする物質ですから、健康な女性の血液中には 20~70mg/L、男性では 21~85mg/L の尿酸が含まれています。しかし、水に溶け易い尿素やアンモニアと異なり、尿酸は図 6-5 に示すように人間の体温の水には約 110 mg/L しか溶けず、平面状のプリン環骨格を持つ物質ですから結晶し易い性質を示しています。血液中に含まれる尿酸の濃度が健康な人間の上限値よりわずかに高くなりますと、結晶が析出を始める飽和濃度に達してしまいます。特に、33℃では 100 mg/L に、30℃では 90 mg/L まで尿酸の溶解度が減少しますから、爪先や指先などのように比較的体温の低い身体末端部分では尿酸がかなり結晶化しやすくなります。そのような場合には血液中に尿酸の針状結晶が析出してしまいますから、激しい痛みを伴って血液の流れに

支障をきたします。この高尿酸血症はわずかの風に当たっても感じるほどの激痛を伴うことから通風と呼ばれるほど、プリン塩基のヌクレオチド類が体内に過剰になり易い熟年期の人にしばしば発症する疾患です。



何故、DNA の中には宝物がいっぱい？

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 重結合と単結合 (σ 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 π 結合の結合エネルギーは約 63 kcal/mol と見積もることができ、 σ 結合の 83 kcal/mol よりはかなり小さな値と考えられます。 π 結合が結合軸上ではなく直交軸上に存在している π 電子の相互作用によるものですから、結合を構成している 2 個の原子が結合軸に沿って回転する時には、それぞれの π 電子の軸方向は変化します。図 6-6 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 結合による安定化は起こりません。 π 結合エネルギーを約 63 kcal/mol と見積もることと π 結合の強さが回転角 θ により変化することは縦軸を π 結合エネルギーとする図 6-7 のグラフで表すことができます。

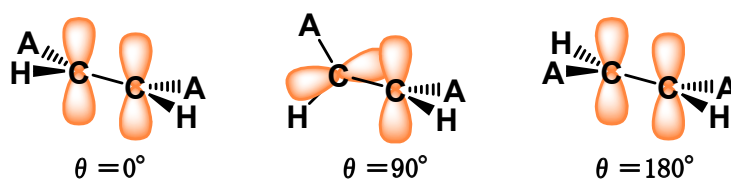


図6-6 回転角と π 電子の重なり

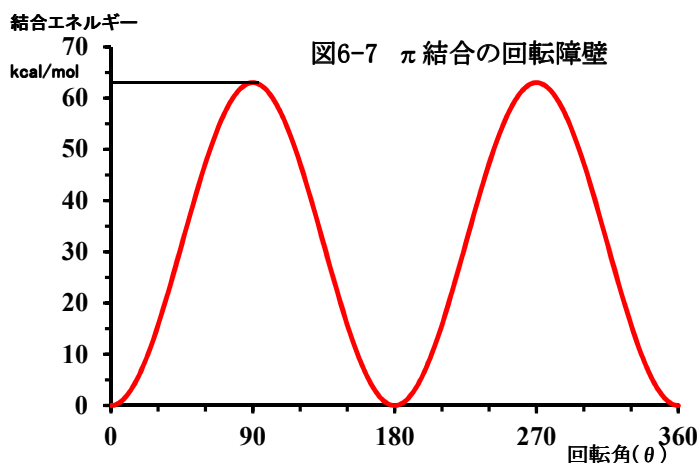


図6-7 π 結合の回転障壁

2 つ以上の 2 重結合が単結合と交互に結合することを共役と呼んでいます。表 6-1 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

表 6-1 共役化合物の分子構造の特徴と共鳴エネルギー

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

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より結合エネルギーが大きく、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6-8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 結合が広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 結合が広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。

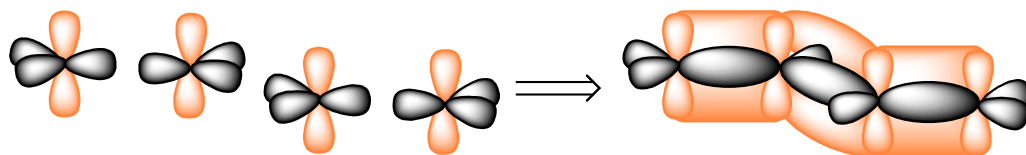


図6-8 4個の π 電子が相互作用するブタジエン

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2重結合や3重結合を分子の中に入れていることになります。Kekuléは3本の2重結合と単結合が交互に六角形に結ばれ共役した構造を考えました。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6-1に掲げたブタジエンの共鳴エネルギーはわずかに5kcal/molに過ぎませんが、6本の σ 結合の六角形の構造上に3本の π 結合が共役したベンゼンではその共鳴エネルギーが36kcal/molと見積もられ、ベンゼンの分子の形が図6-9のように平面正六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六角形の6本の σ 結合上に3本の π 結合は広がり、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。

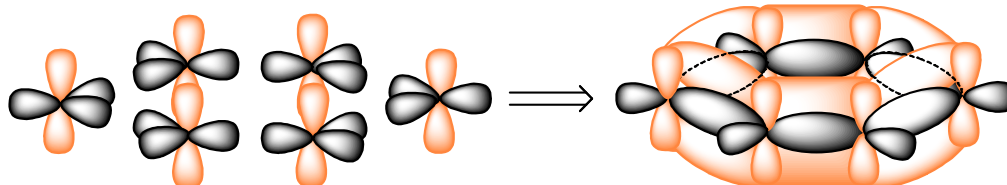


図6-9 平面正六角形のベンゼン環

汎用電子計算機や大型電子計算機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と思われます。しかも、

不意の停電や雷などの大電力の通電においてもその記憶の安全な保持が求められます。生物の進化の過程や生命活動に必要なすべての膨大な情報を収納する役割を果たしていますから、計算機の記憶素子部分のように DNA は急激な環境の変化や外的な障害からの記憶情報を安全に保存するとともに、RNA を介して正確に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。生体内の生命活動はすべて物質の化学変化で進行していますが、温度や気圧の急激な変化、酸素や水や栄養物質の過不足、紫外線や放射線の被曝などの環境の変化にも、DNA は安定に記憶素子として機能しなければなりません。

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。ベンゼンに代表される芳香族化合物は炭素を中心原子とする物質の中でエネルギー的に最も安定な性質を示し、熱や光の影響を受け難く極めて安定で堅牢な平面構造を持っています。そのため板や紙が隙間なく積み重なるように、平面構造の芳香族化合物の分子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分子間力が大きくなって安定化しますが、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。しかも、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。第 2 章の「何故、水は液体？」の節で考え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が、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この水素結合は非常に強い分子間力が働くと考えることができます。

炭素が窒素で置き換わった化合物は芳香族複素環化合物と総称されていますが、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 6-10 に示すように環の中に 3 本の多重結合が隣り合った構造を持っていますから、ベンゼンと同じように安定で堅牢な平面構造を持ち芳香族性を示します。しかも、図の青色で示した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ることから、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 6-10 に示すように窒素の非結合性の電子対と 2 本の多重結合が環の中で相互作用をして、ベンゼンやピリジンと同じように安定で堅牢な平面構造を持つ芳香族の性質を示します。このピロールの窒素の電子対は芳香族の安定化に寄与しているためほとんど塩基性を示しませんが、炭素原子や水素原子などと結合出来る 1 本の結合を環の外に持って

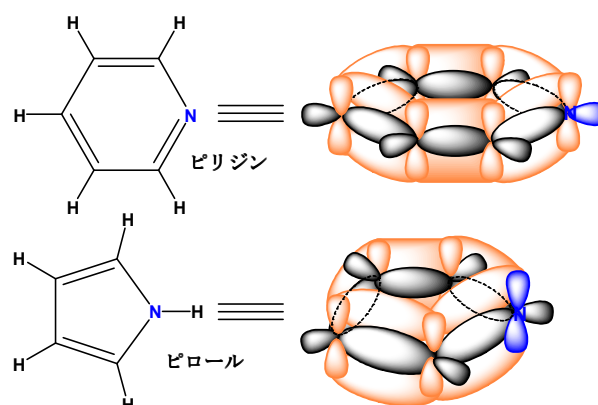


図6-10 基本となる芳香族複素素環の構造

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 6-11 に示すように3種類存在しますが、2つの窒素原子の間に1つの炭素原子が挟まった構造のピリミジンはかなり安定で水素結合に適した塩基の部分をもっています。また、ピロールの炭素原子がピリジンの

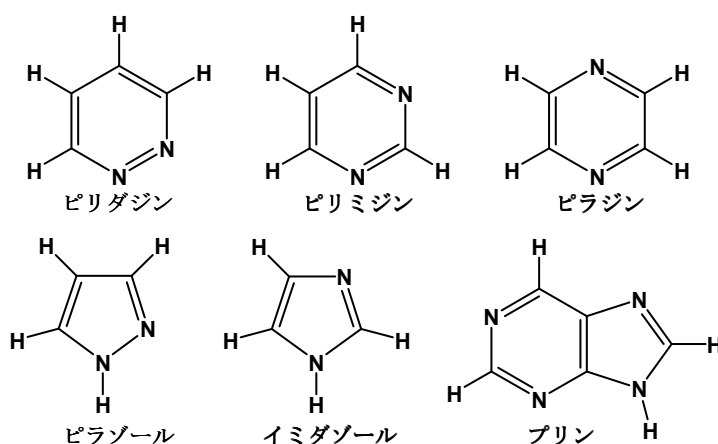


図6-11 2つの窒素原子を含む芳香族複素環

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 6-11 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 6-11 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。

他方、ベンゼン環に水酸基 (-OH) の結合したフェノールは芳香族の安定性を保ちながら pK_a が約 10 を示す弱い酸性の物質で、酸素-水素結合の部分が水素結合に適しています。同じように、ベンゼン環にアミノ基 (-NH₂) の付いたアニリンも水素結合のための窒素-水素結合の部分が水素結合に適しています。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。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されていますから、水素結合などの相互作用をする相手の分子が限られますが、適した分子に対しては強固に水素結合します。言い換えればこれらの芳香族複素環は相手となる分子を選好しますが、選んだ分子とは確実に水素結合します。

前節の「何故、通風を引き起こすプリン体が身体に必要？」で触れましたが、イノシン酸や AMP や GMP などのアデニンやグアニンのヌクレオチド類はアセチル補酵素 A や ATP や DNA や RNA などの人間にとって生命活動

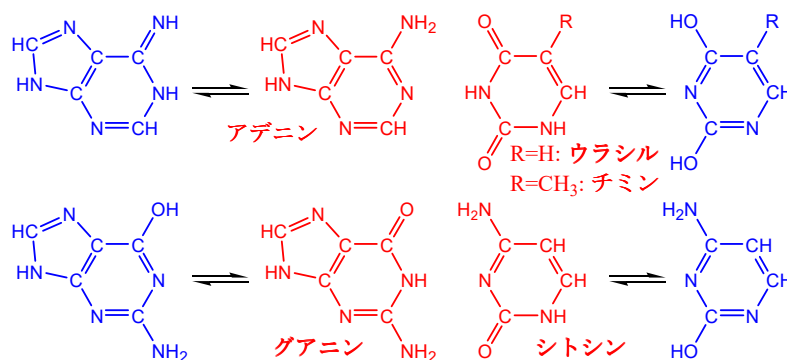


図6-12 DNAとRNAの核酸塩基

を維持する上で欠くことのできない極めて重要な物質です。図 6-12 に示すようにアデニンは熱や光などの影響を受け難い安定な芳香族性を持つプリン環にアニリン性のアミノ基の付いた構造を持っていますから、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。また、グアニンもいずれも炭素＝酸素 2 重結合を含む芳香族複素環の構造を持っていますが、平衡反応により図 6-12 に青色で示すようなフェノール性水酸基を持つプリン型の芳香族複素環の性質も示します。

前節で少し触れましたが、核酸塩基にはアデニンとグアニンの他にウラシルとチミンとシトシンの 5 種の化合物が総称され、ヌクレオシドとヌクレオチドがそれぞれ対応しています。ウラシルとチミンとシトシンはいずれも炭素＝酸素 2 重結合を含む芳香族複素環の構造を持っていますが、平衡反応により図 6-12 に青色で示すようなフェノール性水酸基を持つ芳香族複素環の性質も示します。アデニンは炭素＝窒素 2 重結合が環内の構造と環外の構造の間に平衡関係がありますから、アデニンは図 6-13 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はチミンやウラシルとは非常に適合した水素結合をすることができますが、それ以外の物質とは適合できず強い相互作用をすることができません。また、熱や光などの影響を受け難い安定な芳香族性を示すプリン環の骨格を持つグアニンも炭素＝酸素 2 重結合を含む芳香族複素環の構造を持っていますから、平衡反応によりフェノール性水酸基を持つ芳香族複素環の性質も示し、アニリン性のアミノ基と併せて 3 つの部位が安定で水素結合に適した固有の相対位置を保ちつつ固定されています。そのためグアニンは 3 本の水素結合により厳しく選好みして相互作用しますから、グアニンは一義的にシトシンを選びます。このようにアデニンとグアニンは相手となる分子を厳しく選好みして極めて限られた分子しか選びませんが、選んだ分子とは確実に水素結合します。

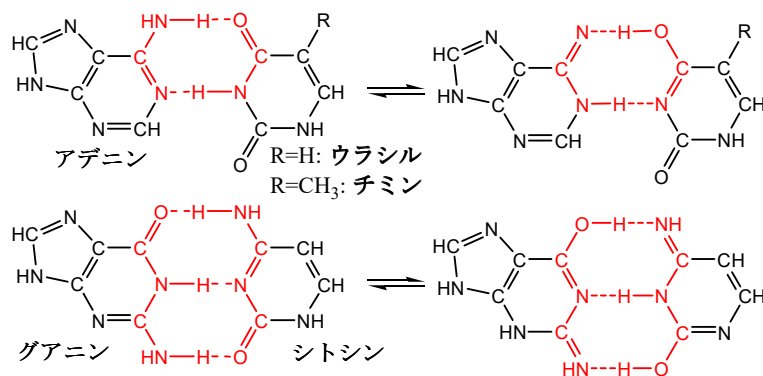


図6-13 核酸塩基の水素結合

このようにアデニンとグアニンに対して特異的に水素結合のできるような位置に酸素原子や窒素原子を持つウラシルとチミンとシトシンのヌクレオチドは図 6-14 に纏めたような経路で種々の酵素や補酵素の働きにより生合成されています。アミノ酸の一種のグルタミンと二酸化炭素と ATP が結合した後に、グルタミン酸の脱離により生成するカルバモイルリン酸にアスパラギン酸や NADP 陽イオンやリボース-5-リン酸が次々に反応して、ウラシルのヌクレオチド (UMP) を生合成します。さらに、酵素や補酵素の働きでこの UMP のウラシル部分にグルタミンとセリンがそれぞれ作用してシトシンのヌクレオチド (CMP) とチミンのヌクレオチド (TMP) が生合成されます。

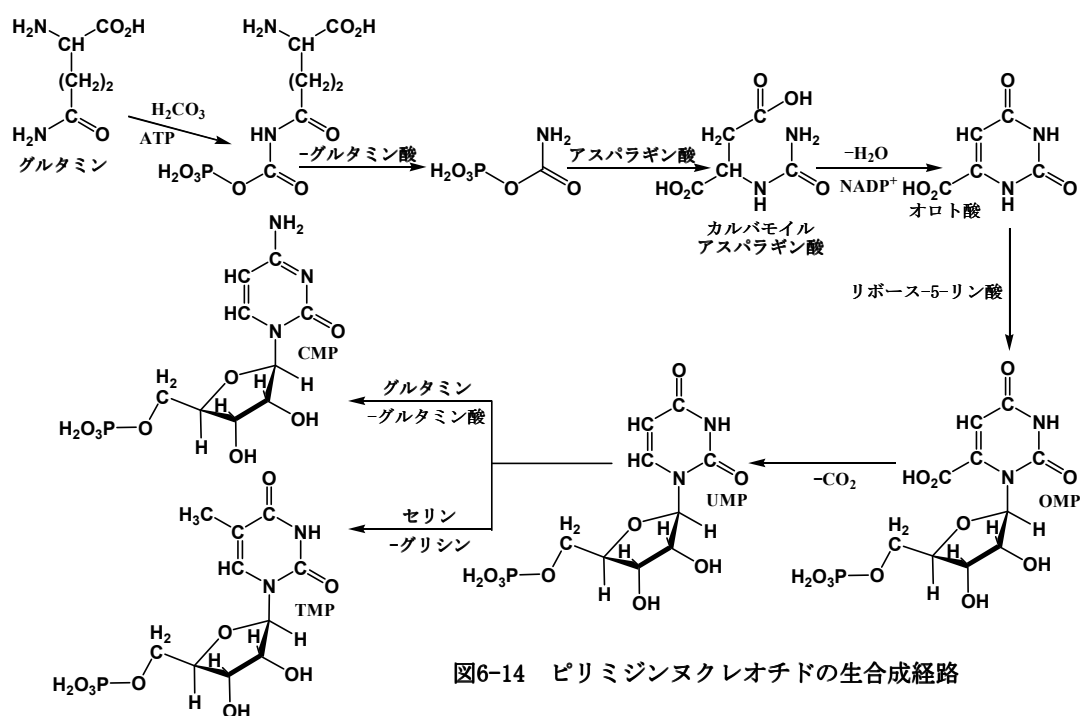
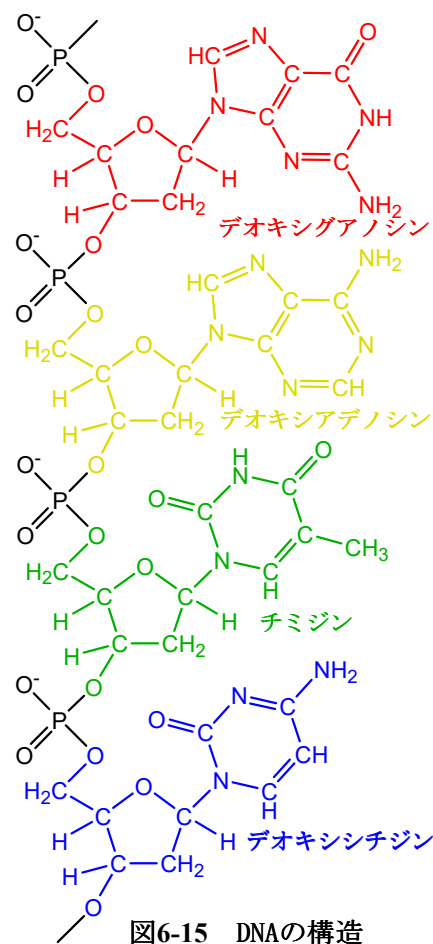


表 1-1 には 1 つの細胞の中に含まれる化学物質の種類とその重量比を掲げましたが、それぞれの物質がその性質に応じた働きをして生命活動を維持しています。DNA はデオキシリボ核酸 (Deoxyribonucleic Acid) を省略した名前の物質で細胞中に必ず 1 個だけ含まれており、その細胞の進化の過程や生命活動に必要なすべての情報を記憶し、必要に応じた情報を発信しています。そのため、全ての細胞は DNA が正常に機能しなければ、その生命活動を停止して死滅します。

核酸塩基と呼ばれるグアニンとアデニンとチミンとシトシンの 4 種の含窒素環状化合物がそれぞれ 5 炭糖の一種のデオキシリボースと結合した図 6-15 の赤色で示したデオキシグアノシンと黄色で示したデオキシアデノシンと緑色で示したチミジンと青色で示したデオキシシチジンをデオキシリボヌクレオチドと総称しています。DNA はこれら 4 種のデオキシリボヌクレオチドの 3 位と 5 位の水酸基が図 6-15 の黒色で示すリン酸エステルを介して次々に $10^2 \sim 10^{12}$ 個ほど長く鎖状に結合した物質です。DNA は長く連なった鎖状のデオキシリボースリン酸エステルの骨格のそれぞれのデオキシリボースの 1 位に 4 種の核酸塩基の 1 種が結合した構造を持っていると言葉を変えた表現もできます。DNA はこれらの 4 種のデオキシリボヌクレオチドの並び方によ



り、その細胞の進化の過程や生命活動に必要なすべての情報を記憶し、生命活動をするために必要な情報を発信しています。

アデノシンとグアノシンとウリジンとシチジンの4種のヌクレオシドは5炭糖の一種のリボースに図 6-12 に掲げたアデニンとグアニンとウラシルとシトシンの4種の核酸塩基がそれぞれ結合しており、4種のヌクレオチドは対応するこれらのヌクレオシドのリボースの5位の水酸基がリン酸と縮合したリン酸の構造を持っています。これらのヌクレオチドがDNAに接近するときに、ヌクレオチドのウラシルとシトシンとグアニンとアデニンがDNAの鎖上に配列したアデニンとグアニンとシトシンとチミンの4種の核酸塩基とそれぞれ一義的に水素結合しますから、DNAの核酸塩基の並び方に対応するように4種のヌクレオチドが並びます。このようにDNAの核酸塩基の並び方に対応して並んだヌクレオチドがリン酸エステル結合により重合して生成したRNA（リボ核酸、Ribonucleic Acid）はリボースの3位と5位の水酸基がリン酸と縮合して長く連なった鎖状のリボースリン酸エステルの骨格のそれぞれのリボースの1位に4種の核酸塩基の1種が並んで結合した構造を持っています。アデニンとグアニンは相手となる分子を厳しく選好み、アデニンはチミンあるいはウラシルを選びますし、グアニンはシトシンを選んで確実に水素結合しますから、DNAの核酸塩基の並び方が正確にRNAに反映され、DNAの細胞の進化の過程や生命活動に必要なすべての情報を正確にRNAに伝達します。

生物の細胞が分裂して増殖するときには、RNAを介してDNAは同じ核酸塩基の並び方を持つDNAを常に転写して新しい細胞に用意しますから、1つの生物個体の中では全ての細胞が全く同じDNAを1個ずつ持つことになります。しかし、雌雄により新しい細胞が形成されるときには、両性の持つDNAから転写されたRNAを介して両性の情報を併せたような核酸塩基の並び方を持つDNAが新たに用意されますが、その混ざり方が微妙に異なりますから同じDNAを持つ細胞は形成してきません。このように両性のDNAから転写されたRNAを介してDNAが作られますから、親子や兄弟のDNAの間では核酸塩基の並び方に高い類似性が認められますが、一卵性双生児を除けば全く同じ核酸塩基の並び方のDNAを持つことはありません。人間は哺乳類から進化してきましたから、結果として多くの哺乳動物のDNAと人間のDNAの間で、核酸塩基の並び方にかなり多くの共通性がみられます。このようにDNAは4種類の核酸塩基の並ぶ順序により、生物の38億年にわたる発生以来の進化の歴史を表現し記録しています。結果として、DNAの核酸塩基の並び方に由来する皮膚や髪や瞳の色、体格、運動能力、知的能力などの身体の特徴が先天的に受け継がれてゆきます。近年DNAの核酸塩基の並び方を調べる技術が向上しましたから、人間はじめ多くの生物のDNAに収納されている細胞の進化の過程や生命活動に必要なすべての情報が解読されるようになってきました。同時に人の血縁関係や同一認定などの人間の生物学的な相互関係を明らかにできるようになりましたから、裁判の有力な証拠にまでDNAの核酸塩基の並び方が用いられるようになりました。

汎用電子計算機や大型電子計算機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、不意の停電や雷などの大電力の通電においてもその記憶の安全な保持にあると思われます。同じように生物の進化の過程や生命活動に必要なすべての膨大な情報を収納する役割を果たしている DNA は急激な環境の変化や外的な障害からの記憶情報を安全に保存するとともに、RNA を介して正確に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。生物にとって最も重要な遺伝情報を収納する役割を果たしている DNA を破壊や損傷から保護するために、酸性を示す DNA は親和性の高い塩基性アミノ酸のリジン (Lys) とアルギニン (Arg) を多く含むタンパク質のヒストンで包み込まれており、RNA に情報を転写するときのみ包みが開かれると考えられています。その上、DNA と RNA の情報の保存と読み出しと書き換えに用いられている核酸塩基は熱や光などの影響を受け難い安定な芳香族複素環の構造を持ち、互いに相手となる分子を厳しく選好みして確実に水素結合し、DNA の情報を正確に RNA に伝達します。DNA は細胞の進化の過程や生命活動に必要なすべての情報を安全に記憶していますから、急激な環境の変化や外的な障害からの記憶情報の安全な保持が求められますが、RNA は情報を伝達する役目を担っていますから、役目を終えた後には情報の混乱を避けるためにその情報の速やかな消滅が求められます。そのためにデオキシリボースとリボースは非常に類似した構造の化合物ですが、DNA は非常に安定なデオキシリボースをリン酸エステル結合で結んだ長い鎖の骨格構造を持っていますが、リボースをリン酸エステル結合で結んだ長い鎖状の RNA の骨格構造は比較的不安定で容易に分解します。

近年飛躍的に進歩してきた汎用電子計算機や大型電子計算機は記憶素子上の電氣的な $\oplus$ と $\ominus$ あるいは磁氣的な N と S の 2 種類の並び方で情報の記憶を行う 2 進法です。現在著者の手元にある汎用電子計算機は 4 つの情報単位をあらかじめ 1 塊にした 64Bit が 1Byte になるように作られており、 2^{64} が 18446744073709551616 ですから、1 つの情報単位となる 1Byte は 1.84×10^{19} 通りの中の 1 通りの情報を持つことができます。しかも、この汎用電子計算機には情報保存用に約 1.56×10^{11} Byte が用意されていますから、約 2.9×10^{30} 通りの情報が保存できます。

リン酸エステルを介したデオキシリボースの長い鎖状の骨格を持つ DNA の最先端を占めるデオキシリボヌクレオシドは 4 種の可能性があります、第 2 番目を占めるデオキシリボヌクレオシドも 4 種類の可能性を持っていますから、この 2 つのデオキシリボヌクレオシドの並ぶ組み合わせは $16 (4^2)$ 種になります。n 個のデオキシリボヌクレオシドがリン酸エステルで連結されればその時の並ぶ組み合わせは 4^n 種と考えられますから、DNA で行う情報の記憶方法は 4 進法と考えることができます。精巧な機構と組織を持つ人間の DNA はデオキシリボヌクレオシドの数 n が 10^9 を越す極めて大きな値を持っていますから、固有の記憶内容を持つ $4^{1000000000} (10^{602060000})$ 種の中の 1 種の DNA を個人個人の人間がそれぞれ持っています。現在の世界の人口約 7×10^9 人と比較しますと、DNA の数 $10^{602060000}$ 種は比較にならない桁外れの膨大な多さですから、世界に同じ DNA を持つ人間の存在することは全くあり得ないと考えられます。このように極めて膨大な情報を持つ DNA がすべて異なる性質

を示しますから、それらの中には人類にとって極めて有用な性質や情報が未だ隠れていると思われます。化学の進歩と知識や情報の蓄積により、将来において化学の知識や技術による人類への大いなる貢献が期待されます。著者の手元にある汎用電子計算機の記憶容量 10^{30} や地球で認識できる全宇宙に存在する原子の数 1.91×10^{68} 個と比較するとき、DNA が持つ桁違いに大きな記憶容量に畏敬の念を抱くばかりです。

生物が生命の維持や種の保存などのための機能や組織や経験が DNA の中に記憶され、残され、蓄積されてきましたから、環境の変化に連れて進化したり退化しても生命の維持に関する根源的な機能や組織は受け継がれています。DNA の中には原始地球上に誕生した当時からの生物の進化の歴史がすべて記憶されており、人間もこの記憶された内容に支配されていますから、この記憶された内容に逆らうように進化すれば人間も絶滅への道を辿ることになるでしょう。このように原始地球の環境に適応するように 38 億年前に海の中に誕生した生物から進化してきた過程に関する膨大な情報が逐一記憶されていますから、**なるほど**、人間の DNA の中には人類にとって極めて有用な原始地球以来の歴史や経験や情報などの宝物が未だ隠れていると思われます。将来において化学の進歩と知識や情報の蓄積に基づき、この DNA に残されている膨大な歴史と経験の記憶を解読し、理解し、対応することにより、人類の幸福への大いなる貢献が期待されます。

7. 食べ物の味覚にまつわる何故を化学する

何故、美味しい食べ物は良薬に優る？

人間は身体を維持するための非常に多種多様な物質と生命活動を維持するために多岐にわたり必要なエネルギーを水を溶媒とする化学反応で調達しなければなりません。これらの物質の原料とエネルギー源として利用できる物質を取り込む組織は人間の身体には口と鼻から通じている肺と消化器官しかありませんから、人間は生命活動を維持するためには空気を吸い、食べ物を食べ、溶媒の水を飲まなければなりません。「何故、人間は味覚を感じる？」の節で**なるほど**と納得したように、人間は生命活動の維持に必要な物質を飲み物や食べ物として口から取り込んでいますが、口の中で身体に有用なタンパク質と DNA と RNA と脂質とミネラルと炭水化物を含む有用な食べ物は好ましい味に感じ、有害な食べ物は好ましくない味に感じます。

従来、西欧では人間の感じる基本的な味覚は甘い、塩辛い、酸っぱい、苦いの4味と考えられてきましたが、日本では甘い、塩辛い、酸っぱい、苦いのほかに旨味加わっています。これらの5味は味覚物質が水溶液となって口の中に入り、舌の味覚を感知する部分に接触したときに味覚として感じられます。水に溶け込んでいる味覚物質の濃度が高いほど、舌の上の味覚を感じる部分と接触する機会が多くなりますから、味を強く感じるようになります。しかし、舌の上の味覚を感じる部分の数と感度には限界がありますから、味覚物質の濃度がある値よりも高くなっても、より強い味覚を感じなくなって飽和してしまいますし、時には不快な刺激と感じられます。

世界中どこでも普遍的に酸素を含む空気で覆われており、生命活動に必要な酸素を容易に肺から吸収できますから、人間は空気を無色無味無臭と感じ、通常その存在すら忘れてしまうほどです。しかし、非常に激しい運動などで急激にエネルギーを消耗しますと、体内の酸素が不足して息苦しくなり呼吸が早くなります。また、海拔 3000m 以上の高地では気圧が低いために生命活動の維持に必要な酸素を吸収し難くなり、体内の多くの器官が機能の低下を起こし、息苦しくなり、頭痛や吐き気や眩暈などの症状が現れる高山病になります。

水は地球上にかなり偏在しており、人間の生活できない地域もありますが、幸い日本中どこでも雨が多く、人間が通常生活するうえで十分な水が天から供給されています。ほとんど降水量のない地域では、生活用水を得るためにいろいろと知恵を絞り、また争いをしなければならなかったと思われます。人間は水を本質的に無色無味無臭と感じますが、水が体内に不足したり、体液中のミネラルの濃度が高くなると、生命活動の維持が困難になりますから、渇きを感じて本能的に水を飲むように行動します。夏の暑い季節に体内の水が極端に不足しますと、沢を流れる冷たい水を甘くあるいは美味しく感じたりします。

人間にとって塩化ナトリウム（食塩）は必須のものであり、体液中のミネラルの濃度が低下しますと、口から摂取しなければなりません。そのため、人間は塩化ナトリウム（食

塩)を口の中で感知したときに好ましい味覚の塩辛いと感じます。しかしナメクジばかりでなく、高い濃度の塩化ナトリウムに対しては強過ぎる塩っぱさになり、好ましくない不愉快な味覚となります。体内のミネラルの濃度の平衡を壊すために過剰の摂取は危険を伴いますから、実際、約 200g の塩化ナトリウムを一度に食べると約半数の成人が命を落とすと報告されています。

ブドウ糖から二酸化炭素への酸化により発生するエネルギーを生命の維持のための活力にしている人間にとって、でんぷんや糖類は非常に大切な物質ですから、好んで食べたがるようにブドウ糖が最も好ましい甘い味に感じられるように味覚は調えられています。容易にブドウ糖に変換する砂糖や果糖は人間をはじめ多くの動物にとって最も即効性のある活力の源として働きますから、最も甘い味のする物質としてすべての動物に非常に好まれています。

油の性質を持つ物質の中で、生物の体内に摂取されて重要な栄養となる脂肪は種々の脂肪酸のグリセリンエステルで細胞膜などの原料となりますし、テルペン類やステロイド類などの精油成分はそれぞれホルモンなどの固有の生理活性を示し、生存競争に打ち勝ち、種の保存をする上で固有の働きを示しています。「なぜ、油は水と仲が悪い？」の節で、性格の相容れない仲の悪い人の間柄を**水と油の関係**と例えて納得したように、油は水の中に入っても水素結合を切って不安定になってしまい、馴染むことが出来ず溶けることが出来ませんから、水の網目状の水素結合の切断が最小になるように水から遊離して、接触面積が最小になるような最も表面積の小さな塊となるかあるいは 2 層に分離してしまいます。この水に対する油の性質と 5 味を感じる味覚を感知する部分の性質から、人間は油で覆われた食べ物の味をあまり感じられません。他方、嗅覚は匂いの情報を得ることに特化した触覚の一つで、呼吸をする時に外気が通り過ぎる鼻の中にありますから、空気中に含まれる気体物質が接触して匂いの情報をもたらします。沸点が低く揮発性の高い物質は空気中に気体として拡散し易いので強い匂いの情報を与えますが、水に溶け易い物質は気体になり難いのであまり臭いを与えません。このような揮発性の物質の水に対する性質から、人間は油に覆われた食べ物の匂いをつよく感じる傾向にあります。

2015 年に「美味しいものは油と糖でできている」というキャッチコピーが日本全国で活躍するコピーライターや広告業者の団体の東京コピーライターズクラブ (TCC) から TCC 賞に選ばれました。人間にとって油脂は最も重要な栄養の一つであり、このコピーからも分かるように近年では風味を加えて好んで食べたい 6 味と考えるようになってきました。味覚部分では主に水に溶け易い成分に味を感じ、油に溶け易い成分は舌触りや色や風味で感じます。

レタスやトマトなどの野菜に塩辛い味や酸っぱい味が加わって初めて美味しく感じられますが、さらにオリーブ油の香りが加わった時に一段と美味しく感じられます。醤油と砂糖と酢の味付けにごま油の風味が加わった時に、冷やし中華そばは夏の代表的な食べ物になると思われます。水と油の関係からこのように味覚で感じる 5 味と嗅覚で感じる風味

を同時に食べ物に付けることはかなりの工夫を必要とします。18 世紀の半ばごろにレモン汁とオリーブ油と卵黄をよく混ぜたドロツとしたソースがパリに伝わりマヨネーズと呼ばれるようになりました。室温に温めた 1 個分の卵黄、5mL のお酢、塩、砂糖、胡椒を泡立て器でよく掻き混ぜますと、卵黄は水を溶媒とする溶液状になっていますから、お酢や塩や砂糖が均一に溶けた溶液になります。しかし、第 5 章の「何故、卵の成分は卵黄に集約している？」の節で納得したように界面活性剤の性質を持つレシチンが 1 重膜を作って水溶液を包み込み乳化しますから、脂肪酸部分の炭化水素鎖が外側に並びます。サラダ油を数滴加えてちょっともったりするまでよくかき混ぜますと、レシチンの膜に包まれた小さな酢の溶液が油の中に浮かぶように混ざります。さらに、よく掻き混ぜながら少しずつサラダ油を加えてゆき、1 個の卵黄の約 5 倍に相当する大量の 150mL のサラダ油を加え終わる頃には、かなり硬いクリーム状に固まってきます。最後に砂糖や塩で味を調えて、約 160 g の手作りマヨネーズが完成します。卵黄なしではお酢や食塩や砂糖はサラダ油に溶けずに分離しますが、卵黄を仲立ちにしますと含まれるレシチンの界面活性剤の働きにより、サラダ油の中にお酢の細かい水滴ができてきますから、巨視的に見ると均一な状態に乳化して、油にお酢や塩や砂糖の味付けをし、お酢に胡椒やオリーブの匂い付けをすることができます。主に水に溶け易い成分に味を感じ、油に溶け易い成分に色や風味を感じますが、水と油は性格の相容れない仲の悪い間柄ですから、この相容れない成分を同時に食べ物に付けることは難しいことです。フランス人が工夫したマヨネーズは、この難題を鮮やかに解決した、豊かな味と匂いを持つ食べ物ですから当然美味しく感じられます。

身の周りには空気が充満していますが、空気には反応性の低い窒素のほかに反応活性の高い酸素が含まれています。炭素＝炭素 2 重結合にはハロゲンや水ばかりでなく種々の物質の付加反応が進行しますが、地球上のあらゆる物質と反応する反応活性の高い酸素も炭素＝炭素 2 重結合に付加して酸化反応します。炭素＝炭素 2 重結合と酸素の反応は図 7-1 に示すように反応条件により主に 2 種類の反応機構で進行します。光に照らされている条件では図の赤色で示すように過酸化物が生成し、この過酸化物が分解するときに重合や結

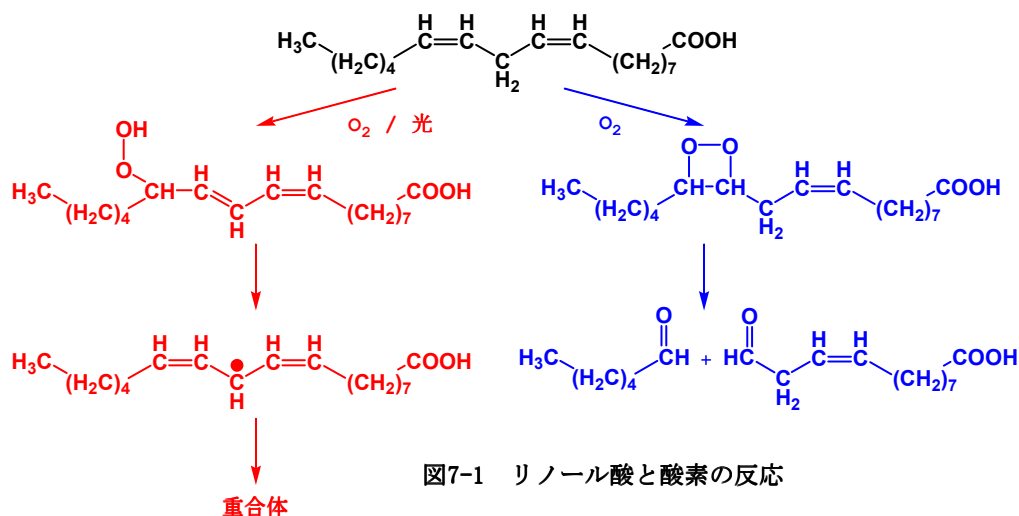


図7-1 リノール酸と酸素の反応

合の開裂を起こします。特に CH_2 の隣接した炭素＝炭素 2 重結合の部分構造を持つ化合物では、過酸化物が分解して生成するラジカルが比較的安定なため、寿命が長く近くに存在する炭素＝炭素 2 重結合を重合させる触媒になります。リノール酸やリノレイン酸や EPA や DHA は何れもこの部分構造を持っていますから、太陽の光の下で酸素と反応して重合してゆきます。また、光の影響を受けない条件では図の青色で示すように酸素分子が炭素＝炭素 2 重結合に付加反応して、2 つの酸素を含む 4 員環の化合物になりますが、不安定で容易にアルデヒドあるいはカルボン酸に分解してゆきます。この 2 種類の反応は不飽和脂肪酸においても比較的容易に進行して、酸素を含む酸化物に変化します。結果として不飽和脂肪酸の性質は失われてしまい赤黒く変色して粘性が高い膜状物質になりますし、分解して生成するアルデヒド類は独特の悪臭を持っていますから、古くからこの現象を油焼けと呼んでいます。

料理をする人間によって旨味に関して色々な工夫がなされ、旨味成分の水溶液は出し汁と呼ばれて料理の要とも考えられてきました。近代化学の進歩と共に、旨味成分の研究がなされるようになり、池田菊苗博士が昆布の出し汁の旨味成分がグルタミン酸ナトリウムであることを見出しました。さらに、種々の出し汁や醤油などについても研究された結果、旨味成分は水に良く溶ける図 7-2 に示す種々のアミノ酸類であることが分かってきました。アミノ酸は親水性のカルボン酸の部分とアミノ基の部分をも分子の中に併せ持っていますので水に良く溶けますが、タンパク質はアミノ酸の親水性の部分の結合した長い鎖状の高分子物質ですから分子内の親水性の部分の割合が極端に減少しますのでほとんど水に溶けません。そのため舌

の上の味覚部分と直接接触することがありませんから、タンパク質はほとんど旨味として味覚に感じません。

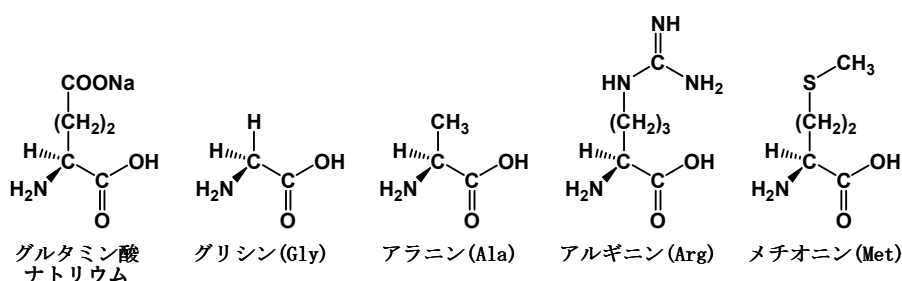


図7-2 アミノ酸系の旨味

第4章の「何故、動物はアミノ酸を使い回している？」の節で納得したように、牛肉や豚肉や鶏肉などの食用肉となる筋肉の中にはペプチダーゼなどの酵素がまだ残っていますから、時間の経過と共に肉の中ではタンパク質の加水分解が続きます。牛肉は屠殺したての新鮮なものよりも、長時間熟成させて、多少色が赤黒く変色しかけたときが食べごろとされています。これは牛肉のタンパク質が酵素によりアミノ酸に一部分解し、旨味成分が増しているためと考えられます。栃木畜産試験所では鶏肉も熟成させてから市場に出荷するように指導しています。また、大阪教育大学食物学研究室の中田忍教授らは、4℃で牛肉を8～10日、豚肉を3日、鶏肉を6～12日熟成させたときに、旨味成分のアミノ酸が最も肉の中に増加すると報告しています。特に、図7-2に示した代表的な旨味成分のメチオニ

ンは豚肉を6日間熟成させたときに約3倍まで増加すると報告しています。このように熟成することによりタンパク質中に水溶性のアミノ酸が増加し、舌の上の味覚部分を刺激しますから、強く旨味を感じられるようになります。

この熟成の期間中に油脂も酸化酵素や酸素の影響を受けますが、食肉中の油脂は比較的酸化され難い飽和脂肪酸を多く含んでいますから、油焼けの変性や重合はあまり味覚に影響を与えません。魚の肉の中にもペプチダーゼなどの酵素が含まれていますから、時間の経過と共に肉の中ではタンパク質の加水分解が始まります。長時間熟成させると旨味成分のアミノ酸が魚肉の中に増加してゆきますが、この熟成期間中に当然魚に含まれている油脂も酸化酵素や酸素の影響を受けます。食肉中の油脂と比較して、魚に含まれる油脂は不飽和脂肪酸の割合が高いため、酸素との反応が格段に起こり易くなり、油焼けが短時間に進行して不愉快な匂いのアルデヒド類が生成してきます。魚も長時間熟成すれば味覚成分が増加して美味しくなりますが、同時に油脂成分も変化してしまいますから臭みが増して不味くなります。特に鰯や鰺などの青い魚は不飽和脂肪酸の割合が高く酸化され易いため、鮮度が落ちると極端に味が変わってしまいます。

鮪も青い魚ですから当然不飽和脂肪酸を多く含む油脂を持っていますが、大きな肉の部分では酸化され難いため、魚体をできるだけ空気に触れないようにして7日程度熟成したときに最も味が良くなります。鰹や鯖も不飽和脂肪酸の割合の高い油脂を持っていますから、熟成すれば味が変わってしまいます。出汁のもとになる鰹節や鯖節を作るときには、始めに鰹や鯖を蒸してその変性し易い油脂を取り除き、その後に微生物を働かせて熟成します。

魚の油は不飽和脂肪酸を多く含んでいますから、日光の下で空気に曝しますと、不飽和脂肪酸の重合した膜が出来上がります。鰯や鰺などの不飽和脂肪酸の割合の高い油脂を持つ魚を開いて表面積を大きくして、日光の下で空気に曝しますと濃い褐色に油焼けして、魚の表面に油脂が固化して膜を作ります。この膜が内部の油脂と空気中の酸素の接触を阻害するために、それ以上の酸化反応を抑え内部を保護するため、熟成による旨味成分の増加を可能にします。鰹の干物や鰯の目刺しは魚の旨味を増す古くからの知恵と思われます。現在、市場に出回っている魚の干物が日光の下で作られていないと聞いて、鰹の干物を愛する著者は化学的観点からは臭みが混ざるのではないかと若干気になります。不飽和脂肪酸の性質を考えると、その酸化反応を抑える特別の処理をする場合を除き、魚は熟成せずに新鮮なうちに食べたほうが良いことになります。

小玉新太郎博士と国中明博士はそれぞれ鰹節と干シイタケの出し汁に含まれるイノシン酸やAMPやGMPが旨味成分であることを見出しました。イノシン酸やAMPやGMPなどのヌクレオチド類はアセチル補酵素AやATPやDNAやRNAなどの人間にとって生命活動を維持する上で欠くことのできない極めて重要な物質ですから人間にとっては必須の栄養素です。人間にとって重要な栄養素を好んで食べて体内に摂取したがるように、タンパク質やDNAやRNAの基になるそれぞれアミノ酸やプリン塩基のヌクレオチド類が好

ましい味に感じられるように旨味の味覚ができています。

このように人間は身体を維持するための非常に多種多様な物質と生命活動を維持するために多岐にわたり必要なエネルギーを水を溶媒とする化学反応で調達していますが、人間は口で食べ物を食べ、水を飲んでこれらの物質を取り込んでいます。水や炭水化物や油脂やアミノ酸やプリン塩基のヌクレオチド類などの必要な物質が美味しく感じられ、好んで食べて体内に取り込むことを督促するように味覚と嗅覚が調えられています。なるほど、美味しい食べ物は人間の身体を維持し生命の維持に必要なものですから、栄養にもならない苦い良薬よりはるかに優れています。

本書では食べ物に関する基本的な何故を考えてなるほどと納得する例を取り上げましたので、これらの例が何か一つでも化学の研究や教育の上で参考になれば良いと思っております。また、逆に日常生活で未だ納得されていない食べ物に関する何故をなるほどと納得することで日常生活を豊かにする助けになり、多くの化学的な技術や知識の中の何故を少しでもなるほどと納得する助けになれば、本書はさらなる意義を持つことになると思います。本書が食べ物に関する基礎知識を深める上で貢献できればよいと思っています。

あ

RNA... 5, 9, 10, 11, 100, 101, 104, 105, 107, 111

(*R*)-型.....68, 69, 70, 71, 72

Einstein37

亜鉛41, 91, 92

アジピン酸.....4

アスパラギン酸... ..6, 62, 65, 70, 71, 72, 89, 96, 102

アセタール.....28, 30, 50, 51

アセチル補酵素53, 54, 55, 79, 80, 83, 94, 111

アセトアルデヒド.....49, 54

圧力13, 14, 32

アデニン 95, 96, 101, 102, 103, 104

アデノシン.....53, 94, 95, 103, 104

アニリン101, 102

油滴87

油の別世界.....87, 92

油焼け110, 111

甘い9, 10, 11, 107, 108

甘い香り80

アミド... 4, 26, 29, 30, 57, 58, 59, 60, 61, 62, 63

アミノ安息香酸58, 61

アミノ基... 29, 57, 58, 59, 60, 61, 64, 65, 67, 68, 69, 70, 89, 90, 101, 102, 110

アミノ基転移酵素.....64, 65, 68, 69, 70

アミノ基転移反応.....65, 68

アミノ酸... .. 3, 10, 11, 57, 58, 59, 60, 61, 62, 63, 64, 65, 67, 68, 69, 70, 71, 72, 89, 90, 96, 97, 102, 105, 110, 111, 112

アミン...11, 16, 25, 26, 28, 29, 30, 57, 58, 60, 61, 67

索引

アラニン..... 3, 5, 26, 65, 68, 69

アルギニン 105

アルコール.....25, 28, 29, 30, 49, 60, 64, 67, 74, 75, 77, 80, 81, 89

アルコキシ基 49

アルデヒド..... 47

アルデヒド..... 16, 25, 26, 28, 29, 30, 47, 48, 49, 50, 51, 54, 80, 81, 110, 111

アルドール反応..... 49, 79

Arrhenius 22

アレルギー症状..... 11

アンドロステロン 85

アンモニア 14, 16, 25, 28, 29, 32, 58, 93, 95, 97

アンモニウムイオン 64, 65

い

EPA 110

硫黄..... 14, 15, 25, 32, 85

イオン 27, 64

イオン化ポテンシャル..... 35, 36, 40

イオン結合 17, 18, 25, 27, 76

イオン性..... 28, 50

池田菊苗..... 110

異性化 53, 94

異性化反応..... 69, 70, 71, 72, 73, 79

1 重膜..... 87, 88, 109

一酸化炭素 16, 93, 94, 95

遺伝情報..... 10, 105

イノシン酸..... 95, 97, 101, 111

イミダゾール 62, 101

陰イオン..... 25, 27, 32, 33, 37

う

ウコン 76, 81, 82

渦巻銀河	94
宇宙線	42
旨い	9, 11
旨味成分	92, 110, 111
ウラシル	95, 102, 104
Oró	95
運動エネルギー	13, 14, 19, 87

え

AMP	95, 97, 101, 111
ATP	10, 53, 54, 55, 56, 94, 101, 102, 111
ADP ...	10, 45, 46, 47, 48, 49, 50, 51, 53, 54, 55, 56, 79, 80, 94
栄養素	10, 71, 89, 111
液化熱	19
(S)-型	68, 69, 70, 71, 72
エステル ...	19, 29, 30, 53, 54, 74, 77, 78, 79, 80, 83, 90, 91, 95, 103, 104, 105, 108
エステル結合	54, 77, 78, 91
エタノール	16, 22, 25, 26, 29, 47, 49
X 線結晶構造解析	62
エナンチオマー ...	65, 66, 67, 68, 69, 71, 72, 73
NADPH ...	44, 45, 46, 47, 48, 49, 50, 51, 54, 55, 56, 79, 80, 94
NADP 陽イオン ...	45, 46, 47, 51, 54, 55, 56, 79, 94, 102
エネルギー不滅	8, 23
エノレート中間体	69
FADH ₂	94
塩化ナトリウム	10, 107
塩化物	33
塩基性	10, 49, 61, 79, 100, 101, 105
炎色反応	40
エンタルピー	23, 24, 74, 76
エンタルピー変化	69
エントロピー	19, 23, 24, 25, 75, 76

エントロピー変化	69
----------------	----

お

オキザロ酢酸	54, 65
--------------	--------

か

外殻電子	36
蚕 ...	3
回転角	98
解糖	63, 65, 68, 79, 80, 83
界面活性剤	59, 87, 88, 89, 90, 91, 92, 109
解離	10, 48, 49
解離定数	17
Gauß	15
化学エネルギー	56
化学時計	71
鍵と鍵穴	63, 68
可逆反応	33, 64
可逆平衡	27, 29, 32, 48
可逆平衡反応	27, 29, 57
角砂糖	52
核酸塩基	95, 102, 103, 104, 105
核融合	93, 94
過酸化物	109
可視光線	39, 40, 43
加水分解	62, 79, 88, 110, 111
加水分解酵素	62, 63
火星	13, 14, 15, 16, 31, 33, 35
火成岩	31, 33, 35
カゼイン	59, 89, 90
化石燃料	34
活性化エネルギー	22, 23, 69, 72, 73
活性化自由エネルギー	70
褐藻類	45
ガラス状態	60
ガラス転移点	60
カリウム ...	6, 10, 26, 31, 32, 33, 39, 40, 89,

90, 91	
カリオフィレン	80, 81, 84
Galileo Galilei.....	3
カルシウム.....	5, 9, 10, 26, 31, 32, 33, 34, 35, 39, 40, 46, 89, 90, 91, 92
カルボン酸.....	10, 11, 19, 25, 28, 29, 30, 49, 51, 57, 58, 60, 61, 64, 67, 68, 70, 77, 79, 80, 88, 89, 90, 110
カルボン酸陰イオン	49, 59, 88
カレー粉	82
Carothers	4
カロチン	85, 86
渴き	9, 107
還元	46, 49, 51, 54, 94
還元型ビタミン B ₂	54
還元状態	40, 43, 45, 55
還元電位	40, 44, 45, 46, 47, 48, 55
還元反応	37, 40, 41, 44, 45, 55, 56, 64, 65
環状	103
カンファー.....	83, 84

き

記憶容量	106
気化熱.....	19
輝線スペクトル	38
気体定数	22
絹.....	3, 4, 59, 60
揮発性.....	11, 80, 84, 108
忌避効果	84
Gibbs	23
キモトリプシン	5, 62, 63, 64, 68, 71
Cameron	15
嗅覚	6, 108, 112
吸光係数	42
吸収	41, 43, 44, 45, 46, 51, 55, 94
吸収波長	38
吸熱反応	37, 57

鏡像.....	66
共鳴.....	45, 49, 98, 99
共鳴安定化.....	45, 46, 99, 101
共鳴エネルギー.....	98, 99, 100
共役.....	44, 98
共有結合	17, 18, 27, 28, 30, 37, 42, 43, 47, 67
極大吸収波長	42
金星.....	13, 14, 15, 16, 31, 33, 35

く

グアニン.....	95, 101, 102, 103, 104
グアノシン	95, 103, 104
偶数の炭素数	79, 80
Coulomb	35
クーロンエネルギー	35
クーロン力.....	35
クエン酸.....	10, 11, 54
クエン酸サイクル.....	54
楔形の実線.....	68
楔形の点線.....	68
楔形を用いる表現法	68
国中明	111
くの字型.....	17, 18, 24, 28, 74, 75, 76
クミン	76, 81, 82
グリコシド結合.....	94, 95
グリシン.....	3, 5, 69, 96
クリスタリン	6, 71
グリセリン	63, 74, 77, 78, 80, 88, 91
グリセリンエステル	74, 77, 80, 88
グリセルアルデヒド	49
グルコピラノース	50, 51
グルコフラノース	51
グルタミン	26, 65, 70, 89, 96, 102
グルタミン酸	26, 65, 70, 89, 102, 110
クロロフィル	44, 45
軍手.....	66, 67

け

経過時間	72
蛍光灯	40
蛍光物質	40
Keküle	99
結合エネルギー	23, 28, 98, 99
結合角	67
結合距離	17, 98
ケトカルボン酸	64, 65, 68
ケラニオール	81, 84
ケラニルピロリン酸	83, 84, 86
原子核	8, 17, 27, 35, 36, 38, 40, 93
元素記号	32
元素組成	15, 32, 35, 40
堅牢性	4

こ

光学活性	71
膠原病	85
抗酸化剤	97
香辛料	84
合成香料	82
合成ゴム	85
酵素	5, 54, 56, 63, 64, 65, 68, 96, 101
香草	80, 81, 82, 84, 86
高尿酸血症	97
高分子化合物	25, 26, 59, 60, 61, 85
五感	5, 6, 9
胡椒	80, 81, 84
小玉新太郎	111
ゴムの木	85
コラーゲン	5
コリン	91
コルチゾン	85
コレステロール	74, 75, 85, 90, 91, 92

さ

サイコロ	52, 65
再生繊維	4, 60
細胞	9
細胞膜	6, 10, 92, 108
酢酸	10, 11, 25, 26, 28, 29, 47, 48, 49, 54, 77, 79, 80, 81
鎖状	103, 104, 105
砂糖	109
酸化	14, 31, 46, 51, 56, 94
酸化剤	56
酸化状態	37, 40, 44, 45, 55
酸化数	37
酸化電位	55
酸化・還元反応	37, 40, 41
酸化反応	10, 36, 37, 40, 41, 43, 50, 53, 54, 55, 79, 92, 94, 97, 109, 111
酸化分解	53
3重結合	24, 74
酸性	11, 17, 32, 49, 61, 62, 79, 88, 100
酸性度	48
酸素	7, 8, 10, 14, 15, 16, 17, 21, 29, 32, 35, 37, 41, 42, 45, 46, 47, 50, 52, 55, 56, 62, 91, 94, 100, 102, 107, 109, 111
酸素原子	17, 24, 25, 27, 28, 32, 37, 41, 42, 94, 100, 102
酸素発生複合体	44

し

シアン化水素	16, 94, 95
GMP	95, 101, 111
塩辛い	9, 10, 11, 107, 108
紫外線	39, 40, 43
視覚障害	72
シキミ酸	81
σ 結合	98, 99, 100

示差走査熱量計 19
 脂質 5, 9, 10, 11, 90, 91, 92, 107
 ジテルペン 84
 シトクロム 45
 シトシン 95, 102, 103, 104
 脂肪... 55, 59, 63, 74, 77, 78, 80, 83, 86, 87,
 88, 89, 90, 91, 92, 108
 脂肪酸..... 74, 77, 78, 79, 80, 83, 87, 88, 91,
 108, 109, 111
 ジメチルアシルピロリン酸 83, 84, 85, 86
 ジメトキシメタン 29
 自由エネルギー 23, 28
 自由エネルギー変化 48, 49, 56
 周期表 37
 重心 65, 66, 67
 柔軟性 61
 縮合反応 49, 54, 65, 79, 80
 熟成 110, 111
 主量子数 36, 38, 39, 40, 41
 消化... 5, 6, 7, 8, 53, 56, 59, 62, 63, 71, 81, 88
 生姜 81, 82
 消化器官 5, 6, 56, 71, 107
 消化酵素 59, 62, 63, 68
 硝酸塩 33
 衝突の機会 21, 29, 48, 57
 鍾乳洞 34
 樟脳 84
 Jones 18
 食塩 10, 107, 108
 触媒 54
 女性ホルモン 85, 91
 触覚 108
 人絹 4
 親水性... 25, 57, 60, 61, 67, 75, 86, 87, 88, 89,
 90, 110
 新陳代謝 5, 27, 57, 69, 71, 72, 73, 91, 92

浸透圧 92
 振動数 37
 親油性 75, 77, 80, 84, 86, 87, 88, 89, 92

す

水酸イオン 17, 61
 水酸化ナトリウム 87
 水酸基... 25, 26, 29, 48, 50, 51, 74, 77, 78, 79,
 80, 90, 91, 101, 102, 103, 104
 水晶体 5, 71, 72
 水素..... 14, 15, 16, 17, 19, 24, 26, 30, 35, 37,
 38, 41, 46, 47, 52, 92, 93, 109
 水素イオン 33, 46, 62
 水素結合... 18, 19, 20, 24, 25, 27, 28, 42, 57,
 58, 74, 75, 76, 100, 101, 102, 104, 105,
 108
 水素原子... 17, 24, 25, 27, 37, 38, 42, 58, 67,
 68, 74, 101
 水素放電管 38, 39
 水素陽イオン ... 17, 24, 32, 41, 44, 45, 49, 61
 水滴 75, 91, 109
 スクワレン 84, 86
 酸っぱい 9, 10, 11, 107, 108
 ステアリン酸 77
 ステロイド 80, 86, 91, 108
 スペクトル 38, 39, 43, 45

せ

正 4 面体 67, 98
 正規分布 15
 正電荷 35
 静電的な引力 17, 18, 24, 27, 35
 生物化学的酸素要求量 88
 精油成分 74, 80, 108
 生理活性 80, 108
 石油 8, 22, 34, 74, 75, 85
 セスキテルペン 82, 83, 84, 86

石灰石.....9, 33, 34, 46
 石鹼.....87
 接触面積.....74, 75, 76, 86, 108
 セリン..... 3, 26, 62, 74, 88, 90, 102
 セルロース.....52, 53, 56

そ

双極子モーメント.....17, 32
 速度..... 6, 13, 14, 15, 16, 21, 34, 35, 69, 92
 速度定数.....22, 69, 70
 塑性.....60

た

ターピネオール.....84
 対称.....65, 66, 67
 堆積岩.....31, 32, 33
 大腸菌.....5
 太陽系.....13, 15, 35
 耐用年限.....72
 多重結合.....100
 脱アミノ化酵素.....97
 脱出速度.....13, 14, 15, 16
 脱出分子量.....15, 31
 脱水反応.....54, 64, 79, 80
 脱炭酸反応.....54, 83
 脱離反応..... 27, 28, 29, 30, 50, 57, 58
 炭化水素19, 24, 58, 74, 75, 76, 77, 78, 80, 84,
 88, 91
 単結合.....28, 50, 79, 80, 98, 99
 炭酸.....32
 炭酸イオン.....32, 33, 46, 48
 炭酸塩.....33, 34
 炭酸カルシウム.....33, 35, 46
 炭酸水素イオン.....32, 33, 46
 炭酸水素塩.....33
 炭酸水素カルシウム.....33, 34
 炭酸同化反応.....51

胆汁酸..... 85
 炭水化物...5, 9, 10, 11, 31, 50, 51, 52, 53, 90,
 107, 112
 弾性..... 60, 85
 男性ホルモン..... 85, 91
 炭素..... 52, 54
 炭素鎖..... 26, 60, 61
 炭素原子..... 28, 32, 37, 47, 48, 50, 51, 68,
 74, 75, 99, 100, 101
 タンパク質...3, 4, 5, 6, 9, 11, 55, 56, 57, 59,
 60, 61, 62, 63, 64, 65, 67, 68, 69, 70, 71,
 72, 73, 86, 89, 90, 91, 97, 105, 107, 110,
 111
 短波長..... 41, 42

ち

窒素原子..... 24, 27, 44, 100, 101, 102
 地動説..... 3
 チミン..... 95, 102, 103, 104
 中性子..... 35, 93, 94

つ

ツタンカーメン..... 7, 73

て

出会いの反応...20, 21, 22, 23, 27, 48, 57, 91,
 92
 DHA..... 110
 DNA... 5, 9, 10, 11, 100, 101, 103, 104, 105,
 106, 107, 111
 呈色反応..... 33
 デオキシリボース..... 95, 103, 105
 デオキシリボ核酸..... 103
 デオキシリボヌクレオシド..... 103, 105
 鉄... 8, 10, 15, 26, 31, 37, 55, 91, 92
 手の甲..... 66
 手の平..... 66

手袋66, 67
 テルペン 75, 80, 82, 83, 84, 85, 86, 108
 電位差.....40, 41
 転移反応64
 点火52
 電荷17, 18, 24, 25, 75
 電解質.....41
 電荷の偏り.....17, 24, 75, 76
 電気陰性度.....17
 電気分解41
 電子... 17, 18, 24, 27, 35, 36, 37, 38, 39, 40,
 41, 43, 44, 45, 46, 47, 93, 98, 99, 100
 電子計算機.....99, 104, 105, 106
 電子親和力.....36
 電子対.....49, 100
 電子の遣り取り37, 41
 電磁波..... 37, 38, 39, 40, 41, 42, 93
 電導性.....41
 天然ゴム85
 天然繊維3, 4
 電波望遠鏡.....93
 でんぷん10, 11, 53, 55, 56, 108

と

糖類11, 53, 79, 80, 108
 トリステアリン酸グリセリル.....77
 トリテルペン84, 86

な

ナイロン4, 60
 中田忍.....110
 ナトリウム... 6, 10, 25, 26, 31, 32, 33, 37,
 39, 40, 87, 88, 89, 90, 91, 92, 110
 ナトリウムランプ.....39
 軟化点.....60

に

匂い..... 4, 6, 9, 84, 108, 109, 111
 苦い..... 9, 11, 107, 112
 二酸化炭素...7, 10, 11, 16, 17, 25, 31, 32, 33,
 34, 35, 37, 46, 47, 48, 49, 51, 52, 53, 54,
 56, 58, 63, 77, 79, 80, 83, 94, 102, 108
 2 重結合... 24, 28, 29, 30, 32, 43, 44, 45, 47,
 48, 49, 50, 51, 55, 58, 65, 74, 77, 79, 80,
 98, 99, 102, 109
 2 重膜..... 87, 91, 92
 2 進法..... 105
 2 層に分離..... 24, 74, 75, 76, 86, 108
 乳化..... 59, 87, 88, 89, 90, 91, 109
 乳化剤 59
 乳酸..... 11, 55, 89
 Newton 3, 13
 尿酸..... 96, 97
 2 量化..... 49, 58, 60, 79, 80

ぬ

ヌクレオシド 95, 102, 103, 104, 105
 ヌクレオチド...10, 95, 96, 97, 101, 102, 104,
 111, 112

ね

ネオンサイン 39
 熱力学の 3 法則 8, 23
 燃焼..... 52, 53, 56
 燃焼熱 47, 48, 56, 95

の

濃度..... 21, 97

は

灰... 52
 配位結合..... 17, 18, 27, 28, 30, 42, 44
 π 結合 98, 99, 100

白内障.....	72
波長.....	37, 38, 39, 40, 41, 42, 43, 45
発光.....	38, 39, 40
発酵.....	90
発光分光分析法.....	40
発熱反応.....	29, 37, 44, 48, 57, 61
反対回りの方向.....	66
反応温度.....	6, 22, 27, 30, 57, 72, 73
反応活性.....	79, 80, 109
反応座標.....	22
反応速度定数.....	21, 22, 23, 72
万有引力.....	3, 4, 13, 16
万有引力定数.....	13

ひ

pKa.....	17, 49, 101
光エネルギー.....	51
ヒスタミン.....	11
ヒスチジン.....	11, 62
ビタミン A.....	5, 84
ビタミン C.....	97
ビタミン B ₁₂	44
ビタミン B ₆	64, 65
ビタミン B ₂	54, 55
左手同士の握手.....	67
左手と右手の握手.....	67
引っ張り強さ.....	4, 60
ヒドロキシプロリン.....	5
ピネン.....	75, 80, 81
ピリジン.....	100, 101
ピリダジンジオン.....	58, 60
ピリドキサール.....	64, 65, 68
ピリドキサミン.....	64, 65
ピリミジン.....	101
ピルビン酸.....	53, 54, 55, 65, 68, 79, 80, 83,
	94
ピロール.....	100, 101

頻度因子.....	22
-----------	----

ふ

ファルネシルピロリン酸.....	84, 86
van der Waals 力.....	18, 24, 100
フェニルアラニン.....	11
フェノール.....	101, 102
フェレドキシン.....	45
フォスファチジルコリン.....	91
フォトン.....	37
付加反応.....	27, 28, 29, 32, 49, 50, 54, 57, 110
輻射.....	14, 15, 16
ブタジエン.....	85, 98, 99
ブタン酸.....	29, 47, 77, 79, 80
物質不滅.....	8, 23
沸点.....	19
負電荷.....	35
ブドウ糖.....	10, 26, 29, 46, 47, 48, 49, 50, 51,
	52, 53, 54, 55, 56, 63, 64, 65, 68, 77, 79,
	80, 83, 94, 108
腐敗.....	80
不飽和脂肪酸.....	77, 80, 89, 110, 111
Pfleiderer.....	67
フラスコ.....	87, 91
プラスチック.....	8, 25, 60, 76
プラストキノン.....	45
プラストシアニン.....	45
Planck の定数.....	36, 37
プリン塩基.....	95, 96, 97, 111, 112
プリン環.....	101, 102
Brønsted.....	48
Prentice.....	89
プロゲステロン.....	85
プロテアーゼ.....	64, 68
プロリン.....	5, 89
分液ロート.....	76
分子.....	54

分子間力... 18, 19, 20, 21, 23, 24, 27, 75, 87,
100
分子吸光係数.....42
分子双極子モーメント17
分子量... 4, 10, 11, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 25,
80, 84, 89

へ

平衡状態 28, 33, 34, 50, 51, 69, 70
平衡定数23, 69
平衡反応23, 29, 32, 49, 102
平面構造100
Beer.....42
ヘキサメチレンジアミン4
ペプチダーゼ62, 63, 110, 111
ペプチド結合57, 62
ヘム44
ヘモグロビン55
ヘリウム 14, 15, 16, 35, 39, 93, 95
変性111
ベンゼン... .. 24, 45, 46, 58, 74, 98, 99, 100,
101

ほ

芳香族..... 45, 46, 82, 100, 101, 102, 105
芳香族複素環100, 101, 102, 105
法隆寺金堂.....73
飽和脂肪酸.....110
補酵素54
補色42, 43, 45, 46
母乳11, 86, 88, 89, 90, 91
炎.....52
炎光分析法.....40
ポリビニルアルコール26
ボルネオール81
ポルフィリン環44
ホルムアルデヒド...29, 37, 47, 48, 50, 51, 79,

95

ホルモン..... 85, 91, 92, 108

ま

マイクロ波..... 93
磨耗..... 4
マヨネーズ 109
マンモス..... 72

み

味覚..... 8, 9, 10, 11, 107, 108, 110, 111, 112
味覚物質..... 9, 11, 107
右手と左手..... 66
水の別世界..... 87, 88, 91
水の惑星..... 16, 35
ミネラル..... 7, 9, 10, 11, 90, 91, 107

む

村岡和幸..... 94

め

メタン 14, 16, 26, 37, 47, 93
メチオニン 111
メチル基..... 67, 68, 80, 83, 84, 86
メバロン酸..... 83

も

網膜..... 5, 71
モノテルペン 80, 82, 83, 84, 86

や

薬草..... 80, 81, 82, 86

ゆ

誘引効果..... 84
融解熱 20
融点..... 19
誘電率 35
油脂..... 24

油滴	75, 76
ユビキノール	55
ユビキノン	55

よ

陽イオン	17, 24, 25, 32, 33, 36, 37, 88
溶液..... ..	4, 9, 11, 20, 22, 23, 27, 33, 42, 61, 75, 76, 86, 89, 90, 91, 92, 109, 110
溶解度.....	23, 24, 26, 29, 30, 33, 57, 97
陽子	27, 35, 93, 94
溶質	22, 23, 24, 25, 27, 28, 74, 75, 76, 92
ヨウ素	91, 92
溶媒... ..	7, 8, 9, 22, 23, 24, 27, 28, 29, 30, 57, 58, 60, 76, 89, 90, 91, 92, 107, 109, 112
葉緑素	43, 44, 45, 46, 94
4 進法.....	105

ら

ラクタム	58, 60
ラセミ	69, 70
ラノステロール	85, 86
卵黄	90, 91, 92, 109
卵白	90, 91, 92
Lambert	42

り

Lyman	38
-------------	----

リジン	70, 89, 100, 104, 105
理想気体定数	14
理想気体の状態方程式.....	14
リノール酸.....	110
リボース.....	94, 95, 102, 103, 104, 105
リボ核酸.....	104
リボヌクレオシド.....	103, 104, 105
リモネン.....	75, 80, 81
Rydberg	38
量子力学.....	35
リン酸	91
リン酸エステル.....	103, 104, 105
リン脂質.....	6, 91, 92

れ

励起状態.....	43
霊長類	4, 6
レシチン.....	90, 91, 92, 109
Lenard	18
連鎖反応.....	93, 94

ろ

ロイシン	11
ロドプシン	5, 71

わ

別れの反応	21
-------------	----