

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時には、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、太陽と同じようになりに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事です。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。

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

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

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せんでした。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が存在します。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。

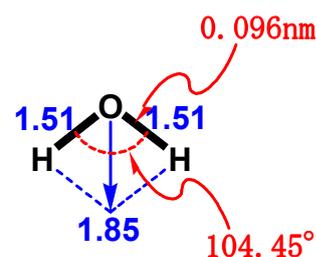
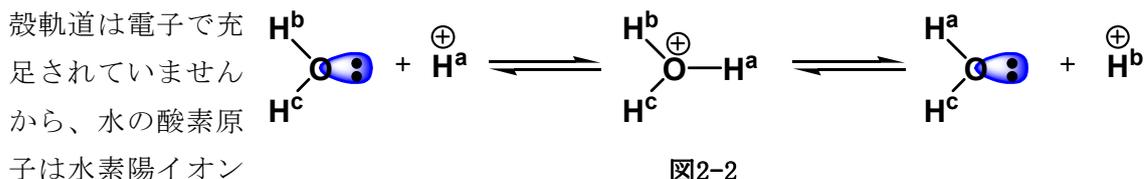


図2-1 水の双極子モーメントと結合角

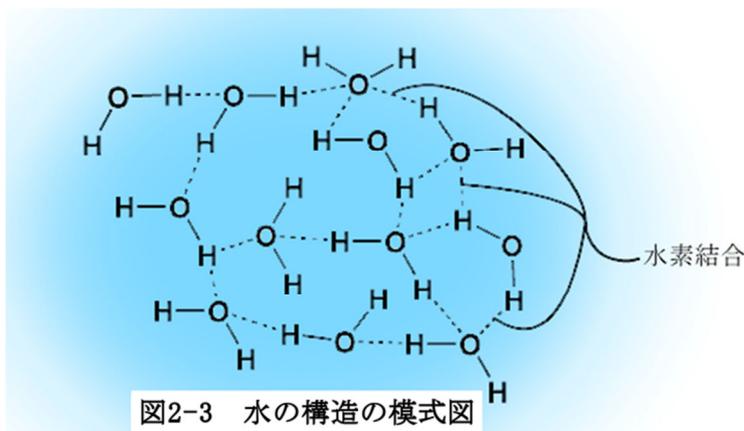
一般に正電荷を持ったものと負電荷を持ったものは引き付けあいますから、水分子の正電荷を持った水素原子の部分が隣の水分子の負電荷を持った酸素原子の部分に引き付けられますし、負電荷を持った酸素原子の部分がまた別の水分子の正電荷を持った水素原子の部分に引き付けられます。このような静電的な引力の他に、水素原子の瞬間的な配位結合による引力も働きます。水の解離定数 (pK_a) は 15.7 ですから弱いながらも酸性を示す物質であり、常に水素陽イオンと水酸化物イオン (OH^-) に若干解離しています。また、水の酸素原子は最外殻に 2 個の電子で充足した軌道を持っていますし、水素陽イオンの最外



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の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

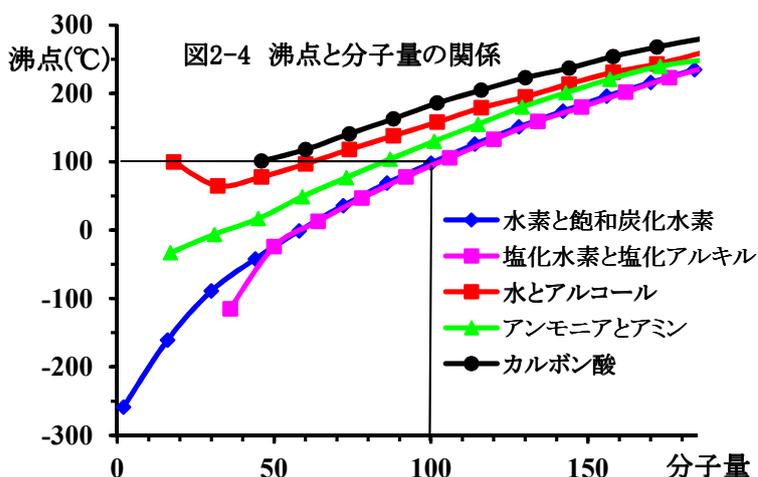


に原子上に存在する電荷による静電的な引力などの相互作用が起こります。この直接結合していない 2 個の原子間の相互作用は分子間力と呼ばれ、原子間距離を r 、2 個の原子に対して固有の定数を a 、 b とするとき、Lenard と Jones によって式 2-7 のような関数として近似されています。この関係式から分かるように、分子間力は分子と分子の間の距離に反比例する相互作用ですから、分子同士が遠く離れている時には無視できるほどに小さな分子間力しか働きませんが、分子の密度が高くなると、分子の間の距離が小さくなるため分子間力が大きくなります。式 2-6 から軽くて小さい分子は低い温度でも早く動き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

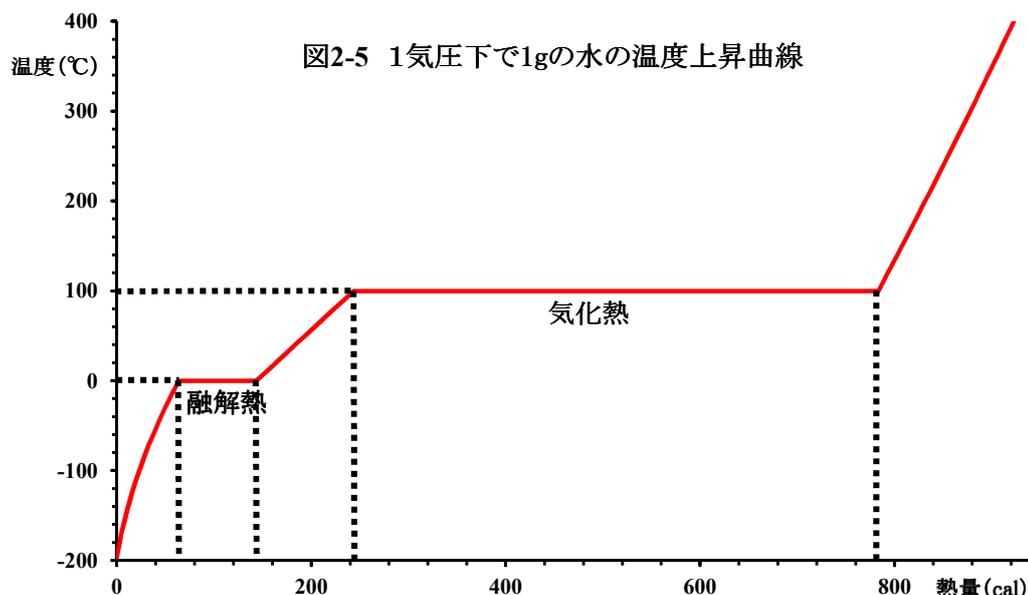
$$E_{vw} = \frac{a}{r^{12}} - \frac{b}{r^6} \quad \text{式 2-7}$$

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となります。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。

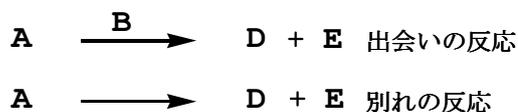


図2-6 2種の基本的な反応

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

して基質 B の関与する出会いの反応においては互いに衝突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。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み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な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時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。

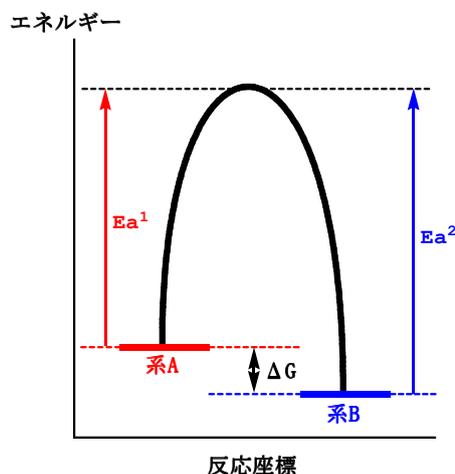


図2-7 反応座標と Ea

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

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ふ法則として認められています。このようなエンタルピー (H) とエントロピー (S) 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 の値が溶質の溶け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つの要素が溶け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で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で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し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しにくくなりますし、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しやすくなります。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し込むときには、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いても多くの場合に水に溶解しにくい性質を示します。表 2-4 には比較的水に溶解しやすいアルコール類(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 の水に溶解する量を表 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し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

溶け合うほどによく溶けますが、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で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。

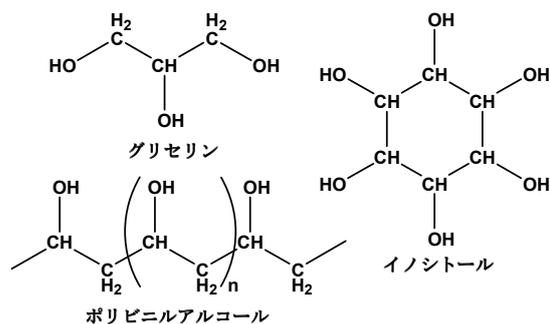


図2-8 代表的な多価アルコール

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°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。

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

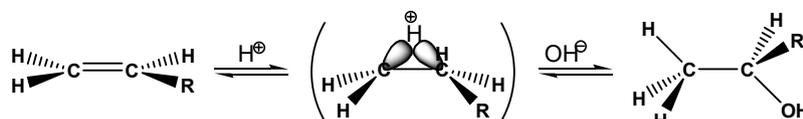


図2-9 付加反応・脱離反応とその中間体

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

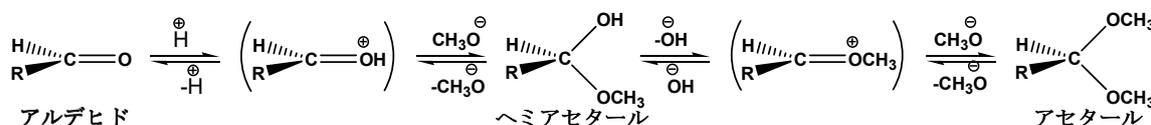


図2-10 アルデヒドの付加・脱離反応

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。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

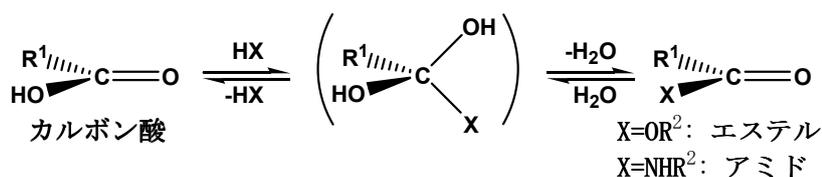


図2-11 カルボン酸の付加・脱離反応

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。