

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は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る。

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
五酸化燐	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、溶解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、溶解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

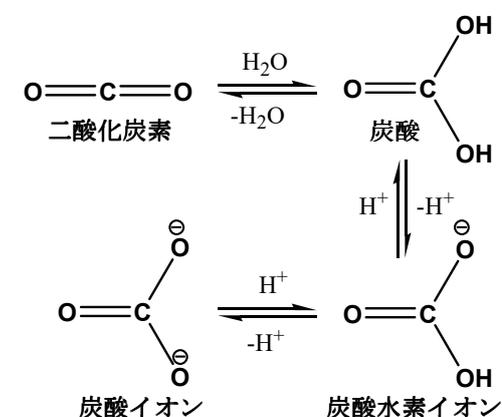


図3-1 二酸化炭素と炭酸の平衡反応

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。

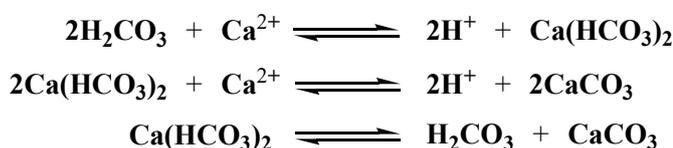


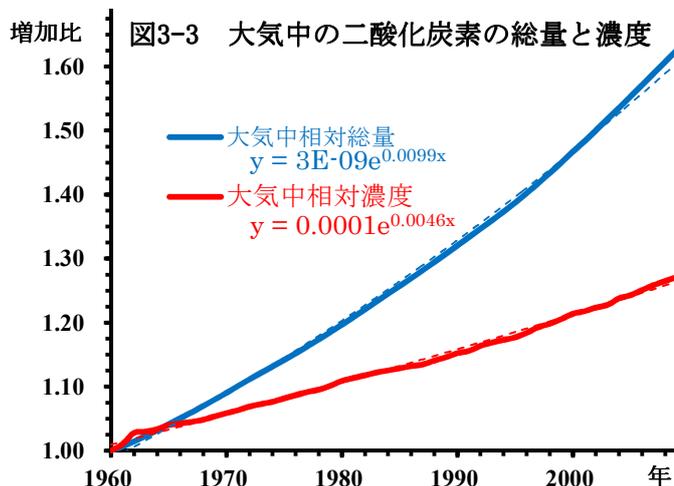
図3-2 炭酸と炭酸カルシウムの平衡

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しまうました。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 1.8×10^{15} 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 9.5×10^{12} kg に平衡状態の一定量 1.8×10^{15} 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 2.98×10^{15} 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 9.1×10^{-31} 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 E_n 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 E_n 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



図3-4 酸化還元反応

間の変化まで総括することができます。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 (CH₄) とメタノール (CH₃OH) とホルムアルデヒド (CH₂=O) とギ酸 (HCO₂H) と二酸化炭素 (CO₂) 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。

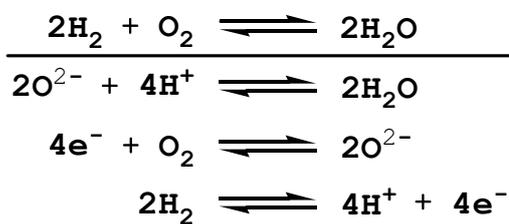


図3-5 水の酸化・還元反応

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時に、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るから、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

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	

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。

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炎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_0 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_0 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ふ。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時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る。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含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

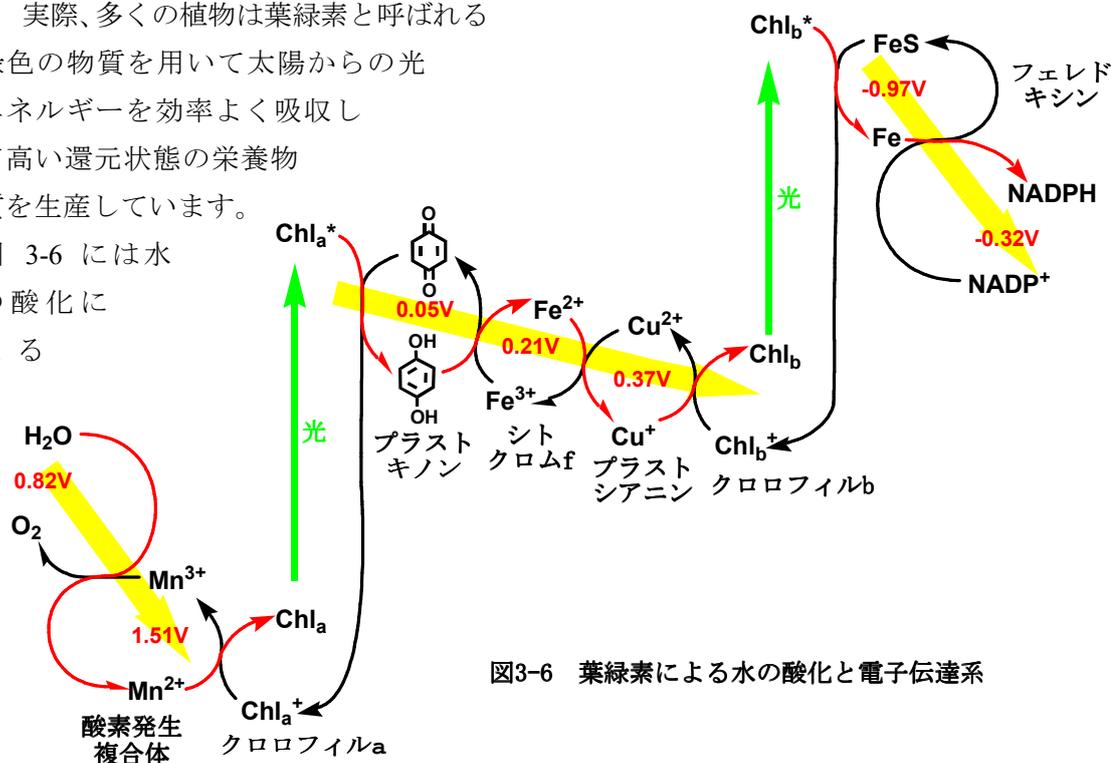


図3-6 葉緑素による水の酸化と電子伝達系

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の中の反応では、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 $10^5 L/mol \cdot cm$ 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、 $R=CHO$ 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。

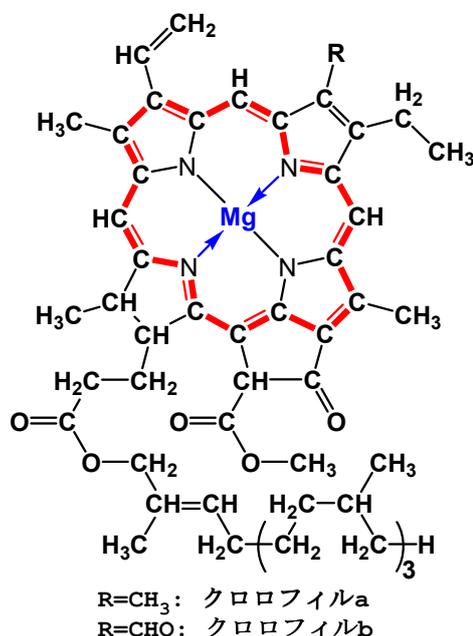


図3-7 クロロフィルの構造

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ヒ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、ヒ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。

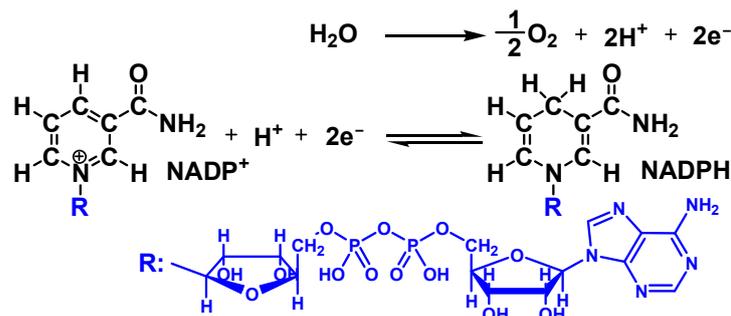


図3-8 水の酸化とNADPHへの還元

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	$\text{CH}_3\text{COCO}_2\text{H} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{CH}_3\text{CHOHC}_2\text{H}_4$	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 (HCO₂H) やホルムアルデヒド (HCHO) やメタノール (CH₃OH) やメタン (CH₄) 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 (CH₃CH₂OH) やブドウ糖 (C₆H₁₂O₆) 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。

表 3-7 簡単な生体関連化合物の燃焼熱

例えば、プロパンガス (C₃H₈) 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 を菓缶に入れて熱効率 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

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。

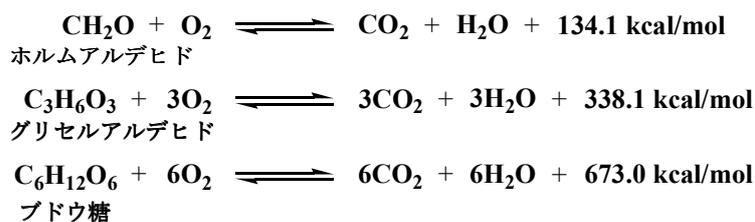


図3-9 アルデヒド類とブドウ糖の燃焼熱

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。Bronsted 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

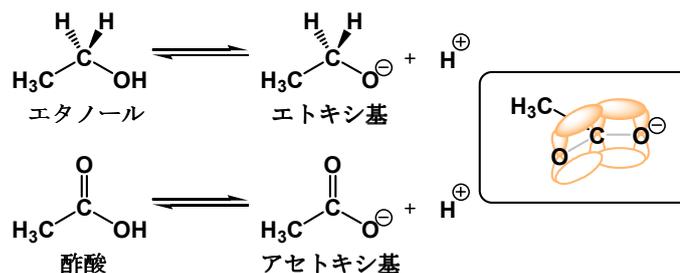


図3-10 酢酸の解離とアセトキシ陰イオンの安定化

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。

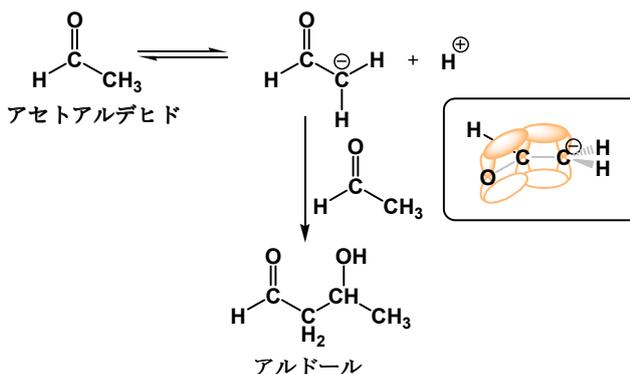


図3-11 アルドール反応の機構

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

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=酸素

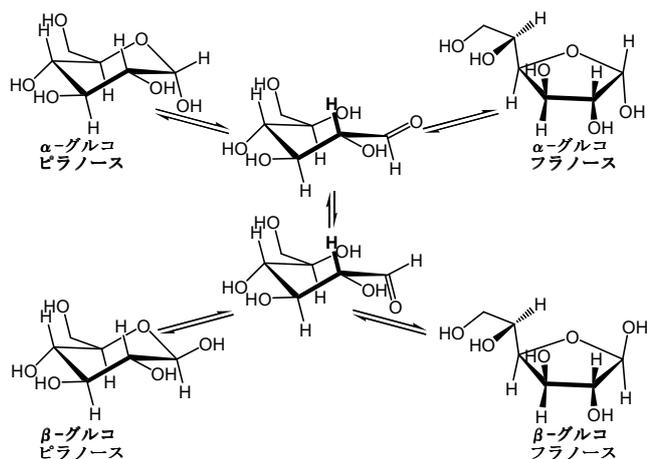


図3-14 ブドウ糖の互変異性

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り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

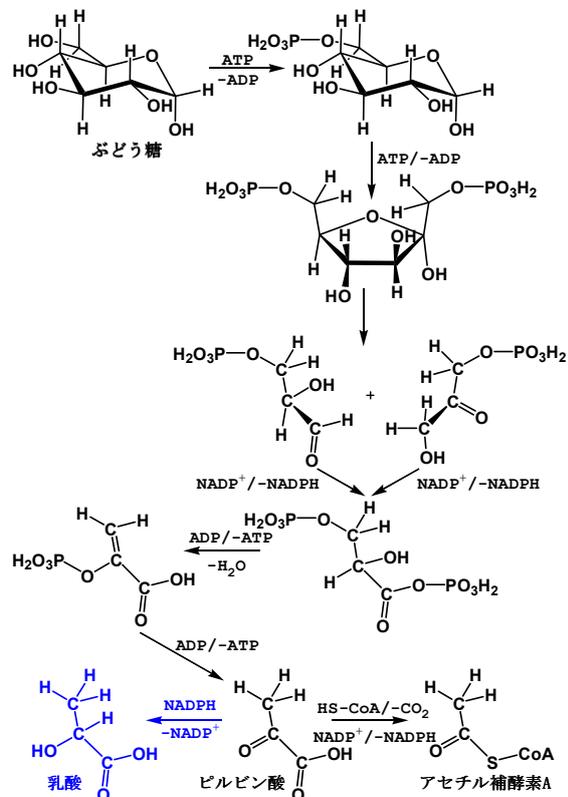
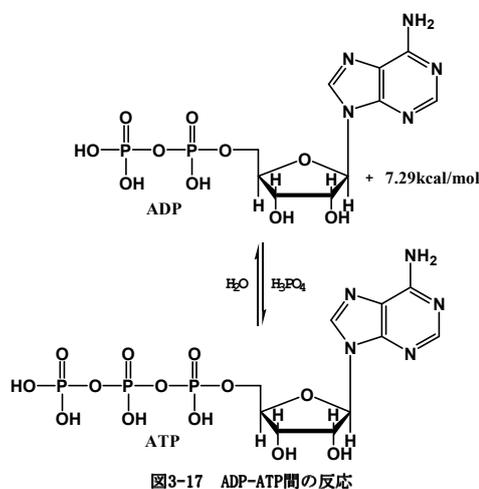
大学時代に著者が煙草を燻らせながら友人とバーでお酒を飲んでいるときに、座興で友人が角砂糖に火を点けてみるよと持ち掛けてきました。当時のバーには必ず角砂糖が置いてありましたから、マッチ 10 本ほどで試してみましたが全く燃え付きませんでした。友人は少量の煙草の灰を擦り付けてマッチ 1 本で見事に点火させ、図 3-16 のように薄暗いバーの中でユラユラと赤い炎を上げながら角砂糖を燃やしてみせました。お酒を飲みながらの座興とはかくの如きものかと大いに感心しつつ、少しのおまじないで炭素と水素と酸素の元素からなる純粹の砂糖もよく燃えることを知りました。角砂糖は砂糖をサイコロ状に固めたものですし、砂糖はブ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

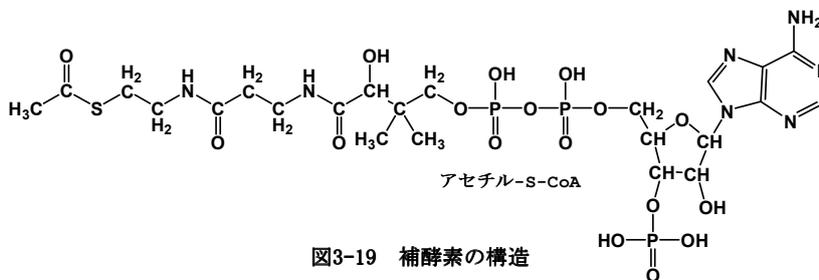


図3-19 補酵素の構造

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

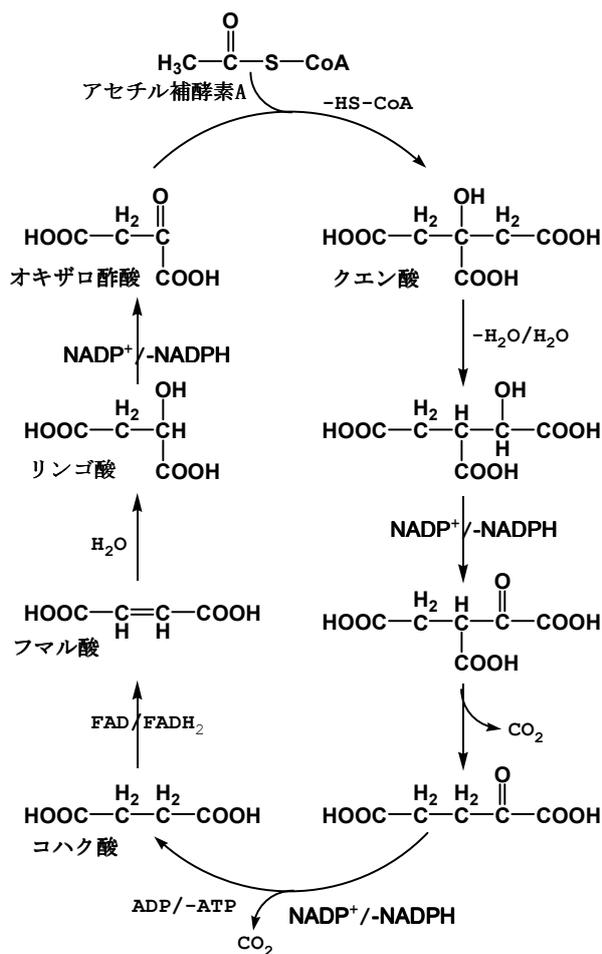


図3-20 クエン酸サイクル

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 陽イオ

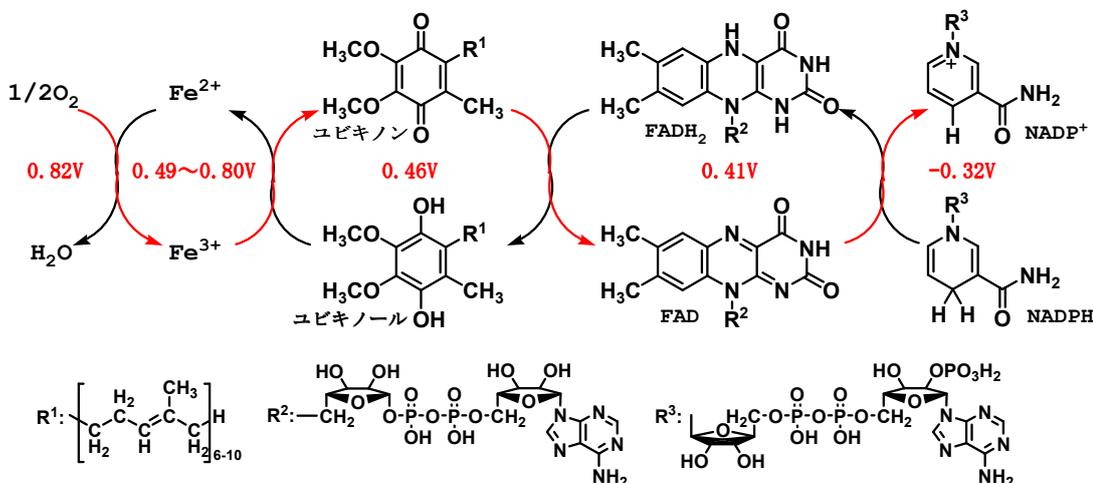


図3-21 酸素によるNADPHの酸化反応

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発生する燃焼熱は 674.0 kcal/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となります。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実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。