

6. 眼が見えるようになる 2 重結合の回転異性化

加熱しても回転異性化し難い 2 重結合

2つの原子が接近するときには、原子に属する電子の軌道が互いに相互作用をして、原子間に引力の働くエネルギー的に安定な軌道と反発力が働く不安定な軌道の2つの状態が生じます。相互作用により生じる不安定な軌道は、原子の単独の状態よりもエネルギー的に不安定な励起状態ですが、電子を含まないために2つの原子の間にはエネルギー的な不安定化は起こりません。同時に、原子に属する電子はエネルギー的に安定な軌道に移動するために、軌道の相互作用によりエネルギーの安定な基底状態になり原子は互いに共有結合します。2重結合はそれぞれの原子に属する電子のうちの2個ずつが結合に関与していますが、そのうちの1個ずつの電子が結合軸上で相互作用する結合を作ります。電子と呼ばれる残りの1個ずつの電子は結合軸上に存在せず、直交軸上に存在して結合を作ります。これらの結合も結合も結ばれるときにはそれぞれ結合エネルギーに相当するエネルギー的な安定化が起こります。2重結合に関与している4個の電子のうちから2個の電子が関与しなくなって、結合だけに変化するときには、結合と結合からなる2重結合の結合エネルギーから結合のエネルギーに安定化エネルギーが減少します。このことから2重結合と結合(単結合)の結合エネルギーの差はおおよそ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83 kcal/molですから、炭素-炭素2重結合のうちで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、結合の83 kcal/molよりはかなり小さな値と考えられます。

結合が結合軸上ではなく直交軸上に存在している電子の相互作用によるものから、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、それぞれの電子の軸方向は変化します。図6-1に示すようにそれぞれの電子の軸方向が一致する回転角が 0° の時にはそれぞれの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 180° の時にも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 90° の時には全く相互作用しませんから、結合による安定化は起こりません。結合エネルギーを約63 kcal/molと見積もることと結合の強さが回転角により変化することは縦軸を結合による安定化の大きさとする図6-2のグラフの赤線で表すことができます。ただし、このグラフの縦軸が結合の形成されない単結合の状態の結合エネルギーを0としています。

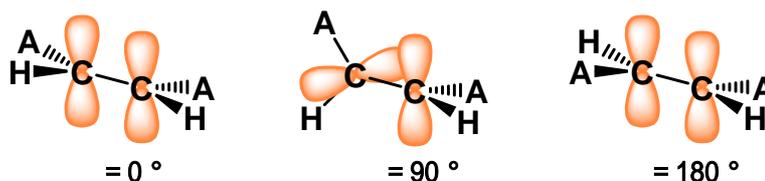
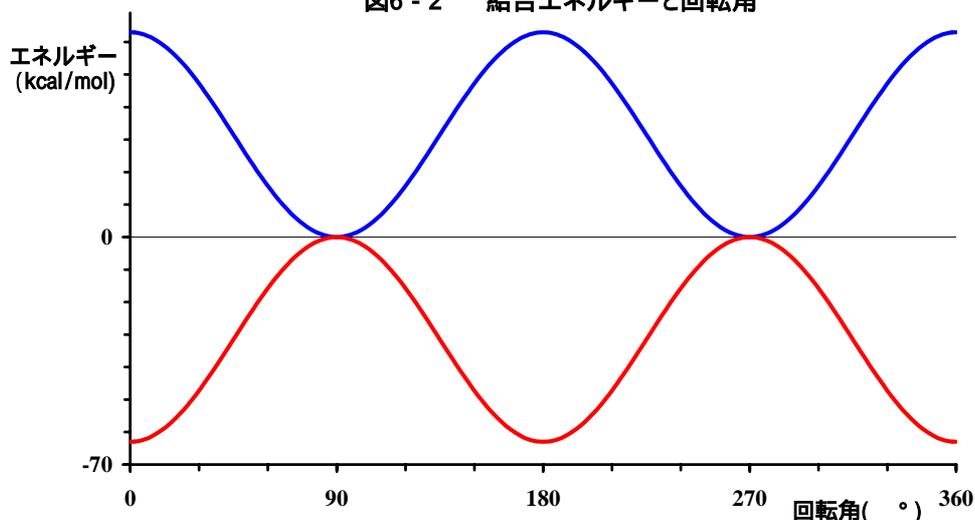


図6-1 回転角と電子の重なり

図6-2 結合エネルギーと回転角



このグラフからも読み取れるように、結合で安定化されている回転角が 0° の状態から、 90° の状態を経て逆方向の 180° の状態まで回転させる異性化反応には、約 63 kcal/mol のエネルギー障壁を越えなければなりません。室温 25℃ では約 25 kcal/mol 程度の熱エネルギーしか供給できませんから、回転に対するこのエネルギー障壁は非常に高いもので、この回転異性化にはかなり高温での加熱を要します。言い換えれば、室温付近の条件では回転角が 0° の状態と回転角が 180° の状態との間の異性化が起こらず、同じ物質でも互いに分離可能な回転異性体として安定に存在することができます。このとき、大きな原子や原子団が互いに2重結合の同じ側に結合している回転異性体を cis 型（または Z 型）と、遠くの側に結合した回転異性体を trans 型（または E 型）と定義しています。例えば、図 6-3 に示す cis-スチルベンと trans-スチルベンは炭素=炭素2重結合に2個のベンゼン環がそれぞれ結合した構造をしています。互いに分離可能でそれぞれの融点や沸点ばかりでなく分子の大きさや極大吸収波長の値なども異なる幾何異性体の関係にある2種の独立した物質です。

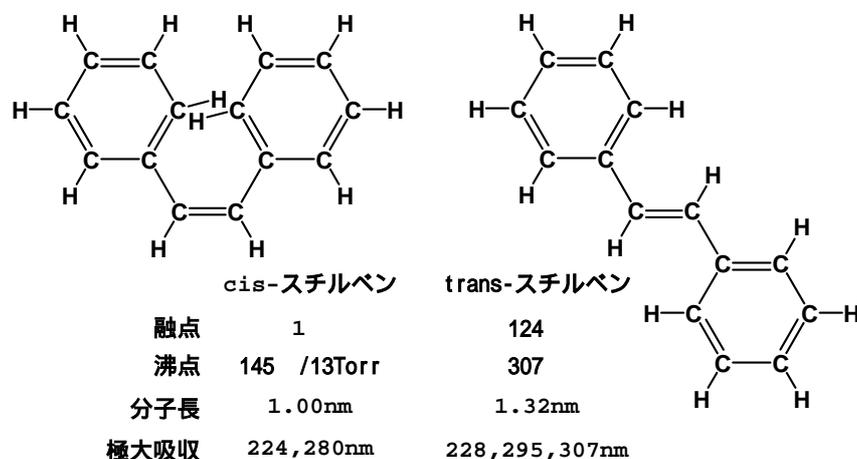


図6-3 cis/trans-スチルベンの比較

光に照らされると回転異性化する 2 重結合

結合エネルギーの 2 倍に相当するエネルギーを外部から吸収するとき、共有結合を形成している電子の 1 個が不安定な軌道に移り励起状態になります。式 2 - 8 から分かるように基底状態の 1 個の電子を励起させるために要するエネルギーは紫外線あるいは可視光線の光エネルギーに相当しますので、結合を持つ分子は紫外線あるいは可視光線を吸収して励起状態に変化します。2 重結合が光を吸収するときには、結合が変化しないままで結合のみが励起状態になります。最も簡単な炭素 = 炭素 2 重結合化合物のエチレンは 193nm の紫外線を吸収して励起状態に変化しますが、結合が残っていますから結合距離の変化はほとんど起こりません。当然光エネルギーを吸収した電子は不安定な軌道に移動して励起状態になりますが、励起状態は不安定で大部分の分子は吸収した光と同じ波長の光を放出して元の基底状態に戻ります。

電子は軸上に存在せず直交軸上に存在していますから、これらの電子が相互作用して生じる不安定な軌道も、結合軸に対する回転角により変化します。それぞれの電子の軸方向が一致する回転角が 0° の時にはそれぞれの電子は最も近づきますから、最も大きく相互作用して生じる励起状態は単結合の状態よりも大きく不安定化します。また、軸方向が逆方向の 180° の時にも電子は近づき相互作用は大きくなります。軸方向が直行して 90° の時には全く相互作用しませんから、結合による安定化も不安定化も起こりません。結合軸に沿った回転に対する、この励起状態におけるエネルギーの不安定化は図 6 - 2 のグラフの青線で表すことができます。励起状態は原子の単独の状態よりもエネルギー的に不安定で、励起した軌道の電子には互いに反発力が働きますが、結合が残っていますから結合距離を変化させることができません。そのため、軌道の相互作用が小さく反発力の減少するように結合軸に沿った回転異性化が起こり、図 6 - 4 に示すように軸方向が直行して 90° の電子が相互作用しない状態に変化します。

軌道の相互作用が大きくなるように再び回転異性化して、生じるエネルギー的に安定な軌道に電子が移動し

て基底状態になり結合が再生します。電子の軸方向が一致する回転角 0° の異性体が光エネルギーを吸収して励起し、その励起状態から 90° の状態に回転異性化して再び 0° の状態に戻る場合には、吸収した光エネルギー

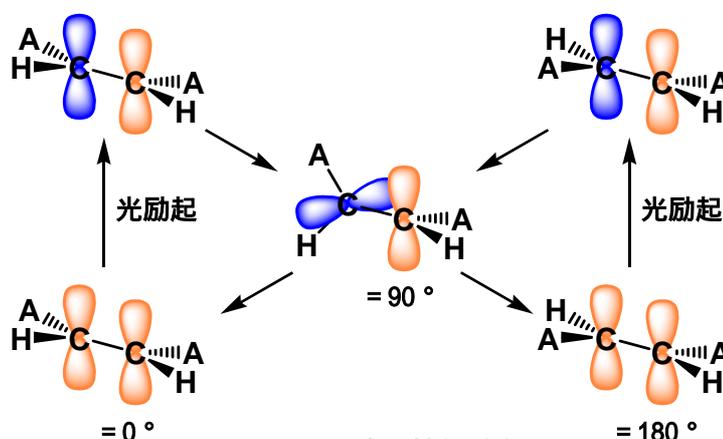


図6 - 4 光異性化反応

が結合の回転に費やされるのみで、物質の変化は起こりません。しかし、光エネルギーを吸収して生じた励起状態から 90° の状態に回転異性化した後、さらに 180° の状態まで回転異性化が進行する場合には、光エネルギーは結合の回転異性化に費やされて幾何異性体を新たに生じます。 90° の状態から新たに 結合を形成する時には、 0° と 180° の両方向にほとんど等しい確立で回転しますから、生成する回転異性体比もほぼ等しくなります。

2種の回転異性体が同じように光エネルギーを吸収して励起する場合には異性化反応の生成物も等しい回転異性体比になりますが、2種の回転異性体の光吸収の仕方が異なる場合には、当然両者の励起の仕方も異なりますから、生成する回転異性体比も異なります。例えば、先に図 6-3 で示したスチルベンの場合には、290nm 以下の紫外線を照射すると cis 型も trans 型も同じように励起しますから、cis スチルベンと trans スチルベンがほぼ等しい異性体比で生成します。しかし、300nm 以上の紫外線を照射すると trans スチルベンは光エネルギーを吸収して励起しますが、cis スチルベンはほとんど光を吸収することが出来ませんから、trans スチルベンのみが異性化して次第に cis スチルベンの割合が増加してゆきます。

このような2重結合化合物の回転異性化は、前節で考えたように熱エネルギーでは比較的困難ですが、光エネルギーを照射することにより容易に進行しますので、光異性化反応と呼んでいます。

ロドプシンの回転異性化で光を感じる網膜

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、網膜上で起こる感光物質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。1970年代に眼を通して物事を認識する機構に興味を持った化学者が、屠殺場に出かけて行って牛の目玉を大量に入手してきました。持ち帰った目玉から網膜をとりだして、その中に含まれているロドプシンと呼ばれる感光物質を分離精製しました。ロドプシンは図 6-5 に示すように色素物質と蛋白質が結合した複雑な構造の物質でしたので、オプシンと呼ばれる蛋白質とレチナールと呼ばれる色素物質に加水分解し、それぞれの分子構造を明らかにしてきました。その後、2000年にはじめてロドプシン全体の立体的な原子の配置が明らかにされました。

前節で考えたように、炭素 = 炭素 2重結合の 電子の軸方向が一致する回転角 0° の異性体が光エネルギーを吸収して励起し、生じた励起状態から 90° の状態に回転異性化した後、さらに 180° の状態まで回転異性化が進行する場合には、光エネルギーは結合の回転異性化に費やされて幾何異性体を新たに生じます。立体的に大きな構造変化を伴う炭素 = 炭素 2重結合化合物の回転異性化は、このように光エネルギーを照射することにより容易に進行しますが、熱エネルギーでは比較的困難で高い反応温度を必要とします。

ロドプシンのレチナール部分は5本の炭素 = 炭素 2重結合とアルデヒドの炭素 = 酸素 2

重結合が 5 本の単結合で結び付けられた構造をしており、アルデヒドから 2 本目の炭素 = 炭素 2 重結合が cis 型の幾何構造を持っています。レチナールの 6 本の 2 重結合は共役していますから、結合の結合エネルギーが小さく 373nm 付近の領域の光を吸収することができます。ロドプシンの中では炭素 = 炭素 2 重結合にオプシンなどの大きな原子団が結合し

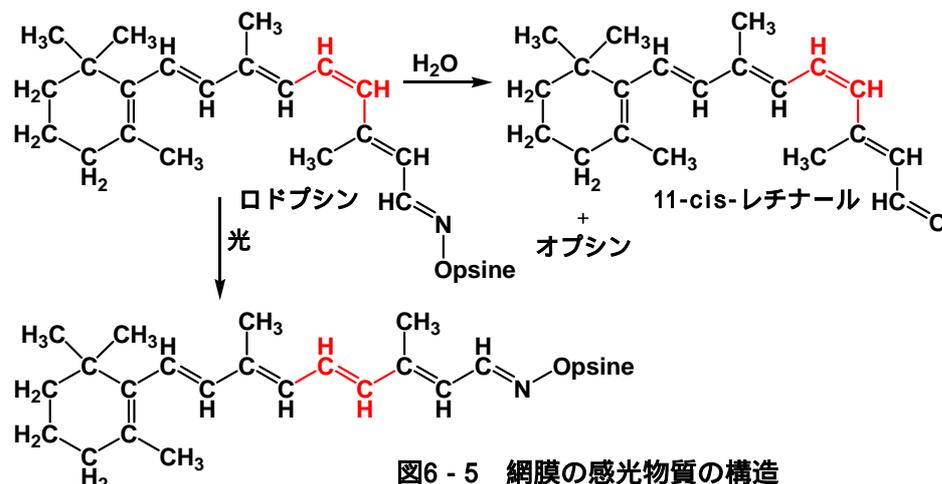


図6 - 5 網膜の感光物質の構造

ていますから、cis 型の結合を持つレチナールは比較的丸まった分子の形を取っていますが、trans 型のレチナールは長く伸びた分子構造です。当然、光を吸収して励起状態になった炭素 = 炭素 2 重結合は回轉異性化をしますが、そのときロドプシンの分子の形が大きな構造変化を引き起こします。特に、図 6 - 5 の赤色で示したレチナール部分の cis 型の 2 重結合が trans 型の幾何異性体に回轉異性化するときには、分子が大きく伸張します。網膜上で起こるこの分子の立体的構造変化を視神経が知覚し、その情報を視覚中枢で整理しています。ロドプシンの光異性化反応による視覚の機構は牛の目だけのものではなく人間を始め多くの動物の視覚機構でも働いています。ロドプシンはレチナールとオプシンが結合した構造をしていますから、オプシンの影響により 500nm 領域の青緑色の光を効率的に吸収して知覚します。人間の眼を通しての視覚機構においては、ロドプシンのほかに緑色と赤色の光に高い感度を持つ 2 種類の感光物質が網膜部分に分布しており、可視光線の 400 ~ 700nm の全波長領域を認識していますが、これらの感光物質はオプシンと比較して構成するアミノ酸が一部分で異なる蛋白質がレチナールと結合した構造を持っています。

このように人間をはじめ多くの動物の視覚機構はレチナールの炭素 = 炭素 2 重結合の回轉異性化反応により機能していますが、そのレチナールは炭素原子が 20 個で構成される分子で、枝分かれした 4 個のメチル基 (CH₃) が 3 個の炭素鎖を挟んで等間隔で結合しています。このように枝分かれしたメチル基が等間隔で結合する部分構造を持ち、5 の倍数の炭素原子からなるテルペン類と呼ばれる物質が生体内には多く存在し、種々の重要な生理的な役割を果たしています。このテルペン類がその構造に多くの共通する特徴を持っていることから、生体内で作られてくる生合成過程は図 6 - 6 に示すように考えられています。

テルペン類はブドウ糖が生物の活力となるエネルギーを発生させる反応の過程で生成

するアセチル補酵素 A (1) が原料で、はじめにその 3 分子が枝分かれして重合してメバロン酸になると考えられています。メバロン酸は二酸化炭素の脱離、脱水、還元、燐酸とのエステル化の過程を経て、テルペン類の基本単位となるジメチルアリルピロリン酸 (2) に変化します。さらに、このジメチルアリルピロリン酸 (2) が 2 分子縮合して炭素数 10 原子からなるゲラニルピロリン酸 (3) が生成します。このゲラニルピロリン酸 (3) は側鎖に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。ゲラニルピロリン酸 (3) は様々な位置における酸化、還元、環化、脱水などの化学変化を経て、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 原子の炭素鎖を挿んで側鎖にメチル基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。代表的なモノテルペン類のゲラニオール、メントール、ボルネオールの生合成経路を図 6 - 6 に纏めました。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。

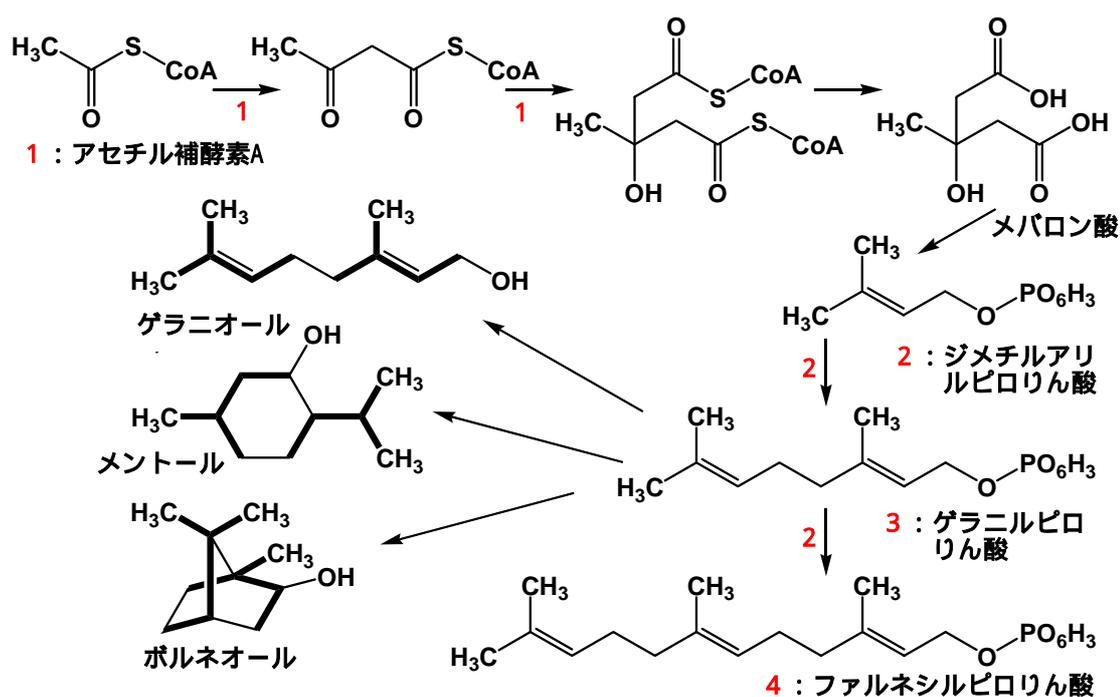


図6 - 6 モノテルペン類の生合成経路

モノテルペン類の母体となるゲラニルピロリン酸 (3) にジメチルアリルピロリン酸 (2) が縮合するとき、炭素数 15 原子からなるファルネシルピロリン酸 (4) が生成しますが、このファルネシルピロリン酸 (4) も側鎖に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。ファルネシルピロリン酸 (4) もまた、酸化、還元、環化、脱水など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 (2) 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

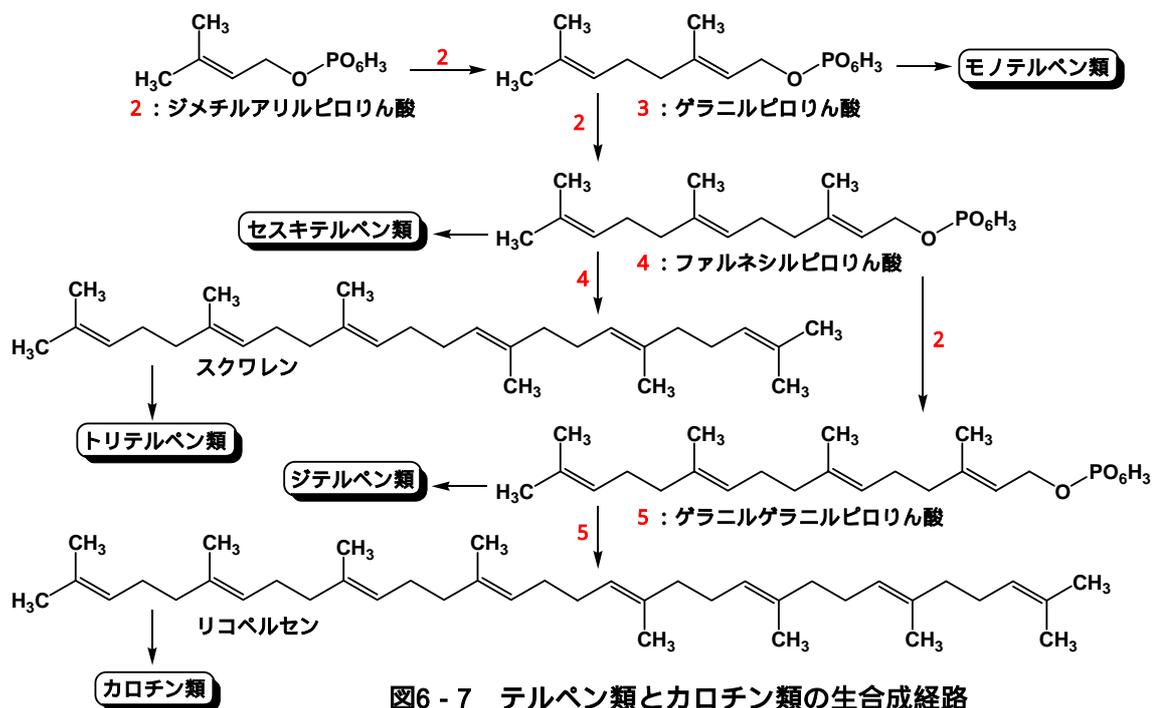


図6-7 テルペン類とカロチン類の生合成経路

した骨格を持つ炭素数 15 原子の一連の化合物群と考えられます。

さらに、図 6-7 に示すよう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 (4) にジメチルアリルピロリン酸 (2) が縮合して生成したゲラニルゲラニルピロリン酸 (5) が中間体になり、酸化、還元、環化、脱水などの化学変化を経て生合成されたとされる炭素数 20 原子の一連の化合物群が生物体内に種々存在します。これらの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 (4) が 2 分子縮合して生成したスクワレンが中間体になり、酸化、還元、環化、脱水などの化学変化を経て生合成されたとされる炭素数 30 原子の一連の化合物群はトリテルペン類と呼ばれています。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ゲラニルゲラニルピロリン酸 (5) が 2 分子縮合してリコベルセンが生合成し、酸化、脱水などの化学変化を経て生合成されたカロチン類と呼ばれる炭素数 40 原子の一連の化合物群に属しています。

レチナールは図 6-8 に示すように 20 個の炭素原子を持つジテルペン類で基本単位となるジメチルアリルピロリン酸 (2) の炭素骨格を太線で示しておきましたが、5 本の炭素 = 炭素 2 重結合とアルデヒドの炭素 = 酸素 2 重結合が 5 本の単結合で結び付けられた構造をしています。別名ビタミン A アルデヒドと呼ばれていることから分かるように、レチナールはビタミン A と極めて類似した構造を持っており、その酸化により容易に作られてきます。食物から摂取されたビタミン A が体の中で酸化されオプシンと結合してロドプシンを生成してゆきます。光を吸収し、cis-trans 異性化により生成する trans 型のロドプシ

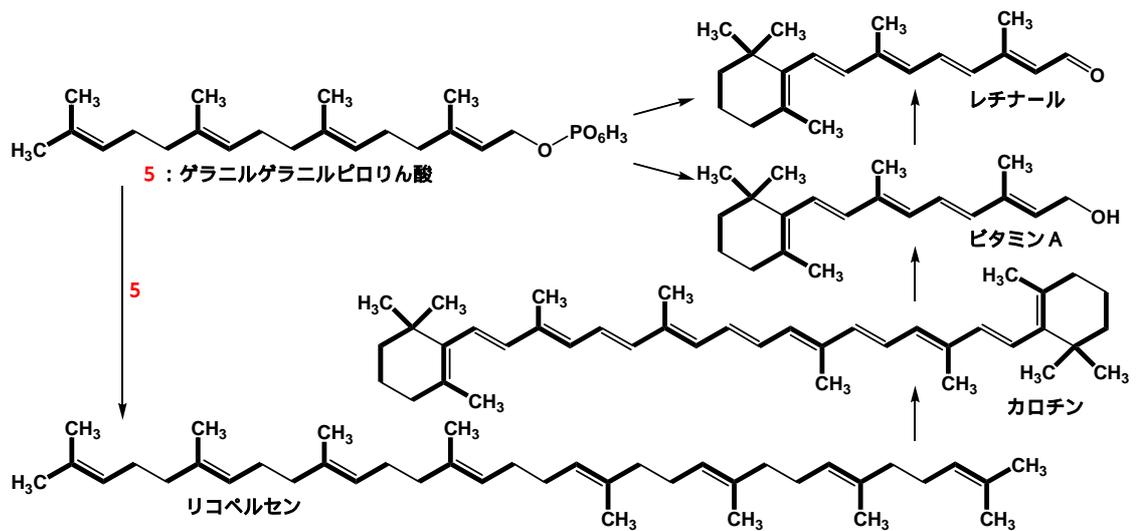


図6 - 8 レチナールとその関連物質

ンは体内にある酵素により、cis 型の構造を持つロドプシンに再生され光の検知に用いられますが、長時間にわたり眼を使う間にはレチナールが少しずつ消費されてゆきますから、人間の体内で合成することができないビタミン A もレチナールも次第に不足してゆきます。当然、ビタミン A やレチナールを体内に補給しなければ次第にロドプシンが不足してきて、網膜で光を検知する能力が低下してきます。夜盲症はビタミン A の不足により視力の低下する病気ですから、ビタミン A を摂取することにより治療できます。カロチン類はジテルペン類が 2 分子縮合した物質で、特に カロチンはビタミン A が 2 分子縮合した構造をしていますから、カロチン分子の中央の炭素 = 炭素 2 重結合の酸化分解によりビタミン A を生成します。このことから人参やカボチャやトウモロコシを食べて カロチンを摂取することは目のためには極めて良いことと思われれます。料理を彩る人参やカボチャやトウモロコシなど種々の食べ物は目から味わいや食欲を増すばかりでなく、人間の生活を明るく維持するために欠くことのできないビタミン A などの物質を供給する源にもなっています。