

### 3.万物を形作る分子の種類の数

#### 共有結合の数と繰り返し

原子はその主量子数の2乗に相当する数の軌道を持っていますから、主量子数1から順に1、4、9、16、25、36、49個の軌道を持っています。原子の各軌道に2個ずつの電子が入るとその軌道は充足し安定しますが、最も外側の主量子数の軌道に分布する最外殻電子が主量子数1では1個、それ以外では4個の軌道を充足しますと主量子数が1増加して次の外側の軌道に電子は順次詰まってゆきます。球状をした2つの原子が接近するときには、一方の原子の原子核と他方の原子に属する電子が静電的に相互作用してクーロン力が働きますから、電子は両方の原子核に引き付けられるような力を受けます。しかし原子同士の間でも電子は極めて高速で運動していますから、原子の相互作用も量子力学で考えなければなりません。原子の最外殻電子を含む軌道が互いに相互作用をしますと、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つを生じます。

すでに2個の電子で充足されている軌道同士が相互作用しますと、不安定な軌道と安定な軌道の両軌道に電子が充足しますから、全体としてエネルギーの安定化が起こらず2つの原子は互いに結び付くこともなく結合を形成しません。2つの原子のそれぞれ1個しか電子の入っていない軌道が相互作用するときには、原子の単独の状態よりもエネルギー的に不安定な軌道には電子が充足しませんが、原子間に同時に生ずるエネルギー的に安定な軌道に両原子に属する1個ずつの電子が移動するために、軌道の相互作用によりエネルギーの安定な状態になり原子は共有結合と呼ばれる結合を形成します。また、2個の電子で充足した軌道と電子の入っていない軌道が相互作用するときにも、2個の電子を安定な軌道に移動させて配位結合と呼ばれる結合をします。これらの共有結合や配位結合により多くの物質で原子が結び付く働きをしています。

最外殻電子の軌道は主量子数2以上では4個ですが、互いに3次的に等間隔になるような方向に1~4個の原子と共有結合します。そのような3次的に等間隔な4方向は正三角形で4面をなす正四面体の重心からの正四面体の各頂点の方向ですから、中心原子を正四面体の重心に置くとときに各頂点に他の1~4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 $109.5^\circ$ となります。1個しか電子の入っていない軌道を4個持つ炭素やケイ素は4個の原子と共有結合で結ばれます。1個しか電子の入っていない軌道を3個持つホウ素や窒素やリンは3本の共有結合を、2個持つ酸素や硫黄は2本の共有結合を、そして1個の電子が入っている軌道を1個しか持たない水素やハロゲンでは他の原子と1本の共有結合で結ばれています。

共有結合にはそれぞれの原子の最外殻の軌道のうちの1個ずつが相互作用する単結合、2個ずつの軌道が相互作用する2重結合、3個ずつが相互作用する3重結合の3種類があります。単結合では図3-1(A)のように結合軸の上で相互作用して $\sigma$ 結合と呼ばれる結合を形成します。2重結合では1個ずつの軌道が結合軸上で相互作用する $\sigma$ 結合を作っていますが、

残りの 1 個ずつの軌道は軸上ではなく直交軸上に存在します。この直交軸上の軌道は図 3-1 (B) の褐色に示すように側面で相互作用し、これを  $\pi$  結合と呼んでいます。3 重結合は 3 個ずつの軌道のうち、1 個ずつの軌道の結合軸上で相互作用する  $\sigma$  結合と残

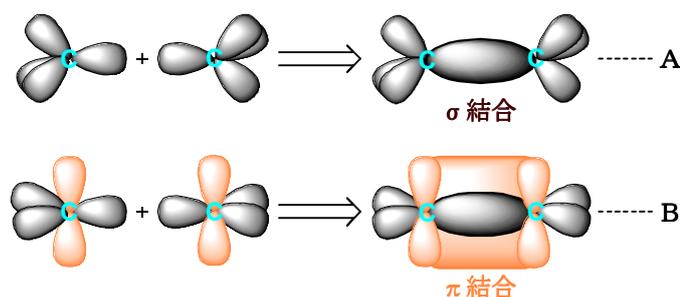


図3-1 C-C単結合とC=C2重結合

表 3-1 共有結合の結合距離(R, nm)と結合エネルギー(E, kcal/mol)

結合	化合物	R	E	結合	化合物	R	E
C-H	CH <sub>3</sub> -H	0.109	104	C-O	CH <sub>3</sub> -OH	0.143	91
C-H	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> -H	0.111	98	C-O	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -OH	0.136	112
C-H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -H	0.108	112	C-O	CH <sub>3</sub> O-CH <sub>3</sub>	0.143	80
C-H	HOCH <sub>2</sub> -H	0.110	92	C=O	CH <sub>3</sub> CH=O	0.122	81
C-H	CH <sub>3</sub> CO-H	0.109	86		( $\pi$ 結合)		
C-H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> CO-H		74	C=O	(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> C=O	0.123	80
N-H	NH <sub>2</sub> -H	0.101	94		( $\pi$ 結合)		
N-H	CH <sub>3</sub> NH-H	0.101	92	C=O	OC=O		128
N-H	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> NH-H		80	C-N	CH <sub>3</sub> -NH <sub>2</sub>	0.147	79
O-H	HO-H	0.096	119	C-N	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -NH <sub>2</sub>	0.143	100
O-H	CH <sub>3</sub> O-H	0.096	102	C-F	CH <sub>3</sub> -F		108
O-H	CH <sub>3</sub> COO-H		112	C-Cl	CH <sub>3</sub> -Cl	0.178	84
C-C	CH <sub>3</sub> -CH <sub>3</sub>	0.154	88	C-Cl	CCl <sub>3</sub> -Cl	0.177	73
C-C	CH <sub>2</sub> =CH-CH=CH <sub>2</sub>	0.146	112	C-Br	CH <sub>3</sub> -Br	0.193	70
C-C	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> -CH <sub>3</sub>	0.153	100	C-I	CH <sub>3</sub> -I	0.214	56
C-C	C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	0.139	138	N-N	H <sub>2</sub> N-NH <sub>2</sub>		59
	( $\pi$ 結合)		55	N=N	HN=NH		100
C=C	CH <sub>2</sub> =CH <sub>2</sub>	0.134	83		( $\pi$ 結合)		41
	( $\pi$ 結合)		74	N≡N	N <sub>2</sub>	0.110	113
C≡C	CH≡CH	0.120	72		( $\pi$ 結合)		
	( $\pi$ 結合)		54	O-O	HO-OH	0.148	50
C=C	CH <sub>2</sub> =CHCH=CH <sub>2</sub>	0.135	100	O=O	O <sub>2</sub>	0.121	119
	( $\pi$ 結合)		66		( $\pi$ 結合)		

りの2個ずつの軌道で作られる2本の $\pi$ 結合からできています。これらの結合が結ばれるときに生ずる安定化のエネルギーを結合エネルギーと呼んでおり、種々の原子間の結合の平均的な距離Rと結合エネルギーEを表3-1にまとめました。2重結合に関与している $\pi$ 結合が関与しなくなって単結合に変化するときは、2重結合の結合エネルギーから単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2重結合と単結合の結合エネルギーの差は $\pi$ 結合の結合エネルギーと考えることができます。炭素=炭素2重結合の結合エネルギーが146 kcal/mol、炭素-炭素単結合が83kcal/molですから、炭素=炭素2重結合のうちで $\pi$ 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、 $\sigma$ 結合の83 kcal/molよりはかなり小さな値と考えられます。

1~4本の共有結合を持つ塩素、酸素、窒素、炭素がそれぞれ水素と結合した物質の可能な種類を考えてみました。塩素は1個の原子しか結合できませんから塩化水素(HCl)1種類しか考えられませんが、酸素は2本の結合を持つことができますから、水(H-O-H)のほかに、酸素と水素の間に酸素の割り込んだH-On-Hの構造を持つ物質が想定できます。同じように、窒素と炭素はそれぞれ3本と4本の結合を持つことができますから、アンモニア(NH<sub>3</sub>)やメタン(CH<sub>4</sub>)をはじめとして一般式N<sub>n</sub>H<sub>n+2</sub>とC<sub>n</sub>H<sub>2n+2</sub>でそれぞれ表される分子式を持つ物質が想定できます。これらの分子式にはさらに結合様式の異なる異性体が想定できますから、それらの異性体の数を表3-2に掲げます。

表3-1からも明らかなように多くの原子の場合に、同じ原子同士の結合は結合エネルギーが小さく容易に開裂してしましますが、特に同じ原子が4つ以上連なった結合は非常に不安定で、過去にあまり存在が確認されていません。例外的に黄色の硫黄(S<sub>8</sub>)は硫黄原子のみが連なった硫黄-硫黄結合で安定に存在します。このことから表3-2に挙げた異性体の内で赤字で記した異性体は想定できますが現実には存在できないものと思われます。これに対して炭素-炭素結合は結合エネルギーが大きく非常に安定で、炭素-炭素結合が連続的に結ばれた物質が実際調べられています。例えば脂肪を構成しているステアリン酸やオレイン酸は炭素原子が18個鎖状に結合していますし、日常生活で広く用いられているポリエチレンは炭素原子が約10000個程度鎖状に結合していると考えられています。自然界には約90種の元素が存在しますが、このように3~4本の共有結合を持ちしかも連続的に繰り返し結ばれて安定な物質を与える元素は炭素以外には見当たりませんから、炭素原子を中心にした物質が非常に多く存在し、生物の組織も構成していますから有機化合物と呼ばれています。

表 3-2 水素化物の異性体数

n	C <sub>n</sub> H <sub>2n+2</sub>	N <sub>n</sub> H <sub>n+2</sub>	H <sub>2</sub> O <sub>n</sub>	HCl
1	1	1	1	1
2	1	1	1	-
3	1	1	1	-
4	2	2	1	-
5	3	2	1	-
6	5	4	1	-
7	9	5	1	-

## 炭素化合物の異性体は無限

炭素原子は互いに 3 次元的に等間隔に結合角が  $109.5^\circ$  になるような方向の 4 個の原子とそれぞれ共有結合で結ばれています。例えば、炭素原子を中心に 4 個の水素原子が結合したメタン ( $\text{CH}_4$ ) は図 3-2 の左図に示すように正四面体の重心に炭素原子、各頂点に水素原子が結合した正四面体構造ですが、各原子核の周囲を取り囲んでいる電子で肉付けしますと図 3-2

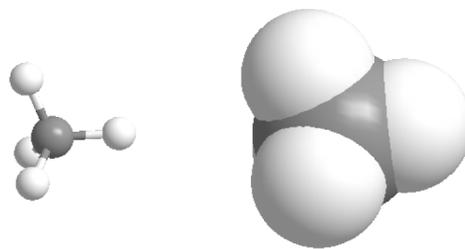


図3-2 メタンの正四面体構造

の右図のように海岸の防波堤で波止めに使われているテトラポットに似た形になります。

このメタンの 2 つの水素原子が炭素と水素から成るメチル基 ( $\text{CH}_3$ ) で置き換わったプロパンには図 3-3 の緑色で示すメチル基の水素原子の他にメチレン基 ( $\text{CH}_2$ ) に付いた黄色で示す水素原子が存在しますから、プロパンの水素原子がメチル基で置き換わったブタンには結合様式の異なる n-ブタン

と i-ブタンの 2 種の異性体が考えられます。さらに、2 種のブタンには異なる環境の水素原子がそれぞれ 2 種ずつありますからブタ

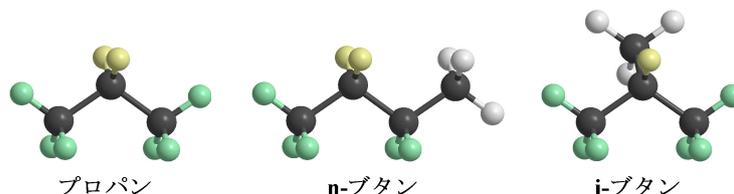


図3-3 プロパンとブタンの構造

ンから導かれるペンタン ( $\text{C}_5\text{H}_{12}$ ) には 4 種類の異性体が考えられますが、そのうちの 1 種類は重複しますから実際には 3 種類の異性体が存在します。このように炭素数が増えるごとに環境の異なる水素が多くなりますから、導かれる物質も多くなりますが重複も多くなり、複雑な思考を要します。Lederberg が位相数学を用いて考案した種々の元素組成を持つ同族体の異性体数の計算方法を用いて、Djerassi が計算機で計算した結果の一部を表 3-3 に掲げておきます。

この表の緑色で示した分子式  $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}$  は飽和炭化水素の一般式ですから、最も基本的な鎖状の構造に種々の枝分かれの部分を持つ構造の異性体を含んでいます。同じく緑色で示した分子式  $\text{C}_n\text{H}_{2n}$  や  $\text{C}_n\text{H}_{2n-2}$  は不飽和炭化水素の他にシクロヘキサンなどの環状構造を持つ炭化水素も含む一般式ですが、この表では環状炭化水素を除外して、2 重結合や 3 重結合などの不飽和結合を含む鎖状炭化水素の異性体数を示しています。また、炭素と水素の他に塩素や酸素や窒素を含む種々の同族体の異性体数についても鎖状化合物に限って表 3-3 掲げました。表の黄色で示した分子式  $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{Cl}$  は飽和炭化水素の 1 個の水素原子が塩素原子で置き換わったに過ぎませんが、塩素原子が導入されることにより対称性が崩れますから重複が減少して異性体が飽和炭化水素に比べて増加します。表の赤色で掲げた一般式  $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}\text{O}$  には飽和炭化水素の 1 個の水素が水酸基 ( $\text{OH}$ ) で置き換えられた分子式  $\text{C}_n\text{H}_{2n+1}\text{OH}$  のアルコール類の他に、炭素-炭素結合に酸素原子が挟まった  $\text{C-O-C}$  の部分構造を持つエーテル類を含ん

でいますから、炭素数  $n$  の増加に伴い酸素原子を 1 個含むだけで異性体数は急増します。また、表の青色で示した一般式  $C_nH_{2n+3}N$  には飽和炭化水素の 1 個の水素がアミノ基( $NH_2$ )で置き換えられて分子式  $C_nH_{2n+1}NH_2$  の 1 級アミン類の他に、炭素-炭素結合に窒素原子が挟まった C-N-C の部分構造を持つ 2 級アミン類や 3 級アミン類も含んでいます。さらに一般式  $C_nH_{2n+1}NO_2$  は窒素と酸素を同時に含む複雑な分子式ですが、アミノ酸やニトロ化合物などの重要な同族体を含みますのでその異性体数も表に加えておきます。

表 3-3 種々の鎖状同族体の異性体数

n	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
$C_nH_{2n+2}$	1	1	1	2	3	5	9	18	35	75	159	355
$C_nH_{2n}$		1	1	3	5	13	27	66	153	377	915	2315
$C_nH_{2n-2}$		1	2	4	9	23	55	152	375	1048	2877	
$C_nH_{2n-4}$				2	6	21	59	195	563	1823		
$C_nH_{2n+1}Cl$	1	1	2	4	8	17	39	91				
$C_nH_{2n+2}O$	1	2	3	7	14	32	72	171	405	989	2460	6123
$C_nH_{2n+2}O_2$		2	6	18	48	133	359	990	2638			
$C_nH_{2n}O$	1	1	4	11	33	91	254	698	1936	5296		
$C_nH_{2n}O_2$	1	3	8	32	110	380	1233	4030				
$C_nH_{2n+3}N$	1	2	4	8	17	39	89	211	507	1238	3057	
$C_nH_{2n+4}N_2$	1	5	11	34	84	235	623	1724				
$C_nH_{2n+1}N$	1	2	5	14	40	111	304	845	2322			
$C_nH_{2n+3}NO$	2	6	18	50	137	365	995	2727				
$C_nH_{2n+1}NO_2$	3	17	83	362	1430							

この表 3-3 の黄色で示した数は飽和炭化水素の水素原子の 1 個が塩素原子に置き換わった化合物の異性体数ですから、塩素以外の原子や原子団でも全く同じ異性体数を持つと考えることができます。炭化水素の原子団 R の炭素数が  $n$  となると塩素原子の代わりに臭素原子やよう素原子で置き換わった臭化物 ( $R-Br$ ) やよう化物 ( $R-I$ )、水酸基(OH)やアミノ基( $NH_2$ )で置き換わったアルコール類 ( $R-OH$ ) や 1 級アミン類 ( $R-NH_2$ )、ホルミル基(CHO)やカルボキシル基 ( $CO-OH$ ) で置き換わった飽和アルデヒド類 ( $R-CHO$ ) や飽和カルボン酸類 ( $R-CO-OH$ )、2 重結合( $CH=CH_2$ )や 3 重結合( $C\equiv CH$ )で置き換わって末端オレフィン類 ( $R-CH=CH_2$ )や末端アセチレン類 ( $R-C\equiv CH$ ) など  $R-X$  の一般式で表される化合物はみな黄色の枠で示した異性体数を持つと考えられます。

表 3-3 の赤色で示した飽和炭化水素に酸素原子を含む  $C_nH_{2n+2}O$  の分子式で示される化合物には C-O-H の結合を持つアルコール類の他に C-O-C の結合を持つエーテル類が含まれます。しかし、アルコール類は  $R-X$  の一般式で表される黄色の枠で示した異性体数を持つと考えられますから、緑の枠で示した異性体数から黄色の枠で示した異性体数を引き算すれ

ば、エーテル類の異性体数が簡単に計算できます。さらに、炭化水素の原子団  $R^1$  と  $R^2$  の炭素数の合計が  $n$  となる時酸素原子の代わりに 2 本の結合で結ばれる原子や原子団を持つ  $R^1-Y-R^2$  の一般式で示される化合物でも、エーテル類と全く同じ異性体数を持つと考えることができます。エーテル ( $R^1-O-R^2$ ) の酸素原子の代わりに硫黄原子で置き換わった硫化物 ( $R^1-S-R^2$ )、アミノ基 (NH) で置き換わった 2 級アミン類 ( $R^1-NH-R^2$ )、カルボニル基 (-CO-) で置き換わったケトン類 ( $R^1-CO-R^2$ )、2 重結合 (CH=CH) や 3 重結合 (C≡C) で置き換わってアルケン類 ( $R^1-CH=CH-R^2$ ) やアセチレン類 ( $R^1-C≡C-R^2$ ) など一般式  $R^1-Y-R^2$  で表されるエーテル類と同じ異性体数を持つと計算できます。エステル基 (-CO-O-) やアミド基 (-CO-NH-) で置き換わったエステル類 ( $R^1-CO-O-R^2$ ) やアミド類 ( $R^1-CO-NH-R^2$ ) は重複の仕方が異なりますから若干の誤差を含みますが、これらの異性体数も一般式  $R^1-Y-R^2$  で概算できます。

表 3-3 の青色で示した飽和炭化水素に窒素原子を含む  $C_nH_{2n+3}N$  の分子式で示される化合物には  $C-NH_2$  の結合を持つ 1 級アミン類 ( $R-NH_2$ ) と  $C-NH-C$  の結合を持つ 2 級アミン類 ( $R^1-NH-R^2$ ) の他に、炭素と水素で構成される 3 つの原子団  $R^1$  と  $R^2$  と  $R^3$  の炭素数の合計が  $n$  となる時これらの原子団が窒素原子に結合した 3 級アミン類 ( $R^1-NR^2-R^3$ ) が含まれ

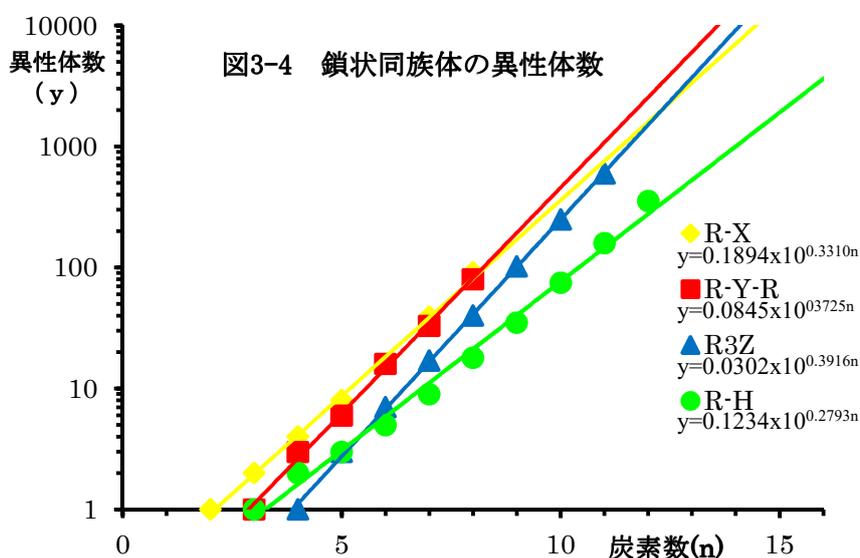
表 3-4 一般式  $R-X$  と  $R^1-Y-R^2$  と  $R^1-ZR^2-R^3$  の異性体数(y)

n	R-X	R-Y-R	$R_3Z$	R-H
1	1	0	0	1
2	1	1	0	1
3	2	1	1	1
4	4	3	1	2
5	8	6	3	3
6	17	15	7	5
7	39	33	17	9
8	91	80	40	18
9			102	35
10			249	75
11			597	159
近似式	$y=0.1894 \times 10^{0.3310n}$	$y=0.0845 \times 10^{0.3725n}$	$y=0.0302 \times 10^{0.3916n}$	$y=0.1234 \times 10^{0.2793n}$
相関係数	0.9979	0.9975	0.9993	0.9925
適用例	X= Cl, Br, I, OH, SH, NH <sub>2</sub> , CO-H, CO-OH, CH=CH <sub>2</sub> , C≡CH	Y= O, S, NH, CO, CO-O, CO-NH, CH=CH, C≡C	Z= N, P, B	

ます。しかし、1級アミン類は  $R-X$  の一般式で、2級アミン類は  $R^1-Y-R^2$  の一般式で示される化合物ですから、合わせて赤色の枠で示した異性体数を持つと考えられ、青色の枠で示した異性体数から赤色の枠で示した異性体数を引き算すれば、3級アミン類 ( $R^1-NR^2-R^3$ ) の異性体数が簡単に計算できます。3級アミン類 ( $R^1-NR^2-R^3$ ) の窒素原子の代わりにリンやホウ素などの原子で置き換わったリン化物 ( $R^1-PR^2-R^3$ ) やホウ素化合物 ( $R^1-BR^2-R^3$ ) も一般式  $R^1-ZR^2-R^3$  で表される3級アミン類と同じ異性体数を持つと計算できます。

これら3つの一般式  $R-X$  と  $R^1-Y-R^2$  と  $R^1-ZR^2-R^3$  だけで多くの同族体を表していますから、例としてその適用範囲を添えて一般式  $R-H$  の飽和炭化水素とともに炭素数  $n$  に対応する異性体数を表 3-4 に集約しておきます。この表に掲げた種々の適用例は代表的な有機化合物の同族体ですが、炭素原子4個からなるそれら22種の同族体の化合物の総数は68種に過ぎませんが、炭素数が2倍の8個では同じ同族体の化合物の総数は約20倍の1688種まで急激に増加すると簡単な足し算により計算できます。そこで、3つの一般式  $R-X$  と  $R^1-Y-R^2$  と  $R^1-ZR^2-R^3$  で表される化合物の異性体数を表 3-4 に掲げましたので、炭素数  $n$  に対する異性体の増加傾向を図 3-4 のグラフに描きました。さらにその変化がかなり良い相関係数を持って指数関数で近似されましたので、その近似式と相関係数を表 3-4 に併せて掲げました。多少の誤差を含んでいますが、3つの一般式  $R-X$  と  $R^1-Y-R^2$  と  $R^1-ZR^2-R^3$  の異性体数( $y$ )を表すこの近似式の  $n$  に炭素数を代入すれば相当する異性体数が求められます。

これらの代表的な22種の同族体の化合物の総数が炭素数4個から8個に倍増しますと68種から20倍の1688種に急増しますが、図 3-4 のグラフで示した炭素数16個にさらに倍増させますと22種類の同族体の化合物数は約645000種と外挿されます。さらに、有機化合物の代表的な22種



類の同族体に関して、24個の炭素数を持つ化合物の推定総数は  $4.7 \times 10^8$  種まで跳ね上がります。このように近似式が指数に炭素数  $n$  を含む指数関数ですから、炭素数のわずかな増加により異性体数が飛躍的に増加します。

19世紀に錬金術師の手を離れて、研究者や技術者により化学が学問として進歩するようになり、優れた物質が作り出され、有用な性質が見いだされて日常生活を非常に豊かにす

ようになってきました。その過程で性質の調べられた化合物の種類が 1957 年にはようやく  $1 \times 10^7$  種に達し、化学を利用する上で基本となる知識として蓄積されました。その後、全世界で化学の研究や技術の発見や発明や改良などが進み 2008 年 11 月に  $4 \times 10^7$  種の化合物の性質が明らかにされましたが、2009 年 8 月までの 9 か月間に  $1 \times 10^7$  種の化合物が加わり  $5 \times 10^7$  種に達しました。このように過去 200 年間に人類が化合物の性質などの情報を明らかにした化合物の数は僅か 24 個の炭素数を持つアルカン類やアルケン類やアルコール類やケトン類やアルデヒド類や脂肪酸類やエーテル類やアミン類などの代表的な 22 種類の同族体に限った異性体数  $4.7 \times 10^8$  種にも及びません。

有機化合物には表 3-4 に掲げた 22 種の同族体以外にベンゼンを含む芳香族化合物や樟脳やコレステロールのような環状の化合物群やアミノ酸類や砂糖やブドウ糖のような糖類など非常に多くの同族体が存在していますから、ここで求めた化合物の総数は全異性体数に対して氷山の一角に過ぎませんが、2 種以上の異なる原子や原子団を含む複雑な構造を持つ同族体では一般式で表すことが極めて困難です。その上、日常生活で広く利用されているポリエチレンが約 10000 個の炭素原子の鎖状に長く結合した構造を持つことから分かるように、非常に多数の炭素原子が連続的に繰り返し結合して安定な物質を与えますから、存在しうる化合物の数は無限に近いものと考えられます。ちなみに、これまで見てきた代表的な 22 種類の同族体に関して、僅か 200 個の炭素数を持つ化合物の推定総数が中国の数の上限とされる無量大数 ( $10^{68}$ ) 種をはるかに超してしまいます。

同族体には共通の性質が認められますが、化合物の骨格を構成する炭素鎖の違いや分子量の違いなど多くの要素に化合物の性質が影響されますから、無限に考えられる個々の化合物はすべて多少なりとも異なる性質を持つと考えなければなりません。全世界の化学者が 200 年をかけて明らかにしてきたエタノールや蛋白質やアスピリンやペニシリンやナイロンやブドウ糖や TNT などの多くの化合物の数と比較して、性質の明かされていない化合物の数は極めて膨大で、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。

## 寿限無のように長い化合物名

前節で調べたように化合物の数を算出する近似式が炭素数を指数とする指数関数ですから、炭素数のわずかな増加により存在しうる化合物数が飛躍的に増加し、僅か 200 個の炭素数を持つ化合物の推定総数が中国の数の上限とされる無量大数 ( $10^{68}$ ) 種をはるかに超してしまいます。全世界の化学者が 200 年をかけて性質を明らかにしてきた化合物の数は無量大数ほどではありませんが約  $5 \times 10^7$  種に達しました。しかも近年、全世界で化学の研究や技術の発見や発明や改良などが進み、2009 年 8 月までの 9 か月間に  $1 \times 10^7$  種の化合物の製法や性質などの情報が新たに明らかにされました。同族体には共通の性質が認められますが、化合物の骨格を構成する炭素鎖の違いや分子量の違いなど多くの要素に化合物の性質が影響

されますから、無限に考えられる個々の化合物はすべて多少なりとも異なる性質を持つと考えられます。蓄積されつつあるこれらの膨大な種類の化合物に関する製法や性質などの情報を有効に利用するためには、全てを識別できるように化合物の名前を付けて製法や性質を整理し、利用できるようにする制度や機構や組織の必要性が生まれています。現在までに化学者が研究して性質を明らかにした化合物の数  $5 \times 10^7$  という数は日本の総人口の半分に匹敵するものですから、日本の全ての人を識別できるように氏名を用意し、その戸籍を整理しておかなければならないという大問題と類似しています。警察では運転免許証に 12 桁の番号を付けて運転者の履歴や住所などを整理していますが、さらに 2016 年より日本政府は国民の住所や所得などの情報の管理を目的として 12 桁の番号の付いた個人番号カードを交付しましたが、これらの番号は原簿との照合のためだけのものですから、原簿に直接接することのできない人にとっては何も意味や情報を与えません。

直鎖状のカルボン酸(脂肪酸)は古くから生活に密着した化合物ですから、故事来歴を持って生活に根付いた化合物名が広く用いられてきました。さらに、世界各国においても同じような状況から個々に名づけられています。例えば、日本語ではお酢の酸という意味で酢酸と呼んでいますし、バターに含まれる炭素数 4 の脂肪酸をドイツでは **Butter Säure** と呼んでいます。表 3-5 に分子量の小さな  $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_n\text{COOH}$  の飽和脂肪酸の化合物名を日本語と英語とドイツ語と中国語について比較のためにまとめました。それぞれの国で用いられている全ての名前を知らなければ、国際学会で研究の討論をすることが出来ませんから非常に不便です。このような生活に密着した化合物は脂肪酸だけに限らず、アルコール類や糖類なども種々の呼び名を持っています。

表 3-5 各国の脂肪酸名

構造式	日本語名	英語名	ドイツ語名	中国語名
HCOOH	蟻酸	Formic Acid	Ameisen Säure	蟻酸
CH <sub>3</sub> COOH	酢酸	Acetic Acid	Essig Säure	醋酸
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> COOH	プロピオン酸	Propionic Acid	Propion Säure	乙基酸
CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> COOH	酪酸	Butyric Acid	Butter Säure	酪酸
CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> COOH	吉草酸	Valeric Acid	Valerian Säure	草酸
CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>4</sub> COOH	カプロン酸	Caproic Acid	Capron Säure	戊基酸
CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> COOH	ヘプタン酸	Heptanoic Acid	Heptan Säure	己基酸
CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>6</sub> COOH	カプリル酸	Caprylic Acid	Capryl Säure	庚基酸

あるとき、覚せい剤中毒者が街中で刃物を振り回して通行人に怪我を負わせたという事件が報道され、同姓同名の著者の友人の心が大いに傷ついていたことを覚えています。このような問題が化合物に起こらないように、全て  $5 \times 10^7$  種以上の化合物に異なる名前を付ける必要がなくなります。しかも、世界中の化学者がその化合物の製法や性質などの情報を利用できるようにするためには、各国の言語で表すことができなければなりません。さらに、戸籍の

整理には電子機器の助けを借りなければ能率が上がりませんから、それらの計算機言語にも良く適合するようにしなければなりません。その上、化学物質は生活の中で化学者以外の人たちにも関係することが多々ありますから、故事来歴をもつ従来の物質名を完全に捨て去ってしまうこともできません。

平安時代の京都では藤原一族が栄華を極めていましたから、藤原道長や藤原頼道などを中心に多くの親類縁者が藤原姓を名乗って洛中洛外に住んでいました。当然みな同姓の藤原で互いに識別や区別をする名前として機能しませんでした。そのために、住居の地名や役職などを冠していました。例えば一条通に屋敷のあった藤原家は一条家と呼ばれ、加賀の守や武蔵の守の役職を持つ藤原家は加賀守の藤原家や武蔵守の藤原家と呼ばれていましたが、名前が長いために縮められて加藤家や武藤家と変化してゆきました。このように居住地や役職などの性質を含んだ姓が生まれてきましたが、同じように、性質を示す名前が用意できれば、

表 3-6 飽和炭化水素名と官能基数の表示法

n	ギリシャ語の数詞	ラテン語の数詞	アルカン名	官能基数の表示
			$C_nH_{2n+2}$	
1	ena	unus	Methane	Mono
2	duo	duo	Ethane	Di
3	tria	tres	Propane	Tri
4	tettara	quattuor	Butane	Tetra
5	pente	quinque	Pentane	Penta
6	ex	sex	Hexane	Hexa
7	epta	septem	Heptane	Hepta
8	oktw	octo	Octane	Octa
9	ennea	novem	Nonane	Nona
10	deka	decem	Decane	Deca
11	endeka	undecem	Undecane	Undeca
12	dwdeka	duodecem	Dodecane	Dodeca
13	tradeka	tredecem	Tridecane	Trideca
20	eikosi	viginti	Eicosane	Eicosa
21	eilosiena	vigintiunus	Heneicosane	Heneicosa
22	eikosiduo	vigintiduo	Docosane	Docosa
23	eikositria	vigintitres	Tricosane	Tricosa
24	eicositettara	vigintiquattuor	Tetracosane	Tetracosa
30	triakonta	triginta	Triaconsane	Triaconsa
40	tettarakonta	quadraginta	Tetraconsane	Tetraconsane

化合物を整理し利用に便利になります。幸い、同族体はそれぞれ固有の共通した性質を持っていますから、同族を示す印を名前に付与すれば性質を暗示する化合物名になります。

世界中のあらゆる分野の化学者の学会 IUPAC(International Union of Pure and Applied Chemistry)が中心となって、このような種々の考慮すべき条件を持つ大問題の解決に知恵を出し合っ立ち向かいました。1947年にその基本となる命名法がまとまり、その後も化学の発展に伴い少しずつ改良されてきました。その命名法の規則集は膨大なもので、永年化学の研究に携わってきた著者もほんのわずかし理解しておりませんが、その骨子は原子の種類や数と性質に大きな影響を与える原子団(官能基)を英数字であらわすものです。先駆的な立場にあった多くの化学者が欧米人であったために、表 3-6 にまとめたように、英数字を用い、欧米語の語源と思われるギリシャ語の数詞をもとに炭素数を示す表現を作り、官能基を表す接頭語と接尾語をつけて化合物名にしました。飽和炭化水素(アルカン)の接尾語が **ane** ですから、炭素数 9 の飽和炭化水素は **Nonane**、炭素数 10 では **Decane** になります。しかし炭素数が 1~4 の飽和炭化水素では古くからそれぞれ **Methane**、**Ethane**、**Propane**、**Butane** と呼び慣らされていきましたから、古くからの名前を無視することができず例外的に現在でも使われています。

つぎに、飽和炭化水素を基本形として、他の官能基を足し込むように規則を作り、種々の化合物の名前を付けるようにしました。表 3-7 には種々の官能基に対する接頭語と接尾語を纏めました。接尾語だけでは複雑な化合物の命名ができませんので、接頭語も用意されています。さらに、表 3-6 に挙げたように、ラテン語の数詞をもとにした表現を使って官能基の数を表し、それらの官能基の位置関係は算用数字で示すようにしています。例えば、台所の必需品のお酒は炭素数 2 のアルコールを含んでいますが、炭素数 2 の飽和炭化水素が **ethane** であり、アルコールの接尾語が **ol** ですから **ethanol** と命名されます。日本ではこの **ethanol** をカタカナで音表表示してエタノールと呼びます。グリセリンは化学以外に生物学や食品学や薬学などの分野でも、古くから重要な化合物でしたから、慣用名の利用が許されています。しかし、命名法の規則に従えば、炭素数 3 の飽和炭化水素の **propane** が基本形になりこれに 3 つのアルコール性水酸基が付いていますから、**propanetriol** となりますが水酸基の結合位置も指定しなければなりませんので、**propane-1,2,3-triol** が

表 3-7 化合物の官能基名

官能基	接頭語と接尾語
アルカン	……ane
アルキル基	……yl
2重結合	……ene
3重結合	……yne
アルコール	……ol
アルデヒド	……al
ケトン	……one
カルボン酸	……oic Acid
メチルエステル	Methyl ……oate
アミン	Amino……
臭化物	Bromo……
ニトリル	Cyano……, ……nitrile
環状化合物	Cyclo……

命名法の規則に従った呼び名になります。ステアリン酸は炭素数 18 の飽和カルボン酸ですから、**Octadecanoic Acid** あるいはオクタデカン酸と命名されます。同じようにオレイン酸も炭素数 18 の脂肪酸ですが、2 重結合を 1 つ含んでいますから、その位置関係を含めて **9-Octadecenoic Acid** となります。

命名法の規則に従って記述するほうが性質や分子構造を含めて正確に化合物を特定することができ誤解を招かなくなり、化学者には主だった性質も推定できますが、文字数が多くなって全体像を把握し難くなるように思います。長い名前を付けると縁起が良いと考えた人が、生まれてきた男の子に「寿限無、寿限無、五劫の擦り切れ、海砂利水魚の、水行末 雲来末 風来末、食う寝る処に住む処、藪ら柑子の藪柑子、パイポ パイポパイポのシューリンガン、シューリンガンのグーリンダイ、グーリンダイのポンポコピーのポンポコナーの、長久命の長助」と名付けてしまい、この長い名前を巻き起こす滑稽を内容とする古典の落語があります。図 3-5 に示す構造の近年栄養補助食品として脚光を浴びている脂肪酸は**(5Z,8Z,11Z,14Z,17Z)-Eicosa-5,8,11,14,17-pentaenoic Acid** と**(4Z,7Z,10Z,13Z,16Z,19Z)-Docosa-4,7,10,13,16,19-hexaenoic Acid** と命名法の規則に従って記述していますから性質や分子構造を含んだ化合物名ですが、「寿限無」のように長く不便なために性質や分子構造の情報を犠牲にして、頭文字をとってそれぞれ EPA と DHA と通常呼び慣わされています。ちなみに EPA の名前を分解すると、5Z,8Z,11Z,14Z,17Z の Z は水素原子が同じ側に結合したシス型の 2 重結合を、Eicosa は炭素数 20 個を、5,8,11,14,17 はカルボン酸から

数えた 2 重結合の位置を、**pentaenoic Acid** は 5 つの 2 重結合を持つカルボン酸を表しています。

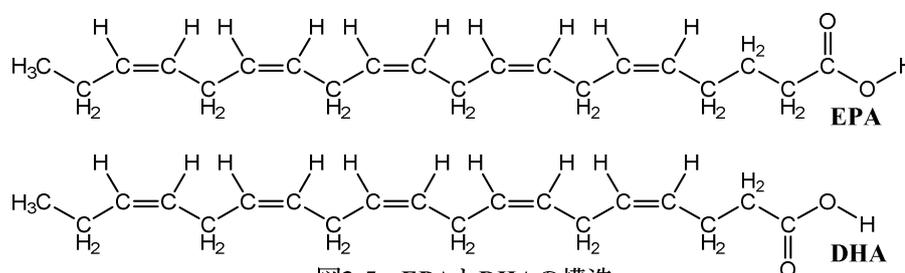


図3-5 EPAとDHAの構造

このような共通の規則で命名すれば無量大数以上の沢山の化合物でも重複することなく、性質に関する若干の情報を含めて整理できますから、計算機などで容易に検索することもできます。しかし、日常生活の中では化学の知識をあまり持たない人々が種々の化合物と接する機会が多々ありますから、社会に馴染み深い化合物の慣用名が広く用いられています。本書では日常生活の中の事柄を化学的に理解することを目的としていますから、規則通りの分かり難い化合物名ではなく許される限り慣用名を使って記述することにしています。

## 20 進法できまる蛋白質の性質

ある種の標準的な微生物の細胞を構成する物質の種類と重さの比をまとめた表 3-8 で分るように、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

持っていますが、特に蛋白質が 3000 種類も含まれています。蛋白質はあまり水に溶けない、主要構成元素が炭素と窒素と酸素と水素からなる大きな分子量を持つ一群の化合物の総称で、動物の身体を形作っている動物性蛋白質と発芽などのために必要なことから豆類や穀物などの種子類に含まれる植物性蛋白質があります。

これらの種々の蛋白質は長時間にわたり水の中で煮ていますと、次第に分解して水に溶ける  $\alpha$ -アミノ酸に変化してゆきますが、生ずるアミノ酸は 20 種類に限られています。この分解反応から、蛋白質は沢山のアミノ酸が鎖状に並んでできた構造の物質であることが考えられます。これらの  $\alpha$ -アミノ酸はアミノ基 ( $\text{NH}_2$ )

表 3-8 生体内物質の組成

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

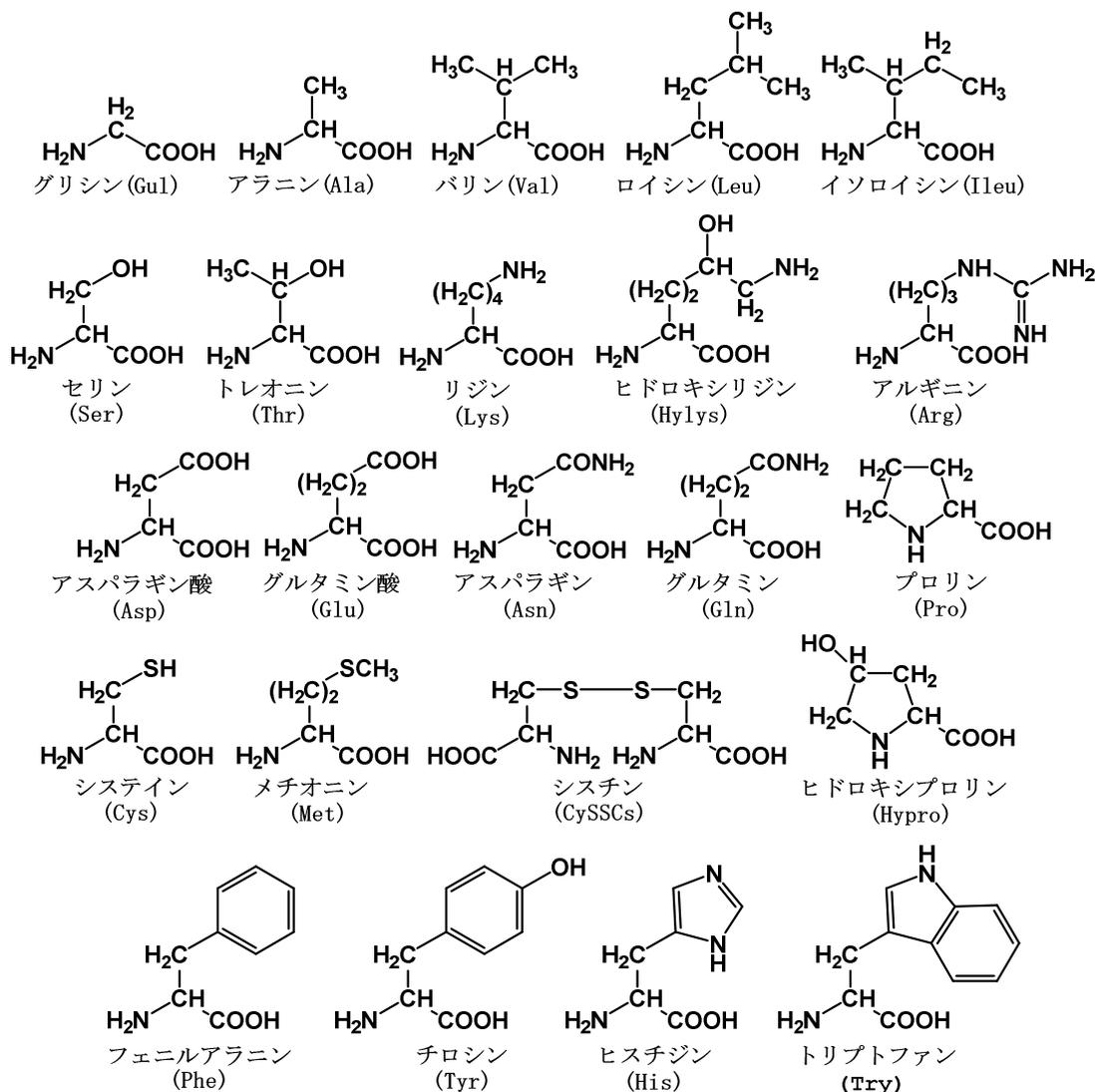


図3-6 必須アミノ酸の構造

とカルボン酸 (COOH) の原子団を持っていますが、この2つの原子団は水を放出して容易に反応しますから、2つの $\alpha$ -アミノ酸は縮合してペプチド結合 (-CO-NH-) で結ばれます。2つの $\alpha$ -アミノ酸から生成したペプチドも $\alpha$ -アミノ酸と同じように末端にはまだアミノ基とカルボン酸の原子団を持っています。同じように、3つのアミノ酸、4つのアミノ酸がペプチド結合で結ばれても末端には必ずアミノ基とカルボン酸の原子団が残ります。言い換えれば、 $\alpha$ -アミノ酸は幾つでもペプチド結合により連続的に鎖状に結合できます。このように多くの $\alpha$ -アミノ酸がペプチド結合で鎖状に結合した物質をポリペプチドと呼んでいます。特にこれらの20種のアミノ酸が連続的に鎖状に結合したものを蛋白質と呼んでいます。

蛋白質が分解して生成する $\alpha$ -アミノ酸はグリシン (Gly) やアラニン (Ala) など図 3-6 に示す $\alpha$ -アミノ酸の計20種類に限られていますが、それらの化学構造を比較すると明らかのように、最も簡単な構造のグリシン (Gly) の炭素に結合した水素の1つが種々の原子団で置き換わった構造を持っています。例えばアラニン (Ala) はグリシン (Gly) の炭素に結合した水素の1つが $\text{CH}_3$ の原子団で置き換わった構造を持っています。また、バリン (Val) とロイシン (Leu) やイソロイシン (Ile) はそれぞれ $\text{C}_3\text{H}_7$ と $\text{C}_4\text{H}_9$ の原子団で置き換えられた $\alpha$ -アミノ酸ですが、それらの中間と考えられる炭素数2個の $\text{C}_2\text{H}_5$ の原子団を持つ $\alpha$ -アミノ酸は蛋白質にほとんど含まれていません。このように特別に20種類の $\alpha$ -アミノ酸が選ばれてきたことは生物の進化や生体物質の生合成されてくる過程に関係したものと思われれます。同じように、グルタミン酸 (Glu) とアスパラギン酸 (Asp) はグリシン (Gly) の炭素に結合した水素の1つがそれぞれ $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$ と $\text{CH}_2\text{COOH}$ の原子団で置き換わった構造を持っていますから、酸性アミノ酸と呼ばれています。逆にリジン (Lys) とアルギニン (Arg) はそれぞれ $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$ と $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-NH-CN}_2=\text{NH}$ の原子団で置き換わった構造を持っていますから塩基性アミノ酸と呼ばれています。その他、アルコールの原子団を持つセリン (Ser) やトレオニン (Thr) など、グリシン (Gly) の炭素に結合した水素の1つが種々の原子あるいは原子団で置き換わった $\alpha$ -アミノ酸は無数に存在する可能性を持っていますが、蛋白質を分解して生成する $\alpha$ -アミノ酸は主に20種類に限られています。なお、アミノ酸の名前は生物化学の分野の習慣に従い簡略化のために元素記号のように、図 3-6 にも挙げたアルファベット3~5文字の省略符号で表しておきました。

牛肉や豚肉などのように動物の筋肉を形作る蛋白質と卵や牛乳に含まれる蛋白質では分解して生成する $\alpha$ -アミノ酸の種類と割合が違います。また、髪の毛や絹糸のような繊維状の蛋白質も異なった種類と割合の $\alpha$ -アミノ酸で構成されています。そこで動物や植物の中で生命活動において非常に特徴的な働きを持つ代表的な蛋白質を挙げてその分子量とそれを構成するアミノ酸の種類とその割合をモル比 (%) で表 3-9 に掲げました。構成するアミノ酸の分子量が明らかになっていますから、モル比と掛け合わせればそれぞれの蛋白質を構成するアミノ酸の平均分子量が求められ、蛋白質の分子量を割り算すれば蛋白質を構成するアミノ酸のおおよその数が簡単な算術で求められますので表 3-9 に併せて掲げておきます。アミノ酸が2つ結合して出来る可能なペプチドは $20 \times 20$ 種の組み合わせとなり、 $n$ 個のア

表 3-9 代表的な蛋白質の分子量と構成するアミノ酸の数と組成 (mol%)

	肝臓ヒ ストン (子牛)	キモトリ ブシン	パパ イン	成長ホ ルモン (牛)	ヘモグ ロビン (馬)	アルブ ミン (鶏卵)	カゼ イン (牛乳)	ケラ チン (羊毛)	フィブ ロイン (絹糸)	コラー ゲン	グリア ジン (小麦)
分子量	15500	25100	20700	47300	68000	46000	25200	80000	370000	100000	42000
アミノ 酸数	140	223	212	400	630	410	220	750	4800	1090	340
Gly	10.0	9.6	12.5	7.6	8.9	4.8	3.7	9.8	45.6	33.8	0.0
Ala	11.0	9.0	7.1	0.0	9.9	9.0	5.2	5.2	26.2	10.0	0.0
Val	6.0	9.2	8.1	5.0	9.3	7.2	6.5	4.5	2.4	2.7	2.9
Leu	8.9	7.8	5.2	13.8	14.0	8.4	7.3	9.7	0.5	4.0	11.8
Ileu	4.5	4.1	5.2	4.6	0.0	6.4	5.9	0.0	0.7	0.0	0.0
Pro	3.8	3.6	5.0	0.0	4.0	3.7	8.0	9.3	0.5	12.2	15.3
Phe	2.7	2.7	2.1	7.1	5.6	5.5	3.4	2.5	1.6	1.4	5.1
Tyr	2.7	1.7	9.1	3.5	2.0	2.4	5.4	2.9	5.5	0.5	2.3
Trp	0.0	2.8	2.6	0.6	1.0	0.7	1.0	1.0	0.0	0.0	4.2
Ser	5.0	12.4	6.3	0.0	6.6	9.3	7.3	10.7	12.1	3.0	6.1
Thr	6.9	9.5	3.7	11.3	4.4	4.0	5.0	6.1	1.1	1.8	2.3
Cys	0.0	4.1	4.3	2.8	1.0	1.8	0.4	11.2	0.0	0.0	2.8
Met	0.8	0.8	0.0	2.9	0.8	4.2	2.0	0.5	0.0	0.5	1.5
Arg	10.9	1.6	5.0	7.8	2.5	3.9	3.0	6.7	0.5	4.6	2.0
His	1.9	0.8	0.6	2.5	6.7	1.8	2.3	0.8	0.2	0.4	1.5
Lys	10.3	5.5	4.3	7.2	6.9	5.1	7.4	2.1	0.4	2.9	0.6
Asp	5.3	9.0	9.5	10.1	9.5	8.3	7.7	6.1	1.6	4.4	1.3
Glu	9.0	5.9	9.5	13.2	6.9	13.4	18.6	10.8	1.2	7.2	40.4
Hypro	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	10.0	0.0
Hyllys	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.0	0.6	0.0

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 が大きな数字であればその組み合わせは無限にありますから、アミノ酸はわずかに 20 種類に限られていますが、無限に近い種類の蛋白質の存在が可能になります。

DNA が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ますから、酸性を示す DNA を包みこんでその破壊や損傷から保護するためのヒストンは塩基性アミノ酸のリジン (Lys) とアルギニン (Arg) を多く含む蛋白質です。ヘモグロビンは同じように生体内に酸素を取り込む重要な働きをするヘミンを保護するように包み込む蛋白質と結合して

います。アルブミンは卵白の中に含まれる蛋白質ですが血液中にも多く含まれ、生命活動に必要なミネラルや胆汁色素などの種々の物質を無事に目的の器官まで送り届ける蛋白質で、ミネラルと親和性の高いカルボン酸を持つグルタミン酸 (Glu) やアスパラギン酸 (Asp) を多く含んでいます。

キモトリプシンとパパインはそれぞれ動物と植物の中で蛋白質を合成したり分解したりする酵素で、約 200 個のアミノ酸が鎖状に結合した蛋白質ですから、 $20^{200}$  ( $10^{260}$ ) 種以上と計算される組み合わせの内の 1 種のアミノ酸の並び方をそれぞれ持っています。このように非常に精査されたアミノ酸配列により、分解する蛋白質や蛋白質の原料のアミノ酸がピタリと嵌り込むような反応容器が構築されています。その上、キモトリプシンではアスパラギン酸(Asp)のカルボン酸(COOH)とヒスチジン (His) のイミダゾール環とセリン (Ser) の水酸基 (OH) が、パパインではアスパラギン酸(Asp)のカルボン酸(COOH)とヒスチジン (His) のイミダゾール環とシステイン(Cys)のメルカプト基 (SH) がこの反応容器の壁の最適な部位に反応試薬として配置された構造を形作っています。この非常に精査された構造により、これらの酵素はアミノ酸あるいは蛋白質を選択的に取り込み、壁に配置された反応試薬により加水分解あるいはペプチド合成を行っています。

カゼインは牛乳に多く含まれる蛋白質ですが比較的組成比の高いセリン (Ser) 由来の原子団  $\text{CH}_2\text{OH}$  にリン酸が結合したリン蛋白質 (リン酸化蛋白質) ですから、分子の一部はマイナスの電荷を帯びて、カルシウムイオンやナトリウムイオンと結び付き易い性質を持っています。牛乳中では特にカルシウムと結合してカルシウム塩の形で存在し、結果として牛乳中でカルシウムの安定な運び屋として機能しますが、界面活性剤の働きもあわせて示します。牛乳中で 2 番目に分量の多い脂質は単に混合しただけでは水には溶けませんが、カゼインの界面活性の働きにより牛乳の脂質を乳化して均質な溶液にし、脂質が析出することなく均質な液体の状態を長期間保つ役割を果たしています。牛乳に含まれるカゼインが界面活性剤の働きをするために、牛乳は含まれる脂質などの油脂分や水溶性のカルシウムイオンなど全ての成分が乳化して均一な溶液になっていますから、仔牛は液状の牛乳を飲むだけで栄養を摂取することができ成長します。

蚕の幼虫がさなぎになるときに身体を護る衣として自ら巻きつける絹は、多くのアミノ酸がペプチド結合(アミド結合)で長く繋がったフィブロインと呼ばれる蛋白質の繊維でできており、このフィブロインを巻きつけて衣のように固めるために、蚕はセリンと呼ばれる蛋白質を糊付けに使っています。実際に、蚕の作った繭を茹でてセリンを取り除き、生糸として取り出します。表 3-9

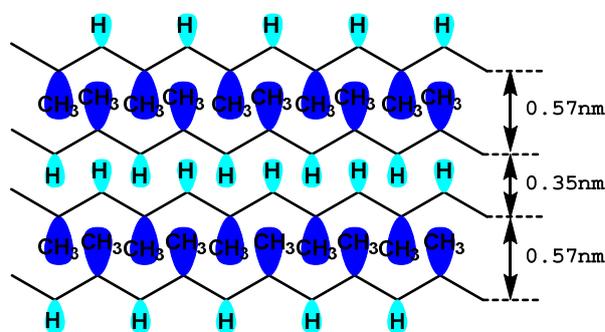


図3-7 フィブロインの楕円構造

で明らかなようにフィブロインは分子量と構成するアミノ酸の平均分子量から算術計算される約 4800 個のアミノ酸が鎖状に繋がった構造をしていると考えられます。しかもフィブロインは側鎖部分に比較的小さな原子団を持つグリシンとアラニンとセリンが構成アミノ酸の約 85%を占めていますが、さらに、アラニンとセリンを合計したアミノ酸の数がグリシンの数に匹敵していることも分かります。X 線構造解析法により、フィブロインは 2 個のグリシンの間にアラニンとセリンのいずれかのアミノ酸の挟み込まれるように結合した部分構造が単位となって繰り返されていることが明らかにされました。このようにフィブロインはアラニンとセリンのどちらかのアミノ酸とグリシンが交互にアミド結合で連続的にジグザグに繋がっていますから、アラニンのメチル基あるいはセリンのヒドロキシメチル基 ( $\text{HOCH}_2$ ) は上下どちらか一方にのみ結合し、反対側ではグリシンばかりとなり側鎖の原子団がほとんど出てきません。そのために、図 3-7 の模式図のようにフィブロインは櫛型の長い鎖の構造を持っていると思われます。この櫛型の 2 本のフィブロインが互いに組み合わさるように極めて強力に分子同士が絡み合っていますから、長い繊維を形成しているものと思われます。実際の絹の繊維の直径が約  $2\ \mu\text{m}$  ( $2 \times 10^{-6}\text{m}$ ) と非常に細く、長さは 100~1500m ですから他の天然繊維と比較して格段に長く、引張り強さが種類に因らず約 300MPa ですから、絹の繊維 10 本で 1g の重りを吊り上げることができると概算されます。

絹糸のフィブロインと異なり羊毛のケラチンは長い直鎖状の蛋白質の中に多くのシステイン (Cys) が組み込まれていますから、酸化の条件下で隣接したケラチン分子との間にシステイン同士が硫黄-硫黄結合を持つシスチン(CySSCy)を形成して、分子同士が強く絡み合い繊維を安定化します。フィブロインはセリン (Ser) あるいはアラニン (Ala) とグリシン(Gly)の 2 種のアミノ酸が交互に結合した蛋白質ですが、皮膚や軟骨を形成する柔軟な蛋白質のコラーゲンはプロリン (Pro) かヒドロキシプロリン (HyPro) とアラニン (Ala) あるいはリジン (Lys) とグリシン (Gly) の 3 種のアミノ酸が繰り返し結合した蛋白質で、水酸基を分子内に持つヒドロキシプロリン (HyPro) とヒドロキシリジン(HyLys)を含む特徴を持っています。

グリシン (Gly) の炭素に結合した水素の 1 つが種々の原子あるいは原子団で置き換わった  $\alpha$ -アミノ酸は無数に存在する可能性を持っていますが、蛋白質を構成する  $\alpha$ -アミノ酸はグリシン (Gly) やアラニン (Ala) など主に 20 種類に限られています。さらに、 $n$  個のアミノ酸が結合して出来る蛋白質の可能な組み合わせは  $20^n$  種となりますが、表 3-9 にも示すように多くの蛋白質は 100~5000 個の  $\alpha$ -アミノ酸で構成されていますから、アミノ酸はわずかに 20 種類に限られています。無限に近い種類の蛋白質の存在が可能になります。フィブロインやケラチンやコラーゲンのように生命活動の中で比較的 to 多様な役割を果たしている蛋白質はその構成するアミノ酸の組成も分子量も多様性を持っていますが、ヒストンやヘモグロビンやアルブミンやカゼインなどの特殊な役割を担った蛋白質は、無限に考えられるアミノ酸配列の中で独特の組成と配列を持ったものに限られています。特に、キモトリプシンやパパインなどの酵素は種々の蛋白質の合成や分解のように特化した働きを持つ蛋

白質ですから、 $10^{260}$  種以上と計算される可能な組み合わせの内の唯一のアミノ酸の配列を持つ蛋白質に精査されています。

#### 4 進法で記憶される生物の情報

表 3-8 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 3-8 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シ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シドの 3 位と 5 位の水酸基が図 3-8 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シドの並び方により、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。

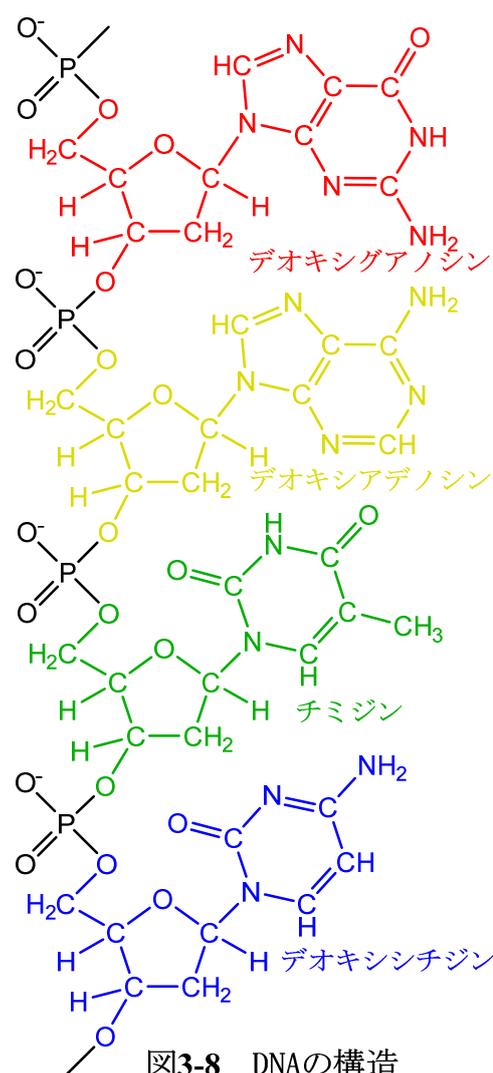


図3-8 DNAの構造

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気的な ⊕ と ⊖ あるいは磁気的な 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  $1.84 \times 10^{19}$  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  $1.56 \times 10^{11}$  Byte が用意されていますから、約  $2.9 \times 10^{30}$  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。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、 $4^{1000000000}$  ( $10^{602060000}$ ) 種以上の固有の DNA が可能になっています。著者の手元にある汎用電子計算機の容量  $10^{30}$  や地球で認識できる全宇宙に存在する原子の数  $1.91 \times 10^{68}$  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。

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要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おもわれます。同じように DNA は生物の記憶素子の役目をする物ですから、記憶されている内容の保存と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。ベンゼン環は平面正六角形で 6 本の  $\sigma$  結合上に 3 本の  $\pi$  結合が拡がり、直交軸上の  $\pi$  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。しかし、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なく、他の分子と van der Waals 力などの通常分子間力以外には相互作用をしません。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から、2 つの分子が接近して働く van der Waals 力などの通常分子間力と比較して非常に強い分子間力が働くと考えられます。

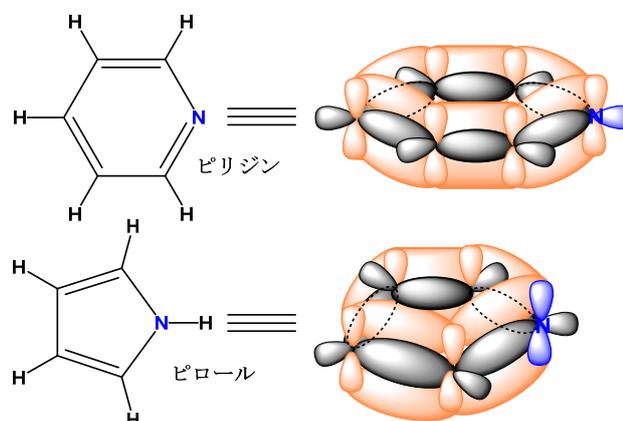


図3-9 基本となる芳香族複素環の構造

ベンゼンの正六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 3-9 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、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ますから、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3-9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います。このように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呼ばれています。

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3-10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つ2つ持っています。また、ピロールの炭素原子がピリジンの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3-10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3-10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。

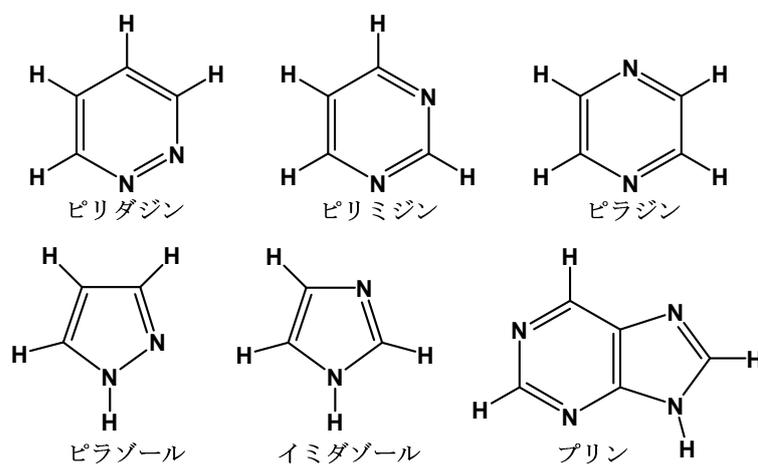


図3-10 2つの窒素原子を含む芳香族複素環

他方、ベンゼン環に水酸基の付いたフェノールは芳香族の安定性を保ちながら pKa 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していますから、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みしますが、選んだ分子とは確実に水素結合します。

これまで述べてきたように、DNA はデオキシリボースの2つの水酸基がリン酸と縮合して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

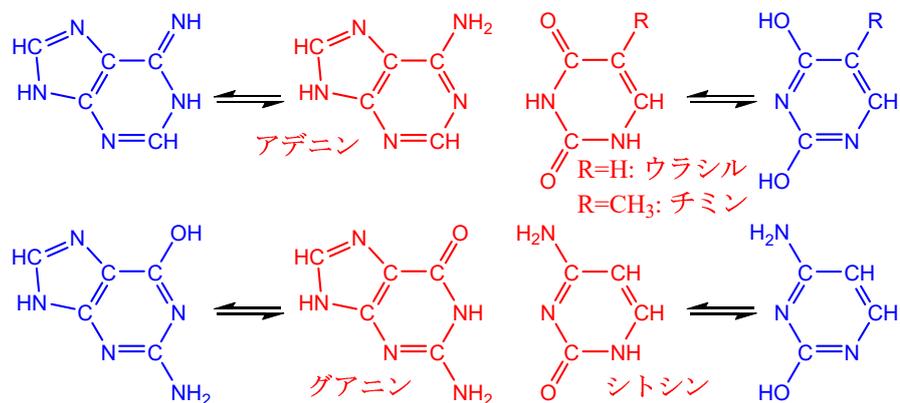


図3-11 DNAとRNAの核酸塩基

リボースに図 3-11 の赤色で示す 4 種の核酸塩基の 1 種が結合した構造を持っています。地球が誕生した 45 億年前には、炭素と窒素と水素から成るシアン化水素が海の中に溶けて多く存在していましたから、そのシアン化水素 5 分子がある種の触媒で容易に縮合して核酸塩基の内のアデニンに変化したと考えられています。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。グアニンとチミンとウラシルはいずれも炭素=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 3-11 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。

アデニンも炭素=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 3-12 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。

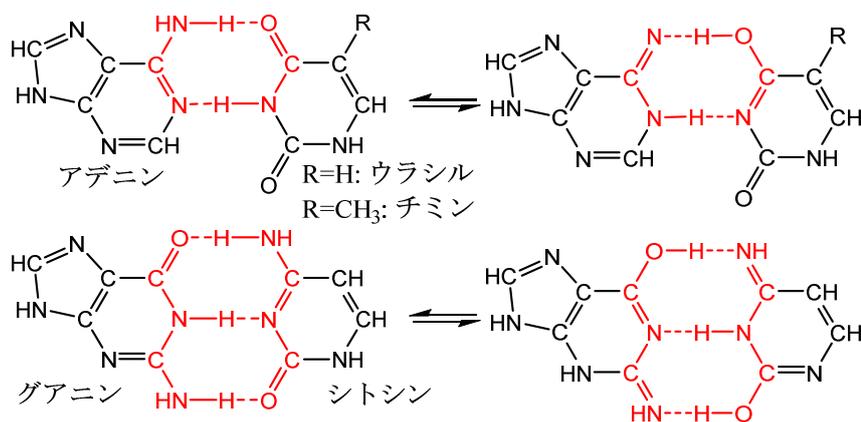


図3-12 核酸塩基の水素結合

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。

グアノシンとアデノシンとウリジンとシチジンの4種のリボヌクレオチドは5炭糖の一種のリボースに図 3-11 に掲げたアデニンとグアニンとシトシンとウラシルの4種の核酸塩基がそれぞれ結合しており、4種のリボヌクレオチドは対応するこれらのリボヌクレオチドのリボースの5位の水酸基がリン酸と縮合したリン酸エステルの構造を持っています。これらのリボヌクレオチドがDNAに接近するときに、リボ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種のリボ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リボ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して、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個ずつ持つこととなります。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、双生児といえども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、結果として人間と他の哺乳類のそれぞれのDNAの核酸塩基の並び方にも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 は表 3-9 に掲げたように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) を多く含む蛋白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。DNA がこのように精巧な機構と組織を持ち、著者の手元にある汎用電子計算機の容量と比較しても  $4^{1000000000}$  ( $10^{602060000}$ ) 以上の桁違いに大きな記憶容量を持つことに畏敬の念を抱くばかりです。

本章で見てきた代表的な 22 種類の同族体に関して、僅か 200 個の炭素数を持つ化合物の推定総数が中国の数の上限とされる無量大数 ( $10^{68}$ ) 種をはるかに超してしまいます。生物を構成している蛋白質だけでも  $10^{260}$  種以上の組み合わせが可能とおもわれますし、精巧な機構と組織を持つ DNA は  $10^{602060000}$  種以上の組み合わせが可能になっています。このように極めて膨大な種類の化合物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。