

STEREOCHIMICA

G. Natta and M. Earina

立体化学

——高分子化学入门

廣州書店



GIULIO NATTA

- 1903年 Imperia (Italy) に生まる
- 1924年 Milan 工業大学工業化学科卒業
- 1927年～Milan, Pavia, Rome および Turin の各大学教授（無機化学講座）
- 1938年～Milan 工業大学教授（工業化学講座）
- 1954年 合成高分子における立体異性を発見（アイソタクチックポリプロピレンの合成）
- 1963年 Nobel 化学賞授賞（K.Ziegler と共に）



MARIO FARINA

- 1930年 Milan (Italy) に生まる
- 1952年 Milan 大学工業化学科卒業
- 1953年～Natta 教授の協力者として Milan 工業大学で研究
- 1971年～Milan 大学教授（高分子化学）

Natta

立体化学

——3次元の化学入門

東京大学助教授

竹内敬人 訳



東京 廣川書店 発行

© 1975 日本語翻訳権所有 廣川書店

無断転載を禁ず。

STEREOCHIMICA molecole in 3D

di Giulio Natta e Mario Farina



EDIZIONI
SCIENTIFICHE
E TECNICHE
MONDADORI



Biblioteca
della EST

Direttore editoriale

EDGARDO MACORINI

Redattore

GABRIELLA FRASSINETI

Progetto e realizzazione grafica

ENRICO GENOVESI

Disegni eseguiti da

ALFREDO CALECA

GABRIELLA MARMORELLI

BRUNO PAGLIA

In copertina:

I modelli molecolari permettono di visualizzare efficacemente la forma delle molecole. Qui è rappresentato un semplice idrocarburo, il 2,2,4-trimetilpentano nella conformazione eclissata (*foto Genovesi*).

Prima edizione Settembre 1968

© 1968 by

ARNOLDO MONDADORI EDITORE
MILANO

推 薦 の こ と ば

本書の書名である立体化学とは有機化合物の立体構造とその諸性質を探求する学問であり、有機化学特に生命現象の化学にとってもっとも興味につきない分野である。しかし、有機化合物の構造式が紙面に二次元的に示されるために、入門者には三次元構造の理解が十分でないことが多い。

三次元的にもっとも規則立った特徴は対称性であるが、立体化学ではむしろ非対称の分子あるいは複雑な対称性の組合せをもつ分子に興味がある。したがってこれをわかりやすく教えることは容易でなく、時として無味乾燥になり、あるいは羅列に終ることが多い。

本書は立体規則性高分子の合成でノーベル賞を受賞されたナッタ博士が、その愛弟子ファリーナ博士とともに、立体化学をわかりやすく、しかも興味深く学ばせるために書かれた他に類をみない名著である。一読することによって、真の独創的な研究者によって書かれたものからは、筆舌に尽し難い何ものかが伝わってくるのがわかる。

はじめて学ぶものには、学生であろうと学際的な研究者であろうと、やはり自国語で伝えられるフィーリングが大切である。この名著がすぐれた訳者である竹内敬人博士により伝えられ出版されることは、わが国の有機化学、生化学、薬化学、農芸化学など生命の科学を学ぶ人々に大いに役立つものと信ずる。

湯 川 泰 秀

序

本書は立体化学，すなわち分子の3次元構造および構造と物性との関係の学についての簡単な歴史と紹介のために書かれたものです。この主題は，現代化学の重要問題のすべてに対して特に適した入門の役を果すように考えられます。現代化学(ここ30~40年のことを指しますが)の成功は，原子を互いに結合させる力に関する新理論の発展と，分子構造の研究に用いられる，新しい，迅速でしかも有効な方法の出現の直接的結果です。これらの要因のために，新しい世代の化学者の間に，立体化学は単にいくつかの現象を説明するのに便利と言うだけではなく，分子の反応性や性質を正しく解釈するための基礎になり得る，という考え方を植えつけてきました。例えば生命現象の化学を理解するためには，立体化学の力を大いに借りなければなりません。言いかえれば，3次元の言葉で考えなければなりません。

しかし，この本は立体化学についての総論でも，教科書でもありません。わかり易く，興味深い題材を選ぶことに重点をおいたので，完全でもなければ体系的でもありません。

この本は高校ないし大学初年級程度の化学の知識を持っている一般読者を対象として書かれてはいますが，目的の一つはいわゆる学際的な隙き間を埋めることです。化学者の用いる言葉は物理学者や数学者にとって理解し難いことがままありますが(その逆の関係ももちろん多いのです)，初等段階での教え方に問題があったり，またあまりにも性急に学ぼうとするためと思われれます。問題が重大であればあるほど，(他の分野との)協同作業，すくなくとも集約的な作業が必要です。この隙き間に橋を架けるという試みは，まことに時宜を得ていると思われれます。もしこの本が仲間の科学者によって歓迎され，彼らにとっても有用であることがわかれば，私共は何とか失敗せずにすんだと言えましょう。

1966年の始めから1967年夏にかけて書いた草稿を、1968年7月に改訂し、また書き加えました。この改訂によって、私共の実験室で最近得られた興味深い結果の一部を紹介できるようになりました。

科学の進歩を考えると、常に思い出されるのはその進歩をもたらした人です。このため、現代立体化学の発展に最も貢献した人の名をこの本の中でしばしば引用しました。これらの人々、そして言及こそされなかったが貢献のあった他の多くの人々に対して、我々は心からの敬意を表わしたいものです。とくに第6章で引用された立体特異的ポリメリゼーションに関する研究は、一つの大学を挙げて得た成果であることを強調したく存じます。すべての協力者に対して心から感謝いたします。

ミラノ 1968年7月

GIULIO NATTA

MARIO FARINA

出版社が3年前私に立体化学の本を書くようにすすめた時、私はこの提案を喜んで承諾し、多大の時間をこのために割くつもりでおりました。しかし最近私の時間は種々の雑用のためすっかり食われてしまい、到底本を書くことができなくなってしまいました。という訳で、本書が今日、日の目を見たのは草稿のほとんどを書いた共著者 Mario Farina 博士のおかげとあってよいのです。ここであらためて博士に感謝します。

ミラノ 1968年7月

GIULIO NATTA

訳 者 の 序

Natta の名は、1963年の Nobel 化学賞受賞者として、それよりもまず合成高分子の世界における学界と工業界にまたがる帝王として、化学者以外の人にも広く知られている。

本書の第6章にも述べられているように、Ziegler および Natta の業績は立体特異的な、すなわち一定の立体構造をもつ高分子の合成を可能にしたこと、これによって合成高分子の物性を人間が制御することを可能にしたことである。その Natta に立体化学に関する本の執筆を依頼したのはまことに当を得た企画であり、またその結果も、見られるごとく実にユニークなものであった。

本書を有機化学の側から書かれた他の立体化学の教科書と比較してみるととくに興味深い。本書は——Natta も序文で述べているように——立体化学の教科書としては、すくなくとも体系的ではない。しかし、本書は実に見事な化学入門書、有機化学入門書、とくに非化学系学生のための化学入門書、非有機系学生のための有機化学入門書となっている。

有機化合物はその多様性——メタンから生体まで——、およびその身近かさという点で、化学の最も良い素材である。しかしこれを羅列するだけでは、初学者をうんざりさせるだけに終わりがねない。反応機構という目（本書第5章の内容に近い）を通して有機化合物を整理するのも一つの方法である。Cram-Hammond の教科書の成功はこの良い例である。

しかしこれは化学反応についてのある程度の知識が前提となるので、有機化学専攻者に対する有機化学入門書としては好適であっても、他の用途には不向きである。これに比べると立体化学は、本質的にかなり論理的であり、必要とする化学的予備知識も少なくすむ（あったほうが理解しやすいが、かりになくとも純粹に論理的な問題として、それなりに楽しめる）、という利点がある。

この意味で、本書は文科生、(非化学系)理科生の教養課程の化学の教科書として有用であろう。

ただし、内容は教養課程向きとしてはやや高い。例えば、温度可変NMRやWoodward-Hoffmann則などは専門課程、あるいはそれ以上のレベルである。従って教養課程の教科書として用いるときには、これらのトピックの理論的背景については充分議論できないかもしれない。この点をかなりつっこむことも考えれば、本書は非化学系、有機系以外の化学系の学生のための化学ないし有機化学(専門課目)の教科書としても適当である。この他理科系学生のゼミナール、輪講用のテキストとしても手頃なものと言える。何はともあれ、高分子の立体化学、生体高分子、構造と性質の関係、光学活性の起源等、専門に関係なく興味をそそられるテーマではないか。

本書が執筆されてからすでに7年余りの時が流れているので、この間の進歩を補足する必要がないではないが、本書の性格——専門書でなく教科書ないし副読本である——を考慮して、あえてそのままとしておいた。講義者が自己の専門に近い分野に関する進歩を適宜補足して頂ければ幸いである。

なお最後に本書の翻訳をお勧め下さり、また序文を賜わった、大阪大学教授湯川泰秀先生に心からの感謝を申し上げたい。また翻訳出版にあたり廣川書店専務廣川節男氏、同編集部菊地真一、来栖隆両氏に一方ならぬお世話になったので深く御礼申し上げたい。

1975年8月28日

竹内敬人

目 次

第1章	Pasteur の時代から今日までの立体化学	1
第2章	原子と分子	20
第3章	分子の形	50
第4章	分子の対称性	76
第5章	化学反応の動力学	98
第6章	高分子の立体化学	129
第7章	生体高分子	151
第8章	化合物の構造と挙動	172
第9章	光学活性の起原	194
	付 録	209
	索 引	221

第1章 Pasteur の時代から今日 までの立体化学

26歳の時、Louis Pasteur は、大発見をなしとげたが、これは彼を19世紀最大の化学者・生化学者の一人にした多くの発見の最初のものであった。それは1848年のことであった。折しも全ヨーロッパを吹き荒れていた革命の嵐が、ParisのÉcole Normaleで学んでいた勤勉な青年をも動かしたのかどうかはともかくとして、彼の直観、観察力、実験の技術が革命を成しとげ、新しい科学を創造したことは確かである。

ある業績にともなう人間的な、また知的な困難を後の世に正しく見積ることはほとんど不可能に近い。登山家にしても、科学者にしても、未知の世界に乗り出すことを試みた人だけが、二度目はすべてにおいてやさしいことを知っている。最初に試みるものは、暗闇の中を転びながら進み、支えもなく壁をよじ登り、予見できない結果を求めなければならない。自らを肉体的ないし精神的な危険にさらすことによってのみ新しい道が開ける。諸事実がはっきりし、合理的で満足すべき説明が得られるためには、何年もの仕事が必要である場合も多い。この場合、有機化合物の3次元構造の理論を打ち立てることによって、Jacobus van't Hoff が Pasteur の発明の明確な説明に成功するまでに、さらに26年の時が必要であった。

ともかく始めに戻ろう。19世紀の前半は幾何光学の全盛期であった。光の散乱、干渉、偏光などが、Fresnel, Malus, Biot, Arago のような多くのフランス学派の学者によって深く研究された。物質の構造に明らかに関連があるので、とくに直線偏光と偏光面の回転の現象は僅かの間にも多くの注意を集めた。

光の波動説によると、光はおそろしいほどの速さ(300000 km/s)で直線的に伝わる電磁波の振動である。電場と磁場は互いに直交しながら、光の方向に垂直に振動して、定常波

をつくる。可視光線の場合はその波長が、光線の色を定める。通常 Nicol のプリズムによって得られる直線偏光では、電場の振動面は固定されている(図1)。人間の目は、偏光と自然光を区別することはできないが、第二の偏光子、例えば Polaroid 眼鏡の助けをかりれば、偏光現象をはっきり見ることができる。自動車を運転する人や湖畔の漁夫は、偏光眼鏡を用いると厄介な太陽の反射光がなくなり、また一寸頭を傾げるだけで反射があらわれたり、消えたりすることを知っている。当人は気付かないのだが、頭を傾げることによって、実はその人達は化学者が用いているものと同じような、二つの偏光子(水やアスファルトのなめらかな面は場合によってはよい偏光子である)からなる系を用いているのである。

やがて、石英のような物質は、光の偏光面を一定角度だけ回転させる力をもつことが明らかになってきた。もっと正確に言うと、ある結晶から得られる石英板は、偏光面を右方向に、別の結合から得られる石英板は反対方向に回転させる。詳しく調べると、この二つの結晶の形は、鏡面对称ではない、すなわちそれ自身が鏡に映った像とは同一ではない。若干の小さな、種々の配向をもつ面(半面)が存在するため、この二種の結晶は、右手左手

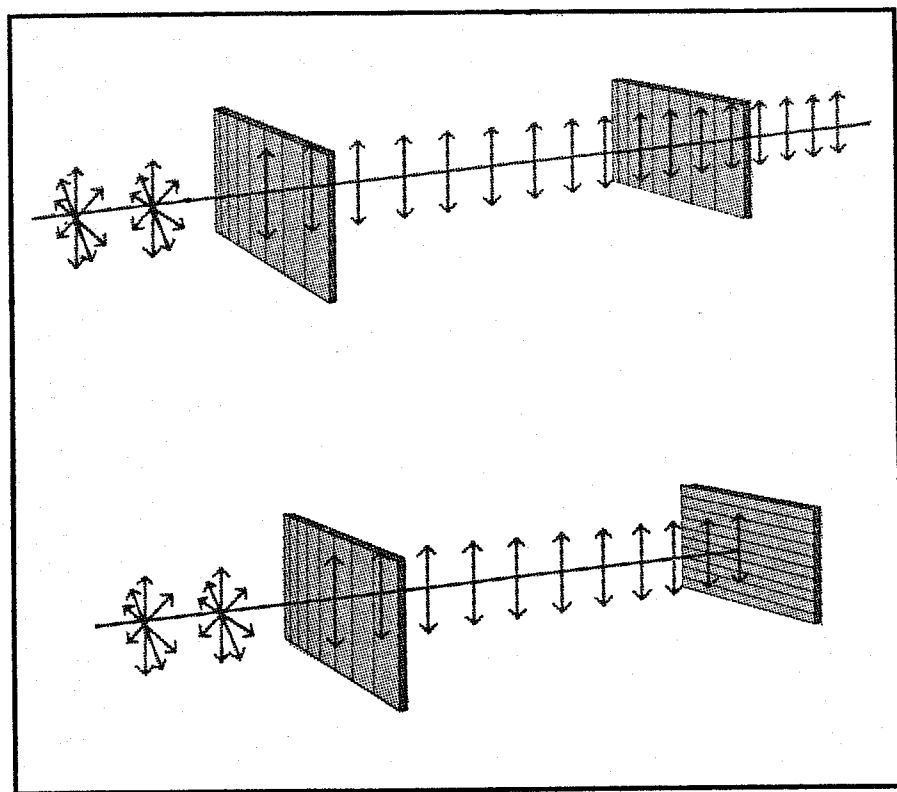


図1 光線が Nicol のプリズムもしくは偏光板を通過すると、光線は直線偏光、すなわち、一定の振動面をもつ光となる。第一の偏光板に平行に第二のものをおけば、光は通過する。しかし、第二の平行板を第一のものに対して直角におけば、光は全くさえぎられる。

と同じ関係となる。二つは互いに鏡像 mirror image 関係にあり、どうしても重ね合わせることはできない(図2)。結晶の一方をそれ自身の鏡像に重ね合わせることはできないので、結晶を二つの種類に分けることができる。その一つを右手型またはD, 他の一つを左手型またはLと呼ぼう。石英の右手型(右旋性 dextrorotatory)結晶は、偏光に対して同一効果をおよぼす。すなわち偏光面を右側に回転させる。同様に左手型(左旋性 levorotatory)結晶(最初のもつと光学対掌体 optical antipode または鏡像関係 enantiomorph にあると呼ばれる)は左側に回転させる(図3)。

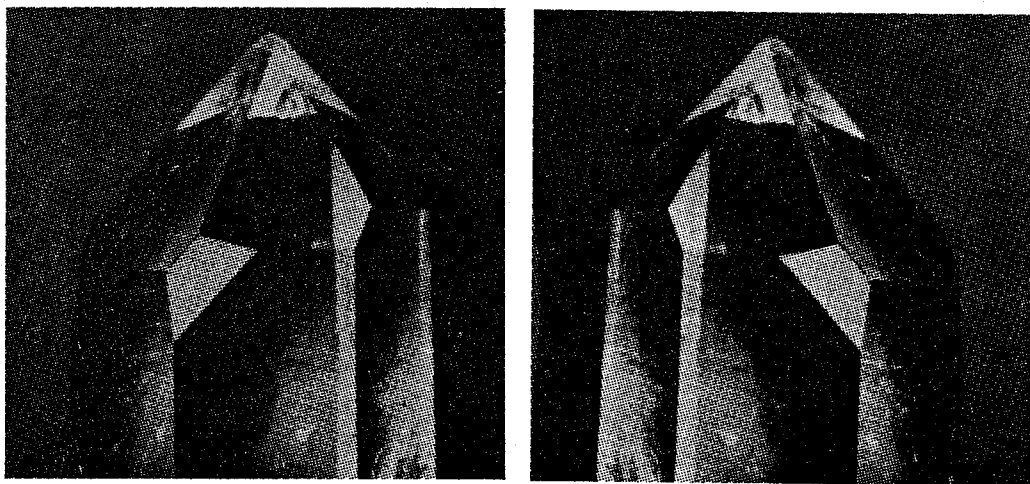


図2 鏡像関係にある二つの石英結晶。一方は他方の鏡像であって重ね合わせることはできない。この点をはっきりさせるためには理想的な結晶をみるのが最上である。しかしこの場合でも配向の異なる半面像が存在するため重ね合わせることはできない。

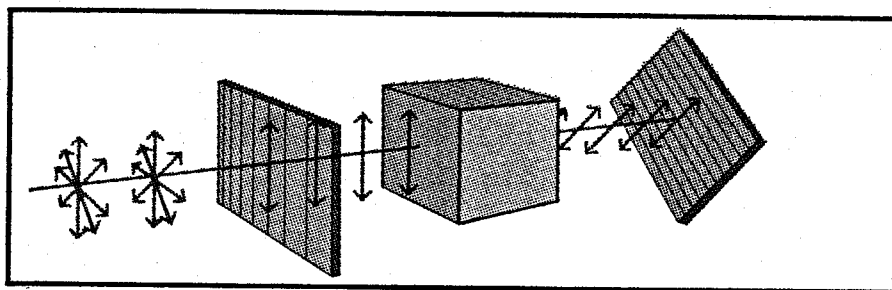


図3 偏光が光学活性物質を通過すると、偏光面は一定角だけ回転される。この回転角は第2の偏光板を用いて測定する。光が消えてしまう位置は、光学活性物質が存在しない場合とは値が異なる。最新型の光電式旋光計を用いると旋光度は1/10,000度の単位の正確さで求めることができる。光学活性度(旋光能)は比旋光度 $[\alpha] = \alpha/d \cdot l$ であらわされる。ここでdは化合物の g/cm^3 であらわした密度(純粋な液体であれば)または濃度(溶液であれば), lはデシメートルであらわした旋光計の光路の長さに対応する。旋光能は温度や用いる光の波長によっても変化する。このためナトリウムのD線などの単色光を用いる。より正確には、光学活性度を異なる波長の光で求め、波長 λ の関数として α の変化する様子をグラフにするとよい(旋光分散)。

こうして結晶構造と光学活性 optical activity (光の偏光面の回転の現象に対して与えられた名前) の間に重要な関係が確立された。しかしこの現象をもっと複雑にし、より興味深くするような事柄がいろいろある。旋光計と呼ばれる簡単な装置によって、植物ないし動物に由来するある種の化学物質が、液相で、また溶液中で、あるいは気相においてすら光学活性を示すことを確かめることができる。(針葉樹類から得られる)テルペン油、ショウノウ、ショ糖水溶液などは、すべてははっきり測定できる旋光性を示す。この現象の原因は何だろうか? 結晶構造は熱または溶媒によってこわれているから、結晶構造に原因を求めることはできない。この現象の原因は、構造のより基本的な段階に求めなければならない。Pasteur の研究が中断したのもこの点である。

Pasteur と酒石酸の分割

酒石酸は、酒だるの沈殿物である酒石から多量に得られる、アルコール醗酵の副生物である。今日では清涼飲料水の製造に関連して、実際的な興味が持たれている。Pasteur の時代には、その構造はまだ完全には決定されていなかったが、分子式は $C_4H_6O_6$ であり、右旋性を示すことはわかっていた。Pasteur の最初の観察は、形態学、結晶学的なものであった。彼は酒石酸結晶は対称的ではないことを認めた。すなわちどの結晶もその鏡にうつすことによって得られる自分自身の鏡像と重ね合わせることができず、石英の場合と同様同じように配向した半面があった。ところが石英とは違って、酒石酸は溶液中でも光学活性であった。そこで Pasteur は、溶液中の光学活性は、結晶の非対称的性質に何らかの関係があるのかも知れないと考えた。この考えにしたがって、Pasteur はラセミ型酒石酸(ラセミ酸)を研究した。この化合物もまたブドウ酒製造のさいの副生物であり、その化学組成は酒石酸に等しいが、光学不活性であることが知られていた。Pasteur は、このものは光学不活性であるから、結晶形は対称的である、という彼の仮説を確証できると期待して、その塩の溶液を結晶化させるために放置した。

ところが、結果は全く予測できないものであった。レンズで調べてみると、結晶の一つ一つは半面を持っていたが、ある結晶では半面は左向き、ある結晶では右向きであった。彼は、忍耐強く二つの結晶形のそれぞれを取り出し、旋光計で調べてみた結果、驚ろくべき結果を得た。彼のラセミ酸は右旋性(右手)のものと、左旋性(左手)のもの二つの光学対掌体に割けられていた(今日では分割された resolved という)。実際、二つの溶液は反対

の旋光性を示した。こうして得られた右旋性の酸は、あらゆる点で前に研究した酒石酸と同一であり、左旋性のものも、旋光性だけを別にすれば、全く同じ化学的・物理的性質を持っていた。その上、もし二種の光学対掌体を等量ずつ混合し、手ばやく結晶化させると、もとのラセミ酸が得られた。

この発見はいくつかの点で重要である。ある種の化合物は、偏光に対して異なる効果をおよぼす鏡像異性体として存在し得ること、また、あるものは右旋性物質と左旋性物質が等量存在して、効果を打ち消し合うために光学不活性であり得ることが示された（この種の化合物はラセミ体 *racemate* と呼ばれる。その上、光学活性と結晶の不斉との間の関係も得られた。また不斉はきわめて基本的な現象であり、結晶の不斉はその一つの結果に過ぎないという考え方がでてきた。そのため、もっと基本的な構造、すなわち分子自身を研究する必要が生じた。しかし、化学構造に関する当時の知識はきわめて経験的であり、この問題に対する答を出すには至らなかった。Pasteur は本質的に非対称な構造を仮定するところまでは行ったものの、それ以上には進めなかった。さらに前進するためには、別の知識、別の人が必要であった。

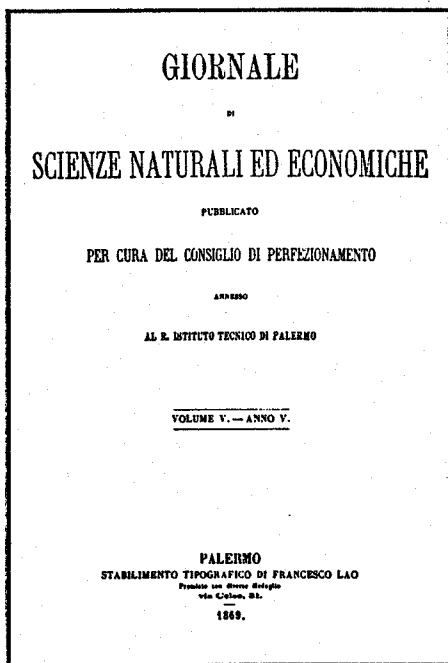
Pasteur の研究を、一連の幸運な状況が助けたことを否定できない。彼の用いた酒石酸塩は、自発的に対掌体に分れる珍しい物質の一つである。また、この分離は 27°C 以下でしか起らない。もし Pasteur が Paris ではなく、焼きつくような夏の地中海沿岸で研究していたならば、われわれは彼の代りに、今日では知られていない別の化学者の名前を述べることになったろう。ともかく、彼はこの幸運に値する人間であることを示した。この分野での研究の歴史がまだ10年にもならないうちに、彼はこれまでに見出されたものとは異なる構造をとり、光学活性対掌体には分離されない、第4の型の酒石酸 (*meso*-酒石酸) を単離した。彼はまたラセミ体を分離する二つの基本的な方法を発見した。この二つの方法はいずれもまだ利用されている。

右手と左手の類推はここでも便利である。右手用の手袋が二つあるとしよう。一つは使えるが、もう一つはあわない。右旋性化合物、例えば *D*-酒石酸があって、これを他の化合物のラセミ混合物、例えばアミン (*D'*, *L'* と呼ぶことにする) と反応させることにする。手と手袋の関係から考えると *D*-*D'* 対は *D*-*L'* 対よりうまく重なる。この二対には最早鏡像関係は存在せず——鏡像異性体はそれぞれ *L*-*L'* と *L*-*D'* である——一種の ジアステレオ異性 *diastereoisomerism* である。*D*-*D'* と *D*-*L'* は ジアステレオ異性体 *diastereoisomer* または ジアステレオマー と呼ばれるが、これらは異なる溶解度、異なる融点、異なる分解

および生成速度をもっている。原理的には D-D' 体と D-L' 体は、例えば分別再結晶で分離できる。その後それぞれを各構成成分に分解すれば、D' や L' をより純粋な形で単離できる。

1858年 Pasteur はカビの一種 *Penicillium glaucum* のラセミ酒石酸塩に対する作用に関する研究を発表した。二つの化合物 D- および L-酒石酸のうちカビは D のほうをよりはやく分解する。したがって変換がある程度進行した時にこの過程を打ち消れば、L-酒石酸がかなり純粋な状態で得られる。これは生化学的分割法で、広い応用を持つ。この分割過程は最初のものの変型ではあるが、生体における不斉、というもう一つの基本的な問題をわれわれに提供する。

溶液状態で光学活性を示した最初の物質は動物または、植物の産物であることをすでに学んだ。これは偶然ではない。生体のみが、二つの光学対掌体の一方を選択的に取り出す



INTORNO ALL'AZIONE DEL PERCLORURO DI FOSFORO SUL CLORALE 121

È superfluo dire che questo non è altro che un modo di rappresentare i fatti, e che tutte queste idee hanno bisogno di prove sperimentali.

Le esperienze narrate non solo fanno sparire l'unico caso nel quale sarebbe stato necessario di ammettere una diversità fra le quattro valenze dell'atomo del carbonio, ma sono un nuovo argomento che può concorrere insieme a molti altri per dimostrare che le affinità del gruppo CX^4 sono equivalenti. Infatti, che che ne sia delle esperienze di Hübner, si può ammettere che il cloruro di etile bichlorurato, il quale dà acetato potassico per l'azione della potassa alcolica, abbia i tre atomi di cloro connessi col medesimo atomo di carbonio, e che sia perciò identico al corpo della stessa formula che si otterrebbe per l'azione del percloruro di fosforo sul cloruro di acetile, nel caso in cui si riuscissero a vincere le difficoltà sperimentali (1). Ora trattando il clorale col percloruro di fosforo, nel composto C^2HCl^2 che si forma, resta non sostituito dal cloro quell'atomo d'idrogeno che nell'aldeide $C^2H^3O^2$, da cui il clorale $C^2H^2O^2$ deriva, è connesso al carbonio ossidato; mentre nel C^2HCl^2 ottenuto da Regnault è appunto l'atomo d'idrogeno che è connesso al carbonio ossidato che è sostituito per primo; infatti quest'ultimo composto si forma dal cloruro di etile bichlorurato che può, per quanto si è detto sopra, considerarsi come un derivato del cloruro di acetile.

Dunque questi due atomi d'idrogeno connessi a due atomi di carbonio diversi, ma

(1) L'isomeria di due composti $C^2H^2Cl^2$, che contengono i tre atomi di cloro connessi con lo stesso atomo di carbonio, può spiegarsi solo ammettendo che le quattro affinità dell'atomo del carbonio siano differenti, e che inoltre le due valenze che si neutralizzano scambievolmente siano di un ordine diverso. Però supponendo anche la possibilità di un simil fatto, nel caso nostro non sarebbe applicabile, perchè il dimetile, del quale tanto il cloruro di etile quanto l'acido acetico possono considerarsi come derivati, si forma dal congiungimento dei residui di due molecole perfettamente simili d'ioduro di metile.

Giorn. di Scienze Natur. ed Econ. Vol. V.

図4 上は、1869年 Palermo で印刷された *Giornale di Scienze Naturali ed Economiche* (自然および経済科学雑誌) の1ページを写したものである。このページは正4面体炭素の図の最初のものという点で歴史的に重要である。雑誌の表紙を上に表示した。Paterno の原論文をもっと詳しく調べたものを巻末付録Iに示した。

表 I 有機化学における記号と命名*

$ \begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \\ \text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{H} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array} $	CH_3-CH_3	ethane
$ \begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \\ \text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{OH} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array} $	$\text{CH}_3-\text{CH}_2\text{OH}$	ethyl alcohol
$ \begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \\ \text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{NH}_2 \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array} $	$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{NH}_2$	ethylamine
$ \begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \\ \text{C}=\text{C} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array} $	$\text{CH}_2=\text{CH}_2$	ethylene
$ \text{H}-\text{C}\equiv\text{C}-\text{H} $	$\text{CH}\equiv\text{CH}$	acetylene
$ \begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \\ \text{H}-\text{C}-\text{C}=\text{O} \\ \\ \text{H} \end{array} $	CH_3-CHO	acetaldehyde
$ \begin{array}{c} \text{H} \quad \text{O} \quad \text{H} \\ \quad \quad \\ \text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{H} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array} $	$\text{CH}_3-\text{CO}-\text{CH}_3$	acetone
$ \begin{array}{c} \text{H} \\ \\ \text{H}-\text{C}-\text{C}-\text{OH} \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{O} \end{array} $	CH_3-COOH	acetic acid

*今日でも有機化合物の構造式は Kekulé が考案したときと同じままだに書かれている。
 左は完全な構造式, 中央は省略形(よく用いられる)(示性式とよばれるものに近い), 右は名称である。

力を持っている。そしてその理由は、手と手袋の例のように、正に生体自身が不斉だからである。植物性のデンプンやセルロースは、不斉な糖の一種であるグルコース (ブドウ糖 glucose) からできている。D 型と L 型の二つの可能なグルコースのうち、大量に存在するのは D 型だけである。タンパク質をつくるアミノ酸もまた二つの型で存在し得るが、通常 L 型として見出される。

天然に存在するにせよ、実験室中であるにせよ、光学活性物質が存在すれば、それらは直接的に、あるいは間接的に生体に関連しているか、あるいは酒石酸塩の場合のように、偶然に分離されたものである。しかし後者の場合では、右旋性のものを得る可能性と、左旋性のものを得る可能性は五分五分である。この問題はきわめて重要であり、まだ詳しく論じる段階ではない。この地球上における光学活性の起源、そしておそらくは間接的にもせよ生命の起源までが関係してくるからである。われわれの知識がもうすこしはっきりし、また十分なものになってから、この問題に戻ろう。

正四面体炭素

有機化学の統一において最初に決定的な業績を挙げたのは、四価の炭素がすべての構造の基礎であることを認識したドイツの化学者 August Kekulé であった。1858年から1865年にかけて、彼は有機化合物の構造や性質をきわめてよく説明できる理論を展開した。この Kekulé の理論によると、炭素は他の4個の原子、たとえば4個の水素あるいは他の原子と結合して、いろいろな大きさの鎖や環をつくり得る、という意味で四価である。鎖や環は、さらに枝分れしたり、他の原子 (酸素, 窒素, イオウ等) や原子団、いわゆる官能基 functional group (表1) と結合することができる。これらの化合物のほとんどすべてにおいて、炭素は四価である。ところが、ある種の化合物では、炭素は4個以下の他原子と結合しているから、より低い原子価を持つこともあり得る。この種の化合物は、きわめて特徴的な挙動を示す。すなわち、付加反応がおこり、最大の結合状態になる。Kekulé はこれらの“不飽和 unsaturated”化合物を多重結合、例えば $C=C$, $C=O$ などであらわした。これらの結合の一つに2個の水素原子が付加すると、その結合がなくなり、飽和 saturated 化合物が得られる。

Kekulé の理論を用いると、有機化合物の構造式 structural formula を書くこと、したがってそれらを分子内に存在する官能基に基いて、グループに分類することができるよ

うになった。各グループ（アルコール、酸、アミン等）はそれぞれのグループに固有な反応性を示すが、また各化合物はその固有の性質——物理的性質（融点、沸点または溶解度）も化学的性質（ある試薬に対する反応性が大きいか小さいか）ともに——をもつ。

Kekulé の構造理論は全有機化学の基礎であり、原子構造に関するより深い知識に基いた、原子価に対する現代的解釈が得られるようになるまで、きわめて重要な役割りを果たした。あとただ一步の前進——それは大きいものではあったが——が、Kekulé の理論に基いて立体化学の問題を解くために必要なだけであった。この一步は1874年、オランダの化学者 Jacobus van't Hoff とフランスの化学者 Joseph Achille LeBel の研究によって進められた。Paris で学友であった二人は、互いに独立の道を通して同一の結論に達した。この結論を van't Hoff によって述べられた、より完全であり、よりよく知られた型で述べてみよう。

その結論をまとめると次のようになる。実験事実を十分に説明するには、炭素原子では4個の原子価が正四面体 (tetrahedral) 構造とっていると仮定せざるを得ない。実は、この仮説は1869年シシリーの Palermo で発刊された覚え書の中で Emanuele Paternò によって定式化されていた（図4）（原物を巻末付録 I に再録）。問題をはっきりと認識していたものの、Paternò は彼の仮説から生じるすべての結果を展開しようとしなかったため、有機化合物の光学活性の合理的説明は van't Hoff と LeBel の業績とするのが正当である。

古典的立体化学の基礎

van't Hoff の時代には、構造が決定されていた光学活性物質は10種程度しか知られていなかった。これらの化合物のすべては、一つの炭素に四つの異なる置換基が結合している (CABDE) という特別の形をとっている。4種の置換基を中心炭素に配列するしかたを調べてみると、炭素原子を中心に、4種の置換基を正四面体の頂点においたとき、互いに鏡像関係にある構造が存在し得ることがわかる。CAABB, CAABD 型の化合物にはただ1種しか存在しない事実から、正方形とか、四角錐といった、他の空間構造の可能性は否定される。二つの鏡像異性体の存在を可能にする CABCD 型の炭素は不斉炭素 asymmetric carbon と呼ばれる。この炭素においては、対称面は全く存在し得ない（図5）。

La Chimie dans l'Espace と題する本の中で、van't Hoff は古典的立体化学の強固で論理的な基礎を展開した。限られた量のデータから出発して、当時存在していた重要な構造

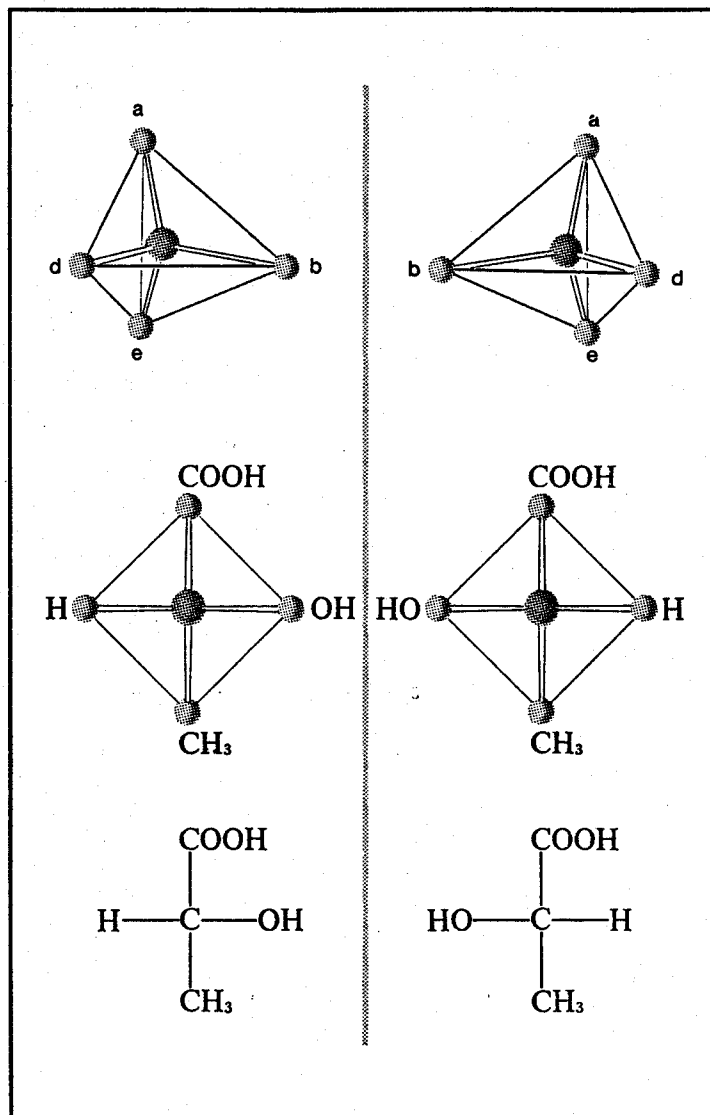


図5 置換基を正四面体構造に配置してはじめて C_{ABCD} 型化合物に光学対掌体が存在が可能になるが、 C_{AABB} 型化合物には異性体が無いという条件がみたされる。左上の図は、右上の図とは重ね合わせることができず、互いに鏡像関係にある。3次元構造をあらわす際のきまりに従い、1稜が水平になるように、正四面体を1つの端で立てる(中央)。稜を消すと Fischer 投影図ができ上る。左は(-)-乳酸、右は(+)-乳酸である。この投影法では垂直な結合は紙面の下に、水平な結合は紙面の上にてている。

上の問題をすべて解決することに成功し、さらに、70年も後になってはじめて実証された(例えばアレンの立体異性のような)現象を予言した。現代的水準から見れば、van't Hoffの仮説は正しいけれども、限界があったといわざるを得ない。(1922年に発見された)置換ビフェニルの異性のような、当時知られていなかった現象が知られるようになり、また新しい研究法、実験技術の発展とともに彼の仮説の一つは危機にさらされ、立体化学の再編成が必要となった(この点は第3, 4章で述べる)。

原子価の正四面体構造に加えて, van't Hoff の理論は, 単結合のまわりの自由回転という, 第2の原理を含む. Paternò がすでに述べたように, 構造を固定すると, 実際に認められるよりも多くの化合物が存在することになる. そこで, 正四面体はその頂点のまわりを回転する, と仮定しなければならない. これらの回転によって変換可能なかたちを単一化合物と考えると, 実験と予測とは完全に一致する. これに基づいて, 例えば乳酸には D 配置(乳糖の醗酵で得られる)と, L 配置(筋肉によってつくられる)の, 一組の対掌体が存在することを容易に説明できる. 配置 configuration という言葉は, 種々の基の空間的配置を示し, 与えられた光学対掌体* を一義的に規定する.

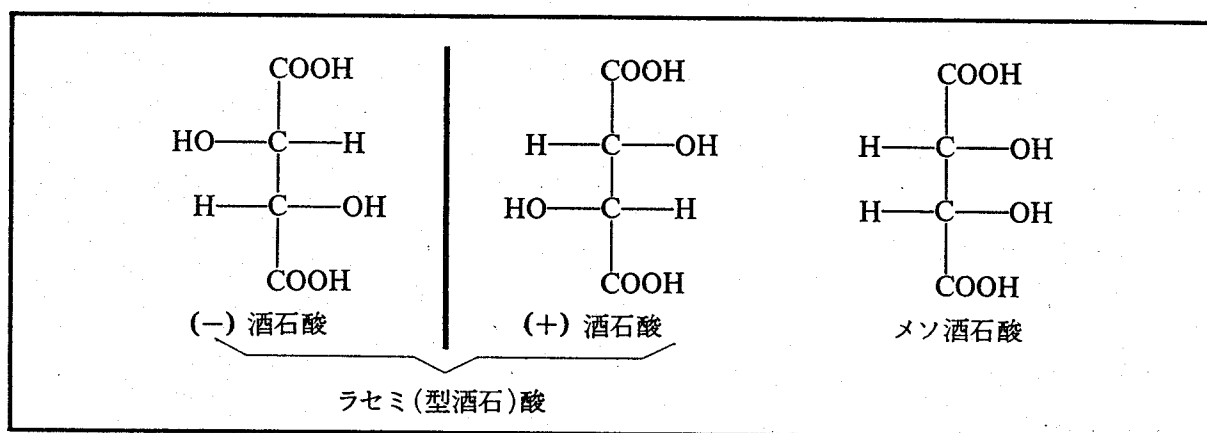


図6 フィッシャー投影図. 左から(-), (+)および meso-酒石酸. はじめの二つの化合物中では二つの不斉炭素は同じ立体配置をもっている.

さて, ここで酒石酸を再び取り上げよう(図6). この分子には, 二つの同等な不斉炭素がある(それぞれが -H, -OH, -COOH, -CHOH- に結合している). 可能な配置を D または L とすると, 酒石酸に対して D-D, L-L, D-L (L-D は D-L に同等) の三つの組合せがあり得る. はじめの二つは, 正および負の旋光性をもつ, 二つの光学活性酒石酸をあらわす. ラセミ酸はこの二つの等量混合物である. 最後のものは反対の符号のため, 互いにその効果を打消しあうような二つの不斉炭素をもつ. これが光学不活性のメソ酒石酸である. D-D (または L-L) 酒石酸と, D-L (meso) 酒石酸はジアステレオ異性体の関係, すなわち同一組成ではあるが空間配置の異なる化合物の関係にある. かくして Pasteur の研究から発した問題は見事に解決され, van't Hoff の立体化学はきわめて有用であることが示された. 明らかにされた基本原理を用いて, より複雑な化合物の構造をめざして, 研究

* ここで用いている命名法は, 配置のみを問題とし, 実際の回転については触れていない. 実験的には D-乳酸は負の, L-乳酸は正の旋光能を持つ. 光学対掌体の新しい命名法については巻末付録 II 参照.

の方向を正しく向けることも可能になった。この点に関しては、糖の化学とは切り離せないつながりをもつ Emil Fischer の仕事が卓越している。

糖類の構造

人間の歴史において、糖類ほど重要な位置を占める天然物は他にはない。ここで砂糖といわずに糖類といったが、それは天然には1種以上の糖が存在するからである。最もよく知られ、最もありふれた糖は、サトウキビもしくはサトウダイコンから得られるショ糖 sucrose であるが、実はこれは二糖類 disaccharide、すなわちグルコース glucose とフルクトース fructose という。二つの簡単な糖類が結合したものである。他に重要な糖としては、牛乳から得られるガラクトース galactose、核酸の成分であり、生命の過程に密接に関連しているリボース ribose、デオキシリボース deoxyribose などがある。

しかし、量的にも歴史的にも、最も重要な糖について論じるとするならば、問題なくグルコース (dextrose ともいう) を取り上げなくてはならない。グルコースはそれ自身としてブドウなどの果実中に、また多糖類 (polysaccharide) の成分としてデンプンやセルロース中に存在し、また人間や他の動物の必須の栄養源である。さらにその醗酵によって、低プルーフの水溶液 (ブドウ酒, ビール) として、また蒸留後は高プルーフ溶液としてアル

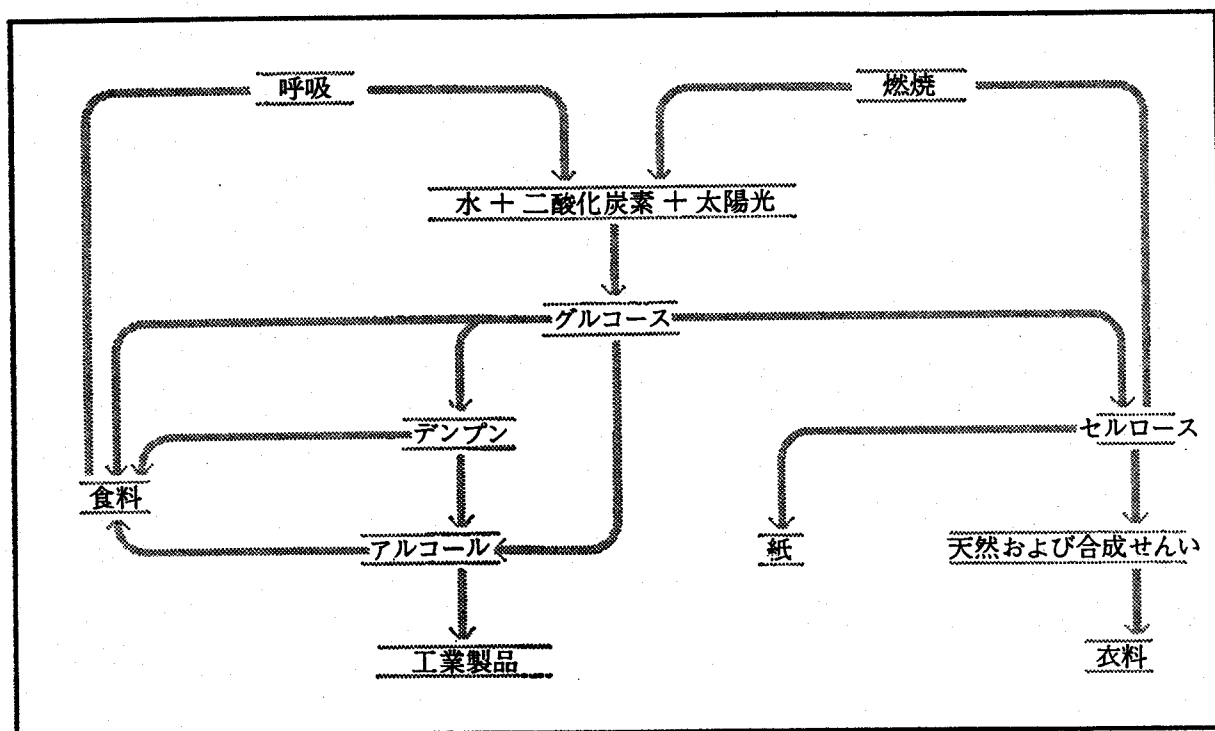


図7 グルコースの生成と利用の模式図

コールが得られる。地球上での生命のサイクルのかなりの部分が、グルコースの産出と分配に関連している(図7)。地球上の全化学反応中最も重要な光合成 photosynthesis によって、グルコースはその絶えざる供給が保証されている。農学は、気候、環境、ある人間集団の要求といったものを考慮しながら、光合成の収率を高める研究に他ならない。小麦、トウモロコシ、米、ジャガイモは、デンプンの主要な源泉であり、これに木綿、麻、パルプ(セルロース)を加えてみると、グルコースの経済的な重要性が自ら明らかになる。化学者が1世紀もの間、糖類にそのエネルギーと知力のきわめて多くをさいてきたのも全く当然である。

Fischerがこの問題に興味を持ちはじめた1885年ころには、グルコースの構造はまだ部分的にしか明らかにされていなかった。現在ではその分子式が $C_6H_{12}O_6$ であること、鎖状構造をとっているとみなし得ること、アルデヒドとアルコールの両方の反応性を示すこと、などがわかっている。構造式を図8に示しておいた。

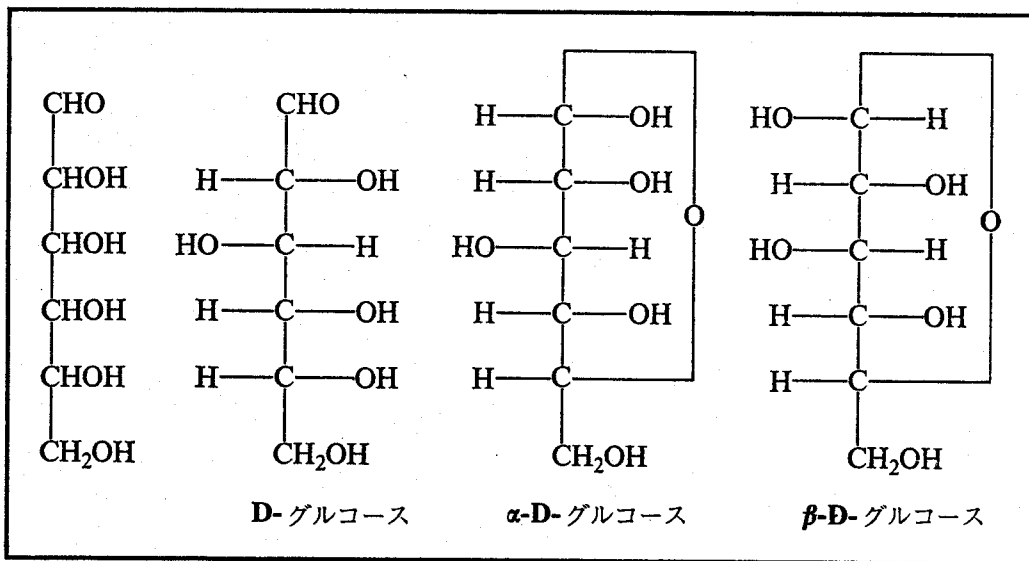


図8 左から6炭糖の示性式、鎖式構造のD-グルコース、二つの環式構造すなわち α -D-グルコピラノースと β -D-グルコピラノースのFischer投影図。多数の不斉炭素を含む化合物でも、それぞれの炭素について同様の見方をする。すなわち水平方向の結合は紙面の上方、垂直方向は下方に向いてる。

末端にない4個の炭素はすべて不斉であり、しかも互いに異なっているため、この式をもつ糖には $16(2 \times 2 \times 2 \times 2)$ の異性体があり得ると予測される。問題は、これらの構造のどれが実際にグルコース、より正確には(+)-グルコースに対応するかを見出すことであった。自らの生命と危険にさらした(彼は自ら発見し、また研究において重要な役割を果たした試薬フェニルヒドラジンによる中毒でひどく苦んだ)20年の努力の後、Fischerはこ

の問題を解くことに成功した。

Fischer の仕事の簡単な解説においても、用いられた実際の手法を説明する必要がある。しかしそれは、この本の読者には不必要だろうし、それにおそらく退屈だろう。研究に際して、実験的にも(例えばフェニルヒドラジン)、理論的にも、彼は研究をすすめる手だてを自らつくらねばならなかった。例えば構造式を書きあらわすという重要な問題があったが、Fischer は、彼の名を残した投影図(図5, p. 10)によって解決した。また、それぞれの光学活性物質に D- または L- の二つのうちのどちらかの配置を与える、という重要な問題があった。厄介なことに、今日においてすら旋光の符号と配置とを関連づける法則ははっきりしていない。似たような構造と同一の配置、すなわち置換基の相対的配置が同一の化合物においてすら、逆符号の旋光能をもつことがある。これは勿論、よく言われるように構造と旋光性の間には関係がない、ということの意味するのではない。この種の関係は明らかに存在するのだが、きわめて複雑なので容易に理解できないのである。今日でも量子力学的方向からと経験的方向から努力がなされているが、まだ十分とは言い難い。今世紀のはじめにおいては、この問題はもちろんはるかに少ししか解っていなかった。

しかし Fischer は、問題には二つのポイントがあることを認めた。一つは得られた個々の実験事実(たとえば正の旋光能)を、可能な二つの配置、D か L に割りあてる問題であった。他方では、同種の構造をもつ化合物間の関連を、ある化合物の配置を比較によって決める(相対配置 relative configuration) ことのできるような方法で確立する必要があった。

最初の問題は、彼の時代には全く解決不能であり、便宜的な名前を与えることで間に合せた。すなわちある空間構造を、正の旋光能をもつグリセルアルデヒドに割りあて、それを D 配置と定着した。それ自身の配置を変えることなく、直接的にせよ間接的にせよ、正のグリセルアルデヒドに導くことのできるすべての化合物を D 配置とすることで、第2の問題を処理した。このようにして得られた対応関係の系は、それ自身首尾一貫しており、普遍的価値があるので、命名法に僅かな修正をほどこした形で、今日もなお用いられている(巻末付録 II)。

グルコースの構造の問題に戻ろう。鎖状構造は実は近似に過ぎない。実際のところはグルコースは主として環状構造をとっているという多くの証拠がある。アルデヒド基がアルコール性水酸基の一つと結合して5個の炭素と1個の酸素からなる環状構造をもつ化合物になる。この環をもつもので最も簡単な化合物はピランである。グルコースが環状構造を

とっているときには、ここからとったグルコピラノース glucopyranose という名前を用いる。

環構造は、立体化学に重要な変化をひき起す。新しい不斉炭素がつくられ(図8)。ジアステレオマーの関係にある二つの化合物が得られる。この二つは α -および β -D-グルコピラノースと呼ばれ、それぞれ固有の物理的・化学的性質をもっているが、互いに容易に変換される。結晶化の条件を変えることによって、二つのうちのどちらかを固体として得ることもできる。それぞれを水に溶かしてみると、異なる旋光能を持っているが、この旋光能は温度とともに変化して、ついに一定の値に達する。 α 異性体から出発しても、 β 異性体から出発しても同じ結果が得られる。変旋光 mutarotation と呼ばれるこの現象は、グルコースに限ったものではなく、構造式を書く際、それが永久に不変であると考えないよう注意しなければならない

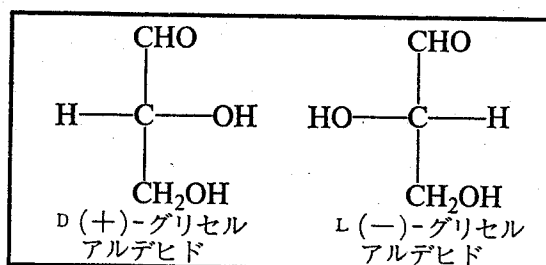


図9 D- および L-グリセルアルデヒドの Fischer 投影図。全く何の根拠もなく D 型構造式を(+)の旋光能をもつほうに帰属したのは Fischer である。1951年 Bijvoet は X線の異常散乱を用いてこの帰属を確証した。

環式化合物に対する二つの相反する理論

前世紀の最後の20年間に大いに議論された問題は、環式化合物の構造と性質に関するものであった。例えば炭素の原子価の正四面体構造と、環をつくる炭素原子間の角度が正四面体角の約 109° からほど遠い約 60° であるシクロプロパンのような物質が存在することを、どうやって折り合いをつけるのか、といったことが問題となった。シクロプロパンの構造は例外的である、という事実は、その化学的性質がシクロヘキサンのような通常の環式化合物よりも、二重結合を含む不飽和化合物であるエチレンに近いということでも明らかである。

1885年に Adolph von Baeyer は、異常な結合角と反応性の増大には関係があるに違いないと推論した。彼は分子内ひずみ(いわゆる張力説 strain theory)の理論をつくり上

げ、それは長い間受け入れられていた。この理論によると、環式化合物は平面であり、ひずみすなわち角度の変化は対応する正多角形の内角と理論的な正四面体角 ($109^{\circ}28'$) の差の $1/2$ であると考えられる。ひずみが大きければ大きいほど、その化合物の安定性は減少し、反応性は大きくなる。

シクロペンタンのひずみはとくに小さく (0.5° より少し大きいだけ)、ひずみが増大する順に並べると、シクロヘキサン (約 5°)、シクロヘプタン (9° 以上)、シクロブタン、シクロオクタンなどとなる (図10)。この順序は実験事実のあるもの、例えば5員環、6員環がとくに生成しやすく、かつ安定であることをよく説明する。また平面構造の仮説をとるとき、各化合物に対して予言可能な立体異性体の数が、実験で求められたものとよく一致するという事実も、この理論にさらに重要性を加えたことも理解されよう。

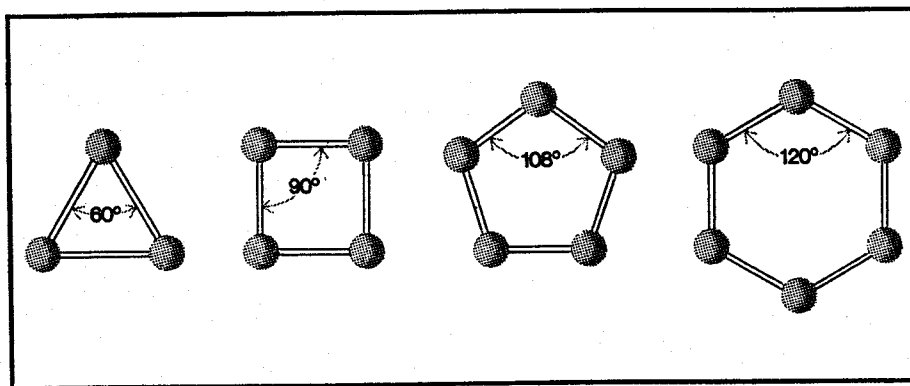


図10 Baeyer説による環式炭化水素の構造。分子は平面構造をとり、ひずみは結合角にある、という考えに基いている (図には水素原子は示してない)。この考えは実験事実のあるものを説明できるが、物理的には認め難い。一方最近の研究によるとシクロヘキサンの非平面性についての Sachse の仮説の正しさを証明した。

その特別の反応性はほとんど結合角のひずみで、またその構造は平面構造 (シクロプロパン) か、ほんの少し平面からずれているだけ (シクロブタン) と考えられる3員環や4員環に対して、Baeyerの理論はよくあっている。その他の化合物について言えば、ある点ではあたかも平面状分子のようにふるまうが、実際は決して平面ではない。7、8または9個の原子をもつ化合物間の安定性は、予想されるものよりはるかに小さく、ひずみ以外の要素が働いていると予想された。しかし1890年に、当時無名の化学者であった Sachse が、ひずみの無いシクロヘキサンの構造に関する理論を大胆にも発表したとき、こういった事実は知られていなかった。Sachseの理論はほとんど無視され、そのため体系的な説明の発展が約20年も遅れることになった。

完全に正四面体構造の6個の炭素を連結すると、シクロヘキサンには二つの構造があり得ることを Sachse は認めた。一つはいす型 chair、一つはふね型 boat とよばれる(図11)。Baeyer の理論とは異なり、二つの構造は非平面状であるが、ひずみはなくシクロヘキサンの安定性を説明できる。

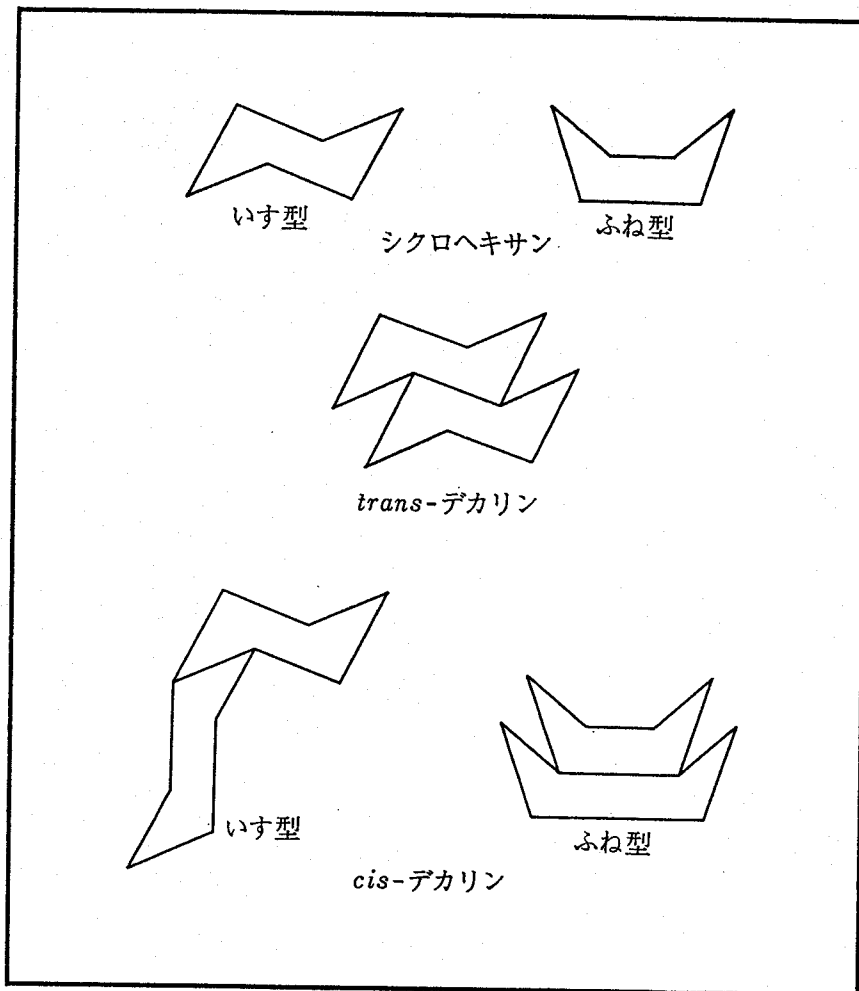


図11 Sachse の理論による環式炭化水素の構造. 上からシクロヘキサンのいす型とふね型, *trans*-デカリン, *cis*-デカリンのいす型とふね型. 最も最近の研究によると *cis*-デカリンはいす型として存在する(左下).

しかし、もし二つの構造が動かないものであるとすると、Sachse の理論によるとモノ置換シクロヘキサンには数多くの異性体があることになる。しかしこのような誘導体は知られていない。例えばメチルシクロヘキサンはただ一つしか知られていない。

この事実を説明するために提出された解釈、すなわち二つの型の間の早い交換* は、その当時では、不必要な複雑化のように思われた。この系を二つの異なる構造の平均と考えるよりは、問題をなるべく簡略化して、Baeyer の平面構造式で考えた方がよいとされた。

* この問題は、第3章で詳しく論じる。

長い間 Sachse の理論に対する障害となった、異性体の数に根拠をおいた上述の批判は、後には逆の結論を支持することになったのは面白い。最初に提唱されてから約30年たった後、シクロヘキサンの非平面構造仮説は、ドイツの化学者 Mohr によって再び取り上げられ、決定的な検証を受けることになった。

分子模型を調べて見ると、Sachse の理論はナフタレンの二つの完全水素化物 *cis*- および *trans*-デカヒドロナフタレン (デカリン) の存在を許すのに対して、Baeyer の理論では、平面構造をもつ *trans* 体は考えられないので、*cis* 体のみが存在する。

実験は、1925年 Hückel によってなされ、Sachse の理論が確証された。*cis*- および *trans*-デカリンは、はっきりと区別でき、安定である二つの化合物であり、*trans* 体が *cis* 体より安定であることが確められた(図11)。

シクロヘキサンの非平面構造が確立されたものの、ふね型といす型の問題が残っていた。しかしこれは末梢的な問題である。今ではシクロヘキサンはいす型からふね型へではなく、もう一つのいす型に変換することがわかっている。この点については第3章でくわしく述べる。

古典および現代立体化学

さて、これでこの歴史的な回顧を終ることにしよう。われわれは立体化学の主要な経路を、Pasteur, van't Hoff らのこの分野の先駆者たちとともに歩んでみた。過去からわれわれに伝えられてきた遺産は立派なものではあるが、反面厄介な面もあるのは否定できない。今述べた環式化合物の取扱いがその一例である。

科学的知識の発展は、本来それまでの理論や解釈の仕方などを、きわめて早く古くさいものにしてしまうが、それは新しい結果が望んだものではない結論に導くためばかりではなく、結果の精度が一段と上ったために過ぎないこともある。研究方法が進歩すると、実験結果はますます精緻なものとなる。昨日、完全に確かだと言えたことが、実験データあるいは解釈に関して、今日再検討を要することもあり得る。1935年には、ある化合物の純度や混合物の組成は、屈折率で決めていたのであり、その結果を用いて構造や反応機構に対する仮説を述べることもできた。しかし得られた結論が正しい場合においてすら、今日では上の方法が用いられることはない。この方法ではわれわれは満足せず、もっと多くのデータと、もっと確かな証明が必要とされる。

1950年から1960年にかけて赤外線分光学 infrared spectroscopy が飛躍的に発展した。新化合物の完全なキャラクターゼーション characterization にはその赤外スペクトル(IR) スペクトルの決定が要求されるようになった。それにとまなう進歩は大きかった。例えば二つの化合物の比較がより簡単に、より確実となった。ただ一片のデータの代りに、いわば25ものデータの体系(吸収帯の振動数と強度)が得られ、しかもその体系ははっきりと規定された一連の規則の範囲で矛盾がないものであった。しかしこれでも十分ではなかった。IR スペクトルは概して解釈が難かしく、化合物の純度に対する疑問を解いてはくれなかった。第2の問題はクロマトグラフィー chromatography, とくにガスクロマトグラフィー gas chromatography によって見事に解決された。ガスクロマトグラフィーによって、極少量の不純物も容易に検出できるようになった。構造決定の分野では核磁気共鳴 nuclear magnetic resonance (以下 NMR) の技術が導入され、現在この分野を支配している、質量分析法 mass spectrometry のような研究法はますます広く用いられるようになって来た。一方、X線解析法や電子線回折などの、歴史は古い新しい生命を大いに吹きこまれた方法もその位置を強めている。

状況が変わったのはデータがより多く集まり、その技術がより正確になった、というだけではない。予見できないような知識もあらわれたし、全く予期しなかった現象も観測されたこれらのことや、問題をより形式的・数学的に取扱おうという一般的傾向が、今日の立体化学の根底にある。しかし新しい話題に移る前に、きわめて精巧な現代的手法によって得られたとは言え、ある意味では一時代を画した結果について注目しておこう。

グリセルアルデヒドの配置に関連して、正の光学対掌体に対して、Fischer は任意に D 配置をわりあてた、と前に述べた(図9)。Fischer はどうしたら正しく選べるかを知らなかったし、また選んだ便法を証明することもできなかった。当時にはこの問題を解決できる実験もなかった。新しい形の実験によって、今日われわれがキラリティー chirality とよんでいるもの(すなわち右旋性か左旋性か)を、日常の右や左の知覚と対させる技術が要求された。

この関係が1951年以降はっきりしたのはオランダの科学者 Bijvoet の業績の賜である。X線の異常散乱を用いて、彼は正の酒石酸は図6に示した配置をもっていることを証明した。(+)酒石酸と(+)グリセルアルデヒドの配置の関係はすでに化学的に見出されていたので、後者が D-配置を持っていることが容易に確立された。

幸いにも Fischer は正しい選択をしていた。

第2章 原子と分子

今日では、新聞を読んだりテレビを見たりする人なら誰でも、原子 atom, 分子 molecule, 電子 electron といった言葉の意味はある程度知っている。近年の諸発見の重要性、およびこれらに払われた注目の大きさを考えると、これらを全く無視することは到底不可能である。しかし科学界においては、原子は1世紀半も前から議論の対象であった。実際 Leucippus と Democritus の古代原子論とはごく表面的に、僅かに名前だけで結ばれているにすぎない理論、すなわち物質の原子論を導入し、発達させたのは19世紀化学の最大の業績である。

われわれがふつう触ったり見たりするものは、通常、化学的見地から言えば、元素 element と化合物 compound の二つに分けることができる。元素は互いにすべて同一な原子からなり、化合物は異なる原子からなる。原子の集合体の最小のものは分子とよばれる。

さて、分子（化合物）にはきわめて多くの種類があるのに対して、原子の種類（元素）は比較的少なく、約100種である。原子ははっきりした法則に従って互いに結合するが、化学結合の本質（つまり原子価 valency）は、現代科学にとって最も興味ある、深遠な議論を引きおこした。

原子価を記号的に、それによって他の原子と結合できるきまった数の鉤であらわすことが多い。異なる化合物に存在する化学量論的、すなわち定量的関係は、たしかに鉤模型であらわし得る。しかし、これでは原子を互いに結びつける力、なぜ分子が特別の性質を持っているかについては何も教えてくれない。これらの問に対する最初の正しい答は約50年前（訳注 1913年の Bohr の理論）に与えられた。しかしその後発展した理論は、簡単には取扱い難い数学に基礎を多くおいているので、簡略化を試みると理論をゆがめてしまう。

原子および原子よりも小さい素粒子の現象は、日常語を用いて目で見えるようにすることはできない。これらの現象は、必ずしもその対応物を巨視的世界に持っている訳ではないので、これらに対するモデルは、あまり適当でないことも多い。

われわれの説明も近似的であり、もちろん原子物理学者や量子力学の専門家を満足させるものではない。ただ実際上の問題に対する若干のアイデアを提案し、種々の現象や分子構造の単純な説明を求めてみようというだけである。

元素の周期表から Bohr の原子まで

現代的な原子価理論の発展における里程碑の一つは、1869年に Mendeleev が提案した元素の周期表 periodic table である。その相対的な重さ（すなわち原子量）の順に並べてみると、元素の配列はきわめて特徴的な進み方を示す。二つの一番軽い元素、水素とヘリウムを別にすれば、（リチウム、ベリリウム、ホウ素、炭素、窒素、酸素、フッ素、ネオン）の系列では、化学的性質はめざましいが連続的な変化を示す。例えば、これらの元素のそれぞれが結合する水素原子の数は1（リチウム）から最大4（炭素）となり、ついで1（フッ素）に戻り、最後にゼロ（ネオン）となる。今日われわれが電気陰性度 electronegativity と呼んでいるもの——100年前は金属性または非金属性とよんでいた——もまた、連続的に変化し、リチウムからフッ素の順に規則的に増加する。

原子量がネオンの次の元素ナトリウムは、リチウムと極めてよく似ている。同様にマグネシウムはベリリウムによく似ている。これらの関係はアルミニウムとホウ素、ケイ素と炭素、リンと窒素、イオウと酸素、塩素とフッ素、アルゴンとネオンとの関係まで続く。これらの8個の元素からなる二つの周期の後に、18個の元素からなる、より複雑な周期が続くのが認められる。最後に32の元素からなる大きな周期が続く、いまの述べた86個の元素の後の場所を占める重い元素はさらに新しい周期をつくるが、これはまだかなり未完成である(図12)。

当時はまだ多くの元素が知られていないままであったことを考えれば、Mendeleev の天才はさらに輝かしいと言えよう。彼はそれらの場所を空にしておいただけではなく、未知の元素の性質のあるものを予言することができた。いわゆる遷移元素 transition element や希土類 lanthanide も、いくらか困難はあったが、周期表上にはめこまれた。

元素の周期表は若干の修正を受けたが、今日のものも基本的には昔のままである。この

原子番号	40	91.22	原子量*
記号	Zr	1.22	電気陰性度†
電子配置	[Kr] 4d ⁵ 5s ²	●	酸-塩基性‡
名前	ZIRCONIUM		
原子半径 (Å)	1.45		

* 炭素-12を基準とする。() は最も安定であるかあるいは最も普遍的な同位体を示す。

† () は推定値を示す。

‡ その族の代表的な酸化物について、○は酸化物が酸性であることを、●は酸化物が塩基性であることを示す。両性酸化物は◎で示してある。

●の大きさが相対的な強度を示している。

	IA				IIA																			
1	1	1.00797 H 1s HYDROGEN 0.37																						
2	3	6.939 Li [He] 2s LITHIUM 1.23	4	9.0122 Be [He] 2s BERYLLIUM 0.89																				
3	11	22.9898 Na [Ne] 3s SODIUM 1.57	12	24.312 Mg [Ne] 3s MAGNESIUM 1.36																				
4	19	39.102 K [Ar] 4s POTASSIUM 2.03	20	40.08 Ca [Ar] 4s CALCIUM 1.74	21	44.956 Sc [Ar] 3d ¹ 4s SCANDIUM 1.44	22	47.90 Ti [Ar] 3d ² 4s TITANIUM 1.32	23	50.942 V [Ar] 3d ³ 4s VANADIUM 1.22	24	51.996 Cr [Ar] 3d ⁵ 4s CHROMIUM 1.17	25	54.9380 Mn [Ar] 3d ⁵ 4s MANGANESE 1.17	26	55.847 Fe [Ar] 3d ⁶ 4s IRON 1.17	27	58.9332 Co [Ar] 3d ⁷ 4s COBALT 1.16						
5	37	85.47 Rb [Kr] 5s RUBIDIUM 2.16	38	87.62 Sr [Kr] 5s STRONTIUM 1.91	39	88.905 Y [Kr] 4d ¹ 5s YTTRIUM 1.62	40	91.22 Zr [Kr] 4d ⁵ 5s ZIRCONIUM 1.45	41	92.906 Nb [Kr] 4d ⁴ 5s NIObIUM 1.34	42	95.94 Mo [Kr] 4d ⁵ 5s MOLYBDENUM 1.29	43	(99) Tc [Kr] 4d ⁵ 5s TECHNETIUM —	44	101.07 Ru [Kr] 4d ⁷ 5s RUTHENIUM 1.24	45	102.905 Rh [Kr] 4d ⁸ 5s RHODIUM 1.25						
6	55	132.905 Cs [Xe] 6s CESIUM 2.35	56	137.34 Ba [Xe] 6s BARIUM 1.98	57	138.91 La* [Xe] 5d ¹ 6s LANTHANUM 1.69	72	178.49 Hf [Xe] 4f ¹⁴ 5d ² 6s HAFNIUM 1.44	73	180.948 Ta [Xe] 4f ¹⁴ 5d ³ 6s TANTALUM 1.34	74	183.85 W [Xe] 4f ¹⁴ 5d ⁴ 6s TUNGSTEN 1.30	75	186.2 Re [Xe] 4f ¹⁴ 5d ⁵ 6s RHENIUM 1.28	76	190.2 Os [Xe] 4f ¹⁴ 5d ⁶ 6s OSMIUM 1.26	77	192.2 Ir [Xe] 4f ¹⁴ 5d ⁷ 6s IRIDIUM 1.26						
7	87	(223) Fr [Ra] 7s FRANCIUM —	88	(226) Ra [Ra] 7s RADIUM —	89	(227) Ac† [Ra] 6d ¹ 7s ACTINIUM —																		

†ランタノイド

*アクチノイド

58	140.12 Ce [Xe] 4f ¹ 5d ¹ 6s CERIUM 1.65	59	140.907 Pr [Xe] 4f ³ 5d ¹ 6s PRASEODYMIUM 1.65	60	144.24 Nd [Xe] 4f ⁴ 5d ¹ 6s NEODYMIUM 1.64	61	(147) Pm [Xe] 4f ⁵ 5d ¹ 6s PROMETHEUM —	62	150.35 Sm [Xe] 4f ⁶ 5d ¹ 6s SAMARIUM 1.66
90	232.038 Th [Ra] 6d ² 7s THORIUM 1.65	91	(231) Pa [Ra] 5f ² 6d ¹ 7s PROTACTINIUM —	92	238.03 U [Ra] 5f ³ 6d ¹ 7s URANIUM 1.42	93	(237) Np [Ra] 5f ⁴ 6d ¹ 7s NEPTUNIUM —	94	(242) Pu [Ra] 5f ⁶ 6d ¹ 7s PLUTONIUM —

図12 現代的な元素の周期表。横列は周期を、縦列は族にあらわす。Aという文字がついている族はアルカリ金属からハロゲンまでの典型元素である。21—30, 39—48, 57—80および89以下の元素は遷移元素とよばれる。57—71番の

元素の周期表

										0	
										2	
										He	
										1s ² HELIUM 0.93	
			III A	IV A	V A	VIA	VII A				
			5	6	7	8	9	10			
			B	C	N	O	F	Ne			
			[He] 2s ² 2p ¹ BORON 0.80	[He] 2s ² 2p ² CARBON 0.77	[He] 2s ² 2p ³ NITROGEN 0.74	[He] 2s ² 2p ⁴ OXYGEN 0.74	[He] 2s ² 2p ⁵ FLUORINE 0.72	[He] 2s ² 2p ⁶ NEON 1.12			
			13	14	15	16	17	18			
			Al	Si	P	S	Cl	Ar			
			[Ne] 3s ² 3p ¹ ALUMINUM 1.25	[Ne] 3s ² 3p ² SILICON 1.17	[Ne] 3s ² 3p ³ PHOSPHORUS 1.10	[Ne] 3s ² 3p ⁴ SULFUR 1.04	[Ne] 3s ² 3p ⁵ CHLORINE 0.99	[Ne] 3s ² 3p ⁶ ARGON 1.54			
		IB	IIB								
28	29	30	31	32	33	34	35	36			
Ni	Cu	Zn	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr			
[Ar] 3d ⁸ 4s ² NICKEL 1.15	[Ar] 3d ¹⁰ 4s ¹ COPPER 1.17	[Ar] 3d ¹⁰ 4s ² ZINC 1.25	[Ar] 3d ¹⁰ 4s ² 4p ¹ GALLIUM 1.25	[Ar] 3d ¹⁰ 4s ² 4p ² GERMANIUM 1.22	[Ar] 3d ¹⁰ 4s ² 4p ³ ARSENIC 1.21	[Ar] 3d ¹⁰ 4s ² 4p ⁴ SELENIUM 1.17	[Ar] 3d ¹⁰ 4s ² 4p ⁵ BROMINE 1.14	[Ar] 3d ¹⁰ 4s ² 4p ⁶ KRYPTON 1.69			
46	47	48	49	50	51	52	53	54			
Pd	Ag	Cd	In	Sn	Sb	Te	I	Xe			
[Kr] 4d ¹⁰ 5s ² PALLADIUM 1.28	[Kr] 4d ¹⁰ 5s ¹ SILVER 1.34	[Kr] 4d ¹⁰ 5s ² CADMIUM 1.41	[Kr] 4d ¹⁰ 5s ² 5p ¹ INDIUM 1.50	[Kr] 4d ¹⁰ 5s ² 5p ² TIN 1.41	[Kr] 4d ¹⁰ 5s ² 5p ³ ANTIMONY 1.41	[Kr] 4d ¹⁰ 5s ² 5p ⁴ TELLURIUM 1.37	[Kr] 4d ¹⁰ 5s ² 5p ⁵ IODINE 1.33	[Kr] 4d ¹⁰ 5s ² 5p ⁶ XENON 1.90			
78	79	80	81	82	83	84	85	86			
Pt	Au	Hg	Tl	Pb	Bi	Po	At	Rn			
[Xe] 4f ¹⁴ 5d ⁹ 6s ¹ PLATINUM 1.29	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ¹ GOLD 1.34	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² MERCURY 1.44	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ¹ THALLIUM 1.55	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ² LEAD 1.54	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ³ BISMUTH 1.52	(210) [Xe] 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ⁴ POLONIUM 1.53	(210) [Xe] 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ⁵ ASTATINE -	(222) [Xe] 4f ¹⁴ 5d ¹⁰ 6s ² 6p ⁶ RADON -			

63	64	65	66	67	68	69	70	71			
Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu			
[Xe] 4f ⁷ 5d ⁰ 6s ² EUROPIUM 1.85	[Xe] 4f ⁷ 5d ¹ 6s ² GADOLINIUM 16.1	[Xe] 4f ⁹ 5d ⁰ 6s ² TERBIUM 1.59	[Xe] 4f ¹⁰ 5d ⁰ 6s ² DYSPROSIUM 1.59	[Xe] 4f ¹¹ 5d ⁰ 6s ² HOLMIUM 1.58	[Xe] 4f ¹² 5d ⁰ 6s ² ERBIUM 1.57	[Xe] 4f ¹³ 5d ⁰ 6s ² THULIUM 1.56	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ⁰ 6s ² YTTERBIUM 1.70	[Xe] 4f ¹⁴ 5d ⁰ 6s ² LUTETIUM 1.56			
95	96	97	98	99	100	101	102	103			
Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr			
[Rn] 5f ⁷ 6d ⁰ 7s ² AMERICIUM -	[Rn] 5f ⁸ 6d ⁰ 7s ² CURIUM -	[Rn] 5f ⁹ 6d ⁰ 7s ² BERKELIUM -	[Rn] 5f ¹⁰ 6d ⁰ 7s ² CALIFORNIUM -	[Rn] 5f ¹¹ 6d ⁰ 7s ² EINSTEINIUM -	[Rn] 5f ¹² 6d ⁰ 7s ² FERMIUM -	[Rn] 5f ¹³ 6d ⁰ 7s ² MENDELEVIUM -	(253) (1.2) [Rn] 5f ¹⁴ 6d ⁰ 7s ² NOBELIUM -	(257) (1.2) [Rn] 5f ¹⁴ 6d ⁰ 7s ² LAWRENCIUM -			

元素（ランタノイドまたは希土類）と、88番以下の元素アクチノイドは、周期表上、特別の位置を占めている。後者の大部分は核反応によって得られる人工元素からなる。

周期表がどのように基本的に重要な役割を，原子構造の現代的解釈において果たしたかを後で見ることにして。最も重要な観察の一つは原子番号 atomic number，あるいは周期表のなかである元素が占める位置の番号に関するものである。Morseley が研究した X線放出スペクトルは，この原子番号にきわめて重要な物理的意味を与えた。すなわち原子番号は原子内の陽子 proton 数および電子 electron 数に等しい。二，三の不規則性を別にすれば原子量に基いた配列と，原子番号に基いたものとは一致するが，第二のものの方がより一般的な妥当性と，より基本的な物理的意味をもっている。

放射能の発見は，原子構造の知識にさらに貢献するものであった。原子はもはや分割されることのない粒子ではなく，負電荷を帯びた電子に取りまかれた，ほとんどすべての質量と正電荷をもつ原子核からなっていることが見出された。しかし，原子核の構造の探求(核物理学の領域)は，われわれの目的には必ずしも一致しない。というのも，今日認められている実験的・理論的証拠によると，原子価と化学的性質の原因は，電子の領域にあることがはっきりしているからである。われわれは，電子の領域に話を限定して考えることにする。

原子に対する良く知られたモデルは太陽系である。核は太陽のように中心にあり，電子は惑星のようにその中心を円軌道ないし楕円軌道をえがいて回る。しかし古典力学の原理によると，軌道を回る電子はエネルギーを放出し，軌道の半径は連続的に減少し，人工衛星と同様，最後には原子核に落ち込むはずである。この推論は実験事実にはあわない。

この問題に対する答は，原子スペクトルの研究から得られた。多くの元素は高温に熱せられると特性的な光を放出し，そのスペクトルははっきりした線または色を示す。これらのはっきりした線は，光のエネルギーの放出または吸収は一定の波長でおこり，決して全領域およぶものではない。この間，Max Planck はエネルギーの不可分の単位としての量子 quantum の存在を唱え，有名な式 $\Delta E = h\nu$ ，すなわちいわゆる Planck 定数によって放射エネルギーをその振動数 ν と関連づけた。この理論に基いて，スペクトルにみられる輝線の存在は，量子化 quantized されたエネルギーの交換の結果であると説明された。原子や電子は，ある遷移 transition，一つのエネルギー準位から別のエネルギー準位への移動しか許されず，遷移に際して，決った量のエネルギーを吸収・放出する。

1913年 Niels Bohr は，上記の考察その他に基いた原子のモデルを提案した。Bohr の核モデルでは，きわめて小さな中心核は正電荷を帯び，原子番号に等しいだけの陽子と，陽子および中性子 neutron (陽子とほぼ同じ質量をもっているが，電荷はおびていない)

の数にはほぼ等しい質量をもっている。電子の数は陽子のそれに等しく、エネルギーを吸収することも、放出することもなく、外側の軌道をまわっている。各軌道は量子化され、主量子数 principal quantum number とよばれる、1, 2, 3, …などの整数で規定されている。ある軌道内の電子のもつエネルギーは、対応する量子数の平方根の逆数に比例する。一つの軌道から他の軌道への電子の移動（励起または減衰）は、スペクトル中のはっきり決まった振動数に対応するエネルギー変化をひきおこす。このようにして Bohr は水素の理論スペクトルを計算でき、それは実験的に得られたものとよい一致を示した。

もっと重い原子でのエネルギー変化や磁場による若干の分光学的現象などから、Bohr モデルには若干の欠陥があることがわかったが、方位 azimuthal, 磁気 magnetic, スピン spin 量子数の三つの新しい量子数の導入によって、Bohr モデルで種々の元素のスペクトルを説明できるようになった。しかし原子価理論を論ずるためには、物質の基本的性質をさらに考察する必要がある。次節はこれについて述べることにしよう。

電子：波か粒子か？

古典力学で最も魅力的な問題の一つは光の本性に関するものである。光は照射されている物体にもものすごい速度で殺到する粒子からなるのか、それとも海の波のように空間（一時はエーテルとよばれた）を伝播するものなのだろうか？

光学現象の大部分はどちらの理論でも説明できる。しかし、若干の実験は、波動理論によってのみ説明できるようである。19世紀の間に波動説は次第に有利となり、まれに見る優美さをもつ Maxwell の式がそれに数学的基礎を与えた。しかし19世紀末に、エネルギーは連続量としてではなく、一定の、不連続の量 (Planck の量子) として移送される、という発見は、対抗する粒子説に新しい力を与えた。今日では、波動説も粒子説も同一の現実の二つの側面であり、必要に応じて、原理を損なうことなく、一方から他方に切り換えることもできる、と考えられている。

これらの議論はわれわれの基本的問題にはあまり関係がないようにみえるけれども、科学がつくり上げた原子に対するモデルを、もう一度ひっくり返してしまったということがあるため、ここで述べておかない訳にはいかないのである。1924年に Louis de Broglie は、もし波と粒子が光と光学現象の二つの面——二つの同等な表現——であるのなら、物質、したがって原子や電子に対しても同じような二重の説明が可能なのではないか、とい

う真に革命的な考えを提案した。これは決して秘儀的な理論ではない。今日電子顕微鏡や電子線回折装置が常用され、これらによって電子の波動的性質が化学的・生物学的研究に利用されているのである。

しかしこういった実験的な面以上に、de Broglieの考え方は原子構造の研究に決定的な重要性をもった。原子や電子を波として解釈できるとすると、波を扱う標準的な数学的方法をこの問題に適用できる。今日波動ないし量子力学の父とみなされているオーストリアの Erwin Schrödinger はこの方法を開発した。

この考え方を音楽と比べてみて理解の助けとしてみよう。バイオリンを弓で弾くと振動がおこり、ある楽音、例えばハの音に対応する音を発する。しかしバイオリンの音がとくに快よく感じられ、またオーボエやフルートの音と違うのはなぜだろうか？ それは音色、すなわち振動の質に依存する共鳴感である。実際楽音は一つの波として簡単にあらわせるほど単純なものではなく、基本音とその和音と結合したものである。基本音の他に1オクターブ高いハやトの音などを含んでいる。和音は基本音の振動数の正確に整数倍の振動数のもの、つまり2倍、3倍のものを含んでいる。言い換えればバイオリンの弦の波の方程式の解は、ある量の整数倍に対してのみ物理的意味をもつ(図13)。

もし弦のかわりに2次元の薄板、例えばオーケストラのドラムかシンバルを振動させるときは、2次元の波動方程式が必要になる。適当な方法によって、薄板の波動方程式の種の解、すなわち、振動のモードを目でみるようにすることができる(図14)。

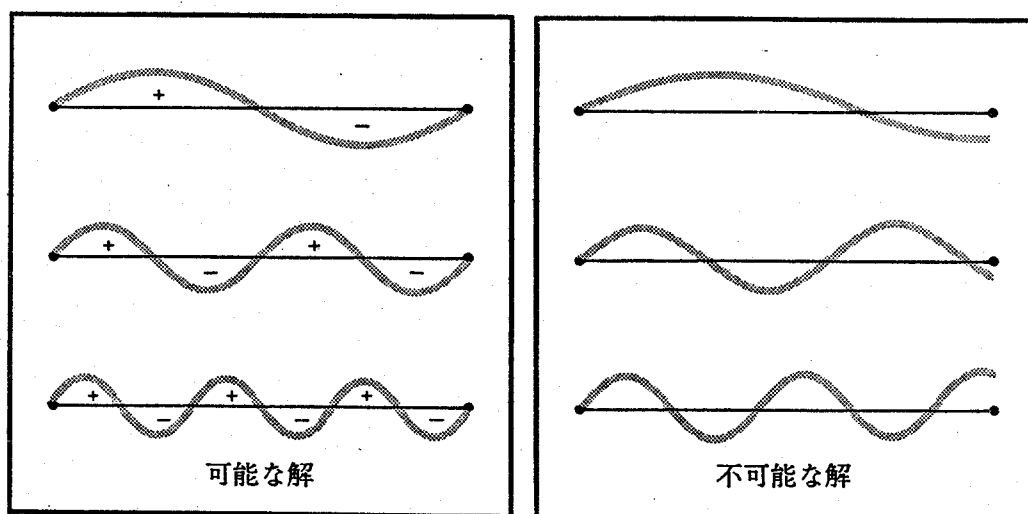


図13 バイオリンの弦の振動の波長は、弦の長さの整数分の1 (1, 1/2, 1/3, 1/4 等々)。これ以外の振動数では節が端以外のところに来るので存在しない(節とは振動の振幅がゼロのところ)。すべての点において振動の符号——正か負か——を定めることができる。

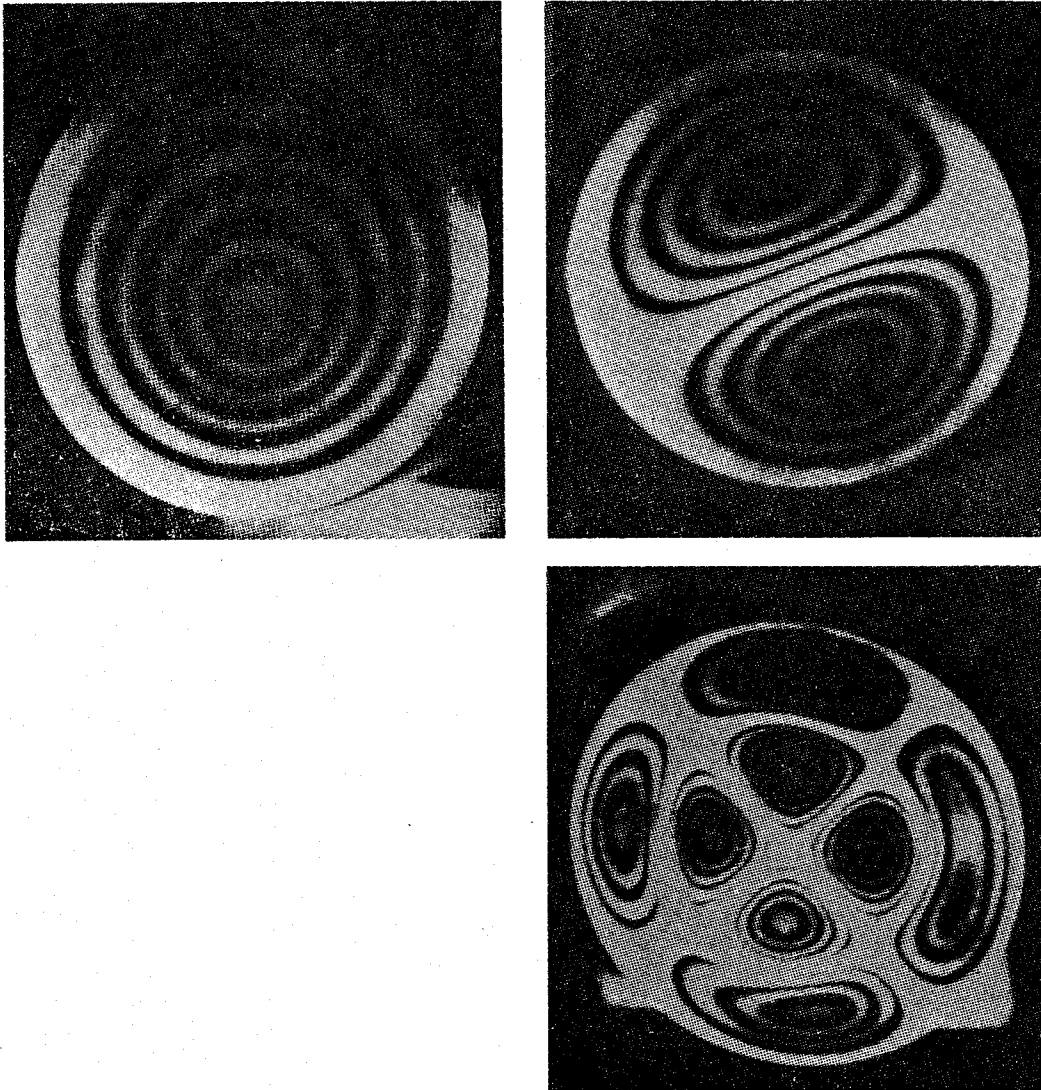


図14 定常波の三つの例。これらの図は Chladri 図とも呼ばれるが、2次元の波動方程式の解をあらわしている。

水素原子の運動を記述した Schrödinger 方程式は、形式的には今述べた音波に対する方程式と同じであり、また同様に、ある限定された解をもつ。それらにエネルギーに対する値を導入することによって、互いに正確に関連づけられた一連の整数が得られる。波動として全く数学的に処理することによって、分光学的現象を説明するのに必要な数値が得られる。この数値は依然として古い Bohr の理論に用いられた名前をもっている。 n は主量子数で $1, 2, 3, \dots$ の値を持ちうる。 l は方位量子数で、その値は $0, 1, 2, \dots, n-1$ である。 m は磁気量子数でその値は $m=0, \pm 1, \pm 2, \dots, \pm 3, \dots, \pm l$ である。最後に $+\frac{1}{2}$ か $-\frac{1}{2}$ の値しかとれないスピン量子数 m_s がある。この量子数は面白い問題で決定的役割を果たしたにもかかわらず、遅れて量子力学に導入された。

三つの量子数 (n, l, m) で規定された Schrödinger 波動方程式の各解はオービタル

orbital* とよばれる。とくに $n=1, l=0, m=0$ として得られる解は、水素原子の最も安定なオービタルをあらす、計算によるとこのオービタルと Bohr 原子の軌道とは正確に対応する。また量子力学的に取扱うと、原子物理学のもう一つの公理、Heisenberg の不確定性原理 uncertainty principle ともよく一致する結果が得られる。

音楽の例に戻ることにしよう。バイオリンの発する音の強さは、弦を振動させた力によって決まる。音の強度は振動の振幅より、正確に言えば振幅の平方に比例する。この関係は光学現象にも成立する。ただしこの場合には、波動説から粒子説に切り換えるとき、強度の概念は粒子の密度によってあらわされることになる。光線の強度は、その電磁場の振動の振幅が大きければ大きいほど強いといえるが、目的物に衝突する粒子(光子=photon)の数が多いほど強いといっても同じである。これらの考え方をわれわれの問題に適用してみよう。

オービタルは電子に対する波動方程式の解を与える数学的表現であり、通常ギリシャ文字 Ψ であらわす。空間中のある点での Ψ の値 (Ψ^2 といったほうがよい) は、この点での電荷密度 charge density に関する。電荷密度は典型的に統計的な概念であり、きわめて多くの事例に関連している。ただ一つの目標、すなわちただ一つの電子を観察しなければならないから、電荷密度は、確率を含むような表現で置き換える必要がある。

Ψ^2 は、空間のある点で電子を見出す確率をあらわすものと定義する。この確率の大きさおよびその値が最大となる場所は、やがてわかるように量子数に応じて変化する。

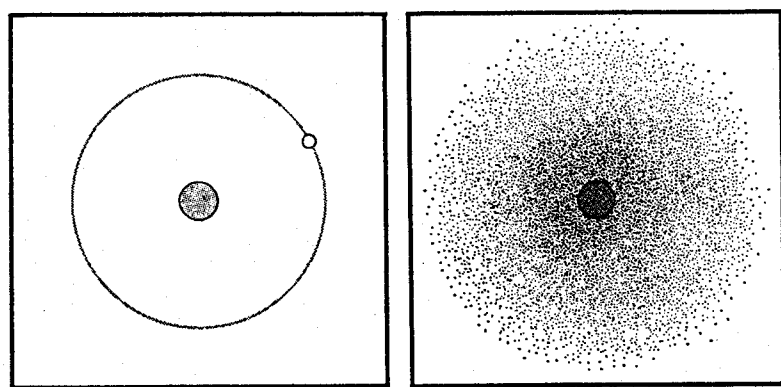


図15 Bohr の理論によると、基底状態における水素原子の電子は 0.053nm の固定した半径で回っている。量子力学によると、言うことのできるの、分子からある距離のところに電子が存在する確率だけである。この確率は Bohr の軌道半径に等しい点で最大となり、これより遠い点や近い点では確率は低下する。

* (訳注) orbital はしばしば軌道と訳されるが、人工衛星の軌道 orbit の様なものではなく、一つの数式であるから、訳するならば軌道関数とすべきであろう。

さしあたって、理論の確率的性格をはっきりさせることに努めよう。Bohrの軌道とSchrödingerのオービタルには多くの類似点がある。しかしBohrの説では電子は軌道上にはっきりと見出されるのに対して、Schrödingerの説では、軌道から遠いところにおいても、ある程度の存在確率をもつ(図15)。より正確に言うと、軌道内の電子の位置をわれわれは正確に決めることは出来ないのであり、確率的に述べることができるだけである。この点で量子力学的な方法は、電子を観察する際のわれわれの能力には本質的な限界があることを明示したHeisenbergの不確定性原理に一致している。

オービタルと元素の体系

どうやらさらに新しい記号を導入せざるを得ないようである。正確な用語を用いたほうが、一般性を犠牲にすることなく、早く話を進めることができそうである。

オービタルに対して用いられている命名法は、量子数 n と l によって決まる一つの数字と一つの文字からなる。数字のほうは $n(1, 2, 3, \dots)$ に対応するのに対して、文字は l を示し、 $l=0$ のとき s 、 $l=1$ のとき p 、 $l=2$ のとき d 、 $l=3$ のとき f となる。1sオービタルでは $n=1$ 、 $l=0$ である。上記の選択律から、ただ1個の s (m は0のみ許される)。3個の p ($m=-1, 0, +1$)、5個の d ($m=-2, -1, 0, +1, +2$)、7個の f ($m=-3, -2, -1, 0, +1, +2, +3$)があることがわかる。 $n=1$ に対しては、ただ一つのオービタル、すなわち1sのみが可能である。 $n=2$ に対しては、2s一つと2p三つで合計4個、 $n=3$ に対しては9個(3s, 三つの3p, 五つの5d)、 $n=4$ では16個(4s, 三つの4p, 五つの4d, 七つの4f)である(表II)。

s オービタルは球形である。対応する電子雲の形もまた球形であり、電子を発見する確率もまた核からの距離が大きくなるにつれて減少する。この種の分布の型や大きさを目で見てわかるように示すため、ほとんどすべて(90~95%)の電荷を含むような空間領域をつつむような表面を用いる(図13)。

p オービタルは原子核のところで互いに接している二つのローブlobeからなり、オービタル自身は三つの直交軸に沿って配向し、その配向の方向に従って p_x, p_y, p_z と呼ばれる。 d オービタルはもっと複雑な形をしている(図16)。このオービタルの形は平面板の振動をあらわすChladni図によく似ているのはおもしろい(図14)。

線型波についてすでに学んだように(図13)、波動関数は正とも負ともなり得るし、また

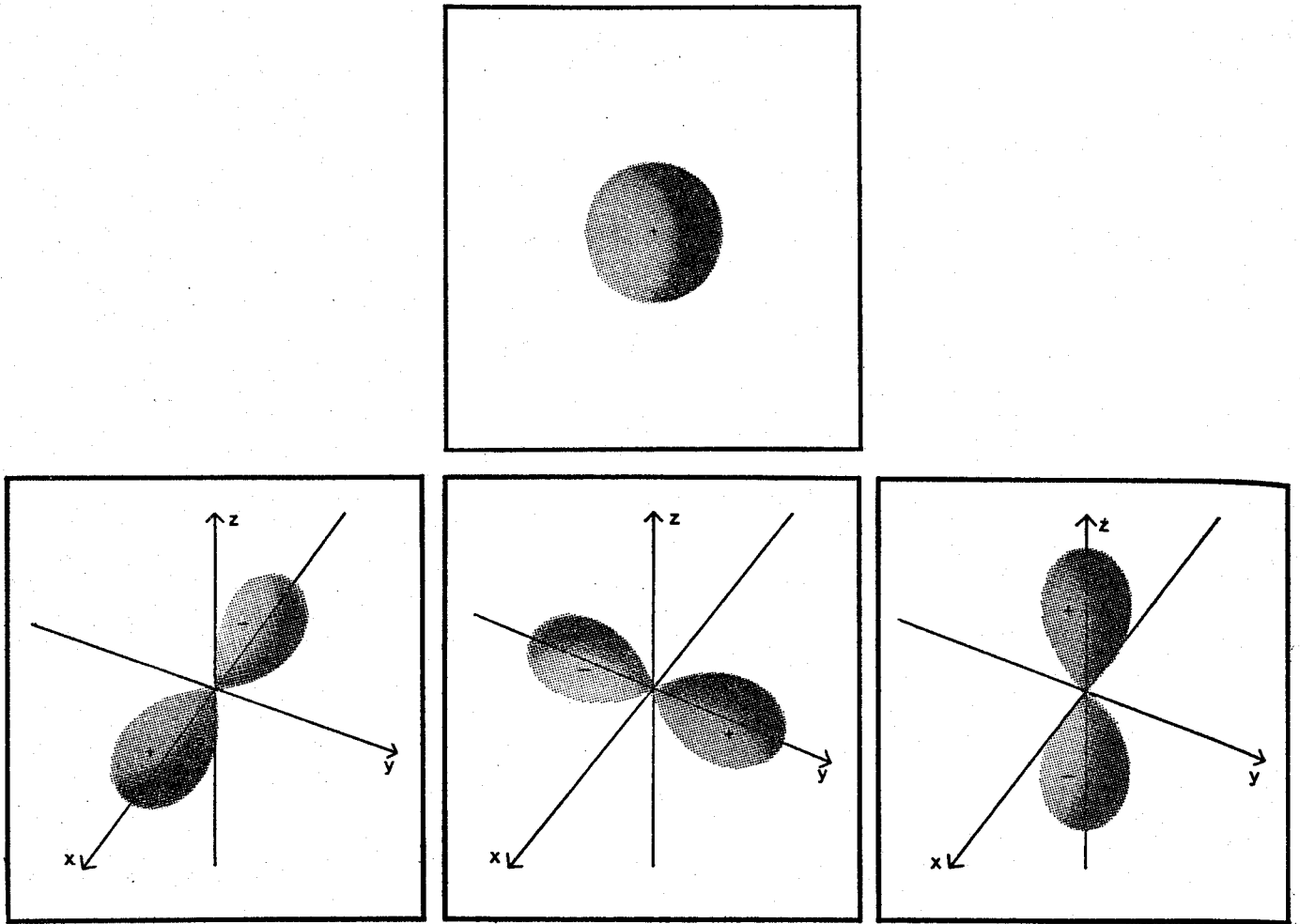
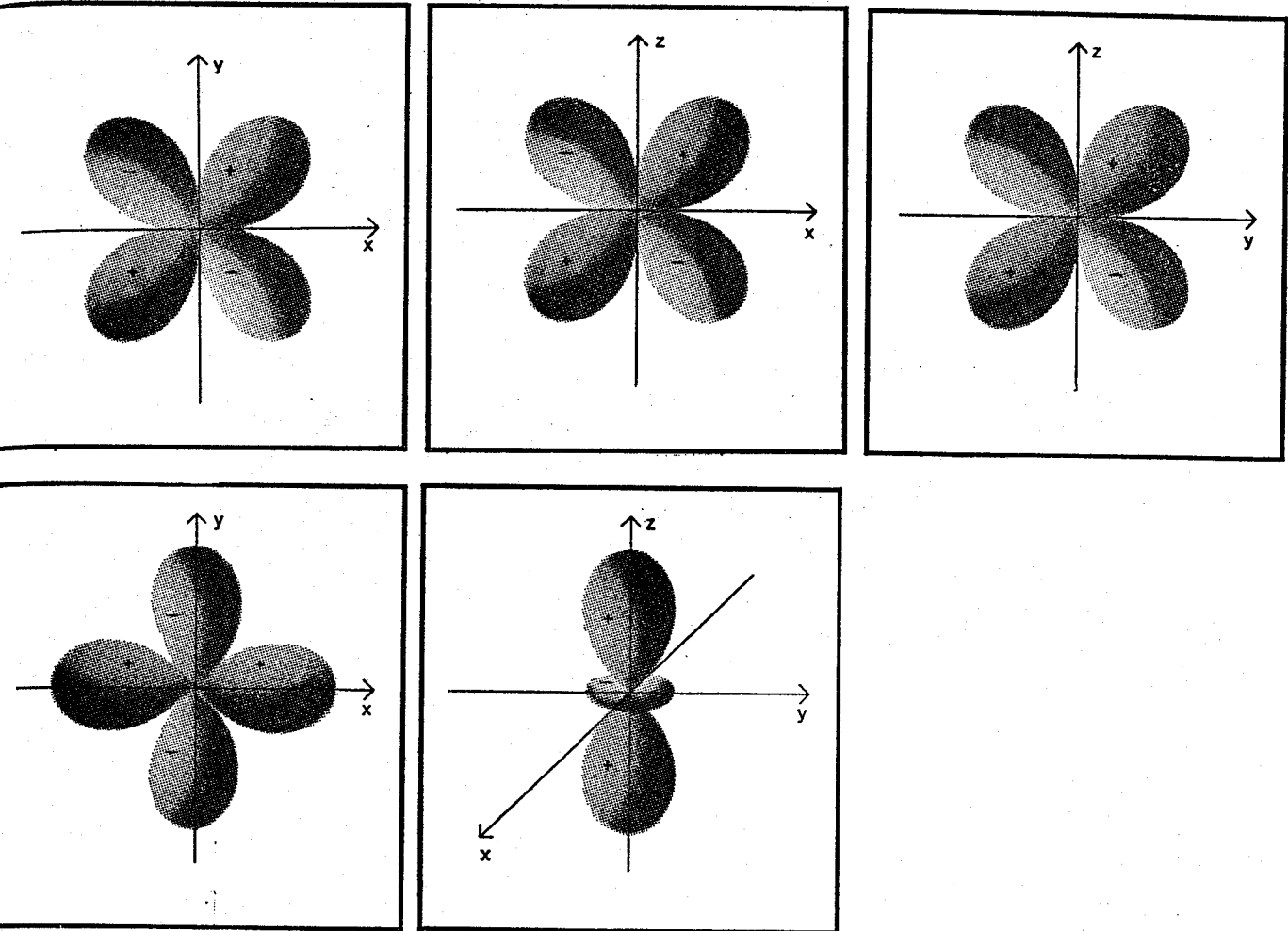


図16 s オービタルは全電荷の90~95%を含むような球であらわされる。互いに垂直な三
る空間的配向を持ち、4個のローブをもつ形をもつ。第5番目のものはもっと複雑で

表II 量子数とオービタル型との関係

量子数			オービタル	
主	方位	磁気	名前	数
1	0	0	1s	1
2	0	0	2s	1
2	1	-1, 0, +1	2p	3
3	0	0	3s	1
3	1	-1, 0, +1	3p	3
3	2	-2, -1, 0, +1, +2	3d	5
4	0	0	4s	1
4	1	-1, 0, +1	4p	3
4	2	-2, -1, 0, +1, +2	4d	5
4	3	-3, -2, -1, 0, +1, +2, +3	4f	7



の p オービタルは、二つのローブであらわされる。 d オービタルのうち四つは異なる。 オービタルの符号も示してある。

一つのオービタルの中で符号が変わることもあり得る。 s オービタルはすべての点で正の値をとるが、 p と d オービタルのローブは正負の符号を変える(図16)。

各オービタルには最大2個の電子しか入れない。 これはもう一つの基本原理である Pauli の排他原理 exclusion principle に基づく、その一般的表現は“一つの原子(または互いに作用している系)の中で四つの量子数が等しいような二個の電子は存在し得ない” というものである。 一つのオービタルは三つの量子数で規定されるから、電子が $+\frac{1}{2}$ のスピンをとるか $-\frac{1}{2}$ かの二つしか変化があり得ない。 従って n のそれぞれの値に対して存在し得るオービタルの数——これは 1, 4, 9, 16, であつたが——を二倍した 2, 8, 18, 32 がこれらのオービタルを占める電子の数になる。 これらの数は元素の周期表での繰返しの数であつたことを想起せよ (p.23)。 これが説明の鍵となる。

さて話を続ける前に、問題のエネルギー的側面をもう少しはっきりさせておこう。 ある

オービタルのエネルギーは、第1には主量子数 n の、第2には l の関数であり、各オービタル間のエネルギー差は、 n の増加につれて減少する。また各電子殻 shell すなわち異なる量子数 n で区別されるオービタルの間にははっきりした境界はない。3d オービタルのエネルギーは 4s のそれに近く、4f のエネルギーは 6s のそれに近い。異なるオービタル間のエネルギー差を図17に示した。

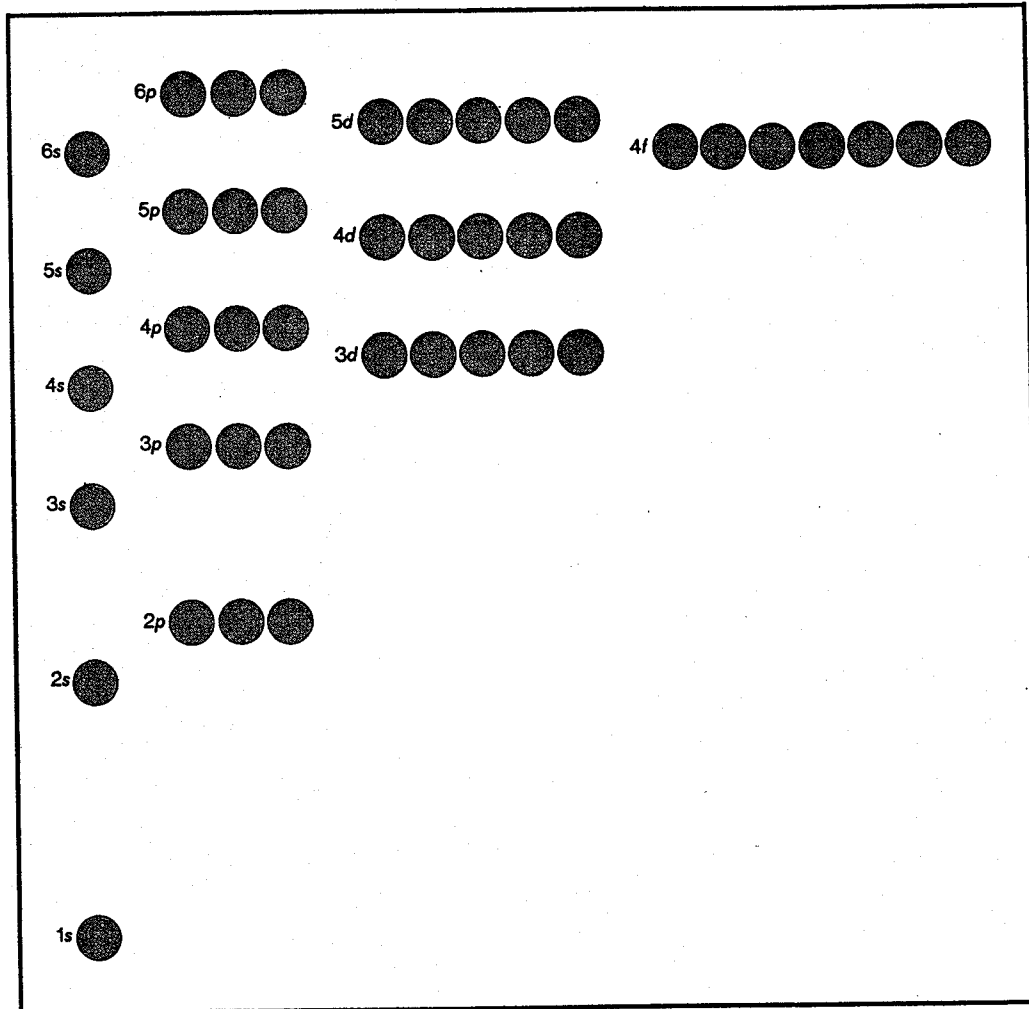


図17 種々の原子オービタルの近似的なエネルギー準位を示した。下から上に、最も安定な(1s)オービタルから、より高エネルギーのものへと配列されている。異なるオービタル準位の間隔はエネルギーの増加につれて減少して行く。

例えていえばオービタルの数に等しいだけの棚のある本箱を考えてみるとよい。この本箱に種々の元素のもつ電子を並べてみよう。まず一番底、すなわち最も強く核に引きつけられている電子からはじめることにすると、Mendeleevが実験的に見出した順序は、核のまわりの電子の配列、いわゆる原子の電子配置 electronic configuration にその起源があることがわかる。

水素はただ1個の電子を持つだけだから問題はない。基底（最底エネルギー）状態 ground state では電子は $1s$ オービタルに入る。ヘリウムは2個の電子をもつから、Pauli の禁則をみたすように、その二つの電子を同じオービタル内ではあるが、一方のスピンが $+\frac{1}{2}$ 、他方のスピンが $-\frac{1}{2}$ と逆平行スピンを持つように配置する。3個の電子を持つリチウムの電子配置 $1s^2 2s^1$ (1 エス 2, 2 エス 1 と読む, $1s$ に2個, $2s$ に1個の電子があることを意味する)。以下ベリリウム $1s^2 2s^2$; ホウ素 $1s^2 2s^2 2p^1$; 炭素 $1s^2 2s^2 2p^2$ と続き、ネオン $1s^2 2s^2 2p^6$ に至る。ナトリウムは $Ne 3s^1$ (すなわちネオンにもう1個の電子) の電子配置を持ち、リチウム ($He 2s^1$) と同じである。この二つの元素の化学的性質の同一性がこれで容易に説明できる。

これを次の一般則にまとめることができる。“元素の化学的性質はその外側の電子配置、すなわち、いわゆる原子価殻 valence shell に存在する電子の数によって決まる”。例えば、特別の安定性をもつ一連の希ガス noble gas——ネオン、アルゴン、クリプトン、キセノン、ラドン——は最外殻 $ns^2 np^6$ の電子配置である（この系列の最初の元素ヘリウムでは、最外殻に p オービタルがないため、 $1s^2$ の配置をもつ）。リチウム、ナトリウム、カリウム、ルビジウム、セシウムからなるアルカリ金属の系列では、 ns^1 の配置、すなわち一番手近かな希ガスよりも1個だけ電子が多い。またフッ素、塩素、臭素、ヨウ素からなるハロゲン系列の配置は $ns^2 np^5$ である。

例えばスカンジウム、チタン、バナジウム、クロム、マンガン、鉄、コバルト、ニッケル、銅、亜鉛は遷移元素の一連であるが、これは d オービタルを順次埋めていく過程（最大10電子）、希土類は f オービタルを埋める（最大14個の電子）過程に対応する。

表Ⅲに示した元素の電子配置をすでに示した周期表（図12）とよく比べるとよい。化学的性質と電子構造との対応は完全無欠である。この関係の発見は、現代科学での最大の発見の一つである。

電子の性質としての原子価

原子構造が上述のように説明されるようになる以前に、化学者は化学結合の電氣的（ないし電子的）性質をはっきり理解していた。電流によって水がその成分である水素と酸素に分解されること、化学反応によって電池から直接電流を取り出せることなどが、このはっきりした証拠であった。非量子論的な原子像、すなわち核と電子からなる太陽系モデル

表III 元素 にお け

元素	原子番号	各副殻内の電子数																	
		1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p	4d	4f	5s	5p	5d	5f	6s	6p	6d	7s
Cs	55	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	6						
Ba	56	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	6						
La	57	2	2	6	2	6	10	2	6	10		2	6	1					
Ce	58	2	2	6	2	6	10	2	6	10	2	2	6						
Pr	59	2	2	6	2	6	10	2	6	10	3	2	6						
Nd	60	2	2	6	2	6	10	2	6	10	4	2	6						
Pm	61	2	2	6	2	6	10	2	6	10	5	2	6						
Sm	62	2	2	6	2	6	10	2	6	10	6	2	6						
Eu	63	2	2	6	2	6	10	2	6	10	7	2	6						
Gd	64	2	2	6	2	6	10	2	6	10	7	2	6	1					
Tb	65	2	2	6	2	6	10	2	6	10	9	2	6						
Dy	66	2	2	6	2	6	10	2	6	10	10	2	6						
Ho	67	2	2	6	2	6	10	2	6	10	11	2	6						
Er	68	2	2	6	2	6	10	2	6	10	12	2	6						
Tm	69	2	2	6	2	6	10	2	6	10	13	2	6						
Yb	70	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6						
Lu	71	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	1					
Hf	72	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	2					
Ta	73	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	3					
W	74	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	4					
Re	75	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	5					
Os	76	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	6					
Ir	77	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	9					
Pt	78	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	9				1	
Au	79	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10				1	
Hg	80	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10				2	
Tl	81	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10				2	1
Pb	82	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10				2	2
Bi	83	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10				2	3
Po	84	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10				2	4
At	85	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10				2	5
Rn	86	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10				2	6
Fr	87	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10				2	6
Ra	88	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10				2	6
Ac	89	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10				2	6
Th	90	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10				2	6
Pa	91	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	2			2	6
U	92	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	3			2	6
Np	93	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	5			2	6
Pu	94	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	6			2	6
Am	95	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	7			2	6
Cm	96	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	7			2	6
Bk	97	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	8			2	6
Cf	98	2	2	6	2	6	10	2	6	10	14	2	6	10	10			2	6

ランタノイド
第3遷移元素
32

アクチノイド
第4遷移元素

* 元素の周期表はこのような電子配置で説明される。典型元素の一列は、外殻のsおよびpオービタルを順次埋めていく過程であらわされる。遷移元素はdオービタルを、ランタノイドとアクチノイドはfオービタルを埋めていく過程である。基底状態では電子は二、三の選択律に従って最低エネルギーの準位に配置される。若干の異常が認められるが、これは2次的な重要性しかもたない要素のためであり、この解釈の意義を減じるものではない。

る 電 子 配 置

元素	原子番号	各副殻内の電子数																	
		1s	2s	2p	3s	3p	3d	4s	4p	4d	4f	5s	5p	5d	5f	6s	6p	6d	7s
H	1	1																	
He	2	2																	2
Li	3	2	1																
Be	4	2	2																
B	5	2	2	1															
C	6	2	2	2															
N	7	2	2	2	3														8
O	8	2	2	4															
F	9	2	2	5															
Ne	10	2	2	6															
Na	11	2	2	6	1														
Mg	12	2	2	6	2														
Al	13	2	2	6	2	1													
Si	14	2	2	6	2	2													
P	15	2	2	6	2	3													8
S	16	2	2	6	2	4													
Cl	17	2	2	6	2	5													
Ar	18	2	2	6	2	6													
K	19	2	2	6	2	6		1											
Ca	20	2	2	6	2	6		2											
Sc	21	2	2	6	2	6	1	2											
Ti	22	2	2	6	2	6	2	2											
V	23	2	2	6	2	6	3	2											
Cr	24	2	2	6	2	6	5	1											
Mn	25	2	2	6	2	6	5	2											
Fe	26	2	2	6	2	6	6	2											
Co	27	2	2	6	2	6	7	2											
Ni	28	2	2	6	2	6	8	2											
Cu	29	2	2	6	2	6	10	1											
Zn	30	2	2	6	2	6	10	2											18
Ga	31	2	2	6	2	6	10	2	1										
Ge	32	2	2	6	2	6	10	2	2										
As	33	2	2	6	2	6	10	2	3										
Se	34	2	2	6	2	6	10	2	4										
Br	35	2	2	6	2	6	10	2	5										
Kr	36	2	2	6	2	6	10	2	6										
Rb	37	2	2	6	2	6	10	2	6		1								
Sr	38	2	2	6	2	6	10	2	6		2								
Y	39	2	2	6	2	6	10	2	6	1	2								
Zr	40	2	2	6	2	6	10	2	6	2	2								
Nb	41	2	2	6	2	6	10	2	6	4	1								
Mo	42	2	2	6	2	6	10	2	6	5	1								
Tc	43	2	2	6	2	6	10	2	6	6	1								
Ru	44	2	2	6	2	6	10	2	6	7	1								
Rh	45	2	2	6	2	6	10	2	6	8	1								
Pd	46	2	2	6	2	6	10	2	6	10									
Ag	47	2	2	6	2	6	10	2	6	10	1								
Cd	48	2	2	6	2	6	10	2	6	10	2								
In	49	2	2	6	2	6	10	2	6	10	2	1							
Sn	50	2	2	6	2	6	10	2	6	10	2	2							
Sb	51	2	2	6	2	6	10	2	6	10	2	3							
Te	52	2	2	6	2	6	10	2	6	10	2	4							
I	53	2	2	6	2	6	10	2	6	10	2	5							
Xe	54	2	2	6	2	6	10	2	6	10	2	6							

第1遷移元素

第2遷移元素

を用いて、化学結合の種々の面に対する取扱いが今世紀のはじめの20年間に工夫された。その精髓は Lewis と Langmuir の理論にまとめられた。

まず、化学結合には二つの基本型のあることがはっきり示された。イオン結合 ionic bond と共有結合 covalent bond である。前者は多くの固体の塩においてみられる。食塩 NaCl は典型的な一例である。

周期表において塩素とナトリウムはそれぞれ、特別に安定な電子配置をもつ希ガスの直前および直後の元素である。従ってナトリウムが電子を1個失ない、塩素がそれを獲得するような過程が起るのは、おおいにありそうである。こうなると、どちらの元素も希ガスの電子構造を持つが、ただし核の正電荷と電子の負電荷のつり合いは失なわれる。ナトリウム原子は正電荷を得て陽イオンないしカチオン cation (Na^+) になり、塩素は陰イオンないしアニオン anion (Cl^-) になる。

結晶状態では、二種の原子は異なる電荷をもつため互いに静電的に引き合ってきてわめて安定な系をつくる。しかし水が存在すると塩は溶け、二種のイオンは溶液内を自由に動き

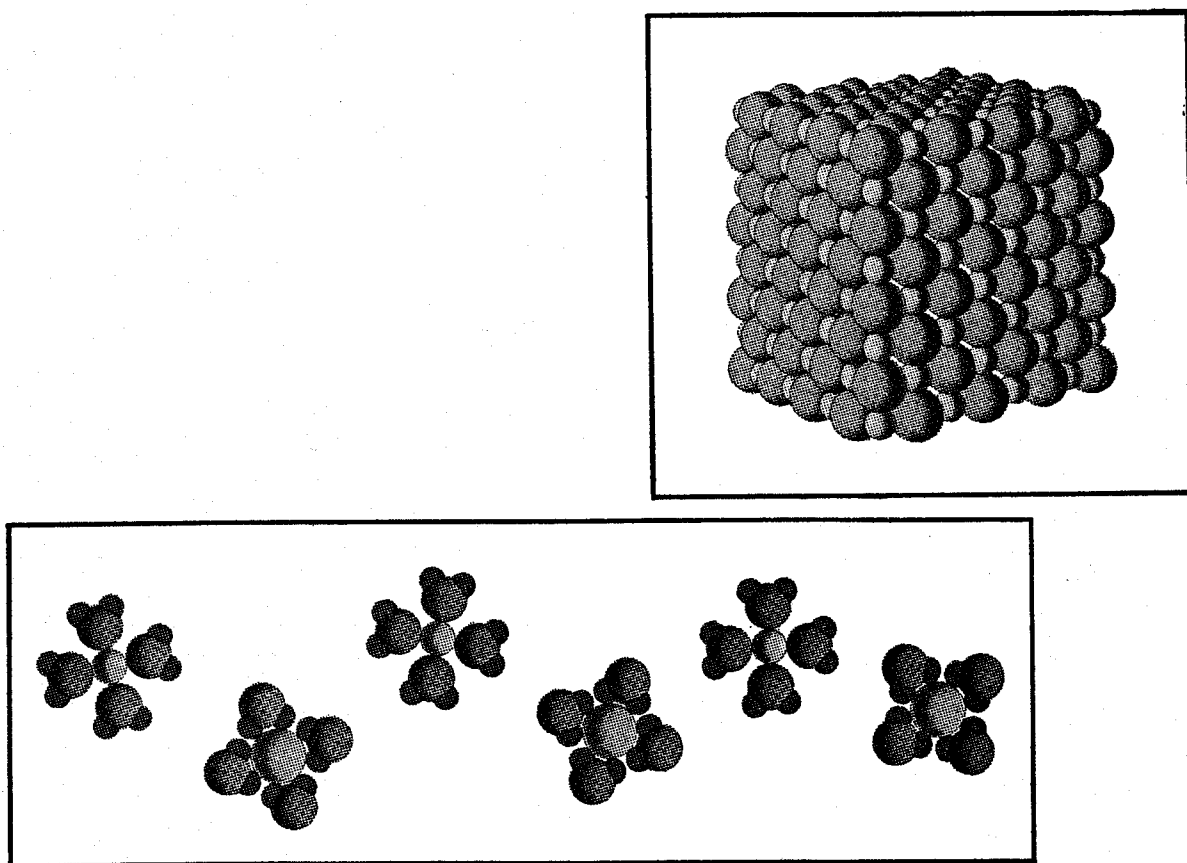


図18 食塩、すなわち塩化ナトリウム NaCl の結晶構造は、 Na^+ イオンと Cl^- イオンが交互に並んでいるのが特徴である。各イオンは静電引力で束ねられている。塩化ナトリウムを水に溶かすと、水分子がイオンを水和し、その結果、反対電荷間の相互作用は著るしく減じられる。

まわる。溶液では結晶がバラバラになり、イオン結合が消失するのは水の働きの典型的一例であり、水の分子は二つのイオンのまわりに群がり、イオンの電荷をそのきわめて大きい質量と体積によって分散させてしまう(図18)。

解釈がはるかに困難だったのは——今でも依然としてそうなのだが——共有結合である。共有結合は、同一原子間に形成されることもあり、有機物、無機物を通して多くの化合物にみとめられる。1916年 Lewis は価値ある提案をした。彼は、共有結合は、二つの原子によって1対の電子が共有されることだ、と述べた。例えば原子価殻に7個の電子をもつ二つの塩素原子が、1個ずつ電子を持ち寄ってそれを共有すると、電気的中性を失なうことなくアルゴンの電子配置を得るに至る(図19)。共有結合は異なる原子間にもおこり得るし、1対ではなく2対ないし3対の電子を共有して二重結合、三重結合をつくることもある。

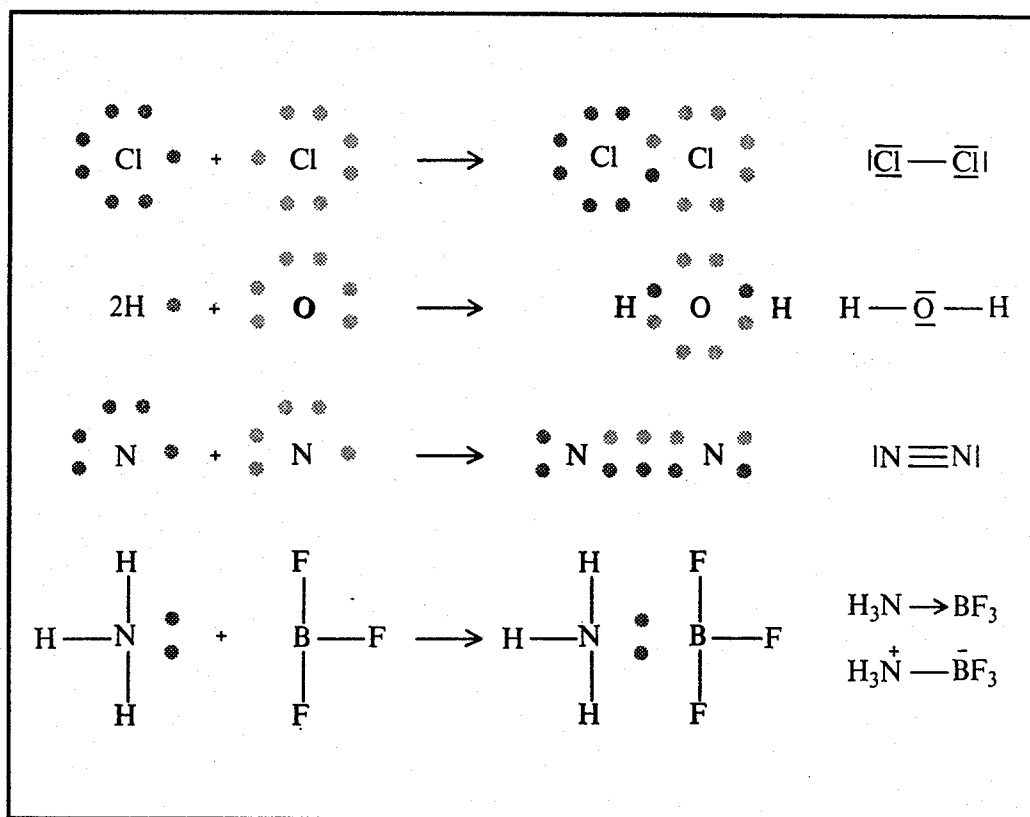


図19 Lewis と Langmuir の理論による共有結合分子の例。わかりやすくするため、異なる原子に属する電子を塗りわけた。右側のものがふだん用いられている式である。各線は電子2個をあらわす。共有結合は、2個の原子によって共有される1対またはそれ以上の電子によってつくられる(塩素 Cl₂、水 H₂O、窒素 N₂ などに見られる)。アンモニアと三フッ化ホウ素との間の付加化合物では、二つの電子はともに窒素から来るので配位結合である。配位結合は矢印であらわしたり、電子を与える原子、受けとる原子にそれぞれ + と - をつけた線であらわす。

共有結合の特別な型は、共有される1対の電子が、とくに電子に富んだ一つの原子から与えられる配位結合 coordination または dative bond である。この場合は分子内で電荷の分離があるので、共有結合に静電的な要素が重なる。電子を与えた原子はやや正電荷を帯び、受取ったほうはやや負電荷を帯びる。この電荷分離のため“半極性結合” semi-polar bond といわれることもある。

Lewis-Langmuir の理論によると、電子がイオン結合または共有結合をつくることを支配している要因は、とくに安定な電子の配列 (ns^2np^0) すなわち希ガスの電子配置になろうという傾向である。この事実の一つの言いあらわし方は、オクテット則 octet rule すなわち“各原子はその原子殻に8個の電子をもつときに最も安定”である。今日ではこの規則に例外のあることもわかっているが、オクテット則で構造化学のかなりの部分、例えば(フッ素までの)軽い元素や、ほとんどすべての有機化合物が合理的に説明できる。

Lewis-Langmuir 理論の大きな業績の一つは、結合をあらわすのに用いている記号、単結合には棒1本、二重結合には2本、三重結合は3本、を導入し、またその一つ一つの棒が2個の電子に対応する、という物理的意味を与えたことだろう。しかし、これらの形式を完成させるためには、分子内で他の原子と共有されていない。また、分子の形や反応性をきめるのにきわめて重要な役割りを果している電子対、非共有電子対 lone pair をも示す必要がある(図19)。

化合物の式を書くのに今日用いられているこれらの慣用法は大ていの場合には十分な近似である。しかし40年前と比べると、この間原子価の量子力学的理論から学んだことによって、化学結合に関してより深い理解がなされるようになった。

量子力学的解釈

分子はごく近い距離にあって互いに強く相互作用している原子の集団である。原子について示したような、この系を描写するはっきりした方法は、波動方程式を解くこと、言い換えればすべての原子を含む電子密度図を書くことである。しかし、最も高性能のコンピューターを用いてもこの種の問題を正確に解くことはできない。Schrödinger 方程式は、水素原子に対してのみ完全に解くことができるのであり、より重い原子に対しては、単純化のための仮定が必要となる。多原子分子が対象の場合、この必要性はさらに大きくなる。

このような困難があるため、近似計算を可能にするような、複雑さを異にするいくつかの計算モデルが提案され、近似的計算と若干のデータから出発して、分子の性質のあるものを予言することを可能にしている。静電的なモデルは、多くの化合物の幾何学的な形を簡単に予言できる。混成と共鳴の概念に基いた原子価結合 valence bond 法は有機化学に広く用いられた。遷移金属を含む配位化合物 coordination compound の磁氣的、分光的、立体化学的挙動を説明するために、配位子場 ligand field 理論が展開された。最後により一般的、より完全なものとして分子オービタル molecular orbital 法がある*。どの方法を選ぶかは問題の型、要求される近似、予算の問題がある。分子構造に関するかなり完全な計算は10,000~20,000ドルの費用がかかる。

これらの手法の利点はほとんどが限られた専門家にのみ理解できるものであり、われわれはこの方面には足を踏み入れない。むしろあまり体系的なやり方ではないが、時には Pauling の、時には Mulliken の考えを借り、すでに確立した記号などはなるべく用いるようにしよう。

量子力学的取扱いにおいても、少なくとも第一近似では、共有結合は原子の間での1対の電子の共有と解釈される。問題は空間の各点で電子の位置、より正しくは確率を見出すことである。二つの原子核が近ければ、電子雲は確かにかなりの影響を受けよう。そのため、隣接核の方向にむいているものは特にそうであるが、オービタルの形や大きさが、結合の生成と共に変化する。はじめはただ一つの核のまわりをまわるだけであった電子が、他の核の引力にも影響され、その運動が変わって第2の核までも含むようになる。このような電子の状態を述べる新しいオービタルが分子オービタルと呼ばれるものである。

最も簡単な場合である水素分子 H_2 を考えよう。基底(非励起)状態では各原子は $1s^1$ の電子配置を持ち、電子は核のまわりに球対称に分布する。二つの核が近づいて平衡結合距離に達すると、二つの核と電子との相互作用をも量子力学的に考慮した新しい波動方程式をたてることができる。基本的には新しいオービタルは、同じ符号をもつ二つの $1s$ 原子オービタルの和ないし重ね合せであるが、そのエネルギーは二つの別々のオービタルのそれよりもはるかに低い。理論によると分子オービタルの数は、つくられた原子オービタルと等しいだけの数があるはずで、この他にもう一つ、もとの $1s$ オービタルより高エネルギーのものがある。

* (訳注) p.28の訳注にもかかわらず、molecular orbital は通常“分子軌道”と訳されるが、ここでは“分子オービタル”と訳して全体を統一する。

この高エネルギーオービタル(反結合性 antibonding または σ^* オービタルと呼ばれる)は、符号の異なるオービタルの重ね合せで得られる。

Pauli の禁則によると、各オービタルには逆平行スピンをもつ2個の電子を含むことができる。H₂ 分子においては、存在する二つの電子は低エネルギーオービタルに入る(図20)。従って水素分子は個々の原子2個よりも低エネルギーであり、安定性の増加は化学結合のエネルギーに対応する、低エネルギー(結合性 bonding) 分子オービタルに二つの電子が存在することは、Lewis の説での電子対の共有の、量子力学的表現である。

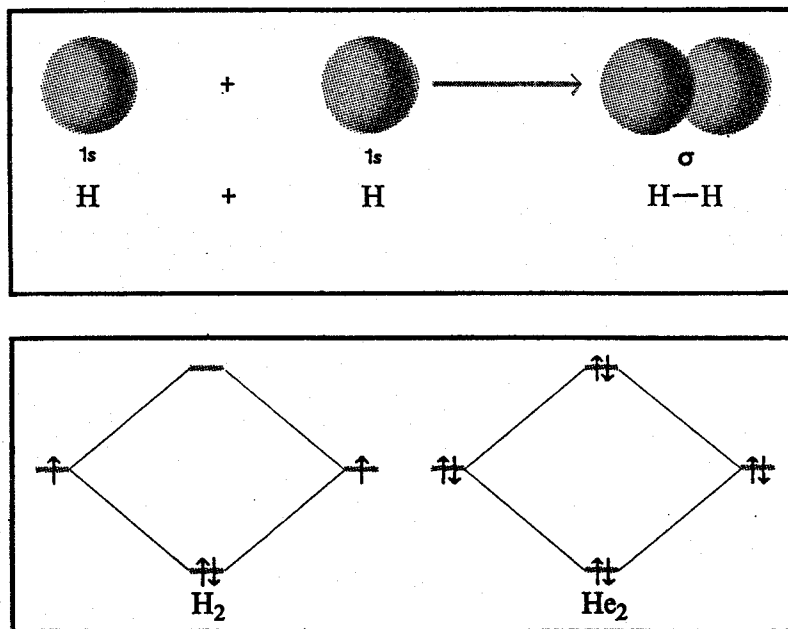


図20 上図：2個のsオービタルを結合して σ 結合をつくる。二つの原子を結ぶ結合線が電子密度最大である。下図：分子オービタルのエネルギー準位。低エネルギーオービタルは結合性オービタルであり、もう一つは反結合性オービタルである。電子は低い方のオービタルから順に逆平行スピンをもって入っていく。左側は、水素分子H₂のエネルギー図、右側は仮想的ヘリウム分子である。

仮想的二原子分子ヘリウム分子He₂の分子オービタルは、定性的には水素のそれに近いだろう。しかしこの場合、4個の電子があり、2個が結合性オービタルに、2個が反結合性オービタルに入る。He₂分子のエネルギーと、個々のヘリウム原子のエネルギーを比べると、ヘリウム分子には特に安定性はない。このため、He₂は全くといってよいほど存在しない。この予測は、ヘリウムや他の希ガスは水素、酸素、窒素などの他の気体元素と異なり、単原子分子である、という実験事実によく一致する。

結合の強さは、それをつくる時に重なり合う原子オービタルの数が多いほど安定である。この原理は、なぜ分子が空間においてある形をとるのかを理解したい、というわれわれ

れの第一の目的のためにはきわめて有用である。幾何学的制約から、三原子分子は直線状になるか、あるいは核が三角形の頂点にくるような形となるかのどちらかである。三角形が二つの辺と一つの角で定義されることは初等幾何で学んだ。

分子の最大安定性に対応する最上の三角形はどんなものであろうか。すでに述べたように、角度はオービタル間に存在しているものに等しいか、少なくとも近くなければならない。最大の重なり、すなわち最大の安定性は、結合の方向がオービタルが最大に伸びる方向に一致したときに得られる。

硫化水素 H_2S 分子が簡単な例を提供してくれる(図21)。イオウ原子は $\text{Ne}3s^23p^4$ の電子配置をもっているから、 $3p$ オービタルの一つは完全に電子で充たされ、一方、他の二つはそれぞれ1個の電子を含む。イオウの二つの電子1個を含むオービタルと、電子をただ1個含む水素のオービタルの組合せで、イオウの p オービタルが最も伸びた方向に二つの S-H 結合が生成する。しかしすでに p. 29 で述べたように、 p オービタルは互いに直交している。硫化水素の二つの結合間の角度の測定値は約 90° で予想に近い。しかし水ではこれほど話は合わない(実測値 104.5°)。この異常性に対する説明は後で述べる。

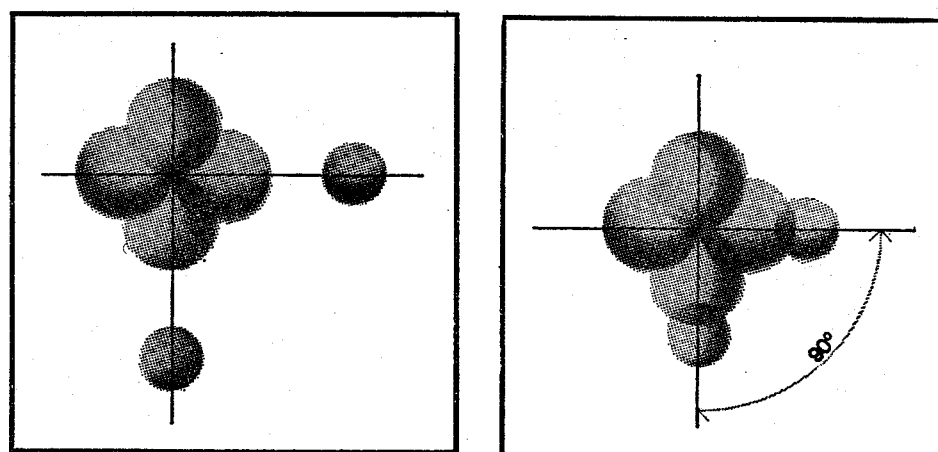


図21 イオウの2個の $3p$ オービタルと、2個の水素原子の $1s$ オービタルとの結合。 p オービタルは互いに直交している。このため硫化水素 H_2S の結合角はほぼ 90° である。

この説明はもちろん初等的なものであり、近似的に2個の原子がつくるオービタル中の電子対と化学結合を等しいとした。本来は分子のすべての原子を含むような真の分子オービタルを考えるべきであるが、しかし、この近似は広く公認されており、複雑な分子構造を手早く簡単に研究することができるのでしばしば用いられる。

先に水の結合角の問題について述べ、実測値と結合角の予測値との間には 14° 以上も差

があることを認めた、もっと大きな問題がある。炭素が四面であることおよびその原子価の正四面体構造、すなわち有機化学の二つの基礎的概念はどのように説明されるのだろうか？

炭素原子から四つの同等な結合が生じるという事実は、 s オービタルや p オービタル(互いに異なる)のかわりに、これらから数学的手続きによって得られる同等のオービタルを仮定すれば説明できる(オービタルというのは純粋に数学的な表現である)。 s オービタルと3個の p オービタルを適当に組み合わせることによって、きちんと正四面体構造をとるように4個の混成 hybrid sp^3 オービタルが得られる(図22)。炭素の結合は、純粋な s と p オービタルのかわりに sp^3 混成オービタルを用いれば、前に述べた硫化水素のものと同様に解釈できる。メタン分子 CH_4 は4本の C-H 結合を含み、その中で電子は sp^3 - s 型の結合オービタル内に含まれている。四塩化炭素 CCl_4 は sp^3 - p 型の結合オービタルをもつ。

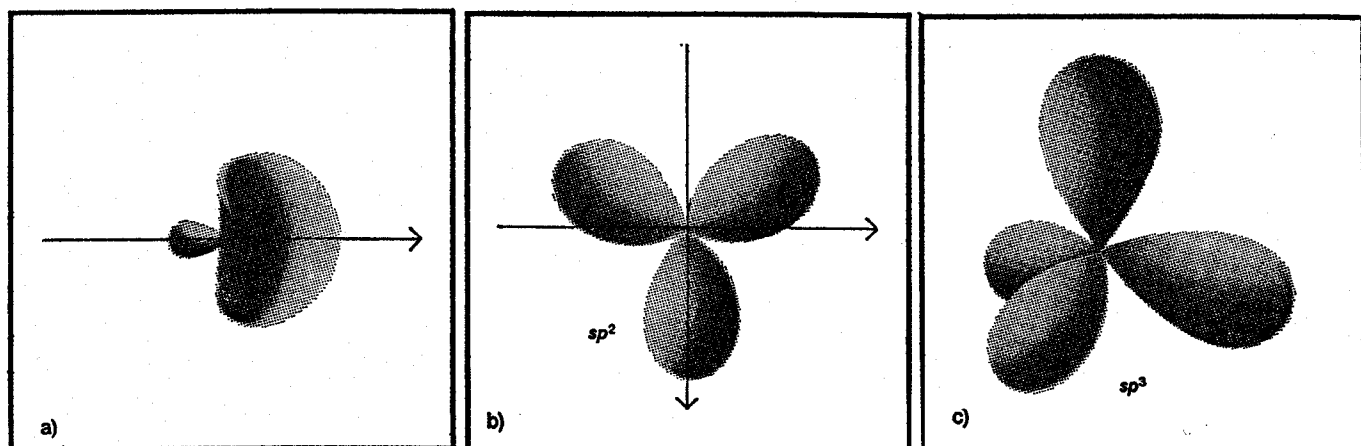


図22 混成オービタルは大小二つのローブからなる(a)。二つの sp 混成オービタルは反対方向をむいている (180°)。三つの sp^2 オービタルは一平面上、 120° の角をなしている(a)。四つの sp^3 オービタルは正四面体配置である(c)。

もともとの原子オービタルの型と数に応じて、幾何学的配置の異なる、種々の型の混成オービタルを得ることができる。三フッ化ホウ素 BF_3 中では、3個の sp^2 混成オービタルが互いに 120° の角をなして一平面内に存在しているような sp^2 - p オービタルに電子が含まれる。気相において塩化ベリリウム $BeCl_2$ は sp^2 混成オービタルをもつ。2本の結合は一平面に含まれ、反対方向をむいている(結合角 180°)。

電子が s - s , s - p , sp^3 - p 型のような二つの核をもつオービタルに配置されている結合は、すべて σ (シグマ) 結合とよばれる。その最も重要な性質は、二つの原子核を結ぶ結合線に沿って、最大電子密度があることであろう。このほかに、結合線からはなれたところで最大の電子密度をもつような、 π (パイ) 結合とよばれる第2の型の共有結合がある。 π 結合

は二つの平行な p オービタルが側面から近づいてできたものであり、不飽和化合物中に σ 結合とともにある。図23にエチレンの構造を示しておいた。

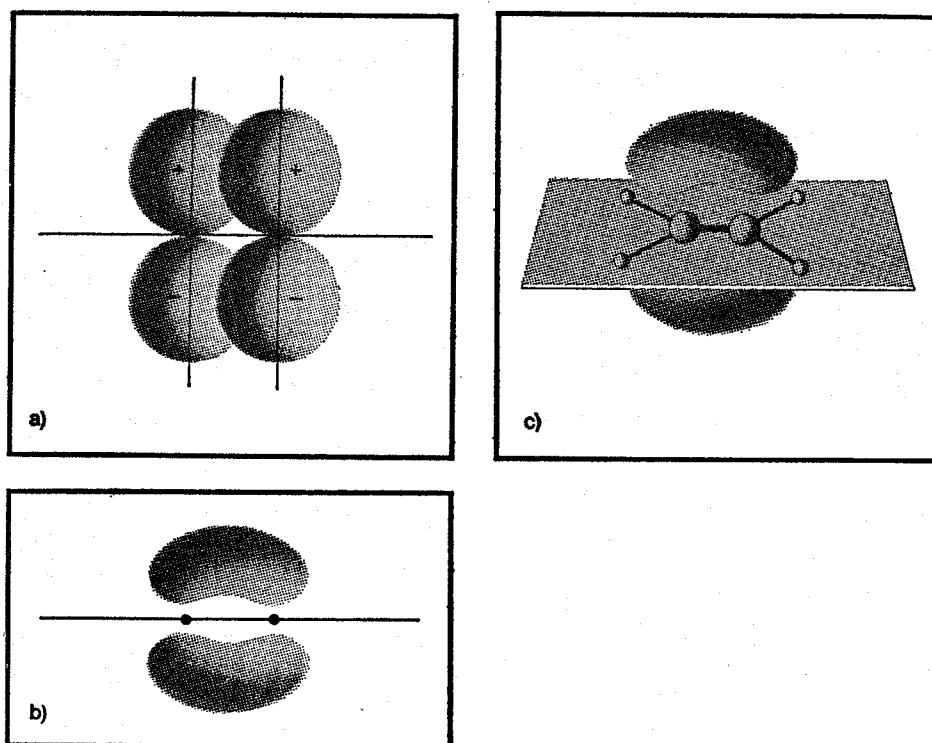


図23 (a) 互いに平行で符号が重なるような方向から p オービタルが重なって、結合性 π オービタルが生じる。(b) π 結合の電子密度。(c) エチレンの構造。 σ 結合の骨格は実線で示した。 π 結合の電子雲だけを示した。

エチレン C_2H_4 の構造式は $CH_2=CH_2$ であり、2個の炭素原子の間に二重結合を含む。まず σ 結合からつくられたこの分子の骨格を調べてみよう。2個の炭素は sp^2 混成で、合計5本の結合をつくる。うち4本は水素と、1本は炭素間のもので、各原子の3本の結合は 120° の角をなしている。その他に各炭素原子は、さしあたっては共有されていない電子をもつ p オービタルを一つ持つ。もし6個の原子をしっかりと一つの平面に固定すると、二つの p オービタルは互いに平行となり、2個の電子を含み得る π 結合の形成に最も有利な位置を占める。電子を見出す確率は分子面の上下で最大である。

アセチレン $CH \equiv CH$ の構造もまた同様に説明できる。炭素原子は sp 混成であり、C-H間、C-C間の結合は直線をなしている。それぞれ1個ずつの電子を含む p_x と p_y オービタルは、隣の炭素のそれと結合して二組の π 結合をつくるが、これと σ 結合とがあわさって特性的な三重結合をつくる。

不飽和化合物の構造に対するこの解釈は、この種の化合物の化学的、立体化的、分光学的性質をよく説明する。これはただ一つの可能なモデルでという訳ではないが、きわめて

異なる方法を用いてもほぼ同様な結果が得られる。

電子の非局在化と共鳴

不飽和化合物は有機物にも無機物にもきわめて広く行きわたっている。不飽和性はこれまで考えた炭素—炭素二重結合に限らず、炭素—酸素、酸素—窒素、その他の元素の間にも認められるが、詳細な点についても炭素—炭素二重結合とほぼ同一である。例えばよく利用される溶媒であるアセトンは $C=O$ 二重結合を含んでいる。二つの原子の電気陰性度が異なるため（酸素の電気陰性度は炭素のそれよりもはるかに大きい、すなわち電子をより強く引っ張る）。電子雲は、二つの原子に関して対称的に配列されておらず、酸素のほうに強く引きつけられている。 $C=O$ 基の特別大きな反応性はこの事実由来のものであり、この反応性はいくつかのグループの化合物（ケトン、アルデヒド、カルボン酸、エステル等）に共通である。

しかしわれわれのこれまでの方法では十分に扱い得ない化合物のグループがある。最も強い酸の一つである硝酸は典型的な一例である。その実験式は HNO_3 である。古典的理論によると中心の窒素原子は、 OH 基との単結合、残る2個の酸素との二つの二重結合を含み、五価である(図24)。電子についていえば、10個の電子を窒素の原子価殻が含む必要があるが、これはオクテット則に違反する。Lewisによると、硝酸は一つの二重結合 $N=$

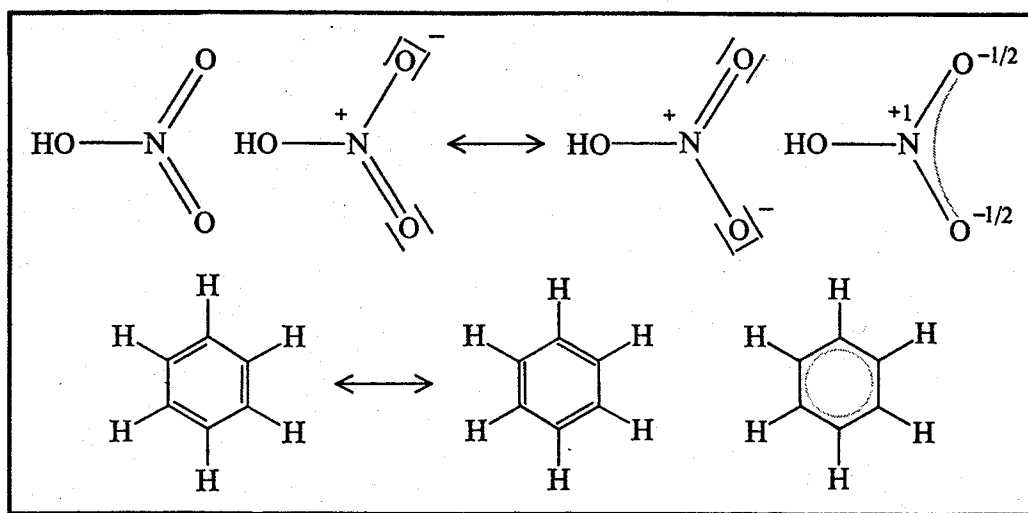


図24 上図左から、昔用いられた硝酸の式(窒素は五価と考えられた)、二つの共鳴限界構造式。二つの式の違いは酸素-窒素結合の配置の仕方であり、非局在化電子をもつ式は、限界構造式の中間である。下図 Kekulé 式に対応するベンゼンの極限共鳴式と、完全な6回対称構造をもつベンゼン。

O と一つの窒素と酸素間の配位結合を持つものと考えねばならない。こうすればオクテット説は守られるが、実際のところは全く同等である二つの酸素原子を勝手に区別することになった。

このような場合を取扱うために、1930年ころ Pauling は共鳴 resonance 構造の概念を導入した。例えば硝酸は、窒素と酸素間の結合の配列以外は同一な、二つの Lewis 式であらわし得ると考える。しかしこの二つのうちのどれもが分子の真の状態をあらわしてはいない。この場合分子は二つの極限構造の間で“共鳴”している、あるいは二つの構造の“共鳴混成体 resonance hybrid”である、といわれる。

共鳴混成体に対して、どのような物理的意義を与えるべきであろうか、これは分子の半分が一つの形、他の半分がもう一つの形である、ということの意味するのではない。また分子はある時間第一の構造を、ある時間他の構造を取っている、ということの意味するものでもない。その意味することは、単に各分子の構造は二つの中間であるということである。単結合と二重結合との交代はなく、 π 電子は二つの結合に分布(ないし非局在化)して部分的二重結合性を与えている。共鳴混成体はラバに比べることもできる。ラバはウマとロバから生じたものだが、半馬半ロバでない。つまりこの二つの混合物ではない。

共鳴理論の応用の有名な例はベンゼン (図24) である。この環状化合物の構造は、最初 Kekulé によって定式化された。ベンゼンは6個の炭素原子が二重結合と単結合とで交互に結合されている環状化合物と定式化できる。二重結合が交互するような(共役 conjugate)系はきわめて大きな反応性をもつと予想される。この式はいかにももっともらしく見えるけれども、ベンゼンのいくつかの性質、例えば6回対称性とか安定性が説明できない。ベンゼンは比較的反応性が低い。ここでもわれわれは限界共鳴構造式として、可能な二つの Kekulé 式を考え、分子の真の状態はこの二つの中間であるとしなければならない。C-C結合はすべて等しく、通常の単結合と二重結合の中間にあたる長さをもち、電子の分布はすべての結合にわたって一様である。さらに分子の実際のエネルギーは、限界構造式から計算した値よりもかなり低い(約40 kcal/mole)ので、ベンゼンの安定性、化学的な不活性は、この共鳴によって説明されている。

簡単でもあり、かつ既存の化学記号を変える必要もないので、ここ30年間共鳴理論は広く用いられてきた。この共鳴理論の助けをかりて、定性的ないし半定量的ではあるが、多くの重要な構造上の問題が解決されてきた。

しかし、より定量的方法を求めて、理論化学者は分子オービタル理論により頼るよう

なってきたが、後に述べるように、この理論は問題を全く別の角度からとらえようとする。コンピューターが工夫されたので、分子オービタル法のより広い適用の最大の障害であった数学的困難もほぼ解決され、その結果、きわめて大きな分子に対しても計算が可能になり、分子オービタル法は化学構造に対する最も洗練された方法となった。この方法を産み出すのに最も功績のあった科学者の一人である Robert S. Mulliken (1966年 Nobel 賞) に対する国際的な評価は、この事実を雄弁に物語っている。

勿論、伝統的な構造式の裏にひそむものをより深く、かつ、より批判的に読みとることをあらゆる世代の化学者に習慣づけた、Linus Pauling とその学派の大きな業績についても言及しない訳にはいかない。硝酸やベンゼンの構造式は昔と同じように書かれるが、その意味はすっかり変ってしまった。もうその意義がはっきりわかっているのに、これからはベンゼンに対して一つの Kekulé 構造式を書けばよい。

分子の幾何学

化学結合の新らしい理論について長い議論をしてきたが、これは立体化学的現象をよりよく理解する準備になった。われわれメタン分子を研究し、その正四面体構造に対して電子論的解釈を与えた。同様にしてわれわれは他の有機および無機分子の形を予言できるか考えてみよう。水、アンモニアなどの分子構造はどのように説明できるだろうか？

分子の形はまず第一に各原子の原子価殻に存在している電子の数（とくに中心原子の電子数）によって決まる。すでに学んだ二つの場合を考えてみよう。気体分子塩化ベリリウム BeCl_2 は線型構造（結合角 180° ）、一方、水 H_2O は折れ線構造（結合角 104.5° ）をもっている。二つの分子の根本的な差は、酸素原子には、より狭い結合角の原因となる2対の非共有電子対 unshared electron pair（孤立電子対 lone pair ともいう）があるからである。

この点を理解するために、簡単な静電モデルを考えよう。問題は次のようになる。すなわち、同じ符号をもつ電荷を、最大の安定性を得るように球の表面に配置する最上の方法はどうか？ 可能な配置は電荷の数による。電荷が2個ならば、その2個は直径の反対側にくるだろう。3個の電荷は大円の周上、たがいに 120° の角をなして位置するだろう。4個ならば正四面体の頂点に位置する。5個の電荷の場合、最も安定な電荷は三角二重錐 triangular bipyramid であり、6個の電荷ならば正八面体 octahedron であろう(図25)。

各混成オービタルは、実際静電モデルで得られた配置に対応する。原子価結合法を用い、

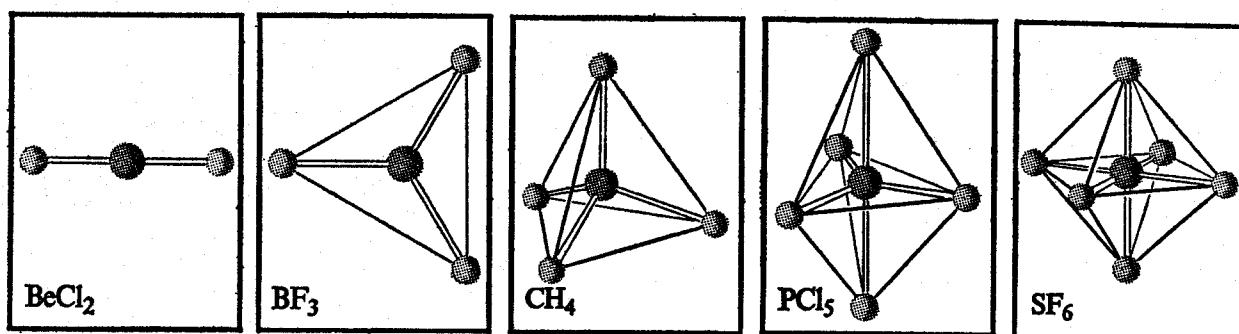


図25 分子の中心原子が2, 3, 4, 5, または6個の原子にとりかこまかれ, しかも分子が非共有電子対をもっていない場合, 生じる形は結合している原子が異なるための若干の変形を無視すれば, それぞれ直線, 三角形, 正四面体, 三角二重錐, 正八面体である.

同等またはほぼ同等な一連のオービタルをつくり, それぞれが σ 結合を生じ, 電子を2個含むようにすることによって, 同一の結果を得ることもできる. 電子が2対から6対の範囲で最もありふれたオービタルは sp , sp^2 , sp^3 , sp^3d , sp^3d^2 である. 上記の電子配置および混成は, 非遷移元素について正しい. 遷移金属に対しては平面構造(dsp^2 混成)をも考えなければならない. しかしこの現象はより複雑であり, 他の方法で扱われるのがふつうである.

オクテット則が正確に適用される第1短周期の元素にとっては, 混成の最初の三つの形(sp , sp^2 , sp^3)以外の形はない. ナトリウム以上になると電子対を4個以上受け入れることができ, もっと複雑な混成が起こりうる. 五塩化リン PCl_5 では, リン原子は5本の σ 結合をつくるので三角二重錐となる. 六フッ化イオウ SF_6 (きわめて奇妙な性質をもつ気体. 化学的にはきわめて不活性であり, またその透電的な性質のため高圧スイッチとして用いられる) は, イオウのまわりに12個の電子が並んでいる正八面体構造(sp^3d^2 混成)をもつ.

非共有電子対の存在は, 電子構造のもう一つの重要な面である. オービタルの一つを占めてはいるが, 非共有電子対はほとんど体積がなく, その分子構造は例えば正四面体から三角錐にと縮小する(アンモニアのように非共有電子対が1対しかない場合)か, V型平面になる(水のように2対の非共有電子対がある場合)になる. 第2に, 非共有電子対が近くの電子雲——それが他の非共有電子対であっても, また結合であっても——との間に強い反撥が起こり, 単純に考えた場合より形が変わっていることもおこる. 水の正確な分子構造はこの効果によるものである. 最初の解釈では水の原子価角は 90° であると予測された. また今述べたモデルでは, 正四面体角である 109.5° のはずである. 酸素のまわりには8個の電子, 2個の非共有電子対と2本の結合がある. 非共有電子対2個が存在するため, 結

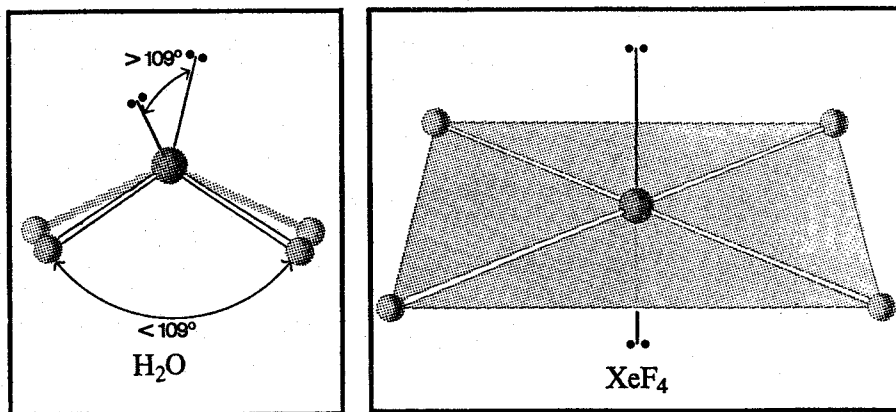


図26 2個以上の非共有電子対があるときは、互いになるべく遠く離れようとする。水分子ではこの効果によって結合角が予想よりも 5° 小さくなる。希ガスの化合物である四フッ化キセノン XeF_4 では、非共有電子対は正八面体の向きあった垂線の方に延びる。

合が用いる空間が減少し、角度は 104.5° である平衡の位置に近づく(図26)。

この方法が一般的に正しいことを示すような例をどんどん並べることはできる。しかし最後に一つだけ、最近大きな興奮をまきおこした問題を述べてこの話を終ろう。1962年に最初の希ガスの化合物ヘキサフルオロ白金酸キセノンが合成された。化学者たちは希ガスの特別な安定性を強く信仰していたので、これらの希ガスまでが化学反応性を示すのはいささか驚ろきであった。現代のような批判的改訂期においては、このことは単にわれわれの判断や予測の相対性を示してくれるに過ぎない。今日ではわれわれは、特別の反応性をもつキセノンのフッ化物や酸化物をいろいろ知っている。電子のレベルでは、これはどのように説明されるのであろうか？ 何回も述べたようにオクテット則は決して絶対ではない。すなわち、希ガスの電子配置以外の安定な電子配置をとることも可能である。それがイオウに可能ならば、キセノンに対しても可能であろう。六フッ化イオウは希ガス化合物のうちで重要なものの一つ、四フッ化キセノン XeF_4 に対するよいモデルである。この分子は原子価殻に36個の電子をもっている。このうち8個は Xe-F 結合に、残りうち24個はフッ素原子のまわりに(オクテット則による)、残りの4個はキセノンのまわりに二つの電子対として位置している。4本の結合と2対の非共有電子対で、 SF_6 と全く同じ正八面体配置となるが、非共有電子対間反撥のために、この2対は直径の反対側にくる(図26)。そこで XeF_4 に対しては四角平面構造が考えられるが、これは結晶学的にも完全に確認された。

この章は Mendeleev の名で始まった。彼の時代には希ガスは知られてもいなかったし、その存在が予言されてもいなかった。今日では、希ガスは決して不活性ではないことがわかっており、多くの化合物が合成されている。現代科学の歴史をみると、ある時代のすべ

ての知識といえども、ほとんど連続的な発展の一断面にすぎないことがわかる。Bohr 原子、オクテット則、共鳴と分子オービタルなどについても語った。これらの言葉の多くは過去のものとなった。今日では原子や分子の問題は、量子力学理論が最良の解釈を与えるようである。しかしそれらといえども、明日、批判や問題点が生じてきたらどうなるのかわかったものではない。

第3章 分子の形

よく知られているように、化学は通常無機化学と有機化学の二つの部分に分けられる。大まかにいって、有機化学は炭素の誘導体の化学である。しかし、今では有機とか無機とかいう言葉の実際の意味は、その語源とはほとんど関係がない。これらの語は1807年 Berzelius によって導入され、生体から得られる化合物は無生物界から得られるものと根本的に異なる、という生気説的な判断に基いていた。生体から得られる物質には、生命力 *vital force*——実験室のなかではつくることのできない——が関与しているとされた。一方、無機物をつくるのに必要なものは、生命のない物質であり、その力も任意につくり出し得ると信じられていた。

しかし、この二元論的見解は比較的短寿命であり、実は20年以下にすぎなかった。今はすっかり有名になった実験で、Friedrich Wöhler は無機化合物、それも鉍物質から出発して、動物の代謝産物のうちで最も重要なものの一つである尿素の合成に成功した。生気説は崩壊したけれども、炭素の化合物とその他の元素の化合物との性質や構造の差があるため、有機化学と無機化学の差は残った。有機化合物は液体ないし低融点固体で、燃えやすく、熱によって分解されやすく、通常は水にほとんど溶けないが、アルコール、エーテル、ベンゼンのような有機溶媒によく溶ける。構造上では、有機物は互いに結合した炭素からなる鎖か環からできている。このため驚ろくほど多数の炭素化合物が存在する。

これらの基準はおおむね正しいけれども、事実はまだ一寸複雑である。無機化学に対する理解が深まるにつれ、ケイ素(Si)、ホウ素(B)と窒素(N)の一对、などの元素も“有機物”的な鎖や環をつくることがわかった。SF 小説のなかでは、ケイ素に基礎をおいた仮想的な宇宙生命の話がでてくる。実際のところは、化学は一つの統一的な科学であり、二

つの部分にわけるのは便宜上の問題であり，したがって，便宜的なものにつきものの有利な点，不利な点をあわせ持っている。

さてこの予備的な問題ははっきりしたので，より重要な問題に順次立ち向うことにしよう。分子，とくに有機分子はどのようにつくられ，われわれが書く式と，そのものの実際の構造にどのような関係があるのだろうか。

異性：構造の多重性

さて，くり返し述べたように，ほとんどの化合物において炭素は四価，すなわち他の四つの原子と結合できる。最も簡単な一群の有機化合物，非環式飽和炭化水素(表IV)を調べてみよう。メタン CH_4 では，炭素は4個の水素と結合している。エタン $\text{CH}_3\text{-CH}_3$ では，各炭素は3個の水素ともう一つの炭素に結合している。プロパン $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$ では，中央

表IV 炭化水素の鎖における異性*

C_4H_{10}	$\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_3$	<i>n</i> -ブタン
	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{—CH—CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	<i>iso</i> -ブタン
C_5H_{12}	$\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_2\text{—CH}_3$	<i>n</i> -ペンタン
	$\begin{array}{c} \text{CH}_3\text{—CH—CH}_2\text{—CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	<i>iso</i> -ペンタン (2-メチルブタン)
	$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3\text{—C—CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	<i>neo</i> -ペンタン (2,2-ジメチルプロパン)
*構造異性の例として，4個の炭素原子をもつ二つの飽和非環式炭化水素(<i>n</i> -ブタンとイソブタン)と5個の原子をもつ三つの異性体(<i>n</i> -ペンタン，イソペンタン， <i>neo</i> -ペンタン)を示した。		

の炭素は2個の水素と2個の炭素に結合している。より複雑な構造の化合物では、ただ1個の水素と3個の炭素に、あるいは他の4個の炭素に結合している炭素もある。

ある化合物からそれにすぐ続くもの、すなわち同族体 homologue (例えば炭素2個の化合物から3個の化合物) への変化は、水素を CH_3 (メチル) 基で置換すればおこる。この置換はどの位置からも始めることができ、どの方向にも続けることができるから、同じ組成、すなわち同数の炭素と水素をもつ化合物の数は原子の数が増えるにつれてきわめて大きくなる。しかし、ある特定の構造は、それぞれ個々の性質をもつ、ある化合物に対応している。4個の炭素原子をもつ飽和炭化水素(ブタン)には2種、5個ならば(ペンタン)3種、ヘキサンには5種、ヘプタンには9種、デカン(C_{10})には75種ある。炭素原子が20であれば360,000以上の飽和炭化水素が可能であり、分子式 $\text{C}_{30}\text{H}_{62}$ の化合物に対しては、4,000,000,000以上ものものがあり得る。

炭素と水素以外の原子を用いれば、分子式は等しいが構造の異なる化合物すなわち異性体 isomer の数は増加する。プロパンは1種であるが、プロピルアルコールには第一または normal 異性体 $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{OH}$ と第二または iso 異性体 $\text{CH}_3\text{-CHOH-CH}_3$ の二種があり、この二種の性質ははっきり異なる。この同一分子式はまた全く別の構造と反応性をもつメチルエチルエーテル $\text{CH}_3\text{-O-CH}_2\text{-CH}_3$ の分子式でもある。この分子では酸素は主

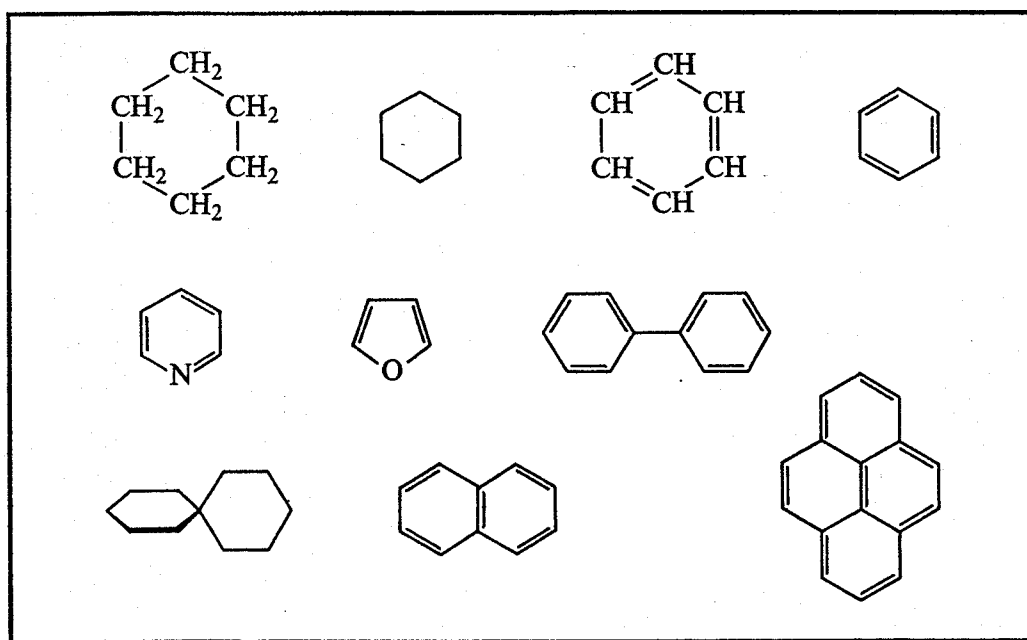


図27 環式化合物の構造式。図にあらわす際は、環の一部となる炭素は省略する。上段左から：シクロヘキサンの二つの書き方とベンゼンの二つの書き方。中段：ピリジン，フラン，ビフェニル。下段：スピロ(5,5)ウンデカン，ナフタレン，ピレン。

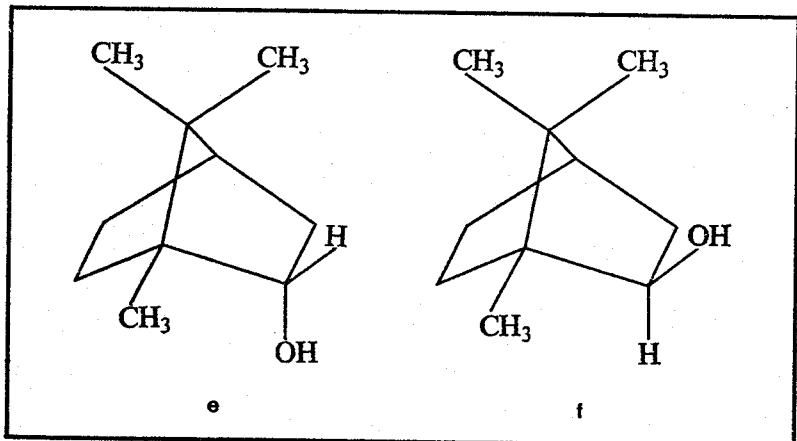
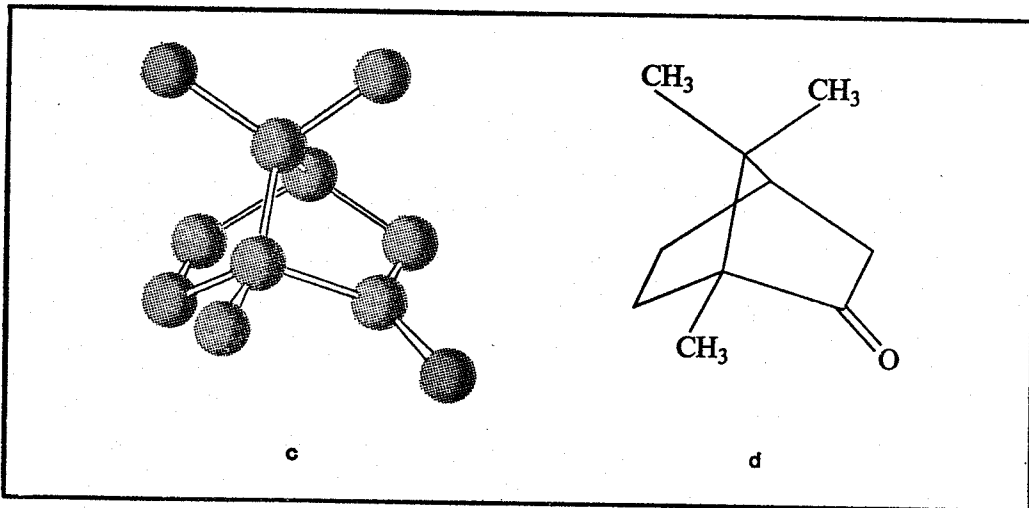
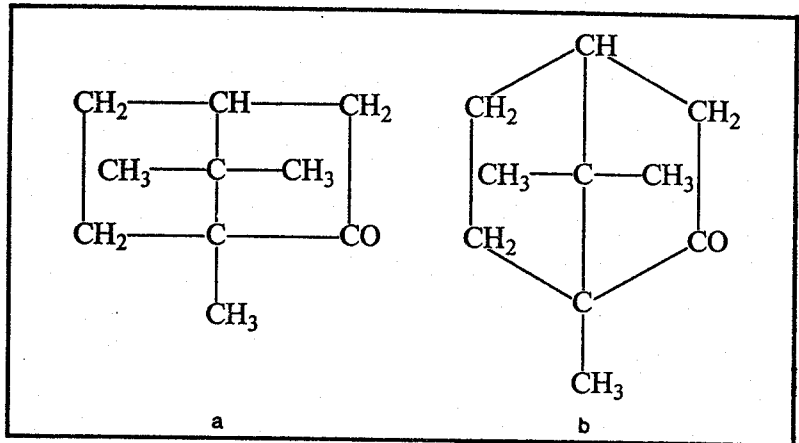


図28 昔の書き方 (a, b) では、ショウノウ分子の構造がさっぱりつかめない。(d)のような書き方は、真の構造(c)のかなりよい再現である。分子の骨格が平面でないことや、誘導体には異性体が存在し得ることがよくでている。例えばボルネオール(e)とイソボルネオール(f)の二つのアルコールがショウノウの還元によって得られる。この二つは *endo-exo* 異性体の一つである。環に対して水酸基は内側か外側かのどちらかにある。この二つの反応性は大いに異なる。

鎖の内に含まれ、水素とは結合していない。二つのプロピルアルコールが示す弱い酸性（化学で用いる酸の意味はやや広く、日常的な用法からはやや離れている）はない。また二つのアルコールの揮発性は比較的low（沸点は80°と100°の間）、強いアルコール臭をもつものに対して、メチルエチルエーテルは、ふつうのエーテル（ジエチルエーテル）と同じ麻酔作用があり、ポンベか耐圧ビンを用いない限り液相に保つことはできない。アルコールとエーテルのこの相違は、構造異性 structural isomerism の典型的な例であり、これに対して前述の第一および第二アルコールの差は、位置異性 positional isomerism によるものである。この他の型の異性もあり、事情はますます複雑となる。

有機化学の際の研究のうちの $\frac{3}{4}$ は、環の形で炭素原子が並んだ構造に関係する。環状構造が可能であるため、炭素化合物の数はますます増加する(図27)。環が炭素だけからできているか、他の原子（窒素、酸素、イオウ、リン、ホウ素など）を含んでいるかに応じて炭素環 homocyclic、複素環 heterocyclic の別があり、また分子のなかに含まれる環の数に応じて単環 monocyclic、多環 polycyclic 化合物にわけられる。多環式にもスピラン spirane 型、溶接環 fused ring、縮合環 condensed ring、架橋環 bridged ring などがある。

このような化合物に対して書く構造式は3次元構造をあらわすものでなければならない。長い間、有機化合物の図式的表現は、もっぱら原子間の結合だけにかかわってきた。しかしそのような表現では、反応性や構造に関する多くの情報が表現できなかつたり、かくれてしまう(図28)。

理論からの要求、また新しい実験技術の要請によって、この状態も変わり、今日では化学式を読み書きする方法がいくつも工夫されている。大切なことはある特定の場合について、要求される知識のレベルを定めることである。より深く立ち入り、類似化合物の異なる挙動を説明しようとするほど、構造および分子の形に関する正確な知識が必要となる。

立体異性のいろいろの型

分子構造の基本的特徴はいわゆる原子座標である。3次元直交座標 x, y, z があるとして、原子の位置は、飛行機や人工衛星の位置が、緯度、経度、高度であらわされるように、 x, y, z のある値であらわされる。

原子座標をきめる実験技術である X 線回折法は、すでに50年も前から知られているが、

計算が大変厄介であるため、長い間複雑な化学的問題に適用することはできなかった。最近高速コンピューターが発達し、ようやくX線回折法はその持てる力を発揮するようになった。

しかし、結晶学者を別にすれば、原子座標の知識はさほど化学者をおもしろがらせた訳ではなかった。というのもこれらが実際に利用価値を持つためには、化学者がどの原子の間に結合があるかを認識でき、さらに詳しく知りたい人のために、結合の長さ、結合角、結合のまわりの回転角などを規定する、いわば化学の日常語に翻訳されなければならなかった。

X線回折法から得られるデータと、化学的性質の根拠に基いた仮説との間の一般的一致から、二つの原子の間の距離が、実験的に定められたある極限值以内のときは、その原子の間に結合が存在すると確言できる。例えば、もし距離が0.16—0.18 nm (1 nm = nanometer(ナノメートル) = 10^{-9} m = 10 Å) 以内ならば、その炭素は互いに結合している。さらに詳しい取扱いもできる。距離が0.145 と 0.155 nm の間であれば、通常C—C単結合の存在を、0.13—0.14 nm であれば、C=C二重結合の存在を示し、距離が0.13 nm 以下の場合はC≡C三重結合に帰因される。

結合の距離に関するデータは結合角の値とあわせて考えられ、またそれによって保証される。前章で述べたように、すくなくとも第1近似では、原子の結合状態と結合角には一定の関係がある。sp³混成に対応する4配位では、理論的結合角は109°28′、3配位(sp²混成)では120°、2配位(sp混成)では180°である。特別の場合を除けば、この規則は±5~7°の幅で成立する。互いに0.139 nm 離れた、平面的正六角形構造は、芳香族化合物の基本であるベンゼンC₆H₆分子に対応する。この正六角形の他に、X線(または

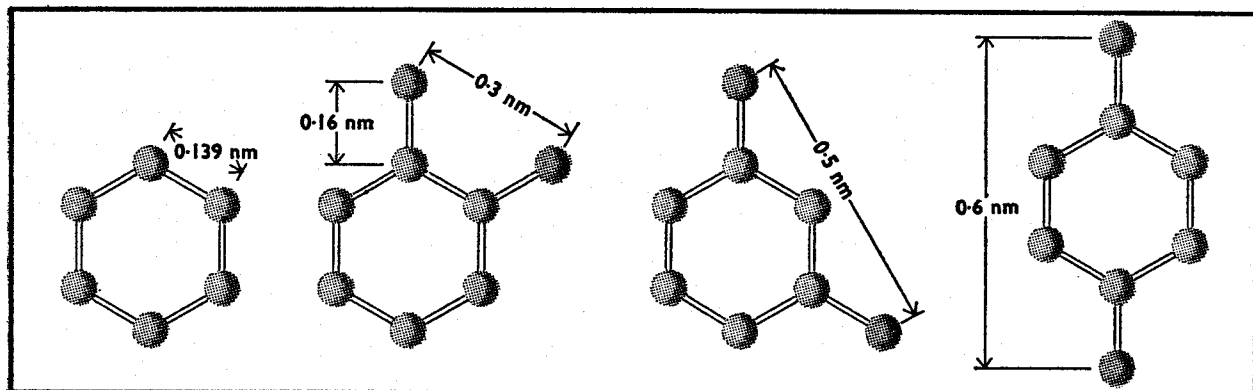


図29 ベンゼン誘導体。1,2-(またはo-)ジクロロベンゼン、1,3-(またはm-)ジクロロベンゼン、1,4-(またはp-)ジクロロベンゼンの模型。最も重要な原子間距離を示す。

電子線) 回折によって, 他の二つの原子, 例えば塩素原子が, 炭素原子から 0.16 nm, 互いに 0.30 nm 離れて位置していれば, その化合物は *ortho* (*o*-)ジクロロベンゼン (1, 2-異性体) である. もし二つの塩素原子が約 0.50 nm 離れていれば *meta* (*m*-)ジクロロベンゼン (1, 3-異性体), 距離がさらに大きければ (約 0.60 nm) *para* (*p*-)ジクロロベンゼン (1, 4-異性体) である (図29).

これらは位置異性の問題であるが, 次の例は立体異性 *stereoisomerism* すなわち空間的異性の問題である. ジクロロエチレンの三つの異性体 (図30) を考えよう. 最初の分子では二

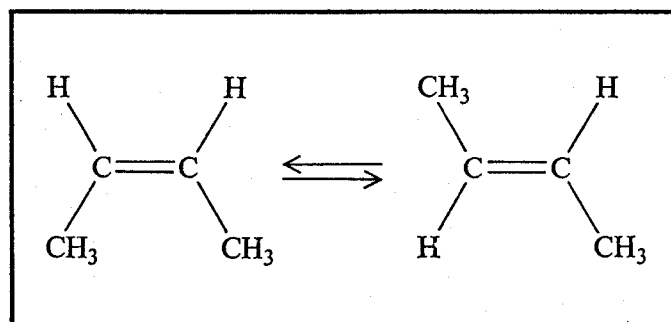
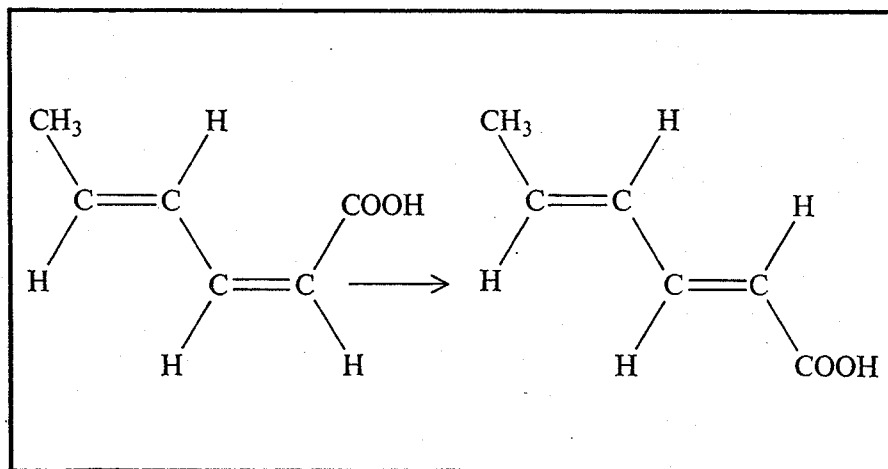
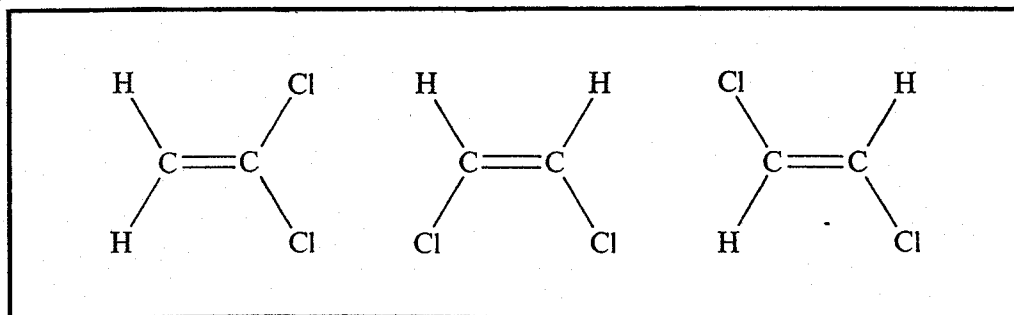


図30 上図 3種のジクロロエチレン. 第1の化合物は他の二つと異なっている. 第2, 第3のものはその原子価の空間配列が異なっているという意味で立体異性体である. *cis-trans* 異性体は二つ以上二重結合をもっている分子にも存在する. 中央図には *cis, trans* ソルビン酸と *trans, trans* ソルビン酸が示してある. 下図に示した *cis*- および *trans*-2-ブテンは触媒が存在すると相互変換する.

つの塩素原子は同一の炭素に結合している (1,1-ジクロロエチレン). 残りの二つは互いに異なる分子ではあるが, 同じ名前 1,2-ジクロロエチレン, 同じ示性式 $\text{CHCl}=\text{CHCl}$ を持つ.

この二つの化合物の違いは, 分子の骨格に対する二つの塩素原子の位置の違いだけである. 第1のものでは, 二つの塩素原子は二重結合に関して同じ側, 第2のもので反対側にある. 第1のものは *cis* 立体異性体, 第2のものは *trans* 体と呼ばれる. この型の異性体が存在するのは, すでに学んだように, σ 結合1本と π 結合1本からできている二重結合のかたさのためである. 2個の炭素原子の1個を中心結合のまわりに回転させると, 一つの異性体から他の異性体に変化するが, この回転は π 結合が切れてはじめて可能になる. この種の過程は著るしく吸熱的 *endothermic* (すなわち多量のエネルギーが必要) で, 室温ではきわめておそい. そのため二つの異性体は安定で単離可能である.

ただし, この種の異性体の安定性はいつもきわめて高いとは限らない. *cis, trans*-ソルビン酸はきわめて容易に *trans, trans* 体に異性化する. ある種の触媒, 例えばパラジウムの存在下では, *cis*-および *trans*-ブテンは相互変換して平衡に達する (図30).

幾何異性 *geometrical isomerism* とよばれるこの種の立体異性は, なにも二重結合をもつ分子に限らない. 環式化合物にも例がある. 分子式がジメチルシクロヘキサンに対応する化合物には7種 (光学異性体は考えない) ある. その構造は以下のように定められる. 1種の 1,1-ジメチルシクロヘキサンとそれぞれ2種の 1,2-, 1,3-, 1,4-異性体である. (後に論ずることにして) さしあたりは問題をこれ以上複雑にせず, シクロヘキサンは平面構造をとると考えると, 各対の化合物の一つを *cis* 構造に, 他方を *trans* 構造に割り当てることができる (図31).

立体異性のもう一つの例は, 炭素の正四面体構造, すなわち光学活性現象のもととなる構造によっておこる. すでに学んだように, ある種の化合物は右手と左手の関係になるような一対の対掌構造をつくる. これらの対掌構造も異性体であり, 光学活性の符号の他は等しい性質を示す. この一対は右旋性 *dextro* または左旋性 *laevo* 異性体 (鏡像異性体 *enantiomorph*, または光学対掌体 *optical antipode*) とよばれ, (+) または (-) の符号か *D* または *L*, *R* または *S* の文字であらわされる (命名に関しては巻末付録II参照).

実験室で通常の方法で得られる非対称構造をもつ化合物は, 実はすべて光学対掌体の混合物として得られる. 与えられた構造に対する異性体の数を考えるとき, この点ははっきりさせておかねばならない. 光学異性体を考えれば, ヘプタンの異性体のうちの二つは光学対掌体をもつので, 異性体数は9でなく11である (p.52参照). 1,2-および 1,3-*trans*-

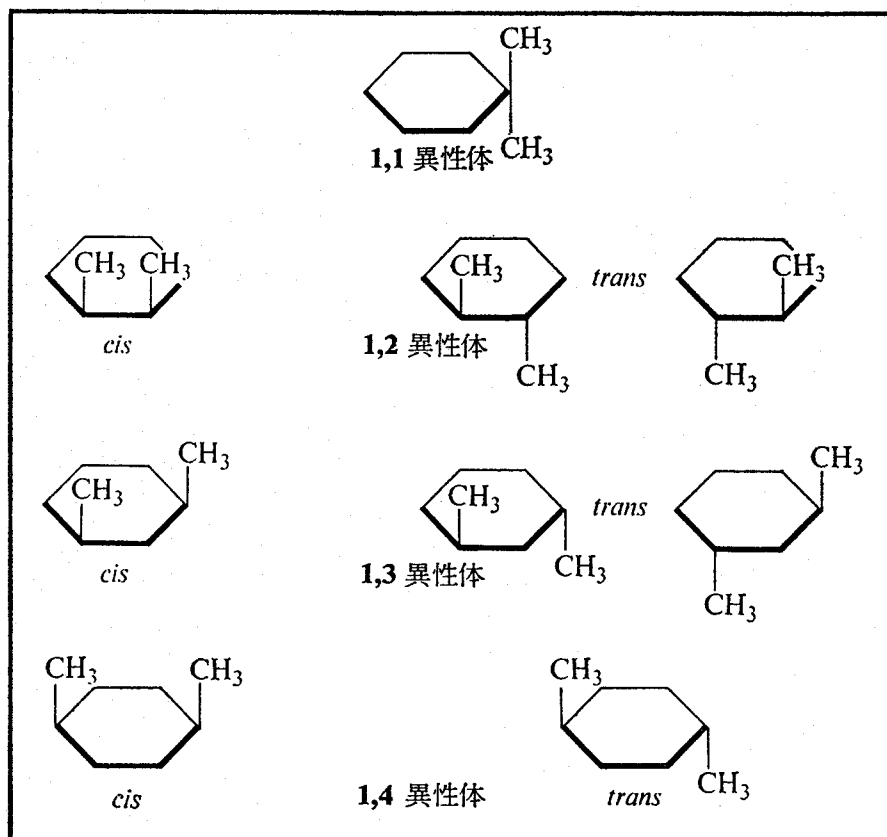


図31 ジメチルシクロヘキサンの異性体数は、もし対掌体の組を一つに数えれば7種、別々に数えれば9種ある。異性体数を決めるために、シクロヘキサン環を平面と考えてもよい。

ジメチルシクロヘキサンには鏡像異性体があるので、異性体数は7でなく9である。

分子内に2個以上の立体異性中心があると、話はさらに複雑になる。これは第1章で述べた、連続する不斉中心の異なる組合せ、例えばDDD, DDL, DLDによって生じるジアステレオ異性 diastereoisomerism である。正確に言うと、酒石酸のジアステレオ異性と、*cis* および *trans*-2-ブテンの幾何異性の間には概念的には何の差もなく、実際、近代的な教科書では同様に扱われている。

配座解析：Conformational analysis

これまでの節で分子の形を理解するために勉強を重ねてきた。ある分子式に対して、いろいろな構造異性体、位置異性体、幾何異性体、光学異性体などがあり得る、また分子のなかでの原子の配列は、結合の長さや結合角であらわし得ることも知った。この二つの要素に加えて、あまり詳しく論じないが、第3のパラメータがある。このパラメータは結合

のまわりの内部回転 internal rotation である。

幾何学的見地から言えば、3個の点の集合、今の場合3個の原子は、二つの距離と一つの角度がわかれば完全に定義される。しかし4個の点の集合の場合は、これらの原子の相対的位置を完全に決めるためには、もう一つの長さ、もう一つの距離では不十分である。4個の点は必ずしも同一平面上にはない。これらの点の位置を記述する一つの方法は、最初の3個の点が含まれる面と、最後の3個の点が含まれる面のなす角を考えることである。この二つの面がつくる角は二面体角 dihedral angle とよばれ、この値と、三つの長さ、二つの角によって、系の幾何学が完全に規定される(図32)。

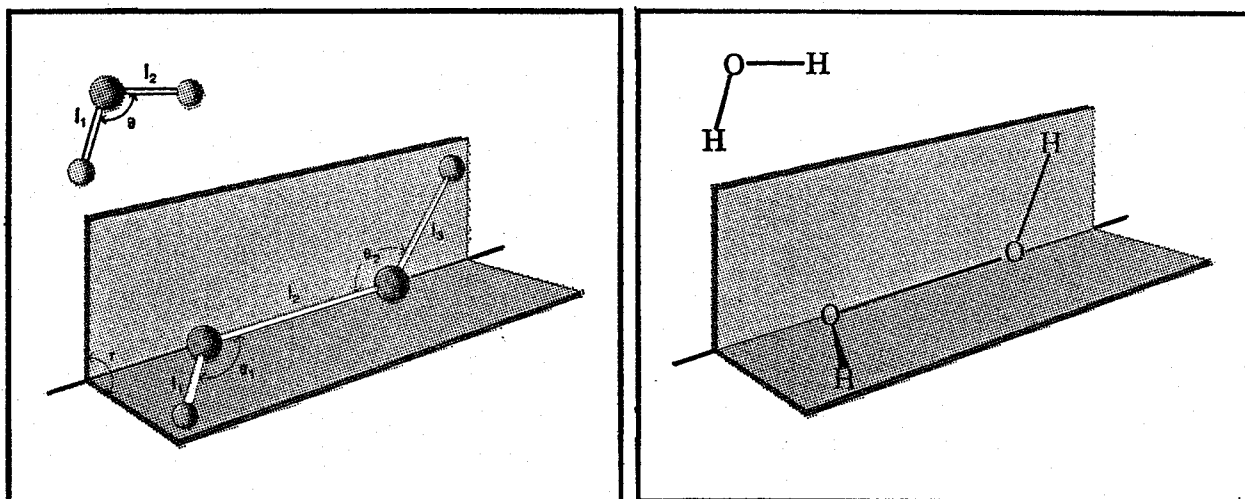


図32 左図 一平面上になり3個または4個の点からなる系の幾何学的パラメータを示す。右図には水 H_2O と過酸化水素 H_2O_2 の構造を示す。後者は配座解析を行ないうる最も簡単な化合物である。過酸化水素の安定配座での二面体角は約 90° である。

この種の構造をもつもののうちで最も簡単なものは過酸化水素 H_2O_2 である。4個の原子は、一直線上にも一平面上にもない。この分子の型は二つの O-H 距離(等しい)、O-O 距離、二つの H-O-O 角(等しい)と O-O 結合のまわり二面体角である。二面体角の変化は水素原子ないし O-H 結合の O-O 結合のまわりの回転とみなすことができる。

この種の考察によって、われわれは現代立体化学のもっとも微妙で立ち入った部分である配座解析 conformational analysis に導かれる。議論を簡単にするために、われわれは分子模型を用い、模型から生じた記号を導入しよう。制限つきではあるが、分子は剛体ないしほぼ剛体の模型、すなわち原子はある半径の球、結合は適当な長さの棒であらわしうることとする。これはもちろん簡略化したものである。実際は原子は固定されているのではなく、平衡の位置のまわりを振動しているから、結合の長さや原子価角も固定したもの

ではなく平均値である。また原子や原子団が占める空間をきちんとは決められず、かたい球とはみなし得ないことはすでに学んだ通りである。このように限定しても、3次元構造を2次的にあらわすのは如何にも困難なので、模型はますます利用されるようになっている。

化学者が利用する模型には二通りある。一つは分子の骨格を示すもの、もう一つはもっぱらその型とか広がりをおあらわすものである(図33)。どちらにも長所、短所があり、互いに補いあうといってもよい。われわれのさしあたっての目的、配座解析のためには、第1の型のものがよい。

さて分子の立体化学の礎石ともいべきエタン問題からはじめよう。エタン C_2H_6 は、3個の水素と1個の炭素が正四面体的に結合した炭素原子2個からできている。さしあ

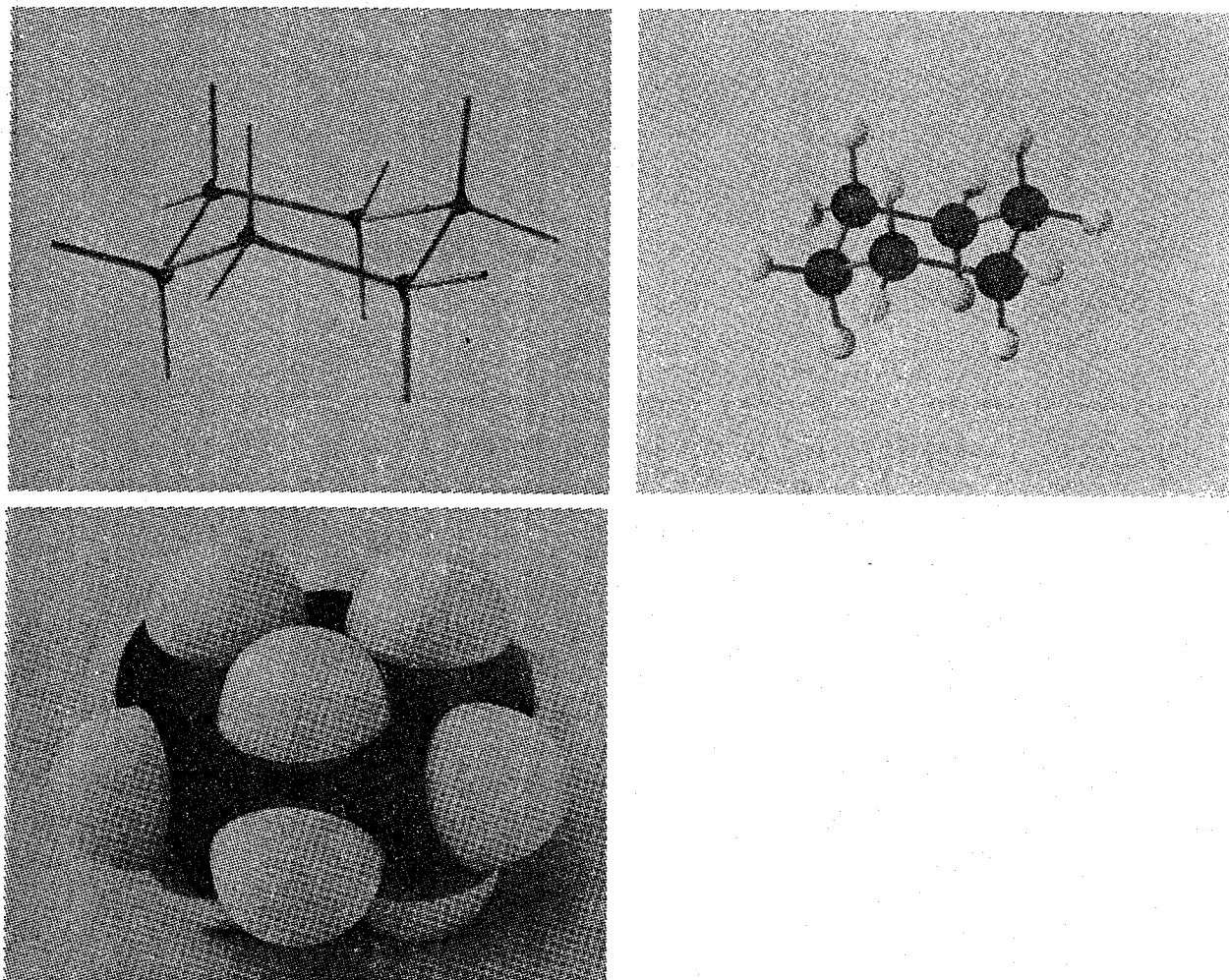


図33 3種類の分子模型。上の2種では分子骨格がはっきり出る。原子核の位置、結合の長さや結合角、配座などがよくわかる。球を用いる下の図の模型は、分子の外側での混み具合がよくわかる。球の半径は各種原子の van der Waals 半径であり、原子間の強い反発がおこる距離に相当する。すべての模型はシクロヘキサンのものである。

って炭素1個あたり1個、計2個の水素原子だけを考えると、情況は過酸化水素の場合に似ている。4個の原子H, C, C, Hは一直線上にはなく、それらの位置を定義するためには、C-C結合のまわりの二面体角を知る必要がある。しかし、水素原子の位置が固定していると考えて果してよいものか、それとも二つのメチル基が互いに回転していると考えたほうがよいのか、が問題になる。

この問題は、観察をおこなう時間の間隙を考えなければ解けない。間隙が比較的長い場合(例えば0.001秒)、早く回転しているコマを考えて間違いない。しかし観察の間隙を 10^{-7} ~ 10^{-9} 秒にちぢめると(これには回転または振動スペクトルを用いればよい)、自由回転の仮定は全くおかしくなる。

エタンの分光的、熱力学的研究によると、二つのメチル基は固定してもおらず、さりとて自由に回転してもいい。この事実の重要性は1930年代に多くの研究グループ、とくにアメリカのKennith S. Pitzerと、日本の水島三一郎のグループによってはっきり認識された。中心の結合のまわりを回転する際、平らでない地面をころがるボールのように、メチル基は抵抗を感じる。そこで、谷と山、あるいはエネルギー極小と極大、回転の障壁 barrier to rotation といったことを考えるようになった。極大エネルギーは、二つのメチル基の水素が互いに最短距離にある場合(回転角 0°)に、極小エネルギーは距離が極大の場合(回転角 60°)に対応することが示された。6個の水素は同等であるから、障壁の高さが極大の点は、1回転の間に3回繰り返される($120^\circ, 240^\circ$)、またエネルギーの極小値も3回($60^\circ, 180^\circ, 300^\circ$)である。

エタンの分子模型、平面への投影図2種、およびポテンシャルエネルギー曲線を図34に示した。

C-C結合のまわりの回転によって得られるエタンのそれぞれの形を配座 conformation, エネルギー極小の最も安定な配座をもつものをコンホマー conformer と呼ぶ。二つのメチル基の水素が最短距離にある配座($120^\circ, 240^\circ, 360^\circ$ の回転)は重なり型 eclipsed であるのに対して、回転角が $60^\circ, 180^\circ, 300^\circ$ のものはねじれ型 staggered とよばれる。

内部回転に対するポテンシャル障壁は約3 kcal/molと測定されている。室温では容易に越えることのできる程度の高さだが、しかし分子レベルで観察するには充分の大きさである。もしきわめて短かい露出を用いてエタン分子の写真をとると、ねじれ型の配座のエタンが写っているだろう。一方うんと長い露出をかけてとれば、まわっているコマのように写るだろう。

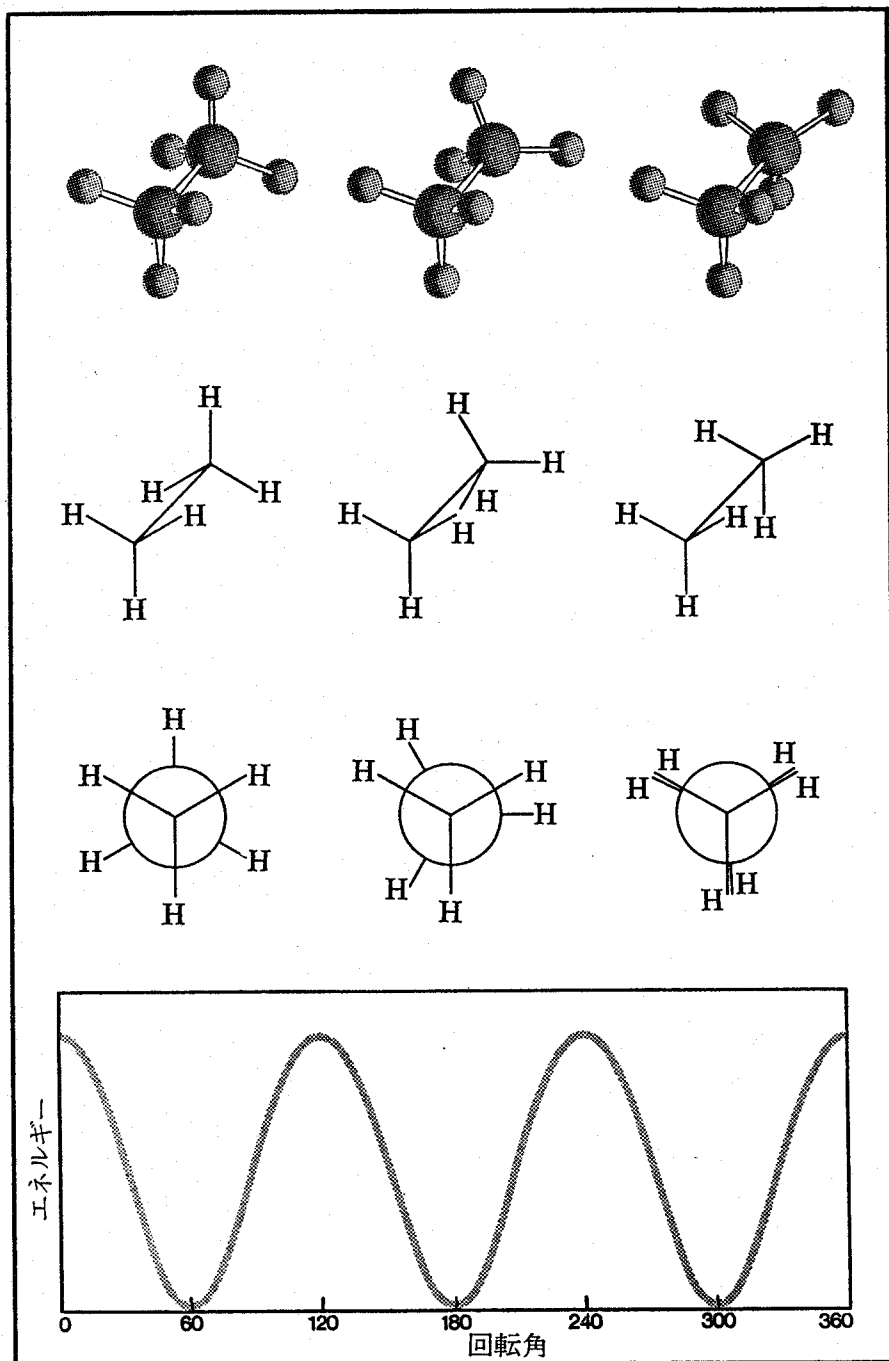


図34 エタン分子 $\text{CH}_3\text{-CH}_3$ の3種のコンホマーの分子模型，透視図，Newman 投影図。Newman 投影図は回転のおこる結合の方向から分子を眺めてつくる。後方の炭素は円で，前方の炭素は点であらわされる。残る三つの原子価は互いに 120° の角をなすように配置される。左側の配座はねじれ型 staggered (二面体角は $60^\circ, 180^\circ, 300^\circ$)，中央のものは一般的配座，右側の配座は重なり型 eclipsed (二面体角 $120^\circ, 240^\circ, 360^\circ$) である。二面体角の関数としての分子のポテンシャルエネルギーを下に示す。エネルギーの極小は最も安定なねじれ型配座に対応する $60^\circ, 180^\circ, 300^\circ$ のところで起る。エネルギー障壁の高さは約 3 kcal である。

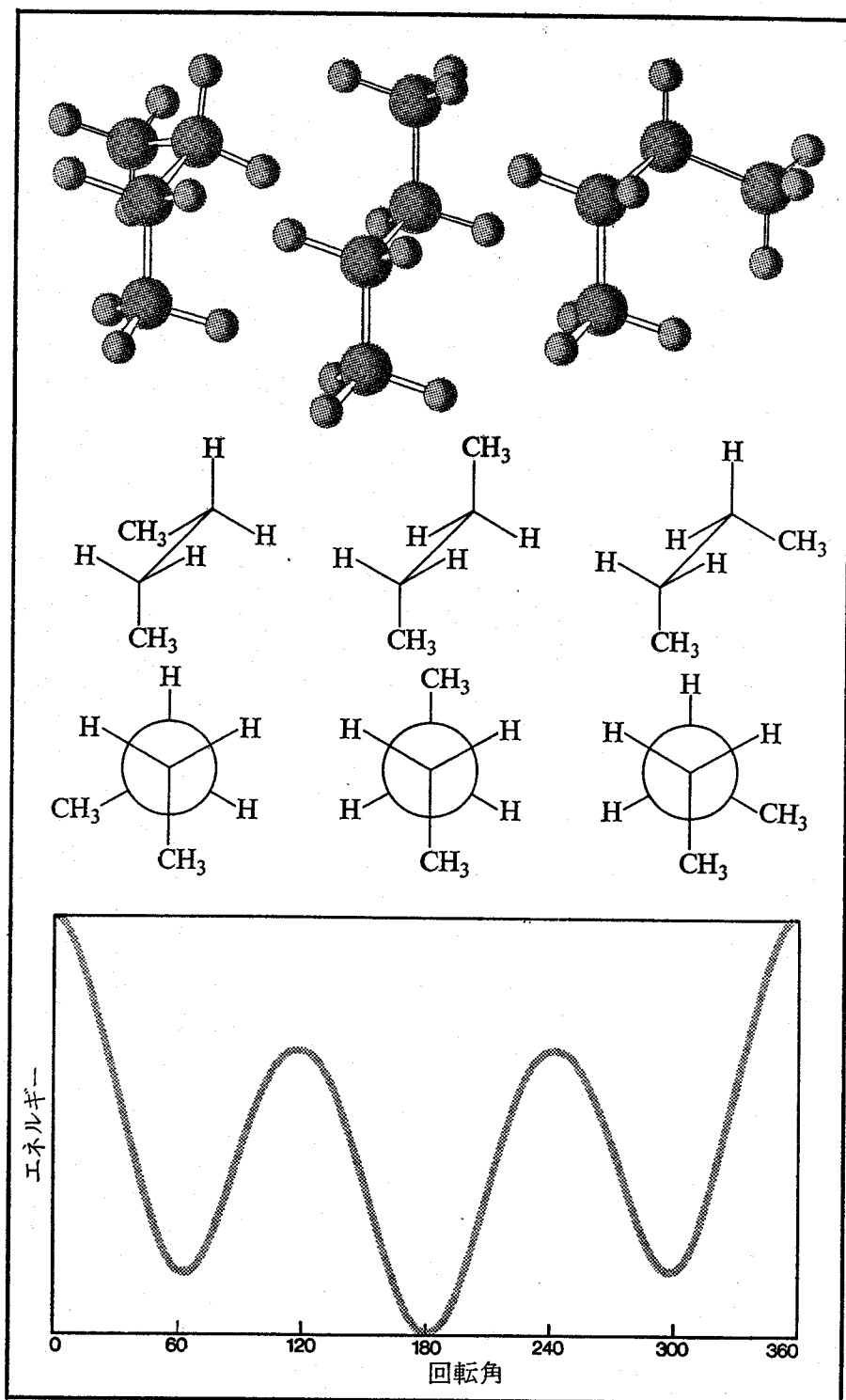


図35 n -ブタン C_4H_{10} の3種のねじれ配座の分子模型, 透視図および Newman 投影図. 左から *gauche* 型 (60°), *trans* (または *anti*) 型 (180°), 第1のものの鏡像で重ね合せることのできない第2の *gauche* 型 (300°). エネルギー曲線が示すように, 最も安定なものは *trans* であるが, 室温では *gauche* 型も合計30%存在しており, 温度が上るとこの割合は増加する.

エタンのことがこれだけわかれば、もっと複雑な分子の挙動を調べることができよう。エタンからプロパンに進んでも、説明をとくに変更する必要はない。低エネルギー配座は重なり型であり、障壁がすこし高いだけである。しかし n -ブタン C_4H_{10} になると、新しい現象があらわれる。

もし超高速カメラ（スタジオは常温 $25^\circ C$ であるとして）でブタン分子の写真を100枚とると、エタンの場合とちがって、100枚の写真はすべて同一ではない。70枚がある型、15枚は別の型、残る15枚はもう一つの型であろう。すなわちブタンにはある有限時間その型を取り得るような安定型が3種ある。模型の助けをかりて、これらの形をしらべてみよう。

ブタンは4個の炭素の鎖 $CH_3-CH_2-CH_2-CH_3$ からなる。過酸化水素の場合のような非平面的配置は、水素原子だけではなく炭素原子に対しても考えられる。簡単のために水素は無視して、中心の結合のまわりに分子を回転させてみることにしよう。両端の炭素が重なり型である配座（つまり中心の結合の方向から見たとき二つの炭素が重なっている状態）から始めると、系のエネルギーは、角度が 60° に至るまでは減少し（すなわち安定性は増大し）、その後 120° までは増加し、今度は 180° の、さらに低い極小値に至り、また対称的に上りはじめて 240° に達し、 300° まで下り、遂に始めの点まで上って1周を完了する（図35）。極小値が3個、極大値が3個である点は同じだが、これらの値は同一ではない。最も安定な位置（70枚の写真が写っている）は 180° の配座で、*trans* 型または *anti* 型（このほうが正しい）と呼ばれる。 60° と 300° に、この第1の極小値ほど多くの割合を占めてはいないが二つの安定な位置がある。この二つの位置は、互いに鏡像の関係にあり、同一のエネルギーと同一の存在確率（それぞれ写真15枚）を持っている。この形にはゴージュ *gauche* またはスキュー *skew* 型という名前が与えられている。

図35に透視図、Newman 投影図、回転角の関数としてあらわしたポテンシャルエネルギー曲線をまとめた。*trans* 型と二つの *gauche* 型のエネルギー差は約 0.8 kcal/mol で室温での相対的存在確率約 $70 : 15 : 15$ に対応する。

配座エネルギーの計算：より複雑な分子の形

別の分子をしらべる前に、ポテンシャル障壁とエネルギー極小値の物理的起源を検討しておこう。残念なことに、われわれの化学知識の現状では、この点は全くわかっていないことを認めざるを得ない。障壁の起源が、そもそも結合の電子的性質によるのか、それと

も原子間反撥なのかもよくわかっていない。また異なる配座の相対的エネルギーを計算する方法もほとんど知られていない。この問題を理論化学者の多くのグループが盛んに議論している。すべての構造化学が基礎をおいている同一の量子力学的原理から得られる論理的で、確固とした解法はようやく最近になって発展しはじめたばかりであり、まだごく簡単な分子に適用できるだけである。しかし問題を近似的に解こうとする試みもある。理論の見地からすれば不満足であっても、実際的にはきわめて有効である。

この方法は前に述べた、原子をいくらか変形し得る球、結合を棒、というよりは硬いバネであらわす力学モデルに近い。配座エネルギーは原則として四つの項にわけられる。第1項は結合の平均の長さの変化、第2項は結合角の正常な値からの変化、第3項はねじれによるひずみ *tortional strain* である。この項は Pitzer ひずみともよばれ、エタンについて述べたような(図34)、結合のまわりの内部回転に対するポテンシャル障壁から生じる。第4項は結合していない障壁原子間の相互作用に基づくもので、*van der Waals* エネルギーと呼ばれる。この項に対しても力学的類推をきかせることができる。糸で結ばれ、同じ台の上ののっている二つの風船が互いに接しているものとする。平衡条件下にあれば、そのエネルギーは結合のそれに対応する極小値をとる。もし二つの風船を押しつけるためには少し力を加えなければならず、それによって系のエネルギーは増大する。力を加えるのを止めると、糸も得たエネルギーを失ない、平衡の位置に戻る。

同じように、直接に結合していない2個の原子がかなり離れて位置しているとき (0.40~0.50 nm 以上)、二つは弱いながらも互いに引きつけられている。対になる原子のそれぞれに固有な、ある平衡位置以内ではそれ以上接近するためには、より多くのエネルギーが必要となり、それは核間距離の12乗に反比例する。平衡位置からさらに0.05~0.10 nm 近づくためには系のエネルギーはほとんど許されない程度にまで上る。もし問題の二つの原子が同一分子に属していて、三つ以上の結合を通して結合しているならば、互いに離れようとする強い傾向を示す。強い *van der Waals* 相互作用をもつような配座は通常安定ではない。もし分子構造が許せば、ぶつかりあう原子は結合を回転させて、低エネルギー状態になるようにする(図36)。

場合によっては2種以上のエネルギー因子が逆方向に働らく。典型的な例は、車のドライバーにはなじみ深いイソオクタン(2,2,4-トリメチルペンタン)である*。イソオクタンは枝分れの多い分子であり、そのねじれ型ではメチル基の水素の間の原子間距離が小さくなり、その結果大きな *van der Waals* エネルギーを持つ。一方重なり型(Pitzer エ

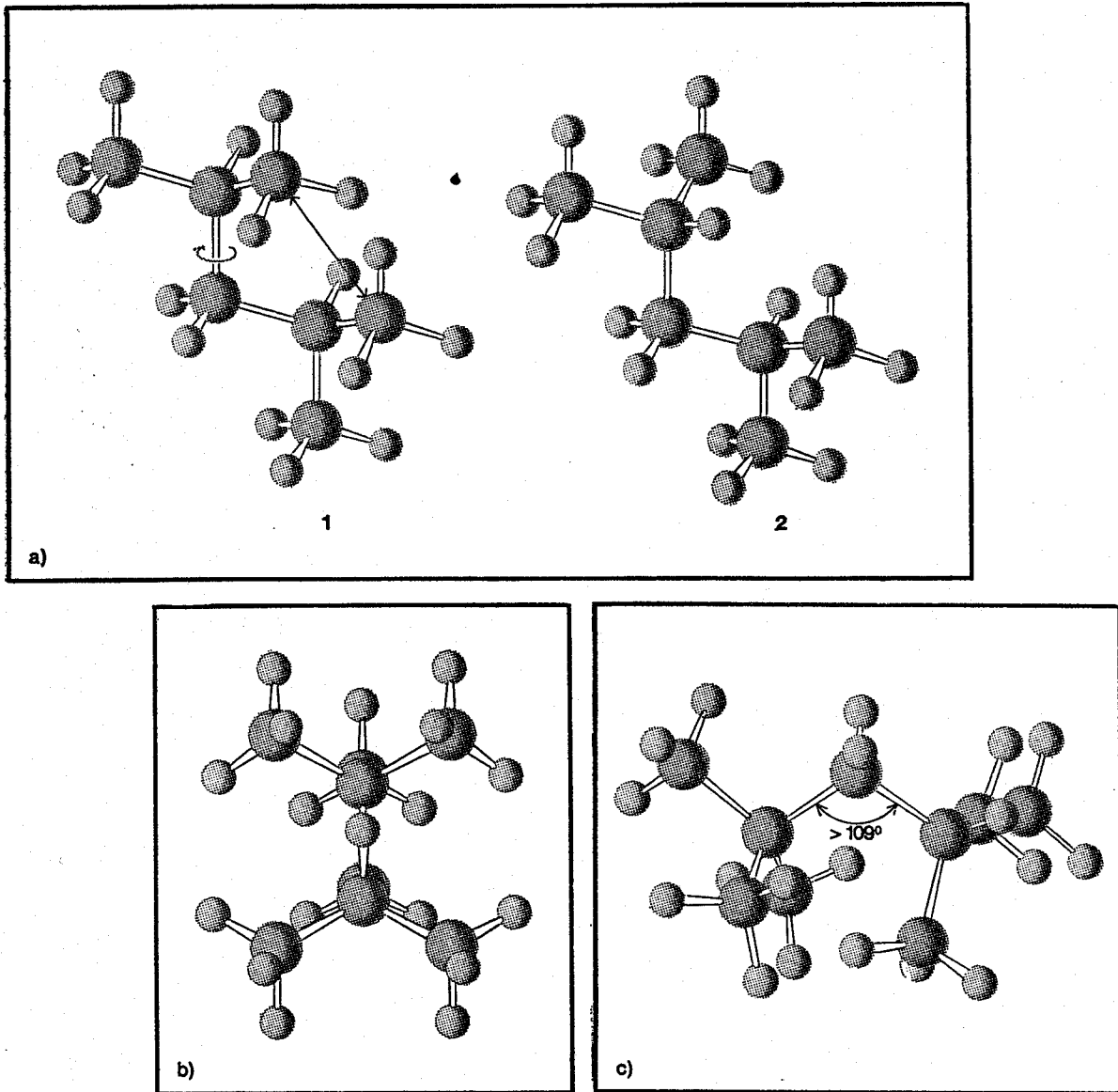


図36 図 a 1 に示したように配列されている 2 個のメチル基での非結合原子間の相互作用，すなわち van der Waals 相互作用は，2,4-ジメチルペンタンのエネルギーをきわめて大きくしている．一つの結合のまわりの内部回転によって，より安定な a 2 型になる．2,2,4-トリメチルペンタンすなわちイソオクタンでは低エネルギーのねじれ型配座はない．最も安定なものは二つのメチル基が二つの中心水素に対して重なり型である (b)．2,2,4,4-テトラメチルペンタンではもう一つメチル基があるためには分子は著るしいひずみを得る．結合角を適当に変化させることによって，二つの第四炭素は互いに少し離れる．

エネルギーに関しては不利) では原子間距離は広がり、事実これがより安定な配座となる(図 36)。

別の例では、分子は低エネルギー配座が可能であるような構造がとれず、分子は他の幾何学的パラメータの変形によって原子間反撥を低下させる。結合角が最も変形しやすい(図 36)。分子がおこない得る変形のいろいろな型を考慮すればするほど、分子に対して計算したエネルギーは低下し、実験値に近づいてくる。ある分子の最も安定な形をきめる際には、通常典型的であると見なされる結合の長さ、結合角から著るしくはずれる原因となる種々の要因をいろいろ考慮して、一つの妥協点を見出す必要がある。この点で分子模型に基づく分子図は行き詰ってしまうことが多い。実際、模型の値は平均の値であり、またそのようにつくられているのであるから、個々の場合には必ずしも該当しないことを忘れてはならない。

分子が異なる配座を同時にとり得ることも考慮しなければならない。ここで物質のいろいろな状態のことを簡単に整理しておこう。気相、液相、結晶状態のそれぞれにおいて、一つの分子の他の分子に対する運動の自由度は異なるので、この3種の相は基本的に異なる。結晶では分子はしっかりと固定されているが、液相では限られた空間を動きまわることができ、気相では考えられた空間のあらゆる場所を動きまわることができる。しかしこれ以外に分子の内部運動の自由度に関する差がある。一般的には結晶内では内部回転の自由度は与えられていないので、分子は通常最安定型に対応する形をとっている。ただし、隣接分子との相互作用のためすこしは変形するかもしれない。一方気相、液相では分子の動きは大きく、内部回転の障壁を越えるだけのエネルギーを持っているので、いろいろの形をとることができる。

ブタンに話をもどそう。*trans* 型は *gauche* 型より安定ではあるが、多くの分子からなる系(1gのブタンには 10^{23} 個の分子がある)では、室温で平均して *trans* 体が70%、*gauche* 体が30%の組成が最も安定な状態に対応する。

絶対0度(-273°C)ではブタンはすべて *trans* 型で存在し、それより高い温度で系に無秩序があらわれ、それは温度の上昇につれて増加する。矛盾しているようだが、ある数の分子が *trans* 型から高エネルギーの *gauche* 型に変化することによって生じる無秩序が系の自由エネルギーを低下させ、より安定化させる。

* イソオクタンは石油のオクタン価の基準になっている炭化水素である。定義によると、オクタン価が100のガソリンはアンチノック力がイソオクタンに等しく、オクタン価が80のものは、そのアンチノック力がイソオクタン80、*n*-ヘプタン20の混合物に等しい。

シクロヘキサンと環式化合物

環式化合物が化学研究の対象の主要部分を占めているが、特に配座解析についてはほとんど独占的重要性をもっている。この分野において、現代の立体化学は最も輝かしい成果を挙げた。この系の基本的化合物として、またより複雑な天然物のモデルとして、シクロヘキサンは、実験的にも理論的にも試金石の役割を果たした。構造を解析し、反応性を理解し、その性質を予測する際、配座解析が最も有用であったのは糖、テルペン、ステロイドの分野である。

現代の立体化学は、長い間誤解され、忘れられていた Sachse の原理を華々しく復活させた。当時支配的であった Baeyer の理論と異なり、Sachse はシクロヘキサンに対して二つの非平面構造いす型とふね型が可能であることを予測した。少なくともいす型に関してはこの仮説は立証されている。Hückel が二つのデカヒドロナフタレン (Baeyer の理論によればただ一種) の単離に成功して以来、この点に関しては、以来この点には疑問の余地はなかった。しかしシクロヘキサンの構造が完全に理解されるためには、なお30年の時が必要であった。

とくに Hassel の研究によって、今日ではいす型が実際的に安定型であることがわかっている。いす型にはひずみは全く無く、原子価角は理論値にきわめて近く、隣接炭素上の水素は互い違いに配置され、直接結合していない原子の間には目立った van der Waals 相互作用は働いていない。しかし、ふね型では4対の重なり型水素と、若干の水素の間に存在する。強い van der Waals 相互作用がある。ふね型はいす型に比べて5 kcal/mol ほどエネルギーが高く、室温ではふね型の占める割合はきわめて低い。いす型を調べてみると、おもしろいことに結合のまわりの回転によって、相互変換できる二つのいす型がある。ブタンには三つの配座 (*trans*, 右の *gauche*, 左の *gauche*) があるが、シクロヘキサンの二つの型は全く区別できない。しかし、この型間の交換はきわめて重要であり、以下にこれについてのべる。

シクロヘキサンでは、分子の平均的平面に対する位置関係の違いに基いて、水素を二種類に分類できる。6個の水素はこの面に近いのに対して、他の6個はこの分子平面に対して垂直な炭素-水素結合を持っていて、うち3個は平面の上、3個は平面の下にある。はじめの6個はエクアトリアル equatorial, 第2の6個はアキシアル axial 水素とよばれる。

これらの性質は異なるはずだが、二つのいす型の中の早い相互変換のため、アキシアル水素とエクアトリアル水素は絶間なく位置を交換している。もし比較のおそい方法（シャッター速度 1/100 秒のカメラ）でシクロヘキサンを観察すると、ただ一種の水素しか観測できない。しかしより速い方法（あるいは交換速度のおそい低温）では、アキシアル水素とエクアトリアル水素がはっきり区別できる。実際これが Sachse の理論が取上げられなかった理由である。当時の化学者は、きわめて速い変化を考える習慣がなかった。また、Sachse の時代の化学研究法の範囲をはるかにしのぐものではあったが、高速過程を見るのに必要な高速実験法は全くなかった。

この問題をもう少し詳細に検討してみよう。もしシクロヘキサンの水素は同じ確率でアキシアルにもエクアトリアルにもなるとしても、水素原子を他の原子（例えば臭素）あるいは原子団（例えばメチル基 CH_3 ）で置きかえると、少なくとも原理的には、アキシアルになる可能性とエクアトリアルになる可能性は等しくなくなる。メチルシクロヘキサンの二つのいす型はもはや同等とはいえず、等しくないエネルギーをもつ(図37)。アキシアル位にあるよりもエクアトリアル位にあるときのほうが、メチル基は分子の他の部分と相互作用することが少ない。低エネルギーの第1の配座をもつ分子のほうが多くなる。室温でのメチルシクロヘキサンの平均的組成は、エクアトリアル位のメチル基をもつものは95%で、アキシアル位のメチルをもつものは僅か5%に過ぎない。従って5個の水素はエクアトリアル位をとる可能性が95%になる。残りの水素にとって、関係は逆である。

メチル基のかわりによりかさだかい基（すなわち分子の残りの部分とより大きく相互作用し得る基）。例えば *t*-ブチル基があるとアキシアル型のエネルギーは著るしく高くなり、ふつうの条件ではその濃度はきわめて低くなり、分子の構造はすっかり固定されてしまう。これによって、ある原子または原子団がエクアトリアル位およびアキシアル位にあるときの反応性を選択的に研究することもできる。

これらの点をはっきりさせるために、種々のジメチルシクロヘキサン異性体を研究してみよう。p. 57 でこの化合物の異性体数は7（光学異性体も含めれば9）であると述べた。1,1-ジメチル体を別にすれば、異性体は *cis-trans* 型異性体の三つの組に分類できる。1920年に von Auwers は当時知られていたほとんどすべての化合物に適用できる一つの法則を提案した。この規則によると、対応する *cis* 体と比べたとき *trans* 体はより大きい安定性、より低い密度、沸点をもつ。二つの1,3-ジメチルシクロヘキサンの *cis* および *trans* 構造がこれに基いて帰属された。数年後、Mousseron はそれまで *cis* 体と帰属されていた化

化合物を光学分割して (*trans* 体だけが分割可能, 図31, p. 58 参照), この帰属が誤りであることを示した。

配座解析はこの一見異常と見えることをきわめて容易に説明できる。von Auwers 則は *cis-trans* 構造に関係するのではなく, アキシアル位またはエクアトリアル位にある置換基に関するものである。分子のエネルギーや体積を決め, 他の性質に影響を与えるのは構造

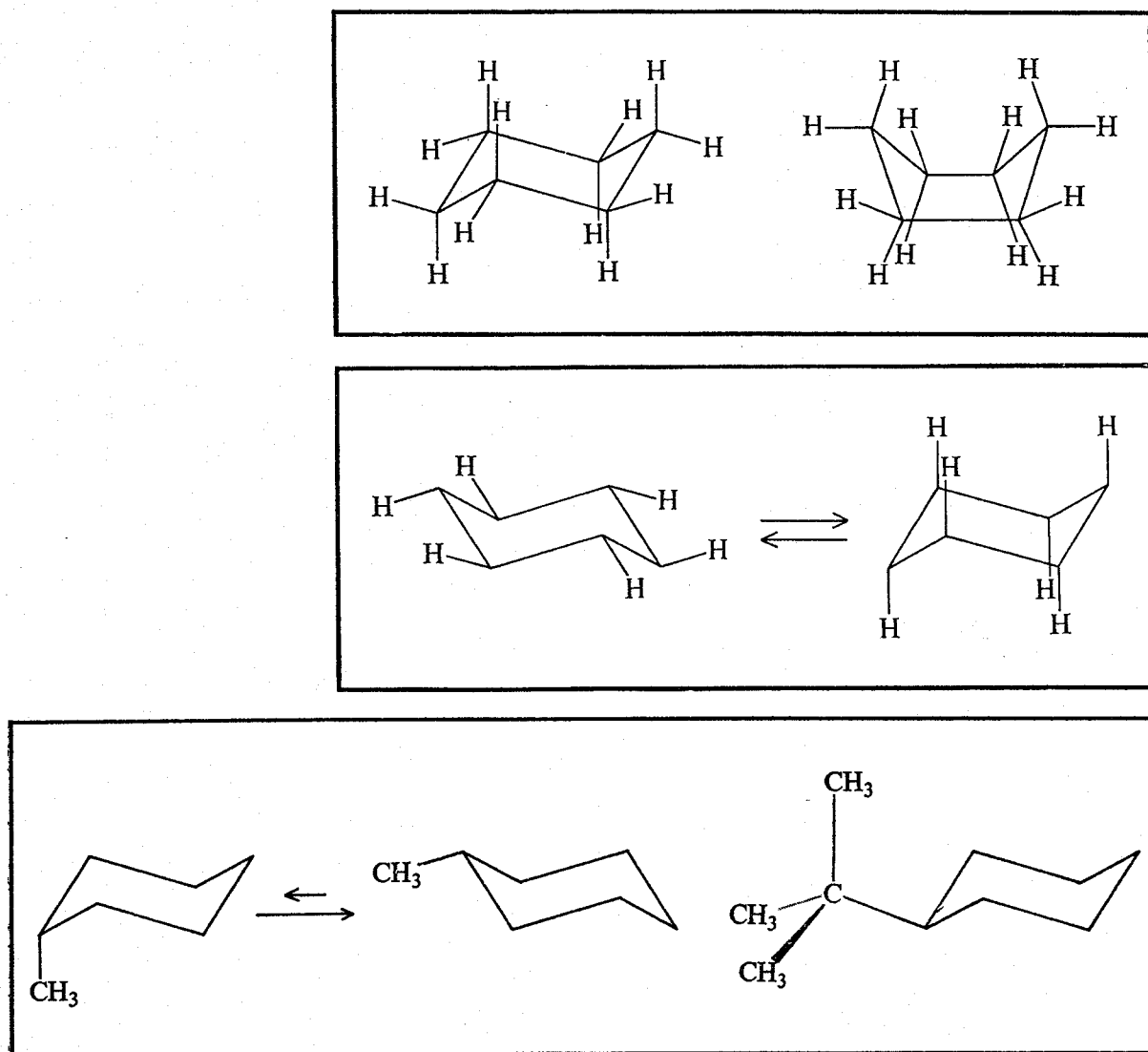


図37 シクロヘキサンのイス型およびフネ型(上図)。実際はシクロヘキサンはほぼ正確な正四面体角 (109.5° でなく 111.5°) と, 理論値 (60°) にきわめて近い二面体角, 55° , をもち, いすに近い形である。ふね型はシクロヘキサン中にはほとんど存在していないが, より複雑な分子, 併えばショウノウ (図28) などに存在している。中央図にはいす型シクロヘキサンに存在している二つのタイプの水素, エクアトリアルとアキシアル型を示した。下図, メチルシクロヘキサンの配座平衡はメチル基がエクアトリアルのものに一方的 ($95:5$) に片寄っている。*t*-ブチルシクロヘキサンでは置換基が大きいため, エクアトリアル型のみが存在している。

上の微妙な差である。各異性体の最も安定な形を図38に示した。ジメチルシクロヘキサン異性体のうち、1,2-*trans* 体、1,3-*cis* 体、1,4-*trans* 体は二つのエクアトリアル置換基をもつものに対して、1,2-*cis* 体、1,3-*trans* 体、1,4-*cis* 体は一つのアキシャル位置置換基をもっているが、これは修正された規則によく一致する。

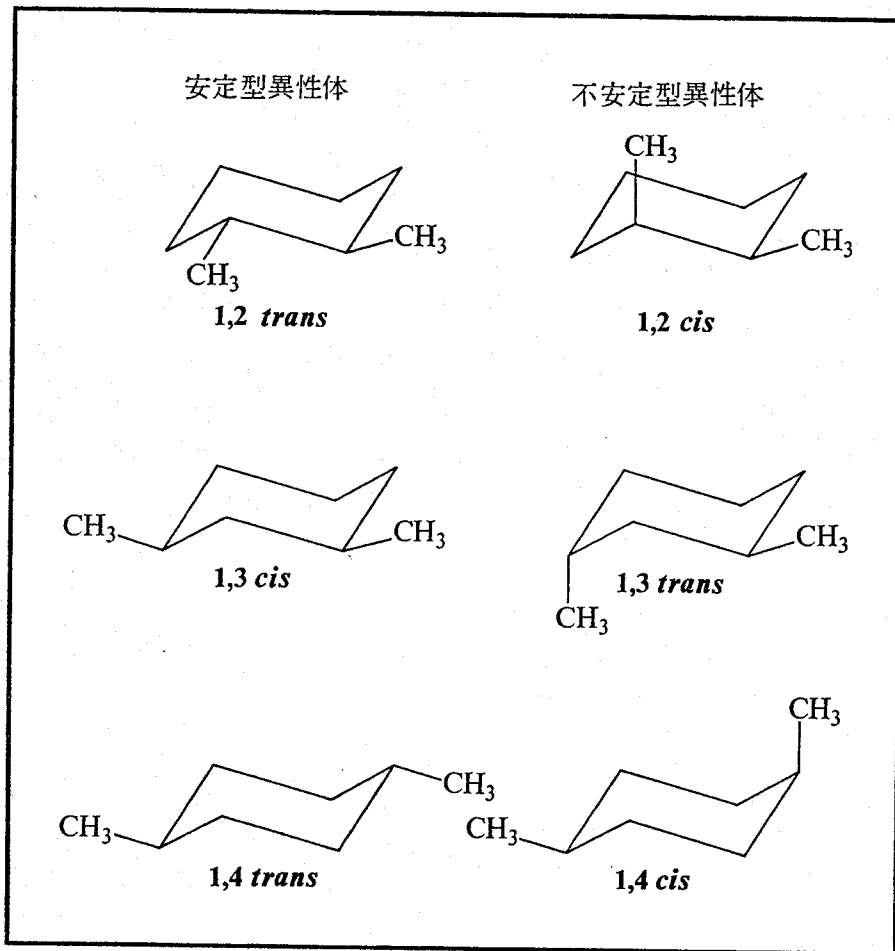


図38 *cis*- および *trans*-ジメチルシクロヘキサンの配座(図31参照)。2個のメチル基が共にエクアトリアル位の異性体は、一方がエクアトリアル、他方がアキシャルの異性体よりも安定である。立体配置を調べてみると、1,2-および1,4-二置換シクロヘキサンの *trans* 異性体および 1,3-置換体のうちの *cis* 異性体が第1の型に属する。

天然物の配座解析

1950年に Derek Barton がステロイドの配座解析の原理を発表したとき、これを受け入れる素地はすでに形成されていた。個別的であり、また最も簡単な分子についてだけであったが、これらの原理は最尖端グループにはすでに知られていた。しかし Barton の研究は触媒的な役割りを果たした。やや抽象的な概念を用いて、彼はこの方法を有効な実験法として完成させた。この理由により、Barton は Hassel とともに1969年度のノーベル化学賞を受賞したが、これはわれわれがこれから学ぶ立体化学の重要性を物語っている。

ステロイドは生命にとって基本的に重要な天然物の大きなグループの一つである。その中には男性および女性ホルモン、エルゴステロール（クル病を防ぐビタミンDがこれから得られる）、コーチソン、胆汁酸、コレステロール（胆石中に発見され、動脈硬化症の主因となる）やジギタリスの活性性分などが含まれる。このようにまちまちな生理作用が、一つの同族的構造をもつ化合物から生じるのはまことに不思議である。作用が異なるのは、もっぱら異なる反応性のある基の存在である。しかし、化学的にはほとんど同じ化合物でも、生体中ではきわめて異なる効果を示すことが多い。研究すべきは微妙な構造上の違いであり、Barton の仮説がこの点については新しい局面を開いた。

ステロイドは4個の縮合した環、すなわち3個のシクロヘキサンと1個のシクロペンタン環からできている。6員環の配座はいす型であるが、環が溶接しているため、構造はとくに強固になる（図39）。すでにトーチルシクロヘキサンで学んだように、二つのいす型の間の変換がないから、立体構造の研究はきわめて容易になる。エクアトリアルおよびアキシアル方向は正確に決まり、ある反応の方向を予測したり、化学構造を変えることによってその化合物の性質がどのように変化するかを予測することもできる。

飽和ステロイドは環AとBの接続が *trans* であるコレスタン *cholestane* 系と、*cis* であるコプロスタン *coprostane* 系の、二つの基本的な系に分類できる。この結果、A環とB環の配座が異なるようになり (*trans*- および *cis*-デカリンに似た系をつくる)、平面構造式からでは予測できない、異なる置換基の配列や異なる反応性が生じる。1950年にスイスの雑誌に発表され、多くの人にとって配座解析の誕生を告げるものであると感じられた、Barton の研究の若干の重要な実例をここで取上げてみよう。

3位の水酸基の最も安定な配置はコレスタン系では β 、コプロスタン系では α であるの

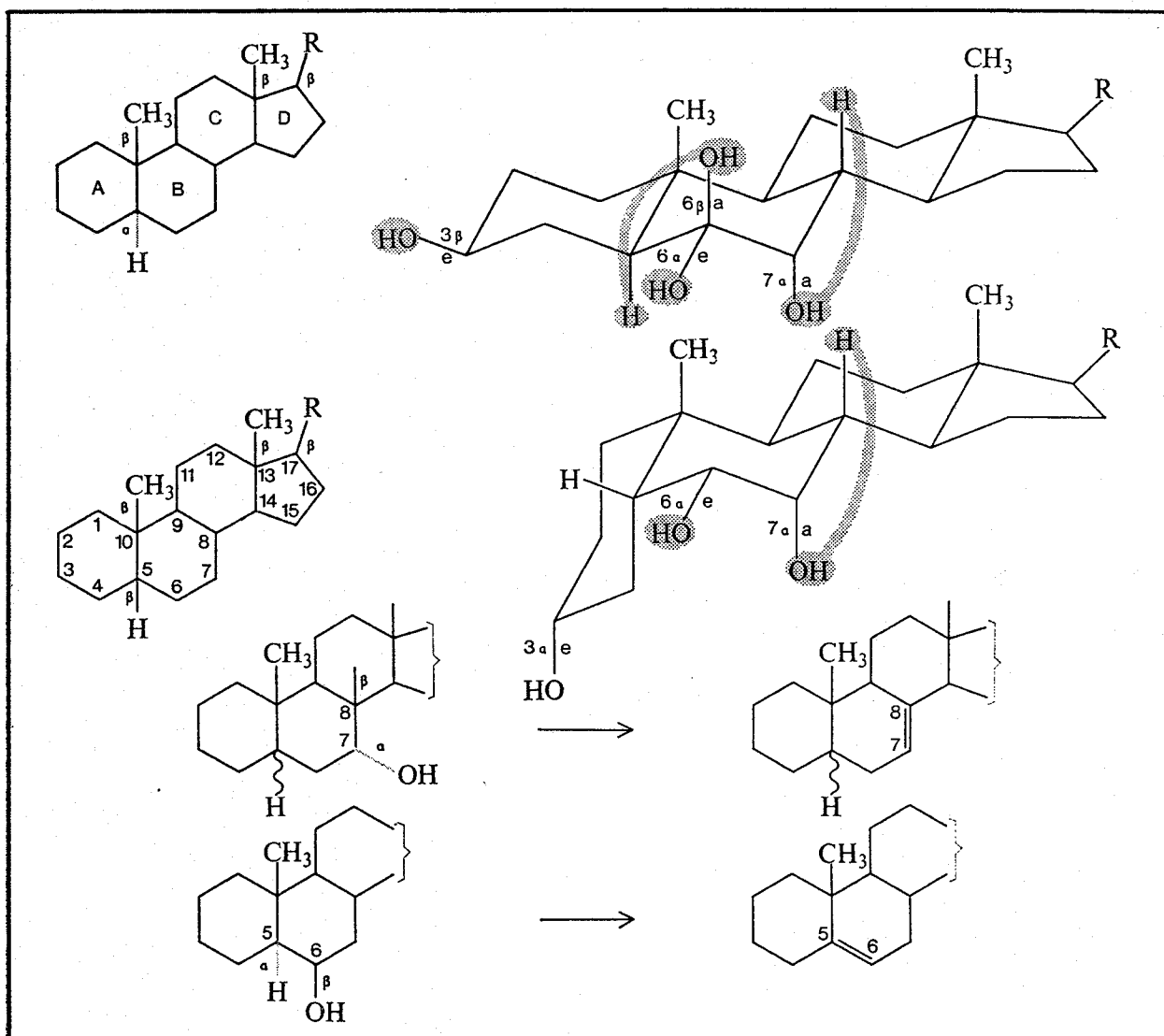


図39 コレスタンおよびコプロスタン誘導体の平面図と配座。平面図で実線の結合は β 置換基，点線の結合は α 置換基，波線の結合は置換基の位置が決まっていないか，または特に指定しない場合である。配座解析によって，多くの現象が簡単かつ合理的に説明される。エクアトリアル置換基はアクシアルのそれより大きく安定なので， 3β - および 6α -ヒドロキシコレタンは 3α -, 6β -エピマーよりも容易に生成する。一方コプロスタン系列では， 3α および 6α 体が有利である。 7α 水酸基の反応性は両系列で等しいが， 6α 水酸基でははっきり異なっている。実際コレタン系列においてのみ水酸基と水素とが同一平面 (*anti* 配座) に存在するので，水分子がとれてアルケンの生成が可能になる(下図)。

に対して，6位ではどちらの系においても α 配置の水酸基が安定型である*。配座解析を試みると，上記の場合，最安定位置はエクアトリアルで，前の議論に一致していることがわかる。二つの系でA/Bの接続を反転 (*trans* から *cis* へ) させると，A環の安定性の順序

* ステロイドの分野で用いられている命名法によると，図39のような平面構造を書いたとき，紙面の下になる置換基は α ，上になる置換基は β とよばれる。

は逆転するが、B環におよぼす影響は小さい。

水酸基をもつステロイドのあるものは容易に水を失なって対応する不飽和ステロイドになる。この場合にも特定の配座効果をはっきりと認められる。7- α -コレスタノールも7- α -コプロスタノールも共に7,8-オレフィンを与えるが、6- β -コレスタノールだけが脱水されて5,6-オレフィンを生じる。水が容易に脱離するための立体条件はH-C-C-Oの4原子の同一平面性、すなわち *syn* あるいは、できれば *anti* 配座をとることである。二つの系の7- α 誘導体と6- β -コレスタン系ではこの条件が充される。

よく研究されているもう一つの天然物の系は糖類である。おもしろいことに、現代立体化学の目から見れば、シクロヘキサンと糖は深い関係がある。

読者はグルコース glucose の立体配置と二つの環状構造の決定に際しての Emil Fischer のほう大な研究を思い出すだろう。セルロースの、従って生体物質の多くのものの構

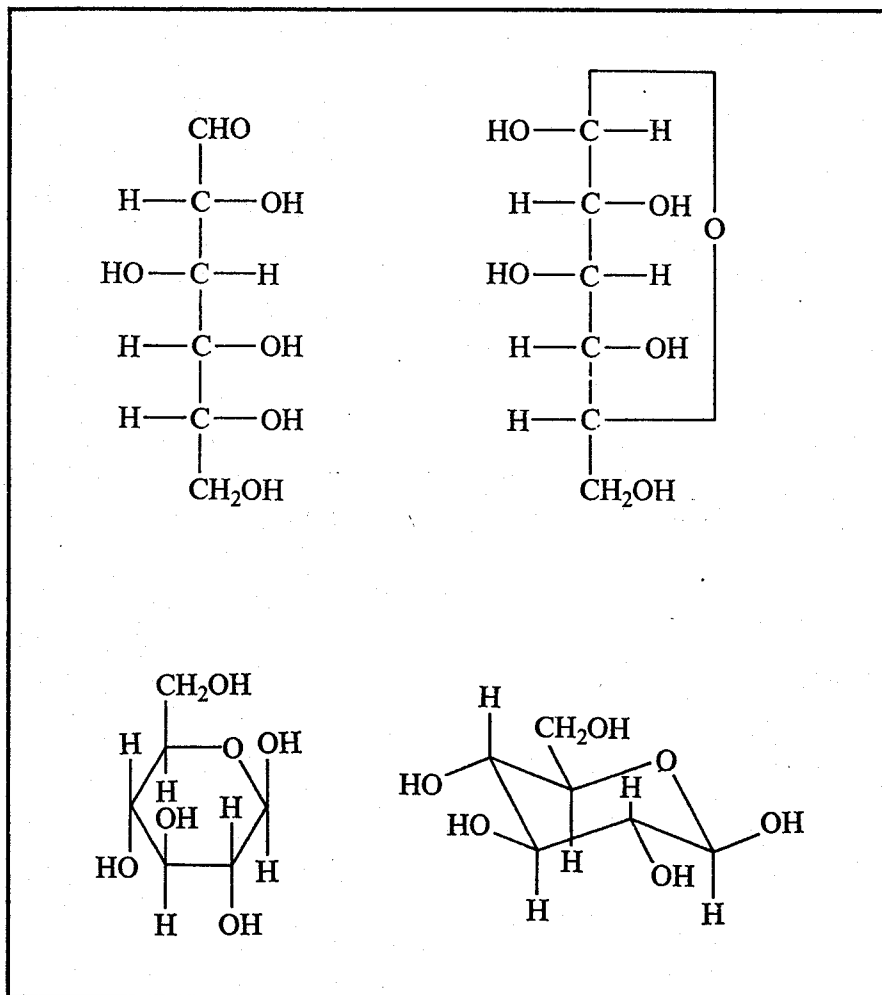


図40 グルコースの Fischer 投影図と β -グルコピラノースの配座の現代的表現。この化合物ではすべての置換基はエクアトリアルである。

成分である β -グルコースの配座解析は、Fischer の式が完全に正しいことを証明した。 β -グルコースは6員環であり、すべての置換基がエクアトリアル位である(図40)。このためグルコースは(この場合、双極効果のため、配座解析の立場だけから考えたよりもいく分不安定ではあるが)すべての糖の中で最も安定である。Fischer 投影図にみられる、一見無秩序と見えるものは、より深い理論の近似的表現にすぎない。この著るしい安定性を考えれば、なぜグルコースが最も多く地上に見出される有機物であるかがはっきりわかる。

第4章 分子の対称性

すべての実験科学は二つの互いに相反し、矛盾する関心事のどちらを選ぶべきかと、絶えず迷ってきた。知識の統一化、諸現象の普遍的な説明の探究が試みられる一方、知識の拡張、新しい事実の分析的な説明、特別な事例への理論の応用が企てられていた。統一的なものと、記述的・分析的なものという二つの方向は、すべての重要な研究分野で認められる。平衡点は多くの状況、すなわち研究分野、用いる研究手段、その上かなり重要な要素として研究者の気質や能力といったものによって決まる。

化学は比較的若い学問であり、多くの異なる側面を持っている。年々新しい研究分野が開ける一方、すでに存在している分野はさらに深く研究される。30年前にはフッ素の化学は事実上無に等しかった。今日ではテフロン teflon からミサイル燃料に到るまで、冷蔵庫の冷媒からコーヒー沸しのガスケット用の特殊ゴムに到るまでの、何千というフッ素化合物が知られている。

1951年フェロセン ferrocene が発見されると、無機化学に新しい分野が開けた。実は無機化学の分野は19世紀の諸発見と、重要な工業的プロセス（硫酸、アンモニア、非鉄金属等）の開発以後、長い間停滞していた。1962年に最初の希ガス化合物が発見された。今日では多くの希ガス化合物が知られている。

この様に流動している世界に秩序や体系を導入するのは困難であるから、研究の第一歩は、ごまかしのない正確なデータを求めることである、という主張がおこるのは論理的でもあり、必然的でもある。

どのような理論も実験によって証明されねばならない。この、外部からの確証を必要とする、という点で、実験科学は数理科学とは異なっている。内部的な首尾一貫性だけでは、

あるモデルや理論が是認されるのに十分ではない。幸いなことに、あの厄介で面白くない事柄、実験結果というものがある（実験による検証は必ずしも外部的ではなく、それ自身科学の一般的もしくは特定の仮定によって条件づけられている、と議論することもできる）。

しかし、化学者が実験の実行に手が一杯で、統一的に自らの科学の諸法則を説明できない、というのも正しくない。化学物理の全領域はこの能力を実証している。この分野では化学者は実験台を離れ、コンピューターを駆使して、大変に複雑な数式を用いている。

未来においては、数式が化学式のかわりをするようになるだろうともいわれている。この数式は単に化学構造や物理的性質のあるものに関する情報を含むばかりではなく、その化合物の化学反応性についても教えてくれるだろう。ある種の式を組み合わせると、問題の化合物が反応するかどうか、どのように、どの位の速さで、といったことがわかるかも知れない。

われわれはこの未来学の話をつづけるつもりはない（今日までに得られた結果は興味深い、必ずしも上記の予言を支持するものではない）。しかし今われわれが興味をもっている問題についても、同じようなことが言えそうである。実際、立体化学は議論の形式性が高度の水準には達したものの、なお理解し得る段階にとどまっている分野を代表している。これは立体化学の基本的な部分すなわち光学活性の予測についても言えそうである。この点を次に議論しよう。

対称とは何か

さて、しばらく Pasteur の実験とアイデアに戻ろう。彼が分割した酒石酸塩の結晶は異なる方向にむいた半面像をもっていた。このため結晶を重ね合わせることはできなかった。一方は他方の鏡像であった。

結晶から分子に問題を移すと、われわれは一つの化合物が光学活性をもつか否かを予測するための基本的条件を知っている。すなわち、もしある化合物が偏光面を回転させれば、その分子の鏡像はもとの分子に重ね合わせることができない。幾何学的には手と同じ形をしている分子は光学活性である。右手の鏡像は左手に等しいが、右手が占める空間のすべて、そしてただそれだけを占めることができない、という意味で、左手は右手に重ねることができない。

これらのことから出発して van't Hoff は不斉炭素を、4個の異なる置換基をもち、その鏡像に重ねあわせることができない炭素と定義したことが思い出される。不斉炭素の理論は1世紀もの間、有機化学者にとって喜びでもあり、悲しみでもあった。この考えは多くの立体化学的現象の説明に貢献したものの、研究に不必要な限界をおいてしまった。

この点をはっきりさせるために、二、三の質問を試みよう。不斉炭素をもつ化合物だけが光学活性なのだろうか？ 不斉炭素をもつ化合物のすべてが光学活性なのだろうか？ この二つの間に対する答は、共に“NO”である。

不斉炭素はきわめて重要な場合、おそらくは立体化学で知られている場合のうちで最も重要なものを代表している。しかし、それはあくまで一つの特別な場合である。van't Hoff の結論はいまだに一般的に認められるものの、彼をこの結論に導いた論理的な過程が、今日では問題になる。

正しい議論のすすめ方はある分子の構造とその鏡像を調べ、それらが同等か否かを見ることである。van't Hoff は正しくこのすすめ方を行なって、後にのべるアレンのような別の型の立体異性を予言した。ほとんどの場合、化学者の研究は不斉炭素についてのものに限られていたが、それは不斉炭素をもつ化合物は広く分布していたし、また一般的興味を持たれていたからだろう。天然物のきわめて多くのものが光学活性であり、一つあるいはそれ以上の不斉炭素をもっていた。

“不斉(無対称) asymmetric*”，“対称 symmetric”，“対称性 symmetry”といった言葉の正確な意味はどうなのだろうか？ 古代から人間のつくる美術的な形は、しばしば対称性とよばれた繰り返しや対照の多かれ少なかれ簡単な規則に従う傾向があった。この対称の役割りは視覚にうったえるものにだけではなく、リズム、事柄、図型、音などの繰り返しが支配的である他の美術的表現にも認められた。

その形式的な面で、詩はリズムに広く影響された。詩の韻律、韻と韻の配列 (abab, abba) などは全て対称性に親密に関連した規則にかかわっている。それでは最も自発的にみえるが、すべての芸術のうちでおそらくは最も強固に構成された音楽についてはどうであろうか。音楽の本質的な要素であるリズムは、楽音の多かれ少なかれはっきりした反復であり、その効果は、聞き手が知らず知らず踊り出したくなるものである。Bach のパイオリンソナタ第3番のフーガや Beethoven の作品110のソナタの中のフーガは、対称性

* (訳注) “asymmetry” は、不斉と訳されているが、意味をとればむしろ“無対称”であろう。一方、“dissymmetry” は“非対称”と訳するのがよからう。

の規則を最も厳格に適用することによって、芸術的な美しさの頂点に達した、よく知られた対位法の例である。まず序奏があり、次に主題を基本の型で反復し、展開し、ついで第二の部分として同じ主題ではあるが“逆”にした（水平線に関して対称、といてよい）序奏が続く。

対称性の感覚は造型美術や建築においてよりはっきりする。アテネのアクロポリスのパルテノン神殿などのような、ギリシャ、ローマの古代の神殿や、コンスタンチノーブルの聖ソフィア教会のような初期のキリスト教教会は、高度の対称性をもっている。古代においては、対称性のない美は考えられなかった。

今日では美的な規則はすっかり変わってしまった。しかし何らかの規則はまだ存在していて、技術的、構成的な要求によって強められている。英仏共同開発のコンコルド機、ニューヨークの Verrazzano 橋やミラノの Pirelli ビルジグなどは考えられる多くの例のうちの一部である。

対称性はわれわれの美的感覚に深く結びついているが、科学においてどのような重要性を持つのであろうか。実はこれは科学の構造の基本則の一つである。1957年、李政道と楊振寧が、対称性に密接に関連したパリティ parity の原理が、原子核物理学のある部分で成立しないことを示したとき、一種の革命が物理学者の間に起った。

われわれ自身の分野では、一般的な議論をやめて、用語をより正確に定義する必要がある。

対称要素と対称操作

対称の定義をするためには、何に関してあるものが対称であると考えられるかを規定する必要がある。点に関して対称なのか、それとも線に関して対称なのか？ 異なる対称は異なる対称要素 symmetry element に対応し、これらはまた異なる対称操作 symmetry operation に対応する。言いかえると一つの対称操作によって規定された異なる型の対称がある。

もしある図を一つの軸のまわりに完全に1回転させる間に、その図の各部分が完全に等しいものが n 回再現できるとき（言いかえれば、ある軸のまわりに $2\pi/n$ だけ回転させると、各部分が完全に再現されるとき）、その図は n 回対称軸 symmetry axis of order n を持つという。ある図が、その図を切断しているある面への鏡映 reflection によって、その図の各部分を再現することが出来れば、その図は対称面 plane of symmetry をもつ、という。図が2次元であれば対称面のかわりに対称線が存在する。

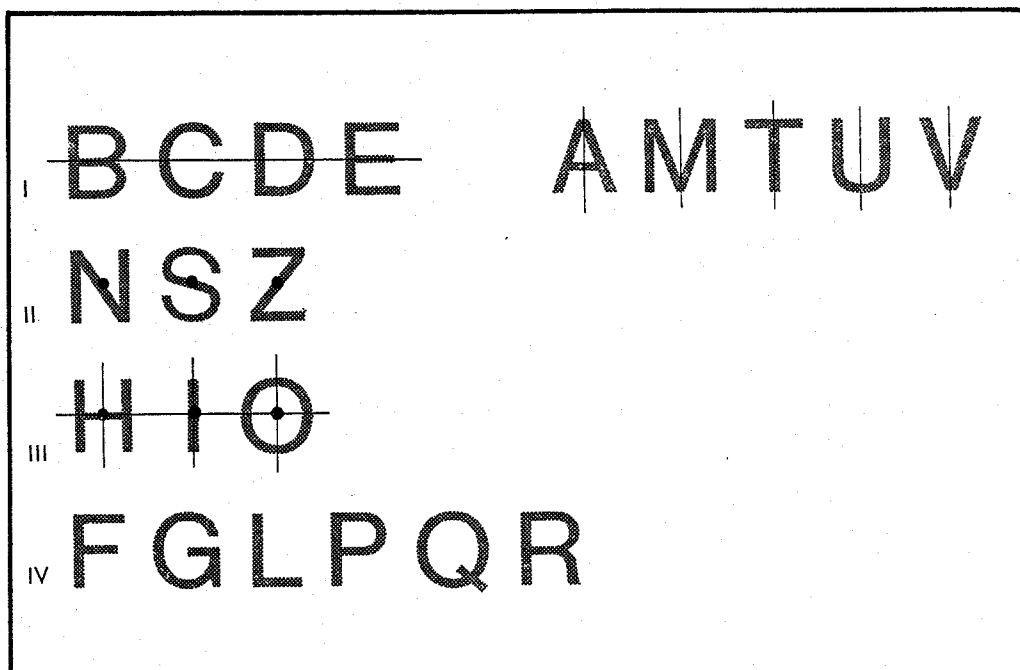


図41 アルファベットの大文字はその対称性に基づいて4種に分類できる。第1の型は、1本の線によって対称的な二つの部分に分けられる。第2の型は示してある点を通る垂直軸のまわりに180°回転しても文字は変化しない。第3の型は、前述の二つの型の対称が共に存在している。第4の型のものには、いかなる対称要素も存在しない。

飾りのないアルファベットの文字を調べると(図41), ほとんどすべての文字は鏡映または回転 rotation によって重なり合う二つの部分からなっていて, 若干のもの(F, G, L, P, Q)が無対称であるにすぎない。

次に最も簡単な対称操作, 回転と鏡映(図42と43)を図示した。

この二つの要素, 回転軸と対称面およびその組合せによって, 有限の次元をもつ物体に存在し得るすべての対称を記述することができる。しかしながら無限の大きさをもつ1, 2, 3次元の物体(分子に比べて, 目に見える物体は實際上, 無限の大きさをもつと考えられる)に関しては, 新しい対称要素と操作, すなわち1次元, 2次元, 3次元についての並進 translation を導入する必要がある。3次元の並進から生じる反復の場合は, 結晶, すなわち物質の最も秩序ある状態の研究の学問である結晶学 crystallography の基礎にあるから最も重要である。図44に並進の簡単な例を示しておいた。

すでに述べたように, 有限の物体に対しては回転と鏡映は二つの基本的な対称操作である。一つの物体が複数の回転軸, 鏡映面をもつこともあるし, またこの二つから導き出された, その存在が不可欠な他の要素もありうる。これらの派生的な対称要素の一つとして, 対称中心 center of symmetry や反転中心 center of inversion などがあり, これらはし

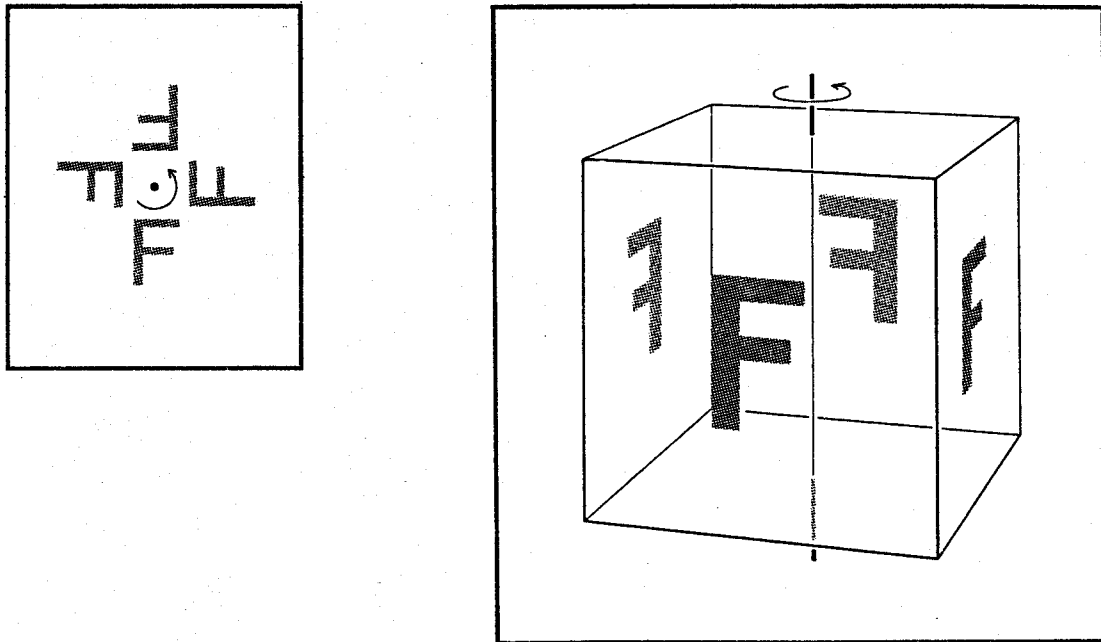


図42 正方形内には4個の同じ文字が4回対称の例を示すように書いてある。このようなとき、4回対称軸があるという。平面への投影は点であらわしてある。右手の立方体の四つの面は文字で区別されている。この場合にも4回軸がある。同様に2回軸、3回軸があると、完全に1回転するごとに図形は2回または3回始めの形となる。

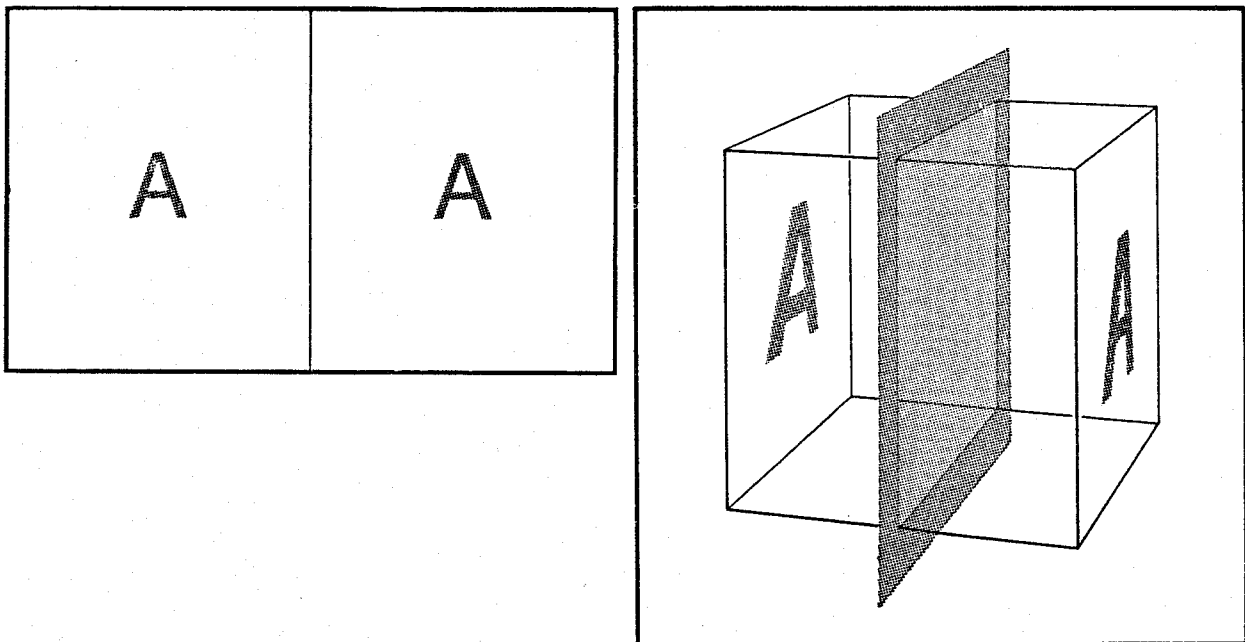


図43 鏡映線がAという文字が書いてある長方形を互いに鏡像関係にある二つの部分にわけている。線の右側にある各点は鏡映操作によって左側の一点に結びつけられている。3次元の図形(右側の立方体参照)では、鏡映の操作は対称面ないし鏡映面とよばれる面に関しておこなう。立方体の表面に書かれた二つの文字は、互いに物体とその鏡像の関係にある。

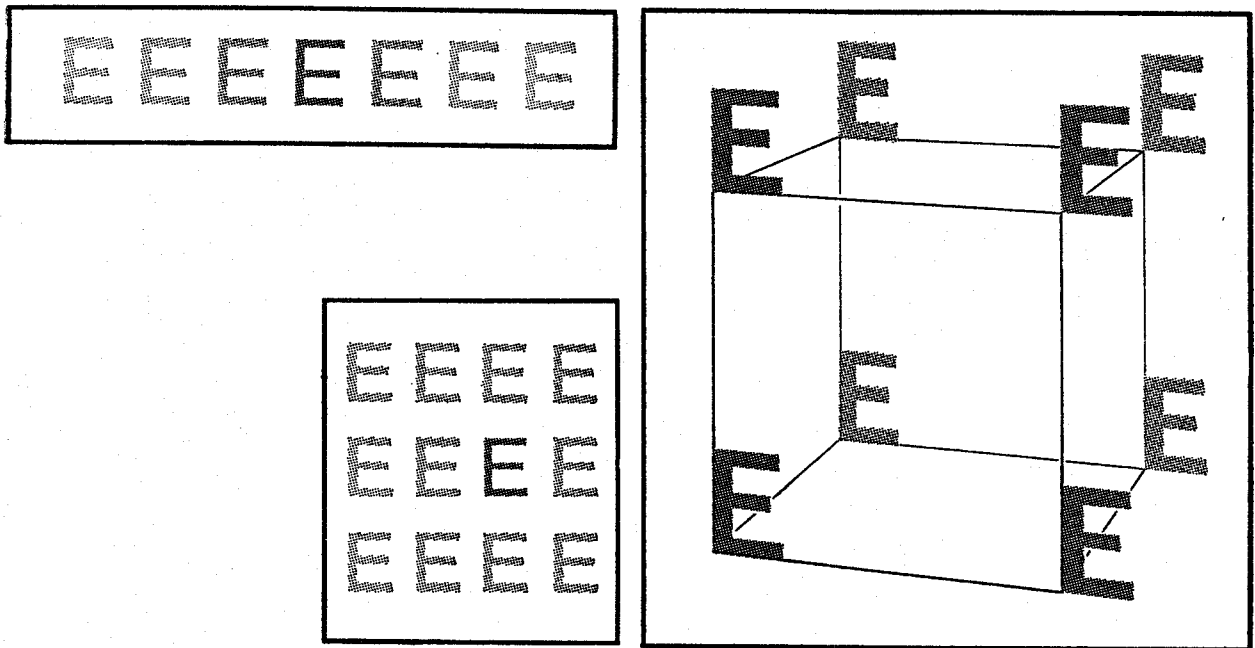


図44 並進対称の1次元，2次元，3次元の例を三つの図で示した。直線型のも
のは1次元，平面型のもは2次元，立体型のもは3次元である。

ばしば基本的対称要素と考えられている（この場合，対称面は基本要素ではない。確かに
回転と鏡映に基づくものと，回転と反転に基づくものと，二つの異なる定義と対称操作の
系をつくることことができる）。

対称中心は，その点に関して反対側の方向に移動すると，問題の物体の等しい要素に出
会うような点として定義される。簡単な例として，暗室と写真の引伸し器を考えてみよ
う。像はネガに対して反転される。図45は2回回転，鏡映，反転の違いを示してくれる。

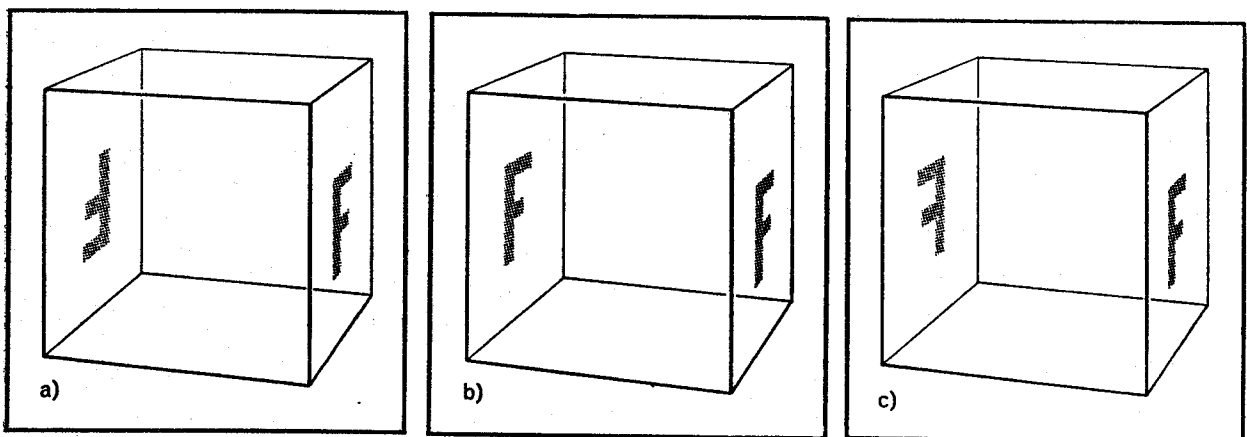


図45 (a)は対称中心または反転中心を持つ物体の例である。一方の面上の文字
の各点は，他の面上の文字の一点と立方体の中心を通る直線によって結合し
ている。この点を対称または反転中心と呼ぶ。簡単な例は写真のレンズであ
る。対称中心(a)，対称面(b)，2回軸(c)の相違はこれらの図を比較すれば
はっきりしよう。

より一般的に言えば、回転と鏡映の組合せは立体化学ではきわめて重要であり、広義回転軸 improper axis of rotation, 回転—鏡映軸 (回映軸) rotation-reflection axis または交代軸 alternating axis と呼ばれる。 n 次の交代軸は、軸のまわりの $2\pi/n$ の回転と、それに続くその軸に垂直な面への鏡映として定義される(図46)。特別な場合として、1次の回転—鏡映軸は対称面と同等である。実際、完全な1回転($2\pi/1$)によって、物体の位置は不変である。2回回映軸は対称中心と同等である。 $180^\circ(2\pi/2)$ の回転とそれに続く鏡映は反転に等しい。他の広義軸の中で $90^\circ(2\pi/4)$ の回転とそれに続く鏡映で定義される4回軸も重要であり、また一般に $4n$ 次の軸も重要である。

分子の対称を取扱うときには、Schoenflies が導入した記号がよく用いられる。後に示すように、化学的知識のうちで形式化の程度が最も進んだ、数学的群論 group theory によって問題を検討するときには、この記号を用いるのが最も便利である。付録Ⅲ(巻末)にこの記号の概要を説明しておいた。この本でもこれらの記号を用いるけれども、使い方はほどほどにしておくし、またその都度より記述的な取扱いも説明しておく。

分子の対称と光学活性

これまでのところ、われわれは物体とか図をきわめて一般的に取扱ってきたが、これらを利用する特別の物体として、分子構造をいつも念頭においてきた。実際このような考慮は剛体にのみ適用できるのであるが、原子の平衡の位置からの振動を考えるだけでも、分子を剛体と考えることは出来ないのは明白である。しかしこれらの要素を無視しても、多くの分子はある結合(例えばC-C単結合)のまわりの回転の自由度をもっているので、その形が根本的に変ることもある。これらの形のあるものは他のものより安定であることもあろう。前に述べたように、液相や気相では、異なっているが速い相互変換をしている形の混合物からなることもある。対称の分析の最初の段階では、分子を剛体と考えなければならない。もし異なる配座が可能であれば、それらは別々に考える。ある場合には、後に示すように単純化を試みることもできる。

われわれはすでにある化合物が光学活性であるための条件を定義した。すなわち光学活性分子は自らの鏡像に重ね合わせることはできない。

この鏡映対称がないことを証明するのに二つの方法がある。まず1対の鏡像モデルをつくり、それらが同一であるかないかを確認することができるが、分子の中に何か対称要素がないかを見るほうが気のきいたやり方である。実際鏡映非対称または鏡像(エナンチオ)

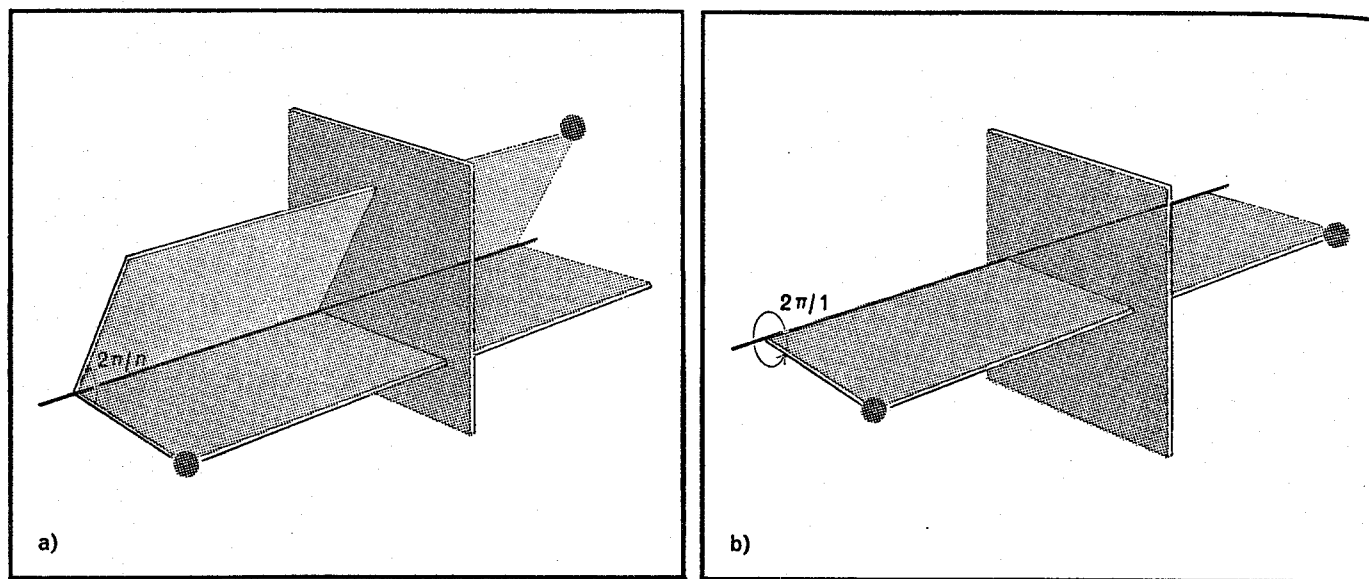
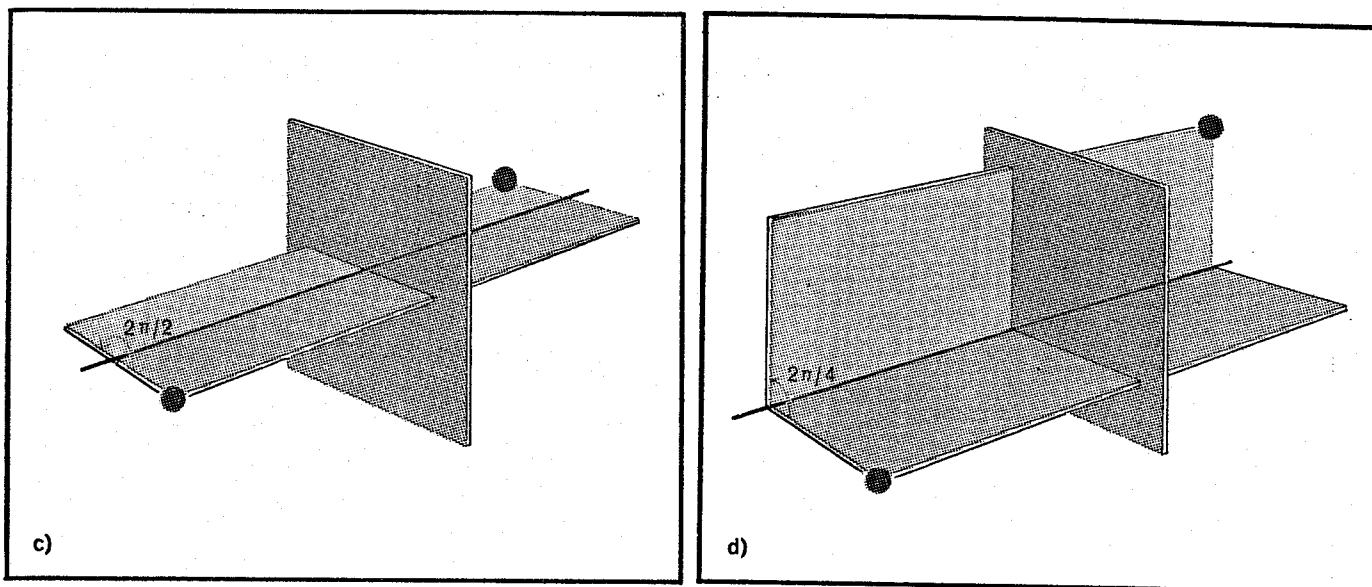


図46 回転—鏡映軸または回映軸とよばれるものは、二つの対称操作の組み合わせとしおこない、ついで軸に垂直な平面に鏡映する(a). (b), (c), (d)ではそれぞれ次数回完全に回転しても物体の位置は不変)に、次数IIの回映軸は対称中心に相等す

異性はどのような次数の回映軸も存在していないことに対応する。

この様な一般的な表現(どのような次数の回映軸も存在しない)の必要性が認められたのはせいぜい15年くらい前である。従来分子の非対称の必要条件として一般に認められたのは対称面または対称中心がないことであった。前に示したようにこれらの軸はそれぞれI次またはII次の回映軸に対応することを示した。高次の回映軸——より正確に言えば $4n$ 以外のどのような次数の回映軸もまた、そのような要素に分解できることを示すのはやさしい。しかしIV次の回映軸や(まれではあるが) $4n$ 次の回映軸は対称面や対称中心に分解することはできない。1956年 McCasland は、一つの原子に二つの環が結合したスピラン化合物を合成した。このスピランは対称面を持たないにもかかわらずIV次の回映軸を持つために光学対掌体に分割できなかつた(図49, S_4 群)。

前述のことから明らかだが、光学活性をもつための条件は、すべての対称要素が無いことと考えるはいけない。その条件はある物体とその鏡像を同一にするような対称要素の無いことである。この理由でわれわれは不斉(無対称) asymmetric よりもキラル chiral または非対称 dissymmetric という用語を用いる機会のほうが多い。不斉というのは限定された定義である。ある物体が光学活性の予言に関係のない回転軸も含めて、如何なる対称要素ももたなければ、その物体は不斉である。ある物体がどのような次数の回映軸をもたないときは——単純な回転軸をもつかも知れないが——その物体はキラルまたは非対称とよばれる。



て定義される。まずある指定された角度(軸の次数が n であれば $2\pi/n$) の回転を I ($n=1$), II ($n=2$), IV ($n=4$) のものが示してある。次数 I の回映軸は対称面(1 回(180°の回転とそれに続く鏡映は反転に相当する)。

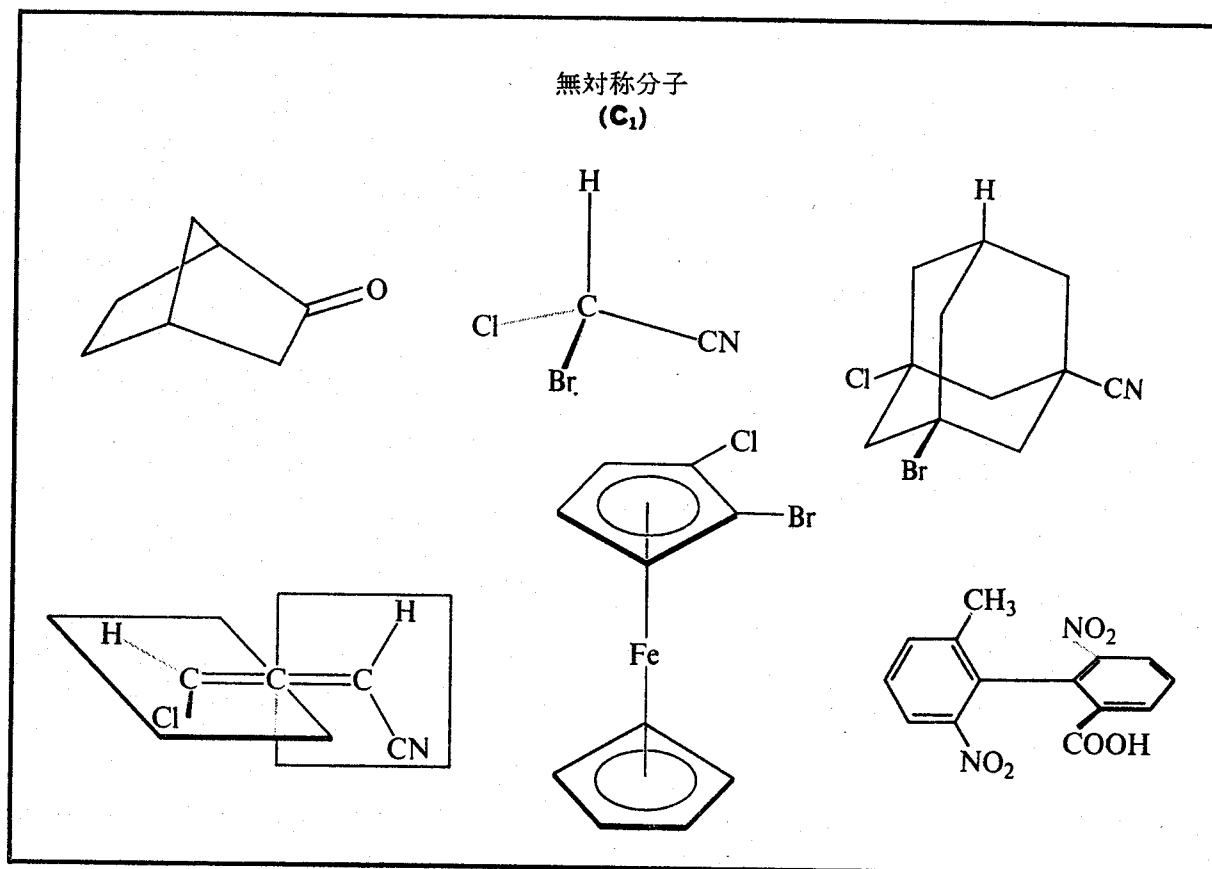


図47 無対称分子は対称要素を持っていない。Schoenflies系(付録Ⅲ, 巻末)によると、これらは C_1 群に属する。動かない固定されていて、無対称構造をもつ化合物をいくつか示してある。左から順に、ノルカンファー、クロブロモアセトニトリル、クロブロモシアノアダマンタン、1-シアノ-3-クロロアレン、1-クロロ-2-ブロモフェロセン、2,2'-ジニトロ-6-メチル-6'-カルボキシビフェニル

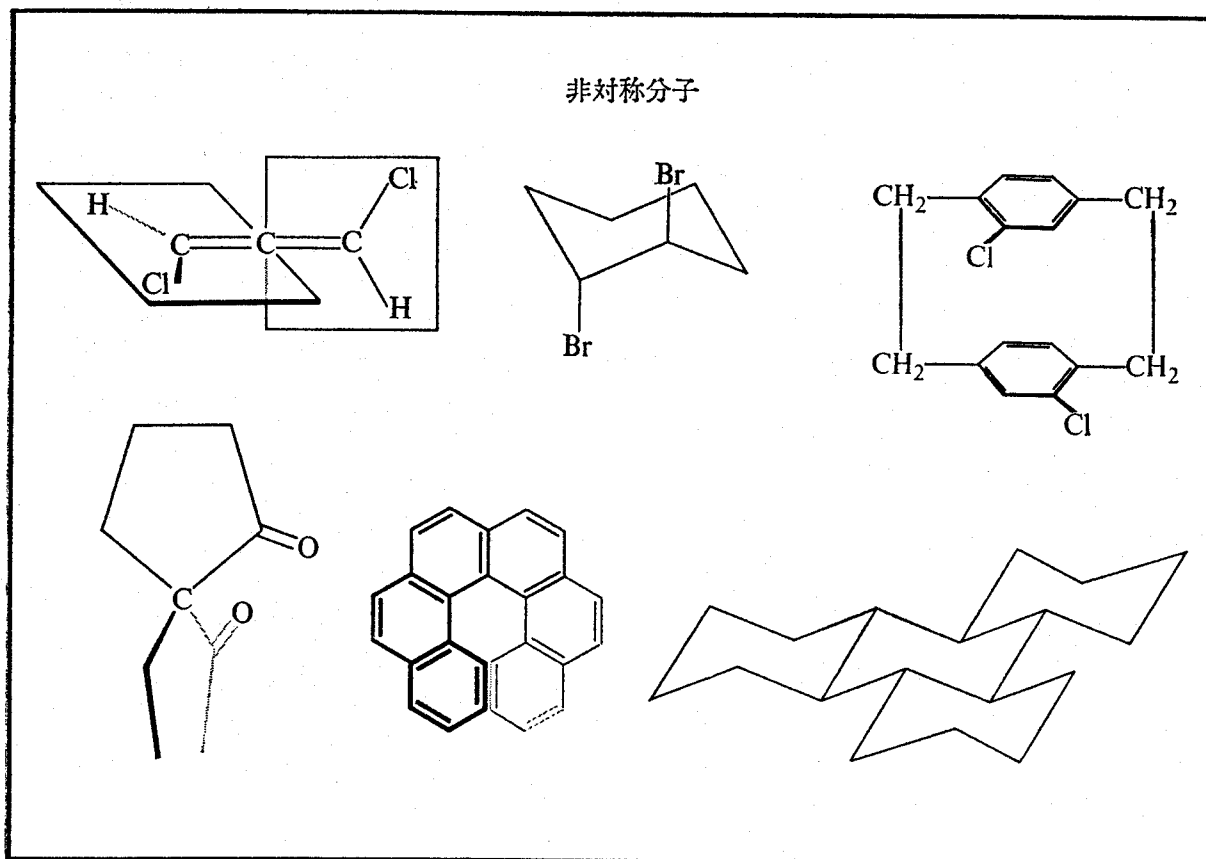


図48 非対称分子は回映軸がなく、ただ単純な回転軸を持っているだけである。 C_2 群に属する化合物のいくつかを示す。左からジクロロアレン、1,2-*trans*-ジブromシクロヘキサン、ジクロロパラシクロファン、スピランケトンの1種、ヘキサヘリセン。最後の化合物は D_3 群に属し、ペルヒドロトリフェニレンの10個の異性体の1種であり、これまでに光学分割された有機分子のうちで最も対称性が高いものである。

Schoenflies の表記法(付録Ⅲ, 巻末)によると不斉(無対称)分子は C_1 群に属し、非対称な分子は C_n か D_n に群に属している。この他のキラルな群も存在するが、この群に属する分子の例は知られていない。とくに重要な分子の例をいくつか図47, 48, 49 に示しておいた。

固定されていない分子の取扱い方

もしこれまでに読者がある程度化学を学んでいれば、これらの例に示された光学活性物質に驚かされたろう。数多い天然物(アミノ酸, 糖, テルペン, ステロイド)があるのに光学活性を示すためにノルカンファー, ジクロロアレン, ヘリセンを選ぶ必要があったのだろうか?

この異議は確かに正しい。多くの有機化学の教科書には、光学活性は乳酸 lactic acid

(炭水化物の代謝生成物)、酒石酸、イソアミルアルコール (ともにアルコール醗酵の生成物) などに基礎をおいている。著者がこれらの分子を選んだのは、すべて対称性の基準に照らしてのことである。すでに繰り返し述べたように、われわれの議論は図に例示したような固定された分子に関するものであって、ここで述べたような固定されていない分子についてではない。しかし、非対称分子の大部分は固定されていないからには、動きやすい構造はどのように取扱うべきなのであろうか？

配座解析を取扱った章で、エタン ($\text{CH}_3\text{-CH}_3$) のような簡単な分子は、水素原子が C-C 結合に対して互いにねじれている安定配座と、より高エネルギーの (より不安定の) 無数の配座をとっていることを知った。そのうちの一つである、水素原子が C-C 結合に関して互いに重なっている配座 (重なり型) は、とくにはっきりしている。この分子の対称要素を調べてみると (図50)、ねじれ型と重なり型は非対称ではないが (それぞれ D_{3d} と D_{3h} に属する)、中間型はキラルである (D_3 群)。配座解析によると非対称ではないねじれ型

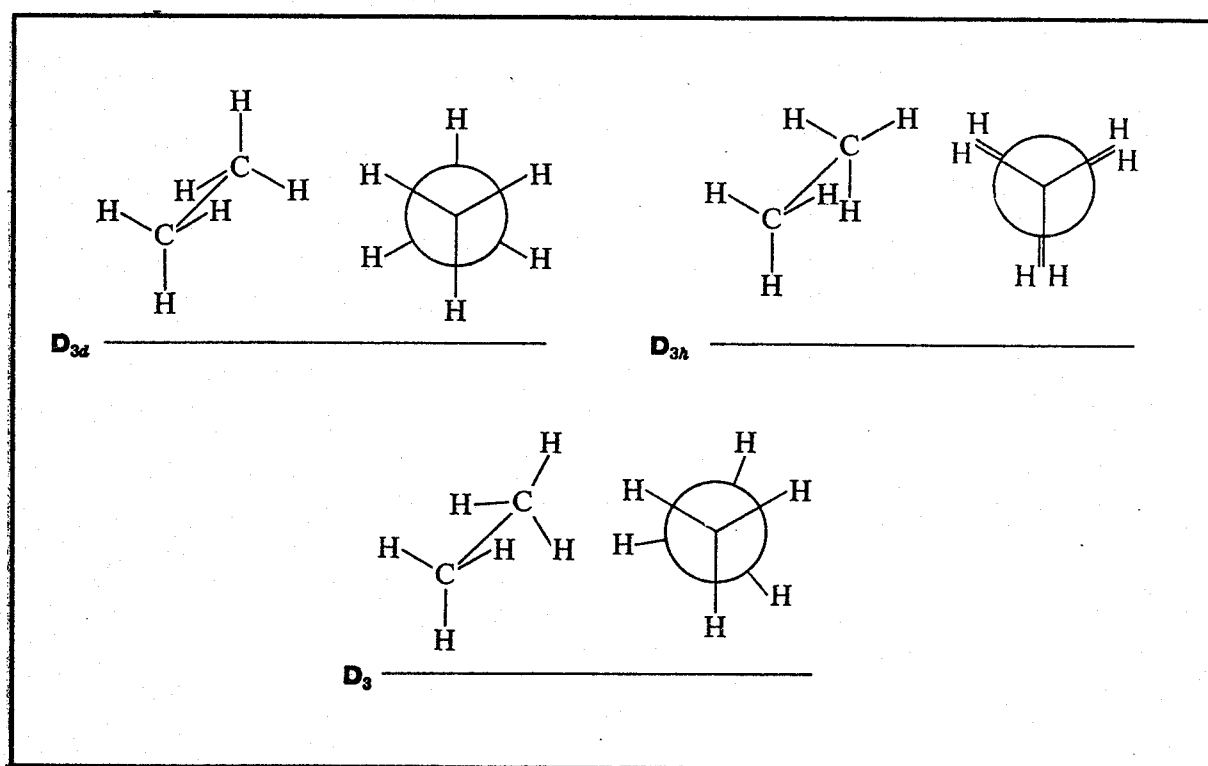


図50 エタンの安定配座は D_{3d} 対称である。それぞれ炭素と2個の水素原子を含む三つの対称面をもつ。高エネルギーの重なり型は D_{3h} に属し C-C 結合を切る対称面を余分に持つ。中間の不安定型は D_3 対称をもつ。すなわち回転軸をもつが鏡映面はない。これらは光学活性である。しかし C-C 結合のまわりの自由回転が容易であれば、エタンの対称性はその安定型のもの (D_{3h}) もしくは二つの球を棒でつなげたようなものとみなして、円筒対称 ($D_{\infty h}$) をもつものとする。

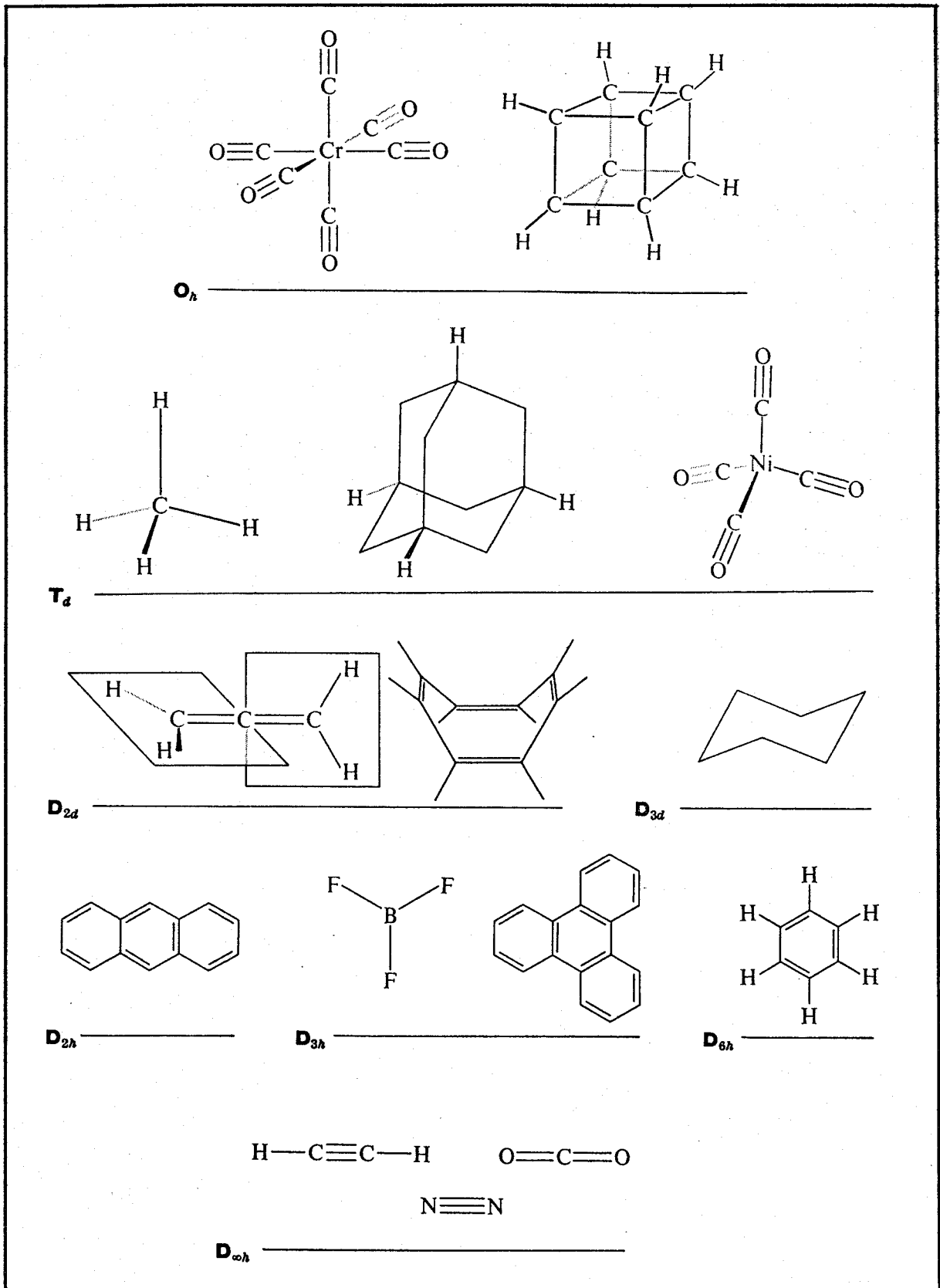
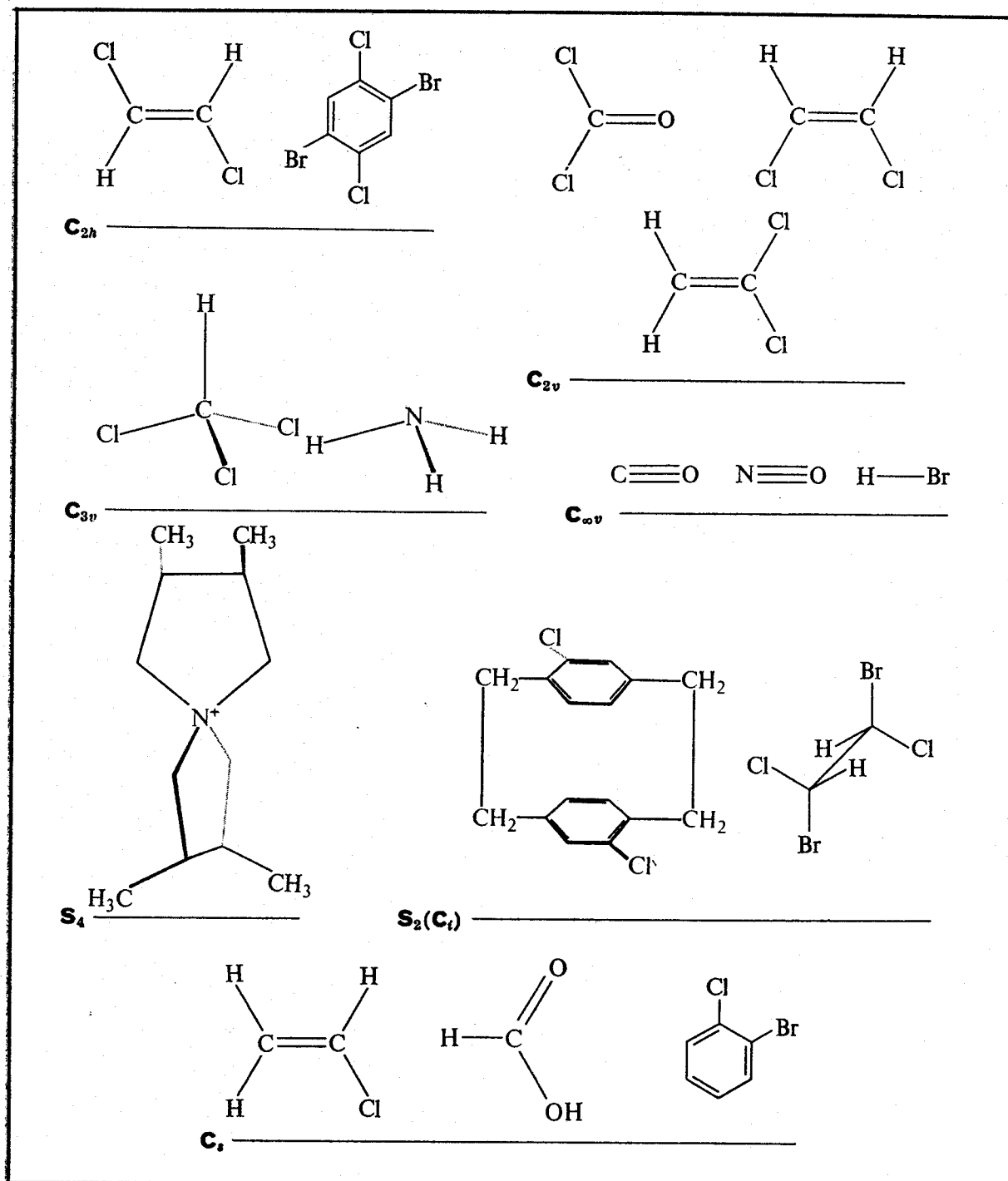


図49 非キラルな分子の例。クロムヘキサカルボニルとキューバンは O_h 群に、メタン、アダマンタン、ニッケルトリカルボニルは T_d 群に、アレン、シクロオクタテトラエンは D_{2d} 群に、シクロヘキサンは D_{3d} 群に、アントラセンは D_{2h} 群に、三フッ化



ホウ素，トリフェニレンは D_{3h} 群に，ベンゼンは D_{6h} 群に，アセチレン，二酸化炭素，窒素は $D_{\infty h}$ 群 (円筒対称) に属する。それ以外の対称群に属するものの例もある。 C_{2h} , *trans*-ジクロロエチレン，1,4-ジクロロ-2,5-ジプロモベンゼン； C_{2v} , ホスゲン，*cis*-ジクロロエチレン，塩化ビニリデン； C_{3v} , クロロホルム，アンモニア； $C_{\infty v}$ (円錐対称)，一酸化炭素，一酸化窒素，臭化水素。テトラメチルスピロピロリジニウムイオンは S_4 群に属する。 C_i 群の例としてはジクロロパラシクロファンと，1,2-ジクロロ-1,2-ジプロモエタンの一つの配座があり， C_s 群には塩化ビニル，ギ酸，*o*-クロロプロモベンゼンがある。

が安定であるが、C-C結合のまわりに速い回転がおこなっているとすると、第1近似としてはメチル CH_3 基の3回対称は円錐対称に変わると考えてよい。対称性が増加することの一般的な例としては、自転車の車輪がよかろう。自転車が止っているとスポークの配列はよく見える (S_n 群) が、速く回転するとスポークは見えなくなり、車輪は円板のように見える ($D_{\infty h}$)、今述べたことは、結合のまわりをすばやく回転している他の原子にも適用できる。例えば乳酸は、たとえメチル基、水酸基、カルボキシル基の配座を無視しても不斉である(図51)。しかし、この単純化にもかかわらず、より複雑な分子を考えるときには、新しい要素が入りこんでくる。

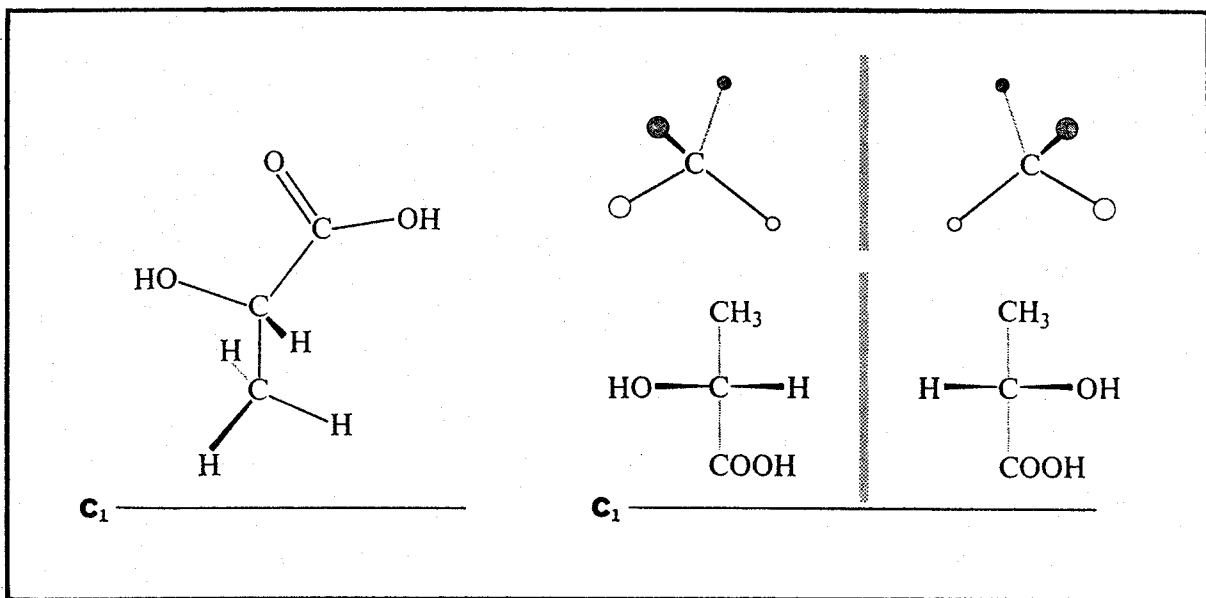


図51 対称要素を全く含まない配座をとっている乳酸(C_1)。中心原子と結びついている結合を軸としてすべての置換基を回転させても、構造は常に不斉である。事実、正四面体の四つの頂点に異なる球がある系は不斉系である。右下には乳酸の二つの光学対掌体の式を示した。4種の異なる置換基(-H, -OH, - CH_3 , -COOH)に結合している炭素は不斉炭素原子と呼ばれる。

問題をまた配座解析に戻して、ブタン分子(図52)について考えよう。ブタンは三つの異なる安定型配座すなわち一つの(*trans*) 面对称型(C_{2h})と二つの非対称な*gauche*型(C_2)をとって存在している。後者は互いに鏡像関係である。*gauche*配座のブタン分子1個をとれば、光学活性であるが、その光学対掌体および*trans*型にも変換する。このため1個の分子に関して光学活性度を平均するとゼロになる。すなわち二つの鏡像異性配座に均等に配分されて多くの分子が存在しているため、ブタンは光学的に不活性である。

ここで始めの問題すなわち Pasteur と彼の酒石酸に戻ろう。

図53に(+)-酒石酸と(-)-酒石酸との安定な配座を示した。どちらも非対称(2次的な

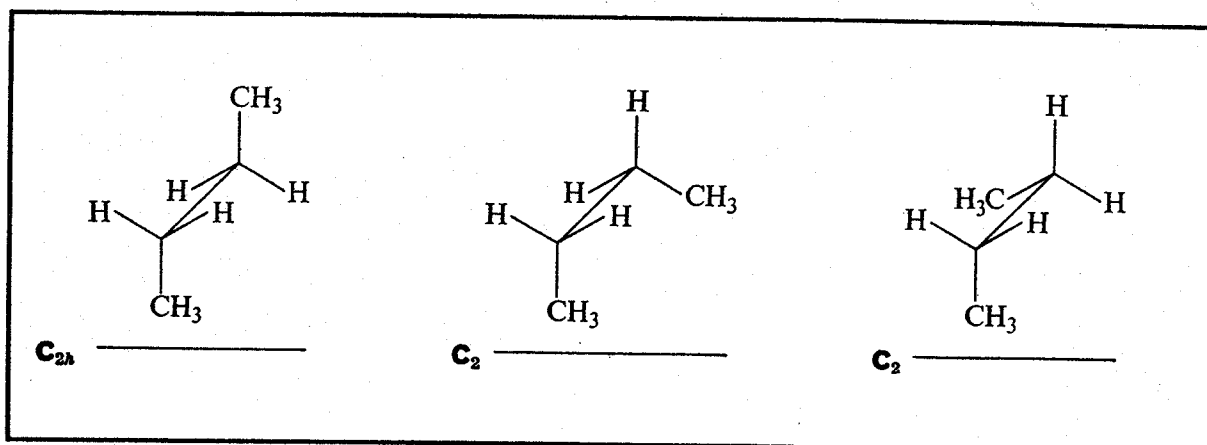


図52 ブタン(C₄H₁₀)の三つの安定な配座のうちで、エネルギー含量が最低の *trans* 型は面対称であるのに対して、二つの *gauche* 型は非対称である (C₂群). 後者は一対の光学対掌体をなす. 同じエネルギーを持ち、従って等量存在する. 一つの型の光学活性に対する寄与は、もう一つの型の寄与によって正確に打ち消され、さらにこの二つの型は、二つ同士および面対称型との間で速く相互変換する. ブタンが光学不活性なのはこのためである.

変形を無視すれば C₂群)であり、また一方から他方への遷移状態もそうである. (+)酸の各配座は(-)酸の配座と正確に鏡像関係にあるが、(+)酸にも(-)酸にも異なる型の間には、打消し合いの関係はない. そこで(+)-酒石酸は光学活性であるかもしれないと結論できる. かも知れない……とまでしか言えないのは、対称性を考えただけでは光学活性の大きさについては何も言えないからである. われわれの議論は実のところ、光学活性のための必要条件をみたしているが、十分条件を含んでいないからである. われわれが論じた要素の他に——純幾何学的なものではない——物理的要因があり、これが旋光の大きさを決める. 対称性から考えると活性であるのに、種々の要因がでたらめに打消し合うために不活性になっている物質の多くの例がある.

meso-酒石酸の構造を考えよう. その最も安定な配座と、中間状態を図53に示した. 前の場合と異なり——反面ブタンに似ているとも言えるが——非対称でない配座(C_i)と、二つの無対称配座(C₁)がある. 後者は鏡像関係にある. 遷移状態もまた非対称ではない、言いかえれば非キラルである (用語としてはややぎこちないが、これが唯一の正確なものである. C₁群の他はすべての分子は対称要素を含んでいるので、“対称”と言うことはできない非対称または非対称ではない、すなわちキラルと非キラルは回映軸の有無だけを問題にしている). 中心結合のまわりの回転に対するポテンシャル障壁が比較的低いために、エナンチオ型から対称型へのはやい交換があり、またエナンチオ型間のはやい交換がある. *meso*-酒石酸はすみやかに変換する対称型と非対称型からなるために光学不活性である.

しかし *meso*-酒石酸を極低温で研究すれば、分子は内部回転に対する障壁をのりこえるだけのエネルギーを持っていないかもしれず、そうすると三種類の *meso*-酒石酸、不活性型 (C_1 配座に対応するもの)、右旋性のもの、左旋性のものを単離できるかもしれない。ビフェニルの誘導体のあるものでは、室温でもこのようなことが実際に起る。これについては

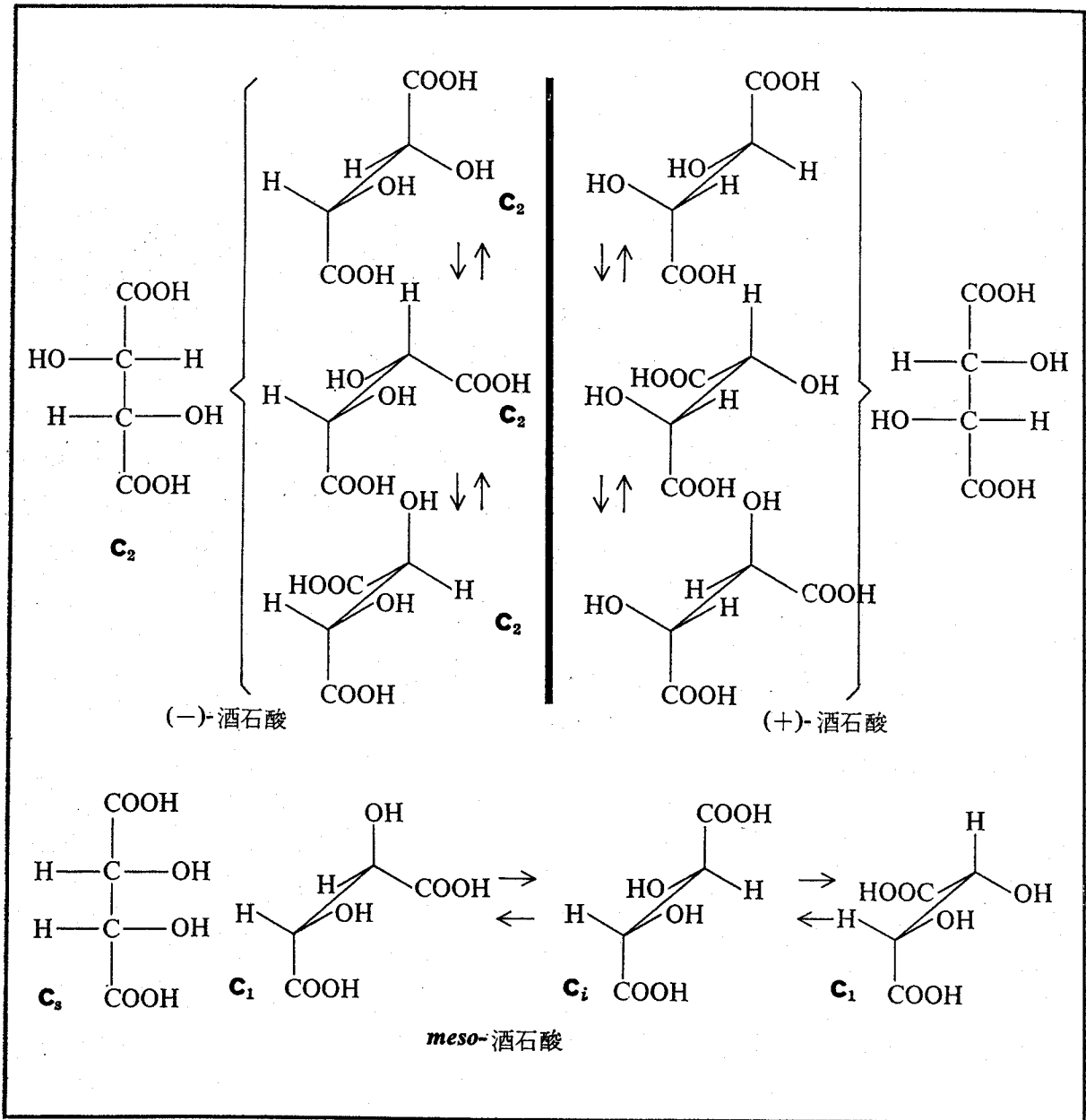


図53 酒石酸の Fischer 投影図と透視図。左上には(-)-酒石酸が示してある。安定な配座はすべて無対称 (C_2) で中心の C-C 結合のまわりの回転によって一方から他方に容易に変換し得るが、鏡像体に変換することはない。鏡像体は別の化合物である(+)-酒石酸であり、これもまた(-)-異性体には変換できない。下図は *meso*-酒石酸(不活性)であり、三つの互いに変換できる配座をとる。そのうち一つは中心対称、他の二つは非対称で互いに対掌体の関係にある。

後に論じることにしてしよう。

安定な、非キラル型の存在は、ある化合物が不活性であるための必要条件ではない。*cis*-1,2-ジクロロシクロヘキサンは二つの鏡像異性配座をとって存在しているが、この二つは安定な対称型を経由することなく、室温で互いに相互変換できる。この場合、一つの型に対する遷移状態と、その対掌体が鏡像関係をもつ(図54)。一般則を次のようにまとめることができよう。自由回転する化合物が光学不活性であるための十分条件は、安定か不安定かに関係なく非対称ではない配座が存在することか、またはその光学対掌体と平衡にある非対称配座の存在である。

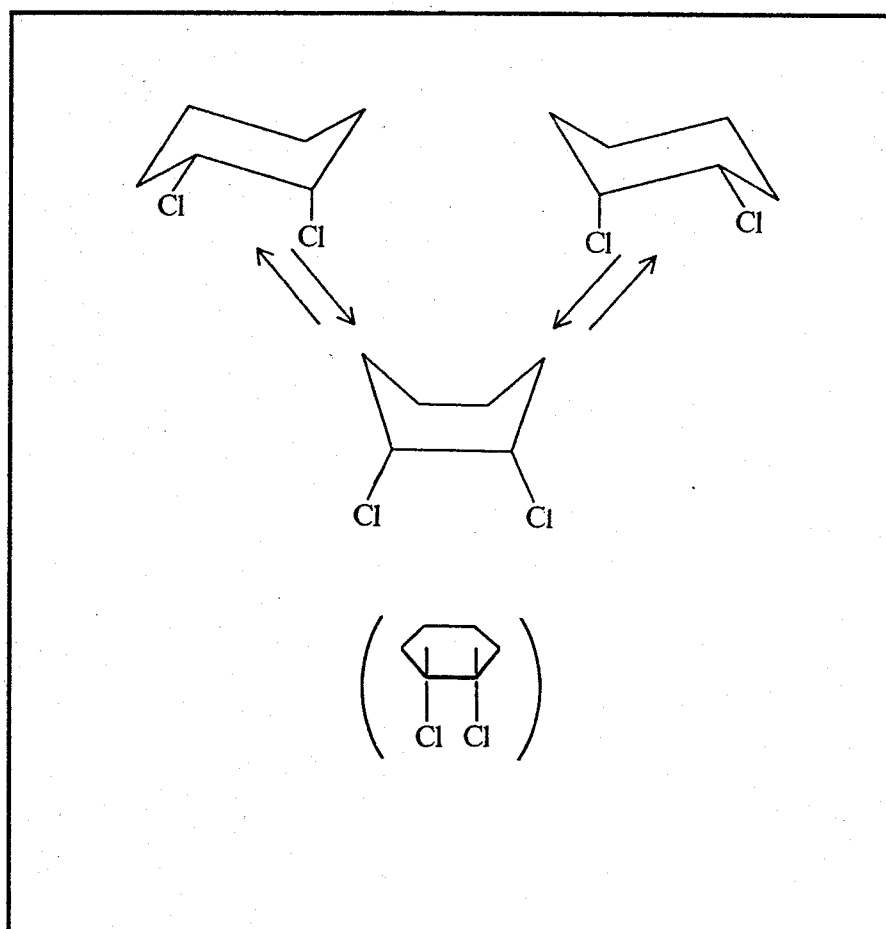


図54 *cis*-1,2-ジクロロシクロヘキサンは二つの安定な、互いに変換できるキラルな配座をもつ。この化合物には無対称ではない安定な配座はないし、無対称ではない遷移状態(不安定)を考えることもできる。

古典的な考え方によると、*meso*-酒石酸や *cis*-1,2-ジクロロシクロヘキサンは、一つは(+), 他方は(-)の符号をもつ、二つの不斉炭素をもち、その効果は互いに打消し合い、結果として不活性になると説明されてきた。この説明は今述べたものよりこみいってはいないが、光学活性の予言という点から見れば、結局同じ結論に達する。

鎖の長さがさらにのびると、酒石酸の場合におこなったような詳細な検討は困難になる。可能な配座の数はどんどん大きくなり（炭素1個増すごとに3倍もしくはそれよりやや少し）、糖のように原子数が6個を下らないような系では、すべての形を調べるにはコンピューターが必要であろう。

という訳でこの現象の本質をはっきりさせたもっと簡単な系、不斉炭素の問題に戻ろう。通常定義によれば、不斉炭素とは、4個の異なる置換基と結合している炭素原子である。しかしこの定義が成立しない場合もある。二つの置換基の位置を交換した時立体異性体が生じるとその原子は不斉であるという、古くから用いられた Mislow のでも、なお、確認の要がある。対称面のような、鏡映対称要素上の原子には適用できない。しかし不斉炭素の存在は、分子の非対称性の必要条件でも、十分条件でもない、ましてや光学活性の原因でもない、と定義される。はっきり言えることは、一つまたはそれ以上の不斉炭素があれば（それらが互いに打消し合わない限り）、分子の平均の非対称性がゼロではなくなる、ということである。言いかえれば、不斉炭素原子の存在は、ある種の対称性のない配座を安定化する。さらに不斉炭素が存在すれば、ブタンの場合と異なって、互いに正確に鏡像関係にある配座をもちえないことになる(図55)。

問題がこみ入っていることがわかったから、ここで、半世紀以上も用いられてきた Fischer 投影図のことを考えてみよう。p. 10 に示したように、これらの投影図は、配座に関する要素を無視し、単に分子の配置 configuration のみを問題にしている。配座解析でいえば Fischer 投影図は通常不安定で、仮想的な遷移状態と考えられる重なり型に対応している。前述のことから、Fischer 投影図が対称であれば、内部回転に対する高い障壁が無い限り、配置異性体はない。一つの例として、トリヒドロキシグルタル酸(図56)を考えてみよう。最初のもは D および L 光学対掌体である。これらには、原子1と3の二つの不斉炭素が含まれるだけである。原子2の上の置換基の位置を交換しても新しい化合物にはならないので、原子2は不斉ではない。同じキラリティーをもつ基に結合している、他の二つの型すなわち分子内での打消し合いのある *meso* 型である。*meso*-酒石酸に用いた方法によって、このものが速い変換をおこなう非対称の鏡像異性体と、非対称でない配座をもつものからなることがわかる。

一方、Fischer 投影図を用いると対称面が存在し、分子の二つの部分が鏡像関係にあることがわかる。すなわち、もし原子1が右旋性ならば、原子3は左旋性である。従って原子2は二つの鏡像異性置換基（水素と水酸基の他に）に結合している。真の不斉原子の性

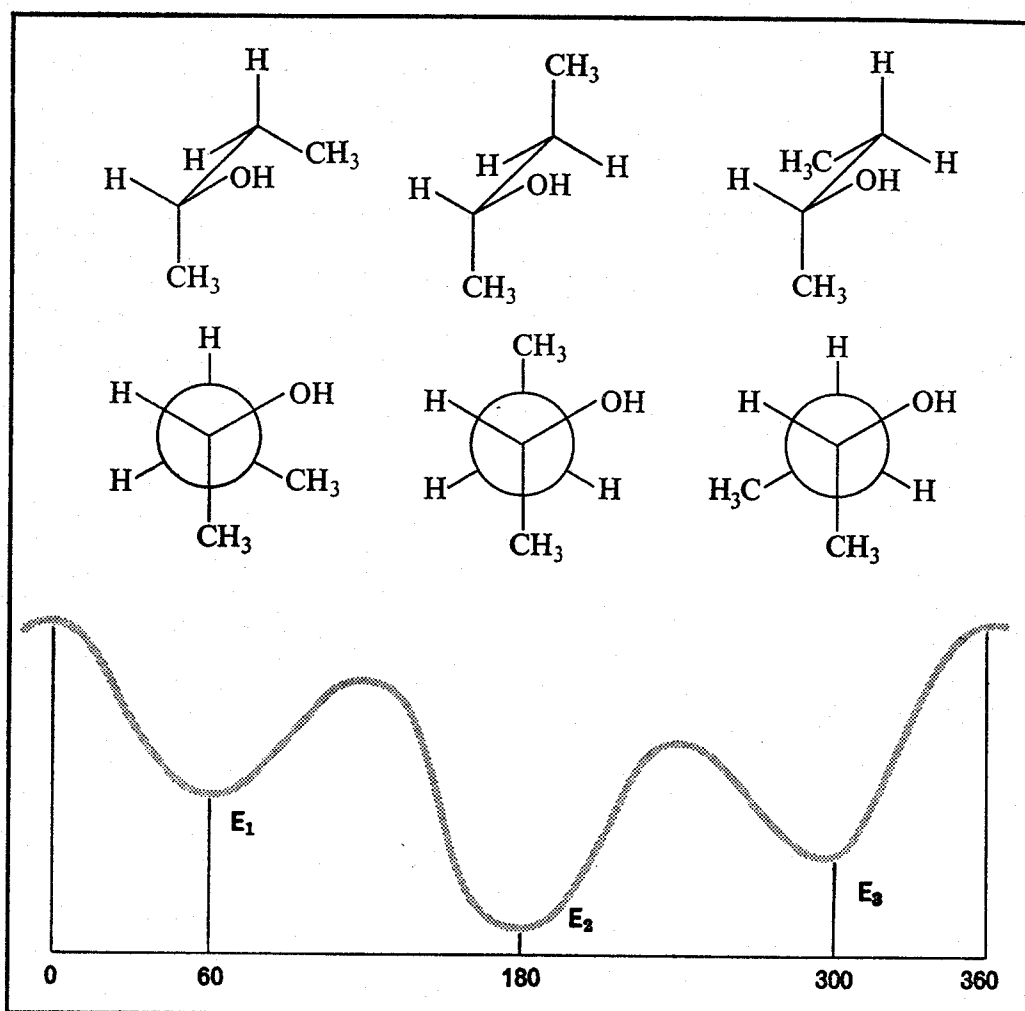


図55 *sec*-ブチルアルコールの三つの安定な配座はすべて非対称である。どの二つをとっても光学対掌体をつくらない。これは不斉原子が存在するためである。各三つの配座のそれぞれのエネルギーは異なり、エネルギー図は対称ではない。

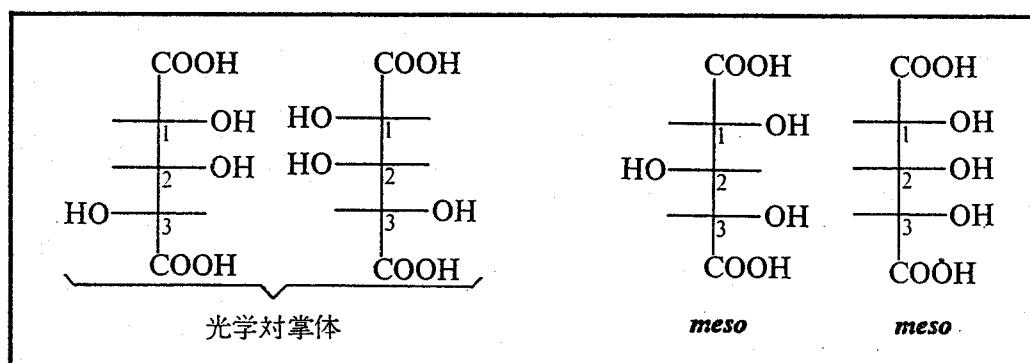


図56 Fischer 投影図はこの分子の仮想的な不安定配座を示す。もし射影対称要素を含めば分子は光学活性ではなく、非対称な、互いに光学対掌体をつくる配座と、一つまたはそれ以上の非対称でない配座をもつはずである。もし内部回転の障壁が低ければ、これらは互いに交換でき、化合物は不活性(*meso*)になる。一方、Fischer 投影図が非対称ならば、その化合物は光学活性である。従って二つの光学対掌体に対応する配置がある。

質の一部を持っているだけなので、この種の不斉原子は偽不斉 pseudo asymmetric 原子と呼ばれる。真の不斉原子と異なり、偽不斉原子は対称面上にある。偽不斉原子が存在するとジアステレオ異性現象は起り得るが、鏡像異性現象は起り得ない。

鎖の長さが伸びても、鎖がきわめて長くない限り新しい条件は入ってこない。高分子は生体(タンパク質, デンプン, セルロース), プラスチック, ゴム, 合成および天然せいの構成要素である。これらについては特別に論じることにする。

不斉炭素のない光学活性

有機化学の歴史をふり返ってみると、いろいろな理論的実験的障害があった。この障害の一つはビフェニル biphenyl 誘導体の異性体に対する説明をどうするかである。今日では、その配座と対称性を考慮すると、はっきりした結論を得ることができる。不斉炭素がないのにビフェニル誘導体が光学対掌体として存在し得るから、観察の行なわれている実験条件では、分子が越えることのできないような高いポテンシャル障壁によってへだてられている非対称鏡像異性体が存在するはずである。しかしこの問題に対する最初の解が与えられた40年前には、事情はそれほどはっきりしていなかった。当時にはまだ配座という言葉もなく、対称に関する記号は結晶学者には用いられていたものの、化学者には馴染みのないものであった。

ビフェニルの異性体に関する実験データを説明するの必要が生じたが、これはすでに確立された芳香族化学の論理的組立てとあい入れないものになった。分子は3次元であることには異論はなかったが、芳香族化合物の著しい特徴はその平面性にあるというのに、ビフェニル誘導体に異性体があるのはどういうことなのだろうか？

ビフェニルの正確な3次元的な形は今なお完全にはわかっていない。しかしビフェニルとその誘導体においては2個のベンゼン環は同一平面上にはなく、かなりの程度まで互いに回転していることは確かである。近似的に言えば、二つの環は分子軸に沿って並んでいるが、互いに直交しながら回転している適当な置換基があると回転障壁が高まり、分子が鏡像異性体に移行し、鏡像対称性を失なうことを妨げる(図57)。しかしどこに不斉炭素が存在するか？ そんなものは存在しない。どこに、不斉中心はどこにあるのか？ 正確に言うところには定義しにくい概念である。対称中心を見ることはできるが、不斉中心を見ることはできない。ビフェニルの場合、不斉は分子全体におよんでいると考えざるを得ない。異性現象の可能性は一つの原子にとじこめられず、分子全体におよんでいる。この種の正

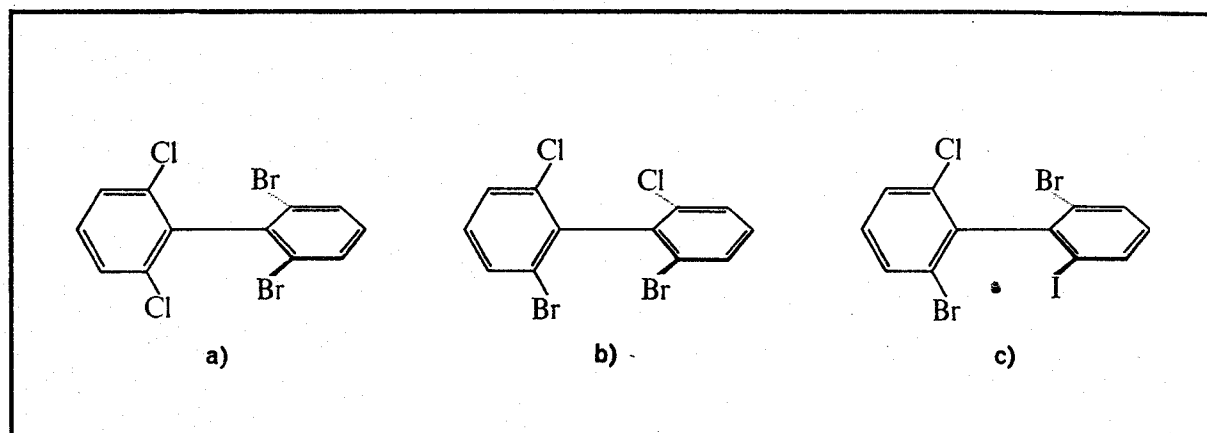


図57 異なる対称をもつビフェニル誘導体の例。(a)非対称ではない。(b)非対称。(c)無対称。図47と図48にアトロプ異性の他の例を示してある。

確な位置をもたない不斉をアトロプ異性 atropoisomerism と呼ぶ。

もっぱらビフェニルを問題にしたが、この現象はビフェニルに限定されていない。障壁がきわめて高く、置換基の存在には関係しないが、同様の議論がアレン allene にも該当する(図47, 48)。

スピラン——二つの環がただ1個の原子で接続している双環化合物(考え方によってはアレンの二重結合は2原子からなる環とみなすことができる)——もアレンに類似していて、同じ現象がおこる。らせん階段状分子のヘリセン helicene (図48)もこの型の化合物である。平面構造をとると同一場所を占めてしまう一对の炭素原子が存在するために、ヘリセンの平面性は失なわれる。きわめて強くひずんでいるこの分子の光学回転はきわめて大きく、ふつうの単位によると 3600° となる。このように古典的な不斉炭素が存在しない光学活性物質が得られる。

これで事情ははっきりした。窒素, リン, イオウおよびある種の高原子価金属化合物は炭素化合物と同様に取扱い得る。これまでに最も変わった、複雑な分子を説明するのに十分な概要を準備した。特に注意したのは異なる現象を、それぞれ有意なものにするような基準が必要であった。われわれはまたほんの短かいものではあったが、形式的取扱いの必要性、有用性をはっきり示した。

対称は、物質の研究一般において重要ではあるが、かつ複雑な問題であり、その応用は光学活性の問題に限定されない。光学活性の問題には、化学的性質、生物学的性質のほかに分光的性質も密接に関連する。より深遠な段階では、化学結合の生成切断を支配する法則は対称の一般原理によって規定される。この問題の一般的取扱いは、理論化学者によって発展され、現在では、実験化学者の多くのグループに刺激を与えつつある。

第5章 化学反応の動力学

この前の章で検討した分子の形と対称についての研究は、いわゆる構造化学ないし静的状態の立体化学に関するものである。この言葉からわかるように、もう一つの立体化学、すなわち分子の変化を研究するための動力学とよばれるものがある。問題点を次のように言うことができよう。分子構造の研究において、通常の x, y, z 3次元座標のほかに時間の要素を加えたらどのようなことが起るか？ 配座解析や変形しやすい分子の対称を取扱ったとき、この問題を部分的に取上げた。しかしここでは、その構造が大きく変化するような分子の動き、という面を取り上げよう。

化合物 A が B に変化すると、もともとの構造はどうなるのだろうか？ 記憶は化学反応に何らかの役割りを果たすのだろうか？ もしそうだとすれば、それはどのように伝えられ、どのように機能するのだろうか？ これらの間にはかくれた微妙な問題があるし、その意義は合成面でも実際面においても、また化学的、生物学的反応機構の知識に関連して、きわめて大きいだろう。

化学者は分子の建築家である。われわれはあらかじめ決められた計画に従って分子をつくり出すことがどうすれば可能になるかを知るために、反応を支配している諸法則を求めることによって、物質に建築物のイメージを与えようとしている。

化学反応は、付加 addition, 脱離 elimination, 置換 substitution, 転位 rearrangement の四つの基本型に分けることができる(図58)。この語の意味は自明のように見えるけれども、ここではっきり定義しておくのも無駄ではあるまい。

二つの部分の結合による一つの分子の生成が付加反応である。典型的な例は、不飽和分子に対する塩素、または臭素の付加である。付加反応によって得られた化合物は、付加物

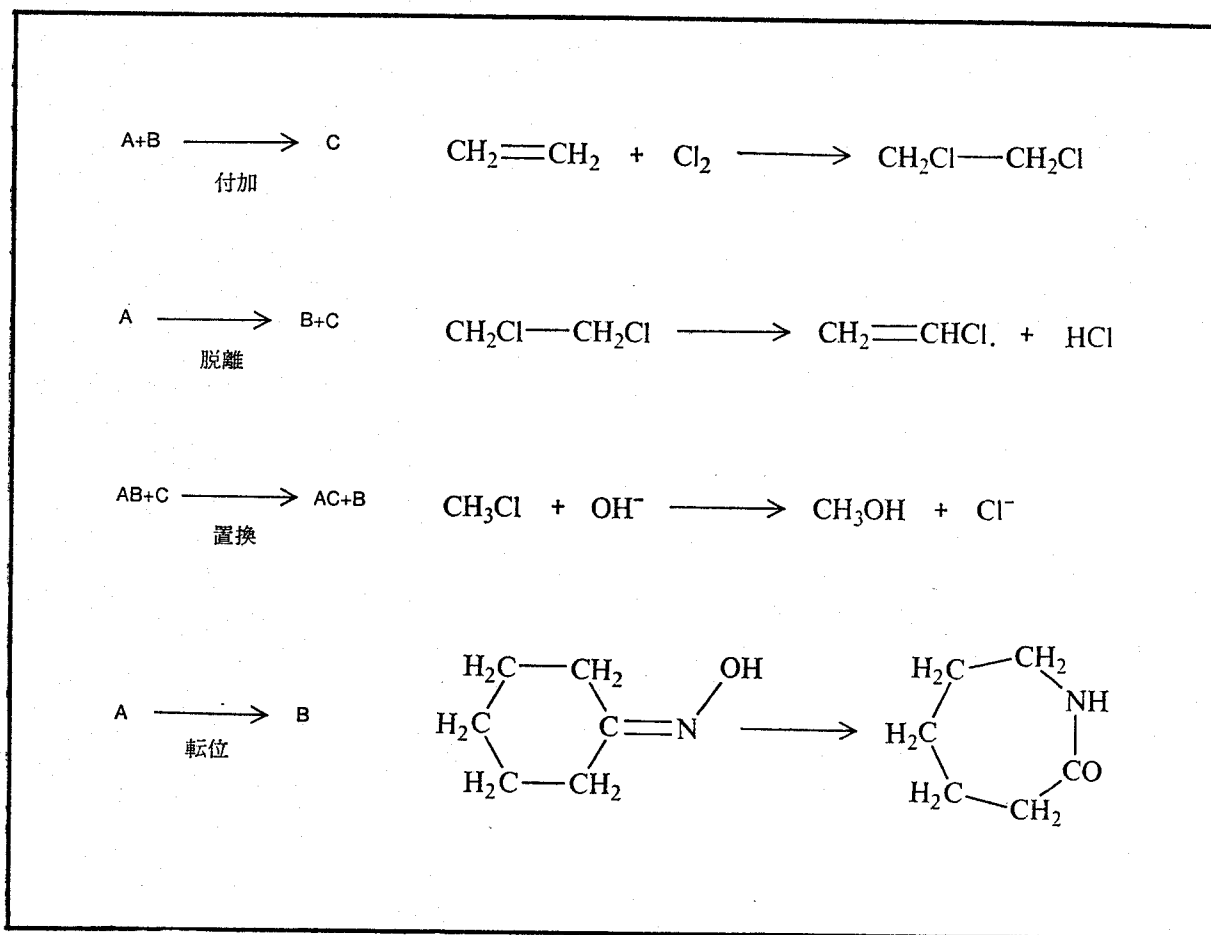


図58 化学反応の4種の基本型. 上から順にエチレンの塩素化によるジクロロエタンの生成(付加反応); ジクロロエタンの脱塩化水素化による塩化ビニルの生成(脱離反応); 塩化メチルと水酸イオンとの反応によるメチルアルコールの生成(置換反応); シクロヘキサノンオキシムからカプロラクタムの生成-Beckmann 転位. (転位反応)

adduct とよばれる. 得られたものの安定性が低かったり, その成分に戻りやすいような場合にとくにこの名が用いられる.

脱離(あるいは分解 decomposition)過程は一つの分子がより簡単な部分にわかれる過程であり, 例えばクロロパラフィンの脱塩化水素反応では, 生成物は塩化水素と不飽和化合物である.

置換 (displacement ということもある) は, 分子の一部がはなれて, それが他の原子または原子団によって置き換えられる過程である. 例えば有機ハロゲン化物からのアルコールの合成である. 比較的簡単であるため, 置換反応は反応速度論の立場からも立体化学の立場からも広く研究されているので, われわれも後でこれを詳しく取り上げることにしよう.

最後に転位ないし異性化 isomerization は原子または原子団の分子内での移動であり,

多かれ少なかれ大きな構造上の変化を分子に与える。

一つの化学反応は多くの場合、いくつかの反応から成り立っていて、それぞれが上述の四つの反応型の一つに関連している例えば塩化ビニル——これは多くのプラスチック製品の原料である（PVC やビニール皮革などはみな塩化ビニルから得られる）——の工業的製法では、最初の過程はエチレンの塩素の付加であり、つづいて塩化水素の脱離によるモノクロロエチレン（塩化ビニル）の生成である。

化学反応の原動力

分子の変化の研究において最初に考慮すべきことは反応の化学量論 stoichiometry, すなわち反応に関与する化学物質, 反応物と生成物のモル比である。典型的な化学反応は, 反応するすべての化学種の化学式と, その化学式に与えた反応に関与する分子の相対的な数を定める係数からなる化学反応式であらわされる(図59)。消失する化合物の1モル1モルに対して, 反応物と生成物の全量が一定になるように, いろいろな生成物が何モルか生じる。このつり合いは, 反応が終結したとき(すなわち完全に式の右側に移動したとき,

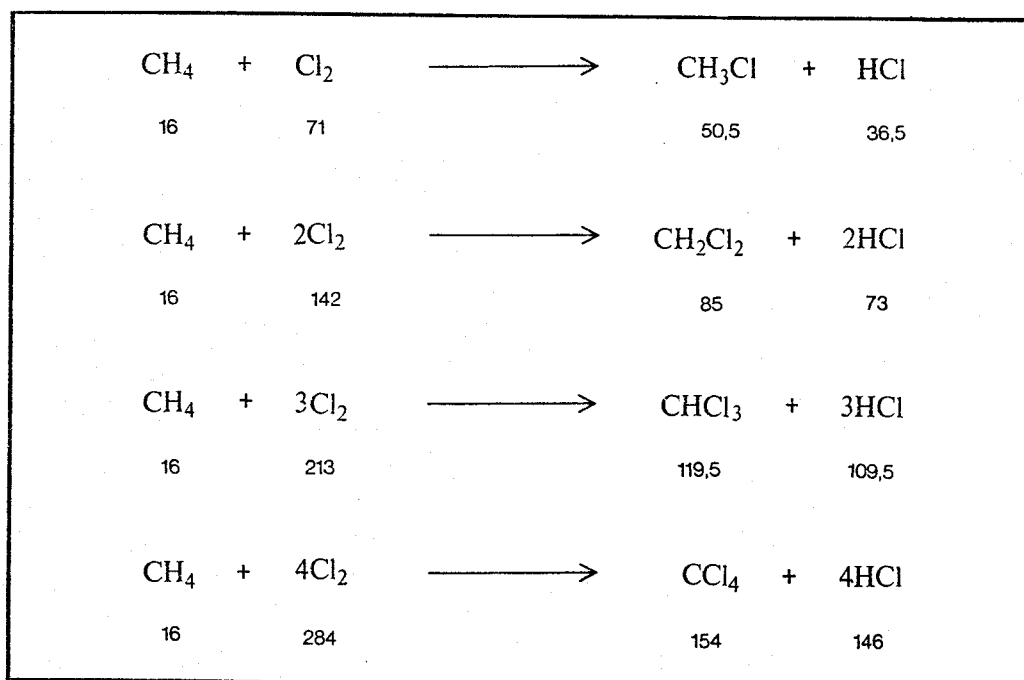


図59 つり合いのとれた化学反応式。分子式の前の数字は反応したり生成したりする分子の相対的な数をあらわす。式の下に数字は反応物, 生成物の重量に比例する。反応物の重量の総和は Lavoisier の法則に従い, 生成物のそれに等しい。

または中間点で反応が停止したとき確かめることができる。

後に詳しく学ぶように、分子が変化する速さは有限なので、反応が完結するためには一定の時間を要する。反応をある必要な段階で中断することも可能である。さらにまた、かなり長時間後でもまだ完結していない反応もある。これらの反応では、反応物と生成物との間の動的平衡が達成される。出発反応物は生成物に変化するが、これらがまた反応物に逆戻りする。正反応と逆反応の速度が等しいと平衡が達成される。

化学平衡の位置を規定し、分子を反応させ、他の分子に変化させる要因は、一般的にはエネルギー的なものである。簡単な類推でこの点を説明してみよう。高い山にある貯水池または湖は、大きなエネルギーだめである。もし何の障害(山, 堤防, ダム)がなければ、水は谷に流れ落ち、エネルギーの低い位置に落ちて、より安定となる。すべての川は海に向かって流れる。この観察を化学上の用語に翻訳すると次のようになる。化学過程の原動力は、どのような系もそのエネルギーを減少させ、過剰をいろいろな形のエネルギーとして周囲に与える(図60)。化学反応において生じるエネルギーはきわめて大きくなり得る。実際人間に知られている熱とエネルギーの最も重要な源となり得る。自動車のエンジンから発電所に至るまでのすべての燃焼過程を、また現代生活がどんなに直接的に化学反応のエネルギーに依存しているかを考えてみるだけで十分だろう。化学的に得られる

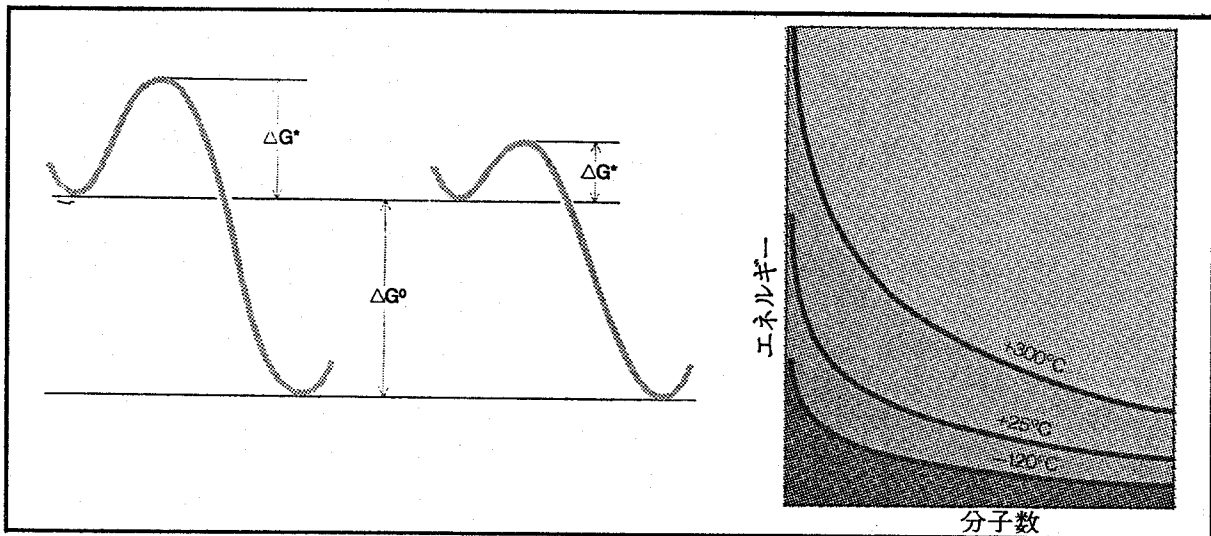


図60 終りの状態の自由エネルギーが、始めの状態のそれよりも低いときに限って反応はおこる。しかし反応速度論(反応の速度の相対値)的に考えると、この熱力学の法則はしばしば制限される。活性化エネルギーが高いと、反応速度は低い。しかし障壁が低くなると(例えば触媒によって)、速度は大きくなり、時には10の何乗倍にもなる。温度が高くなると反応速度は大きくなる。高温では、障壁を越えるに足りるだけのエネルギーをもつ分子の数が増す。これを右図に示した。

機械的ないし熱エネルギーの大きな源泉——石炭、石油、天然ガス——は、いまなおその好敵手である水力発電によるエネルギー、太陽エネルギー、地熱エネルギー、核エネルギーよりも重要であり、またおそらく今後何年もの間この状態が続くだろう。

しかしながら、化学反応を規定する力は反応によって生じる熱とは必ずしも一致せず、より正確にはエンタルピー *enthalpy*、絶対温度、エントロピー *entropy* 項を含む、Gibbs エネルギーないし自由エネルギーと呼ばれる熱力学関数であらわされる。これらの諸量を正確に定義しなくても、第一近似で言えば、エンタルピーは化学結合と、原子の間に働らく力の存在に関連し、エントロピーは秩序と無秩序の概念に関連し、一方温度は、系がどの位動きまわっているかの目安である(分子の並進運動の速度、振動の伸幅など)。エンタルピー変化は反応熱に一致し、発熱 *exothermic* 反応(熱を発生する)では負、吸熱 *endothermic* 反応では正である。ある化合物のエントロピーは正であり、温度が高ければ高いほど、系が乱雑であればあるほど、大きな値となる。例えば水蒸気のエントロピーは液体の水のそれより大きい。一方、液体の水のエントロピーは氷より大きい。

これらの諸量に対して用いられる記号は、通常 ΔG 、 ΔH 、 ΔS であり、それぞれ自由エネルギー、エンタルピー、エントロピーの変化と呼ばれている。三つの量は式 $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$ で関係づけられる。ここで T は絶対温度をあらわす。 G のかわりに F を用いている本もある。

終りの状態の自由エネルギーが始めの状態の自由エネルギーより低いとき、すなわち、 ΔG (終りのおよび始めの状態の Gibbs エネルギーの差) が負 ($\Delta G < 0$) のとき、反応は自発的におこる。反応の進行につれてこの差は減少し、ついにその差がゼロ ($\Delta G = 0$) となる。この点で反応物と生成物とが共存する平衡状態に達する。

反応速度と反応機構

反応がおこるのに必要な条件がわかったから、次に考えることは、自由エネルギーの減少がおこるような系で、反応が実際に起るか否かである。われわれの答ははっきり否定的である。もし一つの化合物または化合物の混合物の安定性が熱力学的要素だけで決まるのなら、この章が書かれることもなかったであろう。生命の存在すら——少なくともこの地上に発達した形では——不可能だったろう。生命が発生するためには、ぼう大な数の、きわめてこわれやすく、不安定な物質(タンパク質、核酸、酵素等)が必要であり、一方、

熱力学によると酸素が存在する限り、燃焼生成物（二酸化炭素、水等）を別にすればどんな有機物も不安定である。

水位との類推がここでも役に立つ。海はアルプスの湖よりは低いけれども、湖の水は山やダムにさえぎられて流れ落ちることはない。しかし波を立てるかどうかして水の一部をダムから溢れさせれば、もう滝のように流れ落ちるのをはばむことはできない。分子についても同じようなことが考えられる。二つの気体すなわち水素と酸素の混合物は熱力学的には不安定である。室温あるいはそれ以上では、水素と酸素からなる安定な化学系は水である。しかし、高温にならない限り——すなわち点火されない限り——または触媒たとえば白金かパラジウムの粉末が存在しない限り、水素と酸素は反応しない（この実験を試すのは感心しない。水素と酸素はきわめて速く——爆発的に——反応し、きわめて危険である）。水素—酸素混合物の安定性は、水の例におけるダムのように、反応がおこるために越えなければならないエネルギー障壁による。

水素—酸素混合物に点火する二つの方法、すなわち加熱と触媒の利用は、障壁を越える二つの異なる方法に対応する。水の場合では、波の高さを高めるか、ダムの壁の高さを下げることである（図60）。

気体分子運動論によると、系の平均エネルギーは個々の粒子の持つエネルギーとは一致しない。ある数の分子は平均以上のエネルギーを持っている。そして高温であるほどその割合は大きい。ほとんどすべての場合、温度が高くなると反応が速くなる理由はこれである。類推を続ければ、高温では分子の波はより高く、厚くなるので、低温では起りそうになかった反応が、高温ではやすやすとおこる。

温度と反応速度との関係は化学反応速度論の最も面白い話題であるが、反応機構の研究は、同じように面白いが異なる側面を見せてくれる。二つの化合物 A と B から新たに C と D が生じるような反応を考えよう。この反応の速度を数式で表現するためには、各成分の濃度をパラメータとして式に導入しなければならない。A か B あるいはその両方の濃度が高いほど速度も大きいのが普通である。一連の——複雑さはいろいろだが——数式によって、反応生成物の収量、あるいはある時点での生成物の状態が、系に影響する種々の要因（時間、温度、あるいは各成分の濃度や圧力等）が関係づけられる。

反応の速度論的挙動の知識はきわめて有益であることが多い。ある工業的規模での工程の経済的な価値は、収率を5~10パーセント程度上昇させる、反応時間を短縮する。あるいは工場の作業条件が特に不都合なときに温度を数度下げる、といったことで決まる。

しかし、これ以外の有益な情報も得られる。反応速度が依存している要因についての知識は、分子レベルでの反応機構の説明に不可欠な情報を与えてくれる。A と B との間の反応の速度が A と B の両方の濃度に依存していれば、律速段階は A 分子と B 分子の衝突だろうと考えられる。衝突のおこる確率は、ある体積中の A 分子と B 分子の数に比例する。こうして、各成分分子の間の有効な衝突が律速段階であるような反応機構が定式化される(図61)。

反応速度をきめる分子の数、いわゆる反応次数 order of a reaction は、前述の化学量論的係数と必ずしも一致しない。実際、多くの場合両者の間にはっきりした関係は存在しない。一つの化学反応は一つ一つが他とは異なる速度でおこる一連の素反応の連続なのである。この複合過程の速度は、この中での最も遅いもののそれに一致する。これはよく

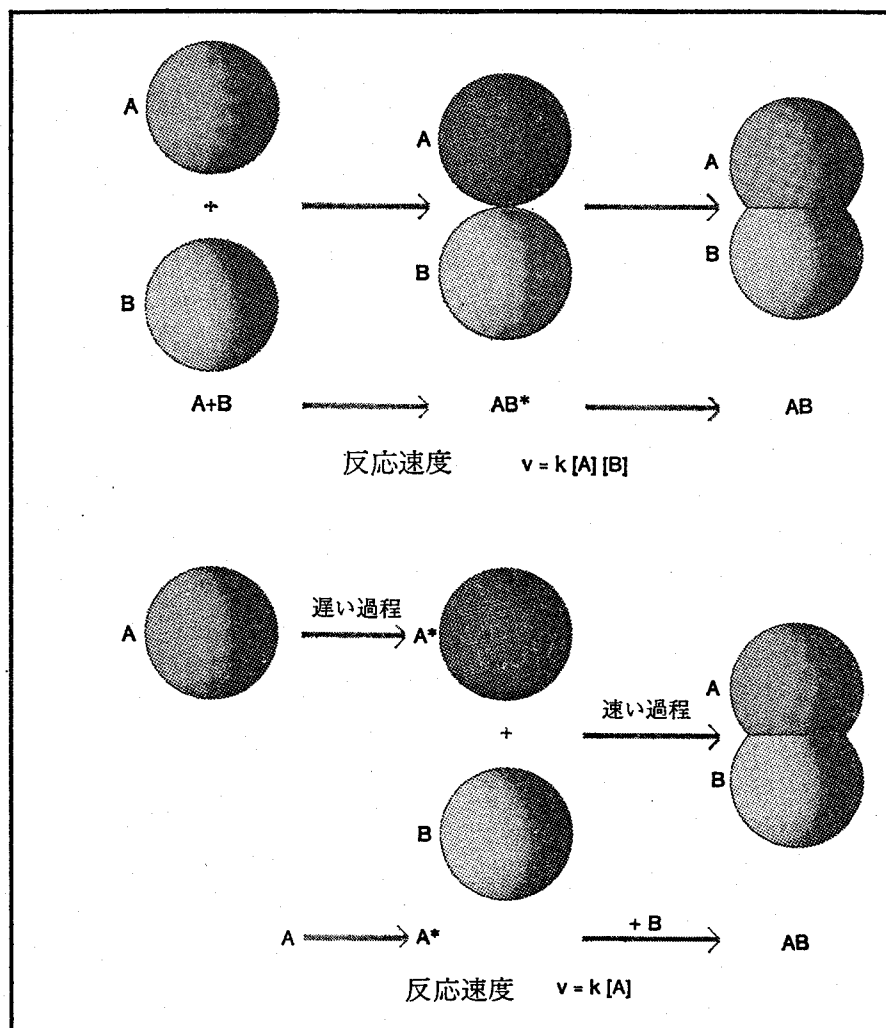


図61 A と B との間の2分子および1分子反応の模式図。2分子機構では活性錯合体 AB^* がまず最初に生成し、これが化合物 AB に変化する(上図)。下図は1分子反応をあらわし、A が活性化状態 A^* になり、これが B と反応して最終生成物となる。

知られた事実であり、また化学反応以外のことにも該当する。有料道路や野球場や映画館の出口の最大の交通量は、料金の徴収とかドアを通り抜けるといった最も遅い段階の速度で厳密に規定される。

得られる速度論的データが反応の最も遅い段階に関するものに限定されていても、得られる情報はなお有用である。AとBの反応に話を戻そう。反応速度がAの濃度(AとB双方の濃度でなく)にだけ依存する場合、反応機構は前述のものとは根本的に異なるはずである。AB間の衝突には関係がない——これは少なくとも反応速度の決定的要因ではない。むしろAがゆっくりと中間体A*に変わり、それがすみやかにBと反応して生成物を与えると考えられる。

反応の速度論的解釈は、反応機構の説明に対して基本的重要性をもつ。しかし他の方法によってさらにデータを補い、また化学的な内容を与えられない限り、反応速度論の研究は単なる数学の遊びになってしまう危険があることを忘れてはならない。この点から考えると、反応速度論に対する最も効果的な助けは立体化学である。そこでまたわれわれの主題に戻ろう。

分子はどのように変化するか？

ある分子を細かく分解したり、それを一連の反応によってより複雑な生成物に導くとしてしよう。反応生成物と出発物の間にはどのような関係があるのだろうか？

有機分子の構造決定の際の一つの指導原理は、いわゆる最小構造変化の原理である。特定の転位反応を別にすれば、反応生成物は出発物質と基本的には同一の構造をもち、変化は反応がおこった部分だけに限られると考えられる。この原理は分子構造の決定に広く用いられてきたし、今もなお用いられている。この原理は、ぼう大な量の実験的確認や独立に行なわれた物理化学的研究によって保証されているが、得られる純化学的データだけでも十分首尾一貫している。

構造決定に取り組んでいる化学者は、難かしいクイズ、難かしいクロスワードパズルに取りつかれている人のように見える。まず仮定をたて、それを用いて仮定を確かめてくれるような解を導き、遂に全体を首尾一貫させる。クロスワードが複雑であればあるほど、解が正しいという確率は大きい。交点の数が多いこと、そして内部での一致が、正に最小構造変化の原理にその論拠を与えている。この原理が普遍妥当性をもち、反応の際に切れ

る結合は、もとの分子での状態と本質的に同じように再生される、とすら言い切りたいような気がする。しかし、今述べた形では、この原理は誤りであり、少なくとも一般則にはならない。

最小構造変化の原理の有用性に疑問を抱くことはさておき、有利な点、不利な点をすべて示すことによって、その適用範囲をはっきりさせる必要がある。この点は Paul Walden が、今は彼の名で知られている過程を発見して以来知られている。この例の一つを詳しく調べてみよう(図62)。

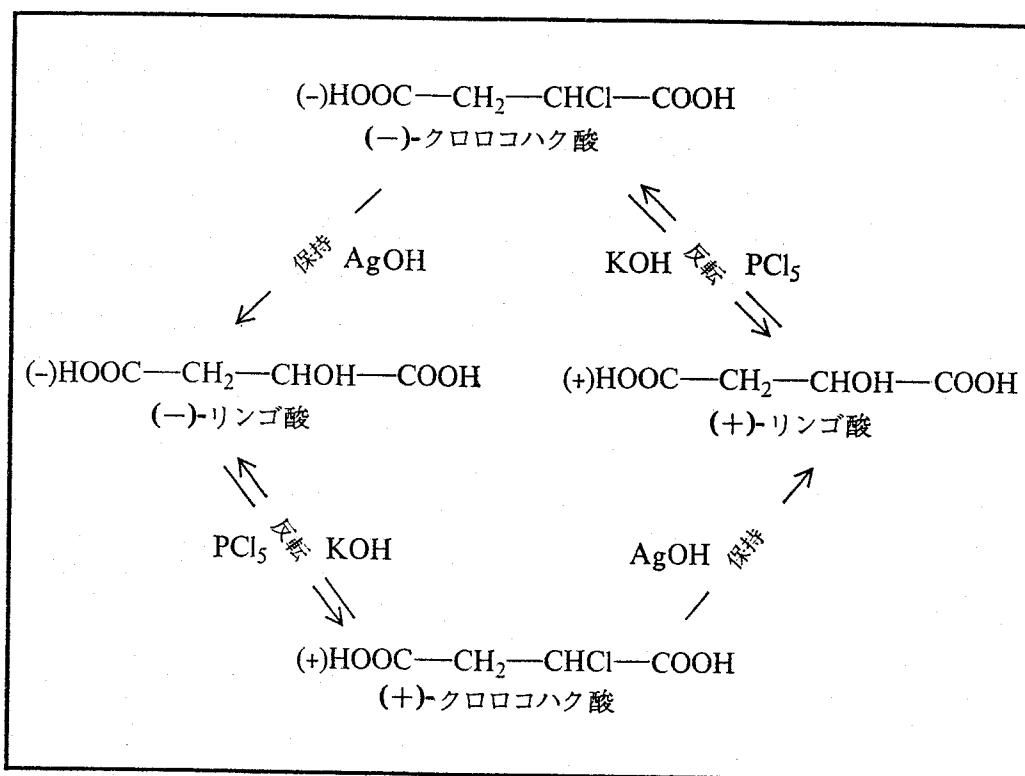


図62 リンゴ酸からクロロコハク酸への変換またはその逆反応では、Walden 反転(すなわち立体配置の反転)がおこる。立体保持をともなる反応は反転をともなる反応よりもはるかにまれである。

クロロコハク酸は光学対掌体として存在し得る不斉分子である。そのうちで(-)体だけを考えよう。(-)-クロロコハク酸は二つの異なる試薬によってそれぞれ(+)または(-)リンゴ酸に変えられる。この二つのリンゴ酸のどちらもさらに符号の変化をともなった(+)または(-)クロロコハク酸に変わるので、Walden サイクルはさらに複雑になる。全反応は(+)-クロロコハク酸を用いて反復できる。

旋光の符号と問題の化合物の立体配置との関係がわからなくても(この対応を求めるのはやさしくないことはすでに述べた)、これらの反応のある段階で、立体配置の反転——すなわち対掌体の一つが二つの反応の間にもう一つの形に変化する——がおこったのは確か

である。この場合、結合は変わらない形、すなわち他の置換基に対して同じ位置に再生されたのではないから、最小構造変化の原理は成立していない。

はじめは珍しい現象と考えられたが、今日では Walden 反転に関係する現象は規則であって例外ではない、と考えられている。これは立体化学的方法、および反応のたれといった機構を探る能力に対するよい例である。立体的機構がどのようであっても（立体保持、反転、ラセミ化）、ラセミ体は常にラセミ体に変換されるので、立体配置の反転は光学活性物質についてのみ観察される。しかし2個以上の不斉炭素を含む化合物は、例外的な存在である（ラセミ体において Walden 反転を観察できるか否かは、分子の中に配置が変化せず、一定不変の対称要素となる不斉炭素が存在するか否かにかかっている）。光学活性物質から得られる結果を、非対称ではない分子にもあてはめるのは許される。この場合には同位体法を用いると同じ結果が得られるので、結論の一般的正当性が確かめられる。

1930年頃 Christopher Ingold 卿は反応機構の解釈において決定的な進歩を成しとげた。彼は置換反応における速度論的、立体化学的挙動を一つの仮説にまとめ上げた。とくに彼は、脱離する基も入ってくる基も共に電子に富んでいる求核置換 nucleophilic substitution 反応を研究した。速度論的には、速度が一つの有機化合物(基質 substrate ともいう)の濃度に依存するか、それとも基質と反応性にとむ求核試薬の両方の濃度に依存するかに応じて、1次にも2次にもなり得る。立体化学的に見ると、これらの反応はラセミ化が起る反応と、配置の反転をとまなうものの2種に分類できる（配置が保持されることはまれである）。

Ingold の発見の偉大さは、はっきりした立体化学的挙動が、それぞれの速度論的挙動に対応すること、また光学活性と反応速度という根本的に異なる事象が同一の反応機構によって説明できるという点である。われわれはすでに A と B の反応が、1次反応あるいは2次反応としての速度論的結果を示し得る機構を簡単に説明した。この点を置換反応について正確に描写してみよう。今後は Ingold の用語に従い、これらの反応を S_N1 , S_N2 と呼ぶことにする。数字は反応の次数を、文字は求核置換を示す。

基質 AX と求核試薬 Y の間の交換反応を考えよう。反応速度が AX の濃度だけに依存すれば反応は S_N1 型である。 S_N2 反応では通常基質のラセミ化が起る。すなわち AX が光学活性であっても、得られた AY は非活性か、AX よりははるかに低い活性しかもたない。これに対して反応が S_N2 であると、反応速度は AX と Y の両方の濃度に依存する。この場合基質の立体配置の反転がおこる。例えば D-グリセルアルデヒドのような標準的物質で

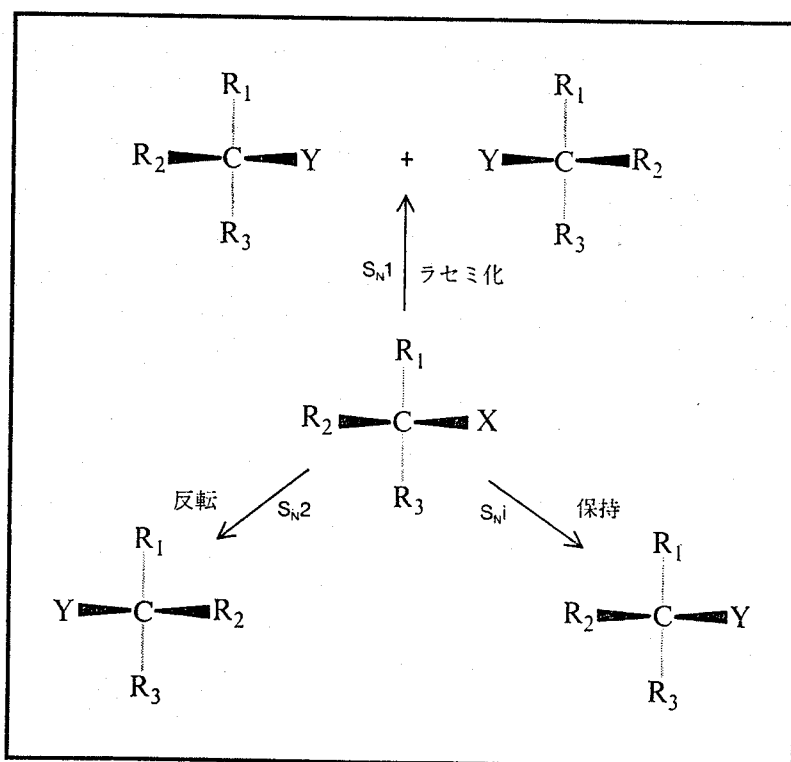


図63 S_N1 と S_N2 の立体反応経路。これらの反応の結果はラセミ化と立体配置の反転である。例は多くはないが、立体配置の保持をともなう置換反応は S_Ni 、内部求核置換とよばれる。

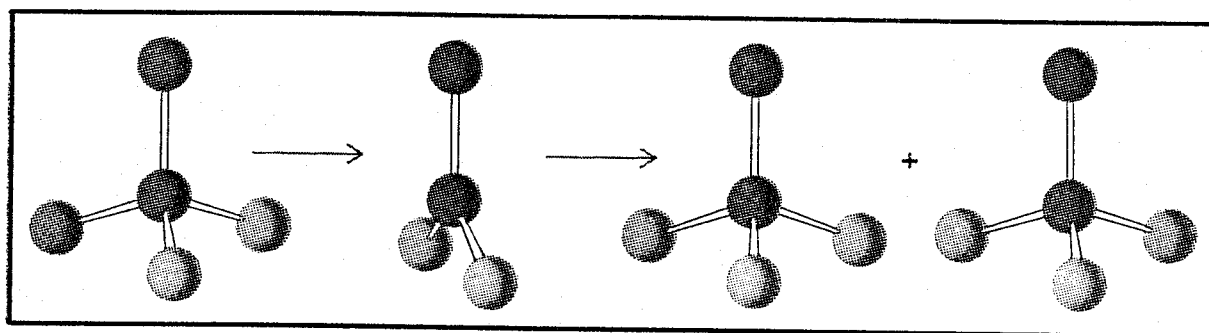


図64 置換反応 $AX + Y^- = AY + X^-$ が1次速度式 ($v = k[A]$) に従う場合 S_N1 と呼ばれる。反応する活性種は X^- の脱離によって生じるカルボニウムイオンである。カルボニウムイオンは面対称なので、試薬 Y^- の攻撃は二つの面から同じ確率でおこり、対掌体分子が同数生じることになる。

は(+)-体から(-)-体に変わる(図63)。 S_N1 反応の速度論的および立体化学的挙動は、反応が連続した2段階からなることを考えれば理解できる。通常化合物 AX は、 X を多くの場合陰イオン X^- として失ない。陽イオン A^+ となる。この段階は比較的小さく、全反応の反応次数を決める。 A^+ は3個の置換基のみと結合している炭素をもち、正電荷をおびている(カルボニウムイオン carbonium ion)。その形は三角で対称面をもつ。化合物 AX が光学活性でも、遷移状態 A^+ は明らかに対称的である(イオン化が完全であり、特

別の相互作用がないものとして)。その結果、反応生成物はもはや不斉ではない。第二段階で求核試薬 Y^- はイオン A^+ の対称面の両側に同一確率で反応して、右旋性 AY と左旋性 AY のラセミ混合物を与える(図64)。

S_N2 反応では、遷移状態は、炭素原子が5個の置換基でかこまれている、不安定な陰イオン $(YAX)^-$ のようなものである公算が大きい。その形は2個の求核試薬を二つの頂点にもつ三角二重錐である。この種の遷移状態があると2次反応になり(速度は AX と Y の間の有効衝突回数によって決まる)、また反転がともなう(図65)。求核試薬 Y は X の反対側から接近するという考えは、静電気学から言っても全く正しい。共に電子に富み、従って同一電荷を持っているから、二つの求核試薬は互いに反発する。

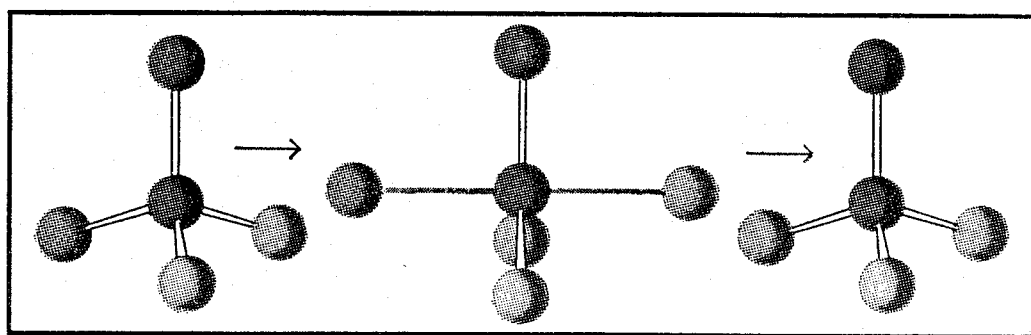


図65 置換反応 $AX + Y^- = AY + X^-$ が2次速度式 ($v = k[A][Y^-]$) に従う場合は S_N2 反応とよばれる。活性種は求核試薬と脱離基が互いに反対側に位置している三角二重錐構造を持つ $(YAX)^-$ である。入ってくる基 Y^- は X とは反対側から接近するので、生成物 AY の立体配置は AX の反対である。

この種の解釈は現代の物理有機化学、すなわち反応機構を全般的に研究する学問の出発点であり、輝かしい成功をおさめたものの、Ingoldの時代から見れば、現在はさらに進歩している。溶媒の効果はどうだろうか？ 第三の物質を加えるとどうすることが起るか？ ある種の S_N2 反応ではラセミ化が部分的にしかおこらず、ある種の S_N1 反応では反転が部分的にしか起らないのは何故か？ 分子が1個以上の反応中心を持っているとどのようなことが起るのか？

S_N1 と S_N2 反応は、いわば極限的な場合であって、一種のモデル反応というべきであるが、一方、多くの反応は部分的な反転またはラセミ化をとともなう中間的な性質を示す。この中間領域、いわゆる境界的反応 *borderline reaction* に対しては多くの説明がなされている。場合によっては、またある科学者の考えに従えば、境界的反応は実際のところ中間的な機構をもつ(遷移状態での不完全な X の脱離、イオン対の生成等)。別の場合には、 S_N1 と S_N2 の二つの反応が同時に起って重ね合さっているという考えもある。この場合、

どうも矛盾することがおこる。通常激しい条件と考えられる高濃度条件において、立体化学的に見るとよりきれいな結果が生じる。これは反転 (S_N2 反応は求核試薬の濃度に比例する) とラセミ化 (S_N1 反応は Y に無関係) の比が変わるからである。Y の濃度が増えると、 S_N1 に比べてときの S_N2 の寄与が大きくなる。

立体特異的反応

二重結合や三重結合 (例えば $C=C$, $C\equiv C$, $C=O$, $C\equiv N$ 等) をもつ有機化合物はきわめて反応性に富み、飽和されやすいことはよく知られている。単結合からなる化合物は二重結合または三重結合を含む化合物より安定である。 σ 結合のエネルギーは π 結合のそれより低いからである。

反応速度論的に見ても、付加反応はきわめて起りやすく、活性化エネルギーは低い。多重結合に電子が多いことを考えればわかるように、付加反応は求核的ではなく求電子的である場合が多い。すなわち XY 型試薬を用いると、電子密度の低い原子または原子団がまず最初に反応し、残りの部分が続いて反応する。ただし、これから述べる立体化学は反応

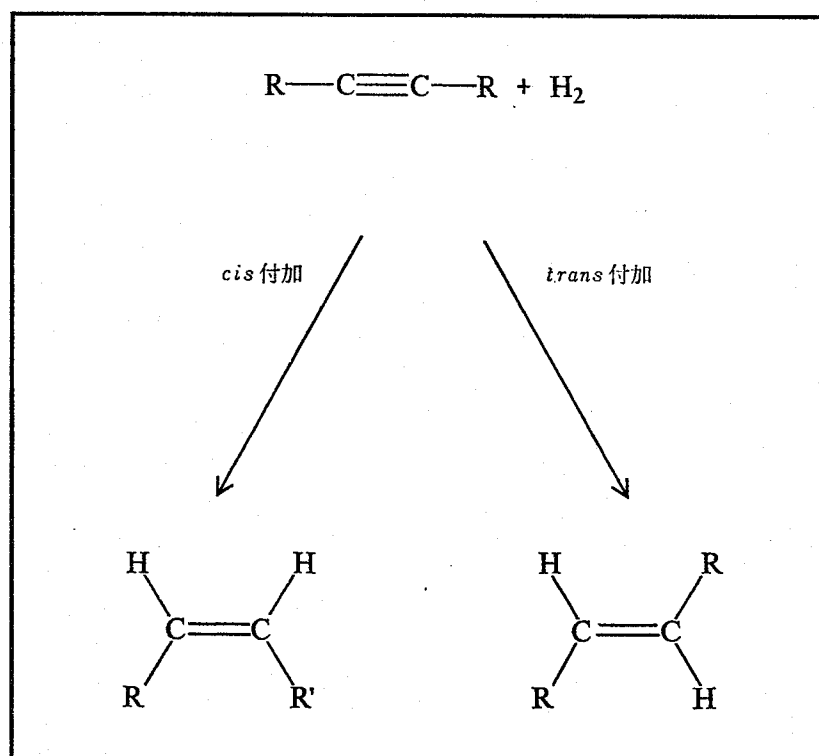


図66 アセチレン化合物への付加に際して導入される二つの原子が二重結合に関して *cis* (*trans*) のとき、反応はシス(トランス)付加とよばれる。

物と生成物との構造的関係にのみ依存しているから、正確な機構がわかっていなくてもよい。

付加反應の立体化学の最も簡単な例はアセチレン誘導体の部分還元であろう。この反應では三重結合をもつ鎖式化合物は、二重結合と平面構造をもつオレフィンに変化する。第3章で学んだように、オレフィンには、*cis* 体と *trans* 体の二つの異性体がある（幾何異性体とよばれる）。実験の結果から言うと、二置換アセチレンから出発し、水素化の条件（温度とか圧力）を適当に変えることによって *cis* 体もしくは *trans* 体が得られる。この二つの過程はそれぞれシス付加またはトランス付加とよばれる（図66）。

オレフィンへの付加を考える際、シス付加およびトランス付加の意味を吟味しておく必要がある。オレフィン化合物においては、2個の不飽和炭素、およびそれに直接結合している4個の原子は1平面上にある。シス付加は新しく生じる結合が分子の同じ側にある

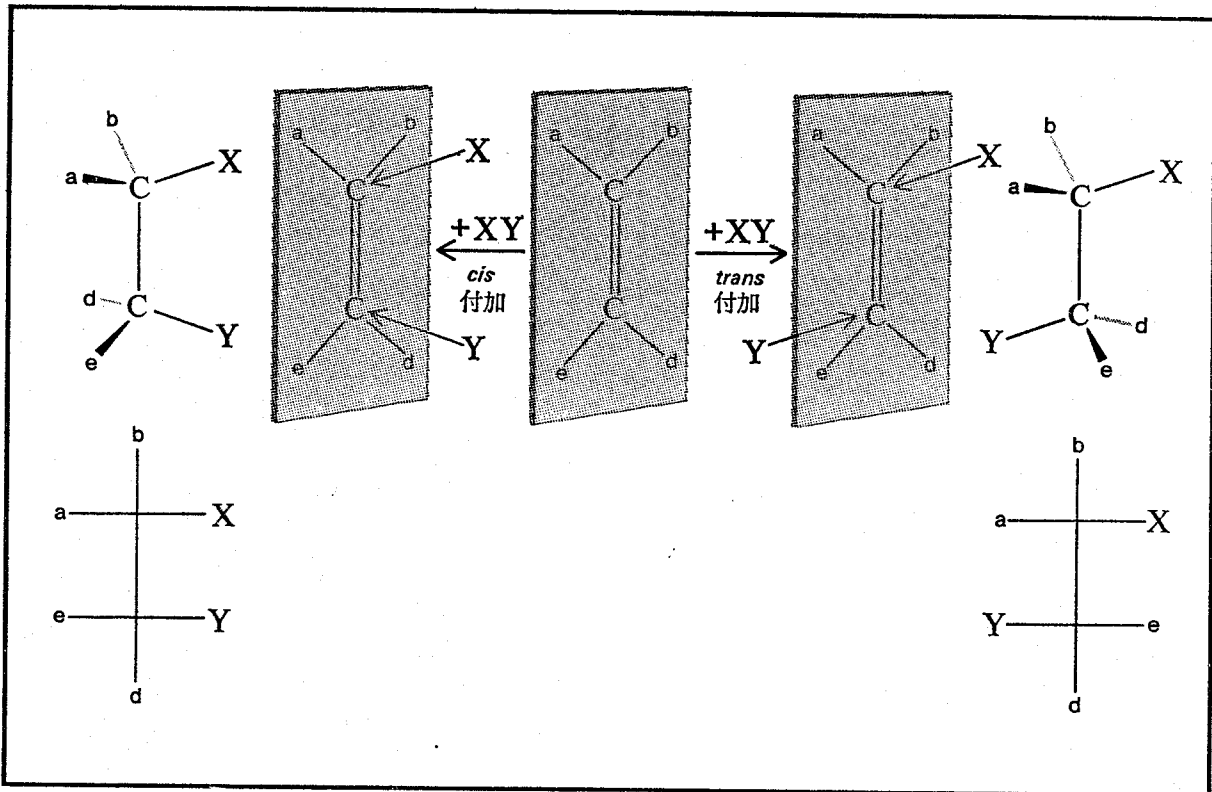


図67 オレフィンへの付加に際して、二重結合に結合している4個の原子によって定義される面に対して、同じ側から二つの原子が付加すれば反應はシス付加、面の反対側から付加すればトランス付加である。Fischer 投影図からわかるように、シス付加およびトランス付加によって互いにジアステロオ異性にある化合物が得られる。シス付加においてもトランス付加においても、もし X と Y の接近の方向が面の反対側からであれば、二つのジアステロオ異性体の鏡像異性体を得られることに注意せよ。この反應は実際おこりやすく、ラセミ混合物を生じる。

付加と定義する。これに対して、トランス型付加は新しい結合が平面の反対側にあるときである(図67)。cis, trans という言葉を使いすぎないようにというので、スプラ型 suprafacial (cis), アンタラ型 antarafacial (trans) という新しい語が提案されている。

どちらの型の付加も起り得る。ある試薬が cis か trans かどちらかの付加しかしないとき、反応は立体特異的 stereospecific または立体選択的 stereoselective とよばれる(これらの語の用法について、化学者の一部にいくつかの意見の不一致がある。しかし正確な区別は専門家にとってのみ重要であると考え)。エポキシ化、過マンガン酸塩または四酸化オスmiumによるヒドロキシル化は特異的なシス付加である。過酸を用いるとトランスヒドロキシル化が起る。このように用いる試薬の如何によって、ヒドロキシル化は cis にも trans にも進行するのが興味深い。二つの異なる異性体から出発して、Walden 反転のような一連のサイクルを書くことができる(図68)。この現象がおこる理由は次の通りであ

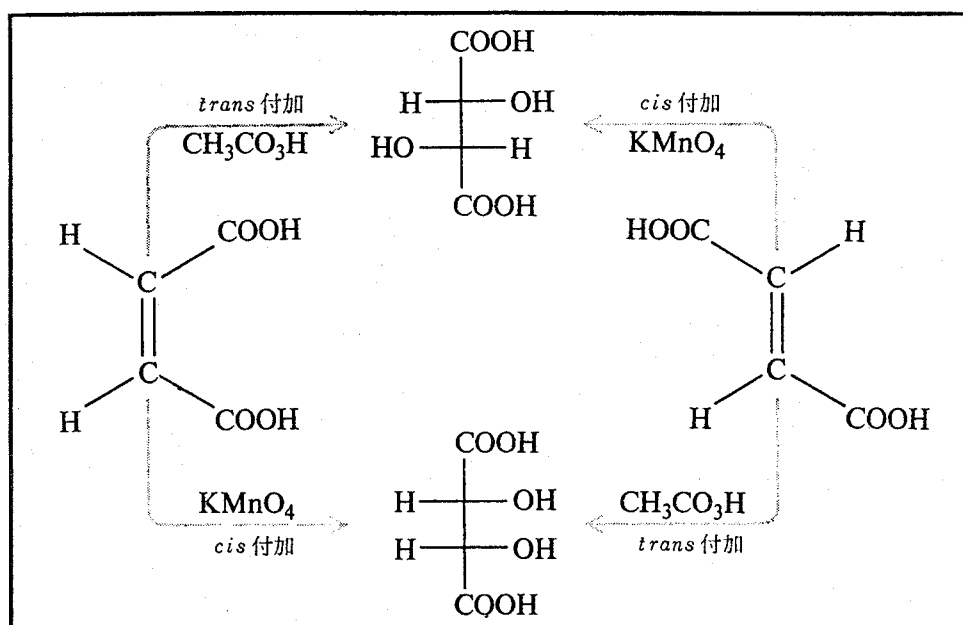


図68 過マンガン酸塩 (KMnO_4) によるヒドロキシル化はシス付加であり、マレイン酸から meso-酒石酸が得られる(下図)が、マレイン酸を過酢酸でトランスヒドロキシル化するとラセミ酒石酸が得られる(上図)。同じ反応をフマル酸に対しておこなうと、それぞれラセミ酸, meso-酒石酸が得られる(右図)。

る。過マンガン酸塩および過酸との反応では、まずシス付加によって、それぞれ5員環および3員環中間体が生じる。それに続く中間体の分解は必然的に反転をともなう炭素—酸素結合の $\text{S}_{\text{N}}2$ 的切断である。過マンガン酸塩との反応の場合、第二の段階で切れるのは酸素—金属結合であって、酸素—炭素結合ではないから、グリコールの生成は反転をともなわない(図69)。

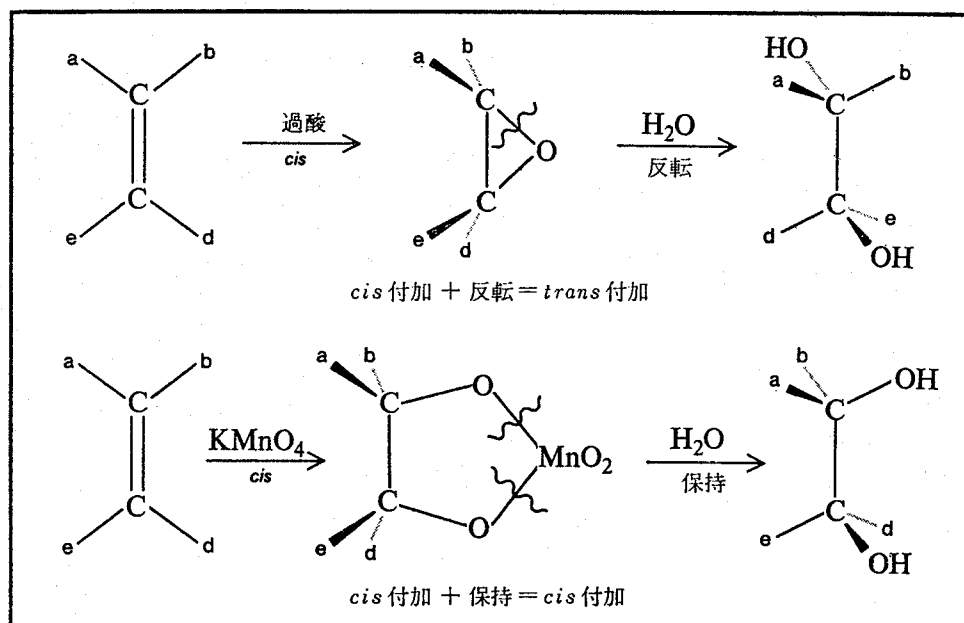


図69 反応の最終状態は必ずしも最初の状態には対応しない。上図，反応の第一段階は酸素が二重結合にシス付加してエポキシドを生成する。ついで水の付加がおこるが反転をとまうので，最終生成物は *trans* である。下図，5員環中間体からグリコール変化には炭素-酸素結合は関与しないから立体配置はかわらない。

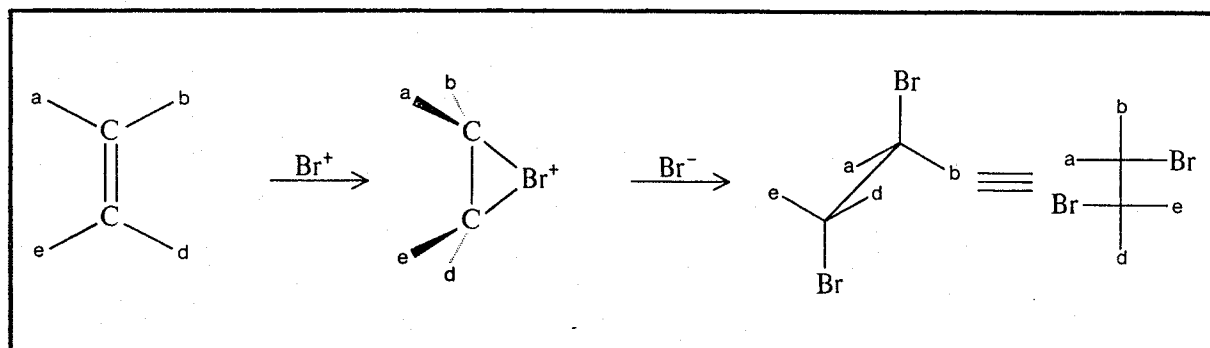


図70 2個の臭素原子のオレフィンへの付加は2段階でおこる。第1段階は Br^+ カチオンの攻撃による，プロモニウムイオンとよばれる3員環環状化合物の生成である。環の反対側から Br^- が付加し，立体配置を反転させる。全反応はトランス機構で進む。

ブロム化におけるトランス付加に対する説明も同様である(図70)。遷移状態は臭素カチオンが二重結合に対してシス付加した環状プロモニウムイオンである。陰イオンとなった第2の臭素原子は，はじめの臭素と反対側から3員環に接近し，その結果炭素のところでは反転がおこる。反応が2段階ですすむ証拠は，他のアニオン，例えば塩素陰イオンが高濃度に存在すると，ジブromo付加物ではなく，混合付加物(ブromoクロ体)が得られるという観察である。

付加と置換だけが立体選択的な、すなわち厳密な立体的条件を満足させる反応というわけではない。飽和化合物から不飽和化合物が生じる反応の遷移状態で、二つの脱離する部分が *anti* または *trans* (180°) 配座をとるトランス脱離もよくある反応である。アミドをアミンに変換する反応である Hofmann 減成は、立体配置を保持したまま進行する一種の転位反応であり、光学活性カルボン酸の絶対配置を決めるのに利用されている。

では反応によって立体化学的挙動が異なるのはなぜだろうか？ 考え得る種々の要素の中で、遷移状態の構造が支配的だろう。正確には、遷移状態すなわちエネルギー曲線上の最大値に対応する特別の原子集団、活性錯体 *activated complex* の構造である（遷移状態は本来エネルギー的な概念であるが、二つの語が同意語として用いられることは多い）。すでに学んだように S_N1 反応のカルボニウムイオンの構造は面対称であり、反応する求核試薬は平面イオンのどちらの側にも同様に接近し得る。従って反応は完全に非立体特異的である。この極端な場合から離れるほど選択性が入る余地は大きくなる。例えば、完全な遊離イオンを経由しない反応、あるいは切れつつある、または生成しつつある結合にいくらかの結合性が残るような反応では選択性が大きくなっていく。例として、隣接基が関与する S_N2 反応をあげることができる。

化学者は以下のような方法をとることができる。試薬、触媒、溶媒、温度等を選ぶことによって、反応の立体的経路に最適の条件を選ぶことができる。反応をなるべく立体特異的に進めたいときは、分子が反応中何らかの非対称性を保つようにしなければならない。つまり、反応中心の配向が厳密に固定されるように、分子を網の中にとじこめなければならない。自然は生体内でこれをやってのける。生体内では酵素(触媒)と基質の間に特別の相互作用がおこっているが、これをみて化学者は触媒の秘密を少しずつ学んでいる。

速度支配と熱力学支配

さて、二つの不斉炭素をもつ分子の置換反応を解析してみよう。ここでも S_N1 と S_N2 の可能性があるが、立体化学を解析してみると驚ろかされる。特に反応を S_N1 に特有の条件で進めてみると、ラセミ化は完全ではなく、生成物はいろいろの程度に立体保持したり反転したりしている。この化合物のジアステレオ異性体に対して同じ反応を試みてみると、反対の現象が見られるだろう。もし第一の分子が反転すれば、第二のものは立体保持であろう。言いかえると、 DD' か DL' のどちらから出発しても、一つの生成物(例えば DD')ま

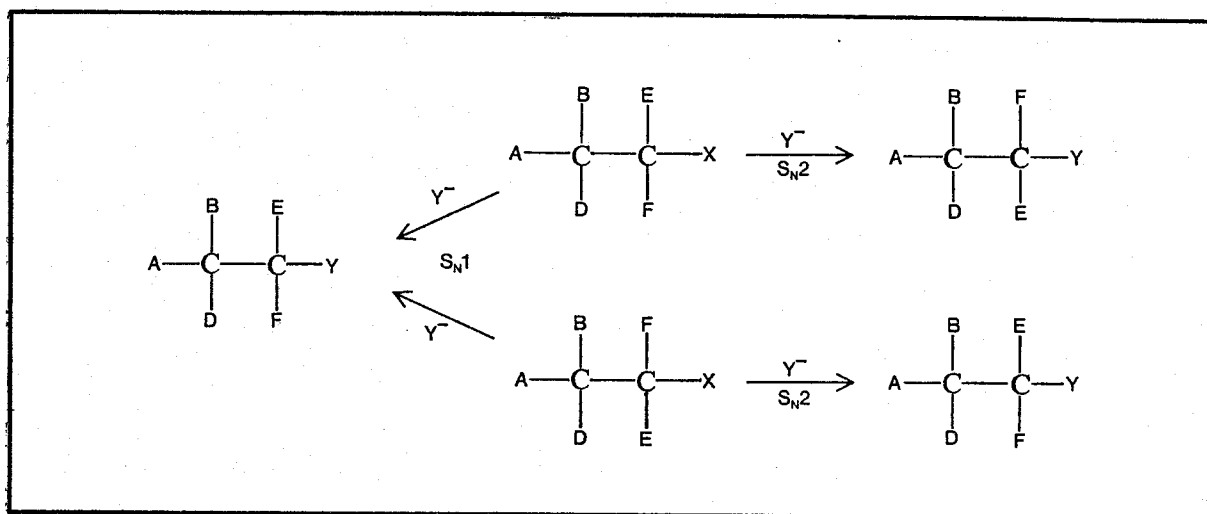


図71 2個の不斉炭素原子をもつ1対のジアステレオ異性体に S_N1 型置換反応がおこると、熱力学的により安定なものだけ(または常に同一組成の混合物)が生じる。ところがもし S_N2 機構でおこると、二つの異なる化合物が得られる。この場合反応は速度支配下であるという。

たは二つのうちのひとつ(例えば DD')が優勢であるような混合物が得られる。 S_N2 に特有の条件で同種の反応を試みると、この傾向ははるかに低い。一对のジアステレオ異性体 DD' と DL' から出発すると、選択的に二つの生成物 DD'' と DL'' が得られる(図71)。

ここでは反応生成物の熱力学的性質がきわめて重要である。原理的には、二つの化合物 DD'' と DL'' のもつエネルギーは等しくない(二つは同一でもなく、対掌体でもない)。二つのうちの一方が生じるか、あるいはどちらのジアステレオ異性体(DD' か DL')から出発しても同一混合物が生じる、という事実は、反応は熱力学的支配 thermodynamic control 下に進んでいる。すなわちより安定な異性体(もし二つ異性体の間の自由エネルギー差が小さいならばその混合物)を与える傾向にあることを示す。一方、反応が速度支配 kinetic control 下にあると、二つの生成物のエネルギー準位に関係なく、二つのジアステレオ異性体は二つの異なる異性体を与える。熱力学支配の場合、反応が起る経路は生成物に何の影響も与えないので、速度支配のときに限ってわれわれは反応の立体特異性について議論できる。

熱力学的支配は、きわめて強力な触媒を用いたり反応温度を上げたときにみられる。この条件は、反応速度を高める、すなわち分子が活性化障壁を容易に越えるようにするためのものである。二つ(あるいはそれ以上)の反応生成物は互いに交換して平衡状態となり、どちらかの有利な異性体の方向に平衡が移動する。一方、速度支配は、きわめて選択的な触媒、すなわち、可能な反応経路のうちで、ただ一つのエネルギー障壁を低めるようなも

のを用いることによって容易に実現できる。低温では分子は少しのエネルギーしかもっていないので、あらかじめ決められた経路を通るから、反応は選択的となる。従って速度支配条件下では、反応の途中で系の化学的ないし物理的エネルギーを最も低下させるような熱力学的な予測に応じて、生成物の比が変わる。

自然界において生体が好むのは速度支配反応であるのは明らかだろう。人体で化学反応が起る温度(約37°C)、生命に必要な物質の多様性、生化学的反應の著るしい選択性などを考えてみるがよい。

部分的に熱力学支配をうけている反応は、望ましくない生成物への経路を変更することができる、という点で合成上価値が高い。例えば多環式化合物合成上、高い価値をもつ Diels-Alder 反応はきわめて立体特異的な機構で進行し、二つの環がシス結合した化合物を生じる(図72)。もしトランス縮合したものがほしい場合にも、ごくおだやかな条件で生成物を異性化させることができる。反応は2段階で進行する。まずケトンからプロトン(H⁺)がとれ、不飽和で負電荷をもつ平面状中間体(ケトンのエノール形のアニオン)が生じ、プロトンが付加してケトンが再生する。しかし *sec*-ブチルメチルケトン(3-メチル-2-ペンタノン)のように1個の不斉炭素をもち、面对称遷移状態、従って面の二つの側が同じ反応性をもつケトンと比べると差がある(図73)。

α -デカロンのように2個の不斉炭素をもつ分子は遷移状態でも非対称である。分子の活性部分——二つの環に共通な不飽和炭素——は平面ではあるが、対称面ではない。この平

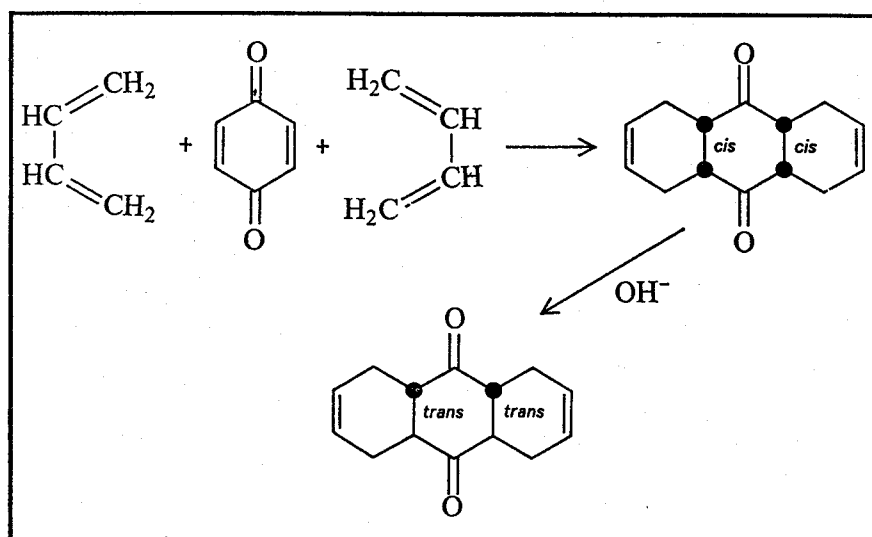


図72 ブタジエンとベンゾキノンの間の Diels-Alder 反応はシス機構でおこる。生じるケトンアルカリで処理すると、より安定な *trans-trans* 体に異性化する。

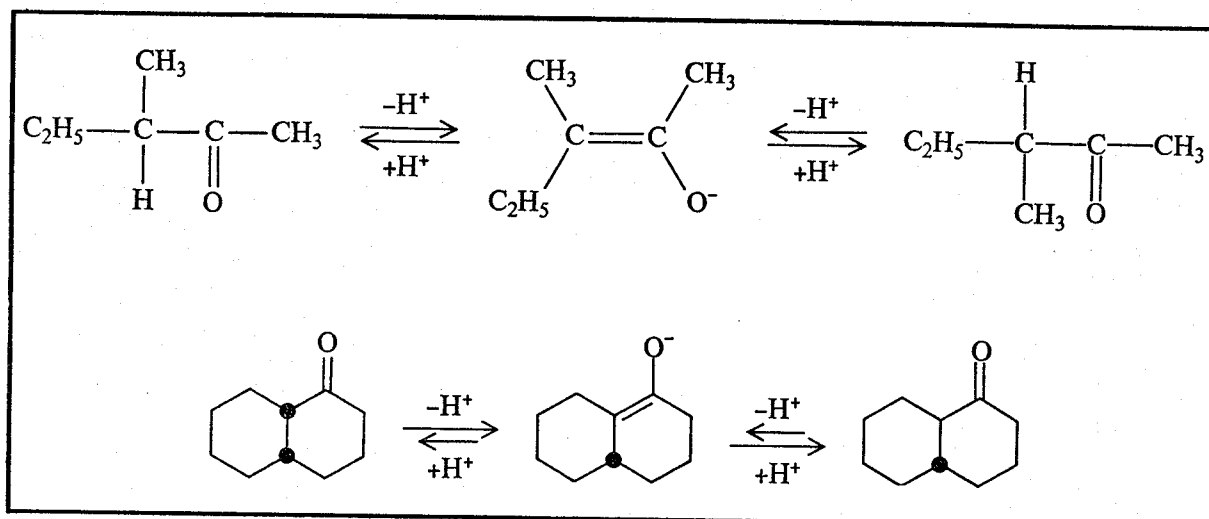


図73 光学活性 *sec*-ブチルメチルケトン はアルカリ溶液中ですみやかにラセミ化する。中央に示した反応中間体は対称面をもち、同じ確率で D 体にも L 体にもなる。しかし *cis*- α -デカロンのように二つの不斉炭素をもつケトンは、より安定な *trans* 体に異性化するが、ラセミ化はしない。不斉炭素の一つはこの反応に関係ない。前の場合と異なり、反応中間体はキラルである。

面の一方またはもう一方からのプロトン付加はエネルギー的に同等ではない。二つの可能な生成物は同等ではなく、平衡はより安定な方向、この場合ではトランス異性体の方向に移動する。光学活性 *cis* ケトンから出発すると、熱力学的平衡は化合物の構造を変えるけれども、その光学活性を変えないことがわかる。実際、第二の不斉炭素は反応に関与しない。同じ反応によって完全ラセミ化が起った *sec*-ブチルメチルケトンの場合とは正反対である。

不 斉 合 成

同じ試薬に対して、 α -デカロンと *sec*-ブチルメチルケトンが異なる挙動を示すのは、それぞれの対称性が異なるからであった。これは有益な観察である。分子の安定な構造の研究に用いた対称性による区別は、遷移状態や反応経路にも拡張して用いることができる便利なものである。

ある非対称な化合物から別の非対称な化合物への変換は、反応の中間体のすべてが非対称である場合に限って、ラセミ化が起らずに進む。この他の場合には、左旋性分子と右旋性分子の等量混合物が得られる。これは“物理的現象は、その原因となったものの対称性よりも低い対称性をもつことはできない”という Curie の原理* の帰結である。

面对称遷移状態からは、非対称でない分子か、非対称分子のラセミ混合物しか得られない。

cis-デカロンから *trans*-デカロンへの異性化はエピマー化 epimerization——すなわち不斉が不斉炭素から反応中心に移動する部分的立体異性化の一例である。もし光学活性物質例えば(+)-*cis*-デカロンから出発すると、光学活性 *trans* デカロンが得られる。この過程は厳密には不斉合成 asymmetric synthesis とは言えない。不斉合成は、一般的定義によると、新しい非対称分子をつくり出すことである (D 配置の分子の量が L 配置の分子の量と異なっているような条件)。しかしもし反応の後半、正確に言うとエノールのアニオンからケトンへの変化だけを考えると、はじめの物質は1個の不斉炭素を、生成物は2個の不斉炭素を含むから、先の定義が適用できそうである (図73)。エピメリ化と不斉合成との差はこの場合大きくなく、物理的事実の大きな差というより、見方の差という面のほうが強い。

今の場合不斉誘導 asymmetric induction は熱力学的要因 (トランス体がシス体より安定) から生じた。D. J. Cram が研究した例 (図74) のように、速度論的な理由の場合もある。3-フェニル-2-ブタノンのような非対称ケトンに有機金属試薬、臭化フェニルマグネシウムを作用させると、2個の不斉炭素をもつ第三アルコールが得られる。光学対掌体の一方 (例えばD) から出発すると、2種のジアステレオ異性体 (DD' と DL') が得られるはずである。ところが実際やってみると、一方 (DD' としよう) が主として生じる。2-フェニルプロピオフェノンとヨウ化メチルマグネシウムとの、よく似た反応も同一生成物を与えるが、DL' のほうが DD' より多い。二つの反応の差は、メチル基とフェニル基を入れる順序が逆のためである。立体化学的 (DD' と DL' の量の割合) には大きな違いがでてくる。不斉誘導は速度支配反応である。どちらの反応においても、より多く生じる異性体は安定なほうではなく、エネルギー障壁が低い方である。

* 1894年の Journal de Physique より。Curie の原理は原文のまま引用する価値がある。

«Lorsque certaines causes produisent certains effets, les éléments de symétrie des causes doivent se retrouver dans les effets produits.

Lorsque certains effets révèlent une certaine dissymétrie, cette dissymétrie doit se retrouver dans les causes qui leur ont donné naissance.

La réciproque de ces deux propositions n'est pas vraie, au moins pratiquement, c'est-à-dire que les effets produits peuvent être plus symétriques que les causes.»

この原理が現代科学の発展において果たした重要な役割は別にしても、この数行はその簡潔さと優美さにおいて文章の規範と言ってもよい。

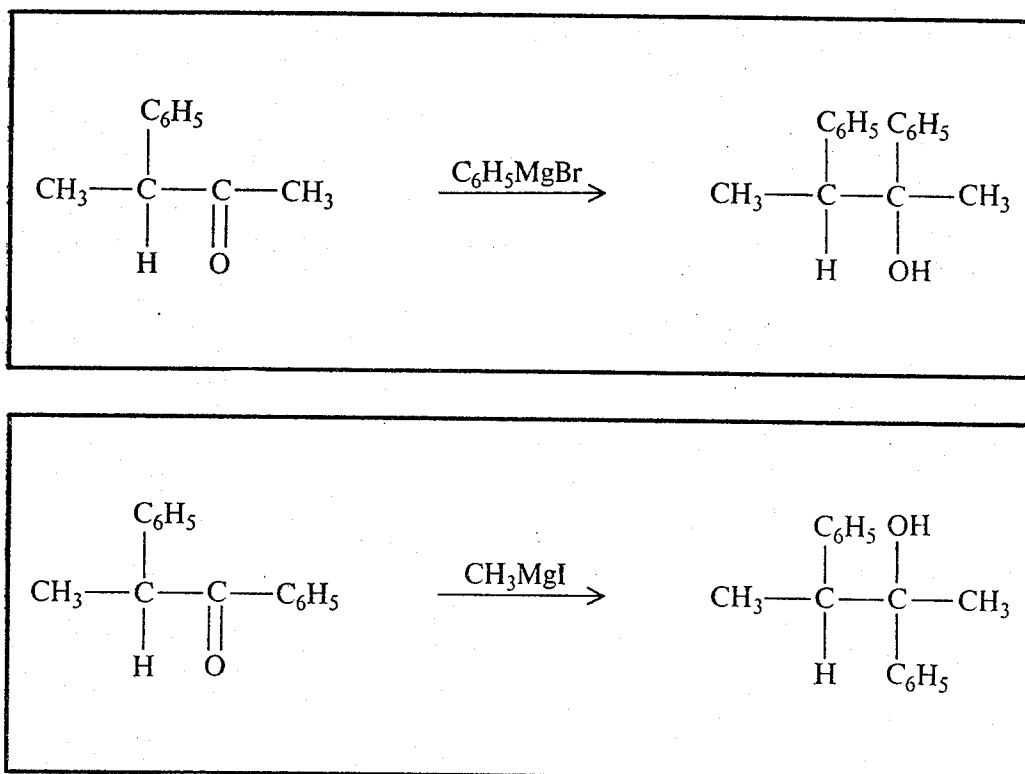


図74 ケトンと Grignard 試薬との反応によって第三アルコールが生じる。このアルコールにはもともとマグネシウムに結合していた有機残基が含まれる。有機残基の導入の順序を変えることによって二つの異なるジアステレオ異性体を得られる。ケトンにおける不斉が反応を不斉誘導し、ある立体異性体の生成を有利にする。

不斉合成のもう一つの代表的な例は、ピルビン酸の光学活性乳酸への異性化である。この種の反応は今世紀はじめ、Marckwald や McKenzie らが研究した、最も古くから知られた不斉合成である (図75)。考え方としては今述べた例とは異なっていないのだが、生合成で通常何がおこるかを知るために、少し勉強する価値のある問題を含んでいる。Curie の原理によると、ピルビン酸 (面对称なので光学不活性) から光学活性乳酸への変換は直接過程ではない。Marckwald によって考えられた方法は、ピルビン酸を化学活性アルコール (-)-メントールによってエステルに変え、このエステルを (+)-乳酸の (-)-メントールエステルと、(-)-乳酸の (-)-メントールエステルのジアステレオ異性体の割合の異なる混合物 (DL' と LL') に変えるものである。二つのエステルをアルコールと酸に加水分解すると、一方の光学対掌体は他方より多いので、光学活性乳酸が得られる。同じ結果を得るための他の可能な方法 (技術的に可能ではないにしても) は、光学活性な溶媒や不斉触媒を用いるものである。石英は非対称構造を持ち、偏光面を回転させること

ができることを思い出してほしい。光学活性石英の結晶を粉末とし、ニッケル塩と混合すると、部分的不斉合成をとくに有利な条件で引きおこすことのできる金属-石英触媒が得られる。ある種の不斉合成は、今調べたような不飽和化合物ではなく飽和化合物に用いられる。動植物油の成分であるグリセリンは水酸基三つ——二つは第一、一つは第二水酸基——を持つ。この分子構造は C_3 型の理想的な対称(対称面だけを持っている)を持っている。ほとんどの反応において、二つの第一水酸基は全く同一挙動を示す。しかしグリセリンが酵素の存在下に補酵素 ATP と反応すると、例外なく(-)-リン酸エステルになる(図76)。

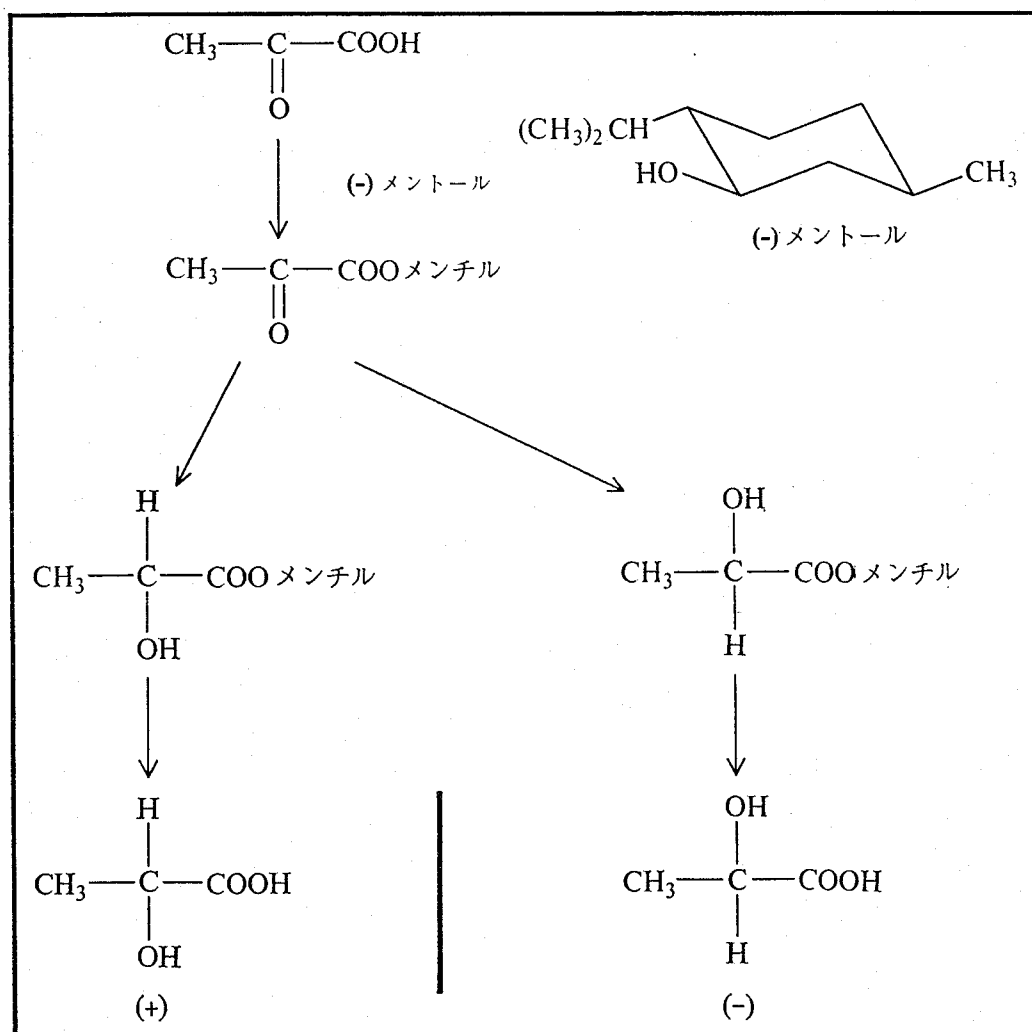


図75 前図は分子内不斉誘導の一例だった。ピルビン酸の不斉還元は、外から不斉試薬が関与する反応の典型例である。酸と不斉アルコールである(-)メントールとの反応で、光学活性エステルが生じ、これを還元すると、二つのジアステレオ異性エステルの不均等混合物が得られる。二つの光学対掌体エステル存在量は等しくないのが、加水分解によって光学活性乳酸が生じる。

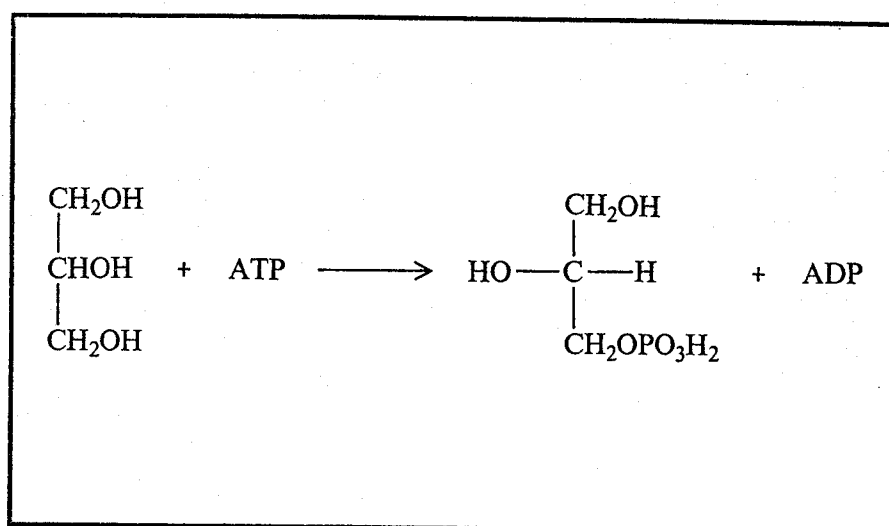


図76 補酵素 ATP を用いるグリセリンのホスホリル化は酵素による不斉合成の一例である。原理的には通常の有機合成反応とは異なるが、酵素反応はその高度の立体選択性できわだっている。

グリセリンは光学不活性で不斉炭素をもたず、その中心原子は D_{ABDD} 型 (すなわち 2 個の化学的に同一な基と結合している) である。リン酸エステルでは、中央炭素は 4 個の異なる基と結合している (C_{ABDE})。すなわちこの炭素は不斉炭素になり、このために光学活性を得た。しかしなぜ対掌体の一方だけが得られたのであろうか？ なぜ 2 個の水酸基が同等でなくなり、一方だけが反応するようになったのだろうか？

この一見不思議な挙動を説明するために、潜在的な不斉 potential asymmetry ないしプロキラル性 prochirality なる概念を導入する必要がある。グリセリン分子では、存在する対称要素は互いに鏡像関係にある二つの部分に分子をわける対称面だけであることはすでに述べた (図77)。分子のこの二つの部分は互いに重なり合わないことが認められる。つまりこの二つの部分は鏡像体ないし右手と左手のようにふるまう。2 個の第一水酸基は完全に同等とは言えず、互いに光学対掌体で D と L であらわすことができる。この二つの基が非対称ではない試薬 (ないし非対称ではない環境) との相互作用は正確に同一ではあるが、補酵素 ATP のような非対称試薬との相互作用においては、Pasteur が観察したように、ジアステレオ異性が生じるので (DD' と LD')、同一とは言いがたい。これに対して、われわれは手と手袋の比喩をすでに用いた。

グリセリンのもつこの潜在的な不斉をプロキラル性とよぶ。プロキラル化合物の例を図77に示した。これらの化合物における共通の特徴は、分子の活性中心を結ぶ回転軸が存在しないこと (この種の軸が存在すれば、各反応中心は全く同等になってしまう)、およ

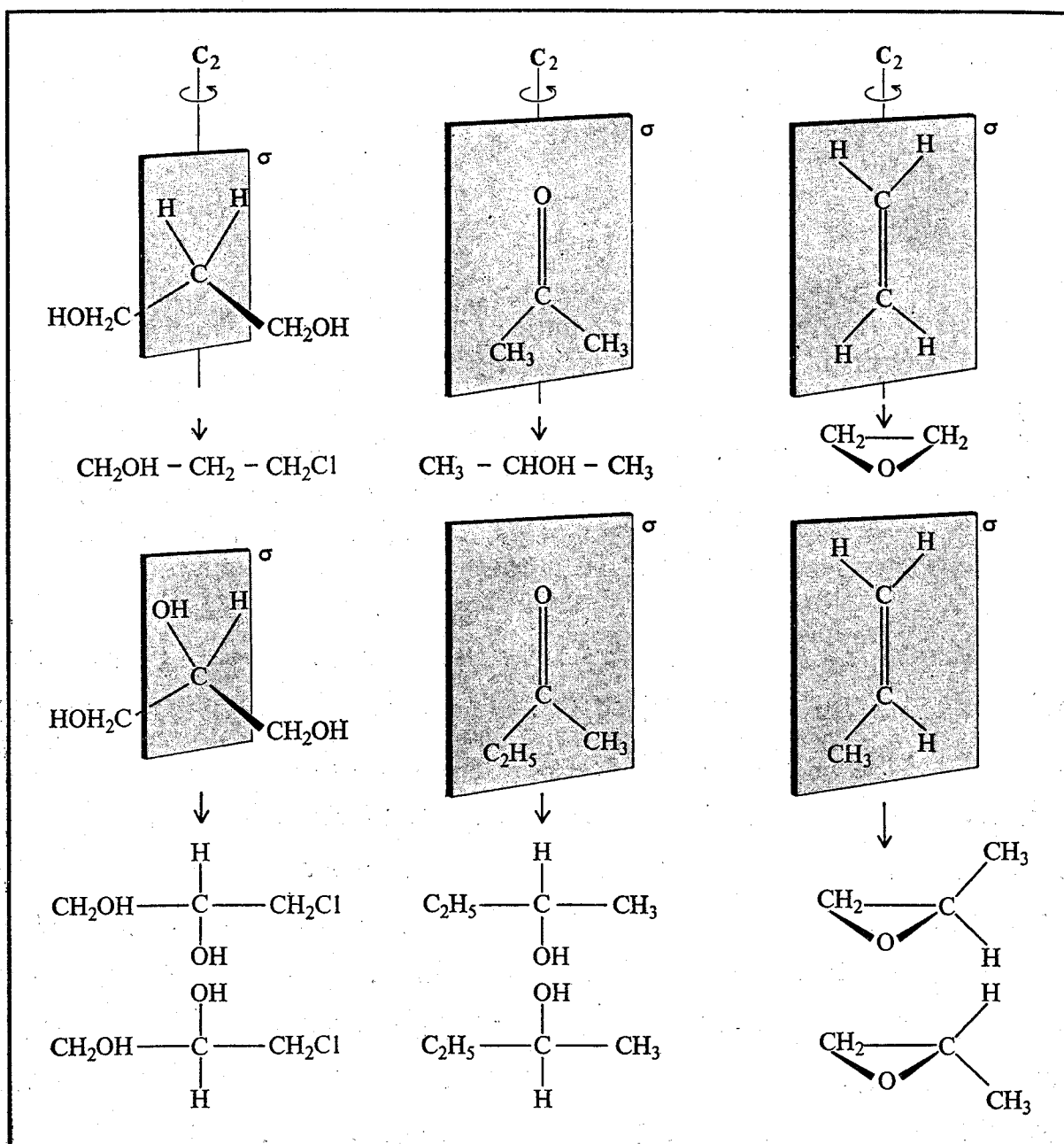


図75 プロキラルおよび非プロキラルな分子の例。後者の特徴は分子の反応中心を連結してそれらを完全に同等のものにする回転軸の存在である。この種の反応中心は原子でも、原子のグループでも、二重結合の二つの面でもよい。上には2回軸と対称面をもつ分子が示してある。左から1,3-プロパンジオール、アセトン、エチレンである。これらは例えば3-クロロプロパノール、イソプロピルアルコール、エチレンオキシドなど、立体異性を示さない分子に変る。下には鏡映面はあるが2回軸を持たないプロキラルな分子の例を示した。左から1,2,3-プロパントリオール(グリセリン)、メチルエチルケトン、プロピレンである。上述の反応に似た反応によって、これらは3-クロロプロパン-1,2-ジオール、*sec*-ブタノール、プロピレンオキシドに変る。これらの化合物は非対称であり、鏡像体として存在する。通常の合成法では、光学対掌体両方が同量ずつ得られる。しかし、反応に立体的要素があったとすれば、光学対掌体の一方がより多く得られるだろう。

び対称面または対称中心の存在である。プロキラリティは正四面体炭素を含む分子には限定されず、オレフィンやケトン、カルボニウムイオンのような平面分子にも認められる。ここでも対称面が右手面、左手面とよばれる二つのエナンチオ部分に分子を分ける。これらの面の一つに試薬を付加させると、二つの光学対掌体が得られる。

繰り返し強調したように、不斉合成はジアステレオ異性体の反応の特別の場合である。光学活性物質の生成は魔術でもなんでもない。対称の原理に完全に従った若干の方法の応用の結果に過ぎない。その過程は必ず非対称要素（例えば光学活性試薬）の利用、それに続く、ジアステレオ異性現象に規定された反応、そして多くの場合（いつでも、とは言えないが）光学活性試薬の脱離反応をともなう。

しかし、不斉合成に関するきわめて興味深い問題、とくにこの地球における光学活性の起源は未だに解決されていない。この問題はこの本の最後で論じることにしてしよう。

軌道対称性の保存

対称に関する規則と化学反応性の関係を前章でまとめたが、この問題をもうすこし掘りかき考えてみよう。対称性の影響は立体選択的反応および光学活性物質という広い範囲にすら限定されていない。対称性は化学反応の基本的原理の根底にある。この点に関する研究の大部分は、Robert B. Woodward (1965年 Nobel 化学賞受賞) と Roald Hoffmann が方法論の基礎を固めたごく近年になされた。

軌道対称性 orbital symmetry によって制御されている反応のうちで、最もよく知られ、また研究されているのは、環化 cyclization 反応と、不飽和化合物へのシクロ付加 cycloaddition 反応である。例えばブタジエンとシクロブテンはある条件では互いに変換できる、分子式が C_4H_6 の異性体である。紫外線を照射するとブタジエンはシクロブテンに変化する一方、ある程度まで加熱すると逆反応がおこる。場合によっては、特定の置換基をもつブタジエンもまた熱によって環化する。しかし、最も興味ある実験事実は次のようなものである。試薬と生成物の間の立体化学的關係は、すべての熱反応で同一であるのに対して、光化学反応では逆の關係が認められる。

構造式をみるとブタジエンからシクロブテンへの変換に際して、二つの末端炭素は共に 90° 回転することがよくわかる。置換基——ブタジエンの場合は分子面内にあるが——もまたシクロブテンの環平面の上下に動く (図 78)。しかしこの変換の際、二つの原子の回

転は同方向 (共旋的 conrotatory) でも, 反対方向 (逆旋的 disrotatory) でもあり得る. 実験結果によると, ブタジエンをシクロブテンに変える熱変換およびその逆反応は常に共旋的であり, 一方, 全ての光化学反応は逆旋的である.

ヘキサトリエン—シクロヘキサジエン相互変換 (図78) にも同じようなことが認められる. ただしこの場合, 機構は正確に逆転している. 光反応が共旋的に, 熱反応は逆旋的に進行する.

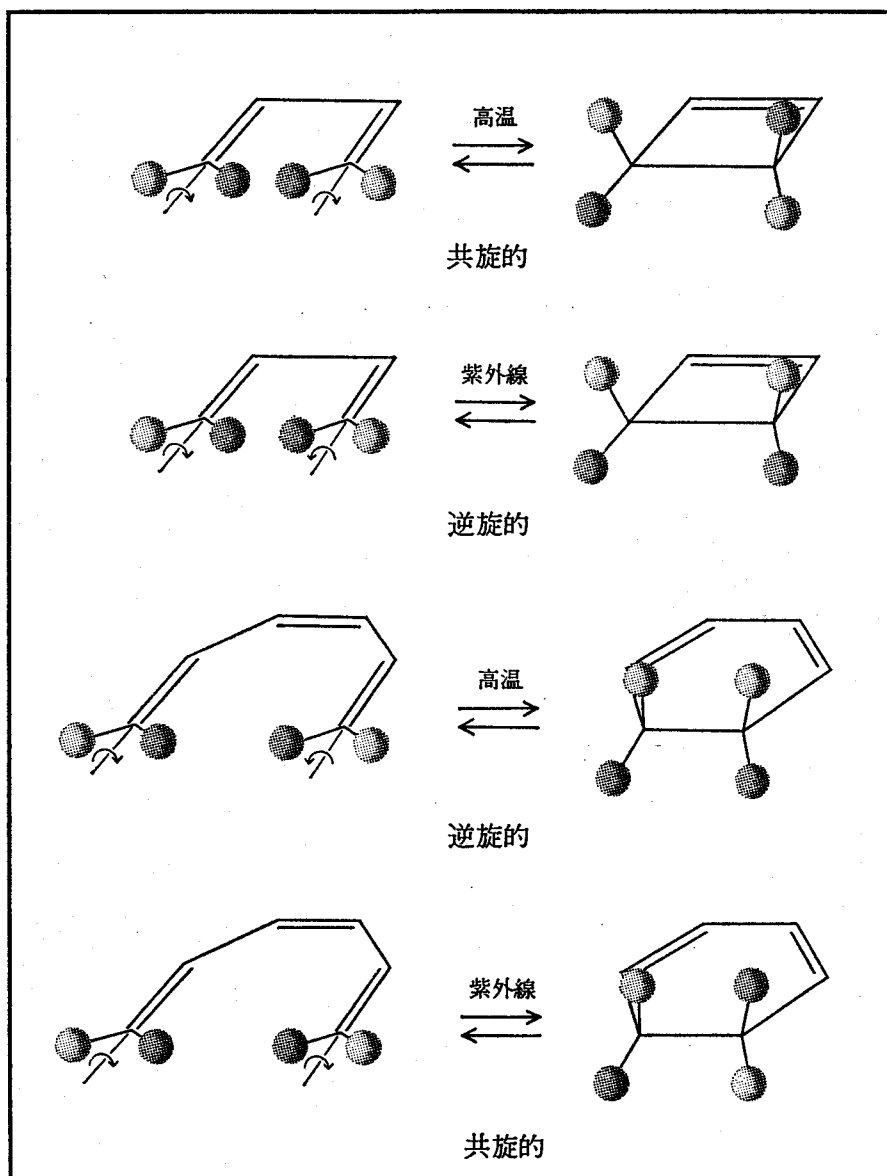


図78 ブタジエンとシクロブテンの相互変換は実験条件の如何に応じて異なる立体化学的経路を通る. これは適当な置換基を導入することによって区別できる(ここでは球で示してある). ヘキサトリエンとシクロヘキサジエンとの間の類似の反応は, 前述の反応とは逆の機構で進む.

Woodward と Hoffmann による解釈をごく易しく説明するだけでも、分子オービタル理論の基本の若干を導入しなければならぬ。原子や分子の構造を記述する際、われわれは p 原子オービタル、 d 原子オービタルのローブに正負の符号を与えること、また、適当な一連の原子オービタルを重ね合わせることによって、分子オービタルが得られることを学んだ。専門語を用いると、この操作は原子オービタルの 1 次結合 linear combination of atomic orbital と呼ばれる。簡略化すると LCAO となるこの操作は、分子オービタル理論の最も簡単なものである。エチレン分子の構造を述べた際 (p. 43 と図 23 参照)、 σ 結合と π 結合があることを学んだ。理論によると、 σ 結合における場合と同様、 π 結合に対しても、通常は電子を含まず、 π オービタルよりも高エネルギーの第 2 のオービタル——反結合性 antibonding または π^* と呼ばれる——が存在する。

単結合によってへだてられている 2 個またはそれ以上の二重結合を持つ不飽和化合物 (共役ジエン conjugated diene またはポリエンと呼ばれる) では、 π および π^* 型オービタルの数は分子内に存在する不飽和炭素原子の数に等しい。例えばブタジエン $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$ では、4 個のこの種のオービタルがあり、炭素原子の 4 個の異なる符号をもつ p オービタルを組合せることによって得られる (図 79)。分子オービタルのエネルギーはそれぞれのもつ節 node の数 (符号の逆転) に依存する。最も安定なものには節が無く (すなわちオービタルはすべて正の符号を持っている)、最も不安定なものは 3 個の節がある (隣接する原子オービタルは全て異なる符号を持つ)。 π オービタルに用い得る 4 個の電子——その数はエチレンについて考えたのと同様に考える——は、低いほうの二つのオービタルに対をなして入っている。

さて、われわれは中央の二つのオービタル (フロンティアオービタル frontier-orbital)、すなわち最高被占 (highest occupied) オービタル、最低空 (lowest unoccupied) オービタルに注目する必要がある。Woodward-Hoffmann 則によると、問題としている反応は最高被占分子オービタルの対称性によって規定されている。“熱”反応では最高被占オービタルは、2 番目に低エネルギーのもので 2 個の電子を含む。一方、光反応では電子の 1 個は基底状態から高エネルギーの励起状態に移動するので、最高被占オービタルは、基底状態での最低空オービタルに相当する。

原子について述べたことを思い出すことによって、これらのオービタルのどれを選ぶかについて類推することができる。種々の元素の性質はもっぱら周期表上における位置、言いかえればその外殻の電子配置によって決まる。外殻電子はもっとも動きやすく化学結合

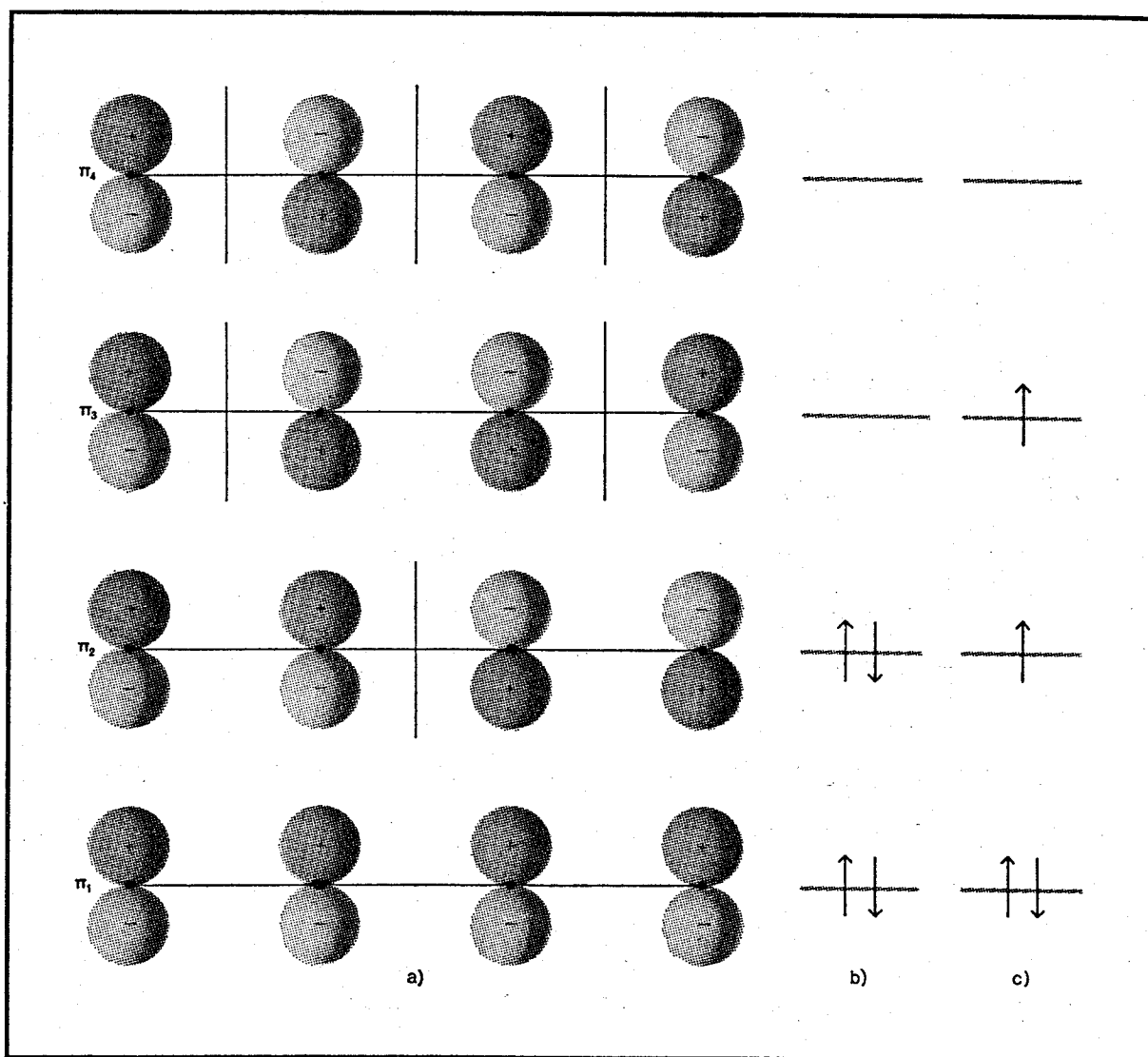


図79 ブタジエンの π 分子オービタルの模式図。各原子のまわりの波動関数の符号と、節の数が示してある(縦線で示してある)。オービタルのエネルギーは上の方に行くほど高くなる。中央には電子対をもったブタジエンの基底状態示してある。紫外線が作用すると電子の一つがエネルギーを得て高次のオービタルに入る(右図)。この状態は励起状態と言われる。

の生成に際して原子間で最も容易に変換しあうものである。一方、分子もある意味で疑似原子と考えることができ、外殻電子が反応性に著るしい影響を与えるものと考えられる。

さて、ブタジエンで最大のエネルギーをもつ被占オービタルを調べてみよう(図80)。波動関数は末端原子で反対の符号をもつ。 σ 結合が生成するためには(この際符号の等しい二つのオービタルが重なる必要がある)二つのオービタルを同方向に回転させる以外には可能性はない。基底状態のブタジエン分子から出発したシクロブテン環の生成は、高温でおこなわれる反応で実験的に観察されるとおり、共旋的回転を必要とする。

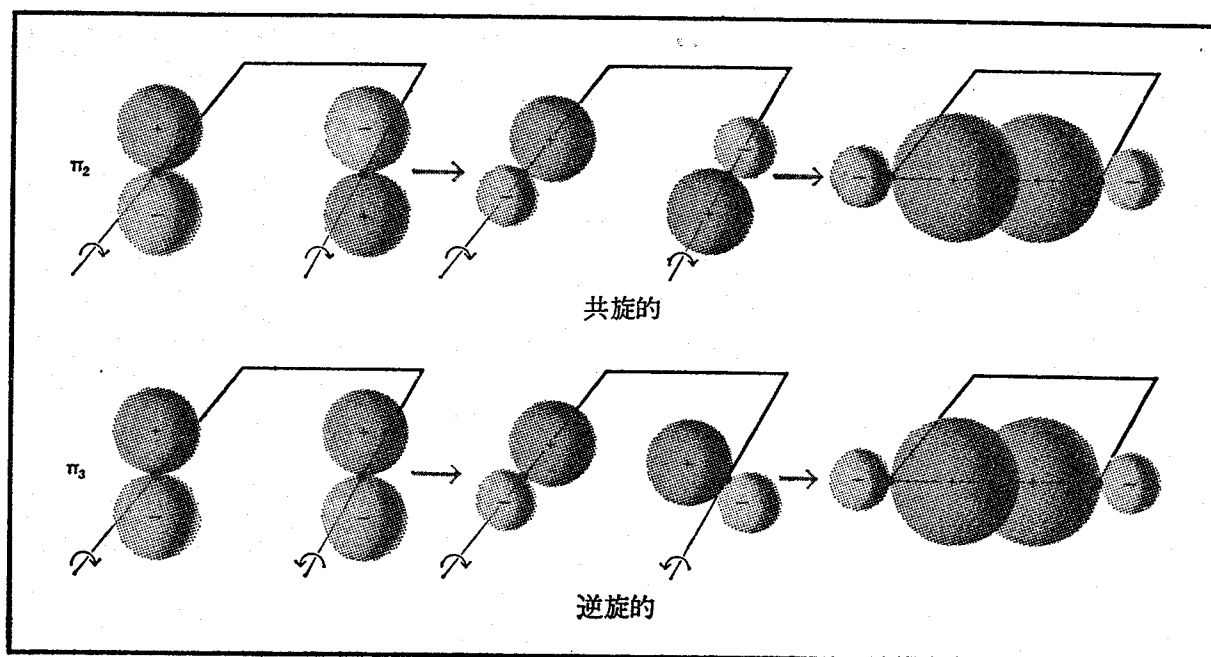


図80 ブタジエンの π_2 (上図) と π_3 (下図) オービタルがシクロブテンの σ オービタルに変わる。対称性が異なるため、 π_2 は共旋的経路で、 π_3 は逆旋的経路で進む。

同じことが励起状態のブタジエンについて考えられる。ブタジエンの第3のオービタルの対称性は第2のオービタルとは異なる。末端の原子の符号は(+)(-)でなく(+)(+)である。光閉環反応での σ 結合の形成は観察されるとおり逆旋的である。

よく理解できる仮説と実験との関連はここでは終らない。ヘキサトリエンの分子オービタルの図をつくってみると、問題の二つのオービタル(最高被占および最低空オービタル)の対称性はブタジエンとは逆になっている。これはブタジエンの化学的挙動と反対の挙動をヘキサトリエンが示す根拠である。この現象は一般的なものであり、一般則をつくることもできる。その一般則は、熱環化は π 電子数が4の倍数(4, 8, 12, ...) のポリエンではすべて共旋的、 π 電子数が偶数であるが4の倍数ではないポリエン(6, 10, 14, ...) では逆旋的である。光反応ではこの規則は逆転する。

多くの有機反応が同じように説明される。最近ではこの種の考え方が簡単な無機反応や触媒反応の研究にも用いられている。

Woodward と Hoffmann の方法の最も簡単なものを学んだが、この方法は定量的なものではない。この規則は対称性の原理の考察から得られるものであり、量子力学的計算に用いられる近似や問題の分子の細かい構造を無視している。得られる解答もまたきわめて簡単で、イエスカノウである。イエスは反応が対称許容 symmetry-allowed であることを意味する。しかし、分子の反応性を限定するような他の条件のすべてを考慮する必要があ

る。ノウは分子の反応性がきわめて低く、もし反応が起るとしても激しい条件が必要であるか、あるいは別の反応機構で進むことを意味する。

第6章 高分子の立体化学

原子も分子もきわめて小さいメンバーである。これらの大きさはナノメートル (nanometer; nm) 単位, すなわち, 1メートルの10億分の1の単位で測られることからだけでもはっきりしている。水や酸素といったありふれた分子の重さをグラム単位で表わそうとすると, 有意の数がでてくるまで, 小数点の下にゼロが20以上も並ぶことになる。化合物の一つの分子に含まれている, すべての原子の重さの合計は, その物質の分子量である。原子量または分子量と, 目に見える物質の重さの単位, すなわちグラムとの関係は Avogadro 数, 6.06×10^{23} であらわされる。18 gの水には (水の分子量は18) 6.06×10^{23} 個の水分子が含まれているということを意味する。

しかし, このきわめて小さい世界にも, 小人もいれば巨人もいる。大多数の有機化合物の分子量は1000以下である。特別な限定なしで有機化学について述べる場合, 通常この範囲の分子量が問題になる。この範囲では, 化合物の性質はいく分分子量に依存するものの, その差は目立つほどではない。ところが分子量が1000を大幅に越えるようになると, 物質の性質はかなり異なってくる。この大きさの分子量をもつ物質は高分子 macromolecule またはポリマー polymer と呼ばれ, これらの化合物を支配している原理は高分子化学とよばれる。といってもこの言葉の意義は, はじめに述べたこととよく対照させてほしい。巨大な分子といってもそれは他の分子に対してであって, われわれが日常観察している物質との比較においてではない。分子量100000の炭化水素分子 (ポリエチレンの袋やプラスチックの箱に用いられている程度のもの) が一番長く伸びても1000 nm以下, あるいは1ミリメートルの1000分の1以下であり, さしわたしの大きさは0.4から0.5 nmである。その上, 分子は折りたたみ構造をとっており, 最高の光学顕微鏡の分解能の限界

よりもはるかに小さい，1 nm の十分のいくつといった直径の球と見なし得る。

よく用いられる“ポリマー(重合体)”という言葉はこのタイプの物質のもう一つの重要な性質をあらわしている。この語は“モノマー(単量体)”の反対であり，高分子が得られる過程を反映している。高分子は数多くの小さい分子が結合する反応によって得られる。この種の反応は重合 polymerization と呼ばれる。

金属製品を別にすれば，われわれが日常触れたり，用いたりする物質のほとんどは高分子からできている。現代をプラスチック時代と呼ぶことすらできる。プラスチック製品，繊維，ゴムなどはすべて高分子である。さらに多くの天然物，例えば皮革，羊毛，木綿，木材，紙，多くの食品そして生物そのものが高分子である。

研究の目的や技術が異なるため，高分子は伝統的に二つの部分，すなわち合成高分子に関するものと天然高分子に関するものに分けられていた。われわれはまず前者について考え，そのごく基本的な原理を学びながら立体化学の面もカバーしよう。後でまさに自然の驚異とも言うべき，タンパク質と核酸について述べよう。

合成高分子

高分子化学の歴史は比較的新しい。今世紀の最初の年，Leo Baekeland が実用的価値のある合成高分子，ベークライトを得たが，これこそ最初にはっきりと計画的に行なわれた重合反応であった。しかし，1920年頃この科学の基本的原理を発展させたのは Hermann Staudinger であった。

高分子の研究は決して容易ではなく，通常の有機化学には必要のない技術や理論の適用が要求される。すでに述べたように，高分子の分子量は通常の有機化合物よりも何桁か大きく，通常10000と数百万の間である。分子量測定には溶液の粘度測定や浸透圧の測定，遠心分離などの特殊な技術も利用される。しかしこうして得られたデータと測定すべき量との間の関係を明らかにするための研究に，これらの手法がまだ用いられない以前から，解決しなければならない，より基本的な問題があった。その最も重要な基礎的問題は，ポリマーの本性とそれが特別の性質を持つ理由であった。

最も興味ある，そして最も深く研究された高分子の一つは *Hevea brasiliensis* のラテックスから得られる天然ゴムである。19世紀においてすら，これは極めて重要かつ基本的な

問題と見なされていた。この基本的な単位は化学的方法で正確に決められる。ゴムはイソプレン誘導体、すなわち、形式的にはイソプレンから得られる物質であることがわかってきた。この点、イソプレンから得られる他の多くの天然物（テルペン、ステロイド等）と類似している。ゴムはイソプレンのポリマー、より正確には高純度の *cis* ポリイソプレンであることが現在はわかっているが、50年前にはその構造は依然として誤まった根拠の上で議論されていた。比較的数の少ない炭素原子（例えば10か15）が、これらの化合物に特有の力によって、結合してつくる環状化合物の組合せと考えられた(図81)。

Staudingerはこの考えにはっきりと反対し、見事な一連の実験によって、この支持されていた考えをひっくり返すのに成功した。彼は新しい理論を提出した。ポリマーはきわめて大きな分子であり、その内に働く原子間力は、分子量の小さい通常の化合物を特徴

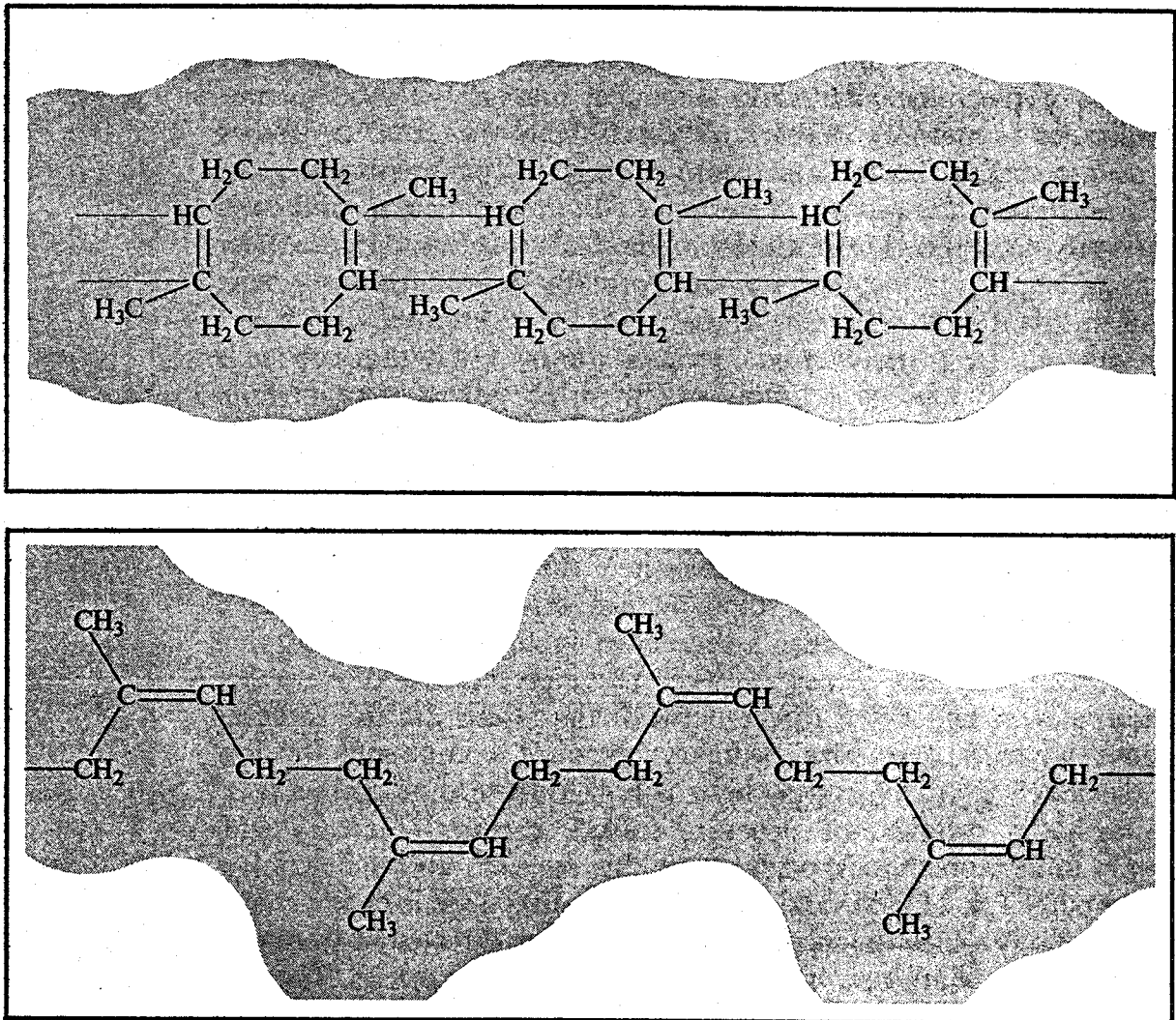


図81 天然ゴムの現在の解釈による構造(下)と50年前に考えられた構造(上)。高分子の理論が認められる以前は、低分子量の環状単位をたばねる特別な分子間力が働き、ゴムにその特有の性質を与えていると考えられていた。

づける力と同一である。この仮説が正しいことは今日わかっている。

構造の問題を解決したので、化学工業界はこの方面の研究の重要性を理解し、大規模な計画にのり出した。1930年前後にはいくつかの研究グループが組織されたが、その中で最も著名なものは、ドイツでは Hermann Mark にひきいられたグループ、アメリカでは Wallace Carothers にひきいられたグループであった。ポリスチレン、ビニルポリマー、アクリルポリマー、ナイロンなど、今日広く用いられている数多くの物質の発見と開発は彼らの業績である。しかし、これらの偉大な工業的成功の他にも、理論的知識の発展も顕著であった。科学と工業の間の協同が、これほど密接で相互的であったことはこれまでに無かったことである。

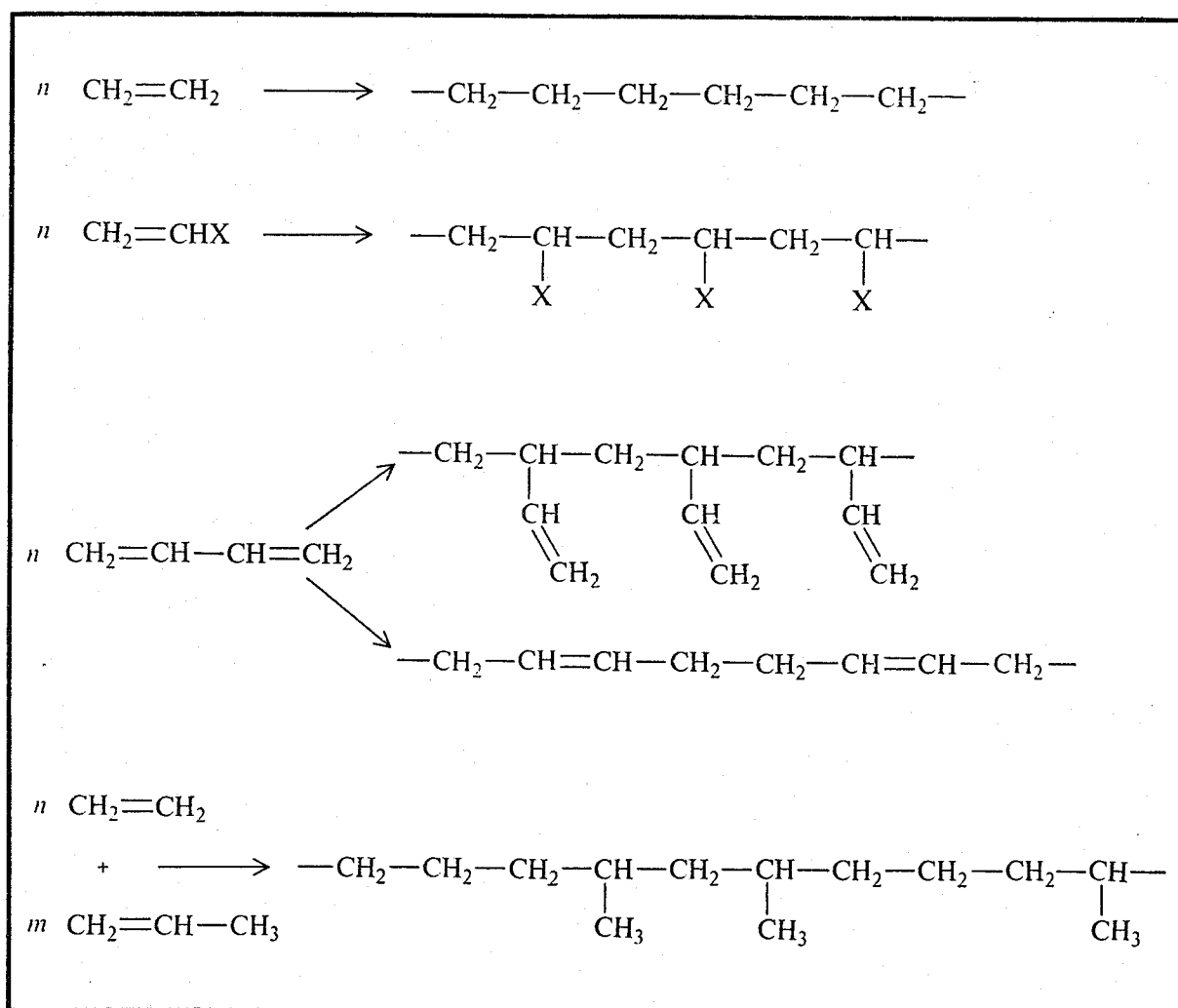


図82 モノマーとポリマーの構造式によって付加重合のいくつかの例を示した。上から順にエチレン、ビニル誘導体 (Xが塩素原子なら塩化ビニル, Xがメチル基ならプロピレン, Xがフェニル基ならスチレン), ブタジエン, ブタジエンは1,2-結合および1,4-結合の二つの反応の仕方がある。最後の例はエチレンとプロピレンの共重合。

この種の研究から生じた最初の結果の一つは、重合過程の基本的機構が理解できたことである。反応機構は付加重合過程（重合と呼ぶほうがむしろ適当である）と縮重合過程の二つに分かれる。付加重合過程では、多くの、通常は小さな不飽和分子が結合して、種々のモノマー単位が通常の共有結合で結合しているような巨大な分子をつくる（図82）。無数の例の中から、エチレン、スチレン、塩化ビニル、メタクリル酸メチル、ブタジエンがそれぞれポリエチレン、ポリスチレン、ポリ塩化ビニル、ポリメタクリル酸メチル、ポリブタジエンが生じる反応を選び、それらについて述べよう。この最後の例では、モノマーは2個の二重結合を持ち、特別の反応性を示す。例えば、二重結合を一つまたは二つ用いて反応する。二つの場合、生成物は根本的に異なる。

純粋なモノマーの重合の他に、二つまたはそれ以上のモノマーの共重合もしばしば起る。このため生成物の機械的性質はきわめて広い範囲で変化し得る。実際、ドイツでは Buna-S、アメリカでは GRS とよばれたブタジエン-スチレンの共重合体が前の戦争で果たした重要な役割りが思い出される。戦争によって、枢軸側の全ての国（日本は例外）は極東から天然ゴムを得ることが不可能になった。ゴム資源の不足はすでにドイツやソ連が予見していたので、これらの国の工業によって合成ゴムの研究と製造は著るしく促進された。一方、真珠湾の破局と東南アジアへのすばやい日本の膨張にアメリカ軍は大いに驚ろかされた。この困難を克服するためにアメリカ工業が払った努力は正に巨大なものであった。原子爆弾製造のための Manhattan 計画と言えども、第二次大戦の結果、およびその後に来た政治的情況に対して、これほどの意義を持ち得なかったろう。

縮重合は多くの点で真の重合とは異なっている。最も著るしい差は、縮重合では高分子はモノマー中の全ての原子の総和ではないという点である。縮合反応では通常、何かきわめて簡単な副生成物（例えば水）が、反応物に対してはっきりした化学量論関係（1 : 1 または 1 : 2）で生成する。さらに各モノマーが連鎖反応によって生長しつつあるポリマーに結合する付加重合とは対称的に、縮重合ではモノマー分子はまずダイマー、トリマーなどの短いポリマーとなり、それが互いに反応して高分子量のポリマーが生じる（段階反応）。古典的な例はアジピン酸とヘキサメチレンジアミンから出発するナイロン66の生成である（図83）。

縮重合という言葉は、副生成物の生成をともなうことはないが、反応の主要な特徴が本質的に典型的な縮重合と同じであるものにも拡張して用いられる。カプロラクタムからのナイロン6の生成がこの例となる。

めて広い応用性と効率によって、特別の重要性を持っている。Ziegler 法では、エチレンはアルミニウムとチタンのある種の化合物の存在下、酸素や湿気のない状態で常温常圧で進行する。得られたポリエチレンの構造はより規則的で、融点は 135°C 付近で、われわれが理想的な線状高分子とよんでいるものにきわめて近い (図 84)。

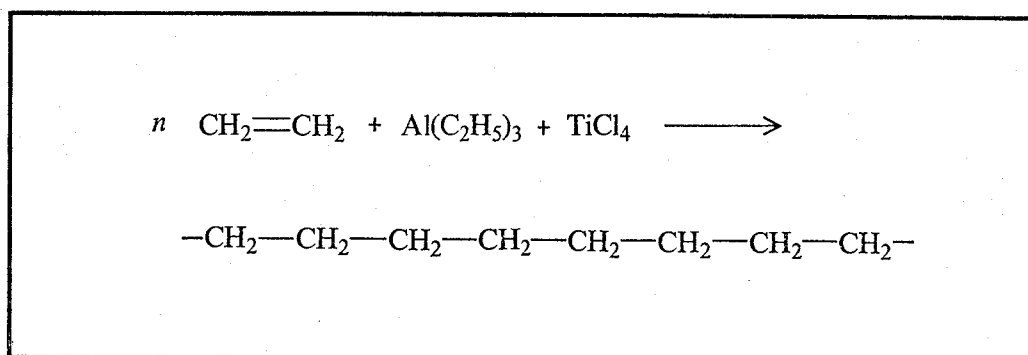


図84 エチレンの低圧重合は、Ziegler がトリエチルアルミニウムと四塩化チタンの反応生成物を触媒に用いて成功した。ポリマーは通常の方法で得られたものに比べてはるかに規則的である。

さてこの話の続きはイタリアの化学、そしてこの本の著者その人に深い関連がある。というのも、高分子化学の新しい分野、すなわち高分子立体化学は1954年ミラノの工科大学で生まれ、そこで発展したのである。

Ziegler 触媒はきわめて活性で、高圧下でのエチレンの重合という困難で危険な工程を、ふつうのガラス装置を用いて実験室で行なえるものとした。そこでわれわれは、もしエチレンの代りに反応性がはるかに低い、プロピレンやブチレンといった化合物、あるいは古くから用いられているスチレンとかブタジエンといったモノマーの重合を試みればどんなことが起るだろうかと考えてみた。この問いに対する答えは驚くべきものであった。前者は容易に対応する高分子量ポリマーに変わり、後者はこれまでに知られていたポリマーとは全く異なる性質をもつ新しい型の生成物を与えた。

しかし、実験の段階では、物事はそれほど簡単ではなかった。何か勇気づけられるような発見の後、次の実験は全く失敗に終わったということも多かった。用いるべき技術もよくわからず、実験をすすめる際に必要な巧妙な手腕、どの分野にも必らずいるエキスパートが知っているコツといったものもわかっていなかった。結果を十分に吟味しながら触媒の成分の一つを変えていき、次第に工程は改良されていった。そうして、結果の再現性も、製品の質も向上していった。プロピレンを用いた最初の研究は、典型的な Ziegler 触媒、すなわち四塩化チタンとトリメチルアルミニウム (例外的に大きな反応性のため極めて危

險)の反応で得られる、黒色また褐色の液体と固体の混合物を用いておこなった。プロピレンはボンベに詰めてあるふつうの液化ガスとよく似ているが、これを触媒と一緒にしておくと、黒っぽいゼラチン状固体に変わった。長い精製工程の後で、30~40%の収率で、白い固体——結晶性ポリプロピレンが得られた。四塩化チタンを、紫色の結晶性粉末である三塩化チタンに変えてみると、決定的な改良がなされた。新しい触媒を用いると、結晶性ポリプロピレンが90%以上の収率で白い粉末として得られた(図85)。

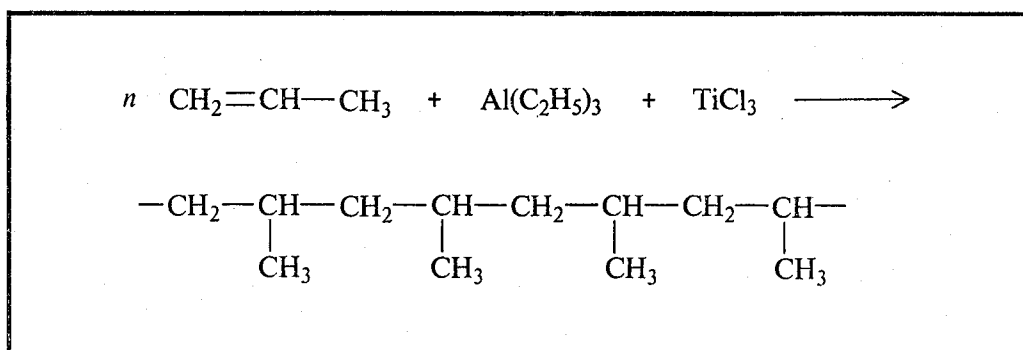


図85 同様な触媒の存在下(例えばトリエチルアルミニウムと三塩化チタン)、プロピレンは他の方法では決して得られない物質、アイソタクチックポリプロピレン、融点175°Cに変わる。

このポリマーは175°Cで融け、ほとんどすべての通常の溶剤に溶けず、きわめて丈夫な繊維や、透明な板やフィルム、あるいはあらゆる形、大きさの成型品にすることができる。

アイソタクチック高分子とシンジオタクチック高分子

最も興味深い点は、この方法によって得られたポリプロピレンやその他の高分子の構造である。高分子化学者が用いる通常の研究方法では不十分であることがわかったので、この分野ではそれまでにほとんど用いられたことのない技術を用いて、問題の解決に成功した。この方法は結晶研究の代表的な方法であるX線回折である。

目で見える限りでは結晶性は全く認められないが、X線回折装置によってポリプロピレンの粗製品を調べて見ると、若干の結晶化が認められる。結晶化度は濃縮操作や熱処理によって著るしく増加し、またポリマーを溶融したり押出ししたりして糸にし、さらに長さもとの数倍になるまで引き伸すと容易に見られるようになる(図86)。

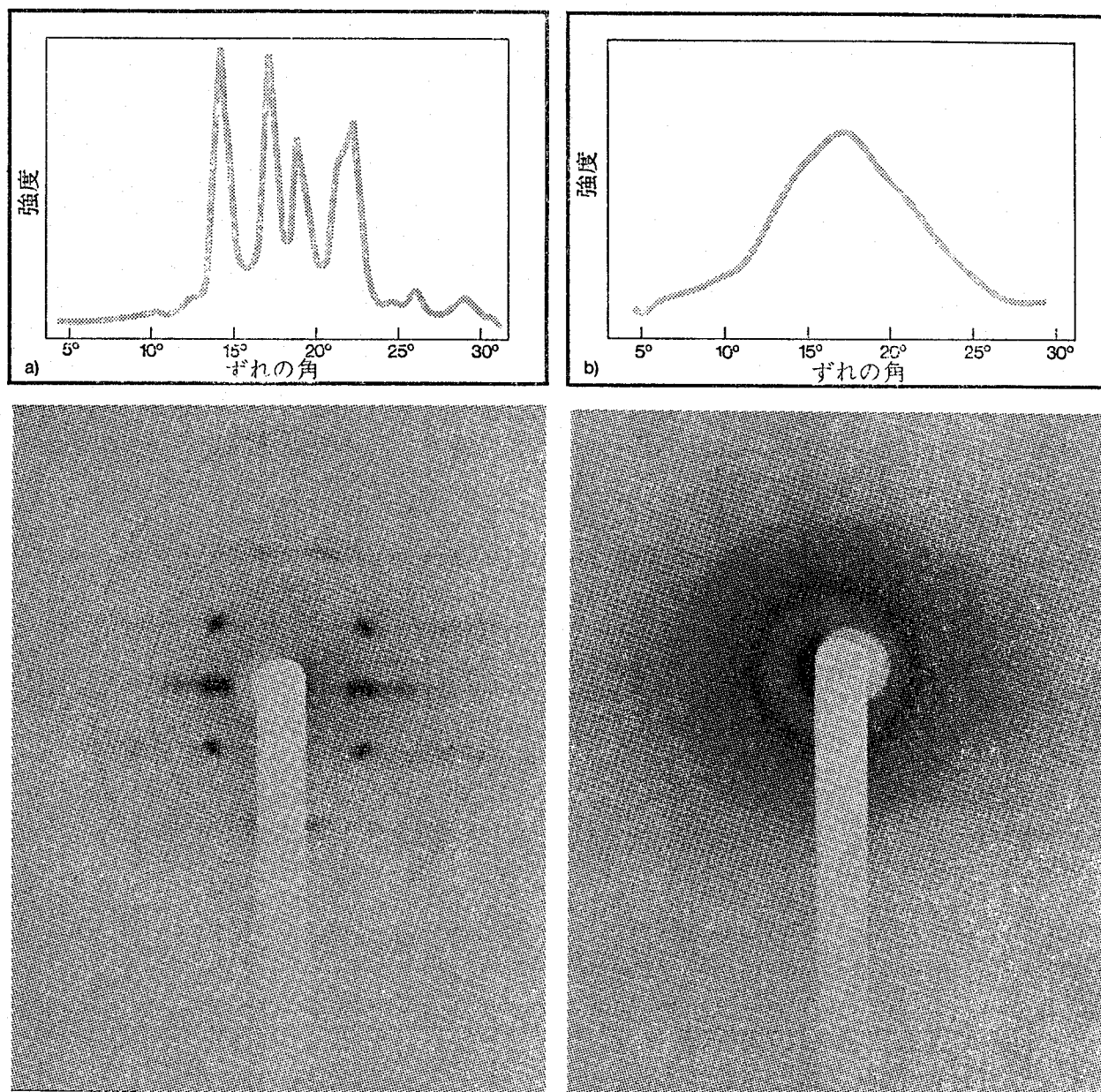


図86 結晶性アイソタクチックポリプロピレン(左)と無定形ポリプロピレン(右)のX線回折スペクトル。スペクトルは Geiger カウンター(上)または写真法によって記録される。試料の結晶化度は、はっきりした位置にあらわれるピークと点によってあきらかになる。

結晶化度は分子に存在する規則性の尺度である。結晶は回転軸，並進軸，対称面，対称中心あるいはそれらの組合せといった種々の対称要素に規定された正確な規則に従って，分子やイオンが3次的に配列されることによって得られる。秩序ある結晶が得られるためには，ただ1種の分子しか存在しないか，または規則的に空間内に配置されている，はっきりした形の分子やイオンの存在が必要である(同形や包接化合物の場合は無視する)。

長い高分子鎖はその長さで断面のきわめて大きい差，あるいは自らの内にモノマー単位の連続の繰返しという特徴を持っている。この二つの特徴から見て，ポリマーの結晶性

は分子内現象とも、分子間現象とも言える。これが高分子立体化学の典型的特徴である。3次元的な秩序はポリマー鎖に沿って1次元の秩序が存在してはじめて得られる。ポリマーの結晶化度が問題になるとときには、鎖の構造を調べる必要がある。

ポリエチレンは結晶性ポリマーの最も簡単な例である。X線解析によると、鎖は平面内でかなりの長さジグザグ構造をとっており、鎖の軸に沿って0.255 nm 進めるという操作の反復によって、全ての原子の位置が決まる。この値は繰返し距離 repeat distance と呼ばれ、いわゆる繊維図形すなわち引き伸ばしたポリマー繊維のX線スペクトルの研究によって容易に求められる。結晶学的方法によって得られた結果は、鎖状炭化水素の安定配座について知られているものと完全に一致している。すなわち、各炭素—炭素結合のまわりの *trans* (すなわち180°)配座が連続すると、正確にそのような平面的ジグザグ構造ができ上り、繰返し単位の値は、炭素—炭素結合の長さ(0.154 nm)と C—C—C 結合角(約110°)からよい近似で見積られる(図87)。

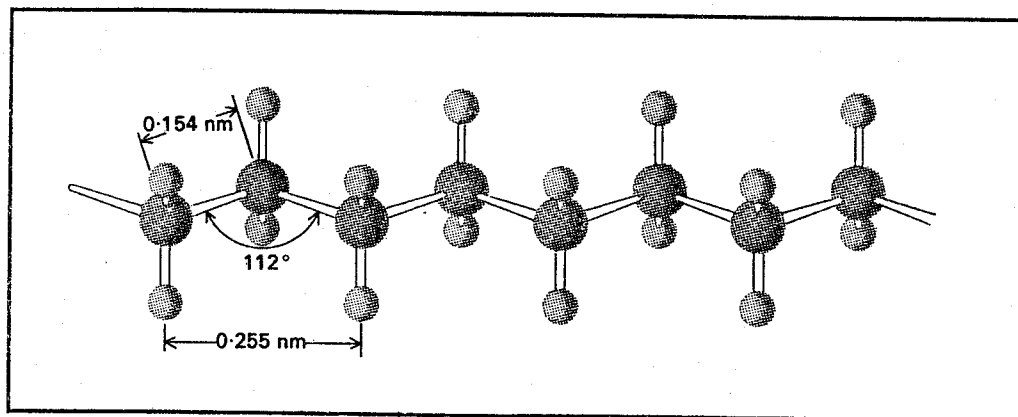


図87 結晶状態のポリエチレン鎖の配座。内部二面体角は180°である (*trans* 配座)。繰返し距離 (0.255 nm) は、通常の結合距離、結合角を用いた計算値と一致する。

上記の方法で得られた結晶性ポリプロピレンの繊維図形では、繰返し距離は0.65 nm である。またスペクトルを詳細に検討すると、3回らせん (らせん軸は二つの対称操作、軸に沿っての並進とその軸のまわりの $2\pi/n$ の回転で定義される) の存在が認められ、さらに各繰返し単位の3個のモノマー単位があると考えて計算した密度と、実験で求めた密度はよく一致する。これらの三つの事実から、結晶性ポリプロピレン鎖の構造が確実に決まる。モノマー単位は、単純な並進によって三つ目の単位ごとに繰返し位置をとる。各モノマー単位は次の単位に結合して、繰返し距離の1/3の並進をし、さらに円周の1/3だけ ($2\pi/3$) の回転をおこなう。

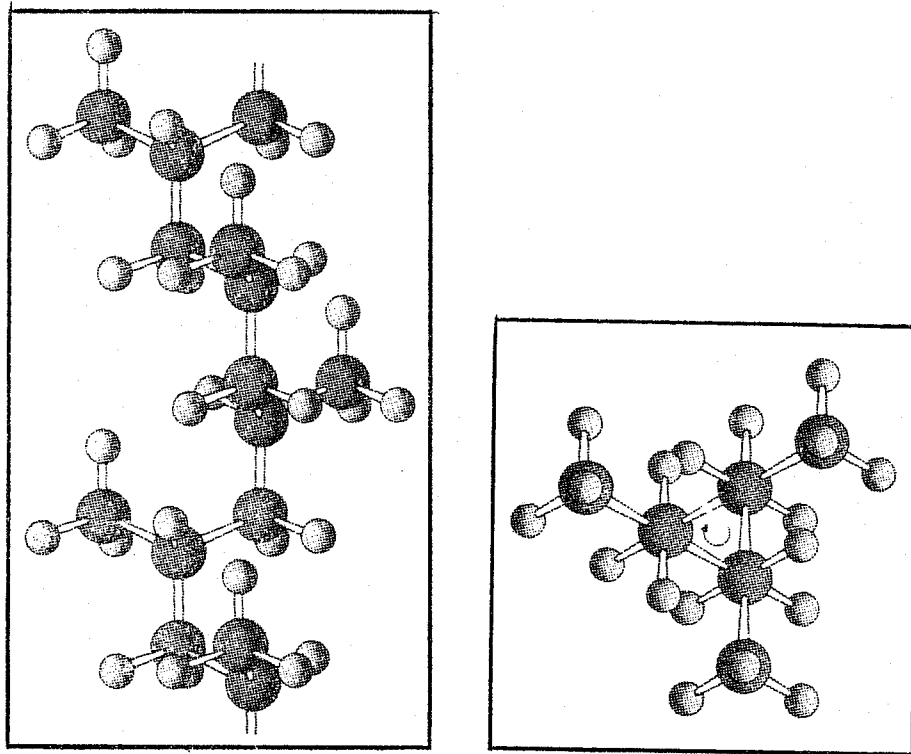


図88 アイソタクチック結晶性ポリプロピレンの3回らせん配座. 二面体角は, 180° と 60° が交互に来る. 鎖はT, G, T, Gと交互に変る配座の連続で表現し得る (Tは *trans* または *anti*, Gは *gauche* をあらわす). メチル基は鎖の外側に位置していて, 他の部分との相互作用を最小にしている.

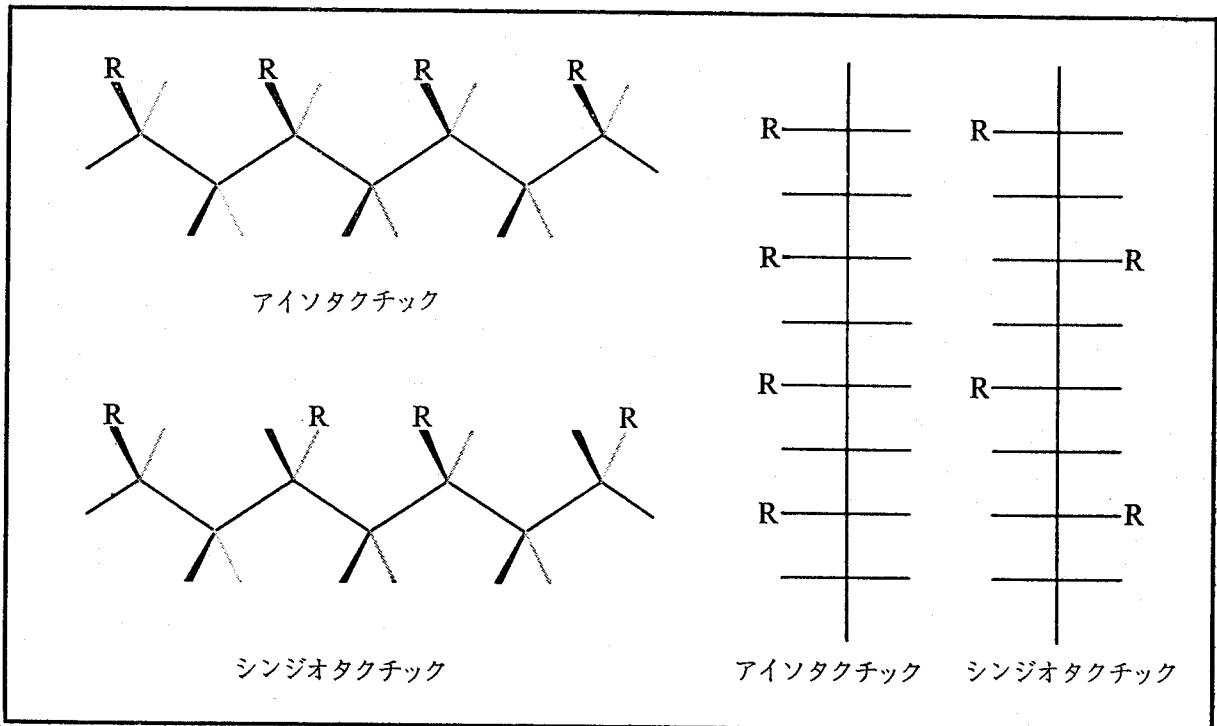


図89 ポリマー内部の立体配置は, 鎖を平面ジグザグ状にのばすか, Fischer 投影図を書いてみるとはっきりする. アイソタクチックポリマーでは, 置換基は常に同じ側にある. シンジオタクチックポリマーでは, 置換基は鎖の両側に順番に現われる.

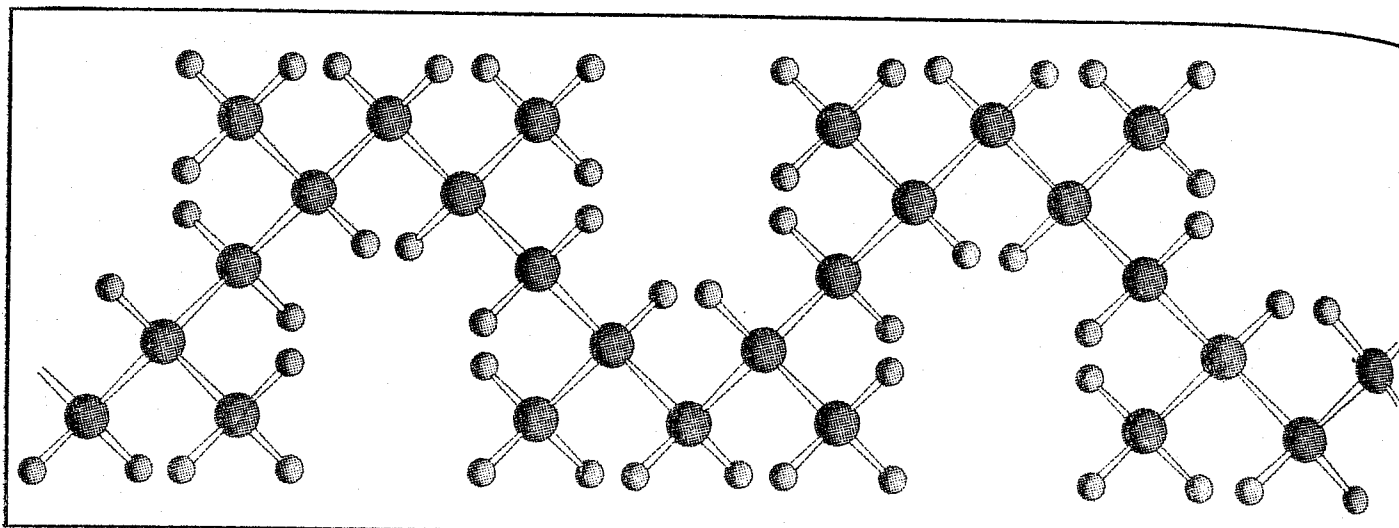
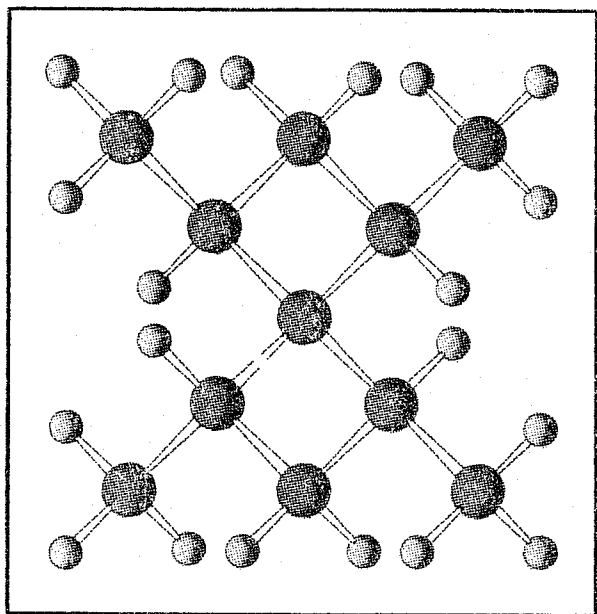


図90 シンジオタクチックポリプロピレン鎖の複雑な配座. このらせん型の他にも、平面ジグザグ構造がある.

分子模型を組んでみると、これらの関係は鎖が *gauche* および *trans* (G, T と略記) 配座を交互にとっていることに対応する。側鎖のメチル基は3回らせんの外側に、分子内相互作用が最小になるように位置している。配座解析を試みると、この模型（回転角が 60° と 180° ）とその鏡像体（回転角が 300° と 180° ）は、この種のポリマーの最安定構造であることがわかる。結晶状態のアイソタクチックポリプロピレンのらせん配座を図88に示しておいた。

ポリマー内部で、ポリプロピレンはどのような立体配置をとっているのだろうか？ ポリプロピレンのらせんをほどいてみると、対称性は高いが物理的にはより不安定な配座となる。二つの最も興味深い特徴は、平面ジグザグ状（ポリエチレンと同じ）のものと、図89に示した Fischer 投影図に対応する重なり型結合をもつものである。どちらの図にも構造上の規則性があらわれている。一方では側鎖メチル基が常に鎖の同じ側に来ている。この特性を持つポリマーはアイソタクチック *isotactic* と呼ばれる。

Emil Fischer の時代から、長い時が流れた。当時の出発点は立体配置の決定であり、今日では、出発点は立体配座の決定であった。立体配置の決定はその重要性を失なった訳ではないが、研究の第一目標というよりは構造を決める手続きの一部となっている。このような発展の理由は、今日用いられる研究のための技術の違いによるところが多い。これらの手法を用いると、分子の立体配座が直接に得られるデータとなる（回折法がとくに優れている）。“アイソタクチック”という言葉は広く用いられるようになっている。古典有機化学で用いられている表現で、この型の構造の詳細を定義することは容易ではない——おそらく不可能であろう。



ポリプロピレンの他に、アイソタクチック構造を持つ、多くの他のポリマーが得られたが、ほどなくこれらのうちのあるものは、異なる構造上の特徴を持っていることが明らかになった。最も興味深いのはシンジオタクチック syndiotactic ポリマーである。このポリマーでは鎖をジグザク構造または Fischer 投影図に書くと、側鎖になる置換基は鎖の両側に交互にあらわれる (図 89)。

この交互配置は最初ブタジエンのポリマーの一つに認められ、後に特別の条件下——低温 (-70°C) と異なる有機金属の使用——に得られたポリプロピレンの試料にも認められた。第 1 の例では、X線解析によって決められた鎖の構造は平面ジグザク型に近く、シンジオタクチック配置がはっきり認められた。第 2 の例では、鎖は複雑ならせん構造をとっていて、それを巻き戻してはじめて立体配置がはっきりしてくる (図 90)。現在ではシンジオタクチックポリプロピレンの二つの結晶構造が知られている。第 2 のものはポリブタジエンと同一である。配座解析によると、二つの結晶型のエネルギーは事実上等しく、一方が他方よりも有利となるのは、近隣の分子との相互作用に関連する二次的要因によってである。

立体特異的重合

最初の結晶性ポリマーの発見に続く数年のうちに、何百という新しいポリマーが合成され、研究された。これらのうちの大部分はアイソタクチックであるが、他の可能性がな

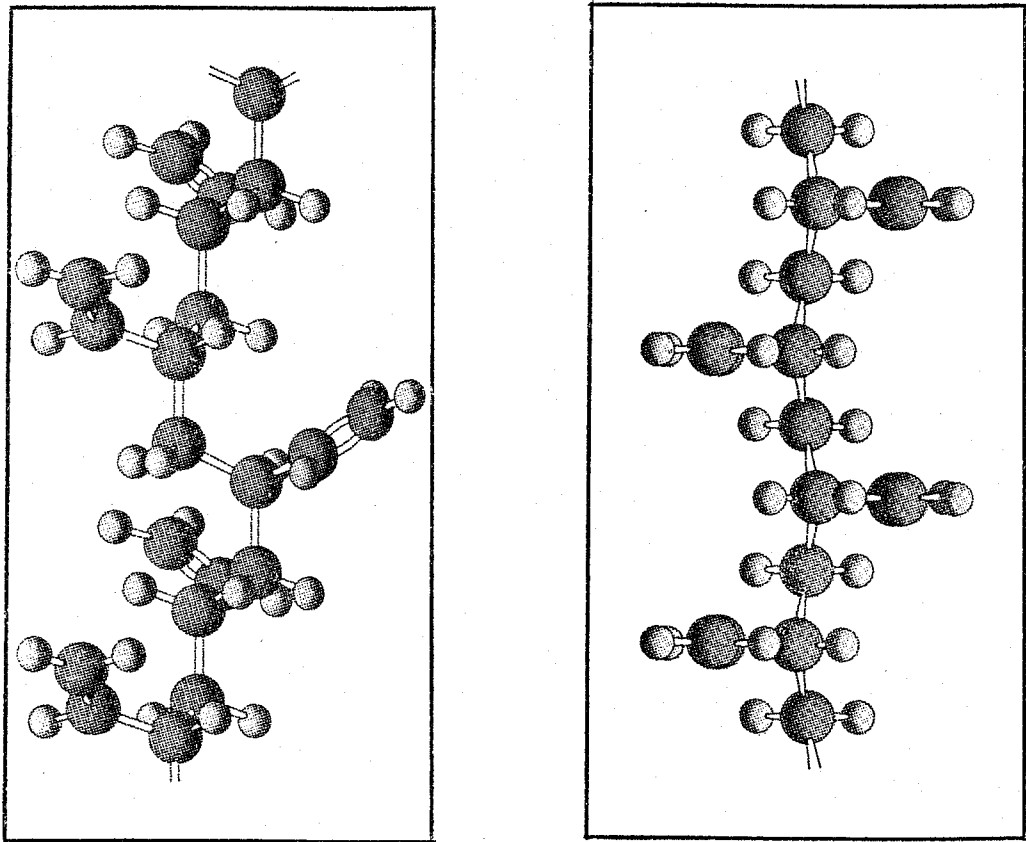
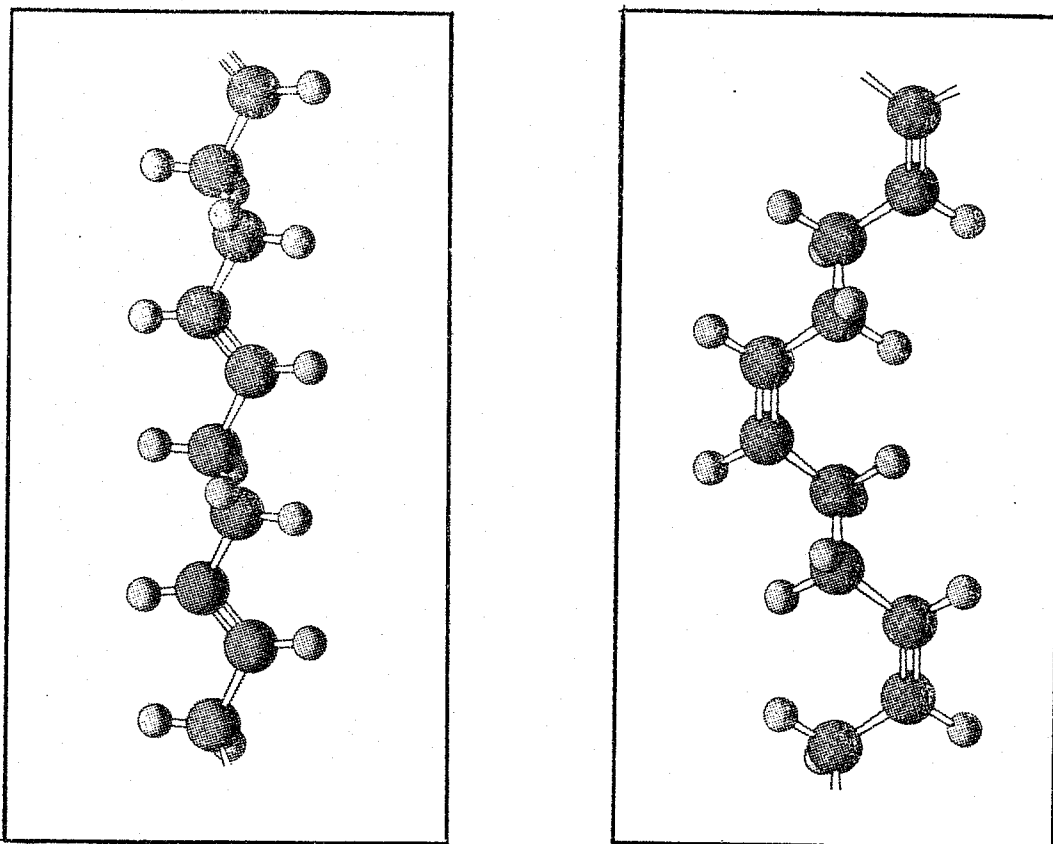


図91 4種の立体規則的ポリブタジエン。順番に 1,2-アイソタクチック (ほぼ平面ジグザグ), 1,4-*trans*-ポリブタジエン (グッタペルカに似

い訳ではない。事実、アイソタクチック型とシンジオタクチック型は最も簡単な立体構造であるが、これらだけが高分子の立体異性構造という訳ではない。

ブタジエンの場合4種の立体規則的ポリマーの存在が予測され、ほどなくその全てが合成された(図91)。ブタジエンは2個の二重結合を含み、単純なオレフィンとしても反応し(1-2型反応をしたという)、またより複雑な反応(1-4型反応)もおこなう。第1の場合、アイソタクチック型とシンジオタクチック型の二つのポリマーが得られる。しかし、反応が1-4型の場合、すなわち分子が両端の炭素原子によって鎖に結合すると、主鎖の各モノマー単位は二重結合を持つことになり、その二重結合のまわりの *cis-trans* 異性が可能になる。1,4-*cis*- および 1,4-*trans* ポリブタジエンは全く異なる物理的性質を持っている。最初のものは優秀なゴムであるのに対し、第2のものは高融点で、ほとんど弾性のない結晶である。自然との驚ろくべき類似である。 *Hevea brasiliensis* から得られるゴムとグッタペルカ gutta-percha は互いに同一の組成を持っているが(二種のポリイソプレンが関与)、性質はきわめて異なる。この相違の理由は、ここでもシストランス異性のためである。天然ゴムは1,4-*cis*-ポリイソプレン、グッタペルカはトランス異性体である。



ポリブタジエン(3回らせん), 1,2-シンジオタクチックポリブタジエン
た構造), 1,4-*cis*-ポリブタジエン(天然ゴムに似ている).

1958年, 特定の位置に重水素を含むプロピレン分子を用いて, 最初のジアイソタクチックポリマーが得られた. モノマー単位は二つの異なる置換基(重水素とメチル基)を含み, それぞれはポリマー中にアイソタクチックに, すなわち鎖に関して常に同じ側に配列されていた(図92). その後多くのポリタクチック polytactic ポリマーがつくられた. 種々のアイソ-シンジオ異性の可能性をブタジエンの *cis-trans* 異性に組合せて, さらに複雑な構造を得ることもできる.

このようにして得られた結果は, 重合の機構の解釈にきわめて重要な役割りを果たす. 基本的には, 重合は付加反応の繰り返しであり, 第5章で述べた基準に則して研究できる. われわれの実験によると, ほとんどの場合付加の立体経路は *cis* であり(過マンガン酸塩によるオレフィンの酸化と同じ), 偽環状機構, あるいは少なくとも生長しつつある鎖, 有機金属触媒, 反応するモノマーの間の密接な相互作用が前提となる.

重合の立体特異性はきわめて高い(分光学的研究によると, 場合によっては99%以上), この規則性の理由は何であろうか? これは通常の有機反応の多くの場合よりもはるかに大きい.

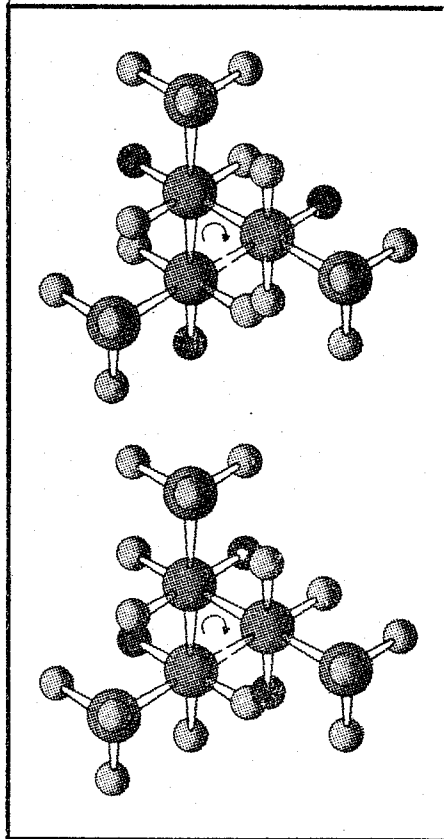


図92 ジアイソタクチック（二重にアイソタクチックな構造）ポリマーの最も簡単な例は、プロピレン分子のきまった位置に重水素を導入すれば得られる。重水素の規則的配置が異なるため、二つの *erythro* および *threo* ジアイソタクチックポリマーは異なる分光的性質を示す。

幾何学的見地からすれば、事情はきわめて明快である。プロピレンやその他の多くのモノマーはプロキラル(p. 139 参照)、すなわち互いに鏡像関係にある二つの部分に分けることができる。すなわち左半面と右半面とがある。常に同一半面でおこる付加重合はアイソタクチックポリマーを生じる。付加が異なる半面で交互におこれば、生じるポリマーはシンジオタクチックである (図93)。

この高い立体特異性に対する物理的説明は、それほど容易には得られない。二つの仮説が提案された。一つの説明は、構造の規則性を、ポリマー鎖による不斉誘導に帰因させようというものである。ポリマー鎖は多くの不斉炭素を含み、前章で述べたジアステレオ異性現象から考えて、ある実験条件下では二つの繰返し——アイソタクチックとシンジオタクチック——の一方が有利になると予測できる。溶媒、温度、触媒の選択はすべてある特定の反応機構を有利にする要因である。しかし立体化学の見地からすれば、決定的要因は生長しつつある鎖が遷移状態に直接介入することである。

第2の仮説によると、立体規則性は触媒に帰因される。プロピレンの重合に最適の触媒

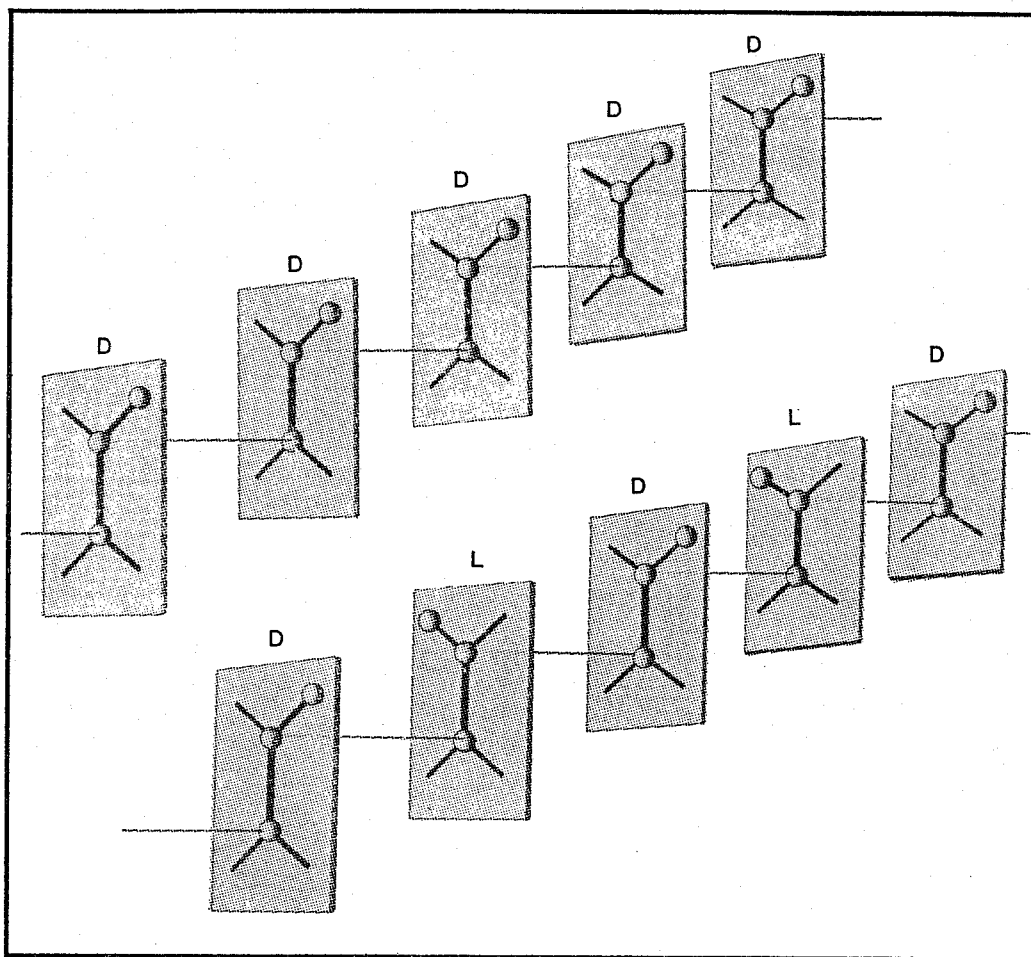


図93 重合の立体化学は二つのパラメータ，すなわち二重結合の付加の型 (*cis* か *trans* か) と，モノマーが生長しつつある鎖に面する仕方，で表わされる．プロピレンや他のビニルモノマーはプロキラルである．モノマーが常に同一半面を用いて反応すれば，生じるポリマーはアイソタクチックである．両方の半面を用いれば，生じるポリマーはシンジオタクチックである．この効果を上 にトランス付加を例として示した．

系は不均一 heterogeneous 触媒，すなわち不溶性の結晶性物質 (例えば三塩化チタン) を含み，その表面で重合が起る．三塩化チタンの α 型では，各チタン原子は 6 個の塩素原子に取りまかれ，また各塩素原子は 2 個の異なるチタン原子に結合している， D_3 型の対称が部分的に生じている．この対称群には回映軸はなく，これは光学活性対掌体の存在を可能にする条件である (図94)．チタン原子は交互に D 型と L 型であり，モノマーがその一つ (例えば D 型のもの) に配位する際には，二つの半面のうち的一方 (右か左) を優先的に用いるだろう．配位したモノマーがポリマー鎖に順次取り込まれていくにつれて，プロピレンのプロキラル性は実際の不斉に変わる．もし配位が常に同じ型のチタン原子，すなわち同符号の原子上でおこれば，ポリマーの置換基の相対的配置は常に同等となり，

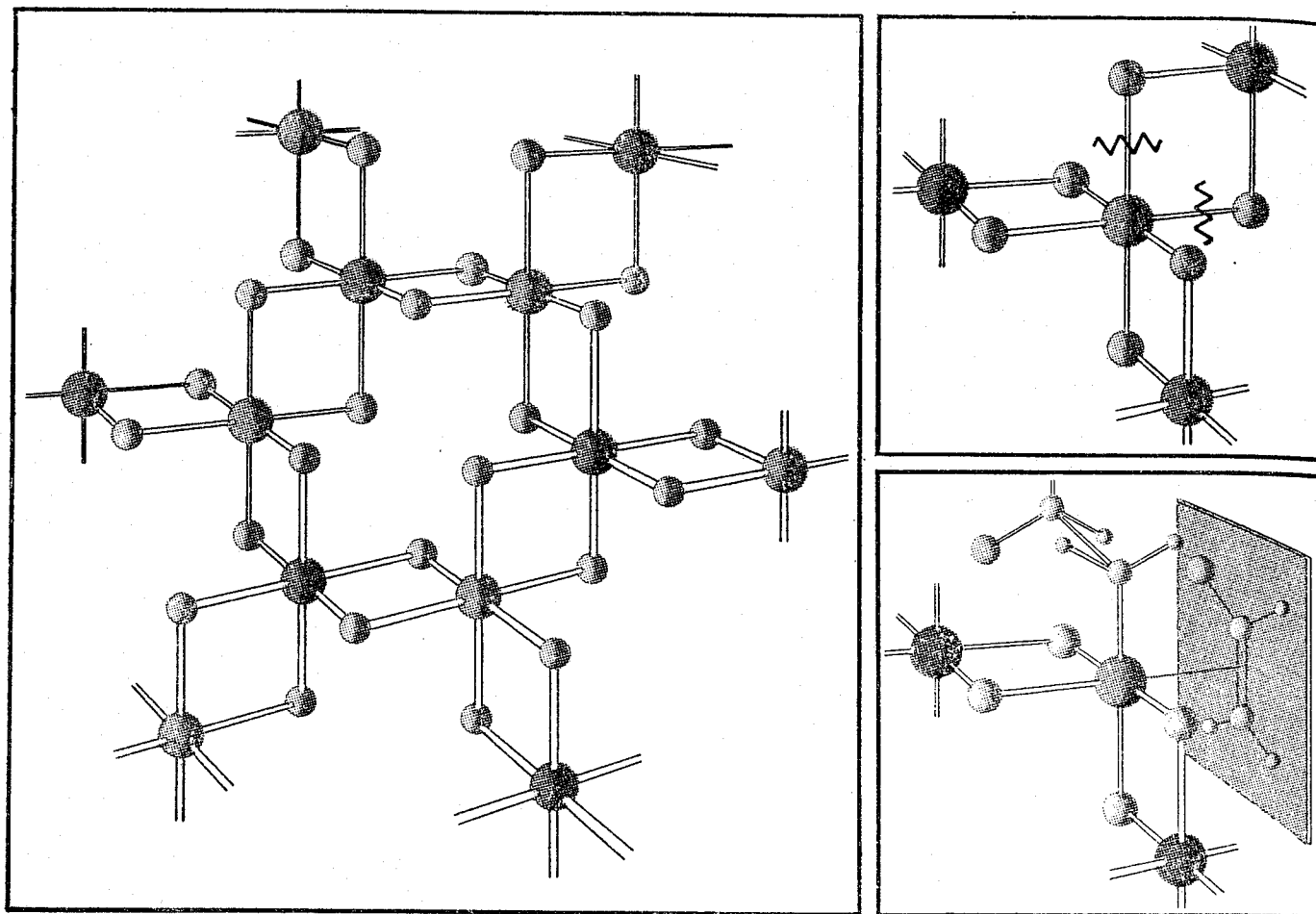


図94 α -三塩化チタンの結晶構造の一部，構造は局所的には非対称で，反対符号を持つ原子が順番に並んでいる（球の色に濃淡をつけてあらわした）．アイソタクチックポリプロピレンの驚異的な立体規則性は，各鎖は決った配置の符号を持つチタン原子上で生長し，またモノマーが常にその種の原子に同一半面を用いて付加するためである．

アイソタクチックポリマーが生じるだろう．

どちらの仮説もある場合には正しいだろうが，種々の場合に対して一つの結論を普遍化することは難しい．二つの要因，鎖または触媒による不斉誘導が共存し，少なくともある場合には共に働いていることもあり得よう．最終的解答は無秩序なポリマー構造，内至部分的な秩序をもつポリマー（これらのポリマーはそれぞれアタクチック atactic およびブロックポリマーと呼ばれる）の研究から得られるだろう．立体的不規則性の型と，それが鎖の中にどのように分布しているかは，重合の機構に依存している．しかしこの問題は今日でもなお，実験技術的に解決不能である．

高分子の機械的性質

ポリマー溶液を放置してゆっくり結晶化させると、電子顕微鏡で見れば六角形の、美しい極めて薄い結晶が得られる(図95)。予想に反して、高分子鎖は結晶の最短軸である六角形の軸に沿って配列されている。鎖は一方の端から他方の端に伸び、きまった仕方で何回も折り返される。

もう少し粗つばい方法(工業的方法)で得られるポリマー板中のクリスタリットの構造の解釈は困難であり、また一義的ではない。現在認められている仮説の一つは、異なるクリスタリットは異なる機構で、あるものは分子間的に、あるものは分子内的に生じた、とい

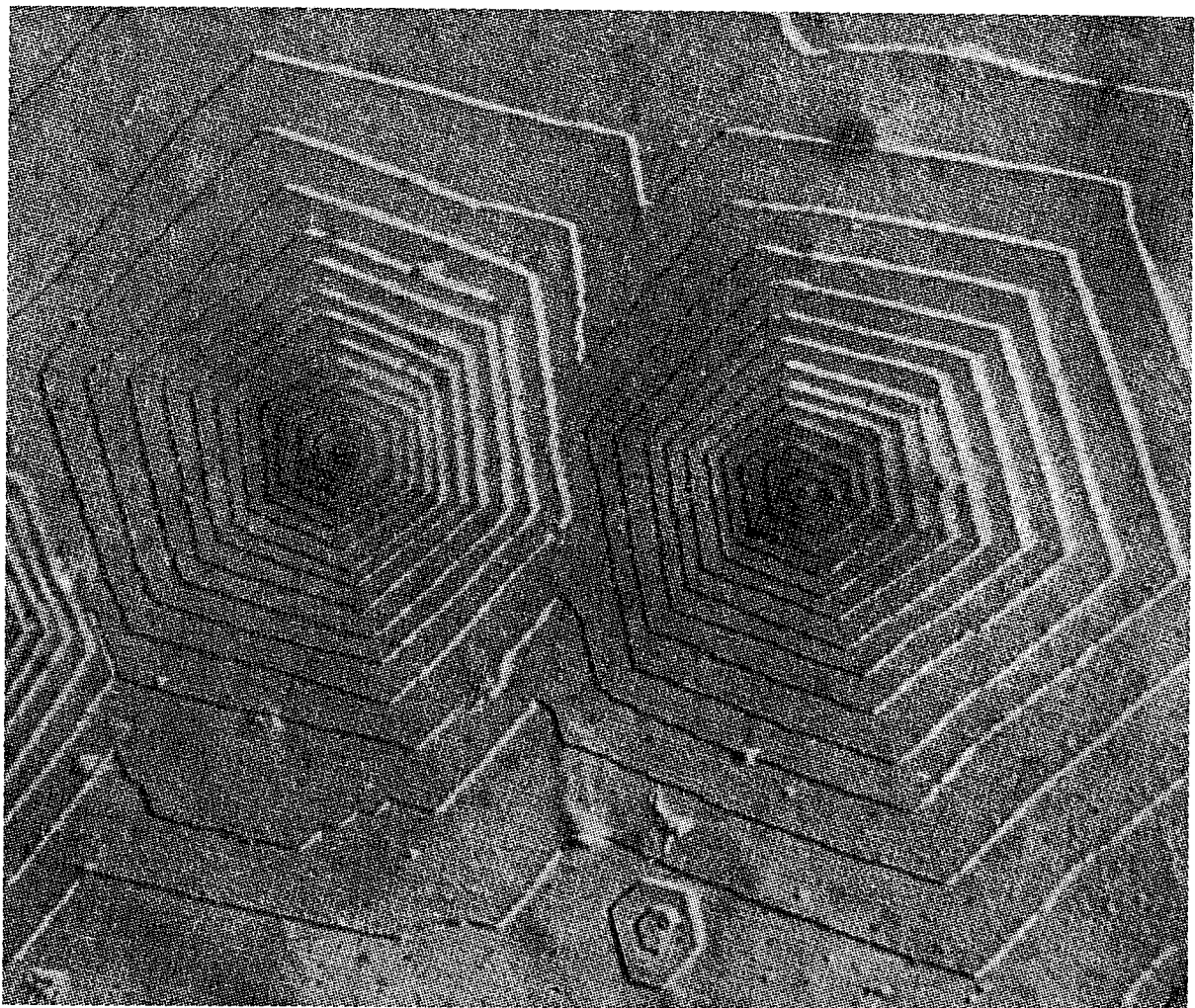


図95 ポリオキシメチレンの単結晶の電子顕微鏡写真。予想に反して高分子は結晶の最大の拡がりの面に直角に配列されている(写真提供 General Electric Company)

うものである(図96)。クリスタリットはでたらめに配列され、配向されていて、結晶と結晶の間には無定形部分がある。しかし板をその長軸の一つの方向に引伸すと、鎖は不可逆的に互いにその位置を変え、クリスタリットは引伸した方向に配向する。このように配向したシートの変形に対する抵抗は、もとのものよりもはるかに大きい。ある範囲までの引き伸しは可逆的、すなわち力を除くと、変形は鎖の弾性によって吸収される。もし

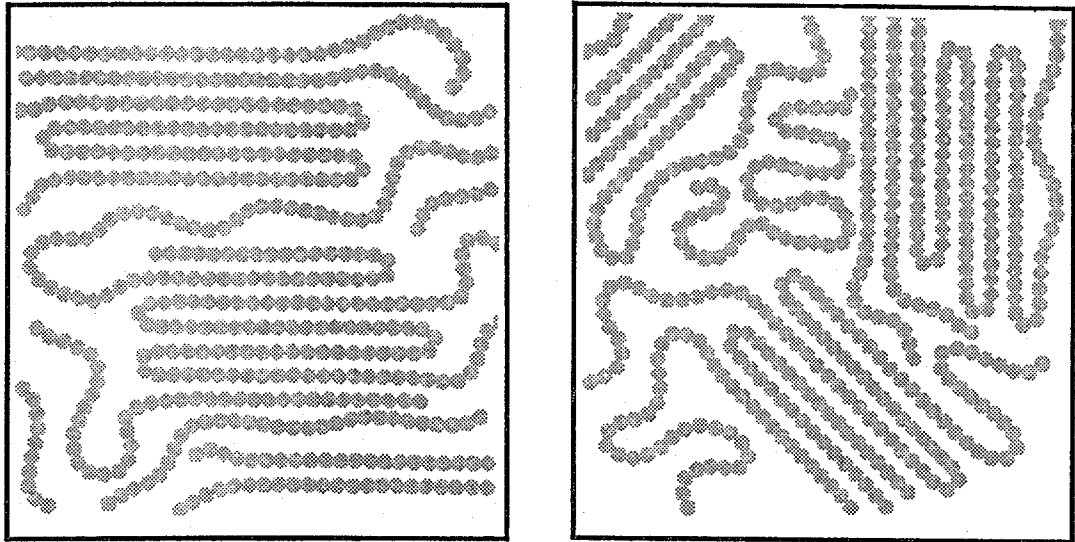


図96 部分的に結晶性のシートでは、高分子が互いに平行であるような秩序のある部分もあるし、無秩序な部分もある。シートを引っ張ると、引っ張りの方向に沿って種々の結晶の軸が移動し、その方向に平行になる。ポリマーの機械的性質はこれによって著るしく改善される。

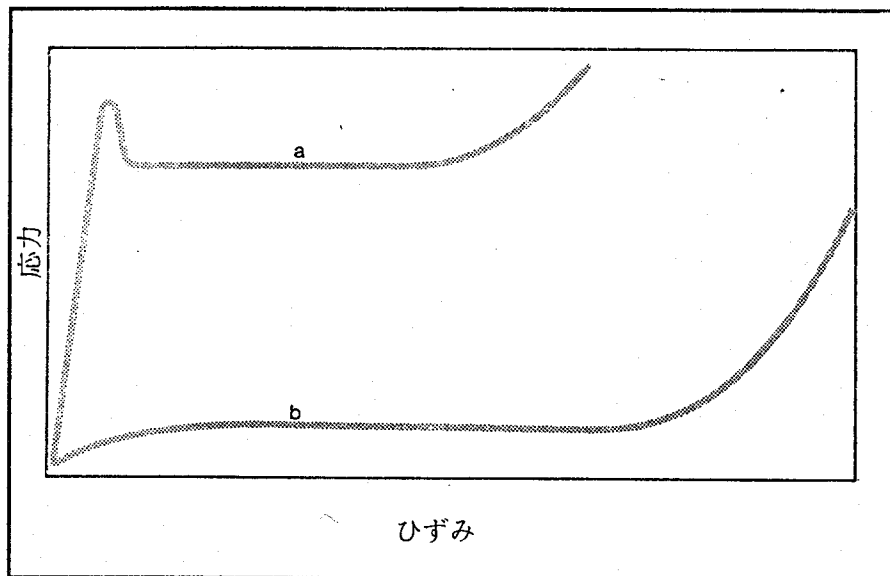


図97 上記の応力ひずみ図に、ポリマーの機械的性質を示した。結晶性ポリマー(a)とゴム(b)の典型的性質が示される。結晶においては破壊強さが大きいものに対して、ゴムは引っ張られるのに強い。

力が大きすぎて分子間の引力をたち切ると、それら離れて、シートはこわれる (図97)。

分子間の凝集は、多かれ少なかれ無定形状態ででたらめに配列されているときよりも結晶格子をつくるときのほうが大きい。結晶性ポリマーの機械的性質は、化学的組成は等しいが無定形なものとは異なっていて、通常よりすぐれている。相違が認められるのは、破壊強さ、溶解度、融点といった、いろいろな性質にまたがっているが、すべてはただ一つの要因、すなわち結晶構造の安定性と分子凝集力に関連がある。他の条件が等しいとして、ポリマーの結晶化度が高ければ高いほど、破壊強さ（すなわち試料を破壊するのに要する力）は大きくなり、溶解度は小さくなり（分子を引き離して、より秩序のない状態にするのにより多くの仕事が必要）、融点はより高くなる。溶解と溶融という二つの現象はきわめて密接に関連している。溶融は、固体ポリマーがすでに溶けているポリマーに溶解する現象と解することができる。

無定形ポリマーに対しては融点を厳密に定義できない。見かけ上、固体状態から液相への変化は不連続的には起らず、粘度が次第に減少していくという形をとる。そのかわりガラス転移点 glass transition point を定義することができる。この温度以下では無定形分子は脆く、外力によって容易に破壊される。この温度以上ではポリマーは変型が可逆的か否かに応じて弾性または粘性を示す。この相違は部分的には分子量に関係している。弾性が認められるためには、分子量はかなり大きくなければならない。

ポリマーの弾性を改良する。言いかえれば容易にしかも大きく可逆的に引き伸せ、しかも最も引っ張られたときにも強い抵抗を示すようにするためには、その融点またはガラス転移点の使用される温度より低いことが必要である。

良い弾性は一部のホモポリマー、たとえば、1,4-*cis*-ポリイソプレン (天然ゴム)、1,4-*cis*-ポリブタジエンに認められるし、共重合 copolymerization, すなわち重合させる前に二つの異なるモノマーを混ぜておくことによっても得られる。例えばエチレンとプロピレンの共重合体は良いゴムである。モノマーの割合を変えることによっても、その性質を変えることができる。共重合体の性質は二種類のホモポリマーの性質の間ではなく、その結晶構造を完全に破壊してしまう不規則性に強く影響されている。

ゴムの性質は、もし不可逆的な粘性移動を抑えることができれば著るしく改善される。一つのポリマー鎖が他の鎖に対して前後に移動することは、分子をところどころ化学結合でとめてやれば防ぐことができる。これが加硫 vulcanization, すなわちイオウその他の化合物を加えて、弾性体を工業的価値のあるゴムに変える工程の原理である。

熱加塑性プラスチックの製造では、ポリマーを溶融するか適当な溶媒に溶かした後、糸、帯にしたり、型に入れて成型する。流動状態にある高分子は、分子量は低いが粘度の高い物質とは根本的に異なる。これは例えばフィラメントをつくる能力に関係してくる。固化したものを引き伸ばせばよく知られた人工繊維（ナイロン、オーロンなど）が得られる。分子のレベルで言えば粘度は個々の分子の特別の大きさに由来し、このため流動状態では分子はからみ合っている。

実用的な面を別にしても、流動状態とくに溶液状態のポリマーの研究はきわめて重要である。結晶中に存在するのと著るしく異なった条件下における高分子の真の状態に関する情報が得られるからである。ポリマーと相互作用しない溶媒中では、高分子はゆるく巻いた毛糸の玉のような、球に近い形をとる。

ポリプロピレンのようなアイソタクチックポリマーは、結晶状態では最低エネルギー状態に対応するらせん配座をとる。溶融または溶解後は、糸の無秩序は増大する。高分子はばらばらになり、一つ一つが球状に巻いてしまい、3回らせんに特徴的であるような配座とは異なる配座をとる。この過程において分子は内部エネルギーの大きい状態をとるが、完全に秩序のある状態よりも、部分的に無秩序である状態を安定化するエントロピーの寄与がある。この問題は第3章で論じたブタンの配座の問題とよく似ており、数学的にははるかに複雑ではあるが、基本的には同じ方法を用いて解決できる。

溶液中のポリプロピレンは、かたいらせん構造をとっているのでも無ければ、完全に無秩序な状態をとっているのでもない。結晶状態での配座をいく分記憶している。ある長さの間鎖はらせんを巻き、逆転がおこり、逆符号の短かいらせんが続き、また逆転する、という具合である。らせんの符号の逆転の数は、温度の上昇とともに連続的に変化する。配座での無秩序も増加する。このことは種々の方法を用いてアイソタクチックポリマーから得られるデータと一致する。これらの中で α -オレフィン（一般式は $R^*-\text{CH}=\text{CH}_2$ 、ここで R^* はキラルな基をあらわす）から得られる光学活性ポリマーの研究がとくに重要である。光学活性とその温度変化、または測定に用いた光の波長の変化にともなう変化（典型的な立体化学研究法）は、ポリマーの特定の部分配座に関連させることができ、そこから高分子全体の形が推定できる。

第7章 生体高分子

今まで合成高分子* について述べてきたので、次に化学の研究のうちで最も美しく、かつ魅力的な問題の一つ、すなわち、生物起原のポリマーの構造および性質の研究を取り扱うことが大変容易になった。すでに述べたように、動物、植物ともに、生物に含まれる物質の多くは高分子の性質をもっている。炭素化合物は高分子量をもつことによるのみ、植物のセルロースの場合のように機械的な力を伝えるのに十分な抵抗性と柔軟性、また、細胞や組織において水や栄養の複雑な平衡の調節を可能としている透過性をもつことができる。さらに、高分子構造の特定の複雑さによって、ある原子集団が遺伝機構の基礎となる情報を貯うることができるかがわかる。

構造および機能の面からいっても化学組成の点からいっても、天然ポリマーは一般に四つの型に分けられる。すなわち、ゴムやグッタペルカ（これについてはすでに述べた）のような炭化水素ポリマー、炭水化物、タンパク質、核酸である。現在のところ（主にその問題の重要性のために）タンパク質および核酸に関する研究が盛んだが、生命に対して、デンプンからセルロースに到るまでの炭水化物がはたす役割を忘れることはできない。

グルコースについてはすでに述べた。光合成は水と二酸化炭素を出発物質としてグルコースとそのすべてのポリマーを生産する過程で、この世の中で最も重要な化学反応であるといえよう。農業、食品工業、その他の多くの産業が光合成に直接的に依存している。しかし、人間にとっての損得は別として、糖と光合成はまた、現在存在している複雑な自然の平衡を確立するのに決定的な役割をはたしてきた。光合成の産物の一つは呼吸に不可欠

* (訳注) 前章をつうじて macromolecule——高分子, polymer——ポリマーと訳したが、実際には同じことである。ただポリマーといったときは、そのもとになっているモノマーが念頭にある、といえよう。

な酸素である。始原時代の気中には酸素は十分なかったろう。酸素は大部分光合成により生産されたにちがいない。それゆえ、今日、地球上でわれわれの知っている形の生物、すなわち、好気性生物は化学エネルギーの貯蔵庫として、一方では酸素発生器として、糖類の存在と二重の関連をもっていると言うことができる。

天然のポリマーの生化学的作用の詳細に立ち入ることはしないが、われわれは今まで述べた構造と化学反応論における一般法則と同じものが、多くの点で神秘的かつ驚異的な世界であるこの分野においても有効であり、適用可能であるかを理解するようにしよう。

多 糖 類

セルロースやデンプンを特定の酵素か、あるいは酸の作用で強く加水分解、すなわち、鎖の切断を伴う水和を行なうと、よく知られた生成物、D-グルコースが得られる。これはこの高分子構造の基本的な構成ブロック、モノマーの単位、すなわち基本単位と考えることができる。セルロースとデンプンはともにグルコースのポリマー、すなわち多糖類である。ではこれらが互いにこれほど異なるのは何故であろう。デンプンはヒトの食料の基本であるが、ヒトはセルロースを消化することも同化することもできない。他方、セルロースは木綿や亜麻のような貴重な繊維を供給してくれるが、デンプンは結晶状であることはまれで、水中で軟らかくなつてのりになる。

解答は二つの物質の立体化学を調べることによって得られる。これらの多糖類をおだやかな条件で加水分解すると、それぞれグルコース分子からなる二つの特徴的な反応生成物得られる。セルロースからはセロビオース、デンプンからはマルトースである。この二つの多糖類はそれぞれ β -グルコースと α -グルコースの誘導体である。 α -と β -グルコースはこの糖がとりうる二種の環状形であり(図98)、互いにジアステレオ異性の関係にある(糖の命名法ではこれらはアノマー anomer と呼ばれる。この名称はより一般的な名称であるジアステレオ異性体の特殊な場合にあたる)。これは天然ゴムとグッタペルカ、すなわち、1,4-*cis* と 1,4-*trans* ポリイソプレンの場合にすでにみたことと似ている。それぞれのポリマーにおいて、モノマーの単位は少なくとも基本的な化学構造の点では同一である。異なっているのは種々の置換基の空間的配置だけであり、炭化水素ポリマーではシスまたはトランスの、セルロースやデンプンではエクアトリアルまたはアキシアルの関係である。

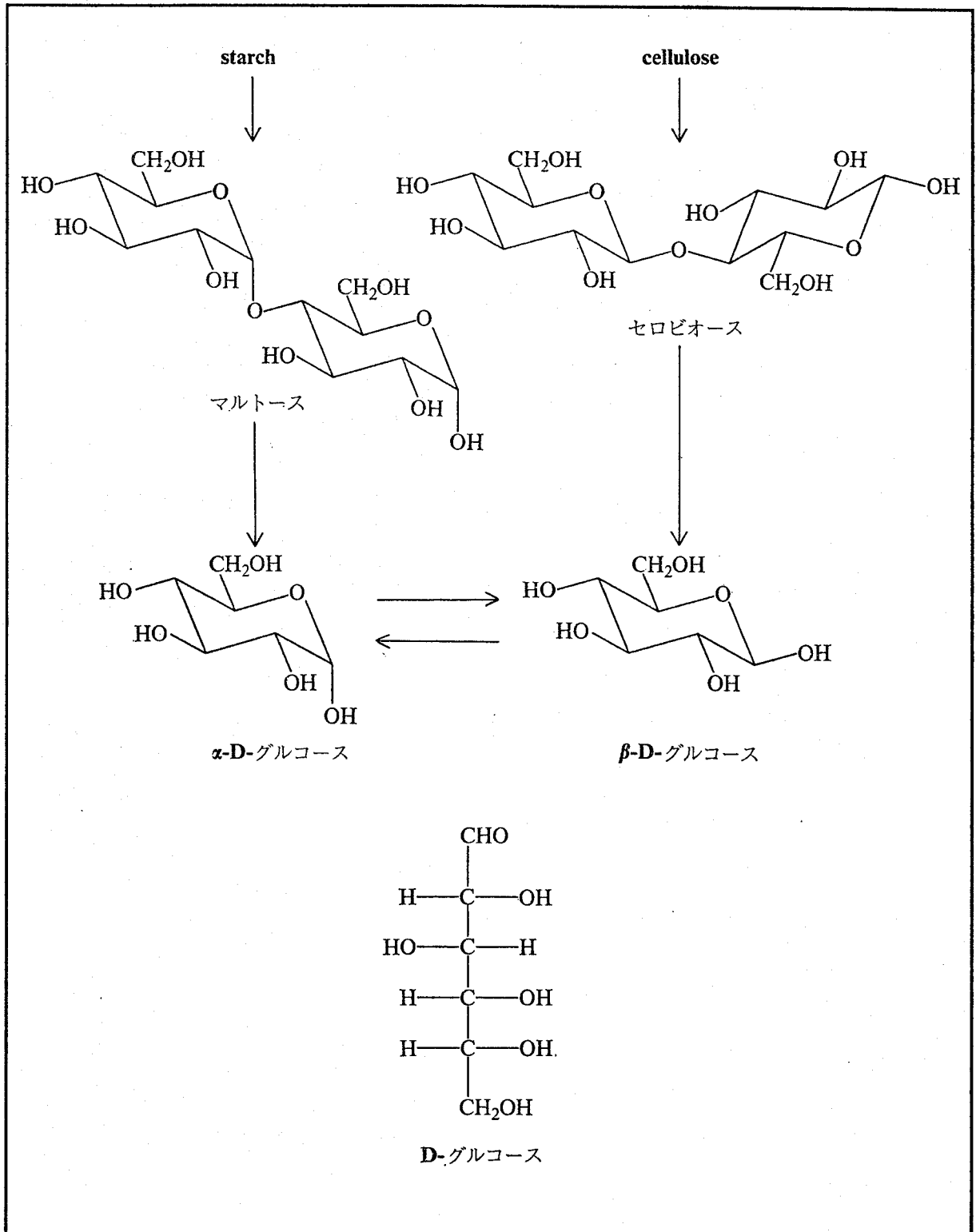


図98 デンプンとセルロースを分解すると、異なる中間体を経て同一の生成物であるD-グルコースになる。デンプンは α -グルコースの誘導体であるマルトースになるが、セルロースは2個の β -グルコースからできているセロビオースになる。 α -グルコースと β -グルコースは溶液中で容易に相互変換する。

セルロース、デンプン、およびそれらの誘導体に関して最新の技術 (X線解析, NMR, IR) を用いて行なった構造解析により, 今述べたような二元性は十分確かめられ, また, 異なった挙動を示す理由も理解できるようになった。

セルロースは β -グルコシド環がいす型配座をとり, 置換基はすべてエクアトリアル結合をしたものが連結してできている。この繊維が硬く丈夫なのは, 実際には連結したモノマー単位の間にも二重の結合があるからである。一つの結合は共有結合, もう一つは水素結合による (図99)。後者の結合は生物系でよくみられ (後でこの結合がタンパク質や核酸の構造上, 基本的な役割をはたしていることを学ぶ), $-OH$ 基や $-NH$ 基の水素原子と酸素, フッ素, 塩素, 窒素などのような電気陰性度の大きい原子との間に形成される。水素結合に関与するエネルギーは共有結合の場合に比べて比較的小さい (共有結合の20~100 kcal/mol に対して2~10 kcal/mol) が, この結合の有無は, 異なる立体配座の間のエネルギー差が数 kcal, ないしはそれ以下のオーダーである立体化学の分野では決定的な因子となる。この結合が形成されるための基本条件は水素の架橋で結ばれる二原子間の距離がごく小さく, 0.2~0.3 nm の間にあることである。セルロースの場合, あるグルコシド環が隣の環に対して回転すると, ある原子と原子がはなれて, 水素結合が切れることになる。従って, この回転には強く抵抗する。これでセルロース繊維のもつ機械的強度が少なくと

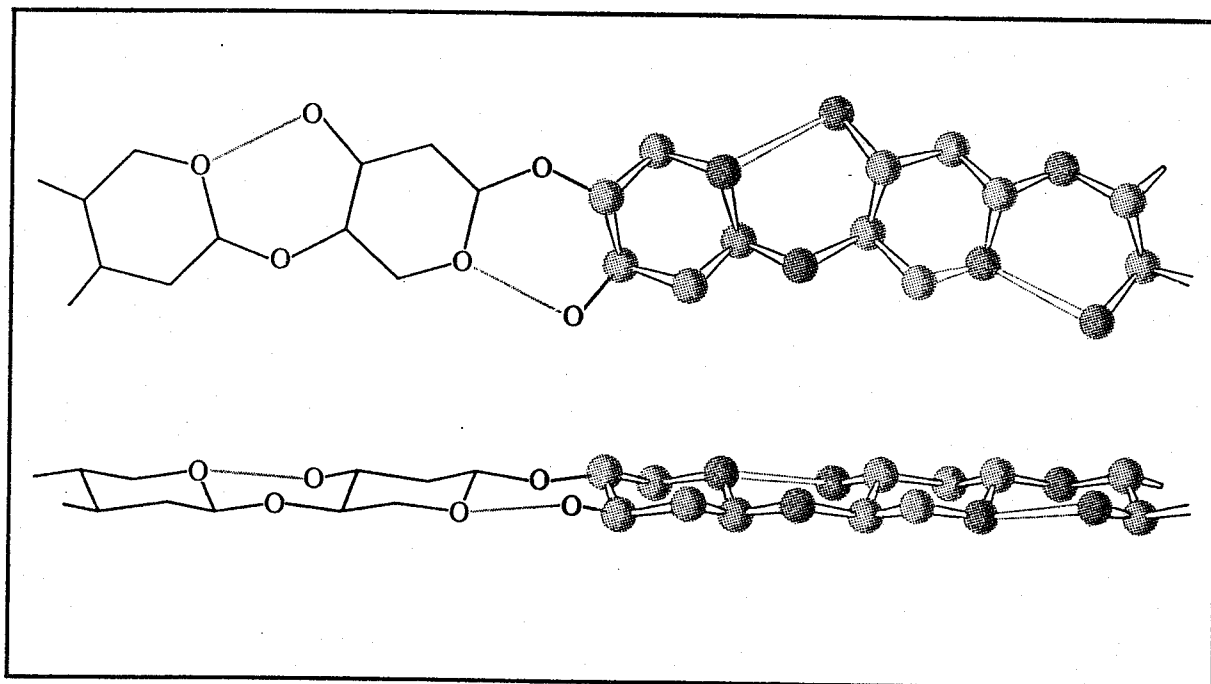


図99 セルロースに提案されている構造の一つ。濃い結合は共有結合であり, うすい色の結合は水素結合である。上図で上から垂直に見ているグルコシド環は実際にはいす型の立体配座で存在している (下図)。

も部分的には説明できる。

デンプンの場合には事情はもっとこみいっている。ジャガイモやコメのデンプンは、ともに α -グルコースのポリマーである二つの主要な物質、すなわち、 α -アミロースと β -アミロース (アミロペクチン) からできている。前者は直鎖構造をもつが、後者には分岐がある。 α -アミロースの方が複雑でないので、研究は主としてこの方に向けられてきた。しかし、 α -アミロースには少なくとも三つの結晶形が存在し、これらの構造はいまだ完全には知られていない。

これらのうちでも V 型は大きならせんからなり、その内部にヨウ素、種々の有機化合物、鉍物塩、水などのような別の小分子を詰め込むことができるという点で特に奇妙なものである。またシクロデキストリンのような他の炭水化物も、こうした付加 (より適切には包

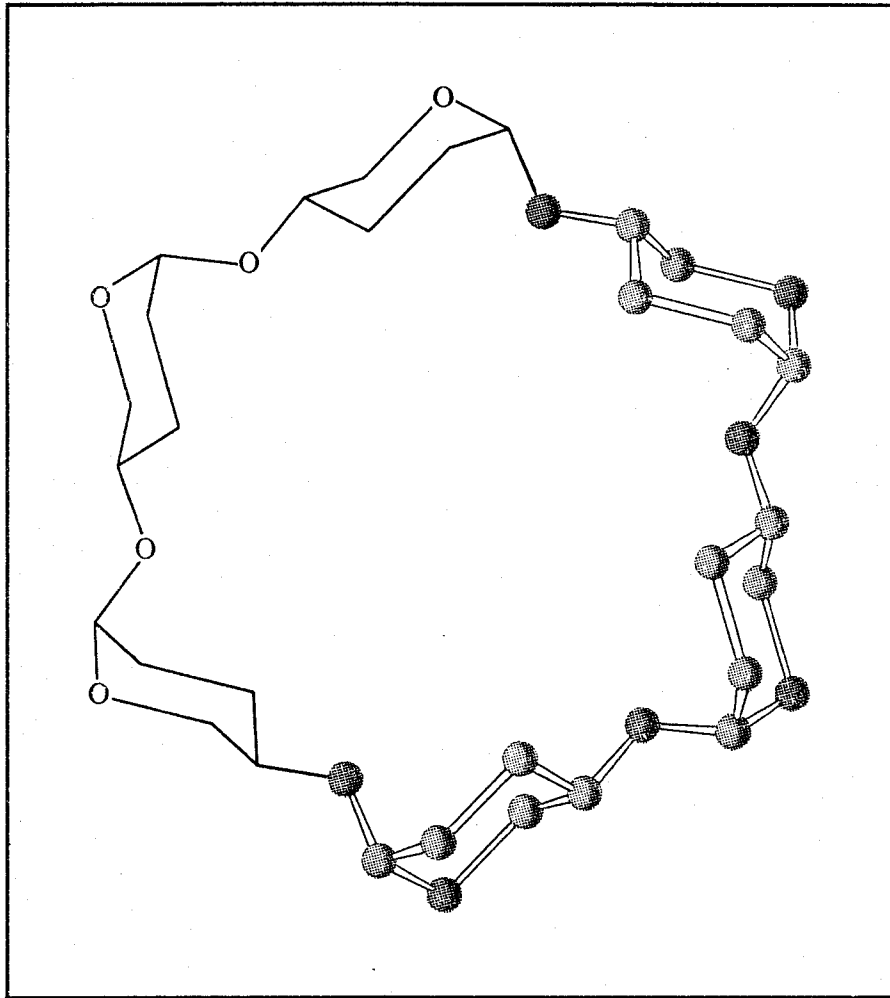


図100 シクロデキストリンと α -アミロースは化学的にも構造的にも密接な関連がある。前者は6個の α -グルコシド残基を含む環状化合物がある。後者はらせん形をもった高分子であり、これを平面に投影するとシクロデキストリンと事実上同一のものになる。シクロデキストリン分子を重ね合わせると穴ができ、その内側に他の分子をつかまえることができる。

接) 化合物をつくる。シクロデキストリンは α -グルコースの環状オリゴマー oligomer (オリゴマーとは3~20個のモノマー単位からなる短いポリマーをさす) であり、アミロース構造の非常によいモデルである (図100)。

最近20年間、アミロースの構造は α -グルコシド環の立体配座をめぐって論争の的であったが、この論争は近年ようやく解決された。問題の中心はアミロースが数多くの構造をとり、それらが容易に相互変換するのを説明することであった。この問題を解くエレガントな方法が α -グルコシド環に対するふね型立体配座の仮説であった。シクロヘキサンの場合にはこの形はエネルギー含量が高く、安定性が低いために考慮に入れなかったことが思い出される。しかし、この形は内部回転に対する障壁が非常に低く、容易に他のふね型に変ることができる。この理由から、この形はまた、シクロヘキサンの柔軟型または可動型とも呼ばれる。1つの CH_2 基を酸素原子で置換 (シクロヘキサンからピランへ、すなわち糖への変化) しても、この形の柔軟性は変わらず、むしろ、いす型に対する不安定性は小さくなるはずである。この仮説といくぶんあいまいな実験研究のため袋小路に入りこんでしまったが、その出口が最近ようやく、結晶学と分光学を用いて見い出された。今日では α -グルコシド環はいす型で、4つのエクアトリアルと1つのアキシアルの置換基をもち、すでに発表されている環状化合物に対する立体配座の法則に完全に従っていることが知られている。この基本点が確立されたおかげで、いろいろな形の α -アミロースの正しい研究が可能となったのである。これらの形は糖の環の立体配座の相異によるのではなく、連結している単位の配置の相異、従って、個々の鎖に沿って、および隣接する鎖の間の水素結合の配置の相異によるものなのである。

タンパク質の構造

生化学の問題を解決しようとするときに直面しなければならぬ困難は限りなくあり、ある特定の研究段階においてはときに打ち勝つことのできない困難もある。生化学では選択の可能性が合成化学の場合よりも限られている。合成化学では、通説を確証するために、最も適当なモデルを随意に組み立てることが——多少とも——可能だからである。これに対して、自然はわれわれの研究のために生物進化の産物を提供しているが、生物進化が、人間による研究を容易にするということを最終目的としたものでなかったことは確かである。こうした状況はしばしば、すぐれた研究者の直観 (例えば、Paulingの α -らせんや

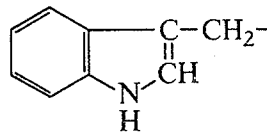
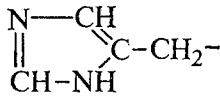
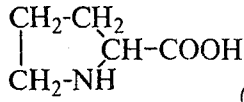
Watson と Crick の核酸塩基のペアリング) により解決されることもあるが、研究技術の改良によることの方が多い。例えば、Perutz のヘモグロビンに関する研究も最新の方法を用いることなくしては全く不可能であったろう。

解決すべき最も重要で、かつまた困難な問題の中にタンパク質の構造の問題があげられることは疑いない。きわめて多様なタイプのタンパク質が存在し、各々がそれぞれ特異的生物学的作用をもっている。これらの構造の研究はその機能を分子レベルで詳細に研究するために必須である。タンパク質は重要な生物学的機能をもった化合物である。タンパク質と酵素反応は、複雑だが、化学反応式であらわされねばならない。この研究において化学は生物学と相接する。異なる研究方法と異なる思考法をもって同一の問題に取り組むことになるのだが、両学派の間にかかなりの誤解とあいまいさのあることは否めない。しかし初期の困難が克服された後、この連合体から現代生化学が誕生したのであり、これこそが生物現象に分子レベルで明確に取り組んでいるのである。方法や問題が変化したことをより明確にするために、これは分子生物学 molecular biology と呼ばれることが多い。というのはその大部分がタンパク質、核酸、高分子生物学を扱っているためである。

タンパク質は高分子であり、その分子量は数千から数百万におよぶ、多数のアミノ酸がアミド結合により連結してできたものである。実際には20種の異なったアミノ酸を含んでいるので、一種のコポリマーである(表V)。種々のアミノ酸の分布、さらには、これらのアミノ酸の鎖に沿っての配列は、各タンパク質に特徴的である。一見でたためのようにみえるが、この配列には、いまだ完全には理解できない秩序と目的が秘められている。アミノ酸の配列、すなわち、いわゆるタンパク質の一次構造を実験的に決定することは、機器分析の強力な助けを借りても、今なお最大の困難となっている(図101)。

重要な立体化学的性質の観察はすでに可能である。最も単純なグリシンを除けば、すべてのアミノ酸は不斉炭素原子をもっている。タンパク質を加水分解すると、2種の可能な光学異性体のうち、1種しかみつからない。さらに興味深いことに、その立体配置はすべてのアミノ酸に共通である。これは次のことを意味する。すなわち、カルボキシル基、不斉炭素原子、アミノ基を空間に固定すると、残基R——個々のアミノ酸を特徴づける残基——はつねに、これと向かい合う水素原子に対して同一側にくるということである。この結果も最初は驚くべきことと思いかもかもしれないが、偶然でも奇妙なことでもない。多くの天然有機化合物の特徴がその非常に高度の立体化学的均一性にあることはすでに述べたし、あるグループの化合物全体において一種類の光学異性体の系列しか存在しない例(例えば、

表V もっともよくみられる天然アミノ酸*

名称	残基の略号	R 基の構造
グリシン	GLY	H—
アラニン	ALA	CH ₃ —
バリン	VAL	(CH ₃) ₂ CH—
ロイシン	LEU	(CH ₃) ₂ CH—CH ₂ —
イソロイシン	ILEU	C ₂ H ₅ (CH ₃)CH—
フェニルアラニン	PHE	C ₆ H ₅ —CH ₂ —
セリン	SER	CH ₂ OH—
スレオニン	THR	CH ₃ —CHOH—
アルギニン	ARG	HN=C(NH ₂)NH—CH ₂ —CH ₂ —CH ₂ —
アスパラギン酸	ASP	HOOC—CH ₂ —
アスパラギン	ASN o ASP—NH ₂	H ₂ NCO—CH ₂ —
グルタミン酸	GLU	HOOC—CH ₂ —CH ₂ —
グルタミン	GLN o GLU—NH ₂	H ₂ NCO—CH ₂ —CH ₂ —
システイン	CYS	HS—CH ₂ —
メチオニン	MET	CH ₃ —S—CH ₂ —CH ₂ —
リジン	LYS	H ₂ N—CH ₂ —CH ₂ —CH ₂ —CH ₂ —
チロシン	TYR	<i>p</i> HO—C ₆ H ₄ —CH ₂ —
トリプトファン	TRY	
ヒスチジン	HIS	
プロリン	PRO	 (分子全体の構造式)
<p>* 一般式 $\begin{array}{c} \text{NH}_2 \\ \\ \text{R}-\text{C}-\text{H} \\ \\ \text{COOH} \end{array}$</p>		<p>略号はポリペプチド鎖で反復される単位 $-\text{NH}-\text{CHR}-\text{CO}-$ を表わしている。一般式はまた天然アミノ酸の絶対的な立体配置をも示している。プロリンは表にあげた他のすべてのアミノ酸と異なっている。R置換基が二重のはたらきをしていて環をつくって窒素にも結合しているためである。</p>

糖類の D-系列やこのアミノ酸の L-系列) も指摘してある。

同一の立体配置をとる理由はタンパク質の二次構造, すなわち, 連続するアミノ酸残基の立体配座 conformation を調べてみるまでははっきりしない。この点で, Linus Pauling の名前を挙げないわけにはいかない。彼は人間的にも科学においてもユニークな人物で一つは平和に対して, もう一つは化学に対して, 二度 Nobel 賞を受けている。1930年代に現代の化学結合論の創設者の一人となった Pauling は, ある結晶化したタンパク質線維のポリペプチド鎖, すなわち, アミノ酸が端と端でつながったものが, α-らせんと名付け

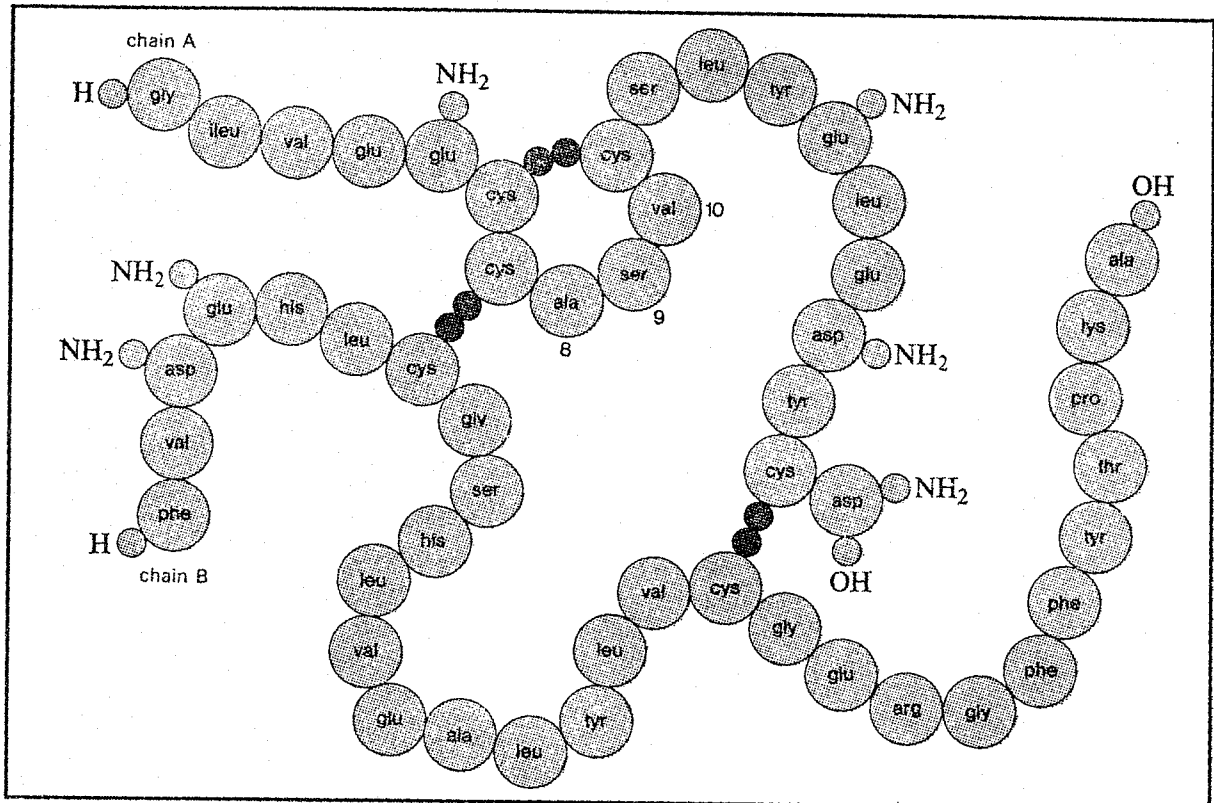


図101 牛インシュリン分子の習慣的な表示法。大きい円は個々のアミノ酸を、小さい明るい円は側鎖と末端の基を表わし、黒い円はイオウの架橋を表わす。インシュリンはそれぞれ21個と30個のアミノ酸からなる二つのペプチド鎖からできており、最近、中国の科学者により合成された。

られるらせん構造をもっていることを証明するのに成功した。

α -らせんには5回転毎に18個のモノマー単位がある(18/5らせん)。従って1回転毎に3.6のアミノ酸残基が存在する。この特有の原子配列は分子内の水素結合の網により強く安定化される。ポリペプチド鎖の場合には、水素結合はNH基とこの窒素原子のほぼ正確に1回転下にある4つ前のアミノ酸残基のCO基との間にできる(図102)。

詳細な構造研究により、このアミド基は平面状であり、また、アミノ酸の側鎖はポリペプチド鎖の他の部分との相互作用をできる限り小さくするように、らせんの外側面にあることが示された。この観点から、アイソタクチックポリマーとの相似関係は非常に近く、立体配置が厳密に純粹であることが、らせんの安定のために不可欠である理由が理解できる。D-アミノ酸が存在すると、側鎖が逆の配置をとるために立体配座の変化をひきおこして、系のエネルギーが増加することになるだろう。

ポリペプチドらせんは典型的な協同系 cooperative system すなわち、その系のある性質が、その個々の構成成分の寄与を合計することにより予想される性質とは異なるような

系である。この高分子がそのらせん構造を失って、ランダムコイルに変形すると、こうした性質は消失するか、変化してしまう。厳密な秩序のある形から無秩序な形への変化、あるいはその逆は温度や溶液の酸性度のわずかな変化でおこりうるものである。この現象は結晶の融解や溶解に似ている。温度が合成ポリマーの溶解におよぼす影響についてはすでに述べてある。その場合には立体配座の変化は徐々に起こり、かつ部分的なものであった

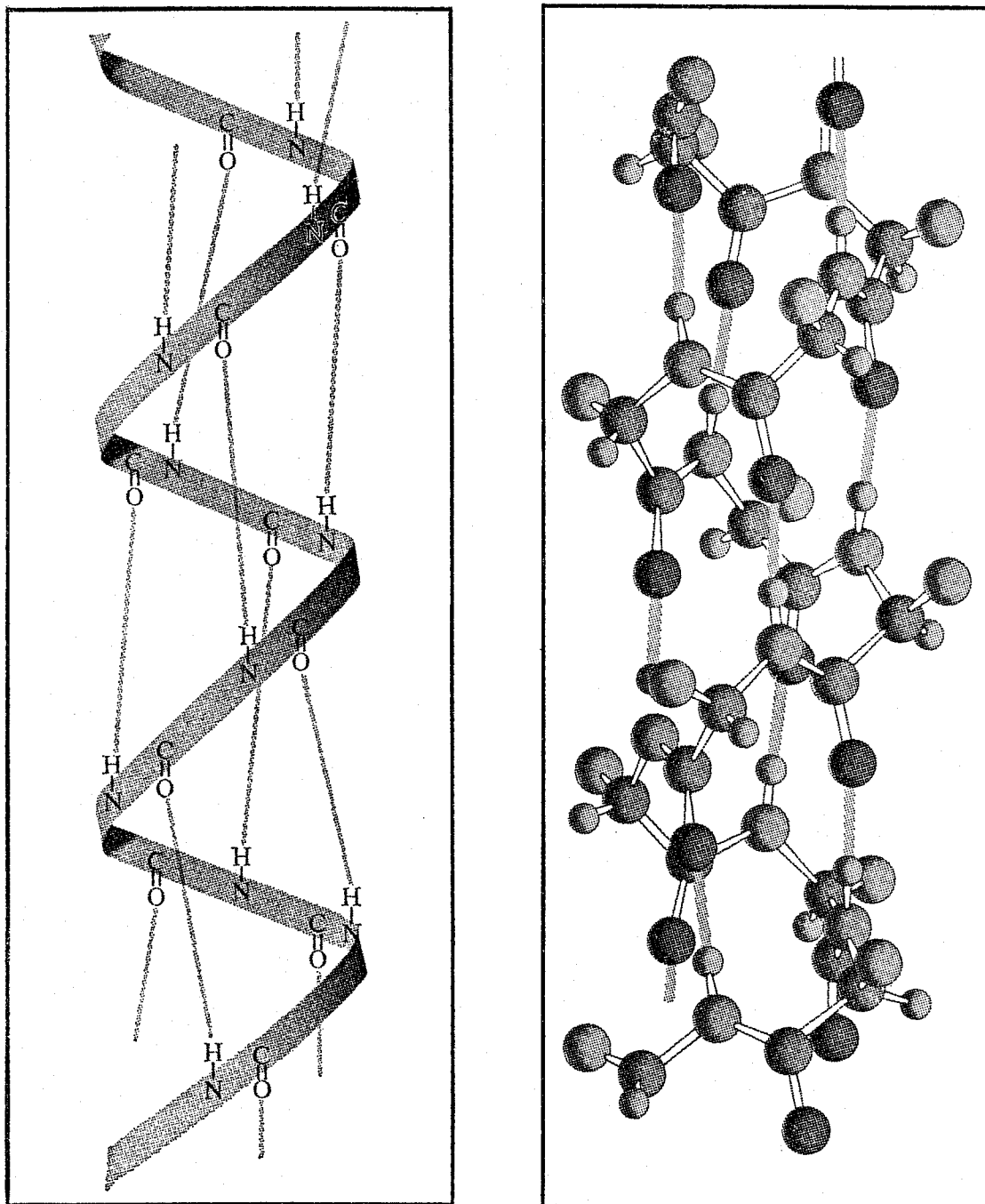


図102 結晶状態でのポリペプチド鎖でもっともよくみられる立体配座は Pauling の α -らせんである。これが安定であるのは分子に多数の水素結合が形成されることと、側鎖が有利な配置をとることによる。

が、この場合には現象は突然におこりかつ完全である。いいかえると、ポリペプチド鎖は先に調べた炭化水素ポリマーよりも高度に組織化された系（すなわち、協同系）なのである。さらに、ポリペプチド鎖は溶媒——一般には水（水はある立体配座の安定化に直接関与する）、塩濃度、pH などの影響を強く受ける。

球状タンパク質

α -らせんはポリペプチド鎖の安定な立体配座にあたる。しかし、「安定」ということばは非常に相対的な意味をもつ。生物にみられるような天然タンパク質は、特に温度の影響を受けると、容易に、変性 denaturation といわれる不可逆的な変化を受けてしまう。タンパク質の変性で最もよく知られたものは卵白を料理するときの変性である。変性の過程で、らせん構造は消失し、同時に、脱水、化学反応性の変化、生物学的性質の消失というような、さらに複雑な現象がおこる。

すべてのアミノ酸が α -らせん鎖をつくろうとするわけではない。例えば、プロリンは平面状の立体配座を好む。また、グリシンは非対称的ではない構造のために、 α -らせん（時計まわり）とその鏡像体（反時計まわり）のどちらかを好むということはない。従って、異なったアミノ酸の配列からできているポリペプチド鎖はすでに述べたらせん構造に関して、ある程度の異常を呈することがありうる。折れ目やくぼみができることがあり、全体として、球状、卵型、板状などの特徴的な形をとることになる。この全体的な形をタンパク質の三次構造と呼ぶ。

Perutz の素晴らしい結晶学的研究（彼は1962年に Kendrew とともに Nobel 化学賞を受けた）により、呼吸や血中における酸素輸送に必須の因子であるヘモグロビンの構造について、かなり詳細な知識が得られた。この化合物は分子量約 68000 で、約 3000 の炭素原子と 4 個の鉄原子を含み、2つの構成部分に分解することができる。すなわち、タンパク質（グロビン）と少し複雑な非タンパク性の鉄の配位化合物であるヘムである。ヘムは酸素を効率よく輸送する（図 103）。その名の示すように、グロビンは球状タンパク質である。これは4つのポリペプチド鎖からできていて、各ポリペプチド鎖は約 150 のアミノ酸からできている。グロビンの三次構造は非常に複雑である。 α -らせんの部分があり、その間に異なった立体配座をもった部分が入っている。そして、ヘムがポリペプチド鎖のあるポケットの中に特殊な形で包まれるように組み立てられている。その構造に折れ目のできるの

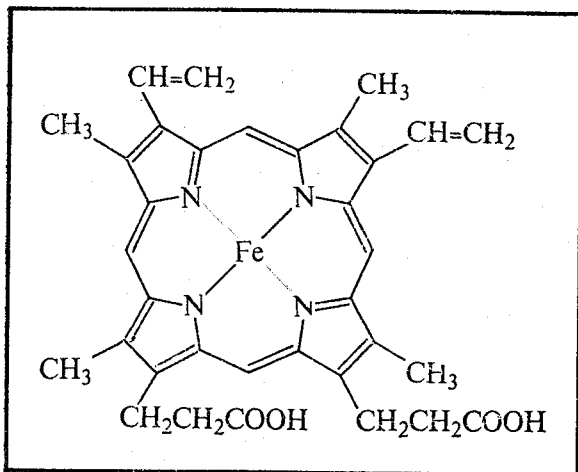
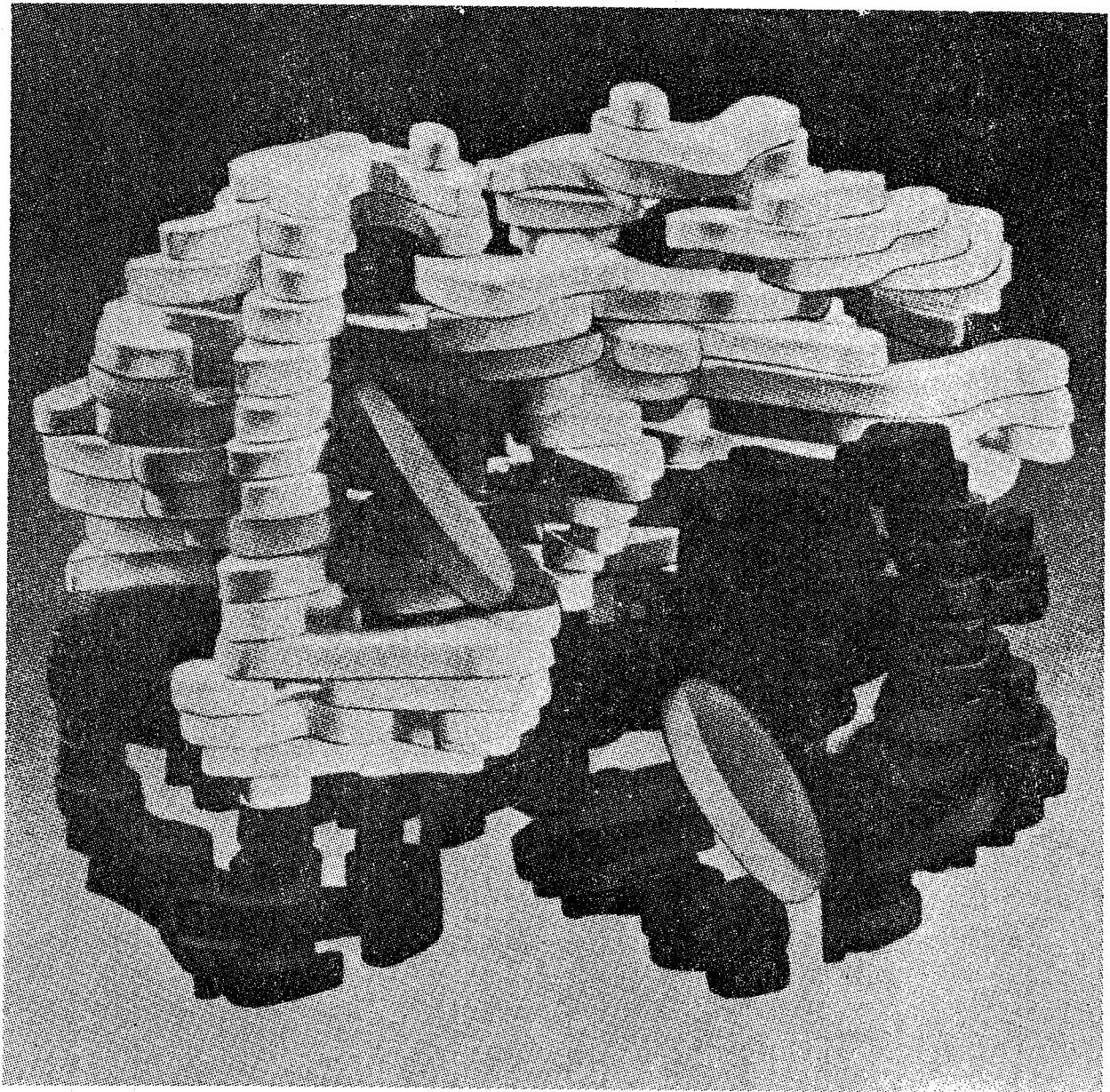


図103 Perutzにより決定されたヘモグロビンの構造. 細部の解像力はあまり大きくはないが, タンパク質の鎖の形態を同定するには十分である. 左図には鉄原子を含むヘム分子の化学構造式を示してある. この分子はタンパク質の内部に固定されている.

は、まだ十分には理解されていないが、あるアミノ酸の特殊な配列が存在するためであり、——おそらくは、一次構造がみかけ上無秩序である理由だろう。ある生化学的機能が行なわれるためには高分子は反応中心、例えばヘム、を挿入し、固定できるような三次構造をとらねばならない（一般的には、非タンパク質部分を補欠分子族 prosthetic group という）。このためには、二次構造、例えば、 α -らせんは特殊なアミノ酸、すなわち、一次構造のある構成要素の存在により、ある位置で適当な修飾をうけることが必要である。

この問題は実際には一層複雑である。アミノ酸の配列はまた、それが水による溶媒和をうけることができるかどうか、補欠分子族を十分に安定に固定することができるかどうか、などというようなタンパク質の基本的な性質の程度を決めるのに役立っている。さらに、三次構造は補欠分子族の反応中心で反応がおこると修飾をうける。例えば Perutz はヘムが酸素を含むとヘモグロビンが明らかにその形を変え、膨張することを観察している。ヘモグロビンとオキシヘモグロビンの構造と反応性の関係を明らかにすることが、多くの生物学的反応の秘密を理解するに至る道であろう。

DNA の二重らせん

タンパク質の構造がその機能とこのように密接な関係をもっているとすると、直ちに、もう一つの問題が生ずる。すなわち、どうしてこのように厳密な精確さをもってタンパク質をつくることができるのであろうか。細胞内におけるその合成の化学的メカニズムはどうなっているのか。この研究もまだまだ初期の段階にあるが、今日われわれがすでに知っている事実だけでも、30~40年昔の研究者には想像もできないものであったであろう。

タンパク質合成の基礎にはサイバネティクスの因子があるということは今日では確かである。ある反応を行なうための指令が特殊な分子に貯えられており、その分子はネガとポジの複製によって、情報を再生し、適当なキャリアーを用いてその情報を細胞に伝達することができる。この情報をもっている分子——磁気テープやパンチカードのようなもの——が DNA であり、情報のキャリアーが RNA である。

DNA はデオキシリボ核酸 deoxyribonucleic acid, RNA ribonucleic acid はリボ核酸の略号である。しかし、今日のわれわれはもはや略号や名前で満足することはできない。その下にある構造を研究しなければならない。これが古い生化学と新しい生化学の基本的に異なるところである。DNA と RNA はアミノ酸を入れるとタンパク質が出てくるとい

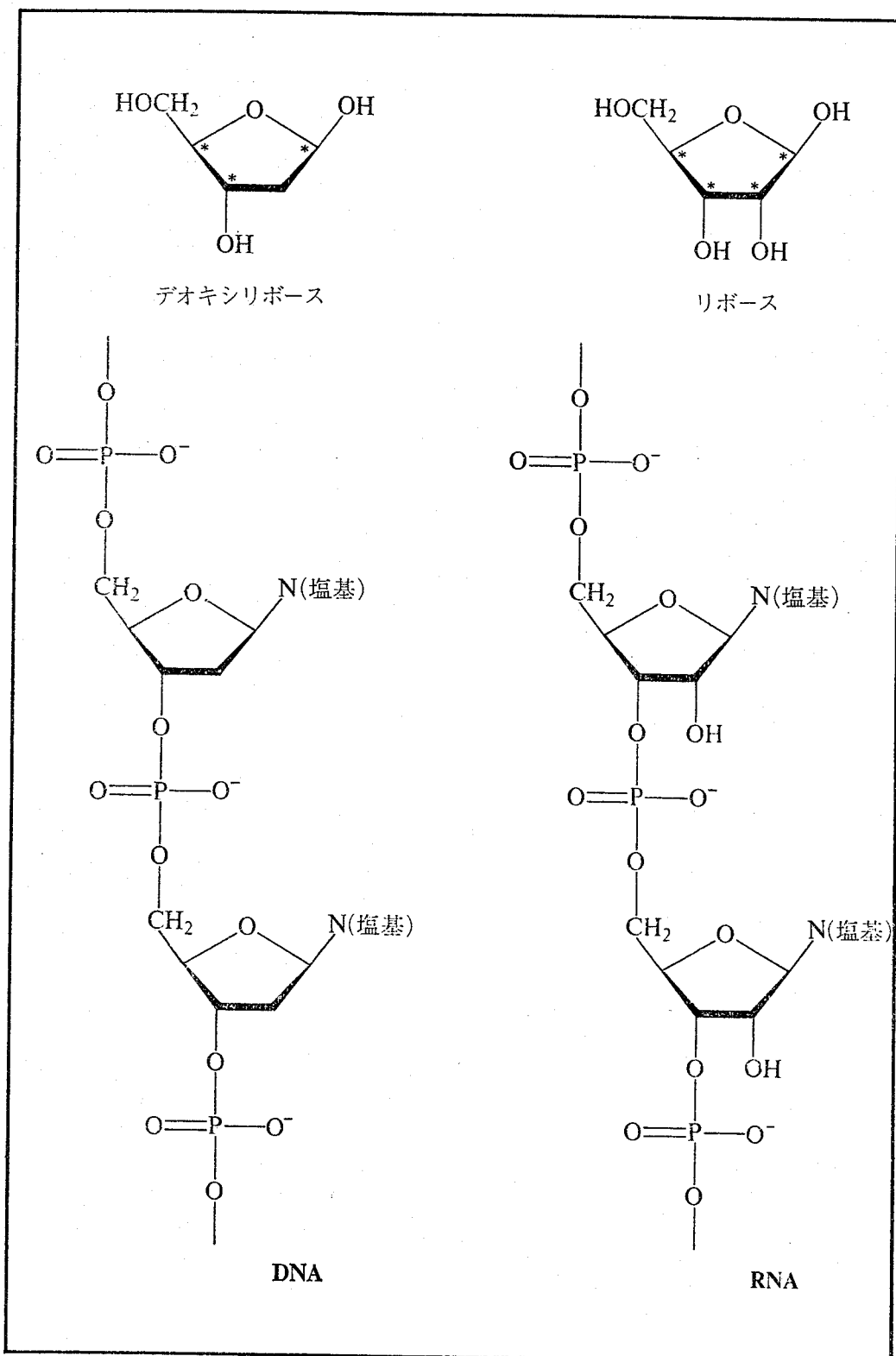


図104 D-デオキシリボースとD-リボースの構造式。この二つの糖は核酸に含まれている(不斉炭素原子は星印で示す)。下には二種の核酸DNAとRNAの鎖の構造式を陰イオン型で示す。これらは一リン酸—糖—リン酸—糖—とリン酸と糖が交互に配列した共重合体であると考えられる。各糖残基に結合しているアミン塩基はそれぞれNで示した位置を占める。

うような魔法の箱ではなく、ある構造と機能をもった非常に精密な化合物である。この箱は魔法ではなく、その中をみることもできるわけであるから、あらゆる努力を払わなければならない。新しい知識を得ようとする場合の常であるが、長く、また多くは退屈な実験的、分析的研究を行わなければならない。DNA は非常に大きな分子量をもった高分子であり、リン酸残基、糖——デオキシリボース——、4種類の有機窒素塩基を1:1:1のモル比で含んでいることを知るのにも多くの年月を要した。基本的な構造はリン酸—糖—リン酸—糖—……とリン酸と糖が交互に配列した共重合体であり、それぞれの糖残基に塩基が結合したものである(図104)。

この構造の最も興味あるところは塩基の特有の性質と配列である。まず、4種類の塩基は化学的に相異なる二つの型、すなわちピリミジンとプリンに分けることができる。シトシンとチミン(CとTと略す)はピリミジンに、アデニンとグアニン(AとGと略す)はプリンに属する。シトシンとアデニンの特徴はある位置にアミノ基が存在することであり、チミンとグアニンは同じ位置にカルボニル基がある。これらのデータに基づけば、CとG

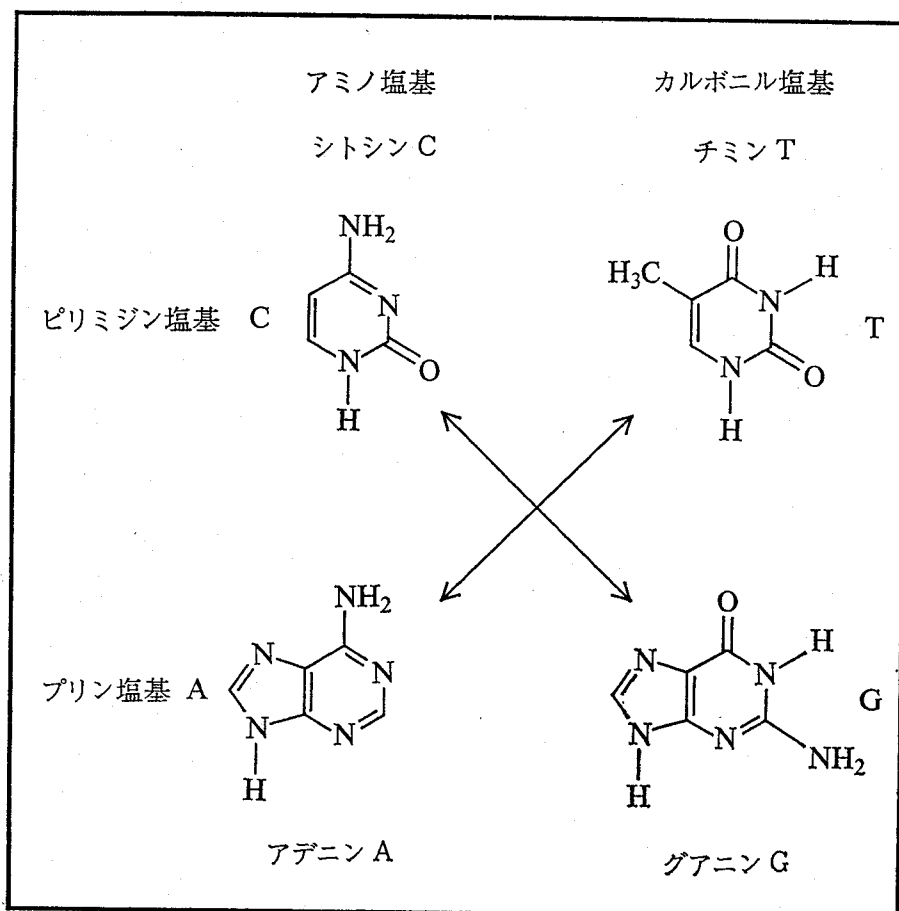


図105 DNAの4種の塩基。矢印は相補的な塩基対を示す。この関係は定量分析とその構造の正確な研究に基づいたものであり、重要な物理的意義を有している。

の間、およびTとAの間にある対応関係を見出すことができる。各組合せにおいて1つはピリミジン環、他はプリン環系であり、1つはアミノ基、他はカルボニル基をもっている(図105)。定量分析の結果は、こうした観察にはるかに大きな意義を与えてくれる。あらゆる生物のDNAにおいて、相補的なシトシンとグアニン、チミンとアデニンは等量存在している。

この知識と、らせんの存在を示唆するいくつかの結晶学的証拠から出発して、James D. Watson と Francis C. Crick は1953年、有名なDNAの二重らせんモデルを提出した。続いてこれは Maurice H.F. Wilkins のX線による研究により確認された(これら三人の科学者は1962年に Nobel 医学賞を受けた)。次に、このモデルはどのようなものであるか、またこれがDNAが情報を貯え、伝達する能力をいかに驚くほど単純に説明してくれるかを少し詳しくみることにしよう。

CとGの間、およびTとAの間の定性的、定量的な対応関係はすでに指摘してあるが、

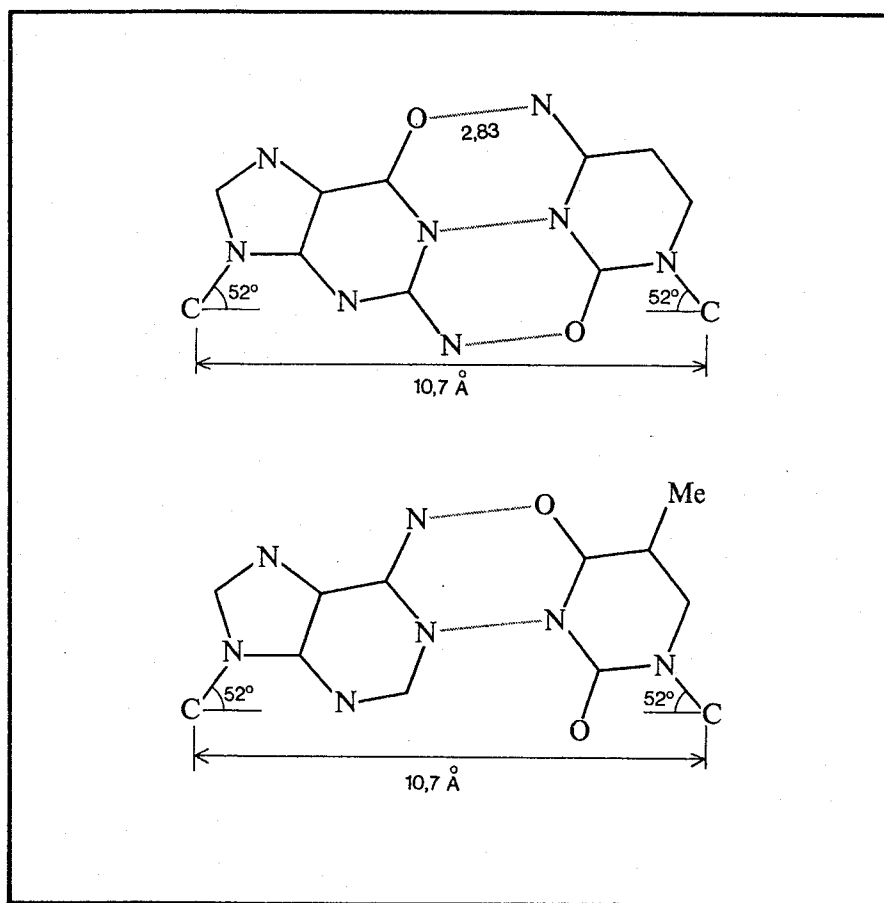


図106 塩基の相補的な性質はらせん鎖が対をなしており、塩基対 G-C, A-T が水素結合により結合していると仮定することにより説明することができる。このように結合した2対の塩基は同じ空間を占め、それぞれが所属する2本のらせん鎖の配置を変えることなく相互に交換することができる。

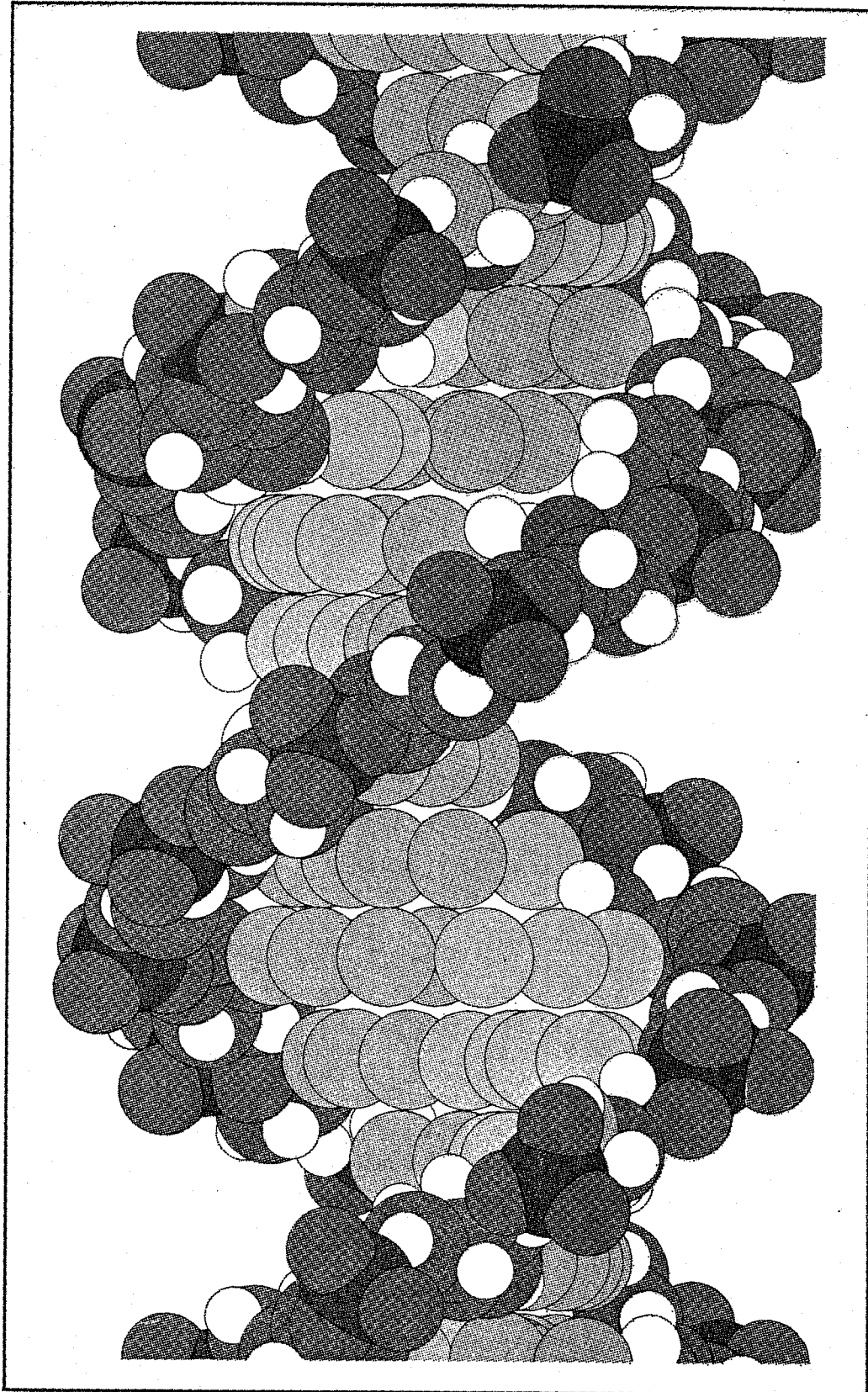


図107 結晶解析を用いて決定された DNA の二重らせん.

各組の構成成分の間の相互作用について調べてみると、“対応関係”ということばにもっと正確な意義をもたせることができる。各塩基の酸素原子と窒素原子は、それに相補的な塩基と分子間の水素結合を形成するのに特に適しているのである。CとGの間には三つ、TとAの間には二つの水素架橋ができる。通常の原子間距離と原子価角を用いてこの二対のモデルを組み立ててみると、驚くべき結果が得られる。この二対は正確に同じディメンションをもっており、相互に完全に交換可能である(図106)。従って、この二つの異なる組合せに結合している糖は、距離と相対的な配置の点で、等価の位置を占めていることになる。ちょうどはしごの2本の柱が横木で連結されているように、2本のポリマーの鎖が塩基間の水素結合により硬く連結されていると考えてもよい。2-デオキシリボース(厳密には、これはフランに由来する5員環として存在するので2-デオキシリボフラノースである)のような非対称性の糖が存在すると、ポリマー鎖は時計まわりのらせん状配置をとらされる。これは両方の鎖についていえることであるから、2本のポリマー鎖は仮空の柱のまわりに巻きついたらせん階段であると言うことができる(図107)。

結晶学的研究により、このモデルの妥当性は十分に確かめられ、また他に多くの新しい事実がわかってきた。正確な形態によると、DNAは完全に一回転すると0.34 nmの高さになり、各々9~11段あり、鎖の軸に対して傾斜していることが多い。さらに、これは非常に重要なことであるが、化学的に単離されたDNA、従って、“死んだ”DNAは“生きている”DNA(細胞から分離されたという意味で)、すなわち、生きた細胞内に存在するDNAと同じ構造をしていることが証明されている。

DNAの複製とタンパク質合成のコード

WatsonとCrickのモデルから、DNAの2本の鎖が互いに相補的なものであることは明らかである。鎖の塩基配列を仮定すると(例えば、…ATGCACTG…),もう1本の鎖はそれに相補的な配列をとる(…TACGTGAC…)。この2本の鎖は互いに鑄型の関係にあると考えることができる。あるいは、写真の用語を用いれば、ネガとポジの関係にある。DNAの化学的および構造上の特徴により、その生物学的性質のいくつかを簡単に説明することができる。

第一に、DNAは細胞内で自己再生を行なうことのできる分子である。この再生の特徴はそれが非常に正確に行なわれるということである。誤りがおこると、それはDNA分子

に貯えられている遺伝情報を変化させうるので、予想もつかないような結果をもたらす(実際に、ある種の遺伝上の突然変異はこのタイプの化学変化から生ずるものと思われる)。2本の鎖の間の相補性はこの再生についての簡単で合理的な説明を与えてくれる。複製 duplication, replication の場合には、水素結合を開裂する特有の酵素の作用で、二重らせん鎖はポジとネガの2本の分枝に分離する。両方の分枝ともに反応する。写真の密着焼付けと同じような方法で、これらの分枝はそれぞれ、正確に相補的な鎖を自己の上に再生する。これは鋳型の鎖と水素結合により連結され、再び巻きあって二重らせんになる。従って、反応の終わりには1対の二重らせんから2対の二重らせんが得られることになり、続いて、4対、8対、…となっていく(図108)。A-TおよびC-G関係の特異性が非常に高いので、非常に多くの複製がなされた後でも、構造上の突然変異はおこらないようになっている。

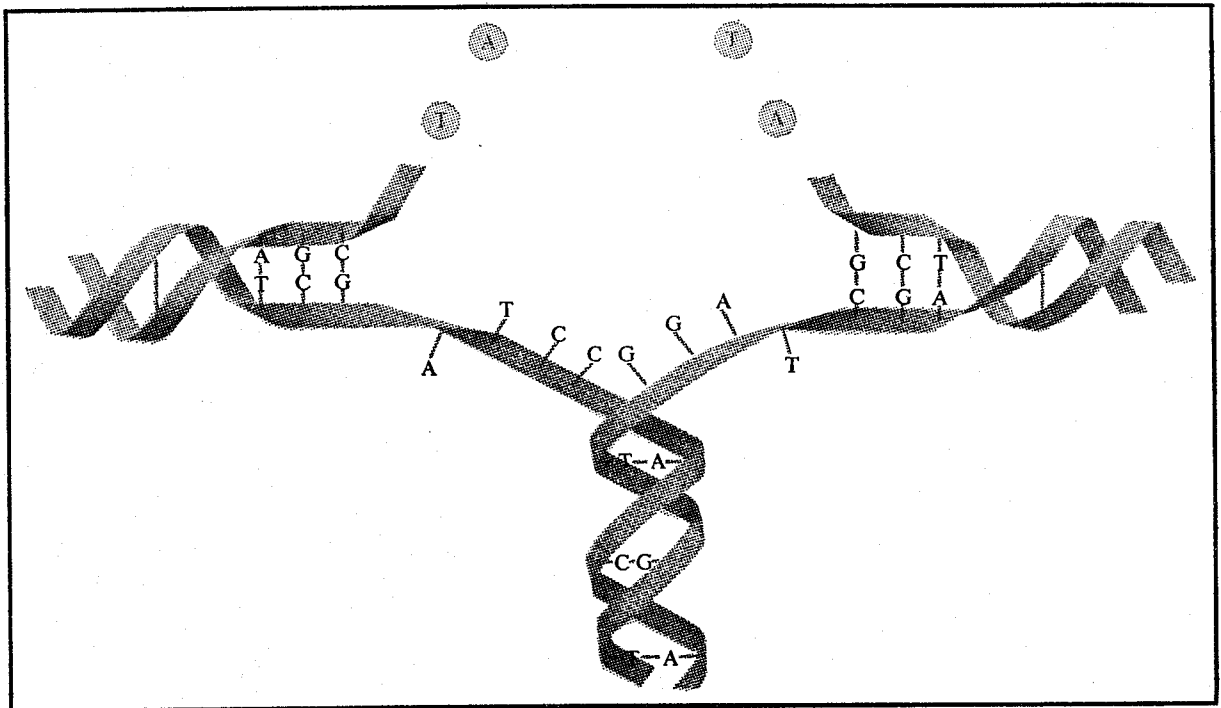


図108 DNA複製の模式図。二重らせんは開裂し、はじめの鎖と同一の相補的な鎖がそれぞれを基質として再生される。

複製のメカニズムを説明した——あるいは少なくとも、複製メカニズムに対する非常に可能性の高い合理的な仮説を示したので、問題を塩基配列の意義およびDNAの遺伝情報とその利用の方へ移すことにしよう。DNAはタンパク質合成を制御する指令を貯えており、それはA, T, C, Gというアルファベット4文字でコードされている。問題は合成を制御していることばを見いだすことであるが、それはアミノ酸の数と同じく、少なくとも

20はなければならぬことを考慮に入れる必要がある。簡単な計算で、2文字のことば (AG, CA, CG など) ではこの目的には不十分であることがわかる。このようなことばは16しかないからである (4×4)。従って、少くとも三文字のことばが必要であるが、3文字では必要以上の“ことば”ができてしまう ($4 \times 4 \times 4 = 64$)。ある程度の冗長度、すなわち、いくつかのことばが同じ意義をもつ (化学的には1つまたはそれ以上の3種の塩基の組合せが同一のアミノ酸と関係をもつ) という可能性として確かにありえないわけではない。さらに、これらのことばが一次構造のみならず、二次構造や三次構造にも関与しているとすれば、これは異なる意義をもつことになるかもしれない。タンパク質合成のコードが三文字のことば (すなわち3種の塩基) からなるという仮説は、突然変異をひきおこし、ついで、対応する塩基配列を化学的に決定するという一連の実験により確証されてきた。この研究は10年ほど前に Nirenberg により始められ、最近、Gobind Khorana によるすぐれた合成の研究をもって終了した (最近、この二人に Nobel 医学賞が授与された)。

しかしながら、ここで、DNA をタンパク質と結びつけているもう一つの要素を導入する必要がある。それは RNA である。生物では DNA は細胞核の内にもみ存在し、一方、タンパク質合成は主として核外の細胞質で行なわれるものであるから、このような中間体を仮定する必要が生まれるのである。リボ核酸は核にも細胞質にも存在し、DNA と同様に一糖リン酸—糖—リン酸—というように、リン酸と糖が交互に配列した共重合体であるが、糖残基としてはデオキシリボースに代わってリボース (これはもう1つ水酸基をもっている) が入っている。DNA と同様に RNA の場合にも、4種類の塩基は二つの組合せの中では互いに相補的であるが、この組合せはシトシン—グアニン (C-G) およびウラシル—アデニン (U-A) であり、DNA の場合のようにチミン—アデニン (T-A) ではない (さらに、この他の塩基も存在する)。ウラシルとチミンの相異はごく小さく (ウラシルはメチル基を欠いている)、二重らせん構造を変化させることはない。RNA 分子の立体配座は DNA の結晶形の一つに非常によく似ているようである。

さらに正確には、少なくとも三つのタイプの RNA、すなわち、メッセンジャー RNA、リボソーム RNA、可溶またはトランスファー RNA について述べなければならない。メッセンジャー RNA は先に DNA の複製のところで述べた反応によって DNA のネガコピーとして生成され、DNA の“メッセージ”を、新しいことばに翻訳してから (ACGTではなくACGU) 細胞核外に運ぶものである。リボソーム RNA はリボソームに強く結合し

ていて、タンパク合成を行なっている。トランスファー RNA は最小の分子量をもち、相異なるアミノ酸と結合して、受け取った指令に従ってそのアミノ酸を配置することができる。

核酸およびタンパク質合成に関する研究はこの20年間に著しい進歩をとげ、遂に、前もって決められたコードをもつ DNA 分子を合成できるまでにいたった。しかしながら、生命の基本的過程を生化学的に理解するという点では、われわれはまだ初期段階にある。われわれは明らかな化学的意義を有するコードが存在することを知っている。また、そのコードの解読の仕方も知っている。しかし、相異なる分子の詳細な構造について、あるいは、こうした機構の効果的な機能性の詳細についてはほとんど知らないのである。

高分子生化学がそのいろいろの面で現代の生命科学の研究者にとって、最も魅力的な研究分野であることは疑いない。

表Ⅵ タンパク質合成のコード*

UUU	PHE	CUU	LEU	AUU	ILEU	GUU	VAL
UUC	PHE	CUC	LEU	AUC	ILEU	GUC	VAL
UUA	LEU	CUA	LEU	AUA	ILEU	GUA	VAL
UUG	LEU	CUG	LEU	AUG*	MET	GUG*	VAL
UCU	SER	CCU	PRO	ACU	THR	GPU	ALA
UCC	SER	CCC	PRO	ACC	THR	GCC	ALA
UCA	SER	CCA	PRO	ACA	THR	GCA	ALA
UCG	SER	CCG	PRO	ACG	THR	GCG	ALA
UAU	TYR	CAU	HIS	AAU	ASN	GAU	ASP
UAC	TYR	CAC	HIS	AAC	ASN	GAC	ASP
UAA	C. T.	CAA	GLN	AAA	LYS	GAA	GLU
UAG	C. T.	CAG	GLN	AAG	LYS	GAG	GLU
UGU	CYS	CGU	ARG	AGU	SER	GGU	GLY
UGC	CYS	CGC	ARG	AGC	SER	GGC	GLY
UGA	?	CGA	ARG	AGA	ARG	GGA	GLY
UGG	TRY	CGG	ARG	AGG	ARG	GGG	GLY

* 3種の塩基の組合せのそれぞれに決まったアミノ酸が対応している。現在の時点では1つの組合せの意義だけがまだわからない。C.T.は鎖の終末(chain termination)を表わす。星印をつけた2つの組合せはまた鎖のはじまりを示す。

第8章 化合物の構造と挙動

ある化合物の性質や挙動を予言することが可能であるということは、化学を“工学”化して現実的なものとする。すなわち、自動車やビルをデザインするのと同じようにして化合物を“デザイン”するという道に向かったの第一歩である。あらかじめ決められた性質をもつ分子の合成を語ることができる日も、おそらくそう遠くはあるまい。現在でも多くの簡単な例においてはこれが可能であるが、必ずしも第一原理の論理的な応用によっているわけではない。薬理学や物質の物理的性質に関する領域でのわれわれの知識の多くは、以前に決められた法則の応用によるよりも、むしろ物質を調べてその相異なる挙動を系統的に比較することにより得られたものである。今日、あらゆる種類の化合物について、その性質と構造の間に多くの相関関係が知られている。しかし、その知識はほとんどつねに、特定領域に限られたものであって、一般的な妥当性がない。諸現象をより深く理解するために必要とされる努力は限りないものであり、先の章で立体配座解析、化学反応性、天然高分子、合成高分子について述べてきたことの多くはこの現代の化学研究の方向に関連がある。

しかし、特に異なる型の挙動を問題にする場合には、いろいろな程度の取り組み方ができる。例えば、機器分析の諸方法により、構造のごくわずかな変化でも証明できる。IRスペクトルやNMRスペクトルは個々の分子の“指紋”になる。ごくわずかしか違わない化合物でも異なる指紋をもつ。うまくいけば、化合物の構造を直接スペクトルから完全に計算することができることもある。しかし、以下のページには複雑な装置を用いなくても認められる巨視的な性質、化学的、物理的挙動のいくつかの面を論じたい。

はじめに、立体化学と物質の性質の関係についてももう少し詳しく述べる必要がある。

一般に、ある現象が立体異性体——すなわち、原子が空間的に相異なる配置をとっているために互いに唯一無二の化合物——の挙動の相異に関連がある場合に、はじめてその現象は立体化学的であると考えられる。しかし、この本では“立体化学的”ということばの意味をかなり拡張してきた。どんな分子でも、きわめて簡単な構造をもったものでも、他の立体異性体が存在してもしなくてもそれとは無関係に、それを構成している原子が空間的にある一定の配置をとっているという意味で、立体化学的事象なのである。従って、広義に解釈すれば、ある化合物の構造とその化学的、物理的性質の間のどんな関係でも立体化学的であるということが出来る。このように述べると、次のような分りきった批判を招く。どんな構造でも原子をとりまく電子のある配置によって決められるものであるから、分子の挙動のあらゆる面を、原子の電気陰性度や結合の分極などのような電子に関する因子からも同様に導き出すことができるはずであると。従って、真に立体化学的な因子を電子的因子（これはまた各タイプの構造に特徴的である）や官能基の効果などから区別すること、あるいは区別しようとする必要がある。

繰り返して言うが、こういう意味で、分子の対称性、こみ具合、形、剛性、移動性などが関与する場合には、他の異性体が存在するしないには無関係に、立体化学的な因子について述べることは確かである。しかし、これは、立体化学的な因子が立体異性体自体、例えば、光学異性体の挙動の相異を決定するうえで特別な意義をもたないという意味ではない。

この章では、今述べたような意味で理解される立体化学的な因子について、いくつかの例を述べようと思う。

分子結晶の融解

融点とは結晶相が無定形相、一般的には液相に変化する温度と定義される。例えば、純粋な氷の融点は大気圧では 0°C である。より正確にいうと、融点は融解のエンタルピー（熱）とこの過程に伴うエントロピーの変化の間の関係により決められる ($T_f = \Delta H_f / \Delta S_f$)。融点の値は多くの因子に依存して決まるものであり、分子内の性質というよりも、むしろ分子間の性質だから、それらすべてを定性的な取扱いで、簡単に説明することはむずかしい。さらに、融解反応に関与するエネルギー値は一般にきわめて小さく、二次的因子の影響を受けやすい（ここでは分子結晶について述べている。分子結晶では分子はその独自性

を保ちつつ、互いにごく弱い力——van der Waals 力——で結合している)。

融解を調べる場合には2つの状態——結晶と液体——を考慮に入れなければならない。一連の同じような化合物の中では、この2つの状態間のエネルギー差が大きいものほど、——一次近似で——融点が高い。非極性化合物(例えば、炭化水素)の結晶格子の安定性はだまかにいって、その分子がおよそ考えられる限りで最もうまく、あななどを残さず、分子構造に強い変形を加えたり、内部の張力を高めたりすることなく、与えられた空間を占有することができるかどうかということに相関がある。これには外面の形が規則的であると都合がいいし、分子のもつ対称性の型により大きく影響される。

融解は相異なる分子間の van der Waals 引力が切れて、分子が分離し、ランダムな配向をとる過程であると考えられる。 van der Waals 力は液体状態でも働いているが、分子間の無秩序のために、全体の力としては固体状態よりも小さくなっている。分子が柔軟で1つ以上の立体配座をとることができる場合には、これらの分子は液体状態で、統計学的法則に従って相異なる立体配座の間に分布する。このようにより大きな無秩序が導入されるために液相のエントロピーは増大し、液相はかたい分子がつくる他の類似の系よりも安定になる(図109)。

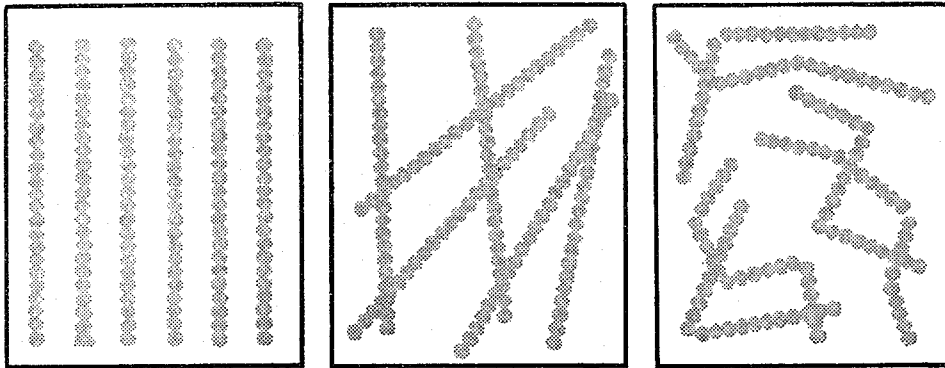
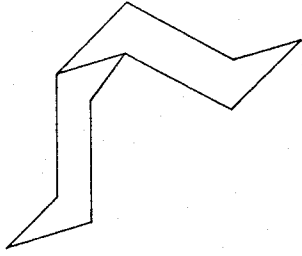
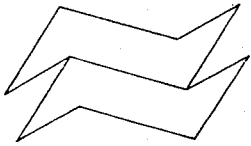
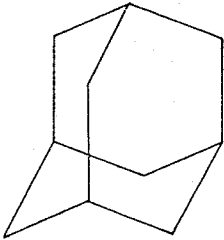
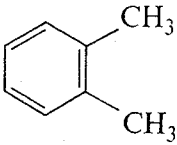
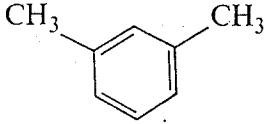
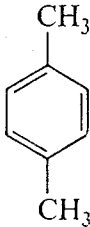


図109 理想的に融解反応がおこる二つの段階。結晶内の分子ははじめは規則的に配置していると考えられるが、これらは分離し、相互の配置を変えるが、まだ真直ぐのままである。最終的にはこれらは統計学的法則に従っているような形態をとる。

分子の対称性と動きやすさ(あるいはかたさ)とは融解の過程を制御している最も重要な二因子である。対称性が非常に高く、かつ、かたい分子は融点が多く高いと限定つきではあるが予言可能である。例として、アダマンタンをあげよう。これは $C_{10}H_{16}$ という化学式をもつ炭化水素で、きわめてかたく、かつ、最高度の対称性(T_d 群)をもっている。

表VII 分子構造と融点の関係

	$C_{10}H_{18}$ <i>cis</i> -デカリン	$-43^{\circ}C$
	$C_{10}H_{18}$ <i>trans</i> -デカリン	$-30^{\circ}C$
	$C_{10}H_{16}$ アダマンタン	$+268^{\circ}C$
	C_8H_{10} <i>ortho</i> -キシレン	$-25^{\circ}C$
	C_8H_{10} <i>meta</i> -キシレン	$-47^{\circ}C$
	C_8H_{10} <i>para</i> -キシレン	$+13^{\circ}C$

融点は約270°Cである。これに比べて、非常に動きやすい構造をもつ *n*-デカン (C₁₀H₂₂) の融点は -30°C であり、非常にかたいが、対称性の劣るナフタレン (C₁₀H₈) の融点は 80°C である (表VII)。

融点は低分子量の化合物を特徴づける場合にもある程度重要なパラメーターである (溶解度も融点と並行する。融点の高い物質は一般に、溶解度があまり高くない)。しかし、高分子化学では融点は特に重要となる。ゴムの弾力性は融点により決められること、良質の繊維を得るためには水の沸点以上の、できるならばふつうの衣類用アイロンの温度以上の高い融点をもつものが必要であることはすでに述べた。この点から、ポリプロピレン (融点 176°C) やナイロン66 (融点 264°C) は、洗うと縮み、たまたまアイロンをかけたかすると溶けてしまうような、他の広く用いられている繊維よりも数多くの利点をもっているわけである。

最近、数年高温に強いポリマーをつくるという研究に大きな努力が払われている。この研究は宇宙競争と NASA の魅力的な研究契約にささえられている。生命にとって宇宙船内、とりわけ、惑星間空間における環境はきわめてきびしいものである。月の表面では昼夜の間の温度変化は約 400°C もあり、また宇宙船が大気圏に再突入する際にもカプセル内の温度はきわめて高温に達する。このために、すぐれた機械的な柔軟性ととも、高い融点、高い分解温度をもつ、新しい物質を見い出すことが必要となった。この点で今までのところ最も有益で広くなされているアプローチは今、上に述べたような考え方から示唆されたものである。高温に強いポリマーの大多数は、環状構造が連結してできた非常に剛性の鎖からなっており、図110に示したもののよう、多重の鎖 (いわゆるはしご状ポリマー) からできている場合もある。

次により立体化学的な例として、融解過程における対掌体化合物やそれらの混合物の挙動を調べてみよう。温度現象自体には非対称 dissymmetry に関する要素は含まれていない (これに対して、温度現象には無秩序の概念があり、鏡像現象の間の統計学的補正の概念が含まれる)。それゆえ、D 光学異性体の融点が L 異性体の融点と異なるものでありうるとは考えられず、対掌体化合物は同一の融点をもつ。D 結晶がこわれて D 液相ができる場合は L 異性体の場合と完全な鏡像関係にある (従って互いに等エネルギーである)。

このことはラセミ化合物、すなわち、D 分子と L 分子を等量ずつ含む化合物の融解の場合には一般に正しくない (図111)。ここで、分子や結晶の形と対称性によって、三つの異

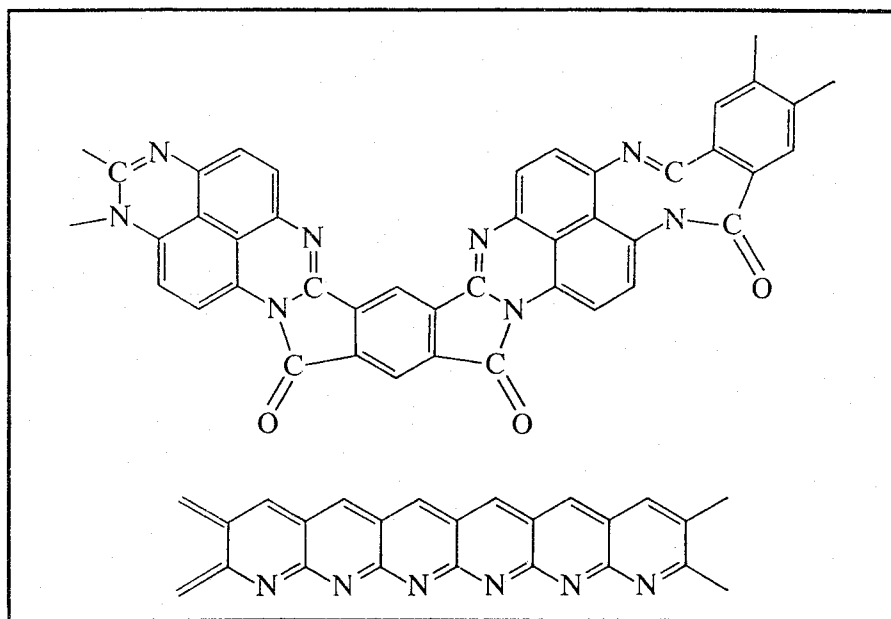


図110 高温に耐えられる二つのポリマー。前者はテトラアミンとテトラカルボン酸の縮重合により得られる。後者は容易に得られるポリアクリロニトリルの環形成と芳香族化により得られる。両者はともにかたい多環式構造をとり、融点は 400°C をはるかにこえている。

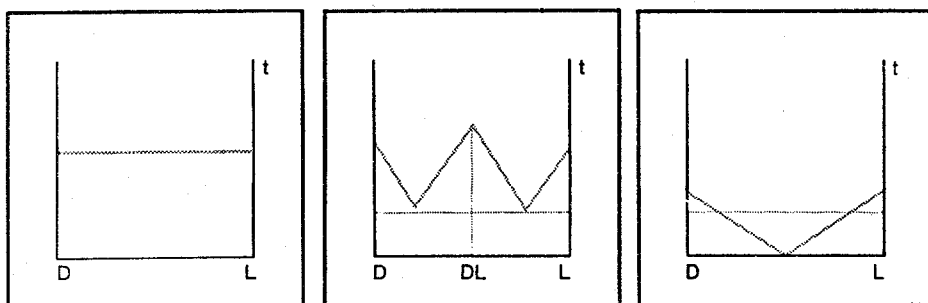


図111 光学異性体の混合物の融解図。左図ではどんな組成にしても融点はほとんど一定である(混晶ができる)。中図ではラセミ体ができ、同数の右旋性分子と左旋性分子からラセミ体の結晶ができる。右図では融点の低い共晶混合物ができる。

なる場合を区別するのが便利である。例えば、DとLが事実上同一の形をしていて、結晶格子の中である分子を他と置き換えることができるということがありうる。この場合にはDとLがどのような比率でも、その混合物は同じ結晶形をもち、その純粋な構成成分の融点と同一、あるいはきわめて近い融点をもっている。これらは混晶 mixed crystal といわれる。これに対して、DとLが互いに著しく異なる形をしている場合には、D-L凝集体がD-D(またはL-L)凝集体よりも、安定である場合と不安定である場合とを別々に調べる必要がある。前者の場合には、DとLが同一の結晶内に同時に存在するためには結晶学的に鏡映型対称要素、すなわち、対称心、または対称面が存在しなければならない(同じ化

学記号をもつ2つの分子が互いに回転軸または並進軸によってのみ関係づけられる)。対称要素の組合せが異なるということは空間群が異なることを、従って、結晶型が異なることを意味する。こうして等量のD分子とL分子とからなる凝集体が純粋な光学異性体とは異なる形で結晶化し、(高いことも低いこともある)融点をもつ理由が理解できる。換言すれば、ラセミ体(D分子とL分子両者からなる結晶)はDDやLLとは異なる特別なジアステレオ異性体であるといえる。

他方、仮定上のDL結晶がDD結晶とLL結晶の混合物よりも不安定である場合には、ラセミ体はできず、代わって、融点はより低く、両対掌体の細かい結晶からなる共晶相 eutectic phase ができる。そのすべての結晶が純粋なDDおよびLL型であるとする、共晶の融点が光学異性体(DDまたはLL)の融点よりも低いのはなぜかという疑問があるかもしれない。この節のはじめから、融解過程においては結晶相と同様に液相を考慮することが必要であると述べてきた。単純なDD結晶の融解はもしも液相が全てD分子ではなくてD分子とL分子の両者を含んでいるとすると、全く異なったものとなる。この場合には立体配置の無秩序のために、液相は前よりもより安定になり(D形とL形の無秩序な混合物のためにエントロピーが増加するからである)、従って、融点が低くなるのである。

薬の作用

ジアステレオ異性体の性質はまた、光学異性体の生物学的および薬理的性質を説明するためにも必要である。この分野は前述の光学活性物質の融点についての議論とはほとんど共通点がないようにみえるかもしれない。しかし融点について述べたことは、ジアステレオ異性は分子内の相互作用に限られるものではなく、分子間の過程でもある役割をはたしているという概念をつかむのに役立った。さらに、結晶状態は非生物の最高度に組織化され、秩序だてられた面にあたるものであり、生物におけるきわめて複雑な系と多くの類似をもつものであることを忘れてはならない。

生物学的現象を理解するための基本的な考え方の一つは次のようなものである。すなわち、大多数の生物は非対称分子からできており、かつ、考えられる二種の光学異性体のうちで一種しか存在しないということである。このことから、多くの生化学反応は立体化学的因子の影響を強くうけること、特に、ある特定の試薬に対して二種の光学異性体が異

なる挙動を示すことがあることが推測できる。この点をはっきりさせるために少したと話をしよう。

両手を同じように使える人ならば、ボールを投げるのに右手でも左手でも少しも困らないだろう。ボールは非対称ではなく、高度の対称性をもち、右手とボールの関係は左手とボールの関係と同じである。しかし、二人の人が向かい合った場合には、ボールを右手で投げるか、左手で投げるかには違いがある。テニスやフェンシングやボクシングの選手が左ききの相手と対戦して苦労しているのを見たことがあるだろう。その選手が直面せねばならぬ状況はいつものものとはちがっているために、攻撃、防衛の作戦は全く変更されることになる。これはジアステレオ異性の一例である。もっよく使われる手と手袋のたとえを用いて定量的な考え方を導入することもできる。手と手袋の関係が特異的であればあるほど、手袋は手にぴったりと合うようになる。それゆえ、例えば右旋性のアスパラギンや右旋性グルコースは甘い、左旋性の異性体は甘くないというような一見逆説的なことも少しも変ではない。人体の構造はきわめて非対称であり、おそらくは分子のレベルで非対称的で、味蕾の末端でもそうであろう。地球上の生物と鏡像関係にある生物の住む仮空の惑星からやってきた、D-アミノ酸とL-糖からできていて、われわれとは対掌体の関係にある人にとっては、左旋性異性体が甘いことになる。

光学異性体間の挙動の差が大きく、また実際的にも利用されているものに薬剤の作用がある。薬理活性物質の多くは1つないしそれ以上の不斉原子をもっている、相異なる立体異性体として存在する。治療上、および工業生産上きわめて大切な問題はどの立体異性体がより大きな活性をもつか、また、その他の異性体は負の作用をもつか、正の作用をもつかを確かめることである。その結果は明らかである。光学異性体の1つがはっきりと負の作用をもつならば、それを薬剤製品から除去することが必要になる。この操作は一般にきわめて困難であり、かつ高価につく。

立体配置が薬理的性質におよぼす影響はよく知られた抗生物質であるクロラムフェニコールの場合に明らかである(図112)。クロラムフェニコールには二つの不斉炭素原子があるので、4つの立体異性体が存在する。これらは2対の光学異性体に分けられ、それぞれエリスロ *erythro*、トレオ *threo* と呼ばれる(これらの名前は2つの不斉炭素原子をもつジアステレオ異性体を区別するために用いられる一般名である)。4つの異性体のうちで、(-)-*threo* は強力な抗細菌剤である。(+) -*erythro* もある程度の静菌作用を示すが、(+)-*threo* と (-)-*erythro* は全く不活性である。これからすぐに2つのことが言える、第

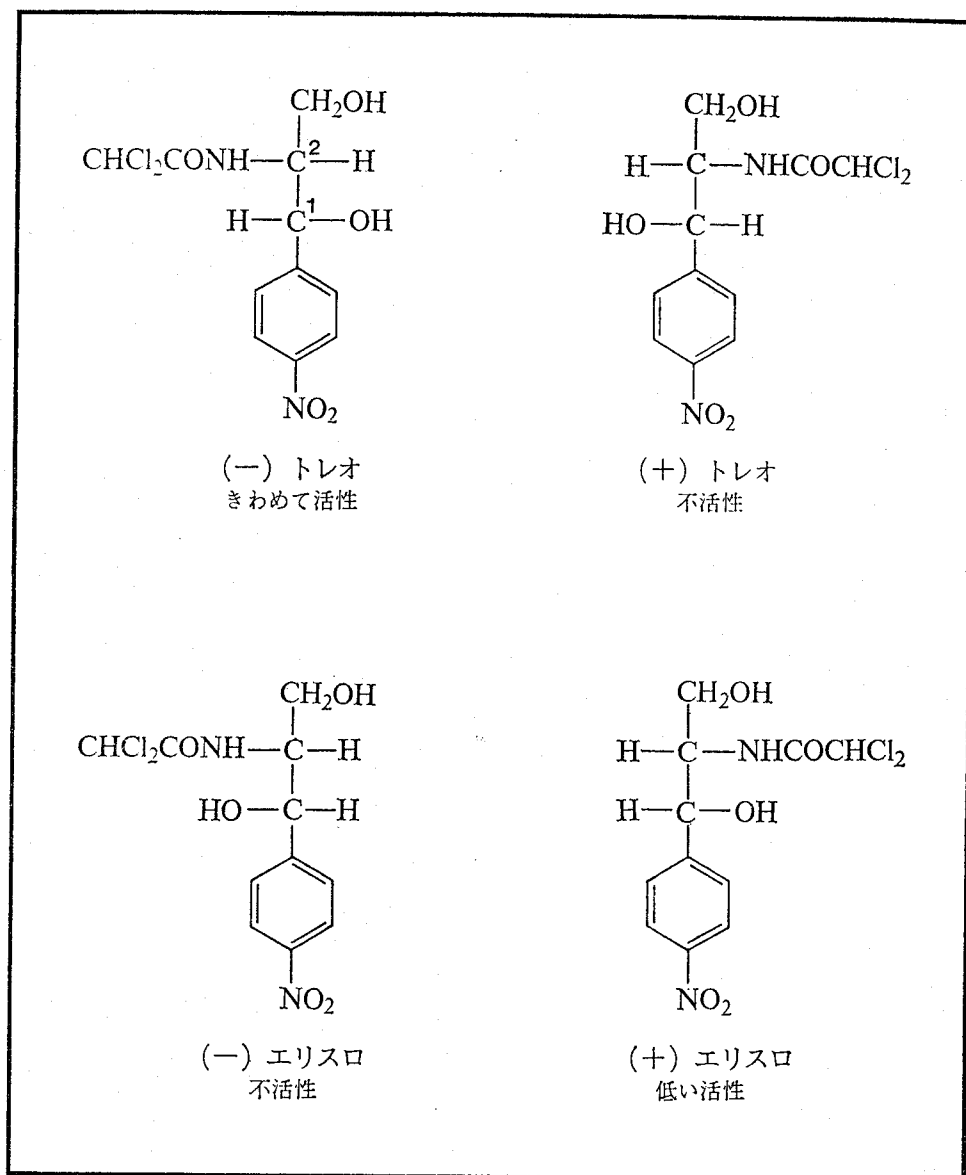


図112 クロラムフェニコールの4つの立体異性体のうちで1つだけが薬理的に高い活性をもっている。もう1つの異性体もはるかに弱い活性をもち、残りの2つの不活性である。活性をもつ2つの異性体は不斉炭素原子1のまわりの立体配置が同じであるが、反対符号の旋光性をもっている。

1は(+)-*threo*-(-)-*threo* および(+)-*erythro*-(-)-*erythro*の光学異性体間の挙動に著しい差のあることである。第2は二種の異なる立体異性体に正の効果がみられることである。構造を調べてみると、(-)-*threo*と(+)-*erythro*は2つの不斉炭素原子のうちで、構造式に数字1で示した炭素原子における立体配置が同じであることがわかる。このことから、この原子のまわりの配置は第2の原子のまわりの配置よりも重要な機能をもっていることが推測できる。原子1の立体配置が反転すると薬理作用は完全になくなる。原子2の配置を反転すると作用は50~100分の1に減るが全く無効にはならない。なおクロラムフ

エニコールの異性体における光学活性の記号は主に原子2の立体配置に基づいて決められている。

光学的立体異性体の薬理学的挙動を説明するものとして3点付着 three points 説がある。これはしばしば批判されるが、非常にうまい説である。3点付着説の基礎となる論拠は2種類の光学異性体分子をある表面に(少なくとも3本の脚のあるテーブルのように)3点でのせると相異なる立体配置ができるということである。不斉炭素原子が1つの場合には3つの接触点をなす置換基 X, Y, Z が一方では時計回りに, 他方では反時計回りに配置することになる。レセプターも同様に非対称であって, 相補的な接触点 X', Y', Z' をもっているという仮説を用いると, 一方の場合には完全な重ね合わせが可能であるが, もう一方の場合には接触は2点でしかおこらない(図113)。実験的にこの仮説を支持するものとして, 多くの薬剤の分子は多官能基性 polyfunctional である事実がある。すなわち, これらの分子にはレセプターの適当な原子, または基と反応ないしは協同作用を行なうような原子または原子群が1つ以上ある。さらに, 三重の相互作用があれば分子と分子はかたく固定されるが, 2点, あるいは1点のみでの接触では振動運動や回転運動がおり,

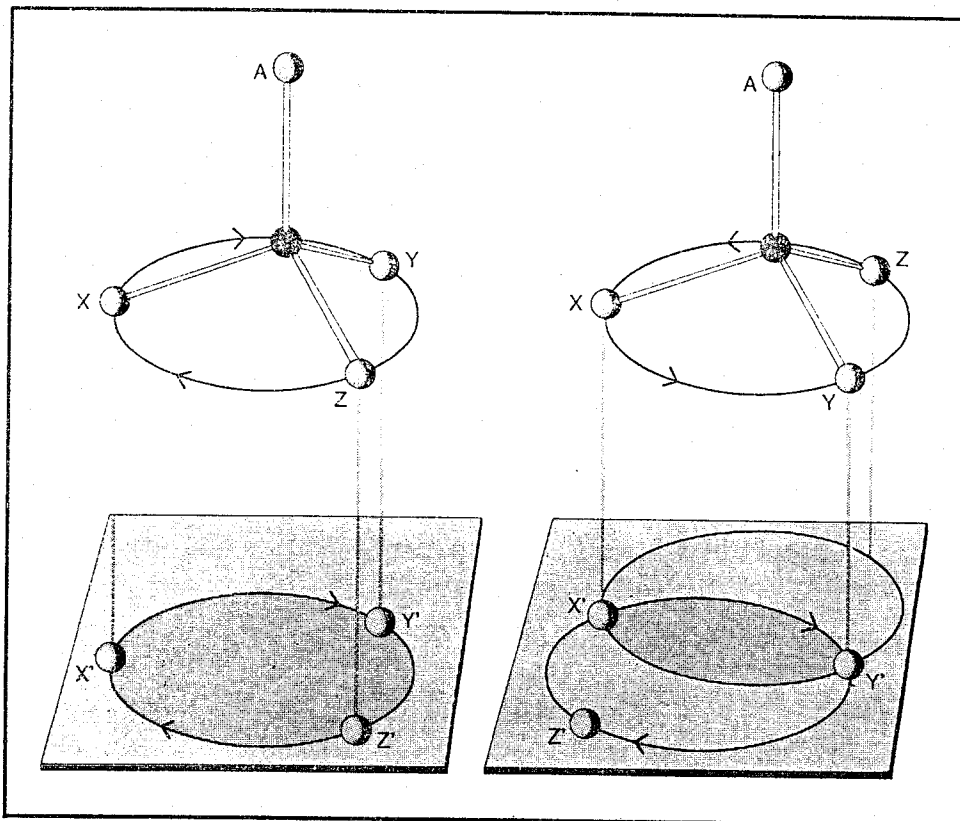


図113 3点付着説によると2つの光学異性体のうちで一方だけが非対称的なレセプターと結合することができる(左図)。もう1つの光学異性体はただか二つの接触点しかもつことができない。

両者の関係の選択性が低くなってしまふ、これは薬剤の作用のモデルとして認めることのできる仮説であるが、ほとんど証拠もなく、これを分子の生化学的、立体化学的挙動一般に通ずる基本的な法則であると考えて、その意義を不当に拡張してしまふと、3点付着説も価値がなくなってしまう。

論理的に、唯一の一般法則は化合物の対称性とそれらの相互関係に基づいている。この関係が同一または対掌体である場合（すなわち、これらがベクトルの意味でのみ異なり、スカラーの意味では同じ場合）には、二つの対称性を結ぶ過程は等エネルギーである。これらが異なっていて、ジアステレオ異性体になる場合には、基底状態と遷移状態のエネルギーが異なるので化学的挙動も異なってくる。これは明らかに純理論的な議論であって、ジアステレオ異性現象が、実際にはどのようにあらわれてくるかについては何もいっていない。対称性についての議論では右手は左手とは異なる仕方で右手用の手袋に合っているというだけである。各指が精確にはまり、指の動きは自由だが、あまり遊びもないことを観察してはじめて、実験的な証明が得られる。このようなレベルでのみ、実証可能な特別の仮説として、3点付着説を主張することができるし、また、非常に有用なものである。

レセプターと薬剤との関係を説明するためのもう一つのきわめて有用なモデルは、鍵と鍵穴のモデルである。薬剤の最大の生物学的作用は薬剤分子がレセプター中心の構造に適合した形をしているときにおこる。今の場合の議論では2点や3点の接触をいっているのではなく、薬剤とそのレセプターが両者の相互作用が最も好都合であるような全体的な配置をいっているわけである。このモデルが本当である（それを否定する正しい理由がない）ならば、また、レセプターと薬剤とは相補的な関係にあるものならば、生物学的な活性中心の構造を研究するための実験手段に利用できる。少しずつ異なった構造をもつ化合物の薬理的性質を系統的に調べていけば、レセプターの構造の本質的な特徴を同定することができよう。この種の研究はモルヒネ系統の一連の天然および合成鎮痛剤の場合に行なわれ、鎮痛作用と分子の形の間から、これらの薬剤に感受性をもつレセプター中心の構造に対してもっともらしい仮説がつくられている。さらに、このような構造上の要素についての知識から、強力な鎮痛作用をもつと思われる新しい分子を示唆することができるようになった。

酵 素 反 応

先の薬剤についての議論の大部分は生化学の他の分野、とりわけ、酵素の作用にも拡張できる。酵素は生物における諸反応の触媒であり、合成化学においてふつうに用いられる触媒よりもはるかに大きな活性をもつことが多い。このことは容易に認められる。実験室や工業では反応条件の選択は全く自由であり、おそい反応でも温度や圧力や試薬の濃度を高くするか、または溶媒を変えることによりはやくすることができる。しかし、生物においては化学反応は一定の限度内で行なわれなければならない。温度は 37°C ないしはそれ以下、水溶液中でpHは事実上固定され、圧力は大気圧、濃度はまず非常に低い、それゆえ、自然はその進化の過程で、生物の化学反応を急速にしかも秩序だてて完結させるために、きわめて効率のいい触媒を開発してきたのも当然である。

酵素反応の基礎にある原理はその酵素の触媒する反応の活性化エネルギーを下げることにあり、反応中心の中間体が複雑であればあるほど、その低下は大きい。活性化エネルギーが低下すると、他の条件が等しければ、反応速度が増加することになる(1 kcal/molのエネルギー低下は室温でおこる反応の速度の5倍の増加に相当する)。分子の複雑さが及ぼす影響は鉄触媒が過酸化水素の分解に及ぼす影響を調べてみればわかる。三価鉄塩を水に溶かして得られる三価鉄イオンを用いる代わりに、鉄の配位化合物(ヘモグロビンのヘムに似たフェロポルフィリン)とタンパク質が結合してできている酵素であるカタラーゼを用いると、活性は数百万倍も増加する。

化学的には酵素はタンパク質分子apcenzymeと補酵素co-enzymeと呼ばれる非タンパク質性分子が結合してできている。酵素反応の中間段階は酵素と補酵素と基質substrate(反応すべき分子)との複合体であると考えられる。反応は実際には補酵素と基質の間でおこるのであるが、酵素が存在すると、基質と弱い結合をつくることにより、遷移状態のエネルギー含量を低下させ、それにより反応の進行が容易になる。

補酵素は核酸のらせん鎖にみられるものと同様に、糖、リン酸基、一つ以上の塩基からなるヌクレオチドnucleotideであることが多い。補酵素は略号で知られている。ATPはアデノシン三リン酸、ADPはアデノシン二リン酸、NADはニコチンアミド-アデニンジヌクレオチド(ニコチンアミドはビタミンPPすなわち抗ペラグラ因子である)を表わす(図114)。補酵素はヌクレオチドの構造をもっていない場合でも、一般に、ビタミン B_1 が

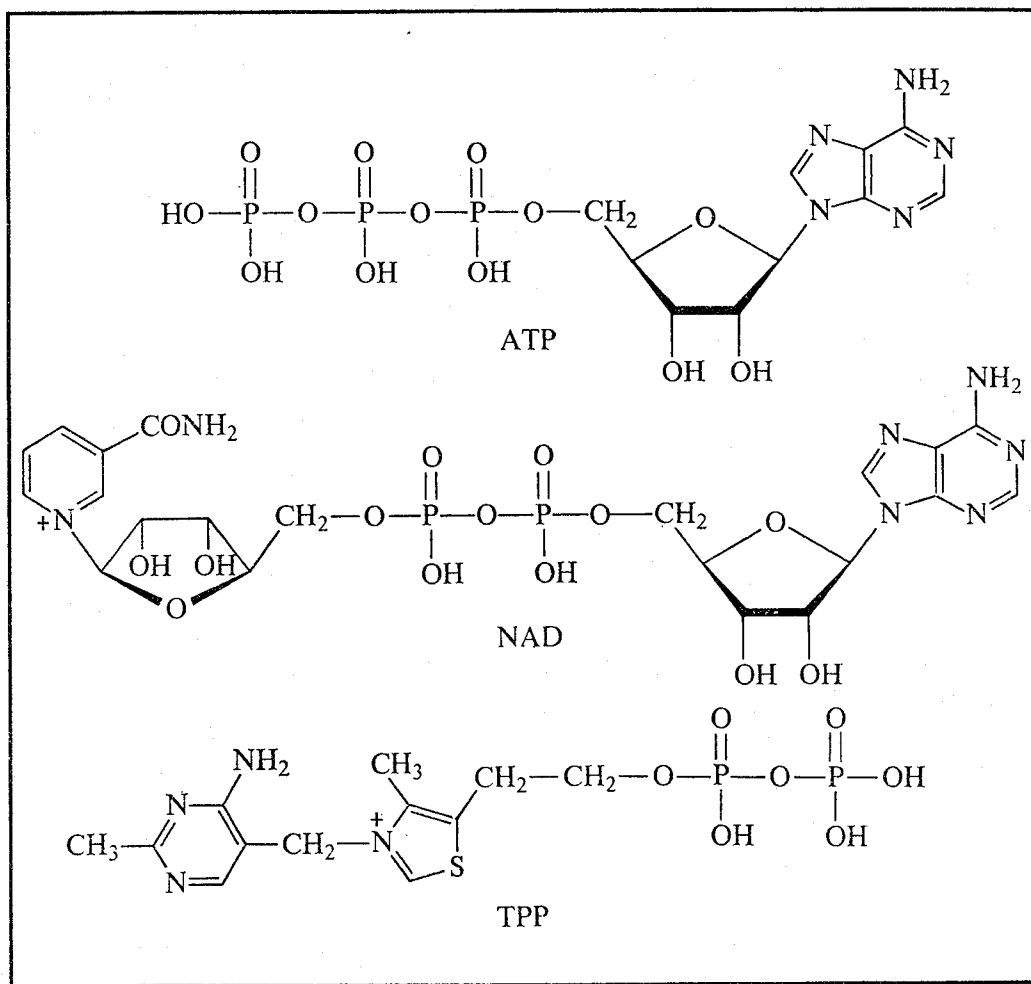


図114 最も重要ないくつかの補酵素の構造式. 上からアデノシン三リン酸 (ATP), ニコチンアミド-アデニンジヌクレオチド (NAD), チアミンピロリン酸 (TPP).

リン酸化された誘導体である TPP (チアミンピロリン酸) の場合のようにリン酸基をもっている。補酵素の構造についての知識から、生化学反応のいくつかの基本的なポイント、例えば、リン、およびそのいくつかの誘導体の重要性、数種のビタミンの役割などを理解することができるようになった。

酵素の研究はまた工業的にも興味がある。食品産業や薬品産業は発酵という酵素的反応をかなり利用している。これらの反応が経済的にきわめて重要であることを知るにはアルコール発酵を考えてみれば十分である。この分野ではそう遠くない将来にさらに大きな進歩が期待されている。人類を悩ましていた問題の一つはタンパク質の欠乏である。他の天然資源（例えば、海の資源）を開拓する以外に、予想される解決策の一つは油とアンモニアと空気からスタートして安いコストで動物飼料用のアミノ酸やタンパク質を酵素的に生産することである。いくつかの過程はすでにパイロットプラントの段階に到達してい

る。こうした合成産物の組成は天然のタンパク質の組成と非常によく似ている。

今日では多くの酵素や補酵素が結晶状態で高純度で得られている。そのおかげで、生物でおこっている反応の多くを *in vitro* すなわち、試験管の中で再現することができる。さらには、多くの反応を非生物的な基質を用いて行なうことができ、このため、酵素作用についての見地が著しく広がった。酵素反応の基本的特徴はその選択性にある。異なる反応（酸化、還元、加水分解、脱炭酸など）に対しては異なる酵素が存在する。基質が化学的によく似ている場合でも、酵素は基質一つ一つを識別することのできる事が多い。例えば、タンパク質の消化の過程を調節している加水分解酵素であるペプシンやキモトリプシンはペプチド鎖の中心に特異的に作用して、ある決まった対のアミノ酸の間のアミド結合を特異的に切断する。

酵素がタンパク質——これは不斉分子である——からできているということも酵素の立体的選択性を説明するものである。すでに述べたように、Pasteur は一方の光学異性体は変化させないで、他方の光学異性体に選択的な酵素反応を行なうことができた。生物が光学的にきわめて高い純度をもつことができるのはこの選択性のためである。生物は D アミノ酸や L 糖を排除するかまたは急速に分解してしまい、そのためこれらは生物の高分子構造を乱すような要素とはならない。他の場合にはこの選択性は光学異性体ではなく、ジアステレオ異性体に関連する。例えば、マルターゼはデンプンの α -グルコシド結合に特異的に作用する酵素であって、セルロースの結合を攻撃しない。他方、エムルシンはセルロースを容易に加水分解するが、デンプンには作用しない。

酵素的な合成の数多くの例の中から、立体化学的レベルでより意義深く、酵素反応のメカニズムを考える上できわめて示唆に富む一例だけを選んで述べよう（図 115）。アルコールデヒドロゲナーゼは補酵素であるニコチンアミド—アデニンジヌクレオチド（これは酸化状態では正確には NAD^+ と表わされる）とエチルアルコールの間の反応を触媒する酵素であり、酵素の還元型 (NADH) とアセトアルデヒドを生成する。この反応を重水 D_2O^* 中に行なうと、還元型の補酵素にもアセトアルデヒドにも重水素は含まれない。この結果は溶媒である水がこの反応には関与していないことを示している。他方、この補酵素と 1

* 重水 D_2O は、通常質量数 1 の水素が質量数 2 の重水素 (deuterium = D) によって置換されたものである。重水の化学的性質は通常の水と実質的には変わらないが、多くの物理的性質とくに分光学的性質は異なる。この相異は、他の重水素を 1 個あるいは、それ以上含む化合物にも多かれ少なかれ認められ、重水素が何個、何処にあるかを確認するのに利用できる。同位体標識法 isotope labelling は、化学構造や反応機構の研究のための方法としては最もすぐれたものである。

位の水素を重水素化したエチルアルコールとをふつうの水中で反応させると、還元型の重水素化された補酵素（これを NADD と書こう）と重水素化されたアセトアルデヒドが得られる。すなわち重水素化された補酵素 NADD は重水素化されていないアセトアルデヒドを還元するのに利用される（これらの反応はすべて容易に可逆的である）。こうして得られるエチルアルコールは重水素化されており、記号(+)で示される光学活性をもつ（水素と重水素の差はわずかであるにもかかわらず、炭素原子の C_{ABHD} というタイプの置換基は実際には非対称であり、この場合のようにうまくいくと、分子の非対称のために測定可能な程度の光学活性を生ずる）。はじめに得られた重水素化されたアセトアルデヒドを重水

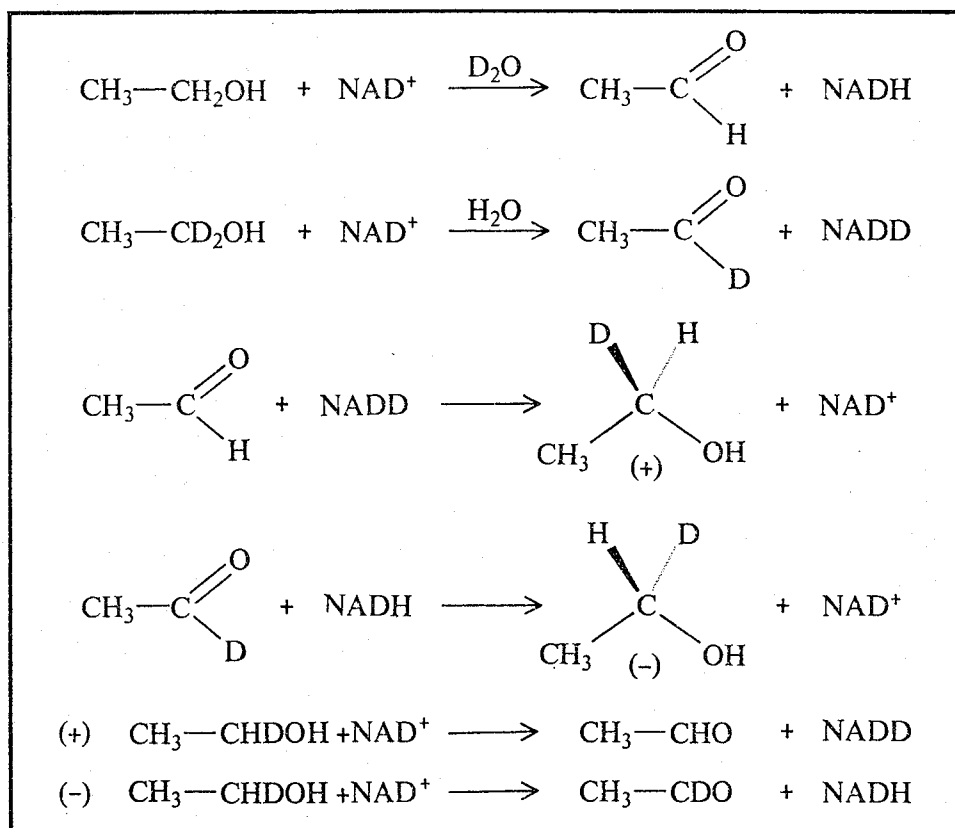


図115 酵素反応の立体化学的な面は Westheimer によりなされたエチルアルコールの酸化還元反応にはっきりと示されている。(1)エチルアルコールを重水中で酸化する：重水素はとりこまれていない。(2)重水素化されたエチルアルコールを酸化する：重水素化されたアルデヒドと重水素化された還元型の補酵素が生成する。(3)重水素化されていないアルデヒドを重水素化された補酵素を用いて還元すると1原子だけ重水素化された(+)アルコールが得られる。(4)重水素化したアルデヒドを重水素化されていない補酵素を用いて還元すると1原子重水素化された(-)アルコールが得られる。(5)(+)の重水素化されたアルコールを酸化すると重水素化されていないアルデヒドが得られる。(6)(-)の重水素化されたアルコールを酸化すると重水素化されたアルデヒドが得られる。この補酵素は完全な立体特異性をもって反応し、つねに同一の位置にある水素（または重水素）原子を移動させたりはずしたりしている。

素化されていない NADH により還元すると、生成するエチルアルコールはまた重水素化されており、光学活性をもつが、今度は負の光学活性をもつことがわかる。この二種の光学的異性体にあたる重水素化されたエチルアルコール(+)と(-)を補酵素 NAD⁺ を用いて脱水素化すると、(+)の異性体からはふつうのアセトアルデヒド、(-)の異性体からは重水素化されたアセトアルデヒドが得られる。

この例外的な立体化学的サイクルは、数年前に F.M. Westheimer により行なわれたもので、表面的には驚くべきものかもしれないが、きわめて厳密な化学的論理の一例といえる。これからどのような結論を引き出すことができるであろうか。同位体を導入する順序を逆転する(はじめに水素、ついで重水素とするか、またはその逆)と、正反対の結果になる。平衡反応ではないので、これはこの反応が熱力学支配ではなく、速度支配をうけていることを示している。この現象は第5章で不斉合成に関連してすでに述べたものと同一であるが、著しい差はこの場合には立体特異性が完全であり、その特異性は試薬にはほとんど無視できるような修飾を加える(水素の代わりに重水素を入れる)ことにより得られたものである。上に述べた実験はエチルアルコールのメチレン基の2つの水素原子は等価ではないこと、また、この酵素—補酵素はこれらをはっきりと識別することができることをきわめて明瞭に示している。2つの水素原子のうちで1つだけが基質から補酵素へ、あるいはその逆の方向へ移される。こうした現象を精確に説明することは専門家にとっても長い間難問であったが、実はきわめて単純なのである。この現象はプロキラリティあるいは潜在的な不斉 potential asymmetry の一例であり、これについてはすでに第5章で述べた。エチルアルコールの2つの水素原子とアセトアルデヒド分子の二面は同じではなく、互いに鏡像関係にある。非対称な酵素—補酵素が2つの可能性のうちから、活性化エネルギーの低い方の反応経路を選んでいるわけである。重水素原子を用いて特定の位置をマークすることにより、反応のメカニズムを変化させることなく、その他の方法ではみることのできない効果を明らかにできたのである。

動きやすい分子 fluxional molecule

先にシクロヘキサンの構造についての議論の中で、いろいろな実験技術を用いて得られる結果は、シャッター速度を等しくしたときのカメラに象徴されるように相異っており、おのおのの特別の研究技術で可能な観察時間により左右されるものであることを述べた。

ある場合には分子を（1次近似で）瞬間的に観察できることもあるが、他の場合には分子が“ぼやけて”見えてしまい、われわれが観察できるのは分子が連続的にとる形の時間平均であることもある。

かたくない non-rigid 分子構造の研究に興味をもたれるようになったのは主に、核磁気共鳴 nuclear magnetic resonance (NMR)の技術が広く用いられるようになったためである。NMR は分光学の一つの型であり、原子核の空間的配置に非常に鋭敏に反応する。上に述べたような時間依存性現象を示すのに適した観察時間をもっているのが特徴である。以前にはこういう現象は完全に無視されていた。いま述べたようなタイプの分子変形 transformation が存在することを示すものは2つある。NMRスペクトルは予想外に単純なものでありスペクトルは温度により変化する。化学反応の速度が温度に依存することはすでにみた通りであるが、これが唯一の温度依存性の分子現象であるわけではない。今の場合には調べている反応の速度は温度とともに変化するのだから、温度が変化すると、観察されるスペクトルは大きく変化する。低い温度では変形はゆっくりとおこるので、“瞬間的な”スペクトルが観察され、またときには（一つ以上の分子種が個々単独に観察するのに十分なくらいの長さの平均寿命をもつような場合）、二つないしそれ以上の分子種のスペクトルの合計が観察されることもある。しかし、温度が高くなるとスペクトルは単純になり、おのおのの原子に関連するスペクトル上のパラメーターは、変形の前と後とで瞬間的にその原子を観察した場合に得られる二つの値の中間の値を示す。

最初と最後の状態が同一であるような分子変形のかなり簡単な一例にシクロヘキサンのいす型—いす型相互変換がある。室温ではこの変換速度は大きく、スペクトルで単一線が観察される。この変換の間に、はじめはエクアトリアル水素はアキシアルに、逆にアキシアル水素はエクアトリアルになる（p70の図37を見よ）。図116には11個の重水素原子と1個の水素原子を含むシクロヘキサン $C_6D_{11}H$ のスペクトルを示す（スペクトルがずっと単純になるためにふつうのシクロヘキサンよりも好んで用いられている）。温度を低くすると、この線はまずはじめに幅が広がりはじめ、ついで、二本の線に分裂する。さらに低い温度にすると、この二本の線は互いにはなれていき、鋭さをます。これらはエクアトリアル水素とアキシアル水素の共鳴振動数に相当し、等しい強度をもち、二つの水素が等しい存在確率をもつという事実と一致する。

このタイプの現象は結合のまわりの回転角の変化によりおこるという意味で立体配座にもとづくこともある。しかし、こうした現象は異なる分子間、または同一の分子内での原

子の交換反応,あるいは原子価角の非常に大きな変形などのような他の原因によってもおこる.この最も顕著な例はブルバレン bullvalene である.

1962年に von Doering は,例外的な性質をもっと思われる仮想の分子構造を発表して科学者の注目を集めた.それは $C_{10}H_{10}$ で表わされる不飽和の多環式炭化水素であり,彼はこれにブルバレンという名前をつけた(図117).翌年この化合物は合成され,予想された通りの特徴を正確に示した.ブルバレンは3回対称軸をもち,4種の水素原子がある.

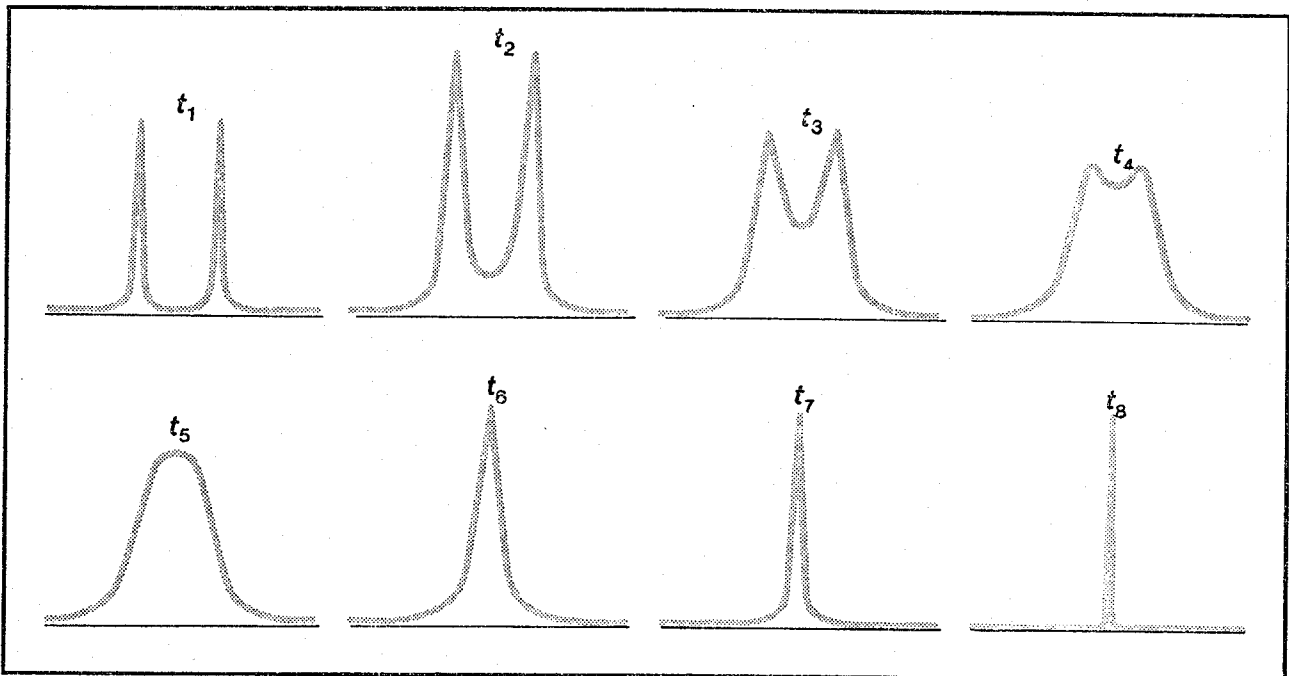


図116 重水素化されたシクロヘキサン $C_6D_{11}H$ の NMR スペクトルの温度変化. 2本の共鳴シグナルが重なる温度を融合温度 coalescence temperature という.

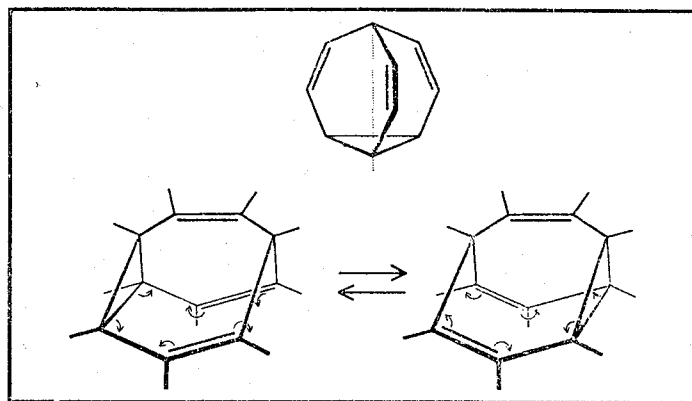


図117 ブルバレンの分子構造式. 矢印で示したように電子が移動する間に(電子1個がおのおのの矢印に相当する)分子ははじめのものと同一なもう1つの分子に変わる.

すなわち、頂点にある水素原子，不飽和の炭素原子に結合している水素原子が2グループ（各グループは3原子ずつよりなる），およびシクロプロパン環に結合している3つの水素原子である。室温では NMR スペクトルはきわめて複雑である（室温は融合温度に近い）。しかし，高温になるとすべての水素原子が単一のタイプに属するかのように単一線が観測される。

この事実を説明するには，この分子の内部で急速な結合の再配置がおこっていて，シクロプロパン環の σ 結合の一つが切れてその電子が2つの π 結合の形成に関与し，同時に2つの π 結合が切れて，その電子が一つの σ 結合の形成に関与しているということを仮定する必要がある。こうしてはじめのものと異なる新しいシクロプロパン環ができる。従って，水素原子はたえずその電子の環境を変えており，完全な動的等価性を獲得する。さらにこの系をよく調べてみると，ユニークな特徴に気がつく（水素原子も炭素原子もともに）。原子には安定な平衡位置がなくて，分子全体を移動している。ある瞬間には隣接していた炭素原子が，次の瞬間には遠くはなれてしまう。これは図118に示した反応経路を追ってみればわかる。

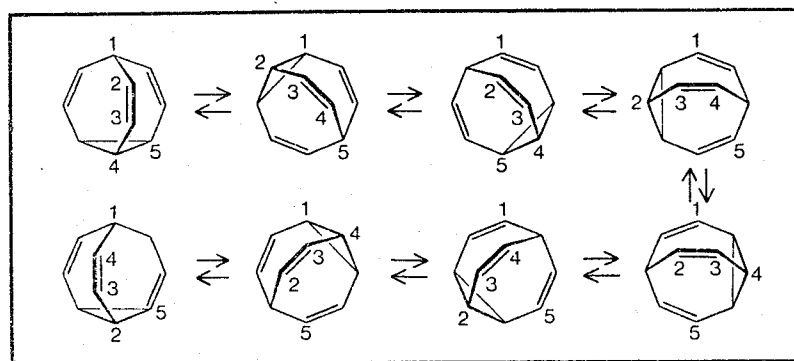


図118 この一連の反応はブルバレンの炭素原子が時間的に同じ位置を保つことができないことを示している。1, 2, 3, 4, 5の順序が数ステップの後には1, 4, 3, 2, 5に変わっている。

ブルバレンの挙動とベンゼンの挙動（第2章参照）は表面的には似ているが，実際には何の関係もない。ベンゼンでは環全体にわたって均一に電子の非局在化現象がおこっており，従って“瞬間的な”構造の対称性は六方性である (D_{6h} 群)。ベンゼンの構造式を二重結合を交互の位置にして二通りの方法で書くのは全く人為的な書き方である (p. 44, 図24を見よ)。ブルバレンでは実際に連続した反応がおこっていて，(比較的)長い時間にわたって原子が等価になっている。さらに，(存在する炭素または水素の)10原子が同時に等価になることは幾何学的な理由から不可能である。実際，対称性により，この10原子は球の表面で等価の位置に配置しなければならないはずであるが，これは不可能である。幾

何学的には球面上で4, 6, 8, 12, 20の各点は等価の位置をとることができるが、10点では不可能なのである。

ブルバレンのような分子は動きやすい fluxional 分子とよばれ、かたくない non-rigid 分子というより大きなグループに属する。この種の挙動を示す分子の例は無機化学や有機金属化学においても知られている。こうした現象はきわめて広汎で、これにより化学結合の本質や多くの反応の経路を深く研究することができる。

視覚の化学的過程

化合物とその性質との関係を簡単に断片的に示してきたが、この章を終えるにあたり、読者がこの瞬間に関与しているある現象について考えるのは適当なことと思われる。読者がこの行を読むことができ、図の文字や数字をみることができるという事実は立体化学的に説明できる。

視覚の現象の基礎はよく知られた化学反応である *cis-trans* 異性化反応であり、本質的に立体化学反応である。

ヒトの目は400 nm~700 nmの間の波長をもつ電磁波を感じ得る。これはラジオ波(波長数百メートル)からX線、波長が0.1 nmよりもはるかに短いγ線にわたる電磁スペクトル全体からみれば、きわめて狭い範囲である。他方、強度に関しては目の感度の範囲はきわめてひろい。かろうじて見ることのできる星の光の強度と、日中の太陽光の強度の比は1:10億にもなる。このように大きな適応性は二種の異なるタイプの光感受性の要素、錐体 cone (強い光に対して)と桿体 rod (弱い光に対して)を用いることによって得られる。桿体は非常に数が多く、感受性も高く、活性因子としてロドプシン rodopsin とよばれる物質をもっている。光が目にあたると、ロドプシンは化学反応により色を変え、ついでゆっくりと再生する。このために、夜間に閃光をみることは危険である。目が再び暗所視、すなわち、弱い光での視覚に慣れるために、きわめて長期間の適応を必要とするからである。

ロドプシンはタンパク質スコトプシン scotopsin と補欠分子族レチニン retinene からできている。レチニンはビタミンA(図119)ときわめてよく似た構造をした不飽和度の高いアルデヒドである。きわめて不飽和度の高い構造(5つのC=C二重結合と1つのC=O結合をもつ)のためにレチニンは光刺激により容易に励起される。分子を光化学的に励起

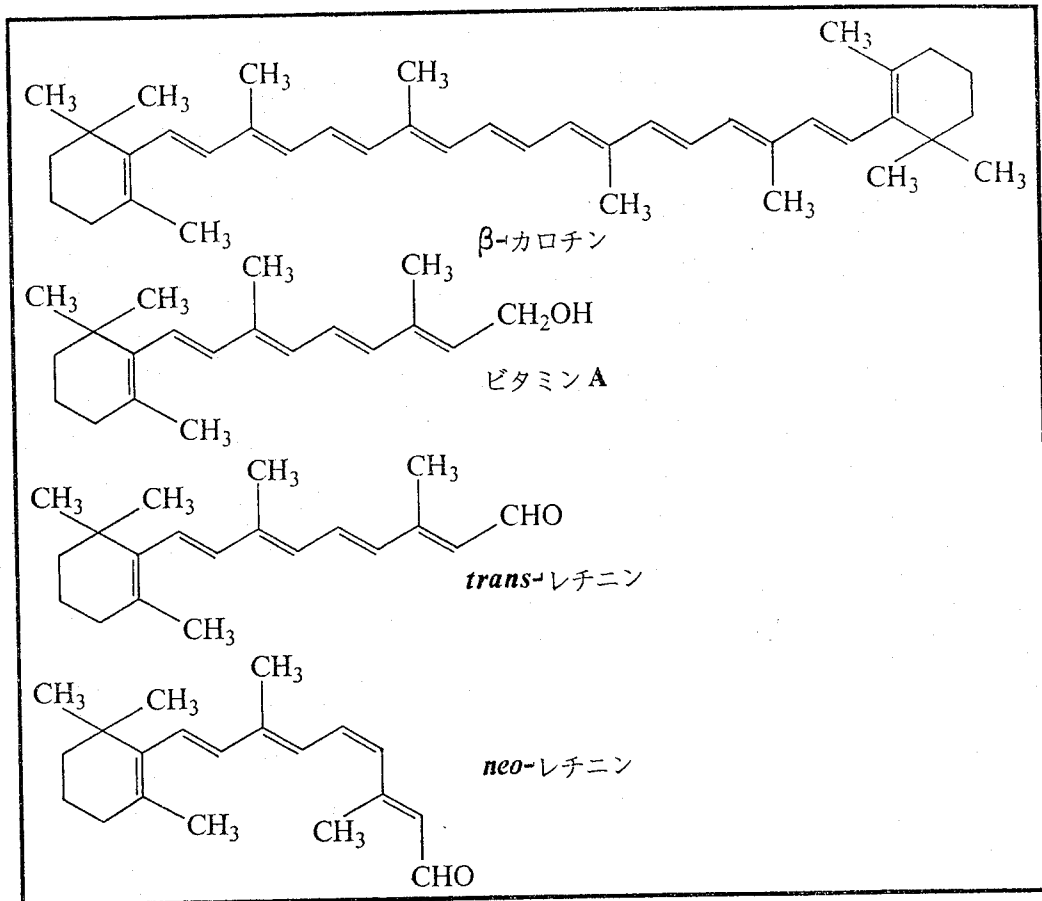


図119 視覚の化学に関連のある化合物の構造式。上から β-カロチン，ビタミンA，*trans*-レチニン，*neo*-レチニン，*trans*-と *neo*-レチニンは，*cis-trans*タイプの立体異性体である。これらの分子は高度に不飽和であるために，400 nm～700 nm の間の波長をもつ電磁波に感受性をもっている。

するのに要するエネルギーは二重結合の数がふえるにつれて減少すること，また，輻射エネルギーはその波長と逆比例することを思い出そう。それゆえレチニンの化学構造はスペクトルの可視領域の位置を厳密に規定しているわけである。もっと共役系の短い化合物の場合には，それが活性であって，他の条件（レンズの透明度など）を無視するならば，可視帯はいわゆる紫外部の方にずれる。逆に，もっと長い不飽和系をもつ化合物であれば，可視帯は赤外部の方にずれる。

レチニンの数多くの幾何学的立体異性体のうちで，*trans-cis-trans-trans*である *neo*-レチニンだけがスコトプシンと結合して赤色の光感受性色素を形成することができる，光により励起されると，*neo*-レチニンは変形して黄色の全 *trans* の異性体になり，同時にタンパク質からはなれる。脳に到達する神経インパルスはおそらくこの段階で生ずるものと思われる。レチニンはついで酵素の作用で *neo*-レチニンに変化し，次にこれがスコトプシンと再結合してこのサイクルが完結する（図120）。視覚の化学的過程の説明は主にアメリカ

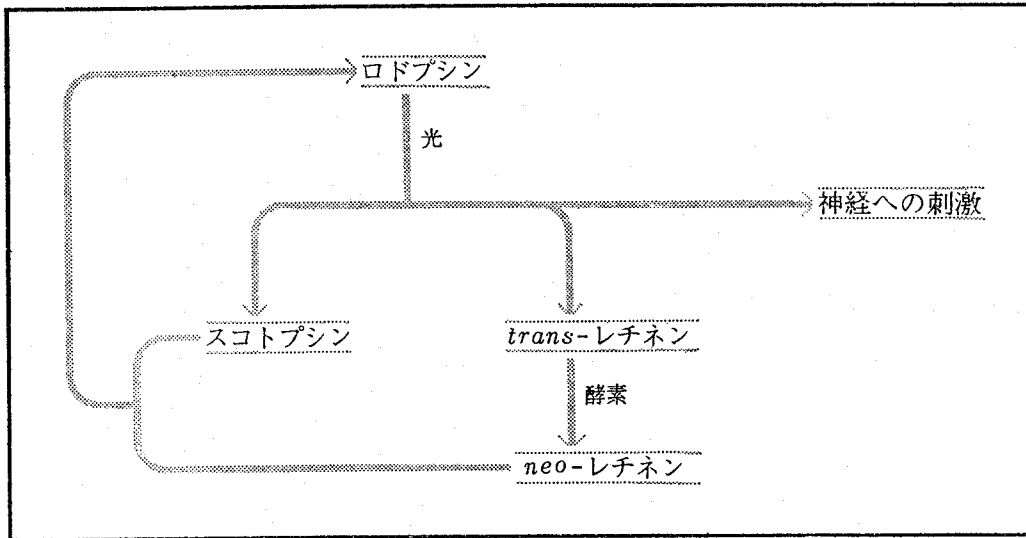


図120 光が作用するとロドプシンはタンパク質 (スコトプシン) と *trans*-レチニンに分かれる。同時に目の背側にある神経が刺激される。 *trans*-レチニンは *neo*-レチニンに変わり、 *neo*-レチニンはタンパク質スコトプシンと結合してロドプシンを生成する。ロドプシンの再生はきわめてゆっくりとおこる。このため、夜間に強い光をみるとまぶしい。

の生物学者 George Wald による。彼は1967年に Nobel 医学賞を与えられた。

同様のメカニズムは明所視の場合にも見出されている。これは錐体によりおこる。感度が桿体よりも低いために可視スペクトルは広くなり、形や色を識別する能力が大きくなっている。感覚要素の形態が異なっていることに加えて、こうした性質はまた、レチニンに結合しているタンパク質の構造が異なることによっても左右される。

ビタミンAは視覚の疾患の治療に補助的な効果があり、また暗所視に必要なことはよく知られている。ビタミンAとレチニンは化学的にきわめて密接な関係にある。前節で述べたような酸化—還元、アルコール—アルデヒドの関係であり、ともに補酵素 NAD により調節されている。ビタミンAは多くの野菜に含まれている黄色の物質であるカロチノイドと密接な関係にあることが知られている。植物もまたある意味では視覚の基本的な形態である向光性、すなわち、光刺激に従って向きをかえる能力をもっているといえる。ある種の花は夜明けの光で開き、日没に再びつぼむ、ヒマワリの花は太陽の動きを追って回転する。これらの運動はカロチンの光感受性によるものであり、レチニンの場合におこっているものと同様の過程である。ヒマワリの反応は、たとえばワシの反応に比べれば精密さ、精密さではるかに劣るのは確かであるが、同様な化学的基礎をもっている。このメカニズムは非常にうまく働いているので、分子レベルでごくわずかな修飾を受けただけで進化の過程に抵抗してきたのである。

第9章 光学活性の起原

『生命は、分子の非対称性なしには、存在しようにも存在し得なかったという仮定の上で話を始めましょう。いったい、生命の介入なしにどのようにして、原始の原形質中に分子の非対称性が生じえるでしょうか!』*

『生物の構成要素となるべく、そのカギを握った分子自体の固有の構造上の必然性の結果として、ラセミ体のうちの一方の光学異性体が選択されることで、光学活性が生じたという論題で話をすすめようと思います』**

『生体の化学物質に共通する光学活性を生じた最初の不斉合成の問題は、一般的に、未だ解決されずにいると信じられている、と私は了解しています。最初の生命の誕生はめずらしい出来事であったと想像することは一向さしつかえないようです』***

ここに、このように対照的な文章を引用したのは、これから扱おうとしている問題——地球上における光学活性の起源——についての見解が、いかに不確かで矛盾しているかを示すためである。明らかに、光学活性は、生命の起源と密接な関連があり、また、この問題についての多くの議論は、実際には、アプリオリ a priori な仮説に基いており、全ての実験事実を考慮に入れていないこともしばしばである。なによりもまず、これらの仮定を裏付ける適当な証拠を上げることで、その正しさを証明することが基本的に最も重要なことであろう。

しかし、こういった問題を混乱に落とし入れるタブーとか神話といった類いのものを除

* A.P. Terent'ev と F.I. Klabunovskii, 1957年 Moscow で開かれた会議での講演。

** G. Wald, *Ann New York Acad. Sci.*, 69, 358(1957).

*** C. Frank, *Biochim. Biophys. Acta*, 11, 459(1953).

外してしまうと、たとえ、実験的手法——特に化学的手法——の適用が必ずしも可能でないにしても、科学的な研究がなされなければならない範囲がどの程度かということがよく分るようになる。適当な実験事実を得るのは明らかに困難である。地殻が、およそ50億年前に固まり、最初の生命が10億年近く前に現われたとすれば（光学活性は、生命の存在する時代だけでなく、その前の無生物時代に由来するという仮説の上で）、われわれの考えている、ある種の過程が進化するために許された時間は、われわれの実験に費す時間に比べて途方もなく長い。さらに現在の世界でこの問題に関して、正確な実験を行なおうと望むならば、限りなく存在する光学活性物質（水中のカビ、大気中のチリ、実験者自身が人間であること）から生じるかもしれぬ、全ての影響を除外することが必要である。こういった理由で、この問題についての研究は、本質的にモデルに基いたものになる。そういうわけで仮説は絶対必要なものであるが、その限界もまた明らかにしておかねばならない。つまり議論がどこまで意味があり、どこまでが学問的な話で、どこまでが根拠のない想像であるかをよく理解する必要がある。

この様な前提の上で、どの事実が確かであると考えられ、どの仮説が道理にかなっており、どのような実験事実が仮説に合うか考えてみよう。

生体が、光学活性の物質で構成されているという事実は、そのような物質の持つ複雑性と自然がもつ合理性に帰することができる。分子の複雑性が増すに従い、その分子は、非対称、すなわち光学不活性の条件である回映軸を持たないことになりやすい。特に、生体高分子を考えてみるなら、事態は一層明らかになる。高分子の場合、ジアステレオ異性の要素とラセンの様な規則正しい非対称配座があり、立体的な選択が絶対に必要となる。

β -D-グルコースと β -L-グルコースが、でたらめに混ってできているセルロースがあるとしよう。これは、形式的にはアタクチックなポリマーであり、化学的、物理的、生物的、機械的にいって、通常のアイソタクチックなセルロースとは根本的に異なり、セルロースの持つ、植物組織の基本的要素としての性質は、何一つ持ち合わせないだろう。このような構造上の理由により、生物は、立体化学的に厳密に定められた分子種で構成されなくてはならない。

しかし、この問題に関してはもう一つの見方がある。どうしてそれぞれ β -D-グルコース、 β -L-グルコースのみから成る立体的に純粋な2種のセルロースが存在しないのだろうか？ またどうしてL-アミノ酸のみからなるタンパク質と、D-アミノ酸のみからなるものとの2種類がないのだろうか？ もちろんそのようなことがあるとすれば、2種類の

合成機構が必要になるだろう。そうなれば、それぞれ *d*- および *l*-デオキシリボースからなる二種の DNA が、二種の対掌的なタンパク質を合成するのに必要となるし、代謝過程も非常に込み入ったものになるだろう。

全部または一部が一方の光学異性体で構成される生物が、どの様にしてその対掌体でできた生物の方に適した基質を利用できるのだろうか。二重の機能と反応性が、分子、細胞など、あらゆるレベルで作られねばならない。これは少なくとも高等動物においては起っていないことが知られている。自然は能率を重んじるから、事を面倒にはしなかった。だがどうしてこうなったのだろうか？

無生物的な仮説

光学活性の起源に関する仮説にはいろいろの段階のものがあり、この仮説を簡単に、しかも論理的に述べるのは困難である。われわれは、最も基本的であると考えられる問題からはじめよう。そもそも宇宙には固有の不斉があり、その存在が、分子レベルにも何らかの作用をおよぼしているのだろうか？

物理現象の対称性については、1894年に *Piere Curie* が厳密に検討している。一例を挙げると、彼は、重力場が鏡映対称要素を持ち、その結果非対称的作用をおよぼしえないことを示した。磁場についても同じことが言える

不斉を生じる強い可能性のあるものとして円偏光がある。この本の冒頭で、別の種類の偏光すなわち電磁波の振動面が固定されているもの（面偏光）について述べた。物理でよく用いられる手段であるが、往復直線運動を円運動に変換することができる（ピストンの上下運動をクランクシャフトの円運動に変換するのは機械的変換の一例である）。直線偏光は、偏光面が固定されずに連続的にそれぞれ左、右と逆方向に回転する、同位相同強度の二つの光の重ね合せと考えることができる（図121）。

円偏光は、特殊な雲母片を用いて容易に作るができる。この円偏光の場合、電場と磁場のベクトルは、空間にらせんを描く。この対称性が、分子レベルの現象に作用をおよぼすことができるかもしれない。光によって促進される反応——つまり光化学反応——が、適当な波長の円偏光の存在下に、プロキラル体またはラセミ体の中でおこるとある種の光学活性が生じ得る。この現象は1930年、*Werner Kuhn* により初めて観察され、これに続いて他の例を使った何人かの研究者によって確認された。この過程はしばしば絶対

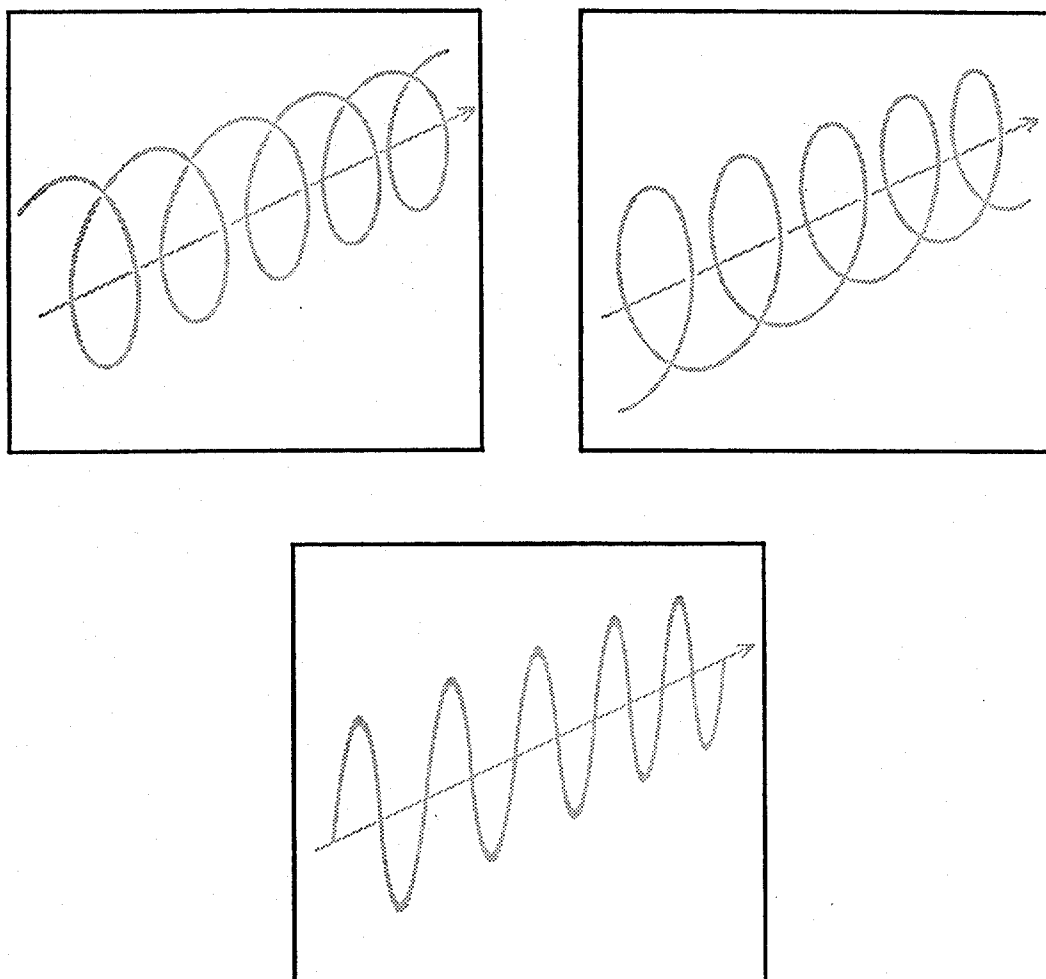


図121 直線偏光は、同位相同強度の左および右円偏光の二つの成分に分割することができる。二つの成分の強度が異なると、光は楕円偏光になる。

不斉合成と呼ばれる。この様な『絶対』という言葉を使うのは不斉誘導のために、物理的な方法（偏光）以外には、何ら非対称化学物質を使用していないことを示すためである。

ある条件下では、太陽光の散乱または反射光がかなり偏光されるし、古い文献によると、左手系に比べて、右手系の成分がわずかに多い(従って光は楕円偏光されている)。というからこの実験は無意味ではない。この仮説を検討する前に、これらの結果が正しいものかどうか検討する必要がある。現在の地上や海中には、いたる所に生命すなわち光学活性物質が存在するから、上に述べた楕円偏光が本来自然の属性に由来するのか、反射面の不斉に由来するのかを確かめなくてはならない。

パリティの保存則（物理の基本原則の一つ）がもはや成立しないような粒子間の弱い相互作用の中に、最近、Lee, Yangにより、もう一つの基本的な非対称が発見された。この

発見の結果、たとえば ^{32}P から放出される β 線（電子よりなる）が偏光されていて、従って β 線が他の粒子と衝突した際に得られる制動輻射 Bremsstrahlungen もまた偏光されていることが示された（制動輻射は文字通りブレーキのかかった放射線である。 γ 線のような電磁波であるが、周波数が低くまたエネルギーも低下している）。

しかし円偏光の程度は弱められた放射線のエネルギーによるのであり、化学反応を起こさせるのに十分なエネルギー領域においては、偏光の程度は極端に小さく、事実上無視できる程度にすぎない。これについてなされた実験からは、この説を裏付ける結果は得られなかった。

この説明を終える前に、基本的不斉が生物世界以外に存在することを裏付ける化学的な根拠があるか否かを考えてみる必要がある。文献では、この問題については議論がわかれている。例えば、自然には右旋性の石英が左旋性のものより多く存在すると報告されてきた。しかし右旋性の石英がどの程度多いのかは非常にあいまいである。 $\text{K}_4[\text{SiW}_{12}\text{O}_{40}]$ などの様な、ある種の複雑な錯塩に関して驚くべき結果が報告されている。この物質は水溶液からは半面像をもって（非対称）結晶する。自発的に結晶化させる場合、すなわち、核としての結晶を外から加えないと存在しうる二つの型のうち、常に右旋性のもののみが結晶する。これは自然の不斉の驚くべき証明ではなからうか。それとも、存在しうる不純物についての実験上の配慮が十分になされていないために生じたものであろうか。この問題は未解決であり、さらに研究がなされなくてはならない。

同じ様な現象がオランダの化学者 Havinga によって、より厳密な形で研究された。光学対掌体が存在するような第四アンモニウム塩（四価の窒素は炭素と同じ立体化学的性質を持つ）のうちで、ヨウ化メチルエチルアリルフェニルアンモニウムは、溶液としては、光学活性を持たないが、容易に右旋性または左旋性の対掌体に結晶化する（図 122）。二つの光学対掌体は固体としては安定であるが、溶液になると不安定で、すぐに立体配置の反転が起こることが観測される。この塩のサンプルをいくつか長期間密栓、放置して結晶化させると、大半は（+）の光学異性体になるが、残りは必ずラセミ体で、（-）の光学異性体は結晶しない。注意の足りない研究者にとっては、研究はこれで十分であり結論は自明のものと思えるかもしれない。しかし、不純物の原因になりそうなものを避けながら、より注意深くくり返して実験すると、結果は全く異なるものだった。（-）の結果と、（+）の結果は同数であった。実験は7回きりで統計的には少い回数であるが、Havinga の結論はわれわれには十分と思われる。これは全く自発的不斉結晶化であり、一つの閉鎖系の中

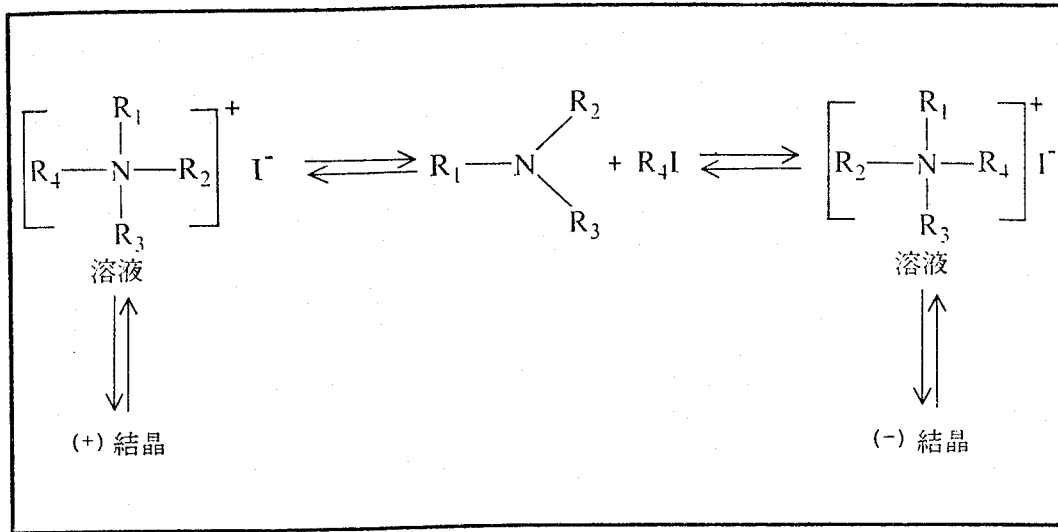


図122 第三アミンはヨウ化アルキルと反応して第四アンモニウム塩となる。窒素原子に結合する4つのアルキル基が互いに異なると、炭素化合物に存在すると同様の光学対掌体の現象が生じる。Havingaの研究したこの場合は、二つの光学対掌体は溶液中では容易に相互交換するが、光学的に純粋な形で結晶する。ラセミ体を含む溶液は、全く無秩序に相互の対掌体に変換する。

で光学不活性の物質から出発して、外から手を加えることなく光学活性物質を得る可能性を示すものである。

上に述べた実験は、光学活性の由来についてのもう一つの仮説、無秩序に起こるが、それ自体独自でめったに起こらない現象であるという仮説を提供してくれる。統計学の法則は普通、大量のデータについてのみ有効であり、限られたサンプルの平均的性質は、母集団の平均的性質とは、かけ離れたものである可能性がある。普通の化学研究(2~3mgの物質は 10^{20} 分子以上を含んでいる)では現象は統計学的に十分平均化されており、数分子から、せいぜい数千分子だけ方の符号の分子が多いからといって、普通の状態では有意の差が生じない。

しかし、もしもその系の大きさが極端に小さい場合、その反応がたった一つの分子に起ったとすれば、その結果は、右旋性か、左旋性の一方のみでしかあり得ない。同じ反応が起るのは非常にまれだが、一度生じると生成物はすばやく他の分子に対して、一連の不斉反応をおこなうか、またはその生成物自身が(それ自体と同じ分子を生成する)、反応を触媒する自己触媒であると仮定すると、ある分子種の自動的な不斉合成を説明することができる。一つの結晶の表面で不斉反応が次々と起こる、Havingaの述べたような不斉結晶化がこの例に当るのかもしれない。

石英結晶の不斉合成または分解は数多くの研究者により述べられてきたが、光学活性の

物質の収率は低い。自然界では石英が二つの光学活性体として存在している。もしも、たまたま、右旋性の結晶が特に反応性のある環境におかれれば、反対の対掌体を生成することなく、一連の不斉反応がはじまるだろう。

本質的な不斉か、偶然か？ どちらかの仮説を取るべきであろうか。これに答えるには、光学活性の由来についてここで仮定したいろいろな原因の実際の頻度をよく調べたり、地上の生命と同様の生命が、少なくとも分子レベルにおいて、宇宙に広く存在すると仮定した上で、他の惑星からの、たくさんの光学活性物質を調べることが必要である。

生物的仮説

George Wald や他の多くの研究者は、上に述べた説は、何ら妥当性がないと主張している。彼によると、光学活性の起源が無機物的、あるいは非生物的であるという説はすべて同じ誤まり反応条件の極端な限定、操作範囲の限定、低収率、局所的な一時的な不斉の生成などを含んでいる。二つの仮説の中間に、もう一つの考え方がある——光学活性は生命にとって必要条件なのであるだろうか、またはその結果であるのだろうか？ その由来は、前生物時代に属するのだろうか、それとも生物時代に属するのであるだろうか？

生物的仮説を支持する証拠は、大部分この章の初めに示したように、生物を構成する分子の複雑性と、構造の規則性である。しかし、この規則性は厳密に言うと本質的には、ジアステレオ異性に基いたものであって、不斉に基くものではない。この点において、右旋性、左旋性の問題は未解決のままである可能性はいろいろある。(+)と(-)の選択は特殊な偶然の結果であるか(非生物的仮説の最後の部分を始源的生命に適応したもの)または、進化の過程で二つの異性体間の競争から生じたのかもしれない。偶然に、または何らかの他からの助け(例えば偏光?)により成功し生きながらえた種が、全地球に広がったと考えることができる。この場合、対掌体の方の種がもう一度発生し、進化する可能性は殆どゼロに近い。生体を構成する分子は、互いに一連の複雑な関係で相関しているからである。例えば核酸がD系であればL-タンパク質が合成される。D-核酸はL系のアミノ酸を含む酵素により加水分解される。逆に、大多数の生体反応のエネルギーキャリアーである補酵素ATPは、はじめに述べたDNAの様にD-糖を含んでいる。この様にして、今日、高等生物に存在する完全に矛盾のない一つの系の生成を説明することができる。さらに、栄養と同化の問題から考えてこの相関が異った生物間にも存在することが要求され

る。

この考えの実験的根拠として、系統発生的には全く低次の、ある種の微生物はD系のアミノ酸を含んでいるという事実を挙げることができる。さらに、高等生物においては、その生物にとっては間違っただけに特異的な酵素が存在することが認められるが、これは原始時代の痕跡と考えられている。

今まで述べてきた問に対する答の如何によっては第三の問が生じてくる。光学活性は、突然に(統計的に有意な集団に)、最初から最大値をとってあらわれたのか、それとも徐々に生じて、幾多の過程を経て現在の状態になったのだろうか？

もしも、分子レベルあるいは生物レベルにおいて、独特でしかも非常にまれだと仮説を受け入れるならば(例えば非常に原始的であるにしろ、自己再生の特質を備えた均一な分子集団が高収率に不斉合成され、結合すること)、そして全ての生命が何らかの形で、そういう偶然の現象から生じたものだとすると、必然性はないかもしれないが、問題の解決は可能となる。

また一方において、化学的あるいは生化学的な進化過程を仮定することが必要になる。この際、自己触媒的な合成が問題となる。そのような合成過程においては反応の生成物あるいは中間生成物の一つが、その反応を正の方向に進める触媒として作用する。簡単な確率の計算から、このような過程に関して、十分な回数だけ自己触媒反応が進めば、実際的に完全な立体化学的純粋性を得ることが可能であると示すことができる。

いくつかの実験的証明

読者は、問題点について、決定的な事は何一つ言及されていないことに気づいたろう。実験というものは、その価値が疑わしく、決定的でないことがある。事実、いくつかの仮説を一挙に論破できるほどの画期的な実験は存在しない。新しい結論を得るには多年にわたる実験を行なうことが必要である。

われわれはここで、ささやかではあるが、ここ数年われわれの研究室で得られた2、3の結果を述べてみたい。われわれの研究の第一の目的は、光学活性の起源ではなく高分子における不斉誘導現象であることをまず述べておく必要がある。しかし、われわれの発見したいくつかのデータは、もっと大きな問題を明らかにするのに役立つのではないかと考えている。

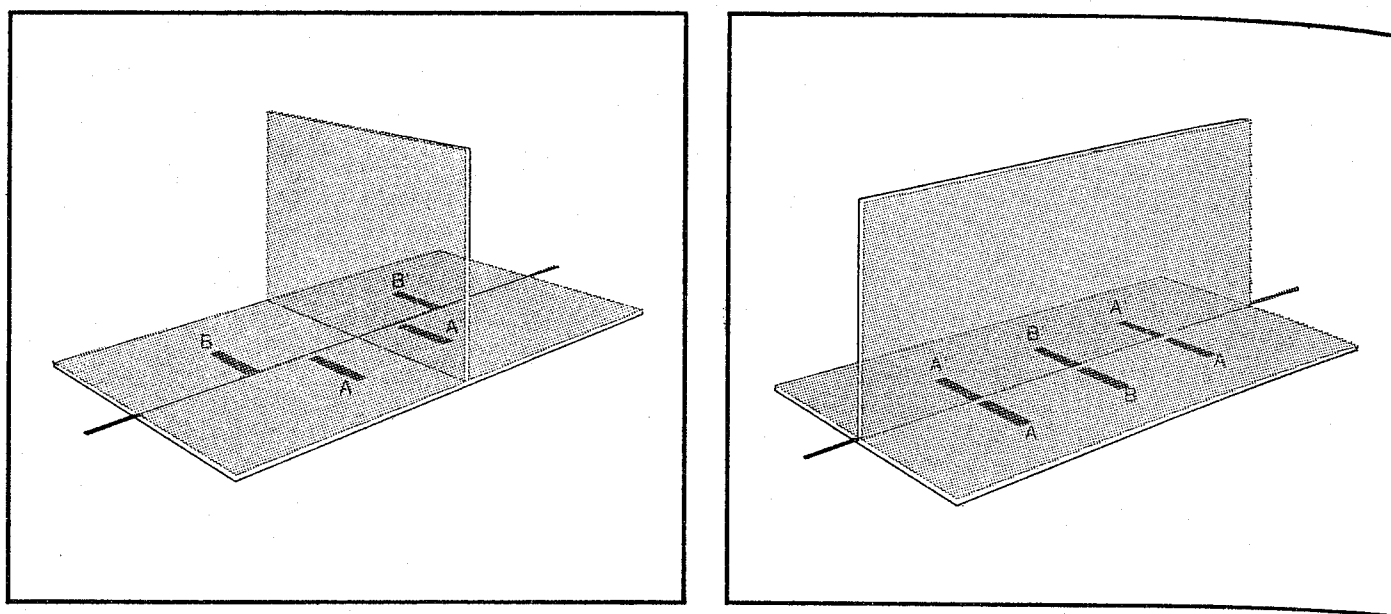
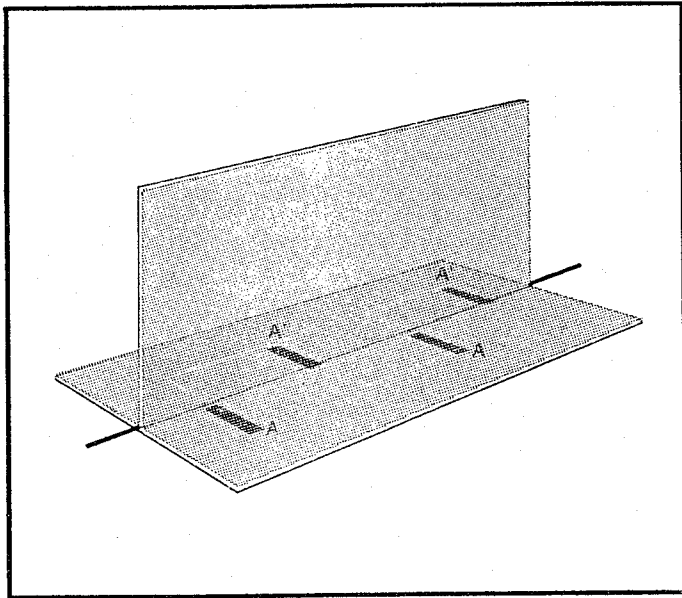


図123 第4章で論じられた対称要素に加えて，高分子の場合には並進に関連した対称要素としてこの面は鏡映操作とその面に存在する軸にそっての並進操作が特徴である．左か直な対称面，鎖の軸を含む対称面，鎖の軸を含む映進面をそれぞれ表わしたもの

前述のいくつかの考えを，もう一度思い出してみよう．立体特異的な重合過程は，高分子領域において立体異性の現象がいかに重要であるかということを示した．プロピレンから出発して2つの立体規則的ではあるが全く異ったポリマー（アイソタクチックポリプロピレンとシンジオタクチックポリプロピレン）と，あまり興味はないが中間的なアタクチックな構造を持ついろいろなポリマーが得られる．ポリマーの性質は，大部分立体構造の純粋性に依存しており，最もよい製品は99%の純粋性を持つ．

その高度の立体構造の純粋性にもかかわらず，ポリプロピレンの光学対掌体は存在し得ず，従って，光学活性も存在し得ない．ポリマーの場合，そのとほうもない長さのために，光学活性の法則は第4章で述べたものとは少し異なってくる．無限大の長さのポリマー鎖では Fischer 投影図を書いた場合，鎖に垂直な対称面，もしくは軸を含む並進対称面（映進面）がない時にのみ，光学対掌体が存在し得る（図123）．

そのような条件を満たし，しかも非対称でないモノマーから出発して得られるポリマーの数は非常に少ない．しかし，われわれは1960年から1961年にかけて，このようなポリマーを2つ合成した．それぞれの過程は，化学的には全く異ってはいるが，光学活性の触媒を使うという原理は同じである．鎖の2方向への成長のうち，一方がより有利にされ，その結果ポリマーは光学活性となる．ベンゾフランの重合の場合には（塩化アルミニウムと光学活性のアミノ酸，フェニルアラニンの錯体より成る）不斉触媒が，各重合過程にお



称面を考える必要がある。
 ら順にポリマー鎖の軸に垂
 である。

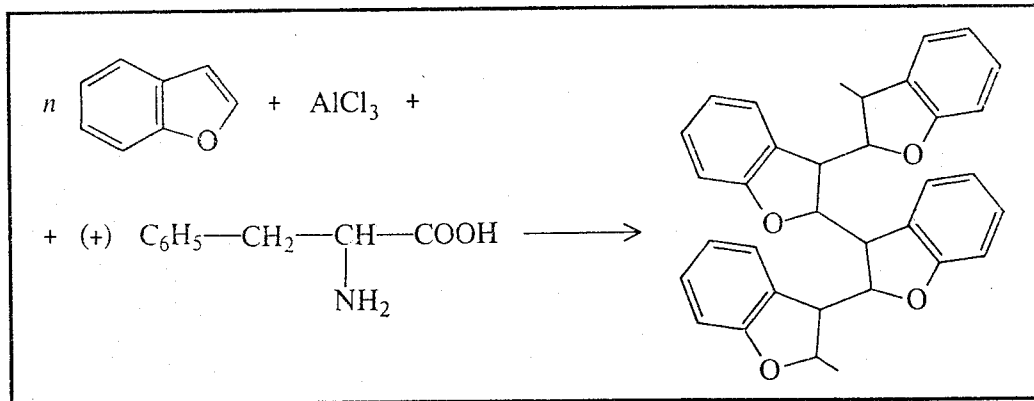


図124 ベンゾフランの不斉重合。塩化アルミニウムと光学活性のアミノ酸，フェニルアラニンから成る不斉触媒の作用により，ベンゾフランは高い旋光能を持つポリマーに変換される。

いて，モノマーが常に同じ配置でとり込むよう鑄型のように反応するというを示すことができた(図124)。

たとえ，同一分子について何百回となく繰り返し不斉合成を行ったことが，何か新しい無視できない結果を生じるとしても，すべてはこれまでの原理から明らかである。しかし特別な条件で行なわれたいくつかの実験では，全く予期しなかった現象が現れた。ポリマーをゆっくり生長させると，光学活性は殆ど 0° から約 80° にまで増加し，それから次第に減少した。この現象の興味ある点は，光学活性が最初に増加したことである。どうすればこの現象が説明できるだろうか？ 可能ないくつかの仮説のうちで，不斉自己触媒過程が

考えられた。光学活性の低いポリマーでも、反応に対して不斉作用をおよぼすことが可能であり、最大の光学活性が得られるまで、次第にその選択性を高めてゆくという考えである。このような可能な説明に対しては、最大限の注意が必要である。3種類の（右旋性、左旋性、ラセミ体の）ポリマーと、対称性触媒と、右旋性ポリマーを合成するのに必要な触媒とを用意して、触媒と一定量の合成ポリマーの存在下で重合を行なわせ、その仮説を検討した。光学不活性の触媒の場合には結果は予想どおりであった。

つまり、生成物はラセミ体で、あらかじめ合成しておいたポリマーは、何ら作用をおよぼさなかった。しかし、不斉触媒を使用した際に、新しい要素が明らかになった（あらかじめ合成したポリマーとして、右旋性、左旋性、ラセミ体を使用した）。3つの場合とも、立体化学的に非常に純度の高い、右旋性のポリマーが直ちに得られた。その符号は、不斉触媒により特異的に決定され、光学活性の程度は、その符号とは無関係に、あらかじめ存在したポリマーによって決定された（図125）。同じ条件で、あらかじめポリマーを入れないで行なった対照実験では、前の実験の際に最初から存在したのと同じ量のポリマー

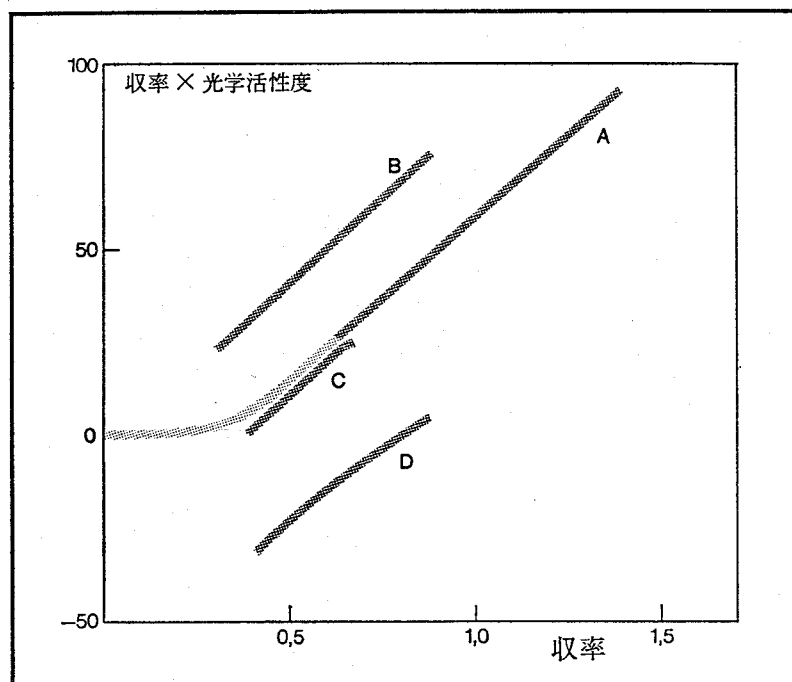


図125 ベンゾフランの重合における自己触媒。重合の初期には、ポリマーの光学活性は非常に低く、ある程度のポリマーが形成されて初めて十分な光学活性を持つ。あらかじめ合成したポリマーの存在下に行なわれた実験が、ポリマー自身が重合過程を変更する作用を及ぼすという仮説を実証した。このグラフでは、横軸はポリマーの収率を表わし、縦軸は（ポリマーの収率×旋光度）を表わす。ポリマーの光学活性の程度は曲線の勾配に比例する。直線が平行に並ぶということは、できるポリマーが、最初に入れたポリマーの符号によらず、すべての場合に同じ旋光度を持つことを示す。

が、反応により生成されて初めて最大の光学活性が得られた。

ここに述べた実験は、ポリマーが（例えば触媒の構造を部分的に変形することにより）反応そのものに対して、自己触媒作用をおよぼすという考えを十分に支持するものと思われる。そのような自己触媒作用は、あらかじめ存在するポリマーの符号によらないのであるから、厳密な意味では不斉とはいえないが、触媒の不斉誘導力を増大させるから間接的には不斉であると言える（図126）。

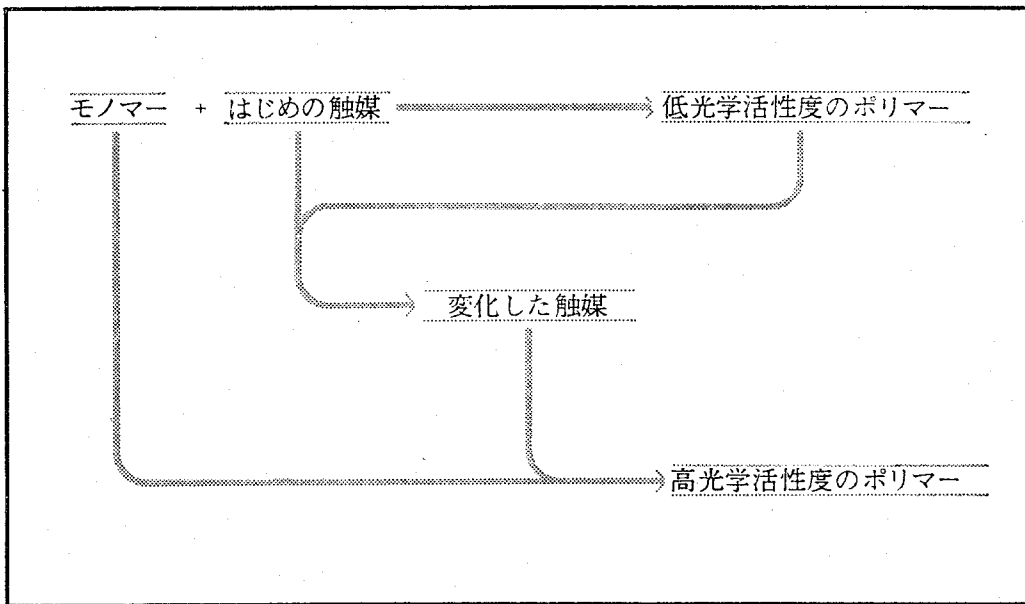


図126 ポリマーが不斉重合過程に及ぼす作用の略図。最初の触媒はあまり不斉を誘導できないが、既に作られているポリマーから変形を受けた触媒は十分に不斉誘導する。

もう一つの注目すべき結果が最近得られている。それは非対称結晶に含まれるモノマーに γ 線が作用して不斉重合を誘発する現象である。

われわれは既にデンプンを論じた際に、ある種の物質と包接化合物を作る、つまりそれ自身の結晶構造の中に、他の分子を含むことができることを述べた。このホストの一つがわれわれの研究所で発見され、詳細に研究された。それは、ペルヒドロトリフェニレンという多環式炭化水素で、六角形に結晶する物質である。結晶状態では、この分子は、他の適当な形をした分子が入りこめる溝ができるように配列する。この溝はかなり細長いもので（ポリエチレンのような）、線状高分子が特に適している。ペルヒドロトリフェニレンと適当なモノマーとの包接化合物にコバルトの γ 線を照射すると、立体特異的に重合する（図127）。ペルヒドロトリフェニレンは非対称構造であるから、光学対掌体が存在し得る（図48, p. 86）。その光学分割は困難で、費用のかかるものであるが、最近になって、われわ

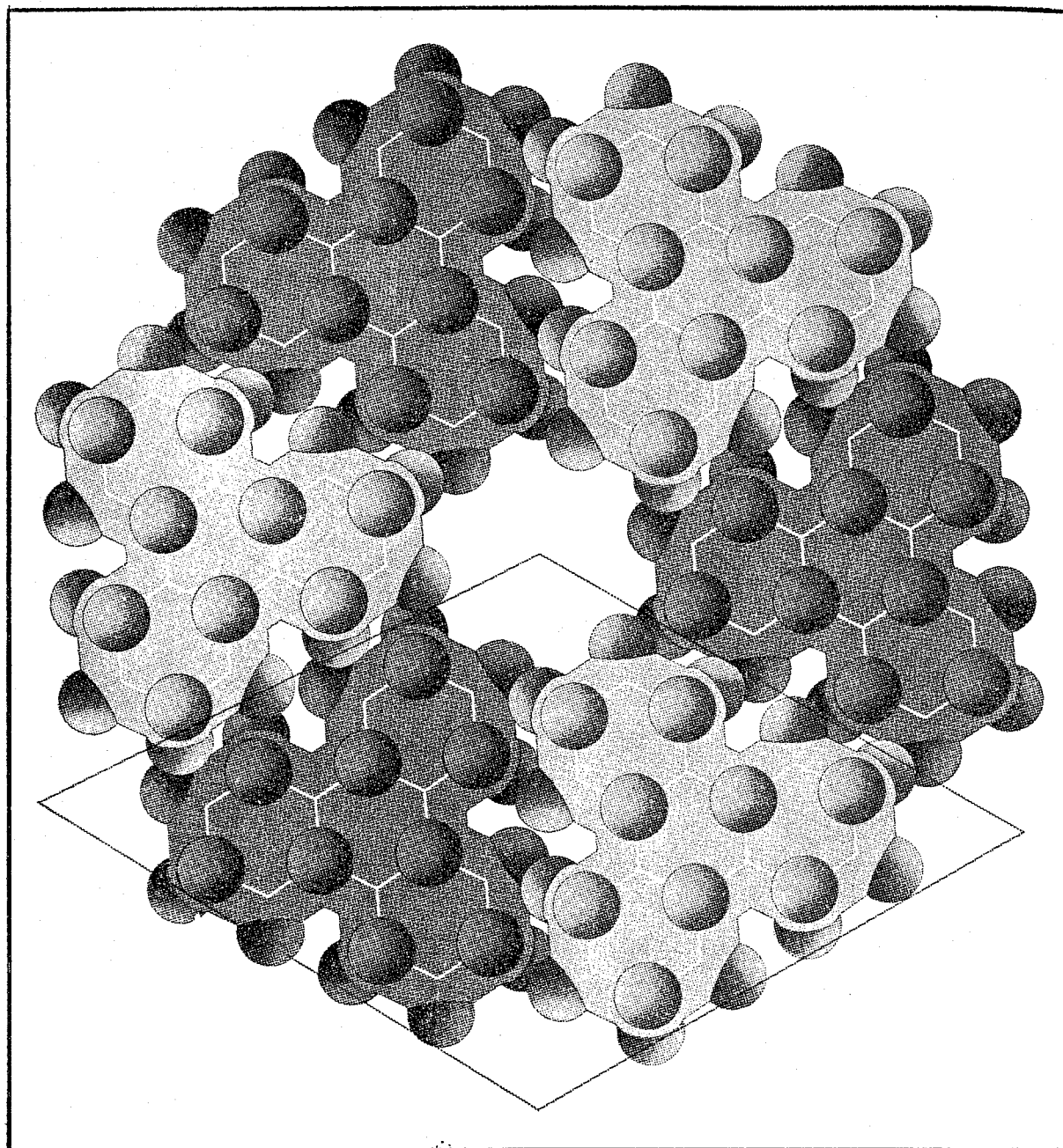
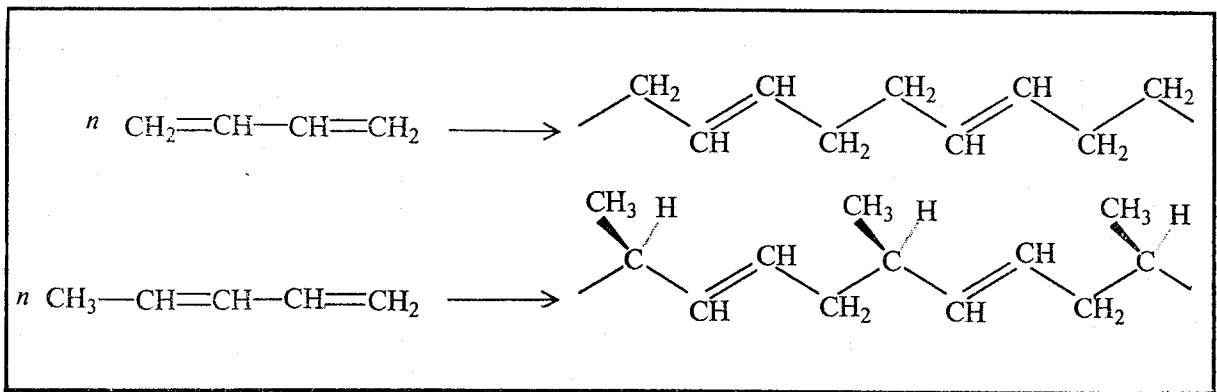
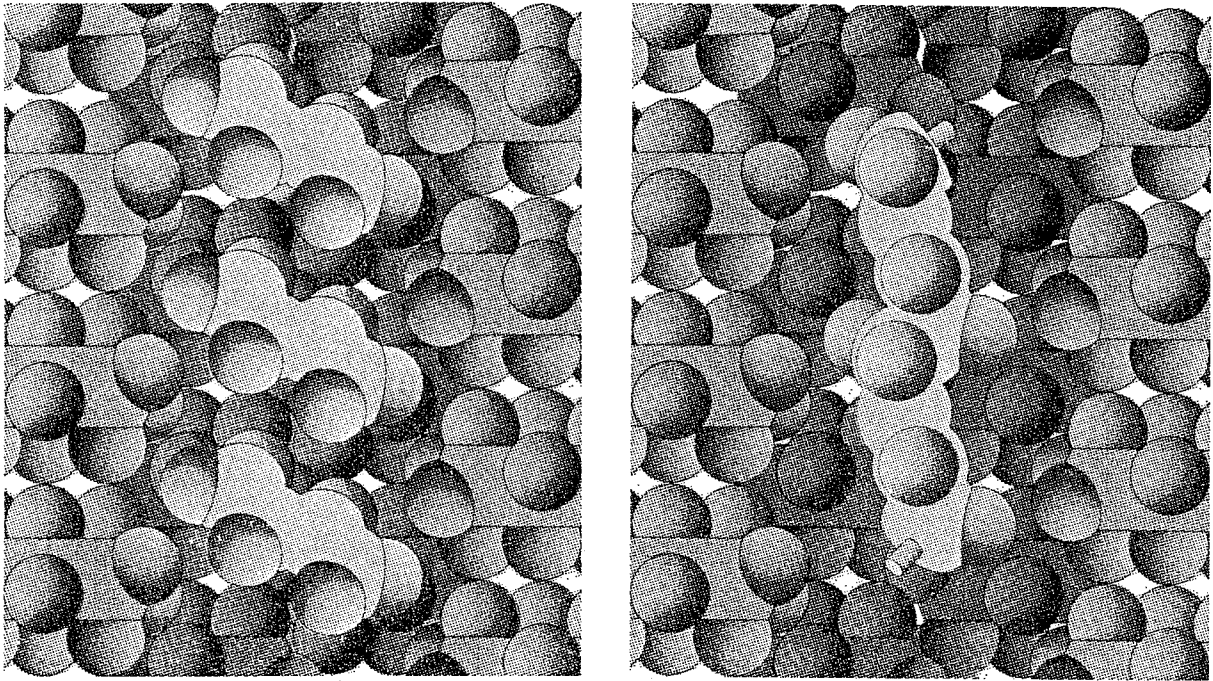


図127 左はペルヒドロトリフェニレンの結晶セル。分子のひろがり立体分子模
は包接化合物の構造をあらわす。左がペルヒドロトリフェニレン—ブタジエン
ポリマーの構造は、1,4-トランスである。本文に述べた不斉合成は、下のよう
アイソタクチック型のポリマーは、それぞれのモノマー単位に不斉炭素を含ん

れの研究室で成功した。この光学活性体を使って、不斉合成が可能か否か調べてみた。結果はわれわれの期待した通りであった。得られたポリマーは光学活性であった。

重合過程における不斉を決定するのはおそらく溝の独特の形だろう。光学活性体を得るこの方法は、反応条件が激しく選択性の低いものであるだけに、非常に重要であると考えられる。



型でわかる。結晶セルの縁に、他の分子が入り込める穴が見える。右上図系。右がペルヒドロトリフェニレン-ポリブタジエン。下は重合の略図。にペンタジエンを用いて行なわれた。これに相当する、1,4-トランスの

明らかな矛盾を考慮に入れた上で、前に論じた仮説とこれらの実験をどのように結びつけなければよいただろうか。包接状態での不斉重合は（系の中に少くも一回は不斉を生じるチャンスがあるとして）、粘土やケイ酸塩中で、反応性の高い分子を封入して、確実にないにしろ同じような不斉合成が起こり得ることを示すものである。ベンゾフランの自己触媒過程は生物過程に近く、むしろ生命に近いといえよう（光学活性の増加と減少）。しかし、わ

われわれのモデルは、炭化水素や他の非常に簡単な構造の分子のみから成り立っているわけである。われわれは、タンパク質や核酸については調べたことがなく、ここに述べた実験も現実とはかけ離れたものである。言うなれば、これらは、モデルの中のまたモデルである。

われわれの研究は、光学活性の由来を理解するためには、高分子領域に注意を集中した方がよいかもしいというを示した。最近われわれが提案した一つの理論によると、高分子の不斉合成は（ポリマー鎖の存在による協同作用の故に）、モノマーの不斉合成より容易に起こる。

前章で述べた様に、生体物質は大部分高分子で構成されている。一方、協同現象や自己触媒作用等の合成高分子の持つある種の性質や、より複雑な集合体の構成に必要な高分子の構造上のかたさは、生命現象の複雑性に近似するものと考えられる。ここに、純粋な化学的現象と、生物現象との間の接点を認めることができる。おそらく、化学者というものは常に分子レベルで現象を記載しようとし、一方生物学者は、同じ現象をより有機的な立場で考えるだろう。この対立は相容れないものなのであろうか。原始生命というものは特別に選ばれた高分子にすぎなかったのであろうか。

われわれは、これ以上この問題については議論せず、この問題を論じる資格ある人々にまかせることにしよう。

付録 I Emanuele Paternò と炭素 の正四面体理論

正四面体炭素に関する最初の言及は、1869年にイタリアの Palermo で地方工科大学付置の改善に関する評議会 (Consiglio di Perfeionamento annesso al Regio Istituto Tecnico) が刊行した *Giornale di Scienze Naturali ed Economiche* (自然および経済学雑誌) (第5巻 p.115~122) に認められる。それは Emanuele Paternò の“過塩化リンのクロラールに対する作用”という題の論文と、それに伴う Stanislav Cannizzaro のノートである。

Cannizzaro の指導下に Paternò は、四つの炭素の原子価が同等か否かという、その解答の如何によっては構造化学理論の大きな部分が確認されるかも知れないし、否定されるかも知れないという、当時の大問題を研究していた。

ここに紹介する二つの抜すいは、この二つの論文の翻訳である。手を加えたのは、ただ化学式の印刷の仕方だけである。ジメチルの正しい名前はエタンである。まず Cannizzaro の説明である。

『ジメチル $\text{CH}_3\text{-CH}_3$ では、2個の炭素が結合し、各々は3個の水素を持つ。私の考えでは (Kolbe を別にすれば)、結合している二つのメチル残基が全く同一のものであることを疑う化学者はいない。

しかし、各炭素原子に結合している3個の水素原子が互いに等価であるか否かという問題が生じる。もし等価であれば、ジメチルの水素原子の一つを塩素で置換すると、ただ1種の化合物が得られることになるし、同様に5個の塩素が導入され、水素がただ1個しか残らなかった場合にもただ1種の化合物しか生じない。すなわち、ただ1種の $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ 、ただ1種の C_2HCl_5 しか存在しない。一方各炭素原子に結合している3個の水素原子に違いがあれば、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ という組成の化合物は3種、 C_2HCl_5 という組成の化合物も3種ある

はずである。私は3種の異性体を仮定したが、これは二つの CH_3 残基が完全に同等だからである。

同一炭素原子に結合する異なる水素原子は同等である、と化学者たちは考えるのだが、しかし C_2HCl_5 という組成を持つ化合物がいくつかある、という考え方に導くような実験結果もある。私自身の行なった仕事の中で、Paternò 氏は別途合成したこれらの化合物の同一性を示し、その結果として、同一炭素原子に結合した3個の水素原子の同一性を確認した。』

塩化エチル $\text{C}_2\text{H}_5\text{Cl}$ とペンタクロロエタン C_2HCl_5 は、この証明において基本的に重要な点であった。しかし水素原子の同等性の仮説に対する反証も述べられていた。その一例は3種の異性体が存在するといわれるジブロモエタン $\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2$ である。この言明は誤りである。ジブロモエタンには、1,1-ジブロモエタン $\text{CH}_3\text{-CHBr}_2$ と、1,2-ジブロモエタン $\text{CH}_2\text{Br-CH}_2\text{Br}$ の2種の異性体しかない。ともかく3種の異性体の存在が提案されていたのだから、それに対してしかるべき式を考える必要があった。4個の炭素の原子価の同等性を認めた上で、Paternò は3種の異性体（彼は疑ってはいるが、それらが存在するとして）の構造を、結合が正四面体をなして配列されているとして吟味してみた。p. 6 に示した原図からわかるように、1,2-ジブロモエタンの二つの異性体は、一つの正四面体を他方に対して回転させることによって得られる配座異性体に他ならない（第3章参照）。

Paternò の表現は直接的かつ批判的である。『……物質の原子論、とくに四価炭素の概念に基づく有機化合物の理論の根本原理の一つは、炭素原子の4本の原子価の化学的同等性で、それによるとただ一つの塩化メチル、ただ一つのメタノールしか存在しない。しかし C_2HCl_5 であらわされる化合物の異性体の存在は、炭素原子上の4個の原子価の同等性の概念を修正しなくては説明できない。そしてこれは、かくも一般に広く受け入れられた概念に反するただ一つの知られた例外である。さて、 $\text{C}_2\text{H}_4\text{Br}_2$ に本当に3種の異性体が存在するとしても、炭素原子の4本の原子価が正四面体の中心から頂点への四つの角の関係で配列されていれば、Butlerow のように炭素の4個の原子価に違いを認める必要もなく、この現象を説明できる。最初の異性体は二つの臭素原子（あるいは1価のものならなんでも）が同一の炭素に結合しているものである。他の異性体では、2個の臭素原子は別の炭素に結合していて、二つのうちの一つの異性体では2個の臭素原子は対称的に配列されているが、他の異性体では対称的ではない。この点は次の図（図は p. 6 に示した）を見ればよくわかるだろう。臭素原子は a と b で示した。』

これらのことから考えると、なぜ Paternò は van't Hoff に先がけて不斉原子の概念に到達できなかったのか不思議に思われる。この点に関しては何の記録もないので、想像で事情を再現するより方法はない。

Paternò にとっては、自らの説はジプロモエタンの異性体が実際は2種なのだが、かりに3種あったとしても原子価の同等性を守り通すことのできる仮説に過ぎなかった。彼が見落したのは、この仮説と酒石酸の光学活性に関する、Pasteur の研究した現象との関連であった。

彼のノートの中で、Cannizzaro はこの仮説の重要性を指摘し、今日我々が配座解析と呼んでいるものの可能性に対して注意を促しているように見える。残念なことに、当時存在した研究技術では、何らかの意味ある結果を得ることはできなかった。結合のまわりの回転は容易なので、二、三の場合にだけ(しかもエタン誘導体ではない)配座異性体は安定で単離可能であるに過ぎなかった。

1869年に Paternò によって開始された議論には続きが無かった。van't Hoff の正四面体理論にたちまち追い抜かれ、またこの考え方は当時としては難解で、また時代に先行していた。配座異性体が見出され、実験的に証明された際、その議論は全く別の証拠に基づいていた。

付録Ⅱ 光学異性体の命名

それぞれの光学活性物質に対して、絶対配置，すなわち不斉中心（きわめて多くの場合不斉炭素）のまわりの置換基の空間配列を確認することができる。この結果は、一つの化合物を、すでに立体配置が知られている別の化合物に変えるといった化学的方法や、円二色性といった物理的方法によって得られる。正しい絶対配置が得られるか否かは、Fischerによって提案された (+)-glyceraldehyde の立体配置の正しさに依存している。この式の正しさは Bijvoet の実験によって証明された。

各立体異性体に対して、光学旋光の符号 (+) と (-) (実験条件で観察できる) および通常の方法であらわされる立体配置の型を定義できる。この本では、我々は DL 命名法を用いてきた。DL 命名法によると、正の glyceraldehyde は D 系列に、その光学対掌体は L 系列に属する。

この慣用名は、ただ実験事実にもみ基づいているため（多くの場合個々の対掌体を D- または L-glyceraldehyde に変えることができる）、また天然物のあるものにはっきりした系列が認められる（例えば糖の D 系列やアミノ酸の L 系列など）ため、きわめて有用である。しかしある場合には、グリセルアルデヒドの不斉炭素の置換基と研究対象の化合物の置換基との関係が一義的でないために、この種の慣用ははっきりしない結果を招く。この命名の不十分さの一例は酒石酸である。この場合、(+)-光学異性体は L 系列にも D 系列にも分類できる (図 128)。このことは化合物の絶対配置に関する知識のあいまいさから生じるのではなく、命名の慣用則の適用の仕方が異なるためである。

これらの困難を克服するために、立体異性体を定義する新しい系が提案されている。この新しい系では、他の化合物との関連は全く問題にならない。

Cahn, Ingold, Prelog の *RS* 命名法によると、不斉原子のまわりの置換基の配列を、グリセルアルデヒドないし他の標準物質とは無関係に定義できる。置換基をまず不斉原子に結合している元素の原子番号に従って大-中-小-最小の順に並べる (L-M-S-H, 最小の置換基は水素である場合が多い)。二つまたはそれ以上の置換基が同一原子を通して不斉原子に結合している場合には、各置換基が区別できるまで、連続した原子の原子番号を考える。例えば CH_3 基では、炭素原子の原子番号 (Z) は 6 に等しく、かつ 3 個の水素原子 ($Z=1$) に結合している。一方 CH_3CH_2 基では、第一の炭素原子 ($Z=6$) は 2 個の水素原子 ($Z=1$) と 1 個の炭素原子 ($Z=6$) に結合しているから、 C_2H_5 基が CH_3 基に優先する。イソプロピル基 $(\text{CH}_3)_2\text{CH}-$ は同様にエチル基 CH_3CH_2- より優先する。

より詳細な規則は同位体の優劣(例えば重水素は水素より優先)、二重結合の優劣(*cis* は *trans* に優先)、立体異性置換基 (R は S に優先) など、特別な場合の優劣関係を定める。

図 129 には多くの一般的置換基の系列の順位を示した。

置換基の順位が決ったので、H 置換基を反対の方向から $L \rightarrow M \rightarrow S$ の順序の向きを観察することによって配置を決定しよう。このためには、不斉原子を自動車のタイヤ、C-H 結合をその車軸、他の結合をスポークに例えるのが普通である。もし $L-M-S$ の順序が時計廻りであれば、配置は R (ラテン語の右 *rectus* からとった)、反時計廻りであれば配置は S (ラテン語の左 *sinister* からとった) である (図 130)。立体模型を用いれば配置の決定は容易だが、Fischer 投影図を用いてもできる。上記の規則は、投影図において水素置換基は投影図の上方か下方に向いているときには直接用いることができる。しかし水素が横向きの場合には取り決めを逆転する必要がある。Fischer 投影図では水平方向の結合は紙面の上方から突き出ているのに対して、垂直方向のものは紙面の下に向いていること、従って投影図を配置を変えることなく、紙面に垂直な軸のまわりに 180° 回転させることができるのを思い出すと、この関係がはっきりする。一方、 90° の回転、または二つの任意の置換基の交換によって、光学対掌体に変換される。一般的に言えば 2 回もしくは偶数回の置換基の交換が行なわれれば、新しい投影図は第一のものと同一である。図 131 は Fischer 投影図を用いた配置の決定法のいくつかの例を示してある。

配置の符号 (R または S) は全く形式的な規則による置換基の順序によっているので、直観的には同一の立体配置を持つように見える類似の化合物が、異なる系列に属することもあり得るし、置換反応において、立体配置の反転を伴うことなく R から S への変換が起こる (またはその逆) こともあり得る (図 132)。こういった些細な問題点はあるが、*RS* 命

名法は配置の符号が全然まぎらわしくない（例えばグリセルアルデヒドとの関連に基づいた命名ではあいまいだった右旋性酒石酸は *RR* である）という利点があり，ある立体異性体の絶対配置が即座に，他の化合物と対応させる必要もなく決められる。

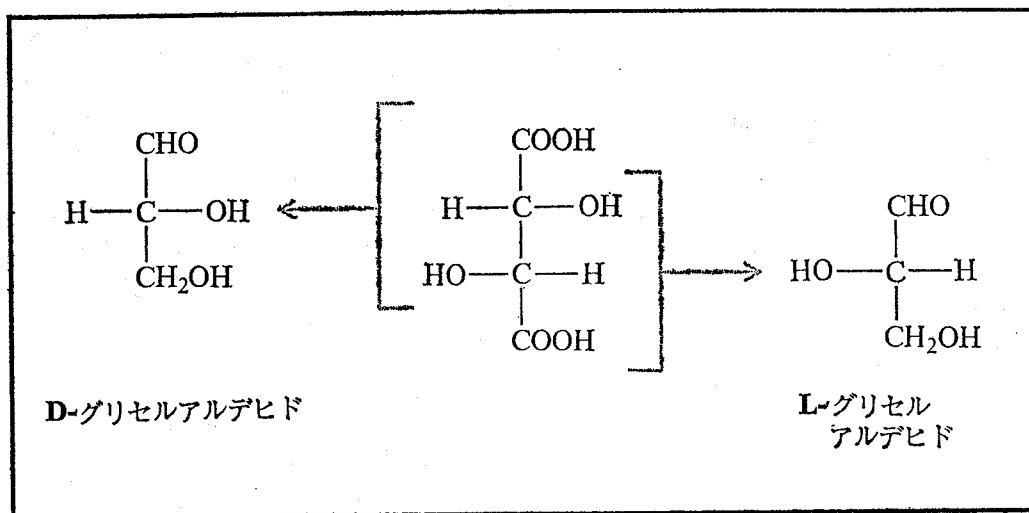


図 128 中央に右旋性酒石酸の投影図を示した。この酒石酸は，どの方法を用いるかに応じて，グリセルアルデヒド光学対掌体のどちらにも対応させることができるので，D-酒石酸といっても，L-酒石酸といってもよい。新しい命名法によると，ここに示した対掌体は，全くまぎれなく *RR* 体とよばれる。

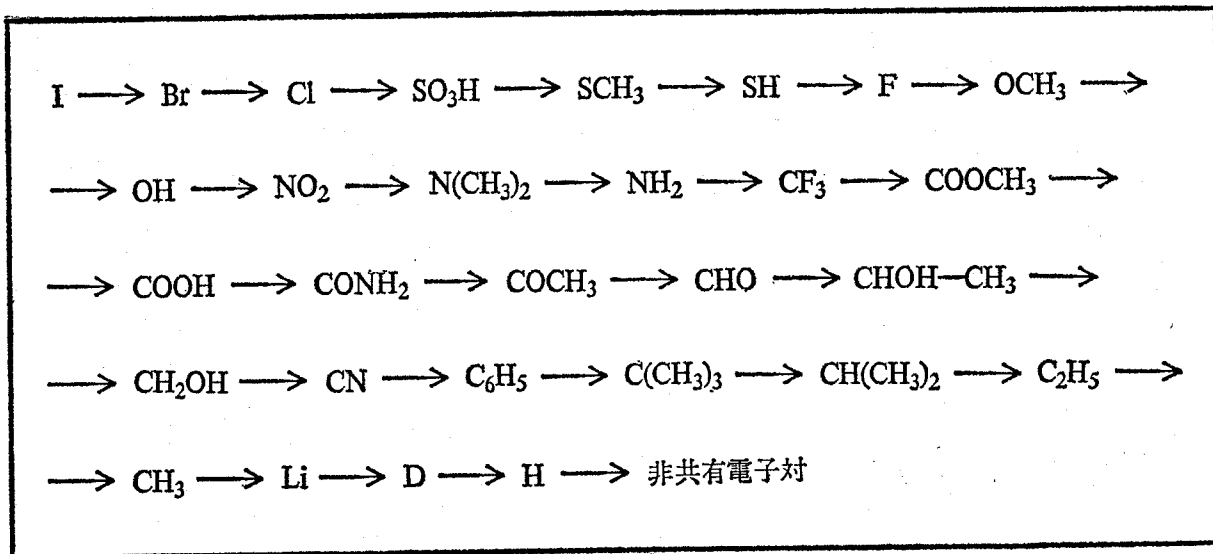


図 129 最もよくでてくる置換基の Cahn-Ingold-Prelog 命名法による順序

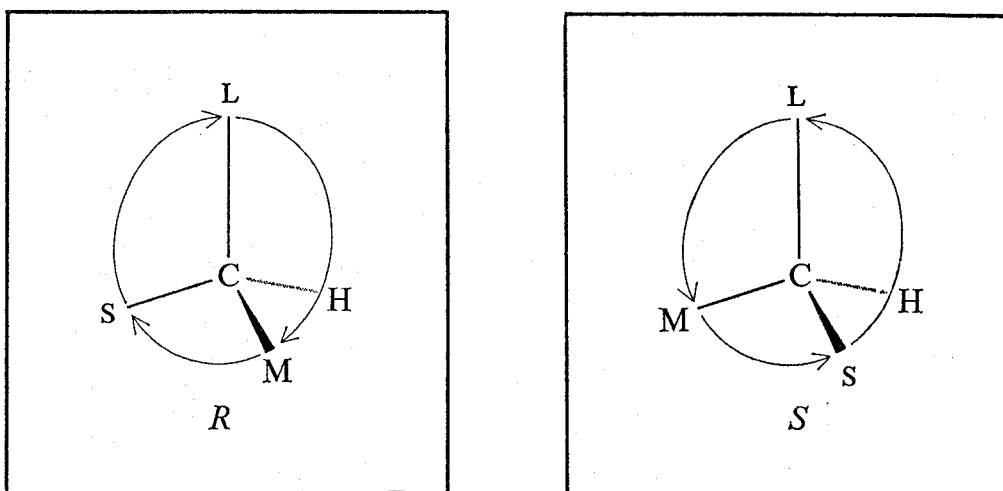


図 130 正四面体の観察法およびその配置の決定法

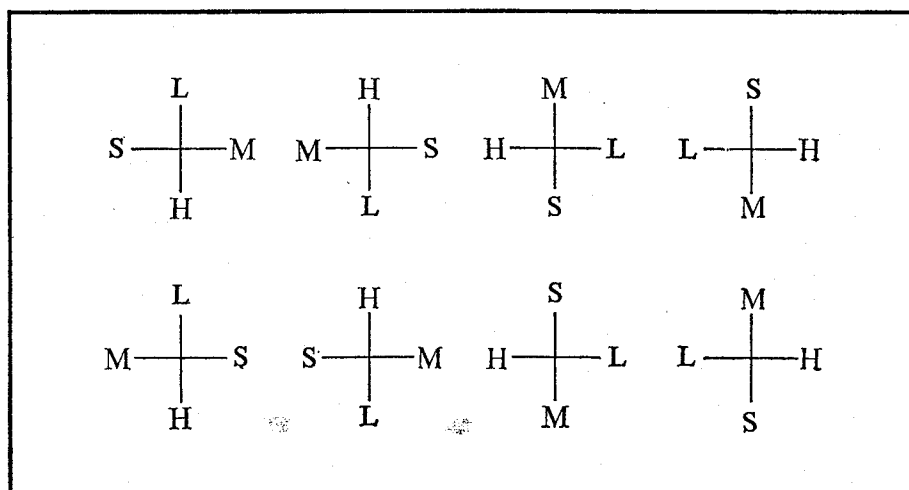


図 131 Fischer 投影図からの立体配置の決定. 上には *R* エナンチオ体を, 下には *S* エナンチオ体を示した. 各行の初めの二つの式は最小の置換基(H)を上または下に持っている. この場合, 規則はそのままの形で適用できる(すなわち, $L \rightarrow M \rightarrow S$ 配列が右廻りなら *R*). 残りの式ではHが横向きなので, 規則は反対となる. 同一光学対掌体の種々の Fischer 投影図は, 二つの置換基を交換すれば得られる.

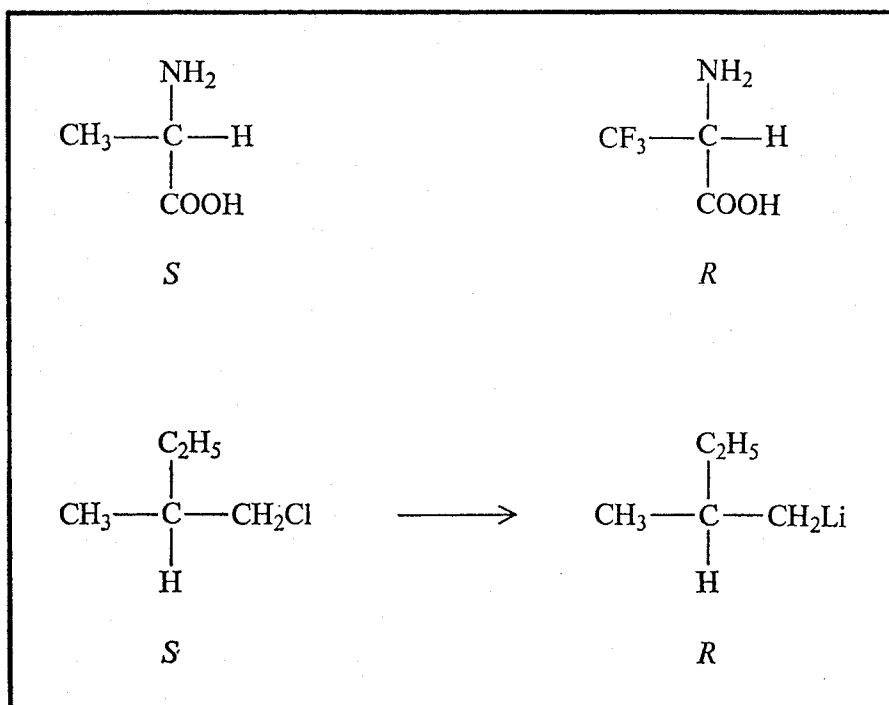


図 132 上に示した二つのアミノ酸は同一の立体化学系列に属する。しかし置換基の優先順位が異なるため、命名すると逆の名前が与えられる。下図：塩化イソアミル(*S*)とリチウムの反応によって不斉炭素の立体化学は変わらないが、生成物は*R*配置を持つ。置換基の優先順位は $\text{CH}_2\text{Cl} > \text{C}_2\text{H}_5 > \text{CH}_2\text{Li} > \text{CH}_3 > \text{H}$ の順である。

付録Ⅲ 対称要素と対称群

p.79に定義した対称要素は取扱いが簡単になるように記号であらわす。単純な回転軸は C_n (n は軸の次数), 交代軸または回映軸は S_n , 対称面は σ (または S_1), 対称心は i (または S_2) であらわされる。物体を最高次の回転軸 (主軸) が垂直になるようにおいたとき, 対称面が水平または垂直であればそれぞれ σ_h , σ_v であらわす。

ある物体に行なうことのできる対称要素の一群は対称群をつくる。群論について詳しく議論することはしないが, どの群もある特定の型の対称要素によって区別され, またあるものが属する群がわかれば, そのものの持つすべての対称性がわかる。各群の対称要素だけを述べておくと, 簡単のために, それに至る可能な対称操作は割愛しておこう。

ある分子構造 (何の構造でもよい) に1回転軸 (1次の回転軸) 以外何の対称要素もなければ, その分子は C_1 群に属する ($C_1=C_1$)。対称面 $C_s=\sigma$ (または S_1) を持てば C_s 群に属する。もし反転の中心または対称の中心 $C_i=i$ (または S_2) だけがあれば C_i 群に属する。

これらに対して, 他の群は, 一つの回転軸 (そしてただ一つ) または1次以上の次数すなわち n 次の交代軸を持つ S_n 群 (n は2またはそれ以上), n 次の単純な回転軸を持つ C_n 群 (n は1より大), n 次の回転軸と, 回転軸を含む n 個の対称面 (σ_v) を持つ C_{nv} 群, n 次の回転軸と軸に垂直な対称面 (σ_h) を持つ C_{nh} 群などがある。

D (二面体角 dihedral の略) であらわされる第三の対称群は, 二種の対称軸を持つ。一つは主軸とよばれ, 垂直な n 次の軸 (C_n) と, それに垂直な覆転軸 (binary axis) である。 D_n 群は対称軸のみを持つ ($D_n=C_n+nC_2$)。 D_{nh} 群は水平な対称面 (σ_h) と, n 個の垂直な対称面 (σ_v) を持つ, D_{nd} 群は軸と σ_d と呼ばれる垂直面を持っている (従ってこれらは覆転軸を持たない: d は diagonal である)。対称性が増大すると2回転軸より高次の軸が含ま

れる。立体化学的に興味深いのは正四面体群 T_d ，正八面体群 O_h ，また球 K_h である。球は可能なすべての対称要素を含んでいる。

対掌体の存在の可能性に関して (p.84 の文を参照)，対称群を鏡映対称を持たないもの (キラル群) と，鏡映対称を持つものの2種に分類しておくと便利である。この二つの区別は，次数は問わないが交代軸があるか否かで決まる (S_n と，とくに σ と i) 。

表8にもっとも基本的な群と，それを特徴づける対称要素，それに日常見られるものから選んだ実例をあげた。

種々の対称群に代表される分子構造の例を本文 p.85~88 に示した。

表8 重要な対称群

キラル群	
$C_1 = C_1$ (対称要素なし)*	$C_1 =$ 手
$C_n = C_n$	$C_2 =$ はさみ, ばね
$D_n = C_n + nC_2$	$D_3 =$ 3枚羽根のプロペラ
非キラルまたは非対称でない群	
$C_s = \sigma (S_1)$	$C_s =$ さじ
$C_i = i (S_2)$	$C_i =$ プロジェクター (とくに, スライド, レンズ, 投影像からなる系)
$S_n = S_n (n \text{ even})$	$S_n =$ 自転車の車輪
$C_{nv} = C_n + n\sigma_v$	$C_{4v} =$ ピラミッド
	$C_{\infty v} =$ 円錐
$C_{nh} = C_n + \sigma_h$	$C_{2h} =$ 文字 N, S, Z
$D_{nh} = C_n + nC_2 + \sigma_h + n\sigma_v$	$D_{6h} =$ 新しい鉛筆 (けずってない)
	$D_{\infty h} =$ 円柱
$D_{nd} = C_n + nC_2 + n\sigma_d$	$D_{2d} =$ テニスボール
$T_d = 4C_3 + 3C_2 + 6\sigma$	$T_d =$ 正四面体
$O_h = 3C_4 + 4C_3 + 6C_2 + 9\sigma$	$O_h =$ 立方体
$K_h =$ 可能なすべての要素	$K_h =$ 球

* 無対称といったほうがより正確だろう。

文 献

立体化学の知識をさらに深めたいと望む読者に対しては，次のような本が参考になる。ELILEL, ERNEST L., *Stereochemistry of Carbon Compounds*, New York, McGraw-Hill, 1962.

(邦訳：炭素化合物の立体化学，島村修ほか訳（東京化学同人）

ELIEL, ERNEST L., ALLINGER, NORMAN L., ANGYAL, STEPHEN J., and MORRISON, GEORGE A., *Conformational Analysis*, New York, Interscience, 1965.

(邦訳：コンホメーションの解析，伊東椒訳廣川書店)

HANACK, MICHAEL., *Conformational Theory*, New York, Academic Press, 1965.

MISLOW, KURT., *Introduction to Stereochemistry*, New York, Benjamin, 1966.

次のような立体化学に関する専門書もある。

Progress in Stereochemistry (Vol. I 以降), London, Butterworth (1954 より).

Topics in Stereochemistry (Vol. I 以降), New York, Interscience (1967 より).

索 引

ア 行

アイソタクチック 140, 150, 195
 アキシアル 68, 152, 188
 アタクチック 146, 195
 アノマー 152
 アミノ酸 8, 157, 195
 アミロース 155
 アンタラ型 112
anti 型 64
 RNA(リボ核酸) 163, 170
 いす型 17, 68, 154, 156
 異性
 アトロプ異性 97
 位置異性 54
 エナンチオ異性 84
 エピマー化 118
 幾何異性 57
 光学異性 57
 構造異性 54
 ジアステレオ異性 58, 114, 152, 178, 182
 立体異性 56
 右旋性 3
 Woodward-Hoffmann 則 123
 エクアトリアル 68, 152, 188
 エリトロ 179
 エンタルピー 102, 173, 178
 エントロピー 102, 173, 178
 NMR
 シクロヘキサン 188
 ブルバレン 189

オービタル
 最高被占オービタル 125
 最低空オービタル 125
 と結合の方向 41
 フロンティアオービタル 125
 分子オービタル 39
d オービタル 29
dsp² 混成オービタル 47
f オービタル 33
p オービタル 29
s オービタル 29
sp 混成オービタル 43, 55
sp² 混成オービタル 42, 55
sp³d² 混成オービタル 47
sp³ 混成オービタル 42, 55
 LCAO 125

カ 行

化学結合
 イオン結合 36
 共有結合 36
 三重結合 37, 43
 二重結合 37, 43
 配位結合 38
 π 結合 42
 σ 結合 42
 化学反応
 異性化 99
 求核置換 107
 重合 130
 縮重合 133
 速度支配 114, 118
 脱離 99
 置換 99
 転位 99
 熱力学支配 114
 反応次数 104

反応速度 102
 付加 98
 付加重合 113
 立体選択的反応 112
 立体特異的重合 141
 立体特異的反応 112
 重なり型 61
 活性錯体 114
 ガラス転移点 149
 加硫 149
 軌道対称性 123
 逆旋的 124
 共晶 178
 共旋的 124
 共鳴 45
 キラル 84
 Curie の原理 118, 119
 Curie の法則 196
 グッタペルカ 142, 151
 クリスタリット 147
 グルコース 12, 13
 クロラムフェニコール 179
 光学活性
 アトロプ異性 97
 アレン 97
 エナンチオ異性 84
 偽不斉 96
 鏡像関係 3
 光学対掌体 3
 ジアステレオ異性 5
 スピラン 97
 ビフェニル 96
 不斉炭素 9, 78
 不斉炭素のない光学活性 96
 光学分割

1,3-ジメチルシクロヘキサ
ン 70
光合成 13
合成ゴム 133, 134
酵素 120, 183
高分子 129
ゴーシュ型 64, 90, 140
混晶 177

サ 行

左旋性 3
三次構造 161
3点付着説 181

シス付加 111
シンジオタクチック 141
cis 型 64

スキュー型 64
スピラン 84
スプラ型 112

絶対配置 19
セルロース
8, 12, 74, 152, 154, 195
潜在的不斉 121, 187

相対配置 14

タ 行

対称 78
対称操作 202
回転 79
鏡映 79
対称要素
回映軸 83
回転—鏡映軸 83
回転軸 80, 83
広義回転軸 83
交代軸 83
対称軸 79
対称中心 80

対称面 79
反転中心 80
タンパク質
8, 157, 161, 183, 195

張力説 15

Ziegler 触媒 135

電気陰性度 21
電子配置 32
天然ゴム 130, 142, 149, 151
デンプン 8, 12, 152, 155
Diels-Alder 反応 116
DNA(デオキシリボ核酸)
163, 165, 168, 200

投影図

Fischer 投影図 14, 141, 202
Newman 投影図 62
トランス付加 111
トレオ 179
trans 型 64, 90, 140

ナ 行

内部回転 59
ナイロン6 133
ナイロン66 133, 176

二重結合 142
二面体角 59

ねじれ型 61

ハ 行

配座解析
イソオクタン 65
エタン 60, 87
過酸化水素 59
グルコース 74
コプロスタン 72
コレスタン 72

コンホマー 61
シクロヘキサン 68
ジメチルシクロヘキサン
69

酒石酸 91
タンパク質 158
二次構造 158
乳酸 90
ブタン 64, 67, 90
ポリマー 141
メチルシクロヘキサン 69
t-ブチルシクロヘキサン
70
Fischer 投影図との関係 94
sec-ブチルアルコール 95
van der Waals エネルギー 65
van der Waals 相互作用
68, 174

非共有電子対 38, 46
非対称 84
Pitzer ひずみ 65

複製 169
不斉 78, 84
不斉合成 118, 199, 203
不斉誘導 118, 144
ふね型 17, 68
プロキラルリティ 121, 187
プロキラル 144
ブロックポリマー 146
分子模型 59

並進 202
ヘモグロビン 157, 161

偏光
円偏光 196
直線偏光 1
変性 161
変旋光 15

補酵素 120, 183, 185, 200
ポリエチレン 134, 138
ポリスチレン 132

ポリタクチック 143
 ポリブタジエン 149
 ポリプロピレン
 136, 138, 176, 202
 ポリベンゾフラン 202
 ポリマー 129

マ行

無対称 78, 84
 メソ型 91

ヤ・ラ行

融解 174
 融点 173

 ラセミ化 107
 ラセミ体 5, 176, 198
 α -らせん 156
 立体配置の反転 107
 立体配置の保持 108

レチニン 191
 ロドプシン 191

ワ行

Walden 反転 106, 112

人名索引

A

Auwers 68

B

Baekeland 130
 Baeyer 15, 68
 Barton 72
 Bijvoet 19, 212
 Bohr 24

C

Cahn 212
 Cannizzaro 209
 Carothers 132
 Cram 118
 Crick 157, 166
 Curie 196

D

de Broglie 25
 Doering 189

F

Fischer 12, 19, 74, 212

H

Hassel 72
 Havinga 198
 Heisenberg 29
 Hoffmann 123
 Hüchel 18
 Hücker 68

I

Ingold 107, 212

K

Kekulé 9, 45
 Khorana 170
 Kuhn 196

L

Langmuir 37
 LeBel 9
 Lewis 37

M

Marckwald 119
 Mark 132
 McCasland 84
 McKenzie 119
 Mendeleev 21, 32
 Mousseron 69
 Mulliken 39, 46
 水島三一郎 61

N

Natta 135
 Nicol 2
 Nirenberg 170

P

- Pasteur 1, 4, 6, 90, 185, 211
- Paternò 9, 209
- Pauli 31
- Pauling 39, 45, 156, 158
- Perutz 157, 161
- Pitzer 61
- Planck 24
- Prelog 212

S

- Sachse 16, 68
- Schoenflies 83
- Schrödinger 26
- Staudinger 130

V

- van't Hoff 1, 9, 78, 211

W

- Wald 193
- Walden 106

- Watson 157, 166
- Westheimer 187
- Wilkins 166
- Woodward 123

Z

- Ziegler 134

ナッタ 立体化学
—— 3次元の化学入門 ——

定価 ¥ 3,500.—

訳者承認
検印省略

訳者 竹内敬人

昭和50年11月20日 初版発行

発行者 廣川節男
東京都文京区本郷3丁目27番14号

印刷所 株式会社 小薬印刷所

製本所 神田・若林製本所

発行所 株式会社 廣川書店

〒113-91 東京都文京区本郷3丁目27番14号

電話 東京〔03〕(815)3651(代表)

振替 東京 82694番

自然科学書協会員・高等教科書協会員

Hirokawa Publishing Co.

27-14, Hongō-3, Bunkyo-ku, Tokyo

© 1975 竹内敬人

廣川書店・刊行書（４）

季刊 (1, 5, 9, 11)	化学と薬学の教室
稲本直樹	ノーマン 有機合成反応の考え方
稲本直樹／竹内敬人	ペラミー 有機基の赤外吸収
稲本直樹	アイザックス 有機反応機構研究法
伊東 徹／遠藤勝也	ウッドワード ホフマン 軌道対称性の保存
稲本／太田／山田	クリステン 基礎有機化学
松浦輝男	ネッカーズ 有機光化学
後藤／山田／山村	ハウス 最新有機合成反応
村田一郎	ブレスロウ 有機化学反応機構
三角莊一	ミズロウ 新しい立体化学
都野雄甫	レフラー 有機反応速度論
都野雄甫	ストライト ワイザー 分子軌道法
伊東 徹	アリン ジャー コンホメーションの解析
桜井英樹	バード 遷移金属 を用いる 有機合成
池上雄作	コソワ 物理有機化学
亀谷哲治	アルカロイド化学総覧 (英文)
山口一孝	天然有機化合物の スペクトルデータ集成 (英文) (I) (II)
岩倉義男／緒方直哉	レンツ 高分子の有機化学 (I) (II)
桜井／笛野／吉良	メンソン 熱力学と速度論の実際

第八改正 日本薬局方第一部解説書 日本公定書協会編 13,500.-

第八改正 日本薬局方第二部解説書 日本公定書協会編 6,500.-