

# 序章

## バイオ研究と 化学反応論

生命体は化学物質の集合体です。そして生命活動とは化学物質の行う化学反応の集合ということができます。

分子生物学や生化学などのバイオ研究は生命活動の探求を目的とする研究です。したがってバイオの研究対象の主分野は化学反応ということにならざるを得ませんし、バイオ実験は化学反応の原理を応用したものとなっています。

化学反応とは分子が他の分子に変化することです。分子の変化は魔法のように突如起こって突如完結するものではありません。化学反応には順序があります。この順序を反応機構といいます。そして反応機構を明らかにしようとする研究分野を化学反応論といいます。

分子はいろいろの側面をもっています。どのような原子がどのような順序で並んでいるという構造としての側面があります。結合エネルギーや電子エネルギーから成り立つエネルギー集合体としての側面があります。反応機構はこれらすべての要素が絡んでくるのです。

その意味で、反応論は化学のすべての分野の応用分野ということもできます。科学事象を多く理解していればそれだけ有利です。しかし、逆もまた真です。すなわち反応論を勉強することによって化学の幅広い分野を学ぶこともできるのです。

いずれにしろ、間違いないのは、反応論は覚えることではなく考えることだということです。非常に面白い分野です。きっと皆さんも虜になるのではないでしょう。



# 1. 生命は化学反応

すべての物質は分子でできており、すべての分子は原子でできています。分子のうち、複数種類の原子でできた分子を特に化合物といいます。また炭素を含んだ化合物のうち、一酸化炭素 CO や二酸化炭素 CO<sub>2</sub>など、簡単な構造のものを除いたものを有機化合物といいます。生命体は化合物の集合体ですが、水などを除きその主な部分は有機化合物です。したがってバイオは有機化合物を主な研究対象とする科学ということができます。

## 1 生命活動と化学反応

生命体は有機化合物の集合体です。しかし、それだけでは生命体とはいえません。木材もお肉も有機化合物ですが、ホームセンターや生鮮食品売り場に並ぶ木材やお肉は生命体ではありません。生命体は生命活動をしていなければなりません。生命活動とは、少なくとも自分を養い（成長）、自己増殖をすることです（図 0-1A）。

化学物質の集合体がこのような活動を行うためには、どのようにすればよいのでしょうか？ここに登場するのが化学反応です。化学物質が行う活動のすべてを化学反応といいます。したがって、化学物質の集合体である生命体が行う生命活動も結局は化学反応の集合なのです。すなわち、生命活動を行うためには少なくとも化学反応が起こっていなければなりません。

## 2 分子と化学反応

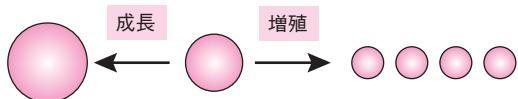
化学反応とは、分子が他の分子に変化することです（図 0-1B）。この変化にはいろいろの種類があります。1 個の分子が他の 1 個の分子に変身するものもあります。1 個の分子が 2 個、3 個に分裂するものもあります。反対に 2 個、3 個の分子が集まって 1 個の新しい分子に合体するものもあります。その変化の種類の多いことは、どのような手品や魔法にも引けを取らないくらいです。

このような化学反応はすべて、分子を構成する原子の間の結合を変化させることによって行われます。すなわち原子と原子の古い結合を切断し、他の原子との間に新しい結合を生成するのです。すなわち化学反応とは、簡単にいえば結合の切断と生成なのです。

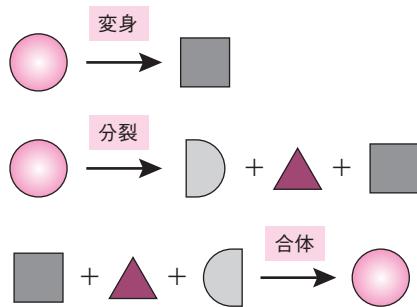
## 3 化学反応と反応機構

化学反応は結合の切断と生成の集合です。この作業は整然とした順序を保って行われます。この順序を反応機構といいます（図 0-1C）。すべての化学反応には反応機構

## A) 生命活動



## B) 化学反応



## C) 反応機構

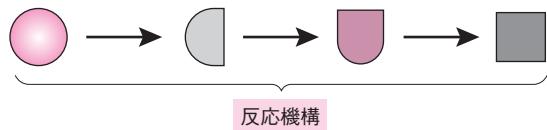


図 O-1 生命活動と化学反応

があります。分子の反応機構を明らかにするのが化学反応論です。

この目標を達成するためには、分子の構造が明らかでなければなりませんし、反応の様子も明らかになっていなければなりません。反応の様子とは反応の速さと反応熱です。これが明らかになると、分子の外見の変化だけではわからなかった反応の細部がみえてきます。すなわち、反応のブラックボックスが蓋を開けてくれるのであります。

生体の行う化学反応の反応機構を明らかにすることによって、生命活動の隠れていた面が明らかになるのです。



## 2. 有機化学反応は置換基に注目

恐らく私たちはまだ生命活動の全貌をみてはいないでしょう。生命活動はこれからもその驚くような側面を私たちにみせ続けることでしょう。しかし、これまでに明らかになった分だけでも、生命活動は充分に多彩です。そして、その多彩な生命活動を担っているのが有機化学反応なのです。有機化学反応の多彩さはいうまでもありません。

### 1 置換基

有機化合物の種類は無限大といってもよいほどたくさんあります。しかし、そのような有機化合物もいくつかの種類に分類することができます。その際に大きな手がかりになるのが置換基です（図0-2）。

置換基にはアルキル基と官能基があります。アルキル基にはメチル基 $\text{CH}_3$ やエチル基 $\text{CH}_2\text{CH}_3$ があり、一般にRと略されます。

官能基にはヒドロキシ基OH、アミノ基 $\text{NH}_2$ 、カルボキシル基 $\text{COOH}$ などがあります。官能基は分子の顔のようなものです。官能基が異なると分子の性質は大きく変化し、反応性も変わります。したがって、分子を官能基の種類ごとに分類すると、有機化合物の反応性がある程度予測することができるようになります。



置換基の代表例

アルキル基： $-\text{CH}_3$ （メチル基）、 $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ （エチル基）

官能基： $-\text{OH}$ （ヒドロキシ基）、 $-\text{NH}_2$ （アミノ基）、 $-\text{COOH}$ （カルボキシル基）

図0-2 置換基

### 2 分子骨格の反応

有機化合物の反応は分子骨格本体の反応と、置換基、特に官能基の反応に分けて考えることができます。

骨格の変化には、飽和化合物と不飽和化合物の間の変化があります。大きな分子から小さな分子が脱離するとその跡が二重結合や三重結合などの不饱和結合になります（図0-3）。水が脱離する脱水反応が典型的なものです。反対に不饱和結合に小さな分

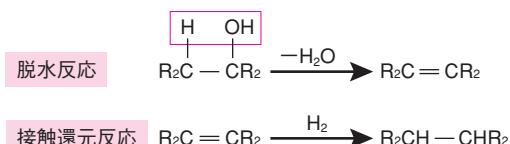
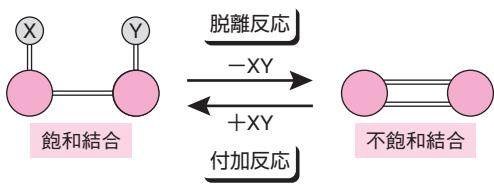


図 0-3 脱離反応と付加反応

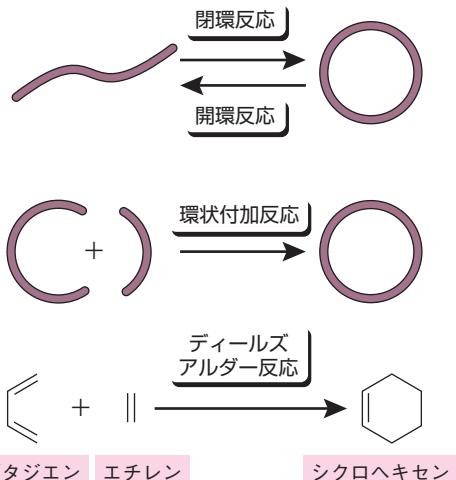


図 0-4 環状骨格の反応

### 3 官能基の反応

官能基は人間の顔と違って、変形自由です。ある顔からほかの顔に変化することができます。それだけでなく、顔全体をソックリほかの顔にすげかえることも可能です(図 0-5)。

官能基をすげかえる反応を置換反応といいます。置換反応は手軽な反応ですが、分子の性質を根本的に

変えてしまうことの  
できる反応といえる  
でしょう。

官能基には化学反  
応を受けやすいもの  
がそろっています。  
そのため、官能基を  
変化させる反応は多

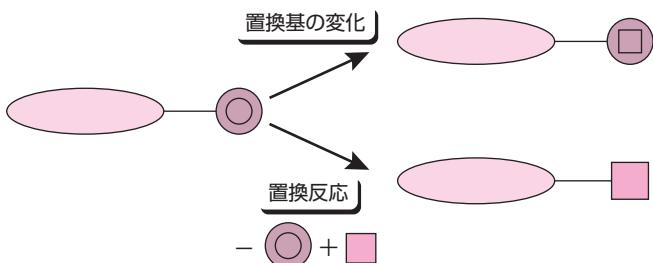


図 0-5 官能基の反応

彩です。そればかりでなく、多くの有機化学反応は官能基の変化を手がかりにして、その変化を骨格にまで広げる反応ということができます。その意味で置換基は反応の手がかりにもなるものです。有機化学反応を研究する場合に、まず注目しなければならないのが置換基である、ということはこのような事情によるものです。

## 4 置換基効果

置換基は自分が反応に関与するだけではありません。分子の骨格部分の性質を変化させる働きもあります。これを置換基効果といいます。置換基効果にはいろいろの側面がありますが、大きなのは電気的な効果です。置換基は骨格部分の電子量を変化させます（図0-6）。

骨格部分に電子を供与するものを電子供与性置換基といいます。アルキル基がこのような性質をもちます。反対に骨格部分から電子を奪い取るものを電子求引性置換基といいます。多くの官能基はこのような性質をもちます。

しかし、官能基の電子的性質は、官能基が単結合に付いた場合と、二重結合に付いた場合では効果が逆になることがありますので、注意が必要です。塩素などのハロゲン原子はその例です。単結合に付くと電子求引性ですが、二重結合に付くと電子供与性の部分が現れます。そのため、置換基効果を誘起効果と共鳴効果（1章5節参照）に分けて考えることもあります。

置換基のこのような効果によって、骨格部分の反応性は大きく影響されます。化学反応は置換基の化学といえる側面すらあります。

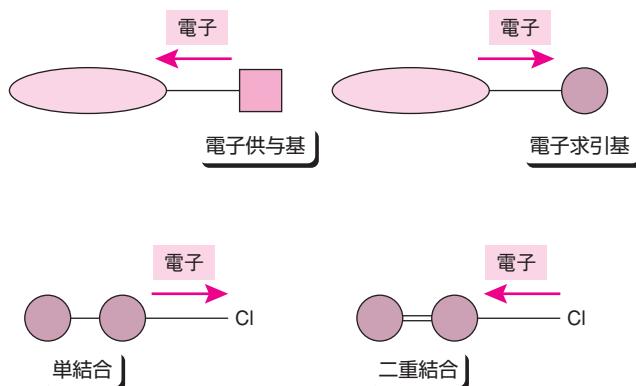


図0-6 置換基の電気的効果

# 3. 化学反応が起こればエネルギーは変化する

反応の結果、分子の構造が変化しますがそれだけではありません。分子のもつエネルギーも変化するのです。このエネルギー変化を生体は生命活動を維持するためのエネルギーとして利用するのです。

## 1 エネルギーの考え方

エネルギーはわかったようでわかりにくいような概念です。エネルギーに相当する適当な日本語、あるいは訳語がないせいかもしれません。力と訳すのがよいのかもしれませんのが、何かピッタリとこないような気もします。

ヤカンをガスコンロにかけるとお湯が沸き、湯気が立ち、注ぎ口のホイッスルがピーッと鳴ってお湯が沸いたことを知らせてくれます(図0-7)。この現象がエネルギーの本質を教えてくれるのではないでしょか。ガスコンロはメタン $\text{CH}_4$ の酸化という化学反応を行って『熱』を出し、その熱で沸騰したお湯はホイッスルを鳴らすという『仕事』をします。

この『熱』、『仕事』の背後にあるのがエネルギーなのです。エネルギーは概念と考えればよいのです。それが具体的な形になったのが熱であり、仕事です。ですから、熱や仕事はエネルギーの一形態なのです。

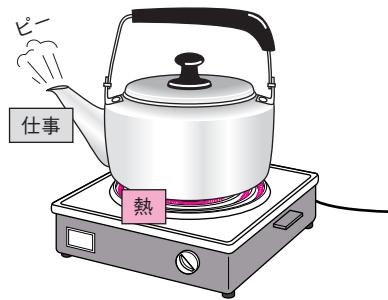
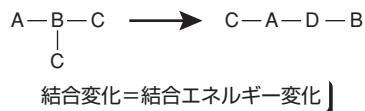


図0-7 ヤカンからわかるエネルギー

## 2 化学反応とエネルギー

分子は原子が結合してきたものです。結合というのは原子と原子を結びつける力であり、力もエネルギーの一形態です。分子がもつエネルギーはそれだけではありません。電子は分子軌道に入り、分子軌道は固有のエネルギーをもっています(図0-8)。これも分子のエネルギーです。

化学反応は結合の切断と生成であり、分子の組換えです。結合の切断と生成には結合エ



分子軌道変化=軌道エネルギー変化

図0-8 化学エネルギーの変化

エネルギーの変化が伴い、分子が変化すれば分子軌道も変化し、そのエネルギーも変化します。

高エネルギーの分子から低エネルギーの分子に変化したら、余分のエネルギーは分子から放出されます。それが反応熱であり、そのような反応を発熱反応といいます。反対に低エネルギー分子から高エネルギー分子に変化するためには外界からエネルギーを取り入れなければなりません。このような反応を吸熱反応といいます（図0-9）。

すなわち、化学反応にはエネルギー変化が付随するのです。ガスの酸化に伴う発熱も、ホタルの発光も、すべては化学反応に伴うエネルギー変化に基づく現象なのです。

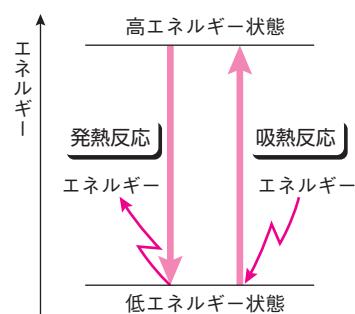


図0-9 化学反応に付随するエネルギー変化

### 3 生命活動とエネルギー

生命活動は自己の成長・維持と増殖を大きな目的とした活動です。化合物の集合体である生命体が行うすべての活動は化学反応に基づきます。生命体は自己の構造の発展成長・自己増殖を図るためだけではなく、現在の自己を維持するためにも化学反応を行っています。すなわち生命体は命ある限り、化学反応を行い続けなければならぬ宿命にあるのです。

植物は二酸化炭素と水を主原料として自己を維持し、成長し、果実（種子）をつけて自己増殖を図るだけでなく、自己を動物に与えることで生命連鎖の中で固有の位置を占めています。そしてこのような活動を行う原動力は太陽から送られる光と熱というエネルギーなのです（図0-10）。動物も摂取した植物体を化学反応によって変化させることで、太陽エネルギーを間接的に利用しているのです。

生命活動を解明するためには、生命体がどのような反応を行い、それがどのような反応機構にしたがって行われているかを明らかにしなければなりません。

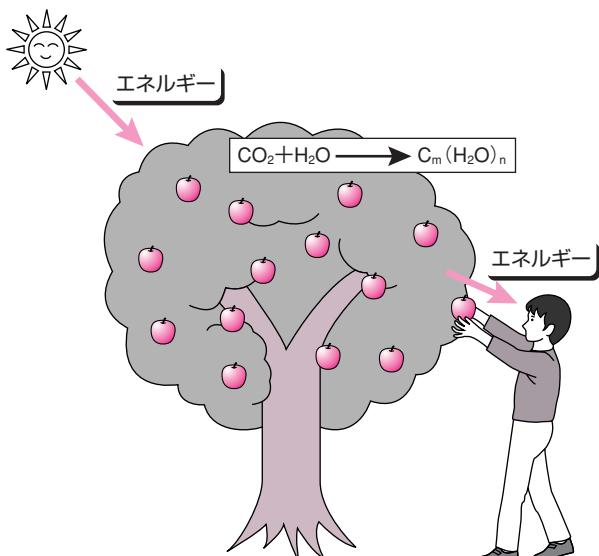


図0-10 動物も太陽エネルギーを利用する



# 4. 化学結合は化学反応の基礎

分子の反応を明らかにし、その反応機構を明らかにするためには分子の構造が明らかになっていなければなりません。分子構造、すなわち化学結合の知識は化学反応を理解するための基礎となります。

## 1 化学結合

分子は原子が結合して作った構造体です。したがって分子構造を理解するためには化学結合を理解することが重要になります。

化学結合には多くの種類があります。その主なものを図0-11にまとめました。化学結合は原子間に働くものと分子間に働くものに分けることができます。原子間に働く結合にはイオン結合、金属結合、共有結合などがあります。有機化合物を構成する結合はほとんどすべてが共有結合です。

種類					例
原子間結合	イオン結合				
	金属結合				
	共有結合	$\sigma$ 結合	飽和結合	単結合	$\text{H}_3\text{C}-\text{CH}_3$
		$\pi$ 結合	不飽和結合	二重結合	$\text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2$
				三重結合	$\text{HC}\equiv\text{CH}$
	配位結合				
	水素結合				
分子間力	ファンデルワールス力				

図0-11 化学結合の種類

## 2 共有結合

共有結合は結合する2個の原子が互いに1個ずつの不対電子を供出しあい、それを結合電子として共有することによって成立する結合です（図0-12）。

共有結合はまたいくつかの種類に分けることができます。本質的なものとして回転可能な $\sigma$ 結合と回転ができない $\pi$ 結合です。この二種類の結合が組合わざって飽和結合といわれる単結合や、不飽和結合といわれる二重結合、三重結合ができます（図0-13）。

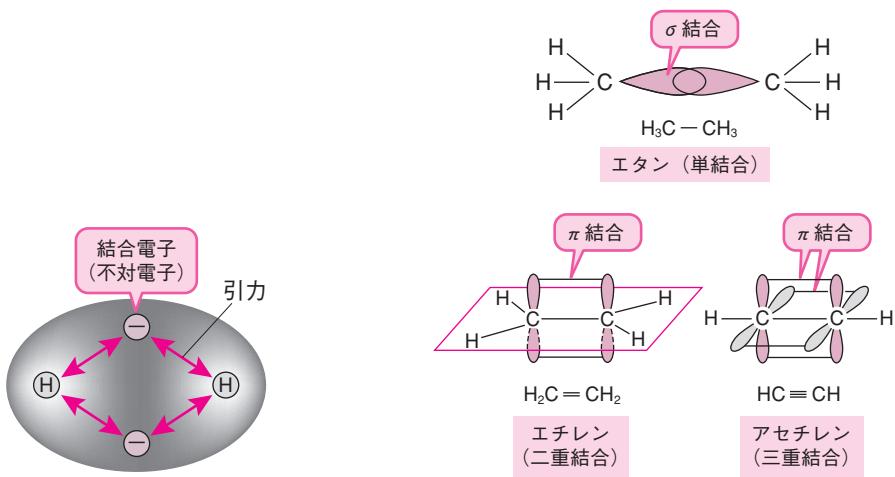


図 O-12 共有結合 ( $\text{H}_2$  分子)

図 O-13 共有結合の模式図

### A) 分子構造

これらの共有結合によって結合した原子の集合体が分子であり、そこにおける原子の結合順序が分子構造といわれるものなのです。分子の構造は千差万別です。メタンのような正四面体形のもの、エチレンのような平面形のもの、アセチレンのような直線状のもの。しかし多くの分子はそのような素構造が組合わざった複雑な構造をしています。

そして化学反応はこのような分子における結合の適当な箇所を切断し、適当な箇所に新たな結合を生成することなのです。

### B) 非共有電子対

反応面から分子をみた場合、分子構造と同じように大切なのが非共有電子対です。非共有電子対とは2個の電子が1個の軌道に入ったものです。不対電子ではないので共有結合を作ることはできませんが、後述する配位結合を作ることはできます。

さらに反応において非共有電子対は負電荷と同じような働きをするのです。非共有電子対をもっている分子はそれを使って他の分子を攻撃することができます。そのため、非共有電子対をもつ酸素Oや窒素Nは有機化学反応において重要な働きをします(図O-14)。

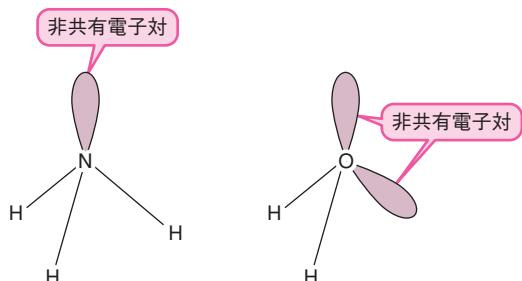


図 O-14 非共有電子対

### 3 分子間力

普通に化学結合という場合には原子間に働くものを指します。しかし、生体では分子間に働く結合、あるいは引力が非常に重要な働きをします。

分子間力にもいろいろありますが、代表的なのは水素結合とファンデルワールス力です。これらの力は分子と分子を引きつけて、会合体といわれる分子集団、あるいは超分子といわれる分子構造体を作ります。

DNAは2本のDNA分子がより合わさって二重らせん構造をしていますが、このDNAを結合しているのは水素結合です（図0-15）。酵素と基質の結合もそうです。有機化学分子が生体で反応を行う場合は、多かれ少なかれ分子間力の働く場で反応していると考えた方が事実に近いでしょう。

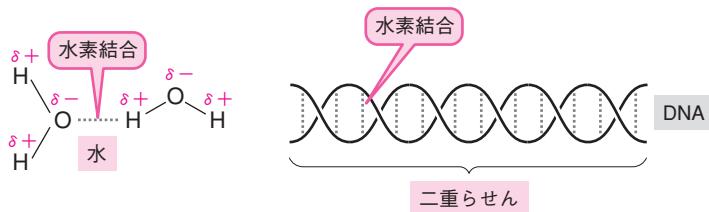


図0-15 水素結合の代表例

### 4 配位結合

化学結合を原子間に働くものと分子間に働くものに分けましたが、もう1つ、どちらにも働くものがあります。それが配位結合です。配位結合でできている分子（イオン）にはアンモニウムイオン  $\text{NH}_4^+$  やヒドロニウムイオン  $\text{H}_3\text{O}^+$  があります（図0-16）。

配位結合は共有結合によく似ており、できてしまえば共有結合と同じです。しかし、できる過程をみると共有結合とは異なります。すなわち、化学結合を構成する2個の結合電子が2個とも片方の原子からきているのです。

配位結合は金属と有機物の化学結合によく使われます。ヘモグロビンの鉄やクロロフィルのマグネシウムと有機分子（ポルフィリン）の結合は配位結合によるものです。

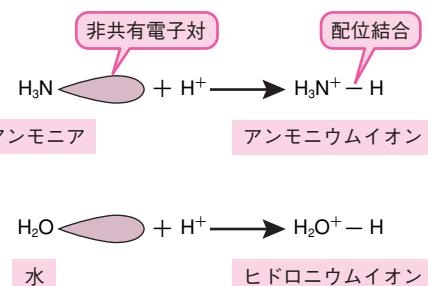


図0-16 配位結合の具体例



# 5. 反応速度は反応機構の反映

化学反応には何時間もかかる遅い反応もあれば、1秒もかからずに終了する速い反応があります。化学反応の速度を反応速度といいます。

## 1 反応速度

反応  $A \rightarrow B$  が進行すると A は減少し、B は増加します。したがって反応速度を測るには A と B の濃度変化を測ればよいことになります。A が速く消失するのが速い反応であり、いつまでも残っているのが遅い反応です。

同じ反応でも温度が低ければ遅く進行し、高ければ速く進行します。反応速度を正確に比較する便利な指標に半減期があります（図 0-17）。出発物の量（濃度）が半分になるのに要する時間です。半減期はあくまでも半分になるのに要する時間です。したがって半減期が 1 時間の場合、反応開始から 1 時間経つと半分の 50 %になり、さらに 1 時間、合計 2 時間経ったら 50 %がさらに半分になって 25 %になるのであり、0 になるのではないことに注意してください。

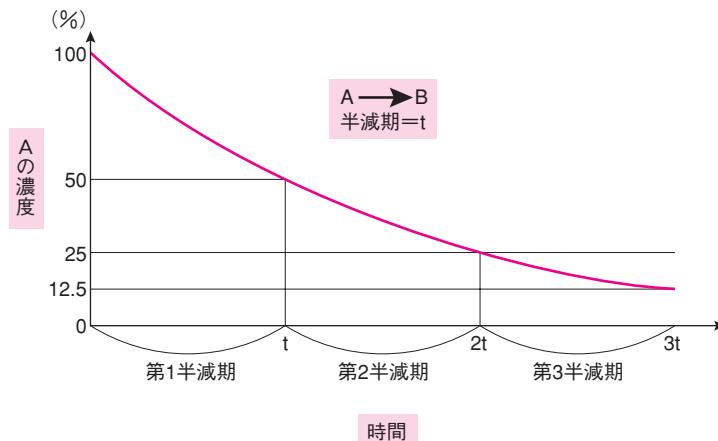


図 0-17 濃度変化のグラフ

## 2 化学反応の種類

化学反応の種類は本章 2 節でみましたが、反応速度の見地からみた種類分けもあります（図 0-18）。

### A) 分子数による分類

反応に関与する分子の個数で分けるものです。1 個の分子だけで進行する反応を一

分子反応といいます。それに対して2個の分子が衝突することによって進行する反応を二分子反応といいます。

## B) 素反応の組合せによる分類

素反応の組合せで分けるものです。

### a 素反応

$A \rightarrow B$  のように1個の反応だけで成り立っている反応です。すべての反応はこの反応をもとに成り立っているので素反応といいます。

### b 逐次反応

$A \rightarrow B \rightarrow C \rightarrow D \dots$  と、生成物が次の反応の出発物となって延々と続いてゆく反応です。多段階反応ともいいます。途中の生成物B、C、Dなどを中間体といいます。生体の代謝反応は典型的な逐次反応です。多くの有機化合物は逐次反応を行います。

### A) 分子数による分類



### B) 素反応の組合せによる分類

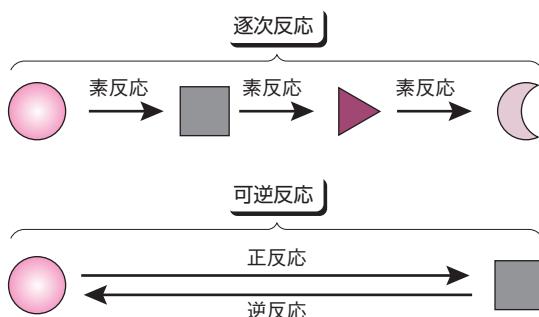


図0-18 化学反応の種類

### c 可逆反応

$A \rightleftharpoons B$  のように反応が右方向にも左方向にも進行するものを可逆反応といいます(図0-19)。反応が進行するとAはBに変化するのでAの濃度は減少します。

しかしさらに時間が経つとBがAに戻ってくるのでAの減少速度は鈍ります。そしてやがて減少速度と増加速度がつりあって見かけ上変化のない状態になります。このような状態を平衡状態といいます。平衡状態は反応が起きていないのではなく、両方向の反応が等しい速度で起こっている状態だということは注意すべきことです。

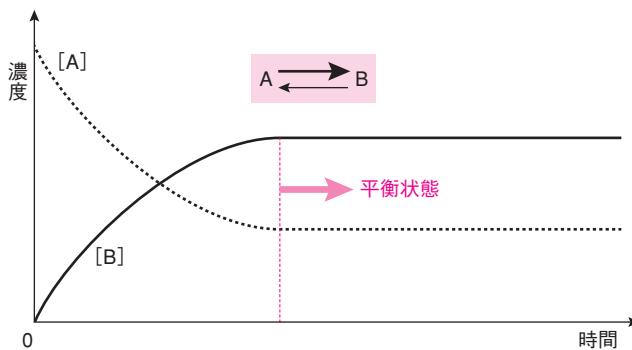


図 0-19 可逆反応と平衡状態

### 3 遷移状態

反応は分子が他の分子に変化する反応です。エネルギーの高い分子がエネルギーの低い分子に変化する場合、川の流れのようにスムーズに低いほうへ流れて行きそうなものですが、必ずしもそうではありません。多くの反応は途中で出発物よりもエネルギーの高い状態を経由します（図 0-20）。この状態を遷移状態といい、遷移状態に達するためのエネルギーを活性化工エネルギーといいます。

遷移状態は中間体とは本質的に違います。中間体は素反応の生成物であり、エネルギーの低い状態です。それに対して遷移状態はすべての素反応に現れるエネルギー極大の状態です。

これは、ピクニックにおいて目的地に達するのに標高の高い峠を越えて行かなければならぬのに似ています。活性化工エネルギーの低い反応は進行しやすく、高い反応は進行しにくい反応です。触媒や酵素はこの活性化工エネルギーを下げる役目をします。そのため、酵素反応では実験室での条件に比べてはるかに温和な条件で反応が進行するのです。

本書で扱うことを駆け足で眺めてきました。如何でしょうか？なかなか面白かったのではないでしょうか？次章からは、これらのことでもう少し詳しくみてゆくことにしましょう。きっと、今までみえなかつたことがみえてくるでしょう。

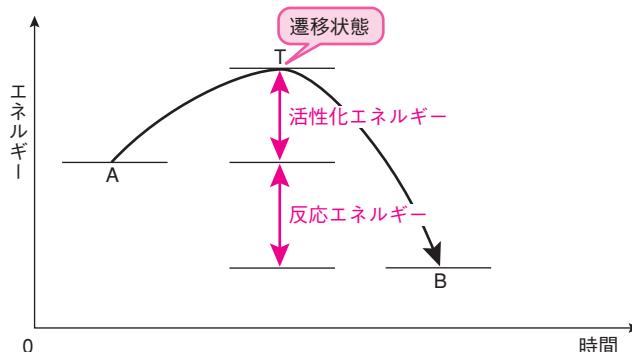


図 0-20 遷移状態と活性化工エネルギー