

2025/07/21～ 最終決定テスト範囲

#### 4.1.2 異性体（構造異性体・鏡像異性体・R/S 表記）

##### ・異性体

同じ分子式を持つにもかかわらず原子の結合様式が異なるいくつかの化合物が存在することがあり、これを**異性体**という。その中でも原子の結合順序が異なるものは**構造異性体**と呼ばれる。また構造異性体にも種類があり、

- ①炭素骨格の異なる**骨格異性体**
- ②官能基（-OH）の結合位置が異なる**位置異性体**
- ③二重結合の位置が異なる**幾何異性体**
- ④官能基の種類が異なる**官能基異性体**

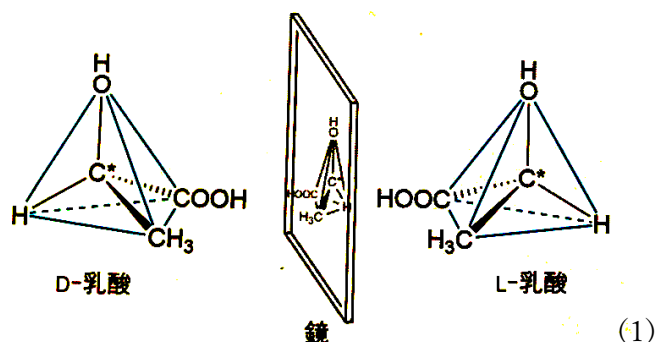
その例を以下に示す。

① 分子式 $C_4H_{10}$ $CH_3-CH_2-CH_2-CH_3$ ブタン $CH_3-CH-CH_3$   $CH_3$ 2-メチルプロパン (イソブタン)	② 分子式 $C_3H_8O$ $CH_3-CH_2-CH_2-OH$ 1-プロパノール $CH_3-CH-CH_3$   $OH$ 2-プロパノール
③ 分子式 $C_4H_8$ $CH_2=CH-CH_2-CH_3$ 1-ブテン $CH_3-CH=CH-CH_3$ 2-ブテン	④ 分子式 $C_2H_6O$ $CH_3-CH_2-OH$ エタノール $H_3C-O-CH_3$ ジメチルエーテル

③の幾何異性体について述べる。1-ブテンでは一種類の構造しかない。しかし 2-ブテンは  $CH_3$  基が同じ側にあるシス体と反対に存在するトランス体の二種類の異性体を持つ。これは中心の二重結合は単結合に比べ、容易に回転することができず、同じ物質として扱えないためである。このような化合物を**シス・トランス異性体**（幾何異性体）という。

左手と右手のように左右対称で鏡に映したような物体同士の関係を**キラリティ**（対掌性）という。これは  $sp^3$  混成した炭素が四面体構造をとる結果として生じる。炭素原子に四種類の異なる原子または原子団（置換基）が結合したとき、この炭素原子を**不斉炭素原子**といい、四つの置換基の立体的な配置が異なることにより、重ね合わせることができない二種類の異性体が存在する。これらの分子は互いに鏡の実像と鏡像の関係にあるので互いに**鏡像異性体**（**エナンチオマー**）であるという。鏡像異性体は、味やにおいなど生物に対する作用（生理作用）が異なることがある。

乳酸を例にすると以下のとおりである。乳酸は炭素原子から OH 基、水素基、 $CH_3$  基、COOH 基の四つの異なる置換基と結合しているため不斉炭素原子である。



### ・ R/S 表示法

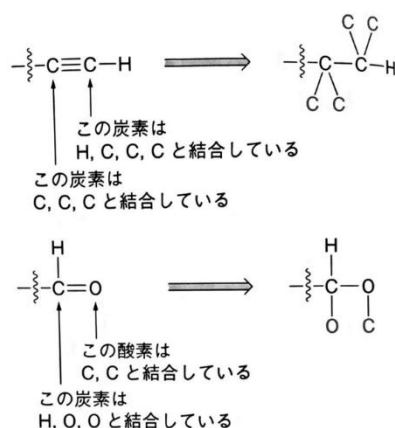
不斉中心原子に結合した四つの置換基に優先順位をつけて、優先順位の高い方から低い方に左回りに結合しているか、右回りに結合しているかを区別するものである。この方法をカーン・インゴルド・プレローグ則（CIP 則）という。次に CIP をもう少し詳しく説明しよう。

**ルール 1：** 不斉中心に直接結合している四つの原子を比べ、原子番号が一番大きな原子を一番高い順位（1 番目）として大きい順に並べていく。また、水素と重水素のように質量数の異なる同位体が結合している場合、質量数の大きな方を上位にする。

**ルール 2：** 不斉炭素に直接結合している原子で区別がつかないときは、次に結合している原子で比較する。例えば、エチル基（ $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ）とメチル基（ $\text{CH}_3$ ）を比べた場合、ともに最初の原子は炭素である。2 番目の原子を比較すると、メチル基はすべて水素であるのに対し、エチル基は一つの炭素と二つの水素が結合している。2 番目の原子の比較からエチル基が上位となる。

**ルール 3：** 多重結合をもつ場合は、同じ原子が結合の数だけ結合しているとして考える。つまり、炭素-炭素の三重結合をもつ両炭素は三つの炭素と結合しているとみなす。また、炭素-酸素の二重結合は、炭素には二つの酸素が、酸素には二つの炭素が結合しているとみなすのである。これらの原子は仮想原子あるいはダミー原子と呼ばれ、優先順位をつける際に重要となる。

規則 1～3 に従って優先順位をつけることができれば、優先順位が 4 番目の原子（あるいは置換基）を奥側にして、手前にある三つの置換基を眺める。優先順位の高い方から低い方にたどったとき、それが右回りであれば R、左回りであれば S と定義する。このようにして、不斉中心に対して R/S 表示を行うことにより、その化合物（分子）の立体配置を明記することができるのである。

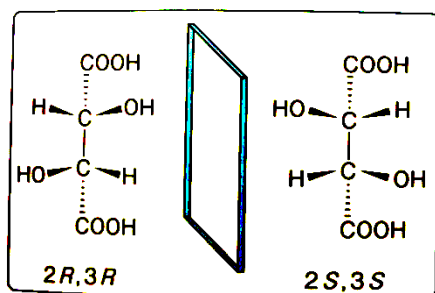


分子内に二つ以上の不斉炭素原子を有する化合物も存在する。一般則として、 $n$  個の不斉中心を有する分子には最大  $2^n$  個の**立体異性体**が存在しうる。

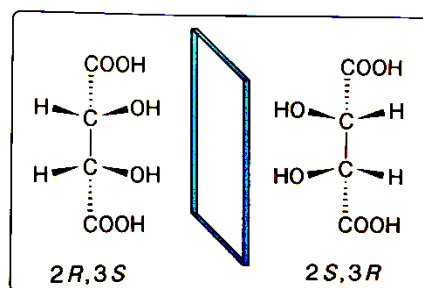
立体異性体であるが鏡像異性体ではない関係にある分子を**ジアステレオマー**という。鏡像異性体とジアステレオマーの違いは鏡像異性体がすべての不斉中心で反対の立体配置をもっており、鏡に対する実像と鏡像の関係であるのに対し、ジアステレオマーはいくつかの不斉中心（1 個またはそれ以上）で反対の立体配置をもっているが、そのほかの不斉中心では同じ立体配置をもっていることである。

## ・メソ化合物

二つの不斉中心をもつにもかかわらず、分子内に対称面を有する（重ね合わせることができる）分子がある。これらは同一の化合物となり**メソ化合物（メソ体）**という。例として酒石酸をあげる。下図のように  $2R,3R$  異性体と  $2S,3S$  異性体は、重ね合わせることができないため鏡像異性体の関係にある。一方、 $2R,3S$  異性体と  $2S,3R$  異性体を注意深く見てみると、一方の異性体（ $2R,3S$  異性体）を縦方向に  $180^\circ$  回転するともう一方の異性体（ $2S,3R$  異性体）と重ね合わせることができる



鏡像異性体

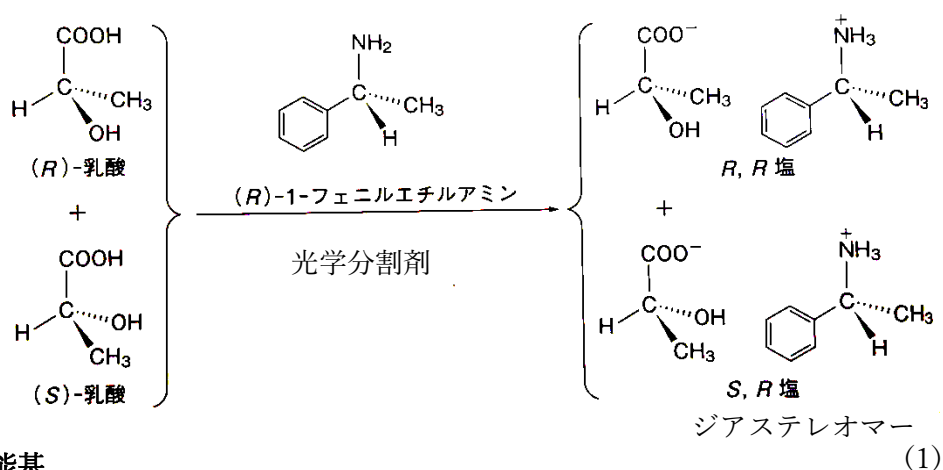


鏡像異性体

(1)

## ・ラセミ体

鏡像異性体が 50 : 50 の割合で存在する混合物を**ラセミ体**という。鏡像異性体は物理的・化学的特性が同じ物質であるためその分離は困難であることが多い。鏡像異性体をジアステレオマーに変化させることで一方の異性体を分離することができる。これはジアステレオマーの関係にある化合物は物理的・化学的特性が異なるためである。また一方の鏡像異性体のみを効率的に合成（単離）する手段として触媒を用いた**不斉合成反応**がある。



## ・官能基

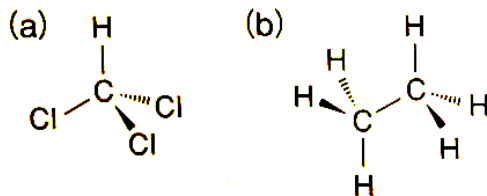
官能基とは、有機化合物の性質を決める特定の原子の集まりであり、同じ官能基を持つ化合物は共通する化学的性質を持つ。

官能基	名称	一般名称	官能基	名称	一般名称
R-OH	ヒドロキシ基	アルコール フェノール (R:ベンゼン環)	R-O-R	エーテル結合	エーテル
$\text{R}-\text{C}(=\text{O})-\text{H}$	アルデヒド基	アルデヒド ホルミル	$\text{R}-\text{C}(=\text{O})-\text{O}-\text{R}$	エステル結合	エステル
$\text{R}-\text{C}(=\text{O})-\text{OH}$	カルボキシ基	カルボン酸	$\text{R}-\text{C}(=\text{O})-\text{NH}-\text{R}$	アミド結合	アミド
$\text{R}-\text{C}(=\text{O})-\text{R}$	カルボニル基	カルボニル ケトン	$\text{R}-\text{X}$ X:ハロゲン	ハロゲン化 アルキル	ハロゲン 化 アルキル
$\text{R}-\text{N}^+(\text{O}^-)=\text{O}$	ニトロ基	ニトロ化合物	$\text{R}-\text{SO}_3\text{H}$	スルホ基	スルホン 酸
R-NH <sub>2</sub>	アミノ基	アミン	$\text{R}-\text{C}(\text{C}=\text{C})$	アルケン	アルケン
R-C≡N	シアノ基	ニトリル シアン化物	$\text{R}-\text{C}\equiv\text{C}$	アルキン	アルキン

(4)

・章末問題

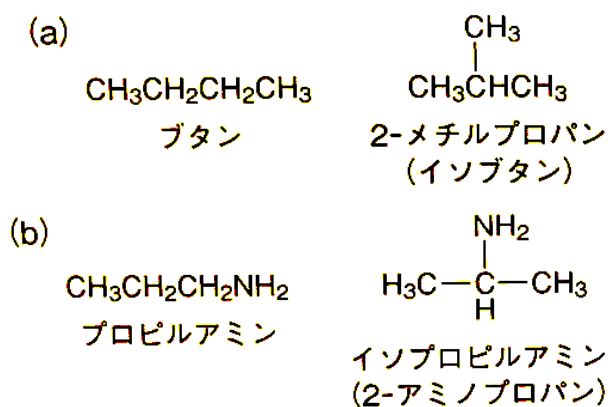
4.1 クロロホルム  $\text{CHCl}_3$  とエタン  $\text{C}_2\text{H}_6$  の構造を破線―くさび形表記法を用いて書け  
(解)



4.2 次の分子式で表さ

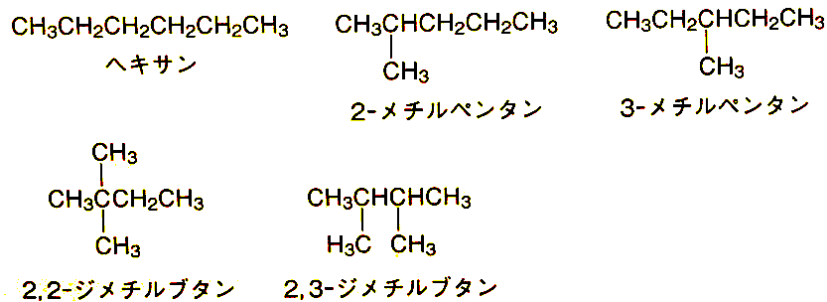
(a)  $\text{C}_4\text{H}_{10}$  (b)  $\text{C}_3\text{H}_9\text{N}$

(解)



4.3 分子式  $\text{C}_6\text{H}_{14}$  のアルカンには五種類の異性体が考えられる。その五つの異性体を書け

(解)



4.4 身の回りにあるキラルな物体を挙げよ

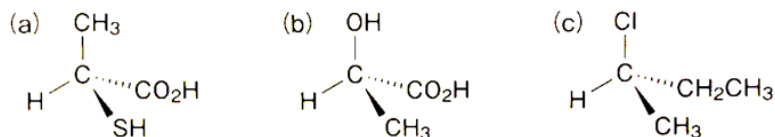
(解) ねじ、靴、グローブなど

4.5 次の各組でカーンインゴールドプレローグ則 (CIP 則) の優先順位が高いのはそれぞれどちらか

(a)  $-\text{Cl}$  と  $-\text{Br}$  (b)  $-\text{CH}_3$  と  $-\text{CH}_2\text{OH}$  (c)  $-\text{NH}_2$  と  $-\text{OH}$  (d)  $-\text{CH}_2\text{OH}$  と  $-\text{CHO}$

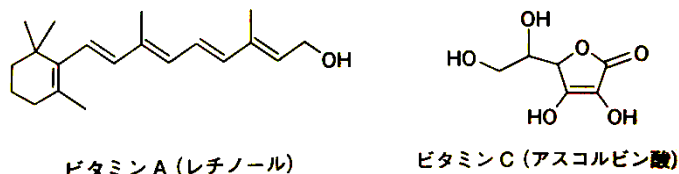
(解) (a)  $-\text{Br}$  (b)  $-\text{CH}_2\text{OH}$  (c)  $-\text{OH}$  (d)  $-\text{CHO}$

4.6 次の各分子のキラル中心の R,S 配置を決定せよ



(解) (a) S (b) R (c) R

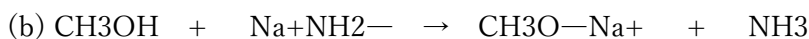
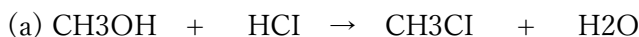
4.7 水に溶ける物質を親水性、水に溶けない物質を疎水性という。疎水性物質は有機溶媒に溶ける。ビタミン A とビタミン C は親水性であるか疎水性であるか判断せよ



(解) ビタミン A は疎水性を示し、ビタミン C は親水性を示す。ビタミン C は複数のヒドロキシ基をもつため水によく溶ける。

4.8 アルコールは水と同じように酸としても塩基としても作用する。メタノール  $\text{CH}_3\text{OH}$  と、強酸である  $\text{HCl}$  および強塩基である  $\text{Na}^+\text{NH}_2^-$  との反応式を記せ

(解)



4.9 エチレンの一つの水素がメチル基に置き換わった化合物をプロピレン (プロペン) という。プロピレンの重合反応により生成するポリプロピレンの構造について考察せよ

(解) ポリプロピレンの立体規則性により、大きく分けて三種類の構造 (インタクチック、シンジオタクチック、アタクチック) を有する高分子が得られる

4.10 炭素一炭素三重結合をもつアセチレン ( $\text{HC}=\text{CH}$ ) の重合反応により生成するポリアセチレンの構造式を示せ

(解) ポリアセチレンは主鎖に二重結合と単結合を交互にもつ高分子である

### 6.1.1 有機反応の種類（付加・脱離・置換・転位）

#### ・付加反応

二つの物質から生成物ができた際、二つの物質が全て含まれる反応

例：エチレン(アルケン)+臭化水素→プロモエタン(ハロゲン化アルキル)

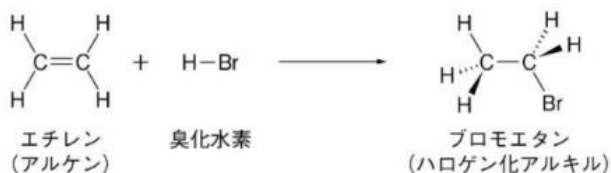


図 6.1 付加反応の例

#### ・脱離反応

付加反応の逆反応で、一つの出発物質から二つの生成物を与える反応

例：エタノール(アルコール)→【水分子が脱離】→エチレン(アルケン)

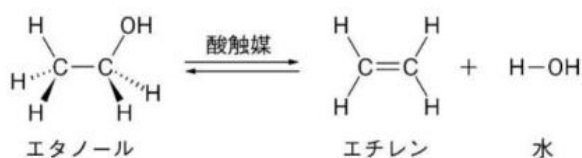


図 6.2 脱離反応の例

#### ・置換反応

二つの出発物質がそれぞれの一部を交換して、二つの新しい生成物を与える反応

例：酢酸エチル(エステル)+水→酢酸(カルボン酸)+エタノール

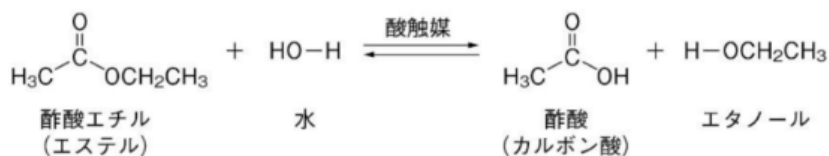


図 6.3 置換反応の例

#### ・転位反応

化合物を構成する原子または原子団が結合位置を変え、分子構造の骨格変化を生じる反応

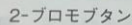
例：「ピナコール転位」

ピナコール(2,3-ジメチル-2,3-ブタンジオール)→【酸性溶液中で加熱】【水の脱離】  
→ピナロン(3,3-ジメチル-2-ブタノン)



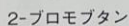


## 6.3



2-ブテン

2-プロモブタンと塩基との反応による脱離反応では、二置換アルケンである2-ブテンが主生成物であるが、下の反応式のように、一置換アルケンである1-ブテンも副生成物として得られる。脱離反応によりアルケンが生成する場合、置換基の多い二重結合をもつ化合物が主生成物となる。この現象をザイツェフ (Zaitsev, A.) 則と呼ぶ。この反応では、エタノール ( $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ ) と臭化ナトリウム ( $\text{NaBr}$ ) が副生する。



2-ブテン

1-ブテン

(19%)

#### 7.4.2 反応速度論（律速段階、活性化エネルギー、 $\Delta H$ ）

ある反応がどれくらいの速さで進むのかを反応速度といい、反応速度に関する研究を**速度論**という。そのため、活性化エネルギー $E_a$ が大きいほど反応は遅いことになる。反応条件である濃度や温度も反応速度に影響を与える。温度が高いほど反応は速くなる。これは、温度を高くすれば分子の運動が活発となり（平均運動エネルギーの増大）、反応する分子どうしの衝突回数が増えるからである。有機反応の場合、一般的な $E_a$ は $40\sim 150\text{kJmol}^{-1}$ であり、 $E_a < 80\text{kJmol}^{-1}$ の場合、反応は室温あるいはそれ以下で進行する（実験室で加熱反応を行うのは、反応速度を上げて望みの時間内で反応を完結させるためである。）。一方、 $E_a > 80\text{kJmol}^{-1}$ の場合はより高温での反応を行う必要がある。反応温度を $10^\circ\text{C}$ 上げると反応速度は約2倍になると見積もられている（ここで、 $\Delta G^\circ$ 、 $\Delta H^\circ$ および $K_{eq}$ は反応速度に影響を与えないことに注意してほしい。これらは平衡の偏りの向きや、出発物質と生成物の相対的なエネルギー差を示すものである。）。

化学反応の速度は、出発物質の濃度減少あるいは生成物の濃度増加を時間経過とともに測定することで実験的に求められる。**速度式**は反応速度と反応物質濃度の関係を示した式であり、 $k$ で示される**速度定数**と反応物質の濃度から構成される\*（化学反応の速度式は実験的に決定された反応機構に依存する。）。ここで、速度定数には、反応速度の温度依存性と活性化エネルギー依存性を考慮した、反応における基本的な指標である。速い反応は大きな速度定数を持ち、遅い反応は小さな速度定数をもつ。また、すべての反応物質の濃度が速度式に含まれるとは限らない。この点について次に見ていくことにしよう。

速度式にどの濃度項が含まれるかは反応機構に依存する。すなわち、一段階の反応では、反応に関与するすべての反応物質の濃度項が速度式に含まれる。一方、多段階の反応では、**律速段階**（律速段階とは、一連の反応がいくつかの段階に分かれている場合、その一連の反応の中で反応速度が最も小さく、その反応が全体の反応速度をする（決定する）段階を指す。）に関与する反応物質の濃度項のみが速度式に含まれる。例えば、 $A+B \rightarrow C$ が反応して $A$ と $B \rightarrow C$ が生成する一段階反応の場合（図7.4）、両方の反応物質がただ一つの遷移状態に関与する。そのため、両方の反応物質が反応速度に影響を与えることから、速度式には両方の反応物質の濃度項が含まれる。二つの反応物質が関与する反応であることから**二分子反応**といい、「速度式は二次である（反応は二次の速度論に従う）」という\*（速度が二つの試薬の濃度に直線的に依存する反応を**二次反応**（second-order reaction）という。これは、反応は二次の速度論に従うということと同義である。一つの出発物質のみの濃度に依存する反応は**一次反応**（first-order reaction）という。次ページで解説する一分子反応は一次反応である。）。この場合の反応速度は次のように書き表される。

$$\text{反応速度} = k[A][B]$$

この反応の速度は両出発物質の濃度に依存するため、どちらかの出発物質の濃度を2倍に

すれば、反応速度は 2 倍になる。両方の濃度を 2 倍にすれば、反応速度は 4 倍となる。  
 A-B と C が段階的な反応を経て A と B-C が生成する場合は状況が異なる。ここでは二段階の反応を考えることにしよう。すなわち、最初に A  
 -B 結合の開裂が起こった後、B - C 結合が生成する反応である。また、反応全体としては発熱的であると仮定する (図 7.5)。

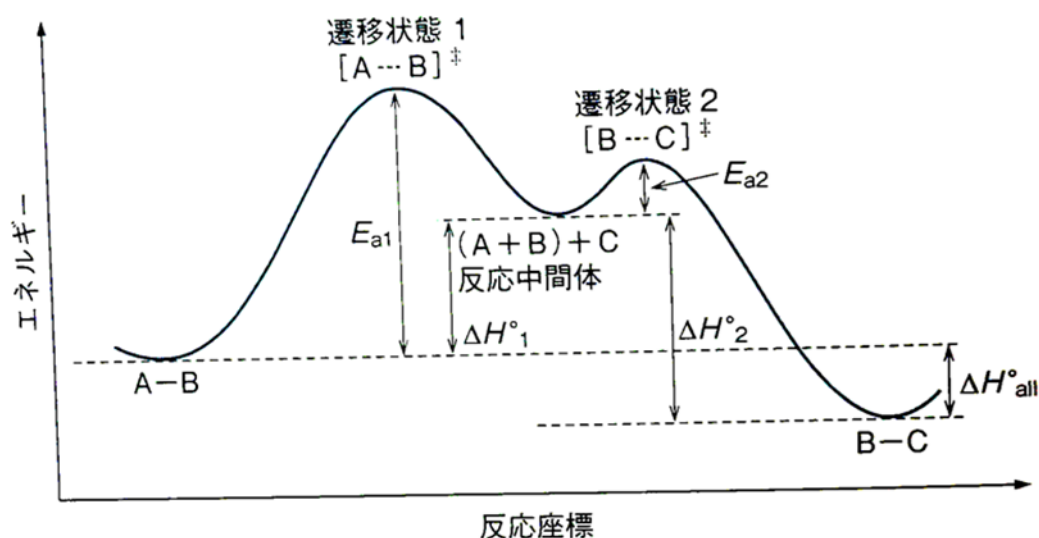


図 7.5 二段階反応のエネルギー図

まず、A-B 結合が開裂することにより生成する化学種 A と B は**反応中間体**と呼ばれる (図 7.5 の遷移状態 1 と遷移状態 2 の間の極小点 (エネルギーが極小になる点) のとき反応中間体が存在する。)。この反応中間体のうち、化学種 B のみが C と反応して B-C 結合をもつ化合物になるとする。A-B 結合の開裂 (切断) にはエネルギーを要するため吸熱反応である。そのため、 $\Delta H^\circ_1$  は正の値となり、この反応により生成する化学種 A と B のエネルギーは出発物質より高くなる。遷移状態 1 では A-B 結合が活性化され、部分的に結合の切断が起こっている。遷移状態 1  $[A\cdots B]^*$  にするためには活性化エネルギー  $E_{a1}$  が必要である。

次に、化学種 B と C の反応により B-C 結合をもつ化合物が生成する。B-C 結合の生成に伴いエネルギーが放出されるため発熱反応となる。

$\Delta H^\circ_2$  は負の値を示すことになり、生成物 (B-C) は出発物質 (ここでの「出発物質」は反応中間体を指すことに注意されたい。) よりもエネルギー的に低くなる。また、B-C 結合を生成する際にも、遷移状態 2  $[B\cdots C]^*$  を経て反応は進行する。このときの活性化エネルギー  $E_{a2}$  は、一般に  $E_{a1}$  よりも小さなエネルギーとなる。これは、反応活性な B がすでに生成しており、C との

反応が速やかに進行するからである。二段階反応の全体として発熱的であると仮定したので、出発物質と最終生成物の間の全エネルギー差  $\Delta H^\circ_{\text{all}}$  は身の値をとり、最終生成物は出発物質よりも低いエネルギーとなる。

多段階反応において、最も高いエネルギー障壁（活性化エネルギー）をもつ段階が連段階となる。図 7.5 で説明した二段階反応においては、A-B 結合の切断に必要な活性化エネルギー  $E_{\text{a1}}$  が最も高いエネルギー障壁なので、A-B 結合の切断がこの反応の速段階である。多段階の反応において、律速段階よりも遅い速度で進行する反応はない。したがって、律速段階に影響を与える物質（出発物質）の濃度のみが速度式に含まれることになる。図 7.5 の二段階反応では A-B のみが律速段階に関与しているので、反応速度は A-B の濃度のみに依存する。このようなただ一つの反応物質が関与する反応は**一分子反応**と呼ばれ、速度式は一次であるという。

反応速度  $= k[A-B]$

反応速度は反応物質 A-B の濃度だけに依存するので、A-B の濃度を 2 倍にすれば反応速度は 2 倍になる。しかし、C の濃度を 2 倍にしても反応速度には何ら影響を与えない。

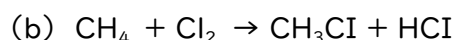
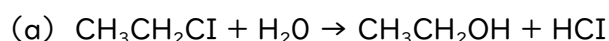
反応物質 C も反応に関与しているのに、反応全体の速度に影響を与えないことは不思議に感じるかもしれない。これは先にも述べたように、C は反応の遅い段階には関与していないからである。そのため、C の濃度を変えても、また C に相当する化学種（反応物質）を変更しても、反応速度にはいっさい影響を与えないのである。

速度式は反応機構に関する重要な情報を与えてくれる。そのため、反応物質の濃度を変えて反応速度の変化を調べることで、どの物質が反応速度に影響を与え、どのような反応機構で反応が進行しているのかを考察することができる。このような実験と考察を行うことが、より効率の良い合成法を開発することにつながるのである。

## 章末問題

7.1 プロパン ( $\text{CH}_3\text{CHICH}_3$ ) の燃焼反応で水と二酸化炭素が生成する。この化学反応式を書け。

7.2 結合解離エネルギーの値 (表 7.1) を用いて水の反応のエンタルピー変化を計算せよ。また反応は吸熱的か発熱的か答えよ。



7.3 自由エネルギー変化  $\Delta G^\circ = -44 \text{ kJ mol}^{-1}$  の反応と  $\Delta G^\circ = +44 \text{ kJ mol}^{-1}$  の反応とではどちらがエネルギー的に有利か。

7.4 水酸化物イオン ( $\text{OH}^-$ ) とクロロメタン ( $\text{CH}_3\text{Cl}$ ) の反応でメタノール ( $\text{CH}_3\text{OH}$ ) と塩

化物イオン ( $\text{Cl}^-$ ) が生成する際のエンタルピー変化は  $-75\text{kJmol}^{-1}$  で、エントロピー変化  $\Delta S^\circ$  は  $+54\text{J K}^{-1}\text{mol}^{-1}$  である。298K での自由エネルギー変化  $\Delta G^\circ$  ( $\text{kJmol}^{-1}$ ) を求めよ。

7.5 活性化エネルギー  $E_a = +45\text{kJmol}^{-1}$  の反応と  $E_a = +70\text{kJmol}^{-1}$  の反応とで反応速度が大きいのはどちらか。

7.6 反応物よりも生成物の方がエネルギー的に高く、かつ  $E_a$  が大きな反応のエネルギー図を描け。縦横画軸、反応物、生成物、遷移状態、 $\Delta H^\circ$ 、 $E_a$  を図中に明記せよ。

7.7 次の速度式において、それぞれの濃度変化によって全体の反応速度はどのような影響を受けるか答えよ。

$$\text{反応速度} = k[\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Br}][\text{OH}^-]$$

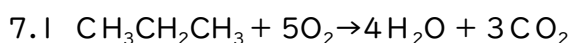
(a)  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Br}$  の濃度を 3 倍にする。

(b)  $\text{OH}^-$  の濃度を 3 倍にする。

(c)  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Br}$  と  $\text{OH}^-$  の両方の濃度を 3 倍にする。

7.8 触媒について説明せよ。

回答



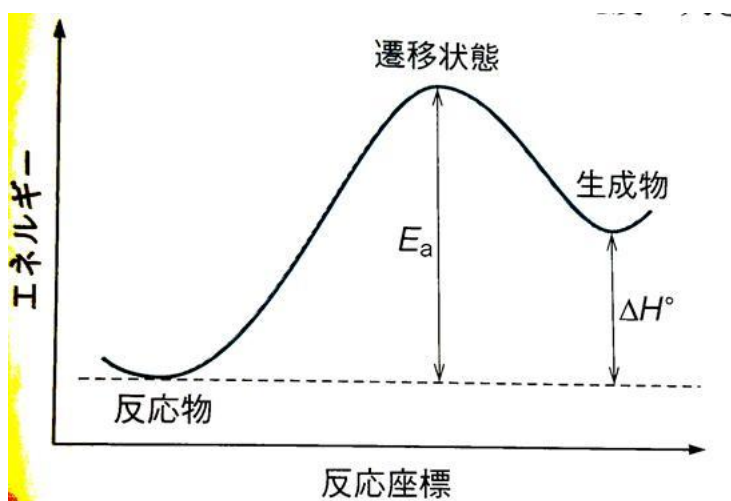
7.2 (a)  $+13\text{kJmol}^{-1}$ 、吸熱的 (b)  $-105\text{kJmol}^{-1}$ 、発熱的

7.3 自由エネルギー変化が負の値を示す反応の方がエネルギー的に有利である。

7.4  $\Delta G^\circ = -75\text{kJmol}^{-1} - (298\text{K})(0.054\text{kJK}^{-1}\text{mol}^{-1}) = -91\text{kJmol}^{-1}$

7.5 活性化エネルギーが小さい方が反応速度は大きい。

7.6



7.8 触媒とは、化学反応の反応速度を高める物質で、反応の前後でその組成が変化しないものをいう。また、反応によって消費されても、反応の完了と同時に再生し、変化していないように見えるものも触媒とされる(7.5 節参照)。

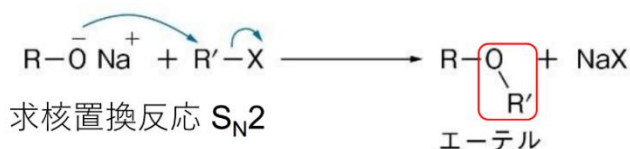
その化合物が有する**官能基**は有機化合物の性質を特徴づける一番の要因はとなる要素である。

もっとも単純な芳香族炭化水素はベンゼンである。ベンゼンの6員環と三つの $\pi$ 結合が一つの官能基を構成している。

脂肪族	アルカン	単結合	$\sigma$ 結合
	アルケン	二重結合	$\sigma$ 結合 + $\pi$ 結合
	アルキン	三重結合	$\sigma$ 結合 + $\pi$ 結合 $\times 2$

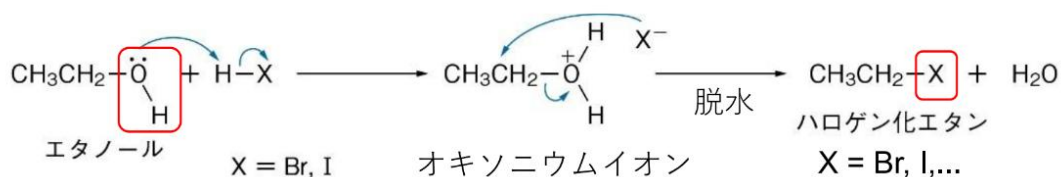
$$\text{R}-\underset{\text{H}}{\overset{|}{\text{O}}} + \text{Na} \longrightarrow \text{R}-\bar{\text{O}}^+ \text{Na}^- + \frac{1}{2} \text{H}_2$$

アルコール                      ナトリウムアルコシキド

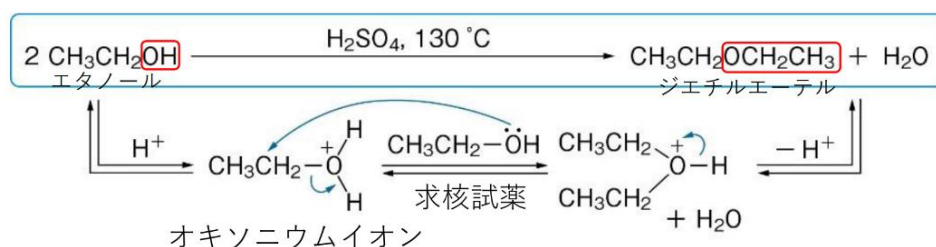


炭素－ハロゲン間に結合をもつハロゲン化アルキルは、ハロゲンの電気陰性度により分極する。そのため、**脱離反応**や**求核置換反応**により新たな化合物に変換できる。炭素－酸素間に結合をもつ化合物には、アルコールやフェノール、エーテルがある。アルコールはアルカンの一つの水素原子がヒドロキシ基（ $\text{—OH}$ ）に置き換わった化合物。アルコールの反応は分極した  $\text{O—H}$  結合の反応、 $\text{C—O}$  結合の反応、そして酸

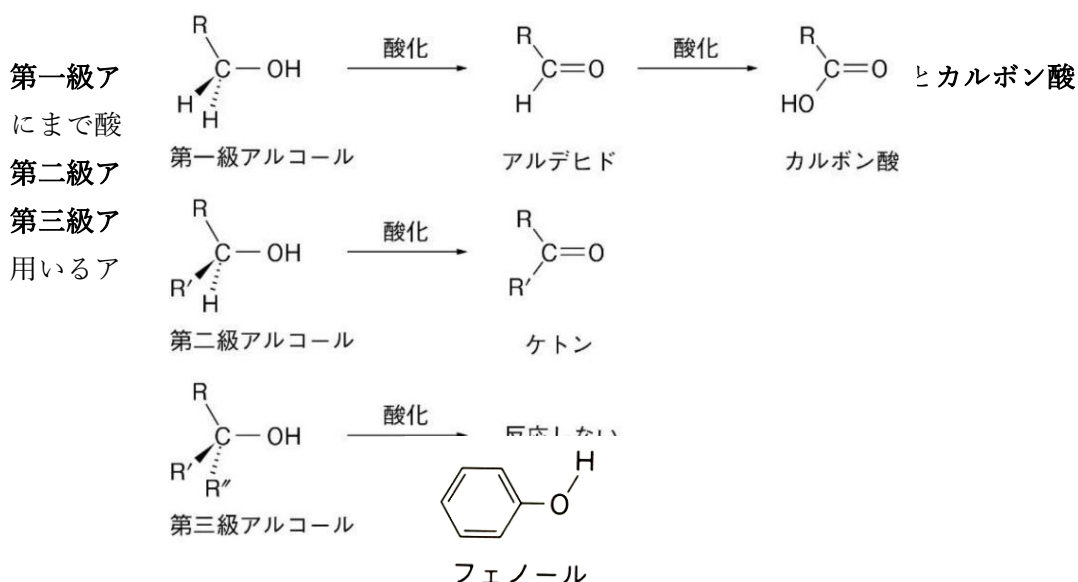
化反応の三つに大別できる。



炭素-酸素結合は酸触媒により、**オキソニウムイオン**の生成とそれに続く水分子の脱離反応が進行する。酸として HBr や HI を用いた場合には、Br<sup>-</sup>や I<sup>-</sup>が求核試薬として機能し、水の脱離に伴い対応する**ハロゲン化エタン**が生成する。



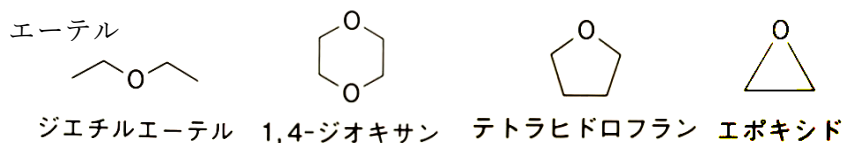
一方、硫酸のような求核性のない強酸を用いて高温で反応させると、オキソニウムイオンが生成して、それがもう一分子のエタノールと反応することにより、**ジエチルエーテル**が生成する。



フェノールはヒドロキシ基を有する芳香族化合物である。ヒドロキシ基がベンゼン環（共役した二重結合をもつ環状化合物）に結合しているため、アルコールに比べて



ロトンを表出しやすい。そのため、フェノールはアルコールよりも高い酸性を有する化合物である。

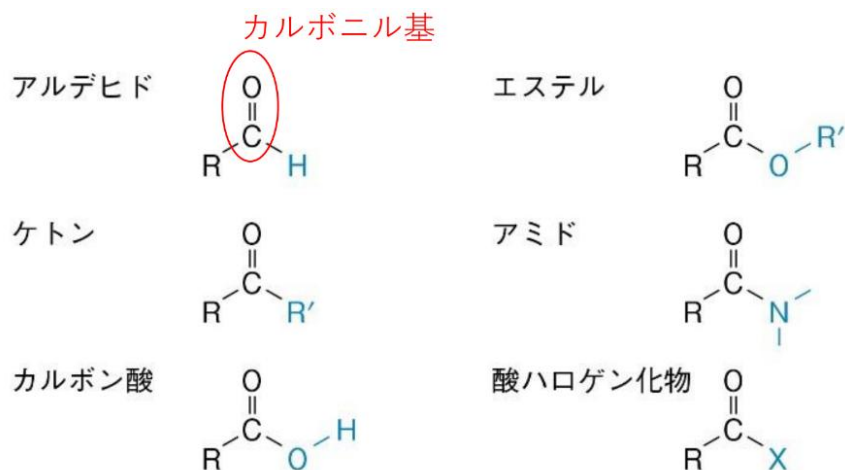


エーテルはアルコールの水素原子が有機基で置き換わった化合物である。酸素上には二組の非共有電子対を有することから、強酸やルイス酸と反応してプロトンが付加した化合物や、ルイス酸との付加物を形成する。

酸素と二つの炭素から様成される 3 員環の化合物をエポキシドという。

$sp^3$  混成した炭素原子から構成される 3 員環化合物である。そのため、結合類は  $sp^3$  混成よりも小さく、角度ひずみをもつため、通常のエーテルに比べて反応性に含んでおり、酸や水後試薬によって開環反応が容易に進行する。

#### ・炭素—酸素間に二重結合をもつ化合物



**カルボニル基**：炭素—酸素間に二重結合をもつ官能基。カルボニル炭素に結合する二つの置換基によって、アルデヒドやケトン、カルボン酸、エステル、アミドおよび酸ハロゲン化物などに分類される。

**アルデヒド**：カルボニル炭素に水素が結合した化合物

**ケトン**：カルボニル炭素に炭化水素基が結合した化合物

**カルボン酸**：カルボニル炭素にヒドロキシ基が結合した化合物

**ハロゲン化物**：カルボニル炭素にハロゲンが結合した化合物



**アミド**：カルボニル炭素にアミノ基（ $\text{—NH}_2$ ）が結合した化合物

**エステル**：カルボン酸のヒドロキシ基の水素が炭化水素基で置き換わった化合物

## ・章末問題

### 1. セラミックスの種類を述べよ

酸化アルミニウム、二酸化ケイ素など

### 2. 酸化アルミニウム ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) と二酸化ケイ素 ( $\text{SiO}_2$ ) の構造の違いを述べよ

酸化アルミニウムは、酸素イオンが六方最密充填の位置を占め、酸素イオンが作る八面体空隙（6 配位）の  $\frac{2}{3}$  をアルミニウムイオンが占める構造をとっている。二酸化ケイ素はダイヤモンドに似た構造をとっている。すなわち、ケイ素は炭素と同族の 14 族素であることから、 $\text{sp}^3$  混成した軌道を用いて結合を形成する。このケイ素原子と酸素が交互に結合することにより、三次方向に無限に繰り返された構造をとる。

### 3. 我々の生活に非常に役立っている無機固体物質を挙げよ

リチウムイオン二次電池の正極材料として用いられるコバルト酸リチウムやマンガン酸リチウム、光触媒として利用されている酸化チタンなどを挙げるができる。

### 4. 有機化合物の官能基とは何か説明せよ

官能基とは、有機化合物の中にある特定の構造をもつ基で、その化合物の特徴的な反応性を示す原子や原子団のことである。

### 5. 炭素—ハロゲン間に $\sigma$ 結合をもつハロゲン化アルキルに期待される反応性を述べよ

炭素—ハロゲン間に  $\sigma$  結合をもつハロゲン化アルキルは、ハロゲンの電気性度により  $\text{C}\delta^+ \cdots \text{X}\delta^-$  に分極している。そのため、脱離反応や求核置換反応が期待される。

### 6. 炭素—酸素間に二重結合を持つ化合物を挙げよ

アセトアルデヒド  $\text{CH}_3\text{CHO}$ 、アセトン  $\text{CH}_3\text{COCH}_3$ 、ホルムアミド  $\text{HCONH}_2$   
酢酸  $\text{CH}_3\text{COOH}$

### 7. 窒素を含む化合物はルイス塩基として作用するものが多いしかしピロール ( $\text{C}_4\text{H}_5\text{N}$ ) は期待される塩基性をほとんど示さない。この理由を述べよ。

ピロールは平面構造を有する化合物で、窒素は  $\text{sp}^2$  混成軌道をとっている。窒素上の非共有電子対は混成に参加していない p 軌道に収容されており、この 2 電子（非共有電子対）は二つの二重結合の  $\pi$  電子（4 電子分）と共鳴することにより、 $6\pi$  電子系を構築する。そのため、ピロールの窒素上の非共有電子対は塩基として機能することができない。

8.高分子の合成反応にはどのようなものがあるか説明せよ

付加重合、開環重合、重縮合、重付加、付加縮合

9.リビング重合とは何か説明せよ

リビング重合とは、重合反応の中の連鎖重合において、移動反応や停止反応などの副反応を伴わない重合のことである。そのため、主鎖の長さや形が揃った高分子が得られる。

### 10.1.1 炭水化物単糖（フィッシャー投影式）

#### 10.1 炭水化物

**炭水化物**は自然界に最も多く存在する生体分子であり、地上の**バイオマス**の 50%近くを占める物質群である。炭水化物は**糖質**とも呼ばれる。

炭水化物は緑色植物や藻類による**光合成**で合成される。光合成とは、太陽からの光エネルギーを用いて、二酸化炭素と水をグルコースと酸素に変換する反応である(図 10.1)。体内でグルコースが代謝されると、二酸化炭素と水、そして大量のエネルギーが生み出される。このようにして、炭水化物(グルコースなど)は化学エネルギーの貯蔵庫としての働きを担っているのである。

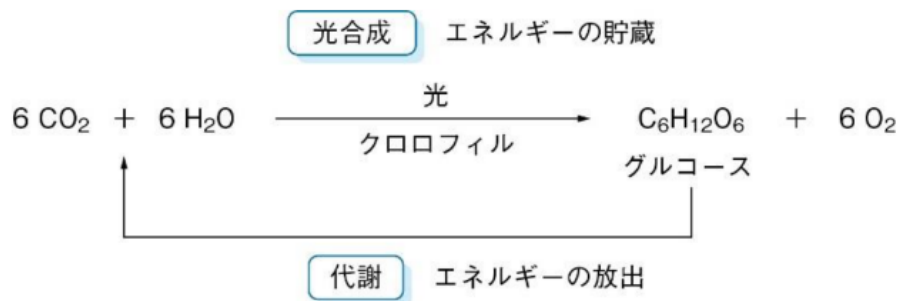


図 10.1 光合成と代謝：化学エネルギーの貯蔵と利用

#### 10.1.1 単糖

もっとも単純な炭水化物は**単糖**と呼ばれ、3~7 個の炭素原子を持ち、鎖状構造のものは、末端炭素(C1)、またはその隣の炭素(C2)にカルボニル基(>C=O)が存在する。ほとんどの炭水化物では、残りの炭素原子にヒドロキシ基(-OH)が結合している。単糖の構造式は、カルボニル基を上限に置いて垂直に描かれる。C1 炭素にカルボニル基をもつ場合はアルデヒドに分類され、**アルドース**という。C2 炭素にカルボニル基をもつ場合はケトンに分類され、**クトース**と呼ぶ。単糖を構成する炭素数に対応して、トリオース(3 炭素)、テトロース(4 炭素)、ペントース(5 炭素)そして ヘキトース(6 炭素)などと呼ばれる。

6 炭素からなる **D-グルコース**と **D-フルクトース**を例に説明しよう(図 10.2)。

D-グルコースはアルデヒドをもつ単糖であるからアルドヘキソースである。

一方の D-フルクトースは C2 炭素がカルボニルであるケトンなのでケトヘキソースとなる。これらの化合物は互いに構造異性体であることに注意してほしい。

## 10.1 単糖

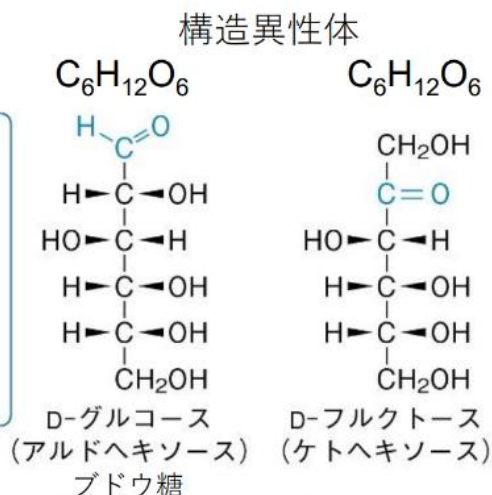
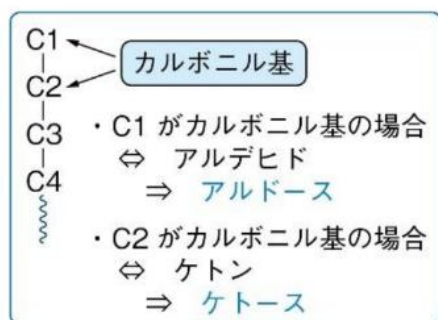


図 10.2 単糖の名称と構造：D-グルコースと D-フルクトース

炭素数

- 3 トリオース
- 4 テトロース
- 5 ペントース
- 6 ヘキソース

ここで単糖の表示方法について説明しておこう。先にも述べたように、単糖はカルボニル基を上側において垂直に描かれる。カルボニル炭素以外の炭素原子はすべて  $sp^3$  混成であることから四面体の構造である。これらの炭素原子から水平方向の結合は、紙面から手前に出ており(くさびで表記)、垂直方向の結合は奥側にあるものとみなす。この決まりをもとに、簡略化した形で表記する方法は**フィッシャー投影法**と呼ばれ、十文字で書き表される(図 10.3)。

## フィッシャー投影式

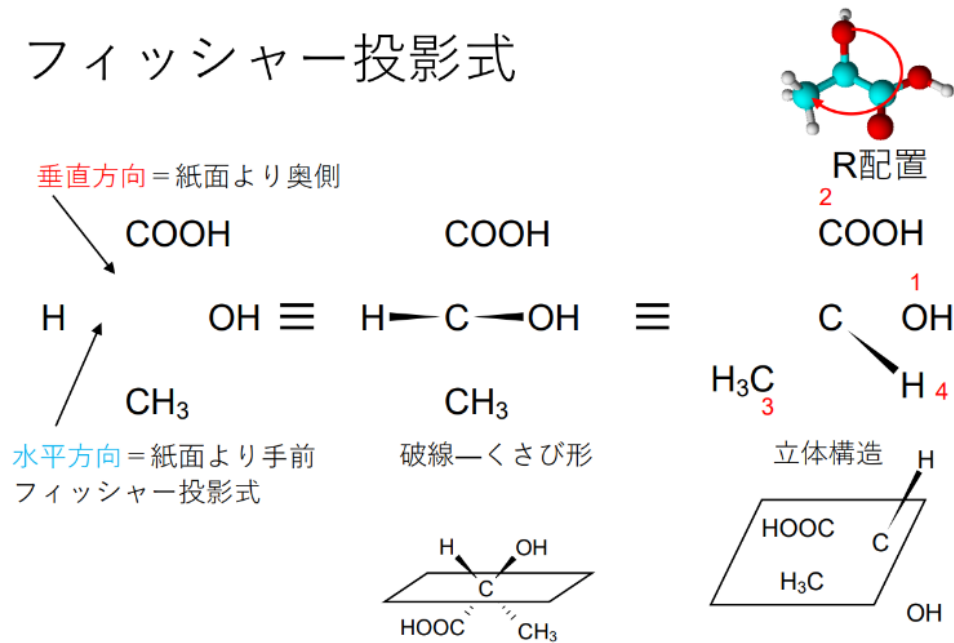


図 10.3 D-グルコースのフィッシャー投影法(a)

## フィッシャー投影式

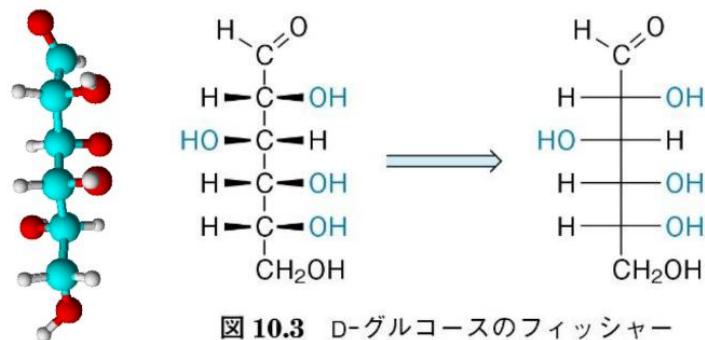
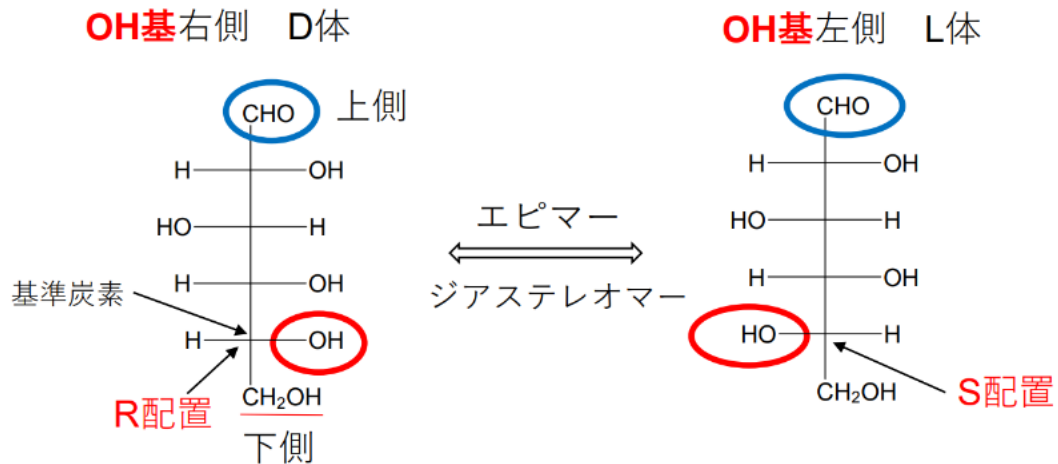


図 10.3 D-グルコースのフィッシャー投影式

図 10.3 D-グルコースのフィッシャー投影法(b)

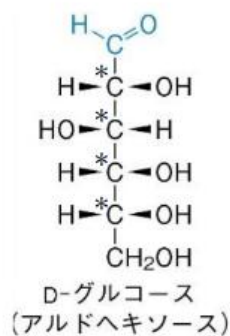
## 糖のD/L表記法

フィッシャー投影式で、**カルボニル基**から最も離れた立体中心（基準炭素）に結合した**OH基**の位置で決定



天然糖はすべてD体

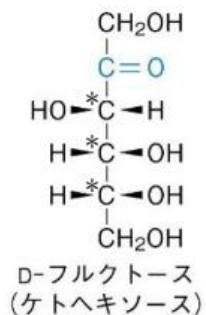
## 糖の立体異性体 \* 不斉炭素



不斉炭素の数 4個

立体異性体の数  $2^4 = 16$  個

鏡像異性体の数 8 組



不斉炭素の数 3個

立体異性体の数  $2^3 = 8$  個

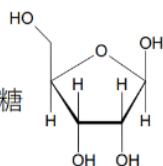
鏡像異性体の数 4 組

# 単糖 $C_nH_{2n}O_n$

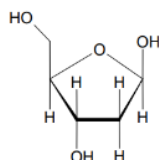
甘い                      水素結合  
融点が高い              水溶性  
極性化合物              有機溶媒に溶けない

$n = 5$        $C_5H_{10}O_5$

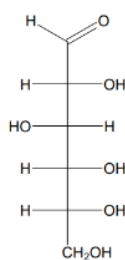
- リボース  
    リボ核酸の構成糖



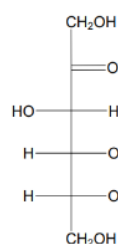
- デオキシリボース  $C_5H_{10}O_4$   
    デオキシリボ核酸 (DNA) の構成成分



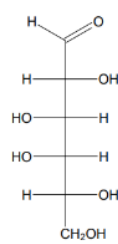
$n = 6$        $C_6H_{12}O_6$



グルコース  
(ブドウ糖)



フルクトース  
(果糖)



ガラクトース  
乳製品

アルドヘキソースには四つの立体中心が存在するので、 $2^4=16$  種類の立体異性体、つまり 8 組の鏡像異性体が存在する。ケトヘキソースには三つの立体中心が存在するので  $2^3=8$  種類の立体異性体、すなわち 4 組の鏡像異性体が存在する。立体中心の立体配置を表す接頭語として  $R/S$  表示法が用いられることはすでに述べた。単糖の場合も  $R/S$  表示法が用いられるが、 $D/L$  表示法も用いられる。この  $D/L$  表示法は、カルボニル基から最も離れた立体中心に結合した OH 基がフィッシャー投影式で右側に存在する糖を D 体、左側に存在する糖を L 体とするものである。天然の糖はすべて D 体であるので、この  $R/S$  表示法炭素の立体中心は R 配置をもつことになる。

単糖は一般に甘みを有しており、融点の高い極性化合物である。水素結合が可能なヒドロキシ基を有しているため水溶性である。一方で、多くの有機化合物とは異なり、有機溶媒には不溶であるという性質をもっている。

単糖の構造式は複数のヒドロキシ基をもつ非環状カルボニル化合物として描かれるが、カルボニル基は分子内に存在するヒドロキシ基(アルコールとみなすことができる)と反応して、**ヘミアセタール**と呼ばれる 6 員環あるいは 5 員環化合物になる。これらを環状ヘミアセタールと呼ぶ(図 10.4)。この環状化合物は酸素原子を 1 つ含み、6 員環を**ピラノース環**、5 員環を**フラノース環**と呼ぶ。環状生成物が形成されると、ヘミアセタール炭素(カルボニル炭素)は**アノマー炭素**と呼ばれ、新しい立体中心となる。すなわち、二種類の立体異性体が生成することになり、これらの異性体を**アノマー**と呼ぶ。アルドヘキソースであるグルコースでは、通常 6 員環であるピラノース環を形成する。D-グルコースからの環状へ

ミアセタールの生成についてみていくことにしよう(図 10.4)。

## 環状ヘミアセタール

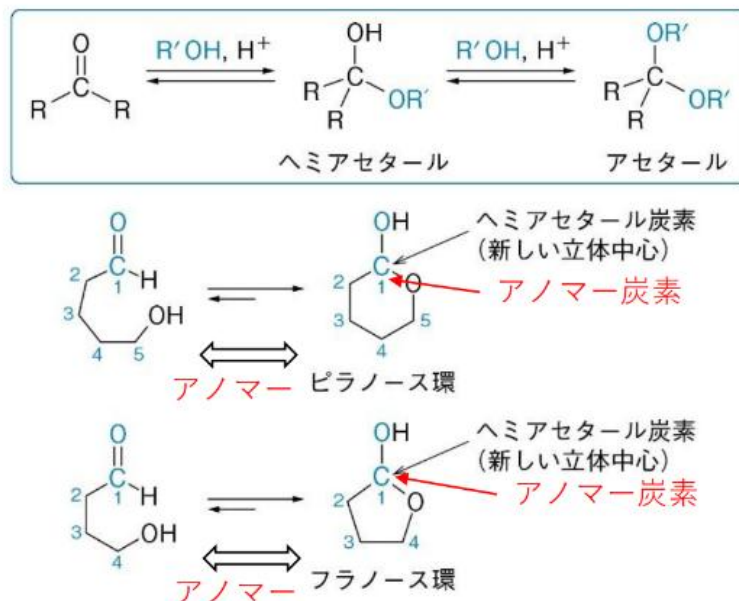


図 10.4 カルボニル化合物とアルコールの反応および環状ヘミアセタール

D-グルコースのカルボニル基から最も離れた立体中心(C5)に直接結合しているヒドロキシ基の酸素原子は、カルボニル炭素から数えて 6 番目の原子であり、環化によってピラノース環(6 員環)を形成するために適切な位置にある。非環状グルコースを環状ヘミアセタールに変換するために環化の前段階の小周防に描き直そう(図 10.5)。すなわち、C5 炭素を中心に回転したあと折り曲げることで、環化前の非環状グルコースを描くことができる。ここでピラノース環の酸素原子は 6 員環の右端の角を占めるように描かれるため、図 10.5 に示すような構造として描いた。

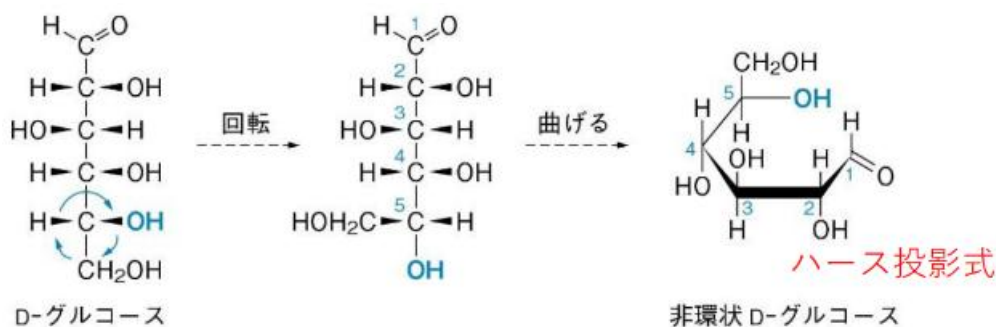


図 10.5 D-グルコースから環状ヘミアセタールを形成するための変換

環状ヘミアセタールの生成に伴い、新しい立体中心ができるため、 $\alpha$  アノマーと  $\beta$  アノ



マーの二つの環構造が存在する(図 10.6)。 $\alpha$  アノマーでは新しく生成する OH 基は下側、すなわち C5 に結合している。CH<sub>2</sub>OH 基とはシスの関係になる。一方、 $\beta$  アノマーの OH 基は上側に位置し、C5 の CH<sub>2</sub>OH 基とはシスの関係になる。生成した D-グルコースの  $\alpha$  アノマーを  $\alpha$ -D-グルコース、または 6 員環構造を強調するために  $\alpha$ -D-グルコピラノースと呼ぶ。 $\beta$  アノマーも同様に命名される。 $\alpha$  アノマーと  $\beta$  アノマーは、アノマー炭素の立体配置のみが異なる異性体であることからジアステレオマーであることに注意されたい。

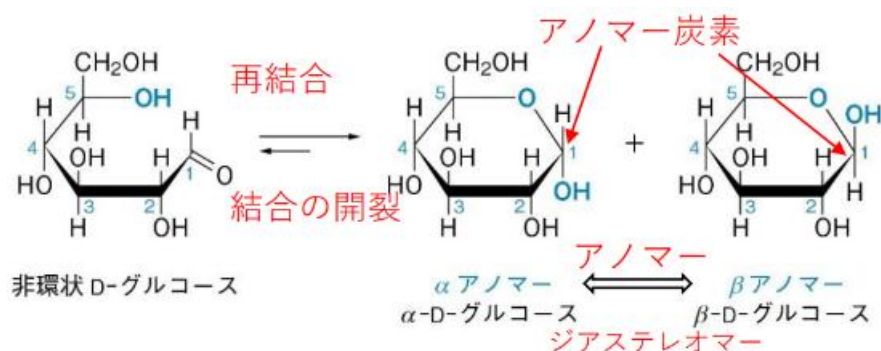


図 10.6 非環状 D-グルコースからの環状 D-グルコース(環状ヘミアセタール)の生成

非環状グルコース(アルデヒド体)と二つの環状ヘミアセタールは、それぞれ別々に結晶化することにより単離できる。しかし、いずれの化合物も溶液状態にすると平衡になり、37%の  $\alpha$  アノマーと 63%の  $\beta$  アノマー、そしてごく微量の非環状グルコースとして存在する。この現象を**変旋光**という。



# アノマー

溶液中では結合の開裂と再結合をして平衡状態をとる

いす型構造

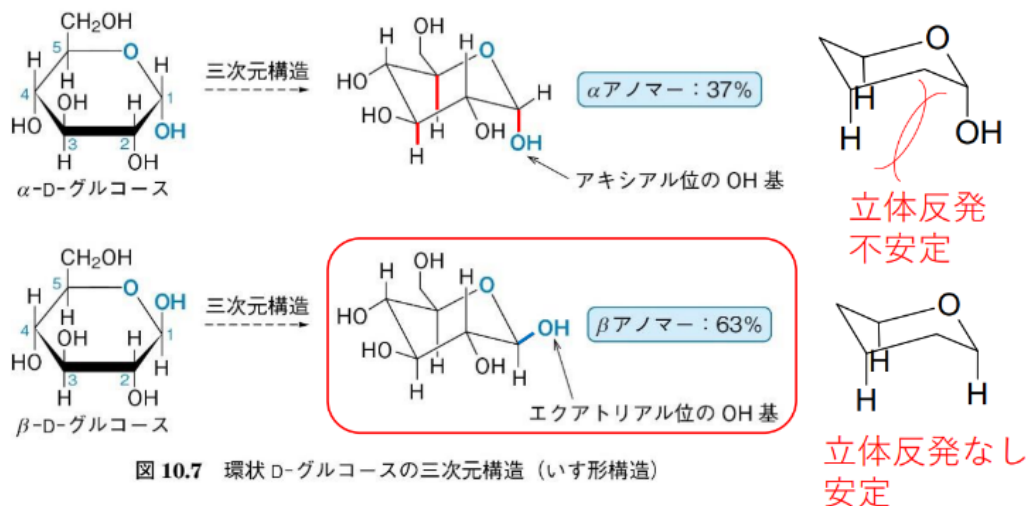


図 10.7 環状 D-グルコースの三次元構造 (いす形構造)

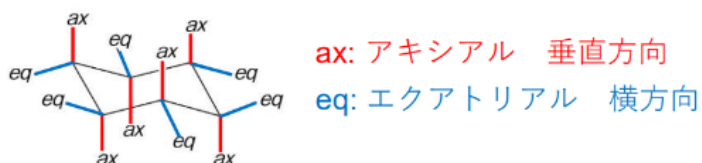


図 10.7 環状 D-グルコースの三次元構造(いす形構造)

二つの環状グルコース(ヘミアセタール)は6員環構造を有している。より実際に近い三次元構造である いす形構造に書き直したものが図 10.7 である。β アノマーに注目すると、すべての水素原子はアキシアル位にあり、水素原子より大きな置換基のすべては空間的に広いエクアトリアル位を占めた安定な構造をとっている。一方、α アノマーは、アノマー炭素に結合した OH 基がアキシアル位を占めることで立体反発が存在する。すなわち、β アノマーに比べα アノマーは安定性が低いことから、先に示した平衡での存在比(α アノマー 37:β アノマー 63)になるのである。

単糖をメタノール( $\text{CH}_3\text{OH}$ )と塩酸で処理すると、グリコシドと呼ばれるアセタールに変換される。すなわち、アノマー炭素に結合していた OH 基が  $\text{OCH}_3$  基に変換された化合物が生成する。生成するグリコシドは二種類の異性体(ジオステレオマー)、α-グリコシドとβ-グリコシドである(図 10.8)。

# グリコシド

## メトキシ化

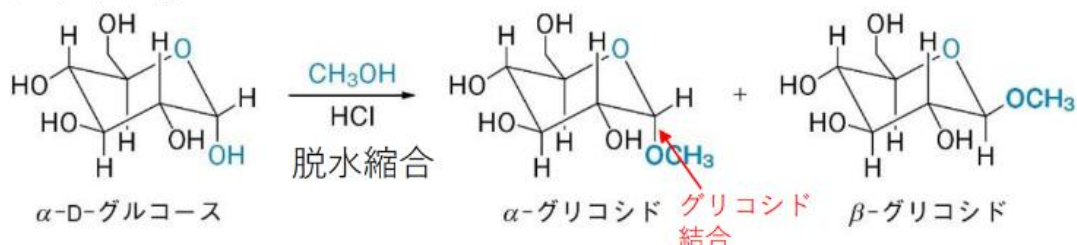


図 10.8 グリコシド (アセタール) の生成

溶液中でも異性化はおこならない

図 10.8 グリコシド(アセタール)の生成

環状ヘミアセタールは結合の開裂と再結合を伴う平衡( $\alpha$ アノマーと $\beta$ アノマーの生成)が存在するのに対し、グリコシド(アセタール)は、単に溶液状態にただけでは異性化は起こらない。すなわち、 $\alpha$ -グリコシドと $\beta$ -グリコシド間に平衡は存在しない。グリコシド結合でつながった二糖や多糖は、この結合様式の違いにより異なる性質を示す。次に二糖について見ていくことにしよう。

### 10.1.2 二糖

二つの単糖がグリコシド結合でつながった糖を**二糖**という。最も豊富に存在する二糖にはマルトース、ラクトース、そしてスクロースがある。これらの二糖について説明していこう。

**マルトース**は**麦芽糖**とも呼ばれ、デンプンの加水分解により得られる二糖であり、発芽した大麦などの穀類に含まれる。マルトースは二つのグルコース単位からなり、1 $\rightarrow$ 4- $\alpha$ -**グリコシド結合**により互いにつながっている(図 10.9)。マルトースはアセタール炭素とヘミアセタール炭素を含んでいるため、加水分解により生成するグルコースはアノマー混合物となる。

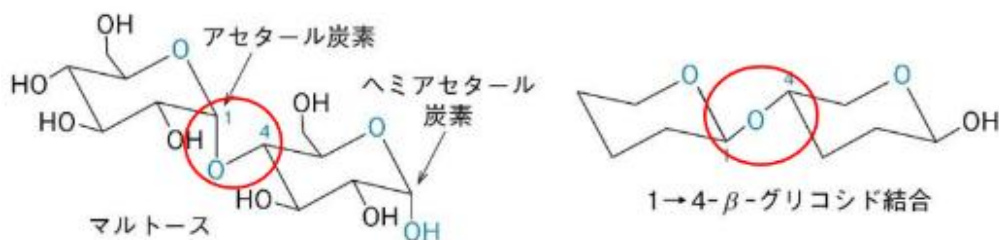


図 10.9 マルトース(1 $\rightarrow$ 4- $\alpha$ -グリコシド結合)と 1 $\rightarrow$ 4 $\rightarrow$  $\beta$ -グリコシド結合

ラクトースは乳糖とも呼ばれ、人や牛の乳に含まれる主要な二糖である。他の単糖や二糖とは異なり、ラクトースはそれほど甘みはない。ラクトースはガラクトース 1 分子とグルコース 1 分子からなり、ガラクトースのアノマー炭素からグルコースの C4 炭素への 1→4→ $\beta$ -グリコシド結合によってつながっている。(図 10.10)

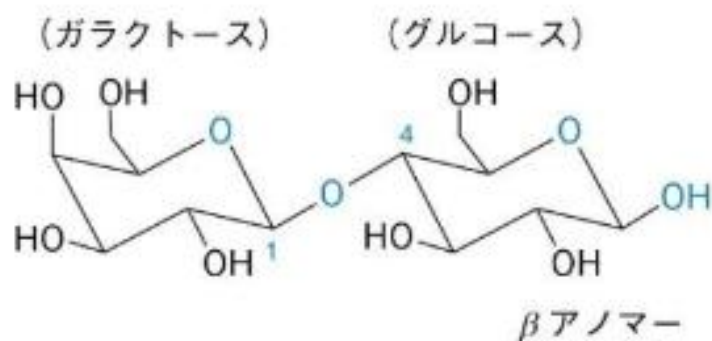


図 10.10 ラクトース(1→4→ $\beta$ -グリコシド結合)

**スクロース**は**ショ糖**とも呼ばれ、サトウキビやテンサイなどにも含まれる二糖であり、白砂糖として使われている。天然で最も一般的な二糖であり、グルコース 1 分子とフルクトース 1 分子からなる。ここでフルクトースは 5 員環構造を有しており、C2 の炭素でグルコースと  $\alpha$ -グリコシド結合している(図 10.11 左)。スクロースは心地よい甘味を有する化合物であることから多くの商品に使われている。しかし炭水化物であるスクロースはカロリーが高い。そこで、十分な甘みをもち、カロリーの低い人工甘味料が開発されている。その一つに**アスパルテーム**がある。(図 10.11 右)アスパルテームはショ糖の 100~200 倍の甘みをもつ物質である。

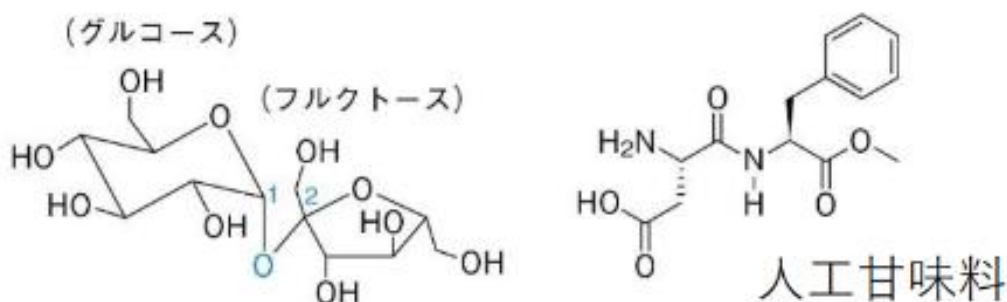


図 10.11 スクロース(1→2- $\alpha$ -グリコシド結合：左)とアスパルテーム(右)

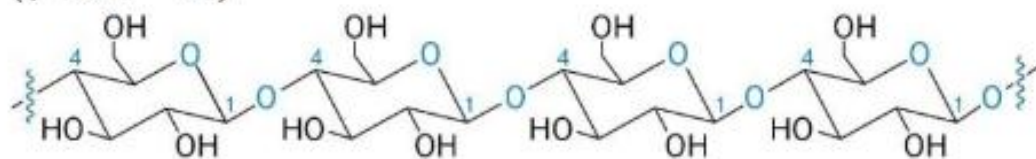
### 10.1.3 多糖

三つ以上の単糖が互いにつながった物質を**多糖**といい、セルロース、デンプン、グリコーゲンの三つが天然に広く存在している。いずれの多糖も、異なるグリコシド結合でつながったグルコース単位の繰り返しからなる。

**セルロース**はほとんどすべての植物の細胞壁に見られる。綿はほぼ純粋なセルロースである。セルロースは、グルコースが1→4-β-グリコシド結合で繰り返しつながった枝分かれのない高分子である(図 10.12)。そのため、セルロースは長い直線的な鎖となり、それがシート状に積み重なることにより三次元的に広がっており、鎖やシートの間には分子間での水素結合により網目構造が形成されている。セルロースは高い極性をもつ化合物であるが水に不溶である。

## • セルロース 植物

(グルコース)



1→4-βグリコシド結合 図 10.12 セルロース

図 10.12 セルロース

トウモロコシ、米、麦、芋などに含まれている**デンプン**は、グルコースがα-グリコシド結合でつながった高分子化合物であり、**アミロース**と**アミロペクチン**と呼ばれる二つの化合物がよく知られている(図 10.13)。

デンプンの約 20%を占めているアミロースは、グルコースが分岐することなく1→4-α-グリコシド結合で直線的につながった高分子である。アミロペクチンはデンプンの約 80%を占めており、1→4-α-グリコシド結合で高分子の主鎖を形成し、1→6-α-グリコシド結合で分岐構造を形成している。デンプンは水分子と容易に水素結合することができるため、セルロースに比べて水溶性が高い。

## • デンプン

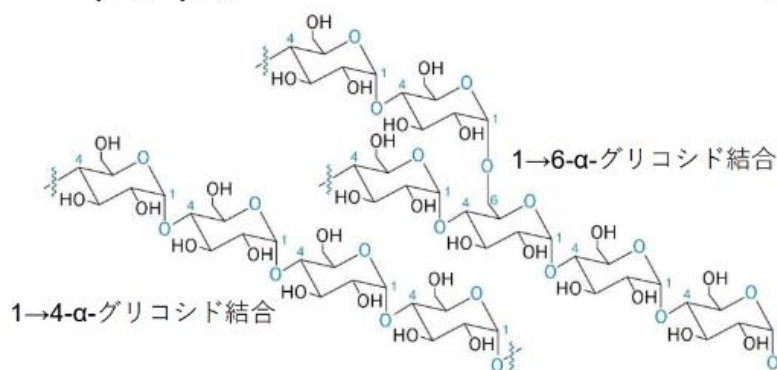


図 10.13 アミロース (左) とアミロペクチン (右)

図 10.13 アミロース(左)とアミロペクチン(右)

## • グリコーゲン

グルコースの高分子  
アミロペクチンより  
分枝が多い  
動物のエネルギー貯蔵  
物質

**グリコーゲン**は動物においてエネルギー貯蔵物質として機能する多糖である。主に肝臓と筋肉に蓄えられ、細胞がエネルギーとしてグルコースを必要とするとき、グリコーゲンからグルコースが加水分解され、エネルギーを放出しつつ代謝される。

## 10.2.1 アミノ酸（双性イオン構造、ペプチド結合、アミド）

### 10.2.1 アミノ酸

一分子中にアミノ基(-NH<sub>2</sub>)とカルボキシ基(-COOH)をもつ化合物を**アミノ酸**といい、これら二つの官能基が同じ炭素原子( $\alpha$ 炭素)に結合したものを **$\alpha$ -アミノ酸**という(図 10.14 左)。天然には 20 種類の  $\alpha$ -アミノ酸が存在し、 $\alpha$ 炭素に結合した置換基 R によって区別される。この置換基 R をアミノ酸の**側鎖**という。

アミノ酸はアミノ基とカルボキシ基をあわせもつ化合物であることから、塩基としても酸としても機能する。そのため、アミノ酸は電荷をもたない中性の状態ではなく、酸性のカルボキシ基から塩基性のアミノ酸は電荷をもたない中性の状態ではなく、酸性のカルボキシ基から塩基性のアミノ基にプロトンが移動した双性イオンと呼ばれる塩の状態で存在している。(図 10.14 右)。塩として存在するアミノ酸は高い融点をもち、水に溶けやすい性質をもつ。

アミノ酸 一分子中に**アミノ基**と**カルボキシ基**を持つ化合物

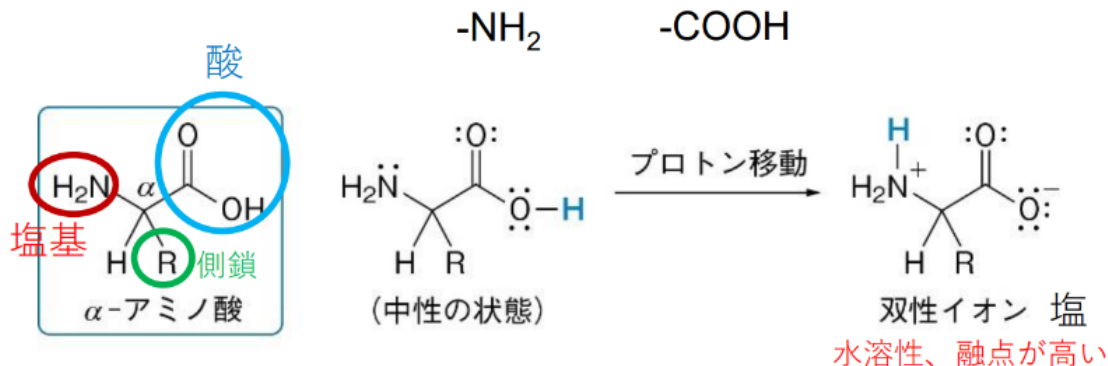


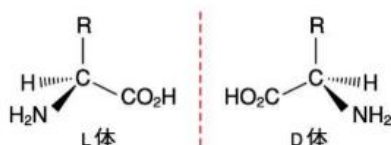
図 10.14  $\alpha$ -アミノ酸とプロトン移動による双性イオン構造

グリシンは最も単純なアミノ酸であり、側鎖 R は水素である。側鎖が水素以外の場合、 $\alpha$ 炭素は立体中心となり、二つのエナンチオマーが存在しうる。天然に存在するアミノ酸のうち、側鎖が CH<sub>2</sub>SH の場合(システイン)を除き、 $\alpha$ 炭素の立体中心は S 配置をもつ。古い命名法では、天然に存在するアミノ酸のエナンチオマーを L 体として、非天然のエナンチオマーを D 体として区別している。すべてのアミノ酸はアルファベットの 3 文字または 1 文字で省略表記される。例えば、グリシンは Gly または G と略記される。側鎖にカルボキシ基あるいはアミノ基をもつアミノ酸を、それぞれ酸性アミノ酸および塩基性アミノ酸という。20 種類の天然アミノ酸の構造と略号の一覧を図 10.15 に示す。

一つのアミノ酸のカルボキシ基が別のアミノ酸のアミノ基と脱水縮合してできた化合物をペプチドといい、このときに生じたアミド結合(-CONH-)を特にペプチド結合という。二分子のアミノ酸から得られるペプチドをジペプチド、三分子からなるものを取りペプチド、多数からなるものをポリペプチドという。一般に、40 個以上のアミノ酸からなる高分子体をタンパク質と称することが多い。

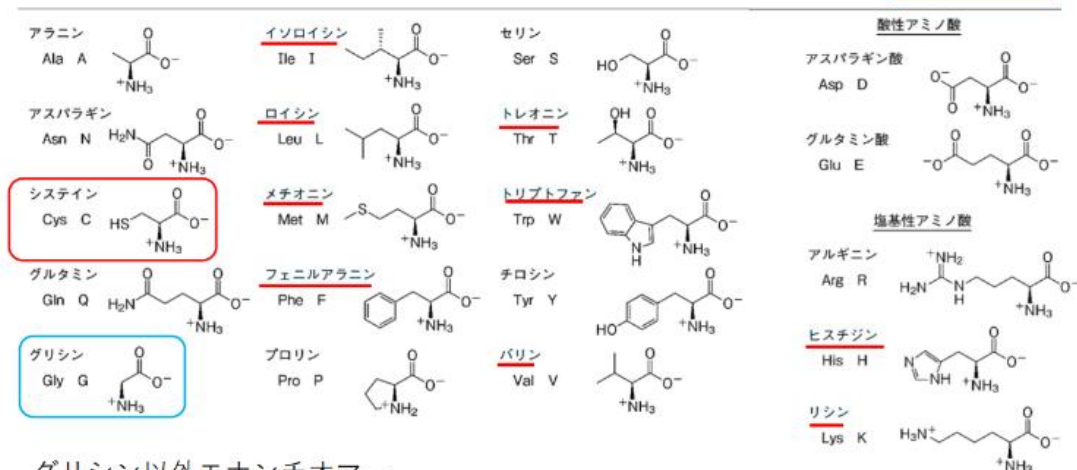
## 天然アミノ酸

20種類



天然物はすべてL体

必須アミノ酸



グリシン以外エナンチオマー  
システイン以外 S 配置

図 10.15 天然に存在する 20 種類のアミノ酸(名称と略号、構造)



# ペプチド

カルボキシ基とアミノ基が脱水縮合（アミド結合）したもの

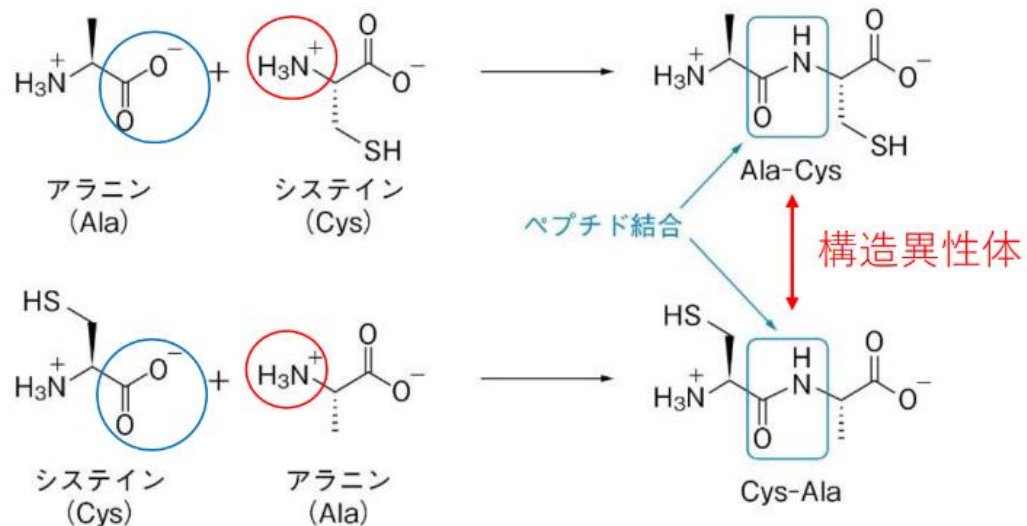


図 10.16 ペプチド結合をもつジペプチド

二つの異なるアミノ酸からペプチド結合が形成されるとき、二種類のジペプチドが生成しう。アラニンとシステインから得られるジペプチドをペプチドが生成しう。アラニンとシステインから得られるジペプチドを例に説明しよう。図 10.16 の上式は、アラニンの  $\text{COO}^-$  基とシステインの  $\text{NH}_3^+$  基との間でペプチド結合が生成したジペプチド (Ala-Cys) である。一方、下式はシステインの  $\text{COO}^-$  基とアラニンの  $\text{NH}_3^+$  基との反応によるジペプチド (Ala-Cys) である。生成したジペプチドは互いに構造異性体である。

## ペプチド結合の特徴

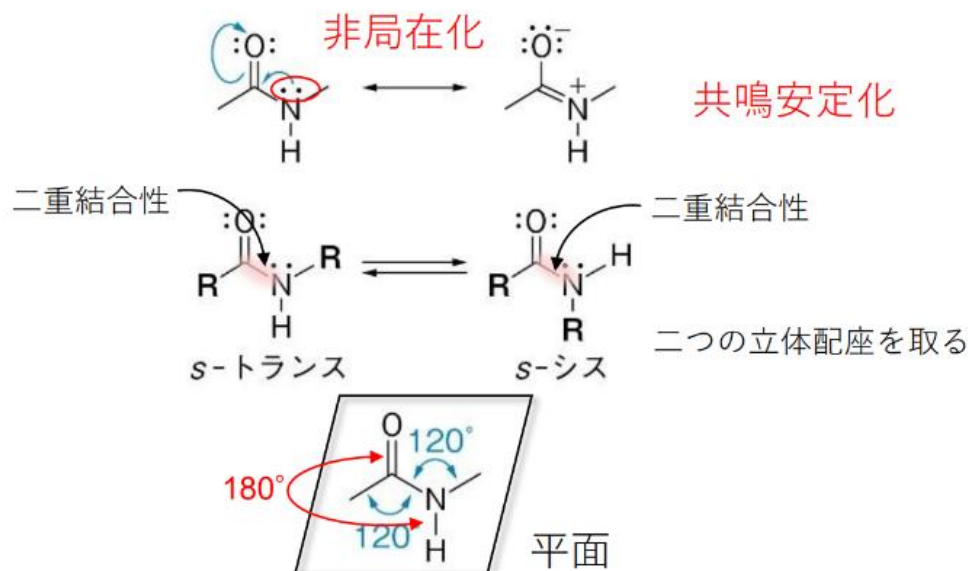


図 10.17 ペプチド結合の特徴

ここでペプチド(アミド)結合の特徴をまとめておこう(図 10.17)。ペプチド結合では、窒素上の非共有原子対が隣接するカルボニル基との共鳴により非局在化している。そのため、ペプチド結合の炭素-窒素結合は二重結合性を帯び、C-N 結合軸での回転が制限され、*s*-トランスと *s*-シスの二つの**立体配座**をとることができる。

ペプチド結合における共鳴安定化により、ペプチド結合に関与している 6 個すべての原子は同一平面上に存在し、結合角はおよそ  $120^\circ$  となる。さらに、C=O および N-H 結合は互いに  $180^\circ$  をなしている。

前節で紹介した人工甘味料であるアスパルテームは、アスパラギン酸とフェニルアラニンのジペプチド(Asp-Phe)のメチルエステルである(図 10.18)。アスパルテームを構成している二つのアミノ酸はどちらも天然の L-立体配置である。どちらか一方のアミノ酸を D 体で置き換えると、その化合物は苦くなることが知られている。



# アステルパーム

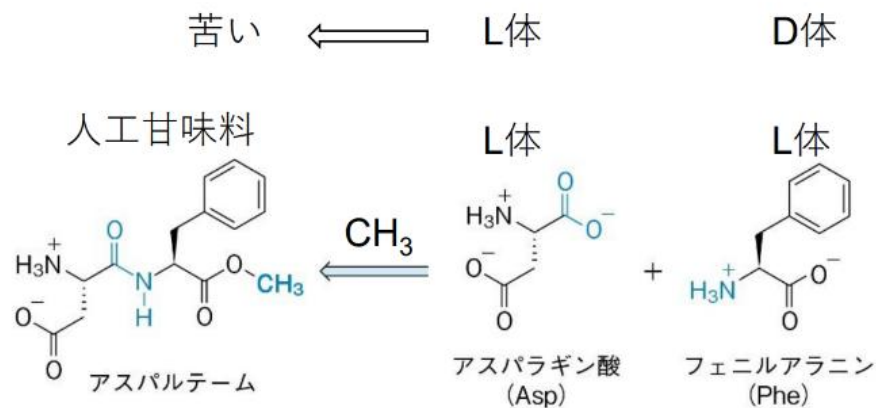


図 10.18 アスパルテーム(双性イオンとして記載)

## 10.2.2 タンパク質 (一次構造～三次構造)

### 10.2.2 タンパク質

タンパク質はアミノ酸からなる高分子化合物であり、生きた細胞の構造や多くの機能を担っている。タンパク質の構造について紹介しよう。

タンパク質の一次構造とは、ペプチド結合で互いにつながったアミノ酸の配列を指す。上に記したようにペプチド(アミド)結合部分の回転は制限されているが、そのほかの結合は自由に回転することにより安定な配座をとることができる。そのため、ペプチド鎖はねじれたり曲がったりして様々な配座をとれるので、その結果、タンパク質の二次構造が構成される。

タンパク質の局所的な領域の三次元立体配座を二次構造という。二次構造の形成には、一つのアミド結合のN-Hのプロトンと、別のアミド結合のC=Oの酸素との間の水素結合が関与する。これらの水素結合には、特に安定な二つの構造があり、それぞれ $\alpha$ -ヘリックスと $\beta$ -シートと呼ばれる(図 10.19)。

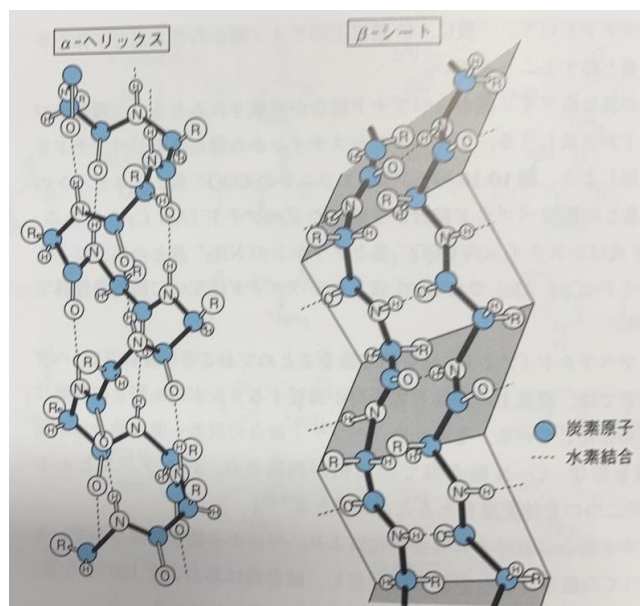


図 10.19  $\alpha$ -ヘリックスと $\beta$ -シート

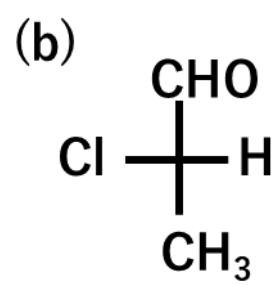
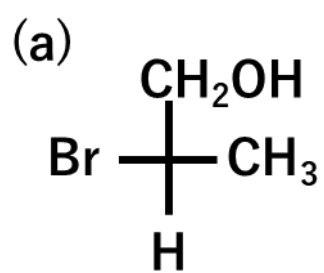
$\alpha$ -ヘリックスは、ペプチド鎖が右巻き(時計回り)のらせんを形成するようにねじれることにより形成される。ヘリックスはアミノ酸 3.6 残基ごとに 1 回転し、4 残基離れた N-H と C=O 間で水素結合が形成されている。すべてのアミノ酸が  $\alpha$ -ヘリックスを形成できるわけではない。例えば、プロリンは窒素原子が 5 員環に組み込まれた剛直な構造をもち、さらに水素結合を形成するための N-H プロトンをもたないため、 $\alpha$ -ヘリックスを構成する要素になることができない。

B-シートは、二つ以上のペプチド鎖が隣り合って列をなし、異なるペプチド鎖の間で水素結合が形成されることによってシート状のタンパク質となる。そのため、アラニンやグリシンのような、側鎖が立体的に小さい場合によく見られる。側鎖が大きくなると立体障害のために鎖どうしが接近しにくくなり、安定なシート構造を形成できなくなる。

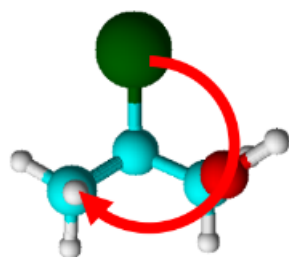
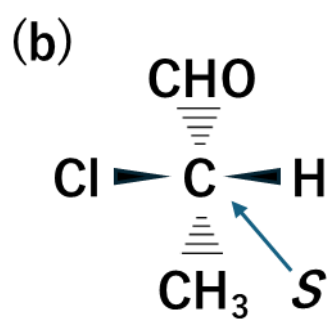
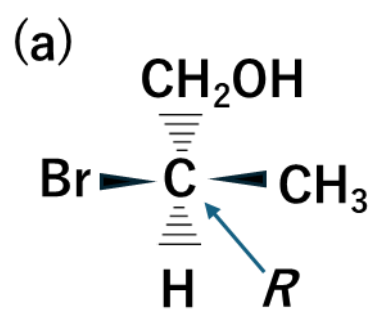
実際のタンパク質では、二次構造以外にも、側鎖どうしの相互作用により折りたたまれた特有の立体構造をもつものが多い。このような構造を**三次構造**という。さらに、三次構造を形成したタンパク質のいくつかが集合して形成された複合体の形状を**四次構造**という。

## 10 章 章末問題

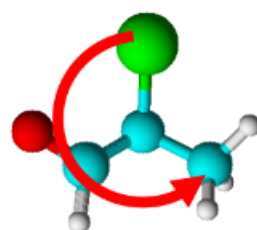
(1) 次のフィッシャー投影式-くさび形表記法を用いて書き直し、キラル中心の  $R, S$  配置を決定せよ。



答え

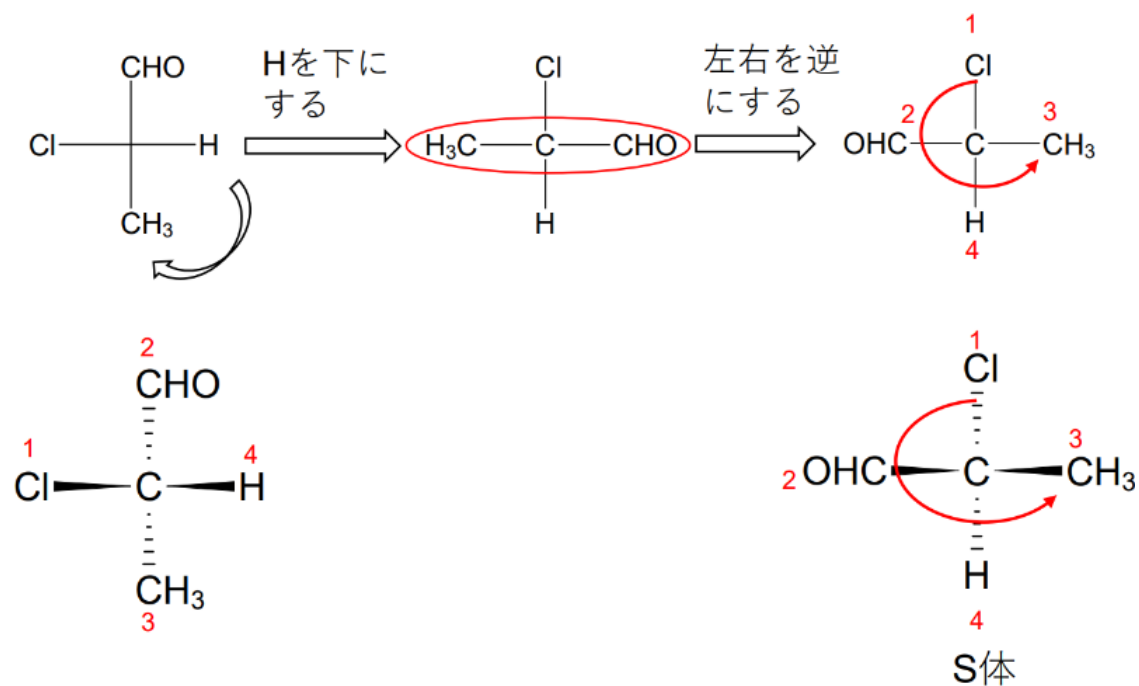


R体



S体

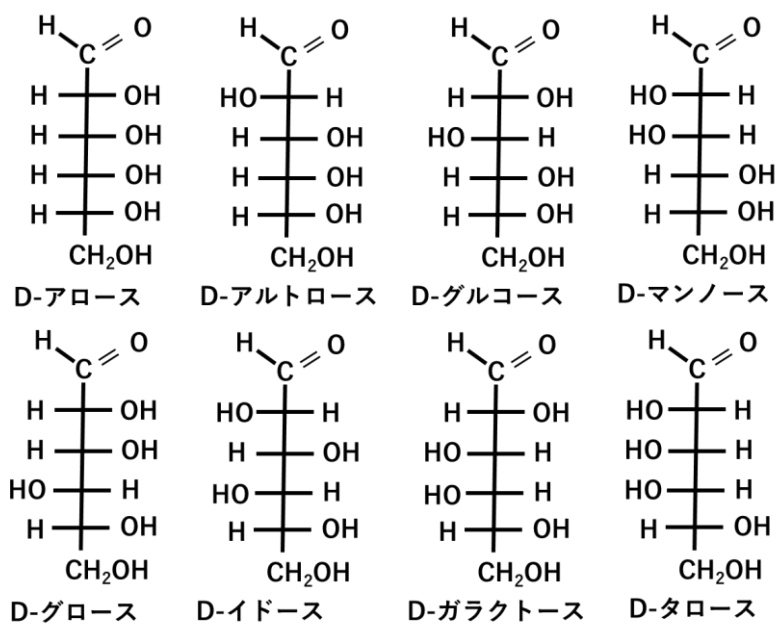
## R/S のやり方



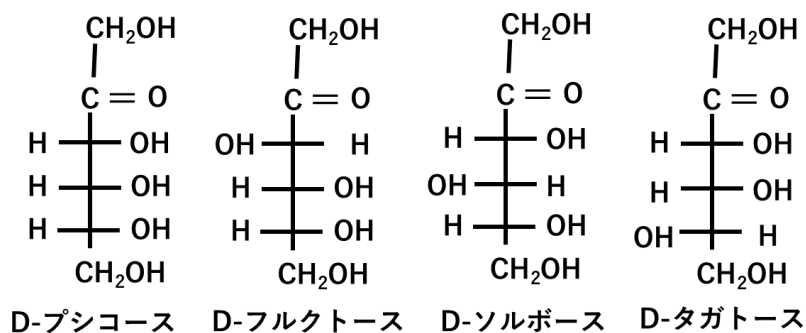
(2)D-アルドヘキソース(八種類)と D-ケトヘキソース(四種類)の構造をフィッシャー投影式で示せ。

答え

### D-アルドヘキソース



### D-ケトヘキソース



### 10.3.2 加水分解されない脂質：ビタミン

#### ・ビタミン

代謝の際に少量必要な有機化合物

→・脂溶性ビタミン

脂質に分類される物質群。4つの脂溶性ビタミン(A,D,E および K)がある。

#### 加水分解されない脂質 脂溶性ビタミン

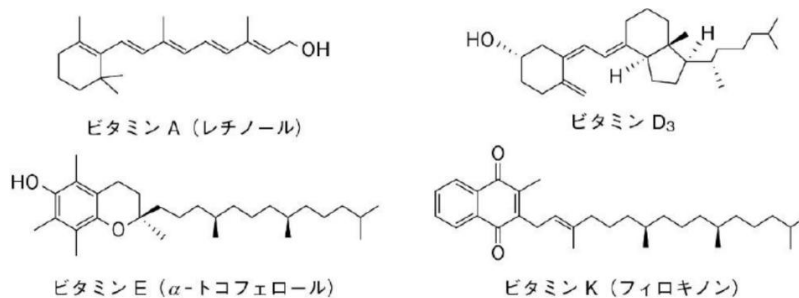


図 10.23 脂溶性ビタミン

ヒトの細胞はビタミンを合成することができないので、それらを食事から摂取しなければならない。毎日摂取する必要はなく、過剰なビタミンは脂肪細胞に蓄積され、必要なときにそこから使われる。

	主な脂溶性ビタミンの働き
ビタミンA	魚の肝油や乳製品から得られる
	ニンジンなどのオレンジ色素である $\beta$ -カロテンから体内で合成
	脊椎動物の視力を担う光感受性化合物に変換される
	不足するとドライアイや乾燥肌、夜盲症を引き起こす
ビタミンD <sub>3</sub>	ビタミンDの中でも最も豊富に存在
	体内ではコレステロールから合成
	食品(特に牛乳)の栄養価を高める目的で添加されている
	カルシウムやリンの代謝を助ける
	不足すると骨障害などを引き起こす
ビタミンE	構造的に類似した化合物の総称
	特に重要なのは $\alpha$ -トコフェノール
	抗酸化剤として働く
	神経系にとって重要な物質
ビタミンK	血液の凝固に必要なタンパク質の合成を制御
	不足すると出血時に血液が固まらず大量出血
	ときには死に至る

### 11.2.3 酸素と窒素の分子軌道エネルギー準位図

#### 11.2.3 酸素と窒素の分子軌道エネルギー準位図

図 11.9 には、酸素分子の分子軌道のエネルギー準位を示した。酸素原子は 2s 軌道と 2p 軌道を原子価軌道として結合を形成するので、1s 軌道は内殻軌道として結合には関与しないと考えてよい。

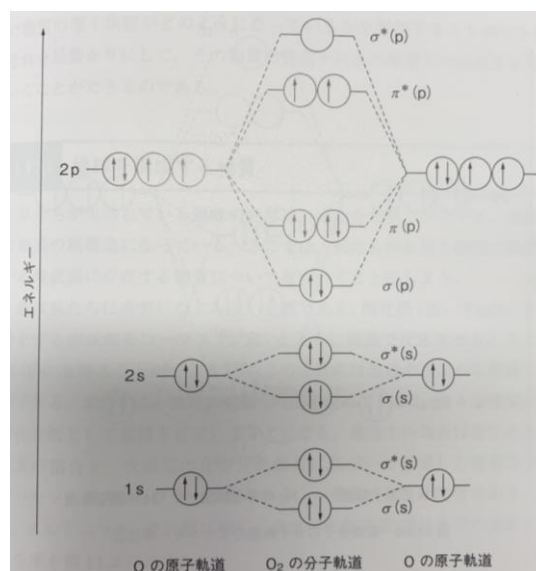


図 11.9 酸素分子の分子軌道のエネルギー準位図

二つの 2s 軌道からなる分子軌道は、結合性の  $\sigma(s)$  と反結合性の  $\sigma^*(s)$  軌道を作り、2s 軌道の 4 個の電子が収容される。2s 軌道の電子を用いた結合は打ち消し合うことにな

るので、結合には関与していないと考えてよい。2p 軌道を用いた分子軌道では、一組の結合性  $\sigma(p)$  軌道(図 11.8 の p-p ( $\sigma$ ) に相当する)と二組の結合性  $\pi(p)$  軌道(図 11.8 の p-p ( $\pi$ ) に相当する)ができあがる。これら三組の結合性分子軌道に対応する反結合性分子軌道が、エネルギー的に高い位置に作られる。酸素原子がもっている電子を酸素分子の分子軌道に収容する場合、エネルギーの低い軌道から順に収容されるので、反結合性軌道である二つの  $\pi^*(p)$  軌道に 1 個ずつの電子が収容される。ここで、二つの  $\pi^*(p)$  軌道には対になっていない電子(不対電子)が収容されている。p 軌道からなる三つの結合性分子軌道に 6 個の電子が収容され、反結合性分子軌道である  $\pi^*(p)$  軌道に 2 個の電子が収容されているので、6 電子-2 電子= 4 電子となるため、**結合次数**は 2 であり、酸素分子は二重結合をもつ分子であることがわかる。

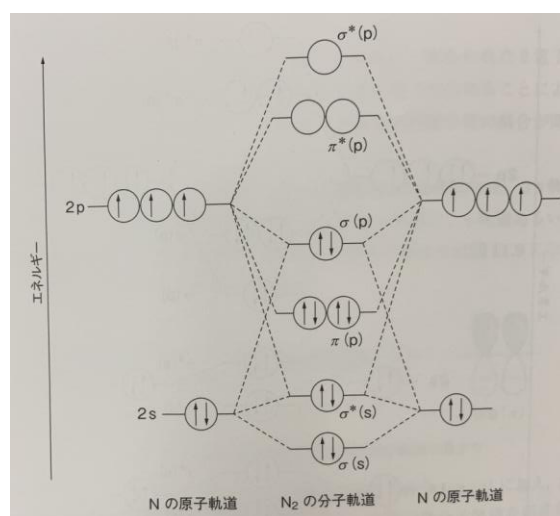


図 11.10 窒素分子の分子軌道のエネルギー準位図

窒素分子を見てみよう(図 11.10)。先に示した酸素の分子軌道と異なる点は、窒素の分子軌道では 2p 軌道から形成される  $\sigma(p)$  軌道は  $\pi(p)$  軌道よりもエネルギー準位が高くなっていることである。詳細は省略するが、酸素分子では 2s 軌道と 2p 軌道のエネルギー差が大きく、これらの軌道間の相互作用は無視できる程度であるのに対し、窒素分子ではこのエネルギー差が小さく、その相互作用が分子軌道のエネルギー準位に大きな影響を与えるためである。分子軌道のエネルギー準位に変化が生じるものの、酸素分子とは異なり、窒素分子では 2p 軌道から形成される反結合性分子軌道は空であり、さらに、すべての電子は対になって各分子軌道に収容されている。また、2p 軌道からなる三つの結合性分子軌道に 6 個の電子が収容されているので、窒素分子は原子間に三重結合をもつ分子であることがわかる。このことは、ルイス構造による書き方でも分子軌道法を用いた書き方でも理解できる。

窒素は大気中に最も多く含まれる気体であり、融点は  $-210^{\circ}\text{C}$  で沸点は  $-196^{\circ}\text{C}$  である。常温常圧下では極めて安定(不活性)であり、アルゴンなどの貴ガスに比べると安価な気

体であるため、嫌気性条件下や乾燥条件下で化学反応を行う場合、不活性ガスとして用いられることが多い。また、**液体窒素**は安価で比較的安全な冷却剤(寒剤)としても利用されている。

一方、酸素分子は、ルイス構造でも分子軌道法の書き方でも原子間に二重結合をもつ物質であることはわかるが、ルイス構造の書き方では、2個の不対電子を有する物質であると判断することはできない。そのため、電子状態を理解するためには、分子軌道法による解釈が必要である。このように、不対電子を2個有する酸素は、その電子状態から**三重項**酸素分子と呼ばれる。対を作らない二つの電子はビラジカル(二つラジカルがあること)として存在するため、窒素に比べて高い反応性を示すことになる。酸素の沸点は $-183^{\circ}\text{C}$ であり、気体状態の酸素を液体窒素温度に冷却すると液体の酸素(**液体酸素**)が得られる。この液体酸素はビラジカルを有していることから**常磁性**を示し(磁石に引き寄せられる)、薄い青色を呈する液体である。

ある物質とある物質が反応して、既存の結合が切断され新たな結合が生成するためには、電子が関与している。これまでも述べてきたように、その物質の電子状態がどのようなになっているかを理解することができれば、それを足掛かりにして、その物質の性質やほかの物質との反応性を考えていくことができるのである。



12.3.2 放射性同位体の寿命：半減期（原子力と原子爆弾）

12.3.2 放射性同位体の寿命：半減期

○放射性同位体

放射線を出して崩壊(ある核種が壊れ、別の核種に移行)

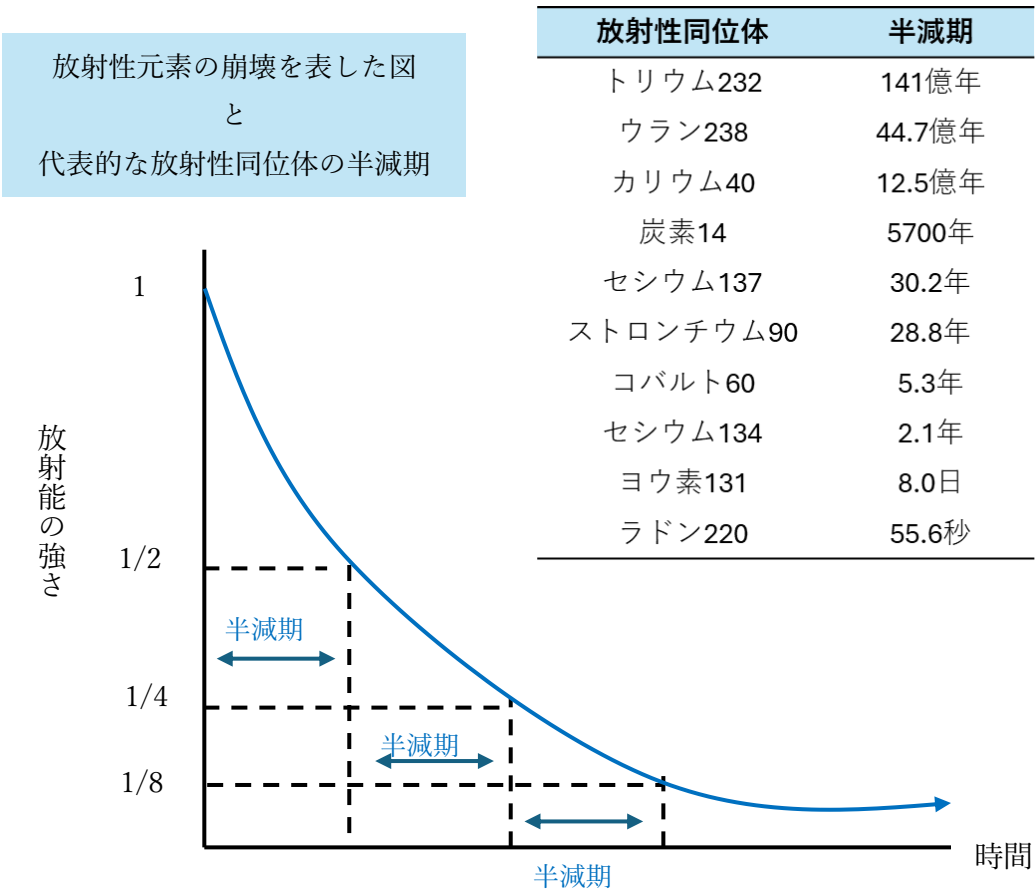
→この崩壊の速度を半減期という指標で表す。

○半減期

- ・核種によって異なる。
- ・放射能は、ある一定の時間で半分減少。  
そこからもう半分減少するには同じ時間が必要
- ・半減期は放射性元素の寿命だが、物理的・化学的な状態にはほとんど影響を受けない定数

例) 二酸化炭素に含まれる炭素 14 とセルロースに含まれる炭素 14 の半減期は  
どちらも同じ

これを利用し、発掘された試料中の炭素 14 の崩壊数を調べることで  
年代の推定がおこなえる。



### ○炭素 14 の生成

窒素への中性子の照射によって合成  ${}^{14}_7\text{H} + {}^1_0\text{n} = {}^{14}_6\text{C} + {}^1_1\text{H}$

### ○放射性炭素 14 による年代測定：

- ・大気圏上空で宇宙線に含まれる中性子によって常に生成される放射性炭素 14 は二酸化炭素として生物に取り込まれる。
- ・植物を構成するセルロースに含まれるため、遺跡などから発掘された木材試料の分析により年代測定が可能

### ○ウランの同位体と核分裂：

- ・天然ウランには、ウラン 234 (0.0054%)、ウラン 235 (0.71%)、ウラン 238 (99.28%) の 3 つの主要な放射性同位体が存在する。
- ・ウラン 238 はトリウム 234 を経て最終的に安定な鉛 206 になる。
- ・ウラン 235 は天然に存在する同位体の中で唯一核分裂を起こす核種放出された中性子がさらなる核分裂を引き起こす。
- ・この連鎖反応を制御しないと、大量のエネルギーが放出され爆発が起こるこれが原子爆弾に利用されている。
- ・原子力発電所では、約 3% のウラン 235 (二酸化ウラン) を核燃料として、核分裂で得られるエネルギーを用いて発電している。

### ○ウラン 235 の核分裂で生成する放射性同位体と人体への影響：

- ・ストロンチウム 90：
  - ・半減期は 28.8 年
  - ・ $\beta$  崩壊を起こしてイットリウム 90 になり、さらにジルコニウム 90 に崩壊する。
  - ・カルシウムと化学的性質が似ているため、体内に取り込まれると長期間体内に留まり、放射線障害を引き起こす。
- ・ヨウ素 131：
  - ・半減期は約 8 日
  - ・ $\beta$  崩壊と  $\gamma$  崩壊を経て安定なキセノン 131 になる。
  - ・摂取されたヨウ素のほとんどが甲状腺に集まるため危険性が高い。
  - ・甲状腺はヨウ素を原料に甲状腺ホルモンを作り出すため、ヨウ素 131 が蓄積されると健康障害を引き起こす。
  - ・放射能汚染時には、放射性ではないヨウ素（ヨウ化カリウムなど）を大量投与し、甲状腺をヨウ素で飽和させる防護策が取られる。

・ **カリウム 40** :

- ・ 生物にとって必須元素であり、自然放射線源の一つ。
  - ・ 半減期は約 12.5 億年。
  - ・ 様々な食品に含まれており、天然のカリウム中のカリウム 40 に起因する放射線は内部被ばくの最大要因とされる。
- (健康に重大な被害を及ぼすほどの放射能ではないが、自然界の放射性物質にも関心を持つ必要がある)

○原子力発電の利点と課題：

利点

- ・ 火力発電に比べ、二酸化炭素や窒素酸化物、硫黄酸化物を排出しない点
- ・ 化石燃料の枯渇を考えると、安定したエネルギー供給源として将来的に必要

課題

- ・ 重大事故が起こると放射性物質による広範囲な汚染が発生し、生命や環境に甚大な被害を与える。
- ・ 放射性同位体の寿命（半減期）を考慮すると、使用済み核燃料の処理も大きな問題となる。