

# 生物化学

担当 医歯薬総合研究科・生命薬科学

天然物化学研究室 田中 隆

10月5日

## 1. 生命に必要な元素とその振舞い

表1 生命に必要な元素

元素	体内の全原子数の割合 (%)	体重 70kg の人の体内に存在する質量(g)
主元素		
水素	63	7,058
酸素	25.4	45,348
炭素	9.5	12,671
窒素	1.4	2,180
ミネラル		
カルシウム	0.31	1,381
リン	0.22	757
カリウム	0.06	261
硫黄	0.05	181
塩素	0.03	118
ナトリウム	0.03	77
マグネシウム	0.01	27

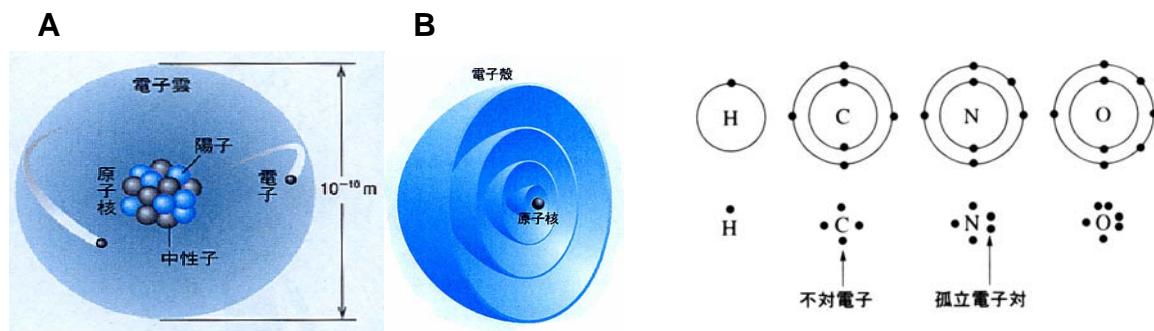
その他微量元素：鉄、ヨウ素、フッ素、マンガン、亜鉛、モリブデン、銅、コバルト、クロム、セレン、ヒ素、ニッケル、ケイ素、ホウ素

## 原子の電子配置

### 1. 高校の化学で習ったこと・・・

原子は中心に原子核があり、その周りの電子殻を陽子の数と同じ数の電子がまわっている。電子殻は内側から（＝エネルギーの低い方から）K殻、L殻、M殻・・・と呼ばれ、電子は内側から順番に埋まっていく。内側のK殻には2個まで電子が入り、L軌道には8個まで、M軌道には18個まで収容できる。

**オクテット則**：軽い原子では一番外側の軌道（最外殻、L軌道）に8個の電子（ネオンの電子配置）を持つように反応する。→イオン結合、共有結合



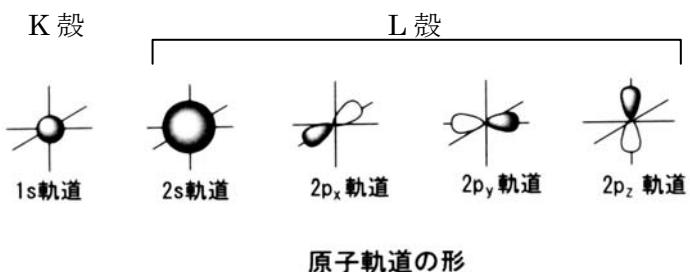
ところが、この原子モデルでは、実際の分子の形（例えばメタンの正四面体構造など）が説明できない。

### 原子の電子配置とルイスの点電子式

ルイスの点電子式は最外殻の電子を点で示している。

## 2. 量子化学による説明

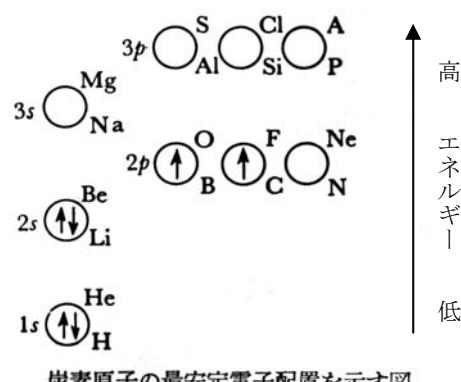
① K殻は球形の1s軌道、L殻は球形の2s軌道と右図のような3つのp軌道( $2p_x$ ,  $2p_y$ ,  $2p_z$ )によって構成される。



② それぞれの軌道には2個ずつ電子が入るが、2個入れるのは電子のスピン（自転している）が逆向きで対を作るときである（下図で↑↓で示す）（パウリの禁制律）。

③ エネルギーの低い軌道から順番に電子が入るが、同じエネルギーの軌道（例えば $2p_x$ と $2p_y$ ）に入りうる2つの電子があるときには対を作らない（たとえば炭素の場合、 $2p_x$ に2つではなく、 $2p_x$ と $2p_y$ に一つずつ入る。下図参照）。酸素で $2p_x$ 軌道に2つ目の電子が入る。

原子	電子数	K殻		L殻		
		1s	2s	2p		
				$2p_x$	$2p_y$	$2p_z$
H	1	↑				
He	2	↑↓				
Li	3	↑↓		↑		
Be	4	↑↓	↑↓			
B	5	↑↓	↑↓	↑		
C	6	↑↓	↑↓	↑		
N	7	↑↓	↑↓	↑		↑
O	8	↑↓	↑↓	↑↓	↑	↑
F	9	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑
Ne	10	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓	↑↓

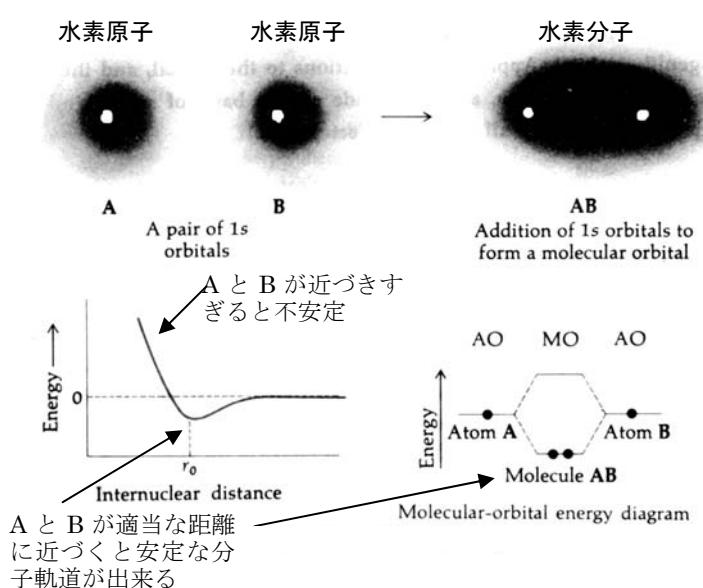


### 化学結合の形成

分子が出来るとき原子間で一番外側の電子が共有される。

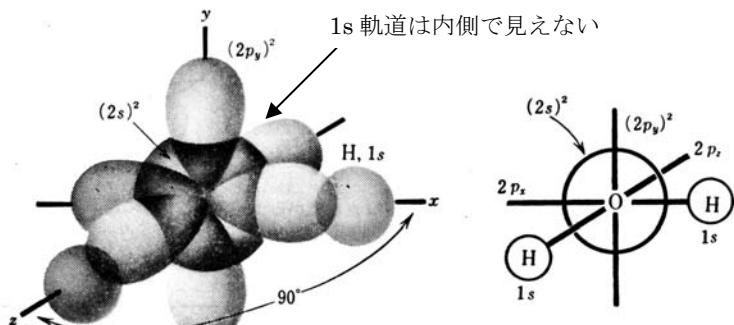
右図のように、2つの水素原子AとBが近づくと、2つの原子の軌道(AO)が交じり合って分子軌道(Molecular Orbital=MO)が出来て、電子は完全に共有される（黒色は電子の分布）。分子軌道MOは、もとの原子軌道(AO)よりもエネルギーが低く安定なもの（結合性軌道）とエネルギーが高く不安定もの（反結合性軌道）ができるが、通常は結合性軌道に原子が入り、反結合性軌道は空である。

単語の意味：molecule(分子), atom(原子), orbital(軌道), internuclear distance(核間距離)



前述の 3 つの p 軌道で水分子を作つてみると右図のようになるが、実際の水分子では、H—O—H の角度は 90° ではなく 104.5° であり、うまく説明できない。

[1s 軌道は 2s 軌道の内側にあるのでこの図では見えない。()² は、その軌道に 2 個の電子(=孤立電子対)が入っていることを示す。]

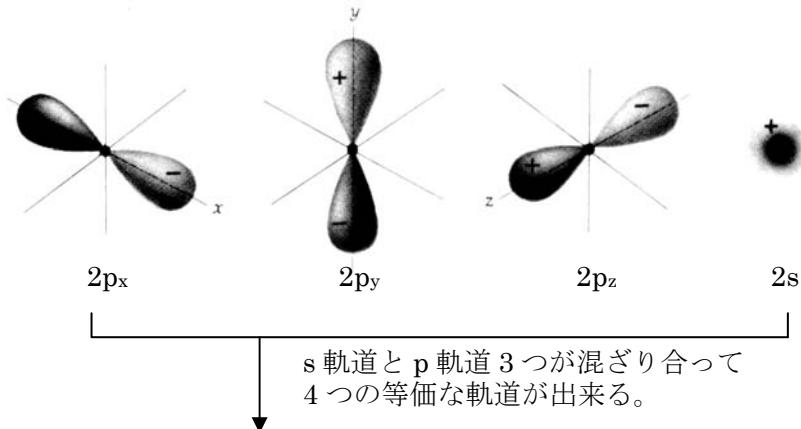


酸素の  $2p_x$  と  $2p_y$  の軌道と水素の 1s 軌道との  $\sigma$  の重なりを用いて水分子をつくった図

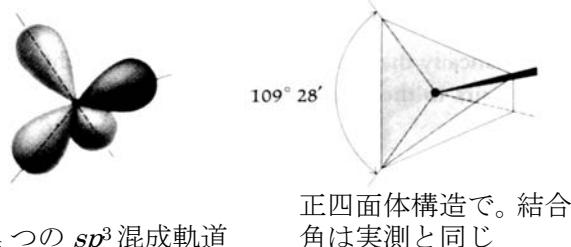
## 混成軌道

どうしてメタンは正四面体なのか？ ポーリングらは、実際の分子の形を説明できる「軌道の混成」の概念を導入した。

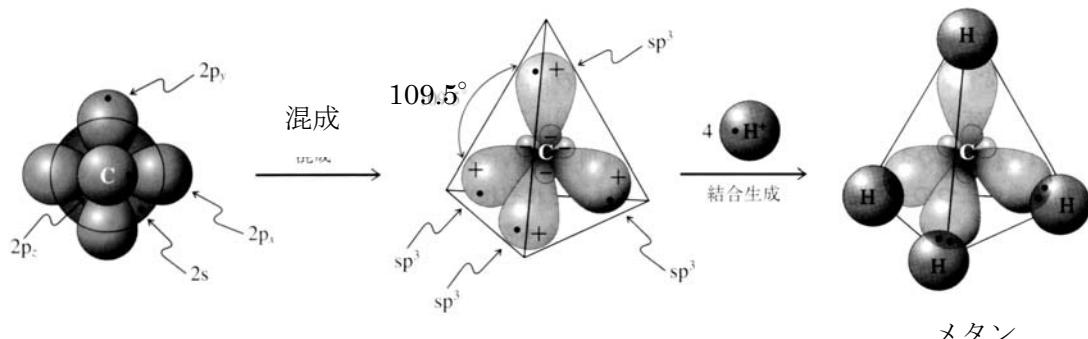
右図は1 つの s 軌道と 3 つの p 軌道が混ざり合ってできる  $sp^3$  混成軌道で、炭素の場合それに電子 1 個が入る。それぞれが水素と共有結合するとメタン分子が出来、一つが他の炭素と共有結合すると、エタン分子が出来る。これで分子の形が説明できる。共有単結合を  **$\sigma$  結合** [シグマ結合] と呼ぶ。



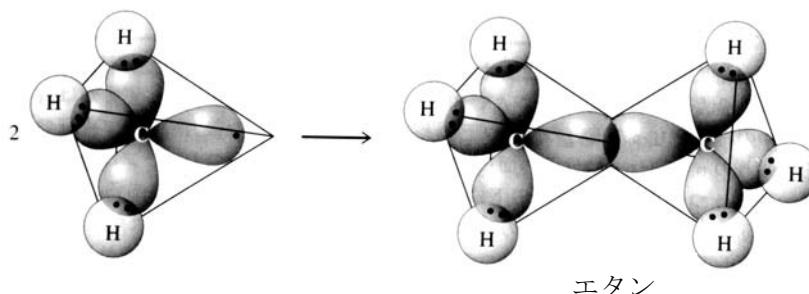
s 軌道と p 軌道 3 つが混ざり合って 4 つの等価な軌道が出来る。



正四面体構造で。結合角は実測と同じ

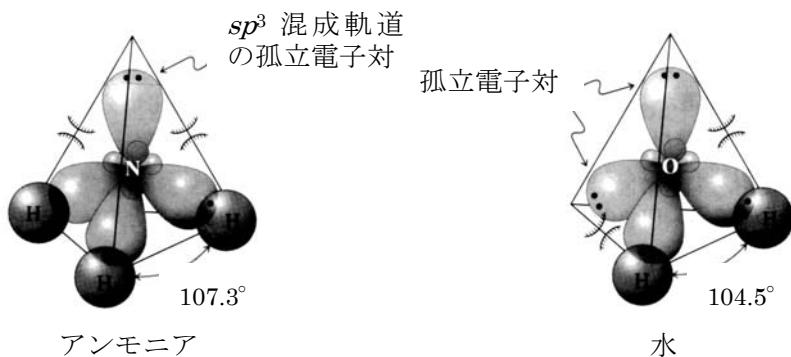


メタン



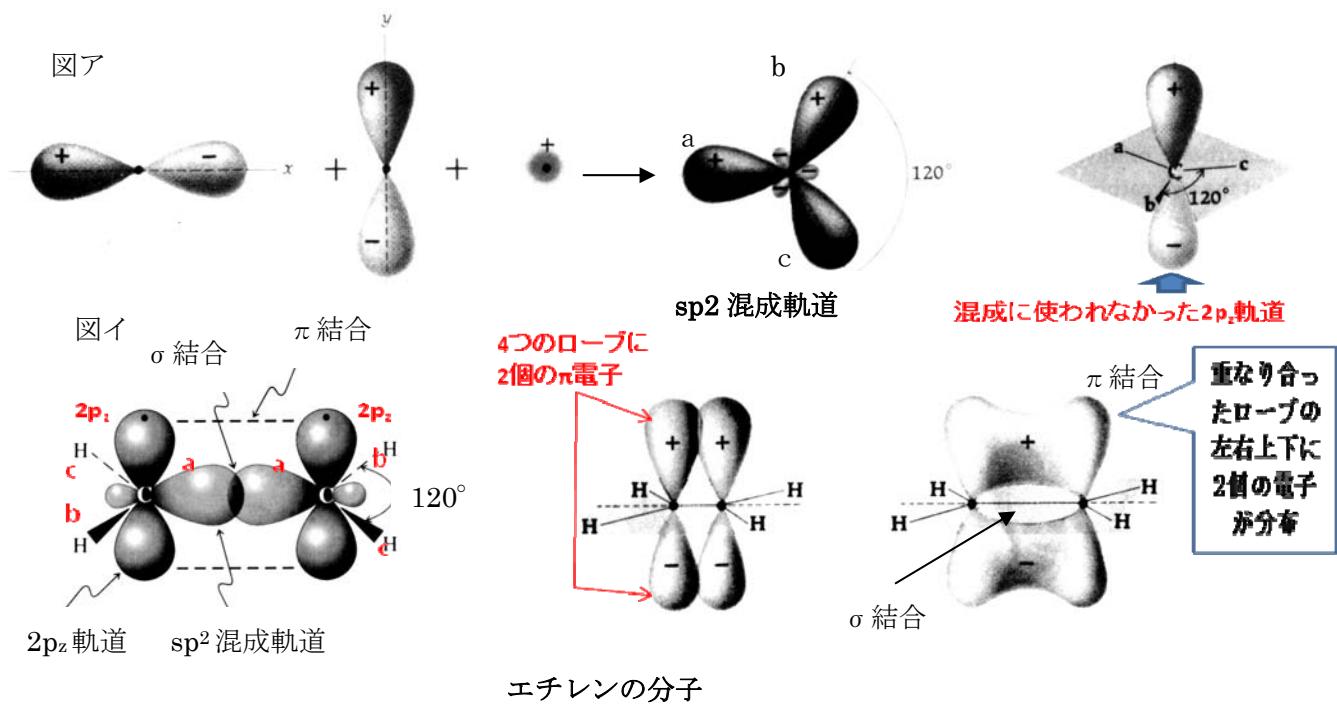
エタン

また、アンモニアや水の分子も同様に  $sp^3$  混成軌道の方が説明しやすい。これらの場合、孤立電子対と共有電子対の静電的反発で角度が変わる。



### 二重結合を持つ分子では・・・ $sp^2$ 混成

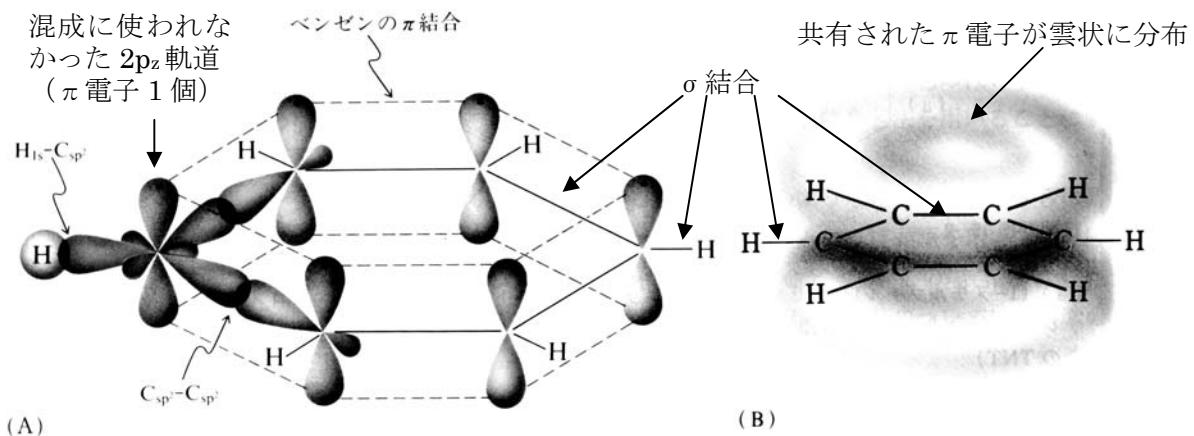
1つの s 軌道と 2つの p 軌道が混ざり合ってできる  $sp^2$  混成軌道で、3つの等価な結合（図ア a, b, c）が平面上に  $120^\circ$  の角度で並ぶ。エチレン ( $\text{CH}_2=\text{CH}_2$ ) の場合（図イ）、その内の 2つが水素と共有結合（ $\sigma$  結合）し、一つが別の炭素と共有結合（ $\sigma$  結合）をする。混成に使われなかった  $2p_z$  軌道は平面と垂直に立っており、2つの炭素の  $2p_z$  軌道にある 1 個の電子は共有されて、二重結合の 2 番目の結合を形成する。この 2 つの  $2p_z$  軌道で出来た結合を  $\pi$  結合 [パイ結合] と呼ぶ。これによってエチレンの分子の形、すなわち骨格が平面であることが説明できる。C=O, C=N 二重結合の炭素も同様である。



### ベンゼン環 (二重結合の共役 と 電子の非局在化)

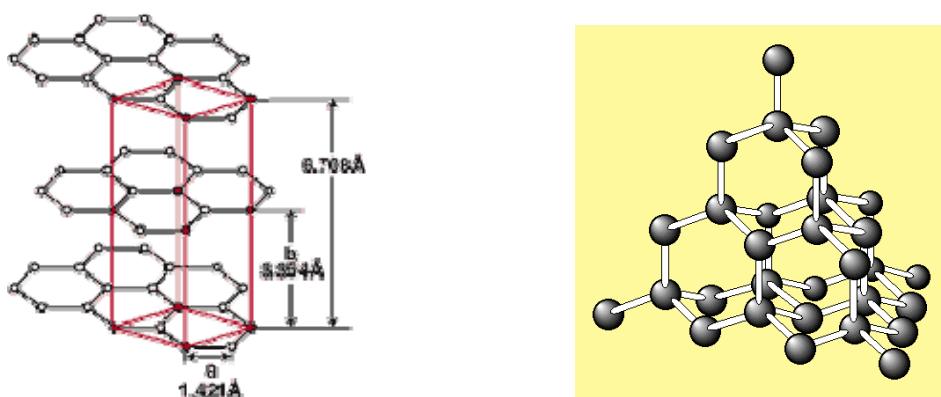
ベンゼンの場合、6 個の炭素すべてが  $sp^2$  混成である。 $sp^2$  混成軌道は水素、炭素と  $\sigma$  結合を形成し、混成に使われなかった  $2p_z$  軌道にある 6 個の電子が  $\pi$  結合を形成している。 $\pi$  結合の電子（ $\pi$  電子）はすべての炭素に共有され、 $\sigma$  結合で出来た骨格の上下に、ドーナツ状の雲のように分布している（電子雲）。

電子は特定の炭素に束縛されること無くベンゼン環全体の上下に均等に分布する。これを電子が非局在化しているという。二重結合と二重結合がつながると（＝共役する）とこのような電子の非局在化が起こる。

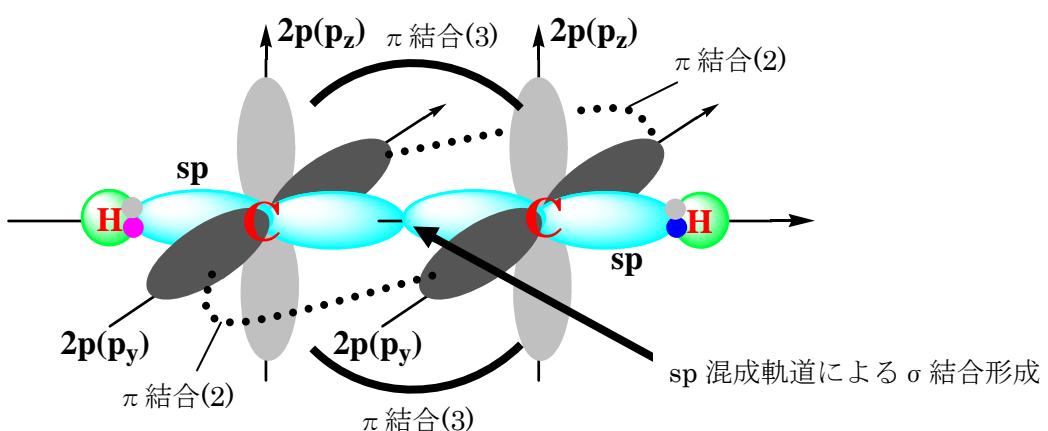


ベンゼンの結合の軌道図。 (A)  $\sigma$ 骨格は一つの炭素の $\sigma$ 結合を除いて直線で書かれており、この炭素だけ $p$ 軌道と $sp^2$ 混成軌道が正確に書かれている。 (B) ベンゼンの六つの重なり合った $p$ 軌道が分子平面の上下に $\pi$ 電子雲を形成する。

(補足) 黒鉛もベンゼンと同様の構造をとっており、非局在化した電子が存在するため、電気を通す。一方、同じ炭素の単体であるダイヤモンドは $sp^3$ 混成軌道であり、そのような電子が無く、電気は通さない。

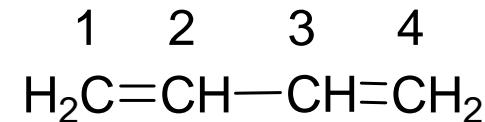


**三重結合を持つアセチレン** では $2s$ 軌道と $2p_x$ 軌道で $sp$ 混成軌道ができる $\sigma$ 結合を形成し、残りの $1p_y$ が2つ目の結合を、 $2p_z$ が3つ目の結合をつくる。2つ目、3つ目の結合は $\pi$ 結合である。

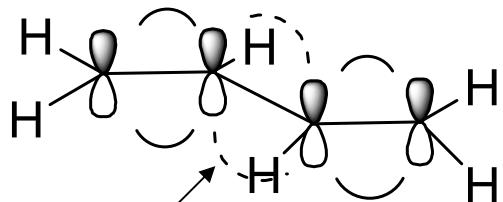


補足 二重結合が「共役している」と「共役していない」について

ブタジエン（全部  $sp^2$  炭素）

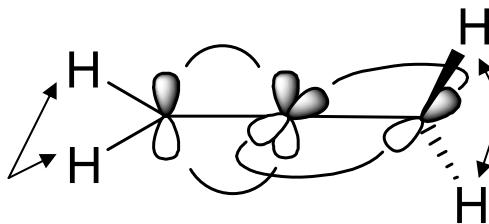
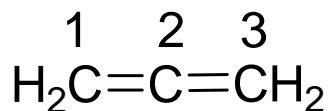


6 個の水素はいずれも紙面上にある。



ここで  $2p_z$  軌道同士が一部交じり合い、電子の行き来が可能  $\Leftrightarrow$  「二重結合が共役している」と言う

アレン（両側は  $sp^2$  炭素、中央は  $sp$  炭素）



これらの H は紙面上にある。

これらの水素は紙面の上下に配向

ブタジエンもアレンも 2 つの二重結合を持つ分子であるが、ブタジエンは四つの  $sp^2$  炭素から構成され 2 つの二重結合は共役している。すなわち、炭素 2 と炭素 3 の間は単結合ではあるが、両側の  $2p_z$  軌道は互いに交じり合うことができ、2 つの二重結合の  $\pi$  電子は非局在化し自由に行き来できる。

一方、アレンの中央の炭素はアセチレンと同じ  $sp$  炭素で、炭素 1-炭素 2 間の  $\pi$  電子は紙面の上下に分布し、炭素 2-炭素 3 間の  $\pi$  電子は紙面上に分布する。これらの分布は 90 度ずれていて、炭素 2 の上でも互いに交わることが無く、電子は行き来できない。すなわちアレンの二重結合は共役していない。

## 問題

1. 人の体内に存在する質量が最も多い元素は何か。最も原子数が多い元素は何か。

2. 次の化合物に含まれる炭素が、 $sp^3$  炭素だけから構成されるもの、 $sp^2$  炭素だけから構成されるもの、両方を含むものに分類しなさい。

エタノール

プロパン

アセトン

フタル酸

酢酸

グルコース

マレイン酸

トルエン

3. 軌道に電子が入る順番として正しいのはどれか

- ① 1s, 1s, 2s, 2s, 2px, 2py, 2pz, 2px, 2py, 2pz
- ② 1s, 2s, 1s, 2s, 2px, 2px, 2py, 2py, 2pz, 2pz
- ③ 1s, 2s, 1s, 2s, 2px, 2py, 2pz, 2px, 2py, 2pz
- ④ 1s, 2s, 2s, 2px, 2px, 2py, 2py, 2pz, 2pz

4. ベンゼンには  $\sigma$  結合がいくつあるか

5. 同素体であるダイヤモンドが電気を通さないのに、黒鉛が電気を通す理由を述べよ。

6. 水分子の H-H の角度はおよそ  $105^\circ$  である。理由を述べなさい。