

=====
「炭素と窒素と酸素」
CNO991.zip
版としてのバージョン0.991

2023 July 22th

数原子の炭素と窒素と酸素の結合挙動
(研鑽としてのメモ)

CopyRight Miyama. 深山数臣

KazutomiMiyamaSub@gmail.com
kazutomi.html.xdomain.jp

=====
CNO991.zip 梱包ファイル明細

CNO991.TXT
.htm
.pdf すべて内容は同じです

若干のjpgファイル
htmlファイルが参照します。

図解は構造上重要ではない他の原子、水素との結合を省いて表記します。

< 1 > はじめに。

このファイル執筆の動機は、思考を整理する目的のために、他者氏の閲覧に耐えうる形式・内容に清書してまとめるという他所でも何回か書いた種類の目論見によるものです。

当然ながら、フリーウェアです。

他者氏の立場は、自分の筆者としての都合から言えば、まったくしにしか過ぎなく、その失礼をは、まさに平伏するものに値しないかもしれず、また専門家の方々にとっては、苦虫の苦笑に終わるだけなのは想像に固くないのですが、不毛なSNSのいらいらよりは不毛ではないのではという弁解の名のもとに性懲りもなく今回もUPするものです。くどいですが、あくまで個人のノートですので、この内容を鵜呑みにして、落第放校になったとしても筆者は全く責任を負いません。予めご了承ください。

軽い気持ちで書き始めたドキュメントですが、こんなに長くなるとは思いませんでした。むかしある氏が、暇つぶしにはじめたマージャンソフトにこてんぱんにのされてしまったことを書いておられましたが、いままさにそんな気分です。

*

おそらく、意外に知られていないのが、低分子状態の化学結合における原子の挙動です。より高次現象から見て、低分子の原子の挙動はどのように考えられるのか、いわばおさらいとして、以下の物質・現象について考えをまとめるものです。

生理学における代謝に対する基礎知識として、高校の範囲内で、基質低分子の電子配置と分子種の表を整理して置きたいと想いました。

原子は、炭素、窒素、酸素という誰でも知っているごくありふれたものを取り上げてみました。これら第一周期の元素は、原子の構造が比較的単純で、その意味でも複雑な事象を回避できて理解できる可能性があります。

化合物原子の構造を整理して気が付きましたが、核の電荷にかかわらず、これら3種の元素の電子雲としての、結合様式は同じであることがわかります。それらの分子種の化学的な挙動の違いというものは、ひとえに核電荷との相殺としての最外部の電子の過不足によるものです。

おおまかにいえば、原子核の陽電荷に対し

て、電子が過剰であれば、分子は陰イオン、足りなければ陽イオンになり、またその荷電のクーロン力による力と、主に物理学的な対称性による構造ポテンシャルの安定エネルギーとの綱引きがいわばそれぞれの化合物分子の性質を決定している、とも言えます。

目次

< 2 > 2 原子分子について (三重結合の安定性)

- ・分子種一覧
 - ・同元素 2 原子分子
 - ・異元素 2 原子分子
- ・一酸化炭素
- ・冶金
- ・アミドからニトリルへ
- ・食肉発色
- ・ニトロソニウムと一酸化窒素
- ・アセチリド
- ・分子窒素
- ・液体酸素

< 3 > 3 原子分子について

- ・分子種一覧
 - ・同元素 3 原子分子
 - ・異元素 3 原子分子
 - 上記を基本に下の段の原子が重複
 - 上記を基本に上の団の原子が重複
 - ・3 原子とも異種 (異性体)
- ・硫酸とカルシウム
あるいはアルミニウムとカリウム

< 4 > 4 原子分子について (s p 2 混成軌道)

- ・分子種一覧
- ・硝酸分子
- ・オルニチン回路

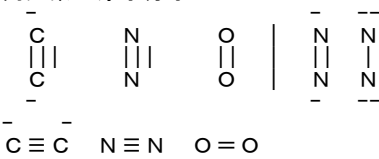
< 5 > ニトロニウムとニトロソニウムの協働

- < 6 > 窒素、酸素分子の還元：概論
- < 7 > 窒素分子の還元
- < 8 > 酸素分子の還元

本編

< 2 > 2 原子分子について

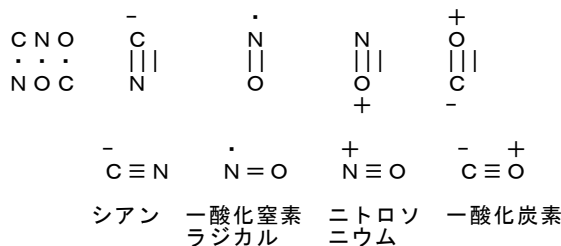
- ・分子種一覧
- ・同元素 2 原子分子



アセチリド 窒素 酸素 ジアゼン残基 ヒドラジド残基

- ・異元素 2 原子

単純組み合わせ 6 通り
鏡像等価相殺により 6 / 2 = 3 通り



2 原子間の結合では、三重結合であるかないかが、重要な事柄になってきます。

炭素などの第一周期の軽い元素においては、電子による結合状態は、場合によってはかな

り安定な状態をとることがあり、ここでは二原子分子における三重結合がそれにあたります。

キーワードは、分子の安定性と、それゆえにあらわれるしばしばの生理的な分子の猛毒の性質です。

その安定性は、工業的窒素固定の当初の技術的困難さや、逆に対象に対するのアゴニスト的結合後の、その解離のしにくさとしてあらわれる物質の安定性が、例えば一酸化炭素やシアンの猛毒性がそれであります。

第2周期元素における三重結合は、極めて安定で、固くコンパクトにまとまるが故に、余剰電子対の性質が、強力な配位子になったり、強力な酸として振る舞う、という現象を引き起こします。

硫酸や苛烈な遷移金属の酸の性質は、中心元素と配置された複数の酸素原子の強力な結合故に、その分子がタイト・コンパクトに締め上げられている姿であることとなります。

シアンもそうですが、硫酸イオンはその強力な内部結合力（一種の共有結合）によって、いわば一つのハロゲン原子とふるまう、とみなしたほうが、概念的にわかりやすいのかもしれませんが。

この流れのとてもトピックだった話題は、ホウ素と炭素と塩素による、カルボラン酸、という超絶強酸の話題があります。擬人化はふさわしくないかもしれませんが、人海戦術の多原子の協力・組織力により、歴史的な豪傑を叩き潰してしまう戦術の感があります。

この三重結合を形成する2つの π 結合は、通常のシグマ結合よりも安定であるという、統計的な逆転現象があることを、筆者は昨日（2023/6/20）まで知りませんでした。

生理物質の反応挙動による、アミドからニトリルへ反応が進行する、安定性としての方向性を考えれば、 $C\equiv N$ の特異な安定性があることを感じてはいましたが。

「状態ポテンシャルの安定性は、ときにクーロンの荷電引力をも凌駕する」

・一酸化炭素

そう考えれば、長年個人的に不思議だった、一酸化炭素の安定性の理由としての、三重結合の表記に、

当初筆者が、

げ（#2。#1は別ファイルで使用済み。）

と内心驚いたことに対しても、説明が付きません。

陰性度のかなり高い、酸素を陽イオンにするなんてことは、がらっぱちな王族が肥たごをかつぐようなものです。（側近：おやめください！）

シアンや一酸化炭素の三重結合の特記すべき安定性は、孤立電子や孤立電子対の反応性をおおいにたかめ、それらを要素としてふくむ（場合によっては有用な）種々の化合物の性質の元となっています。

・冶金

青酸の孤立電子は、安定な孤立電子対になろうとするので、ハロゲン同等の強い酸となります。

冶金において有用です。電解において塩酸が塩素ガスを発生したり、硫酸イオンのように、対象を酸化してしまうことありません。また安定な三重結合の作用としてシアンは、塩素のように過酸化酸を形成することもあります。

一酸化炭素は、分子内で電荷が相殺されていますので、酸になることはありませんが、逆に強力な配位結合子として作用し、非イオン性・非共有結合性の特殊な液体物質を作ります。（テトラカルボニルニッケル）

・ 食肉発色

ふたつとも強力な配位結合によって鉄へムに強固に結合するので、シトクロムやヘモグロビンの作用を阻害します。

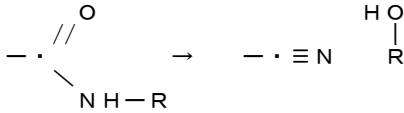
一酸化炭素は、ミオグロビンをあざやかにするので、マグロの発色剤として使われていました。現在でも同じ用途として加工肉に一酸化窒素が使われています。亜硝酸ナトリウムとして配合され、組織内で一酸化窒素を放出します。一次的な毒性はほとんどありません。同じ機構として、青酸中毒の遺骸は肌がとても赤くなるそうです。

・ 顔料：アミドからニトリルへの反応

シアンが色彩では青を指し、その意味で青酸と呼ばれるのは、顔料の紺青：プルシアンブルーと関係があるからです。

赤血塩：フェリシアン化カリウム：Fe⁺³と2価鉄：Fe⁺²を反応させると、顔料としての青色の沈殿ができます。

赤血塩は、多分に錬金術的な手法として、屑肉や獣皮と鉄くずを焼成してできます。この製法でなぜシアン分子ができるのかとは、おそらくタンパク質の、アミドでもあるペプチド結合が、変性してニトリル残基となるからなのだと推測できます。



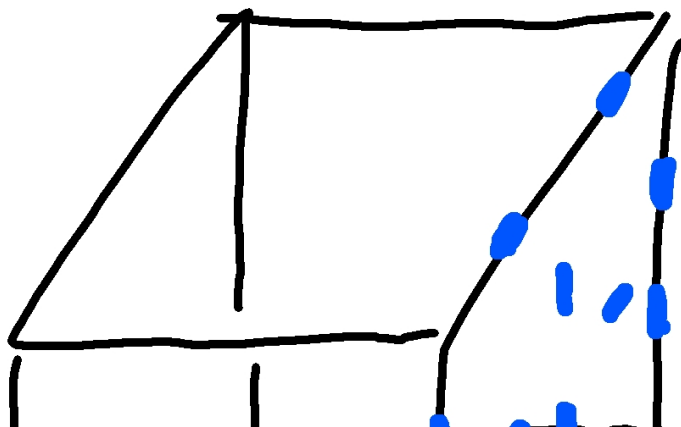
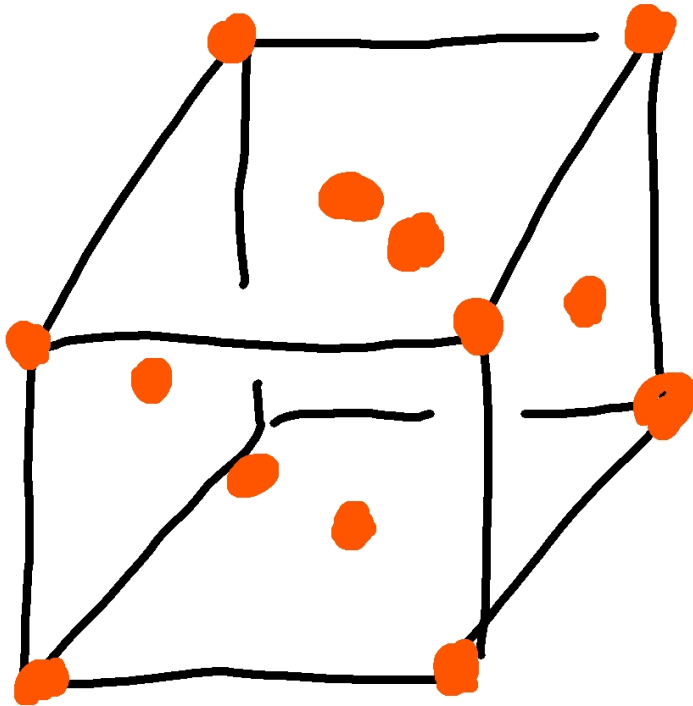
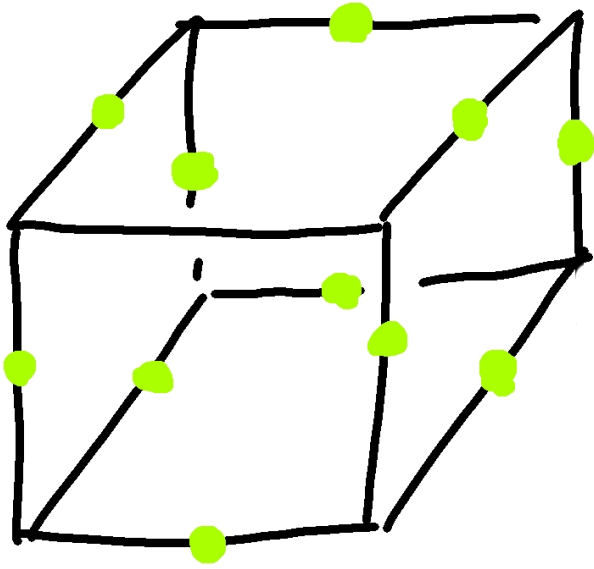
プルシアンブルー：紺青の構造

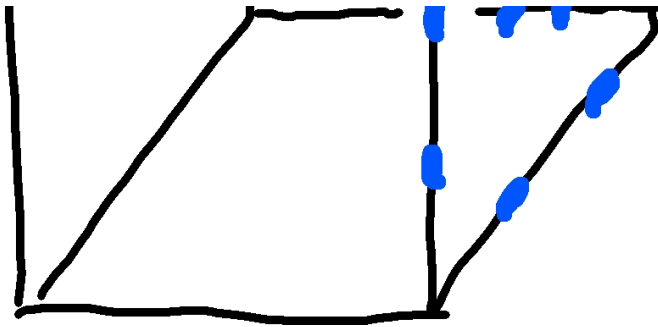
組成式：
Fe⁺²*3 Fe⁺³*4 CN⁻*18

よせばいいのに、結晶構造のヒントが記されていたので、暇潰し全開です。

原子分割の概念は、その原子が隣接格子とどのくらいまたがって、存在しているかという、格子積算のための補正です。

黄緑、2価鉄イオン
赤、3価鉄イオン
青、シアンイオン（部分）





Fe²⁺ 各辺中点
 辺中点 12個 * 1/4分割 = 3個
 原子 3個の * +2価 = +6価

 Fe³⁺ 面心立方格子
 頂点 8個 * 1/8分割 = 1個
 面心 6個 * 1/2分割 = 3個

 計 4個
 原子 4個の * +3価 = +12価

 陽イオン、計 +18価

 CN⁻ 2価鉄と3価鉄の中点
 辺上 2個 * 1/4分割 * 12辺 = 6個
 面上 4個 * 1/2分割 * 6面 = 12個

 計 18個

 陰イオン、計 -18価

 : 相殺OK

・一酸化窒素とニトロソニウム

これも、長年の疑問でした。

三重結合が安定だとするのなら、分子内電子飽和の配置図を考えると、どうしてもニトロソニウムの形になります。

N≡O⁺

一酸化炭素と同じ電子配置です。

硝酸からの先入観として、窒素酸化物のイオンは皆陰イオンのような気がしますが、これは陽イオンです。これだけではなく、窒素の二酸化物も陽イオンになり得、ニトロニウムという名があります。

+
 O=N=O

これは、二酸化炭素と同じ電子配置です。分子は一直線です。

陽イオンですから、電子不足の分子であり、ふたつとも、「求電子試薬」として振る舞います。

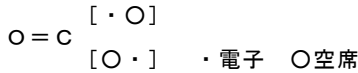
イオンでない場合の一酸化窒素、そして二酸化窒素がなぜ安定するのか、ということがよくわかりませんでした。

電子帳尻が完結してなくても、それ以上に、三重結合やπ結合が安定しているから、という説明に、内心驚きました。

荒い言い方をすれば、一酸化窒素と二酸化窒素はともにラジカルであり、孤立電子を携えています。それ以上に、軽い原子として、三重結合やπ結合の安定性のポテンシャルエネルギーがそれを相殺してあまりあるから、という暴力のゴリ押しのような説明に、そんなものなの？と長いものに巻かれてしまった気分でした。

やや、すこし振り出しに戻ってしまったような概念です。

これでは、すこしまえに、筆者が一酸化炭素がラジカルだと理解していたこととあまり変わりありません。



説明を真に受ければ、一酸化窒素のばあい、酸素と窒素は三重結合として結合しているが、ラジカル役に回った電子は、その不安定性として、反結合電子軌道に入るとあります。

分子の電子軌道雲は結合性の場合、誘引力として雲が重なりあうかたちに描かれますが、反結合性の場合、風船をおしつけあったような・健康診断でおっぱい（スミマセン）をレントゲンの板に押し付けあったような形に描かれます。乳房は鉄の板ではありませんから、反目し合い斥力として描かれます。

（この文章を読んだあとにすべての電子雲がおっぱいにみえてしまったとしても、筆者は何らの責を追わないものとします。百合カブは二重結合です。）（文末参照）

結合性軌道と反結合性軌道は平均準位と符号が違うだけで同じエネルギーを持っていますから、一つの反結合性電子のエネルギーは、一つの結合性電子のエネルギーと相殺します。

つまり基本結合が三重結合である一酸化窒素ラジカルの、総合結合は、2.5重結合であることになります。

論的にここに書きますが、二酸化窒素も事情は同じで、筆者がこどものころにみた化学の入門図鑑には、スポンジボールモデルで、二酸化窒素分子は、ふたつの酸素原子の配置が、折れ曲がって描かれていました。

二酸化炭素と同じ電子配置のニトロニウムイオンは、直線分子のはずですから、分子を折れ曲がるように配置しているのは、ラジカル電子の反結合性軌道である、ということになるとおもいます。

ということは、ひるがえって一酸化窒素の電子配置でも、窒素側の電子対の配置も、酸素原子側から見て軸的に、正反対の位置に配置しているわけではないことを想像させます。

*

順番が、逆になりましたが、同種元素による2原子分子について。

・アセチリド（アセチレン）

筆者は以前半導体としての炭化金属のことをしらべていて、炭化金属には、

- ・金属格子内炭化物
- ・アセチリド金属塩

の2つがあることに注意しなければならないという示唆を読みました。

前者は、導電物質でもある金属の格子と自由電子バンドの存在はそのままに、金属原子の原子のすきまに、小さな炭素原子が溶け込む概念（ゆえに金属格子は組成として：炭化物になっても導電体でありつづけます：固溶体とよばれます。）一見奇妙ですが、この炭素と金属イオンのd電子軌道がポテンシャルとしての共有結合でむすびつくがゆえに、大抵の導電性炭化金属は、きわめて硬いという性質を持つようになります。）

一方、アセチリドは陰イオンとしてのC²⁻イオンと金属陽イオンのイオン塩にしかすぎませんので、それにもとづいた性質になります。

強アルカリとの塩は、安定ですが、弱塩基との塩は乖離しやすく、爆発性があります。ただこれは無酸素状態でも爆発するのかわか認識する必要があります。炭素の燃焼なのか状態相転移なのかは物性現象として全くの別物です。

工業的にはカルシウム塩として石炭：筑豊

と石灰石：宇部を原料として作られるそうですが、寡聞にしてその駆動には、石炭に対する強電力の通電でつくられることを、筆者は知りませんでした。恥ずかしながら、高炉法だともっていました。よく考えると燃焼による酸素は、アセチレンの製造にはよいはずがありません。

・分子窒素

驚くべきことに、ふたつのπ結合の協奏は、中央のシグマ結合よりも安定であるがゆえに、ほかの分子とともに、分子の三重結合は安定であり、

それゆえに、工業的な窒素固定はながく技術的な問題点を抱えていました。

生物の世界で、2、3原子の低分子に電子を与えて還元する、という重要な反応の酵素は、進化的に一連の族を形成していて、まあ、筆者が逆に2、3原子低分子の性質を整理しようとした動機でもありました。

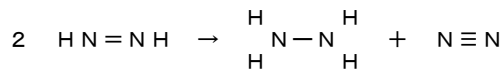
この項目は、長くなりますので展開の後ろに記述したいと想います。

ジアゼンとヒドラジドは名称備忘のために書きました。アゼンとはメチレンに対する対語で、二重結合の窒素単原子と言う意味です。
az + en

nitroも窒素を意味する言葉ですから、ジニトレンでも間違いではないようです。

ヒドラジドは、水素化アジド、水素化還元アゼン類、という意味です。化け学は音韻言語学の面もあります。

ジアゼンは平衡的な解離分解を起こします。



解離分解とは、實際上：practical常に考慮して置かなければならない概念です。例えば酸化銅CuO(I)の導電性について考えるとき、その調製方法、また経年劣化について、以下のような反応もありえます。



この析出した金属銅が、粉体連鎖、および樹状析出物として振る舞えば、対象固体試料の全体抵抗値に不純な影響を与えることでしょう。高圧整流器では漏電破断の危険もあります。

・分子酸素

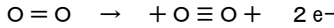
液体酸素、といいかえた方がいいかもしれません。青い液体です。

ふつう、空が青いのは光波物理としてレイリー散乱で説明されますが、空が青いのを、液体酸素の青さで説明してはいけなやかな、といつもおもっています。散乱なら、窒素からなる、ダストの無い場合のタイタンの空も青いのか？あるいは海王星のメタンの表面は青く見えますが、それも散乱の効果なのかあるいはメタンそのものの色なのか、寡聞にて知らないことばかりです。

ともかく、物質が色を帯びている、ということは電子的に異常な状態であるという示唆であり、電子スピンの揃い方として、液体酸素は強磁性を帯び、フラスコ越しに永久磁石に吸い寄せられる動画がネット上にあります。青いアメーバ生命のようです。

筆者は、常磁性、反磁性、強磁性の区別がいまのところ解りません。物理は苦手です・・・・。(2023/07/18復習済)

いっばん、三重結合がそんなに安定だというのなら、酸素においてもとつびなことが考えられるかもしれません。



金属ナトリウムを液体アンモニアにおだやかに溶かすと、しばらくのあいだの安定性で、電子のアンモニア溶液ができます。液が、水銀のように金属光沢を帯びるそうです。この状態は、エレクトライドとよばれ、電子が陰イオンとして振る舞う現象です。

もし上記の平衡が可能なら、液体酸素も、エレクトライドの性質を持つのもかもしれません。素人の当てずっぽうですが。

：電子化ジオキソニウム、とか。

追記、（後日）

げ（#3）

と想ってしまいました。

上記の三重結合の概念はあながちまちがいでもないらしいのです。

酸素を極超高压に晒すと、金属光沢のある固体になるとあります。これは2価の酸素の陽イオンが格子を作っている周囲に電子が自由電子となっている姿なのだろうとも推測できます。

問題は常温気体の酸素分子の電子配置です。

酸素原子がもし電子1個少なければ、酸素は事実上窒素としてふるまい、三重結合を作って安定化します。

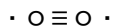
問題は、その原子1個ずつだけ多い余剰電子の挙動です。

二種の酸化窒素でそうであったように、この2個の余剰電子は結合を形成せず、ラジカルとしてふるまうとあります。

2個もラジカル電子が存在するので、酸素分子はジラジカル（ビラジカル：bis）としてふるまう、ともあります。

自己完結しているまともな分子ではない、ということでしょうか。

古典的な表記ではこうなります。



最新式の軌道オービタル図では、 π 結合がふたつみえますので、都合様式として三重結合が根幹にあるのはまちがいないこととおもいます。

また酸化窒素の項でも確認したとおり、ラジカルの電子は「反結合性軌道」に入るので、もともとある結合性軌道の効果を相殺します。電子1個で結合半分の相殺、2個で都合結合1個分の効果が消えてなくなりますので、遠くからみると酸素分子は都合二重結合の分子にみえます。

30年来のもやもやが消散しました。

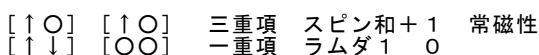
- ・酸素の二重結合は炭素のものとは違う
- ・三重項、一重厚の酸素が存在し、反応性が異なる、

これらはこのラジカル電子に起因するふるまいであったわけです。

ラジカル電子は反結合性軌道に入りますが、パウリの電子スピンペアの席に、

スピン対として2個はいる
スピンは揃っているが、別の軌道に1個ずつはいる
スピンは逆で、別の軌道に1個ずつはいる

の3種類があるとあります：まるうつし・・・



[↑O] [↓O] 一重項 シグマ 1 0

反結合軌道の概念はなかなかむずかしいですが、独断と偏見では、量子の世界では反乱や暴動でさえも、とびとびの値をとらざるを得ない、とびとびの仕切り規則にしばられてしまう、と散文中で記述せざるを得ません・・・

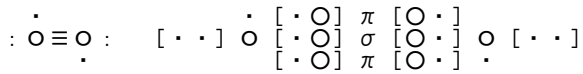
このラジカル電子のスピンの不斉が、酸素分子の常磁性の原因になっている・・・理解がスッキリしました。

- 常磁性：磁石につく
- 強磁性：磁石のまま
- 反磁性：磁石につかない

(上記：復習)

そう考えると、アルデヒドやケトンに対する理解も一回再考する余地があるようにもおもえます。

厳密には、非結合電子対がありますので分子記述は以下ようになります。。

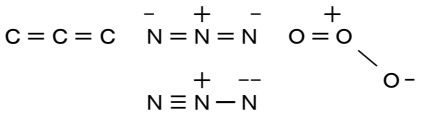
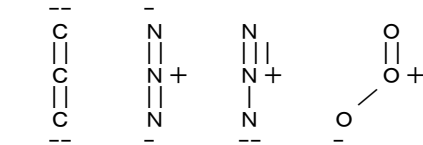


← 1 s 軌道を除く
電子 6 個 →

ブラケットが表すのは結合軌道のみ

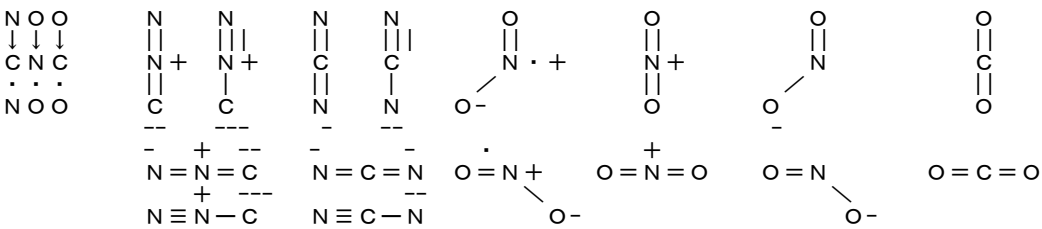
< 3 > 3 原子分子について

- ・分子種一覧
- ・同元素 3 原子分子



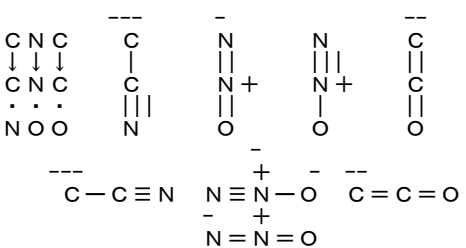
アレン残基 アジドイオン オゾン

- ・異元素 3 原子分子。上記を基本に下の段の原子が重複



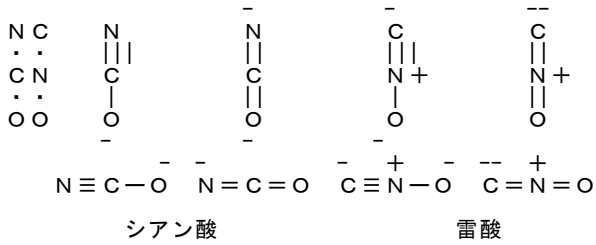
ジアゾメタン残基 シアナムドイオン 二酸化窒素ラジカル ニトロニウム 亜硝酸イオン 二酸化炭素

- ・異元素 3 原子分子。上記を基本に上の段の原子が重複



ニトリル残基 亜酸化窒素 ケテン残基

・ 3原子とも異種 (互いに異性体)



※電気陰性度の都合、酸素が中央に来ることは無い。

中央の原子を挟んで、電子による結合様式に共鳴が存在し、また場合によってはその結合も変化します。

・ 分子が直線状かどうか

中央の原子が sp 混成シグマ結合で左右とつながっています。

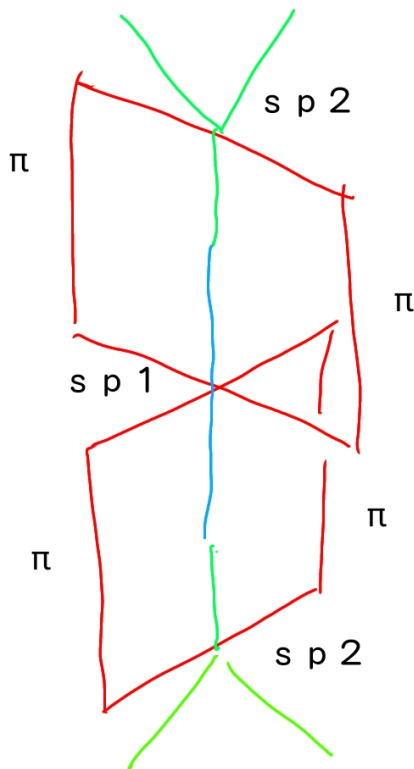
これは2つの共鳴状態を取ることができます。

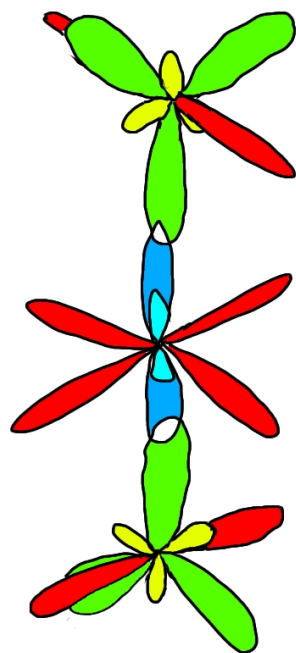


2つの二重結合 三重結合と一重結合

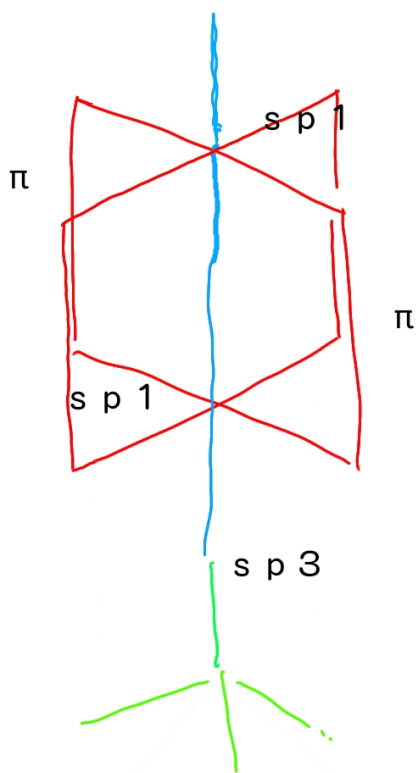
左右の原子が等価ならば二重結合2つのほうが安定しますが、電気陰性度などの要因により、右の状態をとることがあります。

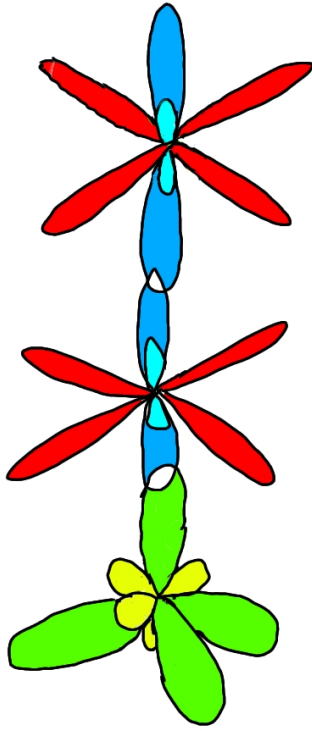
二重結合多重の軌道概略図





三重結合・一重結合の概略図





傾向ですが、酸素原子は本来三価の結合様式は取りません。それは酸素が陽イオンになる必要があるからで、陰性度の高い酸素からみれば、それはクーロンの高いエネルギー準位を要求するからです。

複素環式化合物でいえば、フランは存在するのに、ピランは単独では存在し得ず、芳香環電子と側鎖原子の引電子効果によってむりやり陽イオンにさせられている酸素の、アントシアニジンは壊れやすい分子です。

窒素は炭素と三重結合を形成するのにやぶさかではありません。むしろジアゼンよりは安定します。

酸素は、原則二重結合までです。
(この記述は古いです。2023/07/18)

・二酸化炭素は左式の代表です。
安定しています。

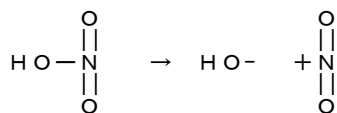
窒素が炭素として振る舞うために電子を一つ捨て去って陽イオンになった相同分子がニトロニウムイオンです。電子結合が全く同じなので、これも直線状です。

高校の教科書で、ベンゼンから実験室でアニリンを作る方法があり、中間物質にニトロベンゼンが生じます。

ニトロベンゼンは、ベンゼンとニトロニウムイオンからつくられます。
(ここでは、陽イオンですから、ベンゼンに対する求電子試薬としてはたらくします。)

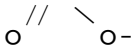
ニトロニウムイオンは、陽イオンですから、硝酸をいわば金属の立場に見立てたとき、

強酸による、(金属硝酸)塩、とも考えることもできます。

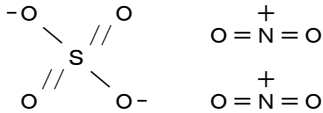


製法では硫酸との混酸を使いますから、相方は硫酸で、





以下、「硫酸ニトロニウム」



高校時代は、硫酸は脱水剤としてのみはたらくと想っていましたが、このようなかからりがあったことは後年知りました。

この理屈の段階では、モル比にして硫酸硝酸は1:2で反応しますが、実際の調整がそのとおりであるかどうかは、寡聞にして知りません。

また、硫酸が硝酸に対して強酸としてはたらく、という概念も新鮮ではあります。

素朴に、硝酸も強酸ではないの？と思ってしまいます。

化学では、このような先入観・既成概念の番狂わせはしばしばあり、個人的にはこれこそが化学をまなぶ面白さではあるのですが、

これは広く、科学がTryal&errorの体系であるところの、Errorの部分にあたります。筆者は生物学から科学の世界にアプローチしたので、博物学におけるそれは、ただひたすらにイメージを伴う種数の暗記でした。それは化学では物質の名前の暗記につながり、物質の名前を顔を踏んで口ずさむのが、楽しく、その意味では大げさに言えば言語学博物学の世界ではありました。

(その意味で詰め込み教育は全員がそれを履修する必要はない、という条件付きではあながち悪い手法ではありません。)

人間の生理では概念の発達は30歳以降になりますから、冷静に考えて高校生が高等数学を理解できるとすれば、それは家庭環境やカリキュラムにいびつな歪みがあることを暗示します。

親が成金で金持ち大学を出て広告代理店に入った肉付きのよい営業マンは、世間やクライアントをなめきっていますから、悪いことばかりします。成績がナルシズムにのみ貢献し、社会福祉への貢献という意味での労働の定義が、生い立ち上すつぼりと抜け落ちているのでこういう現象が起きます。 (広義の倫理とは、社会構造に対する反省考察なので、訓練の繰り返しという意味で、いわば数学幾何的な、空間の概念です。)

同じ理由で、未成年を買春する大人には、医者と弁護士が結構いるそうです。潤沢な教育資金としての英才教育はしばしば人格薫陶を置き去りにしないと合格できない面もあります。この延長に、わがままな学者や評論家や文化人をあまり信用するな、という教訓もまた存在しています。

tryal&ErrorにおけるErrorとは類則に対する例外にほかならないのですが、博物学は大げさに言えば、例外標本の東大倉庫でありますから博物学とはつねに自然世界からの、体系修正を迫る、例外からの挑戦であるとも言えます。換えれば、博物学とは地勢と歴史の修正である、ともいえます。その意味では、経営でもある広義の政治とは、謙虚に開かれた、過去や記録に学ぶものでなければいけないこととなります。悪い意味で、官僚の言いなりの大臣や、金庫番に乗っ取られた企業は、うちむきにすぎることの副作用として、遠からず破滅にあいまみえることは避けられないのかもしれない。

これは、研究世界の内側で言えば、巨大設備を必要とする物理屋さんの世界にもいえるのかもしれませんが。物理屋さんの論文はとかくわかりにくいものですが、こちら側が理解の及ばない、能力が劣っているものかと当分おもっていました

が、どうやら性格の構造として、当人たちにも薄ぼんやりとしか理解されていない概念の場合も多く、問題なのは、その仙人のような五石散でラリっているような意識で巨額の国家予算を請求されてしまう場合です。

宇宙開発の問題と全く同じですが、巨額の税金を、学問や青年のロマンのためだけに使っているのか、それはもちろんこの世界が民主主義の世界の前提であれば、民衆の監査を経る必要があるのは、もちろんのことです。が研究の世界にばかりむいている視界や世間の狭さからくるものでしょう。態度が、逆にError検証の装置として、巨額の予算請求になってしまう皮肉というの、学者群の肉体におこる現象として、興味深いものかもしれません。なかつたのは、昔前の技術SFが概ねつまらなかつたのは、それが甘やかされた世間知らずの大学院生がバイトで描いた世界だからでした。現在のネット世界がすくなくとも民衆から見ても毛の尽きるのは、それをつくった彼らぼんぼんの大学院生が、世界や歴史の苦さを全く知らなかつたからです。戦争を知らない子どもたち。

ガウスの手法は、若干の実験から始めるという意味でやや博物的なものでした。これはその父君がレンガ職人であったことが多分に影響しているのでしょう、エピソードにある、和の公式のはなしにおいて、それはおそらくレンガの累積の積算だったのかもしれませんが。

小学校5年生だったでしょうか、立体の体積を公式として瞬時に示すことができる同級生がいて、宅に遊びに行ったときに、工場に旋盤が鎮座ましましていました。その2つの事実が、自身のなかで結びついたのは、筆者が大人になってからでした。

このような認識において、おそらく理論とは現実の一次蒸留以上のものであるべきではなく、それ以上のもは、たとえ美しいとしても、すくなくとも生身の人間にはふさわしいものではないのかもしれない、という意識がするようにおもえます。19世紀に異常に発達した貴族の道楽の気味があるフランス数学は、順序が前後しますが、おそらく理念としては革命民衆の敵ではあつたのかもしれませんが。ガウスが、抽象的にすぎるという意味ででしょうか、フェルマの最終定理に興味がないことばではありましたが。

・硫酸とカルシウム
あるいはアルミニウムとカリウム

ベルセリウスによる沸化水素の製法も同じようなもので、カルシウム塩の難溶性で片付けられています。が、フッ素イオンを追い出すなんて、硫酸原子団は、フッ素よりも強いのか？

と想った人は多くいることは想像にかたくありません。

電子軌道結合的な相乗効果は、いろいろなおもしろい現象を生き起こすもののように、前記では、シアンがハロゲンと競り合うことを書きましたが、近々では自分はカルボラン酸の記事をおもしろく読みました。

・・・おそらくカルシウム塩の難溶性は、結晶性無機化学における、共有結合的な性質に起因しているのだらうという、推測を持っていますが、それは土類の難溶性が、マグネシウムからではなく、カルシウムから始まっていることが傍証になるのかもしれませんが。

マグネシウムの第二電子殻にはd軌道がありません。

遷移金属の種々の性質は、d電子軌道が引き起こすものだという事は知っています。が、その一つに、「硬い有用金属」はほとんどが遷移金属であるという事実は、自由電子帯による、せっけんのようにやわ

らかい典型金属元素の金属結合とはちがって、

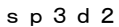
硬い種類の遷移金属の単体は、それ以外に、おそらく内部のd電子の参加による、金属的共有結合というものが、強固に存在しているとみなすべきものなのかもしれません。格子内固溶体炭化物の硬さはそれらしいのです。これは格子に普遍的に非局在化する結合だとすれば、

それは有機単分子としての、有機物の共有結合とはかなり異なる状態概念とみなすべきものでしょう。

酸素はいわばこの共有結合的格子の構成員としてはいりこむことによつて、共有結合の力の一翼をにない、

・ ・ ・それが土類酸化物の難溶性を示しているのかもしれませんが。

同じような挙動として、アルミニウムの配位数が六要素八面体であるというものがあります。アルミニウム自体は典型元素ですが、第3殻のd軌道を使うことができますので、dとの混成が起こり、



という六頂点の配位結合をとることが可能です。

*

いろいろ考えた概念をまとめると、これらは3d軌道元素であるとまとめることができます。硫黄、カルシウム、アルミニウム、塩素、そしてカリウム。

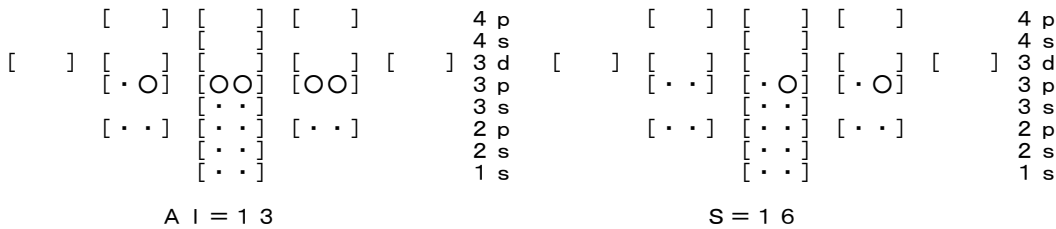
酸素と多面体の硬い紐帯の共有結合を作るのも、水酸イオンを配位して錯体陰イオンをつくるのも、

素人には詳しくはわかりかねますが、それは第三殻で初めて登場したd軌道の振る舞いと考えることができます。1価のアルカリ金属にもかかわらず、岩石から溶出しにくかったり、低温で溶解度が低いなど、妙に共有結合的傾向がみられるカリウムの挙動も、第三軌道電子殻のd軌道の存在が原因なのかもしれません。

sp³d² 混成についての図

同電子殻軌道混成の、sp³d²は遷移金属で見られる、d²sp³混成とは異なります。遷移金属の酸化物イオン、しばしば強い酸であることから、d²sp³が硬い酸、第三周期典型金属の水酸イオン配位がsp³d²であることから、慣例的にこの配位を柔らかい酸、と呼ぶそうです。

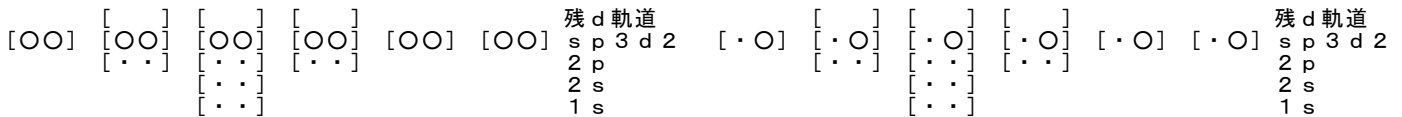
アルミニウムと硫黄の単体電子配置：混成前



A I = 1 3

S = 1 6

混成後。アルミニウムは3価のイオン。

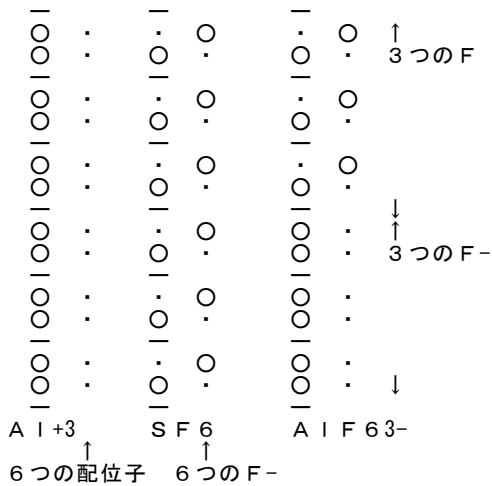


A I + 3 = 1 0

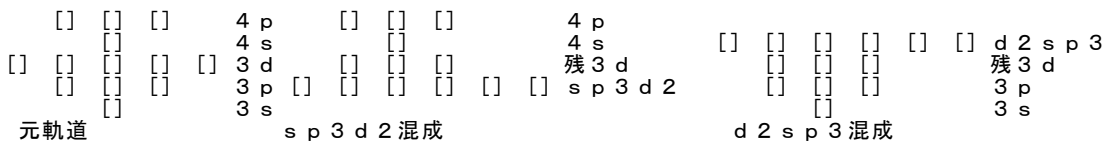
S = 1 6

配位や共有結合の表記：横表記

アコなどの配位に配位された3価アルミニウムイオン
六沸化硫黄 六沸化アルミニウムイオン



第二周期典型元素と、遷移金属の混成の違い



使われないで残る、空席軌道の位置が異なる。

この辺もまた、筆者は概念として把握して
いるに過ぎません。
できれば理論的な説明がほしいところ
ですが、正直あまり理論には興味がありません。

西鶴の胸算用につながるのかもしれませんが、
が、理論は怠惰につながるような気がします。
万馬券を見つける法則なんてものがあれば
だれも苦労はしませんが、いわゆる「若造」
がきらきりと理論や兵器や思想を語るときは、
「これさえあればオツケーさ」という小学
校低学年の気配がするような気がします。

いいわけとしての理屈と、
暴力技術を作るための理論はその幼児性に
おいてつながっています。
安易な癒し系の偽善には、子供の層から悪
人を産出する副作用があるような気がします。

いやしとは、麻薬としての無痛であり、
無痛の過剰は、鈍さであり決して成長を呼
びません。
子供部屋の庇護を、封建制と呼ぶのなら、
封建制に守られた本家の長男とは、紛争の元
凶となる、幼児のそれです。
○○息子とも呼びます。

例外だらけの世の中なんて、そんなに単純
なものではありません。
幼稚でもある頑なな精神は、理屈に合わない
ことにならざるを得ず、
「そもそもアイツらは人間じゃないんだ」
として肅清をしたがるものですから。

自分は生物学からの世界から化学を見ている
ので、その意味では、プラグマティックな立
場なのかもしれません。大げさに言えば、博
物学から出発するという事は、その原点の
動機として、ゲーテ的に世界の美しさ感嘆
するところから来ていますから、
その平伏からして、幼稚な野郎自大のつけ
いるすきはあります。その意味ではゲーテ
の世界とは女性的だ、といえるものかもしれ
ません。

シュライデンガーの方程式は、要素が複数
になると厳密には解くことができません。そ
の意味では、軌道理論の述語とは、哲学にお
ける、記号論の用語と似た響きを持ちます。

より厳密な理解にたいする接近には、計測
観測ないしは超巨大な計算力によるシュミレ
ーションしかありませんが、

ここからが、リアルですが、

その検証に多額の予算や税金が必要ならば、それは検証を必要とされるものかもしれません。
 特に、物性物理の極限状態の検証装置はとかく高額になりがちです。空間構造の鍵を握る微粒子の検出に、もし数兆円の税金が必要とされるのなら、それはもちろん民衆の監査を経なければならないのは自明でしょう。
 同じ理由で、宇宙開発の予算も、部門によっては削減されなければならないのは、一市民の感覚としては当然のことです。民間でもそうですが、予算というものは対比用効果がみこめるものでなければ、支払うことができないのです。

わかりやすい例は、核融合の研究かもしれません。
 ・ ・ ・ スレオニンの原子遷移の推定にも大きな電算機計算力が必要だった、という話も聞きます。

・ アジドとオゾン

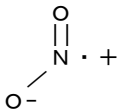
反応性や性質は他者氏の専門記事に席をゆずることにします。
 オゾン分子が折り曲がっているのは、そのイリド構造ゆえで明白ですが、アジド分子がごく僅かに曲がっているのは何でなのだろうと想っていました。
 他の分子でそうであるようにイリド分極や準安定ラジカルの効果なのかと種々考えてみましたが、原因になりそうな材料が見あたりません。

本日(2023/07/13)にアジドの荷電状態をみたときふとおもいましたが、端の原子がたとえば三重結合に対して陰荷電を2つ持つ場合、陰荷電が180度完全に対抗配置できないクーロ的な不斉が原因なのではないかと想いました。
 この要素が共鳴和にも顔を出しているのか。はて、あたっておりますかどうか。

・ 二酸化窒素再び

一酸化窒素の項で書きましたが、ラジカルとされる二酸化窒素の軌道構成の考察をここに書きます。
 窒素が陽イオン兼ラジカルであると考えると帳尻があうことになります。

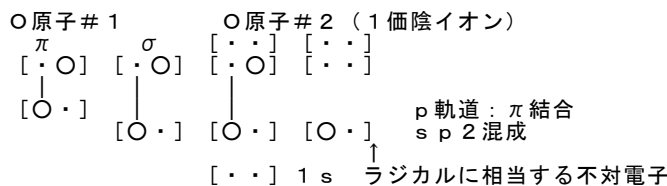
結合図では、



となります。これなら、分子が水分子のようにおれまがることも理解できます。

軌道混成図を整理すると、窒素の総電子数は7、第一軌道の2個は結合に参加しませんから問題になる電子の個数は5、陽イオンイリドとしてあつかうので、電子4、

一つ二重結合があるので、混成はs p 2、つまり



ということになります。

ラジカルとは、活性状態を引き起こす電子という意味で、特定の量子的電子配置を示すものではありません。
 結合性軌道席における孤立不対電子もラジカル(二酸化窒素)、結合性軌道ではない、反結合性軌道に電子が入るのも、ラジカル(一酸化窒素、分子酸素)と、この2つは区別しなければならないのかも

しれません。
 やはりN OとO 2の例はわかりにくいです。
 おそらく余剰の電子は、第二周期原子の中
 で高次の3 s、3 pにでも入りたいのでし
 うが、これらの結合において、2つの軽い原子が
 緊密な紐帯で結びついているが故に、第三周
 期の電子軌道の広がりを許さないのかもしれ
 ません。(これらの電子は「うかばれない」
 のかもしれません。)

・亜酸化窒素と一酸化窒素

分子結合論ではなく余談ですが、この2つ
 は別物です
 バイアグラなどの特殊な回春補助製剤では
 最終的に一酸化窒素の血管拡張作用に訴える
 ものがあります。
 ○○の硬化は、血管閉塞器官に血流が亢進
 することによるものですが、
 血流の亢進は、他の性的感覚をも動的に賦
 活するものだとされているようで、その目的
 に最終一酸化窒素製剤は多く嗜好流行した経
 緯があります。
 ・ ・ ・筆者はむかし読んだ娯楽で、恋人が
 闇で最初から最後まで笑っぱなしになる薬
 物のおはなしをよんだことがあります。とす
 ぐこれは亜酸化窒素とまちがえているなとす
 ぐ気が付きましたが、作家さんには知らせて
 はいません。

=====

< 4 > 4原子分子について
 (s p 2 混成軌道)

=====

原子同士の結合棒は省きます。

炭素中心



炭酸イオン カルバミン酸 尿素 グアニジン

窒素中心



硝酸

: 硝酸の方から書きます。

酸化物酸は立体多面体の頂点に酸素を頂い
 ているものが多いという博物学的知見があり
 ます。
 第二周期の酸化物酸の代表例である炭酸や
 硝酸が酸素の平面配置を採用していることは、
 一義的には、p軌道によるπ結合が存在し
 ているからだ、と説明されています。
 では、硫酸やリン酸が帳尻上は内部に原子
 価を消化するために、二重結合を持っている
 はずだという仮定がありますが、
 p軌道のようなπ結合が存在しているのら
 ば、酸素原子の配置が、四面体の頂点から
 ずれてくるはずですが、
 ですから、たとえば硫酸原子団内部の二重
 結合とは、その概念とは、第二周期の元素の
 ものとは、また違った姿をしているはずだ、
 ということが推測できます。

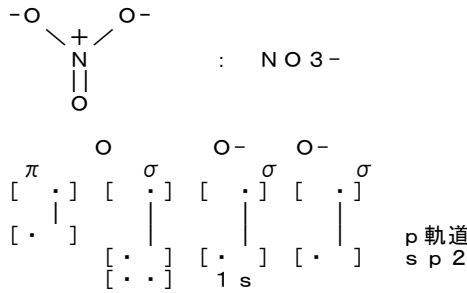
どこかで読んだ文章で、たとえば炭素の結
 合には容易にπ結合が存在できるのに、有機
 シリコン化合物の知見として、ケイ素同士で
 はπ結合を確認できた例は非常に少ない、と
 いう記述を覚えていました。
 では、と揚げ足を取らせていただきますが
 (苦笑) 内部に存在するという、硫酸やリン
 酸の多重結合は、少なくとも古典的なπ結合
 ではないのではないかと、という疑念が頭を一
 酸化窒素です(?)。

リンイリド、硫黄イリドの生成理由はひと
 えに第三周期の典型元素が、炭素などの軽元
 素にくらべてあきらかに多重結合を作りにく
 いことから来ているのではないかと推測でき
 ます。
 おそらく第三周期のd軌道が、邪魔をして
 いるのか特殊な混成軌道で発現しているのか
 のどちらかなのでしょうか。

*

その意味では、硝酸はπ結合が介在するただ唯一の強酸であることとなります。

硝酸の窒素の酸化数は+5であり、その分子結合には、一部イリド的な分極があります。



振動論も考えることが出来ますが、それぞれ3つの酸素が立場として等価であると仮定すると、π結合の電子雲は3つの酸素の上をぐるぐる回転することができます。もちろんこれは回転のむきがある古典的な概念ではなく、量子論的な状態の重ね合わせにしか過ぎません。

ともかく、陰イオン状態の酸素の余剰電子は、瞬間的に窒素のp軌道に飛び移り、もともとp軌道にあった他の酸素の結合電子は、また瞬間的に、該当酸素に戻りその酸素を1価の陰イオンに戻します。この過程が等価にぐるぐる。

*

事情は炭素化合物もおなじです。炭素周囲の3つの原子は立場は等価であり、二重結合のπ電子は共鳴的に3原子の上を回転循環します。

その意味ではこれら「 Guanidine 族」の3つの分子はいわば「ミニフェニル」とみなすことも出来ます。

これらが尿素回路において主要な代謝メンバーであることは、これらの分子がπ電子的に比較的安定な性質を保持しているからにほかなりません。

これらの物質の不安定性がもしあるとすれば、それは窒素と酸素の不齊によるものです。

二重結合においては、酸素と炭素は安定な結合をつくりませんが、窒素は炭素とはむしろ三重結合の方が安定します。

カルバミン酸
(炭素・アミン酸、カルボン・アミン酸の意。
硫酸アミドのことをスルファミン酸と呼ぶことに相当)

が分解しやすいのは、酸素が二酸化炭素になろうとするからで、 Guanidine はその集中している陽電荷ため、陰イオンと会合する傾向があります。

尿素回路の反応起点においては、不安定なカルバミン酸をリン酸で触媒合成するところから始まります。

リン酸と炭酸の一分子無水物が作成され、そこにアンモニア態窒素が吸着されます。ここは解糖系・カルボン酸還元系などとも共通する反応態かもしれません。その双方とも、リン酸炭酸無水物縮合が関係します。

アンモニア態窒素は細菌では、直接アンモニアですが、高等生物ではグルタミン酸アミドで毒性をシールドした材料が使われます。 : 余談

尿素回路では、酸素原子がアンモニア態窒素で置換されていき、最終的には Guanidine 状態であるアルギニンになりますが、

保持鎖から脱離する反応が加水分解ですから、水分子の酸素と置換するため、脱離産物は尿素になります。

生体内では、 Guanidine 残基は、グリシンの窒素部分をうけとることによりアルギニン

から脱離する、ことにより存在します。

高エネルギー材料物質の基質である、クレアチンです。

このあたりの反応の流れは、地球創生の頃の化学進化を彷彿とさせるものです。クレアチンはアデニンに似ています。アデニンはシアン化水素の縮合物ですから、原始環境に、非生物的に比較的豊富に存在していた可能性があります。π電子の安定性や豊富な窒素による陽電荷という意味で似ているので、推測ですが、リン酸イオンにめをつけられました。クレアチンリン酸は、ATPに立場が似ていますあるいは代謝システムの中で、立場としてATPの祖形かもしれません。

祖先形といえば、尿素系の物質は核酸成分半分の先祖でもあります。尿素が、コハク酸などのC4ジカルボン酸と脱水縮合するとピリミジン核が出来ます。筆者の昔の研鑽なので詳細は失念しましたが、実際は自分が推測した上記の反応ではなく、たしかカルバミン酸と、アスパラギン酸の反応でした。

*

オルニチンとアルギニン、は、アミノ酸として互いに興味深い立場です。

なぜ尿素回路はオルニチン鎖の上に構築されているのか、ということ解説すれば、オルニチンという物質の、たどってきた涙の物語がわかるとおもいます。(?)

化学でホモという接頭辞は、名称起点の物質より鎖部分が炭素1個(大抵はメチレン基)だけ多い物質に冠されます。メチオニンの中間生成物にホモセリンというアミノ酸がありますが、これはセリンに比べて炭素1個分だけ側鎖が長いアミノ酸です。

このような物質が、生合成のアンダーグラウンドではあちこちに顔をだすので、基質特異性の低い生成系としてアミノ酸・あるいはアルファケト(オキサリル酸)を炭素1個だけ伸長する機構があるのだろうとおもうようになりました。

・・・ありました。みつければなんのことはない、よく知られた反応として、足元に転がっていました。クエン酸回路の起点では、オキサロ酢酸が活性酢酸を縮合し、クエン酸を経てアルファケトグルタル酸になります。オキサロ酢酸もアルファケトグルタル酸もアルファケト酸であり、オキサリル酸です。両者ともアルファケト酸なので、この酢酸縮合は理論上無限に繰り返すことができ、アルカンは炭素である側鎖は、無限に伸長することができます。脂肪酸の生合成に似ています。

またオキサロ酢酸からみてアルファケトグルタル酸はメチレン炭素1個分だけ長いだけなので、アルファケトグルタル酸は、ホモオキサロ酢酸と呼ぶこともできます。

2炭素の活性酢酸が縮合し、もともとのオキサリル基内部のカルボキシル基：炭素1個を不安定性により切り離し失ってしまうので炭素の増減は+1個になります。

この反応は、原則的にオキサロ酢酸のようなくじカルボン酸でなくてはならないわけではなく、すべてのオキサリル酸=アルファケト酸で可能であり、すべてのアミノ酸は、ピリドキシンが介在するアミノ基転移反応により常に対応するアルファケト酸に変換可能であり、

また当初の例に戻れば、オキサロ酢酸からみてアルファケトグルタル酸はメチレン炭素1個分だけ長いだけなので、アルファケトグルタル酸は、ホモオキサロ酢酸であるということもできます。

これは、アスパラギン酸を出発点としてホモアスパラギン酸を作成できることを意味し

ます。
 アスパラギン酸→オキサロ酢酸→クエン酸
 →ホモオキサロ酢酸（アルファケトグルタル酸）
 →ホモアスパラギン酸（グルタミン酸）

・・・長くなりましたが、

特殊な障害機構がない限り、すべてのアミノ酸は該当する1炭素伸長の「ホモアミノ酸」を作成することが可能なのです。そういう酵素や反応系をなれば変異進化によって作ることによって。

リシンは、オルニチンからみてホモアミノ酸に相当します。炭素が1個だけ多いだけなので化学的にもよく似ています。

しかしオルニチンは、生体タンパク質を構成する20個の遺伝子コードアミノ酸に採用されていません。

なぜでしょうか。

構造上の兄にあたるリシンや、自身にグアニジンがのったアルギニンには、遺伝子コードの指定があるのにもかかわらずです。

原因は側鎖の中途半端な長さにあります。出典は失念しましたが、人工タンパク質を作る研究において、構成材料アミノ酸にオルニチンを混ぜたところ、オルニチンの部位でペプチドの伸長が止まってしまったのです。調べたところ、オルニチンのカルボキシル基と自身の側鎖のアミノ基が、自己縮合してウロポロスの円環のように閉じてしまい、次のアミノ酸へ反応が進まなかったのです。（後で気が付いたのですが丸写しです。）

6ナイロン合成において、原料のε-カプロラクタム環にもどってしまったようなものです。オルニチンの分子の場合は、アミノ側鎖をカルボキシル基にむかって丸めると、脱水縮合の結果、安定な5員環に落ち着いてしまうことがわかりました。

リシンも6員環を形成しえますが、オルニチンの例による、シクロペンタン様環にくらべ、分子のシクロヘキサン様環が可動域の広い、逆に言えば冗長性の多いいわば不安定で乖離しやすい構造のため、おそらくペプチドの伸長を妨害することはなかったのだと推測されます。

オルニチンに対応する塩基三文字のコードも存在していたのかもしれないと考えることそのものは面白いものかもしれませんが、このように短鎖段階でペプチドを合成し得ない形質は、致死因子以外の何物でもありません。

これは対応するtRNAを作成する遺伝子が、もし変異（考えるられるのは基質特異性の低下変異）によって出現しても、たちまち淘汰圧によって除去されてしまうことを意味します。

多分三文字塩基の理由で、オルニチンではなく、栄養的に等価なアルギニンが必須アミノ酸の表に書かれる結果になっています。アルギニン側鎖は、タンパク質を構成するアミノ酸の、めだつ側鎖ですが、反応活性中心に採用されている例が無いようです。アルギニンは、おもに尿素回路とクレアチン供給のためだけに存在しているのかもしれませんが。このあたりの事情はトリプトファンに似ています。

組み合わせ32個のコードは数合わせに似たところもあり、たくさん合成しなくてはならないが、かならずしも活性中心として必要でもないアミノ酸もコードに（たぶんtRNA合成に関わる遺伝子の変異によって？）とりこまれてしまったこともあるのかもしれませんが。

余談ですが、リシンは実際にはホモオルニチンとしてオルニチン系から合成されるものではありません。比較的材料として豊富にあるアスパラギン酸とピルビン酸から合成されます。

*

追記（泣）

脱稿近く、確認チェックで調べものをして
いたところ、間違く？関連項目にあたってし
まいました。

また終わらない・・・

間が悪く、
アルギニンから一酸化炭素が分離する行程
を閲覧してしまったので、素人の解釈を交え
書きます。

反応を噛み砕いて考えると、

- 1 窒素過剰で、 π 電子の不安定性＝反応
性が利用できるアルギニン末端が利用
できる
- 2 基本的には、電子組成が同じ酸素分子
と一酸化窒素分子をすり替える行程

と理解できます。

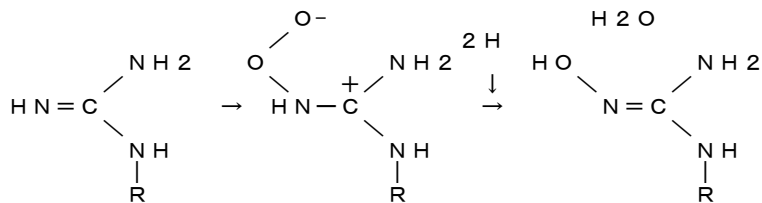
反応原料は酸素分子を使用し、
酸素の片方が、産生される一酸化窒素の片
方の酸素に渡されます

切り離された、余剰の酸素原子は、NAD
Pによって供給される還元水素によって水分子
になります。

反応は2段階で進み、
最後の方で一酸化窒素が分離されます。

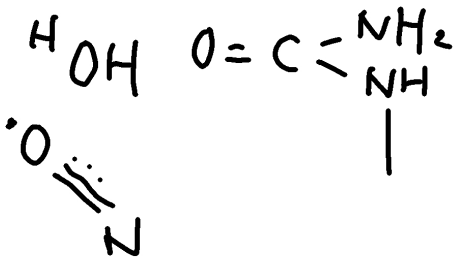
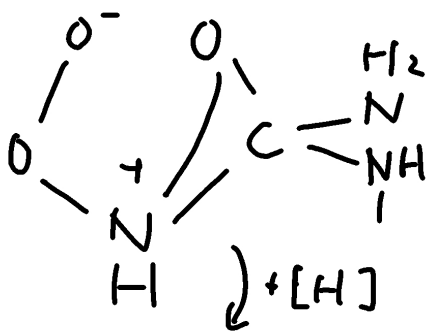
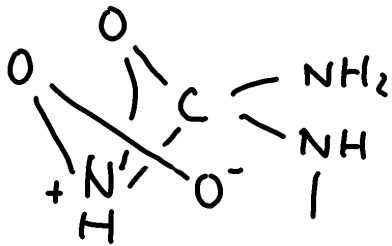
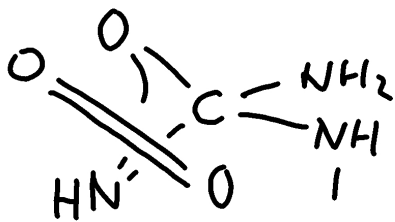
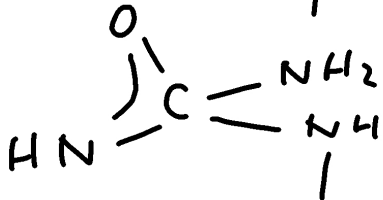
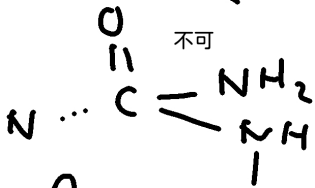
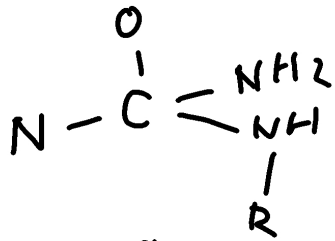
酸素分子は、以降に述べる酸素分子還元酵
素と同様、鉄ヘムに保持され、反応が進みま
す。

酸素分子還元酵素では、鉄ヘムに内蔵され
ている備蓄電子を使用して酸素を1段階還元
し、安全で反応しやすい物質にしてから反応
に使用しましたが、
グアニジンのイミン構造の部分が反応性と
して主役の場合には、そのような段階は、必
要ないかもしれません。



第一段階 アルギニンのイミノ相当部分が、
酸素分子を抱合します、カルボカチオン表記
があるのは、勝手な解釈です。
2原子水素供給により、水が分離されると
します。
(産生：Nヒドロキシグアニジノアルギニン)

次の反応は、アスキー式では書きにくいの
で、絵が下手なので嫌だったのですが、タブ
レットのお絵かきソフトで書きました。ガラ
ス面は滑るので、あまりうまくかけません。



この構造をみて気になったのは、

こういう不安定な構造では時々電子雲のう
えを原子が横滑りする現象が起きることです。
特に、ヒドロキシルアミン構造があるのが
気になります。
シクロヘキササンからε-カプロラクタムを
合成する行程において、ベックマン転移とい
うヒドロキシルアミン構造の酸素原子が炭素
原子の横に滑る現象があります。
おそらくそれは酸素が二重結合においては
炭素と安定化する傾向があるためですが、
しかし、この場合は直接結合窒素が3つあ
るので二重結合は作れず、四面体sp³構造
にとどまるものかもしれません。
(図の上から一番目)

電子雲がびまんしてシクロプロパン構造に
近い中間体なら、ある程度のエネルギー確率
で存在できるかもしれません。
: 3番目の図

それに酸素原子のπ結合あるいはラジカル
電子が相互作用するとし、
: 4番目の図

結合し、酸素分子が一重結合になり、水を
分離するのに必要な原子水素の供給を受けて、
一酸化窒素が分離されます。

おそらくクーロン力的に、アルギニンより
もシトルリンのほうが安定なので、その分の
エネルギー余剰も、この反応を推進するた
めに働いているのかもしれない。

注意、原子の組成帳尻的には、一酸化炭素
ではなくニトロソ水素ができれば、二段回
目のNADPも水素を2個供給でき、酸化還元
の単位的にすっきりするのですが、産生さ
れるのは原子価的に行儀の悪い一酸化窒素な
ので仕方ありません(苦笑)。

*

・「そらやった」：苦笑 記入2023/07/26

このファイルには、考査・検証をしないで
書いた部分も、すくなくあるもので、筆者
の記憶違い・勘違いの部分もおそらく、多々
あります。
学生の方は決して答案にそのまま書かない
ようにお願いします。

アルギニン・オルニチンのくだりで、
リシンとプロリンの生合成の件に間違いが
ありました。(本編修正済み)

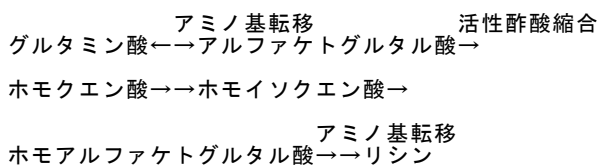
一度脱稿して、道を歩いていたとき、
・・・リシンて、アスパラギン酸ファミリ
ーだったよね。
とふと気が付きました。

また、オルニチンはアスパラギン酸ファミ
リーではありません。

*

リシンはアスパラギン酸とピルビン酸から
つくられます。グルタミン酸ではありません。

リシンとオルニチンのホモ関係でいえば、
前項前述のとおり、微生物においては、

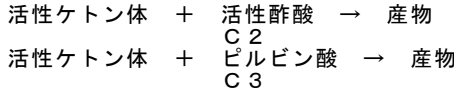


という経路が存在しますが、
それ以外のもう一つの経路では、グルタミ
ン酸ではなく、アスパラギン酸をつかいます。
最終産物を比較して、炭素が一個だけ多い関
係を「ホモ関係：しつこい」

(しつこくなければ学者精神はやっていけま
せん。日本人はうらみつらみを水に流し過ぎ
です。その意味では平和主義の民族は、イノ
ベーションにはもともとむいていません。

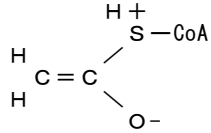
自分から立て直すことなどはなから無理な
のです。あきらめてください、絶望してくだ
さい。)

というのなら、その関係は、縮合する側の
ピルビン酸が担います。

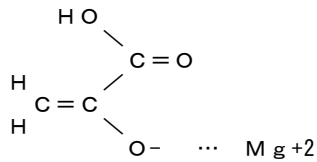


この結合は、機構としてはおそらくボロ
ディンのアルドール縮合に近い種類のもので、
厳密に言えば縮合される側にオキサリル基
がある必要はなく、ケト基が活性状態であれ
ばよく、
結合する分子は、共鳴過程によって、ビニ
ルオレフェン態である必要があるようです。

活性酢酸、：推定



ピルビン酸：エノール体



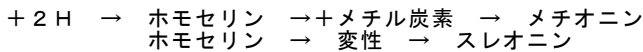
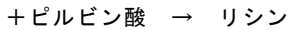
#アスパラギン酸ファミリー

・・・アスパラギン酸ファミリーとは、

解糖系でもおそらくみられる、炭酸リン酸
一部無水物の過程を共有して、末端のカルボ
キシル基が還元されてできるアルデヒド態中
間体を出発点として作られる、アミノ酸のこ
とです。

おそらく中間体が毒性があるので、多細胞
の動物はこの系を使えません。

アスパラギン酸セミアルデヒド



栄養学ではスレオニンと教わったのですが、
最近ではトレオニンというそうです。
リシン、メチオニン、スレオニンをくくっ
てファミリーと呼びます。

ふたつは、概念としては比較的簡単なので、
図を描くまでもありません。

・メチオニン、スレオニンの合成

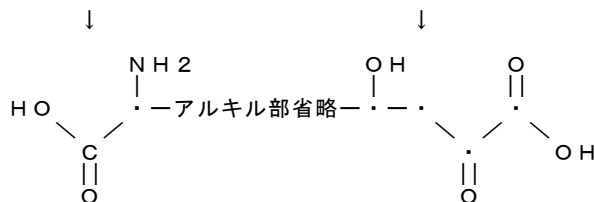
アルデヒド末端がさらに還元されて、アル
コールになります。：ホモセリン

このホモセリンを出発として2種のアミノ
酸がつくられます。
スレオニンは、水酸基の酸素が、内側に横
滑りしてできますが、この過程の状態予測の
ために、電算機の大きな計算力が必要だった
という話を聞きました。

・リシンの合成（概要）

長くなるので、完全な図は書きません。

アスパラギン酸セミアルデヒド + メチル末端：ピルビン酸



反応は大まかに3段階の経過をたどります。

- 1 末端セミアルデヒド残渣の水酸基が
 - ・脱水オレフェン化
 - ・2水素による還元
 を経て完全アルキル化
- 2 オキサリル基がアミノ基転移反応を経て二次的にアミノ酸化
- 3 旧ピルビン酸側のカルボキシル基が二酸化炭素として脱離して、アルキルアミン状態へ

実際には環状化やエピマー変換の過程を挟みます。

余談ですが、環状状態を開き、以降の反応を進めるための、おそろく、保護基兼電荷中和として、コハク酸が抱合するのですが、どうもこれをグルタミン酸と勘違いして覚えてしまったようです。

#プロリンとオルニチン

オルニチンは、アスパラギン酸のファミリーではありません。原料物質の、炭素が一個多い系統です。また両方とも必須アミノ酸ではなく、体内で合成されます。反応機構はよく似ていて、その意味では炭素1個多いという意味では、グルタミン酸ファミリーはつまり、ホモアスパラギン酸ファミリーともいえ、議論の上ではホモ関係は健在です(苦笑)。

グルタミン酸が同様の機構によって、セミアルデヒドになり、

グルタミン酸セミアルデヒド

→ 閉環縮合 → プロリン
→ アミノ基転移 → オルニチン → アルギニン：同様に必須アミノ酸ではない

・オルニチンの合成

ヘキサミンの性質をご存じの方ならわかるとおもいますが、アルデヒドはアンモニア態と窒素が大好きなので、原料物質の末端について容易にアミンになります。自身のアミノ基に縮合し、閉環イミンになったあと、還元されて、プロリンができ、別途外部のアンモニア体窒素を移植された場合には、オルニチンになります。ビタミンB6が介在するアミノ基転移反応は、まさにケトン基とアミノ基の交換反応ですから、基質特異性が低ければ、その酵素の系統が介在しているのかもしれませんが。

=====

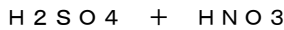
< 5 > ニトロニウムと
ニトロソニウムの協働

=====

高校課程で、アゾ色素を合成する実験がありました。当時は物性の背景にある物理法則など理解できるわけもなく、物質名をなぞるのが精一杯でしたが、今回、活性低分子の性質を再び学ぶことによって、その背後のエネルギー安定性の原則理由なども考えて把握することができたようです。筆者は実際にこの反応を行ったことがあります。高校時代にできた色彩は暗赤色で、お世辞にも綺麗な染料とは言えないものでした。

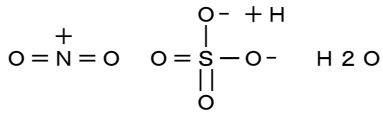
#ニトロニウムの項

・濃硫酸と濃硝酸で混酸を作ります。



濃硫酸と 濃硝酸

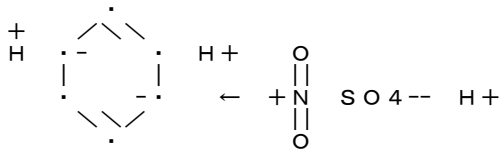
↓



硫酸ニトロニウムが調整されます。

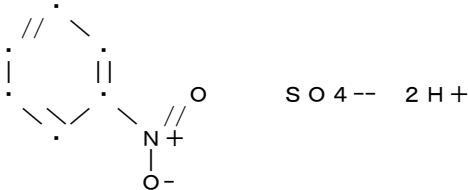
モル 1 : 1 の場合
硫酸の二重結合は便宜表記

ニトロニウムが、確率的にあまり存在しないベンゼンの陰イオンを攻撃します。



活性ベンゼンアニオン 硫酸ニトロニウム

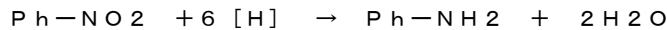
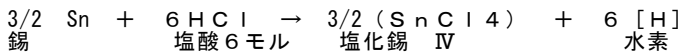
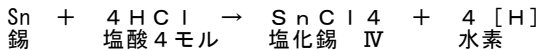
ニトロベンゼンが作成されます。



ニトロベンゼン 硫酸

ニトロベンゼンを活性水素で還元します。

還元媒体になぜ錫を使用するのは、金属 1 モルに対しての水素酸性能が高いからだ と解釈してはいます。ただ全部が全部 4 価のイオンになるわけではありません。また、非金属族の重金属特有の性質として、ハロゲンと錯イオンを形成するので、イオンへの溶出を抑制する平衡が置きにくいことは期待できます。

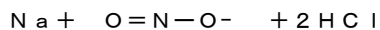


ニトロベンゼン アニリン

アミンであるアニリンが生成されます。以上は暫定的な組成式で。

#ニトロソニウムの項

希塩酸を使用し、ニトロソニウムの水溶液を調整します。



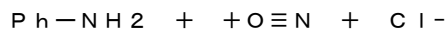
亜硝酸ナトリウムと 希塩酸 2 モル

↓

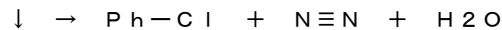


塩化ナトリウムと塩化ニトロニウム

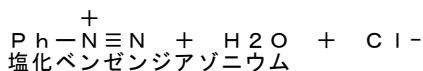
アニリンのアミノ基とニトロニウムが縮合反応します。この反応は氷冷条件でないと、分解してしまい、次に進みません。



アニリン 塩化ニトロニウム



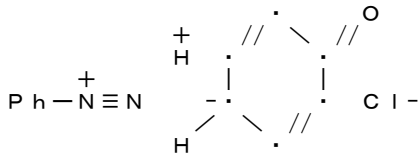
塩化ベンゼン 窒素：サンドマイヤー反応



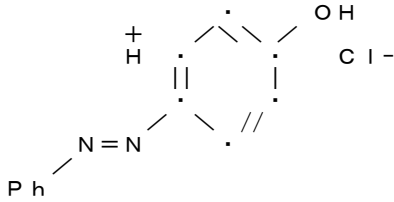
・ジアゾニウムによるカップリング反応

ジアゾ基が求電子試薬として攻撃しやすいように、カップリングされる側の分子は、エレクト

ロメリー効果を持つもののほうが反応が進みやすくなります。



塩化ベンゼンジアゾニウム フェノール (例)



ヒドロキシアゾベンゼン + 希塩酸

アゾ色素が作成されました。

=====

< 6 > 窒素、酸素分子の還元：概論

=====

生化学の見解では、分子がπ化安定化によるエネルギー発生が本来の嫌氣的呼吸であり、その結果発生した余剰水素をどこに捨てるのかという問題が、いわば呼吸の起源として発生したことを示しています。

その意味では、本来、受容分子がいかに水を安定して吸着してくれるかのほうが重要であり、その結果にエネルギーが発生するかどうかは比較的どうでも良い問題でした。

*

窒素分子とアンモニアの平衡では、窒素分子の安定性のため、発エルゴニックとはいえ、窒素の水素化からはあまりエネルギーは供給され得ませんでした。酵素的系統として、水素化という作業をひきついだ、酸素分子還元酵素は、結果、周辺分子における構造の動的変化という、化学エネルギーを位置エネルギーに変化する仕組みによって、エネルギーの勾配の蓄積という、高エネルギー供給への活路を見出したことになりました。

酸化還元による分子構造の変化は、H+水素イオン輸送によって、化学エネルギーを位置エネルギーに変換することを意味します。

エネルギー産生における、酸素呼吸とは、
 酸素分子還元酵素=シトクロムC酸化酵素
 と

その作用によってつくられる、水素イオン濃度勾配駆動の、ATP産生ポンプ酵素の

ペア共役作用そのものです。

逆に、エネルギー的には酸素分子が還元されることそのものはあまり大事ではなく、酸素分子にむかって、電子がなだれをうって突進していくことのほうが、重要といえは重要なことなのです。

そのながれが、おそらく水素イオン勾配といういわば機械的な構造蓄積を引き起こすのだけでしょう。

*

2原子分子を、嫌氣呼吸的な段階で発生した水素を用い、還元していくという意味では、窒素還元酵素と酸素還元酵素の生理的な立ち位置はほぼ同じようなものです。

実際、ニトロゲナーゼは、窒素だけではなく、嫌氣的物質であれば、幾種もの他の数原子分子を水素化=還元できる性質を持ちます。

ただ、ニトロゲナーゼとオキシゲナーゼの作用する基質を破壊するのかがどうかで反応と窒素固定能力の差が分かれ、窒素固定能力のある藍藻は、窒素固定細胞では酸素発生を行いません。

特にペプチド鎖の部分ではなく、ターゲット分子に電子を供与する部分において、ニトロゲナーゼとオキシゲナーゼは、分子部品の種類が全く異なっています。

これは、広義の無機化学にも渡る知見として、導電性のある嫌氣的化合物と、導電性のある酸素を含む化合物は、

当然ですが、まったくことなるからです。

なぜ導電性が重要かというのと、酸化還元というものは基本的に電子のやりとりが第一事実として重要だからで、オキシゲナーゼ、水酸イオン、水酸陰イオンというものは、平衡的に常時存在していませんから、引きずられる形で、電荷勾配が存在しているところには付け足されればいだけの話だからなのです。呼吸でも光合成でも、酸化還元においては電子伝達が重要なことはここに理由があります。

導電性のある有機物を別にすれば、導電性のある無機化合物は金属元素の化合物になります。生体は単体金属の粒子をもちいるわけではありませんが、ひとえにたとえコロイドでも、分子クラスターの単位面積にかけると、金属の表面積に比べてはるかに大きくなり、また、金的に再合成できたり、化合物がより反応し、適切なら、その力を活かすのが合理的です。骨がケイ酸カルシウムではなく、食餌として水溶性の形で摂取できるリン酸を基礎としてつくられることと理由は同じです。

どんな化合物が導電性か

ただか数原子でしかない金属原子化合物のクラスターと、アボガド数級の巨大連続としての固体資料を物性として比べるとは無理のある場合もありますが、導電性に関する限り、それは概ね同一の性質と解釈しても差し障りはないように見えます。

硫化物、炭化物、窒化物、酸化物

半導体物理の巨大なカタログとして、以上の化合物に多くの導電性物質が知られています

導電性物質の傾向

導電体（多くは半導体）になる化合物には経験的な傾向がみられます。

固溶体

比較的隙間のある金属結晶格子に、小さい原子である炭素や窒素・ホウ素が溶け込んだ比喩で語られる物質です。小さい原子は、遷移金属のd電子と共有結合を結んでいて、その性質も異なります。ゆえに、もとの物質よりも遥かに硬い工学的強度をもつことがあり、電性よりも工具としての用途で語られることが多い物質です。幾分か炭化鉄をふくむ鋼はこの種の物質です。

正マンテルサイト
誤丸天サイト
アセチリドの項参照

なお、窒化物が導電性をもつ金属は、以下に述べる窒素の水素化に親和性をもつ材料の可能性ががあります。

硫化物と酸化物

物性的にはこちらのほうが重要になります。金属原子にくらべて双方とも原子の大きさが大きいので酸素や硫黄の性質が前面に出ま

す。酸素は原子番号が小さくとも、陰性度が高いので、相対的に原子の半径が大きくなります。

硫黄は単体では、絶縁性の非金属ですが、金属と共に融けると、金属として振る舞うようになり、金属の硫化物は、合金とみなしても構いません。

また硫黄の低い融点に引きずられているという見解でも構わないのかもしれませんが、硫化物は融点が低く、

ゆえにまた分解しやすく、かな環境でも調製分解が容易だという特徴があります。金属でも、

硫化物になると極めて低い温度で溶融するものがおおくあります。

酸素も硫黄とおなじ酸素族ですが、電気陰性度などのからみでそれ自身も化合物も性質が違います。

酸化物が半導体・導電体になるという物性や、状況は比較的特殊であり、

いかなれば酸素の酸化力以上に、材料物質が異常であり、ゆえに酸素の活性をまたいでまで、外部に電子を滴らせようとするものかもしれません。

半導体、導電体は自由電子の性格により光を反射する性質として金属光沢をもちます。また鉄粉がそうであるように微細粉に調製すると黒くなります。

傾向としては還元的な半導体は青緑色を帯び、酸化的なそれは赤みを帯びます。

硫化物だからといって緑だとはかぎりません、硫化カドミウムはオレンジ色をしています。色彩は、鍵の原子の特徴的な電子ポテンシャルが緑か赤か、低いか高いかによります。

赤が酸化的、というのは経験則ですが、赤は青エネルギーの余色と解釈したほうが良さそうです。

赤色系の広義の導電物質には、

硫化カドミウム
 硫化水銀
 金属銅
 金属金
 酸化銅
 二酸化鉛
 二酸化マンガン
 酸化バナジウム
 酸化銀
 酸化水銀
 過マンガン酸カリウム
 コバルト酸リチウム
 酸化ニッケル
 クロム酸カリウム

電池の陽極物質が含まれているのは、説明は省きますが、まさにそういうことです。

広義の導電性とは、色がついている物質は不斉な電子を持ち、それらが電荷を運ぶので、導電性を持つとみなしても構わないと想います。

硫化水銀はいちおう絶縁体とされ、青色発光の窒化ガリウムの3V以上のバンドギャップは古典的には半導体とはみなせないものでした。

赤色系の物質はいわば酸化剤であり、大きさに言えば酸化物系のイオンO²⁻やXO_n^{-m}からにじみこぼれた電子、が電気を運ぶのだと考えてもよいと想います。

またそれらが固体相では、整然と並ぶ陰荷電の酸素系イオンのシートにそって電子層もならんでいるがゆえに通電も可能なのだという理屈があります。

これは、化合物系が電子過剰でなければできません。

電子過剰でなければ、酸素の外側にまで電子はにじみだしてはこないからです。

層状潤滑性を持つ硫化物でもおなじ導電物性をもつものがありますが、それは低いエネルギーポテンシャルがでも電子がにじんでくるからで、

酸素さえもそのような状態にする、激烈な状態の遷移金属内部電子殻の状態に、比較することにあたうものではありません。

臨床的な、金や白金製剤の薬効としての毒性は、このあたりにあります。

外部 s 軌道の電子が取れて 3 d、4 d 軌道がむき出しになった、遷移金属イオンの酸化力はハロゲンに匹敵するものがあります。

実際、あとでのべる銅イオンと鉄イオンは、イオンの状態でならハロゲンとアルカリ金属としてふるまいます。

銅 3 d 軌道の電子配置として、電子があると 1 個あれば満席、ポテンシャル的には混成がなくても d s p 2 混成でも、第一銅イオン Cu + が安定

鉄 3 d 軌道の電子配置としてパウリ分散からみて電子が 1 個だけ過剰

ポテンシャル的には混成がない場合、第二鉄イオン Fe 3 + が安定、d 2 s p 3 混成の場合 第一鉄イオン Fe 2 + が安定。

鉄と銅イオンは、生体内でナトリウムと塩素のように共役する、レドックスコンビです。

=====

< 7 > 窒素分子の還元

=====

窒素の固定反応は還元的な環境で行われるので、酸化物導電体は関与しません。

ニトロゲナーゼについてはオキシゲナーゼほどの、詳しい反応チャートは必要ないかもしれません。

硫化鉄の導電性クラスタから送られてきた電子が、導電性物質でもある硫化モリブデンを介して窒素に電子を渡します。ちなみに窒素も電気的にはモリブデンと親和性があり、固体の窒化モリブデンも導電性があります。通電的には、窒素分子に電子をわたすのには最適かもしれません。数原子の物性と無数の固体原子とのそれが全く同じであるはずはありませんが。

リン酸の滴定でおなじみのモリブデン酸はモリブデンの酸化物です。こちらは導電性はないはずですが、酸素との親和性は、基質としてホモクエン酸との会合に役立っているとおもわれます。ホモクエン酸は、モリブデンが硫黄クラスターから遊離しないようにしている栓の役割なのかもしれません。

特殊な物質で栓をするのは、その機能栓が簡単には分解されないようにするためかもしれません。別の実例では、生体は分解防衛として、グルタミン酸のガンマカルボキシル基（結合）を使います。GABA、納豆ガンマポリグルタミン酸、グルタチオンなどがあります。

ホモクエン酸はおそらくアルファケトグルタル酸に活性酢酸が縮合した分子で、メチオニン合成のホモセリンよろしく、アルファケト酸と活性酢酸が縮合する反応のファミリーととらえられます。：オルニチンの項参照

おもしろいのは、モリブデンのかわりにバナジウムで窒素固定をおこなう生物もいるのですが、バナジウムは硫化物も窒化物も酸化物さえも導電性があります。左上によく似る、という兄弟元素の法則らみればモリブデンとバナジウムは兄弟元素であり、電子の重さはともかく、電子軌道の広がりという意味での、原子容もおなじくらいでしょう。ただ、花崗岩に多く含まれているというように、バナジウムはより酸素親和性で、地殻分布がモリブデンとはことなります。モリブデンは、硫化物の輝水鉛鉱の名が示すとおり、方鉛鉱などの硫化鉱床に伴って出ます。硫化物は、火成鉱脈に沿って集積しやすく、また分解もしやすいので生物は利用しやすい

という長所はあります。

酸化物としての、花崗岩の鉱物は、融点が高く、また水に溶けにくいという欠点があります。花崗岩の地下水にはバナジウムの溶存量が多いそうですが、それは他の水と比べての話で、積極的な摂取の意味では期待できる量ではありません。

=====

< 8 > 酸素分子の還元

=====

注：

混乱するといけないのでどこかに書こうとおもっていたのですが、ほかの場所では論旨の流れを切ることになるので、ここに書きます。

ニトロゲナーゼという言葉は悪い言葉です。

Nitrogen Ase 窒素酵素という意味です。

で、この酵素は窒素をどうするの？

さらにOxygen Aseとは酸素をどうしたいんでしょうか・・・

混乱を避けるためには、漢字熟語で書いた方が賢明です。

ちなみにレドックスとは、Red & Oxで、酸化還元の意味です。

還元酵素はレダクターゼ、

酸化酵素、ということばはたぶんなく、酸化は細分化されて以下。

酸素原子をくっつける酵素はオキシダーゼ。脱水素酵素はデヒドロゲナーゼ。

1 あらまし

- 1-1 配位結合と共有結合
- 1-2 反応の概要

2 銅

- 2-1 銅原子の混成と酸化還元の実際
錯体の銅は1価が安定

3 電子移動から見た酸素分子酸化

4 鉄ポルフィリン側の性質
錯体の鉄は2価が安定

- 4-1 鉄原子の電子軌道混成

5 補遺：銅とマンガン

1 あらまし

酸素還元酵素の中心では、

銅イオンと鉄イオンが配置されています。酸素は不安定な、活性を持つ物質ですから、

酸素に余剰水素、直接には電子を与えて還元するのは造作もないことのように想えます。

ただ、反応を細かいダムに分けて制御調製しながら電子を燃焼させなければ、

エネルギーを回収できないし、有害な中間体の発生で、生体としての害が痛む、という設計に基づいて、工程が配置されているように見えます。

特に分子酸素に電子が1個だけ与えられて発生する、スーパーオキシドアニオンO₂⁻は生体にいろいろ悪さをする物質で、還元系では特にこれを発生させないように、電子を行儀よく2個ずつ与えるように、設計

されており、
その与えるタイミングを調整しているのが、
中心の銅と鉄のペアです。

酸素 1 分子あたり都合 4 つの電子が供給され、
結合が分解された酸素原子は、
これも 4 つの水素イオンと会合し、2 分子の
水になります。

電子は遊離還元物質である水溶性シトクロム
C からペプチドのヒスチジンに共役電子結合を
介してあたえられ、
そのヒスチジンと電子的に結合しているチロ
シン残基の石炭酸様酸素を通じて銅原子に渡さ
れます。
この部分は、原子レベルですが、導電性物質
である酸化銅の物性がありえます。

酸素分子は、ピラジカル共鳴状態なので、そ
の非結合電子対は分子縦軸のそれぞれの極に位
置していて、
北極に銅原子、
南極に鉄へみを配しています。

へみのポルフィリンをアンスリウムの赤い花
弁にみたてると、
酸素分子はその肉錘の黄色い軸として、垂直
に立っていることになります。

銅側が、電子を注入するたびに、
鉄側は、蓄えている電子を呼応するように放
出し、

酸素分子からみれば、北極と南極からそれ
ぞれ 1 個ずつ、
都合一度に 2 個ずつ、受け取ることになりま
す。

鉄の放出した備蓄電子は、
反応の終盤に、銅側から返還補充されると考
えられます。

つまり、鉄へみは共役二重結合と、d 電子軌
道を介して、コンデンサーないしキャパシタと
してはたらいっていることになります。

アンスリウムの花弁が、電子的な虹色にきら
めいて酸素を還元しているとみるのは、たぶん
原色漫画のみすぎだと想います（笑）。

この反応の挙動を介して、構造タンパク質の
立体構造の動きにより膜構造を越えて水素イ
オンが輸送され、
この濃度勾配が、水素イオンポンプをダイナ
モ方向に駆動して、ATP を産生します。

電子（水素）過剰な還元環境では、
鉄は 2 価、銅は 1 価です。

放出エネルギーの低い窒素固定と違って、
酸素の還元は・つまり酸素による酸化は、
放っておいてもどんどん進む反応とおもっ
てもいいかもしれません。

*

この項目を八割ほど記入したのち、
酸素分子の二重結合とは、その基本骨格は
三重結合である、という知見を得ました。

少々困ったなというのが一次的な本音です。
分子配位についての概念を修正する必要が
出てきました。

以下、もし概念表現がぎくしゃくしたとこ
ろがもしあるとすれば、それは上書き修正が
うまく行っていない個所です。

*

酸素分子還元酵素は、シトクロム c 酸化酵
素でもありますから、遊離のシトクロム c か
ら還元に使う電子を受け取り、酸素分子を還
元します。
電子は銅原子 2 つがある 2 核中心にまずわ
たされ、それからこれから還元される酸素分
子を会合している反応中心に渡されます、と
あります。自分が研究したわけではありませ
んの。

ですので、以下の自分の考えはすべて推測
です。

反応中心は面白い構造をしています。

鉄ヘム構造が蛋白分子の中にあり、そこに酸素が吸着されています。おそらくヘモグロビンが酸素分子を抱合輸送に用いる機構を使って、酸素分子を配位結合しています。

その酸素分子の、非結合電子対のもう片方に銅イオンがあり、おそらくヒスチジンに分子のイミタゾール環が結合しています。

1-1 配位結合と共有結合

「推測ですが、そうらしいのです」

苦笑：この言い方はあきましたがしかたがありません。

*

芳香族窒素と金属原子の結合に関して

窒素があるとついつい塩基とみなしたくなりますが、ピリジンとピロールの性質の違い、と言う意味でヒスチジンのイミタゾールは弱酸として振る舞います。これは芳香環の電子の共鳴性のためで、6員環は弱塩基、5員環は弱酸の傾向があります。ペンタジエン環も酸になります。

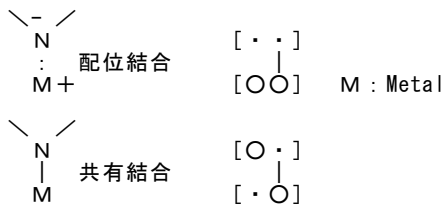
その意味で、ヒスチジンとポルフィリンは酸としての性質を持ちます。

以下に酸素還元酵素中心の電子軌道席の状態遷移を考察したいのですが、混乱を避けるためこれらの芳香族窒素と金属原子との、結合様式表記を統一しておく必要があります。

活性中心にあるのは銅と鉄なので、これらは遷移金属なので、慣例的にこじつければ、窒素と金属原子との共有結合おして表記することもできます。

問題を単純化するために、芳香族窒素と1価の金属原子が共有結合をも可能、とします。

とすると2種類の表記が可能になります。



なぜこんな概念の整理が必要なのかというと、活性中心の主に鉄イオンにおいて、金属原子の価数の変遷と、窒素を含む分子構造の相互作用、が、酸素分子の還元について、重要になってくるからです。

1-2 反応の概要

酸素還元酵素の結果的設計をみるかぎり、この酵素は、生体的にきわめて危険なある種の反応中間体を避けるように設計をされています。

単電子単位の還元を、単純に酸素分子にほどこすと、酸素分子1価アニオンが発生しこれが生体に悪さをする「らしいのです」。

なぜらしいのです、と書くのかというと、超酸化物と活性酸素の定義がよくさだまっ
ていように見えるからです、
特に危険な活性酸素を酸素分子1価アニオンであるとすれば、酸素分子還元酵素はこれの産生を回避するように設計をされています。

銅錯体と鉄錯体の挙動をみると、

この2つで酸素分子を縦に挟んでいるわけですが、

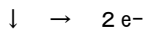
銅錯体側が、外部供給の電子を1個酸素に注入するたびに、鉄・ポルフィリン錯体は、自身から、積み立ててある電子を1個、反応に引きずられる形で、供給するらしいのです、つまり、銅側は、自身の電子1個注入に付随して、鉄側からも電子を1個「借金する」というふうを考えられます。鉄原子の初期状態は還元的2価鉄イオンですが、銅側が都合電子2個注入するにしたがって、「しぶしぶ？」電子2個を引きずり出されま

す、鉄側は電子2個を引きずり出されるのですから、もし鉄原子だけで電子供出をになうのであれば、鉄は4価のイオンになってしまいます。そんな鉄、聞いたことがないというふうに前回はおもったのですが、鉄は+3価にとどまり、残りの1価電子は、ポルフィリンが、内部構造を変化させることによって工面する、らしいのです。鉄錯体全体で+4価に相当するのであれば、鉄原子の内部構造に対する負担はなくなります、「ポルフィリン金融」ですね。

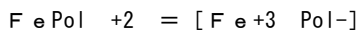
ただ、正確に言えば、最初の+2価の鉄イオンの状態が、ポルフィリンとの塩の状態であれば、見かけの電荷は、ゼロ、

銅原子の要請によって2個電子を貸し出して初めて、全体としては2価の陽錯イオン、になります。

ポルフィリン2価酸第一鉄、(いわば)

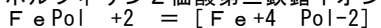


ポルフィリン1価酸第二鉄錯イオン



<おそらく以下の状態は存在せず>

ポルフィリン2価酸第三鉄錯イオン



一度に2個ずつ電子を渡せば、すくなくとも酸素分子1個アニオンは発生しません。貸し出された鉄側の電子は、反応終盤、あるいは終了後銅側から変換供給されます。

2 銅

若干データベースを俯瞰した限りでは、対象分子に文字通り古典的な意味で酸素原子を付加するタイプの酸化酵素は銅イオンを用いるものが多いようです。飽和脂肪酸の特異部位に二重結合を挿入するデサチュラーゼは鉄を使うようですが。

ヘモシアニンの例が一般的であるとすれば、(図2)

銅酵素は正方形の $ds p^2$ 混成配位の4個所のうち、3つがヒスチジンのイミダゾール環に結合し、のこりの一か所で対象分子の電子対に配位するようです。

酸素還元酵素の、銅抱合部位は、おそらく酸素分子に電子を連続注入するために特殊な修飾を受けています。

おそらく、他の酵素の特徴の継承として存在していた第三番目のヒスチジンが別の部位にあるチロシンのフェニル環に求核縮合し、共役二重結合による、導電帯を形成しています。(図3)

この結合構造式は筆者の推測です。

ヒスチジンのε位置の窒素とはイミタゾール環の柄の部分からかぞえて5番目、

チロシンの6位の炭素とは、カルボキシル基から6番目と推測しました。

この構造はおそらくヒスチジンの窒素ではなくチロシンの酸素で銅原子に接していて、外からわたされた電子はおそらくヒスチジンで受け取られ、チロシンの酸素を通じて銅原子に注入されるのかもしれませんが、その電子は次におそらく酸素分子にわたされます。

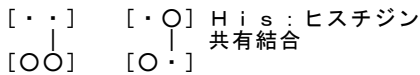
酸素還元酵素の銅部位はおそらくd s p 2の4個所の配位構成は、

- 1 ヒスチジン#1
- 2 ヒスチジン#2
- 3 ヒスチジン#3ーチロシン酸素
- 4 対象酸素分子配位結合電子対

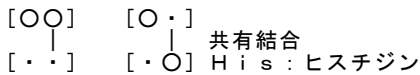
となっていると思われます(図1)。

図1

チロシンの陰イオン酸素



Cu

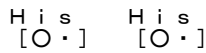


酸素分子の配位結合電子対

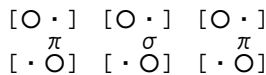
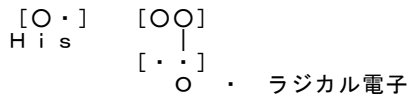
2つのヒスチジンはcis配位なのか不明

図2

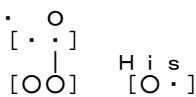
参考ヘモシアニン



Cu



ラジカル電子



Cu



図2 Sub

※当初酸素が素直な二重結合の分子なら銅にcis配位すると想って描いた図。実際にはこういう結合はおそらく存在しないとおもわれます。

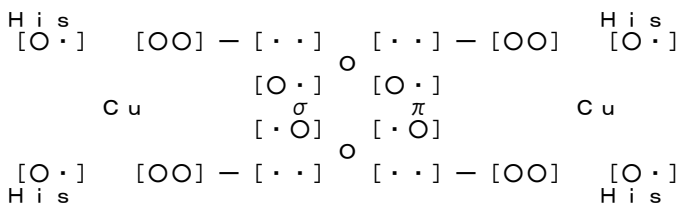
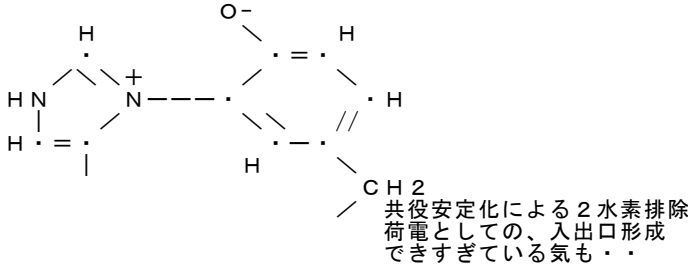
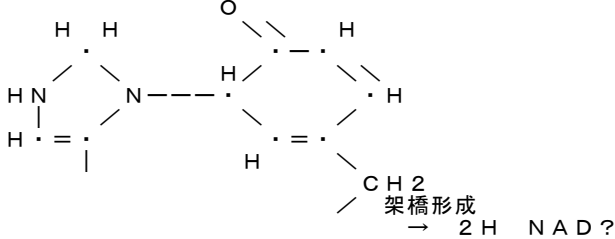
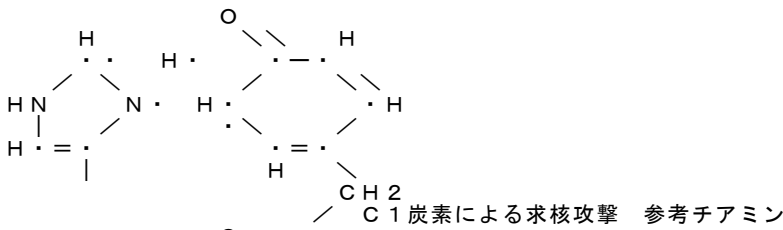
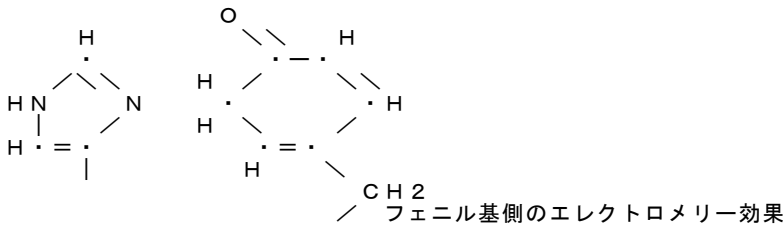
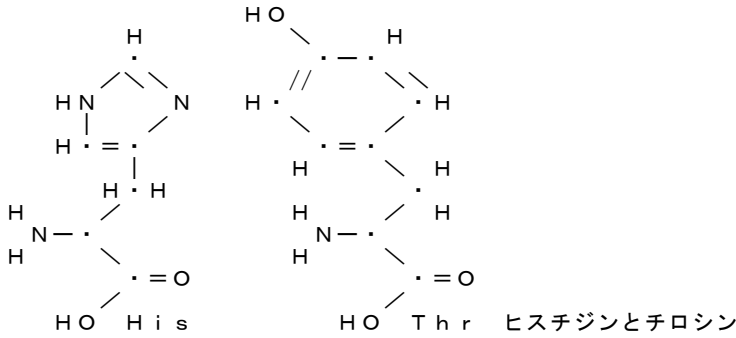


図3

銅原子に電子を与える電極分子の形成推測



2-1 銅原子の混成と酸化還元の実際
錯体の銅は1価が安定

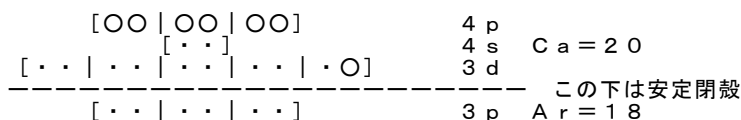
遷移金属の場合、イオンの安定性は帯電電荷の多寡によっては必ずしも決まりません。原子核の陽電荷が大きくなると、電子1個や2個の帯電差よりも、軌道の幾何学的なポテンシャルの安定性が、ものを言うようになります。

銅は周期表で、亜鉛の1個手前、3d電子軌道があと1個で満席になる位置にあります。遷移金属イオンのハロゲンと呼ばれる所以です。

原子の軌道構成は、まず混成前では、

図0

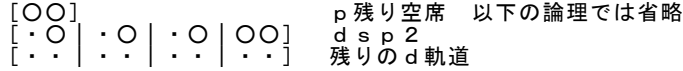
単体状態
Cu = 29





d s p 2 混成後、使わなかった内側の d 軌道は原則全て電子で満ちます。

混成後 単体



1 価イオン

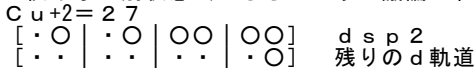


この状態がおそらく最も安定です。

2 価イオン



2 価イオン別状態（こちらのほうが議論がわかりやすい）



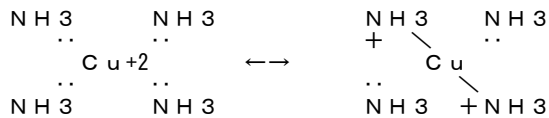
2 価のイオンは、電子が奇数になりますので、どちらにせよ不安定です。

1 価イオン錯体が、配位子の電子状態をそのままにするのなら、電子放出酸化を受けて 2 価になるのなら、その直後の状態は下の方になります。

銅は配位子と配位結合のままにいるのか、共有結合の段階にまで踏み込むのかも比較的大事な問題ですが、配位子が共有結合的状态と考えて出発すると酸化還元状態がうまく循環しません。

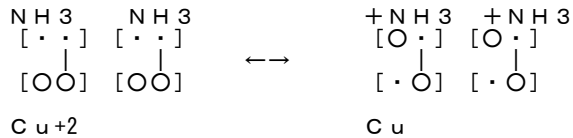
硫酸銅に濃厚アンモニア水を加える実験を振り返って考えると、配位子が共有結合に踏み込む場合には、以下のような電荷の錯体の分子内分散が付随するようです。

図 2 参考：テトラアンミン銅錯体の状態



軌道構成図

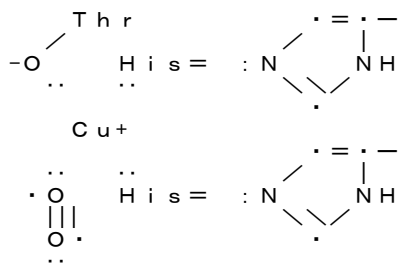
アンミン配位子は、変化がある組み合わせだけ表記



酸素還元酵素においては、銅側は配位型ヒスチジン状態が基本？

図 3 酸素還元酵素の銅側の配位子配位ヒスチジンが cis 位置かどうかは不明

Th r : チロシン



初期状態：銅 1 価、

内側 d 軌道満席優先状態では、配位結合状態でしかヒスチジンは配置できません。
内側 d 軌道のスピンペア安定性を優先すると、銅側からは、共有結合に使う電子が出せないからです。

図 4 銅錯体の酸化第一段階
：電子軌道縦表記

1 価銅から分子酸素を還元するために 1 個電子が供出されます。
配位子の状態を変えないと仮定して、内側 d 軌道から抜かれるとします。
この反応と呼応して、鉄ポルフィリン側からも、内部蔵電子から電子が 1 個抜かれます。

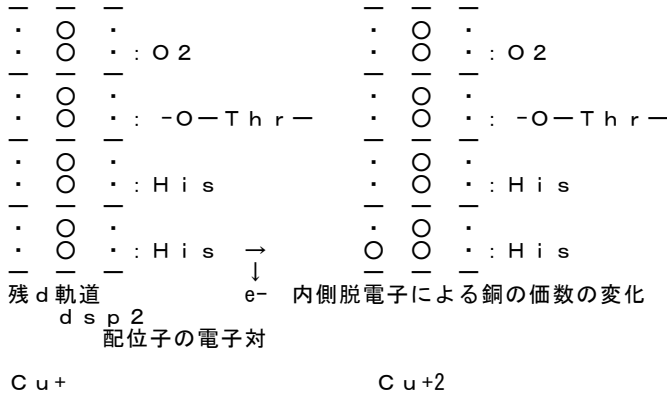
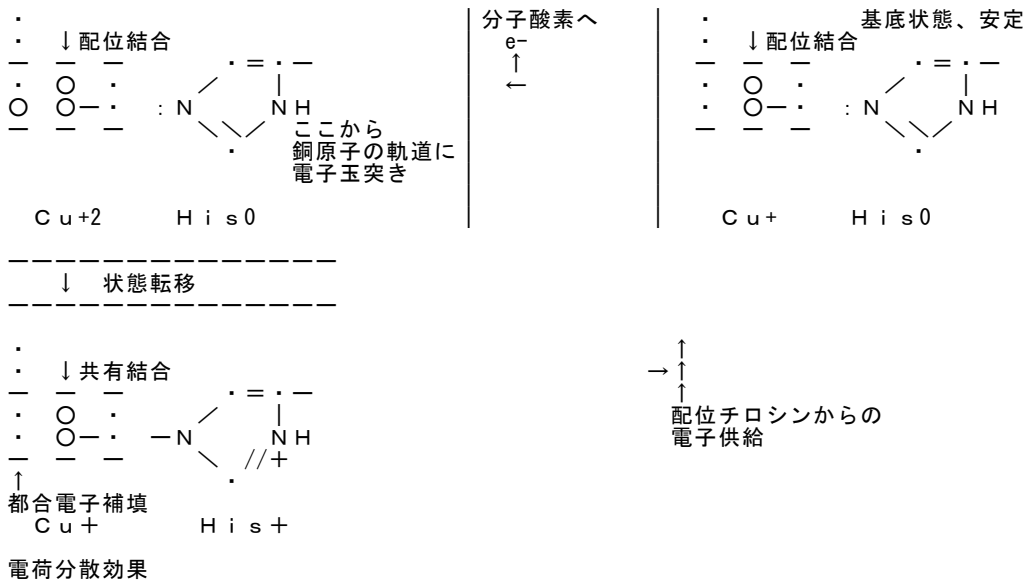


図 5 銅錯体の酸化還元循環

酸素分子還元反応の反応サイクル巡で、この反応が 4 回起こります、つまり銅側は 1 酸素分子に電子を 4 つ使います。

仮説としての、銅原子とヒスチジンとの共有結合の作成は、銅イオンに集中している正電荷を分散させる効果があります。
注意：2 つあるヒスチジンのうち、1 つは配位結合のままです、循環図の中では、変化しているイミタゾール核のみ記載します。



3 電子移動から見た酸素分子酸化

酸素分子の酸化行程をまとめてみます。

2 つのラジカル電子のため、酸素分子は反応性が高く、窒素固定のように無理に料理を食べさせようと条件味付けのお膳立てに苦慮する必要はありません。
それどころかゲンノショウコの実が弾ける

がごとく、系は、酸素分子がばちばち勝手に弾けないように、抑制することに苦勞する方向で進化してきたように見えます。
 酸素分子1個アニオンを作らないために、系は、最初の反応で、1個の電子をのみ渡すのではなく、かならず2個一緒に酸素にわたすようにします。
 そのため、酸素分子が垂直に配位している鉄側のポルフィリンのソーラーパネルのような広がりがあり、いわば電子バッファのゴム上のトランポリンのように対応する電子を、呼応して、注入してくれます。

最初の電子に2個で、三重結合が一気に一重まで、解離します。

図 1

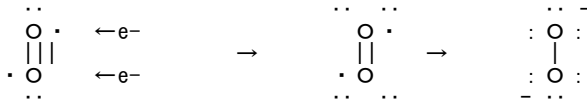


図 2 詳細な遷移図

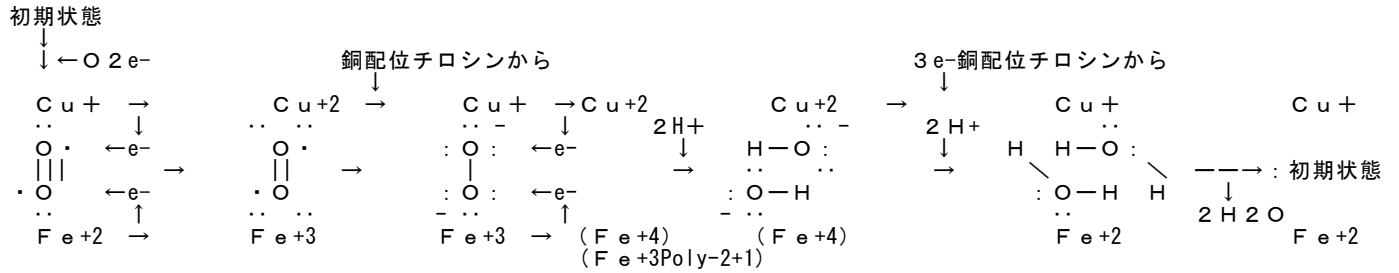


図 3 収支遷移図

鉄へム側の総合酸化数		銅錯体側の総合酸化数		
Fe +2		Cu +1	双方還元状態	←O2 酸素分子の挿入
Fe +2	O=O	Cu +1		鉄側が安定化しようとして電子を1個供与 銅側が引きずられて1個供与 酸素分子1個アニオンの回避
	重要→			
Fe +3	-O-O-	Cu +2		←e- 銅側に1電子供給
Fe +3	-O-O-	Cu +1		銅側が安定化しようとして電子を1個供与 電子過剰状態の酸素
Fe +3	-O-O-	Cu +2		←H+ 水素イオンの付加 Cu +2 水酸イオンの生成反対側の酸素のラジカル化
Fe +3	[-O·] -OH			重要→ ポルフィリンから電子を借り出しラジカル回避
Fe +4	-O- -OH	Cu +2		
これ以降電子と水素イオンの供給により ひたすら初期状態への、希求回帰				
状態遷移の順番には特に根拠なし				
Fe +4	-O- HOH	Cu +2		←H+ 結合が切れた水酸イオンに水素イオン 水の生成・脱離 →H2O
Fe +4	-O-	Cu +2		銅側に1電子供給：2番目 ←e-
Fe +4	-O-	Cu +1		鉄側に1電子伝達：鉄安定化
Fe +3	-O-	Cu +2		←H+ 水素イオンで水酸イオン生成
Fe +3	-OH	Cu +2		←e- 銅側に1電子供給：3番目
Fe +3	-OH	Cu +1		鉄側に1電子伝達：還元状態
Fe +2	-OH	Cu +2		←e- 銅側に1電子供給：最終
Fe +2	-OH	Cu +1		←H+ 水素イオンで水生成
Fe +2	HOH	Cu +1		→H2O 水脱離

4 鉄ポルフィリン側の性質
 錯体の鉄は2価が安定

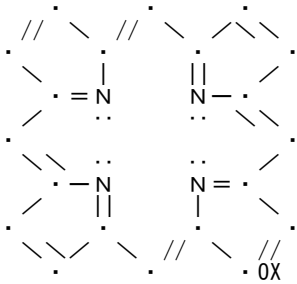
鉄側が、いわばゴムのランボリンのように在庫の電子を、都合2個射出するメカニズムの基底になる構造の解説です。

図 1

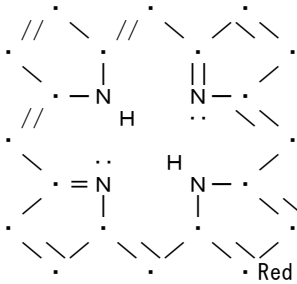
骨格から生える外鎖の構造は割愛します。生体ポルフィリンに側鎖ひげが多数生えているのは、原料物質の選定と管理が、けっこういきあたりばったりなことを想像させます。

いわばたぶん進化のだらしない側の側面ですが、側鎖までに入り込んでいる共役二重結合が、色彩波長に反映されてもいる、分子電位にも、微妙に影響を与えているので、いやらしくもあります。

以下の記述で、鉄原子が3つも4つも共有結合をしている図が出てきますが、その詳細はそのあとの項、鉄原子の軌道混成図を参照ください。

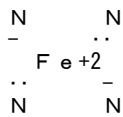
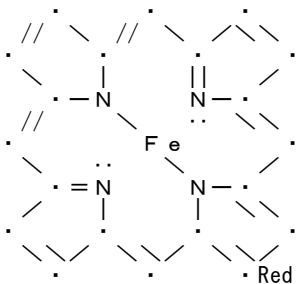


試行として描いてみた、強制酸化状態ポルフィリン。この状態で存在することは少ないと考えられます。



還元の状態：葉緑フェオフィチン相当 (ポルフィリン=ポルフィリン2価酸)

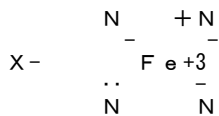
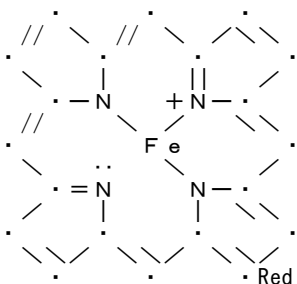
↓ その第一鉄塩：横コロンは配位結合



イオン配置表記

ポルフィリン2価酸第一鉄 電荷中性 共有結合表記：鉄ヘム基底状態

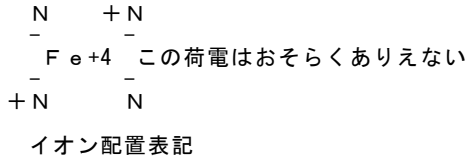
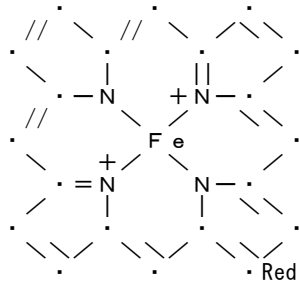
↓ → 電子1個供出



イオン配置表記

ポルフィリン1価第一鉄 電荷+1 (↑ (ポルフィリン2価第二鉄 電荷+1))
共有結合表記：1電子酸化状態

↓→電子-1個供出



ポルフィリン0価第一鉄 電荷+2 (↑ (ポルフィリン2価第三鉄 電荷+2))
共有結合表記：2電子酸化状態

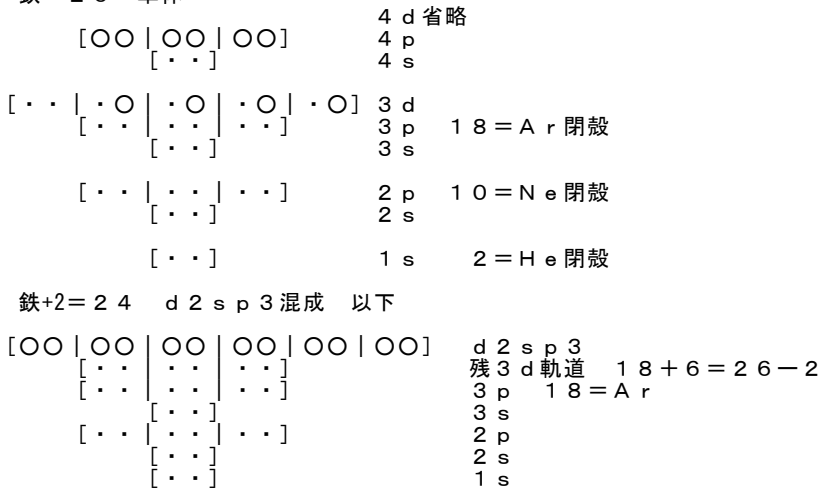
見かけ上鉄原子が4価にも見える状態も、銅での同様、錯体分子全体に陽電荷が分散可能であると解釈すれば、鉄原子の軌道席構成に負担をかけることはなくなります。

共有結合の座を提供する軌道混成の詳細は次です。

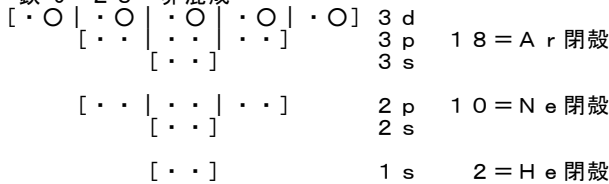
4-1 鉄原子の電子軌道混成

図1

鉄=26 単体



鉄+3=23 非混成



鉄は d 2 s p 3 混成：水溶液などの水分子をはじめとする配位状態なら2価の方が安定、

混成をしない3 d 軌道全保全の状態なら3価が準安定。

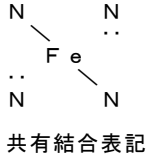
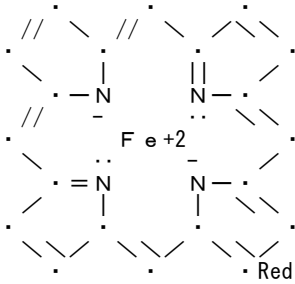
4 s 2 個、3 d 余剰 1 個の電子を捨てれば、5 つの軌道席に電子が丁度都合、1 つずつ入る。

余談、金属鉄の自由電子は、おそらく 4 s なので、金属鉄の格子鉄原子は、おそらく 3 価鉄で、d 電子の数は奇数、ゆえに金属鉄は、磁性を持ち、黄緑色の鉄塩は磁性を持たない？
：こたえあわせはまだです。

4-2 鉄ポルフィリン側の
基底状態と2電子酸化状態

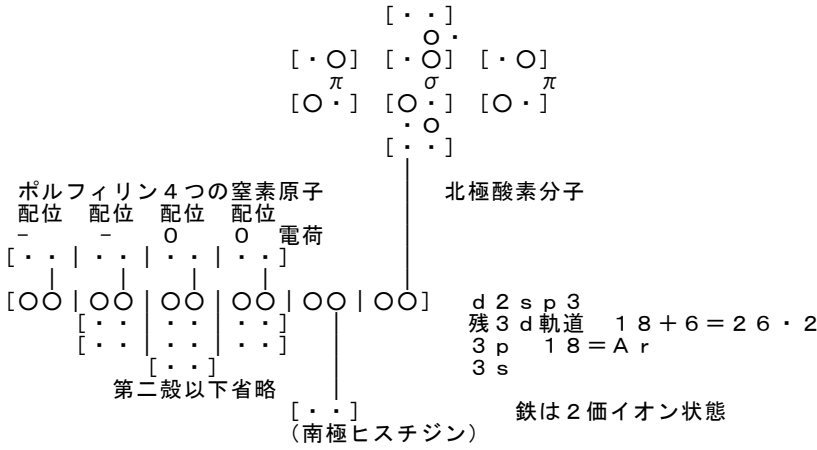
鉄ポルフィリン側：基底状態（安定）
ポルフィリン2価第一鉄

分子酸素 O₂



ヒスチジンイミタゾール核

以下イオン配置表記 横コロンは配位結合



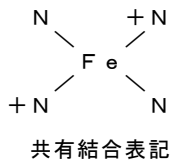
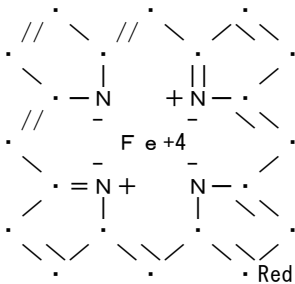
ポルフィリン側 電荷マイナス2
鉄側 電荷プラス2 : Fe+2

以下共有結合表記（分子荷電分散型でもある表記）



鉄ポルフィリン側 2電子酸化状態
ポルフィリン2価陽イオン金属鉄共晶：配位酸素酸化物

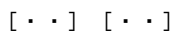
単原子酸素 O⁻²



鉄原子に+4を求めるのは不自然、

ヒスチジンイミタゾール核

以下配位状態表記



は3d族内では、アルカリに近く、
還元的環境とも親和性があると想われます。

光合成の系ではマンガンは4価と還元的な
素朴なイオンである2価の間を往復します。

光合成では水を酸素と水素に分解するモル
あたりの電位は約1.2Vで、

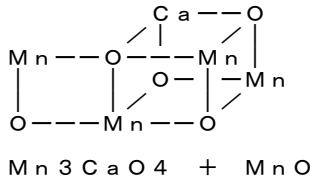
マンガンの4価と2価の間の電位も同程度
(わずかでもそれ以上でないと反応が進行し
ません)です。

博物学の親近感の意味では、
4価マンガンは二酸化マンガンですから、
亜鉛単電池電位、を加えて、

ル克蘭シェ電池の起電力1.5Vがその
くらいです。

光合成の遷移金属中心は、酸化物のクラ
スターになっています。嫌気性環境での非有機物
導電担体は硫化鉄をベースにした、硫化物ク
ラスターですが、
硫化物クラスターは、過酷な酸素産生部位
では使えません。構成硫黄が酸素によって酸
化されて、硫酸化物になってしまいます。

マンガンは、反応中心において8原子の酸
化カルシウムクラスターに埋め込まれていま
す。



光合成の酸素発生部位は、光合成電子伝達
系の複雑さにくらべれば比較的簡単です。

光学系2のクロロフィル1.2V以上の電
位差でマンガンを2価から4価に、エネルギ
一的に引き上げ、
4価マンガンが配位している水酸イオンか
ら電子を奪い、酸化、酸素を発生させます。

バンドギャップを広めを取ることを許して
もらえば、
二酸化マンガンも酸化銅も導電体(半導体)
です。

酸素還元酵素においては、チロシンの酸素
原子に配位している銅原子は、いわば、酸化
銅としての導電性で仕事をしているとも言え
ます。

酸化還元に関して、マンガンは酸素を挟ん
で対を作ります。

酸素分子生成 窒素分子生成

Mn —

(O) (S) 結合マトリックス元素

Cu Mo(V)

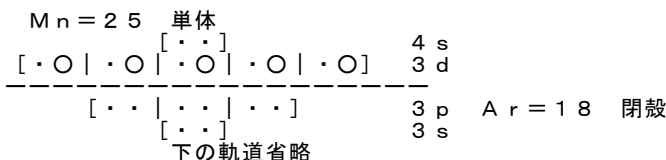
酸素分子還元 窒素分子還元

*

マンガンは混成前は +2価が安定
ds3p混成後は +4が安定です。

マンガンは酸素分子に対して、銅と対を作
ります。

マンガンが4価や7価もの酸化数を取るこ
とからみれば、いまさら鉄原子も4価をとつ
てもいいのかもしれませんが、
化学的な慣例を破ることは、やっぱり抵
抗があります・・・。



$M_{n+2} = 2 \ 3$ [・○ ・○ ・○ ・○ ・○]	3 d	
[・・ ・・ ・・] [・・] 下の軌道省略	3 p 3 s	Ar = 1 8
$M_{n+4} = 2 \ 1$ 混成前 [・○ ・○ ・○ ○○ ○○]	3 d	
[・・ ・・ ・・] [・・] 下の軌道省略	3 p 3 s	Ar = 1 8
$M_{n+4} = 2 \ 1$ 混成後 [○○ ○○ ○○ ○○ ○○] [・○ ・○ ・○]	d 2 s p 3 残 3 d	
[・・ ・・ ・・] [・・] 下の軌道省略	3 p 3 s	Ar = 1 8

=====

文末参照：

・・・書き進めるうちに、今回はギャグのセンスが下品だなあ、と遠くを見る目がしばしばでした。

ひどいものはあらかじめ削除しましたが、文脈と関連しているものは残さざるを得ませんでした。平伏してお詫び申し上げます。

反結合軌道の下り、イメージから文章を書き下していたので、これは全くの偶然ですが、以下のフレーズを想い付いて、心底愕然とした次第です。。

「これがほんとの、パイ結合。」

・・・全然反省していませんね。

清純漫画がご趣味のお嬢様方、大変申し訳ありません（押し殺し笑）。

からかっているわけではないのです。眞彦經由ベルグソンの議論にあったかどうか、笑いと発見というものは、実は兄弟で、一卵性双生児のようなもので、しかし長じてからの身の処し方が違う種類のところの丘の上のとうもろこしなのです。

わらいや発見というものは、認識空間の中でことなる二つのものが衝突して火花反応が起こることを眺めているという意味で全く同じものです。一部の漫才師氏は常にメモ帳におもいつきを書くそうですが、物事、大げさに言えば神羅万象に対してそれは万人に対して可能であり、なぜなんだろう一どーしてなんだろう一を極めた漫才師氏のことを、世間では、古来より学者と呼んできました。その意味では、工学が産業になる前の時代では、学者とは世間からは、王様付きの道化師とおなじ目で見られていました。地に足付いた生活からはかけ離れた、道楽ばかり追いかけるからくり詐欺師のようなものとして。

余興としての錬金術が、洗練されて科学になったのは、

- ・それが再現可能であること
- ・皆の批評や議論によって、わかりやすい体系にまとめられていること、

のふたつを後に続くものが順守したからです。

漫才は前者において、条件を満たしていますが、後者は、いわばわらいっぱなしで、あとにのこるものがありません。ネタをわらいっぱなしで、使い捨てにすると、芸人氏自体も、極悪プロディーサーから軽く扱われがちになります。知的であれ、というのは庶民の笑いにはなじまないのかもしれませんが、娯楽を使い捨てにする庶民自体が、いわば民主主義の意味において、自分たちを自分で決められないことにもつながっているようにも見えます。

筆者は大阪の笑いが好きではありません。

関東の人間である筆者から見れば、大阪のいわば自由な漫才とは、その背後に、妻子を置いておとうちやんがしばしば蒸発してしまう世相がみえます。

現実論、自由とは無責任のことです。

無責任というものが、世間をむしばむのであれば、やりっぱなしという意味でのわらっぱなし：これはもちろんSNSでの嘲笑をも含むでしょう：というものもみかたによれば、悪であるという帰納も成り立ちます。

メモ帳、ネタ帳というものを、復習や再発見の媒体として、時間をさいて編集や編み上げていくと、次の作品の母体になるのかもしれませんが、それはすでに、即興芸としての漫才ではないのかもしれませんが。それはおそらく、落語です。むずかしいところですね。

すくなくとも、SNSを作ったのが世間知らずの大学院生だったという意味では、世間知らずの学生が、勢いだけの宴会芸を披露したところで、それが面白いわけがなく、いわば非掲示板的な、伝統と体系に比してどうなのか、という作業が、発見や笑いに対しても、その質を高めるためには、という意味で、必要なかもしれないとおもいます。

筆者は生理的に少女漫画が嫌いではありませんが、耽美な世界にふけることの、実例の後ろ姿をも知ってはいますので、漫画に対しても多少の批評心は持っています。ドリームの世界に来る女の子は表情が濁っている子が多いです。プライドパレードに、一般の人が正直ぎよっとするように、一般論、あまりナルシズムいうものは前に出さないほうが良いものなのかもしれません。

耽美とはローカルであり、また対話を前提とした行為ではないので、それはある意味、他者の視点を無視した行為です。そのようなものを見せられる他者は、自身の存在を積極的に無視された暴力を感じると同時に、正常な対話的な批評心がその「対象」を批評しようと、欲するはずで。

防弾ガラスのカプセルに閉じ困ったまま、賞賛だけを求めるといふ、しばしばみられるオンラインの子供の態度は、

- ・いわばあまえているだけにすぎませんし、
- ・またオンラインとはいえ、世間の厳しさ恐ろしさを知らなすぎます。

社会から見れば、耽美や独善は、からかわれなければならないのであまり前面に出すべきではないでしょうし、またそのようなことを想定して、仕事や身体など、品質を向上する努力を怠ってはならない、のでしょうね、たぶん。

・・・筆者は、そういう世界も嫌いではないがゆえに、あえて愛のむちとして、「パイ結合」といったわけでは、ありません、もちろん。

あまりにもその表現が、ツボだったからです。
・・・あまりにも下品ですが。

怖いので剃刀は送らないでください・・・
(笑)。

=====

最後になりましたが、オンライン上の無償の情報にたいして平伏して多大な感謝をします。

プログラム作成のヒントとしての情報も、それなしではツールを完成させることができなかつた、という意味でまさに同じ種類の感謝に帰するものです。

=====

ファイルの終わり。

=====