尿素 (urea)

炭酸のジアミドに相当する化合物。ユリア、ウレア、カルバミド carbamide ともいう。動物の尿中に存在するのでこの名がある。無色無臭の柱状結晶。1824 年ドイツのウェーラーによりシアン酸アンモニウムから合成されたのが最初である。

そのほかカルシウムシアナミドの加水分解(石灰窒素加水分解法)、アンモニアと 二酸化炭素との反応(直接合成法)などの合成法があるが、現在は後者が工業的方法 の主流となっている(中間体のカルバミン酸アンモニウムの生成を否定する説もあ る)。

水、エタノール(エチルアルコール)には可溶、エーテルには不溶。 $150 \sim 170 ^{\circ}$ でビウレット $H_2NCONHCONH_2$ を生成。またアルカリ性で硫酸銅を加えると紫色を呈する。

尿素は1773年にフランスの化学者ルエル Hilaire Marin Rouelle (1718 — 99) により尿中から分離された。前述のウェーラーの合成は、無機物から有機物を合成できることを示し、有機物は生物のみが合成できるとした生気論を実験により否定した点で有名である。多くの直鎖炭化水素やその誘導体と包接化合物をつくる。肥料、ユリア(尿素)樹脂の原料としておもに利用されている。そのほか、利尿剤や催眠剤の原料(バルビツール酸誘導体)、石油中のn-アルカンの抽出、ヒドラジンやメラミンの合成原料としても用いられる。

【生体中の尿素】

動物界にかなり広く存在し、脊椎(せきつい)動物の血液や体液をはじめ、哺乳(ほにゆう)類の尿中などに多いが、線虫類や甲殻類、あるいは軟体動物にもみられ、キノコやカビなどの菌類中にもわずかに存在する。サメやエイなどの軟骨魚類の筋肉中には多量の尿素が含まれる。ヒトその他の哺乳類や両生類の成体、軟骨魚類においては、尿素はタンパク質の最終分解物中の大部分を占める。ウレアーゼの作用を受け、二酸化炭素とアンモニアを生成する。

生体中ではタンパク質がアミノ酸に分解され、さらにアンモニアを経て肝臓に存在するオルニチン回路において生成される。こうして生じた尿素は、もはや利用されることなく尿中に排出される。ヒトでは1日に25~35

グラムである。尿の窒素成分の $80 \sim 90$ %、固形成分の約 2 分の 1 を占める。尿素を排出する動物では、この回路に必要な酵素が全部そろっているが、このうち一つでも欠くものは尿酸(鳥類)あるいはアンモニア(硬骨魚

類)を排出する。尿素は腎臓(じんぞう)を通じて尿中に排出されるが、腎疾患あるいは尿路閉塞(へいそく)により血中濃度が高くなる。したがっ

て、血中および尿中の尿素値の変動は、代表的な臨床化学検査項目の一つである。な お、尿素はタンパク質や核酸の変性剤としても用いられてい る。

【肥料】

尿素は市販の窒素肥料中もっとも高成分なので、輸送費、包装費など経費がかからないことと、大規模な工場生産に適することから、肥料としての消費量が大幅に伸び、硫安と並んで窒素肥料の双璧(そうへき)となっている。尿素は土の中で微生物の作用でアンモニウム塩に変わり、植物に吸収されるようになる。この変化は季節や土の種類で違ってくるが、通常夏季では 2、3 日、冬季では 1、2 週間かかる。このように有効化に多少の期間が必要であるが、肥効は速効性の部類に属する。尿素の欠点としては、土に吸収されにくく雨水で流されやすいことがあげられる。

ビウレット biuret

尿素のカルバモイル (カルバミル) 誘導体またはアロファン酸 H2NCONHCOOH のアミドに相当する化合物。無色の結晶。

水から再結晶したものは 1 分子の水を含むが、加熱すると 110 \mathbb{C} 付近で水を失う。尿素を穏やかに 150 \sim 170 \mathbb{C} 程度に加熱するか、アロファン酸エステルにアンモニアを作用させて合成する。

加熱すると分解してシアヌール酸とアンモニアを生じる。冷水やエーテルには溶けにくいが、熱水やエタノール (エチルアルコール) にはよく溶ける。アルカリに溶かして硫酸銅水溶液を加えると、赤紫色を呈する。これをビウレット反応という。

ビウレット反応 biuret reaction

タンパク質やトリペプチド以上のポリペプチドの呈色反応の一つ。

試料の水溶液に水酸化ナトリウム、水酸化カリウムなどの水溶液を加えてアルカリ性とし、さらに硫酸銅の数%水溶液を少量加えると、青紫~赤紫色を呈する。同じ条件のもとでビウレットが錯体を形成して呈色することから、この名がある。タンパク質の呈色の原因も類似の構造の錯体による。

2個の - CO - NH - という原子団が 1 個の窒素または炭素原子を挟んで結合している 化合物に呈色が認められる。したがってこの構造をもたないアミノ酸やジペプチドは 呈色しない。

尿素アダクト[urea adduct]

包接化合物の典型的な一例。

炭化水素と尿素の飽和水溶液または飽和メタノール溶液をかきまぜると得られる尿素 の結晶構造の中に直鎖状炭化水素だけを取りこんだ結晶。

尿素は水素結合 N H \cdots O をして結晶軸 c 軸方向にらせん構造を取って配列し、6 角柱 状トンネルを結晶構造内にもっている。このトンネルの中に、ちょうど大きさの合致 する直鎖状炭化水素が取りこまれる。

ヘプタン(炭素数 7)以下のものや、あまり大きな直鎖状のものは取りこまれないので 尿素アダクトはできない。側鎖をもつ炭化水素は尿素アダクトをつくらない。

包接化合物[inclusion compound, enclosure compound, clathrate compound]

クラスレート化合物(ギリシア語 cleithron`かんぬき'に由来する)ともいう。

2種の分子が適当な条件下で組み合わさって結晶ができるとき、一方の分子がトンネル形、層状または網状構造をつくり(包接格子という)、その隙間に他の分子が入りこんだ構造の化合物。

包接格子をつくる分子(ホスト)と、それに包接される分子(ゲスト)との間には強い分子間力は作用せず、空洞の大きさと中に入る分子の大きさが適合するかどうかが生成の重要な条件となる。したがって分子比は厳密に一定の値を示さない(不定比な)こともある。パウエル(Powell,H.M.)らによってヒドロキノンとメタノールとの付加化合物の結晶構造が明らかにされたのが、包接化合物の最初の発見であった(1945)。

この結晶はヒドロキノン分子が水素結合によってかご形構造をつくり、その中にメタ ノール分子が包接されている。古くから知られているガス水和物、デオキシコール酸 と脂肪酸からできるコレイン酸なども包接化合物である。

トンネル形のものとしてはヨウ素デンプン、尿素アダクトなどが知られている。

以上の化合物は包接される分子が出ていくと包接格子はこわれてしまうが、包接格子 だけでも安定に存在できるものがある。

アルミノケイ酸塩のうち立体網状構造をもつものには沸石族, 方ソーダ石族, 柱石族 の天然および人造鉱物が知られており, その構造中には水その他の分子やイオンが包接される。また, シクロデキストリンの空洞にも, 種々の分子が包接される。