

17. 天然有機化合物と高分子化合物

225. 油脂

油脂と主な高級脂肪酸

油脂の分類

常温の状態で脂肪と脂肪油に分類

常温で固体：脂肪

常温で液体：脂肪油

脂肪油の分類

乾性油

不飽和結合 (C=C 結合) の多い脂肪油

C=C 結合が空気中の酸素によって酸化されながら炭素鎖間の重合が進み樹脂化し、表面が乾いた感じになる。このような性質をもつ脂肪油を乾性油という。

不乾性油

不飽和結合 (C=C 結合) の少ない脂肪油

樹脂化が進まないので乾いた感じにならない。このような脂肪油を不乾性油という。

半乾性油

乾性油と不乾性油の中間の性質をもつ脂肪油

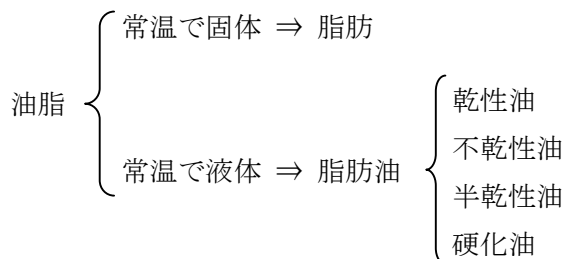
硬化油

脂肪油に水素付加し、不飽和結合 (C=C 結合) を少なくすることにより、人工的に作った脂肪。マーガリンなどは硬化油である。

生体の脂肪酸の C=C はシス型のみ (3-4 ページ参照) であるが、脂肪油に水素付加すると副生成物として、

トランス型の C=C をもつ脂肪酸 (トランス脂肪酸) が生成する。

トランス脂肪酸は動脈硬化、心臓病、ガンなどの原因物質である。



分子式を暗記しておかなければならない脂肪酸

C17 高級脂肪酸

ステアリン酸	$C_{17}H_{35}COOH$	炭素間二重結合数 0	飽和脂肪酸 不飽和脂肪酸
オレイン酸	$C_{17}H_{33}COOH$	炭素間二重結合数 1	
リノール酸	$C_{17}H_{31}COOH$	炭素間二重結合数 2	
リノレン酸	$C_{17}H_{29}COOH$	炭素間二重結合数 3	

C15 高級脂肪酸

パルミチン酸	$C_{15}H_{31}COOH$	炭素間二重結合数 0	飽和脂肪酸
--------	--------------------	------------	-------

解説

炭素間二重結合のない脂肪酸を飽和脂肪酸,

炭素間二重結合のある脂肪酸を不飽和脂肪酸という。

上記の不飽和脂肪酸の炭化水素は炭素間二重結合に対しシスに付加しているので、分子全体が折れ曲がった構造をとる。

折れ曲がった分子の集合体は、そうでない分子の集合体よりかさばるのは明らかであり、これは、折れ曲がった分子の集合体のほうが、そうでない分子の集合体より、分子間の距離が大きいことを意味している。

また、分子間の距離が大きくなると分子間力は弱くなるので、融点が低くなる。

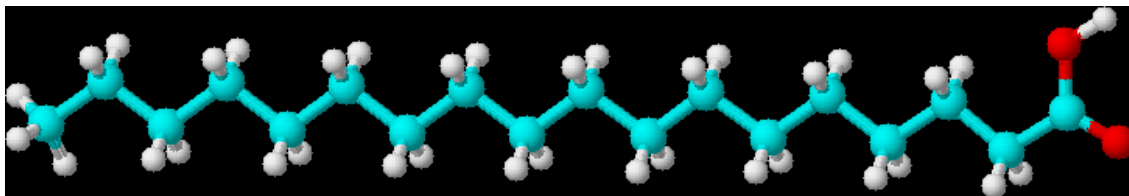
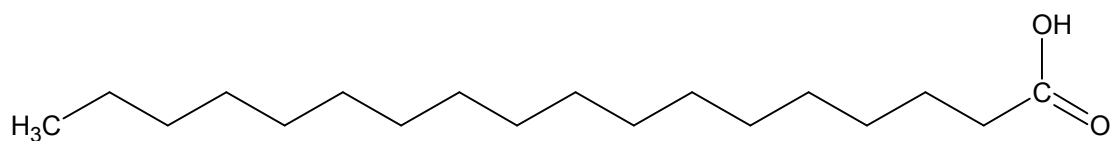
実際、

飽和脂肪酸のステアリン酸、パルミチン酸の融点がそれぞれ $70^{\circ}C$ 、 $60^{\circ}C$ であるのに対し、オレイン酸、リノール酸、 α -リノレン酸の融点はそれぞれ $13^{\circ}C$ 、 $-5^{\circ}C$ 、 $-10^{\circ}C$ である。

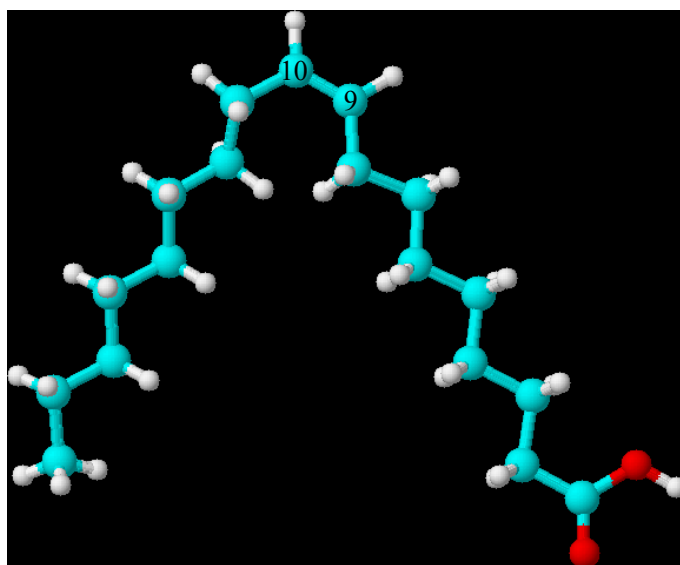
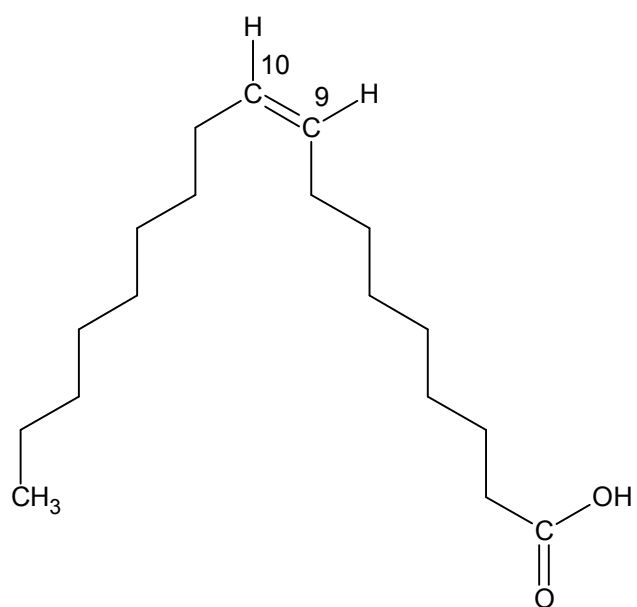
補足

動物は、炭素間二重結合が 2 つ以上の脂肪酸を体内で合成することができないので、リノール酸やリノレン酸は植物から摂取しなければならない。
体に必要だが自ら合成できない脂肪酸を必須脂肪酸という。

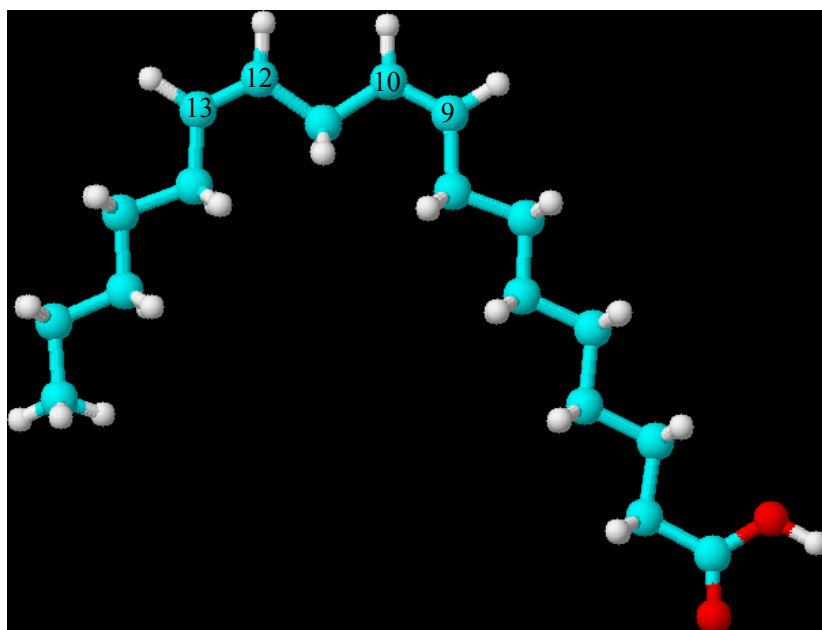
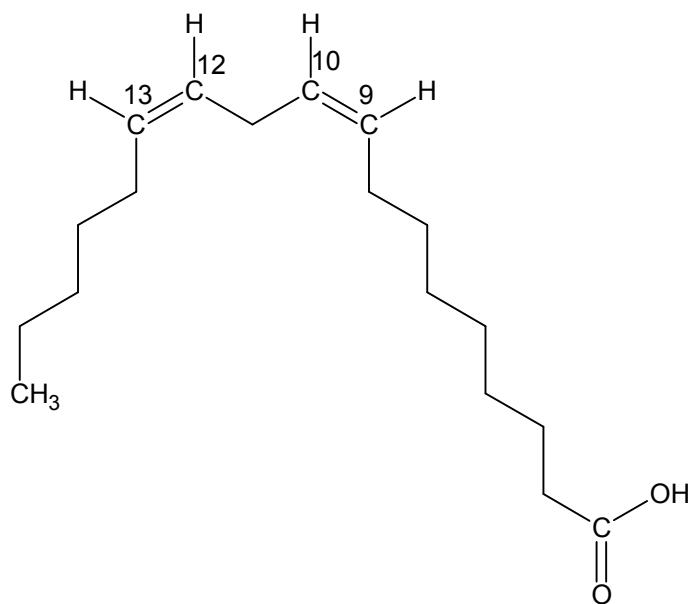
ステアリン酸



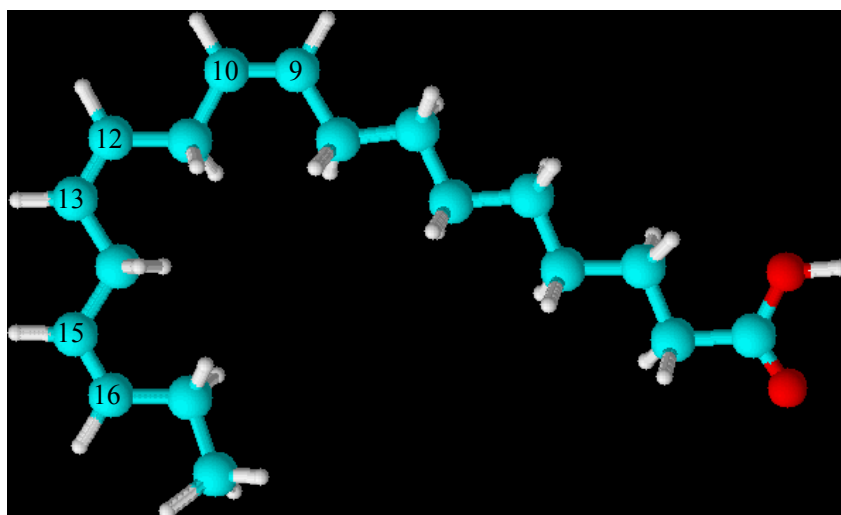
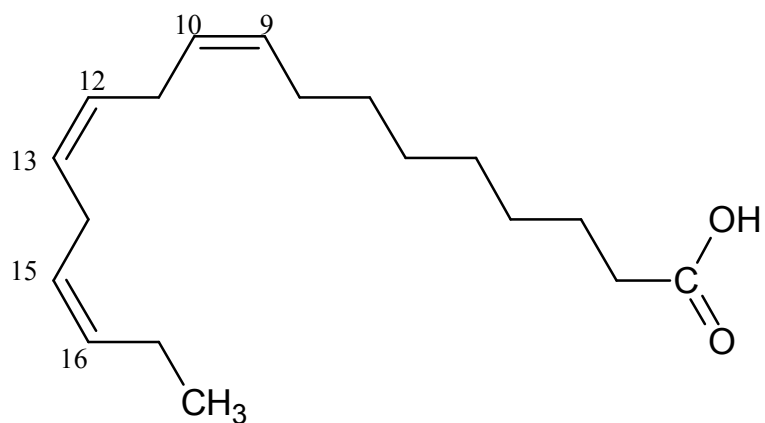
オレイン酸



リノール酸



α -リノレン酸



227. アミノ酸とタンパク質

ア カルボキシル基またはカルボキシ基

ウ 双性イオンまたは両性イオン

ビウレット反応

ビウレット反応陽性の必要条件是、隣り合った2つのペプチド結合が存在することである。
したがって、遊離アミノ酸やジペプチドはビウレット反応陰性である。

反応の原理

塩基性条件下で、ペプチド結合中のNの非共有電子対と Cu^{2+} が配位結合し、
安定な赤紫色の錯体を作ることによる。

溶液を塩基性にする理由

溶液が中性・酸性のとき

ペプチド結合 $-\text{NH}-\text{CO}-$ のNの電子はOの強い電子求引性のためC側に片寄り、
Nは電子不足の状態にある。そのため、金属イオンや H^+ と配位結合をつくりにくい。
このことは、アミド化合物が塩基性物質ではなく中性物質に分類される理由でもある。

溶液が塩基性のとき

ペプチド結合 $-\text{NH}-\text{CO}-$ のNから H^+ が電離しやすくなり、
 $-\text{NH}-\text{CO}-$ と $-\text{N}^- - \text{CO}-$ が平衡状態になる。

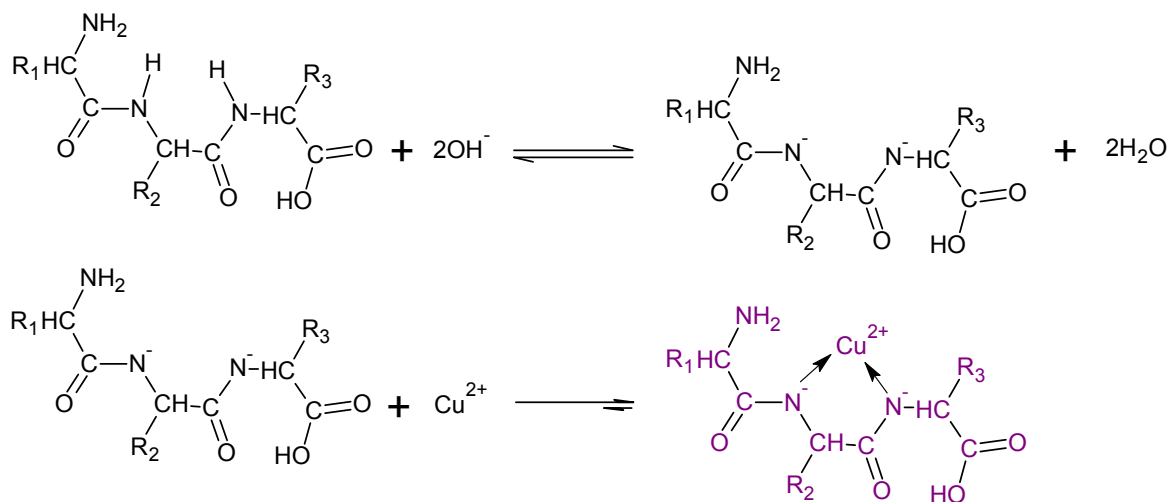
そこに Cu^{2+} が存在すると、 $-\text{N}^- -$ の非共有電子対が Cu^{2+} と配位結合し、
安定な錯体（赤紫色）ができる。

「安定な錯体ができる」は、 $-\text{N}^- - \text{CO}-$ と錯体の平衡が錯体側に大きく片寄り、
 $-\text{N}^- - \text{CO}-$ のほとんどが錯体になり、その濃度が著しく減少することを意味する。
すると、ルシャトリエの原理により、

$-\text{NH}-\text{CO}-$ と $-\text{N}^- - \text{CO}-$ の平衡が $-\text{N}^- - \text{CO}-$ に片寄る。

しかし、生成した $-\text{N}^- - \text{CO}-$ のほとんどが錯体になってしまうので、
結局、 $-\text{NH}-\text{CO}-$ と $-\text{N}^- - \text{CO}-$ の平衡が $-\text{N}^- - \text{CO}-$ に片寄ったまま、
それらの濃度がどんどん減少し、錯体の濃度だけが增加していく。

例：トリペプチドの場合



補足

ビウレット反応の名の由来

尿素 H_2NCONH_2 を加熱したときの生成物 $\text{H}_2\text{NCONHCONH}_2$ をビウレットといい、水酸化ナトリウム溶液中で硫酸銅（II）水溶液を滴下すると、ビウレットが紫色に呈色することから、この名がある。

228. 高分子化合物

(4)

生成する 6,6-ナイロンの質量

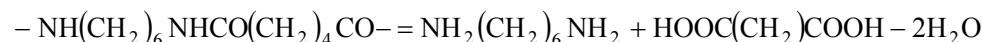
条件より,

ヘキサメチレンジアミン n mol (116 n g) とアジピン酸 n mol (146 n g) が反応し,

6,6-ナイロンが 1 分子生成したとすると,

その 6,6-ナイロンは, n mol の繰り返し単位から構成されている。

繰り返し単位の式量は,



より,

$$116 + 146 - 2 \cdot 18 = 226$$

よって,

繰り返し配列の全質量は, 226 n g である。

生成した 6,6-ナイロンは 1 分子だから,

繰り返し配列の両端に H と OH が 1 個ずつ, つまり H_2O 1 分子相当分が結合するから,その質量 $\frac{18}{6.02 \times 10^{23}}$ g が加わり,

厳密には,

$$226n + \frac{18}{6.02 \times 10^{23}} \text{ g} \quad \dots \textcircled{1}$$

の 6,6-ナイロンが生成する。

使用したヘキサメチレンジアミンとアジピン酸はいずれも 146g で,

アジピン酸の物質質量 (1mol) < ヘキサメチレンジアミンの物質質量 ($\frac{146}{116}$ mol) より,

ヘキサメチレンジアミン 1mol (116g) とアジピン酸 1mol (146g) が反応し,

6,6-ナイロンが 1 分子生成することになる。

よって, $n=1$ を①に代入し, $226 + \frac{18}{6.02 \times 10^{23}} \approx 226$ g

有効数字 2 桁より,

生成する 6,6-ナイロンの質量 = 2.3×10^2 gまた, 1 分子の質量が 2.3×10^2 g だから,分子量は, $2.3 \times 10^2 \times 6.02 \times 10^{23} \approx 1.4 \times 10^{26}$

生成する水の質量

繰り返し単位が n mol できるとき、 $2n$ mol の水が生成するが、
繰り返し配列の両端に H と OH が 1 個ずつ、つまり H_2O 分子相当分の質量加わるから、

生成した水は $2n - \frac{1}{6.02 \times 10^{23}}$ mol である。

したがって、その質量は、 $36n - \frac{18}{6.02 \times 10^{23}}$ g

$n=1$ より、

$$36 - \frac{18}{6.02 \times 10^{23}} \approx 36 \text{ g}$$

よって、

生成する水の質量 = 36g

(5)

重合度を x とすると、6,6-ナイロン 1mol あたりの繰り返し単位が x mol あるから、
分子量は $226x$

よって、 $226x = 2.1 \times 10^5$

$$x \approx 9.29 \times 10^2$$

$$\therefore 9.3 \times 10^2 \text{ 個}$$

6,6-ナイロン 1mol あたり $2x$ mol の水が生成する。

アミド結合ができるとき生成した水の数 = アミド結合の数より、

$$2x = 9.29 \times 10^2 \times 2 \approx 1.9 \times 10^3 \text{ 個}$$

229. 油脂の構造

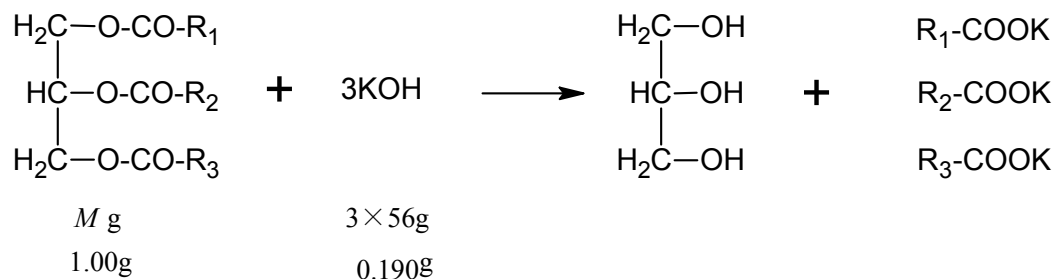
(2)

(i)

油脂 A の平均分子量を M とすると、

1mol の油脂 A (M g) をけん化するのに必要な KOH は 3mol (3×56 g) である。

1.00g の油脂 A をけん化するのに KOH が 190mg, すなわち 0.190g 必要だったから、



より、

$$M : 1.00 = 3 \times 56 : 0.190 \quad \therefore M = \frac{1.00 \times 3 \times 56}{0.190} \approx 884.2$$

よって、油脂 A の平均分子量は、884

補足

比の手際よい処理法

$$\begin{array}{ccc}
 Mg & \begin{array}{c} \text{---} \text{---} \text{---} \\ \text{---} \text{---} \end{array} & 3 \times 56g \\
 1.00g & \begin{array}{c} \text{---} \text{---} \end{array} & 0.190g
 \end{array}$$

たすきがけにより、 $0.190M = 1.00 \times 3 \times 56$

(ii)

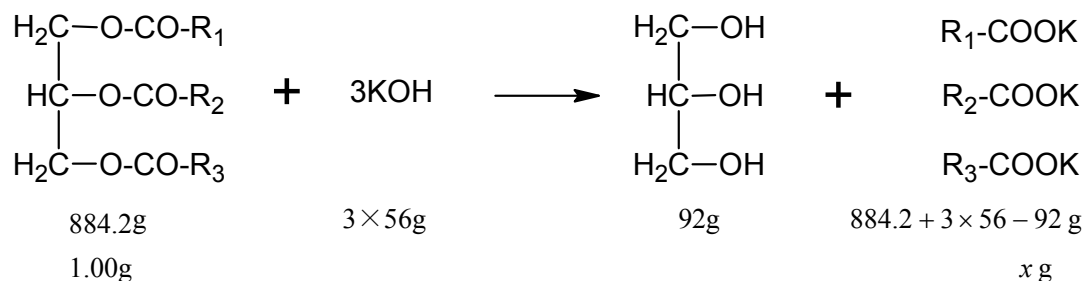
同様に、1mol の油脂 A (884.2g) をけん化すると、

セッケンが $884.2 + 3 \times 56 - 92$ g 生成する。

1.00g の油脂 A から生成するセッケンの質量を x g とすると、

$$884.2x = (884.2 + 3 \times 56 - 92) \times 1.00 \text{ より、} x \approx 1.085$$

よって、1.09g



(3)

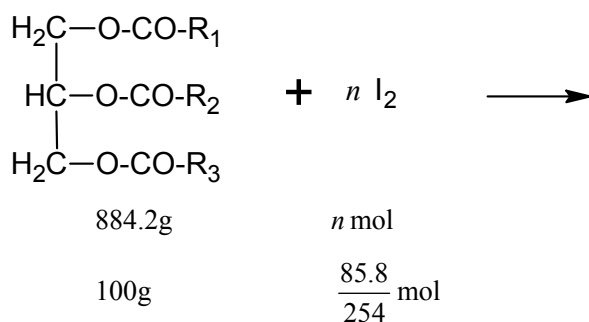
1mol の油脂 A (884.2g) 中に存在する C=C を n mol とすると、
それと付加反応する I_2 も n mol である。

100g の油脂 A と付加反応した I_2 は 85.8g, すなわち $\frac{85.8}{254}$ mol だったから、

$$884.2g \times \frac{85.8}{254} \text{ mol} = 100g \times n \text{ mol} \quad \therefore n \approx 2.9$$

よって、平均 3mol

ゆえに、油脂 1 分子あたり平均 3 個の C=C が存在する。



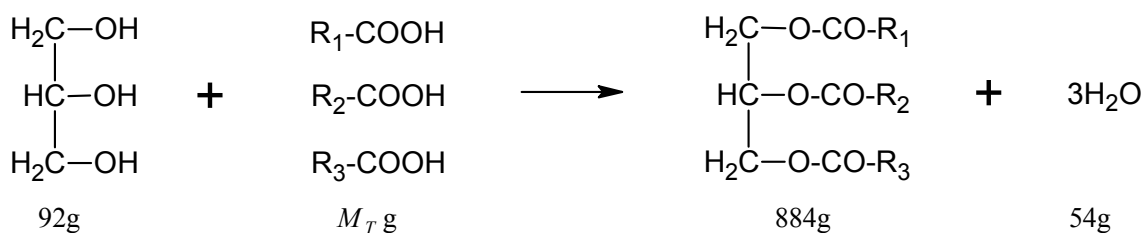
(4)

脂肪酸	分子 量	C=C の 数
パルミチン 酸	256	0
ステアリン 酸	284	0
オレイン酸	282	1
リノール酸	280	2

3つの脂肪酸の分子量の和を M_T とすると、
1mol のグリセリン (92g) と M_T g の脂肪酸が完
全にエステル結合したと仮定すると、

1mol の油脂 A (884g) と 3mol の H_2O (54g) が生成する。

$$92 + M_T = 884 + 54 \text{ より, } M_T = 846$$



脂肪酸 $R_1\text{COOH}, R_2\text{COOH}, R_3\text{COOH}$ それぞれ 1 分子中に存在する $\text{C}=\text{C}$ 結合の数を $a \geq b \geq c$ とすると, (3)より, $a+b+c=3$ だから,

$$(a, b, c) = (2, 1, 0), (1, 1, 1)$$

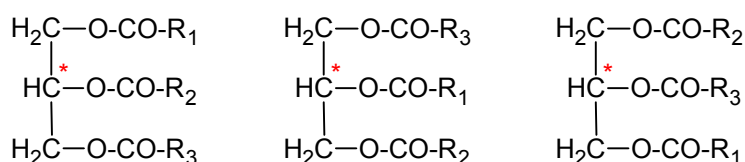
よって,

$$(R_1\text{COOH}, R_2\text{COOH}, R_3\text{COOH}) = (\text{リノール酸}, \text{オレイン酸}, \text{ステアリン酸}), \\ (\text{リノール酸}, \text{オレイン酸}, \text{パルミチン酸}), \\ (\text{オレイン酸}, \text{オレイン酸}, \text{オレイン酸})$$

これらのうち, 脂肪酸の分子量の和が 846 であるのは,

(リノール酸, オレイン酸, パルミチン酸), (オレイン酸, オレイン酸, オレイン酸) である。

$(R_1\text{COOH}, R_2\text{COOH}, R_3\text{COOH}) = (\text{リノール酸}, \text{オレイン酸}, \text{パルミチン酸})$ の場合



赤色星印は不斉炭素原子

より, 光学異性体を考慮すると 6 種類が可能である。

$(R_1\text{COOH}, R_2\text{COOH}, R_3\text{COOH}) = (\text{オレイン酸}, \text{オレイン酸}, \text{オレイン酸})$

光学異性体が存在しないから, 1 種類のみ可能である。

よって, 全部で 7 種類可能である。

補足



230. 糖類の構造・性質

(3)

18.0g のセルロースを硝酸エステル化すると 28.0g のニトロセルロースが得られたことは、セルロースの繰り返し単位が硝酸エステル化され、

その平均式量が $\frac{28.0}{18.0}$ 倍になつたことを意味する。

セルロースの繰り返し単位の式量は、 $C_6H_{10}O_5 = C_6(H_2O)_5 = 12 \times 6 + 18 \times 5 = 162$ だから、

ニトロセルロースの繰り返し単位の平均式量は、 $162 \times \frac{28.0}{18.0} = 252$ である。

よって、増加した式量は、 $252 - 162 = 90$

1 個の OH が ONO_2 になると、式量が $NO_2 - H = 45$ 増加するから、

繰り返し単位あたり平均 2 個の OH が硝酸エステル化されたことになる。

つまり、 $C_6H_{10}O_5 = C_6H_7O_2(OH)_3$ が $C_6H_7O_2(OH)(ONO_2)_2$ になったということ。

よって、硝酸エステル化されなかったのは、 $\frac{1}{3} \times 100\% \approx 33\%$

(4)

式量 162 の繰り返し単位が加水分解され、分子量 180 のグルコースになるから、

デンプン 162g が完全に加水分解され得られたグルコースの質量は、 $162g \times \frac{180}{162} = 180g$

アルコール発酵： $C_6H_{12}O_6 \rightarrow 2CO_2 + 2C_2H_5OH$ より、

1mol のグルコース (180g) が反応すると、2mol のエタノール (92g) が生成する。

$x\%$ のグルコースがアルコール発酵したとすると、

アルコール発酵後の物質の構成は、グルコースが $100 - x\%$ 、エタノールが $x\%$ だから、

全体の質量は、 $180g \times \frac{100 - x\%}{100\%} + 92 \times \frac{x\%}{100\%} = \frac{18000 - 88x}{100} g$

アルコール発酵後の全体の質量 = $180 - 66 = 114g$ より、

$$\frac{18000 - 88x}{100} = 114 \quad \therefore x = 75$$

以上より、

アルコール発酵で 75% のグルコースが消費され、

$92 \times 0.75 = 92 \times \frac{3}{4} = 69g$ のエタノールが生成した。

糖の化学式のいじり方

いじり方 1：糖は炭水化物だからその化学式を炭素 C と水 H₂O で表す。

グルコースなど単糖類の分子式は、一般に C₆H₁₂O₆ である。

縮重合を考えると、この分子式を C₆(H₂O)₆ と変形すると、

単糖類が n 個縮重合したときの分子式が、

$$\begin{aligned} (\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6)_n - (n-1)\text{H}_2\text{O} &= \{\text{C}_6(\text{H}_2\text{O})_6\}_n - n\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \\ &= [\text{C}_6\{(\text{H}_2\text{O})_6 - \text{H}_2\text{O}\}]_n + \text{H}_2\text{O} \\ &= \text{H}[\text{C}_6(\text{H}_2\text{O})_5]_n \text{OH} \end{aligned}$$

と処理でき、わかりやすい。

ちなみに、C₆(H₂O)₆ は炭素と水の化合物を表している。

糖が炭水化物と呼ばれる所以である。

いじり方 2：官能基を明確にした化学式にする。

官能基は、その化合物が化学変化を受ける部位であり、

糖のように 1 分子に官能基がいくつもあるような化合物の反応を考えると、

官能基（化学変化を受ける部位）と化学変化を受けない部位を区別して表したほうが、化学変化がわかりやすくなる。

たとえば、グルコースは、ヒドロキシ基を 5 つもつから、

分子式 C₆H₁₂O₆ を C₆H₇O(OH)₅ で表せる。

グルコースの OH 基がアセチル化 (COCH₃ 化) されると、OH が OCOCH₃ に変化する。

したがって、

グルコースがトリアセチル化された化学式は、

C₆H₇O(OH)₅ を使えば、簡単に、C₆H₇O(OH)₂(OCOCH₃)₃ とできる。

トリニトロセルロースまたはトリアセチルセルロースであれば、

セルロースの化学式 H[C₆H₁₀O₅]_nOH を H[C₆H₇O₂(OH)₃]_nOH と表し、

続いて、OH を ONO₂ または OCOCH₃ に変え、

H[C₆H₇O₂(ONO₂)₃]_nONO₂ または H[C₆H₇O₂(OCOCH₃)₃]_nOCOCH₃ とすればよい。

補足

n が大きく、末端の H と OH の式量が無視できる場合は、

セルロースの化学式 H[C₆H₁₀O₅]_nOH を [C₆H₁₀O₅]_n として扱ってよい。

糖の構造

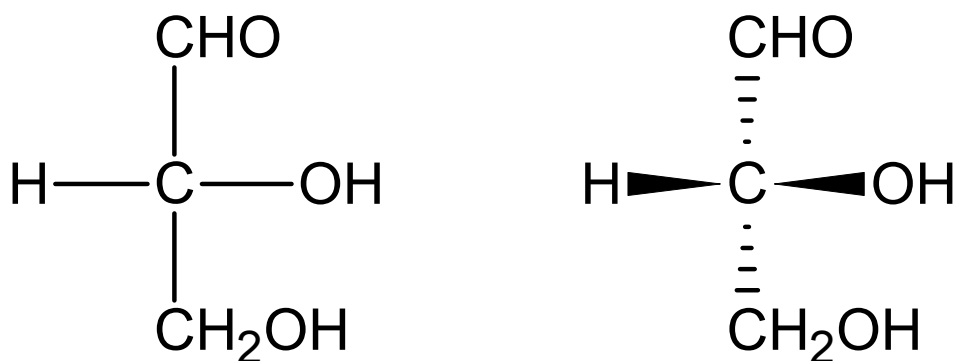
単糖類の鎖状構造と環状構造

1. D と L について

D-グルコースとか L-アラニンの D, L の意味について説明する。

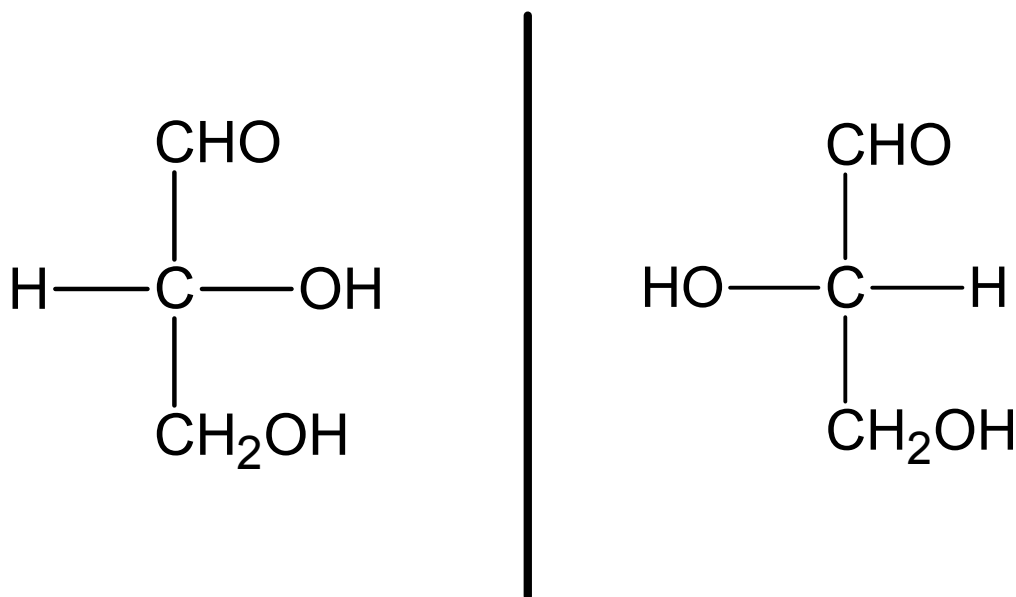
1953 年右旋性（偏光面を右に曲げる）をもつグリセルアルデヒドの立体配置が X 線回折実験により決定され、次の約束手に従い、構造式が示された。

- ・最も酸化された基を上端にする。
- ・上下の原子または原子団は中心原子より紙面奥に位置する。
- ・左右の原子または原子団は中心原子より紙面手前に位置する。



こうして、示されたグリセルアルデヒドの立体配置およびそれと鏡像の関係にある立体配置をそれぞれ D 配置, L 配置と呼ぶことになった。

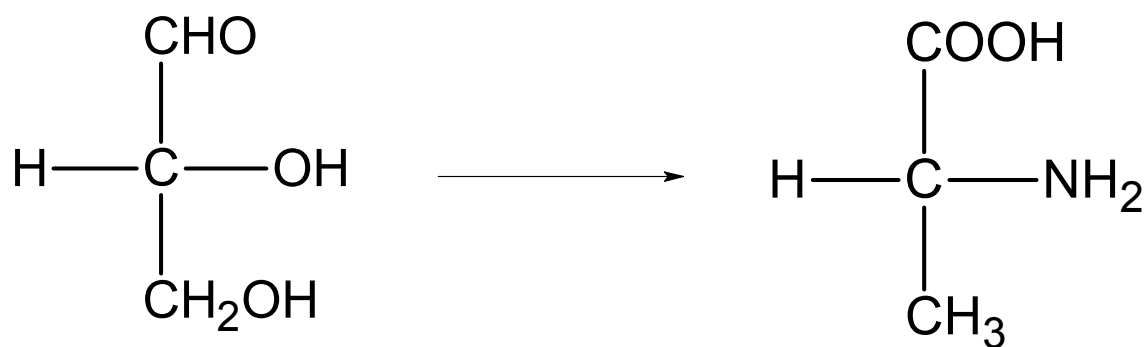
ただし, D 配置の化合物ならば右旋性, L 配置の化合物ならば左旋性というわけではない。



D-(+)-グリセルアルデヒド
D 配置で右旋性 (+)

L-(-)-グリセルアルデヒド
L 配置で左旋性 (-)

実際、アルデヒド基をカルボキシ基に、ヒドロキシ基をアミノ基に置き換えると、D-アラニンの構造式になるが、D-アラニンは左旋性を示す。

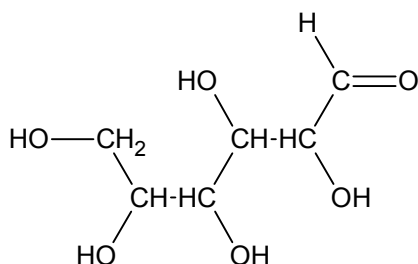


D-(+)-グリセルアルデヒド
D 配置で右旋性 (+)

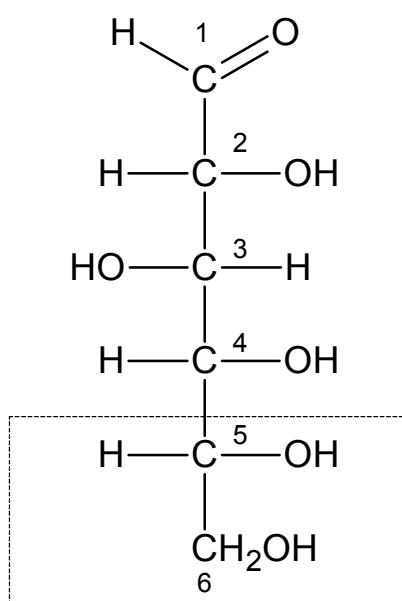
D-(-)-アラニン
D 配置で左旋性 (-)

2. 鎖状構造と環状構造

D-グルコースの鎖状構造



これだと見にくいので、構造式を前述のルールに従って表すと、



D-グルコース

破線で囲まれた部分が D 配置になっているから、D-グルコースである。

また、炭素原子の位置については、

酸化末端、つまり上から順に C-1 位、C-2 位、C-3 位、C-4 位、C-5 位、C-6 位という。

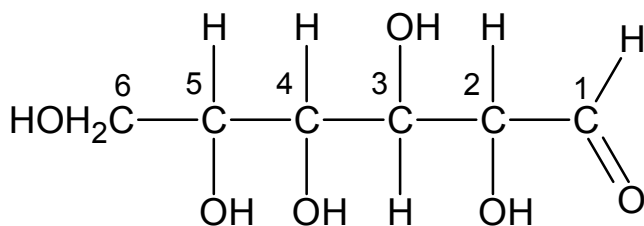
構造式中に記すときは、通常 1,2,3,4,5,6 と番号だけをつける。

炭素原子を縦方向に並べるのが正式であるが、

これだと環状構造との関係がわかりにくいので、

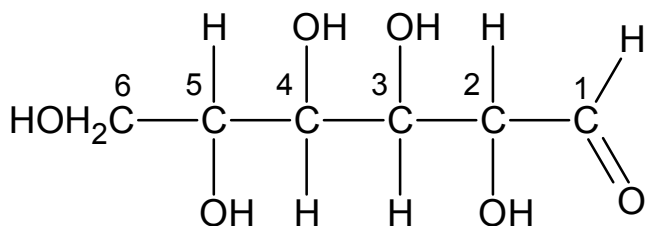
以後、酸化末端を右端にし炭素原子を横方向に並べた構造式で示すことにする。

すると、D-グルコースの構造式は、次のようになる。

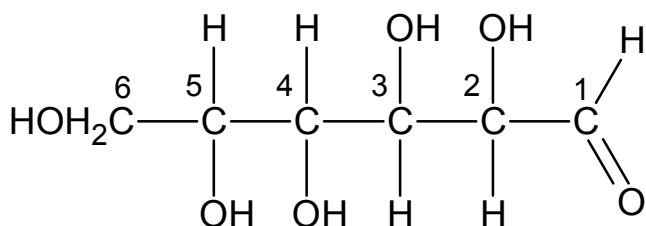


同様に,

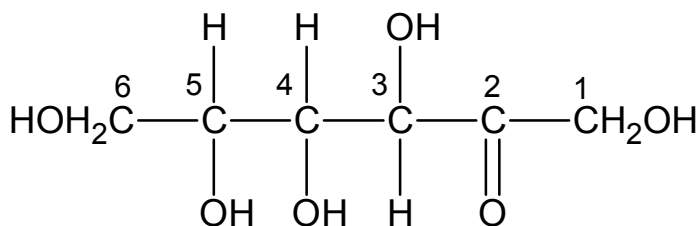
D-ガラクトース



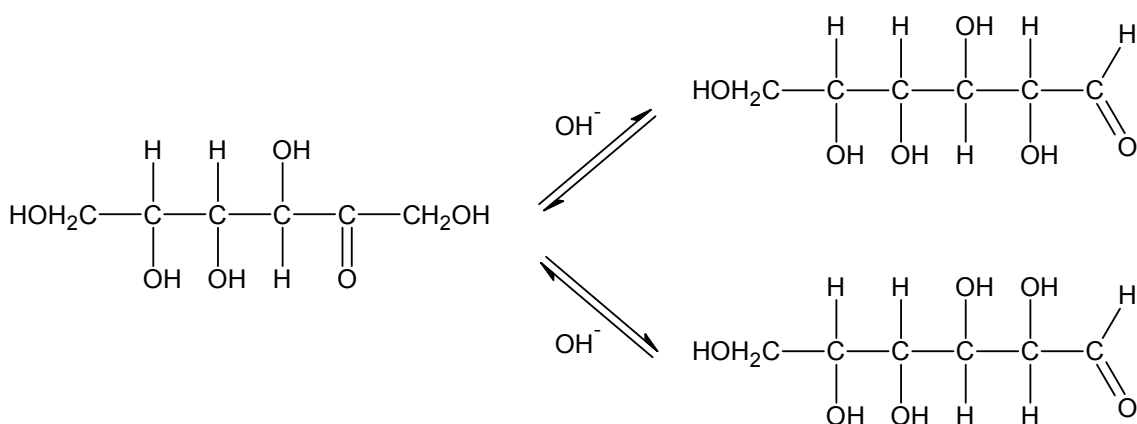
D-マンノース



D-フルクトース



ただし、D-フルクトースは、塩基性条件下では、
D-グルコースまたはD-マンノースに変化できる。



銀鏡反応やフェーリング反応は塩基性条件下で行うので、

ケトン基をもつD-フルクトースも銀鏡反応やフェーリング反応に対し陽性を示す。

そのため、D-フルクトースも還元糖に分類される。

参考

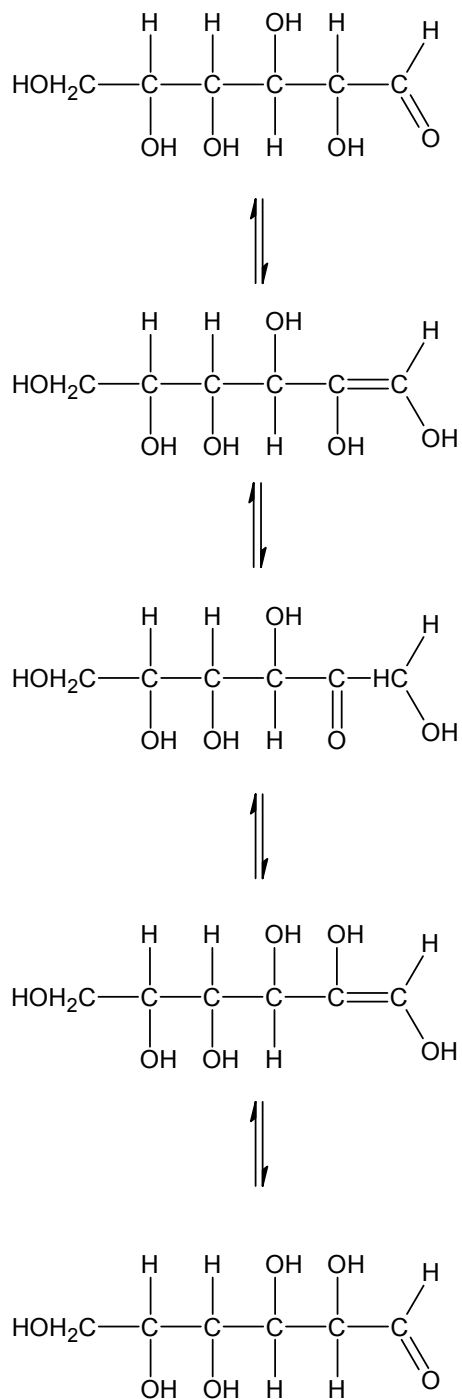
ケトン基の酸素原子の強い電子求引性のため、

C-2 位のヒドロキシ基の H はアルコールのヒドロキシ基に比べ電離しやすくなっている。

液性を塩基性になると、中間構造（エンジオール）を介した

D-グルコース ⇌ D-フルクトース ⇌ D-マンノース

の平衡状態が成立する。



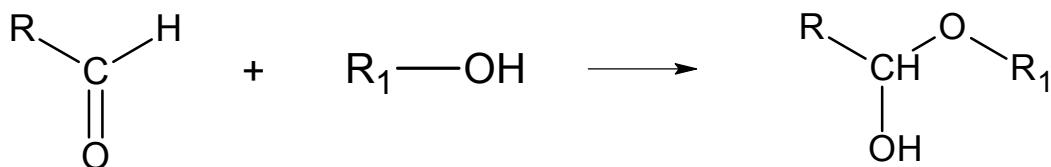
ヘミアセタールとアセタール

鎖状の D-グルコースが分子内でヘミアセタール化すると環状構造になる。

では、ヘミアセタールとアセタールについて説明する。

ヘミアセタールとは、アルデヒドとアルコールが反応した生成物のことである。

アルデヒドとアルコールを酸触媒下で反応させるとヘミアセタールが生成する。



アルデヒド

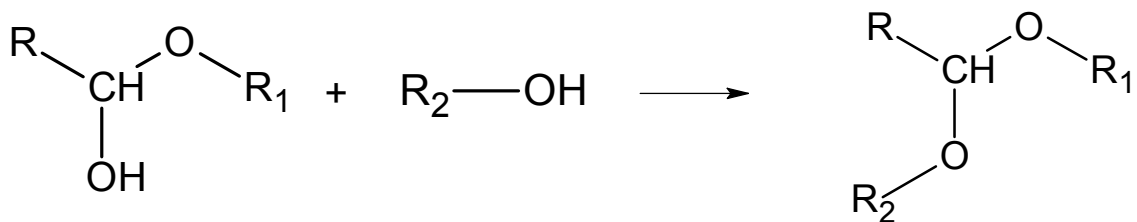
アルコール

ヘミアセタール

糖が環状構造になるとき、

分子内のヒドロキシ基とアルデヒド基でヘミアセタール化が起こる。

ヘミアセタールとアルコールを酸触媒下で反応させるとアセタールが生成する。

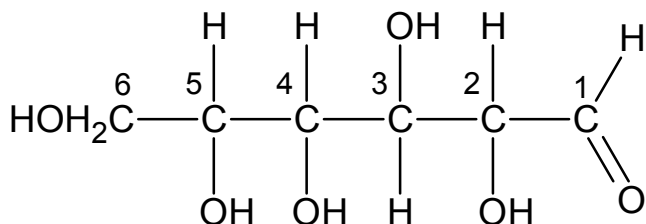


ヘミアセタール

アルコール

アセタール

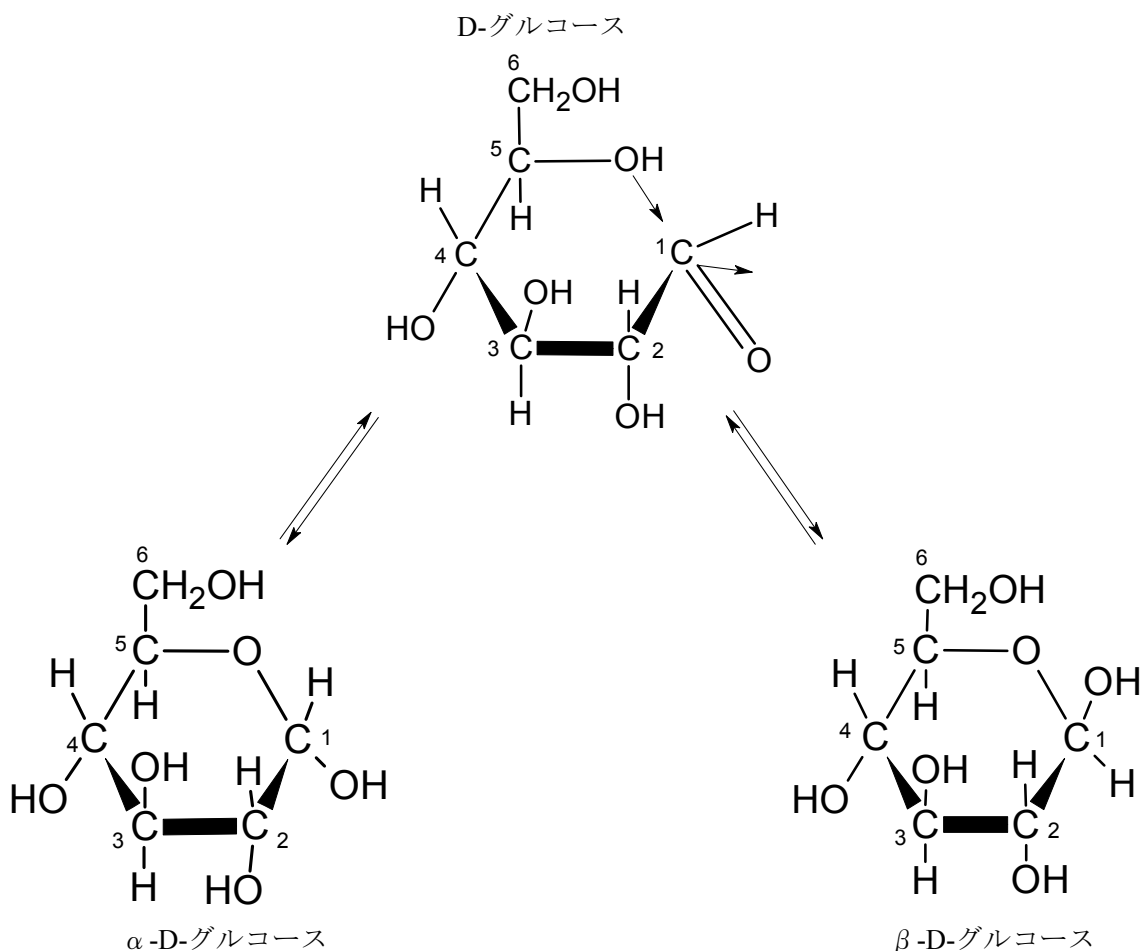
D-グルコースの環状構造と分子内へミアセタール化



環状構造は分子模型を組み立てるとわかるが、
五員環構造と六員環構造は歪が小さいため安定である。

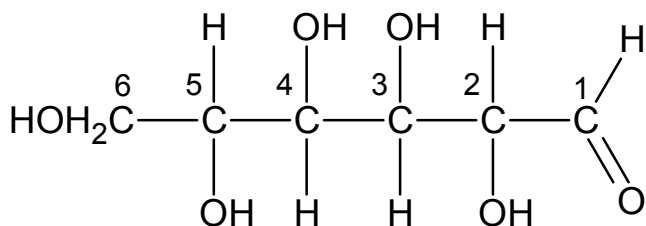
とくに、六員環構造は安定である。

したがって、D-グルコースの分子内へミアセタール化反応は、
C-1 位のアルデヒド基と C-5 位のヒドロキシ基との間で起こる。

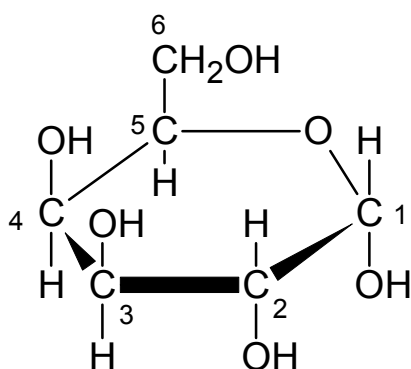


同様に,

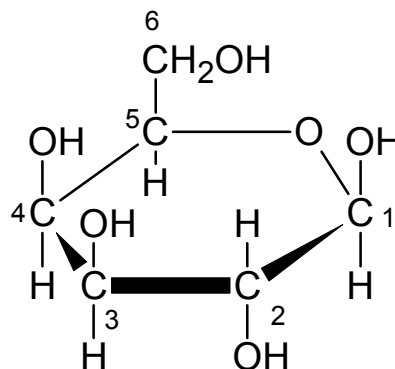
D-ガラクトース



が環状構造をとると,

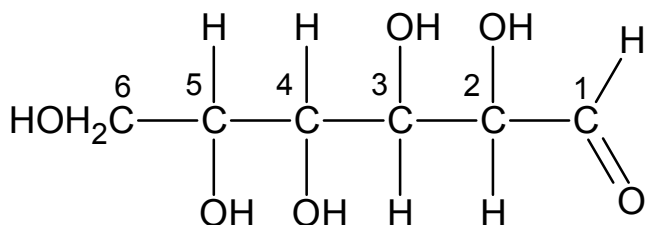


α -D-ガラクトース

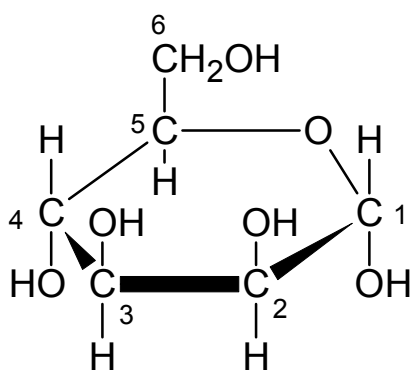


β -D-ガラクトース

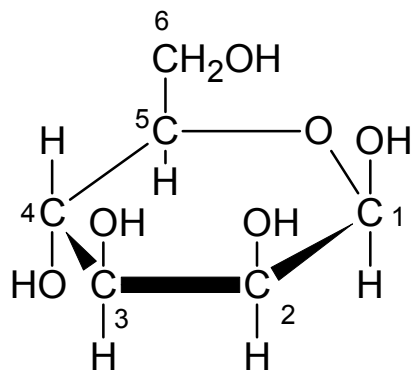
D-マンノース



が環状構造をとると,

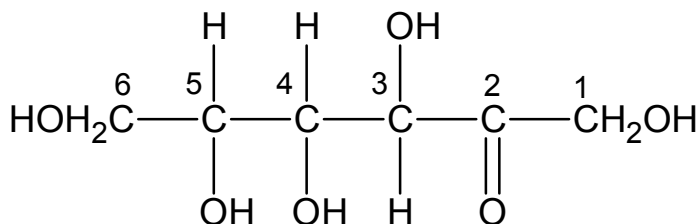


α -D-マンノース



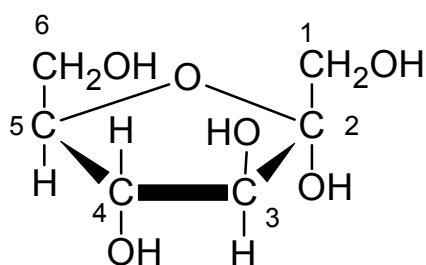
β -D-マンノース

D-フルクトース

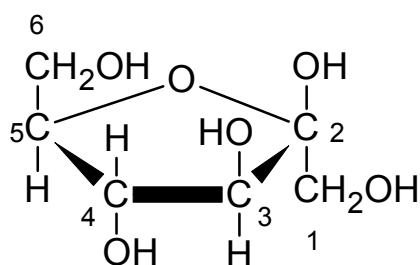


は、五員環構造と六員環構造の2つをとる。

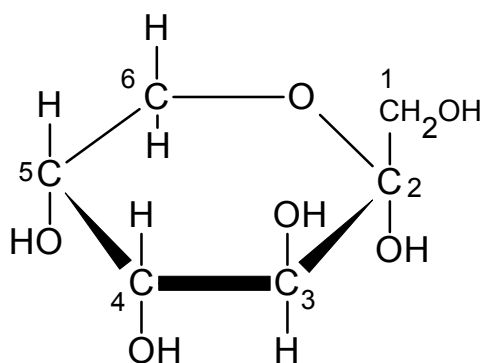
C-2位のケトン基とC-5位のヒドロキシ基がヘミアセタール化反応すると五員環、
C-2位のケトン基とC-6位のヒドロキシ基がヘミアセタール化反応すると六員環になる。



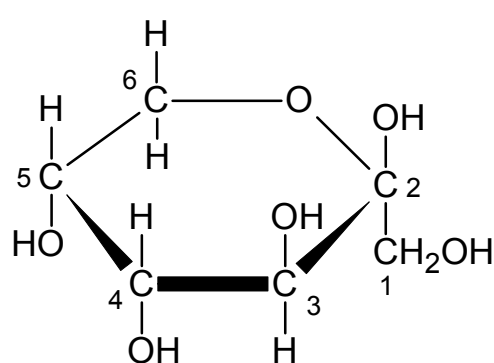
α -D-フルクトフラノース



β -D-フルクトフラノース



α -D-フルクトピラノース



β -D-フルクトピラノース

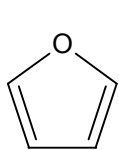
これらの環状構造と鎖状構造を合わせた5種の構造が平衡状態にある。

補足

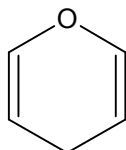
フラノースピラノースについて

フラノース、ピラノースはそれぞれ五員環の単糖類、六員環の単糖類の総称である。

構造がそれぞれフランとピランに類似していることによる。



フラン



ピラン

2 糖類の構造

2個の単糖類のヒドロキシ基が反応し、脱水縮合すると2糖類になる。

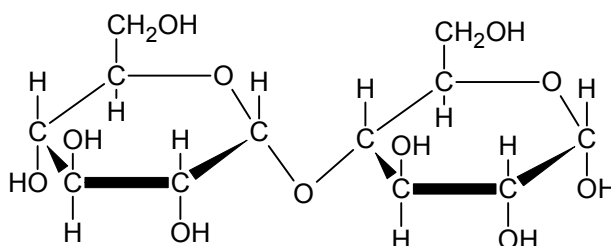
このときできる結合をグリコシド結合という。

マルトース (麦芽糖) : 還元性あり

D-グルコース同士が、

C-1位の α -ヒドロキシ基とC-4位のヒドロキシ基の間でグリコシド結合した2糖類

このグリコシド結合を α -1,4-グリコシド結合という。

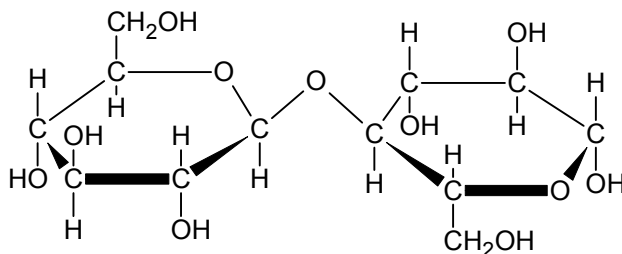


セロビオース : 還元性あり

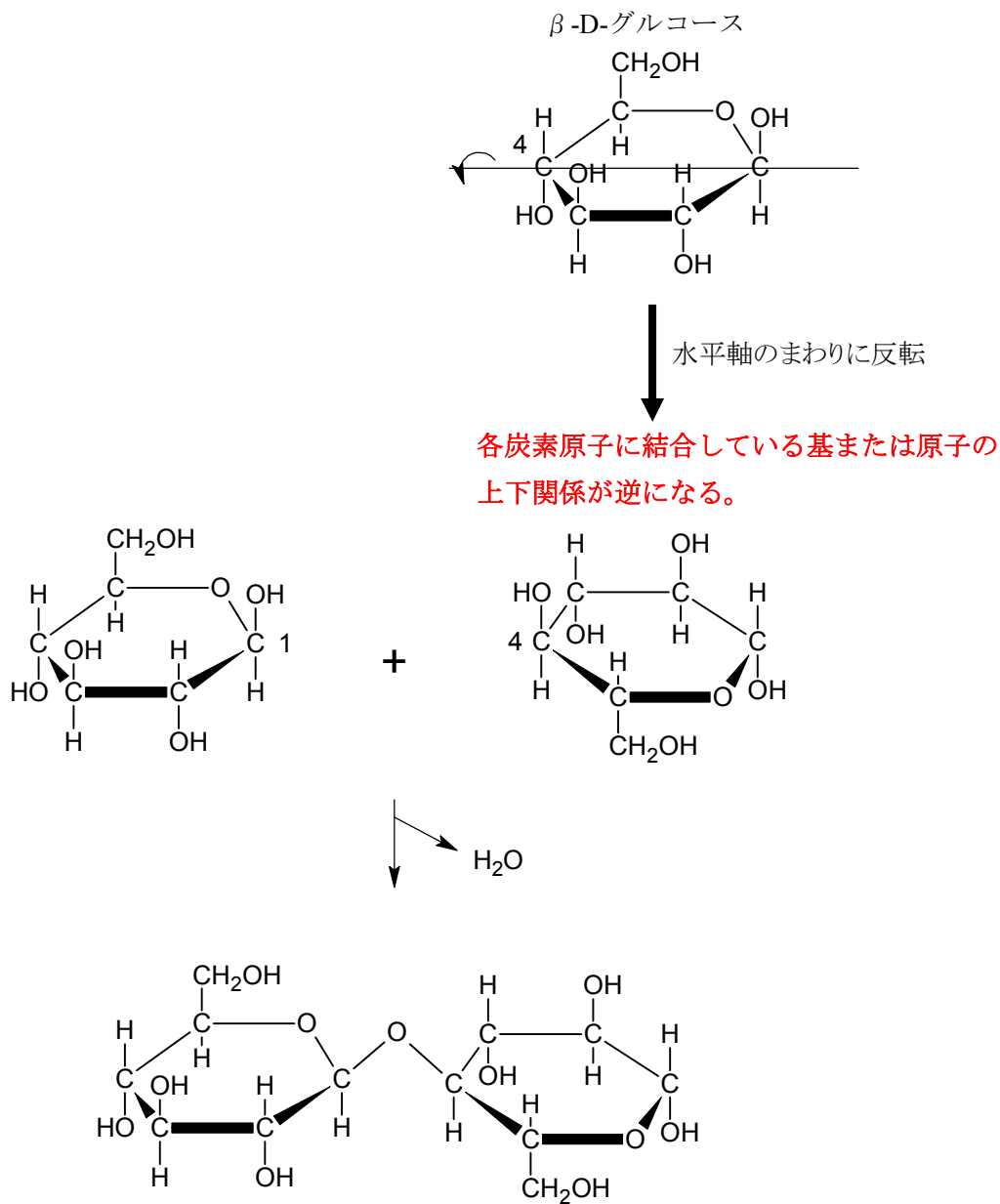
D-グルコース同士が、

C-1位の β -ヒドロキシ基とC-4位のヒドロキシ基の間でグリコシド結合した2糖類

このグリコシド結合を β -1,4-グリコシド結合という。



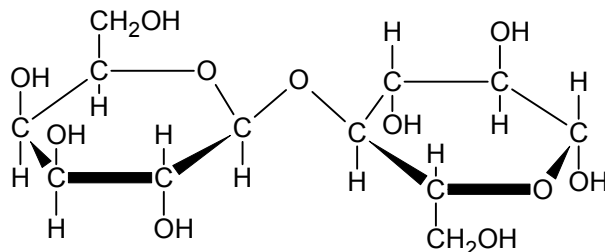
セロビオースの構造式の作り方



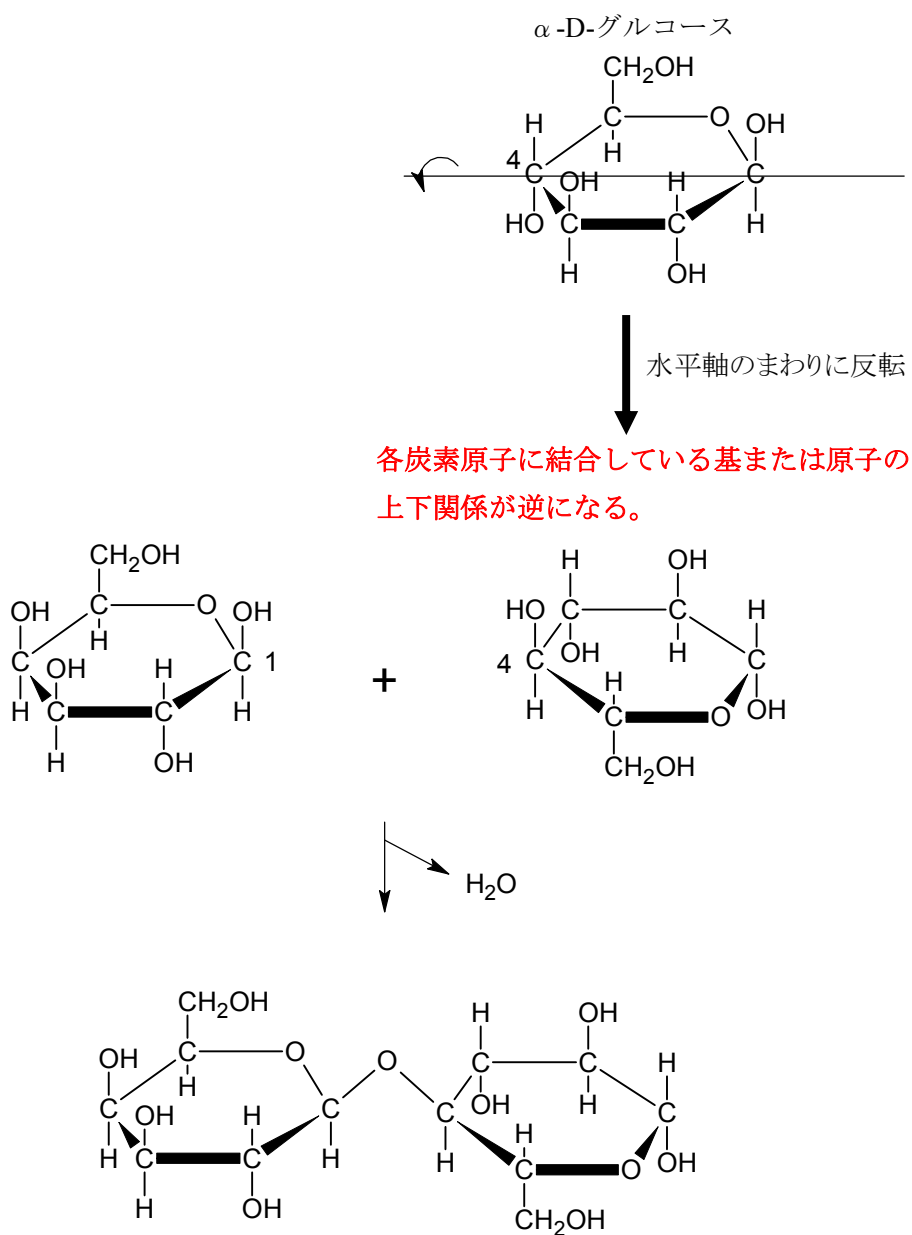
ラクトース (乳糖) : 還元性あり

β -D-ガラクトースの C-1 位と D-グルコースの C-4 位のヒドロキシ基とが

β -1,4-グリコシド結合した 2 糖類

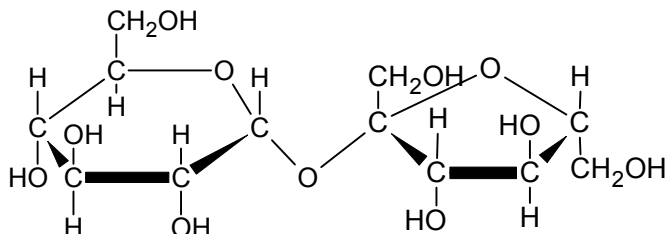


ラクトースの構造式の作り方



スクロース (ショ糖) : 還元性なし

α -D-グルコースの C-1 位 β -D-フルクトフラノースの C-2 位のヒドロキシ基が
グリコシド結合した 2 糖類



スクロースは偏光の振動面を右に回転させる (右旋性)。

スクロースを加水分解すると、フルクトースとグルコースが生じるが、
フルクトースは左旋性でグルコースは右旋性である。

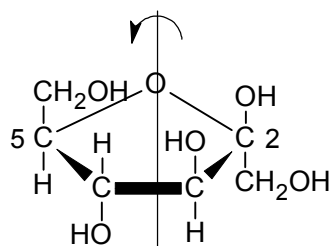
ところが、フルクトースの左旋性の強さがグルコースの右旋性の強さを上回るので、
スクロースの加水分解溶液は左旋性を示す。

つまり、スクロースを加水分解することにより、右旋性から左旋性に変化する。

これを転化といい、スクロースは転化糖に分類される。

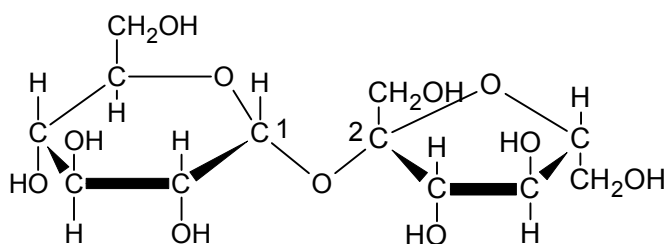
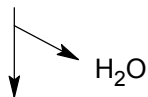
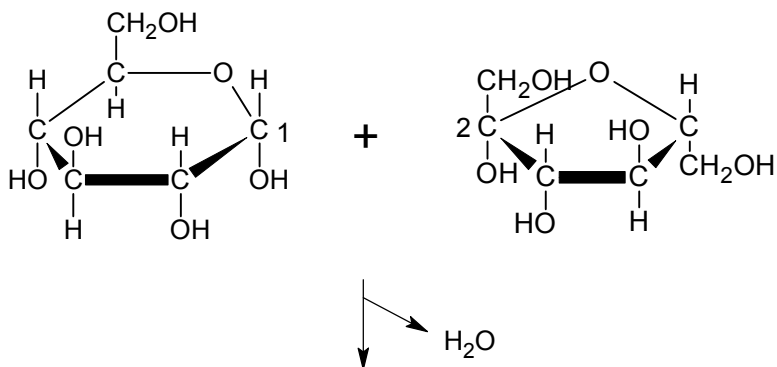
スクロースの構造式の作り方

β -D-フルクトース



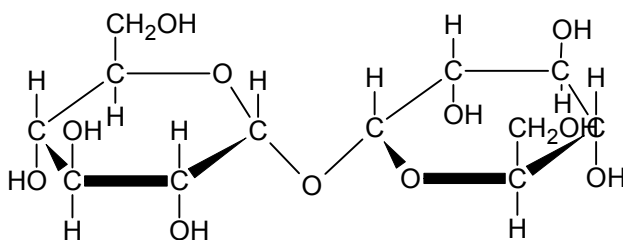
上下軸のまわりに反転

各炭素原子に結合している基または原子の上下関係が逆になる。



トレハロース：還元性なし

α -D-グルコースの C-1 位のヒドロキシ基同士がグリコシド結合した 2 糖類

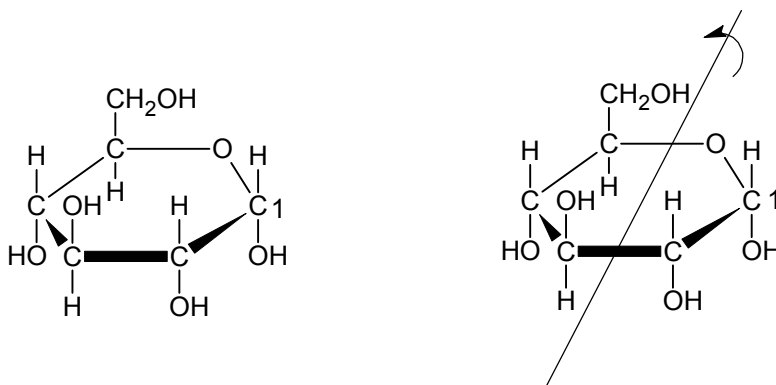


トレハロースの構造式の作り方

C-1 位のヒドロキシ基同士でグリコシド結合を作るために、

まず、右側のグルコースの左右を上下軸のまわりに反転させる。

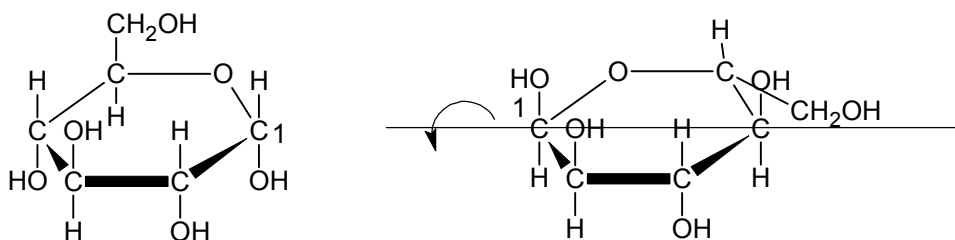
反転により炭素原子に結合している原子または基の上下関係が逆になることに注意する。



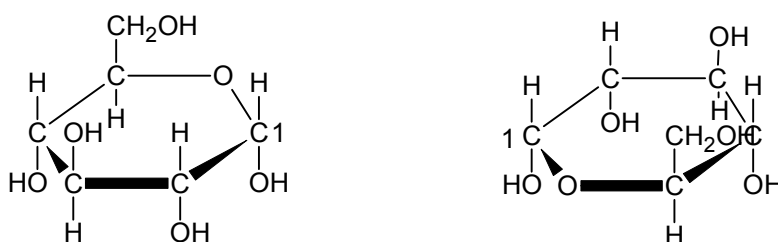
C-1 位の炭素が向き合ったが、ヒドロキシ基が一方は上、他方は下になっているから、

次に、水平軸のまわりに反転させる。

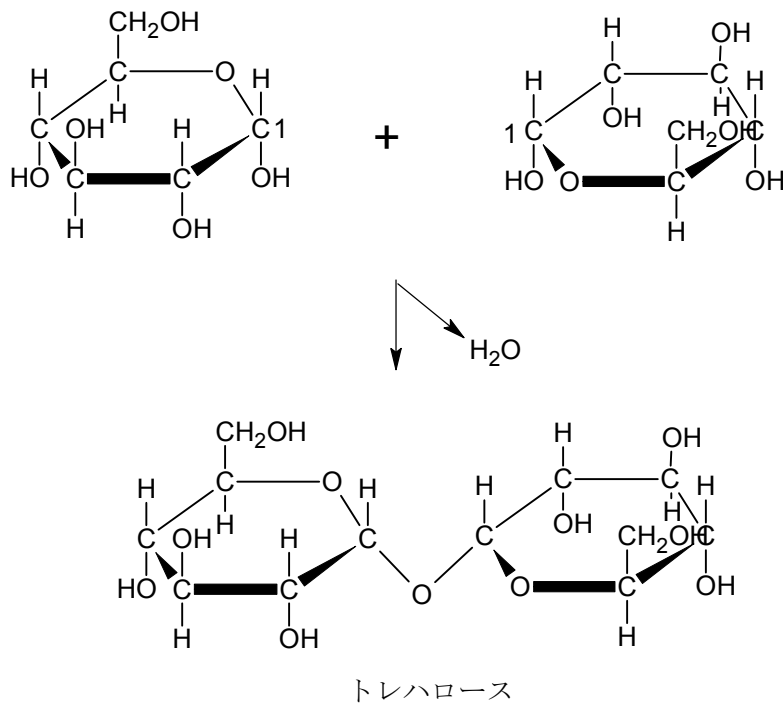
反転により炭素原子に結合している原子または基の上下関係が逆になることに注意する。



すると、左右のグルコースは次のようになる。



この C-1 位のヒドロキシ基同士を脱水縮合させるとトレハロースになる。



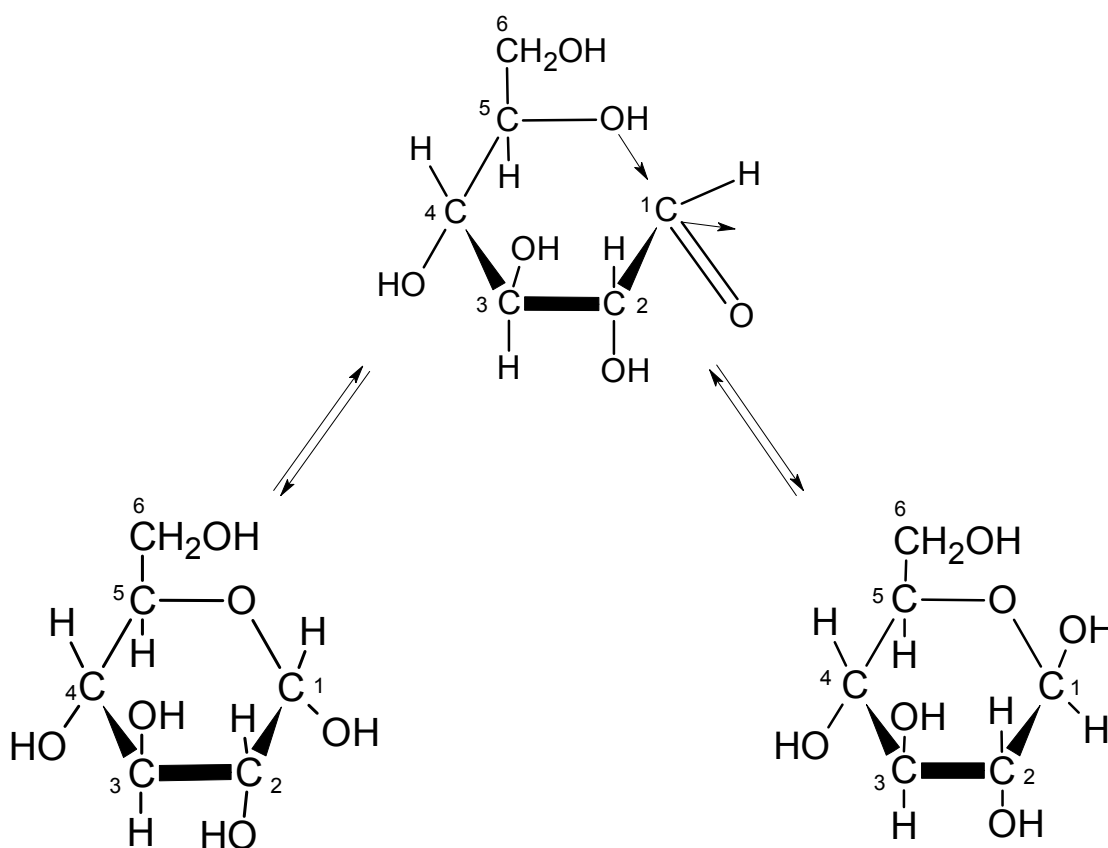
糖類の還元性について

単糖類の場合

D-グルコースは、水溶液中で、下の3つの構造が平衡状態にある。

鎖状構造の D-グルコースは、そのアルデヒド基が銀鏡反応またはフェーリング反応によりカルボキシ基に酸化され、カルボン酸の一種、グルクロン酸に変化するため、ルシャトリエの原理により、これら3つの構造の平衡が鎖状構造の D-グルコースに片寄ったままになり、D-グルコースのグルクロン酸への酸化が進行し続け、やがて、すべての D-グルコースがグルクロン酸に変化する。

この現象は、ガラクトース、マンノース、フルクトースなどアルデヒド基を生成し得る単糖類すべてについてあてはまる。



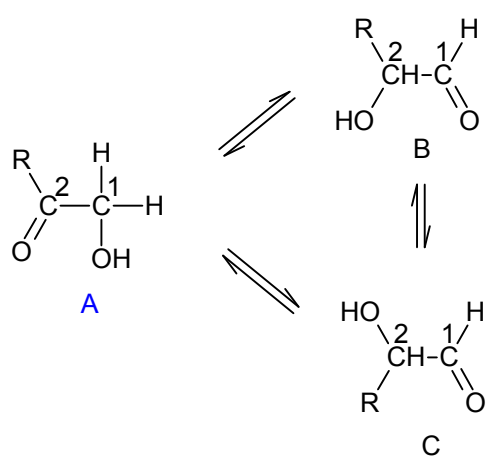
また、フルクトースはアルデヒド基でなくケトン基をもつので、一見すると、還元性がな
いように思えるが、塩基性条件下にすると、水溶液中の H^+ が減少するから、
電離平衡定数を保つべく、OH 基といえども H^+ が電離しやすい状態になる。
特にケトン基の隣の C-1 位の OH 基は、ケトン基の O の電子吸引性のため、
通常の OH 基に比べ H^+ が電離しやすい状態にある。

そのため、塩基性条件下では、ケトンとアルデヒドの平衡が成立している。

したがって、

塩基性条件下にすると、フルクトースとグルコースとマンノースが平衡状態にある。

ゆえに、塩基性条件下のフルクトースは塩基性を示す。



A : フルクトース B : グルコース C : マンノース

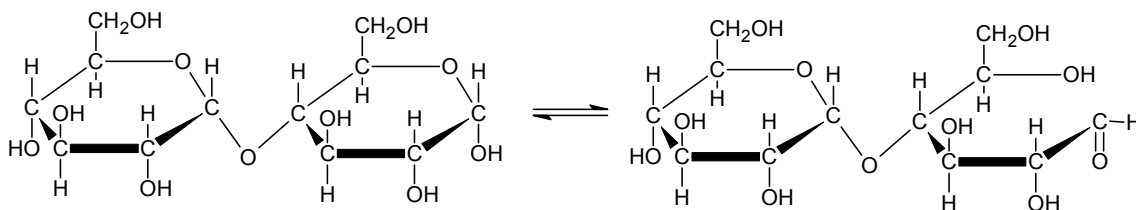
2 糖類の場合

マルトース、セロビオース、ラクトースは、

C-1 位のヒドロキシ基と C-4 位のヒドロキシ基がグリコシド結合しているの

で、アルデヒド基を生成しうる C-1 位のヒドロキシ基が残されている。

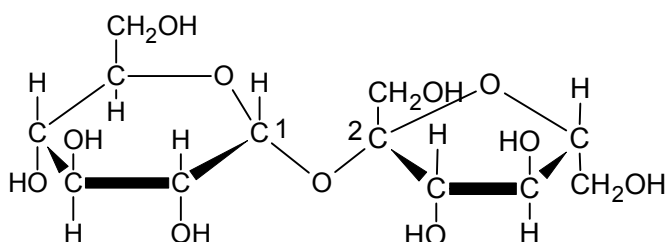
したがって、これらの 2 糖類は還元性を示す。

マルトースの場合

スクロースは、

アルデヒド基を生成しうる炭素原子のヒドロキシ基同士がグリコシド結合しているため

還元性がない。



開裂してアルデヒド基を生成しうるグルコース C-1 位のヒドロキシ基と

フルクトース C-2 位のヒドロキシ基がグリコシド結合しているため、

還元性がない。

多糖類の場合

たとえば、セルロースやデンプンも前述の還元性を示す単糖類や 2 糖類と同じく、

1 分子あたり 1 個のアルデヒド基を生成し得るので理論上では還元性をもつ。

しかし、高分子のため、飽和溶液にしたところでデンプンのモル濃度はたかが知れており、銀鏡反応またはフェーリング反応では、感度の限界を超えているので陽性を示さない。

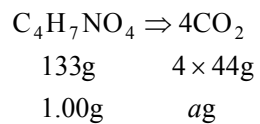
したがって、実験の上では、還元性がないということになる。

231. ペプチドの構成アミノ酸

実験(g)

E はアスパラギン酸 (分子量 133) かグルタミン酸 (分子量 147) である。

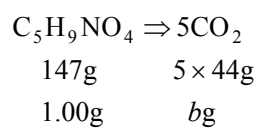
アスパラギン酸の場合



$$133a = 4 \times 44$$

$$\therefore a \approx 1.32$$

グルタミン酸の場合



$$147b = 5 \times 44$$

$$\therefore b \approx 1.50$$

生成した二酸化炭素は 1.32g だから、

E はアスパラギン酸である。

したがって、F はグルタミン酸。

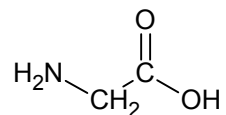
232. アミノ酸とペプチド

(3)

グリシン : Gly、グルタミン酸 : Glu、システイン Cys、フェニルアラニン Phe、
リシン : Lys と表すことにする。

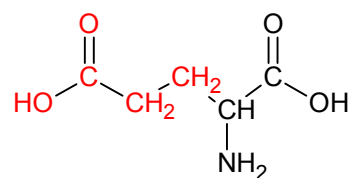
Gly

不斉炭素原子をもたない (光学不活性)



Glu

酸性アミノ酸



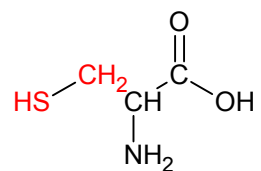
赤色は側鎖

Cys

チオール基 (-SH) 基をもつ

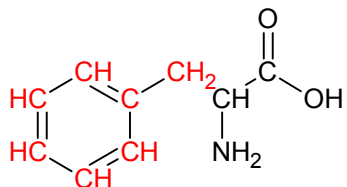
チオール基どうしは酸化されるとジスルフィド結合 (S-S 結合) をつくる。

水酸化ナトリウム水溶液を加えて加熱し、さらに酢酸鉛 (II) 水溶液を加えると、
PbS の黒色沈殿が生じる。



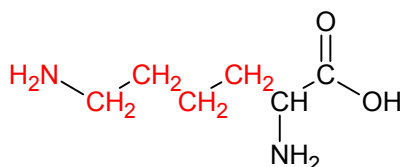
Phe

キサントプロテイン反応で黄色になり、さらにアンモニア水を加えると、橙色になる。



Lys

塩基性アミノ酸

**(B)**

N 末端は Glu, C 末端は Gly

(C)・(D)

ペプチド II はトリペプチド

ペプチド I はジペプチド

である。

また, (B)より, Glu と Gly はそれぞれ異なるペプチドの構成アミノ酸である。

(E)・(F)

Cys はペプチド I の構成アミノ酸である。

(G)

Phe はペプチド II の構成アミノ酸である。

ペプチド II はトリペプチドだから, Lys はペプチド II の構成アミノ酸であり,

(C)より, ペプチド II では C 末端となる。

よって,

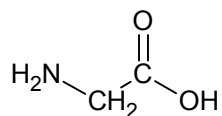
N-Glu-Phe-Lys-Cys-Gly-C

アミノ酸の略号

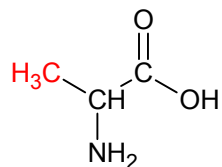
アミノ酸	三文字表記	一文字表記
グリシン	Gly	G
アラニン	Ala	A
セリン	Ser	S
トレオニン	Thr	T
システイン	Cys	C
アスパラギン	Asn	N
グルタミン	Gln	Q
ロイシン	Leu	L
イソロイシン	Ile	I
バリン	Val	V
メチオニン	Met	M
フェニルアラニン	Phe	F
チロシン	Tyr	Y
トリプトファン	Trp	W
プロリン	Pro	P
アスパラギン酸	Asp	D
グルタミン酸	Glu	E
ヒスチジン	His	H
リシン	Lys	K
アルギニン	Arg	R

一文字表記の青色文字は、三文字表記の頭文字と一致しないアミノ酸

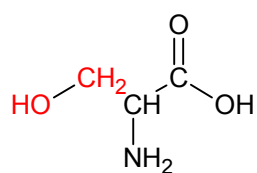
グリシン (Gly, G)



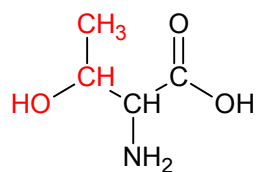
アラニン (Ala, A)



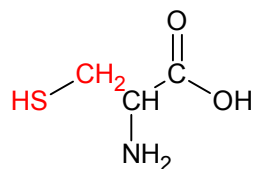
セリン (Ser, S)



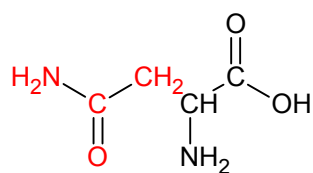
トレオニン (Thr, T)



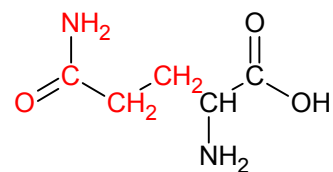
システイン (Cys, C)



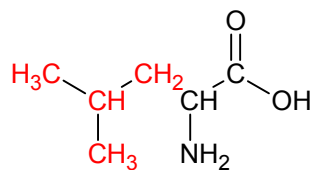
アスパラギン (Asn, N)



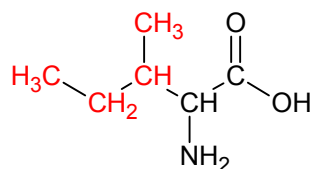
グルタミン (Gln, Q)



ロイシン (Leu, L)



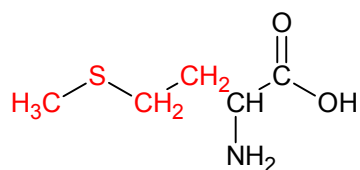
イソロイシン (Ile, I)



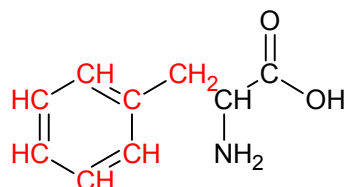
バリン (Val, V)



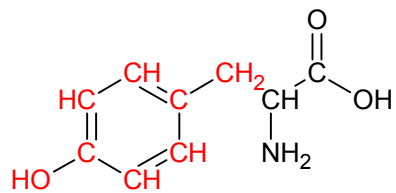
メチオニン (Met, M)



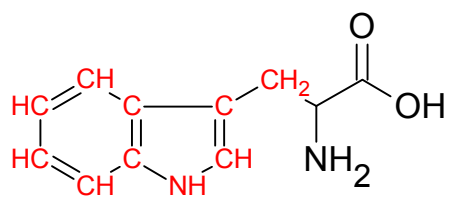
フェニルアラニン (Phe, F)



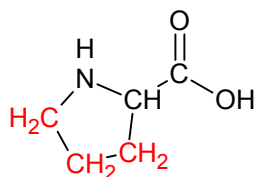
チロシン (Tyr, Y)



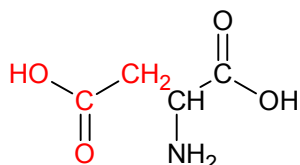
トリプトファン (Trp, W)



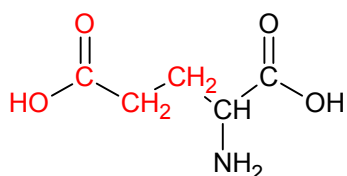
プロリン (Pro, P)



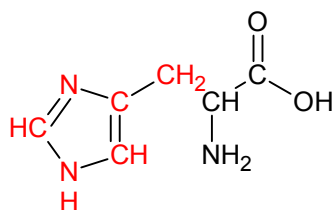
アスパラギン酸 (Asp, D)



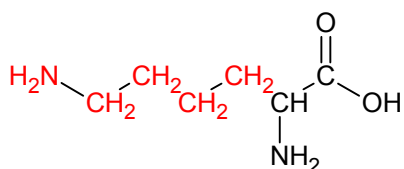
グルタミン酸 (Glu, E)



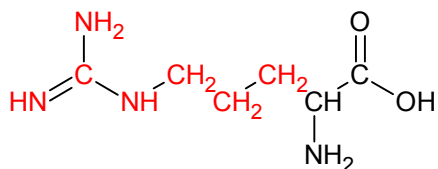
ヒスチジン (His, H)



リシン (Lys, K)



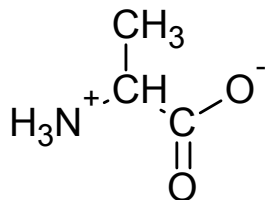
アルギニン (Arg, R)



233. アラニンの電離定数

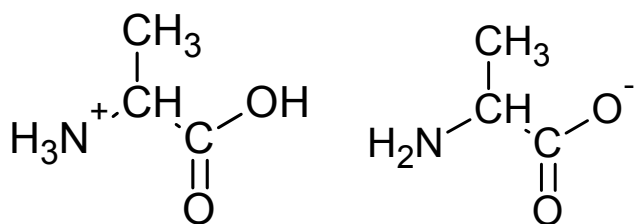
(1)

ほとんどが双性イオン

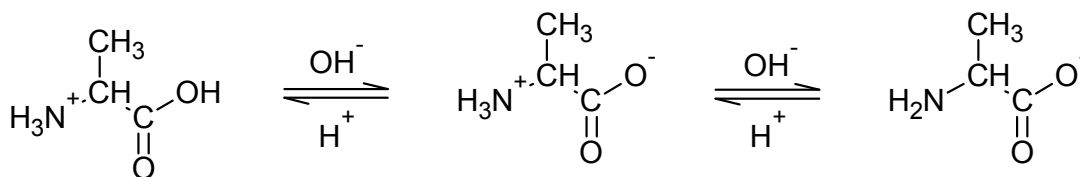


として存在し、

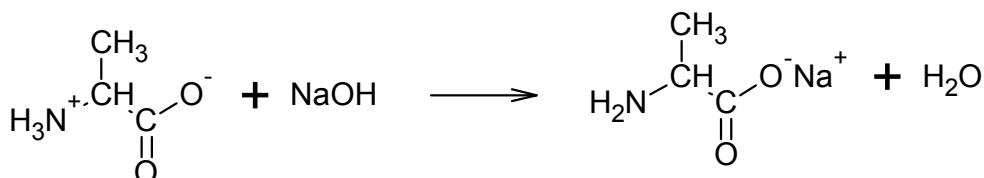
ごく一部は、



として存在する。



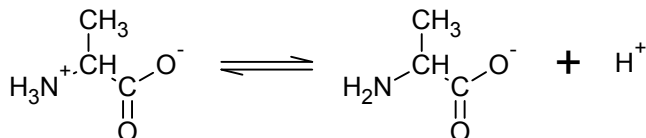
(2)



(3)

(a)

塩基性水溶液中における電離平衡の式



より、

$$K_a = \frac{[\text{NH}_2 - \text{CH}(\text{CH}_3) - \text{COO}^-] \cdot [\text{H}^+]}{[\text{NH}_3^+ - \text{CH}(\text{CH}_3) - \text{COO}^-]}$$

(b)

$$[\text{H}^+] = \frac{[\text{NH}_3^+ - \text{CH}(\text{CH}_3) - \text{COO}^-] \cdot K_a}{[\text{NH}_2 - \text{CH}(\text{CH}_3) - \text{COO}^-]}, \quad \text{pH} = -\log_{10} [\text{H}^+] \text{ より,}$$

$$\text{pH} = -\log_{10} \frac{[\text{NH}_3^+ - \text{CH}(\text{CH}_3) - \text{COO}^-] \cdot K_a}{[\text{NH}_2 - \text{CH}(\text{CH}_3) - \text{COO}^-]}$$

(4)

点 D

0.10mol/L のアラニン水溶液 10ml に

0.10mol/L の水酸化ナトリウム水溶液 5ml を加えたから、

双性イオンのアラニンの半分が中和されている、

$$\text{つまり, } [\text{NH}_3^+ - \text{CH}(\text{CH}_3) - \text{COO}^-] = [\text{NH}_2 - \text{CH}(\text{CH}_3) - \text{COO}^-]$$

$$\text{また, } \text{pH} = 7.9 \text{ より, } [\text{H}^+] = 10^{-9.7}$$

$$\text{よって, } K_a = 10^{-9.7} = 10^{0.3} \cdot 10^{-10} = 1.995 \times 10^{-10} \approx 2.0 \times 10^{-10} \text{ mol/L}$$

(5)

0.10mol/L のアラニン水溶液 10ml に

0.10mol/L の水酸化ナトリウム水溶液 5ml を加えてたから、

双性イオンのアラニンの 60% が中和されている。

$$\text{つまり, } \frac{[\text{NH}_3^+ - \text{CH}(\text{CH}_3) - \text{COO}^-]}{[\text{NH}_2 - \text{CH}(\text{CH}_3) - \text{COO}^-]} = \frac{4}{6} = \frac{2}{3}$$

よって、

$$\begin{aligned} \text{pH} &= -\log_{10} \frac{[\text{NH}_3^+ - \text{CH}(\text{CH}_3) - \text{COO}^-] \cdot K_a}{[\text{NH}_2 - \text{CH}(\text{CH}_3) - \text{COO}^-]} \\ &= -\log_{10} \frac{2 \times 10^{-9.7}}{3} \\ &= -\log_{10} 2 + 9.7 + \log_{10} 3 \\ &= -0.301 + 9.7 + 0.477 \\ &= 9.876 \\ &\approx 9.9 \end{aligned}$$