

## 16. 天然高分子化合物

### 243. アミノ酸とタンパク質

#### 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 $\text{Cu}^{2+}$ 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 $\text{H}^+$ 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 $\text{H}^+$ 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。

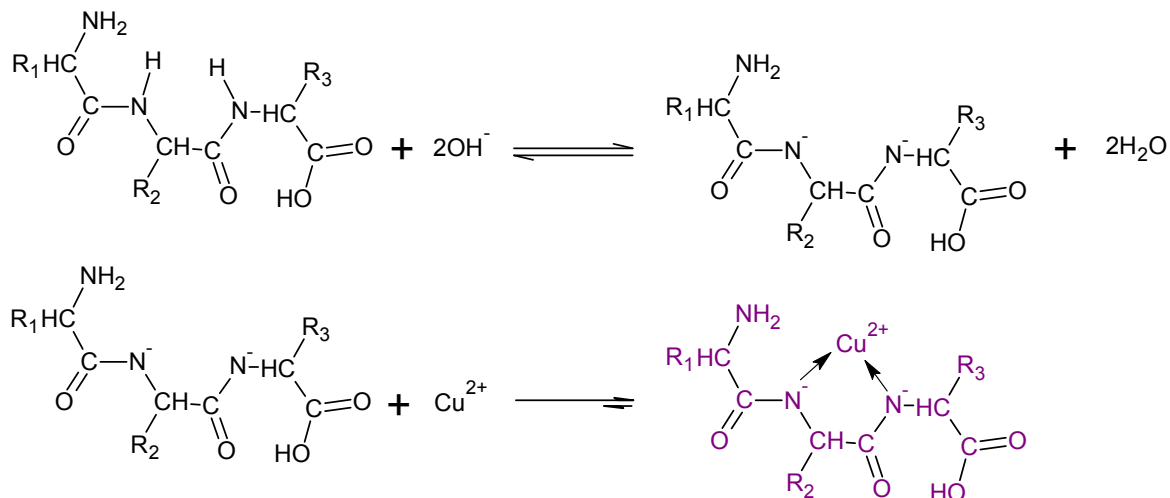
そこに $\text{Cu}^{2+}$ が存在すると、 $-\text{N}^- -$ の非共有電子対が $\text{Cu}^{2+}$ と配位結合し、  
安定な錯体（赤紫色）ができる。

「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

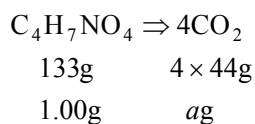
尿素  $\text{H}_2\text{NCONH}_2$  を加熱したときの生成物  $\text{H}_2\text{NCONHCONH}_2$  をビウレットといい、水酸化ナトリウム溶液中で硫酸銅（Ⅱ）水溶液を滴下すると、ビウレットが紫色に呈色することから、この名がある。

## 244. 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。

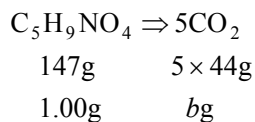
アスパラギン酸の場合



$$133a = 4 \times 44$$

$$\therefore a \approx 1.32$$

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。

## 247. 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  $\frac{28.0}{18.0}$  倍になったことを意味する。

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、 $\frac{1}{3} \times 100\% \approx 33\%$  …… (答)

(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、 …… (答)

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

## 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 H<sub>2</sub>O で表す。

グルコースなど単糖類の分子式は、一般に C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub> である。

縮重合を考えると、この分子式を C<sub>6</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub> 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、C<sub>6</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub> 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 C<sub>6</sub>H<sub>12</sub>O<sub>6</sub> を C<sub>6</sub>H<sub>7</sub>O(OH)<sub>5</sub> で表せる。

グルコースの OH 基がアセチル化 (COCH<sub>3</sub> 化) されると、OH が OCOCH<sub>3</sub> 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、

C<sub>6</sub>H<sub>7</sub>O(OH)<sub>5</sub> を使えば、簡単に、C<sub>6</sub>H<sub>7</sub>O(OH)<sub>2</sub>(OCOCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> 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[C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub>]<sub>n</sub>OH を H[C<sub>6</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>(OH)<sub>3</sub>]<sub>n</sub>OH と表し、

続いて、OH を ONO<sub>2</sub> または OCOCH<sub>3</sub> に変え、

H[C<sub>6</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>(ONO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>]<sub>n</sub>ONO<sub>2</sub> または H[C<sub>6</sub>H<sub>7</sub>O<sub>2</sub>(OCOCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sub>n</sub>OCOCH<sub>3</sub> 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[C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub>]<sub>n</sub>OH を [C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>O<sub>5</sub>]<sub>n</sub> として扱ってよい。

## 糖の構造

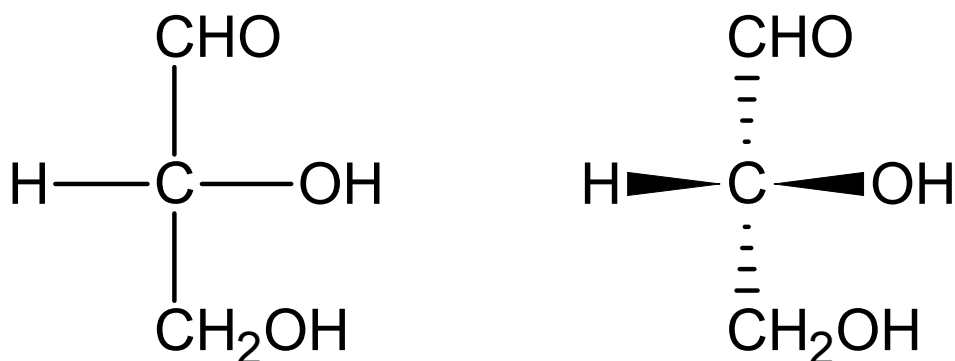
### 単糖類の鎖状構造と環状構造

#### 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。

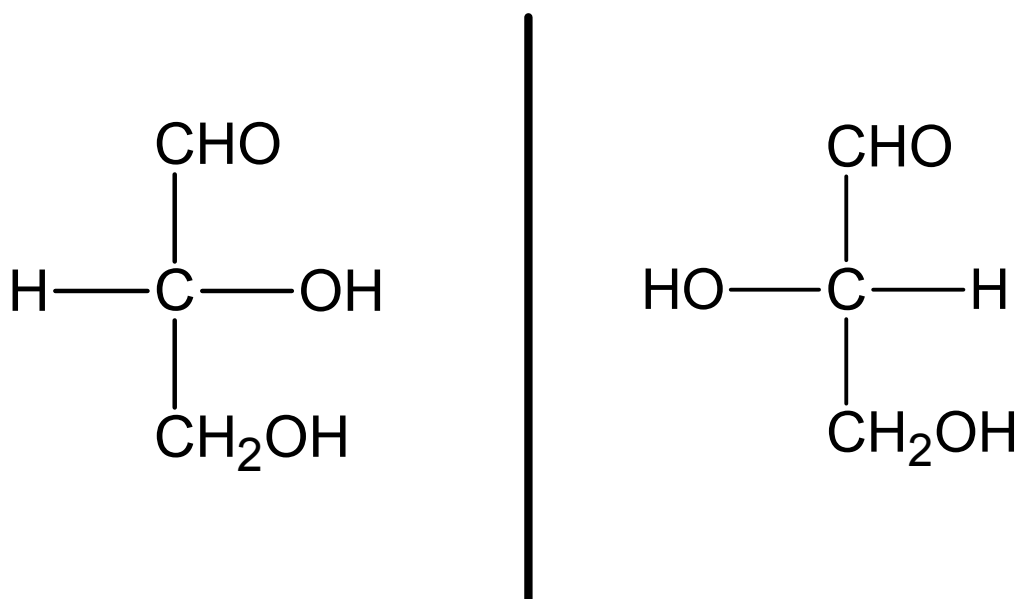
1953年右旋性（偏光面を右に曲げる）をもつグリセルアルデヒドの立体配置がX線回折実験により決定され、次の約束に従い、構造式が示された。

- ・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。

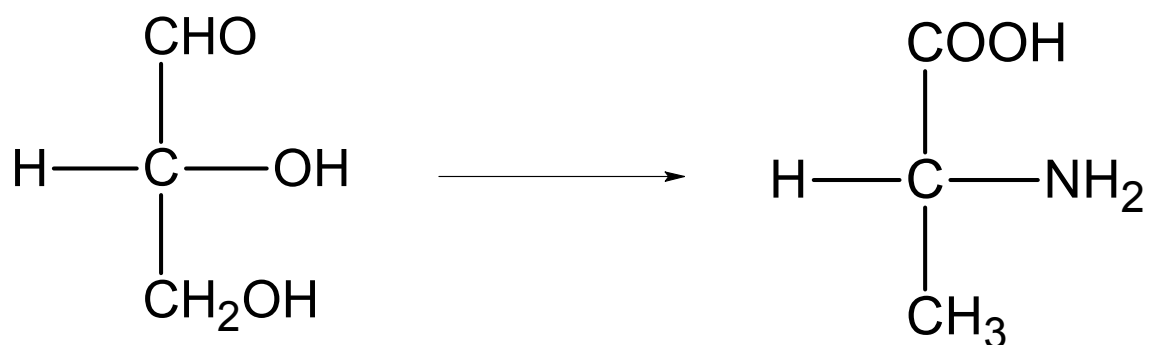
ただし、D配置の化合物ならば右旋性、L配置の化合物ならば左旋性というわけではない。



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。

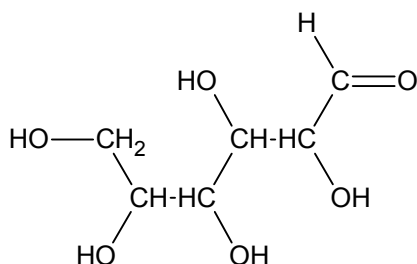


D-(+)-グリセルアルデヒド  
D配置で右旋性 (+)

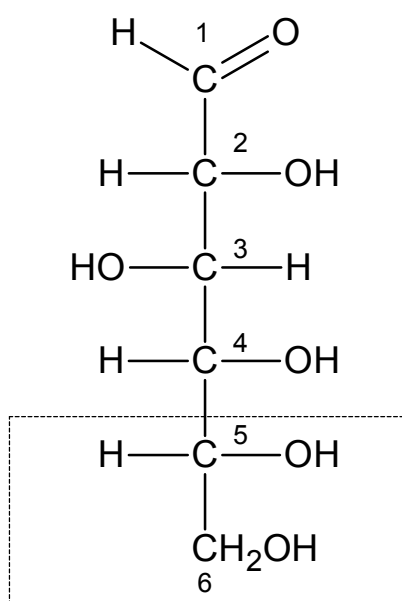
D-(-)-アラニン  
D配置で左旋性 (-)

## 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。

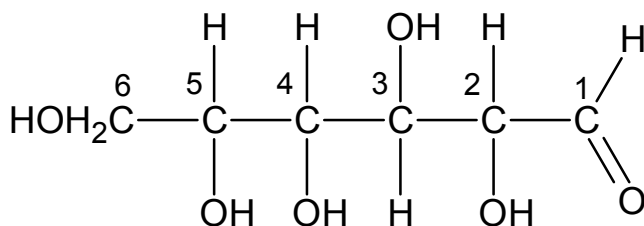
構造式中に記すときは、通常 1,2,3,4,5,6 と番号だけをつける。

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、

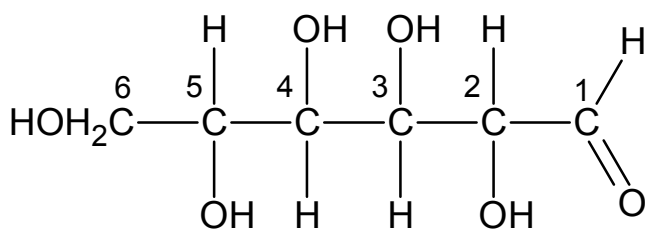
以後、酸化末端を右端にし炭素原子を横方向に並べた構造式で示すことにする。

すると、D-グルコースの構造式は、次のようになる。

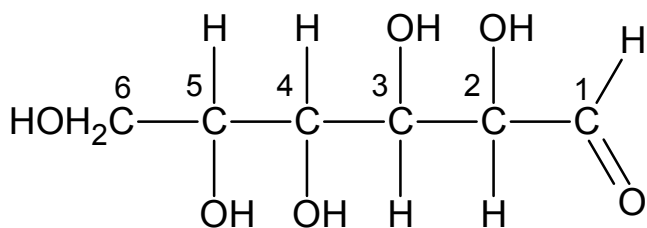


同様に、

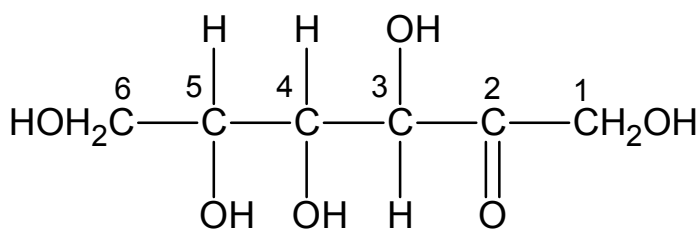
D-ガラクトース



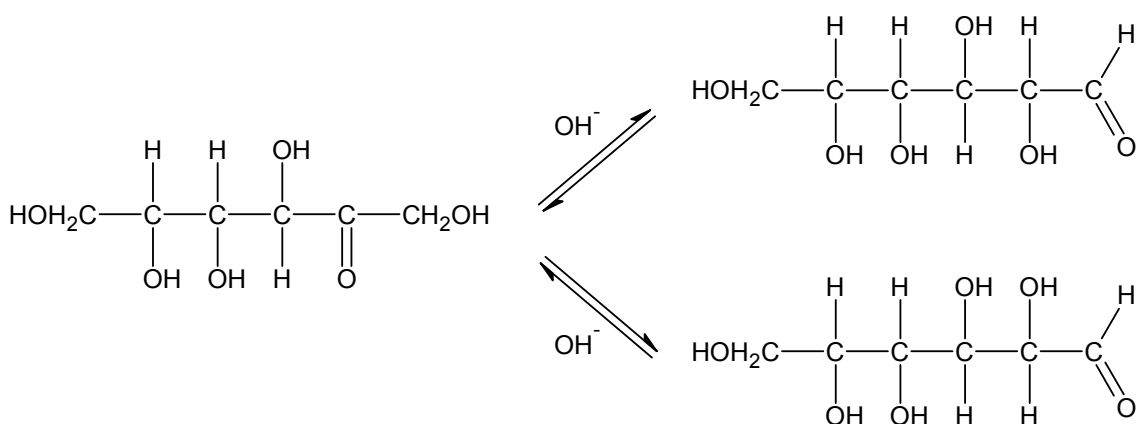
D-マンノース



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、

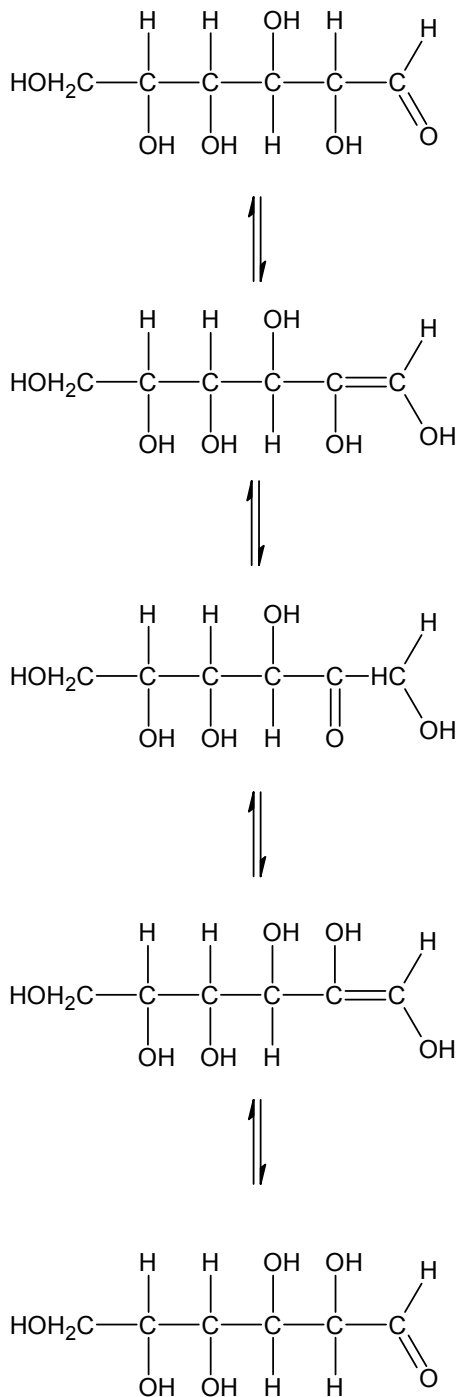
ケトン基をもつD-フルクトースも銀鏡反応やフェーリング反応に対し陽性を示す。

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。



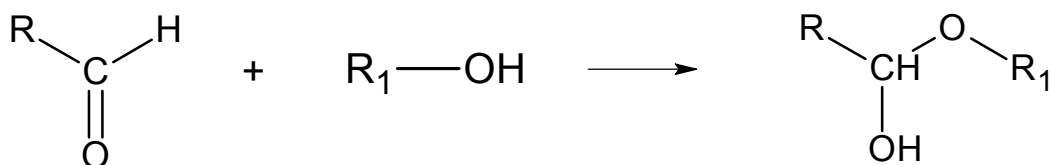
## ヘミアセタールとアセタール

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

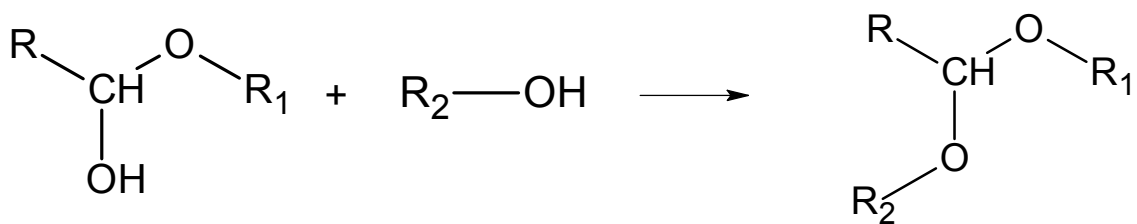
アルコール

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。

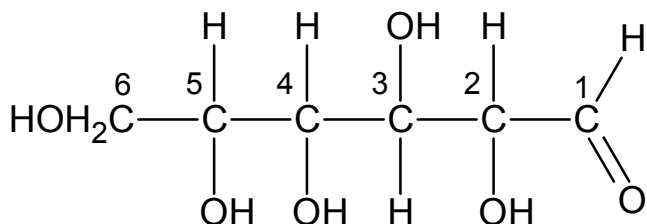


ヘミアセタール

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

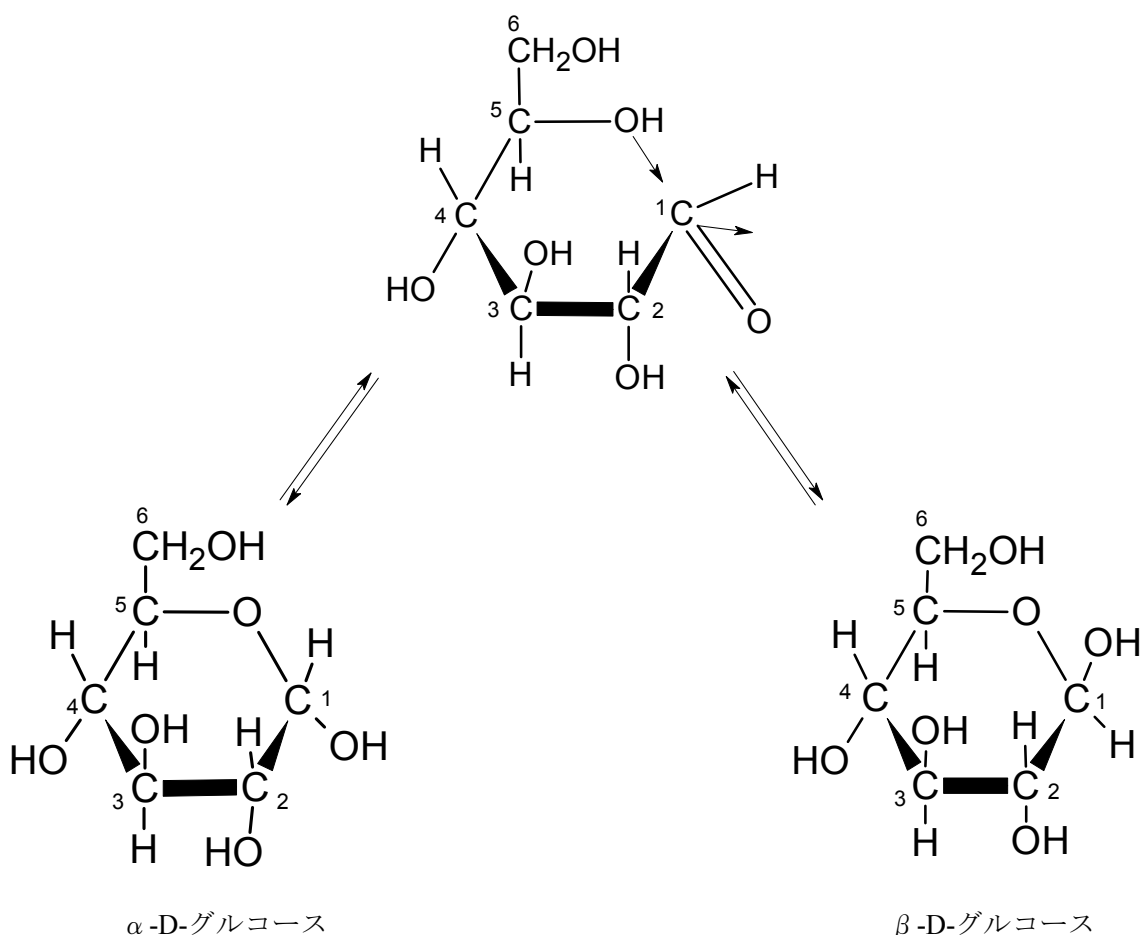


環状構造は分子模型を組み立てるとわかるが、  
五員環構造と六員環構造は歪が小さいため安定である。

とくに、六員環構造は安定である。

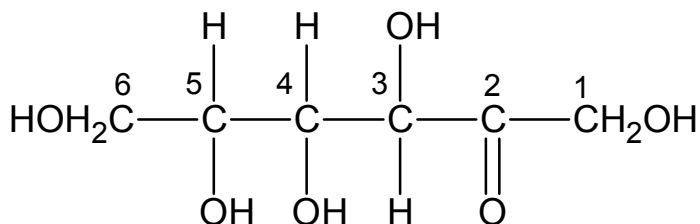
したがって、D-グルコースの分子内へミアセタール化反応は、  
C-1 位のアルデヒド基と C-5 位のヒドロキシ基との間で起こる。

## D-グルコース





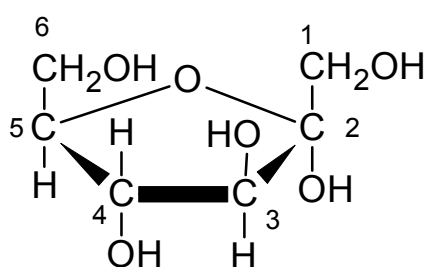
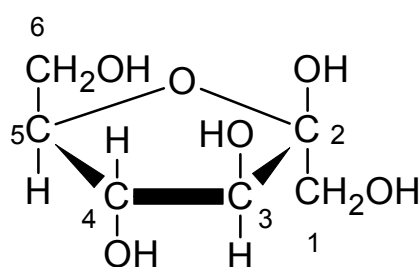
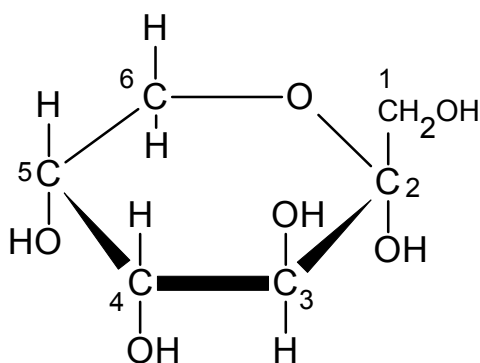
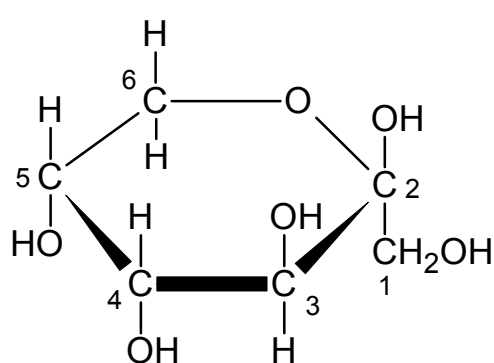
## D-フルクトース



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。

 $\alpha$ -D-フルクトフラノース $\beta$ -D-フルクトフラノース $\alpha$ -D-フルクトピラノース $\beta$ -D-フルクトピラノース

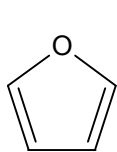
これらの環状構造と鎖状構造を合わせた5種の構造が平衡状態にある。

補足

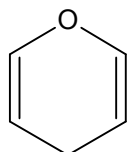
フラノースピラノースについて

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。

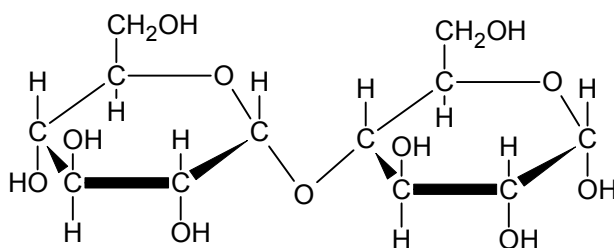
このときできる結合をグリコシド結合という。

**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  $\alpha$ -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  $\alpha$ -1,4-グリコシド結合という。

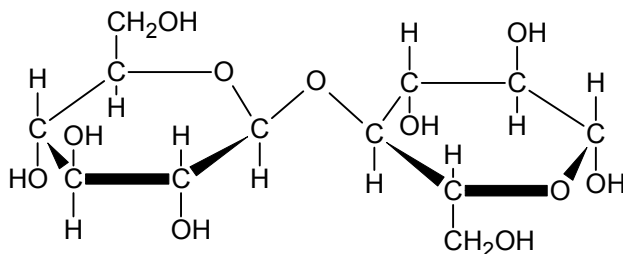


**セロビオース : 還元性あり**

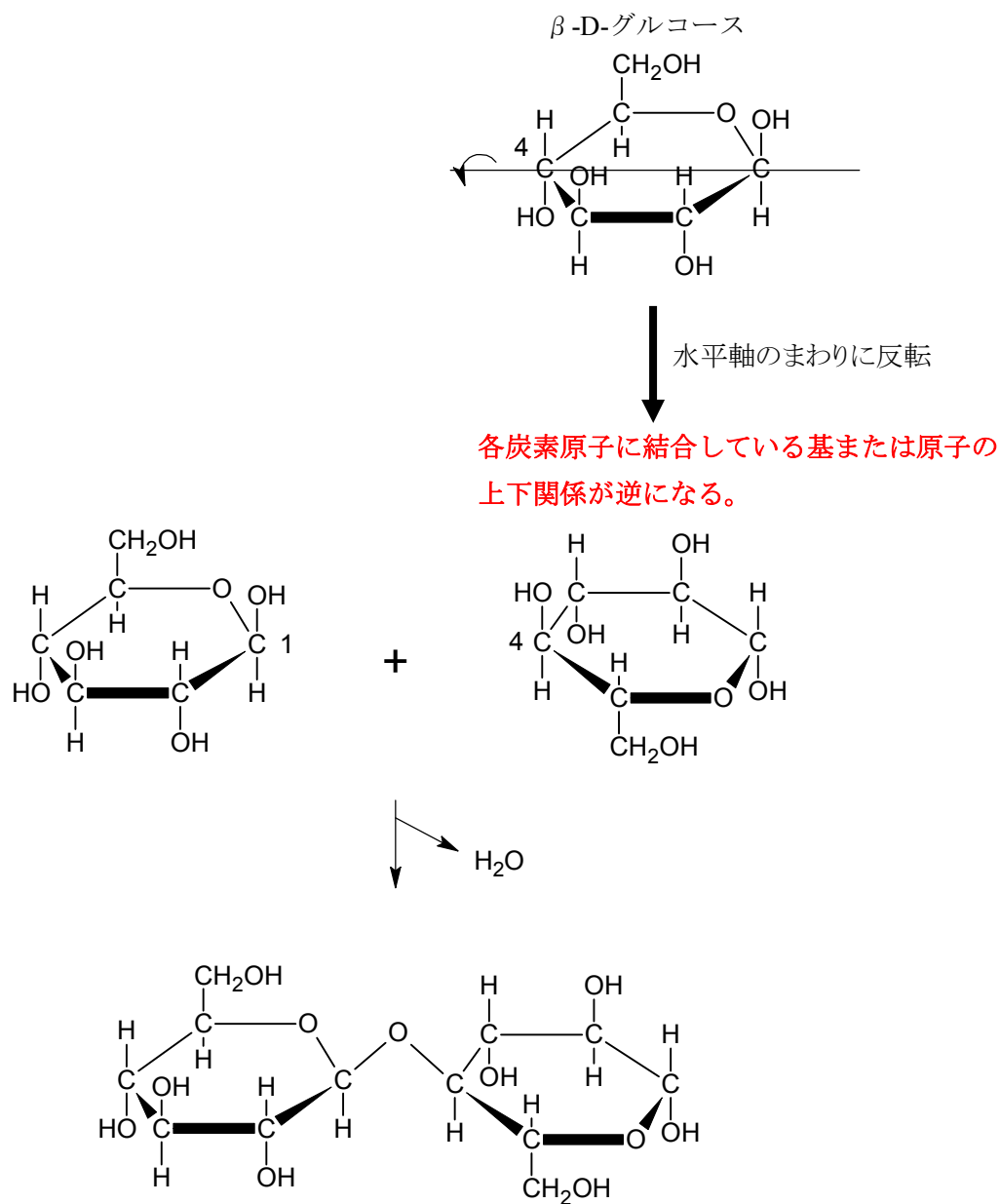
D-グルコース同士が、

C-1 位の  $\beta$ -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  $\beta$ -1,4-グリコシド結合という。



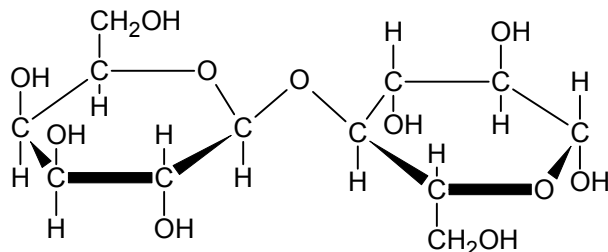
セロビオースの構造式の作り方



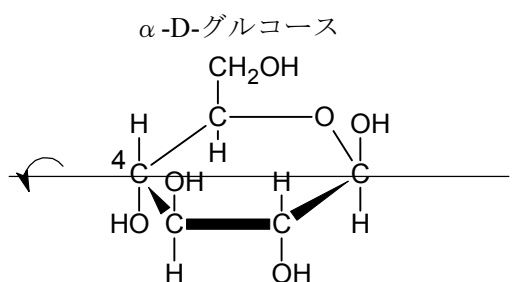
ラクトース (乳糖) : 還元性あり

$\beta$ -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

$\beta$ -1,4-グリコシド結合した 2 糖類

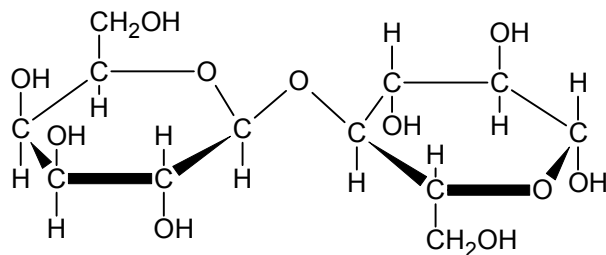
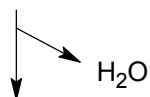
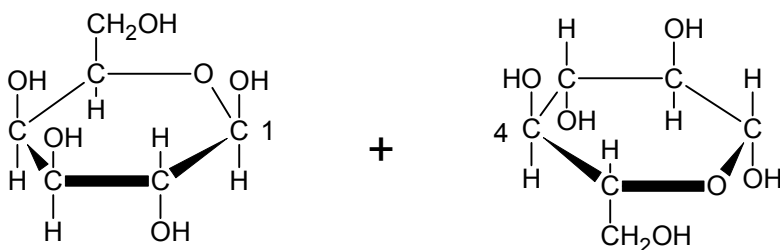


ラクトースの構造式の作り方



水平軸のまわりに反転

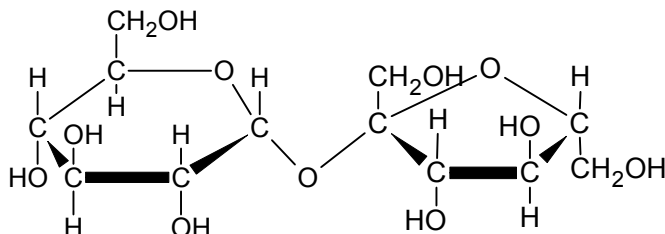
各炭素原子に結合している基または原子の  
上下関係が逆になる。





スクロース (ショ糖) : 還元性なし

$\alpha$ -D-グルコースの C-1 位  $\beta$ -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。

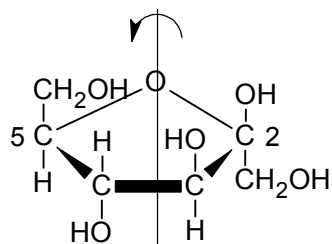
ところが、フルクトースの左旋性の強さがグルコースの右旋性の強さを上回るので、スクロースの加水分解溶液は左旋性を示す。

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。

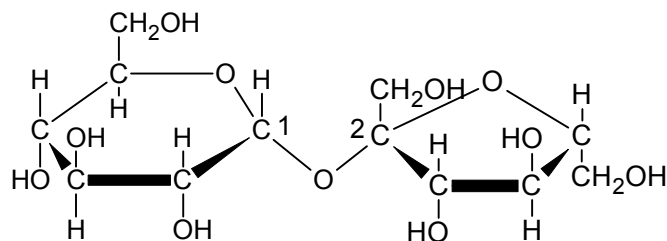
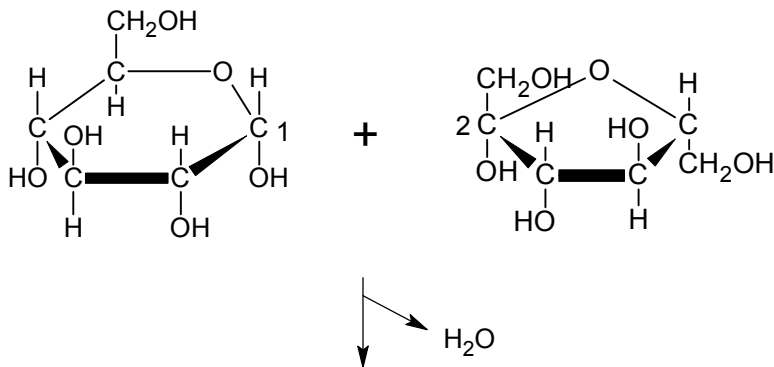
スクロースの構造式の作り方

$\beta$ -D-フルクトース



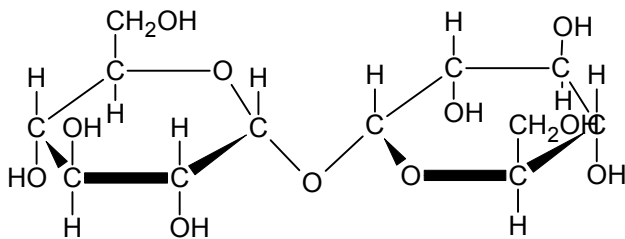
上下軸のまわりに反転

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

$\alpha$ -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

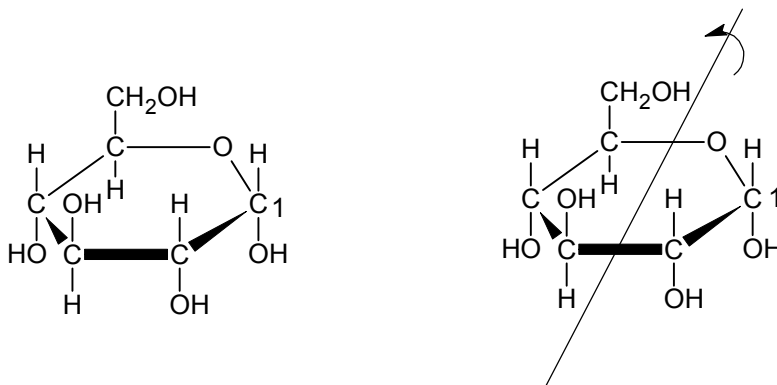


トレハロースの構造式の作り方

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。

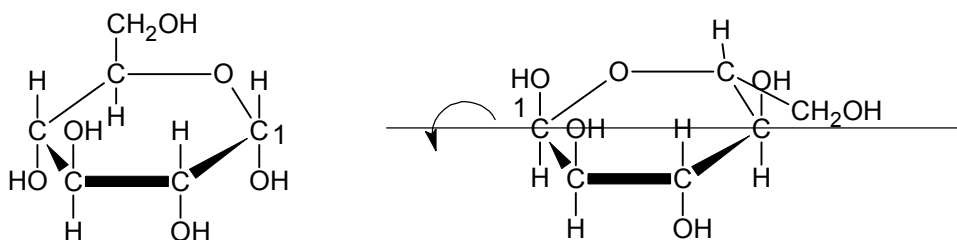
反転により炭素原子に結合している原子または基の上下関係が逆になることに注意する。



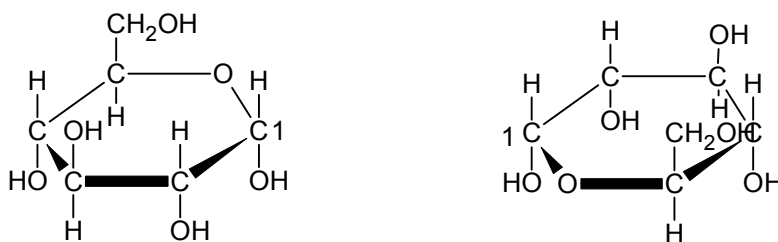
C-1 位の炭素が向き合ったが、ヒドロキシ基が一方は上、他方は下になっているから、

次に、水平軸のまわりに反転させる。

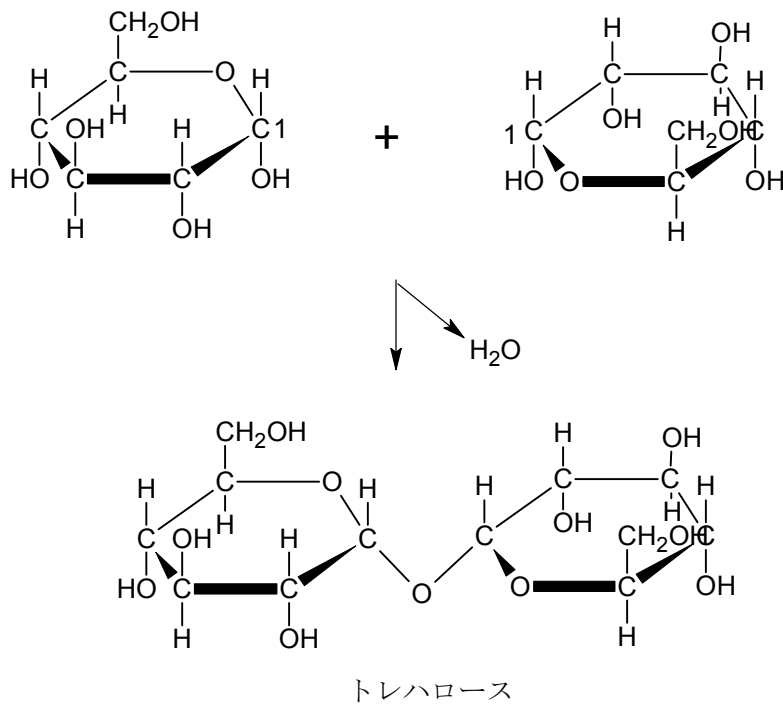
反転により炭素原子に結合している原子または基の上下関係が逆になることに注意する。



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。



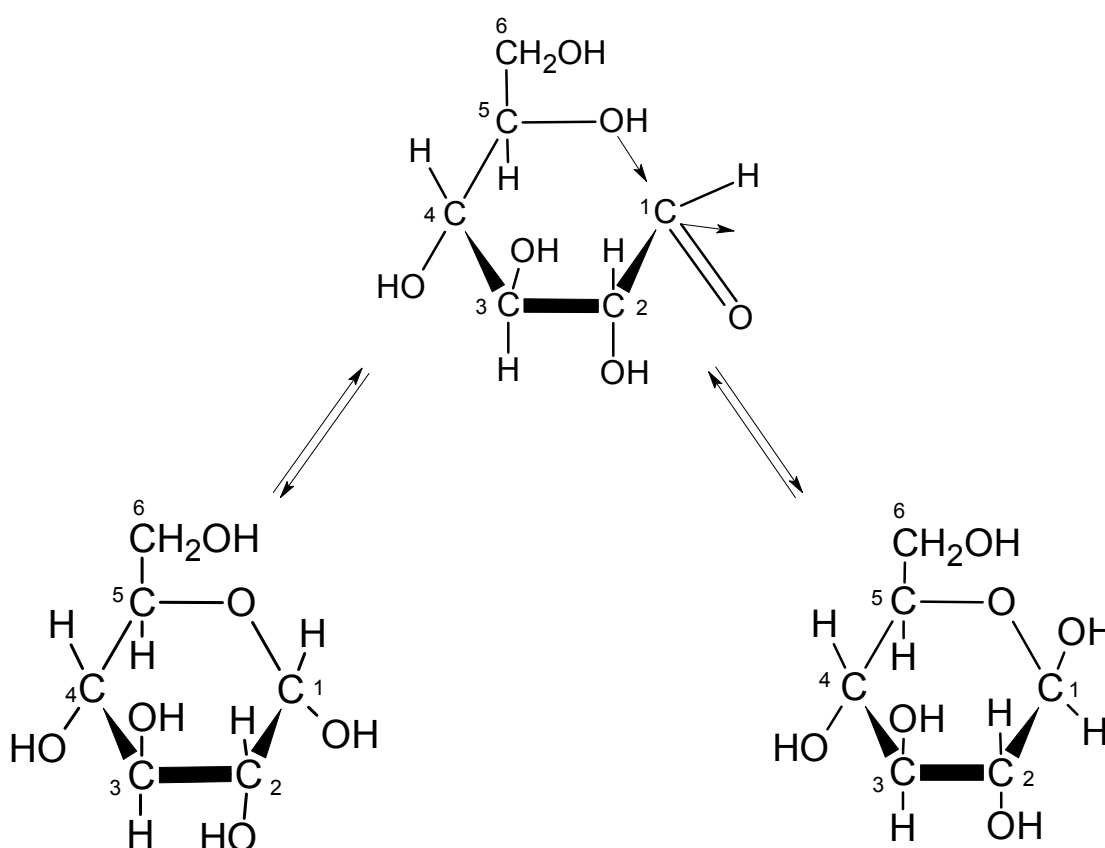
## 糖類の還元性について

## 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。

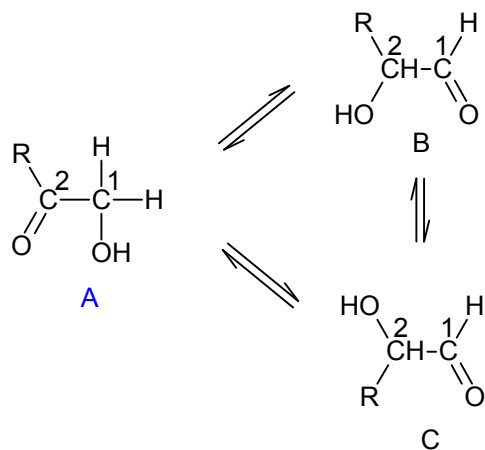


また、フルクトースはアルデヒド基でなくケトン基をもつので、一見すると、還元性がな  
いように思えるが、塩基性条件下にすると、水溶液中の  $H^+$  が減少するから、  
電離平衡定数を保つべく、OH 基といえども  $H^+$  が電離しやすい状態になる。  
特にケトン基の隣の C-1 位の OH 基は、ケトン基の O の電子吸引性のため、  
通常の OH 基に比べ  $H^+$  が電離しやすい状態にある。

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。



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

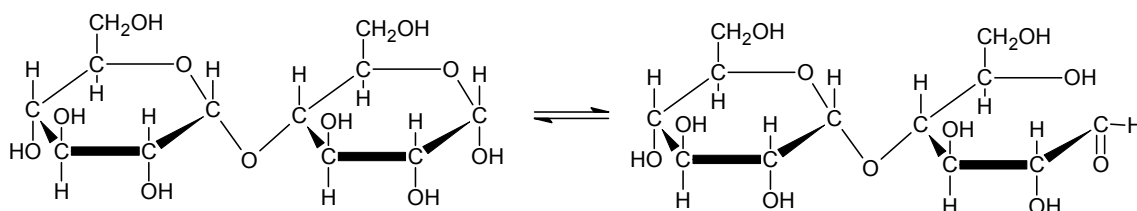
マルトース、セロビオース、ラクトースは、

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、

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。

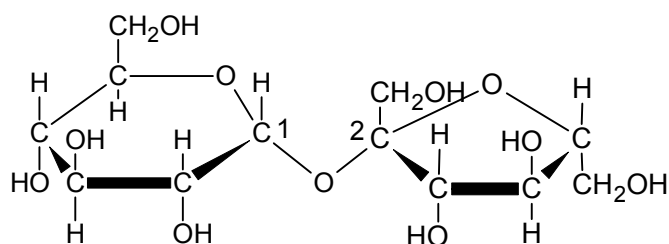
## マルトースの場合



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。

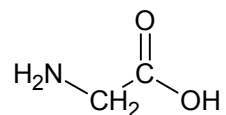
## 248. アミノ酸とペプチド

(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。

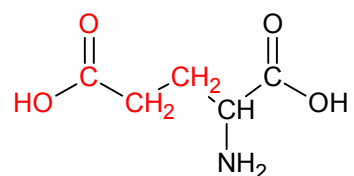
Gly

不斉炭素原子をもたない (光学不活性)



Glu

酸性アミノ酸



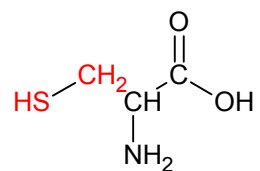
赤色は側鎖

Cys

チオール基 (-SH) 基をもつ

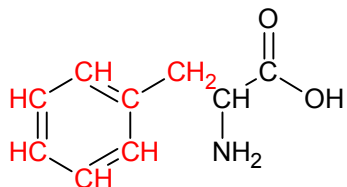
チオール基どうしは酸化されるとジスルフィド結合 (S-S 結合) をつくる。

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

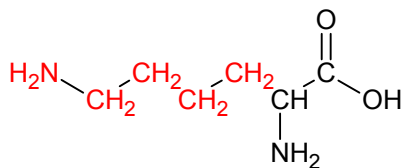
キサントプロテイン反応で黄色になり、さらにアンモニア水を加えると、橙色になる。





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,

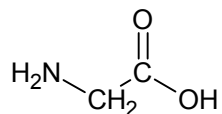
N-Glu-Phe-Lys-Cys-Gly-C

## アミノ酸の略号

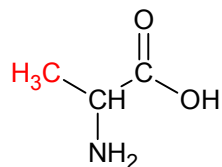
アミノ酸	三文字表記	一文字表記
グリシン	Gly	G
アラニン	Ala	A
セリン	Ser	S
トレオニン	Thr	T
システイン	Cys	C
アスパラギン	Asn	N
グルタミン	Gln	Q
ロイシン	Leu	L
イソロイシン	Ile	I
バリン	Val	V
メチオニン	Met	M
フェニルアラニン	Phe	F
チロシン	Tyr	Y
トリプトファン	Trp	W
プロリン	Pro	P
アスパラギン酸	Asp	D
グルタミン酸	Glu	E
ヒスチジン	His	H
リシン	Lys	K
アルギニン	Arg	R

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

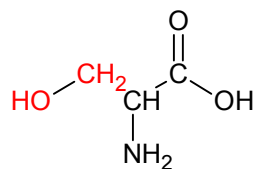
グリシン (Gly, G)



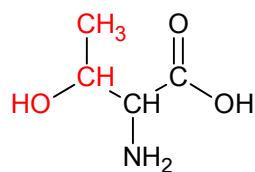
アラニン (Ala, A)



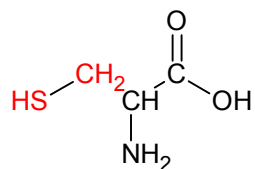
セリン (Ser, S)



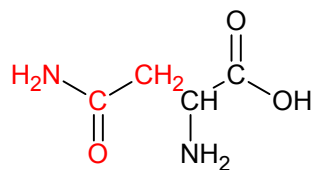
トレオニン (Thr, T)



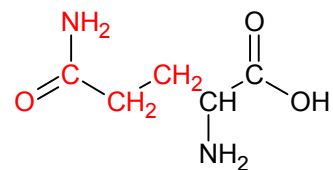
システイン (Cys, C)



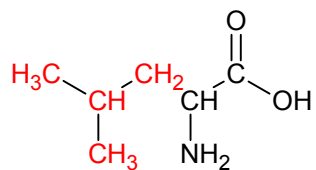
アスパラギン (Asn, N)



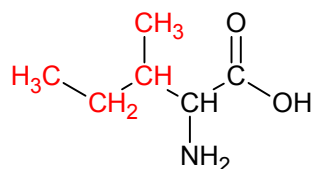
グルタミン (Gln, Q)



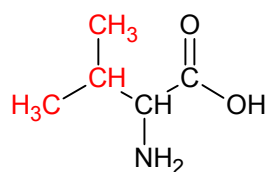
ロイシン (Leu, L)



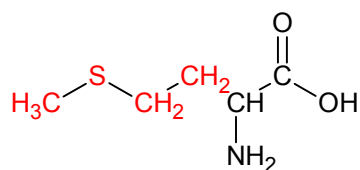
イソロイシン (Ile, I)



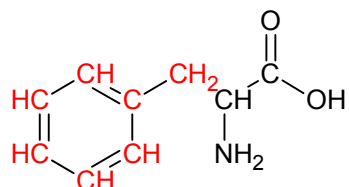
バリン (Val, V)



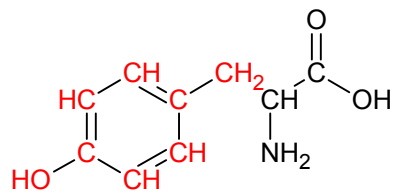
メチオニン (Met, M)



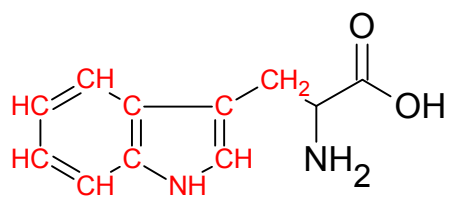
フェニルアラニン (Phe, F)



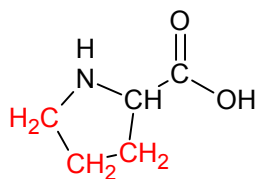
チロシン (Tyr, Y)



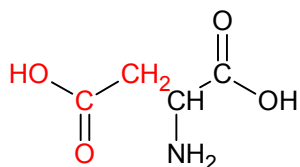
トリプトファン (Trp, W)



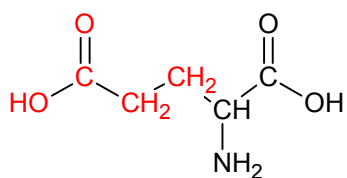
プロリン (Pro, P)



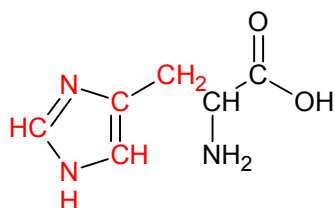
アスパラギン酸 (Asp, D)



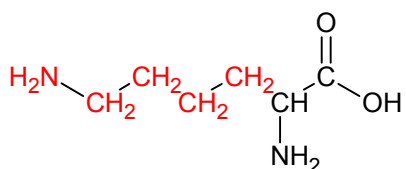
グルタミン酸 (Glu, E)



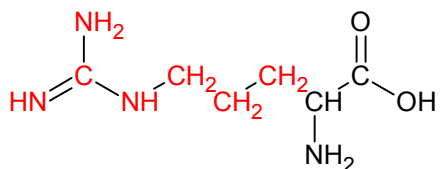
ヒスチジン (His, H)



リシン (Lys, K)



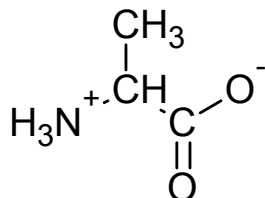
アルギニン (Arg, R)



## 233. アラニンの電離定数

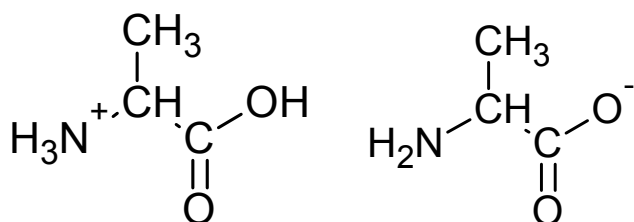
(1)

ほとんどが双性イオン

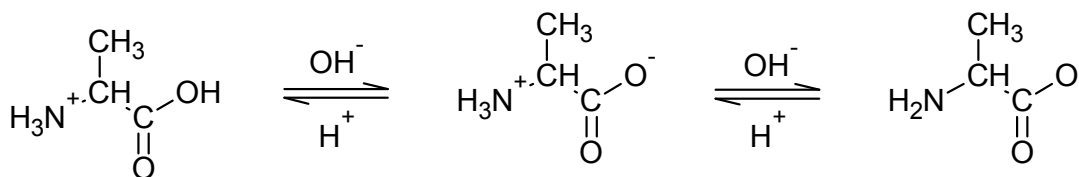


として存在し、

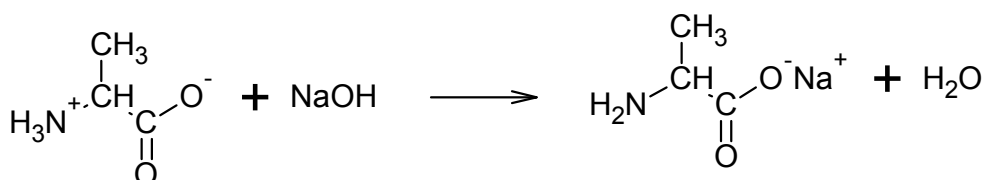
ごく一部は、



として存在する。



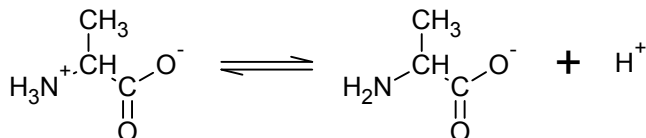
(2)



(3)

(a)

塩基性水溶液中における電離平衡の式



より、

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

(b)

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

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

(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、

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

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

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

(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、

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

9.9 …… (答)

(6)

補足

pH 滴定曲線において、pH がほとんど変化しない曲線部の溶液は緩衝液である。

## 251. 酵素反応の反応速度

(3)

$E + S \rightleftharpoons E \cdot S$  において,  $K = \frac{[E \cdot S]}{[E][S]}$  が一定だから,

$[S] \rightarrow \infty$  のとき,  $[E] \rightarrow 0 \quad \therefore [E \cdot S] \rightarrow c$

よって,  $v_{\max} = k[H_2O] \cdot c = 5.0s^{-1} \times 0.30\text{mmol/L} = 1.5(\text{mmol/L})s^{-1}$



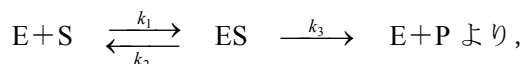
## 酵素反応の基本形 (1 基質反応)

## 反応機構図



$$\text{酵素反応速度} : V = \frac{V_{\max}}{1 + \frac{K_m}{[S]}} \quad \text{ただし, } K_m = \frac{k_2 + k_3}{k_1}$$

## 解説



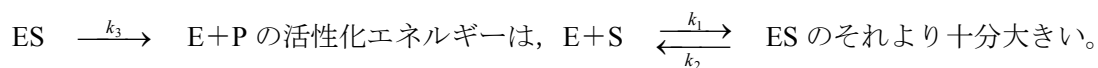
$$[E_t] = [E] + [ES]$$

$$v_1 = k_1[E][S]$$

$$v_2 = k_2[ES]$$

$$v_3 = k_3[ES]$$

また,



よって, 反応速度は  $v_1 \approx v_2 \gg v_3$  である。

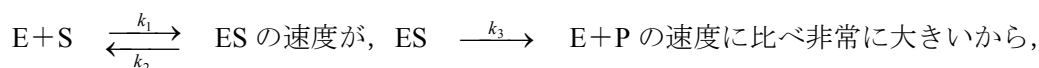
したがって, 酵素反応速度 =  $ES \xrightarrow{k_3} E + P$  の反応速度とみなしてよい。

(全体の反応速度を決めるこのような反応段階を律速段階という。)

つまり, 酵素反応速度を  $V$  とすると,  $V = v_3 = k_3[ES]$  としてよい。

したがって, 酵素反応速度  $V = \frac{V_{\max}}{1 + \frac{K_m}{[S]}}$  は,  $v_3 = k_3[ES]$  を変形することで得られる。

では,  $V = \frac{V_{\max}}{1 + \frac{K_m}{[S]}}$  を求めてみよう。



ごく短い時間においては  $P$  の生成量, すなわち  $S$  の減少量は無視してよい。

よって,  $[S]$  は一定とみなしてよい。

したがって,  $E + S \xrightleftharpoons[k_2]{k_1} ES$  の平衡定数  $K = \frac{[ES]}{[E][S]}$  から,  $[ES]$  も一定とみなせる。

この[ES]が一定である状態を定常状態と呼ぶことにすると、  
定常状態では、ESの生成速度と消失速度がつり合っているから、 $v_1 = v_2 + v_3$ である。

よって、

$$k_1[E][S] = k_2[ES] + k_3[ES] \quad \dots \textcircled{1}$$

また、

$$[E_t] = [E] + [ES] \text{ より、}$$

$$[E] = [E_t] - [ES] \quad \dots \textcircled{2}$$

①, ②より、

$$k_1([E_t] - [ES])[S] = k_2[ES] + k_3[ES]$$

$$[ES](k_1[S] + k_2 + k_3) = k_1[E_t][S]$$

$$\therefore [ES] = \frac{k_1[E_t][S]}{k_1[S] + k_2 + k_3}$$

$$\therefore [ES] = \frac{[E_t][S]}{[S] + \frac{k_2 + k_3}{k_1}}$$

酵素反応速度を $V$ とすると、 $V = v_3$ としてよいから、 $V = k_3[ES]$ より、

$$V = \frac{k_3[E_t][S]}{[S] + \frac{k_2 + k_3}{k_1}}$$

ここで、 $\frac{k_2 + k_3}{k_1} = K_m$ とおくと、( $K_m$ はミカエリス定数と呼ばれる定数である。)

$$V = \frac{k_3[E_t][S]}{[S] + K_m}$$

$$\therefore V = \frac{k_3[E_t]}{1 + \frac{K_m}{[S]}}$$

また、[ES]の理論上の最大値は $[E_t]$ だから、

$$V_{\max} = k_3[ES]_{\max} = k_3[E_t]$$

ゆえに、

$$V = \frac{V_{\max}}{1 + \frac{K_m}{[S]}}$$

ミカエリス定数  $K_m$  の意味

$v_1 \approx v_2 \gg v_3$  より,

$$K_m = \frac{k_2 + k_3}{k_1} \approx \frac{k_2}{k_1}, \quad k_1[E][S] \approx k_2[ES]$$

よって,

$$K_m \approx \frac{[E][S]}{[ES]} = K_s$$

つまり, ミカエリス定数  $K_m$  は ES の解離定数に近似できる。

よって, ミカエリス定数  $K_m$  は基質と酵素の親和性の大きさの指標となる。

また,

$$V = \frac{V_{\max}}{2} \text{ のとき, } V = \frac{V_{\max} [S]}{K_m + [S]} \text{ より, } K_m = [S]$$

よって,

基質濃度と反応速度の関係を調べたとき

$V = \frac{V_{\max}}{2}$  となるときの基質濃度とミカエリス定数  $K_m$  が一致する。

## まとめ



$$[E_t] = [E] + [ES]$$

$$[S_t] = [S] + [ES]$$

$$v_1 = k_1[E][S]$$

$$v_2 = k_2[ES]$$

$$v_3 = k_3[ES]$$

定常状態において、 $v_1 = v_2 = v_3$  より、

$$k_1[E][S] = k_2[ES] + k_3[ES]$$

ここで、 $v_3 = k_3[ES]$  を求めるにあたって、 $[E]$  はじやまだから、

$[E] = [E_t] - [ES]$  を代入し、 $[E]$  を消去すると、

$$k_1([E_t] - [ES])[S] = k_2[ES] + k_3[ES]$$

$$[ES](k_1[S] + k_2 + k_3) = k_1[E_t][S]$$

$$[ES] = \frac{[E_t][S]}{\frac{k_2 + k_3}{k_1} + [S]}$$

酵素反応速度を  $V$  とすると、 $V = v_3$  としてよいから、

$$V = k_3[ES]$$

よって、

$$V = \frac{k_3[E_t][S]}{\frac{k_2 + k_3}{k_1} + [S]} = \frac{V_{\max}[S]}{K_m + [S]}$$

ミカエリス定数  $K_m$  の意味

$$v_1 \approx v_2 \gg v_3 \text{ より、 } K_m = \frac{k_2 + k_3}{k_1} \approx \frac{k_2}{k_1}, \quad k_1[E][S] \approx k_2[ES]$$

$$\text{よって、 } K_m \approx \frac{[E][S]}{[ES]} = K_s$$

つまり、ミカエリス定数  $K_m$  は  $ES$  の解離定数に近似できる。

よって、ミカエリス定数  $K_m$  は基質と酵素の親和性の大きさの指標となる。

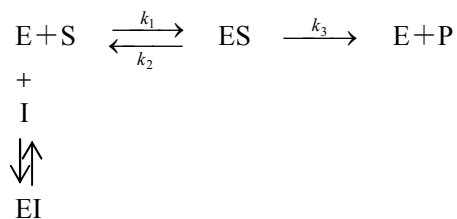
$$\text{また、 } V = \frac{V_{\max}}{2} \text{ のとき、 } V = \frac{V_{\max}[S]}{K_m + [S]} \text{ より、 } K_m = [S]$$

よって、基質濃度と反応速度の関係を調べたとき

$$V = \frac{V_{\max}}{2} \text{ となるときの基質濃度とミカエリス定数 } K_m \text{ が一致する。}$$

## 競争阻害（拮抗阻害）への応用

## 競争阻害の反応機構図



$$\text{酵素反応速度} : V = \frac{V_{\max}}{1 + \frac{K_m}{[\text{S}]} \left( 1 + \frac{[\text{I}]}{K_I} \right)}$$

ただし,

$$K_m = \frac{k_2 + k_3}{k_1}$$

$$K_I = \frac{[\text{E}][\text{I}]}{[\text{EI}]}$$

## 解説

$$[\text{E}_t] = [\text{E}] + [\text{ES}] + [\text{EI}] \quad \dots \textcircled{1}$$

EI の解離定数を  $K_I$  とおくと,

$$K_I = \frac{[\text{E}][\text{I}]}{[\text{EI}]} \quad \dots \textcircled{2}$$

定常状態において,  $v_1 = v_2 + v_3$  より,

$$k_1[\text{E}][\text{S}] = k_2[\text{ES}] + k_3[\text{ES}] \quad \dots \textcircled{3}$$

まず,  $[\text{EI}]$  を消去する。

$$\textcircled{2} \text{より, } [\text{EI}] = \frac{[\text{E}][\text{I}]}{K_I}$$

これを①に代入すると,

$$[\text{E}_t] = [\text{E}] + [\text{ES}] + \frac{[\text{E}][\text{I}]}{K_I}$$

続いて, この式を  $[\text{E}]$  の等式に変形する。

$$[\text{E}] \cdot \left( 1 + \frac{[\text{I}]}{K_I} \right) = [\text{E}_t] - [\text{ES}]$$

$$\therefore [\text{E}] = \frac{[\text{E}_t] - [\text{ES}]}{1 + \frac{[\text{I}]}{K_I}} \quad \dots \textcircled{4}$$

③, ④より,

$$k_1 \left\{ \frac{[E_t] - [ES]}{1 + \frac{[I]}{K_I}} \right\} [S] = (k_2 + k_3)[ES]$$

$$\left\{ \frac{[E_t] - [ES]}{1 + \frac{[I]}{K_I}} \right\} [S] = \frac{k_2 + k_3}{k_1} [ES]$$

$$\left\{ \frac{[E_t] - [ES]}{1 + \frac{[I]}{K_I}} \right\} [S] = K_m [ES]$$

$$[E_t][S] - [ES][S] = K_m [ES] \cdot \left( 1 + \frac{[I]}{K_I} \right)$$

$$[ES] \left\{ [S] + K_m \left( 1 + \frac{[I]}{K_I} \right) \right\} = [E_t][S]$$

$$[ES] = \frac{[E_t][S]}{[S] + K_m \left( 1 + \frac{[I]}{K_I} \right)}$$

$$[ES] = \frac{[E_t]}{1 + \frac{K_m}{[S]} \left( 1 + \frac{[I]}{K_I} \right)}$$

酵素反応速度を  $V$  とすると,  $V = v_3$  としてよいから,

$$V = k_3 [ES]$$

よって,

$$V = \frac{k_3 [E_t]}{1 + \frac{K_m}{[S]} \left( 1 + \frac{[I]}{K_I} \right)}$$

ゆえに,

$$V = \frac{V_{\max}}{1 + \frac{K_m}{[S]} \left( 1 + \frac{[I]}{K_I} \right)}$$