高校化学 L01 第 168 講 アミノ酸

この講でできるようになること

- アミノ酸がアミノ基とカルボキシ基をもつ化合物であることを説明できる。
- α-アミノ酸の構造を理解し、酸としても塩基としても働く理由を説明できる。
- 双性イオンと pH による電荷状態の変化を説明し、等電点を基準に平均電荷と電気泳動の向きを判断できる。

アミノ酸とは何か

本講では、分子内にアミノ基 $-NH_2$ とカルボキシ基 $-COOH$ の両方をもつ代表的なアミノ酸を扱う。

アミノ基は塩基として働き、カルボキシ基は酸として働く性質をもつ。そのため、アミノ酸は酸と塩基の両方の性質を示す。

アミノ酸にはさまざまな種類があるが、高校化学でタンパク質を構成するものとして扱う代表的なものは α-アミノ酸である。

α-アミノ酸の構造

α-アミノ酸とは、カルボキシ基に隣接する炭素原子（α 炭素）にアミノ基が結合した構造をもつアミノ酸である。

本講で扱う代表的な α-アミノ酸の基本構造は、次のように表される。

$$H_2N-CH(R)-COOH$$

中央の炭素が α 炭素であり、そこにアミノ基、カルボキシ基、水素原子、そして種類によって異なる置換基 R が結合している。

©ミライコーチング

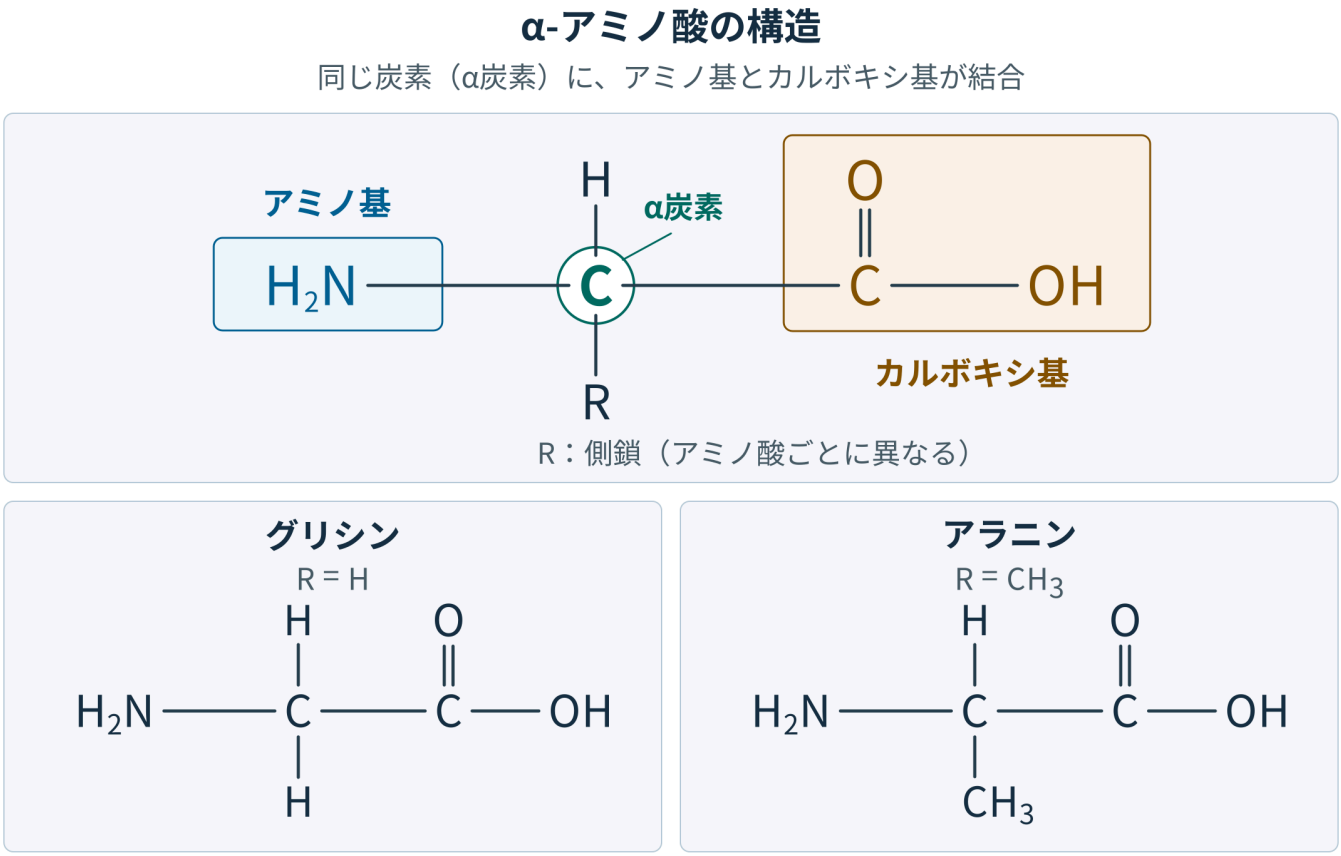

図 1　α-アミノ酸の一般構造と代表例

上の図は、アミノ酸の結合関係を示したものである。図中の非電離形は構造上どの原子が結合しているかを表す表示であり、水中で最も多く存在する形を意味するものではない。結合関係と水中での電荷状態は区別する必要がある。

グリシンとアラニン

α-アミノ酸の中で最も単純なものがグリシンである。

グリシンでは、一般構造の Rが水素原子H になっている。

$$\mathrm{H_2N-CH_2-COOH}$$

一方、アラニンでは Rがメチル基$\mathrm{CH_3}$ である。

$$\mathrm{H_2N-CH(CH_3)-COOH}$$

この 2 つの α-アミノ酸は基本となる構造を共有し、α 炭素に結合する R が異なる。

アミノ酸がもつ酸と塩基の性質

アミノ酸が酸と塩基の両方の性質を示す理由は、分子内に酸として働く部分と塩基として働く部分の両方をもつためである。

- カルボキシ基は水素イオン $\mathrm{H^+}$ を与えることができる。
- アミノ基は水素イオン $\mathrm{H^+}$ を受け取ることができる。

カルボキシ基は酸として働き、アミノ基は塩基として働くため、アミノ酸は両性を示す。

ただし、水溶液中では単純に NH_2 とCOOH の形だけで存在しているわけではない。水の中では、分子の状態に応じて電荷をもつ形との間で平衡が成立している。

双性イオンへの導入

水中のアミノ酸では、アミノ基が水素イオンを受け取った NH_3^+ と、カルボキシ基が水素イオンを失ったCOO^- を同時にもつ形が存在する。

このように、1 つの分子内に正の電荷と負の電荷をもち、全体の正味の電荷が 0 であるものを双性イオンという。

グリシンの場合、双性イオンは次のように表される。

$$H_3N^+ - CH_2 - COO^-$$

この形では、分子内に正負両方の電荷が存在しているが、分子全体として見ると正味の電荷は 0 である。

「電荷がない」ということは、正負の電荷が存在しないという意味ではない。双性イオンでは、正の電荷と負の電荷がそれぞれ別の位置に存在している。

アミノ酸の水中での各電荷状態の割合は、周囲の pH によって変化する。

グリシンの電荷状態と酸塩基平衡

グリシンは、アミノ基とカルボキシ基の両方が水素イオン H^+ と関係するため、pH によって電荷状態が変化する。

グリシンでは、pH が低い十分酸性の条件では、アミノ基は NH_3^+、カルボキシ基は COOH の形になる。

$$H_3N^+ - CH_2 - COOH$$

この状態では正の電荷を 1 つもつため、正味の電荷は +1 である。

pH が高くなると、まずカルボキシ基から水素イオンが離れる。

$$H_3N^+ - CH_2 - COOH \rightleftharpoons H_3N^+ - CH_2 - COO^- + H^+$$

さらに塩基性が強くなると、アミノ基が水素イオンを受け取った NH_3^+ の部分から、水素イオンが離れる。

$$H_3N^+ - CH_2 - COO^- \rightleftharpoons H_2N - CH_2 - COO^- + H^+$$

このように、pH が上がる方向では、まず COOH、次に NH_3^+ の部分から水素イオンが離れていく。

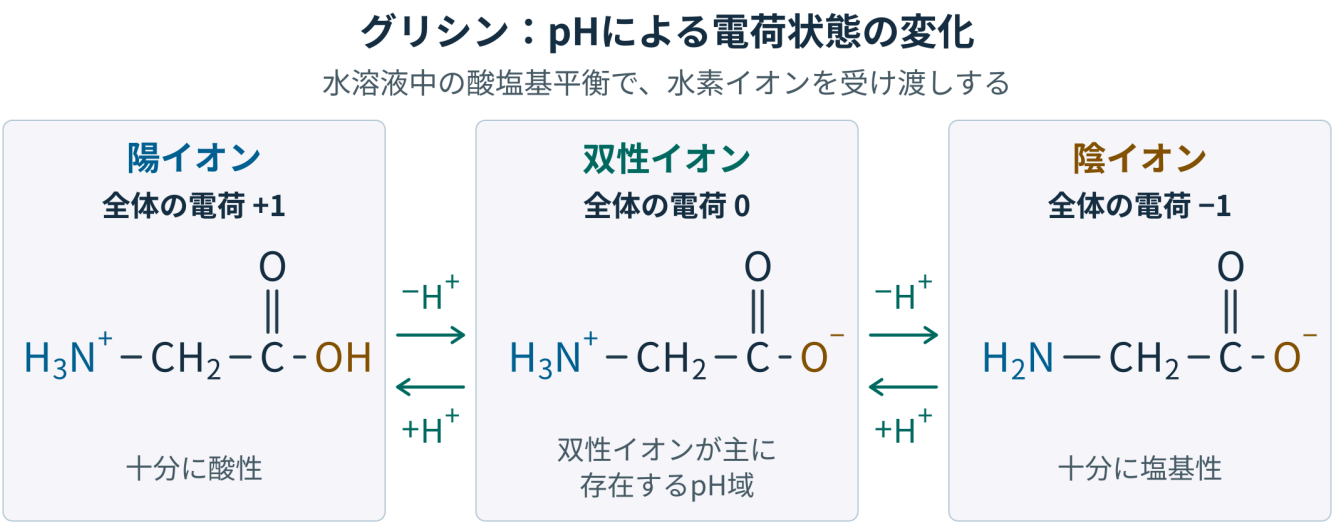

図 2　グリシンの pH による電荷状態の変化

グリシンでは、主に次の 3 つの状態を考える。

条件	主な形	正味の電荷
十分酸性	$H_3N^+ - CH_2 - COOH$	$+1$
双性イオンが主となる pH 域	$H_3N^+ - CH_2 - COO^-$	0
十分塩基性	$H_2N - CH_2 - COO^-$	-1

ここで示した 3 つの形は、グリシンを代表例として考えたものである。側鎖 R に酸や塩基として働く官能基をもつアミノ酸では、電荷状態はさらに複雑になる。

等電点の考え方

アミノ酸の等電点 pI とは、溶液中のアミノ酸分子の平均の正味電荷が 0 となる pH である。

等電点では、分子内に正負両方の電荷をもつ双性イオンが存在している。正の電荷と負の電荷が同じ位置にないため、「電荷が存在しない」という意味ではない。

また、等電点は必ず pH 7 になるわけではない。アミノ酸の酸・塩基としての性質によって決まる。

pH と等電点の関係は次のように考える。

- $pH < pI$ のとき、アミノ酸の平均電荷は正になる。
- $pH > pI$ のとき、アミノ酸の平均電荷は負になる。

ただし、この関係だけから「正の形が主成分である」「負の形が主成分である」と単純に判断することはできない。

pI 付近では双性イオンが主であっても、分子全体の平均電荷がわずかに正または負になる場合がある。主要な電荷状態の割合と、平均電荷の向きは区別して考える必要がある。

紙電気泳動による電荷の確認

アミノ酸の試料は、平均の正味電荷が 0 でない条件では、電場によって平均的に移動する。

紙電気泳動では、緩衝液で湿らせた紙を電極間に置き、その上にアミノ酸試料を置く。電場をかけると、アミノ酸の平均電荷に応じて移動方向が変化する。

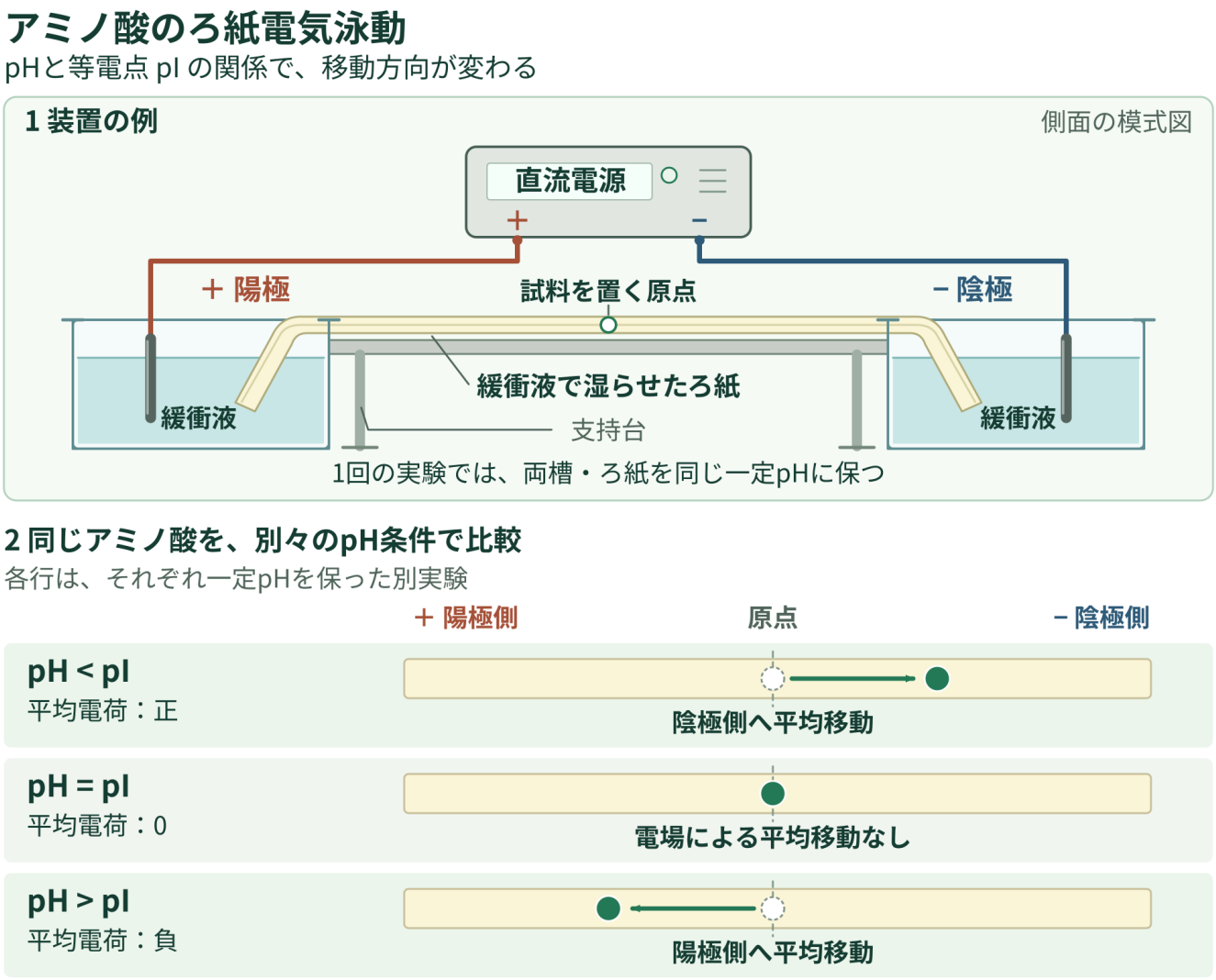

図 3　紙電気泳動装置とグリシンの移動の模式図

紙電気泳動では、次のように考える。

- $pH < pI$ の条件では、グリシンの平均電荷は正であるため、負極側へ移動する。
- $pH = pI$ の条件では、平均電荷が 0 となるため、電場による平均移動は 0 になる。
- $pH > pI$ の条件では、グリシンの平均電荷は負であるため、正極側へ移動する。

ここで示す移動方向は、電荷が電場から受ける力による平均的な移動を表したものである。pI では粒子のすべての運動が止まるわけではない。

例題 1

問題

図 1 の α-アミノ酸の一般構造を考える。構造は $\mathrm{H_2N-CH(R)-COOH}$ で表される。

- (1) この構造における α 炭素とは何か。また、グリシンとアラニンではそれぞれ R が何になるか答えよ。
- (2) アミノ基とカルボキシ基は、それぞれ酸・塩基のどちらとして働くか。水素イオン $\mathrm{H^+}$ の授受に着目して説明せよ。

解答・解説

(1)　答え：α 炭素とは、カルボキシ基 $-\mathrm{COOH}$に隣接する炭素原子である。グリシンでは$R=\mathrm{H}$、アラニンでは $R=\mathrm{CH_3}$ である。

α-アミノ酸では、カルボキシ基に隣接した炭素にアミノ基が結合している。この中心となる炭素が α 炭素であり、そこに結合する R の違いによってアミノ酸の種類が変化する。

グリシンは最も単純な α-アミノ酸で、Rが水素原子である。一方、アラニンではRがメチル基 $\mathrm{CH_3}$ となる。

(2)　答え：アミノ基は塩基として、カルボキシ基は酸として働く。

カルボキシ基は水素イオン $\mathrm{H^+}$ を放出できるため、酸として働く。

$$-\mathrm{COOH} \rightleftharpoons -\mathrm{COO^-} + \mathrm{H^+}$$

一方、アミノ基は水素イオン $\mathrm{H^+}$ を受け取ることができるため、塩基として働く。

$$-\mathrm{NH_2} + \mathrm{H^+} \rightleftharpoons -\mathrm{NH_3^+}$$

このように、1 つの分子内に酸として働く部分と塩基として働く部分をもつため、アミノ酸は両性を示す。

例題 2

問題

図 2 のグリシンの電荷状態を考える。次の 3 つの形について答えよ。

- (1) $H_3N^+ - CH_2 - COOH$、$H_3N^+ - CH_2 - COO^-$、$H_2N - CH_2 - COO^-$ の正味の電荷をそれぞれ求め、双性イオンにあたるものを答えよ。
- (2) 双性イオンに酸または塩基を作用させたときの反応を、原子数と電荷がつり合う式でそれぞれ示せ。

解答・解説

(1)　答え：

- $H_3N^+ - CH_2 - COOH$：正味の電荷は $+1$
- $H_3N^+ - CH_2 - COO^-$：正味の電荷は 0
- $H_2N - CH_2 - COO^-$：正味の電荷は -1

双性イオンは $H_3N^+ - CH_2 - COO^-$ である。

双性イオンでは、アミノ基側に正の電荷 NH_3^+、カルボキシ基側に負の電荷 COO^- が存在する。しかし、分子全体では正負の電荷が打ち消し合うため、正味の電荷は 0 になる。

(2)　答え：酸を加える場合はカルボキシ基が水素イオンを受け取り、塩基を加える場合はアミノ基から水素イオンが離れる。

酸を加えた場合：

$$H_3N^+ - CH_2 - COO^- + H^+ \rightleftharpoons H_3N^+ - CH_2 - COOH$$

カルボキシ基の COO^-が水素イオンH^+ を受け取ることで、カルボキシ基の形に戻る。

塩基を加えた場合：

$$H_3N^+ - CH_2 - COO^- + OH^- \rightleftharpoons H_2N - CH_2 - COO^- + H_2O$$

アミノ基の NH_3^+から水素イオンが離れ、その水素イオンが水酸化物イオンOH^- と反応して水になる。

図 2 では、pH が変化するとこのような酸塩基平衡によってグリシンの電荷状態が変化することを確認する。

例題 3

問題

左側を正極（陽極）、右側を負極（陰極）とする紙電気泳動装置を考える。あるアミノ酸の等電点を pI とする。

- (1) このアミノ酸を $pH < pI$の条件と$pH > pI$ の条件で別々に泳動した場合、それぞれの平均電荷の符号と電場による平均移動方向を答えよ。
- (2) $pH = pI$ の条件での平均移動を答えよ。また、正負の局所電荷が存在しないことや、粒子運動が停止することと同じ意味か説明せよ。

解答・解説

(1)　答え：

- $pH < pI$：平均電荷は正であり、負極側（右）へ移動する。
- $pH > pI$：平均電荷は負であり、正極側（左）へ移動する。

等電点 pI は、溶液中のアミノ酸の平均の正味電荷が 0 となる pH である。

$pH < pI$ では平均的に正の電荷をもつため、負極へ引かれる。一方、$pH > pI$ では平均的に負の電荷をもつため、正極へ引かれる。

ただし、pH と pI の大小関係だけから、特定の陽イオン形や陰イオン形が必ず主成分になると判断することはできない。平均電荷の向きと主要な分子種の割合は区別する必要がある。

(2)　答え：$pH = pI$ では、電場による平均移動は 0 になる。

これは、分子内に正負の局所的な電荷が存在しないという意味ではない。双性イオンでは、正の電荷と負の電荷が同じ分子内の別々の位置に存在している。

また、$pH = pI$ で粒子のすべての運動が止まるわけではない。分子は溶液中で熱運動を続けており、図 3 は拡散や電気浸透を省いた電場による平均的な移動を示した模式である。

演習問題

演習 1

問題

- (1) α-アミノ酸の α 炭素とはどのような炭素原子か説明し、グリシンとアラニンの R をそれぞれ答えよ。
- (2) $\mathrm{H_2N-CH(R)-COOH}$ で表される非電離構造は、水中で主要に存在する状態をそのまま表したものか説明せよ。

演習 2

問題

- (1) グリシンの双性イオン $\mathrm{H_3N^+-CH_2-COO^-}$ について、局所的な電荷と正味の電荷を答えよ。
- (2) 双性イオンと $\mathrm{H_2N-CH_2-COOH}$ で表される非電離形について、正味の電荷が同じでも何が異なるか説明せよ。

©ミライコーチング

演習 3

問題

- (1) グリシンの双性イオンに水素イオン H^+ を加えたときの反応式を示し、H^+ を受け取る部位を答えよ。
- (2) グリシンの双性イオンに水酸化物イオン OH^-を加えたときの反応式を示し、どの部位から水素イオンH^+ が離れるか説明せよ。

演習 4

問題

あるアミノ酸 X の等電点を $pI = 6.0$ とする。ただし、これは問題条件として設定した値であり、実在する特定のアミノ酸の定数を示すものではない。紙電気泳動では、左側を正極（陽極）、右側を負極（陰極）とする。

- (1) pH4.0 と pH8.0 の場合について、それぞれ平均電荷の符号と電場による平均移動方向を答えよ。
- (2) pH6.0 の場合、電場による平均移動はどうなるか。また、分子内の正負の電荷がすべて消失したと判断してよいか理由を説明せよ。

演習 5

問題

「pH が pI より低ければ、必ず陽イオン形が最も多い」という説明が適切か判断し、平均電荷と主要な分子種の違いから理由を説明せよ。

演習 6

問題

アミノ酸が酸としても塩基としても働く理由を、分子内の官能基と水素イオン H^+ の授受に着目して説明せよ。

©ミライコーチング

演習問題の解答・解説

解答 1

解答・解説

(1)　α 炭素とは、カルボキシ基 $-\mathrm{COOH}$ に隣接する炭素原子である。

本講で扱う代表例では、この α 炭素にアミノ基、カルボキシ基、水素原子、R が結合している。

グリシンでは $R=\mathrm{H}$、アラニンでは $R=\mathrm{CH_3}$ である。

(2)　そのまま表したものではない。

$\mathrm{H_2N-CH(R)-COOH}$ は原子の結合関係を示す非電離構造であり、水中での主要な電荷状態を表しているとは限らない。

水中では、水素イオンの授受によって $\mathrm{NH_3^+}$や$\mathrm{COO^-}$ をもつ形が存在するため、結合関係と水中での状態は区別する必要がある。

解答 2

解答・解説

(1)　双性イオン $\mathrm{H_3N^+-CH_2-COO^-}$ では、アミノ基側に正の電荷、カルボキシ基側に負の電荷が存在する。

したがって、局所的には $\mathrm{NH_3^+}$が$+1$、$\mathrm{COO^-}$が-1 の電荷をもつが、分子全体の正味の電荷は 0 である。

(2)　どちらも正味の電荷は 0 であるが、電荷の存在状態が異なる。

双性イオンでは、分子内の異なる位置に正負の電荷が存在している。一方、$\mathrm{H_2N-CH_2-COOH}$の非電離形では、構造式の$+$や$-$ で表す電荷をもたない。

どちらも正味の電荷は 0 であるが、構造式に表れる正負の電荷の有無が異なる。

解答 3

解答・解説

(1)　反応式は次のようになる。

$$\mathrm{H_3N^+-CH_2-COO^- + H^+ \rightleftharpoons H_3N^+-CH_2-COOH}$$

$\mathrm{H^+}$はカルボキシ基の$\mathrm{COO^-}$ に受け取られる。

(2)　反応式は次のようになる。

$$\mathrm{H_3N^+-CH_2-COO^- + OH^- \rightleftharpoons H_2N-CH_2-COO^- + H_2O}$$

この反応では、アミノ基の $\mathrm{NH_3^+}$から$\mathrm{H^+}$が離れる。その水素イオンが$\mathrm{OH^-}$と反応して水が生じるため、反応式には$\mathrm{H_2O}$ が含まれる。

解答 4

解答・解説

(1)　$pI = 6.0$ なので、pH と pI の大小を比較する。

pH4.0 では $pH < pI$ であるため、平均電荷は正になる。正に帯電した粒子は負極へ引かれるため、右側へ移動する。

pH8.0 では $pH > pI$ であるため、平均電荷は負になる。負に帯電した粒子は正極へ引かれるため、左側へ移動する。

(2)　pH6.0 では $pH = pI$ であり、平均電荷は 0 になる。そのため、電場による平均移動は 0 である。

ただし、これは分子内の正負の局所電荷がなくなるという意味ではない。双性イオンでは正負の電荷が同じ分子内に残っている。

また、電場による平均移動が 0 になるだけであり、粒子の熱運動が停止するわけではない。ここでは拡散や電気浸透を省いた電場による移動の模式として考える。

解答 5

解答・解説

その説明は適切ではない。

$pH < pI$ で分かるのは、アミノ酸の平均電荷が正になるということである。しかし、平均電荷が正であることと、陽イオン形が必ず最も多いことは同じではない。

特定の分子種の割合は、酸塩基平衡によって決まる。pH と pI の関係は平均的な電荷の向きを判断するために用いる。

解答 6

解答・解説

アミノ酸は、分子内に酸として働くカルボキシ基と、塩基として働くアミノ基をもつため、酸と塩基の両方の性質を示す。

カルボキシ基は H^+ を放出できるため酸として働く。

一方、アミノ基は H^+ を受け取ることができるため塩基として働く。

このように、同じ分子内に水素イオンの授受が可能な 2 種類の官能基をもつことが、アミノ酸が両性を示す理由である。