

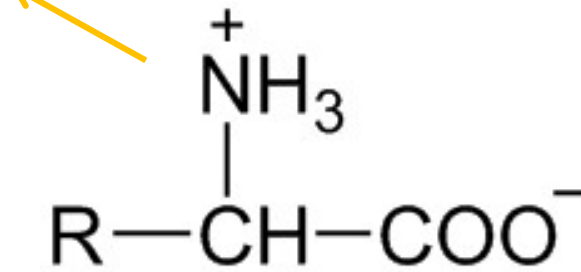
アミノ酸とは

- 塩基性のアミノ基と酸性のカルボキシ基を有する両性化合物
- この2つの官能基は α -炭素に結合している
- α -炭素とはカルボン酸のカルボキシ基の隣の炭素
- α -炭素に結合しているアミノ基,カルボキシ基,水素原子以外の原子団をアミノ酸側鎖と呼び-Rで表す
- アミノ酸の化学的性質は側鎖で決まる
- グリシン以外のアミノ酸は立体異性体を有する
- タンパク質を構成するアミノ酸はL- α -アミノ酸

アミノ酸

両性イオン
双性イオン
Zwitter ion
ツィッターイオン
1分子内に正,負の両
電荷をもつイオン

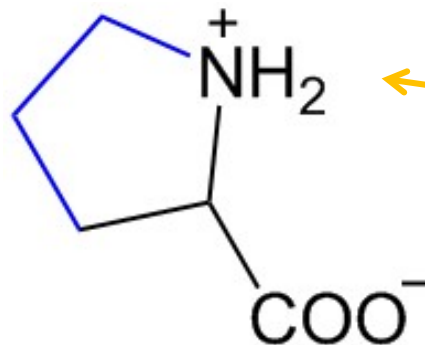
アミノ基 (塩基性)



側鎖
(radical "基")

カルボキシ基 (酸性)

例外：プロリン
(イミノ酸)



イミノ基 (塩基性)

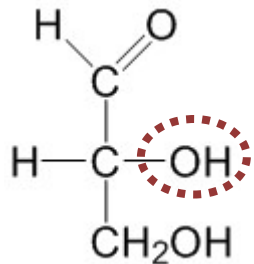
立体異性体の絶対配置を示す方法

- ① RS表示
- ② DL表示
- ③ cis-trans表示
- ④ E-Z表示

IUPAC命名法に基づいて化合物の立体配置の絶対配置を示す。CIP順則によるRS表示法が広く用いられている

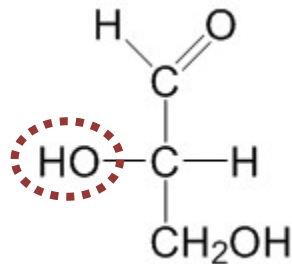
DL表示

糖やアミノ酸: 異性体間で旋光度が異なる。立体配置をイメージしやすいのでDL表示を用いる。*d*-グリセルアルデヒドの立体配置を基準にしてこれをD-体, その鏡像異性体をL-体と表記する。Fisherの投影式で, α 炭素についているアミノ基が右ならD, 左ならLとする。

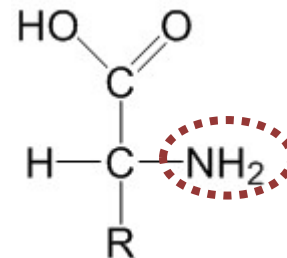


d-グリセルアルデヒド
右旋性(+)

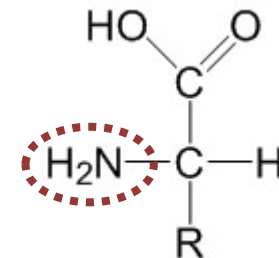
D-



L-



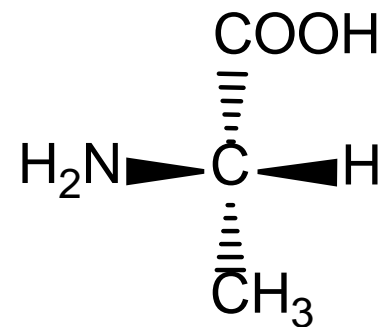
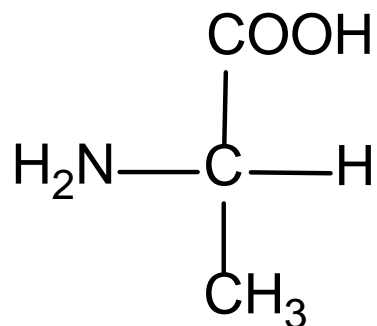
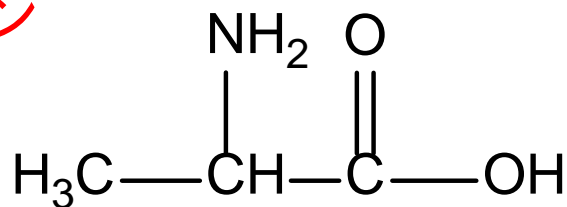
D-アミノ酸



L-アミノ酸

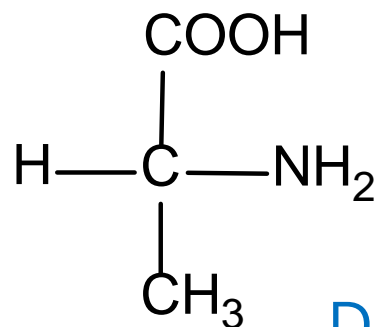
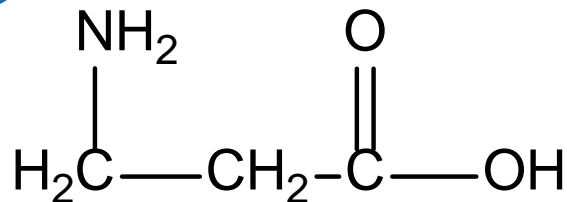
L-α-アミノ酸

α-アラニン



L-α-アラニン

β-アラニン



D-α-アラニン

生体におけるアミノ酸の役割

- タンパク質合成
- ペプチド合成
- 別のアミノ酸(必須アミノ酸を除く)合成
- タンパク質以外の重要な物質の合成(細胞中) pp.66-67

アミン

グルタチオン

チロキシン, トリヨードチロニン

NAD⁺

ポルフィリン

クレアチン

カルニチン

プリン, ピリミジン

一酸化窒素

アミノ酸は両性電解質である.

生理的pHの水溶液中ではアミノ基もカルボキシ基もイオン化した双性イオンとして存在している.

プロトンを供与する酸としても,プロトンを受け取る塩基としても働く.



タンパク質中には20種のアミノ酸以外の アミノ酸を含むものもある

DNA → 転写 → 翻訳 → タンパク質 → 翻訳後修飾

プロリン →

4-ヒドロキシプロリン

リシン →

5-ヒドロキシリシン

グルタミン酸 →

γ -カルボキシグルタミン酸

リシン →

6-N-メチルリシン

オルニチン

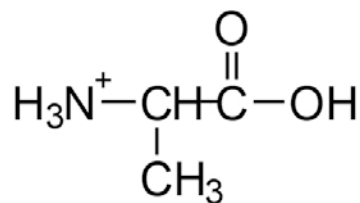
シトルリン

結合組織のコラーゲン中に存在し、コラーゲンの強靱さに寄与

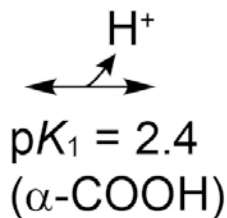
血液凝固,石灰化に関わるタンパク質に存在し, Ca結合に関与

官能基の解離定数 (pK_a) はある pH における アミノ酸の電荷状態 (総電荷数) を決める

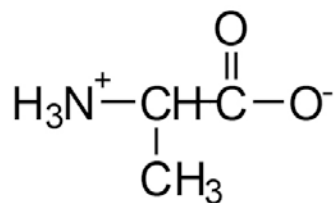
pK_1 より低 pH 溶
液中のアラニン



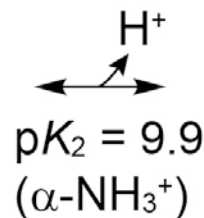
正に荷電



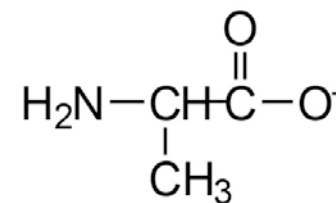
等電点における
アラニン



荷電0



pK_2 より高 pH 溶
液中のアラニン



負に荷電

pI (等電点) isoelectric point

アミノ酸の総電荷数がゼロの pH をいう

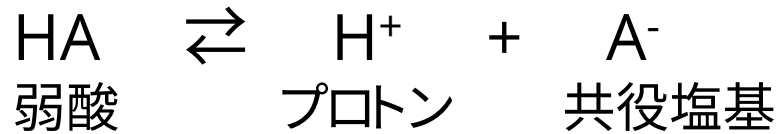
$$pI = \frac{2.4 + 9.9}{2}$$

アラニンの pI は、
左の計算により
6.15

Name	pK ₁ α-COOH	pK ₂ α-NH ₃ ⁺	pK ₃ R
Gly	2.4	9.8	
Ala	2.4	9.9	
Val	2.2	9.7	
Leu	2.3	9.7	
Ile	2.3	9.8	
Trp	2.4	9.4	
Phe	2.2	9.2	
Tyr	2.2	9.1	10.1
Ser	2.2	9.2	about 13
Thr	2.1	9.1	about 13

Name	pK ₁ α-COOH	pK ₂ α-NH ₃ ⁺	pK ₃ R
Cys	1.9	10.8	8.3
Met	2.1	9.3	
Pro	2.0	10.6	
Asn	2.1	8.8	
Gln	2.2	9.1	
Asp	2.1	9.9	3.9
Glu	2.1	9.5	4.1
Arg	1.8	9.0	12.5
Lys	2.2	9.2	10.8
His	1.8	9.3	6.0

HA:弱酸



酸の解離定数 K は定義により $K_a = [\text{H}^+][\text{A}^-]/[\text{HA}]$

式を $[\text{H}^+]$ について変形 $[\text{H}^+] = K_a \times [\text{HA}] / [\text{A}^-]$

両辺に -1 を乗じ $-\log[\text{H}^+] = -\log(K_a \times [\text{HA}] / [\text{A}^-])$

両辺対数をとる $\log(-[\text{H}^+]) = \log(-K_a) - \log([\text{HA}] / [\text{A}^-])$

定義($\text{pH} = -\log[\text{H}^+]$, $\text{p}K_a = -\log K_a$)より

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log [\text{A}^-]/[\text{HA}]$$

ヘンダーソンハッセルバルヒの式

$\text{p}K_a = \text{pH}$ の時, $\log [\text{A}^-]/[\text{HA}] = 0$

$$[\text{A}^-]/[\text{HA}] = 10^0$$

$$[\text{A}^-]/[\text{HA}] = 1$$

$$[\text{A}^-] = [\text{HA}]$$

なぜ足して2で割るとpIを求めることができるか

等電点では $[R-CH(NH_3^+)-COOH] = [R-CH(NH_2)-COO^-]$

カルボキシ基の解離定数を K_1 , アミノ基の解離定数を K_2 とすると

$$K_1 = [R-CH(NH_3^+)-COO^-][H^+]/[R-CH(NH_3^+)-COOH]$$

$$K_2 = [R-CH(NH_2)-COO^-][H^+]/[R-CH(NH_3^+)-COO^-]$$

両者を乗じると

$$K_1 \times K_2 = [H^+]^2 \times [R-CH(NH_2)-COO^-]/[R-CH(NH_3^+)-COOH] = [H^+]^2$$

両辺を2乗すると

$$[H^+]^2 = K_1 \times K_2$$

両辺にマイナスを乗じ, 対数をとると

$$-[H^+]^2 = -K_1 \times K_2$$

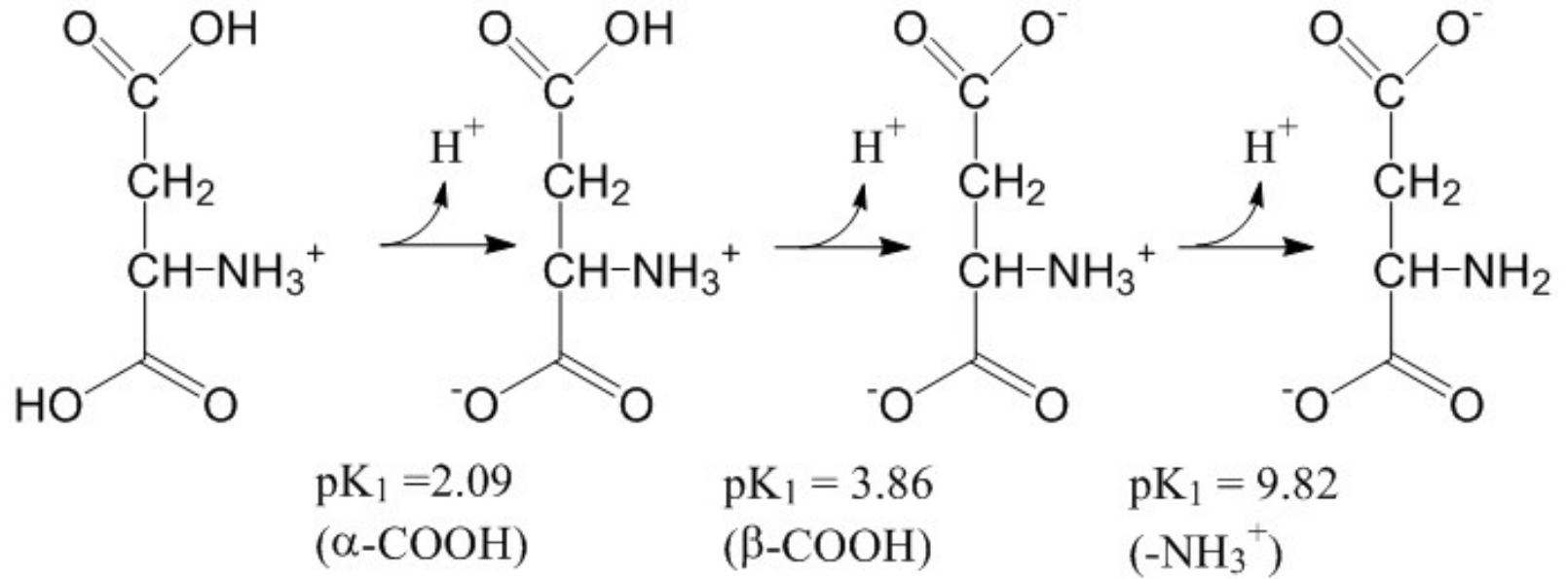
$$-\log[H^+]^2 = -\log(K_1 \times K_2)$$

$$-\log[H^+] + (-\log[H^+]) = -\log K_1 + (-\log K_2)$$

$$2 \text{ pH} = \text{p}K_1 + \text{p}K_2$$

$$\text{pH} = (\text{p}K_1 + \text{p}K_2)/2$$

アスパラギン酸の解離



強酸中
(pH = 1)
+1

pH3.0付近
0

pH6.0~8.0
-1

弱アルカリ中
(pH11.0以上)
-2

アスパラギン酸のpIは、
右の計算により
約3

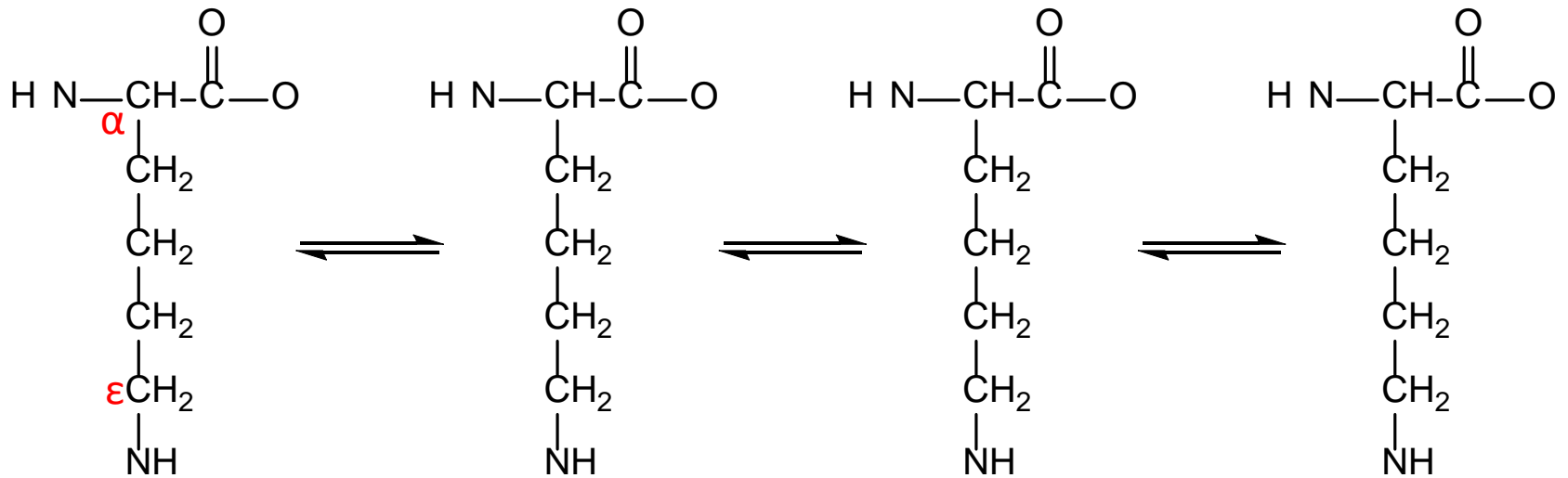
$$pI = \frac{2.09 + 3.86}{2}$$

リシンの解離

リシンの解離状態 (α -アミノ基, ϵ -アミノ基, α -カルボキシ) を予想し (記入し), 荷電状態をみきわめ, 等電点を求めなさい.

$pK_1(\alpha\text{-COOH}) = 2.2$, $pK_2(\alpha\text{-NH}_3^+) = 9.2$, $pK_3(\epsilon\text{-NH}_3^+) = 10.8$ とする.

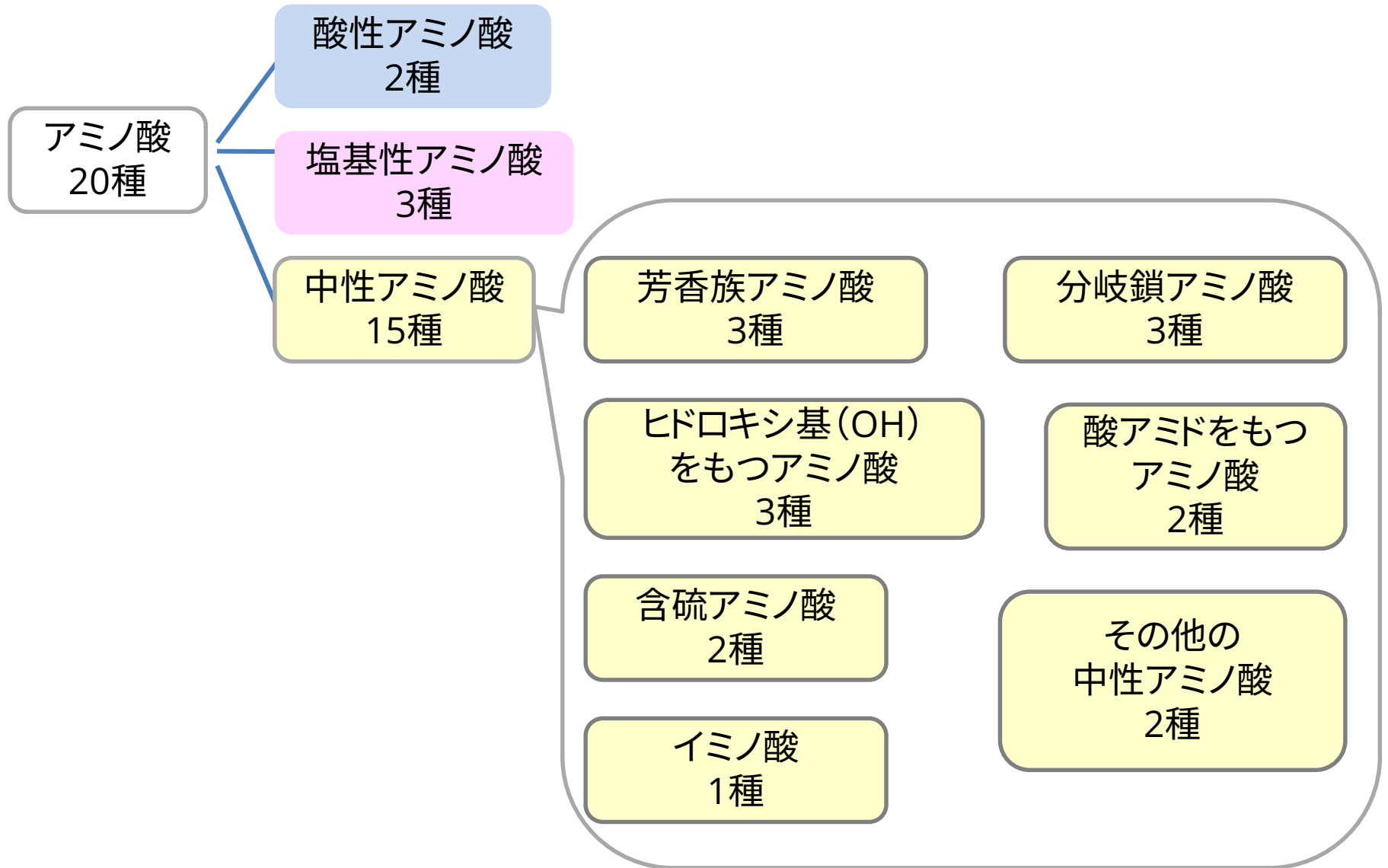
ヒント: $-\text{COOH}$ か $-\text{COO}^-$ か, $-\text{NH}_3^+$ か $-\text{NH}_2$ か



酸性側←

→アルカリ性側

アミノ酸の性質は α -R基によって決定される



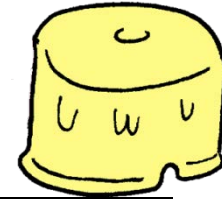
水中で、タンパク質(球形)は内側は疎水性アミノ酸，
外側(表面)は親水性アミノ酸が占める

親水性 (Hydrophilic) 極性	疎水性 (Hydrophobic) 非極性
リシン	フェニルアラニン
アルギニン	チロシン
ヒスチジン	トリプトファン
アスパラギン酸	グリシン
グルタミン酸	アラニン
セリン	バリン
トレオニン	ロイシン
システイン	イソロイシン
アスパラギン	プロリン
グルタミン	メチオニン

必須アミノ酸 9種

必須アミノ酸：
生体内で他のアミノ酸から
変換できない(遅い)ため、
食物から摂取する必要があるアミノ酸

フロバイスヒトリジメ



フ	
ロ	
バ	
イ	
ス	
ヒ	
ト	
リジ	
メ	

アミノ酸の表記

三文字表記 一文字表記

- 唯一 6種

C

H

I

M

S

V

- 最も一般的優先権

A (Ala)

G (Gly)

L (Leu)

P (Pro)

T (Thr)

- 頭文字に近い

Asp, Asn B (near A)

Glu, Gln Z

Lys K (near L)

- 発音に似た発音の文字

Arg - R

Asn - N

Asp - D

Glu - E

Gln - Q

Phe - F

Tyr - Y

Trp - W