

生物化学 I

井上 翔太

2023 年 1 月 13 日

- ヤマ張ってます。主には H29, H31 の本試験の問題から。
- **magenta** の文字列をタップすると、参照先へジャンプできます。
- ヘッダから目次へ戻ることができます。

目次

1 第 3 回：水と pH	2
1.1 Henderson-Hasselbalch の式	2
2 第 4 回：アミノ酸	3
2.1 アミノ酸の種類と性質	3
2.2 アミノ酸と pH	4
3 第 5-6 回：タンパク質の分析	6
3.1 酸加水分解による組成分析	6
3.2 比色定量法	6
3.3 Edman 分解法/エキソ型酵素による分解法	7
3.4 エンド型酵素による分解法	7
3.5 質量分析法	9
4 第 7-8 回：タンパク質の構造	11
4.1 一次構造	11
4.2 高次構造	11
4.3 変性と失活	11
5 第 9 回：酵素反応速度論	12
5.1 Michaelis-Menten の式	12
5.2 Lineweaver-Burk プロット	13
5.3 阻害反応モデル	14

6 第 10 回：酵素反応の機構	18
6.1 酵素の活性化機構	18
7 第 11 回：補酵素とビタミン	19
7.1 補酵素の関わる代謝	19
8 第 12-13 回：糖質	20
8.1 糖の定義と構造の分類	20
8.2 立体化学	20
8.3 還元性	20
9 第 14-15 回：脂質と生体膜	23
9.1 脂肪酸の命名	23
9.2 トリアシルグリセロール	24

1 第3回：水と pH

1.1 Henderson-Hasselbalch の式

酸 HA の解離平衡：



を考える。このとき、酸解離定数 K_a は以下で定義できる：

$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \quad (1.2)$$

これより、

$$\text{p}K_a = \text{pH} - \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \quad (1.3)$$

である（ただし \log の底は 10）。したがって、

Henderson-Hasselbalch の式

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]} \quad (1.4)$$

を得る。

2 第4回：アミノ酸

2.1 アミノ酸の種類と性質

2.1.1 アミノ酸の分類

表 1: 各アミノ酸の名称, 略号および側鎖の特徴

名称	略号	側鎖の構造, 性質
グリシン	Gly	飽和炭素鎖, 光学不活性である
アラニン	Ala	飽和炭素鎖
バリン	Val	飽和炭素鎖
ロイシン	Leu	飽和炭素鎖
イソロイシン	Ile	飽和炭素鎖
セリン	Ser	-OH を含む
トレオニン	Thr	-OH を含む
プロリン	Pro	アミノ基が2級 (環構造)
フェニルアラニン	Phe	芳香族
チロシン	Tyr	芳香族
トリプトファン	Trp	芳香族
ヒスチジン	His	塩基性
リシン	Lys	塩基性
アルギニン	Arg	塩基性
アスパラギン酸	Asp (Asx)	酸性
グルタミン酸	Glu (Glx)	酸性
アスパラギン	Asn (Asx)	酸加水分解で Asp を得る
グルタミン	Gln (Glx)	酸加水分解で Glu を得る
メチオニン	Met	S を含む
システイン	Cys	S を含む

2.1.2 必須アミノ酸

体内で合成できないアミノ酸. 9種類ある.

必須アミノ酸

Leu, Ile, Lys, Val, Thr, Trp, Met, Phe, His

2.2 アミノ酸と pH

アミノ酸は溶液中で以下のような平衡にある。

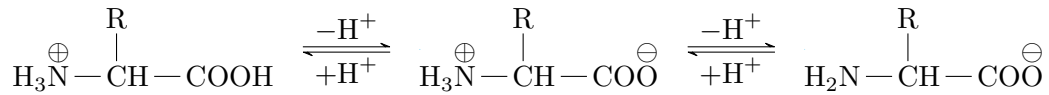


図 1: アミノ酸の平衡

各平衡に対応する酸解離定数を pK_{a1} , pK_{a2} で与えるとき,

等電点

$$pI = \frac{pK_{a1} + pK_{a2}}{2} \quad (2.1)$$

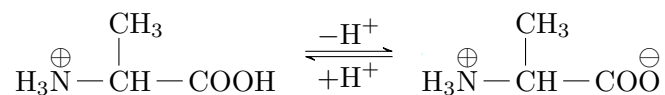
が定義される。

[Q.1] アミノ酸のイオン比

Ala は 25 °C で $pI_{\text{Ala}} = 6$, $pK_{a1} = 2.4$, $pK_{a2} = 9.9$ である。溶液の pH が (1) pH = 3.0, (2) pH = 10.0 であるとき, それぞれの場合で系中に存在しているイオン種を提示し, 最も多く存在しているものを示せ。

(1) pH = 3.0 であるとき

以下の平衡が存在する。



(1.4) より,

$$\text{pH} = pK_{a1} + \log \frac{[\text{H}_3\text{N}^{\oplus}-\text{CH}(-\text{CH}_3)-\text{COO}^{\ominus}]}{[\text{H}_3\text{N}^{\oplus}-\text{CH}(-\text{CH}_3)-\text{COOH}]} \quad (2.2)$$

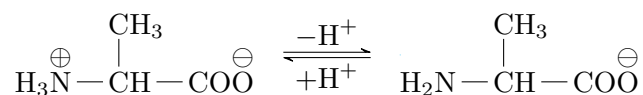
これより,

$$\frac{[\text{H}_3\text{N}^{\oplus}-\text{CH}(-\text{CH}_3)-\text{COO}^{\ominus}]}{[\text{H}_3\text{N}^{\oplus}-\text{CH}(-\text{CH}_3)-\text{COOH}]} = 10^{0.6} > 1. \quad (2.3)$$

よって $\text{H}_3\text{N}^{\oplus}-\text{CH}(-\text{CH}_3)-\text{COO}^{\ominus}$ のほうが多く存在する。

(2) pH = 10.0 であるとき

以下の平衡が存在する。



(1.4) より,

$$\text{pH} = \text{p}K_{a2} + \log \frac{[\text{H}_2\text{N}-\text{CH}(-\text{CH}_3)-\text{COO}^-]}{[\text{H}_3\text{N}^+-\text{CH}(-\text{CH}_3)-\text{COO}^-]} \quad (2.4)$$

これより,

$$\frac{[\text{H}_2\text{N}-\text{CH}(-\text{CH}_3)-\text{COO}^-]}{[\text{H}_3\text{N}^+-\text{CH}(-\text{CH}_3)-\text{COO}^-]} = 10^{0.1} > 1. \quad (2.5)$$

よって $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}(-\text{CH}_3)-\text{COO}^-$ のほうが多く存在する.

[Q.1'] アミノ酸のイオン比 (H29 本試験 (2))

Ala aq (0.01 M) に NaOH aq を加えたところ, pH = 3.4 となった. この時の両性イオンの濃度を求めよ.

(1.4) より,

$$3.4 = 2.4 + \log \frac{[\text{H}_3\text{N}^+-\text{CH}(-\text{CH}_3)-\text{COO}^-]}{[\text{H}_3\text{N}^+-\text{CH}(-\text{CH}_3)-\text{COOH}]} \quad (2.6)$$

よって,

$$[\text{H}_3\text{N}^+-\text{CH}(-\text{CH}_3)-\text{COO}^-] = 10[\text{H}_3\text{N}^+-\text{CH}(-\text{CH}_3)-\text{COOH}]. \quad (2.7)$$

それゆえ,

$$\therefore [\text{H}_3\text{N}^+-\text{CH}(-\text{CH}_3)-\text{COO}^-] = 0.1 \text{ M}. \quad (2.8)$$

たいていのアミノ酸は中性近くに pI をもつが, 酸性アミノ酸である Asp, Glu は酸性側に, 塩基性アミノ酸である His, Lys, Arg は塩基性側に pI をもつ.

[Q.2] アミノ酸の分類 (H31 本試験 (4))

次の分類に当てはまるアミノ酸について, その名称と略号 (3 文字) をかけ. (a) pH = 7 のとき負電荷をもつ. (b) pH = 7 のとき正電荷をもつ. (c) ジスルフィド架橋構造をもつ. (d) 第 2 級アミンをもつ. (e) -OH 基をもつ.

- (a) 負電荷はカルボキシ: $-\text{COO}^-$. 図 1 から, 等電点は酸性に偏っている. よってアスパラギン酸/Asp, グルタミン酸/Glu.
- (b) 正電荷はアミノ: $-\text{H}_3\text{N}^+$. 図 1 から, 等電点は塩基性に偏っている. よってヒスチジン/His, リシン/Lys, アルギニン/Arg.
- (c) 表 1 から, メチオニン/Met, システイン/Cys.
- (d) 表 1 から, プロリン/Pro.
- (e) 表 1 から, セリン/Ser, トレオニン/Thr.

3 第 5-6 回：タンパク質の分析

3.1 酸加水分解による組成分析

ポリペプチドに酸を加えてやることでペプチド結合を分解し、得られた生成物（アミノ酸の混合物）をクロマトグラフィー等で分離することでポリペプチドの組成を調べることができる。

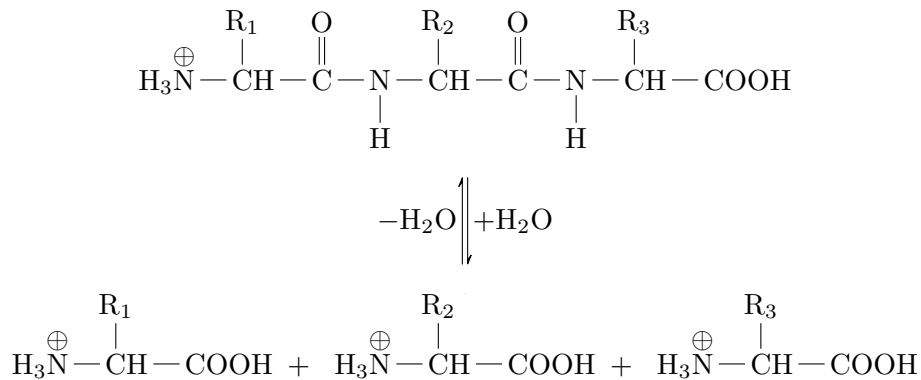


図 2: トリペプチドの酸加水分解

単純な方法であるが、以下のような限界がある。

- Asn, Gln の側鎖にあるアミド結合も同時に加水分解を受け、Asp, Glu となる。したがって、これらのアミノ酸は組成比を決めることができない。
- 芳香環を側鎖にもつ Ser, Thr, Tyr は少量破壊され、Trp は完全に破壊される。したがって、Trp の存在量を知ることができない。

3.2 比色定量法

代表的なものはニンヒドリン反応で、酸加水分解で得たアミノ酸の混合物を分離したのち、ニンヒドリンと反応させ、570 nm の吸収に由来する発色を見る方法である。

- 第 1 級アミノ酸：青紫色に呈色する。
- 第 2 級アミノ酸（主には Pro）：黄色に呈色する。

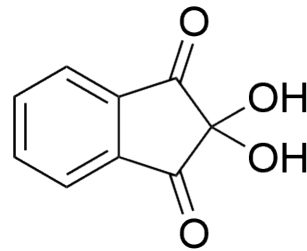


図 3: ニンヒドリン

また, Trp, Tyr, Phe などの芳香族アミノ酸は 280 nm に強い吸収をもつ. その吸光度 A を測定し, Lambert-Beer の法則:

$$A = \epsilon cl \tag{3.1}$$

からアミノ酸の生成比を見積もる定量法もある.

3.3 Edman 分解法/エキソ型酵素による分解法

これらの方法は, ポリペプチドの末端側からポリペプチドを加水分解していく. Edman 分解では N 末端側の, エキソ型酵素による分解では C 末端側のペプチド結合から加水分解が起きる. また, Edman 分解法は酸による加水分解を行うため, Asp, Asn および Glu, Gln の組成比を決めることができず, Trp は完全に破壊される.

3.4 エンド型酵素による分解法

エンド型酵素は, ポリペプチドの内側のペプチド結合を分解し, フラグメントにまで断片化する. 用いる酵素によって条件がある.

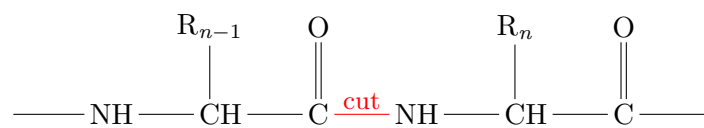


表 2: エンド型酵素における分解特異性

分解酵素	分解の特異性
トリプシン	$R_{n-1} = \text{Arg, Lys}$ (塩基性側鎖), ただし $R_n \neq \text{Pro}$.
キモトリプシン	$R_{n-1} = \text{Phe, Trp, Tyr}$ (大きな疎水性側鎖), ただし $R_n \neq \text{Pro}$.
エラスターゼ	$R_{n-1} = \text{Ala, Gly, Ser, Val}$ (小さな中性側鎖), ただし $R_n \neq \text{Pro}$.

表 2 を見ると, いずれの酵素を用いた場合でも, C 末端側に Pro が存在するときペプチド結合の分解が起これないことがわかる (Pro は第 2 級アミンであるため).

[Q.3] タンパク質の組成分析 (H31 本試験 (5))

あるタンパク質を Edman 分解したところ、アミノ酸の組成比が以下のように得られた。

Ala	Arg	Asp	Gln	Ile	Lys	Phe	Pro	Ser	Thr	Tyr	その他
1	1	2	2	1	2	1	1	1	1	1	0.1

また、このタンパク質にトリプシン/キモトリプシン処理を行ったところ、以下のようなフラグメントが得られた。

- Asp-(ア)
- Ile-Glu-Ala
- Ser-(イ)-Lys
- Asn-Pro-Lys-Trp
- Asp-(ウ)-Ser-(エ)
- Lys-Thr-Gln-Tyr
- Trp-Ile-Glu-Ala
- Thr-Glu-Tyr-Asn-Pro-Lys

これについて、以下の問いに答えよ。

1. (ア)~(エ)に入るアミノ酸は何か。
2. トリプシン処理とキモトリプシン処理によって得られたフラグメントはそれぞれどれか。
3. アミノ酸組織分解によって検出されなかったアミノ酸は何か、理由も併せて答えよ。
4. 280 nm に強い吸収を示すフラグメントはどれか。理由も併せて答えよ。

Q.3-1

用いた酵素はトリプシン及びキモトリプシンである。また、C末端がAlaのフラグメントが存在することから、これを除く他の各フラグメントのC末端側はArg,Lys,Phe,Trp,Tyrのいずれかである。組成比とフラグメントとの対応から、各組成比を2倍にするとフラグメントすべてのアミノ酸の総量に一致するとわかる (GluはGlnと、AspはAsnと区別がつかないことに注意)。よって、(ア)~(エ)にはArg,Pheが2つずつ入るとわかる。また、フラグメントの配列を比較すると、(ア)-(ウ)、(イ)-(エ)の組み合わせはそれぞれ同じアミノ酸であり、(イ)を含むフラグメントはLysで切れているから、これはトリプシンによるフラグメントであり、それゆえ(イ)にArgは入らないことがわかる。以上から、答は(ア) Arg, (イ) Phe, (ウ) Arg, (エ) Pheである。

Q.3-2

トリプシンで切断したものはC末端側がAsp,Lysのいずれか、キモトリプシンではPhe,Trp,Tyr

のいずれかである。元の構造との対応から、トリプシン：Asp-Arg, Ser-Phe-Lys, Trp-Ile-Glu-Ala, Thr-Glu-Tyr-Asn-Pro-Lys. キモトリプシン：Ile-Glu-Ala, Asn-Pro-Lys-Trp, Asp-Arg-Ser-Phe, Lys-Thr-Gln-Tyr.

Q.3-3

Trp の側鎖は分解によって破壊されるから、これを検出することはできない。

Q.3-4

Trp, Tyr は芳香族アミノ酸であり、280 nm に吸収を持つ。

3.5 質量分析法

タンパク質を ESI-MS (エレクトロスプレーイオン化法) で解析することで、その分子量 M を知ることができる。ESI-MS において、となりあう分子イオンピークの強度を p_1, p_2 とするとき、質量-電荷比 m/z との間には、

ESI-MS：ピーク強度と m/z の関係

$$\left\{ \begin{array}{l} p_1 = \frac{M+z}{z} \quad (3.2a) \\ p_2 = \frac{M+(z+1)}{(z+1)} \quad (3.2b) \end{array} \right.$$

の関係がある。

[Q.4] タンパク質の分子量 (H31 本試験 (7))

あるタンパク質を ESI-MS で解析したところ、 m/z がとなりあう 2 つの分子イオンピークの強度はそれぞれ 1414.0 m/z , 1542.3 m/z であった。このタンパク質の分子量を求めよ。

分子量を M とすれば、(3.2) から

$$\left\{ \begin{array}{l} \frac{M+z}{z} = 1542.3 \quad (3.3a) \\ \frac{M+z+1}{z+1} = 1414.0 \quad (3.3b) \end{array} \right.$$

である。(3.3a) を変形すると、

$$M = 1541.3z \quad (3.4)$$

であるから、(3.3b) に代入して、

$$\frac{1542.3z+1}{z+1} = 1414.0 \quad (3.5)$$

すなわち,

$$\therefore z = \frac{1413.0}{128.3} \simeq 11.03 \quad (3.6)$$

よって (3.4) から,

$$\therefore M \simeq 16974.7 \quad (3.7)$$

と求まる.

4 第 7-8 回：タンパク質の構造

4.1 一次構造

タンパク質はポリペプチド鎖からなり、ペプチド結合は共鳴効果によってその回転が制約されている。

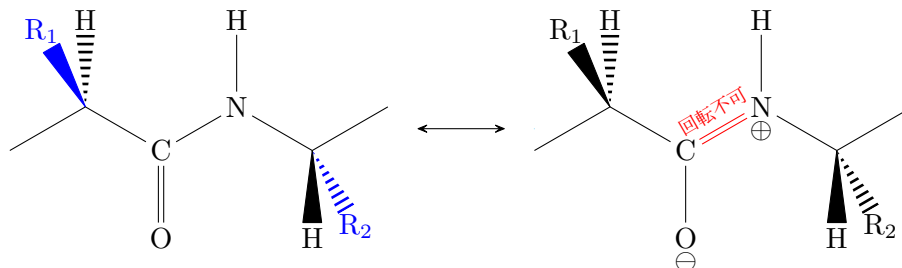


図 4: ペプチド原子団の極限構造とコンフォメーション

それゆえ、ペプチド結合とその両端の α 炭素は同一平面上に存在する。また側鎖部分は立体障害が大きく、となりあう 2 つのペプチド原子団は *trans* の配座をとる (R_1 , R_2 は *trans* の関係)。

4.2 高次構造

4.2.1 二次構造

二次構造は、いくつかのポリペプチド鎖が側鎖に由来する相互作用 (Cys に由来するジスルフィド結合など) をして結びつくことで形成される。主には、 α -Helix と β -Sheet の 2 つの構造に分類される。

4.2.2 三次構造

二次構造のコンフォメーションと側鎖の配置によって決まるタンパク質の立体構造のことを三次構造という。

4.2.3 四次構造

いくつかの三次構造 (サブユニット) が弱い相互作用でクラスターを形成することで生まれる高次構造を、四次構造という。

4.3 変性と失活

タンパク質を加熱したり、あるいは尿素のような特定の化学種で処理してやるなどの操作をすると、タンパク質のコンフォメーションが変化 (変性) し、その働きを失う。これを失活という。変性したタンパク質は、熱によって活性化されるシャペロンタンパク質によってもとのコンフォメーションへと戻される。

5 第 9 回：酵素反応速度論

5.1 Michaelis-Menten の式

酵素を E (Enzyme), 酵素によって触媒される基質を S (Substrate), 生成物を P (Product) とかく. このとき, 一般的な酵素反応は以下のように書き表すことができる:



k_1, k_{-1}, k_2 は各素過程における反応速度定数である. また, 中間体 ES を酵素-基質複合体という. さて, P が生成する速度を v とおくと, これは $[ES]$ にのみ依存するから,

$$v = k_2[ES] \quad (5.2)$$

とできる. $[ES]$ の正味の生成速度は,

$$\frac{d[ES]}{dt} = k_1[E][S] - (k_{-1} + k_2)[ES] \quad (5.3)$$

とできるが, 定常状態近似 (中間体の濃度変化 = 定常状態):

$$\frac{d[ES]}{dt} = 0. \quad (5.4)$$

を (5.3) に適用すると,

$$k_1[E][S] - (k_{-1} + k_2)[ES] = 0 \quad (5.5)$$

すなわち,

$$\therefore [ES] = \frac{k_1}{k_{-1} + k_2} [E][S] \quad (5.6)$$

を得る. また, 酵素の初期濃度を $[E]_0$ とかくことにすると,

$$[E]_0 = [E] + [ES] \quad (5.7)$$

が成り立つ. ここで, つぎの Michaelis 定数:

$$K_m \equiv \frac{k_{-1} + k_2}{k_1} \quad (5.8)$$

を用いると, (5.6) は

$$[ES] = \frac{[E][S]}{K_m} \quad (5.9)$$

とかける. (5.7) によって $[E]$ を消去すると,

$$[ES] = \frac{([E]_0 - [ES])[S]}{K_m} \quad (5.10)$$

となるから, 再び $[ES]$ について解いて,

$$\therefore [ES] = \frac{[E]_0[S]}{[S] + K_m} \quad (5.11)$$

を得る。これを (5.2) に戻してやると,

$$v = \frac{k_2[E]_0[S]}{[S] + K_m} \quad (5.12)$$

となる。ここで、この反応の最大速度を V_{\max} とすると、これは基質が飽和した状態で実現する。そのような場合、系中の酵素はすべて基質と反応して ES となるから、 $[E]_0 \simeq [ES]$ とみなせる。このとき、再び (5.2) から

$$V_{\max} = k_2[E]_0 \quad (5.13)$$

となる。以上を (5.12) に戻せば,

Michaelis-Menten の式

$$v = \frac{V_{\max}[S]}{[S] + K_m} \quad (5.14)$$

を得る。

5.2 Lineweaver-Burk プロット

Michaelis-Menten の式 (5.14) の両辺の逆数をとって変形すると,

Lineweaver-Burk の式

$$\frac{1}{v} = \frac{K_m}{V_{\max}} \frac{1}{[S]} + \frac{1}{V_{\max}} \quad (5.15)$$

を得る。つまり、 $1/[S]$ vs $1/v$ プロットの傾きから K_m を、切片から V_{\max} を知ることができる。このような、(5.15) を用いたプロットを Lineweaver-Burk プロットという。ただし、このプロットは以下のような欠点を持つ。

- 二重逆数プロットであるため、回帰の信頼性は低い。
- 切片を得るために大きな外挿を必要とする。

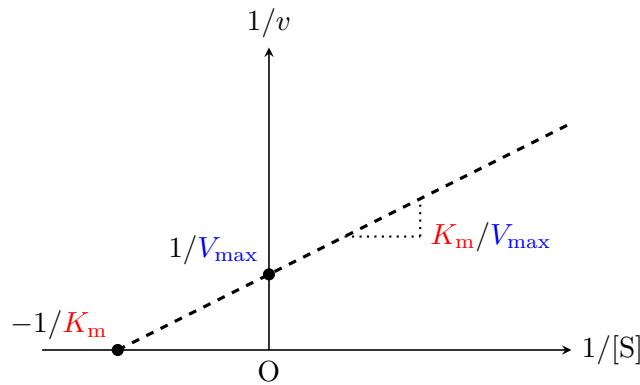


図 5: Lineweaver-Burk プロットの概略

5.3 阻害反応モデル

酵素反応をする系にある阻害剤 I (Inhibitor) が存在するとき、これは反応の素過程をブロックすることで酵素活性を低下させる。酵素 E と阻害剤 I に以下の平衡が成り立っているとき、これを可逆的阻害という。



このとき、 K_i を阻害定数という。阻害機構をもつ系の Michaelis-Menten 式は、分母について次の因子：

$$1 + \frac{[EI]}{[E]} = 1 + \frac{[I]}{K_i} > 1. \tag{5.17}$$

を乗じることで表すことができる。

5.3.1 競争阻害

阻害剤 I が酵素-基質複合体 ES の生成をブロックする以下の機構を競争阻害という。

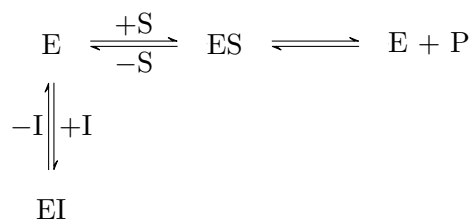


図 6: 競争阻害モデル

この系の Michaelis-Menten 式は、

$$v = \frac{V_{\max}[S]}{K_m(1 + [I]/K_i) + [S]} \tag{5.18}$$

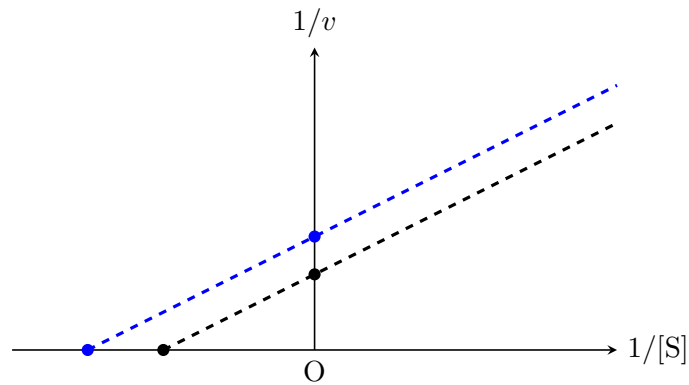


図 9: 不競争阻害における LB プロットの変化

5.3.3 非競争阻害

競争阻害と不競争阻害のハイブリッドである以下の機構を非競争阻害という。

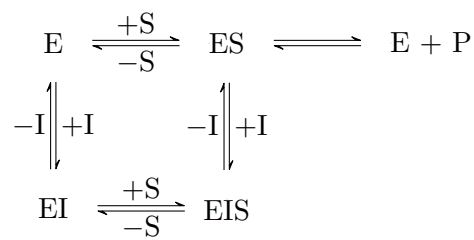


図 10: 非競争阻害モデル

この系の Michaelis-Menten 式は,

$$v = \frac{V_{\max}[S]}{(K_m + [S])(1 + [I]/K_i)} \tag{5.20}$$

となる。ES の解離が阻害されるため V_{\max} は減少するが、 K_m は不変である。したがって、Lineweaver-Burk プロットの x 切片は変わらず、 y 切片はやや高い位置に出る。

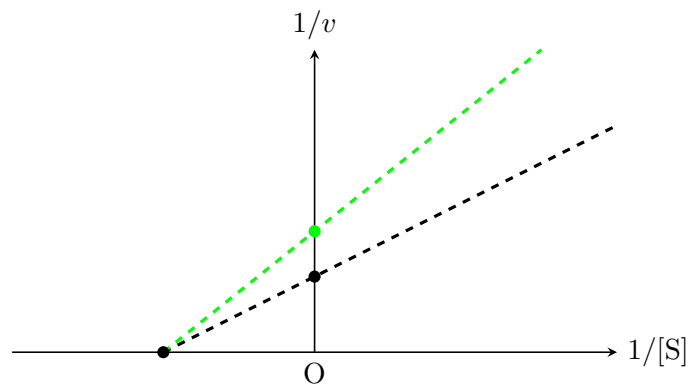


図 11: 非競争阻害における LB プロットの変化

[Q.5] 酵素反応の解析 (H31 本試験 (6))

酵素反応の実験を行ったところ、以下のデータが得られた。

基質濃度/mM	1.0	2.0	5.0	10.0	20.0	
初速度/ $\mu\text{M s}^{-1}$	2.50	4.00	6.30	7.60	9.00	阻害剤なし
初速度/ $\mu\text{M s}^{-1}$	0.77	1.25	2.00	2.50	2.86	阻害剤あり

この系を Lineweaver-Burk プロットで解析し、Michaelis 定数 K_m および最大反応速度 V_{\max} を求めよ。また、その阻害様式は何か。

データから $1/[S]$ および $1/v$ を計算し、Lineweaver-Burk プロットを行う。図 5 のように、得られた直線の x 切片から K_m が、 y 切片から V_{\max} がわかる。

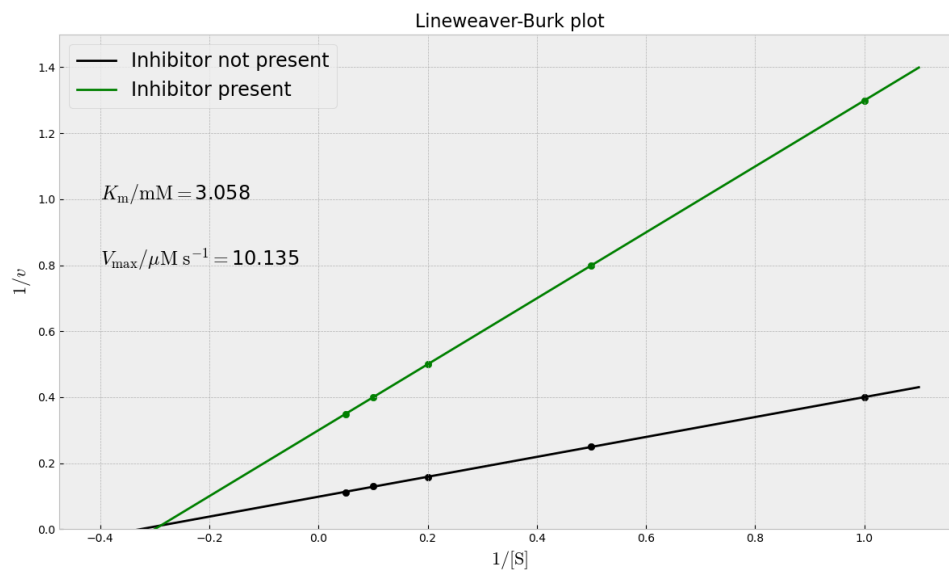


図 12: Q.5 のデータにおける LB プロット (最小二乗法)

図 12 より、阻害剤がない場合の Michaelis 定数 K_m および最大反応速度 V_{\max} はそれぞれ

$$K_m \simeq 3.058 \text{ mM}, \tag{5.21}$$

$$V_{\max} \simeq 10.135 \mu\text{M s}^{-1} \tag{5.22}$$

となった。また、阻害剤がある場合では y 切片のみが移動しているから、阻害様式は非競争阻害である。

6 第 10 回：酵素反応の機構

6.1 酵素の活性化機構

酵素は触媒であり，酵素反応をする際には不活性な前駆体（チモーゲン）として分泌される．以下はセリンプロテアーゼが逐次的に活性化される様子を示している．

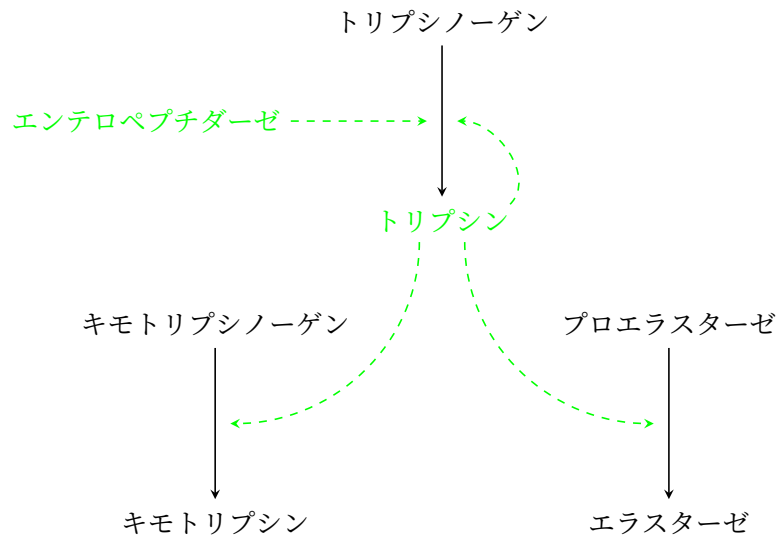


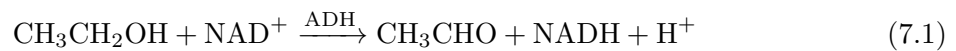
図 13: セリンプロテアーゼの活性化機構

トリプシン，キモトリプシン，エラスターゼのチモーゲンはそれぞれトリプシノーゲン，キモトリプシノーゲン，プロエラスターゼである．また，トリプシンは自身を含むチモーゲンの活性化を促進する触媒としても働く．

7 第 11 回：補酵素とビタミン

7.1 補酵素の関わる代謝

生体中で酵素反応を補助する役割を持つ化学種を補酵素という。ビタミンは多くの補酵素の前駆体である。たとえば、ニコチンアミドアデニンジヌクレオチド (NAD⁺) という補酵素は、アルコールデヒドロゲナーゼ (ADH) によるエタノールの代謝を補助する：



NAD⁺ がかわる反応としては、クエン酸回路 (TCA サイクル) 中のリンゴ酸デヒドロゲナーゼによる酸化反応も有名である。

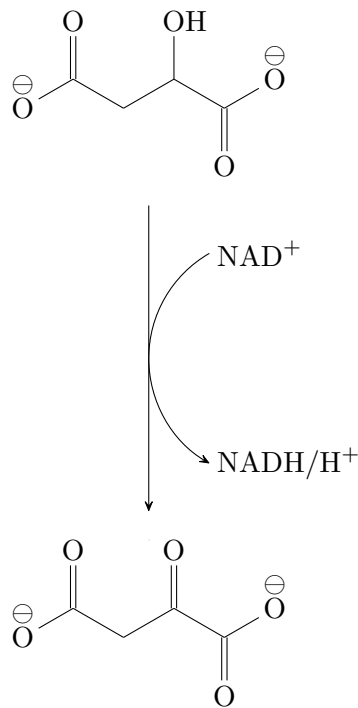


図 14: リンゴ酸のオキサロ酢酸への酸化

他の補酵素としては、フラビンアデニンジヌクレオチド (FAD) なども有名である。

8 第 12-13 回：糖質

8.1 糖の定義と構造の分類

炭素数 3 以上で、2 つ以上の $-OH$ 基をもつカルボニル化合物を糖という。また、アルデヒド (ホルミル) 基をもつ糖を **アルドース**、ケトン基をもつ糖を **ケトース** という。糖のカルボニル基は、末端の $-OH$ と反応して環状構造である **ヘミアセタール**あるいは**ヘミケタール**を構成する。このとき、五員環であればフラノースと、六員環であればピラノースという。糖の鎖状構造は Fischer 投影式によって表す。このとき、炭素の index はカルボニル炭素を 1 とする。

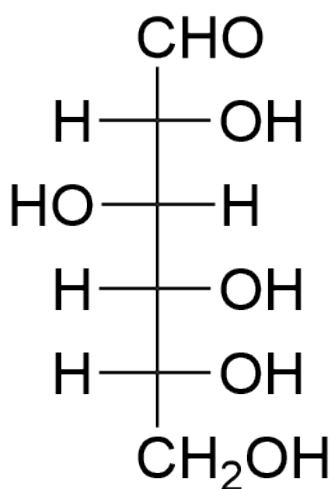


図 15: グルコースの Fischer 投影式

8.2 立体化学

糖のエナンチオマーは、もっとも簡単なアルドースであるグリセルアルデヒドを基準として表す。糖の不斉炭素のうち、カルボニルからもっとも離れた位置のものを標準炭素といい、Fischer 投影式において、標準炭素上の $-OH$ が右向きのものを **D 体**、左向きのものを **L 体** とする。天然の糖はほとんどが D 体である。

一般に、糖には複数の不斉炭素が存在し、うち 1 つの不斉炭素のみの立体配置が異なる関係にある異性体のことを **エピマー** という。たとえば D-グルコースと D-ガラクトースは、4 位の立体配置のみが異なるエピマーである。

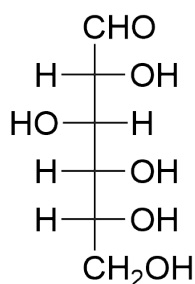
8.3 還元性

アルドースはアルデヒド基をもつから、弱い還元剤としてはたらき、銀鏡反応やフェーリング反応を起こす。この性質を持つ糖を **還元糖** という。対して、ケトースはカルボニルが内部にあるから基本的に還元性を持たないが、フルクトースのようにケト-エノール互変異性を經由して末端カル

ポニルへ変化し、還元性を示すものもある (Lobry de Bruyn-van Ekenstein 転位)。還元糖は、自身は酸化されることでアルデヒド基がカルボキシ基へと変わり、対応するアルドン酸を生成する。

[Q.6] 糖の分類と異性体 (H31 本試験 (2))

以下の図は Fischer 投影式で描いた D-グルコースである。以下の問いに答えよ。



1. グルコースについて、以下の構造に関する糖の分類は何か。
 - カルボニルの位置
 - 炭素数
2. 不斉炭素はいくつ存在するか。また、標準炭素にのみ * を記せ。
3. ガラクトースはグルコースの 4 位炭素についてのエピマーである。D-ガラクトースの Fischer 投影式を示せ。
4. グルコースは還元糖であるが、そう呼ばれるのはなぜか、構造に基づいて述べよ。また、還元糖として作用した後の生成物の構造を Fischer 投影式によって示せ。

1.

カルボニルは末端にあるから、アルドースである。また、炭素数は 6 であるから、ヘキソースである。したがって、グルコースはアルドヘキソースである。

2.

2,3,4,5 位が不斉炭素である。標準炭素はカルボニルから最も遠いものを選ぶから、5 位である。

3.

D-グルコースの Fischer 投影式に対して、4 位炭素の $-\text{H}$ と $-\text{OH}$ を入れ替えればよい。よって以下の通り。

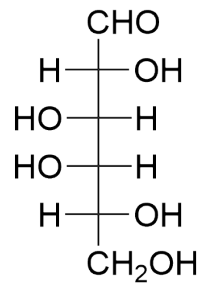


図 16: D-ガラクトース

4.

末端にアルデヒド基をもち、これが還元性を示す（ケトン基をもつケトースであれば、フルクトースなどの一部を除きその限りでない）。還元作用を示すということは、自身は酸化されてアルデヒド基がカルボキシ基となり、グルコン酸を生成する。

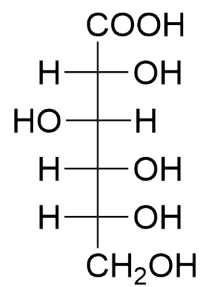


図 17: D-グルコン酸

9 第 14-15 回：脂質と生体膜

脂質は、細胞内におけるエネルギー貯蔵や、生体膜の構成成分として重要な物質群である、

- (グリセロ) リン脂質：両親媒性であり、生体膜を構成する。
- スフィンゴ脂質：神経組織に多く含まれ、免疫系の認識機構として機能する。
- コレステロール：多くの環を含み、扁平で折れ曲がりにくい。この構造は生体膜の流動性にかかわる。

9.1 脂肪酸の命名

9.1.1 命名法の規則

脂肪酸の命名には、IUPAC の体系名として-酸を使用するものの、いくつか特有のルールが存在する。

- 通常、カルボキシ炭素を 1 位 (α 位) とし、順次 2, 3, ... (β, γ, \dots) と数える。
- C=C 二重結合がないものを飽和脂肪酸、あるものを不飽和脂肪酸と呼ぶ。
- Δ の肩に二重結合の位置番号を乗せる記法がある。
ex. $\Delta^{9,12}$: 9,12 位に二重結合をもつ。
- カルボニルと逆側の末端炭素を n あるいは ω で指定し、末端から数えて m 番目の二重結合の位置を $n - m$ あるいは $\omega - m$ のように表す記法がある。
ex. $n - 6$ あるいは $\omega - 6$: 末端から数えて 6 位に二重結合をもつ。

以上の記法を利用すると、天然に存在する不飽和脂肪酸を大きく 3 つの系列に分けることができる。

表 3: おもな不飽和脂肪酸の分類

系列	名称
ω -3	α -リノレン酸, エイコサペンタエン酸 (EPA), ドコサヘキサエン酸 (DHA)
ω -6	リノール酸, アラキドン酸
ω -9	オレイン酸

9.1.2 数値表現

脂肪酸の構造は、以下の要素で指定できる。

- 炭素数: $1, 2, 3, \dots, x$
- 二重結合数: y
- 二重結合の位置: $n - m$ あるいは $\omega - m$ あるいは $\Delta^{m_1, m_2, \dots}$

これらを用いると、一般に

$$x : y \ \omega\text{-}m \quad \text{あるいは} \quad x : y \ \Delta^{m_1, m_2, \dots} \quad (9.1)$$

などと表すことができる。主な脂肪酸の構造の数値表現を以下に示す。

表 4: 脂肪酸の構造の数値表現

名称	数値表現
パルミチン酸	16 : 0
リノール酸	18 : 2 $\omega\text{-}6$, 18 : 2 $\Delta^{9,12}$ など
オレイン酸	18 : 2 $\omega\text{-}9$, 18 : 1 Δ^9 など

[Q.7] 脂肪酸の構造と命名 (H31 本試験 (1))

炭素数 18 の脂肪酸である、リノール酸 (18 : 2 $\Delta^{9,12}$)、 α -リノレン酸 (18 : 3 $\Delta^{9,12,15}$)、 γ -リノレン酸 (18 : 3 $\Delta^{6,9,12}$) の中で、 $\omega\text{-}3$ 脂肪酸に分類されるのはどれか。また、その構造を示せ。

いずれも炭素数は 18 である。最も位置番号の大きい二重結合について、その位置番号を 18 から引いてやれば、末端から数えて何番目に最初の二重結合が来るかわかる。よって、

- リノール酸
 - 18 - 12 = 6.
- α -リノレン酸
 - 18 - 15 = 3.
- γ -リノレン酸
 - 18 - 12 = 6.

であるから、 $\omega\text{-}3$ 系列に属するのは α -リノレン酸のみである。

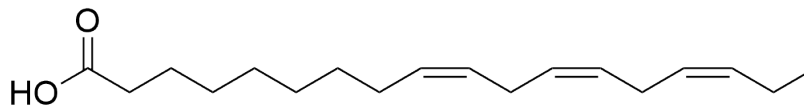


図 18: α -リノレン酸

9.2 トリアシルグリセロール

9.2.1 トリアシルグリセロールの構造

3 級アルコールであるグリセリンに、3 つの脂肪酸がエステル結合してできる分子を **トリアシルグリセロール (脂肪酸トリグリセリド, TG)** といい、生体内でのエネルギー貯蔵を担う。

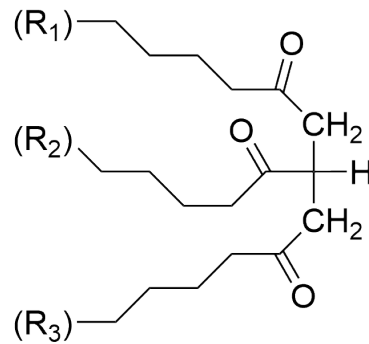


図 19: トリアシルグリセロール (R_n は任意の脂肪酸炭素鎖).

トリアシルグリセロールは、その脂肪酸組成によって植物性か動物性かに分けられる。植物性 TG は融点の低い不飽和脂肪酸を多く含み、常温で液体である。対して、動物性 TG は融点の高い飽和脂肪酸を多く含み、常温で固体である。植物油が液状であるのに対し、バターなどの動物性脂肪が固体であるのはこのことによる。

このような融点の違いは、そのコンフォメーションにある。飽和脂肪酸は炭素鎖のどの箇所でも自由回転が可能であるから、飽和脂肪酸で構成された TG の集合体は規則正しく配列する。それゆえ融点が高い。対して、不飽和脂肪酸で構成された TG は一部で自由回転が制限されるから、その限りでない。

9.2.2 水素化反応

植物油の不飽和脂肪酸を Pd などの金属触媒で水素化することで、動物性脂肪に似た固体状の脂肪をつくることができる。この反応は、マーガリンやショートニングといった植物油を原料とする加工油脂の製造に用いられる。

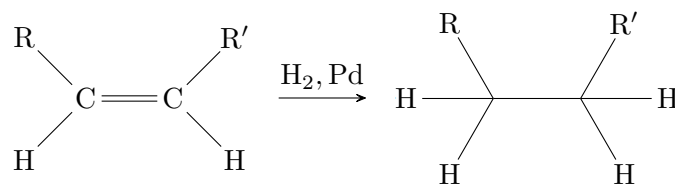


図 20: アルケンの水素化反応

この反応では、次のトランス脂肪酸を副生する。これは心疾患等の原因になると考えられている。

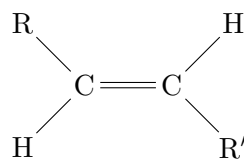


図 21: トランス脂肪酸