

光学異性体を区別する方法

例えば、最も易しい例として、乳酸の光学異性体を考える。

乳酸にはキラル中心(=不斉炭素原子)が一つありますから、光学異性体を持っています。この二つを区別するため、名前をつける必要がある。

手順は以下の通り

不斉炭素に直接結合している原子に、番号を振る。番号の振り方は、原子番号の大きい物から順番に振る。

原子番号が同じ物が二つある場合、その次に結合する原子の原子番号の和の大きい順に振るという規則がある。

乳酸の場合、水酸基の酸素が一番大きいので、これが一番。また、水素が一番軽いので、四番。

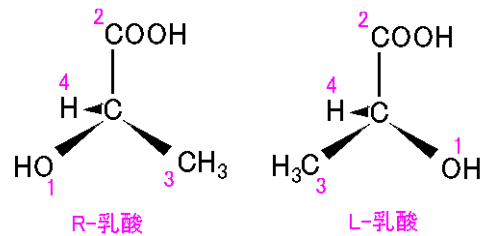
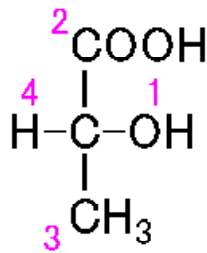
問題は、カルボキシル基とメチル基だがどちらも炭素ですから、それでは順番に差がつかない。

そこで、その炭素に結合した原子に注目する。

カルボキシル基は、直接酸素が二つついている。実はこれは「三つ」と数えます。なぜなら、片方の酸素は、二重結合を介して結合していますから、二倍して数えるというルールがあるからだ。

一方、メチル基は単に水素が三つあるだけである。よって、カルボキシル基の順位のほうが高いと考え、こちらを二番、メチル基を三番と数える。

番号が振れたら、一番原子番号が小さい原子を、紙面の向こう側に持っていく。そうして手前に来る三つの原子の順位に注目する。数字が右回りに並んでいたらR型、左回りならL型と命名する。こうする事で、光学異性体を区別する事が可能となる。

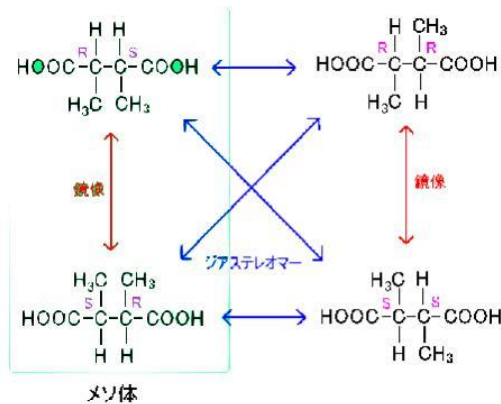


ジメチルコハク酸の光学異性体

ジメチルコハク酸は左のような構造を持つため、不斉炭素原子が二つ有る。

それぞれが二種類の光学異性体を持つので、 $2 * 2 = 4$ だから4種類の異性体がありそうだが、実際には3種類しかない。その理由は分子全体が左右対称なので、互いに重なる組があるからとも言える。別な言い方をすると、光学異性体の偏向角を α とすると、その組み合わせは 2α 、 0 、 -2α の三種類になるので、三種類という事になる。

図を見れば分かる通り、(R,S) と (S,R) は、絵が上下逆さまなだけで、実際は全く同じ分子である。



タンパク質

α -アミノ酸の分子間でカルボキシル基とアミノ基が脱水縮合して生成したものがペプチドである。このとき生じたアミド結合をペプチド結合という。

二つのアミノ基が縮合して生じたペプチドがジペプチド、三つのアミノ酸より生じたものをトリペプチド、多数のアミノ酸が縮合重合してできたものをポリペプチドという。

通常、天然のポリペプチドで何らかの機能を持ち、分子量が数千以上のものをタンパク質という。アミノ酸の配列順序はタンパク質の種類により一定している。

構成アミノ酸の種類、数、結合順序の違いによって多数のタンパク質が知られており、分子量が約4000のプロタミン類から、分子量が数千万~数億のウイルスタンパク質までがある(ただし、分子量が10万程度以上のタンパク質では、一般に複数のサブユニットから構成されている場合が多い)。

タンパク質の構造でアミノ酸の種類と配列順序のことを一次構造という。

主なタンパク質の分類

分類		名称
単純タンパク質	可溶性(球状)	アルブミン
		グロブリン
		グルテリン
		プロラミン
		ヒストン
	不溶性(繊維状)	プロタミン
		ケラチン
		コラーゲン
		フィブロイン
		タンパク質
複合タンパク質	核タンパク	
	リンタンパク	
	糖タンパク	
	色素タンパク	

タンパク質はアミノ酸のみから構成されている単純タンパク質(グロブリン、ヒストン、プロタミン、グルテリンなど)と、アミノ酸以外の物を含む複合タンパク質(糖タンパク質、リポタンパク質、核タンパク質、色素タンパク、リンタンパク質、金属タンパク質など)に分けられる。

タンパク質は一般に水または希塩類溶液に溶け、それぞれ特有の等電点を示す。

アルコール、アセトン、硫酸アンモニウム、トリクロロ酢酸、過塩素酸、スルフォサリチル酸、重金属塩などの添加で沈殿するので、その除去・捕集・精製などに利用される。

また、抗原タンパク質は一般に抗原性を有し、異種の動物組織に注入されるとその血清中に対応する抗体が産生される。この抗体は抗原タンパク質との間に抗原抗体反応を起こすので、微量の抗原タンパク質の検出に利用される。また、近年アレルギーあるいはアトピー患者が増えている原因の一つに、食事を通じて様々な異種タンパク質を体内に取り込んでいる可能性が考えられている。

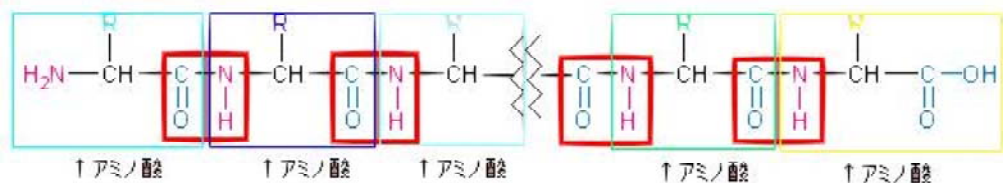
タンパク質は、多糖、核酸とともに代表的な生体高分子であり、生物体の主要構成成分である。約 20 種類の L - α アミノ酸がペプチド結合によって結合したポリペプチド鎖からなる。

おもなタンパク質の分類とその所在

タンパク質は、組成面から分けて、単純タンパク質と複合タンパク質に大別される。加水分解して、アミノ酸だけを生じるタンパク質を単純タンパク質という。一方、アミノ酸以外の物質も同じに生成するタンパク質を複合タンパク質という。

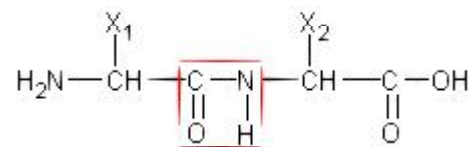
分類	名称	性質	所在	
単純タンパク質	可溶性 (球状)	アルブミン	水に可溶。熱により凝固。	卵白アルブミン、血清アルブミン
		グロブリン	水に不溶。塩類水溶液に可溶。	卵白グロブリン、血清グロブリン
		グルテリン	希酸・希アルカリには可溶。	小麦グルテニン、米オリゼニン
		プロラミン	80%アルコールに可溶。	小麦グリアジン、大麦ホルジニン
		ヒストン	水・希酸に可溶。	ヘモグロビンの成分のグロビン
		プロタミン	水・希酸に可溶。	サケの白子のサルミン
	不溶性 (繊維状)	ケラチン	水に不溶。濃アルカリに可溶。	毛髪・爪・角・羽毛などを構成
		コラーゲン	水と煮るとゼラチンを生じる。	骨・軟骨・腱・魚の鱗などを構成
		フィブロイン	水・希酸に不溶。強酸に可溶。	絹糸やクモの糸の主成分
複合タンパク質	核タンパク	核酸と結合している。	細胞核内にある	
	リンタンパク	リン酸と結合している。	牛乳のカゼイン、卵黄のヒデリン	
	糖タンパク	糖と結合している。	だ液中のムチン、卵白オルバミン	
	色素タンパク	色素と結合している。	ヘモグロビン、ヘモシアニン	

タンパク質＝アミノ酸が多数ペプチド結合(アミド結合のこと)してできたポリペプチド



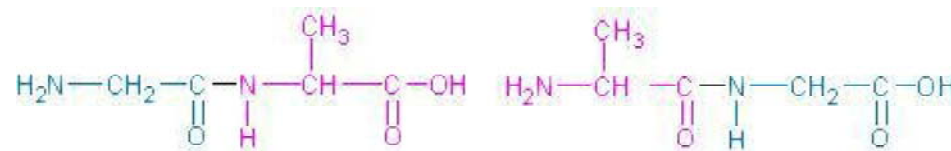
◆ペプチド結合……タンパク質のときでは特に、アミド結合を「ペプチド結合」という。

「ジペプチド」とは、2つのアミノ酸が結合した物質をいう。



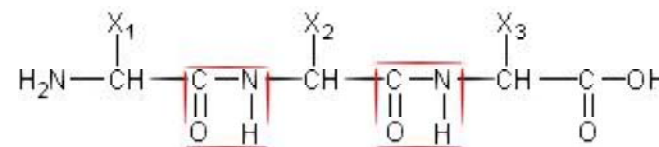
2つの「ペプチド結合」ではない。2つの「アミノ酸」だから、ペプチド結合は1つ。

【問①】 グリシン Gly とアラニン Ala でのジペプチドの異性体は何個？



2個。Gly-Ala と Ala-Gly

「トリペプチド」とは3つのアミノ酸が結合した物質をいう。
3つのアミノ酸が結合するので、ペプチド結合は2つ。



【問②】 Gly が2つと Ala が1つのトリペプチドの異性体は何個？

Ala-Gly-Gly , Gly-Gly-Ala , Gly-Ala-Gly の3個

【問③】 Gly と Ala と Ser の3つのアミノ酸でのトリペプチドでは？

Gly-Ala-Ser , Gly-Ser-Ala , Ala-Gly-Ser
Ser-Ala-Gly , Ala-Ser-Gly Ser-Gly-Ala の6個

問①～問③は、構造異性体の数。では、これに光学異性体も考慮すると何個になるか？

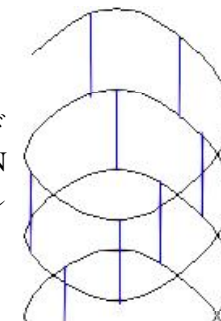
Gly-Ala-Ser*について考えてみよう。Ala と Ser は不斉炭素原子をもっているので、トリペプチド Gly-Ala-Ser の光学異性体は 2 × 2=4(個) 存在する。

結局、6つの構造異性体それぞれに4個の光学異性体があるので、光学異性体を含めると、6 × 4 = 24(個)となる。

◆タンパク質の立体構造

タンパク質はただ単に、直線でつながっていくわけではありません。
α-ヘリックス構造という立体的らせん構造をもっています。

このような構造がとれるのは、水素結合のおかげです。一方のペプチド結合の C=O と一段下にあるもう一方のペプチド結合の N-H が、C=O … H-N のように水素結合を生じ、これがこの立体構造を支える"支柱"の役割をしている。図の縦の線が水素結合を表している。



タンパク質の性質と反応

◆基質特異性

1 種類の酵素は特定の分子(基質という)の特定の反応にしか関与しない。このような性質を基質特異性という。

酵素が触媒としてはたらく場合、酵素はまず気質と結合して酵素基質複合体をつくる。酵素は、特定の立体構造を取るため、特定の分子としか結合できない。酵素反応のしくみは、鍵と鍵穴に例えられる。

◆変性反応

タンパク質の水溶液を加熱したり、強酸、重金属(Cu(), Pb())など、有機溶媒(メタノール、エタノールなど)などを加えると凝固する。これはタンパク質中のペプチド結合が切れるわけではないが、高次構造の破壊(立体構造の変化)が起きたためである。これをタンパク質変性という。

～変性～

タンパク質に熱、強酸、強塩基、重金属イオンなどを加えると、凝固する。これを変性という。一度変性してしまうと元の状態に戻すことが困難である。外部から刺激を受けることで立体構造を支えている水素結合が切れてしまう。水素結合というのは共有結合に比べれば弱い結合だから、ちょっとしたことですぐに切れてしまう。だから、まるで建物が崩れ落ちるようにタンパク質の立体構造が崩れてしまう。これが変性。

一番身近な例は、ゆで卵。白身が透明な状態から白くなるのはまさに変性。

◆塩析

タンパク質の水溶液に高濃度の塩溶液(硫酸塩などの溶液)を加えると、タンパク質が沈殿してくる。これは親水コロイドであるタンパク質分子が塩析されたものである(変性ではない)。

～塩析～

タンパク質は基本的に水に溶解すると、親水コロイドになる。電解質を多量に加えると沈殿を生じる。これを塩析という。

◆タンパク質の加水分解

希塩酸、希硫酸、水酸化ナトリウム水溶液や酵素を用いてタンパク質を加水分解すると、ペプチド結合が切断されてタンパク質を構成しているいろいろなアミノ酸が生じる。

例)

塩酸 あるいは 水酸化ナトリウム あるいは トリプシン(酵素)によるゼラチン(タンパク質)の加水分解

◆タンパク質の検出反応

検出反応名	操作	現象(色)	条件	原因
キサントプロテイン反応	濃硝酸を加えて加熱する(濃 HNO ₃)	黄色沈殿(塩基性になると橙黄色)	ベンゼン環をもつアミノ酸を含む	ベンゼン環のニトロ化
ビウレット反応	水酸化ナトリウムと硫酸銅(II)水溶液(NaOHaq + CuSO ₄ aq)	赤紫色	2 つ以上のペプチドが存在(トリペプチド以上)	2 つ以上のペプチド結合が Cu ²⁺ と錯体を形成
ニンヒドリン反応	ニンヒドリン水溶液を加えて加熱	青紫色	すべてのタンパク質	-NH ₂ 基との反応
硫黄反応	固体の NaOH を加えて加熱し酢酸で中和、酢酸鉛(II)を加える	黒色沈殿	S 原子を有するアミノ酸を含む	タンパク質から遊離したイオンが Pb ²⁺ と反応して PbS ↓黒沈殿