

アミノ酸の等電点に関する問題

1. 構造式の R がアルキル基であるアミノ酸の水溶液を電気泳動させると、そのアミノ酸水溶液全体に負電荷が多いと [ア] 極側に、またそのアミノ酸水溶液全体に正電荷が多いと [イ] 極側に移動する。これは、アミノ酸が弱 [ウ] のアミノ基と弱 [エ] のカルボキシ基をもつためである。下に示した 2 つの平衡が存在し、アミノ基のみがイオン化した [オ] イオンとカルボキシ基のみがイオン化した [カ] イオン、そしてアミノ基とカルボキシ基の両方がイオン化した双性イオンが存在する。平衡状態になったときのそれらのイオンの存在割合によってどちらの極に移動するかが決まることになる。



この 2 つの平衡定数 K_1 , K_2 は以下ようになる。

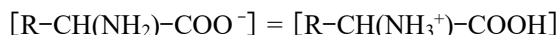
$$K_1 = \frac{[\text{R-CH(NH}_3^+\text{)-COO}^-][\text{H}^+]}{[\text{R-CH(NH}_3^+\text{)-COOH}]}$$

$$K_2 = \frac{[\text{R-CH(NH}_2\text{)-COO}^-][\text{H}^+]}{[\text{R-CH(NH}_3^+\text{)-COO}^-]}$$

この 2 つの平衡定数をかけると、以下ようになる。

$$K_1 \times K_2 = \frac{[\text{R-CH(NH}_2\text{)-COO}^-][\text{H}^+]^2}{[\text{R-CH(NH}_3^+\text{)-COOH}]}$$

各イオンの存在割合は pH により変化するが、[オ] イオン、双性イオン、[カ] イオンの電荷の総和が 0 になるが存在する。電荷の総和が 0 のアミノ酸水溶液は、電気泳動させても移動しない。このときの pH の値をそのアミノ酸の等電点という。つまり、等電点では下の関係が成り立っている。



したがって、以下の式が得られ、等電点の水素イオン濃度を、 K_1 および K_2 から求めることができる。

$$K_1 \times K_2 = [\text{H}]^2$$

問 1 [ア] から [カ] にあてはまる適切なものを次の解答群から選びなさい。

解答群

- | | | | | |
|-----|------|-------|-----|-----|
| ① 濃 | ② 希 | ③ 陰 | ④ 陽 | ⑤ 大 |
| ⑥ 小 | ⑦ 酸性 | ⑧ 塩基性 | ⑨ 正 | ⑩ 負 |

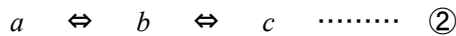
問2 あるアミノ酸のこれら2つの平衡定数が $K_1 = 5.00 \times 10^{-3}(\text{mol/L})$, $K_2 = 2.00 \times 10^{-10}(\text{mol/L})$ であるとき、等電点を有効数字2桁で求めよ。

(2019 東京理科大)

2. グリシンは式①の構造式で示される。



グリシンは水溶液中で3種類のイオンとして存在し、それらの割合は水素イオン指数(pH)に応じて変化する。グリシンの3種類のイオンを a, b, c で表すと、それらは式②で示す平衡状態にあり、式③と式④で示す2段階の電離平衡を伴う。



小 ← pH → 大



式③の電離定数を K_1 , 式④の電離定数を K_2 とすると、次の関係式が成り立つ。

$$K_1 = (\text{ア}) \quad \dots\dots\dots \text{⑤}$$

$$K_2 = (\text{イ}) \quad \dots\dots\dots \text{⑥}$$

電離定数 K を常用対数を用いて $\text{p}K = -\log_{10} K$ と表すと、式⑤から求められる pH は、 $\text{p}K_1$ を用いて式⑦のように表される。

$$\text{pH} = \text{p}K_1 + (\text{ウ}) \quad \dots\dots\dots \text{⑦}$$

また、式⑥から求められる pH は、 $\text{p}K_2$ を用いて式⑧のように表される。

$$\text{pH} = \text{p}K_2 + (\text{エ}) \quad \dots\dots\dots \text{⑧}$$

等電点(pI)はイオン a, b, c の平衡混合物の電荷の合計が0となるときの(オ)である。このとき(カ)と(キ)が等しくなるので、式⑦と式⑧より、pI は式⑨のように表される。

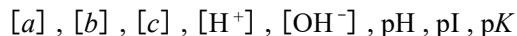
$$\text{pI} = (\text{ク}) \quad \dots\dots\dots \text{⑨}$$

問1 文中のイオン a, b および c の構造式を、式①にならって書け。

問2 空欄(ア)~(ク)について、次の(1)~(3)に答えよ。ただし、イオン a, b および c のモル濃度はそれぞれ $[a]$, $[b]$ および $[c]$ と表せ。

(1) 空欄(ア)~(エ)にあてはまる式を書け。

(2) 空欄(オ)~(キ)にあてはまるものを次の記号群より選んでその記号を書け。



(3) 空欄(ク)にあてはまる式を、 $\text{p}K_1$ と $\text{p}K_2$ を用いて書け。

問3 グリシンの K_1 は $5.0 \times 10^{-3} \text{mol/L}$, K_2 は $2.5 \times 10^{-10} \text{mol/L}$ であり、 $\text{p}K$ で表すと、 $\text{p}K_1$ は 2.3, $\text{p}K_2$ は 9.6 となる。グリシンの等電点(pI)を求めよ。ただし、有効数字2桁とする。

(2013 新潟大)

3. アラニンの水溶液中では、次式のような電離平衡が存在し、pHにより3種類のイオン(A, B, C)の割合が変化する。



この電離平衡は下記の式①と式②の二段階で表される。



また、各イオンのモル濃度をそれぞれ[A], [B], [C], 水素イオン濃度を[H⁺]とすると、式①で表されるAの電離定数K₁と式②で表されるBの電離定数K₂は、次のとおりである。

$$K_1 = \frac{[B][\text{H}^+]}{[A]} = 5.0 \times 10^{-3} \text{ (mol/L)}$$

$$K_2 = \frac{[C][\text{H}^+]}{[B]} = 2.0 \times 10^{-10} \text{ (mol/L)}$$

(1) アラニンの水溶液のpHが4のとき、AとCの濃度比はいくらか。最も近い値をa~fから選びなさい。

- a 1.0×10^{-4} b 1.0×10^{-3} c 1.0×10^{-2} d 1.0×10^2
 e 1.0×10^3 f 1.0×10^4

(2) 水溶液中のアミノ酸の電荷が全体として0になるときのpHを等電点という。等電点では、アラニンはほとんどが双性イオン(B)として存在し、存在量のわずかな陽イオン(A)と陰イオン(C)の濃度は等しい。アラニンの等電点はいくらか。

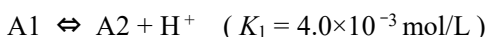
最も近い値をa~fから選びなさい。

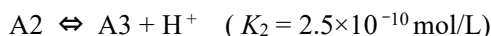
- a 5 b 6 c 7 d 8 e 9 f 10

(2013 東京薬科大)

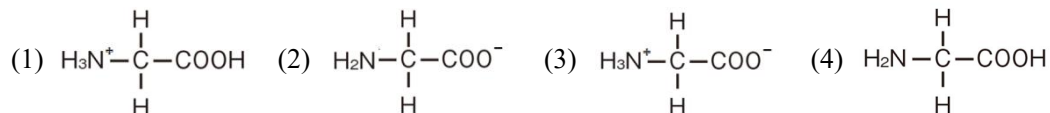
4. 問1 アミノ酸A $\begin{array}{c} \text{H} \\ | \\ \text{H}_2\text{N}-\text{C}-\text{COOH} \\ | \\ \text{H} \end{array}$ は、水溶液中ではpHの低い方から高い方の順に、

A1, A2, A3の3種類の形で存在し、次の電離平衡が成立する。





A3 の構造式として正しいものはどれか。



問2 問1のアミノ酸 A の水溶液で A1, A2 のモル濃度をそれぞれ [A1], [A2] と表すと、[A1] = [A2] となるとき pH はいくらか。次の中から最も近い値を選べ。

ただし、 $\log_{10} 2 = 0.30$, $\log_{10} 5 = 0.70$ とする。

- (1) 1.8 (2) 2.0 (3) 2.2 (4) 2.4 (5) 9.0 (6) 9.2 (7) 9.4 (8) 9.6

問3 等電点におけるアミノ酸 A の水溶液の水素イオン濃度 $[H^+]$ と電離定数 K_1 , K_2 の関係を示した式として正しいものはどれか。

- (1) $K_1 + K_2 = [H^+]$ (2) $K_1 - K_2 = [H^+]$ (3) $\frac{K_1}{K_2} = [H^+]$ (4) $\frac{K_1}{K_2} = [H^+]^2$
 (5) $K_1 \times K_2 = [H^+]$ (6) $K_1 \times K_2 = [H^+]^2$ (7) $\frac{K_2}{K_1} = [H^+]$ (8) $\frac{K_2}{K_1} = [H^+]^2$

(2013 神戸薬科大)

5. 次の文章を読み、以下の問いに答えよ。数値は有効数字 2 桁で答えよ。

アミノ酸は、結晶中ではカルボキシル基がアミノ基に水素イオンを与え、1 分子中に正負の電荷を合わせもつ [(a)] イオンになっている。そのため、アミノ酸の結晶は、一般の有機化合物に比べ融点が高く、有機溶媒より水に溶けやすい。一方、(ア) 水溶液中のアミノ酸は、陽イオン、[(a)] イオン、陰イオンが平衡状態にあり、各イオンの比率は溶液の pH によって変化する。 これらの平衡混合物の電荷が全体として 0 になるときの pH を、そのアミノ酸の等電点という。アミノ酸に [(b)] の薄い水溶液を加えて温めると、青紫色ないしは赤紫色を呈する。この反応は [(b)] 反応と呼ばれ、アミノ酸の検出に用いられる。

問い

- (1) [(a)], [(b)] に入る適切な語句を書け。
 (2) 下線部(ア)に示した通り、例えばアラニンは水溶液中では、陽イオン(A), [(a)] イオン(B), 陰イオン(C)の 3 種類の形で存在し、次の二つの電離平衡が同時に成り立っている。



式①の平衡における電離定数 K_1 を、各成分のモル濃度 [A], [B], $[H^+]$ を用いた式で書け。

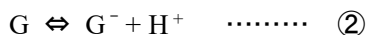
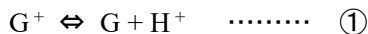
(3) 式②の平衡における電離定数 K_2 を、各成分のモル濃度 $[B]$, $[C]$, $[H^+]$ を用いた式で書け。

(4) アラニンの等電点における水素イオン濃度 $[H^+]$ を、電離定数 K_1, K_2 を用いた式で書け。等電点における A と C の濃度は等しいとする。

(5) アラニンの等電点における水溶液の pH を求めよ。ただし、 $K_1 = 5.00 \times 10^{-3} \text{mol/L}$, $K_2 = 2.00 \times 10^{-10} \text{mol/L}$ とする。

(2013 中央大)

6. アミノ酸は分子内に酸性を示す(①)基と塩基性を示す(②)基をもつ化合物の総称であり、これら 2 種の官能基が同一の炭素原子に結合したアミノ酸を、特に(③)という。(③)は溶液中で陽イオン、双性イオンおよび陰イオンが平衡状態にあり、水溶液の pH に応じてそれらの存在割合が変化する。ここでは、側鎖が H であるグリシンについて考えてみる。グリシンの陽イオンを G^+ 、双性イオンを G、陰イオンを G^- とすると、水溶液中におけるグリシンの電離平衡は、次の①、②式で表せる。



電離定数 K_1, K_2 は、各成分のモル濃度 $[G^+]$, $[G]$, $[G^-]$, $[H^+]$ を用いて、次のように表すことができる。

$$K_1 = [a] = 4.0 \times 10^{-3} \text{mol/L} \quad \dots\dots\dots \text{③}$$

$$K_2 = [b] = 2.5 \times 10^{-10} \text{mol/L} \quad \dots\dots\dots \text{④}$$

水溶液中に存在するグリシン由来の化学種の全濃度を $C \text{mol/L}$ とすると、

$$C = [G] + [G^+] + [G^-] \quad \dots\dots\dots \text{⑤}$$

となり、③、④式より、 $[G]$ と $[G^-]$ はそれぞれ $K_1, K_2, [H^+]$ を用いた $[G^+]$ の関数として、次のように表すことができる。

$$[G^+] = [c] [G^+] \quad \dots\dots\dots \text{⑥}$$

$$[G^-] = [d] [G^+] \quad \dots\dots\dots \text{⑦}$$

ここで、 $[G^+]$ の全濃度 C に対する存在割合は、⑥、⑦式を⑤式に代入することにより、⑧式のように与えられる。

$$\frac{[G^+]}{C} = \frac{[e]}{[H^+]^2 + K_1[H^+] + K_1K_2} \quad \dots\dots\dots \text{⑧}$$

同様に、 $[G]$ と $[G^-]$ の全濃度 C に対する存在割合は、それぞれ⑨、⑩式で与えられる。

$$\frac{[G]}{C} = \frac{[f]}{[H^+]^2 + K_1[H^+] + K_1K_2} \quad \dots\dots\dots \text{⑨}$$

$$\frac{[G^-]}{C} = \frac{[g]}{[H^+]^2 + K_1[H^+] + K_1K_2} \quad \dots\dots\dots \text{⑩}$$

⑧, ⑨, ⑩式より、 $\text{pH}=3$ の緩衝溶液中で存在する $[\text{G}^+]$, $[\text{G}]$, $[\text{G}^-]$ の存在割合は、 $[\text{G}^+] : [\text{G}] : [\text{G}^-] = 1 : [\text{ア}] : [\text{イ}]$ となる。

問1 グリシンの陽イオン、双性イオンおよび陰イオンの構造式を示せ。

問2 文中の、①から③に適切な語句、[a]から[g]に適切な式、[ア], [イ] に適切な数値を記入せよ。

問3 水溶液中でアミノ酸の大部分が双性イオンとして存在し、共存するアミノ酸の陰イオンと陽イオンの電荷がつりあっている状態の pH を等電点とよぶ。グリシンの等電点における水素イオン濃度を K_1 と K_2 を用いて表せ。

問4 グリシンの等電点を小数点以下1桁で示せ。

(2011 徳島大)

7. 水溶液中でのグリシンの電離および電離定数は次式で表される。

第1電離： $\text{CH}_2(\text{NH}_3^+)\text{COOH} \rightleftharpoons \text{CH}_2(\text{NH}_3^+)\text{COO}^- + \text{H}^+ \quad K_1 = 4.0 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$

第2電離： $\text{CH}_2(\text{NH}_3^+)\text{COO}^- \rightleftharpoons \text{CH}_2(\text{NH}_2)\text{COO}^- + \text{H}^+ \quad K_2 = 2.5 \times 10^{-10} \text{ mol/L}$

グリシンは、中性付近の水溶液中では(イ)イオンの状態でもっとも多く存在するが、酸性にすると(ロ)イオンの状態が多くなる。

問1 (イ), (ロ) に適合する語句を漢字で答えなさい。

問2 グリシンの等電点を計算し、小数第1位まで示しなさい。

(2011 早稲田大)

解答

1. 問1 ア⑨ イ⑩ ウ⑧ エ⑦ オ④ カ③ 問2 6.0

2. 問1 a $\text{H}_3\text{N}^+-\text{CH}_2-\text{COOH}$ b $\text{H}_3\text{N}^+-\text{CH}_2-\text{COO}^-$ c $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{COOH}$

問2 (1) ア $\frac{[b][\text{H}^+]}{[a]}$ イ $\frac{[c][\text{H}^+]}{[b]}$ ウ $\log_{10} \frac{[b]}{[a]}$ エ $\log_{10} \frac{[c]}{[b]}$ (2) オ pH

カ [a] キ [c] ク $\frac{1}{2}(pK_1 + pK_2)$ 問3 6.0

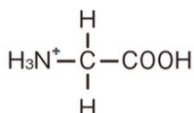
3. 問1 f 問2 b

4. 問1 (2) 問2 (4) 問3 (6)

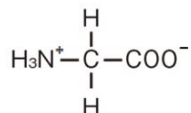
5. (1) a: 双生 b: ニンヒドリン (2) $K_1 = \frac{[\text{B}][\text{H}^+]}{[\text{A}]}$ (3) $K_2 = \frac{[\text{C}][\text{H}^+]}{[\text{B}]}$

(4) $[\text{H}^+] = \sqrt{K_1 \times K_2}$ (5) 6.0

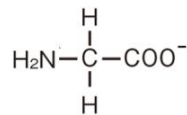
6. 問1 陽イオン



双生イオン



陰イオン



問2 ① カルボキシル ② アミノ ③ α アミノ酸 a $\frac{[\text{G}][\text{H}^+]}{[\text{G}^+]}$

b $\frac{[\text{G}^-][\text{H}^+]}{[\text{G}]}$ c $\frac{K_1}{[\text{H}^+]}$ d $\frac{K_1 K_2}{[\text{H}^+]^2}$ e $[\text{H}^+]^2$ f $K_1[\text{H}^+]$ g $K_1 K_2$

ア $\frac{K_1}{[\text{H}^+]}$ イ $\frac{K_1 K_2}{[\text{H}^+]^2}$ 問3 $[\text{H}^+] = \sqrt{K_1 \times K_2}$ 問4 6.0

7. 問1 イ 双生 ロ 陽 問2 6.0