

# くらしの化学 6月9日

## 生命を支える物質

8章 簡単な有機化合物

9章 脂質

10章 糖質

11章 アミノ酸とタンパク質

12章 核酸とATP

担当: 前田史郎

工学部生物応用化学科物理化学グループ

URL <http://acbio2.acbio.fukui-u.ac.jp/phychem/maeda>

## 8章 簡単な有機化合物

8.1 有機化合物の特徴

8.2 官能基による有機化合物の分類

8.3 炭化水素

8.4 アルコール

8.5 エーテル

8.6 アルデヒドとケトン

8.7 カルボン酸

8.8 アミン

8.9 染料

## 8 簡単な有機化合物

有機化合物と無機化合物の違いについて述べよ。

有機化合物と無機化合物を簡単に見分けるにはどうすればよいか。

有機化合物の数が多いのはなぜか。

官能基の名称と化学式を10種類書け。

酸化還元反応、特に有機化合物の酸化還元反応の定義を述べよ。

エタノールの反応を3種類、化学式を書いて示せ。

# 9章 脂質

9.1 立体異性

9.2 幾何異性と目が光を感じるしくみ

9.3 光学異性

9.4 脂質の脂肪酸成分

9.5 肥満と抗肥満薬

9.6 硬化油

9.7 リン脂質と二分子膜

9.8 フェロモン

9.9 ステロイドとドーピング

9.10 ビタミンD

## 9 脂質と立体異性体

立体異性体どうしでは生物に対する作用(味、薬理作用など)が異なることが多い。その理由を生体物質の構造的な特色から推定せよ。

動物の目が光の明暗を知覚するのは、視物質のどのような変化によるものか。

生体内での脂肪の機能(役割)を3つ述べよ。

人体内での脂肪の貯蔵法を2つに分類しそれぞれに説明をつけよ。

# 脂質

生体を構成する物質のうち水に溶けにくく、有機溶剤に溶けやすい物質群の総称で、多種類の有機化合物が含まれる。

一般に、長鎖脂肪酸とその誘導体を脂質と呼ぶことが多い。しかし、広義にはステロイド、カロテノイド、脂溶性ビタミンなどの生体内にある水不溶で有機溶媒に易溶の有機化合物群を総称する。

脂肪酸は、アルキル基の炭素 - 炭素結合が全て一重結合である飽和脂肪酸と、二重結合を含む不飽和脂肪酸に分類される。飽和脂肪酸を多く含むものは豚脂肪(ラード)、牛脂(ヘッド)やバターのように固体、不飽和脂肪酸を多く含む植物油は液体の形状をしている。

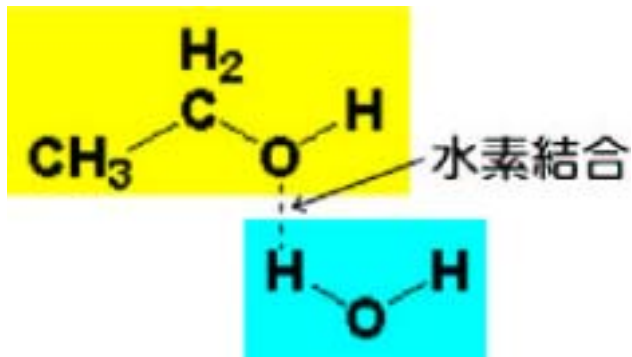
## 復習:有機化合物の特徴

(5) 溶解性 有機溶剤に溶けるものが多い

「似たものは似たものと溶けあう」

“Like dissolves like.”

一般に，分子構造が似ているもの同士の方が，似ていないものより良く溶ける．



水とエタノールは良く溶け合うが，

水とヘキサンは溶け合わない(水と油は溶け合わない)．

## 復習 8.7 カルボン酸 (R-COOH)

カルボキシル基(-COOH)をもつ化合物をカルボン酸といい、アルキル基にカルボキシル基がついたカルボン酸を脂肪酸という。

### 脂肪酸の性質

- (1) 電離して酸性を示す。(例: 酢酸)
- (2) 水酸化ナトリウムやアミンなどの塩基とは酸塩基反応をする。
- (3) アルコールやアミンと脱水縮合反応をしてエステルやアミドをつくる。(例: 6,6-ナイロン)
- (4) 炭素数が10以上の脂肪酸を高級脂肪酸という。脂肪酸は、天然には油脂のようにエステルとして存在することが多い。



# 復習

表 10 カルボン酸の例とその性質

分類	1 価カルボン酸 (脂肪酸)		2 価カルボン酸		ヒドロキシ酸	
名称	ギ酸	酢酸	シュウ酸	アジピン酸	乳酸	クエン酸
化学式	$\text{HCOOH}$	$\text{CH}_3\text{COOH}$	$\begin{array}{c} \text{COOH} \\   \\ \text{COOH} \end{array}$	$\text{HOOC}-(\text{CH}_2)_4-\text{COOH}$	$\begin{array}{c} \text{COOH} \\   \\ \text{H}-\text{C}-\text{OH} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{CH}_2-\text{COOH} \\   \\ \text{C}(\text{OH})\text{COOH} \\   \\ \text{CH}_2-\text{COOH} \end{array}$
融点(°C)	8	17	187 (分解)	153	17	156~157
存在	アリから発見 	食酢中の成分 	ほうれん草に含まれる 	6,6-ナイロンの原料 	乳酸飲料に含まれる 	レモンに含まれる 

# アシル基

カルボン酸 $\text{RCOOH}$ から $\text{OH}$ を除いた残基 $\text{RCO-}$ の総称. ホルミル基 $\text{HCO-}$ , アセチル基 $\text{CH}_3\text{CO-}$ など.

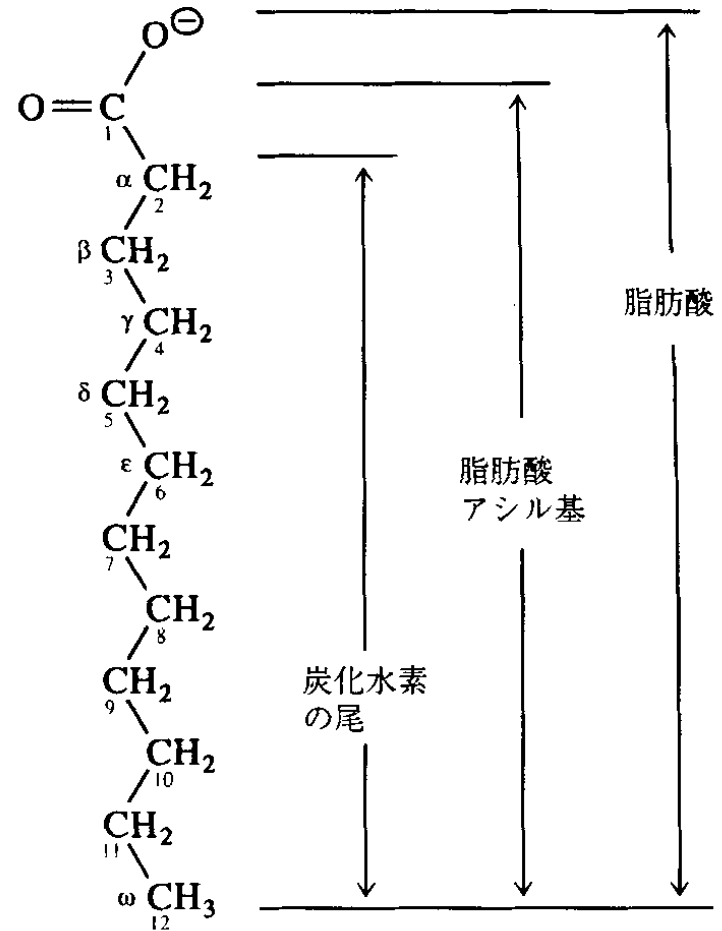
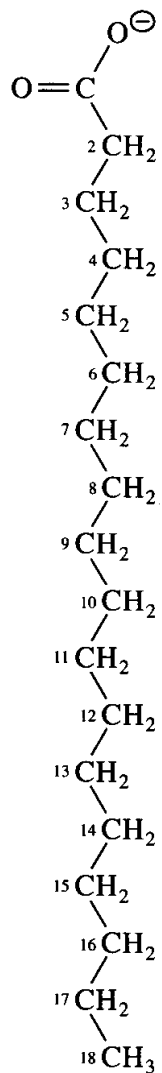


図 10・2 脂肪酸の構造と命名法. 脂肪酸は長い炭化水素の尾の端にカルボキシル基がついたものである. カルボン酸の  $\text{p}K_a$  がほぼ 4.5~5.0 なので, 生理的な pH では陰イオンである. IUPAC の命名法では, カルボキシル基の炭素から順番に番号をつけてゆく. 慣用的な命名法では, カルボキシル基の隣の炭素を  $\alpha$  とし, それ以降を  $\beta$ ,  $\gamma$ ,  $\delta$  のように名づける. カルボキシル基からいちばん離れた炭素は, 鎖の長さに関係なく  $\omega$  とよぶ. 図に示したラウリン酸 (あるいはドデカン酸) は, 12 個の炭素から成り, 炭素-炭素間の二重結合はもたない.

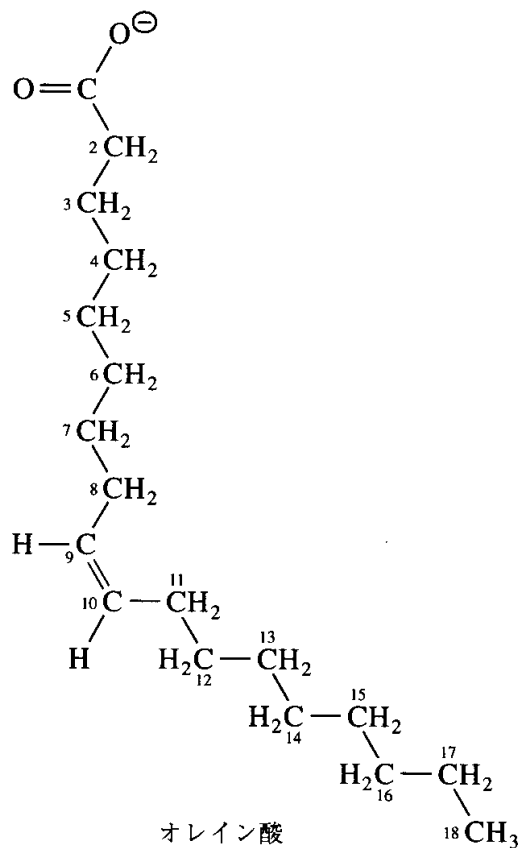
表 9 . 1 脂肪酸とその性質

名称	炭素数	二重結合の数	飽和性	融点 ( )
パルミチン酸	16	0	飽和脂肪酸	63.1
ステアリン酸	18	0	飽和脂肪酸	69.6
オレイン酸	18	1	不飽和脂肪酸	13.4
リノール酸	18	2	不飽和脂肪酸	-5.0
リノレン酸	18	3	不飽和脂肪酸	-11.0
アラキドン酸	20	4	不飽和脂肪酸	-49.5

(a)



(b)



(c)

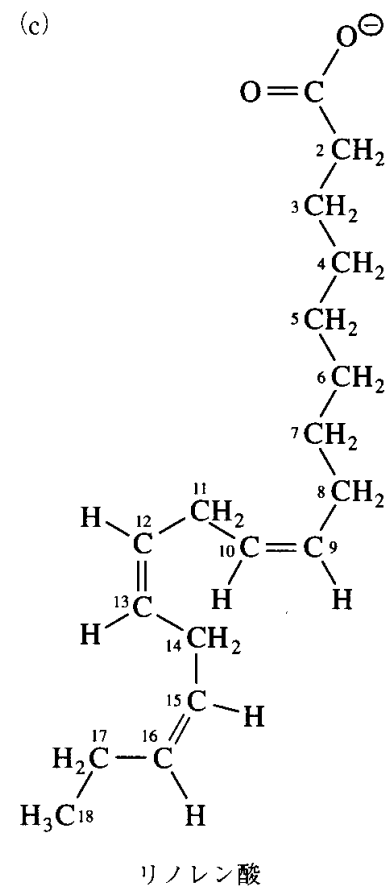


図 10・3 3 種類の  $C_{18}$  脂肪酸. (a)ステアリン酸 (オクタデカン酸), 飽和脂肪酸, (b)オレイン酸 ( $cis-\Delta^9$ -オクタデセン酸), 一不飽和脂肪酸, (c)リノレン酸 (全  $cis-\Delta^{9,12,15}$ -オクタデカトリエン酸), 多不飽和脂肪酸. 不飽和脂肪酸の尾にあるシス二重結合により, 折れ目ができる.

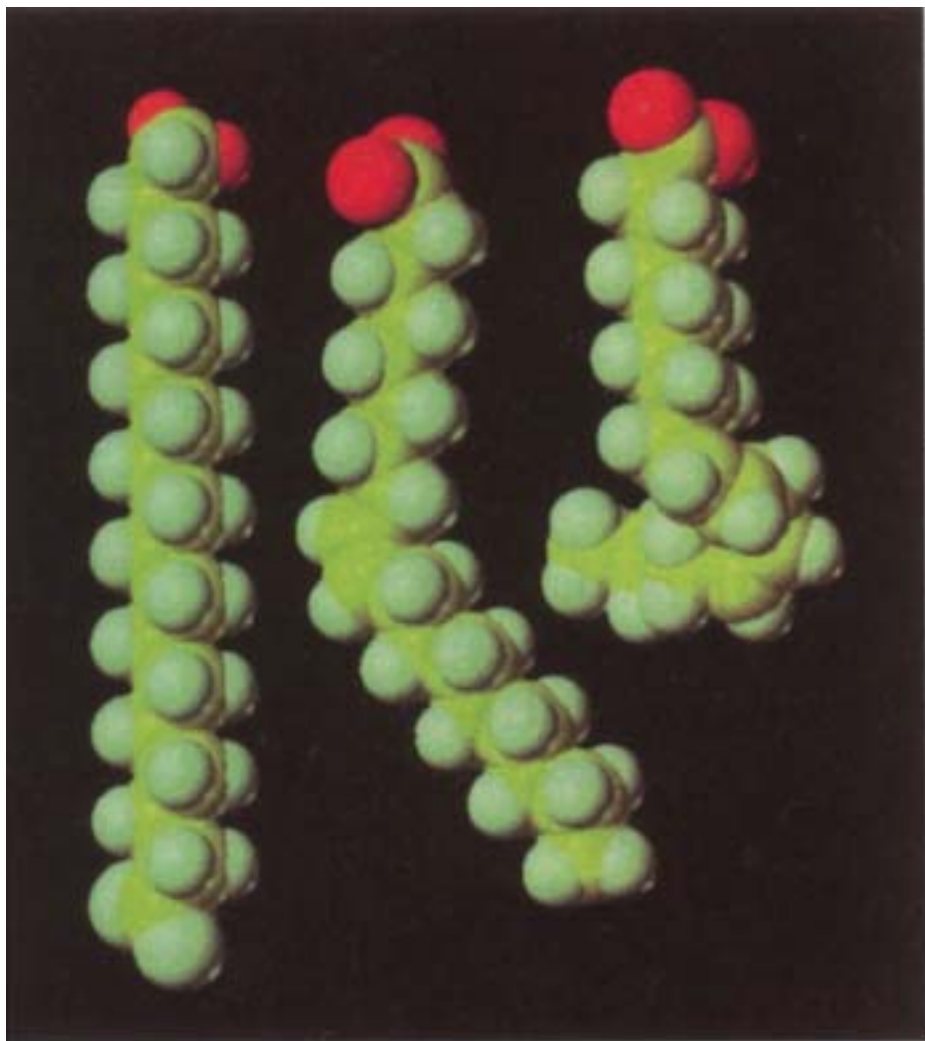


図 10・4 ステアリン酸(左), オレイン酸(中央), リノレン酸(右)のステオ図. 炭素, 緑; 水素, 青緑; 酸素, 赤.

# 脂質の分類

(1) **単純脂質** 脂肪酸と各種アルコールとのエステル。

**油脂**(トリアシルグリセロール), ろう(ワックス, 高級アルコールの脂肪酸エステル)など。

(2) **複合脂質** 脂肪酸とアルコールのほかにリン酸, 糖, イオウ, アミンなど極性基を持つ化合物。

**リン脂質**(グリセロリン脂質, スフィンゴリン脂質など), グリセロ糖脂質など。

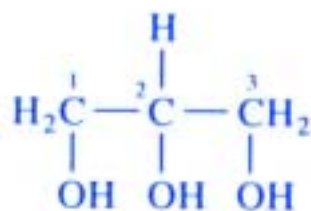
(3) **誘導脂質** 単純脂質および複合脂質の加水分解によって生成する化合物のうち脂溶性のもの。

**脂肪酸, 高級アルコール, 脂溶性ビタミン, ステロイド**など。

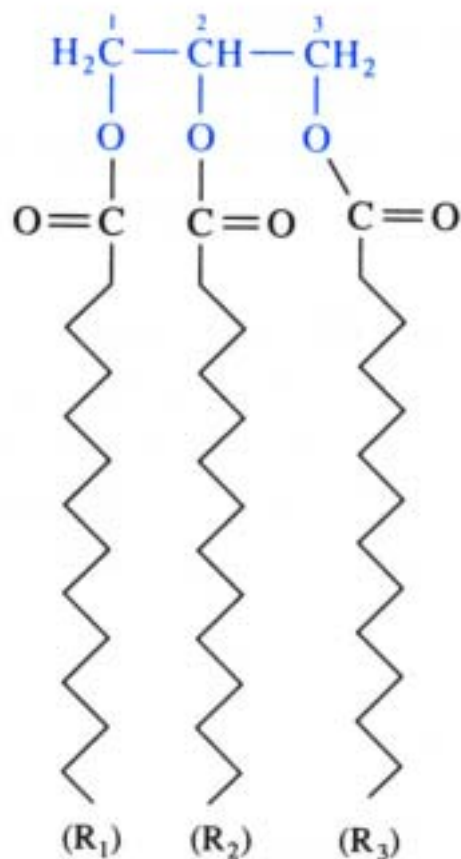
# 油脂

**脂肪酸類のグリセリンエステル** . 動植物に広く分布し , 生物にとって最も必要な物質の一群である . 天然油脂の脂肪酸は飽和脂肪酸 , 特にパルミチン酸 , ステアリン酸が大部分を占め , 不飽和酸としてはオレイン酸 , リノール酸 , リノレン酸などが知られている . いずれも , 偶数個の炭素原子からなる . 多くの場合 , 2種以上の脂肪酸が1分子のグリセリンと結合したトリグリセリドとして存在している .

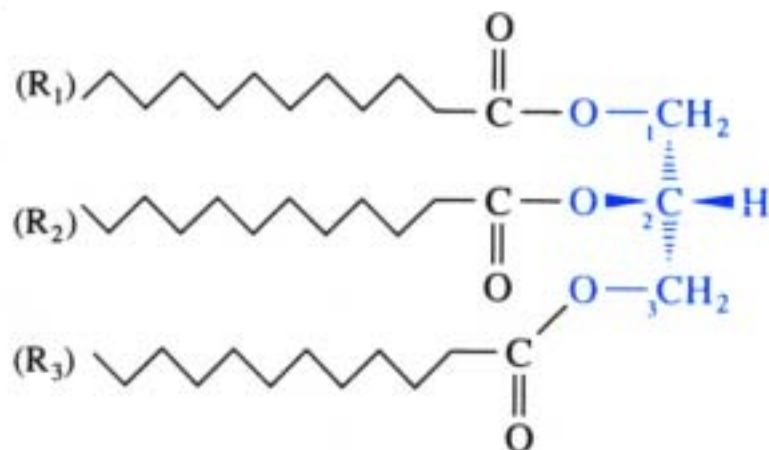
(a)



(b)



(c)



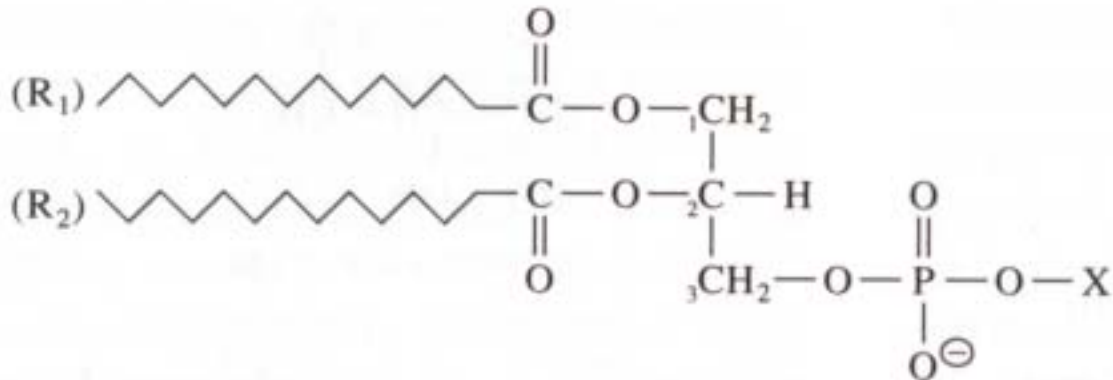
**図 10・5** トリアシルグリセロールの構造. グリセロール (a) が基本骨格になり, それに三つの脂肪酸がエステル化している (b). グリセロール自体はキラルではないが, C-1 と C-3 に違うアシル基 ( $\text{R}_1$  と  $\text{R}_3$ ) がついたトリアシルグリセロールでは, C-2 がキラルになる. (c) には一般的なトリアシルグリセロールの構造式を, L-グリセルアルデヒド (図 8・1) と比べられるような向きで示した. このように表示すると, グリセロール誘導体を立体特異的に番号づけすることができ, C-1 は上, C-3 は下になる.



# リン脂質

グリセロリン脂質とスフィンゴリン脂質に大別できる。グリセロリン脂質は、アルコールとしてグリセリンを持ち、ホスファチジン酸の誘導体である。ホスファチジルコリン(レシチン)、ホスファチジルエタノールアミンなどがある。

表 10・2 よくみられるグリセロリン脂質



X = 極性の頭のその他の部分

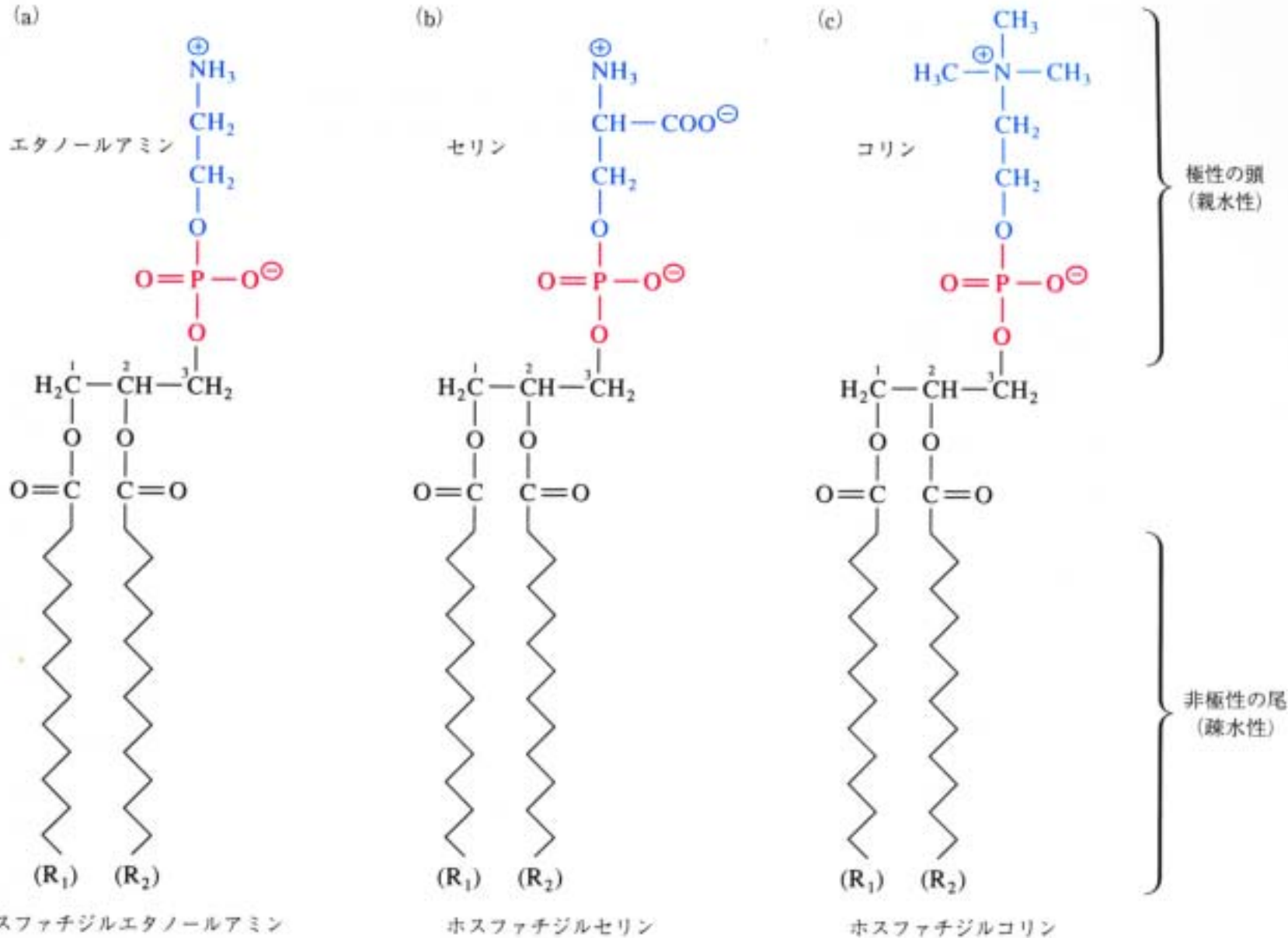


図 10・8 (a)ホスファチジルエタノールアミン、(b)ホスファチジルセリン、(c)ホスファチジルコリン。エステル化されたアルコールに由来する官能基を青で示す。どれも脂肪酸の組合わせが多種多様なので、ここで使われている名前は単一の分子を表してはおらず、一群の化合物の総称である。

身体の余分な脂質が気になる方や、加齢からくる体調変化の事前管理に。

#### ■大豆レシチン食品とは…

大豆より得られたリン脂質で、主にホスファチジルコリンなどの数種の有用成分によって構成されています。

レシチンはリン酸と脂質の2つで構成されており、親水性と親油性の両方の性質を有しているため、脂肪酸と結びつき易いことが知られています。このため、レシチンは体の構成成分としてのみならず、脂肪分の多い食事をしがちな人の健康管理に、有用性をもった健康補助食品です。



#### 【製品の種類】

○大豆レシチン食品 ○大豆レシチン加工食品

#### 【製品規格基準】

①大豆レシチン加工食品

大豆レシチン食品 100%

大豆レシチン加工食品 30% (リン脂質として15%以上)

②リン脂質及びホスファチジルコリンの含有量が表示以上であること。

③ゼラチン等の被包材の比率は、1粒中全重量の50%未満であること。

#### 【安全・衛生基準】

●酸化(A.V.)

40以下(大豆レシチン加工食品を除く)

●過酸化価値(P.O.V.)

30meq/kg以下

●一般細菌数

$1 \times 10^4$ 個/g以下

#### 【一日の摂取目安量】

○大豆レシチン食品 3g

## ●大豆レシチン食品 ●製品一覧

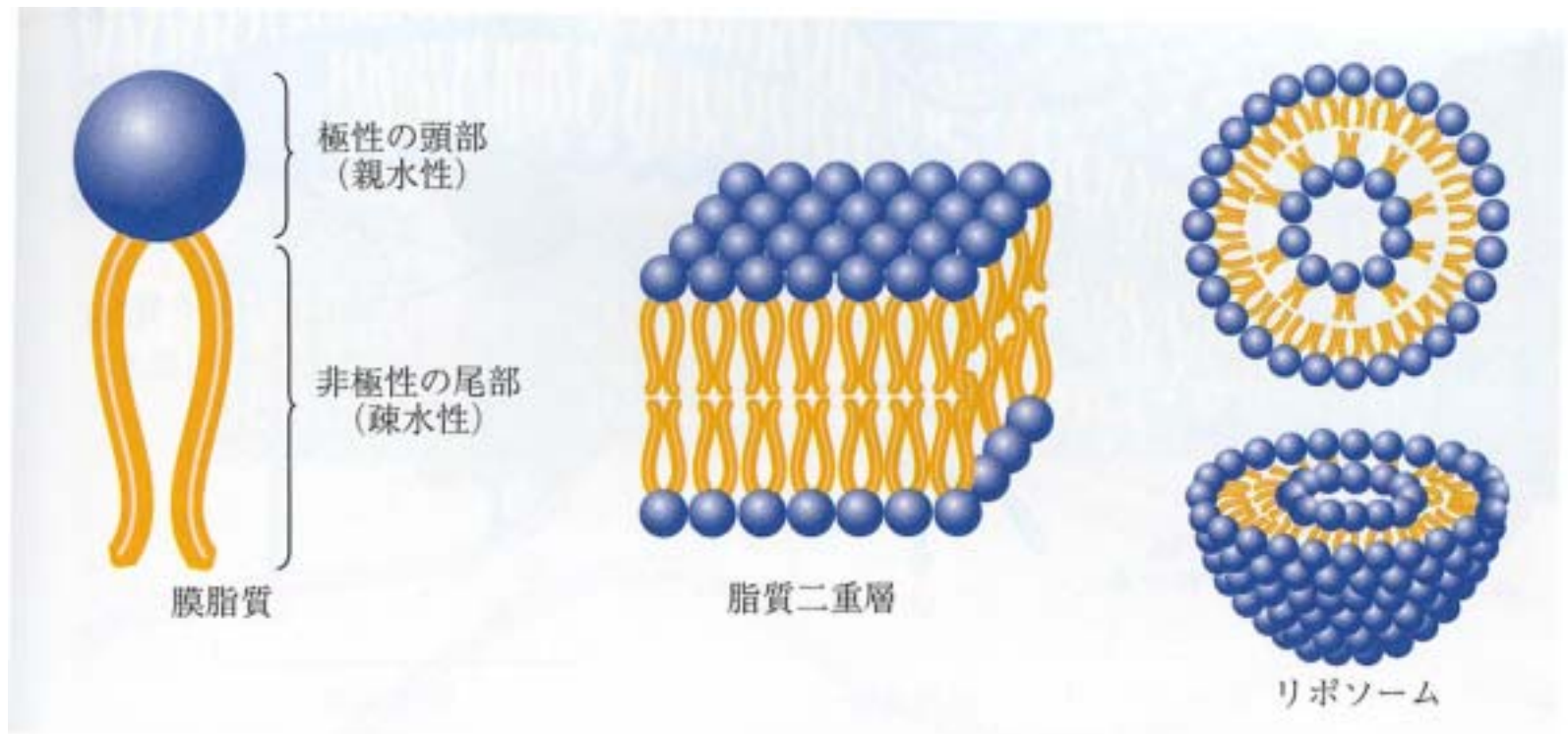
身体の余分な脂質が気になる方や、加齢からくる体調変化の事前管理に。

### ■大豆レシチン食品とは…

大豆より得られたリン脂質で、主にホスファチジルコリンなどの数種の有用成分によって構成されています。

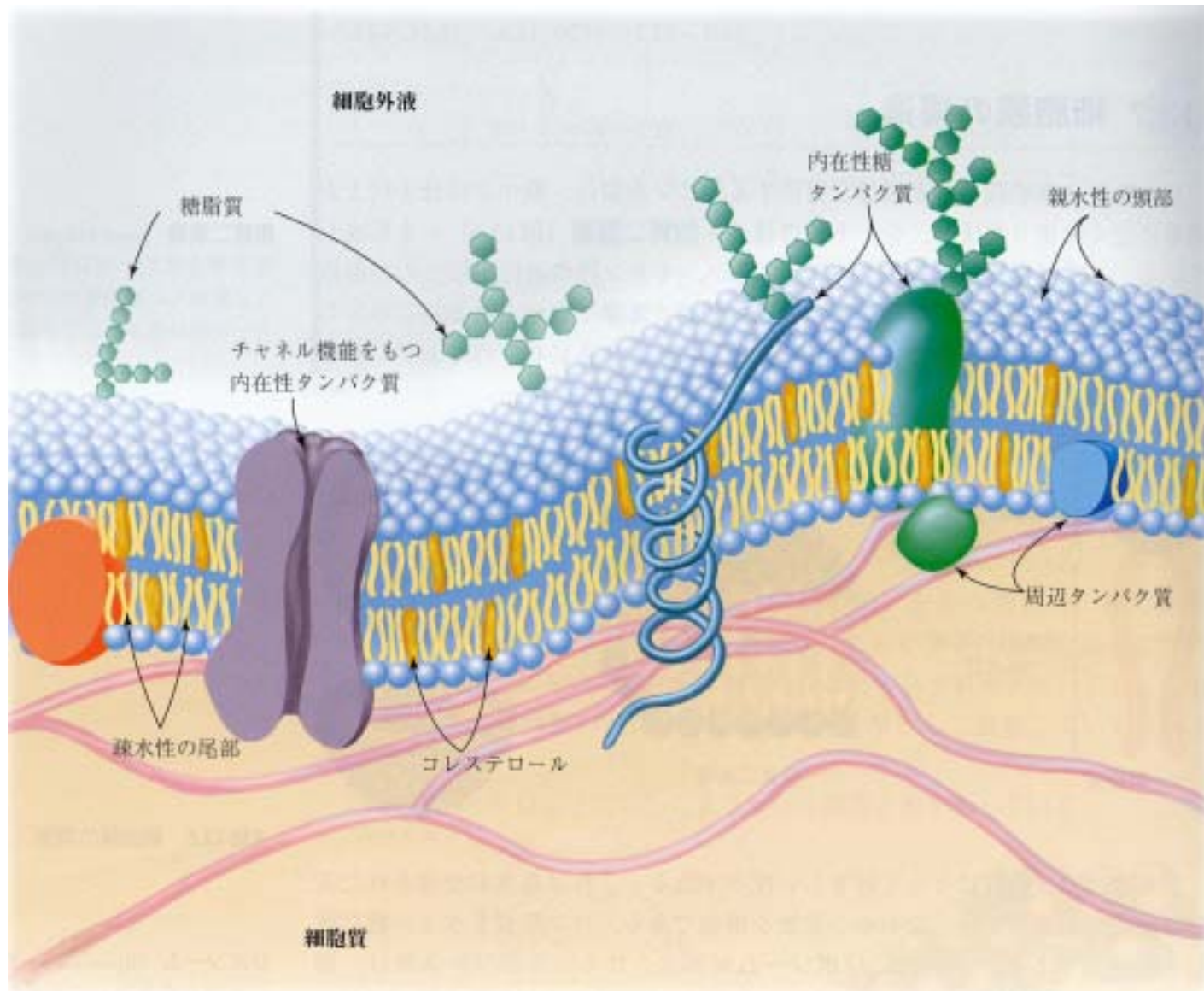
レシチンはリン酸と脂質の2つで構成されており、親水性と親油性の両方の性質を有しているため、脂肪酸と結びつき易いことが知られています。このため、レシチンは体の構成成分としてのみならず、脂肪分の多い食事をしがちな人の健康管理に、有用性をもった健康補助食品です。





## 脂質膜の構造

リン脂質は細胞膜の基本構造を形作っている。膜中では、シート状の構造(脂質二重膜)を形成している。

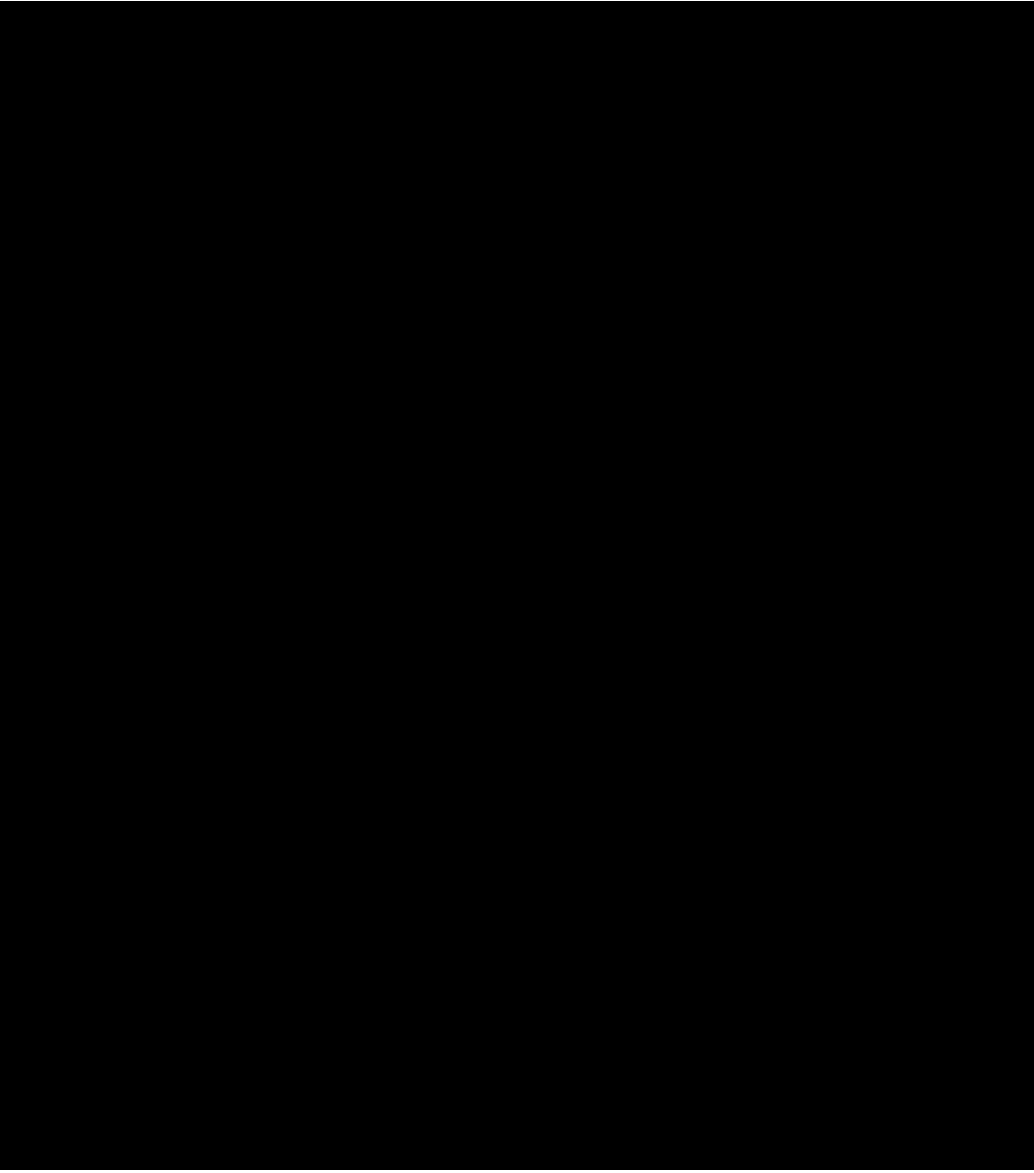


細胞膜の模式図

# 視覚

目が光を感じるのは、網膜にある棒状の細胞に含まれている**ロドプシン**(視紅)という赤いタンパク質が光によって反応するからである。網膜には**錐体細胞**と**桿体細胞**の2種類の視細胞があり、これらの感覚細胞で光刺激を受容する。

ロドプシンは**レチナール**という分子がオプシンというタンパク質に結合したものである。



左の図がロドプシンの立体構造(X線結晶構造解析より:分解能2.8 Å)。

アミノ酸連鎖のペプチド鎖をリボン状に表現しています。ロドプシンの純粋なタンパク質部分(オプシン)は7本のヘリックス(螺旋)と、そのヘリックス間のループで形作られています。

中央の赤い物質がレチナールです。7番目のヘリックスの296番目のアミノ酸(リジン残基)と共有結合しています。



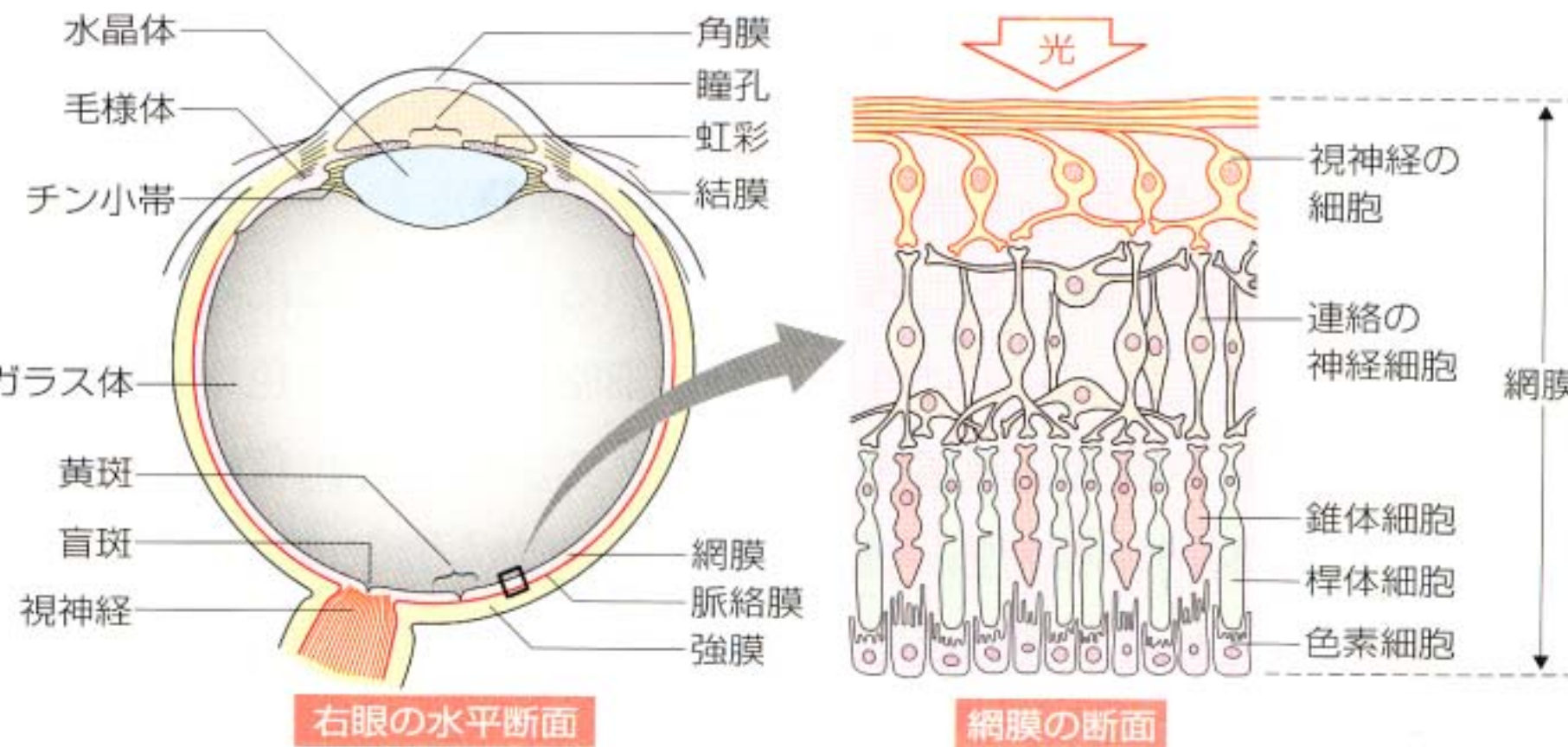
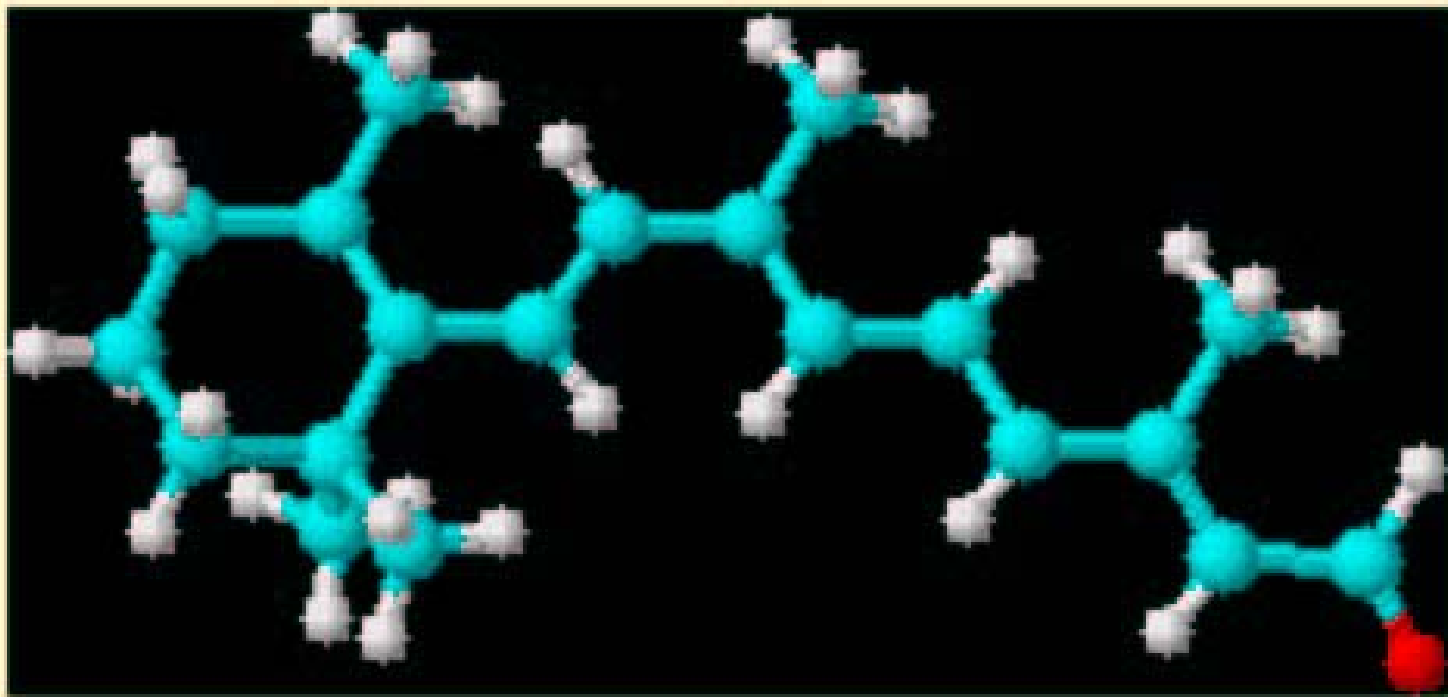
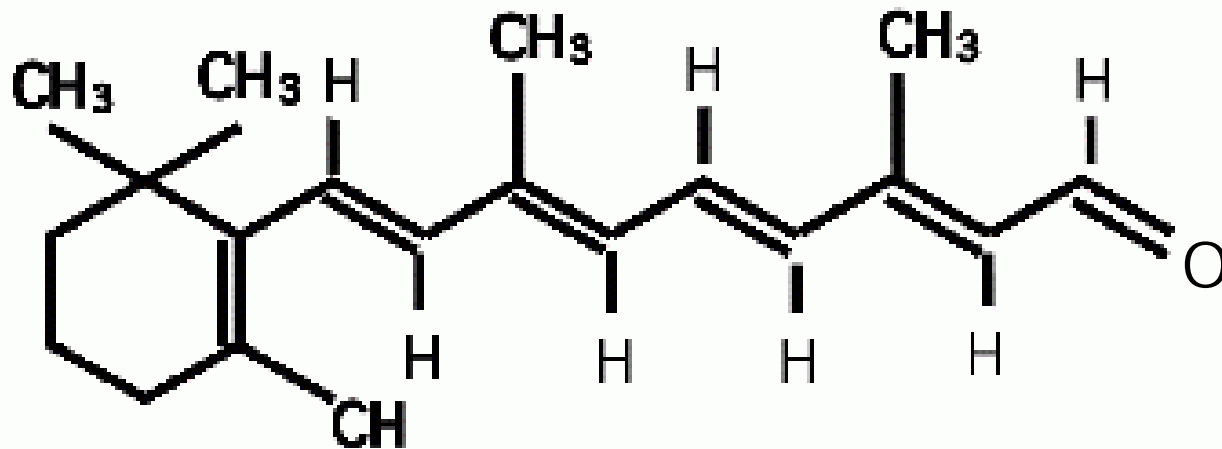


図4-4 ヒトの眼の構造

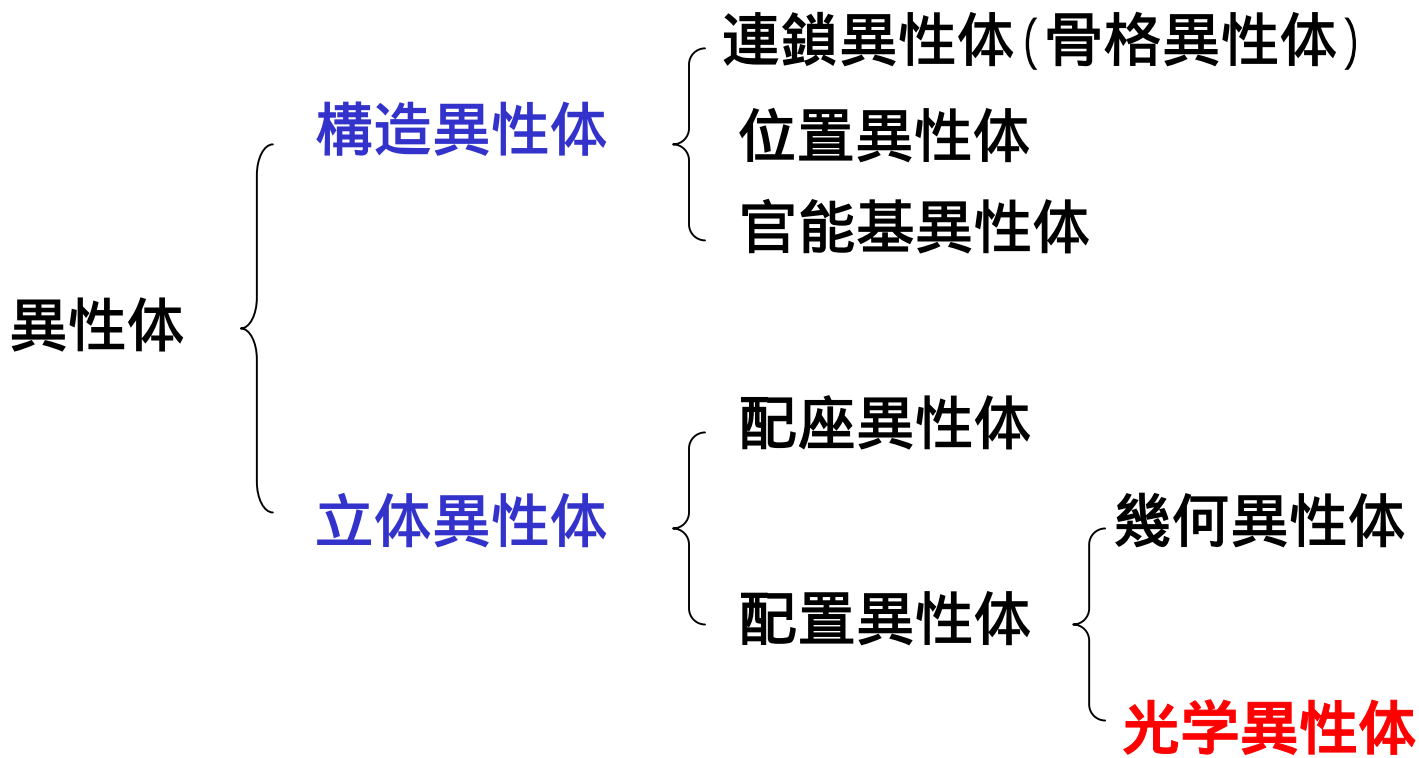


レチナールの化学構造

# レチナール(retinal)



# 異性体の種類



# 構造異性体 - 連鎖異性体

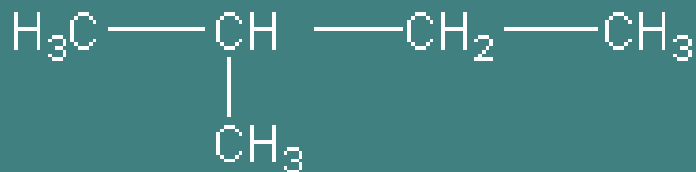
ペンタン  $C_5H_{12}$

①



n - ペンタン

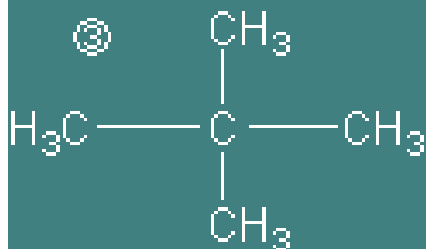
②



イソペンタン(慣用名)

2 - メチル - ブタン(IUPAC名)

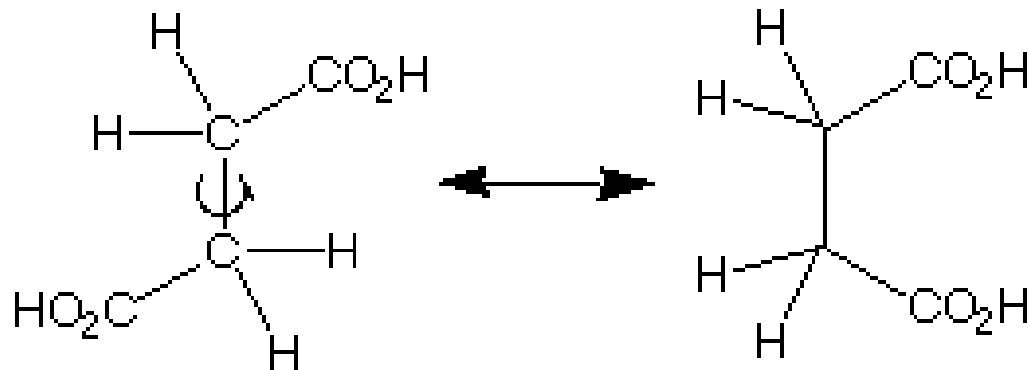
③



ネオペンタン(慣用名)

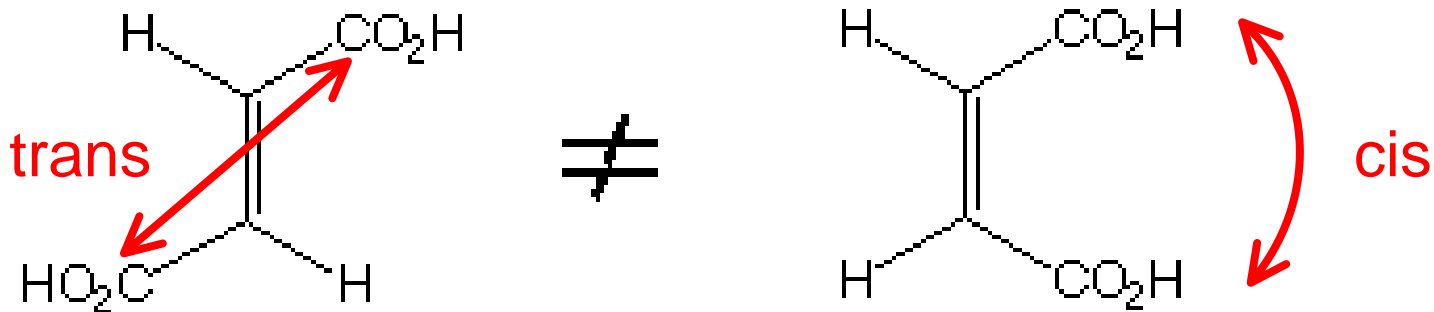
2,2 - ジメチル - プロパン(IUPAC名)

# 立体異性体 - 配座異性体 (単結合回りの回転異性体)



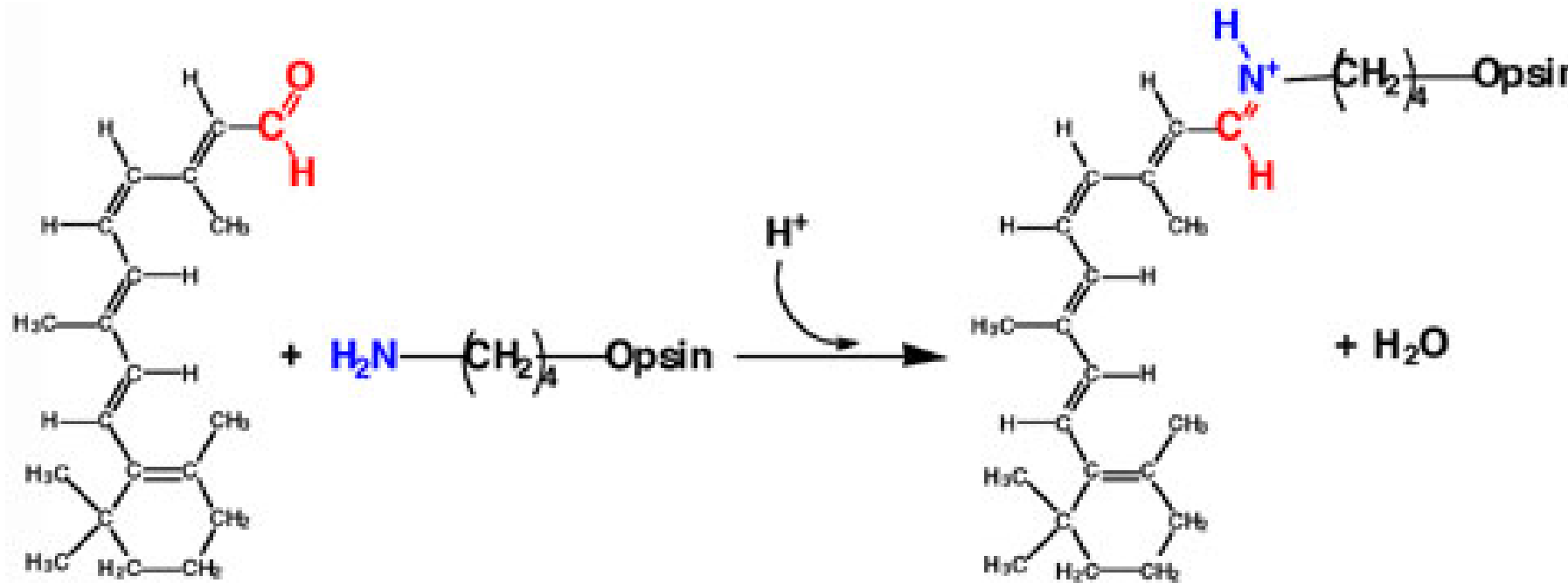
コハク酸

# 立体異性体 - 配置異性体 - 幾何異性体 (シス・トランス異性体)



フマル酸(トランス体)

マレイン酸(シス体)



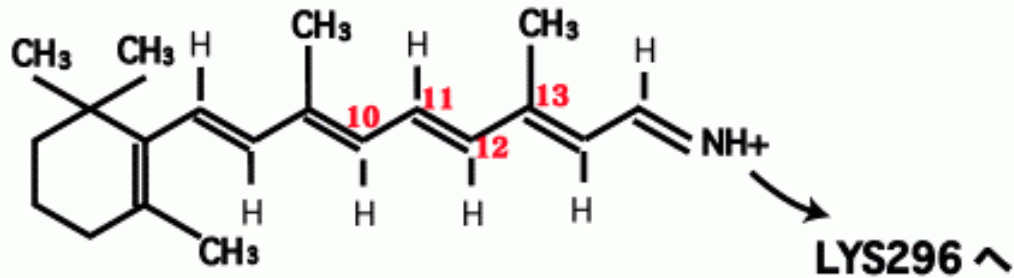
## レチナール

レチナールはオプシンの296番目のリジン残基と共有結合している。



光異性化

光



ロドプシンに光が当たると二重結合部分が回転し, cis-からtrans-に変化(光異性化)する.

そして, trans-体はオプシンから離れていく.これが刺激となって視神経に情報が送られ,脳に光として感じられる.



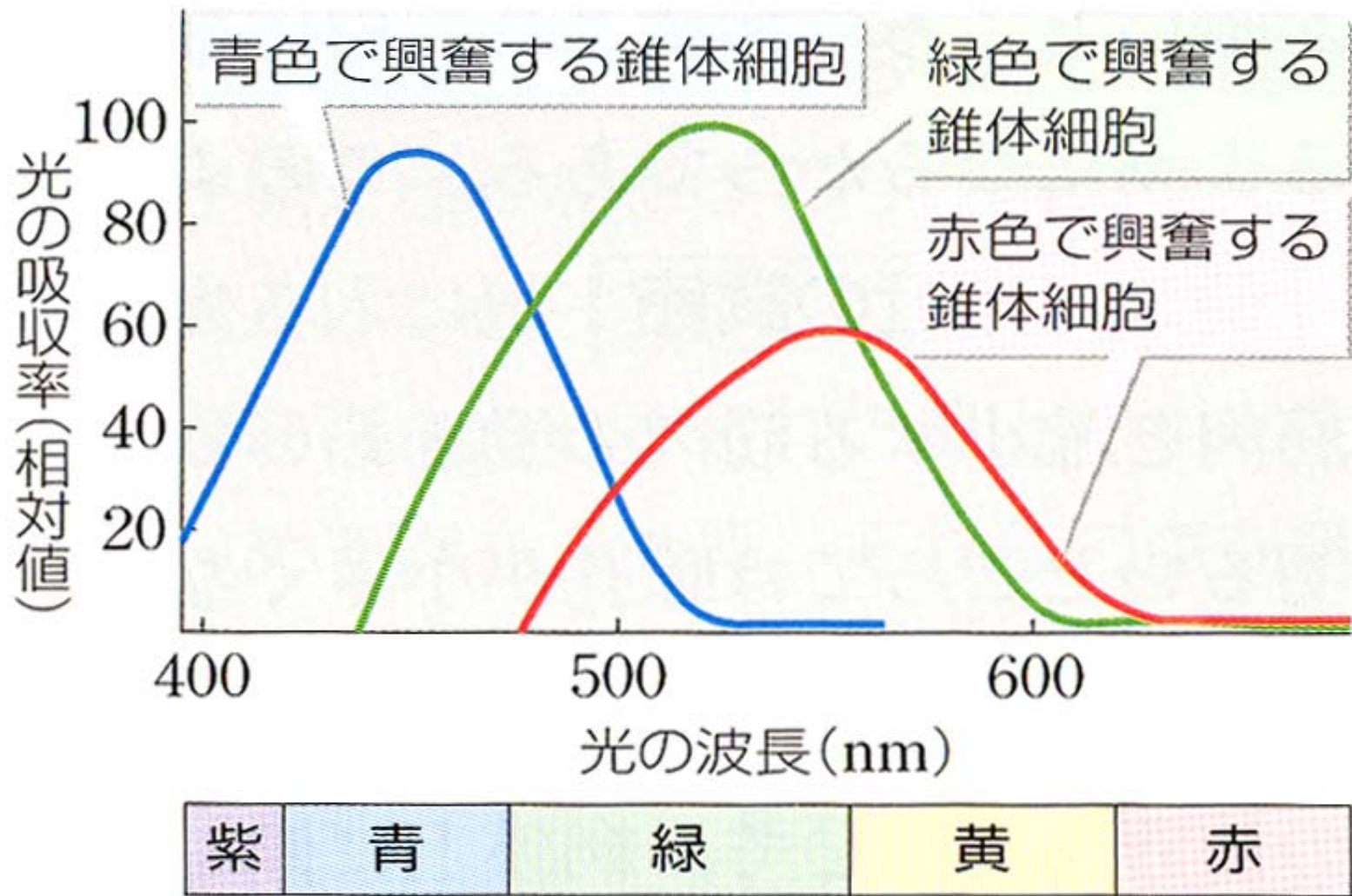
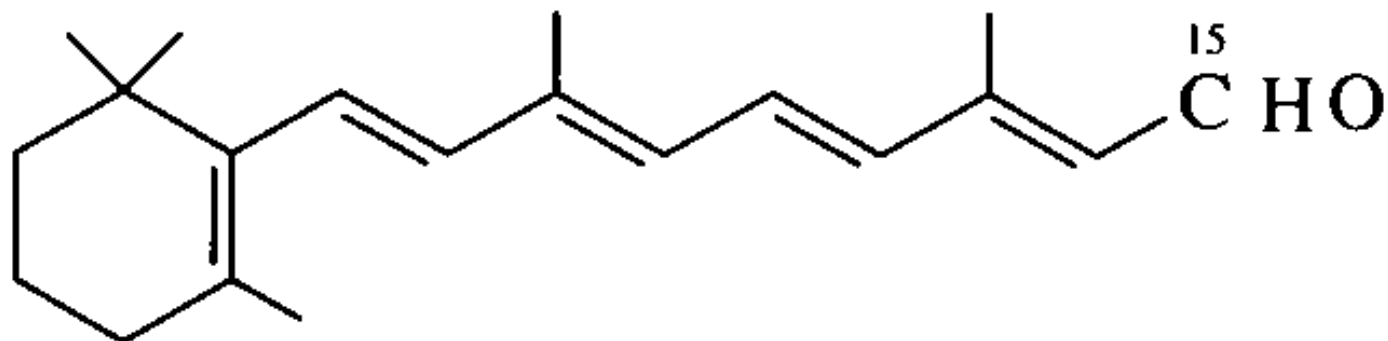
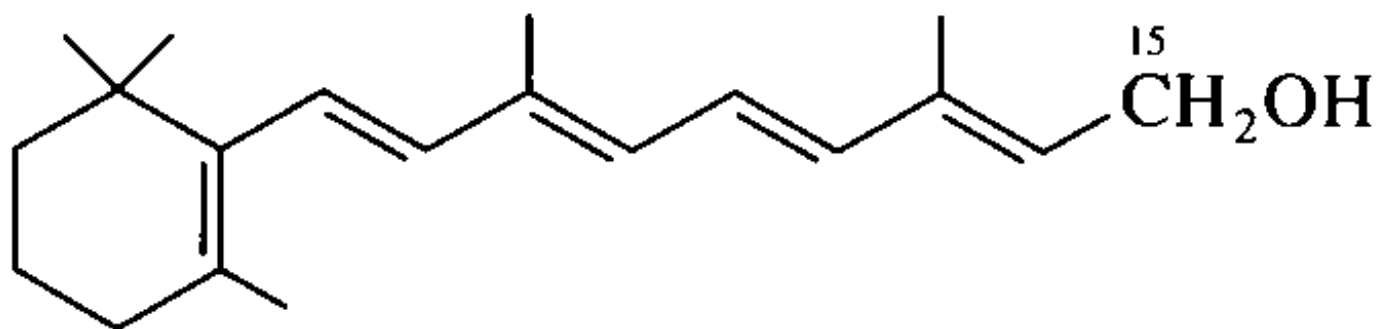


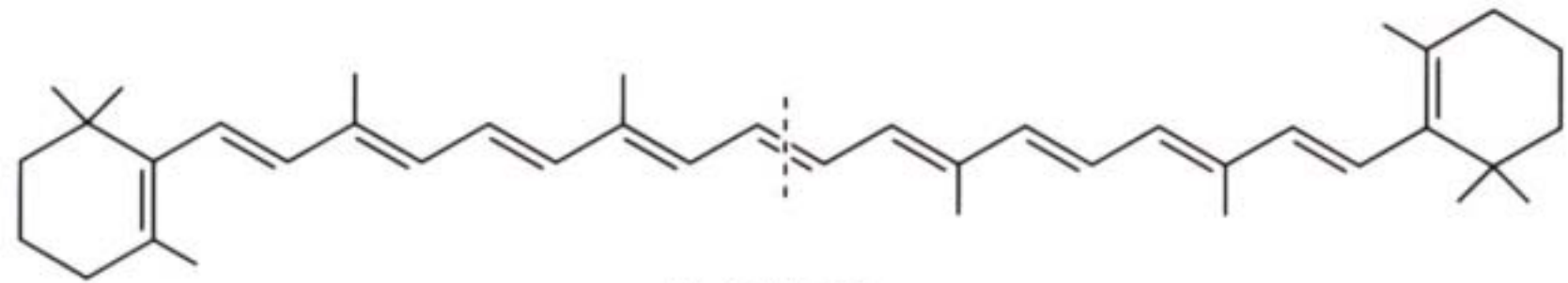
図 4-5 錐体細胞の種類と光の吸収



レチナール



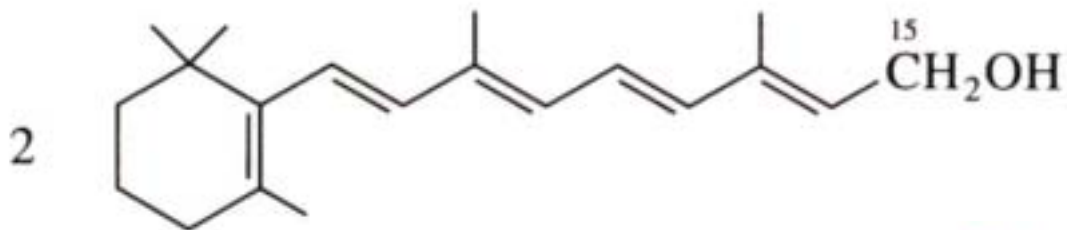
ビタミン A  
(レチノール型)



$\beta$ -カロテン



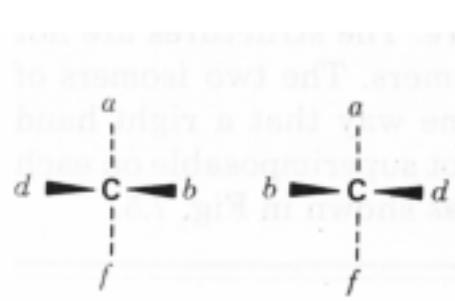
酸化切断



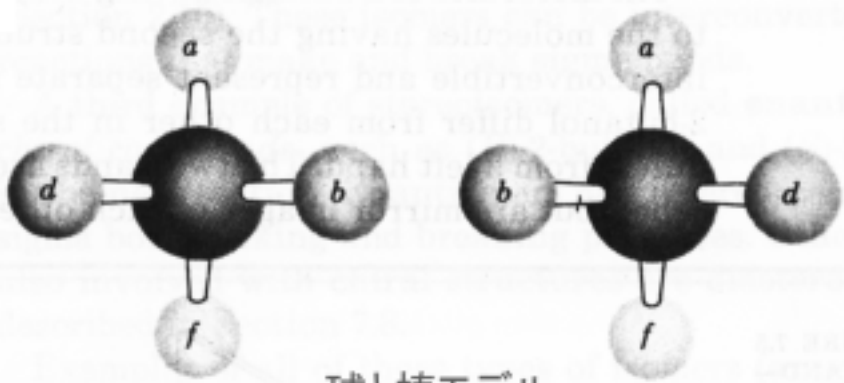
ビタミン A  
(レチノール型)

図 7・27  $\beta$ -カロテンからの  
ビタミン A の生成

# 立体異性体 - 配置異性体 - 光学異性体



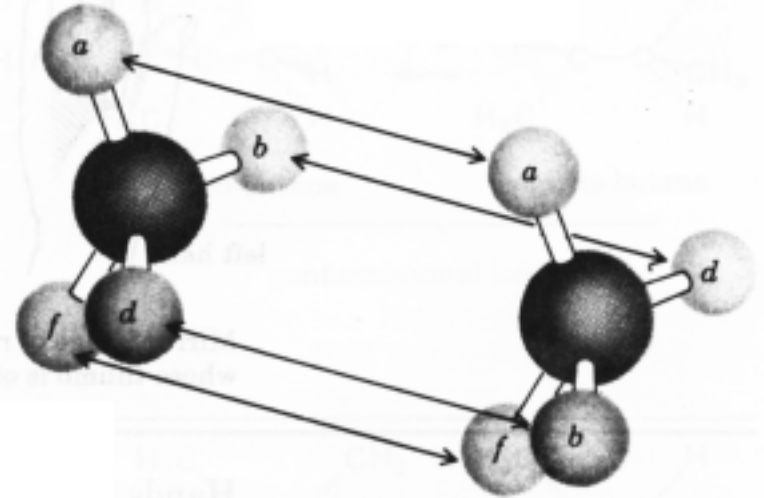
投影図

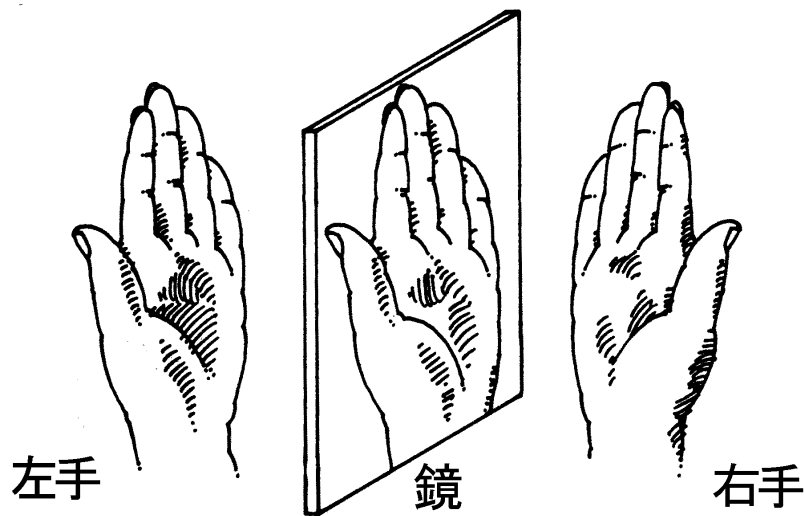


球と棒モデル

エナンチオマー：炭素原子に4つの異なる原子または原子団が結合するとキラル構造を作る

aとfの位置を同じにしてエナンチオマー同士を、重ね合わそうとしても、bとdが反対側の位置にくるので重ね合わすことができない





2つの分子の立体構造に互いに鏡像の関係が存在するとき、すなわち右手と左手の関係にあるとき、この両者は**対掌体(エナンチオマー)**であるという。また、**実像分子と鏡像分子とが立体的に一致しない性質をキラリテイ - (chirality)と呼び、またこのような分子はキラル(chiral)であるという。実像分子と鏡像分子が一致するときはアキラル(achiral)であるという。**

キラルな分子は光学活性であり、エナンチオマーの一方が偏光面を右回転させる性質、すなわち右旋性の化合物(+で表わす)であるときは、他方のエナンチオマーは左旋性の化合物(-で表わす)であり、この+、-体の等量混合物はラセミ体と呼ばれ、旋光性を示さない。