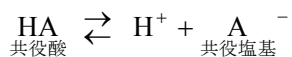


アミノ酸の電離平衡と pH, pKa の関係 グリシンとアスパラギン酸について

予備知識：共役酸・共役塩基の濃度と pH, pKa の関係



$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$
 より, $[\text{H}^+] = \frac{[\text{HA}]}{[\text{A}^-]} K_a$

$$-\log_{10} [\text{H}^+] = -\log_{10} \frac{[\text{HA}]}{[\text{A}^-]} K_a$$

$$\therefore -\log_{10} [\text{H}^+] = -\log_{10} K_a + \log_{10} \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

$$\therefore \text{pH} = \text{p}K_a + \log_{10} \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]}$$

よって,

pH < pKa のとき

$$\log_{10} \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]} < 0 \text{ より, } [\text{HA}] > [\text{A}^-]$$

pH = pKa のとき

$$\log_{10} \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]} = 0 \text{ より, } [\text{HA}] = [\text{A}^-]$$

pH > pKa のとき

$$\log_{10} \frac{[\text{A}^-]}{[\text{HA}]} > 0 \text{ より, } [\text{HA}] < [\text{A}^-]$$

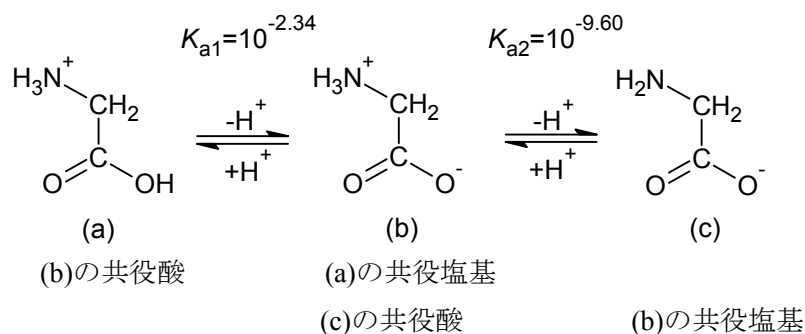
となる。

補足

電離平衡の化学反応式は、正しくは、 $\text{HA} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_3\text{O}^+ + \text{A}^-$ であるので、HA と A⁻ が共役酸と共役塩基の関係、H₂O と H₃O⁺ は共役塩基と共役酸の関係にある。

グリシンの電離と pH, pKa の関係

グリシンの電離平衡


 $pK_{a1} = 2.34, \quad pK_{a2} = 9.60$ より,

pH < 2.34 のとき

$$[a] > [b] > [c]$$

pH = 2.34 のとき

$$[a] = [b] > [c]$$

2.34 < pH < 9.60 のとき

$$[b] > [a] > [c], [a] = [c], [a] < [c]$$

とくに, $[b] > [a] = [c]$ のとき, グリシンの正味の電荷が 0 となる。

このように, アミノ酸の正味の電荷が 0 となる pH を等電点という。

では, グリシンの等電点を求めてみよう。

グリシンの等電点においては, $[a] = [c]$ だから,

$$K_{a1} = \frac{[b][\text{H}^+]}{[a]}, \quad K_{a2} = \frac{[c][\text{H}^+]}{[b]} \quad \text{より,} \quad K_{a1} \cdot K_{a2} = \frac{[c]}{[a]} \cdot [\text{H}^+]^2 = [\text{H}^+]^2$$

$$\therefore [\text{H}^+] = (K_{a1} \cdot K_{a2})^{\frac{1}{2}}$$

$$\therefore -\log_{10} [\text{H}^+] = \frac{-\log_{10} K_{a1} + (-\log_{10} K_{a2})}{2}$$

$$\therefore \text{pH} = \frac{\text{p}K_{a1} + \text{p}K_{a2}}{2} = \frac{2.34 + 9.60}{2} = 5.97$$

よって, グリシンの等電点は 5.97 である。

pH = 9.60 のとき

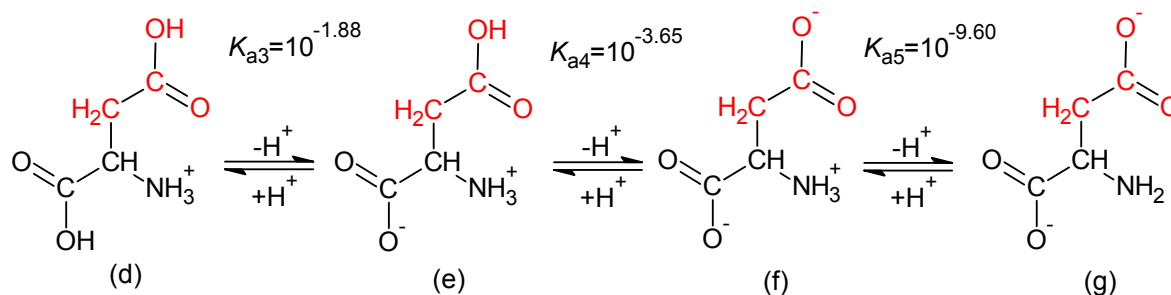
$$[b] = [c] > [a]$$

9.60 < pH のとき

$$[c] > [b] > [a]$$

アスパラギン酸の電離と pH, pKa の関係

アスパラギン酸の電離平衡



$pK_{a3} = 1.88$, $pK_{a4} = 3.65$, $pK_{a5} = 9.60$ より,

pH < 1.88 のとき

$$[d] > [e] > [f] > [g]$$

pH = 1.88 のとき

$$[d] = [e] > [f] > [g]$$

1.88 < pH < 3.65 のとき

$$[e] > ([d] > [f], [d] = [f], [d] < [f]) > [g]$$

ここで、アスパラギン酸の等電点を求めてみよう。

[g] は非常に小さいので 0 と見なしてよい。

実際,

$$K_{a5} = \frac{[g][H^+]}{[f]} \text{ より, } \frac{[g]}{[f]} = \frac{K_{a5}}{[H^+]} = \frac{10^{-9.60}}{[H^+]}, \quad 10^{-1.88} < [H^+] < 10^{-3.65} \text{ より,}$$

$$[f] \gg [g]$$

となる。

このことと e の電荷が 0 であることより,

$[d] = [f]$ となるときの pH がアスパラギン酸の等電点である。

$$K_{a3} = \frac{[e][H^+]}{[d]}, \quad K_{a4} = \frac{[f][H^+]}{[e]} \text{ より,}$$

$$K_{a3} \cdot K_{a4} = \frac{[f]}{[d]} \cdot [H^+]^2 = [H^+]^2$$

よって、問 3 の解説でグリシンの等電点を求めたのと同様にして、

$$\text{アスパラギン酸の等電点は } \frac{pK_{a3} + pK_{a4}}{2} = \frac{1.88 + 3.65}{2} = 2.765 \approx 2.77 \text{ となる。}$$

pH = 3.65 のとき

$$[e] = [f] > [d] > [g]$$

[d] と [g] の大小関係については、

$$K_{a3} = \frac{[e][H^+]}{[d]}, \quad K_{a5} = \frac{[g][H^+]}{[f]}, \quad [e]=[f] \text{ より}, \quad K_{a3} \cdot K_{a5} = \frac{[g]}{[d]} [H^+]^2$$

$$\therefore \frac{[g]}{[d]} = \frac{K_{a3} \cdot K_{a5}}{[H^+]^2} = \frac{10^{-1.88} \cdot 10^{-9.60}}{(10^{-3.65})^2} = \frac{10^{-11.48}}{10^{-7.3}} = 10^{-4.18} \ll 1$$

$$\therefore [d] \gg [g]$$

3.65 < pH < 9.60 のとき

$$[f] > [e] > [g], [e] = [g], [e] < [g] > [d]$$

ここで、アスパラギン酸の全電荷が最大になる pH を求めてみよう。

アスパラギン酸の全電荷が最大になるのは [f] が最大値をとるときである。

このとき [e] = [g] となるのは直感でわかる。

実際、

$$K_{a4} = \frac{[f][H^+]}{[e]} \text{ より}, \quad [H^+] = \frac{[e]}{[f]} K_{a4}$$

$$\text{これを } K_{a5} = \frac{[g][H^+]}{[f]} \text{ に代入すると, } K_{a5} = \frac{[e][g]}{[f]^2} K_{a4}$$

$$\therefore [f] = \sqrt{\frac{K_{a4}}{K_{a5}}} \cdot \sqrt{[e][g]} \leq \sqrt{\frac{K_{a4}}{K_{a5}}} \cdot \frac{[e] + [g]}{2} \quad (\text{等号成立は } [e] = [g] \text{ のとき})$$

よって、[f] が最大値をとるのは、[e] = [g] のときである。

では、このときの pH を求めてみよう。

$$K_{a4} \cdot K_{a5} = \frac{[g]}{[e]} \cdot [H^+]^2 = [H^+]^2 \text{ より},$$

アスパラギン酸の全電荷が最大になる pH は、

$$\text{pH} = \frac{\text{p}K_{a4} + \text{p}K_{a5}}{2} = \frac{3.65 + 9.60}{2} = 6.625 \approx 6.63 \text{ であることがわかる。}$$

pH = 9.60 のとき

$$[f] = [g] > [e] > [d]$$

9.60 < pH のとき

$$[g] > [f] > [e] > [d]$$