

アミノ酸

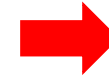
1分子中に酸性のカルボキシ基と塩基性のアミノ基をもつ化合物

酸・塩基いずれとも反応する

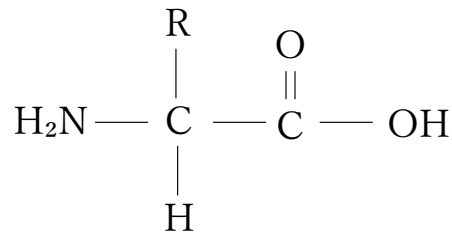


両性化合物

同一の炭素原子にアミノ基とカルボキシ基が結合しているアミノ酸



α -アミノ酸



α -アミノ酸

R: 側鎖

R: 側鎖が違う約20種の α -アミノ酸で天然のタンパク質は構成されている。

R: 側鎖にカルボキシ基をもつ



酸性アミノ酸

R: 側鎖にアミノ基をもつ

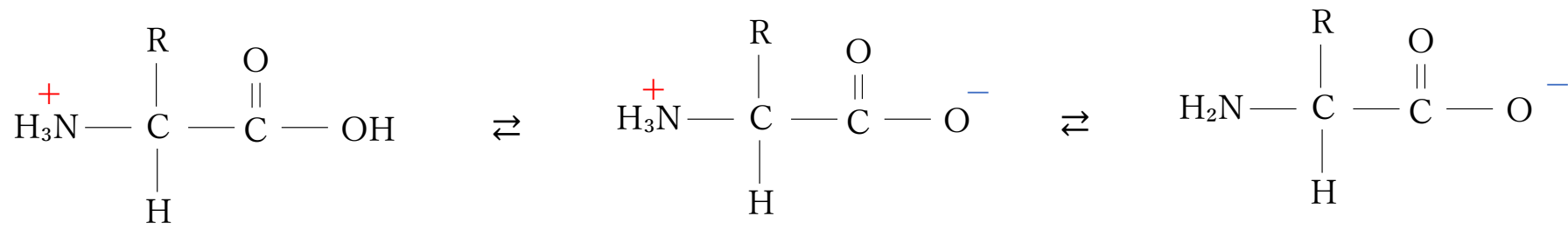


塩基性アミノ酸

R: 側鎖にカルボキシ基もアミノ基も持たない



中性アミノ酸



陽イオン

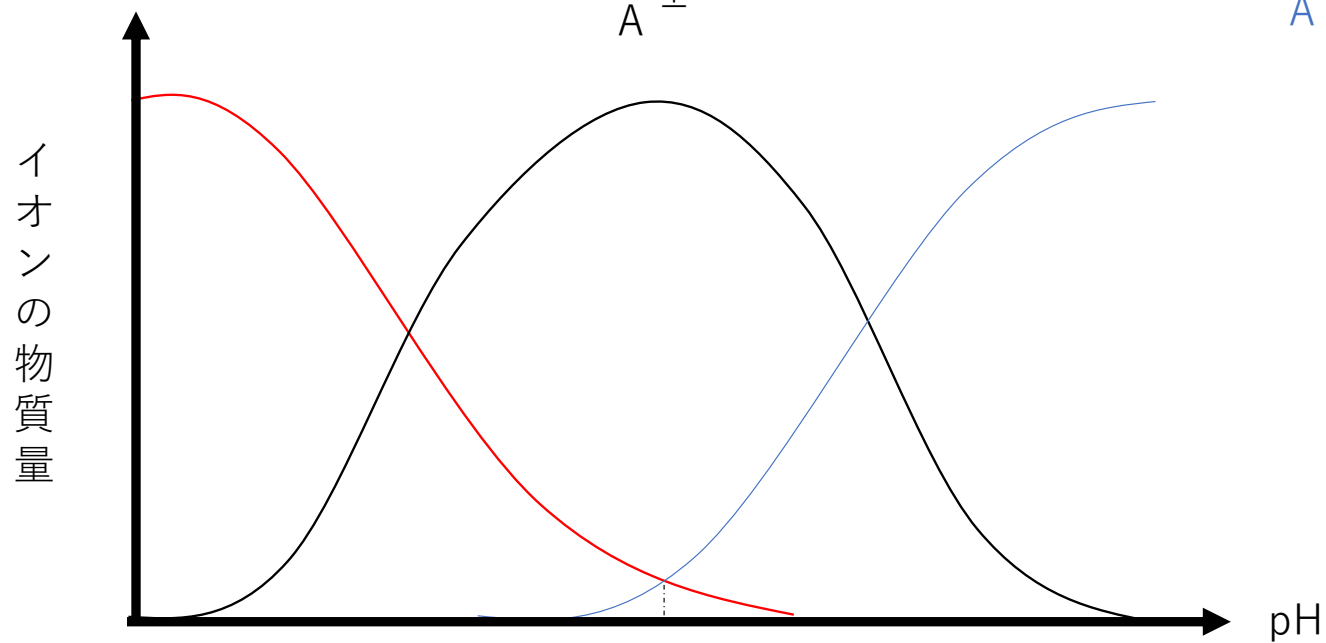
双性イオン

陰イオン

A^+

A^\pm

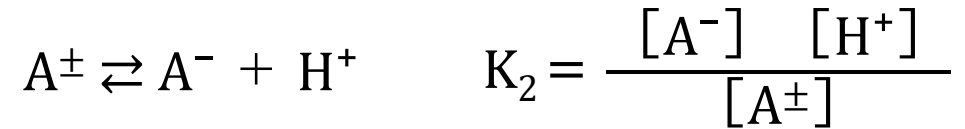
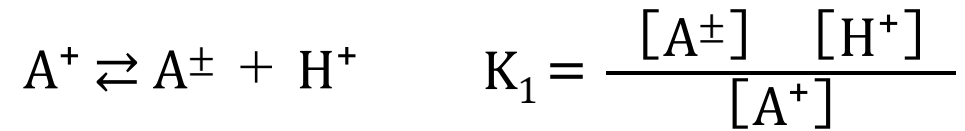
A^-



等電点

水溶液中のアミノ酸の電荷が全体として0になるpH

等電点の求め方



$$\begin{aligned} K_1 \times K_2 &= \frac{[A^\pm][H^+]}{[A^+]} \times \frac{[A^-][H^+]}{[A^\pm]} \\ &= \frac{[H^+]^2 [A^-]}{[A^+]} \end{aligned}$$

等電点において $[A^+] = [A^-]$

$$K_1 \times K_2 = [H^+]^2 \quad \rightarrow \quad [H^+] = \sqrt{K_1 \times K_2}$$

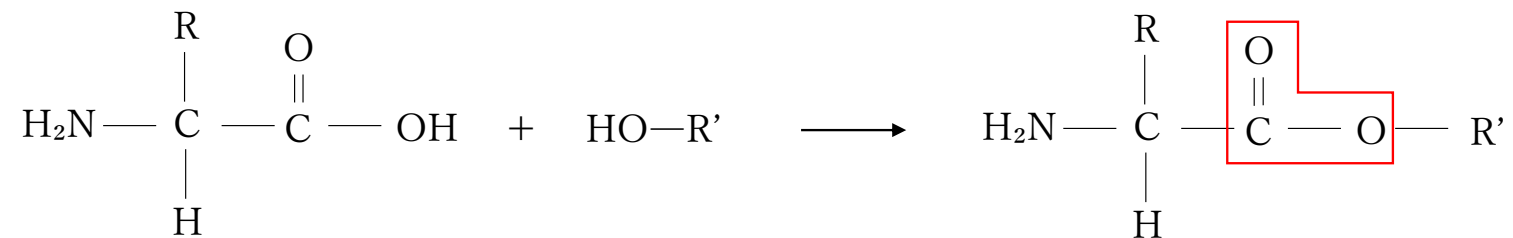
$$\rightarrow \quad \text{pH} = -\log_{10} [H^+]$$

アミノ酸の反応

アミノ酸とアルコールが反応



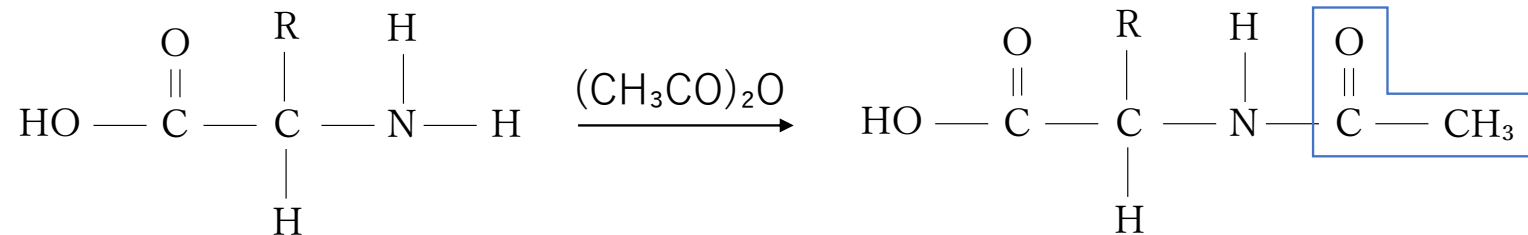
カルボキシ基がエステル化



アミノ酸と無水酢酸が反応

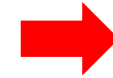


アミノ基がアセチル化

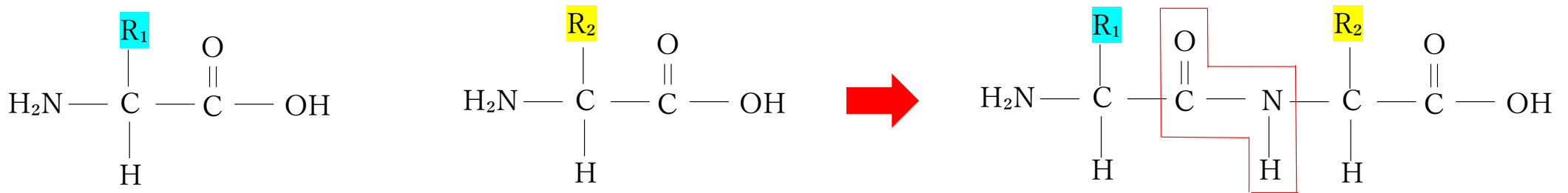


ペプチド

アミノ酸のカルボキシ基とアミノ基の間の脱水縮合によって生じたアミド結合



ペプチド結合



アミノ酸がペプチド結合したもの



ペプチド

2分子のアミノ酸がペプチド結合したもの



ジペプチド

3分子のアミノ酸がペプチド結合したもの

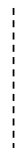


トリペプチド

4分子のアミノ酸がペプチド結合したもの



テトラペプチド



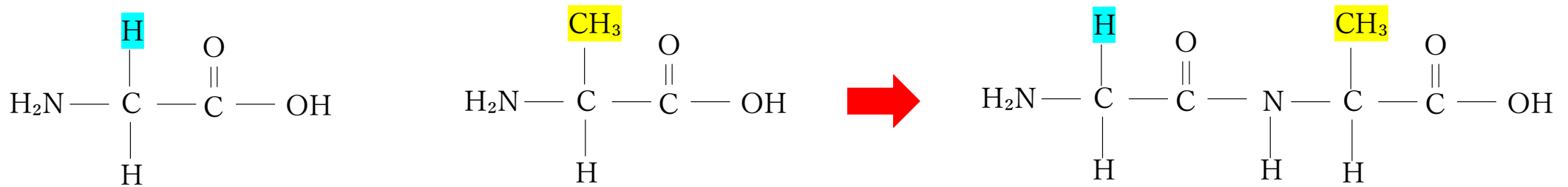
多数のアミノ酸がペプチド結合したもの



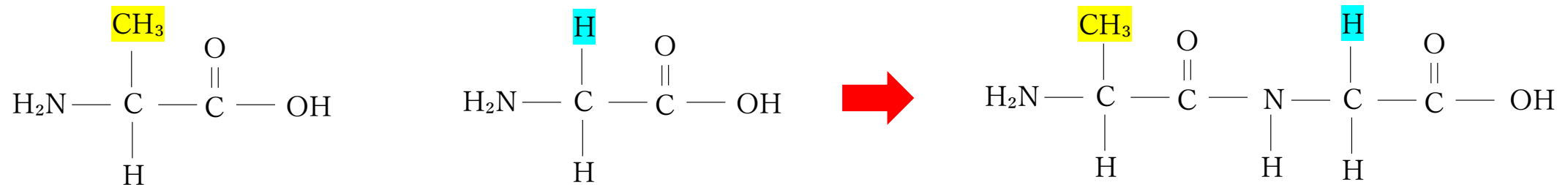
ポリペプチド・・・タンパク質

ペプチドの構造異性体

Gly(グリシン)のカルボキシ基とAla(アラニン)のアミノ基がペプチド結合した場合



Ala(アラニン)のカルボキシ基とGly(グリシン)のアミノ基がペプチド結合した場合




タンパク質の構造

一次構造 アミノ酸の配列順序

二次構造 ペプチド結合しているアミノ酸のカルボニル基の酸素原子とイミノ基の水素原子の間に




の様な水素結合によって形成されるポリペプチド鎖の部分的な立体構造

らせん状  α -ヘリックス 波板状  β -シート


三次構造 二次構造をとったポリペプチド鎖が側鎖同士の間で働くジスルフィド結合やイオン結合などによって、さらに複雑に折りたたまれ、そのタンパク質特有の立体構造をとったもの

四次構造 三次構造を形成したタンパク質がいくつか集合した複合体

タンパク質の種類と性質

単純タンパク質  加水分解するとアミノ酸だけが生じるタンパク質

- 球状タンパク質 …… アルブミンなど
- 繊維状タンパク質 …… ケラチン、コラーゲン、フィブロインなど

複合タンパク質  加水分解するとアミノ酸以外の糖類、リン酸、色素、核酸、脂質などが生じるタンパク質

ヘモグロビンなど

タンパク質の呈色反応

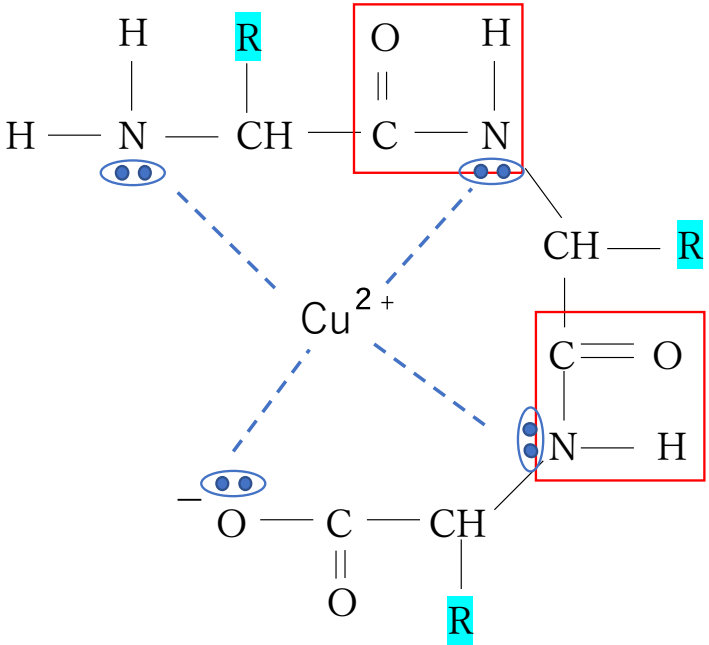
ビウレット反応



2個以上のペプチド結合の検出

(トリペプチド以上の検出)

タンパク質の水溶液に水酸化ナトリウム水溶液を加えて塩基性にした後、少量の硫酸銅(II)水溶液を加えると、赤紫色になる。



Cu²⁺ と錯イオンを形成する

赤紫色を呈する

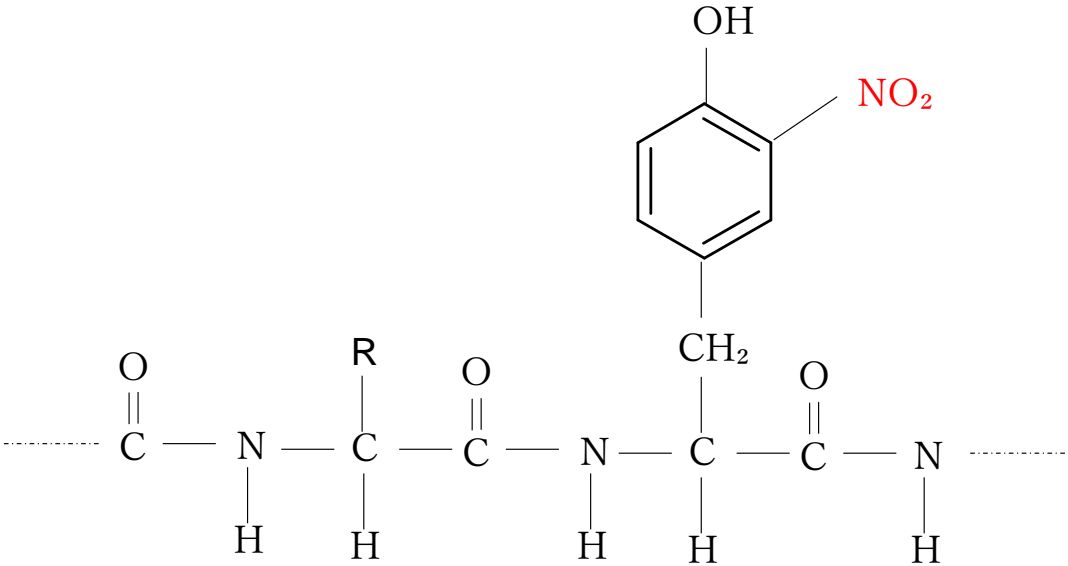
タンパク質の呈色反応

キサントプロテイン反応



ベンゼン環を含むアミノ酸の検出

タンパク質の水溶液に濃硝酸を加えて加熱すると、黄色沈殿を生じる。
アンモニア水を加えて塩基性になると橙黄色になる



ベンゼン環がニトロ化される

黄色を呈する

タンパク質の呈色反応

硫黄反応



硫黄を含むアミノ酸の検出

タンパク質の水溶液に水酸化ナトリウムの固体を加えて加熱し、冷却後、酢酸鉛(II)水溶液を加えると、硫化鉛(II)の黒色沈殿が生じる。

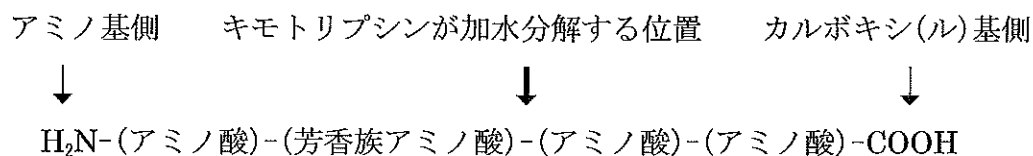
5 次の〔実験1〕～〔実験3〕の文章を読んで、問1と問2に答えなさい。

〔実験1〕 アミノ酸6個からなるペプチドを分析すると、アラニン、グリシン、グルタミン酸、フェニルアラニンの4種類のアミノ酸が含まれていた。

〔実験2〕 このペプチドに酵素キモトリプシンを作用させたところ、芳香族アミノ酸のカルボキシ(ル)基側でペプチド結合が切断され、2つのペプチドA1とA2が生じた。A1とA2はともにビウレット反応で呈色した。A1はキサントプロテイン反応で呈色したが、A2は呈色しなかった。A2には不斉炭素原子が含まれていなかった。A1を完全に加水分解して解析すると3種類のアミノ酸が含まれていた。

〔実験3〕 このペプチドに酵素V8プロテアーゼを作用させたところ、酸性アミノ酸のカルボキシ(ル)基側でペプチド結合が切断され、2つのペプチドB1とB2が生じた。B1のアミノ酸組成を調べると、複数の種類のアミノ酸が存在した。B2はビウレット反応で呈色したが、B1はしなかった。B2はキサントプロテイン反応で呈色したが、B1はしなかった。

あるペプチドを例にしてキモトリプシンがペプチド結合を切断する位置を示す。



問1 このペプチドのアミノ酸配列は、 - - - - -

である。

ただし、 がアミノ基側、 がカルボキシ(ル)基側のアミノ酸である。同じ記号を何度選んでもよい。

問2 このペプチドを無水酢酸と反応させると、反応するペプチド内のアミノ酸は、

である。

< ～ の解答群 >

- ① アラニン ② グリシン ③ グルタミン酸 ④ フェニルアラニン

6 次の問1～問3に答えなさい。

問1 中性アミノ酸の水溶液を酸性にするとその構造式は、34 となり、塩基性にすると、35 の構造式となる。グルタミン酸は等電点が 36 側にあるので、中性付近では側鎖の 37 がイオン化し、分子全体として 38 イオンになる。

問2 アラニン、グルタミン酸、リシンの3種のアミノ酸が溶けている混合液を細いガラス管でろ紙に少量塗布した。そのろ紙をpH 6.0の緩衝液で湿らせ、両端に直流電圧をかけて電気泳動した。それぞれのアミノ酸は下図のように分離した。アミノ酸(ア)、(イ)、(ウ)はそれぞれ、39、40、41 である。ただし、アミノ酸の泳動方向は、それぞれのアミノ酸が持つ電荷のみによって決まると考えてよい。

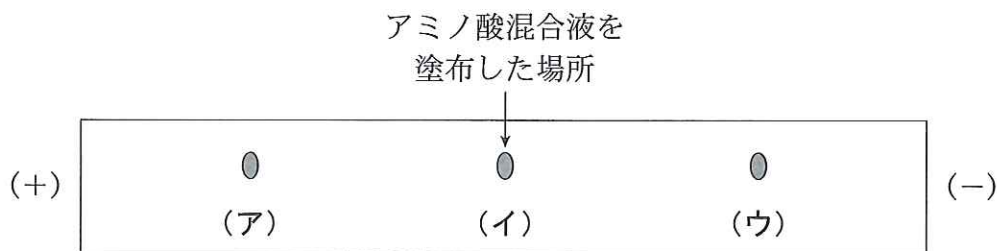
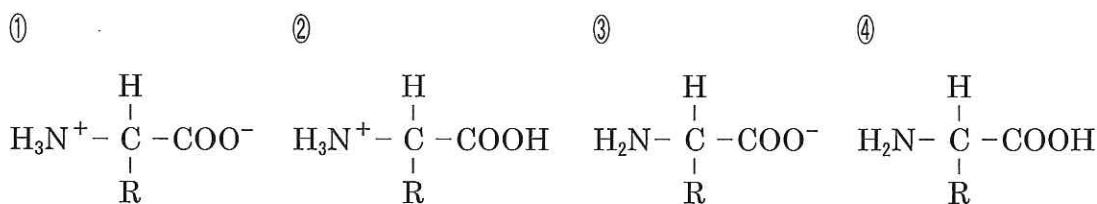


図 電気泳動後にろ紙上に検出されたアミノ酸

< 34、35 の解答群 >



ただし、Rは側鎖を示す。

< 36 ~ 41 の解答群 >

- | | | | | |
|-----|-------|--------|-------------|-------|
| ① 陽 | ② 塩基性 | ③ アラニン | ④ グルタミン酸 | ⑤ リシン |
| ⑥ 陰 | ⑦ 酸性 | ⑧ アミノ基 | ⑨ カルボキシ(ル)基 | |

問3 ペプチドAはグルタミン酸，グリシン，システイン，セリン，フェニルアラニン，リシンをそれぞれ1つずつ含むアミノ酸6個からなるペプチドである。タンパク質を加水分解するトリプシンまたはキモトリプシンを用いてこのペプチドAを分解し，生成するペプチドを精製してその性質を調べたところ，下に示した〔結果1〕～〔結果6〕が得られた。ただし，トリプシンはこのペプチドA中のペプチド結合をリシンのカルボキシ(ル)基側で加水分解し，キモトリプシンはペプチド結合をフェニルアラニンのカルボキシ(ル)基側で加水分解する。

あるペプチドを例にしてトリプシンがペプチド結合を加水分解する位置を下に示す。

例



- 〔結果1〕 ペプチドAをトリプシンで加水分解するとペプチドIとペプチドIIが得られた。
- 〔結果2〕 ペプチドIはキサントプロテイン反応が陽性であった。ペプチドIを酸により加水分解してアミノ酸とし，問2と同じ条件で電気泳動すると，陽極へ移動するアミノ酸とほとんど移動しないアミノ酸のみが検出された。
- 〔結果3〕 ペプチドIIは硫黄反応が陽性で，アミノ基側のアミノ酸は光学異性体を持たないアミノ酸であった。ペプチドIIを酸により加水分解してアミノ酸とし，問2と同じ条件で電気泳動すると，陰極へ移動するアミノ酸とほとんど移動しないアミノ酸のみが検出された。
- 〔結果4〕 ペプチドAをキモトリプシンで加水分解するとペプチドIIIとペプチドIVが得られた。
- 〔結果5〕 ペプチドIIIはビウレット反応が陰性で，アミノ基側のアミノ酸はヒドロキシ(ル)基を持つアミノ酸であった。
- 〔結果6〕 ペプチドIVはキサントプロテイン反応と硫黄反応がともに陽性であり，ペプチドIVを酸により加水分解してアミノ酸とし，問2と同じ条件で電気泳動すると，陰極へ移動するアミノ酸とほとんど移動しないアミノ酸のみが検出された。

このペプチドAのアミノ酸の配列順序をアミノ基側から順に示したとき、適切なものは、42である。

< 42 の解答群 >

| | アミノ基側 | ペプチドAのアミノ酸順序 | カルボキシ(ル)基側 |
|---|-------|--------------------------|----------------|
| ① | | セリンーフェニルアラニンーリシンーグリシンー | グルタミン酸ーシステイン |
| ② | | セリンーグリシンーグルタミン酸ーリシンー | フェニルアラニンーシステイン |
| ③ | | システインーグリシンーリシンーフェニルアラニンー | グルタミン酸ーセリン |
| ④ | | フェニルアラニンーグリシンーシステインーリシンー | セリンーグルタミン酸 |
| ⑤ | | グルタミン酸ーセリンーフェニルアラニンーリシンー | システインーグリシン |
| ⑥ | | グリシンーシステインーリシンーフェニルアラニンー | セリンーグルタミン酸 |
| ⑦ | | グリシンーセリンーリシンーフェニルアラニンー | システインーグルタミン酸 |
| ⑧ | | システインーセリンーリシンーフェニルアラニンー | グルタミン酸ーグリシン |
| ⑨ | | システインーフェニルアラニンーリシンーグリシンー | セリンーグルタミン酸 |
| ⑩ | | システインーフェニルアラニンーリシンーグリシンー | グルタミン酸ーセリン |

順天堂2017

| | |
|---|---|
| 化 | 学 |
|---|---|

必要なら次の値を用いなさい。

原子量 : H = 1.0, C = 12, N = 14, O = 16, Na = 23, S = 32, Cl = 35,

K = 39, Cr = 52, Ag = 108, Ba = 137, アボガドロ定数 : $6.0 \times 10^{23}/\text{mol}$,

気体定数 : $8.3 \times 10^3 \text{ Pa}\cdot\text{L}/(\text{K}\cdot\text{mol})$, ファラデー定数 : $9.65 \times 10^4 \text{ C/mol}$.

$\log_{10} 2 = 0.30$, $\log_{10} 3 = 0.48$, $\log_{10} 5 = 0.70$.

すべての気体は理想気体として扱うものとする。なお, $1 \text{ hPa} = 1 \times 10^2 \text{ Pa}$ である。

第4問 次の各問いに答えなさい。〔解答番号

| |
|---|
| 1 |
|---|

 ~

| |
|----|
| 11 |
|----|

 〕

アミノ酸はその分子内に塩基性の(イ)基と酸性の(ロ)基を持ち、水溶液中ではイオンとして存在している。アミノ酸をアルコールに溶かし濃硫酸を少量加えて加熱すると(ロ)基が(ハ)化され酸の性質が失われる。またアミノ酸を無水酢酸と反応させると、(イ)基の水素が(ニ)基で置換され、塩基としての性質が失われる。同じ炭素原子に(イ)基と(ロ)基が結合したアミノ酸を α -アミノ酸という。以下に記されている α -アミノ酸はタンパク質を構成する α -アミノ酸を指すこととする。

7つの α -アミノ酸からなるペプチドIはそのペプチド内にリシン、X、Zの3種の α -アミノ酸を含んでいる。このペプチドIに適切な還元剤を作用させるとS-S結合が開裂し、ペプチドIIとペプチドIIIの2つに分かれた。ペプチドIIおよびIIIに対して塩基性アミノ酸のカルボキシ基側のペプチド結合のみを加水分解する酵素を作用させると、ペプチドIIはペプチドIVとペプチドVに分かれ、ペプチドIIIは反応しなかった。ペプチドIII、IV、Vのそれぞれの水溶液に対して水酸化ナトリウム水溶液を加え、さらに少量の硫酸銅(II)水溶液を加えると、ペプチドIVの水溶液だけ赤紫色に呈色した。ペプチドIII、IV、Vのそれぞれの水溶液に対して濃硝酸を加えて加熱後、塩基性にするるとすべての水溶液が橙黄色になった。ペプチドVはXのみからなるジペプチドであり、分子量が500以下であった。

問 1 文中の(イ)~(ニ)に当てはまる言葉として最もふさわしいものを①~⑫の中から一つずつ選びなさい。ただし、同じ番号を何度選んでもよい。

| (イ) | (ロ) | (ハ) | (ニ) |
|-----|-----|-----|-----|
| 1 | 2 | 3 | 4 |

- | | | |
|---------|--------|---------|
| ① アセタール | ② アセチル | ③ アミノ |
| ④ アルデヒド | ⑤ エステル | ⑥ カルボキシ |
| ⑦ スルホン | ⑧ ハロゲン | ⑨ ヒドロキシ |
| ⑩ フェニル | ⑪ ニトロ | ⑫ リン酸 |

問 2 文中の下線部は何という反応か。正しいものを①~⑥の中から一つ選びなさい。 5

- | | |
|------------|---------------|
| ① ヨードホルム反応 | ② ニンヒドリン反応 |
| ③ テルミット反応 | ④ カップリング反応 |
| ⑤ ビウレット反応 | ⑥ キサントプロテイン反応 |

問 3 α -アミノ酸 X は炭素, 水素, 酸素, 窒素のみからなり, 元素分析の結果, 6.60 g の X には酸素 1.28 g, 水素 0.44 g, 窒素 0.56 g が含まれていることがわかった。X の分子式はどのようになるか。正しいものを①~⑥の中から一つ選びなさい。 6

- | | | |
|-------------------|---------------------|------------------------|
| ① $C_4H_8N_2O_3$ | ② $C_8H_{14}N_4O_2$ | ③ $C_6H_9N_3O_2$ |
| ④ $C_9H_{11}NO_2$ | ⑤ $C_9H_{11}NO_3$ | ⑥ $C_{11}H_{12}N_2O_2$ |

問 4 ペプチドIVを完全に加水分解して得られた α -アミノ酸水溶液をろ紙の中央に少しつけ、乾燥させた後、pH 3.0 の緩衝溶液を用いて電気泳動を行った。最も移動した α -アミノ酸はどれか。またそのアミノ酸は陽極、陰極のどちらに移動したか。組み合わせとして正しいものを①～⑥の中から一つ選びなさい。

| | α -アミノ酸 | 電極 | | α -アミノ酸 | 電極 |
|---|----------------|----|---|----------------|----|
| ① | リシン | 陽極 | ④ | リシン | 陰極 |
| ② | X | 陽極 | ⑤ | X | 陰極 |
| ③ | Z | 陽極 | ⑥ | Z | 陰極 |

問 5 α -アミノ酸 X の陽イオンと双性イオンの平衡における電離定数を K_1 、双性イオンと陰イオンの平衡における電離定数を K_2 とした時、それぞれの値が

$$K_1 = 1.5 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$$

$$K_2 = 8.0 \times 10^{-10} \text{ mol/L}$$

であるとする、X の等電点はいくつになるか。最も近い値を①～⑥の中から一つ選びなさい。

- ① 5.3 ② 5.5 ③ 5.7
 ④ 5.9 ⑤ 6.1 ⑥ 6.3

問 6 ペプチドIIは何個の α -アミノ酸からできているか。正しいものを①～⑥の中から一つ選びなさい。 個

- ① 2 ② 3 ③ 4 ④ 5 ⑤ 6 ⑥ 7

問 7 ペプチド I に関して次の問い(a), (b)に答えなさい。

(a) ペプチド I にはリシン, X, Z がそれぞれ何個ずつ含まれているか。組み合わせとして正しいものを①~⑥の中から一つ選びなさい。 10

| | リシン | X | Z | | リシン | X | Z |
|---|-----|---|---|---|-----|---|---|
| ① | 1 | 4 | 2 | ④ | 2 | 4 | 1 |
| ② | 2 | 3 | 2 | ⑤ | 2 | 2 | 3 |
| ③ | 3 | 2 | 2 | ⑥ | 1 | 3 | 3 |

(b) ペプチド I のアミノ酸配列は何種類考えられるか。正しいものを①~⑥の中から一つ選びなさい。 11

① 2 ② 3 ③ 4 ④ 5 ⑤ 6 ⑥ 7