

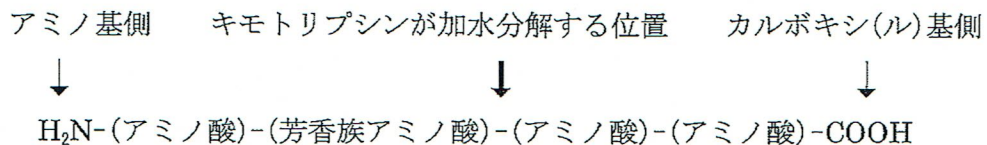
5 次の〔実験1〕～〔実験3〕の文章を読んで、問1と問2に答えなさい。

〔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、30 - 31 - 32 - 33 - 34 - 35 である。

ただし、30 がアミノ基側、35 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、36 である。

< 30 ~ 36 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。

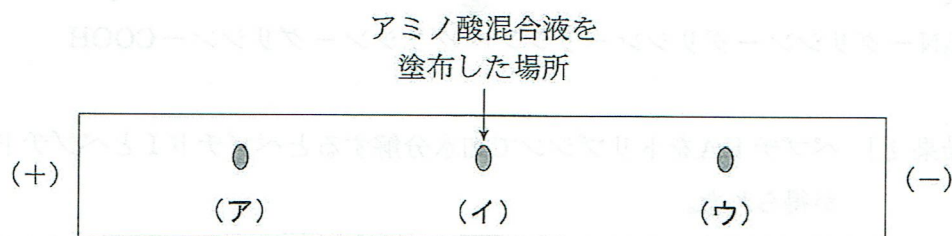
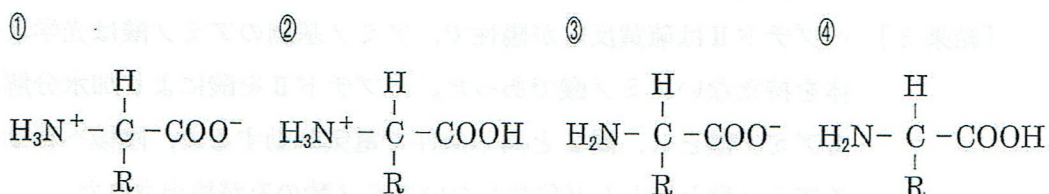


図 電気泳動後にろ紙上に検出されたアミノ酸

< 34、35 の解答群 >



ただし、Rは側鎖を示す。

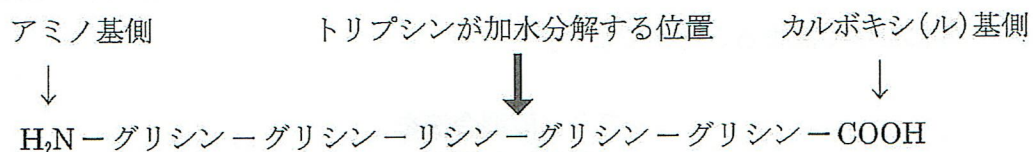
< 36 ~ 41 の解答群 >

- 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

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  ~  〕

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 $\alpha$ -アミノ酸という。以下に記されている $\alpha$ -アミノ酸はタンパク質を構成する $\alpha$ -アミノ酸を指すこととする。

7つの $\alpha$ -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 $\alpha$ -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、塩基性にな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  $\alpha$ -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 $C_6H_{14}N_4O_2$ | 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 $\alpha$ -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 $\alpha$ -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。

	$\alpha$ -アミノ酸	電極		$\alpha$ -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  $\alpha$ -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

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

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

であるとすると、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 $\alpha$ -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

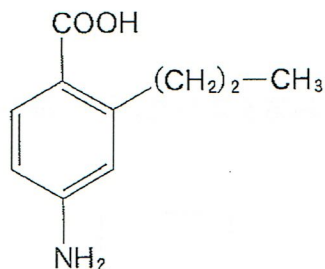
(b) ペプチド I のアミノ酸配列は何種類考えられるか。正しいものを①~⑥の中から一つ選びなさい。 11

① 2    ② 3    ③ 4    ④ 5    ⑤ 6    ⑥ 7

II 次の各問いの答えを解答用紙に記しなさい。

ただし、構造式は例のように簡略化して書くこと。必要なら原子量は  $H = 1.0$ ,  $C = 12$ ,  $N = 14$ ,  $O = 16$  を用いなさい。

[構造式の例]



ペプチド A は炭素、水素、窒素、酸素のみからなる分子量 408 のトリペプチドである。1 mol の A を完全にメチルエステルにするには、2 mol のメタノールが必要である。この A は天然に存在する 3 種類の  $\alpha$ -アミノ酸 x, y, z で構成されており、x は 4 個、y および z は 1 個のメチレン基(-CH<sub>2</sub>-)を持ち、z は側鎖にベンゼン環を持っている。また、x, y, z のうち 1 つは塩基性アミノ酸である。

A について、以下の実験を行った。

【実験 1】 A について元素分析を行ったところ、炭素 55.88 %、水素 6.86 %、酸素 23.53 % (質量%) であった。

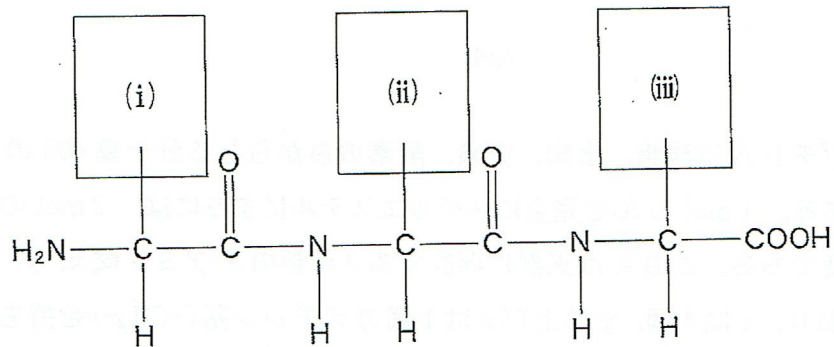
【実験 2】 塩基性アミノ酸のカルボキシ基が形成したペプチド結合を加水分解する酵素を用いて、A を処理したところ、z およびジペプチド B (分子式 C<sub>10</sub>H<sub>19</sub>N<sub>3</sub>O<sub>5</sub>) が生成した。

【実験 3】 A の構成アミノ酸を分離するために、イオン交換樹脂を充填させたカラムを用いた。A を塩酸で完全に加水分解して pH 2.5 ですべてのアミノ酸をカラムに吸着させた。カラムに流す溶液の pH を順次上げていったところ、アミノ酸 y, z, x の順で溶出した。なお、ここで用いたイオン交換樹脂はスチレンと *p*-ジビニルベンゼンの共重合体を濃硫酸で処理したものである。

問 1 ペプチド A の分子式を記しなさい。

問 2  $\alpha$ -アミノ酸 z の構造式を記しなさい。ただし、光学異性体は考慮しなくて良い。

問 3 下図にペプチド A の構造を示した。(i)~(iii)部分の構造式を記しなさい。



問 4 次の文章の   に当てはまる言葉を書きなさい。

【実験 3】で用いたイオン交換樹脂は  イオンと  基の水素イオンを交換して吸着するため、 基との親和性が高い化合物ほど樹脂に吸着しやすい。

問 5 【実験 3】で用いたイオン交換樹脂カラムでは、強酸性ではアミノ酸が樹脂に吸着し、強塩基性ではアミノ酸は吸着しない。この理由をアミノ酸の水溶液中での性質を踏まえて 60 字以内で説明しなさい。