

化 学 (前期)

[注意] 問題を解く際に、必要ならば、次の値を用いなさい。

原子量 $H = 1.0$, $C = 12.0$, $N = 14.0$, $O = 16.0$, $Na = 23.0$,

$S = 32.1$, $Cl = 35.5$, $Fe = 55.8$, $Ag = 108.0$, $Pt = 195.0$

気体定数 $R = 8.31 \times 10^3 \text{ Pa}\cdot\text{L}/(\text{mol}\cdot\text{K})$

$\log_{10} 2 = 0.301$, $\log_{10} 3 = 0.477$, $\log_{10} 7 = 0.845$

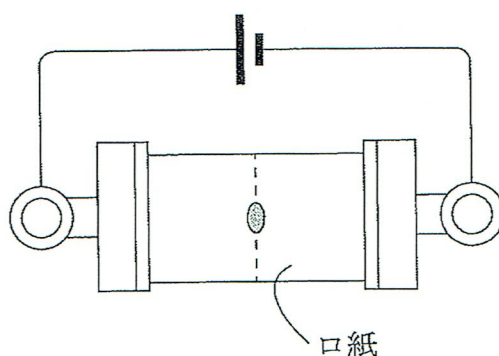
IV 次の文章を読み、問1～問6に答えなさい。

スポーツドリンクなどに配合されているBCAAは、分岐鎖アミノ酸(branched chain amino acid)と呼ばれる種類のアミノ酸である。これらのアミノ酸は、いずれもその側鎖に枝分かれした脂肪族炭化水素基を持つ。ヒトのタンパク質を構成するアミノ酸の中では、バリン、ロイシン、イソロイシンがこれらに相当する。

問1 バリンについて分析したところ、その分子量は117であり、その窒素含量は12.0%であった。バリンの分子式を解答欄に書きなさい。

問2 アミノ酸分子全体として見かけ上電荷が無くなるpHの値を何というか、解答欄(i)に答えなさい。また、バリンにおけるその値を小数点以下2桁まで求め、解答欄(ii)に答えなさい。なお、バリンの酸解離定数を $K_1 = 4.00 \times 10^{-3}(\text{mol/L})$ 、 $K_2 = 2.70 \times 10^{-10}(\text{mol/L})$ とする。

問3 3枚の口紙をそれぞれpH 4.0、7.0、10.0の緩衝液に浸し、図に示したようにそれぞれの口紙の両側に直流電源をつないだ。バリンを溶かした試料をそれぞれの口紙の中央に置き、適当な時間通電した後、発色液を口紙に噴霧してバリンを発色させた。なお、この通電時間内では、バリンは口紙上に存在している。



それぞれpH 4.0、7.0、10.0の緩衝液に浸した口紙における発色の位置が、図に示した口紙の中央より左に動いた場合はL、右に動いた場合はR、動かなかった場合はCと、それぞれ解答欄(i)～(iii)に記入しなさい。

問 4 バリンが pH 10.0 の緩衝液中で最も多く存在している状態を、その状態が分かるように示性式または構造式などで示しなさい。ただし、光学異性体を考慮する必要はない。

問 5 ロイシンとイソロイシンはいずれも分子式が $C_6H_{13}NO_2$ で示される構造異性体である。ロイシンとイソロイシンとして考えられる 2 つ構造を、それらの構造が分かるように示性式や構造式などで解答欄に示しなさい。ただし、光学異性体は考慮しない。

また、これらの示性式や構造式の中に不斉炭素原子が存在する場合、それらの原子を○で囲んで示しなさい。

問 6 ヒトは、これら 3 種類の BCAA をいずれも食事から取り入れる必要がある。このようなアミノ酸を何とというか答えなさい。

- (2) アミノ酸 b は pH の低い方から高い方へ、順に A, B, C の 3 種類の形で存在し、次の式(i), (ii)に示す電離平衡が成り立つ。



式(ii)の電離定数が 2.5×10^{-10} mol/L であるとき、式(i)の電離定数(mol/L)を 2 桁で求めよ。 には一の位の数字を、 には小数第 1 位の数字を、 には 1 桁のべき乗の数字をそれぞれマークせよ。小数第 2 位以下がある場合には四捨五入せよ。

$$\boxed{43} \cdot \boxed{44} \times 10^{-\boxed{45}} \text{ mol/L}$$

- (3) トリペプチド X について元素分析を行った結果、分子式が $C_{12}H_{22}N_4O_6$ であることがわかった。トリペプチド X を構成するアミノ酸 a, b, c の示性式として最も適切なものを、次の①～⑨のうちからそれぞれ 1 つずつ選べ。

アミノ酸 a アミノ酸 b アミノ酸 c

- | | |
|--------------------------------------|----------------------------------|
| ① $CH_2(NH_2)COOH$ | ② $CH_3CH(NH_2)COOH$ |
| ③ $CH_3CH(CH_3)CH(NH_2)COOH$ | ④ $CH_3CH(CH_3)CH_2CH(NH_2)COOH$ |
| ⑤ $CH_3CH_2CH(CH_3)CH(NH_2)COOH$ | ⑥ $C_6H_5CH_2CH(NH_2)COOH$ |
| ⑦ $HOOCCH_2CH(NH_2)COOH$ | ⑧ $H_2N(CH_2)_4CH(NH_2)COOH$ |
| ⑨ $HN=C(NH_2)NH(CH_2)_3CH(NH_2)COOH$ | |

- (4) トリペプチド X におけるアミノ酸 a, b, c の結合の順序(配列順序)を決定するため、実験 I および実験 II を行った。

実験 I : トリペプチド X の $-COOH$ を完全にメチルエステル化した後、アミノ酸分子間のペプチド結合だけを加水分解すると、アミノ酸 a, b, c のそれぞれに由来するアミノ酸誘導体 a', b', c' を生じた。これらアミノ酸誘導体の混合溶液について、図 3 の pH = 5.7 のときと同様の条件下で電気泳動を行ったところ、図 4 に示す結果が得られた。

実験 II : トリペプチド X の $-NH_2$ を完全にアセチル化した後、アミノ酸分子間のペプチド結合だけを加水分解すると、アミノ酸 a, b, c のそれぞれに由来するアミノ酸誘導体 a'', b'', c'' を生じた。これらアミノ酸誘導体の混合溶液について、実験 I と同様の条件下で電気泳動を行ったところ、図 5 に示す結果が得られた。

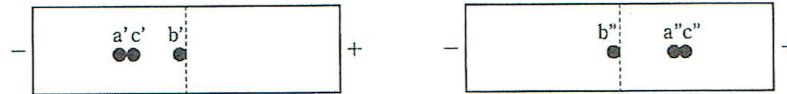


図 4

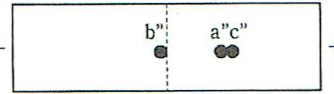


図 5

これらの実験結果から、図 2 の区分イ, ロ, ハに対応するトリペプチド X のアミノ酸として最も適切なものを、次の①～③のうちからそれぞれ 1 つずつ選べ。

イ ロ ハ

- ① アミノ酸 a ② アミノ酸 b ③ アミノ酸 c

3 次の文を読み、問に答えよ。

タンパク質の水溶液に水酸化ナトリウム水溶液を加えた後、硫酸銅(Ⅱ)水溶液を少量加えると(ア)色を呈する反応を(イ)反応という。(イ)反応は連続する2個以上のペプチド結合が Cu^{2+} に配位結合して(ウ)を形成して呈色するものである。タンパク質水溶液に濃硝酸を加えて加熱すると黄色となり、さらにアンモニア水を加えて塩基性になると橙黄色となる。この反応は、芳香族アミノ酸側鎖のベンゼン環の(エ)化に基づくもので(オ)反応と呼ぶ。タンパク質水溶液に水酸化ナトリウムを加え加熱後、酢酸鉛(Ⅱ)水溶液を加えて黒色沈殿が生じた場合、そのタンパク質を構成するアミノ酸に(カ)原子が含まれることがわかる。

以下に示す5つのアミノ酸からなるペプチドAがある。

Cys, Glu, Gly, Ile, Tyr

IleのC末端のペプチド結合を切断する酵素で加水分解したところ、ジペプチドBとトリペプチドCを生じた。BとCそれぞれに水酸化ナトリウムを加え加熱後、酢酸鉛(Ⅱ)水溶液を加えたところ、Cのみに黒色沈殿が生じた。Bを構成するアミノ酸の一つは不斉炭素がなかった。

1 molのBを完全にエステル化するには1 molのメタノールが必要で、1 molのCを完全にエステル化するには2 molのメタノールが必要であった。CのN末端側のアミノ酸はジスルフィド結合をし得る。

Cをさらに弱い酸で部分的に加水分解したところ、ジペプチドDとEが生じた。DとEにそれぞれ水酸化ナトリウムを加え加熱後、酢酸鉛(Ⅱ)水溶液を加えたところ、Dにのみ黒色沈殿が生じた。

また、DとEそれぞれに濃硝酸を加えて熱したところ、Eのみが黄色となり、さらにアンモニア水を加えて塩基性にしたところ、橙黄色になった。

問1 文中(ア)~(カ)に当てはまる適切な語句を記せ。

問2 ペプチドAのアミノ酸配列をN末端を左にして記せ。

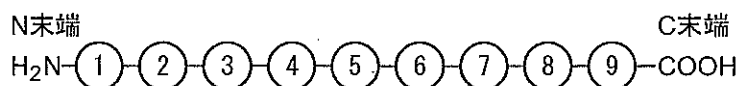
化 学 (その1)

必要であれば $H = 1.0$, $C = 12.0$, $N = 14.0$, $O = 16.0$, $S = 32.1$ の原子量を用いよ。

化 学 (その5)

第6問 ペプチドXは下図に示すように5種類のアミノ酸が9個つながったペプチドで、1つのジスルフィド結合が存在している。これについて 実験1)~10) を順次行った。実験に関する記述を読んで、以下の問い(問1~9)に答えよ。下記にペプチドXに含まれる各アミノ酸の名称、略号、分子量、側鎖構造を示す。

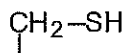
ペプチドX



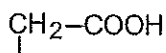
グリシン
Gly
75



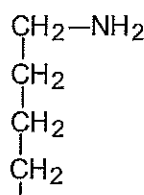
システイン
Cys
121



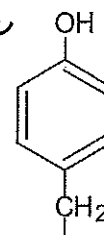
アスパラギン酸
Asp
133



リシン
Lys
146



チロシン
Tyr
181



切断と分離

実験1) ペプチドXのジスルフィド結合を、チオグリコール酸アンモニウムを用いて還元した。

(このような還元はパーマメントウェーブなど毛髪のケラチンタンパク質に対しても利用されている)

実験2) 実験1) で還元処理したペプチドXの水溶液を、pH 8で芳香族アミノ酸のC末端側を切断する酵素で分解したところ、ペプチドAとBに分かれた。

実験3) さらに、実験2) で酵素処理を行った水溶液のpHをそのままにして、塩基性アミノ酸のC末端側を切断する酵素で分解したところ、ペプチドAはペプチドCとDに分かれた。

実験4) イオン交換樹脂を詰めたカラムを用いて分離することにより、実験3) で酵素処理を行った水溶液から3つのペプチドB, C, Dが得られた。

実験5) 還元していないペプチドXを 実験2) で用いた酵素で分解後、実験4) と同じ方法で分離しようとしたが2つのペプチドは得られなかった。

アミノ酸分析

実験6) ペプチドXを還元した後、アミノ酸組成を解析すると、ペプチドXには1個のアスパラギン酸、1個のリシン、1個のチロシン、2個のシステインおよび4個のグリシンが含まれていた。

実験7) N末端のアミノ酸を解析すると、ペプチドB, C, DのN末端はいずれもグリシンであった。

化 学 (その6)

質量解析

実験 8) 質量分析を行うとペプチド B の分子量は 293 であった。

定性分析

実験 9) ペプチド B, C もしくは D を含む 3 つの水溶液に、水酸化ナトリウム水溶液を加えて塩基性にした後、薄い硫酸銅(II)水溶液を少量加えた。その呈色反応はペプチド B または C を含む水溶液では陽性となったが、ペプチド D を含む水溶液では陰性となった。

実験 10) ペプチド B, C もしくは D を含む 3 つの水溶液に、濃硝酸を加えて加熱した後、一度冷却してからアンモニア水を加えたところペプチド D を含む水溶液では呈色反応が陽性となった。

問 1 実験 3) で使用された酵素は次のどれか。

カタラーゼ, セルラーゼ, トリプシン, ペプシン, リパーゼ

問 2 実験 5) で得られた結果から、わかることは何か。30 字以内で記せ。

問 3 実験 9) の反応を何というか。また反応が陽性の場合何色になるか。その色を黒色、青色、赤紫色、白色、橙黄色、緑色から選べ。

問 4 実験 10) の呈色反応の結果から、ペプチド D にはペプチド X を構成するどのアミノ酸が含まれていると判定できるか。

問 5 ペプチド D の構造を構造式で記せ。なお、構造式は第 5 問の例にならって書け。

問 6 等電点より酸性側でのグリシンの構造式を記せ。

問 7 陽イオン交換樹脂に中性付近でもっとも結合しやすいペプチドは B, C, D のうちどれか。

問 8 ペプチド X の分子量はいくつか。

問 9 この実験結果から、還元したペプチド X の配列として考えられるものの番号をすべて選べ。

- 1) Gly-Cys-Gly-Lys-Gly-Tyr-Gly-Cys-Asp
- 2) Gly-Cys-Lys-Gly-Gly-Tyr-Gly-Cys-Asp
- 3) Gly-Gly-Cys-Lys-Gly-Tyr-Gly-Cys-Asp
- 4) Gly-Gly-Tyr-Cys-Gly-Asp-Gly-Cys-Lys
- 5) Gly-Tyr-Gly-Gly-Cys-Lys-Gly-Cys-Asp
- 6) Gly-Tyr-Gly-Cys-Gly-Asp-Gly-Cys-Lys