

高3 化学総合 S・SA～後期第3回～ <解答>◆高分子化合物③(アミノ酸)◆

【1】

<解答> 問1 (あ) $\frac{[H^+]}{K_1}$ (い) $\frac{K_2}{[H^+]}$ (う) A^+ (え) Cl^- 問2 (a) 6.0 (b) 2.3

<解説> (1), (2)よりそれぞれ $K_1 = \frac{[B][H^+]}{[A^+]}$, $K_2 = \frac{[C^-][H^+]}{[B]}$

したがって $[A^+] = \frac{[B][H^+]}{K_1}$ (3), $[C^-] = \frac{K_2[B]}{[H^+]}$ (4)

等電点では $[A^+] = [C^-]$ なので, 水素イオン濃度 $[H^+]$ は

$$\frac{[B][H^+]}{K_1} = \frac{K_2[B]}{[H^+]} \text{ より } [H^+]^2 = K_1 \cdot K_2 = 10^{-2.3} \times 10^{-9.7} = 10^{-12.0} \quad \therefore [H^+] = 10^{-6.0} \text{ mol/l}$$

よって, 等電点での $pH = -\log[H^+] = 6.0$

グリシン 1mol と塩化水素 0.50mol を 1.0 l 中に含む水溶液が平衡状態にあるとき,

	$H_3N^+-CH_2-COO^- + HCl \rightleftharpoons H_3N^+-CH_2-COOH + Cl^-$			
前	1.0	0.5	0	0 [mol/l]
後	0.5	0	0.5	0.5 [mol/l]

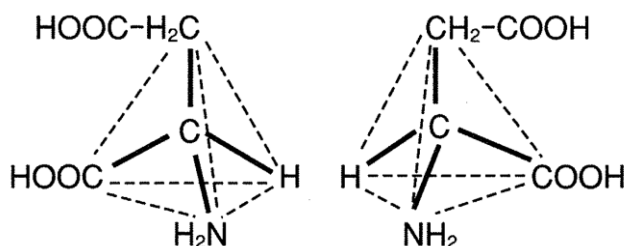
実際には左辺の HCl も電離しているので, 両辺から Cl^- を引いて(1)式となる。

	$H_3N^+-CH_2-COOH \rightleftharpoons H_3N^+-CH_2-COO^- + H^+$			
平衡時	0.5	0.5	微量	[mol/l]

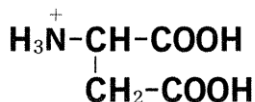
よって $K_1 = \frac{[B][H^+]}{[A^+]} = \frac{0.5 \times [H^+]}{0.5} = [H^+]$ よって, $pH = -\log[H^+] = 2.3$

【2】

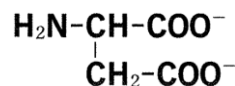
<解答> (1)



(2) (ア)



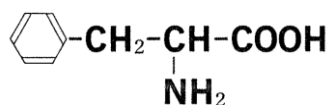
(イ)



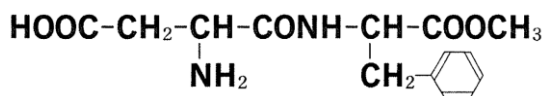
(3) $C_9H_{11}NO_2$

(4) $C_9H_{11}NO_2$

(5)



(6)



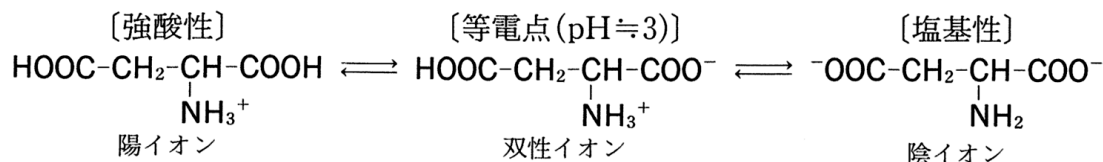
(7) 6 種類

<解説>

(1) 光学異性体は, 実物と鏡像, または左手と右手の関係にあるので, 鏡像体,

対掌体ともいう。光学異性体は、反応性などの化学的性質はもちろん、融点・沸点・密度・溶解度など物理的性質も等しい。ただし、旋光性すなわち、平面偏光の振動面を回転させる方向が互いに逆向きである。

- (2) アスパラギン酸は酸性アミノ酸で、等電点は酸性側にある。pH=1 の強酸性水溶液では H^+ を受け取って陽イオンとなり、pH=10 の塩基性水溶液では H^+ 放出して陰イオンとして存在する。



- (3) 酸素の質量 = $5.00 - (3.28 + 0.336 + 0.424) = 0.96 \text{ (g)}$

$$\begin{aligned}
 \text{C} : \text{H} : \text{N} : \text{O} &= \frac{3.28}{12.0} : \frac{0.336}{1.0} : \frac{0.424}{14.0} : \frac{0.96}{16.0} \\
 &= 0.273 : 0.336 : 0.0303 : 0.060 \div 9 : 11 : 1 : 2
 \end{aligned}$$

B の組成式は $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{NO}_2$

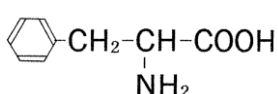
- (4) アミノ酸 B の分子量を M とすると、ジペプチドの分子量は、

$$2M - 18 = 312 \quad \text{ゆえに} \quad M = 165 \quad (\text{C}_9\text{H}_{11}\text{NO}_2)_n = 165 \quad \text{より} \quad n = 1$$

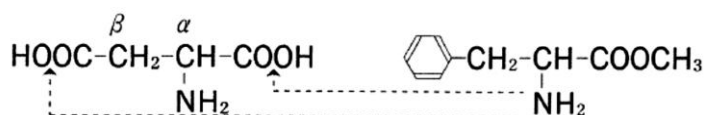
したがって、B の分子式も $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{NO}_2$

- (5) アミノ酸 B の側鎖 R 部分は $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{NO}_2 - \text{C}_2\text{H}_4\text{NO}_2 = \text{C}_7\text{H}_7$

側鎖 R—にはベンゼン環を含むから、 $\text{C}_7\text{H}_7 - \text{C}_6\text{H}_5 = \text{CH}_2$ (メチレン基)

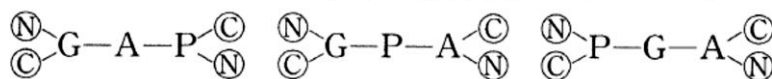
B のベンゼン環にはメチル基は存在していないので、B は  (フェニルアラニン) と決まる。

- (6) フェニルアラニンのメチルエステルには、 NH_2 基が残っており、この部分がアスパラギン酸の 2 つの $-\text{COOH}$ とペプチド結合できる。



題意より、ジペプチド A には $-\text{CH}_2\text{COOH}$ が残っているので、 α 位の $-\text{COOH}$ がペプチド結合したことがわかる。

- (7) 鎖状トリペプチドの構造異性体は、まず、グリシン (G)、アラニン (A)、フェニルアラニン (P) の結合順序を考えると次の 3 種になる。



次に、ペプチド結合の向き ($-\text{CONH}-$ か $-\text{NHCO}-$) を N 末端、 C 末端で区別すれば、前記の組み合わせにそれぞれ 2 種ずつあるから、合計 6 種類の構造異性体がある。

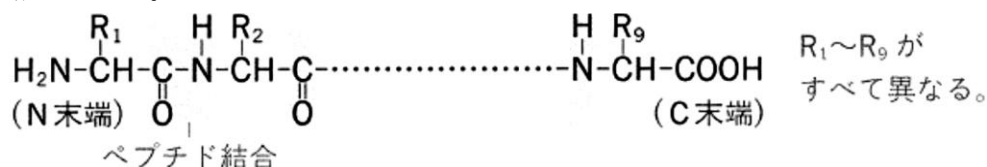
【3】＜解答＞

問1 18% 問2 $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{COO}^-$ 問3 A1, B1

問4 Ala-Leu-Arg-Pro-Lys-Gly-Tyr-Ser-Glu

＜解説＞

問1 (1) の結果から、ペプチドXは、表にある9種類のアミノ酸が各1個ずつペプチド結合で連結している。



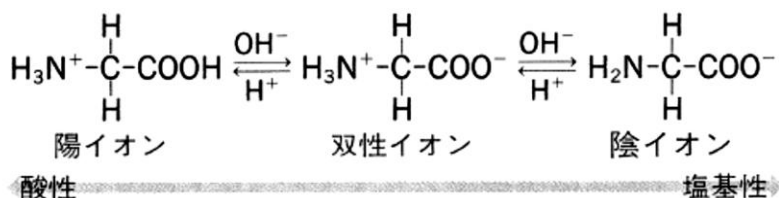
表のアミノ酸分子9個から H_2O が8個とれてペプチドX1個となるので、表のアミノ酸9molから H_2O (分子量18) が8molとれてペプチドX1molになるともいえる。よって、ペプチドXの分子量は、表のアミノ酸の分子を使って、

$$89+174+75+147+105+181+115+146+131-18 \times 8 = 1019$$

と求めることができる。また、このペプチドX1個の中には、表より $1+4+1+1+1+1+1+1+2+1=13$ 個のN原子(原子量14)が含まれていることがわかる。つまり、ペプチドX1019g(1mol)の中に 13×14 g(13mol)のN原子が含まれているので、窒素含有量は、

$$\text{次のように求められる。} \quad \frac{13 \times 14}{1019} \times 100 \div 18\%$$

問2 天然のタンパク質を構成する α -アミノ酸(約20種)の中で、グリシンGlyだけに不斉炭素原子がない。つまり、グリシンGlyは光学異性体を持たない。グリシンは、水溶液中の水素イオン濃度によって次のような状態になる。

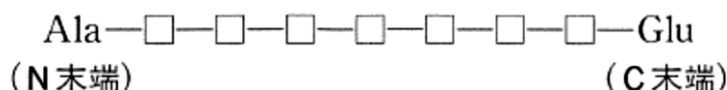


よって、強アルカリ性水溶液中においてグリシンは、主に陰イオン $\text{H}_2\text{N}-\text{CH}_2-\text{COO}^-$ の状態になる。

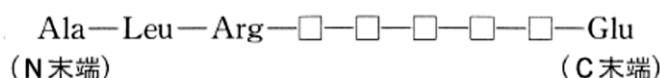
問3, 4 (1) ~ (4) の結果からわかることをまとめると次のようになる。

(1) ペプチドXには表にある9種類のアミノ酸が各1個ずつ含まれている。

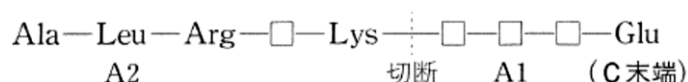
(2) N末端がアラニンAlaでC末端がグルタミン酸Gluであることがわかるので、ペプチドXは次のように表すことができる。



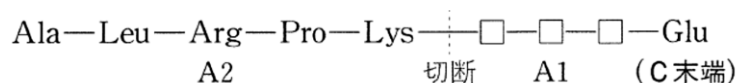
(3) 酵素 A はリシン Lys のカルボキシル基側を切断するので、ペプチド X は、
 $\cdots\text{—Lys—}\square\cdots$ のように切断される。また、ペプチド A2 にアラニン Ala が
 含まれ、N 末端からの順序の配列がアラニン Ala、ロイシン Leu、アルギニン Arg
 なので、ペプチド X は次のように表すことができる。



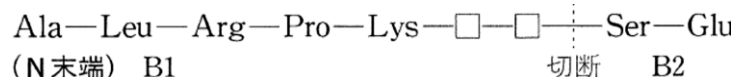
ここで、ペプチド A2 には 5 種類のアミノ酸が含まれるので、酵素 A は次のように
 ペプチド X を切断したことがわかる。



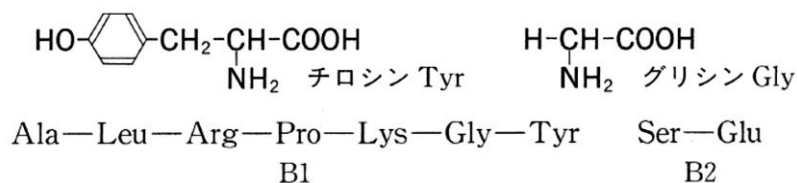
したがって、ペプチド A2 に含まれる残りのプロリン Pro がペプチド A2 の順序配列で
 不明な N 末端から 4 番目であることがわかる。



(4) 酵素 B により切断され得られたペプチド B2 はビウレット反応をしないペプチド
 なので、ジペプチドであることがわかる。また、ペプチド B2 の N 末端がセリン Ser
 であることから、酵素 B は次のようにしてペプチド X を切断したことがわかる。



最後に、ペプチド B1 の N 末端から 6 番目と 7 番目は、残ったグリシン Gly とチロシン
 Tyr であり、その順番は酵素 B がベンゼン環を含むアミノ酸のカルボキシル基側を切断
 することから、ベンゼン環を含むアミノ酸であるチロシン Tyr が N 末端から 7 番目に
 なり、6 番目がグリシン Gly になる。



よって、ペプチド X は Ala—Leu—Arg—Pro—Lys—Gly—Tyr—Ser—Glu となり、

ペプチド A1, A2 も決定する。A1 は、Gly—Tyr—Ser—Glu,

A2 は、Ala—Leu—Arg—Pro—Lys

A1, A2, B1, B2 の中で、キサントプロテイン反応に陽性なのは、ベンゼン環を
 もつアミノ酸チロシン Tyr を含む A1 と B1 である。

タンパク質やアミノ酸の検出反応

① ニンヒドリン反応 (→アミノ基 -NH_2 の検出)

アミノ酸やタンパク質にニンヒドリンの薄い水溶液を加えて温めると赤紫～青紫色になる。

② ビウレット反応 (→ペプチド結合を2つ以上もつトリペプチド以上で起こる)

水酸化ナトリウム水溶液を加えアルカリ性にした後、少量の硫酸銅(Ⅱ) CuSO_4 水溶液を加えると、 Cu^{2+} の錯イオンを生じて赤紫色になる。

③ キサントプロテイン反応 (→ベンゼン環をもつアミノ酸やタンパク質の検出)

濃硝酸を加えて加熱すると、ベンゼン環がニトロ化されて黄色になり、冷却後、さらに濃アンモニア水などを加えて塩基性になるとオレンジ色になる。

④ 硫黄の検出 (→硫黄元素 S を含むアミノ酸やタンパク質の検出)

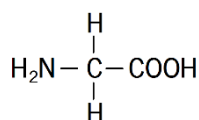
水酸化ナトリウムを加熱し、冷却後、酢酸鉛(Ⅱ) $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Pb}$ 水溶液を加えると硫化鉛(Ⅱ) PbS の黒色沈殿が生成する。

【4】

<解答>

(1) d, e (2) 右図

(3) X : c と c, Y : a と d



(4) 12 個

(5) (i) 2 個 (ii) 7 個

<解説>

(1) キサントプロテイン反応は、ベンゼン環をもつ芳香族アミノ酸のみが陽性である。ただし、(d)フェニルアラニンの場合、反応は非常に弱く、(e)チロシンは非常に明瞭に反応する。またそれぞれのアミノ酸は(a)アラニン、(b)バリン、(c)ロイシンである。

(3) テトラペプチドの分子量＝アミノ酸 4 分子の分子量の合計－水 3 分子の質量 より
 $349 \leq 75 \times 2 + M + M' - 18 \times 3 \leq 360 \quad \Leftrightarrow \quad 253 \leq M + M' \leq 264$

X は、キサントプロテイン反応を起こさないから、(d)、(e)を含まない組合せで考えると、分子量の合計($M + M'$)が上記を満たすのは(c)と(c)の組み合わせのみである。

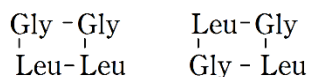
Y はキサントプロテイン反応を起こす(d)または(e)を含むので、分子量の合計($M + M'$)が上記を満たすのは(a)と(d)の組み合わせのみである。

(4) Y の組み合わせは、グリシン(Gly)2 分子とアラニン(Ala)、フェニルアラニン(Phe)である。同じものを含む順列の総数を考えると、

$$\frac{4!}{2!} = 12 \text{ 通り}$$

(5) グリシンは光学異性体をもたず、ロイシンは不斉炭素原子 1 個をもつので、1 組の光学異性体をもつ。ロイシンの光学異性体を D-、L-で区別すると、下記(ii)のようになる。

(i) 光学異性体を考えないと、以下の 2 通りがある。



(ii) 光学異性体を考えると、以下の 7 通りがある。

