

次の文章を読み、問い(1)~(4)に答えよ。

天然のアミノ酸は、一般式  $\text{NH}_2\text{-CH(R)-COOH}$  で表される。ここで、Rは側鎖とよばれるもので、アラニン ( $\text{R}=\text{CH}_3$ ) のようにアルキル基を含むもの、アスパラギン酸 ( $\text{R}=\text{CH}_2\text{COOH}$ ) のようにカルボキシル基を含むもの、リシン ( $\text{R}=(\text{CH}_2)_4\text{-NH}_2$ ) のようにアミノ基を含むものなど、約 20 種類がある。中性水溶液中ではアミノ基やカルボキシル基は電離した構造をとる。このため、ひとつのアミノ酸の中に陽イオンと陰イオンが存在し、 $\text{ア}^{\oplus}$  とよばれる。分子のもつ正電荷と負電荷を足した値を、分子の正味の電荷という。中性水溶液中での正味の電荷は、アラニンでは  $\text{イ}^{\ominus}$ 、アスパラギン酸は  $\text{ウ}^{\ominus}$ 、リシンは  $\text{キ}^{\oplus}$  である。

タンパク質は多数のアミノ酸がアミド結合によって縮合した鎖状高分子であり、このときのアミド結合を特に  $\text{オ}^{\oplus}$  結合という。アミド結合は電離しないので、タンパク質の電離状態はおもに側鎖の性質によって決まる。例えば細胞内で酸化還元反応の触媒となるシトクロム *c* は 104 個のアミノ酸から構成され、リシンを多く含む塩基性タンパク質である。中性ではシトクロム *c* は  $\text{カ}^{\oplus}$  の電荷をもち、中性で電気泳動を行うと  $\text{キ}^{\oplus}$  極側に移動する。

タンパク質のアミノ基は、無水酢酸と反応する。シトクロム *c* は無水酢酸と反応した後、酸性タンパク質となり、中性での電気泳動で  $\text{ク}^{\oplus}$  極側に移動した。反応前のシトクロム *c* の分子量は 12360 であったのに対して、すべてのアミノ基が反応した後の分子量は 13160 であった。

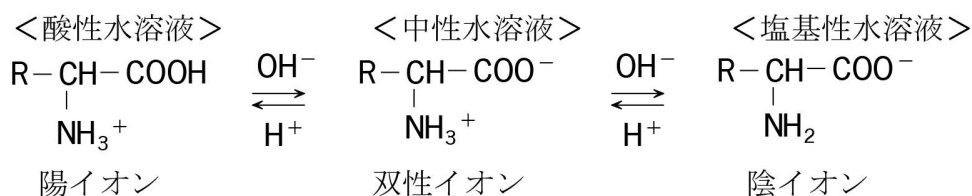
- (1)  $\text{ア}$ 、 $\text{オ}^{\oplus}$ ~ $\text{ク}^{\oplus}$  に適当な語句を、 $\text{イ}^{\ominus}$ ~ $\text{エ}^{\ominus}$  には適当な数値を入れよ。
- (2) リシンのカルボキシル基とアラニンのアミノ基が縮合してジペプチドを形成した。このジペプチドの中性における示性式を、電離状態がわかるように示せ。
- (3) タンパク質  $\text{R}'\text{-NH}_2$  のアミノ基と無水酢酸の反応式を示せ。R' 以外は、構造式で表示せよ。
- (4) アミノ基と無水酢酸の反応に伴う分子量の変化から、シトクロム *c* が含むアミノ基の数を計算し、最も近い整数で答えよ。なお、タンパク質の分子量は、アミノ基やカルボキシル基が電離していない状態で計算するものとする。H=1.0, C=12, N=14, O=16

## 解答

- (1) (ア) 双性イオン (イ) 0 (ウ) -1 (エ) +1 (オ) ペプチド  
(カ) 正 (キ) 陰 (ク) 陽
- (2) 
$$\text{H}_3\text{N}^+ - \underset{\text{(CH}_2\text{)}_4\text{-NH}_3^+}{\text{CH}} - \text{CO} - \text{NH} - \underset{\text{CH}_3}{\text{CH}} - \text{COO}^-$$
- (3)  $\text{R}'\text{-NH}_2 + (\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O} \longrightarrow \text{R}'\text{-NHCOCH}_3 + \text{CH}_3\text{COOH}$
- (4) 19 個

## 解説

(1) 中性水溶液中では、分子中に  $\text{NH}_2$  基と  $\text{COOH}$  基を 1 個ずつもつ中性アミノ酸は、ほとんどが双性イオンとして存在し、電気泳動ではどちらの電極へも移動しない。一方、酸性アミノ酸(側鎖 R- に  $-\text{COOH}$  をもつ)の等電点(分子全体の電荷が 0 になる pH)は酸性側にあり、 $\text{pH}=7$  では主に陰イオンとして存在する。また、塩基性アミノ酸の等電点は塩基性側にあり、 $\text{pH}=7$  では主に陽イオンとして存在する。



塩基性タンパク質は中性状態では正電荷をもっている。このアミノ基をアセチル化したものは、カルボキシル基だけが残った酸性タンパク質となり、中性状態では負電荷をもつ。

- (4) シトクロム *c* に含まれるアミノ基の数を  $x$  とおくと、アセチル化によってアミノ基から H 原子が 1 個失われ、アセチル基 ( $\text{CH}_3\text{CO}-$ ) が結合するから、アミノ基 1 個につき分子量が 42 増加する。

$$12360 + 42x = 13160 \quad \text{ゆえに} \quad x \doteq 19 \text{ (個)}$$