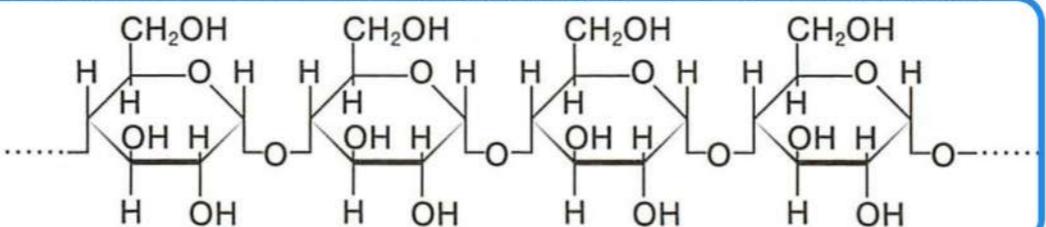


5-1 糖類

問1の解答: アミロース、 アミロペクチン、

出典: 静岡大学

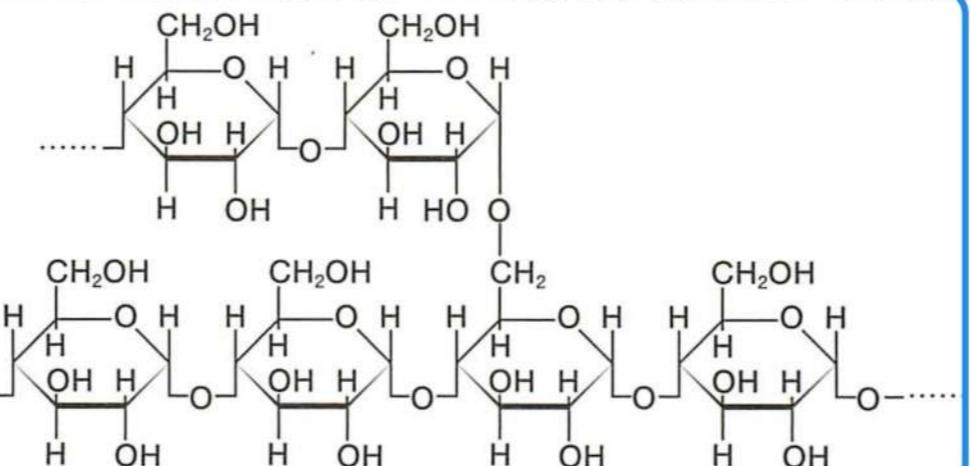
- ① 高等植物の貯蔵物質として広く分布するデンプンの一部である。
 ② α -グルコースが枝分かれせず直鎖状に脱水縮合した形をしている。
 (具体的には、一方のグルコースの1位の炭素原子のヒドロキシ基と、他方のグルコースの4位の炭素原子のヒドロキシ基との間で脱水縮合し、グリコシド結合を形成している。)



- ③ 水素結合によって保たれたらせん状の構造をしている。
 ④ ヨウ素デンプン反応によって濃青色を呈する。

- ① 高等植物の貯蔵物質として広く分布するデンプンの一部である。
 (普通のデンプンではおおよそ75~80%の範囲内、もち米ではほぼ100%)

- ② α -グルコースが枝分かれしながら脱水縮合した形をしている。
 (具体的には、一方のグルコースの1位の炭素原子のヒドロキシ基と、他方のグルコースの4位の炭素原子のヒドロキシ基との間で脱水縮合し、グリコシド結合を形成している。同時に、一方のグルコースの1位の炭素原子のヒドロキシ基と、他方のグルコースの6位の炭素原子のヒドロキシ基との間でもグリコシド結合し、枝分かれをついている。)

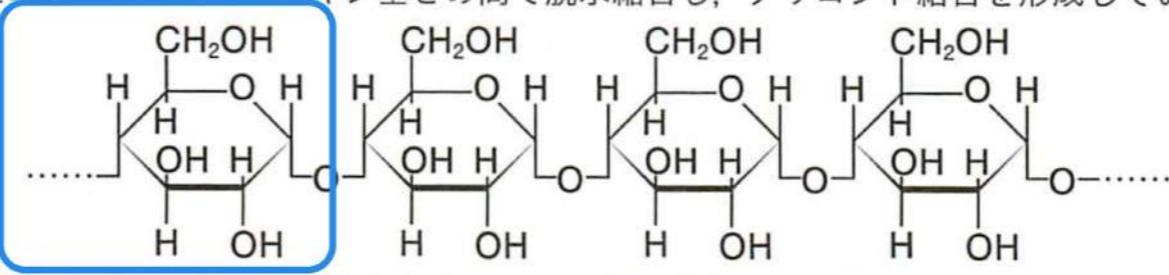
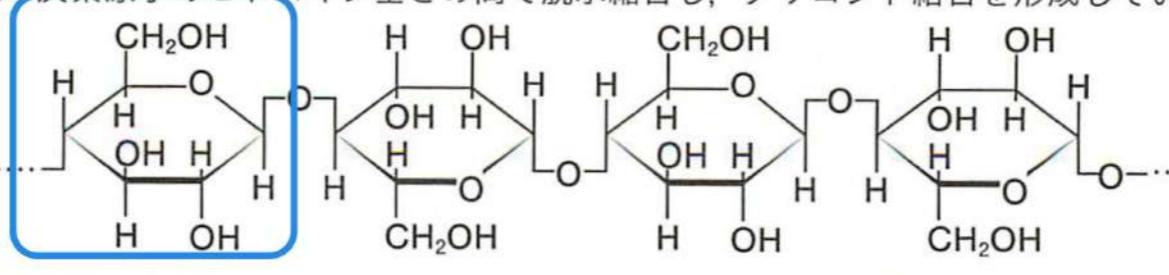


- ③ 水素結合によって保たれたらせん状の構造をしている。
 ④ ヨウ素デンプン反応によって赤紫色を呈する。

5-1 糖類

出典: 静岡大学

問1の解答: ア アミロース、 イ アミロペクチン、 ウ セルロース

アミロース	<p>① 高等植物の貯蔵物質として広く分布するデンプンの一部である。</p> <p>② α-グルコースが枝分かれせず直鎖状に脱水縮合した形をしている。 (具体的には、一方のグルコースの1位の炭素原子のヒドロキシ基と、他方のグルコースの4位の炭素原子のヒドロキシ基との間で脱水縮合し、グリコシド結合を形成している。)</p>  <p>③ 水素結合によって保たれたらせん状の構造をしている。</p> <p>④ ヨウ素デンプン反応によって濃青色を呈する。</p>
セルロース	<p>① 植物の構成成分として自然界に最も多量に分布する有機物である。</p> <p>② β-グルコースが枝分かれせず直鎖状に脱水縮合した形をしている。 (具体的には、一方のグルコースの1位の炭素原子のヒドロキシ基と、他方のグルコースの4位の炭素原子のヒドロキシ基との間で脱水縮合し、グリコシド結合を形成している。)</p>  <p>③ 直線状の構造をしており、分子鎖間に水素結合が働く。</p> <p>④ ヨウ素デンプン反応によって呈色しない。</p>

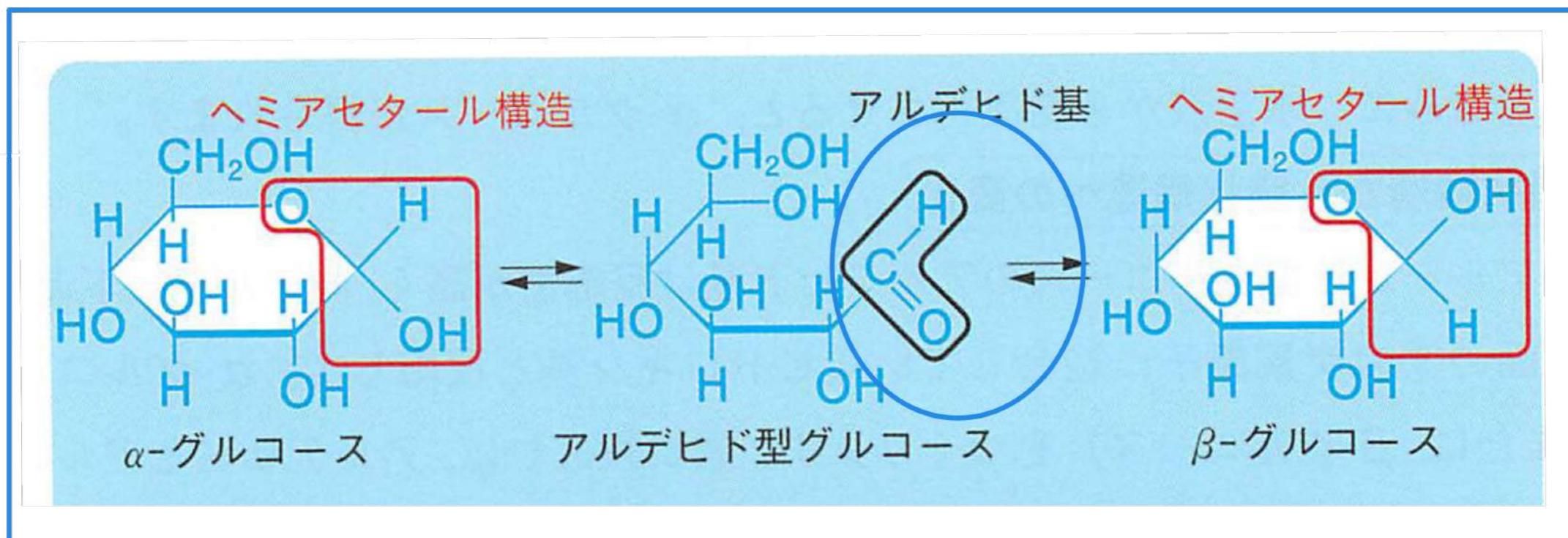
5-1 糖類

出典: 静岡大学

問1の解答: ア アミロース、イ アミロペクチン、ウ セルロース

問2の考え方: 「酸化されやすい」 → 「還元性をもつ」

問2の解答: アルデヒド基



5-1 糖類

出典:静岡大学

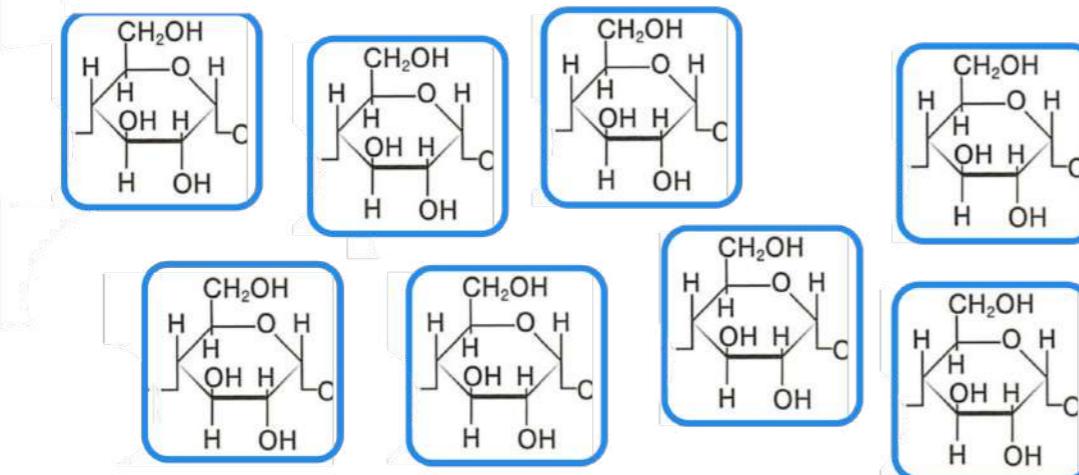
問1の解答: ア アミロース、 イ アミロペクチン、 ウ セルロース

問2の考え方:『酸化されやすい』 → 『還元性をもつ』

問2の解答:アルデヒド基

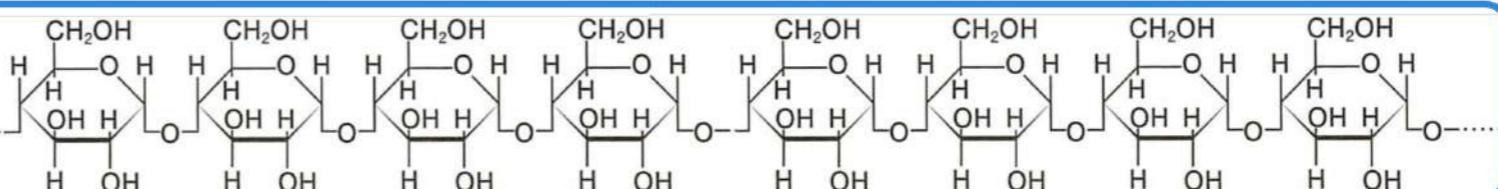
問3の解答:浸透圧は溶質粒子のモル濃度に比例し、デンプンの形の方が分子数を少なくできるから。

グルコースのときのイメージ



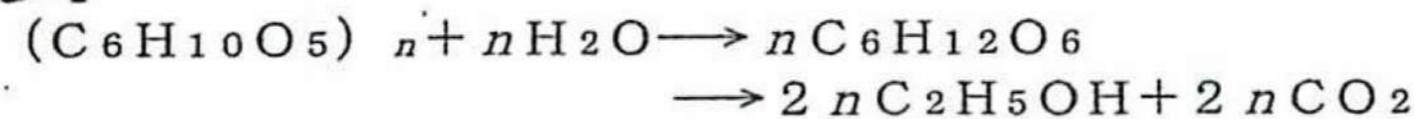
$$\Pi = CRT$$

でんぶんのときのイメージ



問4

参考



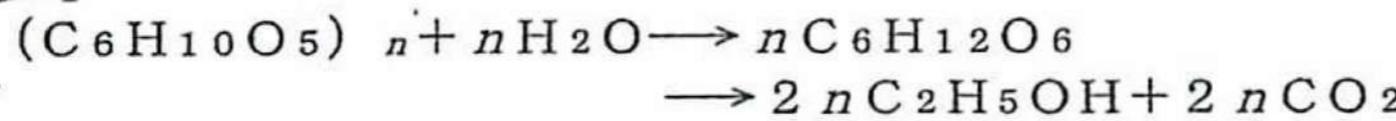
すなわち、162gのデンプンから $2 \times 46 = 92$ gのエタノールが生成する。

答を求める式

問4の解答: 31 g

問4

参考



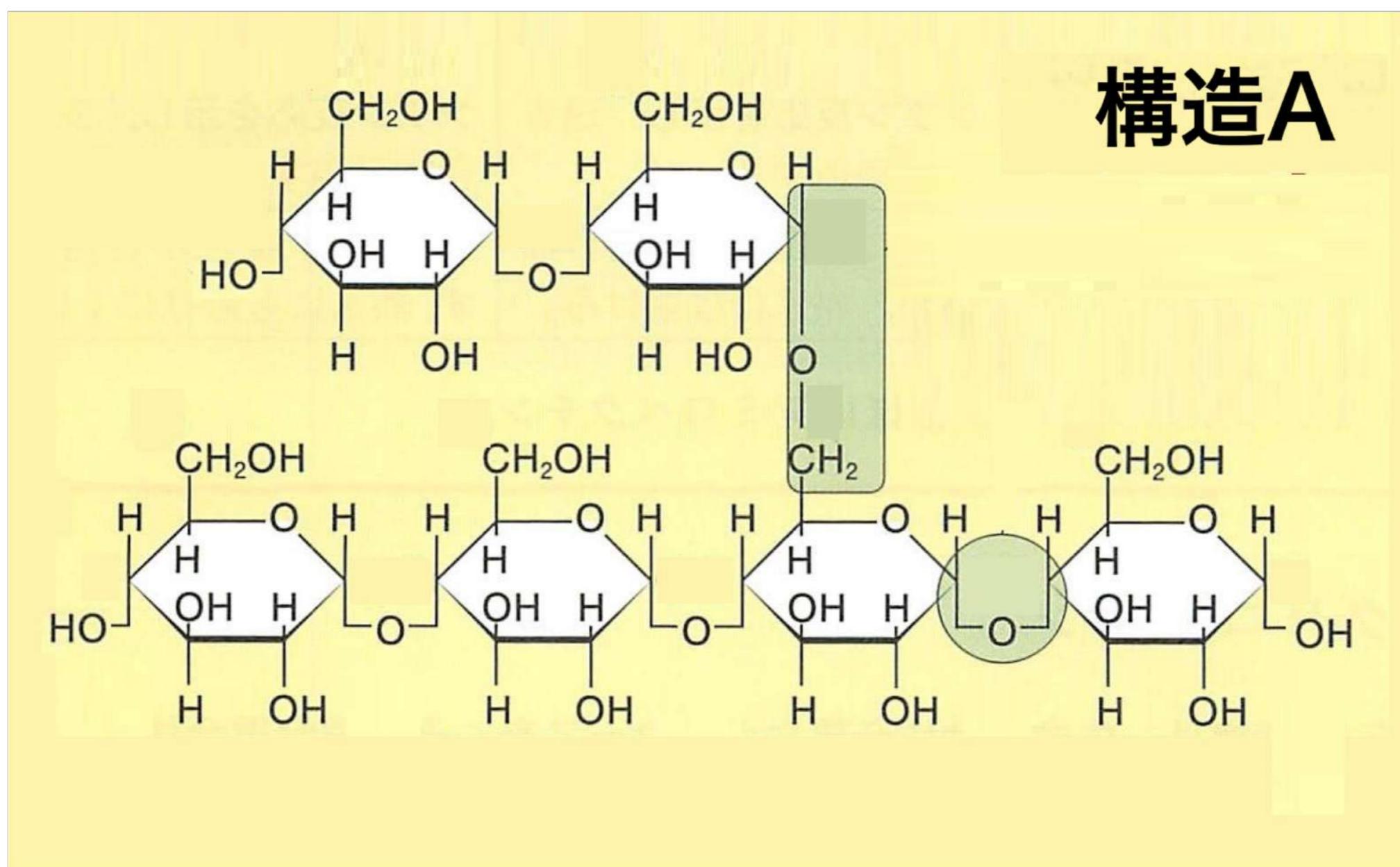
すなわち、~~162 g のデノブンから $2 \times 46 = 92$ g のエタノールが生成する。~~

答を求める式

$$350 \times \frac{5}{100} = x \times \frac{92}{162} \quad \therefore x = 30.\overset{1}{8}(g)$$

問4の解答: 31 g

問5を考える前に、メチル化と加水分解について。

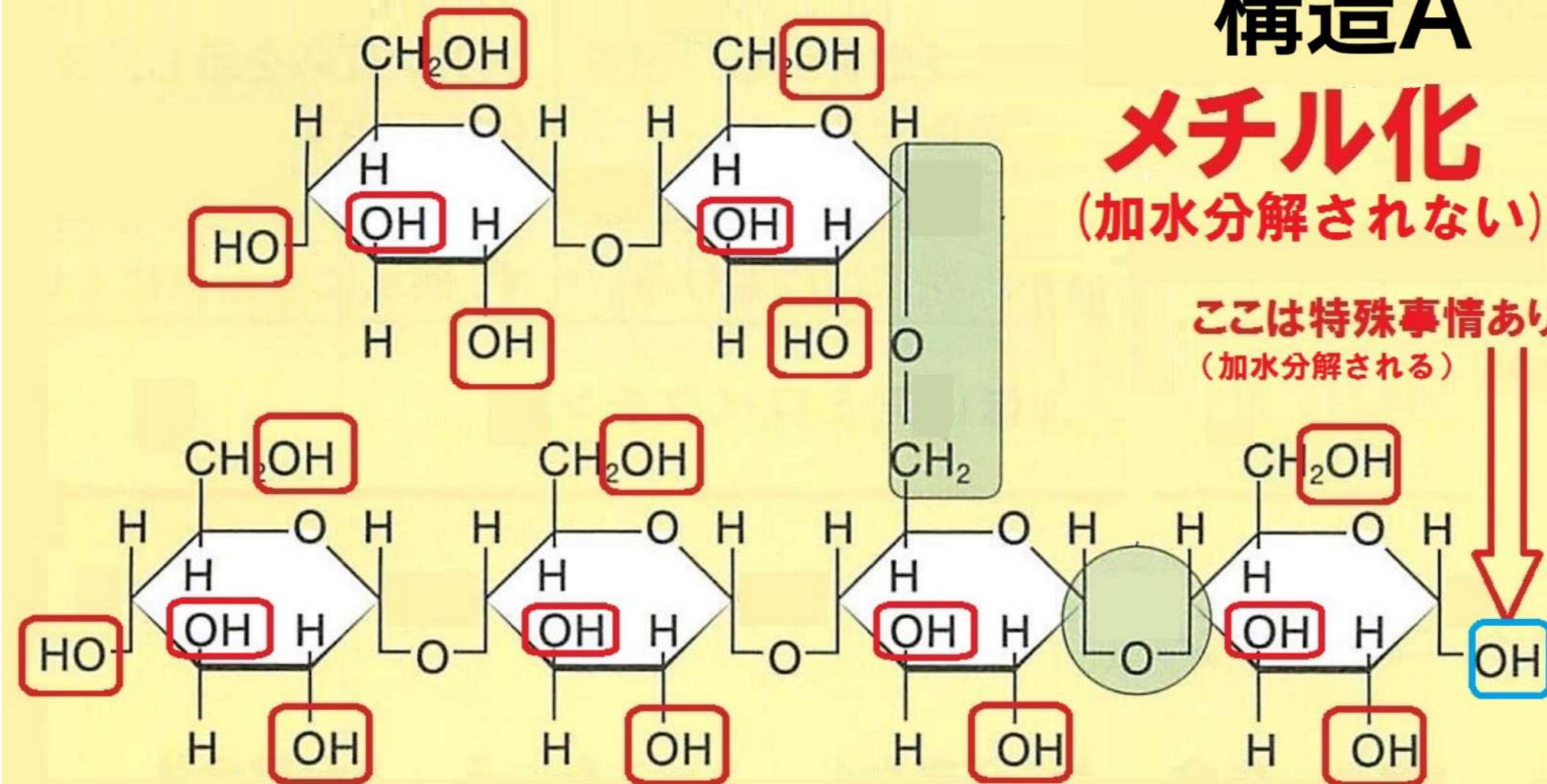


構造A

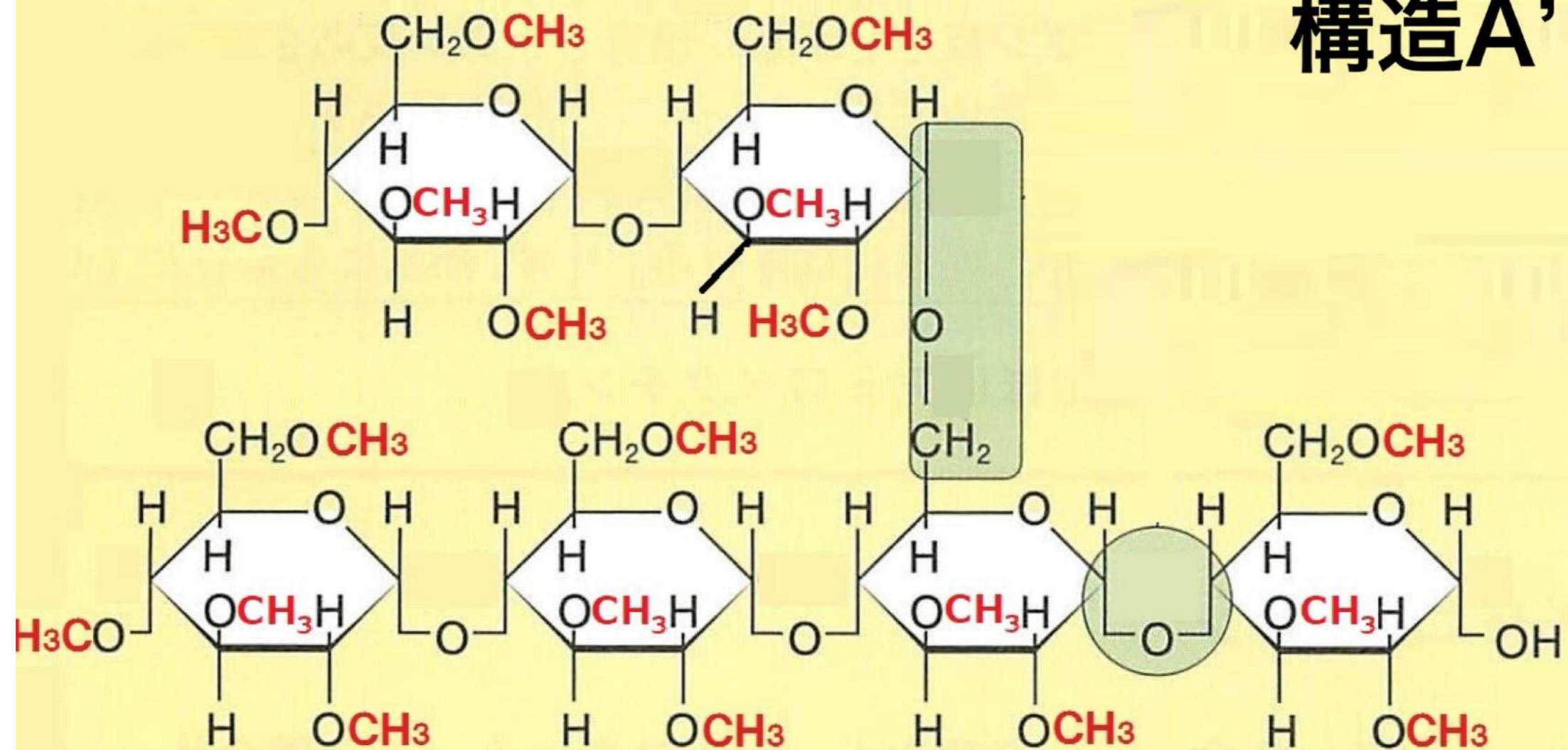
メチル化

(加水分解されない)

ここは特殊事情あり。
(加水分解される)



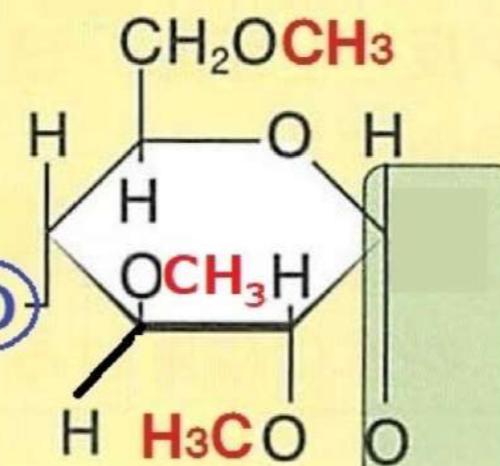
構造A'



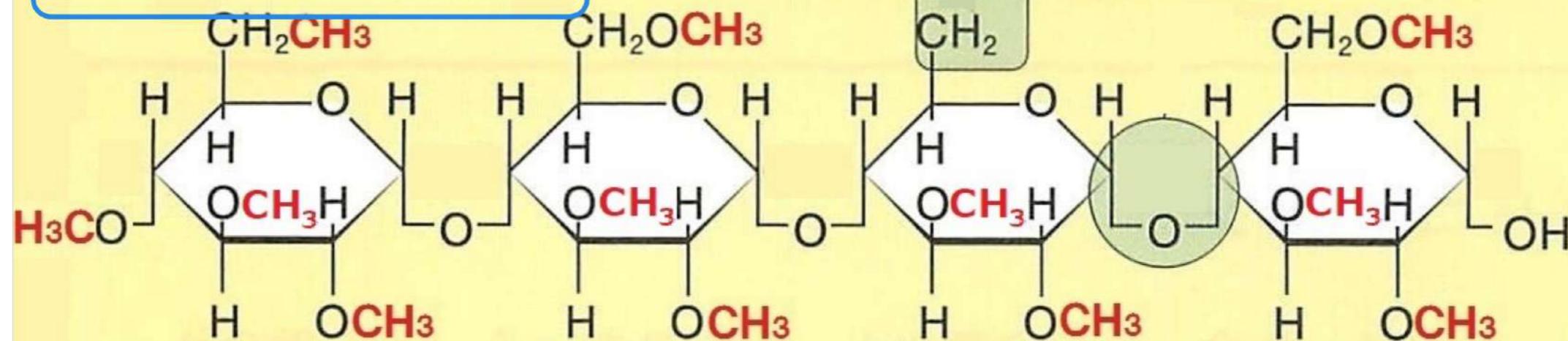
構造 1



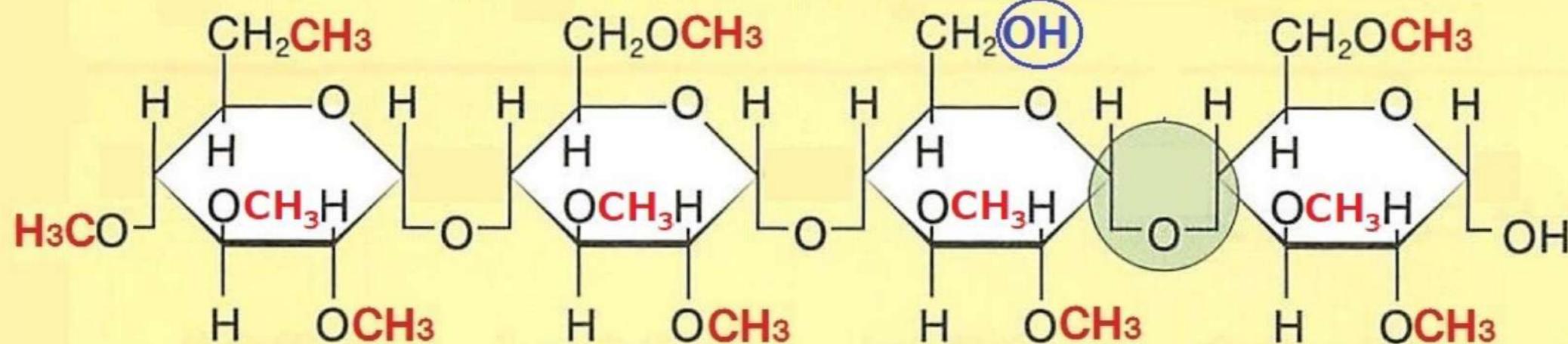
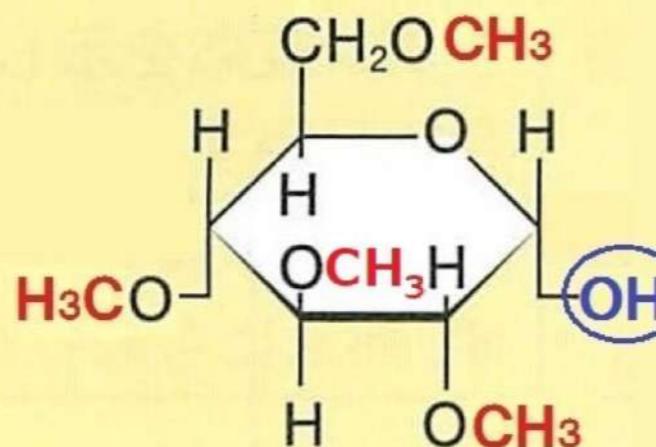
末端部分
4か所がメチル化

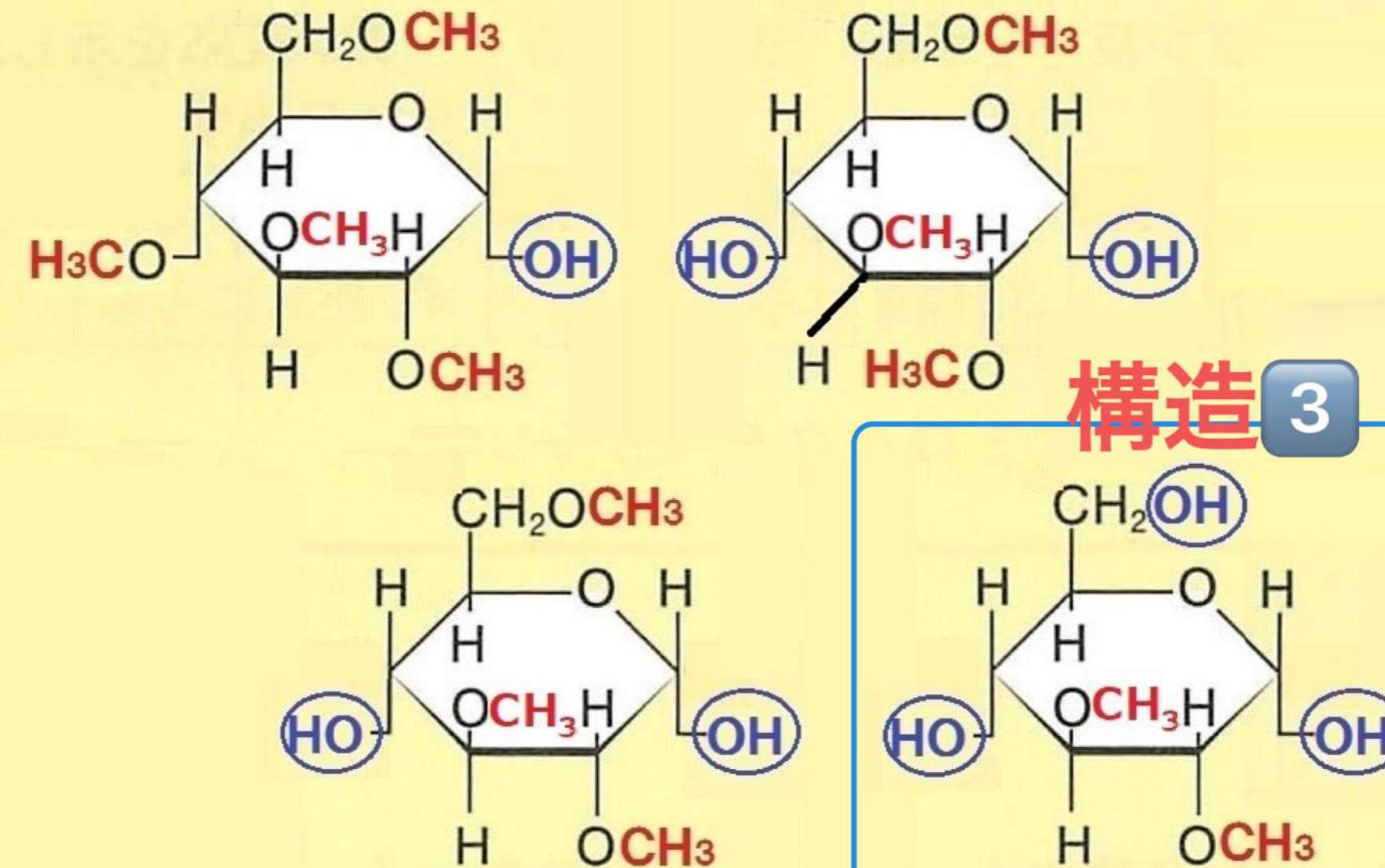


構造A'

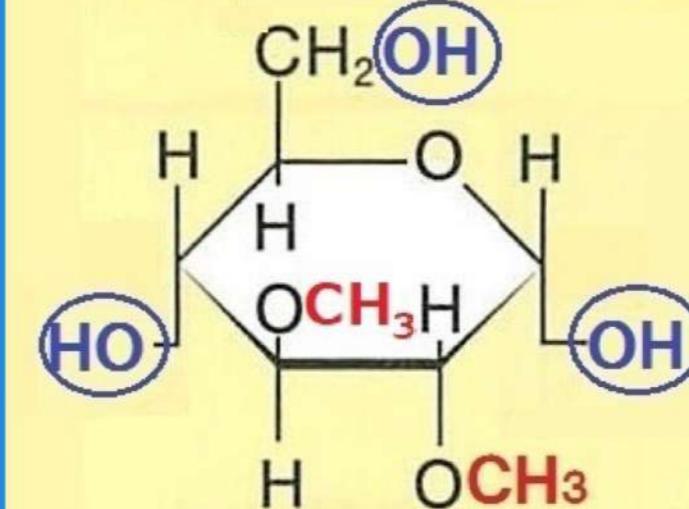


構造 2

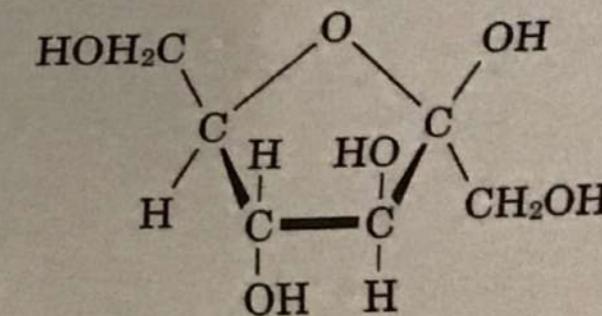
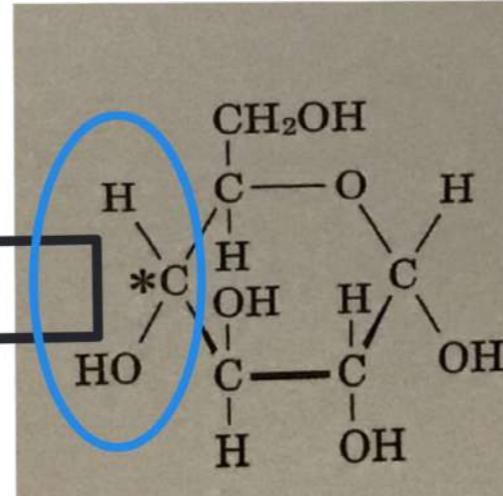
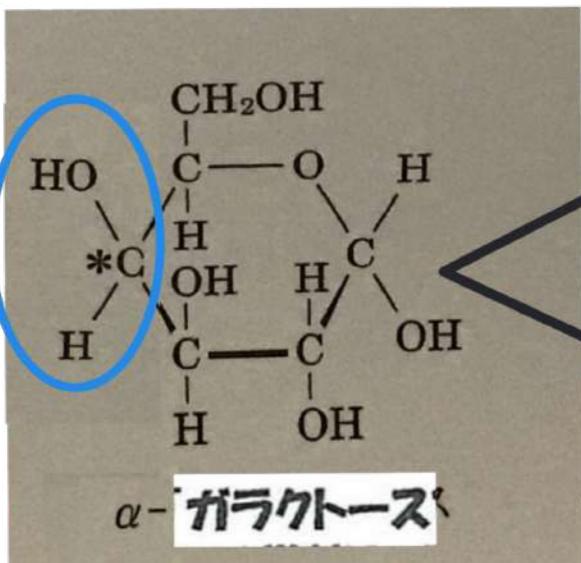




構造 3



枝分かれ部分
2か所がメチル化



問5

[step1] 7行目「複数の単糖」～10行目「ガラクトースであった」
メチル化されたラフィノースを構成している単糖A、B、Cとは？

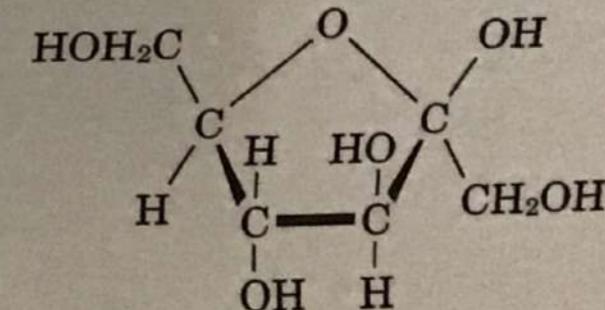
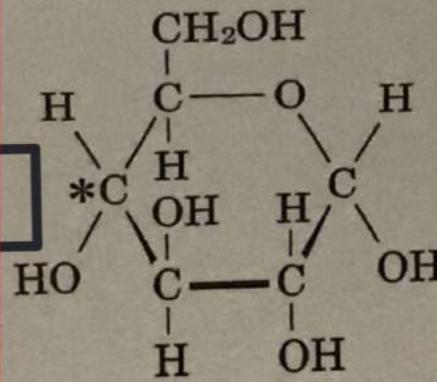
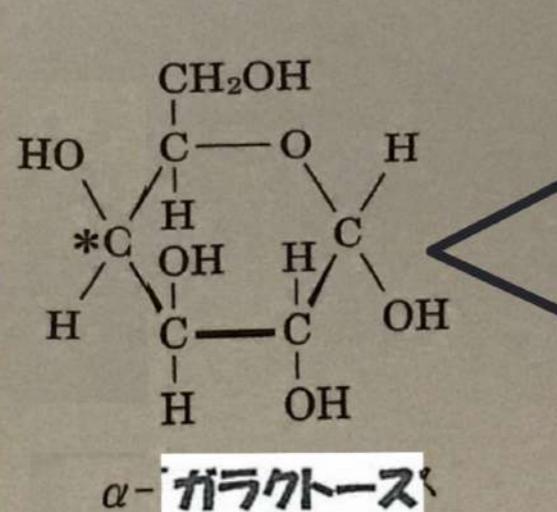


図2 β -フルクトース

問5

[step 1] 7行目「現在の单糖」～10行目「ガラクトースであった」

メチル化されたラフィノースを構成している单糖A、B、Cとは？

单糖A
メチル化されたグルコース
3個の一OHがメチル化
 \Rightarrow 2か所で結合

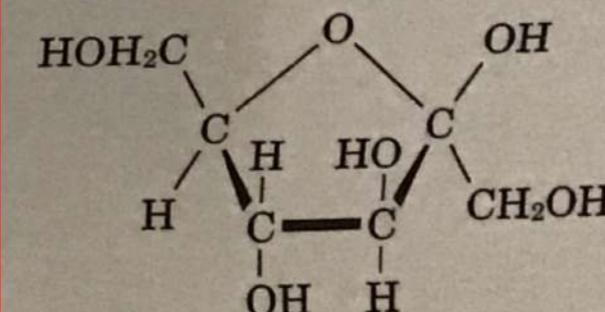
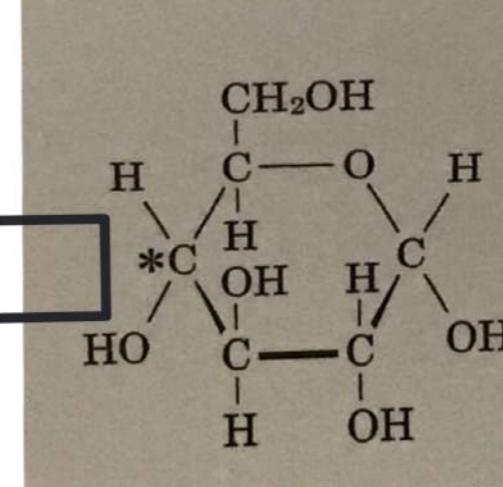
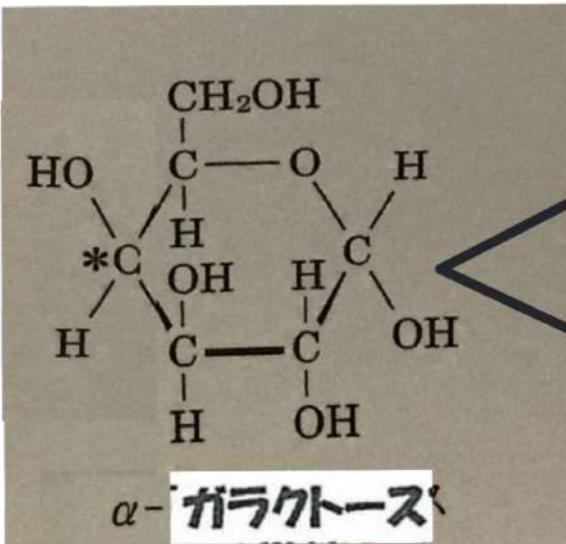


図2 β -フルクトース

問5

[step1] 7行目「性質の単糖」～10行目「ガラクトースであった」

メチル化されたラフィノースを構成している単糖A、B、Cとは？

単糖A

メチル化されたグルコース

3個の一OHがメチル化

\Rightarrow 2か所で結合

単糖B

メチル化されたフルクトース

4個の一OHがメチル化

\Rightarrow 1か所で結合

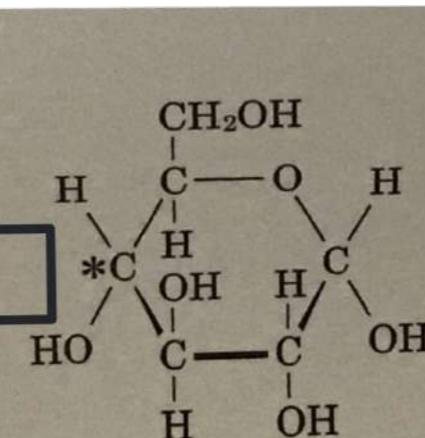
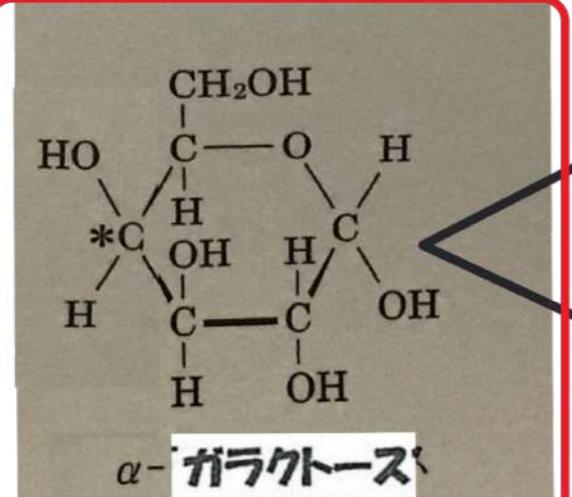


図1 α -グルコース

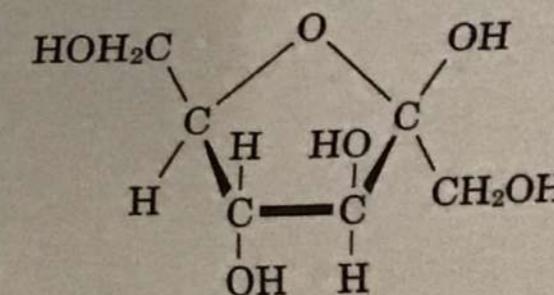


図2 β -フルクトース

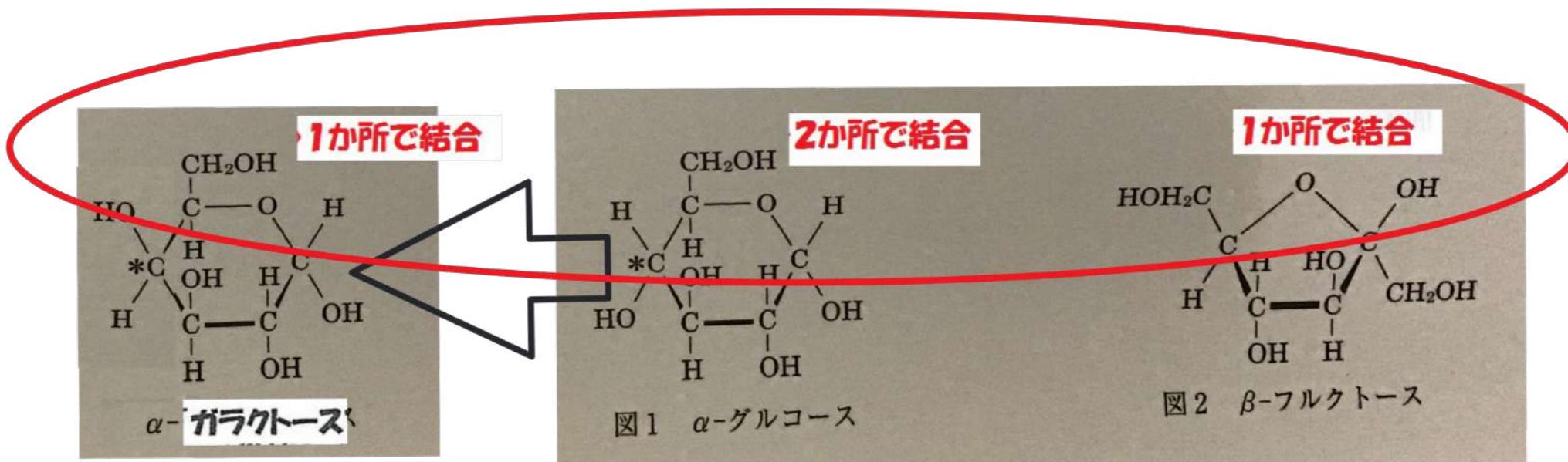
問5

[step1] 7行目「複数の单糖」～10行目「ガラクトースであった」
メチル化されたラフィノースを構成している单糖A、B、Cとは？

单糖A
メチル化されたグルコース
3個の-OHがメチル化
 \Rightarrow 2か所で結合

单糖B
メチル化されたフルクトース
4個の-OHがメチル化
 \Rightarrow 1か所で結合

单糖C
メチル化されたガラクトース
4個の-OHがメチル化
 \Rightarrow 1か所で結合



問5

[step1] 7行目「3種類の单糖」～10行目「ガラクトースであった」
メチル化されたラフィノースを構成している单糖A、B、Cとは？

单糖A

メチル化されたグルコース
3個の-OHがメチル化
⇒2か所で結合

单糖B

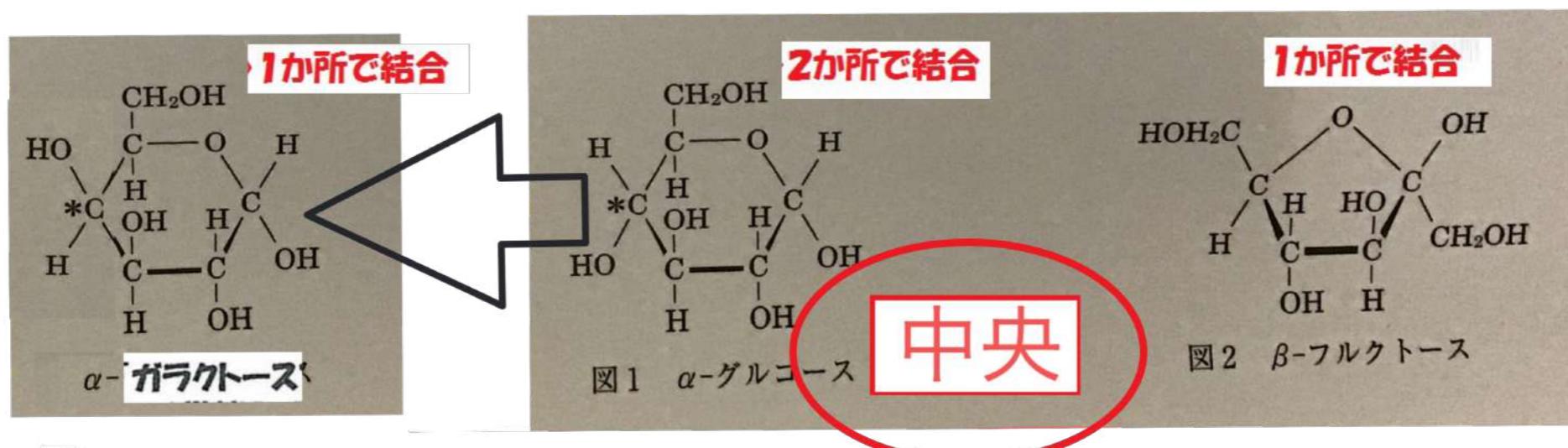
メチル化されたフルクトース
4個の-OHがメチル化
⇒1か所で結合

单糖C

メチル化されたガラクトース
4個の-OHがメチル化
⇒1か所で結合

[step2] 4行目「ビフィズス菌は」～5行目「栄養源とすることができる」
ラフィノースの構成要素は？

ちなみにスクロースは、 α -グルコースと β -フルクトースとが、「 α -グルコースの1位のヒドロキシ基」と「 β -フルクトースの2位のヒドロキシ基」との間で縮合して生成した構造をもつ化合物である。



問5

[step1] 7行目「3種類の単糖」～10行目「ガラクトースであった」

メチル化されたラフィノースを構成している単糖A、B、Cとは？

単糖A

メチル化されたグルコース

3個の一OHがメチル化

⇒2か所で結合

単糖B

メチル化されたフルクトース

4個の一OHがメチル化

⇒1か所で結合

単糖C

メチル化されたガラクトース

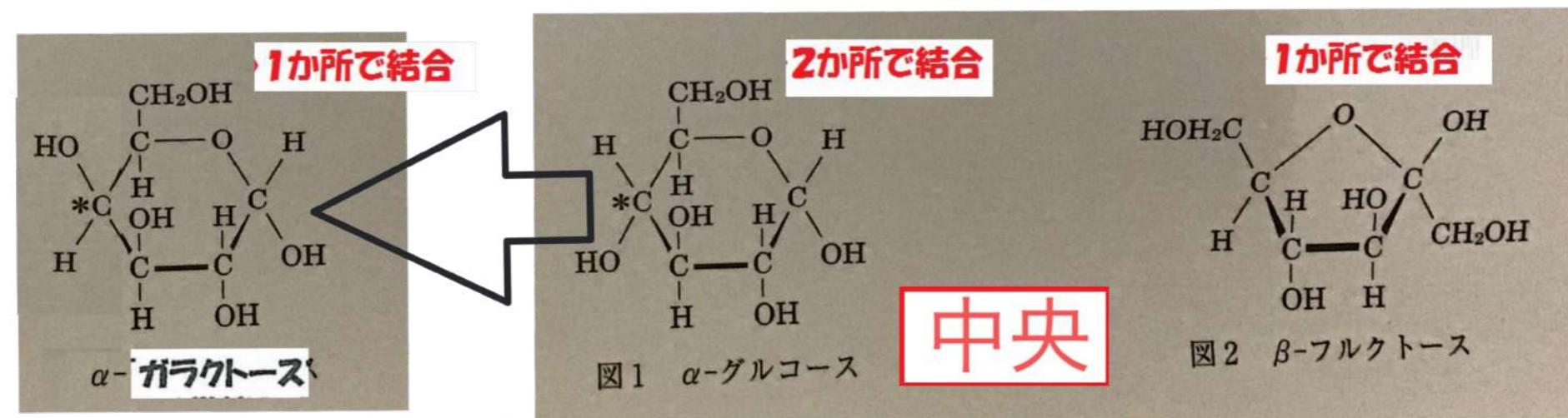
4個の一OHがメチル化

⇒1か所で結合

[step2] 4行目「ビフィズス菌は」～5行目「栄養源とすることができる」

ラフィノースの構成要素は？

ちなみにスクロースは、α-グルコースとβ-フルクトースとが、「α-グルコースの1位のヒドロキシ基」と「β-フルクトースの2位のヒドロキシ基」との間で縮合して生成した構造をもつ化合物である。



問5

[step1] 7行目「3種類の単糖」～10行目「ガラクトースであった」

メチル化されたラフィノースを構成している単糖A、B、Cとは？

単糖A

メチル化されたグルコース

3個の-OHがメチル化

⇒2か所で結合

単糖B

メチル化されたフルクトース

4個の-OHがメチル化

⇒1か所で結合

単糖C

メチル化されたガラクトース

4個の-OHがメチル化

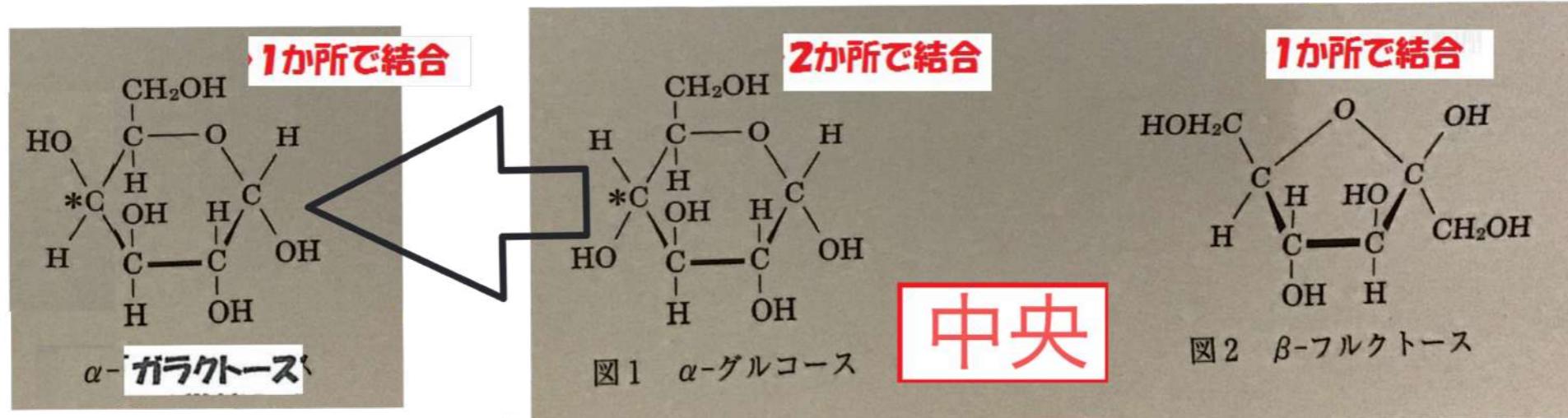
⇒1か所で結合

[step2] 4行目「ヒフィス菌は」～5行目「栄養源とすることができる」

ラフィノースの構成要素は？

**ガラクトース
と
スクロース**

ちなみにスクロースは、α-グルコースとβ-フルクトースとが、「α-グルコースの1位のヒドロキシ基」と「β-フルクトースの2位のヒドロキシ基」との間で縮合して生成した構造をもつ化合物である。



問5

[step1] 7行目「3種類の単糖」～10行目「ガラクトースであった」

メチル化されたラフィノースを構成している単糖A、B、Cとは？

単糖A

メチル化されたグルコース
3個の-OHがメチル化
 \Rightarrow 2か所で結合

単糖B

メチル化されたフルクトース
4個の-OHがメチル化
 \Rightarrow 1か所で結合

単糖C

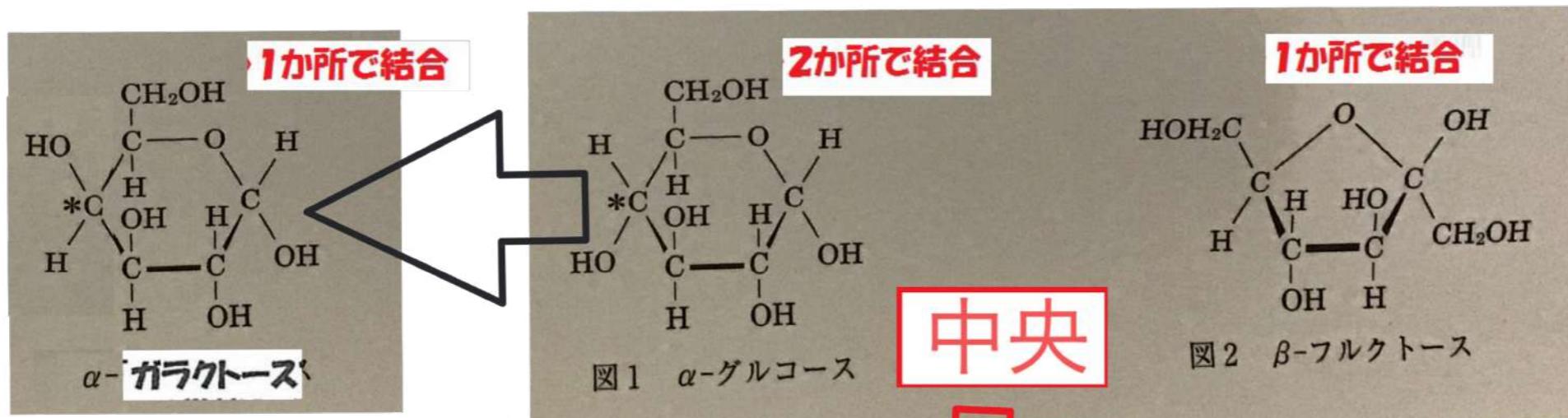
メチル化されたガラクトース
4個の-OHがメチル化
 \Rightarrow 1か所で結合

[step2] 4行目「ビフィズス菌は」～5行目「栄養源とすることができる」

ラフィノースの構成要素は？

ガラクトース
と
スクロース

ちなみにスクロースは、 α -グルコースと β -フルクトースとが、「 α -グルコースの1位のヒドロキシ基」と「 β -フルクトースの2位のヒドロキシ基」との間で縮合して生成した構造をもつ化合物である。



問5

[step1] 7行目「3種類の单糖」～10行目「ガラクトースであった」
メチル化されたラフィノースを構成している单糖A、B、Cとは？

单糖A
メチル化されたグルコース
3個の一OHがメチル化
 \Rightarrow 2か所で結合

单糖B
メチル化されたフルクトース
4個の一OHがメチル化
 \Rightarrow 1か所で結合

单糖C
メチル化されたガラクトース
4個の一OHがメチル化
 \Rightarrow 1か所で結合

[step2] 4行目「ビフィズス菌は」～5行目「栄養源とすることができる」
ラフィノースの構成要索は？

ガラクトース
と
スクロース

ガラクトース

1位 2位 スクロース
グルコース フルクトース

ちなみにスクロースは、 α -グルコースと β -フルクトースとが、「 α -グルコースの1位のヒドロキシ基」と「 β -フルクトースの2位のヒドロキシ基」との間で縮合して生成した構造をもつ化合物である。

ここまでまとめ

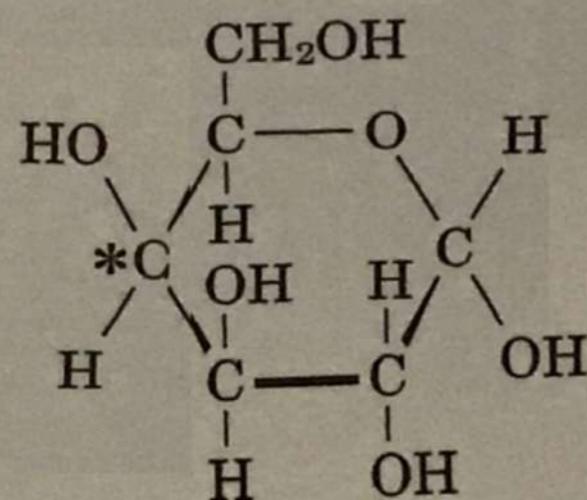


この配列で結合している。

~~[step3] 1行目「ラフィノースは」～2行目「還元性を示さない」~~
~~ラフィノース中でのガラクトースの(スクロースとの)結合部位は、~~

・ラフィノース中のガラクトースの(スクロースとの)結合部位は、

1か所で結合



α - ガラクトース

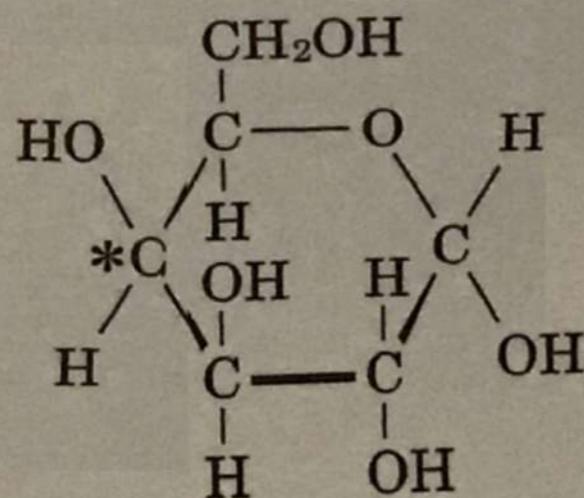
[step3] 1行目「ラフィノースは」～2行目「還元性を示さない」

ラフィノース中でのガラクトースの(スクロースとの)結合部位は、

題意

ラフィノースに還元性なし。

1か所で結合

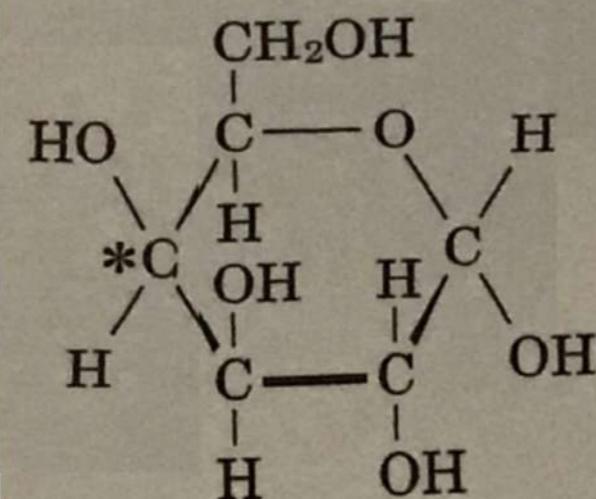


α - ガラクトース

[step3] 1行目「ラフィノースは」～2行目「還元性を示さない」

ラフィノース中でのガラクトースの(スクロースとの)結合部位は、

1か所で結合



α - ガラクトース

題意

ラフィノースに還元性なし。

知識

スクロース にも還元性なし。

[step3] 1行目「ラフィノースは」～2行目「還元性を示さない」

ラフィノース中のガラクトースの(スクロースとの)結合部位は、

題意

ラフィノースに還元性なし。

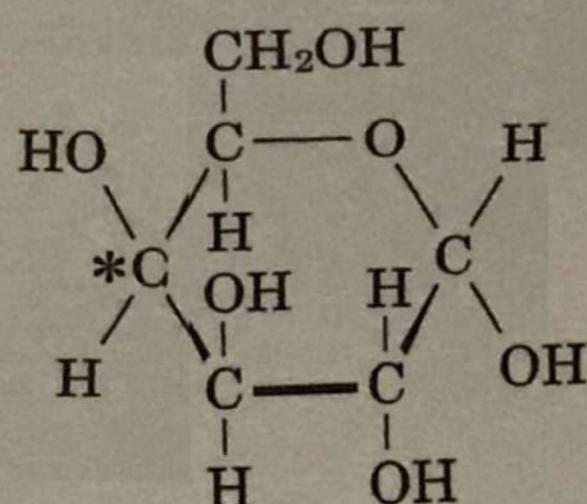
知識

スクロースにも還元性なし。

推論①

ラフィノース中のガラクトース部分にも還元性なし。

1か所で結合

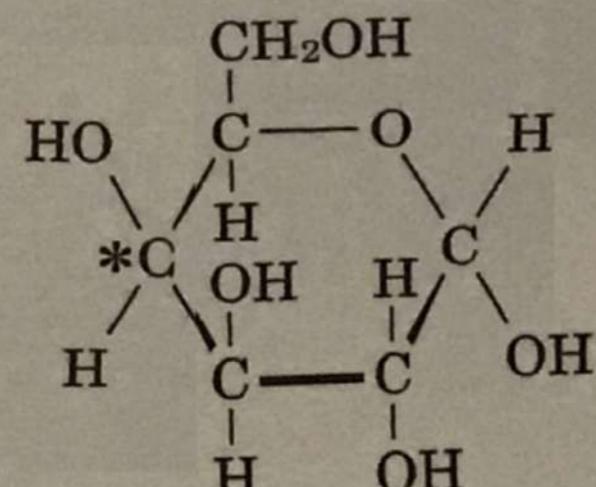


α - ガラクトース

[step3] 1行目「ラフィノースは」～2行目「還元性を示さない」

ラフィノース中のガラクトースの(スクロースとの)結合部位は、

1か所で結合



α - ガラクトース

題意

ラフィノースに還元性なし。

知識

スクロースにも還元性なし。

推論①

ラフィノース中のガラクトース部分にも還元性なし。

推論②

ガラクトースの還元性末端がグルコースと結合しているため。

[step3] 「1行目「ラフィノースは」～2行目「還元性を示さない」

ラフィノース中でのガラクトースの(スクロースとの)結合部位は、

グルコースの立体異性体であり、化学的性質はほぼ同じ。

ガラクトースは還元性末端(1位)のヒドロキシ基が結合している。

題意

ラフィノースに還元性なし。

知識

スクロースにも還元性なし。

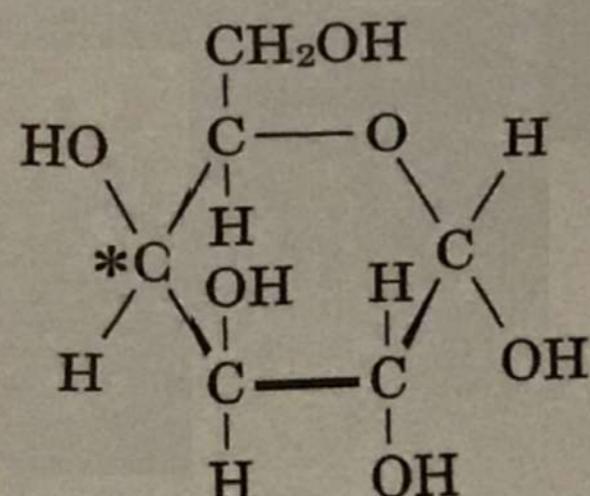
推論①

ラフィノース中のガラクトース部分にも還元性なし。

推論②

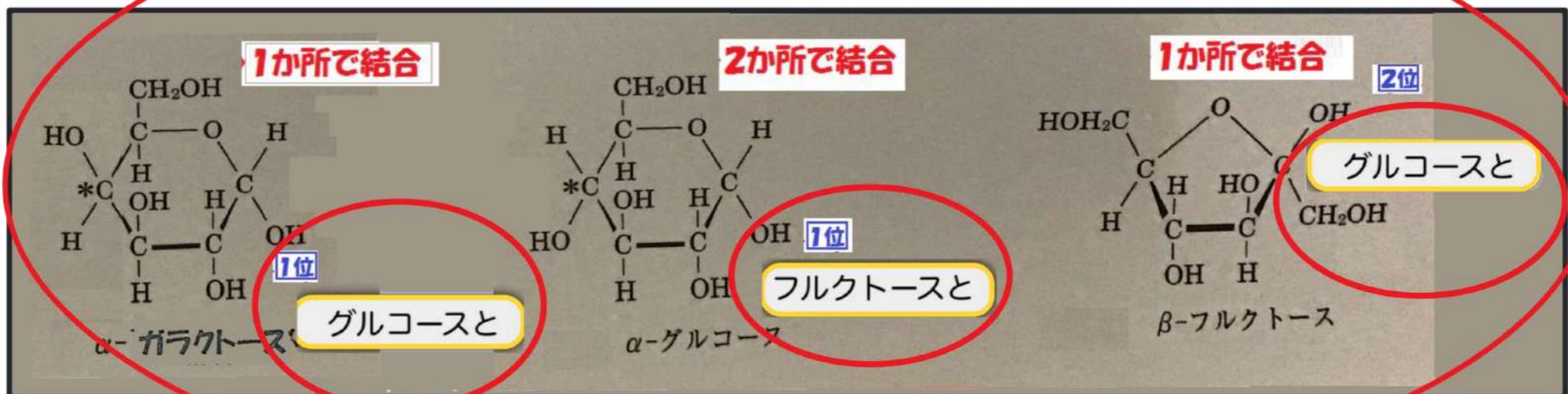
ガラクトースの還元性末端がグルコースと結合しているため。

1か所で結合



α - ガラクトース

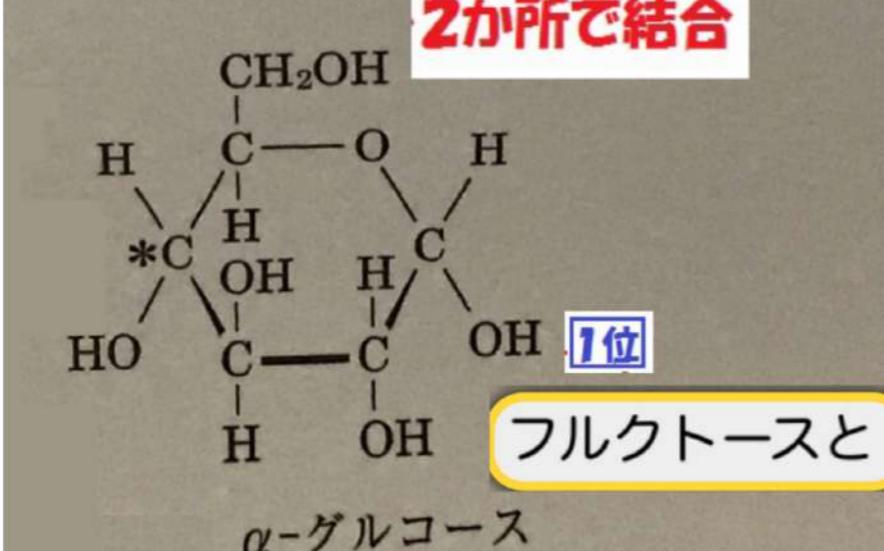
ここまでまとめ



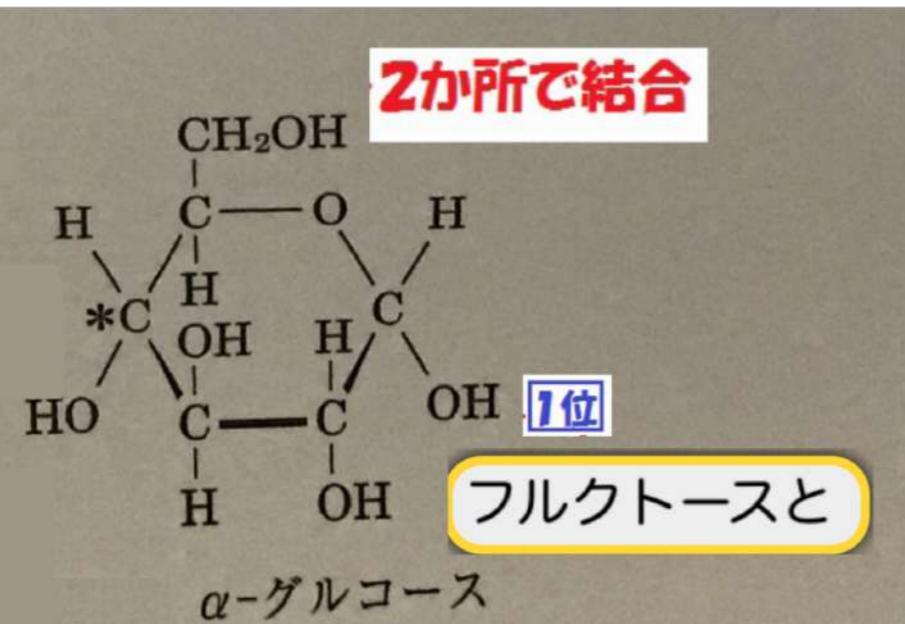
この配列で結合している。

~~[step4] 10行目「これらのうち、」～11行目「単糖A(グルコース)だけであった」~~

ラフィノース中のグルコースの(ガラクトースとの)結合部位は、



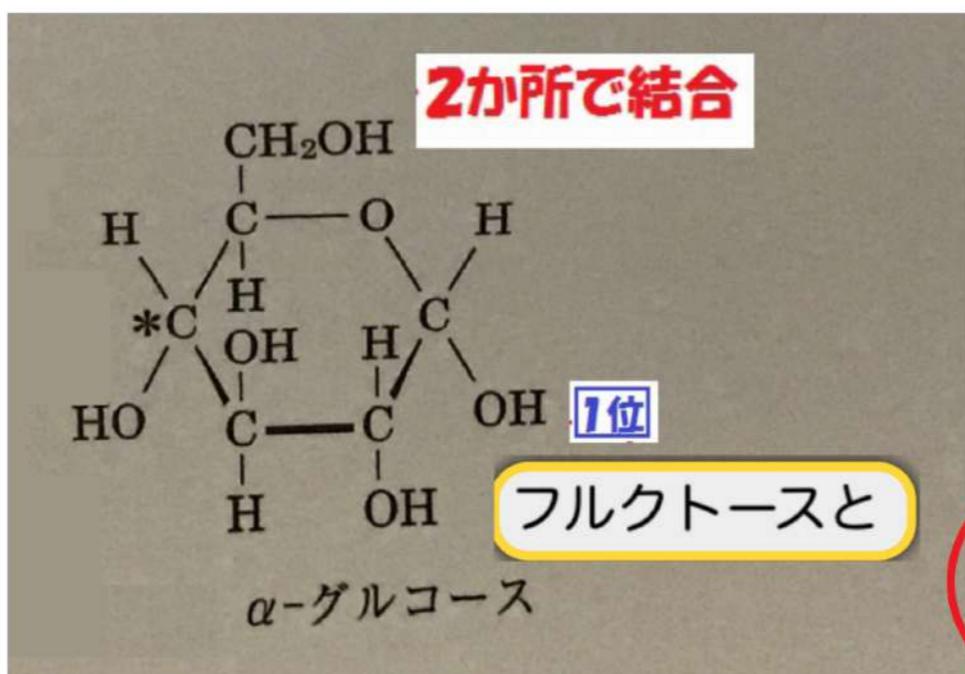
[step4] 10行目「これらのうち、」～11行目「単糖A(グルコース)だけであった」
ラフィノース中のグルコースの(ガラクトースとの)結合部位は、



題意

メチル化後に加水分解して得られたグルコース部分には第一級アルコール構造がある。

[step4] 10行目「これらのうち、」～11行目「单糖A(グルコース)だけであった」
ラフィノース中のグルコースの(ガラクトースとの)結合部位は、



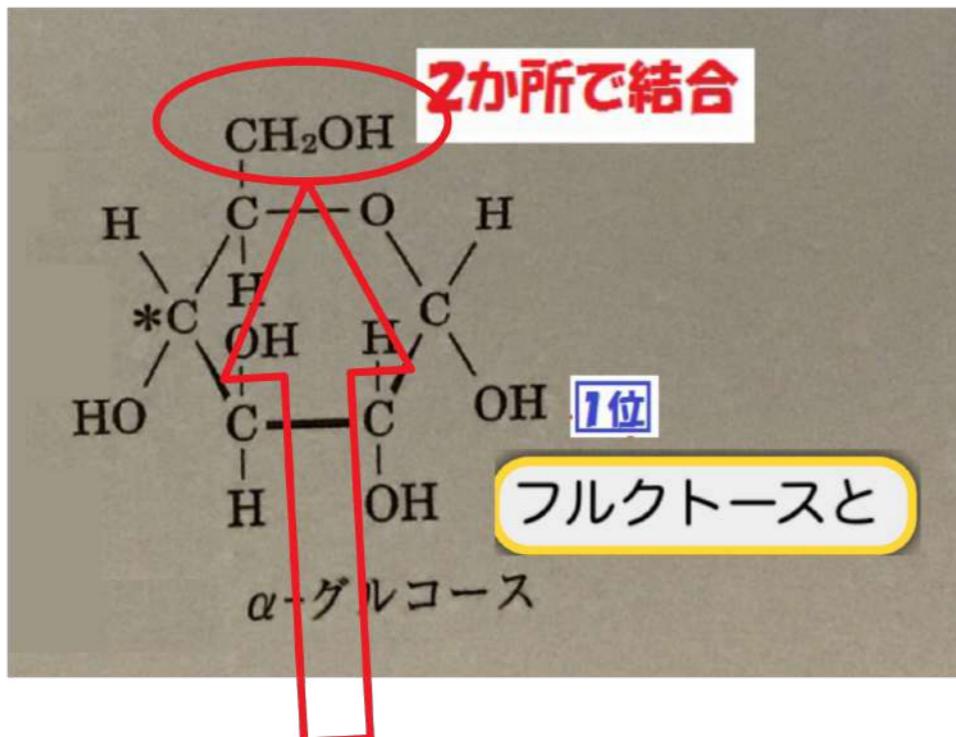
題意

メチル化後に加水分解して得られたグルコース部分には第一級アルコール構造がある。

推論

グルコース部分は第一級アルコール部分で結合していた。

[step4] 10行目「これらのうち、」～11行目「単糖A(グルコース)だけであった」
ラフィノース中のグルコースの(ガラクトースとの)結合部位は、



題意

メチル化後に加水分解して得られたグルコース部分には第一級アルコール構造がある。

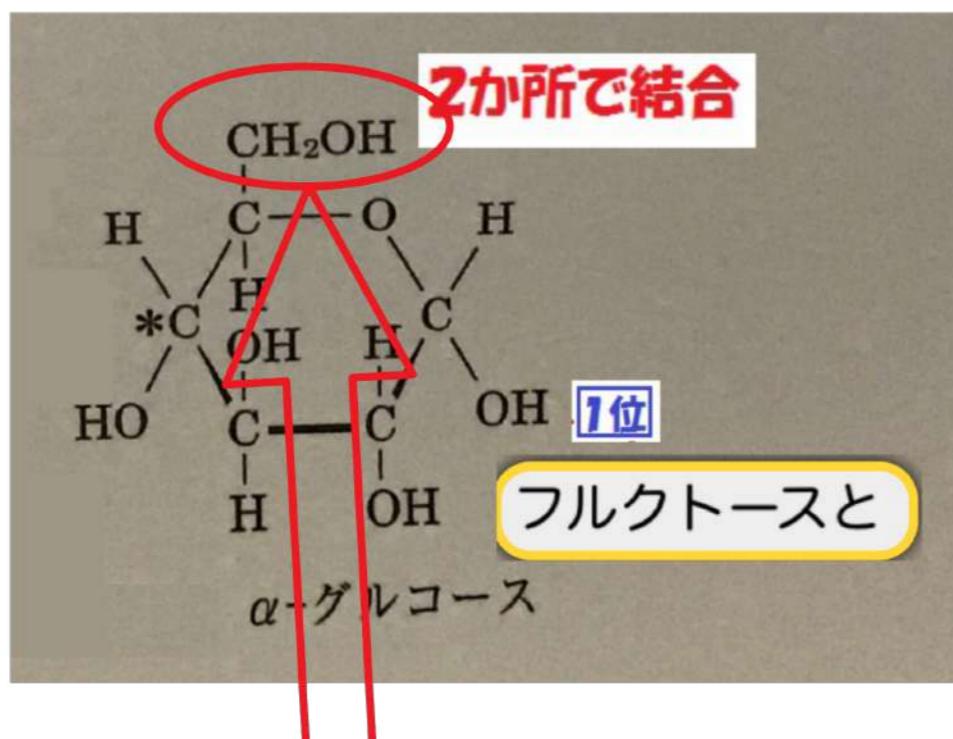
推論

グルコース部分は第一級アルコール部分で結合していた。

~~[step4] 10行目「これらのうち、」～11行目「単糖A(グルコース)だけであった」~~

~~ラフィノース中でのグルコースの(ガラクトースとの)結合部位は、~~

**グルコースは1位のヒドロキシ基がフルクトースと結合しているが、
ほかに、第1級アルコール部分(6位)のヒドロキシ基がガラクトース
と結合している。**



題意

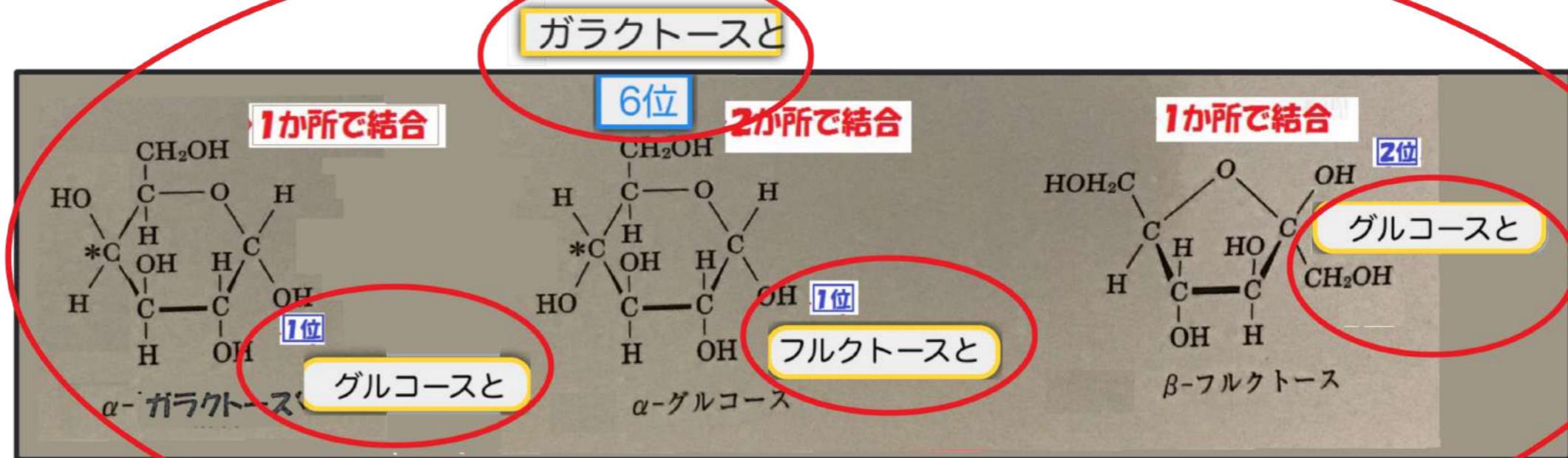
メチル化後に加水分解して得られたグルコース部分には第一級アルコール構造がある。

推論

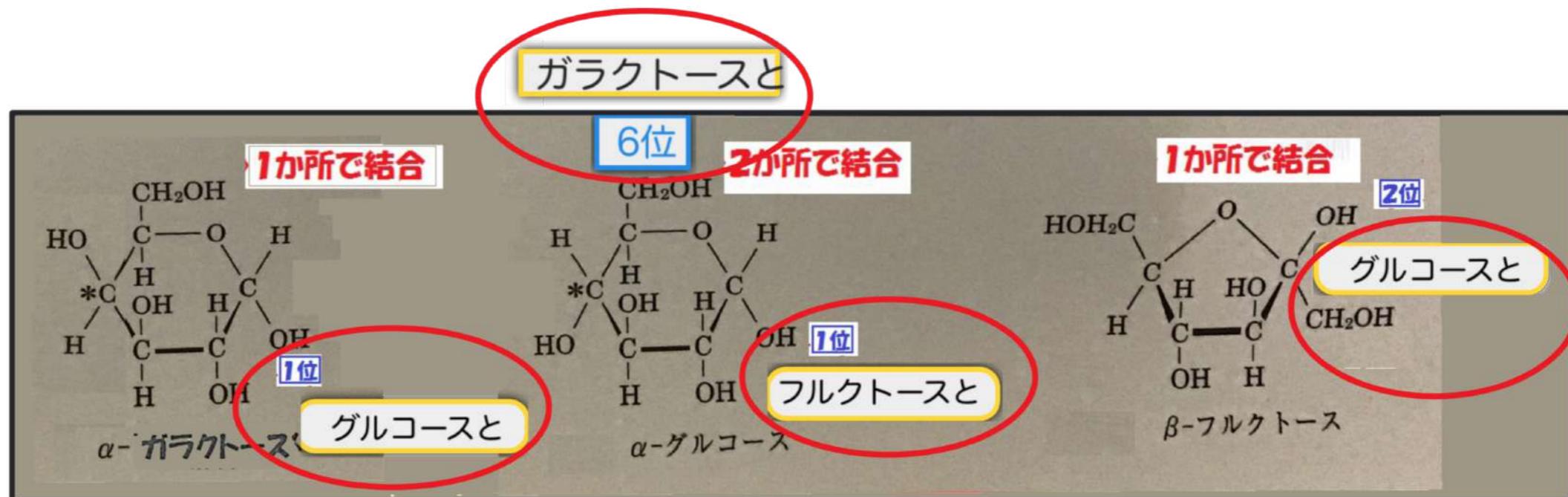
グルコース部分は第一級アルコール部分で結合していた。

第一級アルコール部分

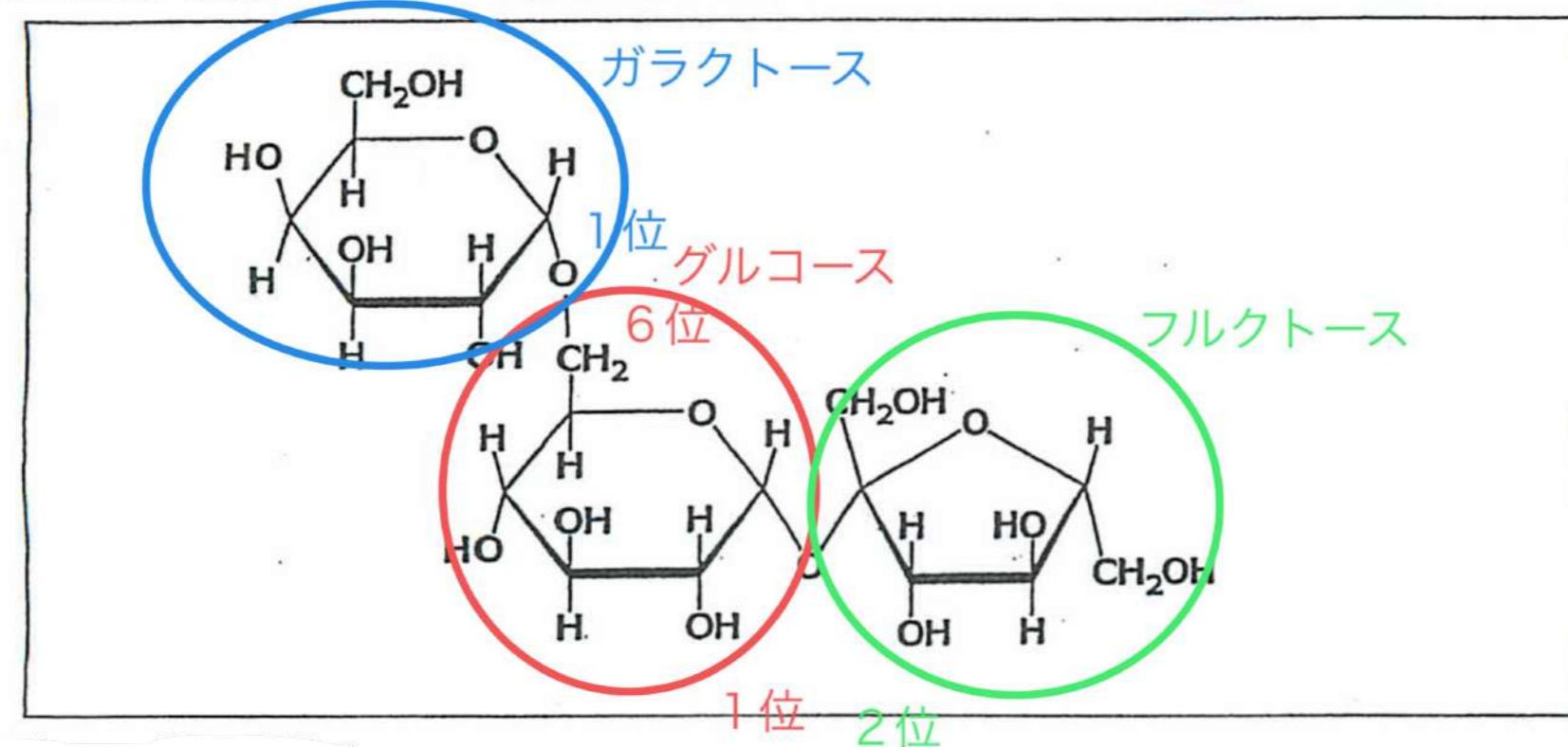
ここまでまとめ



この配列で結合している。



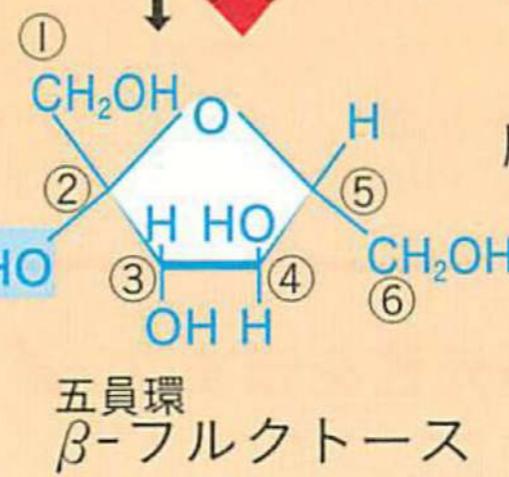
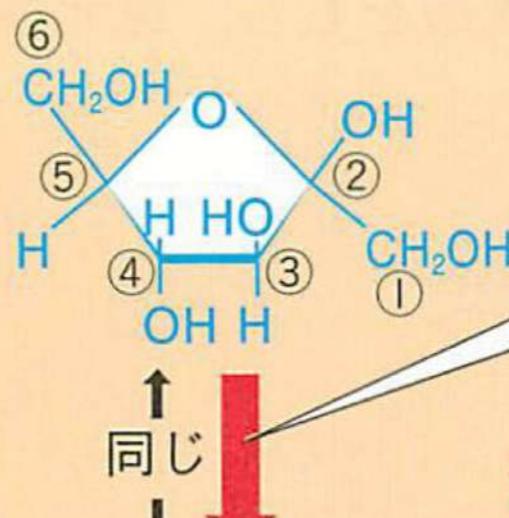
[step5] 題意のラフィノースの構造は以下の通り。



五員環

β -フルクトース

(入試問題などでは、五員環 β -フルクトースとして、一般に、この構造式が与えられる。)

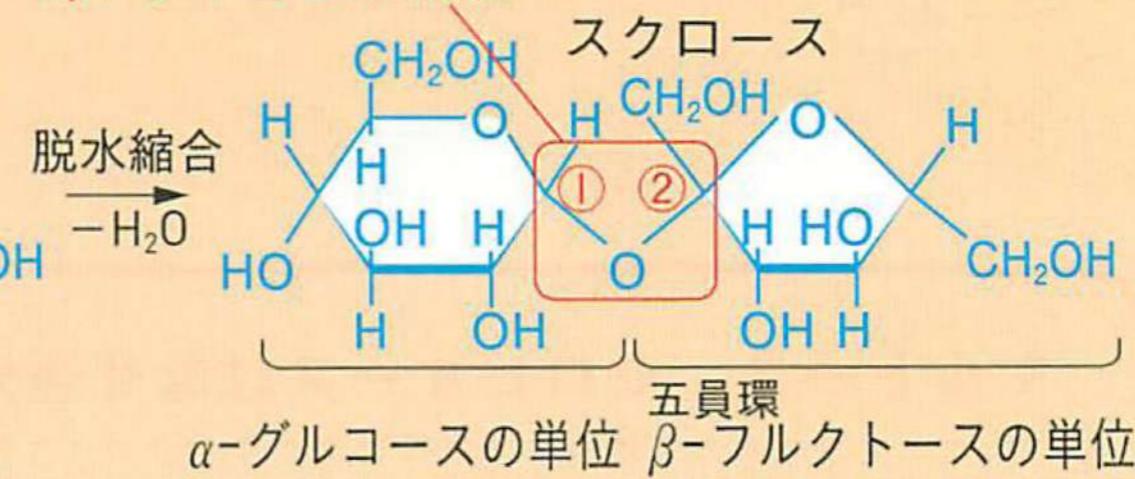


α -グルコース

五員環
 β -フルクトース

②の炭素原子が左側になるように、左右を反転させる。このとき、面に対する上下関係が逆転するので、ハース投影図の書き方に従って、左側になった②の炭素原子に結合するヒドロキシ基は下になる。同様に、右側になった⑤の炭素原子に結合する水素原子は上になる。

1,2-グリコシド結合



【余談:ビフィズス菌】

腸内に住みついている様々な菌の中で、ビタミンを合成したり、免疫力を高めたりといった健康にプラスの働きをする菌（善玉菌）のひとつです。腸内細菌の総数は、ほぼ決まっており、善玉菌が多くなれば悪玉菌が減少し、悪玉菌が多くなれば善玉菌が減少します。また、日和見菌という菌もあり、善玉菌が優勢なときはおとなしくしていて、悪玉菌が多くなると悪玉菌とともに悪い作用をするようになります。

ビフィズス菌は、腸内でオリゴ糖や乳酸を分解して乳酸や酢酸をつくり、腸内を酸性にしますが、悪玉菌は酸性に弱く、腸内が酸性になるとその働きが弱まるため、結果として腸内細菌のバランス改善に役立ちます。また、ビフィズス菌には病気の感染やガンを予防する働き、便秘を解消する働きもあり、その数が少ないほど、細菌やウイルスに感染しやすくなります。人間でも老人や病弱な人、ストレスにさらされている人などは、腸内のビフィズス菌が少なく、高齢であってもビフィズス菌の数が多い人は長生きであることも知られています。ビフィズス菌が腸内にとどまり、働いてくれる期間は一週間程度といわれており、また加齢や日常のストレスによっても減少するため、継続して摂取することが大切であるといわれています。

5－2 ペプチド 出典：藤田保健衛生大学（医学部）

5-2 ペプチド 出典：藤田保健衛生大学（医学部）

[実験9]の解釈

[実験9]に加えて、[実験7]、[実験10]の解釈

[実験9]に加えて、[実験7]、[実験9]の解釈

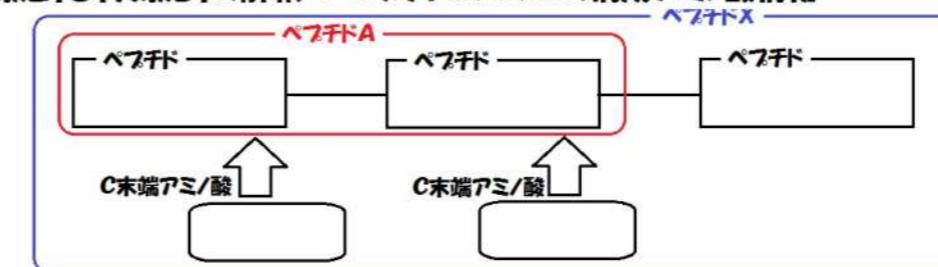
M=293 \Rightarrow テトラペプチド ($M \geq 421$ 以上ではない)。トリペプチドである。

M=293 \Rightarrow グリシン以外の2つのアミノ酸の分子量の合計は
 $(293 + 2 \times 18 - 75 =) 254$ である。

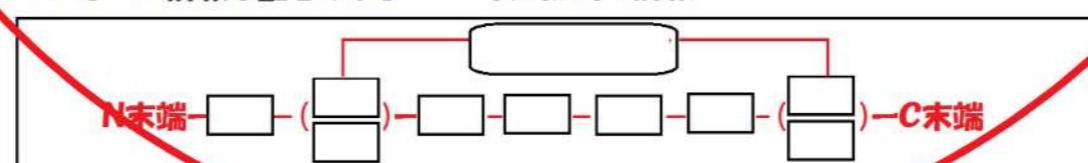
こちらで説明します。

[実験9]に加えて、ここまで考察と、[実験6]の解釈

[実験2]と[実験3]の解釈 + ペプチドB、C、Dの構成アミノ酸情報



ここまで解釈を整理すると… + [実験1]の解釈



最後に、[実験4]、[実験5]、[実験8]の検証を行う。

5-2 ペプチド 出典：藤田保健衛生大学（医学部）

~~【実験9】の解釈~~

p5

問2の解答 反応：ピウレット反応 色：赤紫色

5-2 ペプチド ~~出典：藤田保健衛生大学（医学部）~~

~~[実験9]の解釈~~

~~ペプチドB, Cはトリペプチド以上のペプチドである。
ペプチドDはジペプチドである。~~

p5 問2の解答 反応：ピウレット反応 色：赤紫色

アミノ酸の総数(9個)から考えると、
一方はトリペプチド、他方はテトラペプチドである。

5-2 ペプチド 出典：藤田保健衛生大学（医学部）

[実験9]の解釈

ペプチドB, Cはトリペプチド以上のペプチドである。
ペプチドDはジペプチドである。

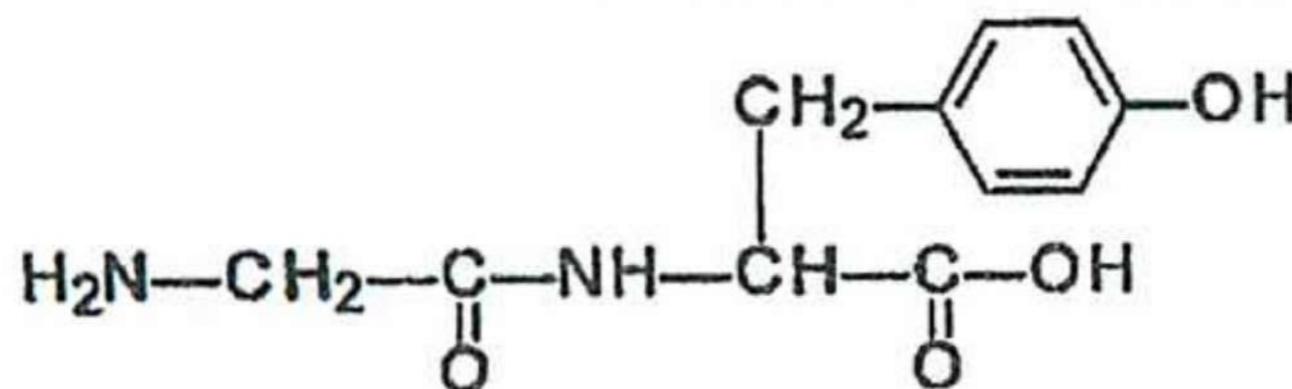
p5 問2の解答 反応：ピウレット反応 色：赤紫色

~~【実験9】に加えて、【実験7】、【実験10】の解釈~~

問3の解答 チロシン

p5

問4の解答



【解説】

ペプチドDは、実験9)でビウレット反応が陰性であることからジペプチドとわかり、実験7)よりN末端はGly、実験10)でキサントプロテイン反応が陽性であることからTyrを含むため、上記の構造に決まる。

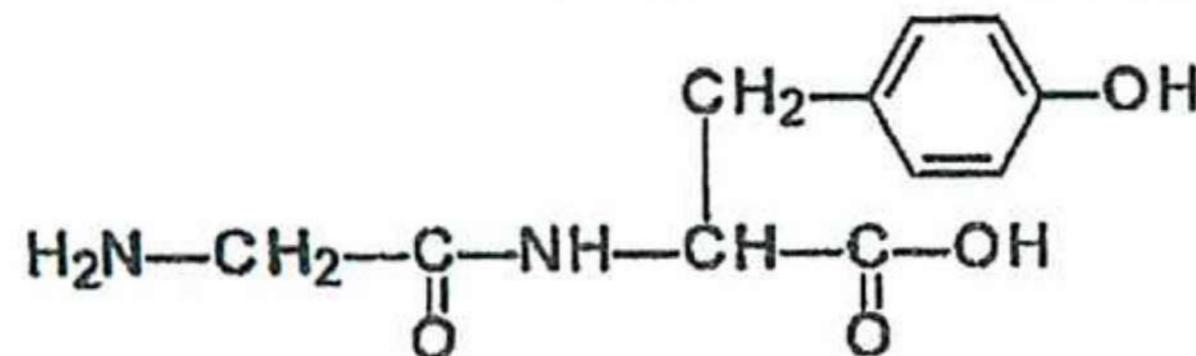
~~【実験9】に加えて、【実験7】、【実験10】の解釈~~

ペプチドDの配列は、N末端—Gly—Tyr—C末端 である。

問3の解答 チロシン

p5

問4の解答



【解説】

ペプチドDは、実験9)でビウレット反応が陰性であることからジペプチドとわかり、実験7)よりN末端はGly、実験10)でキサントプロテイン反応が陽性であることからTyrを含むため、上記の構造に決まる。

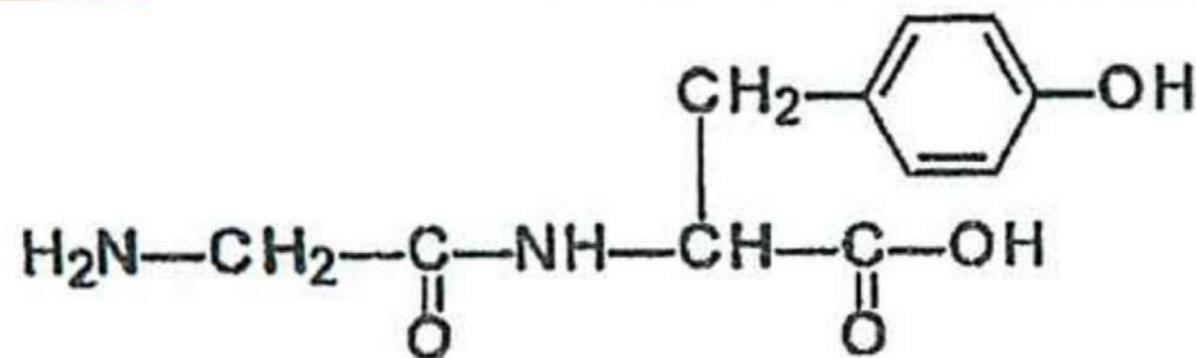
【実験9】に加えて、【実験7】、【実験10】の解釈

ペプチドDの配列は、N末端—Gly—Tyr—C末端 である。

問3の解答 チロシン

p5

問4の解答



【解説】

ペプチドDは、実験9)でビウレット反応が陰性であることからジペプチドとわかり、実験7)よりN末端はGly、実験10)でキサントプロテイン反応が陽性であることからTyrを含むため、上記の構造に決まる。

【実験9】に加えて、【実験7】、【実験10】の解釈

ペプチドDの配列は、N末端—Gly—Tyr—C末端 である。

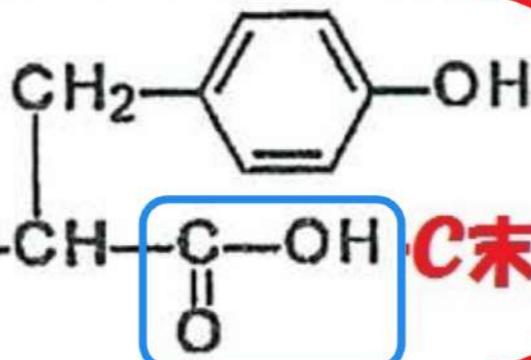
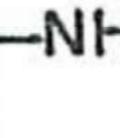
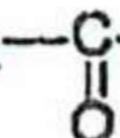
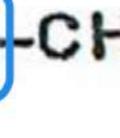
問3の解答 チロシン

p5

問4の解答

N末端

$\text{H}_2\text{N}-$



C末端

【解説】

ペプチドDは、実験9)でビウレット反応が陰性であることからジペプチドとわかり、実験7)よりN末端はGly、実験10)でキサントプロテイン反応が陽性であることからTyrを含むため、上記の構造に決まる。

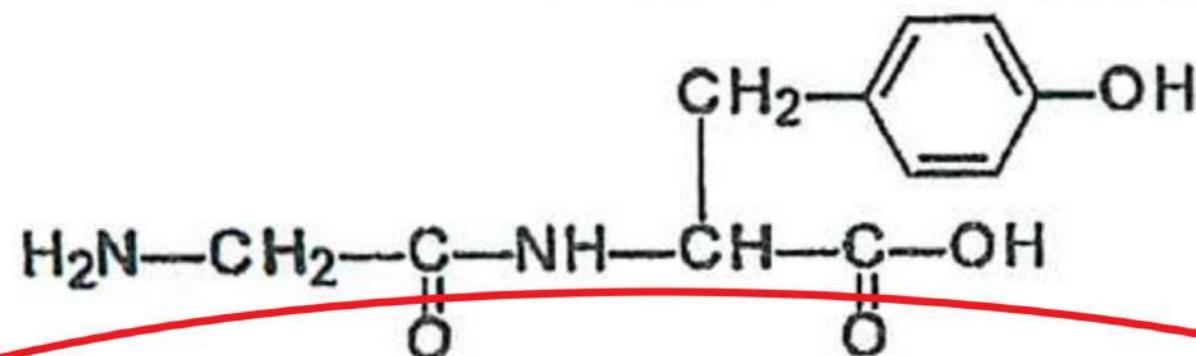
【実験9】に加えて、【実験7】、【実験10】の解釈

ペプチドDの配列は、N末端—Gly—Tyr—C末端 である。

問3の解答 チロシン

p5

問4の解答



【解説】

ペプチドDは、実験9)でビウレット反応が陰性であることからジペプチドとわかり、実験7)よりN末端はGly、実験10)でキサントプロテイン反応が陽性であることからTyrを含むため、上記の構造に決まる。

記述出来る様にしておこう！

実験8 の間違いです(●言ひ口うつす)。

【実験9】に加えて、【実験7】、【実験9】の解釈

ペプチドBは

$M=293 \Rightarrow$ テトラペプチド ($M \geq 421$) 以上ではない。トリペプチドである。

ペプチドBを構成するアミノ酸について

$M=293 \Rightarrow$ グリシン以外の2つのアミノ酸の分子量の合計は

$(293 + 2 \times 18 - 75 =) 254$ である。

実験8 の間違いです(●ゞ口ゞ)つゞ)。

【実験9】に加えて、【実験7】、【実験9】の解釈

ペプチドBは
 $M=293 \Rightarrow$ テトラペプチド ($M \geq 421$) 以上ではない。トリペプチドである。

ペプチドBを構成するアミノ酸について
 $M=293 \Rightarrow$ グリシン以外の2つのアミノ酸の分子量の合計は
 $(293 + 2 \times 18 - 75 =) 254$ である。

グリシンは4つある。しかし、全てのペプチドのN末端にあるので、1つのペプチドには最大2つ。グリシンが2つ含まれることを考えると、 $75+75+121+121-3 \times 18 = 338$ テトラペプチドなら最低でも分子量は338だろう。

実験8 の間違いです(●ゞロゞ)。

【実験9】に加えて、【実験7】、【実験9】の解釈

ペプチドBは
 $M=293 \Rightarrow$ テトラペプチド ($M \geq 421$) 以上ではない。トリペプチドである。

ペプチドBを構成するアミノ酸について
 $M=293 \Rightarrow$ グリシン以外の2つのアミノ酸の分子量の合計は
 $(293 + 2 \times 18 - 75 =) 254$ である。

実験8 の間違いです(●ゞロゞ)ゞゞ。



【実験9】に加えて、【実験7】、【実験9】の解釈

ペプチドBは

$M=293 \Rightarrow$ テトラペプチド ($M \geq 421$) 以上ではない。トリペプチドである。

ペプチドBを構成するアミノ酸について

$M=293 \Rightarrow$ グリシン以外の2つのアミノ酸の分子量の合計は

$(293 + 2 \times 18 - 75 =) 254$ である。

ペプチドBの配列は、

N末端—Gly—Cys—Asp—C末端

N末端—Gly—Asp—Cys—C末端

の可能性あり。

[実験9]に加えて、ここまで考察と、[実験6]の解釈

ペプチドDの配列は、N末端—Gly—Tyr—C末端 である。

ペプチドBの配列は、N末端—Gly—Cys—Asp—C末端
N末端—Gly—Asp—Cys—C末端 の可能性あり。

【実験9】に加えて、ここまで考察と、【実験6】の解釈

ペプチドDの配列は、N末端—Gly—Tyr—C末端 である。

ペプチドBの配列は、
N末端—Gly—Cys—Asp—C末端
N末端—Gly—Asp—Cys—C末端 の可能性あり。

ペプチドXは
(Asp×1, Lys×1, Tyr×1, Cys×2, Gly×4)

[実験9]に加えて、これまでの考察と、[実験6]の解釈

ペプチドDの配列は、N末端—Gly—Tyr—C末端 である。

ペプチドBの配列は、
N末端—Gly—Cys—Asp—C末端
N末端—Gly—Asp—Cys—C末端 の可能性あり。

ペプチドXは
(A~~X~~~~X~~ × 1 Lys × 1, T~~X~~~~X~~ × 1, Cys × ~~X~~ 1, Gly × ~~X~~ 2)

[実験9]に加えて、これまでの考察と、[実験6]の解釈

ペプチドDの配列は、N末端—Gly—Tyr—C末端である。

ペプチドBの配列は、
N末端—Gly—Cys—Asp—C末端
N末端—Gly—Asp—Cys—C末端 の可能性あり。

ペプチドXは

(Asp × 1, Lys × 1, Tyr × 1, Cys × 2, Gly × 2)

[実験9]に加えて、これまでの考察と、[実験6]の解釈

ペプチドCの配列は、N末端—Gly—(Lys, Cys, Gly)—C末端

【実験2】と【実験3】の解釈 + ペプチドB, C, Dの構成アミノ酸情報

ペプチドA

ペプチドX

ペプチド

ペプチド

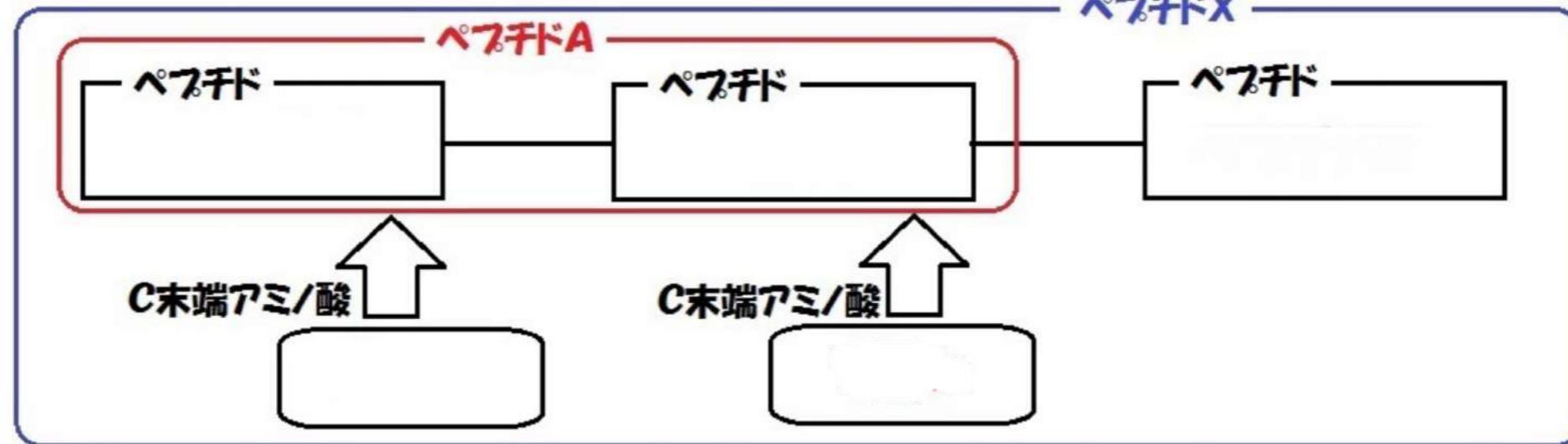
ペプチド

C末端アミノ酸

C末端アミノ酸



[実験2]と[実験3]の解釈 + ペプチドB, C, Dの構成アミノ酸情報

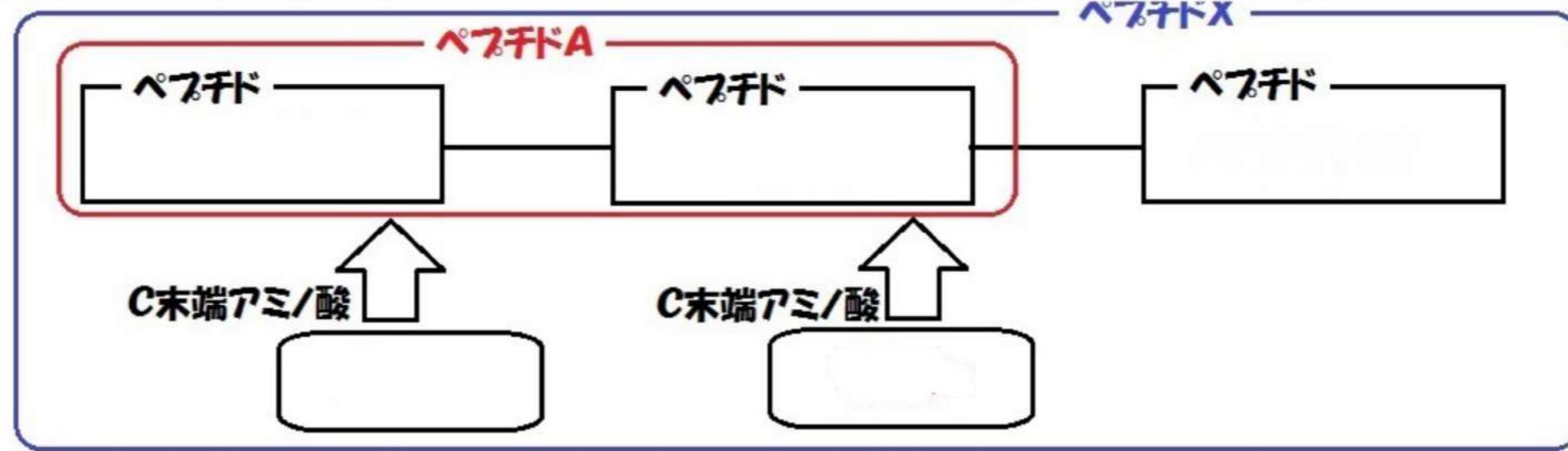


~~[実験2]~~

(還元処理した)ペプチドXの水溶液を、芳香族アミノ酸のC末端側を切斷する酵素で分解したところ、ペプチドAとペプチドBに分かれた。

[実験2]と[実験3]の解釈 + ペプチドB, C, Dの構成アミノ酸情報

ペプチドX

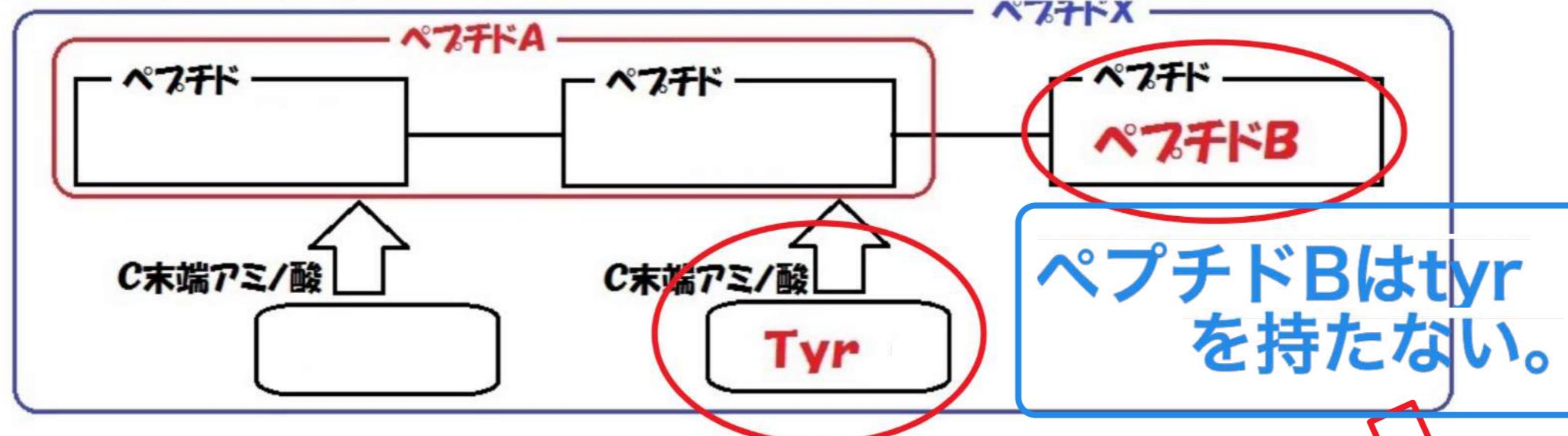


[実験2]

(還元処理した)ペプチドXの水溶液を、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とペプチドBに分かれた。

ペプチドBの配列は、
N末端-Gly-Cys-Asp-C末端 の可能性あり。
N末端-Gly-Asp-Cys-C末端

[実験2]と[実験3]の解釈 + ペプチドB, C, Dの構成アミノ酸情報



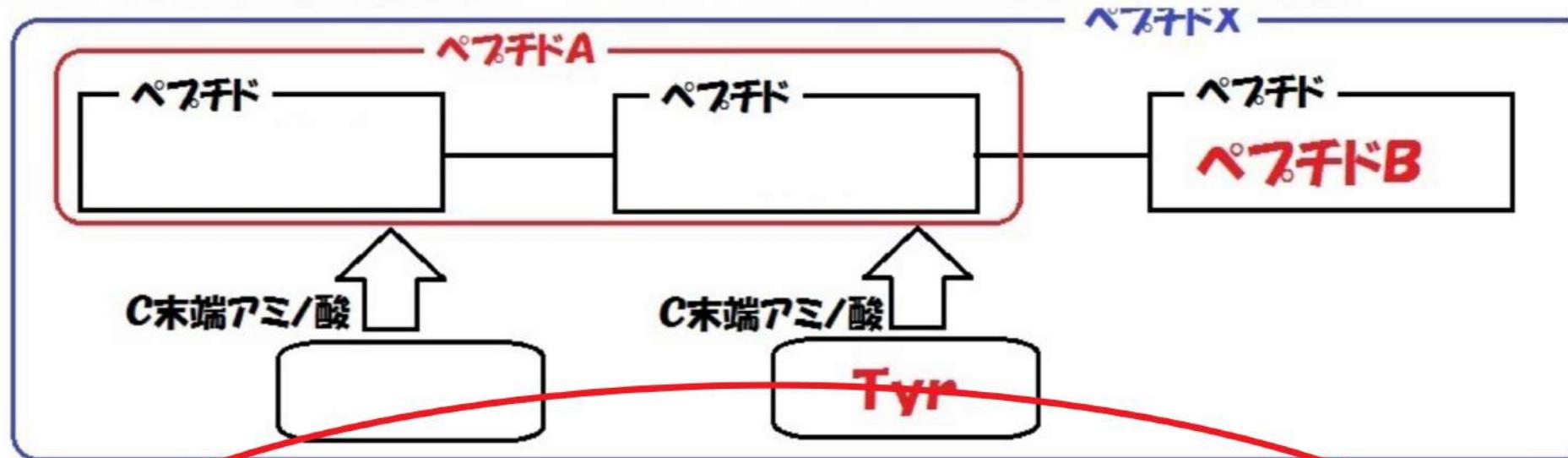
[実験2]

(還元処理した)ペプチドXの水溶液を、芳香族アミノ酸のC末端側を切斷する酵素で分解したところ、ペプチドAとペプチドBに分かれた。

B-Aではない。

ペプチドBの配列は、
N末端-Gly-Cys-Asp-C末端
N末端-Gly-Asp-Cys-C末端 の可能性あり。

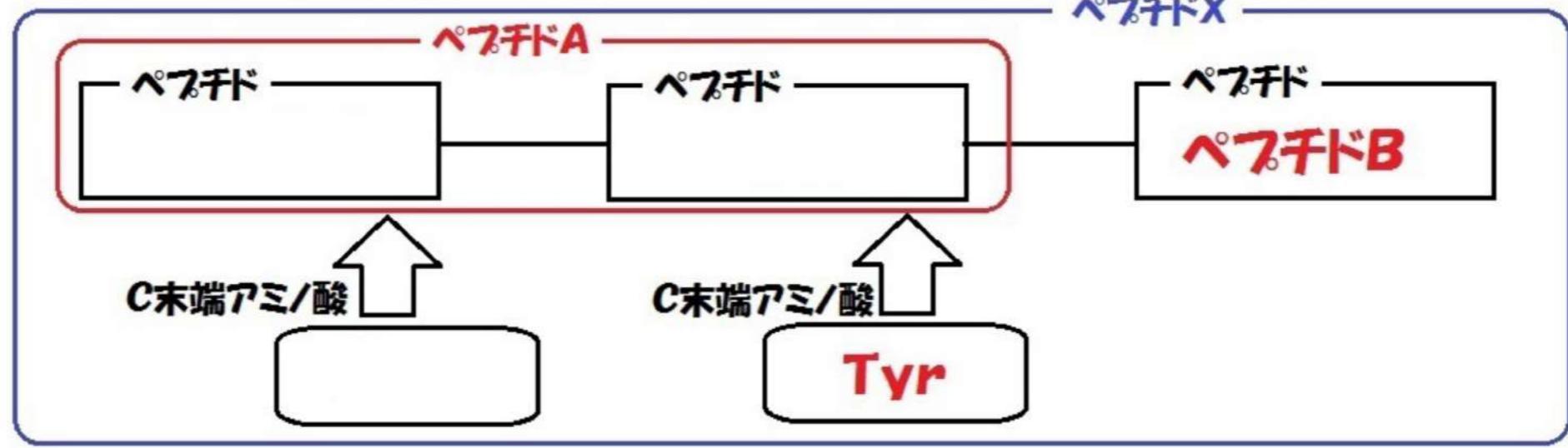
【実験2】と【実験3】の解釈 + ペプチドB, C, Dの構成アミノ酸情報



【実験3】

塩基性アミノ酸のC末端側を切斷する酵素で分解したところ、ペプチドAはペプチドCとペプチドDに分かれた。

[実験2]と[実験3]の解釈 + ペプチドB, C, Dの構成アミノ酸情報



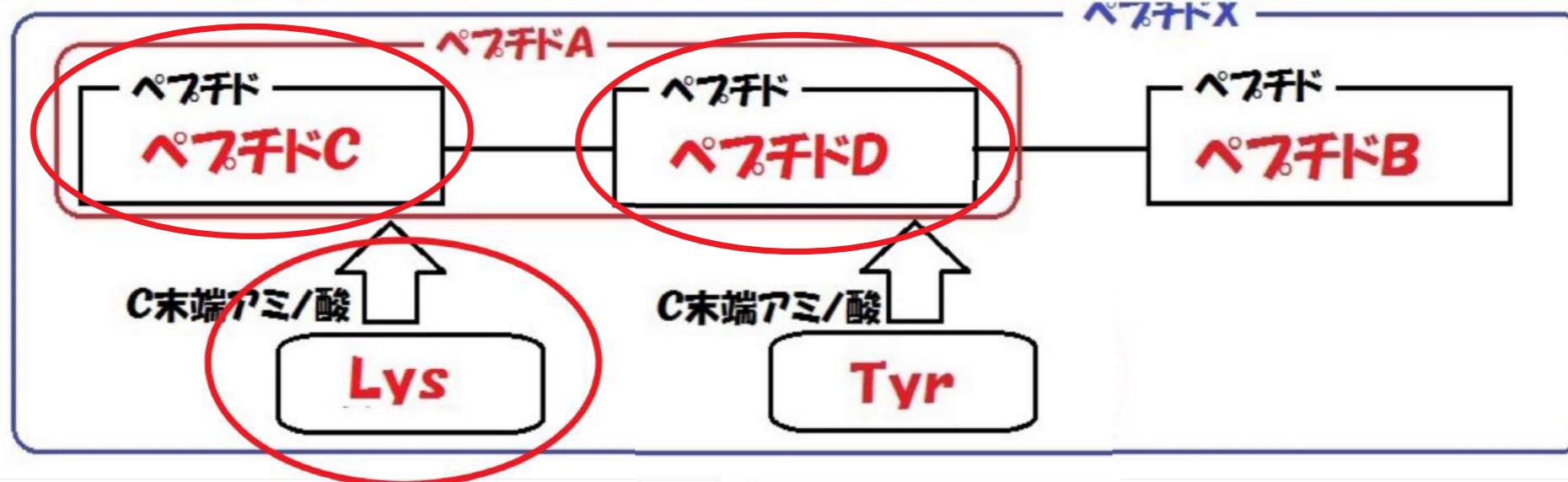
[実験3]

塩基性アミノ酸のC末端側を切斷する酵素で分解したところ、ペプチドAはペプチドCとペプチドDに分かれた。

ペプチドCの配列は、N末端—Gly—(Lys, Cys, Gly)—C末端

ペプチドDの配列は、N末端—Gly—Tyr—C末端 である。

[実験2]と[実験3]の解釈 + ペプチドB, C, Dの構成アミノ酸情報



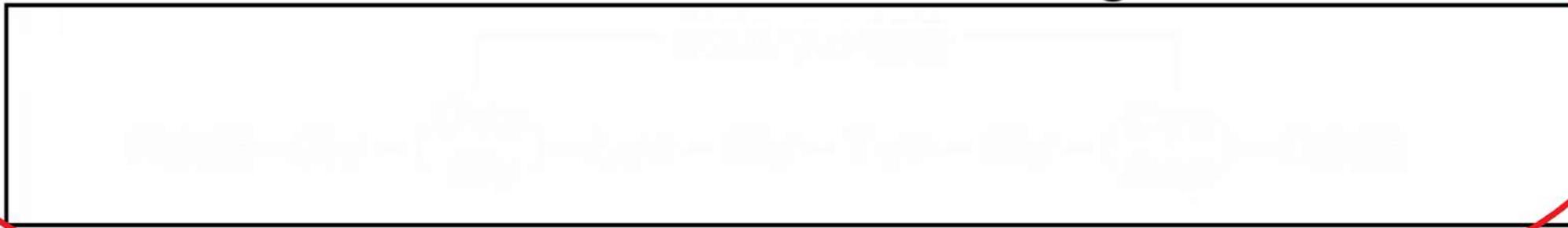
[実験3]

塩基性アミノ酸のC末端側を切斷する酵素で分解したところ、ペプチドAはペプチドCとペプチドDに分かれた。

ペプチドCの配列は、N末端—Gly—(Lys, Cys, Gly)—C末端

ペプチドDの配列は、N末端—Gly—Tyr—C末端 である。

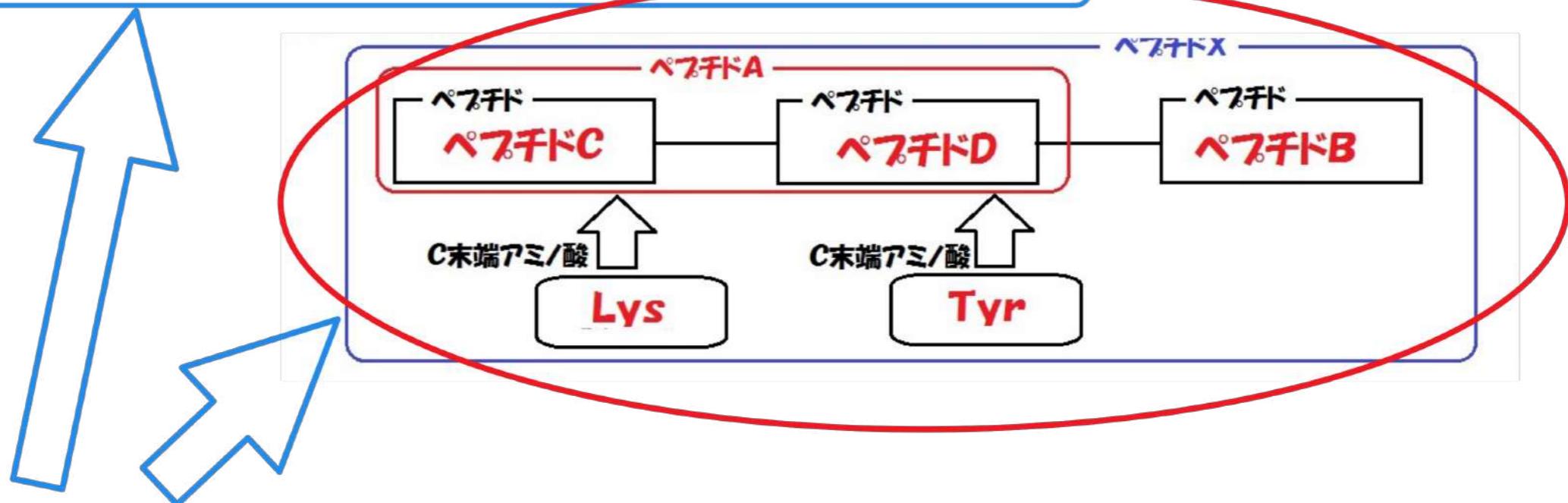
ここまで解釈すると… + [実験1]の解釈



ペプチドBの配列は、N末端—Gly—Cys—Asp—C末端 の可能性あり。
N末端—Gly—Asp—Cys—C末端
ペプチドCの配列は、N末端—Gly—(Lys, Cys, Gly)—C末端
ペプチドDの配列は、N末端—Gly—Tyr—C末端 である。

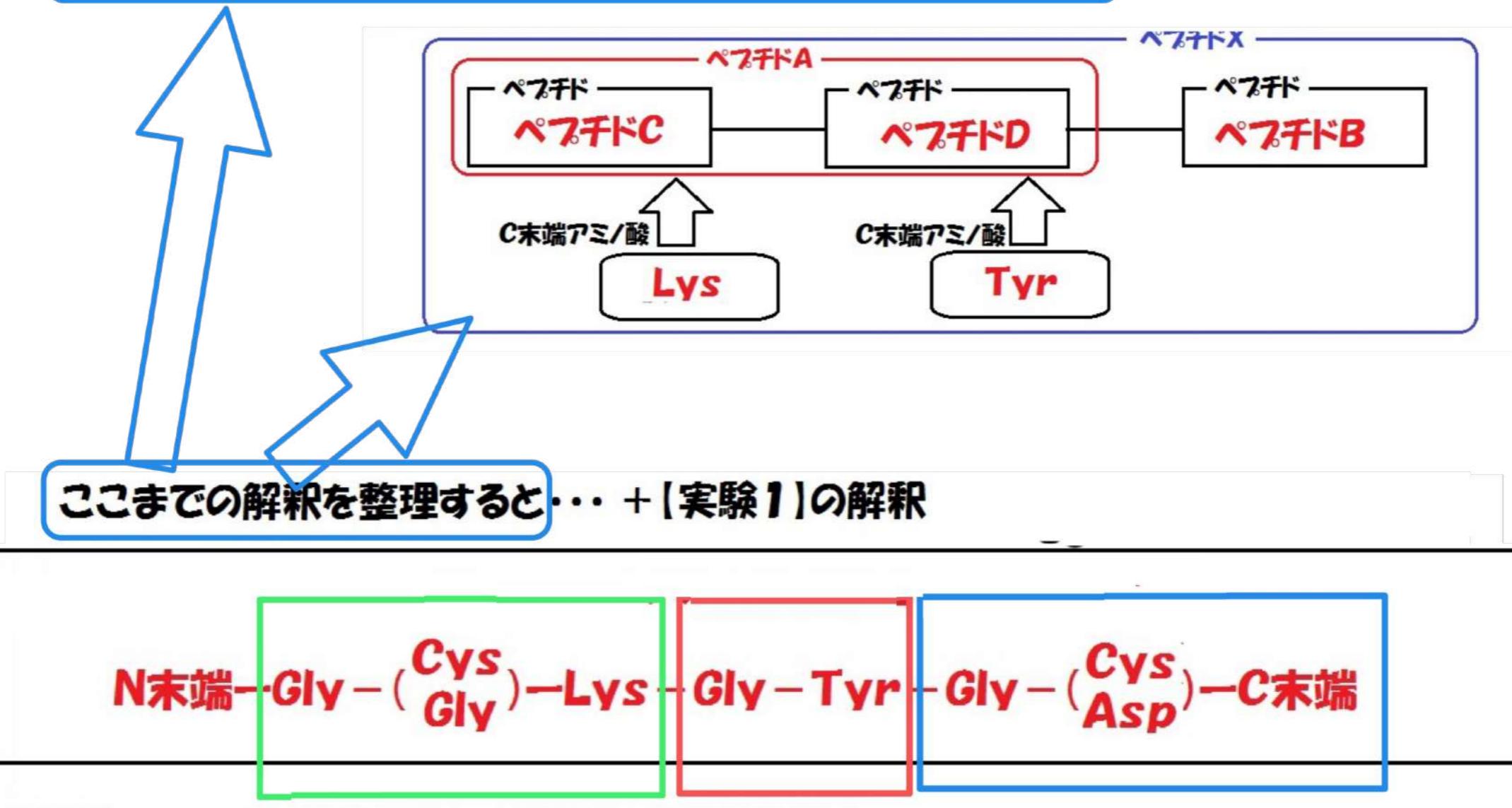
ここまで解釈を整理すると… + [実験1]の解釈

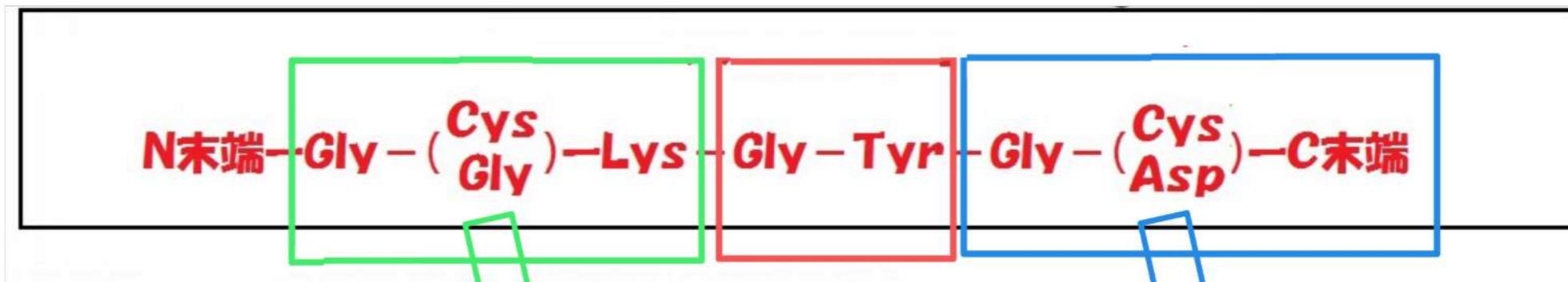
ペプチドBの配列は、N末端—Gly—Cys—Asp—C末端 の可能性あり。
N末端—Gly—Asp—Cys—C末端
ペプチドCの配列は、N末端—Gly—(Lys, Cys, Gly)—C末端
ペプチドDの配列は、N末端—Gly—Tyr—C末端 である。



ここまで解釈を整理すると… + [実験1]の解釈

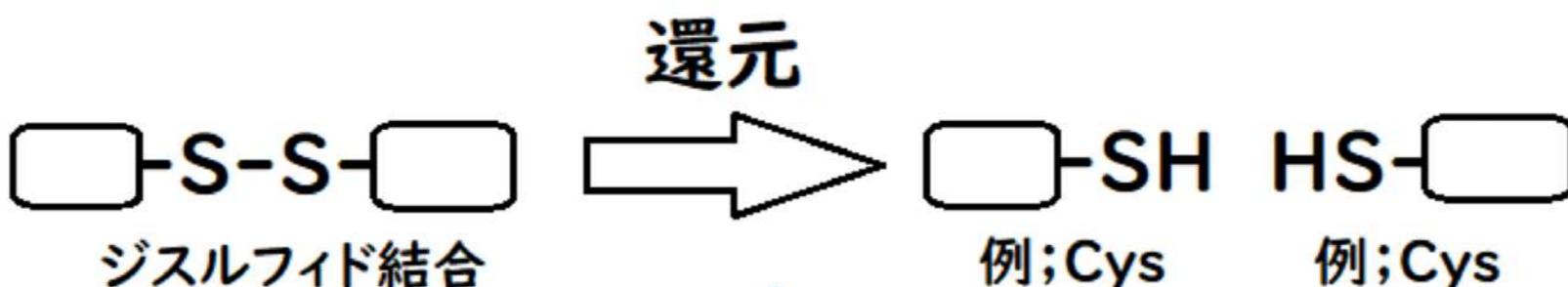
ペプチドBの配列は、**N末端—Gly—Cys—Asp—C末端** の可能性あり。
N末端—Gly—Asp—Cys—C末端
ペプチドCの配列は、**N末端—Gly—(Lys, Cys, Gly)—C末端**
ペプチドDの配列は、**N末端—Gly—Tyr—C末端** である。





問6の解答 Gly-Gly-Cys-Lys-Gly-Tyr-Gly-Cys-Asp
Gly-Cys-Gly-Lys-Gly-Tyr-Gly-Cys-Asp
Gly-Gly-Cys-Lys-Gly-Tyr-Gly-Asp-Cys
Gly-Cys-Gly-Lys-Gly-Tyr-Gly-Asp-Cys のいずれか

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。



ここまで解釈を整理すると… + [実験1]の解釈



最後に、【実験4】、【実験5】の検証を行う。

【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。

ペプチドB

N末端—Gly—Cys—Asp—C末端

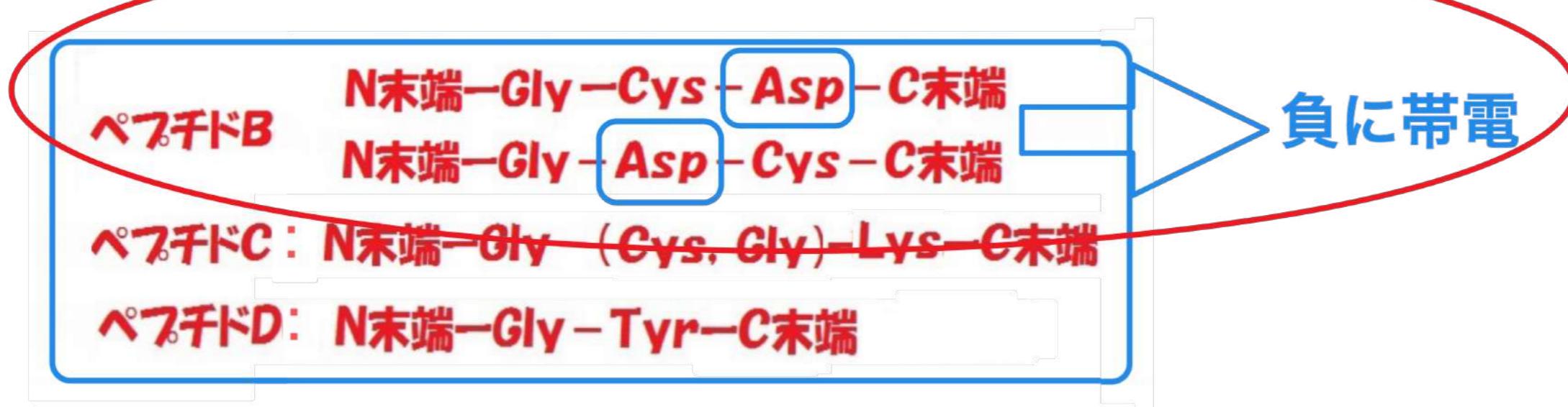
N末端—Gly—Asp—Cys—C末端

ペプチドC：N末端—Gly—(Cys, Gly)—Lys—C末端

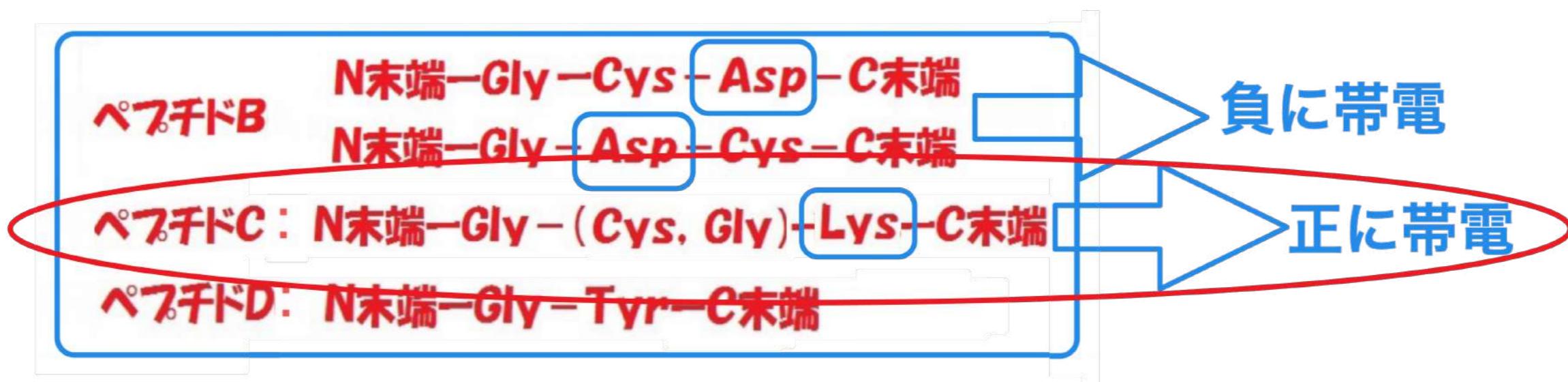
ペプチドD：N末端—Gly—Tyr—C末端

簡単にでもメモってくれると嬉しいです(●ゞ口ゞ)わ○。

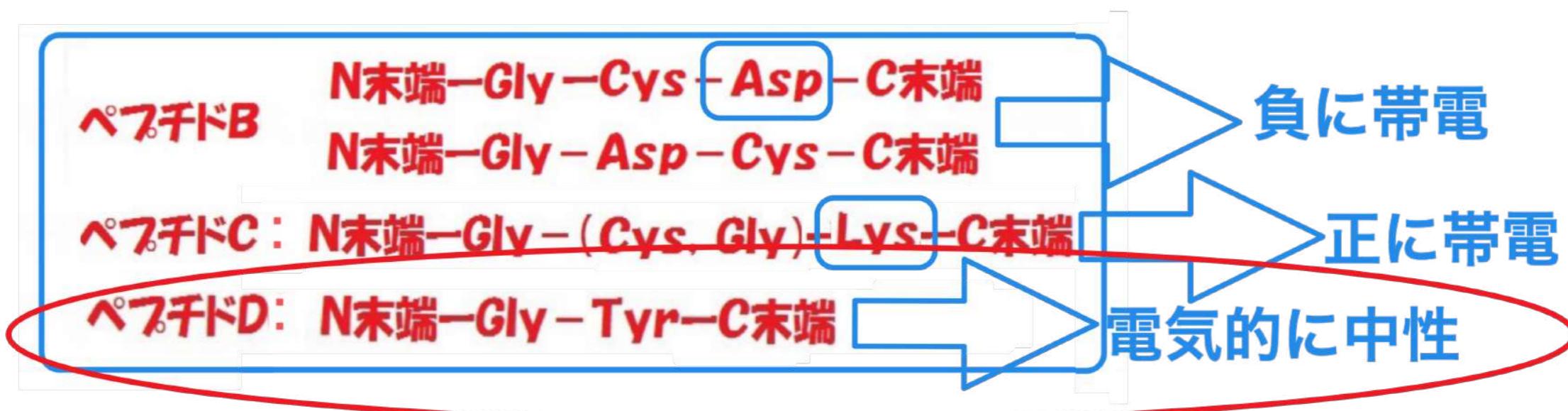
【実験4】イオン交換樹脂を詰めたカラムを用いて分離することにより、実験3で酵素処理を行った水溶液から3つのペプチドB、C、Dが得られた。



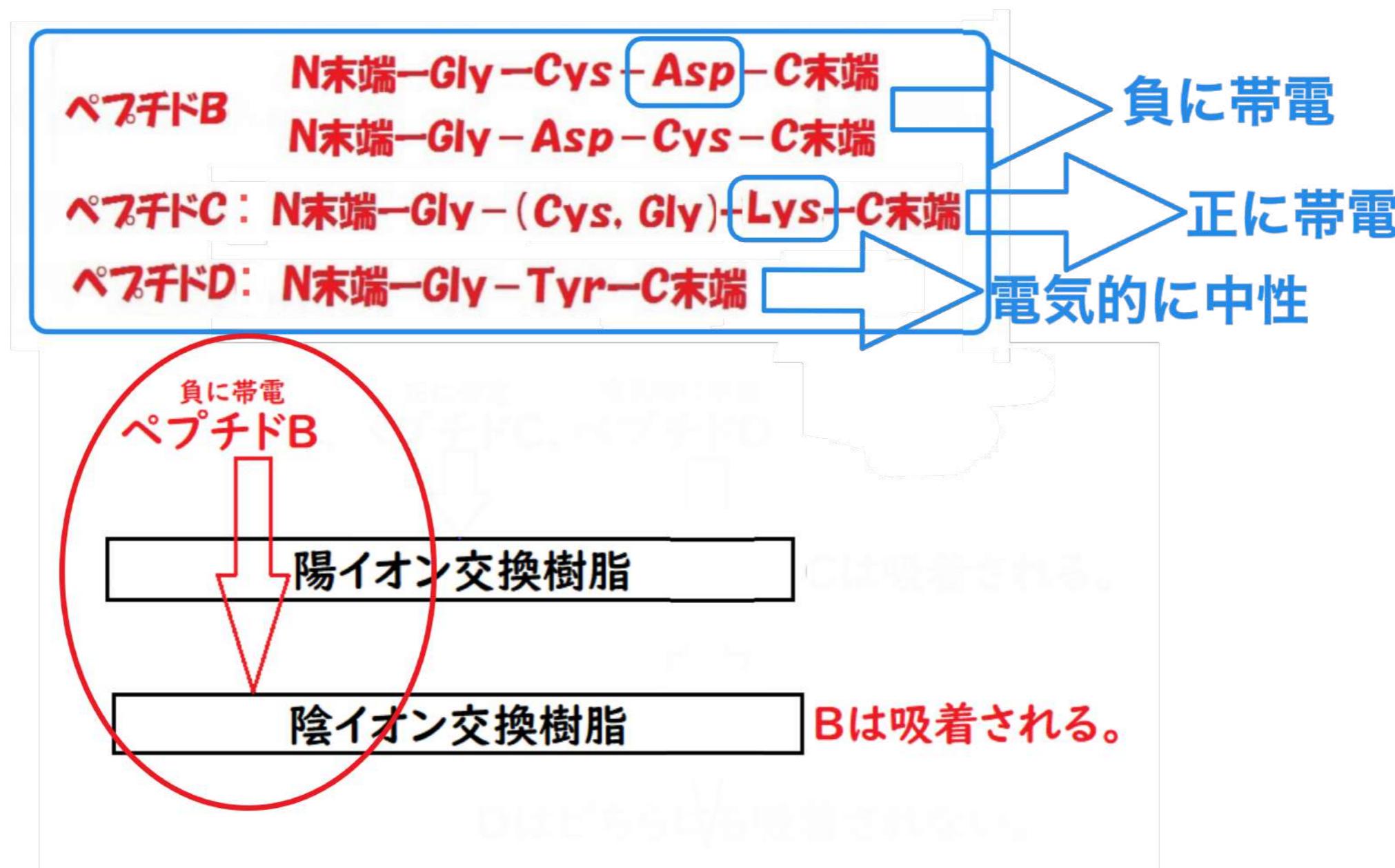
【実験4】イオン交換樹脂を詰めたカラムを用いて分離することにより、実験3で酵素処理を行った水溶液から3つのペプチドB、C、Dが得られた。



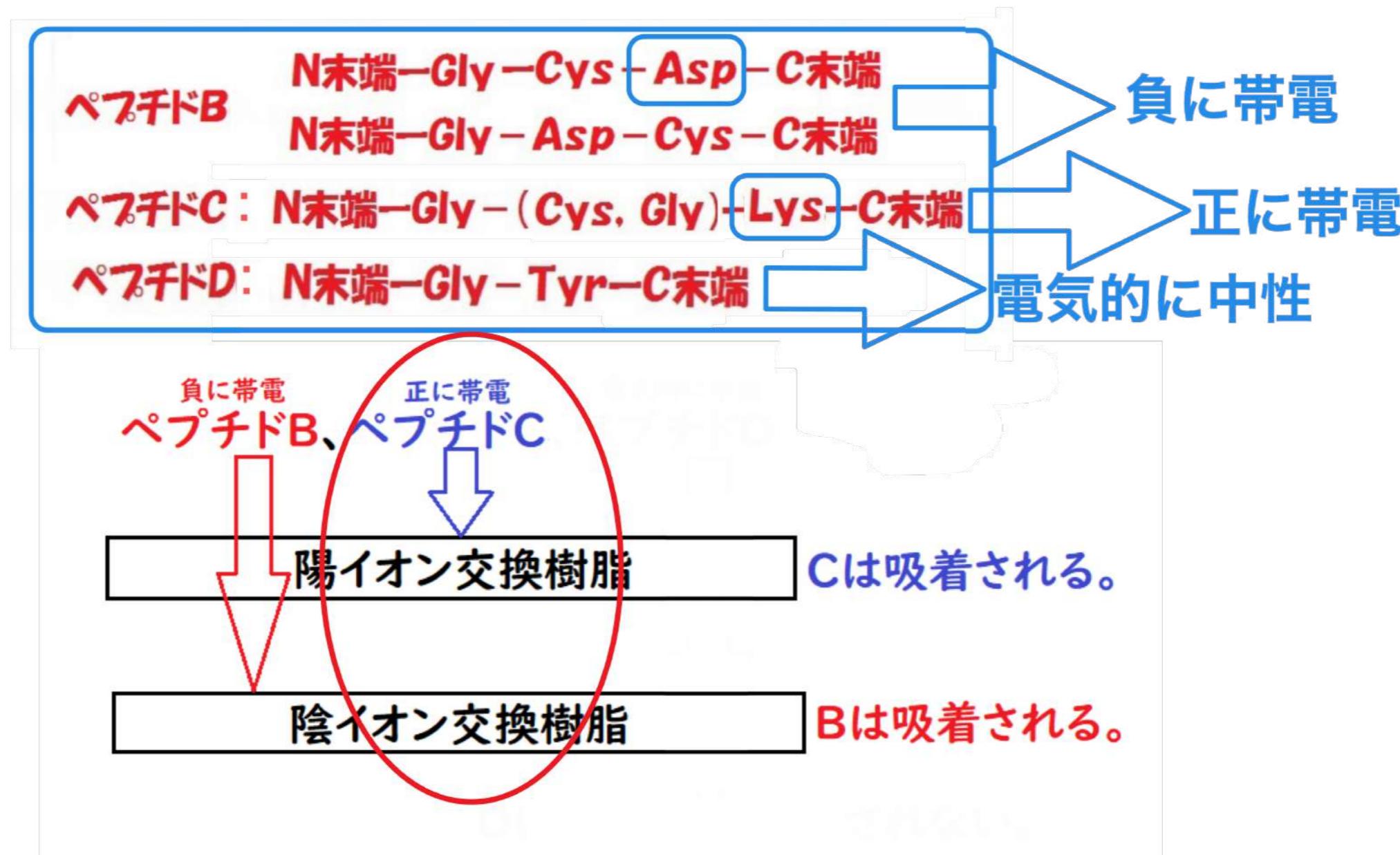
【実験4】イオン交換樹脂を詰めたカラムを用いて分離することにより、実験3で酵素処理を行った水溶液から3つのペプチドB、C、Dが得られた。



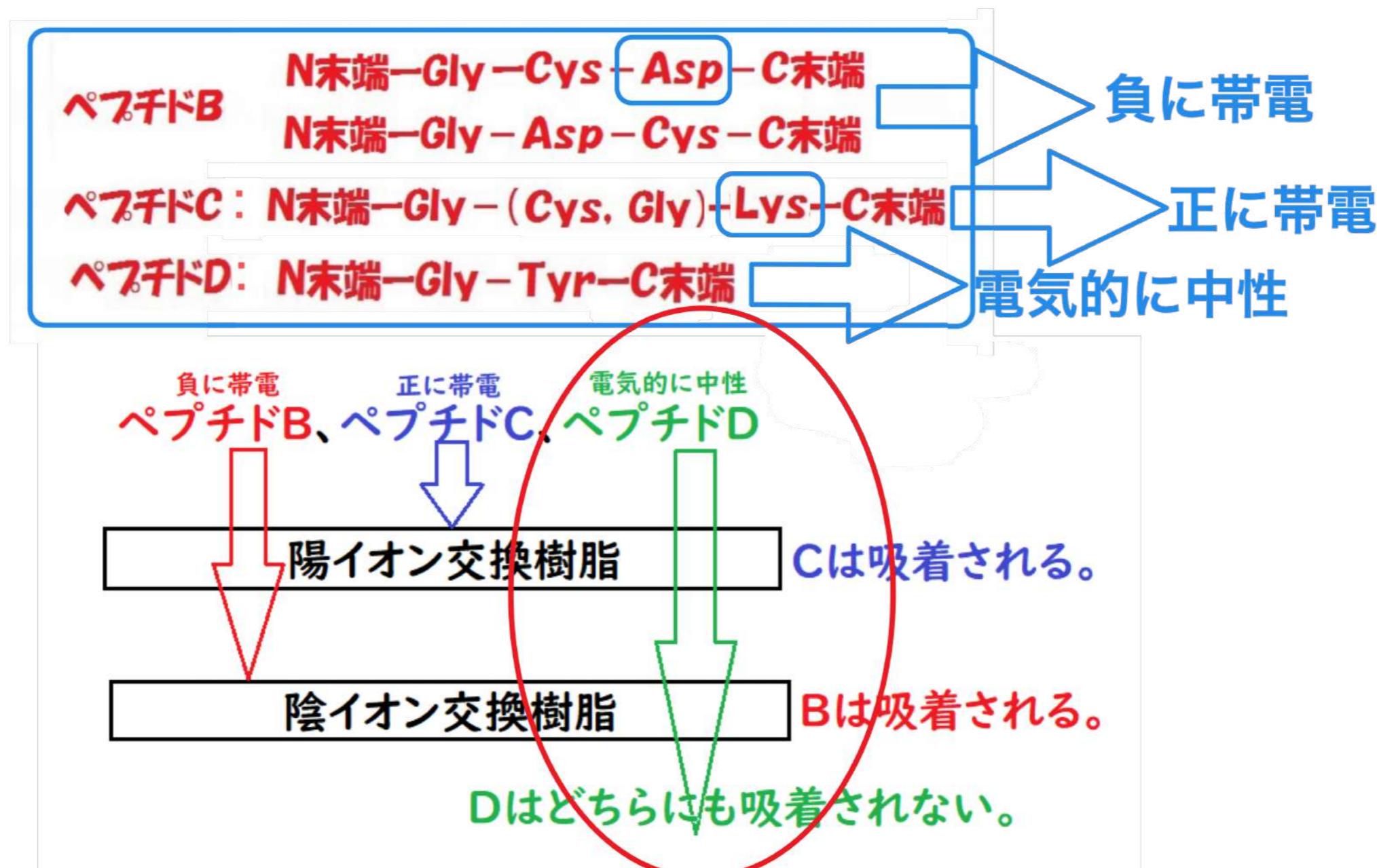
【実験4】イオン交換樹脂を詰めたカラムを用いて分離することにより、実験3で酵素処理を行った水溶液から3つのペプチドB、C、Dが得られた。



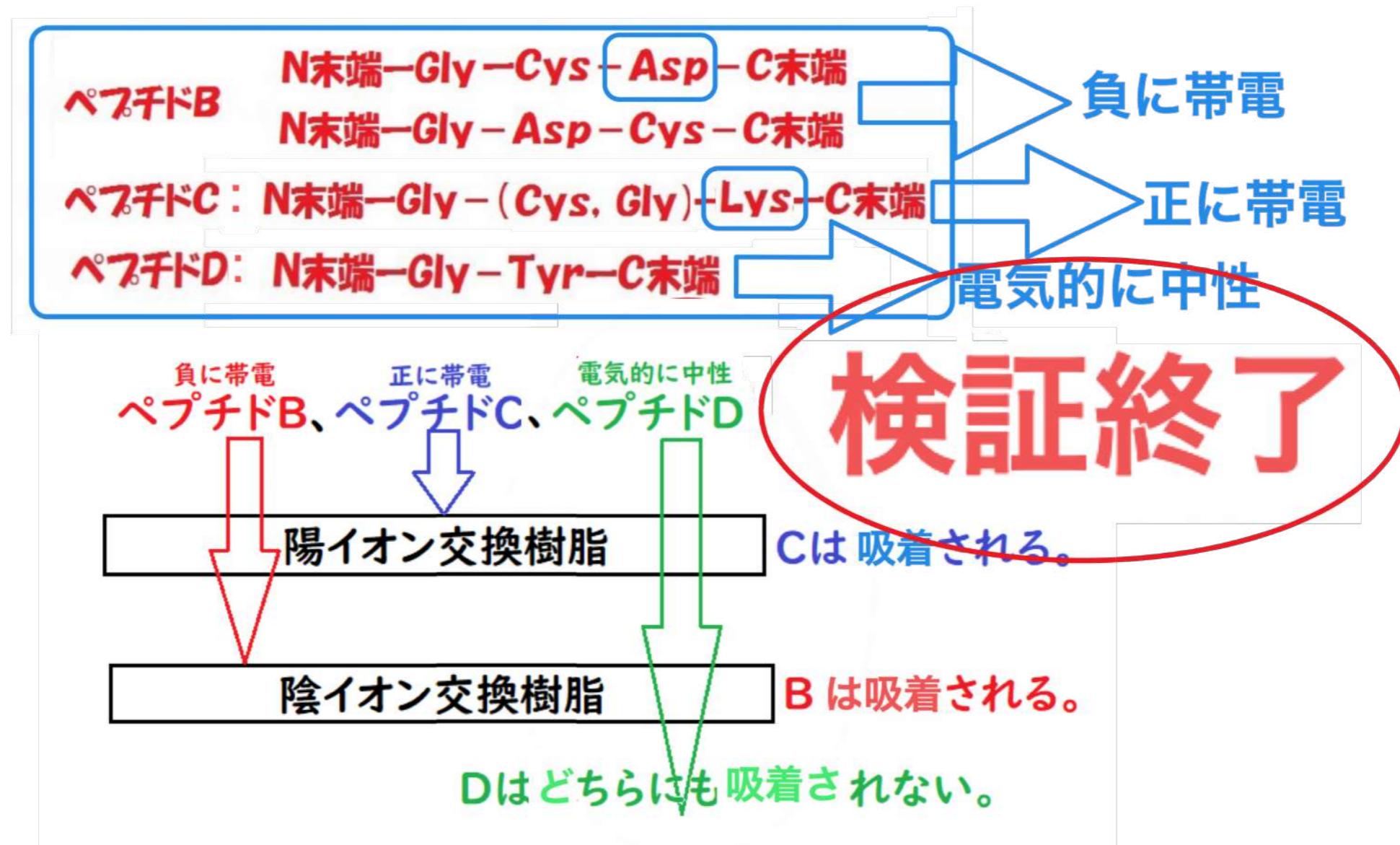
【実験4】イオン交換樹脂を詰めたカラムを用いて分離することにより、実験3で酵素処理を行った水溶液から3つのペプチドB、C、Dが得られた。



【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。



問5の解答 ペプチドC

【解説】

ペプチドCは塩基性アミノ酸を構成アミノ酸として含み、中性付近ではほぼ1価の陽イオンとなる。ペプチドDは中性アミノ酸のみを構成アミノ酸として含み、中性付近ではほぼ双性イオンとなり、電荷は打ち消される。ペプチドBは酸性アミノ酸を構成アミノ酸として含み、中性付近ではほぼ1価の陰イオンとなる。陽イオン交換樹脂は陽イオンを吸着しやすいので、Cが最も吸着されやすい。

【実験5】 還元していないペプチドXの水溶液を実験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。

【実験5】還元していないペプチドXの水溶液を実験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。

芳香族アミノ酸のC末端を切斷する酵素で分解

【実験5】還元していないペプチドXの水溶液を実験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。

芳香族アミノ酸のC末端を切斷する酵素で分解



ここで切斷しても、(還元されず)ジスルフィド結合が残っているので、2つのペプチドには分かれない。

【実験5】還元していないペプチドXの水溶液を実験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。

芳香族アミノ酸のC末端を切断する酵素で分解



検証終了

ここで切断しても、(還元されず)ジスルフィド結合が残っているので、2つのペプチドには分かれない。

【実験5】還元していないペプチドXの水溶液を実験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。

芳香族アミノ酸のC末端を切斷する酵素で分解



ここで切断しても、(還元されず)ジスルフィド結合が残っているので、2つのペプチドには分かれない。

問1の解答 2分子のシステインの間にチロシンが存在すること。

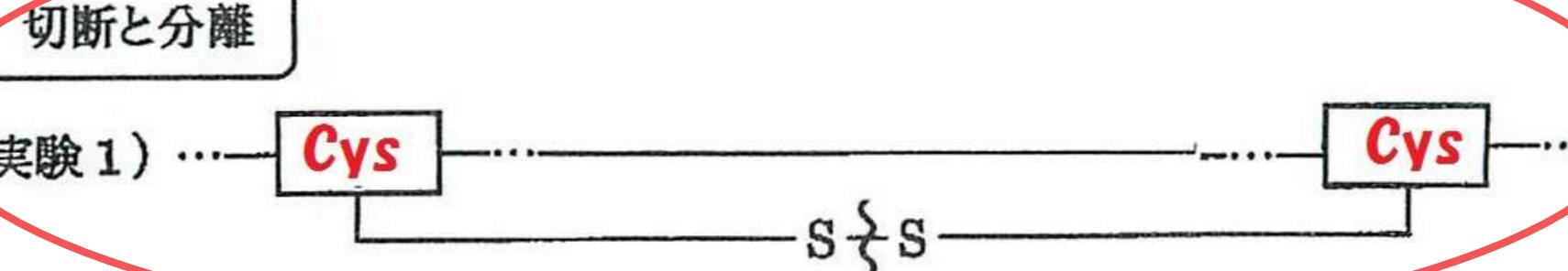


5-2 ペプチド

出典：藤田保健衛生大学（医学部）

切断と分離

実験 1)



実験 2)

ペプチド A ペプチド B

TyrはCys間に、ペプチドAがN末端側と仮定してみた。

実験 3)

ペプチドC

ペプチドD

ペプチドB

ペプチドCがN末端側、ペプチドDがC末端側と仮定してみた。

5-2 ペプチド 出典：藤田保健衛生大学（医学部）

切断と分離

実験 1) ... **Cys** - - - - - S $\begin{smallmatrix} \downarrow \\ \downarrow \end{smallmatrix}$ S - - - - - **Cys** ...

実験 2) ... **Cys** - - - - - **Tyr** - - - - - **Cys** ...

ペプチド A

ペプチド B

TyrはCys間に、ペプチドAがN末端側と仮定してみた。

実験5で検証される。

実験 3) ... **Cys** - - - - - - - - - - **Tyr** } - - - - - **Cys** ...

ペプチド C

ペプチド D

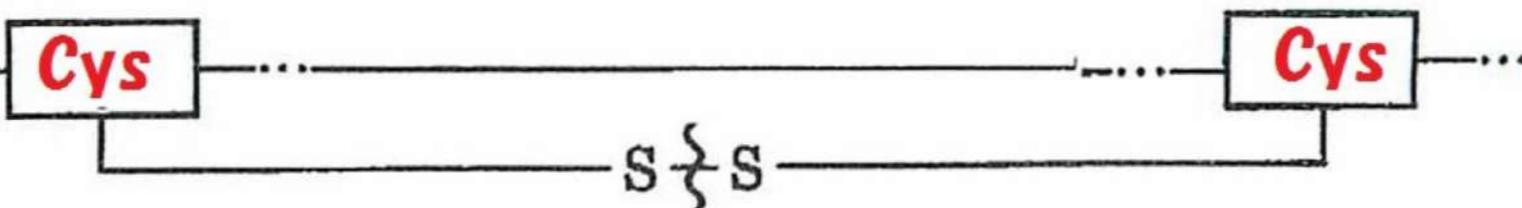
ペプチド B

ペプチド CがN末端側、ペプチド DがC末端側と仮定してみた。

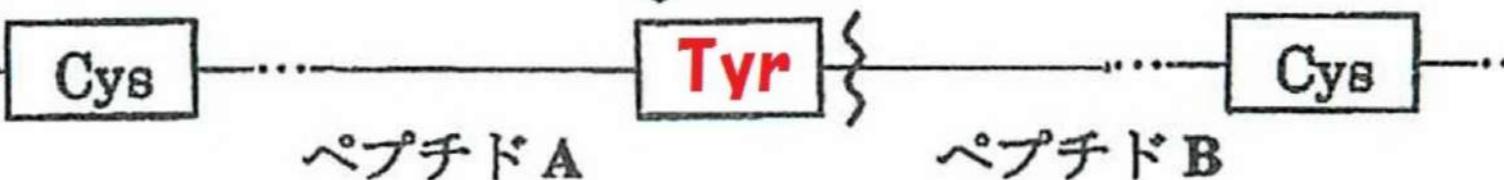
5-2 ペプチド 出典：藤田保健衛生大学（医学部）

切断と分離

実験 1)

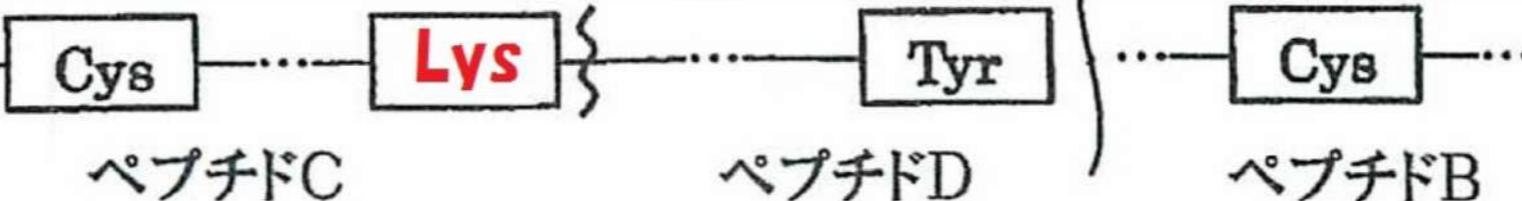


実験 2)



TyrはCys間に、ペプチドAがN末端側と仮定してみた。

実験 3)

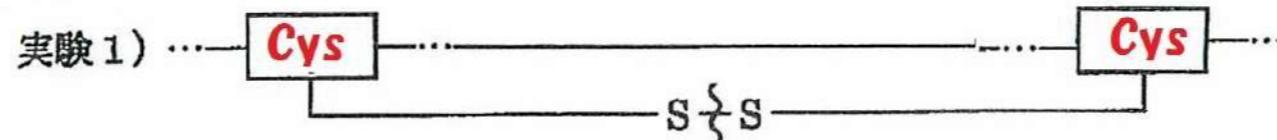


ペプチドCがN末端側、ペプチドDがC末端側と仮定してみた。

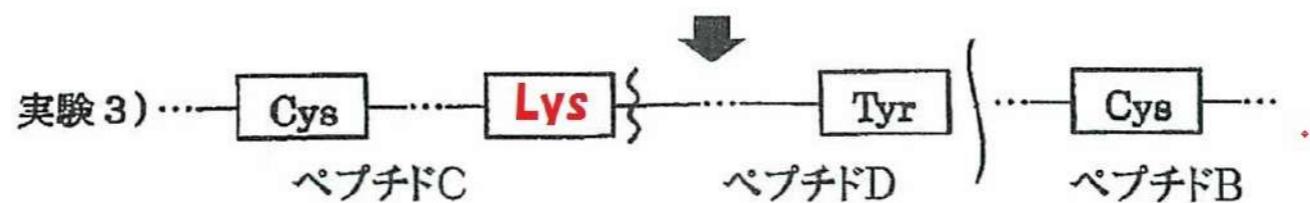
実験10で検証される。

5-2 ペプチド 出典：藤田保健衛生大学（医学部）

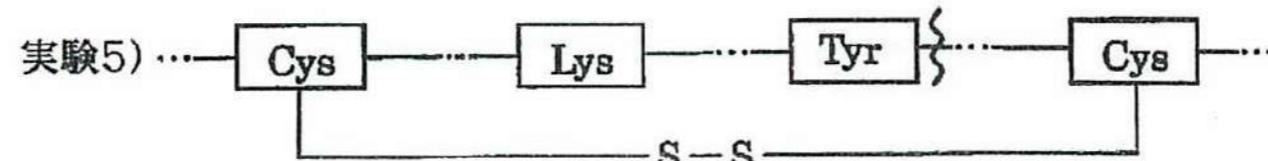
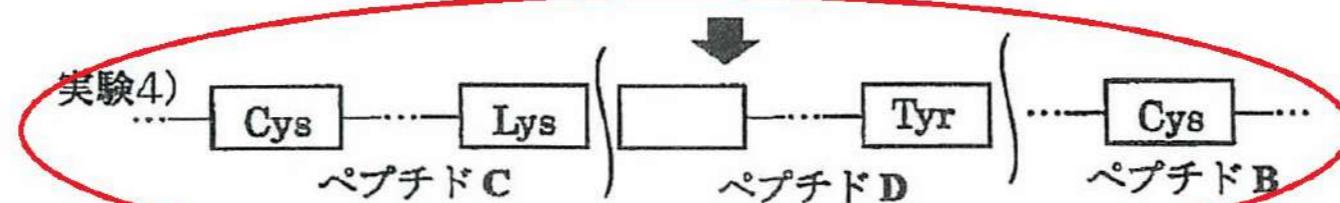
切断と分離



TyrはCys間に、ペプチドAがN末端側と仮定してみた。



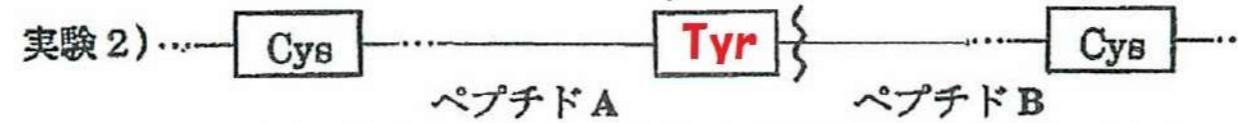
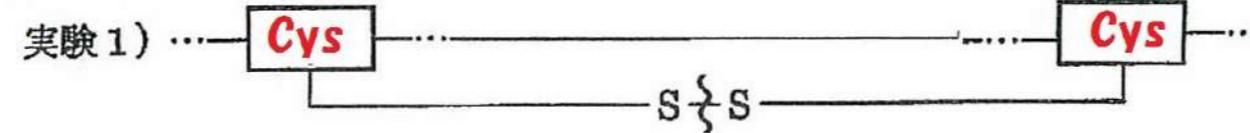
ペプチドCがN末端側、ペプチドDがC末端側と仮定してみた。



1つのペプチドしか得られない。ここで、チロシンが2つのシステイン間に存在する(実験2で行った仮定)ことが検証された。

5-2 ペプチド 出典：藤田保健衛生大学（医学部）

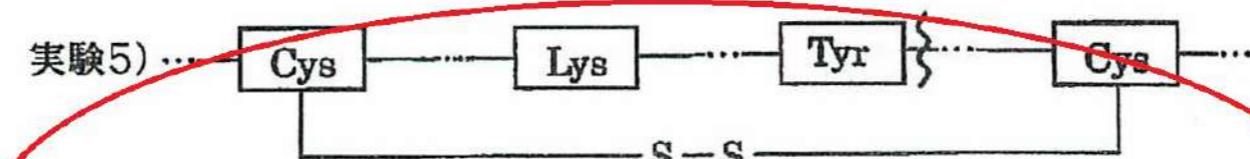
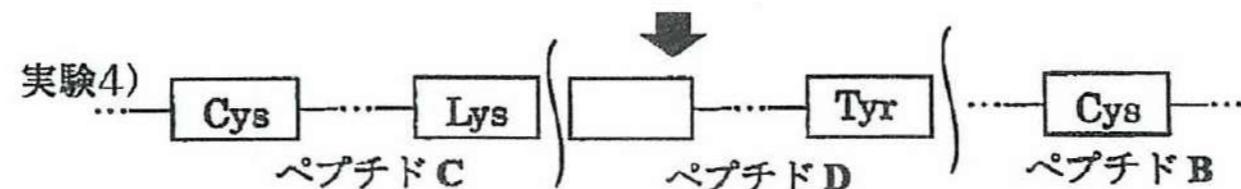
切断と分離



TyrはCys間に、ペプチドAがN末端側と仮定してみた。



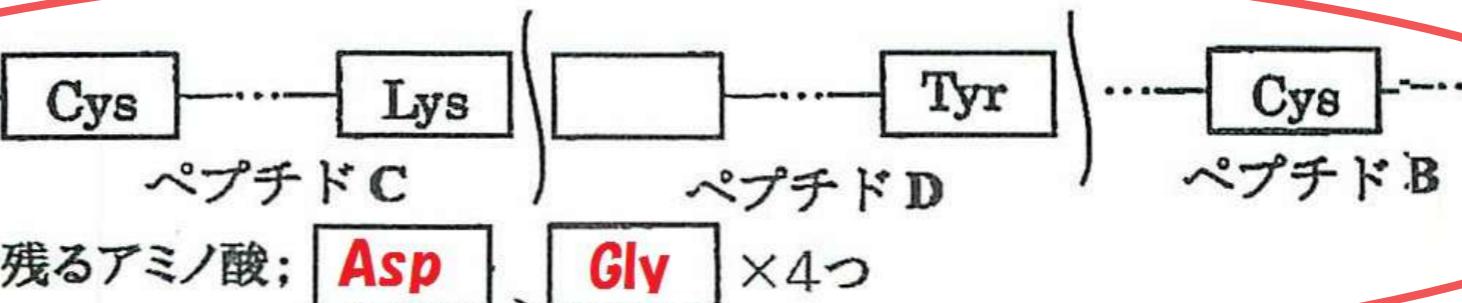
ペプチドCがN末端側、ペプチドDがC末端側と仮定してみた。



1つのペプチドしか得られない。ここで、チロシンが2つのシステイン間に存在する（実験2で行った仮定）ことが検証された。

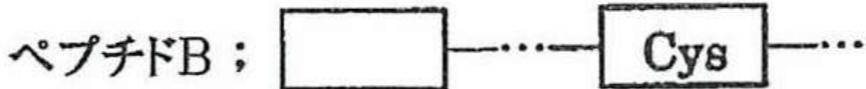
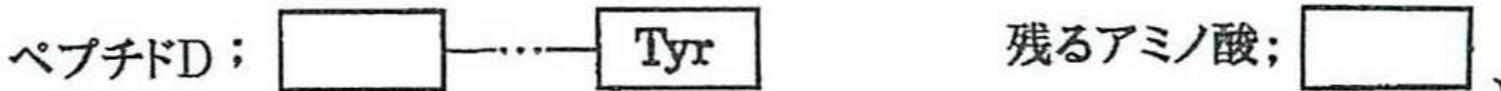
アミノ酸分析

実験6)



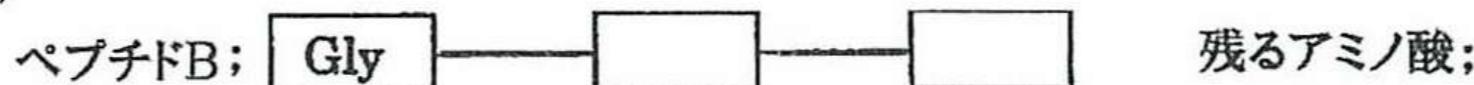
残るアミノ酸; **Asp**、**Gly** ×4つ

実験7)

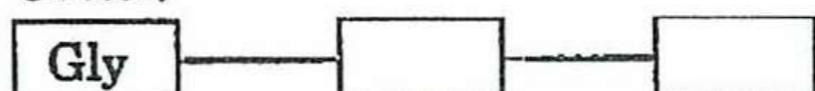


質量分析

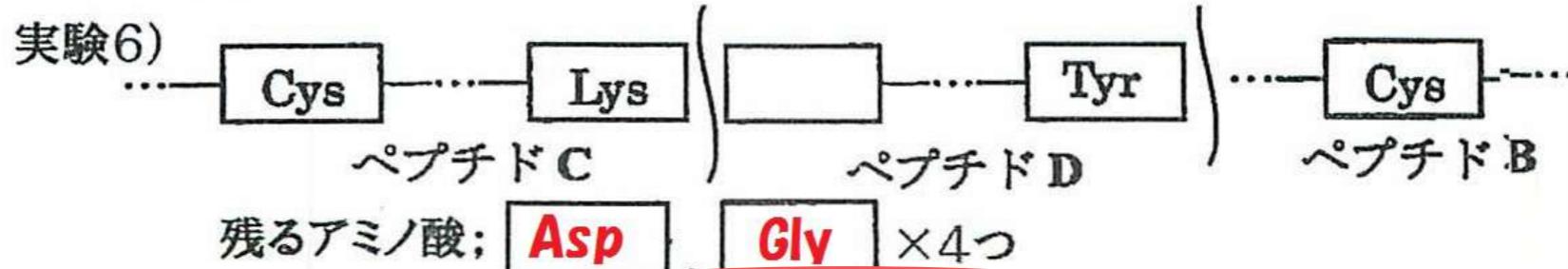
実験8)



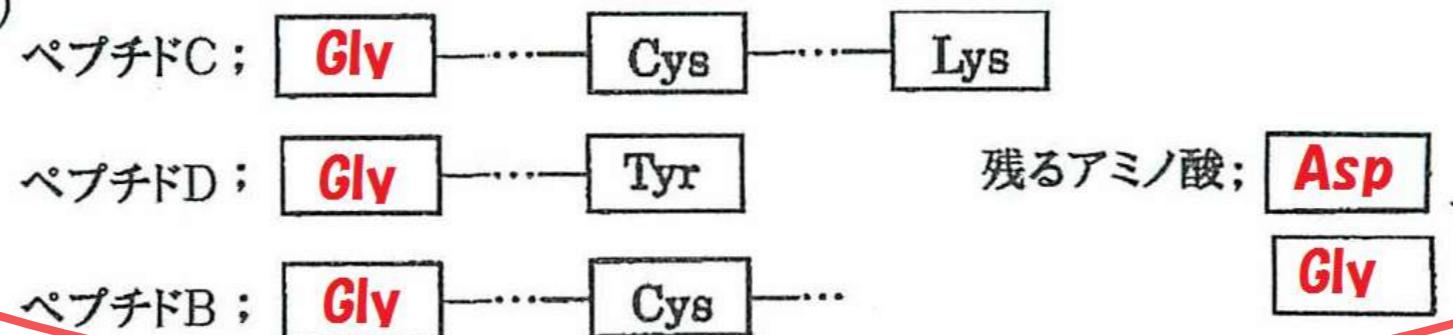
または、



アミノ酸分析

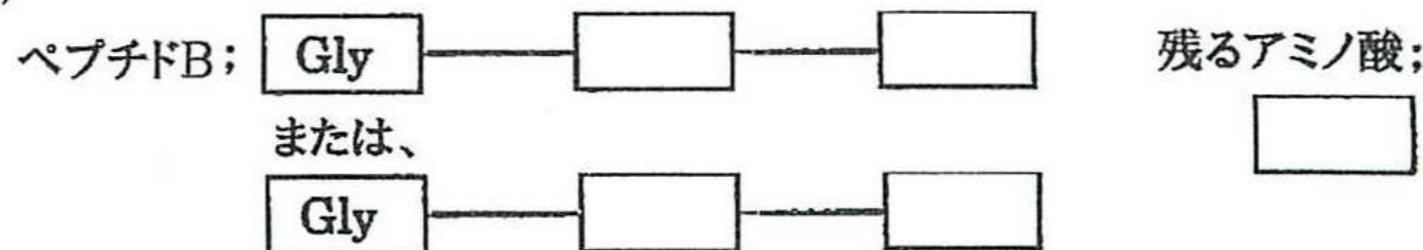


実験7)



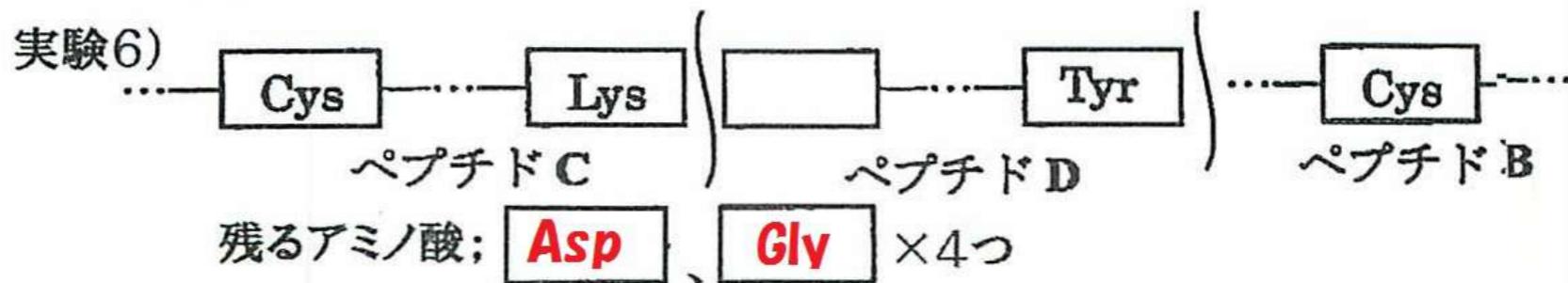
質量分析

実験8)



アミノ酸分析

実験6)



実験7)

ペプチドC; Gly → Cys → Lys

ペプチドD; Gly → Tyr

残るアミノ酸; Asp

ペプチドB; Gly → Cys

Gly

質量分析

実験8)

ペプチドB; Gly → Cys → Asp

または、

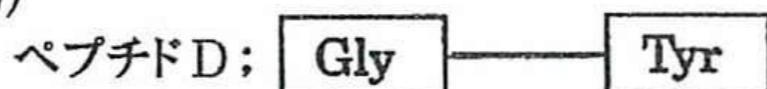
Gly → Asp → Cys

残るアミノ酸;

Gly

定性分析

実験9)



または、

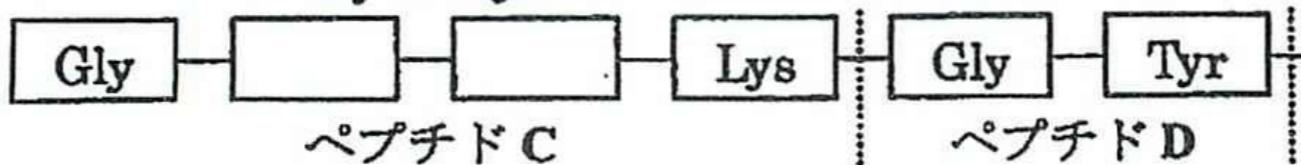


実験10) ここで、実験2, 3で行った仮定(AがN末端側、さらにDはAのC末端側)が検証された。

結論

ペプチドXのアミノ酸配列は次のように決まる。

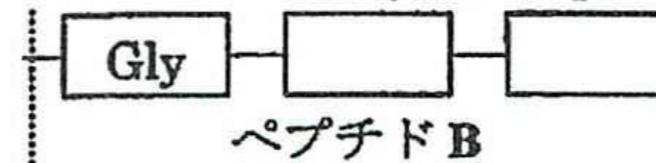
Gly or Cys



Gly - Tyr

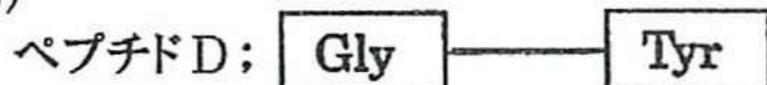
ペプチド D

Cys or Asp



定性分析

実験9)



または、

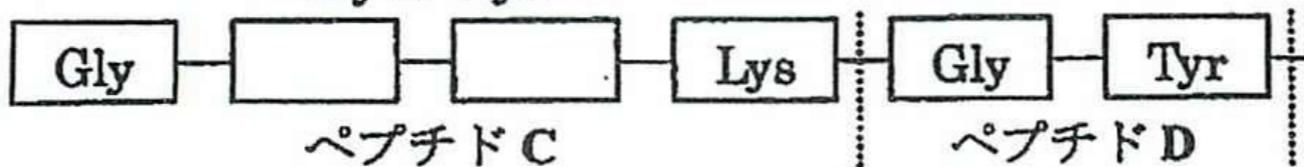


実験10) ここで、実験2, 3で行った仮定(AがN末端側、さらにDはAのC末端側)が検証された。

結論

ペプチドXのアミノ酸配列は次のように決まる。

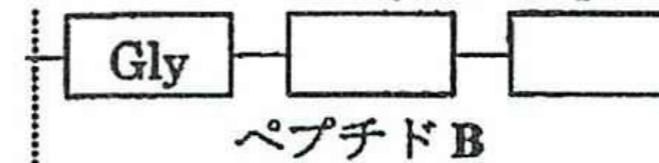
Gly or Cys



Gly —— Tyr

ペプチド D

Cys or Asp



定性分析

実験9)

ペプチドD; Gly → Tyr

ペプチドC; Gly-Gly-Cys-Lys

または、

Gly — Cys — Gly — Lys

実験10) ここで、実験2, 3で行った仮定(AがN末端側、さらにDはAのC末端側)が検証された。

結論

~~ペノチドXのアミノ酸配列は次のように決まる。~~

Cys or Asp



● α -アミノ酸の状態

結晶中のアミノ酸の状態

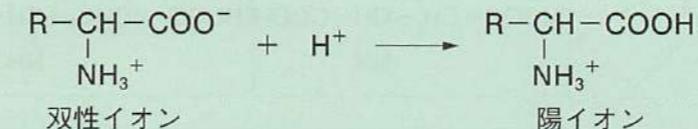
アミノ酸の特徴は、多くは無色の結晶で揮発性がないこと、また、一般的な有機化合物に比べて、分子量の割にその融点（または分解点）が高く、一般に、水やエタノール（強い極性をもつ溶媒）に溶けやすく、ベンゼンやジエチルエーテルなどの有機溶媒（無極性または無極性に近い溶媒）には溶けにくいことなどが挙げられます。これらは、結晶中のアミノ酸（両性電解質）が、双性イオン（両性イオン）の状態になっていります。つまり、^{zwitter ion} 双性イオンと うしが互いにクーロン力で引きあい、分子内で塩（分子内塩）を形成するため、アミノ酸の結晶はイオン結晶的な性質をもっているのです。

水溶液中のアミノ酸の状態（中性アミノ酸の場合）

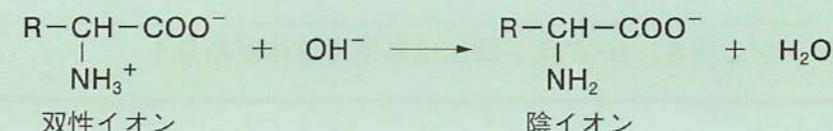
双性イオンが、陽イオンや陰イオンと平衡状態になっています。



この平衡においては、水溶液の液性が強い酸性に近づくにつれて、例えば、



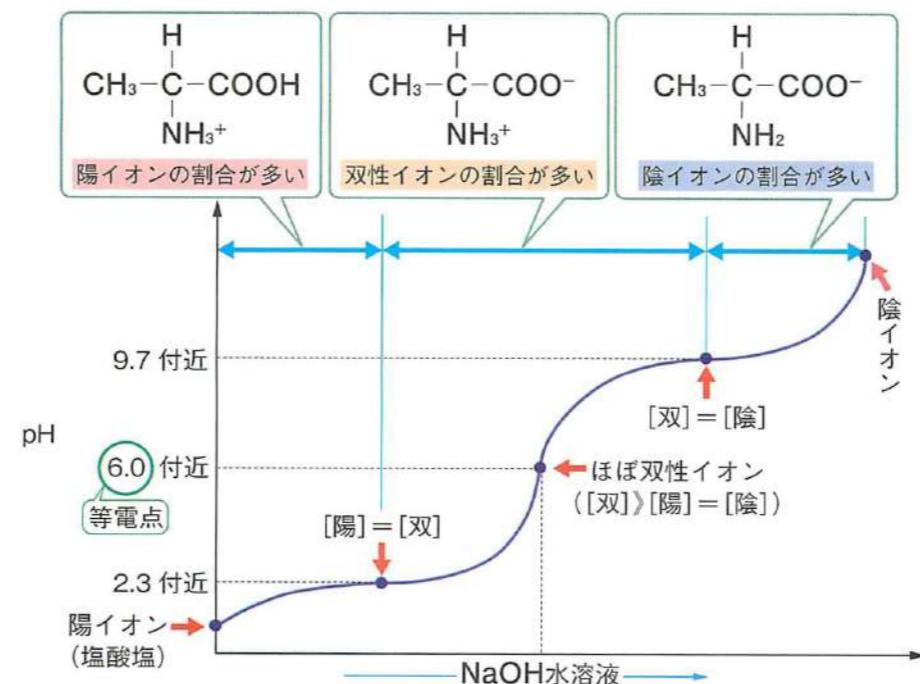
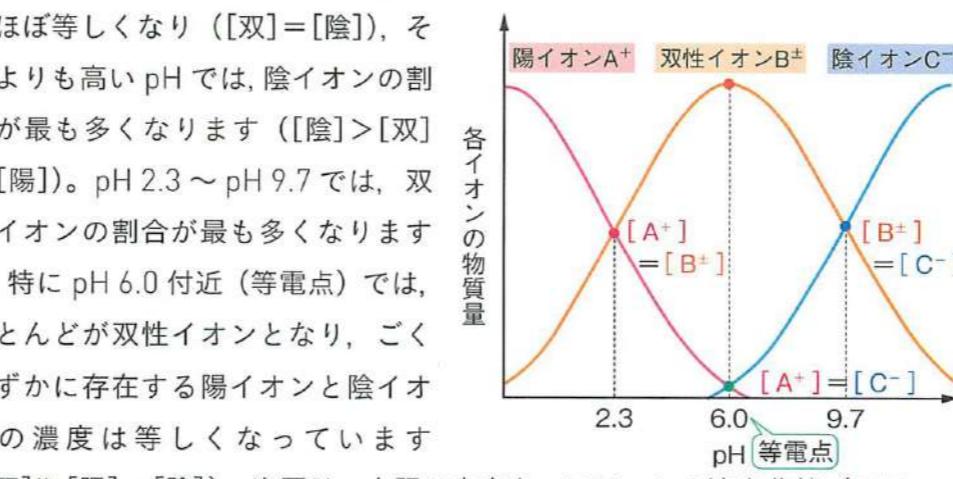
のような変化が起こり、陽イオンの割合が増大（①の平衡が左側に移動）します。また、水溶液の液性が強い塩基性に近づくにつれて、例えば、



が起こり、陰イオンの割合が増大（①の平衡が右側に移動）します。

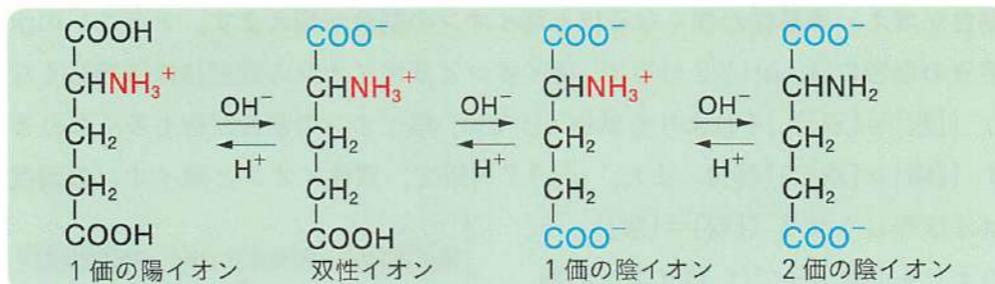
水溶液中での各イオンの割合（中性アミノ酸の場合）

アミノ酸の水溶液においては、前述の通り、酸性が強くなるほど陽イオンの割合が増え、塩基性が強くなるほど陰イオンの割合が増えます。アラニンの水溶液の場合には、pH 2.3付近で、陽イオンと双性イオンの濃度はほぼ等しくなり ($[A^+] = [B^\pm]$)、それよりも低いpHでは、陽イオンの割合が最も多くなります ($[A^+] > [B^\pm] \gg [C^-]$)。また、pH 9.7付近で、双性イオンと陰イオンの濃度はほぼ等しくなり ($[B^\pm] = [C^-]$)、それよりも高いpHでは、陰イオンの割合が最も多くなります ($[C^-] > [B^\pm] \gg [A^+]$)。pH 2.3～pH 9.7では、双性イオンの割合が最も多くなりますが、特にpH 6.0付近（等電点）では、ほとんどが双性イオンとなり、ごくわずかに存在する陽イオンと陰イオンの濃度は等しくなっています ($[B^\pm] \gg [A^+] = [C^-]$)。次図は、上記の内容を、アラニンの滴定曲線（アラニンの塩酸塩の水溶液に水酸化ナトリウム NaOH 水溶液を加えていった場合の pH の変化）の概略図上にまとめたものです。



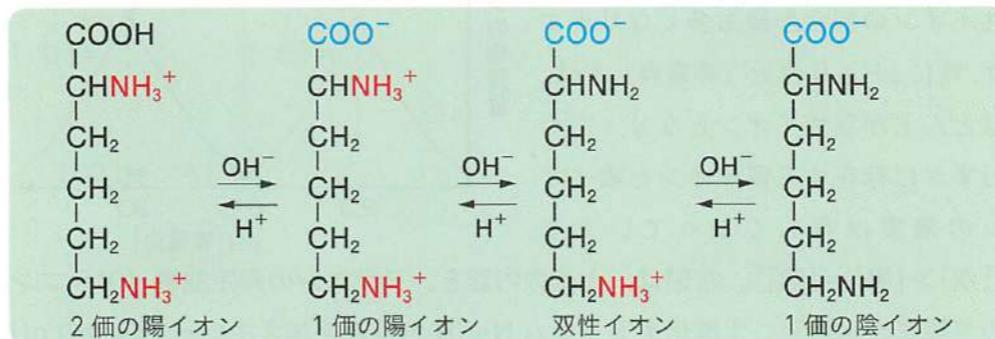
水溶液中でのアミノ酸の状態（酸性アミノ酸の場合）

グルタミン酸の水溶液中では、次のような平衡が成立しています。



水溶液中でのアミノ酸の状態（塩基性アミノ酸の場合）

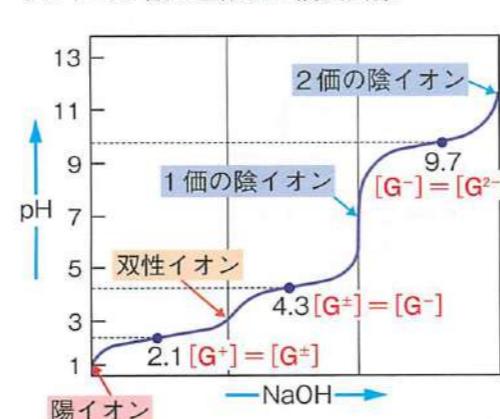
リシンの水溶液中では、次のような平衡が成立しています。



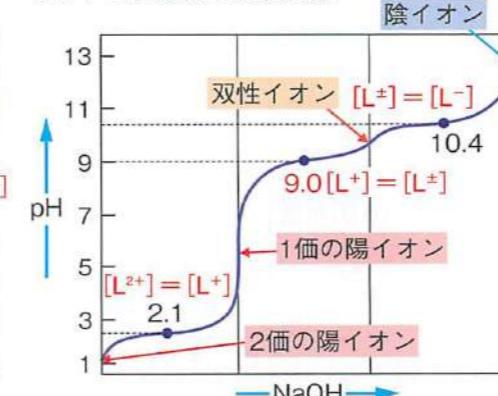
水溶液中での各イオンの割合（酸性アミノ酸と塩基性アミノ酸の場合）

アミノ酸の水溶液においては、酸性が強くなるほど陽イオンの割合が増え、塩基性が強くなるほど陰イオンの割合が増えます。次図は、その様子を、グルタミン酸の塩酸塩、および、リシンの塩酸塩の水溶液に水酸化ナトリウム NaOH 水溶液を加えていった場合の滴定曲線（概略図）上にまとめたものです。

グルタミン酸の塩酸塩の滴定曲線



リシンの塩酸塩の滴定曲線



● 等電点 isoelectric point

等電点

アミノ酸は、水溶液の液性（pH）を適当に調整すると、酸としての電離度と塩基としての電離度が同じになり、正負の電荷が等しくなって互いに打ち消され、アミノ酸分子としてもつ電荷の総和が0になります。言い換えれば、**平衡混合物（陽イオン、双性イオン、陰イオン）の電荷の総和が0となります。ちょうどそうなったときの水溶液のpHの値は、等電点と呼ばれます。**等電点は、各アミノ酸に固有の値です。アミノ酸の溶解度は、等電点で最も減少します。

	酸性アミノ酸	アスパラギン酸：2.8, グルタミン酸：3.2
等電点	中性アミノ酸	システィン：5.1, フェニアラニン：5.5 チロシン：5.7, セリン：5.7, メチオニン：5.7 グリシン：6.0, アラニン：6.0 ロイシン：6.0, イソロイシン：6.0
	塩基性アミノ酸	リシン9.7, アルギニン：10.8

等電点の計算（アラニンの場合）

陽イオン \rightleftharpoons 双性イオン + H⁺
の電離定数 K_1 を、 $K_1 = 1 \times 10^{-2.3}$ (mol/L) とし、

双性イオン \rightleftharpoons 陰イオン + H⁺
の電離定数 K_2 を、 $K_2 = 1 \times 10^{-9.7}$ (mol/L) とすると、

$$K_1 \times K_2 = \frac{[\text{双性イオン}][\text{H}^+]}{[\text{陽イオン}]} \times \frac{[\text{陰イオン}][\text{H}^+]}{[\text{双性イオン}]}$$
$$= \frac{[\text{陰イオン}]}{[\text{陽イオン}]} \times [\text{H}^+]^2 = 1 \times 10^{-12.0} \text{ (mol/L)}^2$$

となります。等電点では、すべての電荷が打ち消されることを考えると、双性イオンに関してはイオン単位で電荷が打ち消されているので、

$$[\text{陽イオン}] = [\text{陰イオン}]$$

の関係が成立します。この関係を上式に代入すると、

$$[\text{H}^+]^2 = 1 \times 10^{-12.0} \text{ (mol/L)}^2 \quad \text{ただし, } [\text{H}^+] > 0$$
$$\therefore [\text{H}^+] = 1 \times 10^{-6.0} \text{ (mol/L)}$$

となります。よって、求めるアラニンの等電点は次の通りです。

$$\text{pH} = -\log_{10}(1 \times 10^{-6.0}) = 6.0$$

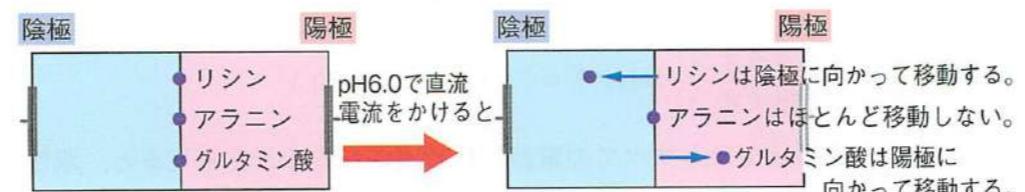
●等電点とアミノ酸の電気泳動

アミノ酸の電気泳動

アミノ酸の水溶液に一对の電極を浸し、直流電圧をかけ、アミノ酸を電場の中におきます。すると、水溶液の液性が等電点より酸性側なら、電離平衡は陽イオン側に偏っていて、アミノ酸は陰極側に移動（電気泳動）します。また、水溶液の液性が等電点より塩基性側なら、電離平衡は陰イオン側に偏っていて、アミノ酸は陽極側に移動します。水溶液の液性が等電点と同じなら、アミノ酸はほぼ双性イオンの状態で、どちら側の極にも移動しません。

電気泳動によるアミノ酸の分離

アミノ酸は、それぞれ、固有の等電点をもっています。よって、等電点の違いを利用すれば、電気泳動によって、複数のアミノ酸の混合物からそれぞれのアミノ酸を離れ離れにしたり（分離したり）、アミノ酸の種類を特定することもできます。では、具体的に考えてみましょう。pH6.0の緩衝液に浸したろ紙の中央に、グルタミン酸（等電点：3.2）、アラニン（6.0）、リシン（9.7）の混合水溶液を滴下し、直流電圧をかけます。このとき、アラニンは等電点におけるから、どちら側にも移動しません。グルタミン酸は、等電点よりも塩基性側（pH 6.0 は pH 3.2 よりも塩基性側）においているので、負に帯電した状態であることが多く、陽極側に移動します。また、リシンは、等電点よりも酸性側（pH 6.0 は pH 9.7 よりも酸性側）においているので、正に帯電した状態であることが多く、陰極側に移動します。



というわけで、移動しなかったり、異なった向きに移動したりで、これらのアミノ酸は離れ離れになる（分離される）ことになります。また、移動の方向から、その種類を特定することもできます。ちなみに、この実験では、アミノ酸の移動の様子は、ある程度電圧をかけたのち、ニンヒドリン溶液を用いてアミノ酸を呈色させることによって知ることができます。

このように、等電点は、アミノ酸の特性を示す、重要な値です。

