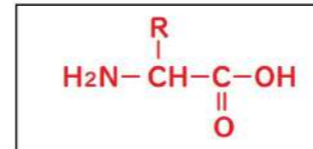


1. タンパク質について、以下の問1～問5について答えよ。

α -アミノ酸は、一分子中に塩基性を示す(ア **アミノ**)基と酸性を示す(イ **カルボキシ**)基をもつ。タンパク質は α -アミノ酸分子が(ウ **ペプチド**)結合によって縮合重合してできている高分子化合物である。タンパク質を構成している α -アミノ酸は約(エ **20**)種類あり、それらは側鎖の化学的性質により中性、酸性および塩基性アミノ酸に分類される。タンパク質に熱、酸、塩基、アルコール、重金属イオンなどを作用させると凝固する。この現象はタンパク質の(オ **変性**)といわれ、タンパク質分子の(カ **立体構造**)が変化するために起こると考えられている。タンパク質溶液に濃硝酸を加えて加熱すると黄色になり、さらにアンモニア水を加えて塩基性にすると、橙黄色になる。この反応は、タンパク質を構成している α -アミノ酸側鎖の(キ **ベンゼン**)環が(ク **ニトロ**)化されるために起こる。また、タンパク質溶液に水酸化ナトリウム水溶液を加えて加熱し、酸を加えて中和したのちに酢酸鉛(II)水溶液を加えると、(ケ **硫化鉛(II)**)の黒色沈殿が生ずる。この沈殿生成は、タンパク質の構成アミノ酸に(コ **硫黄原子**)を含むものがあるためである。

問2 α -アミノ酸の一般化した構造式を記せ。



問3 下記のアミノ酸 a～e を、中性、酸性および塩基性アミノ酸に分類せよ。

a アラニン b システイン c メチオニン d リシン e グルタミン酸

中性アミノ酸	a, b, c
酸性アミノ酸	e
塩基性アミノ酸	d

問4 文中の下線で示した記述の反応は何反応と呼ばれるか。また、その反応を示すアミノ酸を1つあげ、その名称を記せ。

キサントプロテイン反応 **フェニルアラニン(チロシン)**

問5 鏡像異性体(光学異性体)をもたない α -アミノ酸を1つあげ、その名称を記せ。

グリシン

2. タンパク質に関する次の文章を読み、以下の問1～問3に答えよ。

生体細胞を構成する主要成分であるタンパク質は、その構成単位であるアミノ酸分子が数多く(ア **ペプチド**) 結合によって縮合した天然高分子化合物である。アミノ酸は分子中にアミノ基と(イ**カルボキシ**)基をもち、アミノ基と(イ**カルボキシ**)基が同一の炭素原子に結合しているアミノ酸をα-アミノ酸という。タンパク質は、希塩酸などを加えて煮沸すると加水分解されるが、そのときα-アミノ酸だけを生じるタンパク質を(ウ**単純**)タンパク質といい、α-アミノ酸以外の物質も同時に生成するタンパク質を(エ **複合**)タンパク質という。タンパク質は、熱、酸、重金属イオン、有機溶媒などによって凝固したり、沈殿するなどの変化を受ける。また、生理的機能をもつタンパク質では、その特有の性質を失う。これらの現象は、タンパク質分子の立体的な構造が変化するために起こるもので、タンパク質の(オ **変性**)と呼ばれる。

タンパク質水溶液に濃硝酸を加えて加熱すると、溶液は黄色になり、これを冷却してからアンモニア水を加えてアルカリ性になると、橙色になる。これは(カ **キサントプロテイン**)反応とよばれる。また、アミノ酸3分子以上からなるポリペプチドの水溶液に水酸化ナトリウム水溶液と硫酸銅(II)水溶液を加えると、特有な赤紫色の銅(II)錯体が生成する。これは(キ **ビウレット**)反応と呼ばれる。

タンパク質水溶液に側面から光を当てると、光の進路が明るく見える。この現象は、(ク **チンダル**)現象といい、このような現象を起こす粒子を一般にコロイド粒子とよぶ。コロイド粒子は、水酸化鉄(III)のコロイド水溶液のような少量の電解質を加えることによって、凝析しやすい(ケ **疎水**)コロイドと、タンパク質の水溶液のような凝析しにくい(コ **親水**)コロイドに分類される。コロイド粒子のような大きな溶質は通さないが、塩などの小さな一部の溶質や溶媒は通過させることのできる膜を(サ**半透膜**)膜といい、この膜を介してタンパク質水溶液と水を隔てると、水分子は平衡に達するまで溶液の中に浸透する。このとき水分子の浸透を阻止するために、溶液の液面に加えなければならない圧力を浸透圧という。また、このような膜の袋にタンパク質水溶液を入れて純水中に浸しておくと、塩や低分子の不純物を除くことができる。このような操作を(シ **透析**)という。

問2 あるタンパク質 5.0g を水に溶解してタンパク質水溶液 1000mL を調製した。この水溶液の浸透圧を 27.0°C で測定すると、その値は $5.0 \times 10^2 \text{ Pa}$ であった。このタンパク質の分子量はいくらか。有効数字 2 桁で答えよ。 $8.3 \times 10^3 \text{ Pa} \cdot \text{L} / (\text{K} \cdot \text{mol})$ とする。

$$\pi = CRT \text{ より、} 5.0 \times 10^2 = \frac{5.0}{M} \times 8.3 \times 10^3 \times (273 + 27) \\ M = 2.49 \times 10^4$$

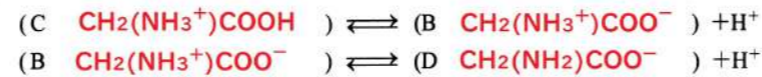
問3 このタンパク質は、α-アミノ酸だけで構成されており、その平均分子量を 120 とすると、このタンパク質分子はおよそ何個のアミノ酸分子が縮合してできていることになるか。

$$120n - 18(n - 1) \doteq 102n = 2.49 \times 10^4 \quad \therefore n = 244$$

3. 次の文章を読んで、以下の問1～問3に答えよ。ただし、[A]は、物質Aのモル濃度を表すものとする。

生物体内で重要な高分子化合物(アタンパク質)は、元素としてC, H, O, Nなど以外に(AS)を含むことが多い。また(アタンパク質)に希塩酸を加えて熱し加水分解すると約20種類のα-アミノ酸を生じる。

α-アミノ酸のなかで最も構造の簡単なものはグリシンであり、簡易構造式は(B以下)である。グリシンは酸性条件下では、(イカルボキシ)基の電離がなくなり(ウ陽)イオンとして存在する。また塩基性条件下では(エアミノ)基の電離がなくなり(オ陰)イオンとして存在する。これらの化合物の間には、次の平衡が成り立つ。



(C陽イオン)の電離定数を K_1 、(B双性イオン)の電離定数を K_2 とすると、 K_1, K_2 はそれぞれの物質のモル濃度を用いて、

$$K_1 = \frac{[\text{B}][\text{H}^+]}{[\text{C}]} = \frac{[\text{双}][\text{H}^+]}{[\text{陽}]} \quad K_2 = \frac{[\text{D}][\text{H}^+]}{[\text{B}]} = \frac{[\text{陰}][\text{H}^+]}{[\text{双}]}$$

と表されるので、 K_1 は(イカルボキシ)基が半分の濃度だけ電離したときの(カ水素)イオンの濃度に、

『カルボキシ基が半分の濃度だけ電離したとき』とは、次式より明らかに

$$\text{(C } \text{CH}_2(\text{NH}_3^+)\text{COOH} \text{)} \rightleftharpoons \text{(B } \text{CH}_2(\text{NH}_3^+)\text{COO}^- \text{)} + \text{H}^+$$

 ([C] = [B]) であるとき・・・という意味である。
 よって、 $K_1 = \frac{[\text{B}][\text{H}^+]}{[\text{C}]} \Rightarrow (K_1 = [\text{H}^+])$

K_2 は(エアミノ)基が半分の濃度だけ電離したときの(カ水素)イオンの濃度に等しいことがわかる。

『アミノ基が半分の濃度だけ電離したとき』とは、次式より明らかに

$$\text{(B } \text{CH}_2(\text{NH}_3^+)\text{COO}^- \text{)} \rightleftharpoons \text{(D } \text{CH}_2(\text{NH}_2)\text{COO}^- \text{)} + \text{H}^+$$

 ([B] = [D]) であるとき・・・という意味である。
 よって、 $K_2 = \frac{[\text{D}][\text{H}^+]}{[\text{B}]} \Rightarrow (K_2 = [\text{H}^+])$

また、ある pH の条件では、[(c)陽イオン]と[(d)陰イオン]が同じ値を示す場合があり、この状態におけるpHの値を等電点という。

問4 等電点でのpHを、 K_1 と K_2 を用いて表せ。

$$K_1 = \frac{[\text{双}][\text{H}^+]}{[\text{陽}]}, \quad K_2 = \frac{[\text{陰}][\text{H}^+]}{[\text{双}]}$$

の2式の辺々を掛け合わせると、

$$K_1 \times K_2 = \frac{[\text{双}][\text{H}^+]}{[\text{陽}]} \times \frac{[\text{陰}][\text{H}^+]}{[\text{双}]} = \frac{[\text{陰}]}{[\text{陽}]} \times [\text{H}^+]^2$$

ここで [陽] = [陰] ならば、 $K_1 \times K_2 = [\text{H}^+]^2 \quad \therefore [\text{H}^+] = \sqrt{K_1 K_2}$

よって、求めるpH = $-\log_{10} \sqrt{K_1 K_2} = -\frac{1}{2} (\log_{10} K_1 + \log_{10} K_2)$

4. 次の文章を読み、以下の問いに答えよ。

タンパク質は多数のアミノ酸がペプチド結合によって連なったものであり、各タンパク質はそれぞれ特定の生物機能を果たしている。たとえば、① 酵素は生体内の反応の触媒作用を担うタンパク質であり、無機触媒にはない特徴がある。

生体内での機能を担う酵素 C について以下の実験を行った。酵素 C に濃硫酸と触媒を加えて分解すると、C 中の窒素は、すべて硫酸アンモニウムに変換された。この溶液に濃い水酸化ナトリウム水溶液を十分に加えて加熱し、アンモニアを発生させた。② この発生したアンモニアをすべて 0.0250mol/L の希硫酸 20.0mL に捕集したのち 0.0200mol/L の水酸化ナトリウム水溶液で滴定したところ、中和点までに 30.0mL が必要であった。

問1 下線部①の酵素による触媒反応の特徴を3つ、それぞれ5文字以内で記せ。

基質特異性

最適温度

最適pH

問2 下線部②の希硫酸 20.0mL に捕集されたアンモニアは何 mg かを記せ。

$x \text{ [mol] NH}_3$ $0.0200 \text{ mol/L NaOH } 30.0 \text{ mL}$

$0.025 \text{ mol/L H}_2\text{SO}_4 \text{ } 20.0 \text{ mL}$

$$2 \text{価} \times 0.025 \times \frac{20.0}{1000} = 1 \text{価} \times x + 1 \text{価} \times 0.0200 \times \frac{30.0}{1000}$$
$$\therefore x = 4.00 \times 10^{-4} \text{ (mol)} \xrightarrow{\times 17 \times 10^3} 6.8 \text{ mg}$$

5. ある人工甘味料 X は、スクロースの約 200 倍もの甘みがあり、清涼飲料水や氷菓などに広く使用されている。

この人工甘味料 X に関する(i)~(iii)の文章を読み、問 1~問 7 に答えよ。

(i) 人工甘味料 X に関して分かっていることは、次の(1)~(4)である。

- (1) 分子量は 294 である。
- (2) 炭素, 水素, 窒素, 酸素のみで構成されている。
- (3) 酸触媒の存在下で, 加水分解を行うと, α -アミノ酸 A, α -アミノ酸 B, メタノールが物質質量比で 1:1:1 の割合で得られる。 α -アミノ酸 A, α -アミノ酸 B は, いずれも天然のタンパク質を構成するアミノ酸である。
- (4) 酸素を用いてペプチド結合のみを加水分解すると, α -アミノ酸 A のメチルエステルと α -アミノ酸 B が物質質量比で 1:1:1 の割合で得られる。

(ii) 人工甘味料 X の加水分解によって得られる α -アミノ酸 A に関して分かっていることは、次の(5)~(8)である。

(5) 構成元素の質量組成は、炭素 65.4%, 水素 6.7%, 窒素 8.5%, 酸素 19.4% である。

$$\begin{aligned} \text{C:H:O:N} &= \frac{65.4}{12} : \frac{6.7}{1} : \frac{19.4}{16} : \frac{8.5}{14} \\ &= 5.45 : 6.7 : 1.2125 : 0.607 \\ &\div 9 : 11 : 2 : 1 \implies \text{組成式; } \text{C}_9\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N} \end{aligned}$$

α -アミノ酸

示性式; $\text{C}_7\text{H}_7\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$

CとHの数の近接から側鎖はベンゼン環をもつ

$\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$
(フェニルアラニン)

(6) 濃硝酸を加えて加熱すると黄色になり、さらにアンモニア水を加え塩基性になると橙黄色になる。

(7) 分子内にメチル基は存在しない。

(8) 等電点は 5.5 である。

上記(5)に合致

(4) 酸素を用いてペプチド結合のみを加水分解すると, α -アミノ酸 A のメチルエステルと α -アミノ酸 B が物質質量比で 1:1:1 の割合で得られる。

α -アミノ酸 A (フェニルアラニン) のカルボキシ基はエステルを形成する。
すなわち、 α -アミノ酸 A はアミノ基部分で α -アミノ酸 B と結合している。

(iii) 人工甘味料 X の加水分解によって得られる α -アミノ酸 B に関して分かっていることは、次の(9)~(11)である。

(9) 不斉炭素原子と直接結合しているカルボキシ基(カルボキシル基)は、ペプチド結合に関与している。

上記(4)に合致

(11) 等電点は2.8である。

酸性アミノ酸であり、可能性は次の2つ。

アスパラギン酸; $\text{CH}(\text{NH}_2)(\text{COOH})-\text{CH}_2-\text{COOH} \Rightarrow M=133$

グルタミン酸; $\text{CH}(\text{NH}_2)(\text{COOH})-(\text{CH}_2)_2-\text{COOH} \Rightarrow M=147$

(10) α -アミノ酸Bとエタノールを触媒の存在下で反応させると、分子量189のエステルが得られる。

アスパラギン酸と一致する。 $133+2\times 46-2\times 18=189$

問1 α -アミノ酸Aの分子式を記せ。 $\text{C}_9\text{H}_{11}\text{O}_2\text{N}$

問2 α -アミノ酸Aの分子量を整数で記せ。 165

問3 α -アミノ酸Aの構成式を例にならって書け。

形式省略 $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{CH}(\text{NH}_2)\text{COOH}$

問4 α -アミノ酸Bの分子量を整数で記せ。 133

問5 α -アミノ酸Bの分子内に存在するカルボキシ基の個数を数字で記せ。 2

問6 α -アミノ酸Bの構造式を例にならって書け。

形式省略 $\text{CH}(\text{NH}_2)(\text{COOH})-\text{CH}_2-\text{COOH}$

問7 (あ)~(え)に当てはまる部分構造を記入して、人工甘味料Xの構造式を完成せよ。

人工甘味料Xの構造式

