

アミノ酸とペプチドに関する以下の文(A)～(C)を読んで、問1～問5に答えよ。

(A)  $\alpha$ -アミノ酸は図1の構造式で示され、一般にL型およびD型の一对の光学異性体が存在する。①ア

ミノ酸は水溶液中では数種のイオン構造をとり、それらの存在比は溶液のpHに依存する。

2個のアミノ酸分子の間で、一方の分子のカルボキシル基と他方の分子のアミノ基の部分により生じたアミド結合がペプチド結合である。複数のアミノ酸分子が、順次、ペプチド結合により結合した化合物をペプチド、多数重合したものを特にポリペプチドとよぶ。 $\alpha$ 炭素原子に結合したアミノ基をもつ末端がN末端、カルボキシル基をもつ末端がC末端である。

R(側鎖)の種類

$\begin{array}{c} \text{R} \\   \\ \text{H}_2\text{N}-\text{C}-\text{COOH} \\   \\ \text{H} \\ \alpha\text{-アミノ酸} \end{array}$	(a) $-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OH}$	(b) $-(\text{CH}_2)_2-\text{S}-\text{CH}_3$
	(c) $-\text{CH}_3$	(d) $-\text{CH}_2-\text{OH}$
	(e) $-(\text{CH}_2)_4-\text{NH}_2$	(f) $-\text{CH}_2-\text{SH}$
	(g) $-(\text{CH}_2)_2-\text{COOH}$	(h) $-\text{H}$

図1

(B) 生体に広く分布するグルタチオンは、(i)鎖状トリペプチドで、図1に示したアミノ酸のうちの3つ(X, YおよびZ)から構成され、(ii)通常のペプチド結合のほかに、図1のR(側鎖)に含まれる官能基が関与するアミド結合により、アミノ酸どうしが結合している。(iii)アミノ酸Xは分子間でジスルフィド結合を形成して2量体となることができる。(iv)アミノ酸Yは不斉炭素原子をもたない。(v)1 molのアミノ酸Z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る。(vi)グルタチオンを部分加水分解すると、アミノ酸XおよびYからなるジペプチドが得られ、そのN末端はアミノ酸Xであった。(i)～(vi)の知見よりグルタチオンの構造式がわかる。

2分子のグルタチオンは、アされるとジスルフィド結合が形成されて2量体となり、この2量体はイされると単量体に戻る。このような単量体と2量体の間の相互変換は、グルタチオンが生体内で機能するために必要な化学変化である。

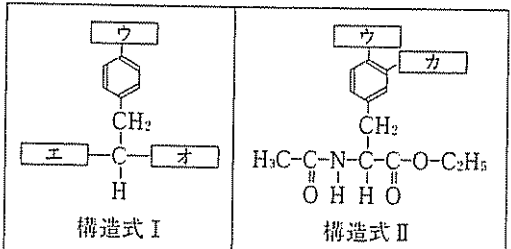
(C) 複数のポリペプチドの間で架橋構造が形成されているタンパク質Pの、細胞内での合成過程を考える。まず110個の $\alpha$ -アミノ酸が、ペプチド結合により重合して、1本のポリペプチドが合成される。次に、ある酵素により、A24(最初に合成されたこのポリペプチドのN末端から数えて24番目のアミノ酸をA24と表す。以下同様。)とA25の間のペプチド結合が加水分解され、大小2本のポリペプチドに切断される。このうち小さい方のポリペプチドは分解除去される。一方、大きい方のポリペプチド内では3つのジスルフィド結合がA31とA96, A43とA109, A95とA100の間で形成される。最後に、A53とA54の間、A89とA90の間のペプチド結合が、それぞれ別の加水分解酵素により切断される。

このようにペプチド結合の切断とそれにより生じたペプチド鎖の除去、およびジスルフィド結合の形成が順序正しく起こる過程を経て、③複数のポリペプチドが架橋構造により連結された、特定の立体構造をもつタンパク質Pが完成する。

問1 文中のア、イに適切な語句を記入せよ。

問2 下線部①に関連してチロシンに関する次の文章

(a), (b)を読み、右の構造式I、構造式II中のウ～カに入るべき原子団を、電離状態がわかるように記入せよ。チロシンのR(側鎖)は図1(a)に示し



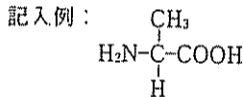
ている。

(a) チロシンの弱アルカリ性水溶液に二酸化炭素を充分吹き込んで、溶液の pH を 6 (弱酸性) とした。この溶液中におけるチロシンの主要な電離状態は構造式 I で示される。

(b) チロシンのアミノ基をアセチル化し、さらにカルボキシル基をエステル化した化合物と、*p*-アミノベンゼンスルホン酸をジアゾ化して得られるジアゾニウム塩を、水酸化ナトリウム水溶液中 0℃ で反応させると橙色 (だいだい色) の化合物が得られた。弱酸性条件下 (pH6) でのこの化合物の主要な電離状態は構造式 II で示される。

問 3 下線部②に関連する(1), (2)の問いに答えよ。

(1) このジスルフィド結合によって形成されたアミノ酸 X の 2 量体の構造式を、記入例にならって記せ。ただし、立体異性体は示さなくてよい。



(2) アミノ酸 X が、L 型および D 型の混合物の場合、この 2 量体には何種類  
の立体異性体が存在するか。その数を記せ。

問 4 グルタチオンの構造式を、問 3 の記入例にならって記せ。

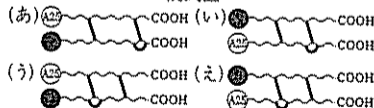
ただし立体異性体は示さなくてよい。

問 5 下線部③に関連する(1), (2)の問いに答えよ。

(1) タンパク質 P の架橋構造として、最も適切な模式図を  
右の(あ)~(え)から選び、その記号を記せ。

(2) (1)で選択した模式図において●で示した箇所に入る N  
末端のアミノ酸を記入例にならって記せ。(記入例：A25)

模式図



ポリペプチド鎖は波線、ジスルフィド結合は太線で表しているが、それらの長さは、実際の分子の長さを反映するものではない。また N 末端アミノ酸は○または●で示し、C 末端は COOH で示している。