

本科 2 期 9 月度

解答

Z会東大進学教室

東大化学



14章 天然高分子（1）糖類

問題

■演習

【1】

解答

問1 ア；水 イ；セロビオース ウ；フルクトース（または果糖） エ；鎖状

オ；1 カ；アルデヒド キ；ヒドロキシカルボニル（ヒドロキシケトン）
ク；スクラーゼ（またはインペルターゼ） ケ；転化糖

問2 α -グルコース；b, d β -グルコース；b, c

問3 マルトース；d, f イ；c, f

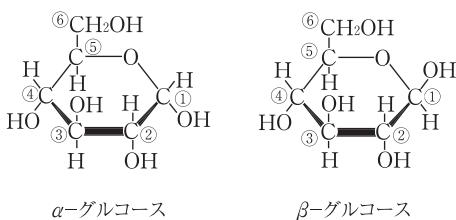
問4 分子量； 6.66×10^2 エタノールの質量；55.3g

解説

問1 ア 単糖2分子が1分子の水を失い縮合した結合-O-をグリコシド結合という。

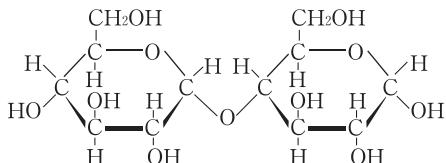
ク, ケ 酵素スクラーゼ（または、インペルターゼ）はスクロースを加水分解し、グルコースとフルクトースにする。この変化を転化といい、生じたグルコースとフルクトースの等量混合物を転化糖という。

問2 α -グルコースと β -グルコースでは、1位のC原子に結合している-OHの位置が異なる。右図のように、環を構成しているO原子が右上になるようにして構造式を書いたときに、1位の炭素原子に結合している-OHが環の下側にあるのが α 形、環の上側にあるのが β 形である。

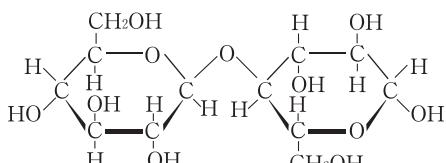


よって、 α -グルコースの-OHはb, dに、 β -グルコースの-OHはb, cにある。

問3 マルトース（麦芽糖）の構造は次のようにある。よって、d, fが該当する。



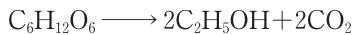
〔イ〕：セロビオースの構造は次のようにある。よって、c, fが該当する。



問4 4分子のグルコース $C_6H_{12}O_6$ (分子量 180.0) が縮合すると、3分子の水 H_2O (分子量 18.0) がとれるので、求めるオリゴ糖の分子量は

$$180.0 \times 4 - 18.0 \times 3 = 666.0$$

このオリゴ糖1分子の加水分解により4分子のグルコースが得られる。单糖は酵素チマーゼの作用によってアルコール発酵し、エタノールを生じる。



生成したエタノール C_2H_5OH (分子量 46.0) を x [g] とする。このオリゴ糖 $C_{24}H_{42}O_{21}$ (分子量 666.0) 1 mol からエタノール 8 mol が生じるので、オリゴ糖とエタノールの物質量比について、次式が成り立つ。

$$\frac{100}{666.0} : \frac{x}{46.0} = 1 : 8$$

$$\therefore x = 55.25 \text{ [g]}$$

【2】

解答

問1 (あ) 縮合重合 (い) コロイド溶液 (う) 直鎖状 (え) 枝分かれ状

(お) マルトース (か) 水素結合 (き) 火薬

問2 5.0×10^4 単位

問3 5.00×10^{-3} mol

問4 還元性を示す部分が結合に使われており開環しないため。

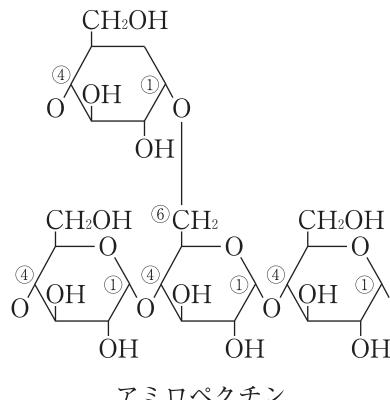
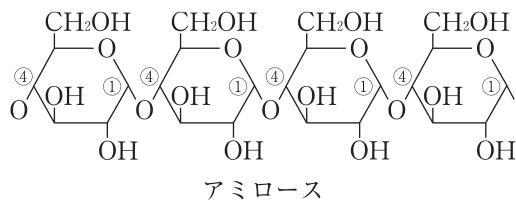
問5 74.1%

問6 $[C_6H_{12}O_2(OH)_3]_n + 3n(CH_3CO)_2O \longrightarrow [C_6H_{12}O_2(OCOCH_3)_3]_n + 3nCH_3COOH$

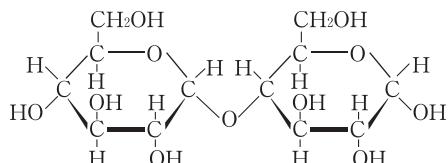
問7 24.3g

解説

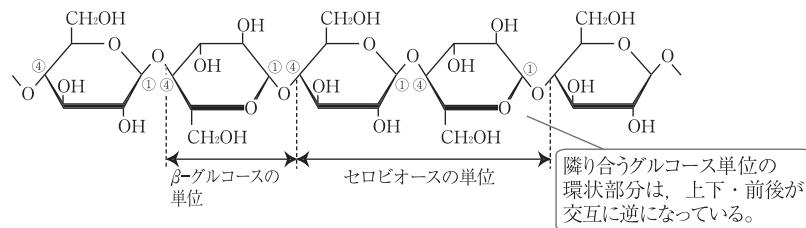
問1 α -グルコースの1, 4位の炭素に存在するヒドロキシ基間で脱水し、縮合重合した結果、直鎖状になった高分子をアミロースとよび、1, 4位だけでなく1, 6位の炭素に存在するヒドロキシ基が縮合重合し、枝分かれをもった高分子をアミロペクチンとよぶ。この2つの分子の混合物がデンプンである。アミロースは热水に溶けるがアミロペクチンは热水に難溶である。デンプンはアミロペクチンの割合が多いため全体として冷水には溶けにくい。



アミラーゼは1, 4位のグリコシド結合を加水分解し、 α -グルコースが2つ連なったマルトース（下図）を生成する。

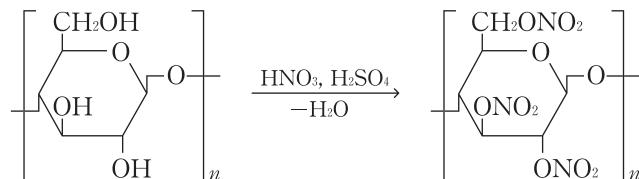


セルロースは、 β -グルコースの1, 4位のヒドロキシ基が縮合重合してできる高分子である。



*環のC原子とこれに結合するH原子は省略している。

縮合重合した β -グルコース単位には、結合に使われないヒドロキシ基が3つ存在し、これが硝酸によりエステル化される。



問2 アミロペクチンは、 α -グルコースが1, 4グリコシド結合、1, 6グリコシド結合で多数結合したものであり、その分子式は $(C_6H_{10}O_5)_n$ （式量 162.0n）で表される。したがって、分子量 8.1×10^6 のアミロペクチンのグルコース単位の数 n は

$$162.0n = 8.1 \times 10^6$$

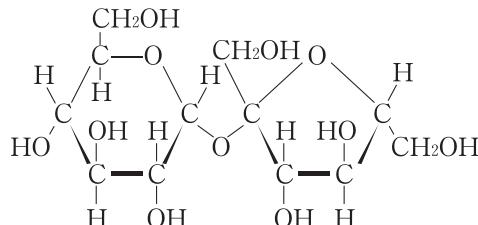
$$\therefore n = 5.00 \times 10^4$$

問3 還元性をもつ糖の水溶液にフェーリング液 (Cu^{2+} の錯イオンが含まれている) を加えて加熱すると Cu^{2+} が還元されて Cu^+ となり、 Cu_2O の赤色沈殿が生成する。本問においてマルトースが x [mol] 加水分解されたとすると、 $2x$ [mol] のグルコースが生成し、 $\left(\frac{5.13}{342} - x\right)$ [mol] のマルトースが残る。したがって、反応する糖は合計 $2x + \left(\frac{5.13}{342} - x\right)$ [mol] となる。還元糖 1 mol が反応すると Cu_2O （式量 143.0）が 1 mol 生じるので、得られた Cu_2O の質量について次式が成り立つ。

$$\left(2x + \frac{5.13}{342} - x\right) \times 143.0 = 2.86$$

$$\therefore x = 5.00 \times 10^{-3} [\text{mol}]$$

問4 スクロースは構成するグルコースの1位のヒドロキシ基が縮合に使われているため鎖状構造をとらず還元性を示さない。また、構成するフルクトース側も鎖状構造をとれないため還元性を示せない。



問5 セルロースの分子量は、重合度を n とおくことで $162.0n$ における。すなわち、セルロースの物質量は $\frac{3.24}{162.0n} = \frac{2.00 \times 10^{-2}}{n}$ [mol] である。セルロース 1 分子あたりヒドロキシ基は $3n$ [個] 存在する（グルコース 1 単位あたり 3 つのヒドロキシ基が存在している。これが n [個] 重合したものがセルロースであるため）。よって、ヒドロキシ基の数は

$$\frac{2.00 \times 10^{-2}}{n} \times 3n = 6.00 \times 10^{-2} [\text{mol}]$$

である。これらのヒドロキシ基が部分的にエステル化され、 $-OH$ (式量 17.0) が $-ONO_2$ (式量 62.0) となっている。原子量で考えると 1 mol のヒドロキシ基がニトロエステル化されるとき質量は $62.0 - 17.0 = 45.0$ [g] 増加する。質量の増加は、 $5.24 - 3.24 = 2.00$ [g] であるから $\frac{2.00}{45.0}$ [mol] のヒドロキシ基が変換されたことがわかる。したがって、ニトロエ斯特化されたヒドロキシ基の割合は

$$\frac{\frac{2.00}{45.0}}{6.00 \times 10^{-2}} \times 100 = 74.07 [\%]$$

問6、問7 グルコース 1 単位あたり、3 つのヒドロキシ基が存在し、それが、無水酢酸と反応する。

$[C_6H_7O_2(OH)_3]_n + 3n(CH_3CO)_2O \longrightarrow [C_6H_7O_2(OCOCH_3)_3]_n + 3nCH_3COOH$

トリアセチルセルロースは $[C_6H_7O_2(OCOCH_3)_3]_n$ なので、分子量は $288.0n$ となる。アセチルセルロースは $\frac{43.2}{288.0n}$ [mol] 存在し、このアセチルセルロースを生じさせるのに必要なセルロースの物質量は $\frac{43.2}{288.0n}$ [mol] である。セルロースの分子量は $162.0n$ であるため、

求める質量は

$$\frac{43.2}{288.0n} \times 162.0n = 24.3 [\text{g}]$$

である。

【3】

解答

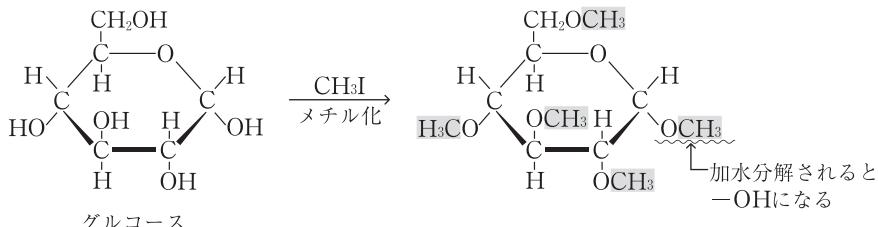
問1 26個

問2 4.23×10^3

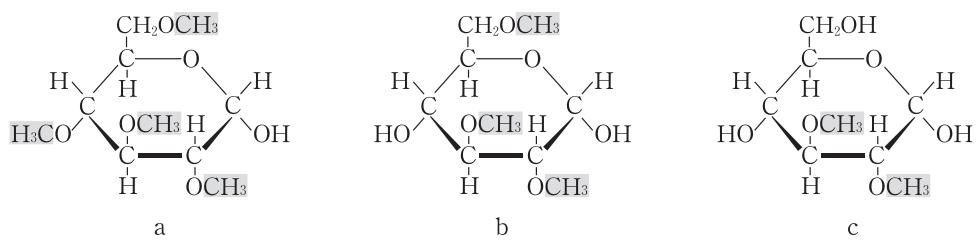
問3 20個

解説

グルコースをヨウ化メチル CH_3I と反応させると、すべてのヒドロキシ基 -OH がメチル化される。この場合、1, 2, 3, 4, 6位のヒドロキシ基がメトキシ基 (-O-CH₃) となる。



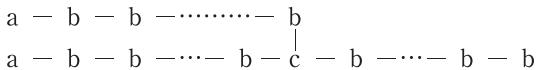
多糖類についても同様にメチル化すると結合に関与していないヒドロキシ基はすべてメチル化される。このあと加水分解するとグルコース単位に分かれるが、メチル化されていないヒドロキシ基の位置から、グルコースの結合位置が推定される。すなわち、2, 3, 4, 6位（1位でのみ結合）、2, 3, 6位（1, 4位で結合、または4位でのみ結合）、2, 3位（1, 4, 6位で結合）のヒドロキシ基がメチル化されたグルコースを順に a, b, c とおくと



多糖Aの鎖の左端

多糖Aの鎖の枝分かれ部分

となる。多糖類 A をメチル化したものは、下のように結合していると考えられる。



問1 多糖類 A をメチル化してさらに希硫酸で加水分解したとき、3種のメチル化されたグルコース a, b, c が物質量比 2 : 23 : 1 で得られている。多糖類 A1 分子中に c (枝分かれの部分) が x [個] 含まれていたとする。a (左端) は $(x+1)$ [個] 含まれるから、次式が成り立つ。

$$(c \text{ の数}) : (a \text{ の数}) = x : (x+1) = 1 : 2$$

$$\therefore x = 1 \text{ [個]}$$

したがって、多糖類 A1 分子中に含まれるグルコース単位の数は

$$2 + 23 + 1 = 26 \text{ [個]}$$

問2 多糖類 A の構造は 26 個のグルコースから H_2O が 25 個とれてグリコシド結合したもの

なので(グリコシド結合は 25 カ所), A の分子量は

$$180.0 \times 26 - 18.0 \times 25 = 4230$$

問3 2, 3, 4, 6 位がメチル化されたグルコースは, a のグルコースである。A1 分子中には a が 2 個含まれているから, ある酵素で加水分解した際, グルコースの直鎖状分子は 2 つ得られる。このうち, 最長の分子をとり, メチル化し, 希硫酸で処理すると, 直鎖状分子 1 個あたり, a は 1 個しか生じない。このとき a のグルコースが物質量で 5.0% 含まれていたから, この分子中のグルコース単位の個数を y[個] とすると, 次式が成り立つ。

$$\frac{1}{y} \times 100 = 5.0 [\%]$$

$$\therefore y = 20 [\text{個}]$$

【4】

解答

問1 B マルトース（麦芽糖） D スクロース（ショ糖） E フルクトース（果糖）

問2 (d) 問3 70.0% 問4 18種類

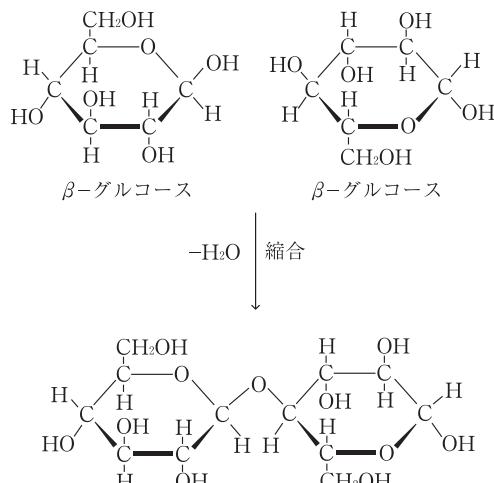
問5 ア ヨウ素デンプン イ らせん ウ 水素

問6 エ $(162.0 + 14.0a)n$ オ $(72.0 + 12.0a)n$ カ 1.8

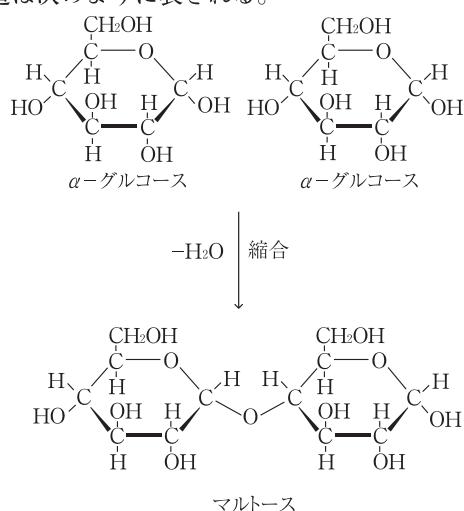
解説

問1, 問2 A; セルロースを、セルラーゼで加水分解すると、セロビオースが生成する。

これより、化合物Aはセロビオースと決まる。セルロースは β -グルコースの縮合重合体なので、セロビオースの構造は次のように表される。

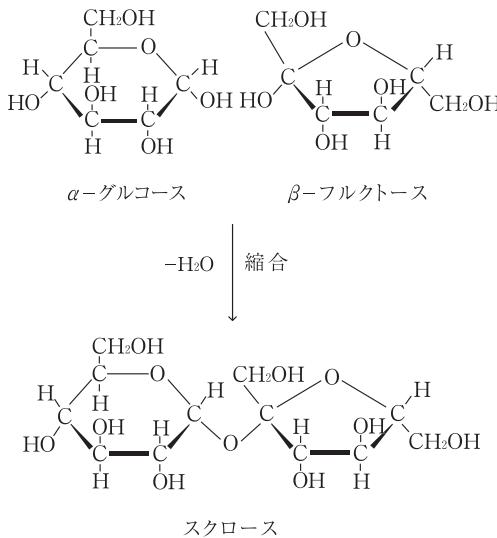


B; デンプンを、アミラーゼで加水分解すると、マルトース（麦芽糖）が得られる。これより、化合物Bはマルトースと決まる。デンプンは α -グルコースの縮合重合体なので、マルトースの構造は次のように表される。



C ; A, B を加水分解して得られる化合物 C はグルコース(ブドウ糖)である(A, B の図参照)。D ; 化合物 D は砂糖の主成分であり、フェーリング液を還元しない。また、その 1 mol を完全に加水分解すると、グルコース(C)と化合物 E を各 1 mol 生じることより、二糖類のスクロース(ショ糖)であると判断できる。

E ; スクロースを構成する单糖はグルコース(C)とフルクトース(果糖)(E)である。



問3 スクロース(D)は二糖類であり、その分子式は $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$ (分子量 342.0) と表される。

1 mol のスクロースを、インペルターゼで完全に加水分解すると、グルコースとフルクトースをそれぞれ 1 mol ずつ、すなわち合計 2 mol の单糖を生じる。フェーリング液の還元により、1 mol の单糖は 1 mol の酸化銅(I) Cu_2O (式量 143.0) の赤色沈殿を生じる。したがって、1 mol のスクロースから 2 mol の Cu_2O が生じることになる。

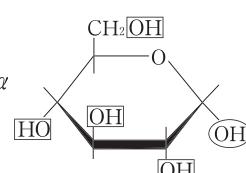
ここで、加水分解率とは、初めに用いた D の物質量に対する、加水分解された D の物質量の割合 [%]をいう。加水分解された D の物質量は、生じた单糖の物質量($=\text{Cu}_2\text{O}$ の物質量)の $\frac{1}{2}$ であることに注意すると、34.20 g のスクロースの加水分解生成物から 20.02 g の Cu_2O が沈殿したので

$$\text{加水分解率} = \frac{\frac{20.02}{143.0} \times \frac{1}{2}}{\frac{34.20}{342.0}} \times 100 = 70.0 \text{ [%]}$$

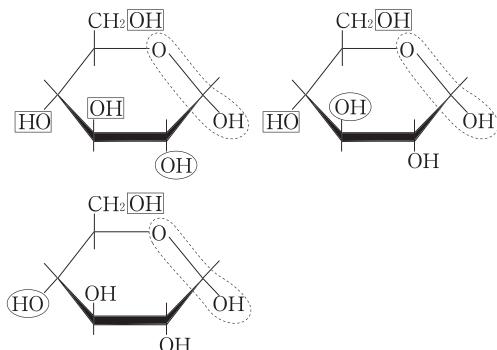
問4 エステル結合を含む化合物 F 1 mol を加水分解すると、グルコース 1 mol と酢酸 2 mol を生じることより、F はグルコースの 5 個のヒドロキシ基のうち、2 値が酢酸エ斯特ルとなっている。以下の図では、一部の水素原子、炭素原子を省略する。

(i) 1 位がエステル化されたもの

右に示す 4 つの組合せ(楕円と四角の囲み)があるが、それぞれ α 型、 β 型が考えられるので、合計 8 種類となる。



(ii) 1位がエステル化されていないもの

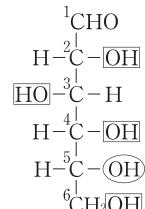


以上の6つの組合せが考えられる。グルコースの誘導体において、ヘミアセタール構造（図の破線で囲んだ部分）が存在すると、水溶液中において3種類の平衡混合物として存在する。これを1種類の化合物とみなすと指示されているので、1位がエステル化されていない化合物は6種類となる。

(iii) 鎖状構造

開環した構造で、上記(ii)以外の化合物ができるのは、5位のヒドロキシ基がエステル化された場合で、右の4種類が存在する。

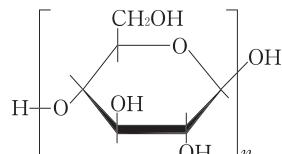
以上より、条件を満たす化合物Fは、18種類存在する。



問5 ア, イ アミロースはらせん構造をとっているため、ヨウ素デンプン反応に陽性である。ヨウ素デンプン反応は、アミロースやアミロペクチンのらせん構造にヨウ素分子が取り込まれることによって起こる呈色反応である。

ウ セルロースは直線状の構造をとっているため、ヨウ素デンプン反応に陰性である。セルロースは、分子間でヒドロキシ基による水素結合を生じているため水に不溶であるが、ヒドロキシ基の一部をエーテル化すると、水素結合が消失し、水に溶解するようになる。

問6 エ セルロースは、 β -グルコースが1位と4位のヒドロキシ基で縮合した構造をしており、くり返し単位をわかりやすく示すと、右のようになる。また、分子式は $(\text{C}_6\text{H}_{10}\text{O}_5)_n$ 、分子量は 162.0n と表される。くり返し単位に存在する3個のヒドロキシ基のうち、a〔個〕がメチルエーテルになったとすると、メチルセルロースXは $[\text{OC}_6\text{H}_7\text{O}(\text{OH})_{3-a}(\text{OCH}_3)_a]_n$ のように表される。1つのOHが OCH_3 になると、分子量は 14.0 (CH_2 分) 増加するので、Xの分子量は $(162.0+14.0a)n$ と表される。



オ くり返し単位あたり、炭素原子は $(6+a)$ 〔個〕含まれているので、1 mol のメチルセルロースX中の炭素原子の質量は

$$12.0 \times (6+a)n = (72.0 + 12.0a)n \text{ [g]}$$

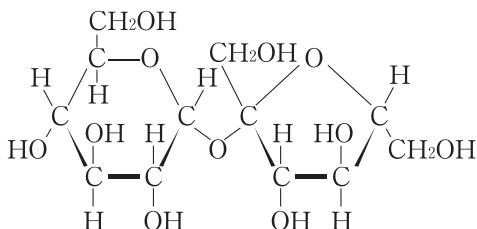
カ 炭素含有率が 50.0% なので、 エ, オより次式が成り立つ。

$$\frac{(72.0 + 12.0a)n}{(162.0 + 14.0a)n} \times 100 = 50.0 \quad \therefore a = 1.80$$

添削課題

解答

問 1



問 2 グルコースやフルクトースは鎖状構造になると、アルデヒド基に変化する部位がある。

スクロースはその部分が結合に使用され鎖状構造になれないため。(69字)

問 3 (エ), (オ)

問 4 スクロースの物質量は $\frac{684}{342.0} = 2.00$ [mol] であり、これを加水分解してできる单糖は

4.00mol である。アルコール発酵で、1分子の单糖類よりエタノールは2分子生成するため、ここで生じるエタノールは、8.00mol である。エタノールの分子量は 46.0 であるから

$$46.0 \times 8.00 = 368[\text{g}]$$

(答) 3.68×10^2 g

問 5 ①, ⑥

問 6 $[\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2(\text{OH})_3]_n + 3n\text{HNO}_3 \longrightarrow [\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2(\text{ONO}_2)_3]_n + 3n\text{H}_2\text{O}$

問 7 セルロースの質量を x [g]、重合度を n とおくと、 $[\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2(\text{OH})_3]_n$ (分子量 $162.0n$)

より、物質量は $\frac{x}{162.0n}$ [mol] となる。したがって、生じるトリニトロセルロース

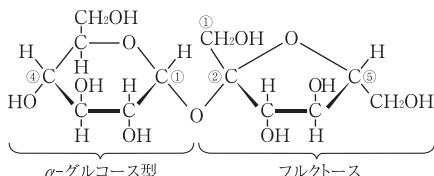
$[\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2(\text{ONO}_2)_3]_n$ (分子量 $297.0n$) の物質量は $\frac{59.4}{297.0n}$ [mol] となる。反応式より

$$\frac{x}{162.0n} = \frac{59.4}{297.0n} \quad \therefore x = 32.4[\text{g}]$$

(答) 32.4g

解説

問 1, 問 2 二糖類は单糖類がグリコシド結合でつながった構造をもつ。スクロースはグルコースとフルクトースが結合した構造である。



図の構造からわかるように、開環して鎖状構造およびアルデヒド基を生じることはできないため、還元性を示さない。

問3 (ア) 水あめの主成分はマルトース(麦芽糖)である。

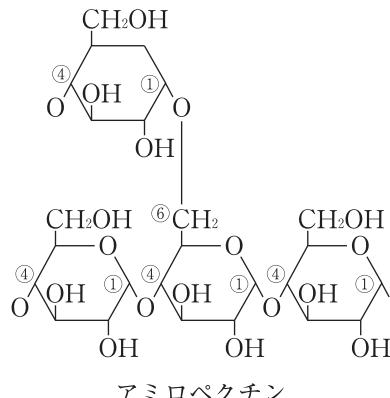
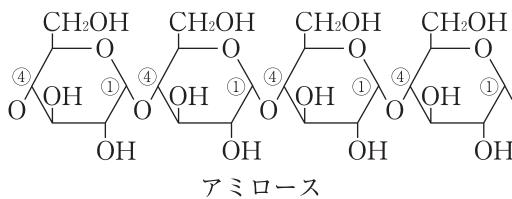
- (イ) 寒天の主成分はガラクトースの重合体である。
- (ウ) 乳汁にはラクトース(乳糖)が含まれる。
- (エ) はちみつは、スクロースがミツバチのもつ酵素により加水分解されたグルコース、フルクトースが主成分である。
- (オ) 転化糖は、酸または酵素(インベルターゼ)によって、スクロースをグルコースおよびフルクトースに加水分解したものである。
- (カ) 麦芽糖すなわちマルトースを構成する单糖は、グルコースのみである。
- (キ) デキストリンはデンプンをマルトースに加水分解する際に生じる中間生成物である。

問4 スクロースを加水分解するとグルコースとフルクトースが生成する。单糖類の発酵の反応式は次のように示される。



これをアルコール発酵とよぶ。この際に使用される触媒の酵素名はチマーゼという。

問5 枝分かれをもつアミロペクチンは、1, 6位のヒドロキシ基がグリコシド結合した構造をもつ。一方、アミロースは1, 4結合によって直鎖状となっている。図では一部の炭素原子と水素原子を省略している。



問6 グルコース1単位あたり3つのヒドロキシ基が存在し、それが硝酸とエステル結合する。



問7 セルロースなどの重合体は、重合度を n とすることで分子量を設定できる。セルロースは $[\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2(\text{OH})_3]_n$ (分子量 $162.0n$)、トリニトロセルロースは $[\text{C}_6\text{H}_7\text{O}_2(\text{ONO}_2)_3]_n$ (分子量 $297.0n$) である。問6より、1分子のセルロースは1分子のトリニトロセルロースになることに着目すると生じる物質量は互いに同じとなる。

15章 天然高分子（2）アミノ酸・タンパク質

問題

■演習

【1】— I

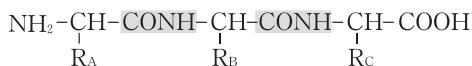
解答



III 6.0

解説

I 分子量 217 のトリペプチドを次のような構造であるとする。



R_A^- , R_B^- , R_C^- の化学式量の和は 31 となり, 3つの側鎖のうち, 2つが $-\text{CH}_3$ (化学式量 15)で, 1つが $-\text{H}$ (原子量 1)と決まる。したがって, 2種類のアミノ酸はアラニン($-\text{R}=-\text{CH}_3$)とグリシン($-\text{R}=-\text{H}$)とわかる。

反応の量的関係を調べてみる。 α -アミノ酸2の塩酸塩がアラニンの塩酸塩, α -アミノ酸3の塩酸塩がグリシンの塩酸塩と仮定する。反応に用いたトリペプチドの物質量は

$$\frac{400 \times 10^{-3}}{217} = 1.843 \times 10^{-3} [\text{mol}]$$

生成したアラニン塩酸塩(式量 125.5)の物質量は

$$\frac{462 \times 10^{-3}}{125.5} = 3.681 \times 10^{-3} [\text{mol}]$$

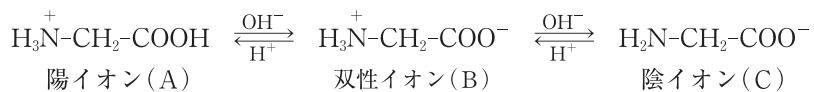
グリシン塩酸塩(式量 111.5)の物質量は

$$\frac{205 \times 10^{-3}}{111.5} = 1.839 \times 10^{-3} [\text{mol}]$$

となり, $x[\text{mol}]$ のトリペプチド1に対してアラニンが $2x[\text{mol}]$ とグリシンが $x[\text{mol}]$ 生成しており, 矛盾しない。

なお, 逆にアミノ酸2をグリシン, アミノ酸3をアラニンと考えると, $x[\text{mol}]$ のトリペプチド1に対してグリシン $2.25 x[\text{mol}]$ とアラニン $0.886 x[\text{mol}]$ が生成することになり矛盾が生じるので, これは不適当である。

II アミノ酸3は, グリシン $\text{CH}_2(\text{NH}_2)\text{COOH}$ である。



Ⅲ 等電点とは、あるアミノ酸の水溶液の電荷が全体として0となるときのpHである。つまり、中性アミノ酸であるグリシンにおいては、陰イオンと陽イオンの濃度が等しくなる点、すなわち、 $[A] = [C]$ の点である。

①式×②式とし、ここに $[A] = [C]$ を代入して整理すると、 $K_1 \cdot K_2 = [\text{H}^+]^2$ になる。よって
 $[\text{H}^+] = \sqrt{K_1 \cdot K_2} = \sqrt{4.0 \times 10^{-3} \times 2.5 \times 10^{-10}} = 1.0 \times 10^{-6} \text{[mol/L]}$
 $\therefore \text{pH} = 6.0$

【1】- II

解答

問1 a : (ア) b : (イ) c : (ア), (ウ)

問2 1時間後 : 3 3時間後 : 3

解説

問1 中性アミノ酸の場合、正負の電荷が打ち消し合う双性イオンとして存在することができるpHは中性付近(pH=6前後が多い)である。同様に、アスパラギン酸のような酸性アミノ酸のそれは酸性(pH=3程度)、リシンのような塩基性アミノ酸は塩基性(pH=11程度)。このpHを等電点という。アミノ酸が複数結合したペプチドも分子中に存在する酸・塩基の官能基の合計数でそのペプチドの等電点が決まる。

- (ア) Asp-Asp-Asp ; COOH 基が4つ, NH₂ 基が1つ → 等電点は強い酸性
- (イ) Lys-Asp-Lys ; COOH 基が2つ, NH₂ 基が3つ → 等電点はやや塩基性
- (ウ) Asp-Lys-Asp ; COOH 基が3つ, NH₂ 基が2つ → 等電点はやや酸性

条件I : pH=7が保たれている場合

- (ア) すべてのCOOH基が電離し, COO⁻基が4つ, NH₃⁺基が1つである3価の陰イオンが主となる。
- (イ) COO⁻基が2つ, NH₃⁺基が3つとなり, 1価の陽イオンになる。
- (ウ) COO⁻基が3つ, NH₃⁺基が2つとなり, 1価の陰イオンになる。

したがって、(ア)と(ウ)は陽極側に移動し、(イ)は陰極側に移動する。1時間経過後の結果では、符号は反対であっても、電荷が等しい(イ)と(ウ)は、ほぼ等しい移動距離であるため、a=(ア), b=(イ), 記号のない▽印の位置=(ウ)と判断できる。さらに、3時間経過後の結果では、(イ)が陰極側の末端まで移動しているので、(ウ)も陽極側の末端まで移動していると考えられ、また、(ア)は(ウ)よりも早く陽極末端に到達していることになる。したがって、c=(ア), (ウ)。

問2 条件II : 陽極から陰極にかけてpHが1~13まで連続的な勾配が保たれている場合

1時間後と3時間後の結果のペプチドの位置に違いがないので、1時間経過の時点で、ペプチドの移動は終わっており、それぞれの位置で等電点に達しており、そのpHでの電荷は各々0となっているものと考えられる。問1より、最も低い等電点の位置d, g=(ア), 次に低いものはe, h=(ウ), 最も高いものはf, i=(イ)となる。

【2】

解答

問1 ③, ⑤

問2 12

問3 X:8個, Z:2個

問4 2個

問5 $-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$, $\begin{array}{c} \text{---CH---CH}_3 \\ | \\ \text{CH}_3 \end{array}$

問6 X-X-X-Z-X-X-X-Z-X-X

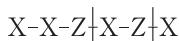
解説

問1 トリプシンは塩基性アミノ酸(Z)のカルボニル基を含むペプチド結合のみを加水分解するので問1の問題文に示されたペプチドPのZ-X間のペプチド結合のみを加水分解することがわかる。



したがって次のようにZの右側で切断される。

① ② ③ ④ ⑤



つまり、③と⑤のペプチド結合の2カ所が加水分解されたことがわかる。

問2 硫酸とアンモニアの中和によって残った硫酸を水酸化ナトリウムで中和する、逆滴定である。発生したアンモニアの物質量をa[mol]とすると

$$(\text{H}_2\text{SO}_4 \text{の物質量}) \times 2 = a + (\text{NaOH の物質量})$$

$$\therefore a = 0.050 \times \frac{10.0}{1000} \times 2 - 0.10 \times \frac{8.8}{1000} = 1.2 \times 10^{-4} [\text{mol}]$$

ペプチドA(分子量1066)10.66mgの物質量は

$$\frac{10.66 \times 10^{-3}}{1066} = 1.0 \times 10^{-5} [\text{mol}]$$

であるから、1 molのAから生成するアンモニアの物質量は

$$\frac{1.2 \times 10^{-4}}{1.0 \times 10^{-5}} = 12 [\text{mol}]$$

となる。したがって、1分子のAから生成するアンモニアの分子数は12である。

問3 α -アミノ酸X(中性アミノ酸)とZ(塩基性アミノ酸)の物質量の比が4:1より、1分子のAに含まれるZをz[個]とすると、Xは4z[個]であり、A 1分子から生じる NH_3 (12分子)について、次式が成り立つ。

$$4z \times 1 + z \times 2 = 12 \quad \therefore z = 2$$

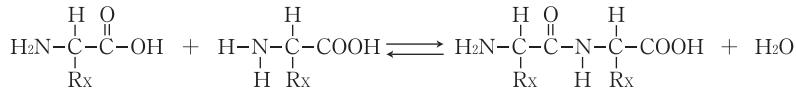
したがって、1分子のペプチドAに含まれる α -アミノ酸Xは8個、Zは2個となる。

問4 1分子の α -アミノ酸Xに含まれるN原子は1個であるから、1分子のペプチドC(分子量216)に含まれるXの個数(=N原子の数)をyとすると、結果4より次式が成り立つ。

$$\frac{2.16 \times 10^{-3}}{216} \times y = \frac{0.28 \times 10^{-3}}{14.0} \quad \therefore y = 2$$

したがって、1分子のペプチドCに含まれるXは2個となる。

問5 ペプチドCは2分子のXが縮合してできたものである。



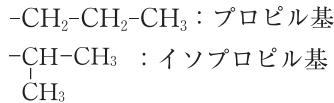
Xの分子量を M_x とすると

$$M_x = \frac{216 + 18.0}{2} = 117$$

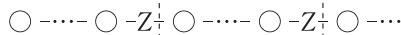
となる。 R_x -以外の部分(-CH(NH₂)COOH)の式量は74.0であるから、 R_x の部分の式量を M_R とすると

$$M_R + 74.0 = 117 \quad \therefore M_R = 43$$

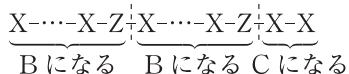
となり、これを満足するアルキル基はC₃H₇-だけである。C₃H₇-には次の二つの構造が考えられる。



問6 問1と同様に考えると、トリプシンはペプチドAのZ-X間、またはZ-Z間の結合のみを加水分解する。



したがって、XのみからなるジペプチドCは、ペプチドAのC末端の2つであることがわかる。また、問3より、ペプチドAはZを2個もつので、加水分解により切断される部位は2カ所であり、Aは次のように表される。

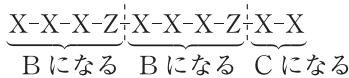


1分子のAは8分子のXと2分子のZから成るので、ジペプチドCで使われている2分子のXを除くと、1分子のペプチドBは

$$\frac{6 \text{ 分子の X} + 2 \text{ 分子の Z}}{2} = 3 \text{ 分子の X} + 1 \text{ 分子の Z}$$

から成っていることになる。

以上より、ペプチドAのアミノ酸配列は



【3】

解答

問1 ア；配列 イ；ホルモン ウ；4 エ；右 オ； α -ヘリックス構造
カ； β -シート構造 キ；ミオグロビン ク；ヘモグロビン ケ；鉄

問2 ③—⑨ または ④—⑧

問3 イオン結合、ジスルフィド結合

解説

問1 タンパク質がとる構造には、一次構造から四次構造までの分類の仕方がある。一次構造はタンパク質を構成するアミノ酸の配列のことをいい、二次構造は α -ヘリックス構造や β -シート構造といった、ペプチド結合部分どうしの水素結合によって生じる構造のことをいう。三次構造は、タンパク質の側鎖の原子団の相互作用によりつくられる全体の構造のことをいう。四次構造は、三次構造を形成したタンパク質が会合して複合体となった際の構造のことを行う。

α -ヘリックス構造では、右巻きらせんの構造をとり、すべてのアミノ酸単位は、自身から4つ離れたアミノ酸単位と水素結合を形成している。また、 β -シート構造では、隣り合ったポリペプチド鎖のペプチド結合が互いに水素結合で引き合っている。

筋肉中で酸素分子を蓄積するのはミオグロビン、赤血球中に含まれ、酸素を運搬するのに関与しているのはヘモグロビンである。

問2 ペプチド結合どうしの水素結合は、CO結合の酸素原子と、NH結合の水素原子との間で形成される。

問3 側鎖(-R)どうしの相互作用のうち、最も強いものは隣接するシステインの-SH同士が結合し、ジスルフィド結合(-S-S-)となったものである。他にも、疎水性の相互作用や、イオン結合、水素結合などによる相互作用が三次構造を形成するのに関与する。

【4】

解答

- 問1 アミノ酸A；2個 アミノ酸B；1個
 問2 アミノ酸A；147 アミノ酸B；89.0
 問3 アミノ酸A；(iv) アミノ酸B；(ii)
 問4 アミノ酸A；0.100mol アミノ酸B；0.150mol
 問5 50個

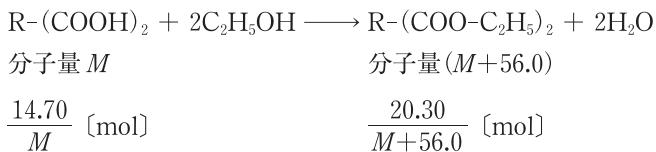
解説

問1 α -アミノ酸のうち、側鎖の中にカルボキシ基が存在するものを酸性アミノ酸、アミノ基が存在するものを塩基性アミノ酸、側鎖の中にカルボキシ基もアミノ基も存在しないもの、すなわち全体として、カルボキシ基とアミノ基を1つずつもつものを中性アミノ酸という。

天然に存在する酸性アミノ酸の例としては、グルタミン酸(R； $-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOH}$)、アスパラギン酸(R； $-\text{CH}_2\text{COOH}$)などがあり、これらは全体としてカルボキシ基を2個もつ。

問2 アミノ酸Aの分子量をM、アミノ酸Bの分子量をM'にしてエステル化の量関係を次のように考える。

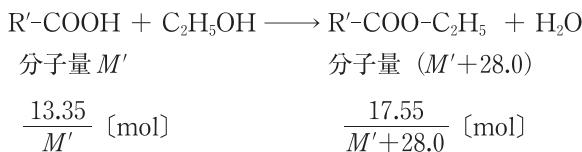
アミノ酸AをR-(COOH)₂と表す。



アミノ酸Aから、等物質量のエチルエ斯特ルが生成するので、次の式より分子量が得られる。

$$\frac{14.70}{M} = \frac{20.30}{M+56.0} \quad \therefore M=147$$

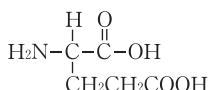
アミノ酸BをR'-COOHと表す。



アミノ酸Bから、等物質量のエチルエ斯特ルが生成するので、次の式より分子量が得られる。

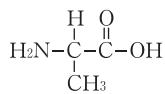
$$\frac{13.35}{M'} = \frac{17.55}{M'+28.0} \quad \therefore M'=89.0$$

問3 アミノ酸Aは分子量147であるから、Rの化学式量は73.0となる。また、Rの中には-COOHが1つ含まれているので、それ以外の部分の化学式量は28.0である。したがって、選択肢(iv)が当てはまる。すなわち、アミノ酸Aはグルタミン酸である。



アミノ酸Bは分子量89.0であるから、R'の化学式量は15.0であり、-R'=-CH₃となる。し

たがって、選択肢(ii)が当てはまる。アミノ酸Bはアラニンである。



問4 実験によりアミノ酸A(分子量147)が14.70g、アミノ酸B(分子量89.0)が13.35g生成したので、それぞれの物質量は、次のとおりである。

$$\text{アミノ酸A} ; \frac{14.70}{147} = 0.100[\text{mol}]$$

$$\text{アミノ酸B} ; \frac{13.35}{89.0} = 0.150[\text{mol}]$$

問5 このポリペプチドを構成するアミノ酸Aおよびアミノ酸Bの物質量比は

$$(\text{アミノ酸A}) : (\text{アミノ酸B}) = 0.10 : 0.15 = 2 : 3$$

となる。そこでこのポリペプチド1分子が、 $2n$ [分子]のアミノ酸Aと $3n$ [分子]のアミノ酸B、すなわち合計 $5n$ [分子]からなるとすると、加水分解反応においては $(5n-1)$ [分子]の水が必要である。反応した水は次のように求められる。

$$14.70 + 13.35 - 23.64 = 4.41[\text{g}]$$

$$\frac{4.41}{18.0} = 0.245[\text{mol}]$$

これより、反応式および反応の量関係は下のように示される。



$$0.245\text{mol} \quad 0.100\text{mol} \quad 0.150\text{mol}$$

したがって、次の比例式が成り立つ。

$$(5n-1) : 2n : 3n = 0.245 : 0.100 : 0.150 \quad \therefore n=10$$

以上より、ポリペプチド1分子は、 $5n=50$ [個]の分子からなっていることがわかる。

添削課題

解答

問1 Aはアミノ酸かタンパク質（ペプチド）である。

問2 ベンゼン環にニトロ化が起こり呈色する。

問3 反応名：ビウレット反応

わかること；1分子の中に2つ以上のペプチド結合をもつとわかる。

問4 α -アミノ酸

問5 (a) 呈色する (c) 呈色しない

問6 3個

根拠：Bはグリシン（分子量75）で、Cは二量体を作ることからシステイン（分子量121）と考えられ、これには硫黄も含まれている。アミノ酸がペプチド結合を1つ形成するごとに、 H_2O 分子1つが脱離するので、Aがトリペプチドであるとすると残りのペプチドの部分の分子量は

$$341 + 18 \times 2 - (75 + 121) = 181$$

となる。さらに、キサントプロテイン反応に陽性であることから、残りはベンゼン環を含むチロシン（分子量181）であるとして、仮定に矛盾しない。

化合物A：トリペプチド 化合物B：グリシン 化合物C：システイン

解説

問1 ニンヒドリン反応は、 α -アミノ酸やペプチド、タンパク質の検出に用いられる反応である。化合物Aは、ニンヒドリン反応に陽性であることから、アミノ酸またはペプチドやタンパク質であることがわかる。

問2 キサントプロテイン反応は、ベンゼン環をもつアミノ酸やタンパク質に陽性の反応である。この呈色は、ベンゼン環がニトロ化することにより起こる。

問3 (c)はビウレット反応である。ビウレット反応はペプチド結合を2個以上連続してもつ分子に対して起こるので、これより、化合物Aはトリペプチド（アミノ酸3分子からなるペプチド）以上のペプチドであることがわかる。

問4 Aは、(a)～(c)より、ベンゼン環をもつアミノ酸を構成分子に含む、トリペプチド以上のペプチドである。ペプチドを加水分解して得られるのは、もっと小さいペプチドか、構成単位のアミノ酸である。天然に存在するいくつかの両性化合物を得たことから、加水分解生成物は α -アミノ酸であると推測できる。

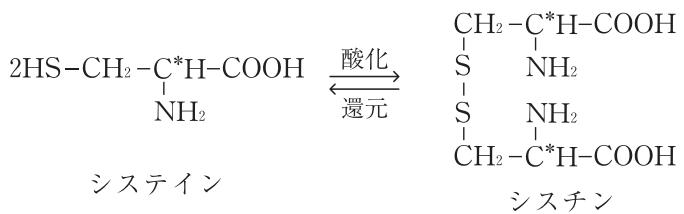
問5 問4の「解説」で述べたように、加水分解で生成した化合物は α -アミノ酸である。よって

- ・アミノ酸であるから、(a)ニンヒドリン反応により、呈色する。
- ・ペプチド結合をもたないので、(c)ビウレット反応による呈色は示さない。

問6 光学異性体が存在しない α -アミノ酸は、グリシン（分子量75）のみである。



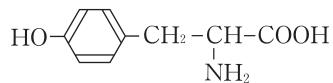
光学異性体をもち、酸化されると二量体になる化合物Cは、システイン（分子量121）である。



化合物 A 中に B (グリシン), C (システィン) 由来の構成単位が 1 分子ずつ含まれるとすると、その他の部分の式量は、分子量の関係より

$$341+18\times 2-(75+121)=181$$

これはベンゼン環を含むアミノ酸であるから、チロシン (分子量 181, 右図) と決まる。すなわち、化合物 A は、グリシン、システィン、チロシンから成るトリペプチドである。



16章 天然高分子（3）酵素・核酸

問題

■演習

【1】

解答

問1 A ; × B ; ○ C ; × D ; ○

問2 グルコース、フルクトース

問3 反応名；銀鏡反応（または、フェーリング液の還元）

理由；スクロースは還元性を示さないが、分解により生じる生成物は還元性を示すため。

問4 50℃以下では酵素が十分に活性をもっており、温度が高い方が反応速度が大きくなるため。

問5 C

問6 B

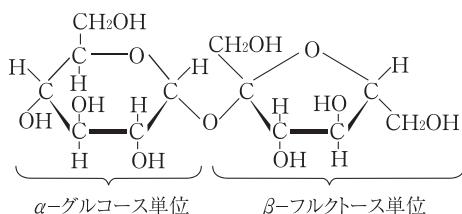
問7 温度が高い方が、酵素の失活が急激であるため。

問8 反応時間が短い方が、反応時間が長いときに比べて、活性を失う速さの影響を受けにくいため。

解説

問1 酵素はタンパク質からできており、特有の立体構造をもっている。酵素の形と基質（酵素が働きかける物質のこと）の形の間には「鍵と鍵穴」のような関係があり、酵素は他の物質とは反応しない（基質特異性）。酵素は無機触媒よりもはるかに強い触媒作用を示す。タンパク質であるため、無機触媒に比べて熱、光、酸・塩基などに対する抵抗力が小さい。酵素には、反応に最も適した温度（最適温度）やpH（最適pH）がある。

問2 スクロースは次のような構造をもち、インペルターゼによって分解され、グルコースとフルクトースを生じる。



問3 スクロースは還元性を示さないが、分解により生じるグルコースとフルクトースは還元性を示す。このため、反応の進行を化学的に確認する方法として、「銀鏡反応」や「フェーリング液の還元」を用いるとよい。

問4 酵素が関与する反応も化学反応であり、温度が高い方が反応速度は大きくなる。高温にすぎると、酵素のタンパク質が変性し、活性を失うため、生成物の量が少なくなる。

問5　温度70℃は図1からも不適当な条件と判断することができるだろう。問題文に与えられた定義より、ある時間 t に対して、 $2t, 3t, \dots$ について、活性は $\left(\frac{1}{A}\right)^1, \left(\frac{1}{A}\right)^2, \left(\frac{1}{A}\right)^3, \dots$ と小さくなっていく。これより、適するグラフはCである。

問6　問5より、酵素の活性は時間と共に小さくなっていく。したがって、生成物の総量も最初増加するが、その後、一定の値となる。したがって、適するグラフはBである。

問7　問4に示したように、酵素は温度が高すぎると活性を失う。また、温度が高い方が、より急激に活性を失っていくため、70℃の方が60℃における生成物の総量に比べて少ない。

問8　生成物の量は、反応の温度、反応速度、反応時間、活性を失う速さによる。反応時間が短いと、反応時間が長いときに比べて、活性を失う速さの影響を受けにくく、1分間の反応は、4分間の反応のピークを右にずらしたような形状になる。

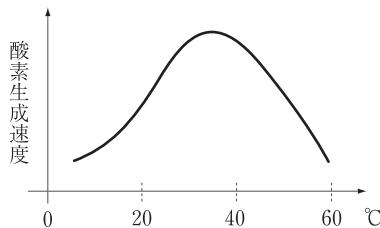
【2】

解答

問1 ア；タンパク質 イ；酸化マンガン(IV) ウ；カタラーゼ エ；基質特異性
オ；活性部位

問2 7.70×10^{-5} mol/min

問3



理由；最適温度を越えると、タンパク質が変性を起こし、失活するため。(30字)

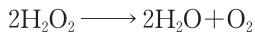
問4 $\frac{[E_T][S]}{K+[S]}$

問5 イ； 0.750mol/L ウ； $6.57 \times 10^{-2}\text{mol/L}$

解説

問1 酵素は触媒として働くタンパク質である。多くの場合、物質を分解する速度を速め、加熱すると触媒としての機能を失う。過酸化水素から酸素を生じる反応に用られる触媒としては、無機化合物では酸化マンガン(IV)、酵素ではカタラーゼが有名である。一般に、酵素は特定の物質の反応にのみしか用いることができない。これは、酵素が触媒として働くためには、酵素の活性部位に反応する物質（基質）が取り込まれる必要があるためであり、これを酵素の基質特異性という。

問2 過酸化水素から酸素が発生する反応式は次のとおり。



発生した酸素の物質量は、理想気体の状態方程式より

$$\frac{(1.00 \times 10^5 - 4.00 \times 10^3) \times 2.00 \times 10^{-3}}{8.31 \times 10^3 \times (27 + 273)} = 7.701 \times 10^{-5} \text{ [mol]}$$

である。分解する過酸化水素は酸素の物質量の2倍であり、捕集時間は2分間であるので、求める分解速度は

$$7.701 \times 10^{-5} \times 2 \times \frac{1}{2} = 7.701 \times 10^{-5} \text{ [mol/min]}$$

となる。

問3 人体で作用する酵素は人の体温である37°C前後で最も強く酵素としての機能を發揮する。一般に物質の反応は温度を上げることによって反応速度が上昇するが、酵素を与えていける場合には、タンパク質である酵素が高温で失活してしまう。

問4 [ES]が変化しないことから、ESの生成速度と分解速度が等しい。したがって

$$v_1 - v_{-1} = v_2$$

$$k_1[\text{E}][\text{S}] - k_{-1}[\text{ES}] = k_2[\text{ES}]$$

$$\therefore [ES] = \frac{k_1}{k_{-1} + k_2} [E][S] = \frac{[E][S]}{K}$$

これと、 $[E_T] = [E] + [ES]$ より

$$[ES] = \frac{[E_T][S]}{K+[S]}$$

問5 イ MnO_2 を用いた場合には、生成速度は過酸化水素の濃度に比例すると考えて

$$1.00 \times 0.75 = 0.750 \text{ [mol/L]}$$

ウ カタラーゼを用いた場合について、文中の数式に従うので、求める濃度を [S] として

$$v_2 = k_2 \times [\text{ES}]$$

$$0.75v_2 = k_2 \frac{[E_T][S]}{K+[S]} \quad \dots \dots \dots \quad ①$$

また、過酸化水素水の濃度が 1.00mol/L のときの式は

であるから、①式を②式で割ると

$$0.75 = \frac{(K+1.00) [S]}{K+[S]}$$

となる。これに、 $K=2.40 \times 10^{-2}$ を代入すればよい。

$$[S] = 6.569 \times 10^{-2} \text{ mol/L}$$

【3】

解答

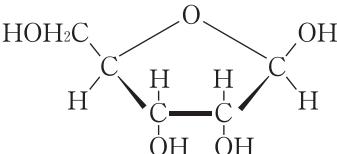
問1 ア；二重らせん イ；水素

問2 ウ；複製 エ；遺伝子

問3 ①

問4 ③, ⑤

問5



問6 (う)

問7 アデニンが 20.0% 存在したことから、チミンも 20.0% 存在し、グアニンとシトシンはそれぞれ

$$\frac{100 - 20.0 \times 2}{2} = 30.0 [\%]$$

ずつ存在する。チミン $C_5H_6N_2O_2$ の分子量は 126.0, グアニン $C_5H_5N_5O$ の分子量は 151.0 である。加水分解した DNA に含まれていた全塩基の物質量は

$$\frac{2.52}{126.0} \times \frac{100}{20.0} = 0.100 [\text{mol}]$$

である。このうちの 30.0% がグアニンであるから、その質量は次のように求められる。

$$0.100 \times \frac{30.0}{100} \times 151.0 = 4.53 [\text{g}]$$

(答) 4.5g

解説

問1, 2, 6 DNA はデオキシリボースとリン酸、塩基から構成される核酸であり、塩基にはアデニン、グアニン、シトシン、チミンの 4 種類がある。アデニンとチミン、シトシンとグアニンが水素結合をすることにより、2 本の鎖状ポリヌクレオチドが 1 組となって、二重らせん構造をとる。したがって、4 種の塩基のうち、1 つが決まれば水素結合で結ばれるもう 1 つの塩基も自動的に決まる。これを塩基の相補性という。この相補性があるために、DNA を 1 本ずつに分離し、DNA の 1 本を遺伝情報保存に、もう 1 本を mRNA に転写、翻訳するために使うことができる。1 本になったポリヌクレオチド鎖から DNA を復元することを複製という。

問3, 4 塩基はデオキシリボースの 1 位の炭素と、リン酸は 5 位に加え、ポリヌクレオチドでは 3 位の炭素と結合する。

問5 リボースはデオキシリボースの 2 位の水素原子がヒドロキシ基となったものである。逆にいえば、デオキシリボースは、リボースの 2 位のヒドロキシ基から酸素がとれ (= デオキシ)、水素原子となったものである。

【4】

解答・解説

ア a ; $k_1[E][S]$ b ; $k_2[E \cdot S]$ c ; $k_3[E \cdot S]$ d ; $(k_2+k_3) [E \cdot S]$

イ 問題文より, $v_1=v_4$ なので

$$k_1[E][S] = (k_2+k_3)[E \cdot S]$$

また, (5)式より, 全酵素濃度 $[E]_T$ について $[E]=[E]_T-[E \cdot S]$ が成り立つから, これを上式に代入すると

$$k_1([E]_T-[E \cdot S])[S] = (k_2+k_3)[E \cdot S]$$

これを $[E \cdot S]$ について整理すると

$$[E \cdot S] = \frac{k_1[E]_T[S]}{k_2+k_3+k_1[S]} = \frac{[E]_T[S]}{\frac{k_2+k_3}{k_1} + [S]}$$

ここで, $K = \frac{k_2+k_3}{k_1}$ であるので

$$[E \cdot S] = \frac{[E]_T[S]}{K+[S]}$$

これを $v_2=k_2[E \cdot S]$ に代入すると

$$v_2 = \frac{k_2[E]_T[S]}{K+[S]}$$

よって, v_2 は(4)式となる。

ウ (A)

理由 : $[S]$ が $1 \times 10^{-6} \sim 1 \times 10^{-5}$ mol/L のとき, $[S] \ll K$ であるから

$$K+[S] \doteq K$$

と近似できる。また, $[E]_T$ も一定であるので, $\frac{k_2 \times [E]_T}{K} = k$ (定数) とおくと, 次のよう
に変形できるため。

$$v_2 = \frac{k_2[E]_T[S]}{K+[S]} \doteq \frac{k_2[E]_T[S]}{K} = k \times [S]$$

エ (D)

理由 : $[S]$ が $1 \sim 2$ mol/L のとき, $K \ll [S]$ であるから

$$K+[S] \doteq [S]$$

と近似できる。(4)式は次のように変形でき, スクロースの濃度によらずほぼ一定となる。

$$v_2 = \frac{k_2[E]_T[S]}{K+[S]} \doteq k_2 \times [E]_T$$

添削課題

I

解答

問1 ア；ヌクレオチド イ；リン酸 ウ；二重らせん エ；チミン
オ，カ；グアニン，シトシン（順不同） キ；水素 ク；遺伝情報
ケ；タンパク質

問2 水素，酸素，窒素，リン，炭素

問3 RNAではリボースであるが，DNAではリボースの2位のヒドロキシ基が水素原子となつたデオキシリボースとなっている。（57字）

解説

問1 核酸は塩基，糖，リン酸から構成されるヌクレオチドを構成単位とするポリヌクレオチドが2本1組となって二重らせん構造をとっている。この二重らせん構造は，塩基であるアデニンとチミン，シトシンとグアニンがそれぞれ水素結合を形成して生み出されている。DNAは遺伝情報を保存し，伝える働きを担い，RNAはタンパク質合成に関与している。

問2 核酸を構成するヌクレオチドには，糖，塩基，リン酸が含まれ，この中には水素，酸素，窒素，リン，炭素が含まれる。

問3 RNAを構成するリボースとDNAを構成するデオキシリボースとの違いは，リボースの2位のヒドロキシ基が水素原子となつてゐるかどうかである。

II

解答

問 A 3

問 B 2

解説

問 A アデニンとチミン、シトシンとグアニンはそれぞれ相補関係にあり、4種の塩基はそれ以外の組み合わせでは結合しないことから、アデニンとチミンの存在比は等しく、グアニンとシトシンの存在比は等しい。よって、アデニンの存在比が23%であることから、チミンの存在比も23%、グアニンとシトシンの存在比は

$$\frac{100 - 23 \times 2}{2} = 27 [\%]$$

となる。

問 B 細胞1個あたりのDNA存在量は

$$\frac{4.3 \times 10^{-6}}{1.0 \times 10^9} = 4.3 \times 10^{-15} [\text{g}]$$

である。このDNAのヌクレオチド構成単位の平均式量は問Aより

$$313 \times \frac{23}{100} + 329 \times \frac{27}{100} + 289 \times \frac{27}{100} + 304 \times \frac{23}{100} = 308.7$$

アデニン グアニン シトシン チミン

となる。DNA中のヌクレオチド構成単位数は、アボガドロ数を用いて次のように求められる。

$$\frac{4.3 \times 10^{-15}}{308.7} \times 6.0 \times 10^{23} = 8.35 \times 10^6$$

したがって、塩基対は、その半分である。

$$\frac{8.35 \times 10^6}{2} = 4.175 \times 10^6 [\text{対}]$$



会員番号	
------	--

氏名	
----	--