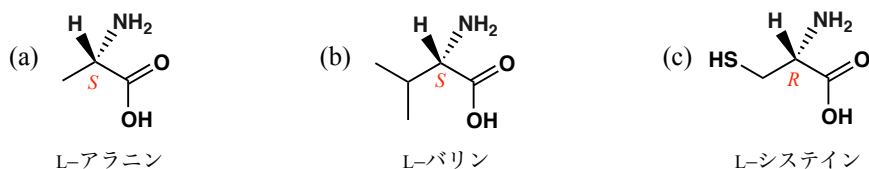


問題解答編

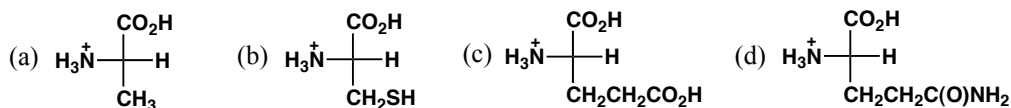
ウェブチャプター23B アミノ酸とタンパク質

23B.1

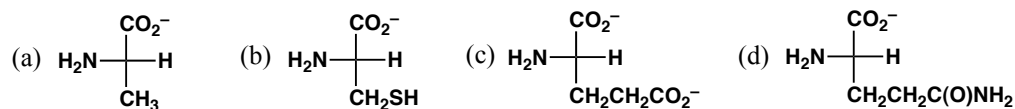


23B.2

pH 2 における形：



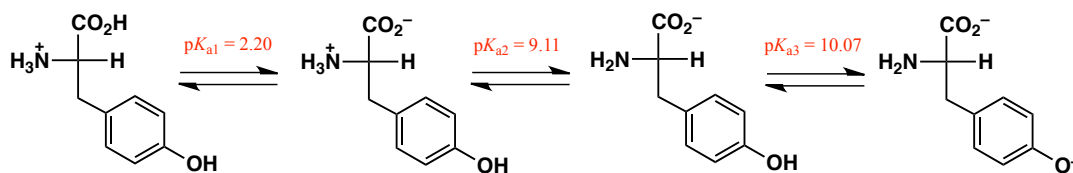
pH 11 における形：



23B.3

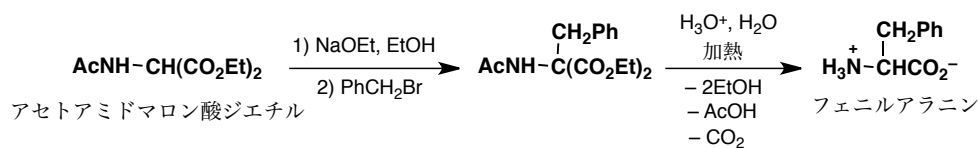
(a) 5.97 (b) 5.43 (c) 7.61

23B.4 チロシンの解離は三つの pK_a 値に従って次のように起こる。



正電荷をもつ形から中性形および中性形からアニオンになる pK_{a1} と pK_{a2} の平均値の pH で中性形がいちばん多くなる。すなわち、 $pI = (2.20 + 9.11)/2 = 5.66$

23B.5

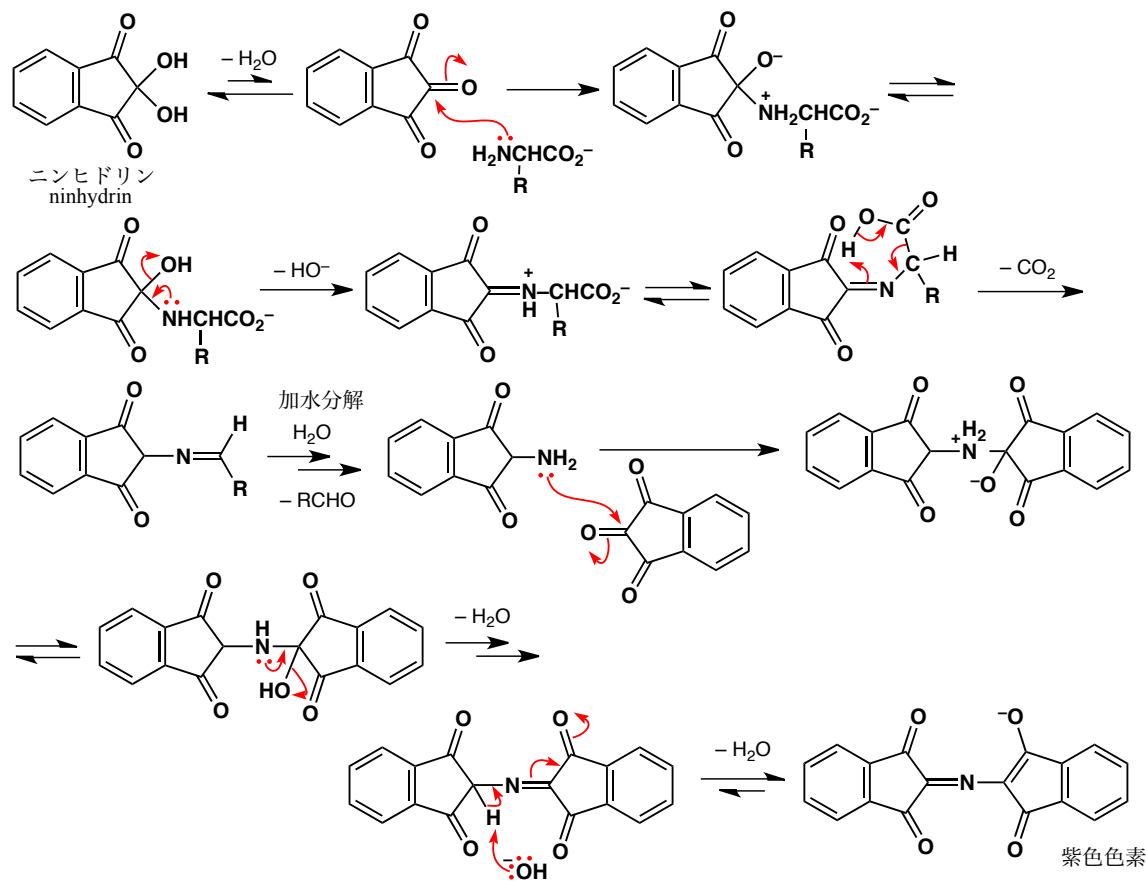


23B.6

まず、等電点を計算して、pH 6におけるイオン化状態を調べる。

- (a) ロイシンの $pI = 5.98$: ほぼ pH 6 に等しいのでほとんど電荷をもたず動かない。
- (b) アスパラギン酸の $pI = 2.98$: 負電荷をもつので陽極のほうに動く。
- (c) ヒスチジンの $pI = 7.62$: 正電荷をもつので陰極のほうに動く。

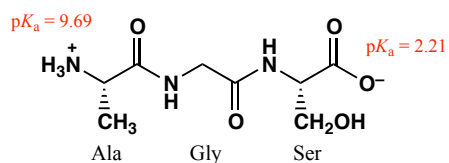
23B.7



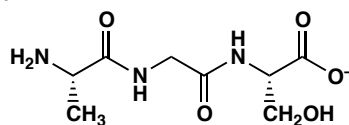
23B.8

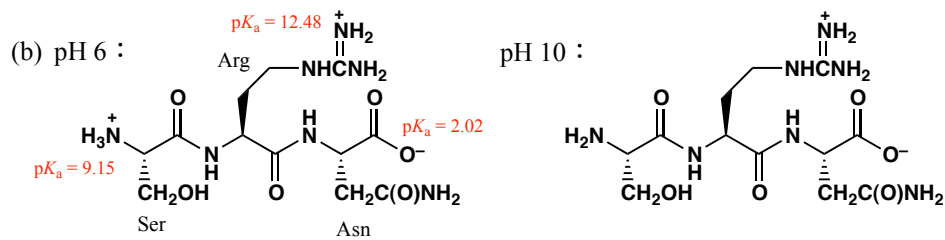
pH 6における構造にアミノ酸の pK_a 値を赤色で書き込んだ。ペプチド中の官能基の pK_a 値の概略値としてこれを用い、各 pH におけるおもなイオン化状態を示している。

(a) pH 6 :



pH 10 :

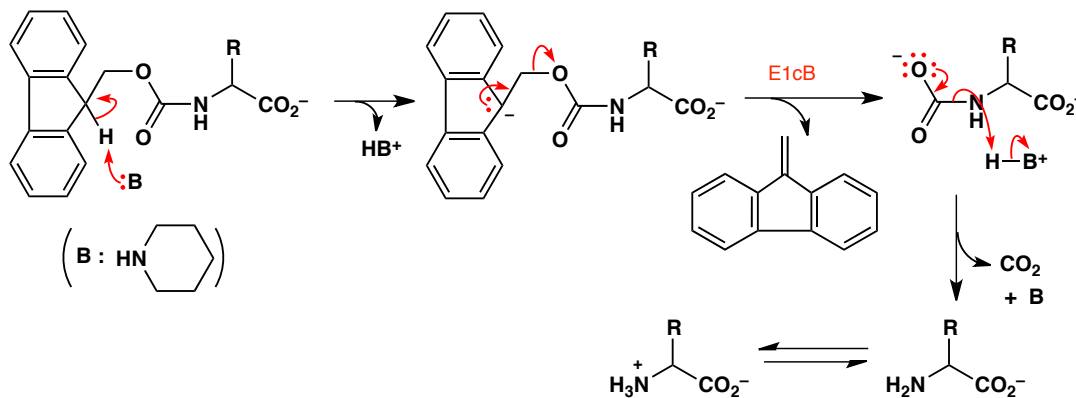
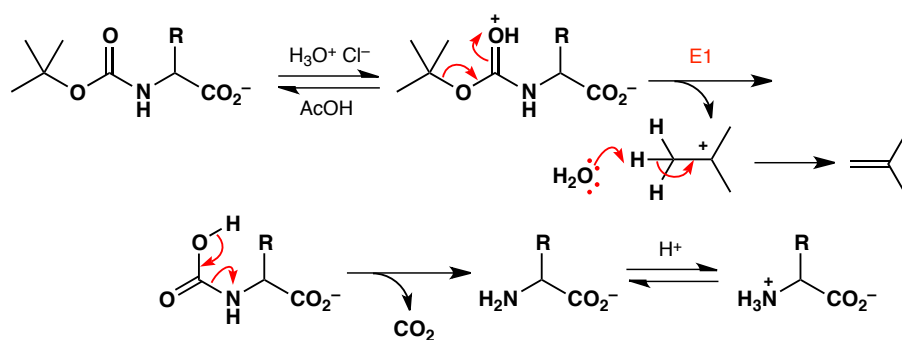




23B.9

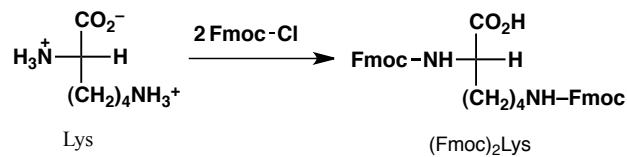
Tyr-Gly-Gly-Phe-Met (Y-G-G-F-M)

23B.10



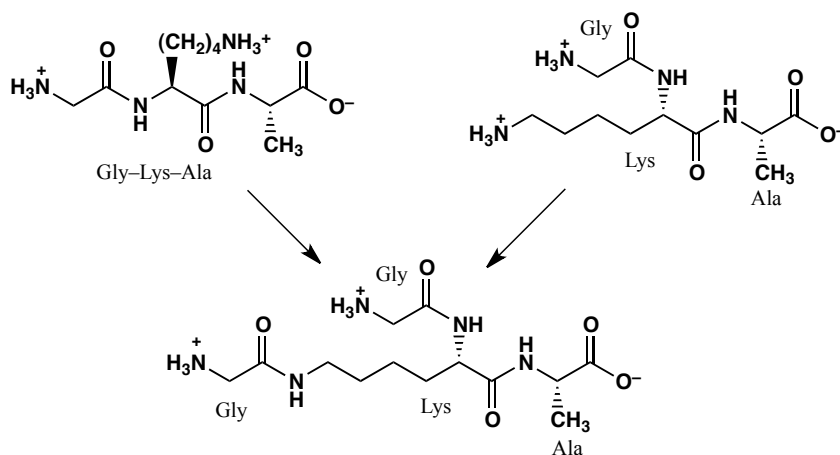
23B.11

リシンは Fmoc と N 末端アミノ基だけでなく側鎖アミノ基とも反応する.

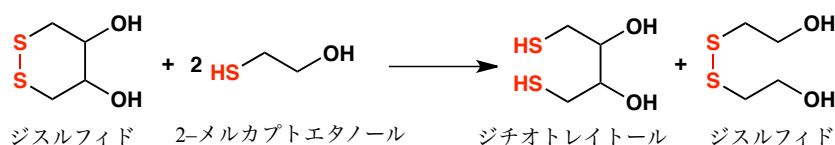


したがって、担体ポリマーに連結した Ala (Ala-ポリマー) に保護した Lys [(Fmoc)₂Lys] をペプチド結合でつないだあと、通常通りに脱保護して Fmoc-Gly を反応させ、脱保護し、酸でポリマーから切り離すと、次のペプチドが得られる

と考えられる. すなわち, 目的の Gly-Lys-Ala のほかに, Gly が Lys の側鎖に結合したものと Gly が二つ結合したものができらるであろう.



23B.12



23B.13

強酸性条件で加水分解すると, アスパラギンとグルタミンの側鎖アミド基も加水分解されてカルボン酸になるので, アスパラギンはアスパラギン酸に, グルタミンはグルタミン酸になり, それぞれのアミノ酸が区別できなくなる.

23B.14

- (a) トリプシンによって Glu-Arg と Ser になる.
- (b) キモトリプシンによって Phe と Gly-Ala になる.

23B.15

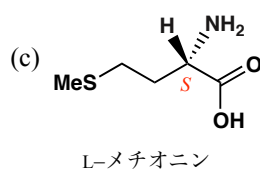
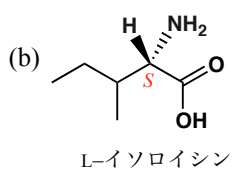
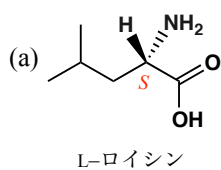
トリプシンによって Gly-Arg, Phe-Ala-Lys, Asp-Trp-Arg, Glu-Tyr-Val-Ala ; キモトリプシンによって Gly-Arg-Phe, Ala-Lys-Asp-Trp, Arg-Glu-Tyr, Val-Ala の断片が得られる.

23B.16

親水性の側鎖をもつアミノ酸残基が溶媒の水分子の溶媒和で安定化されるので, 球状タンパク質の表面には存在する可能性が高い. そのようなアミノ酸は, (b) セリン, (c) アスパラギン酸, (d) リシン, (f) グルタミンである.

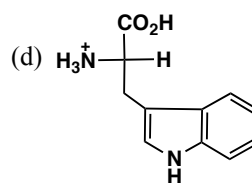
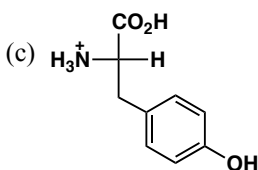
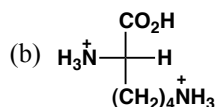
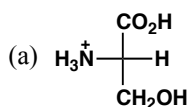
章末問題

23B.17

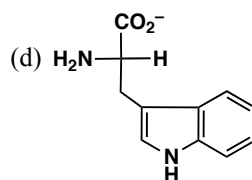
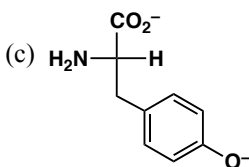
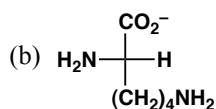
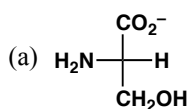


23B.18

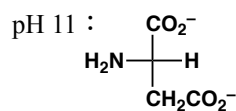
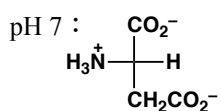
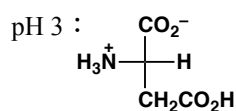
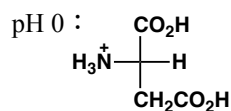
pH 2 における形：



pH 11 における形：

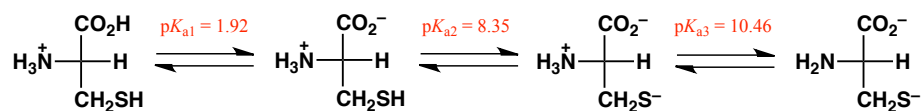


23B.19

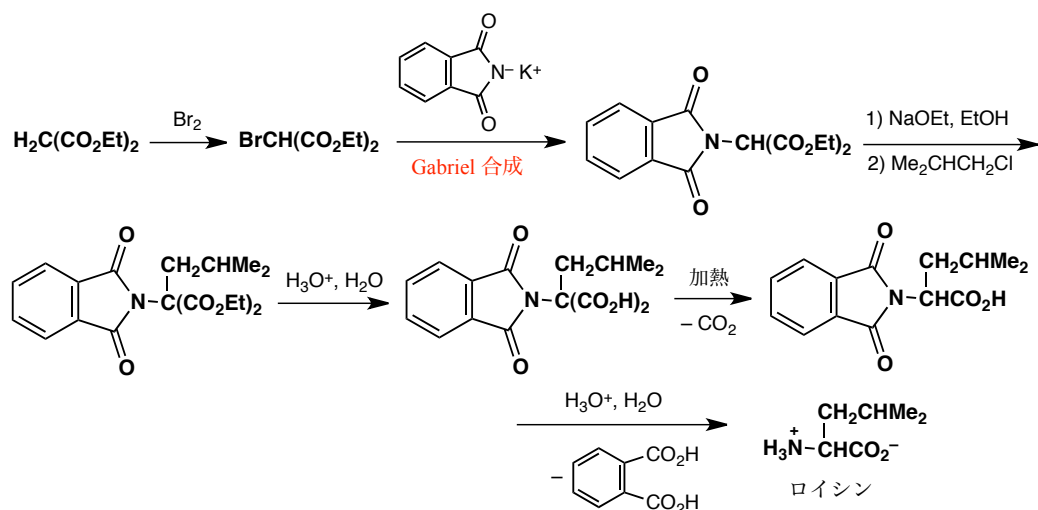


23B.20

次のような解離平衡式において、正電荷をもつ形から中性形になる pK_{a1} と中性からアニオンになる pK_{a2} との平均値をとって、 $pI = 5.14$ となる。



23B.21

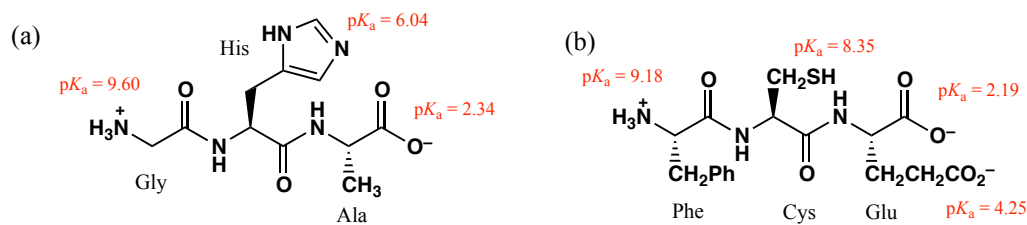


23B.22

まず、等電点を計算し、pH 6 におけるイオン化状態を調べる。

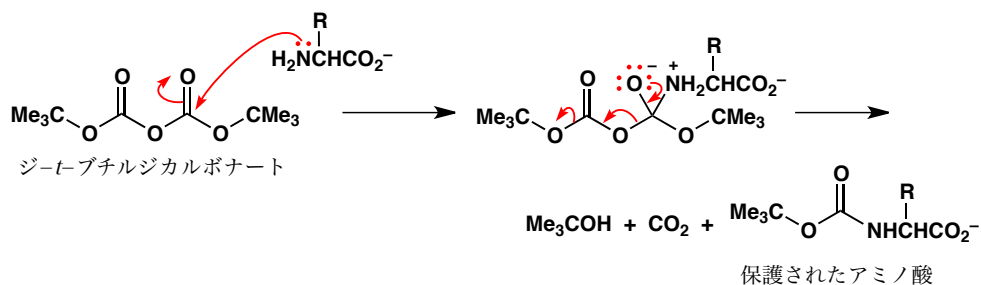
- (a) イソロイシンの $pI = 6.02$: ほぼ pH 6 に等しいのでほとんど電荷をもたず動かない。
- (b) セリンの $pI = 5.68$: 少し負電荷をもつので陽極のほうに動く。
- (c) リシンの $pI = 9.87$: 正電荷をもつので陰極のほうに動く。

23B.23



(a) の His 残基のイミダゾールの pK_a がほぼ 6 なので pH 7 では塩基形になっている。

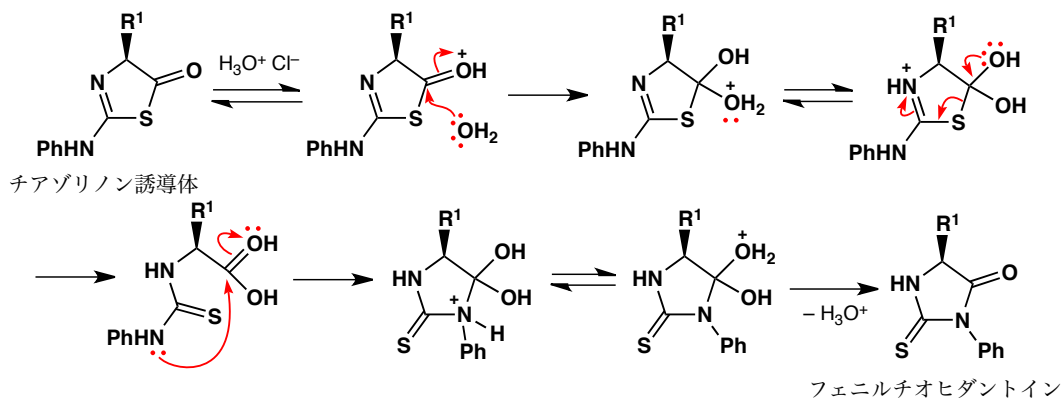
23B.24



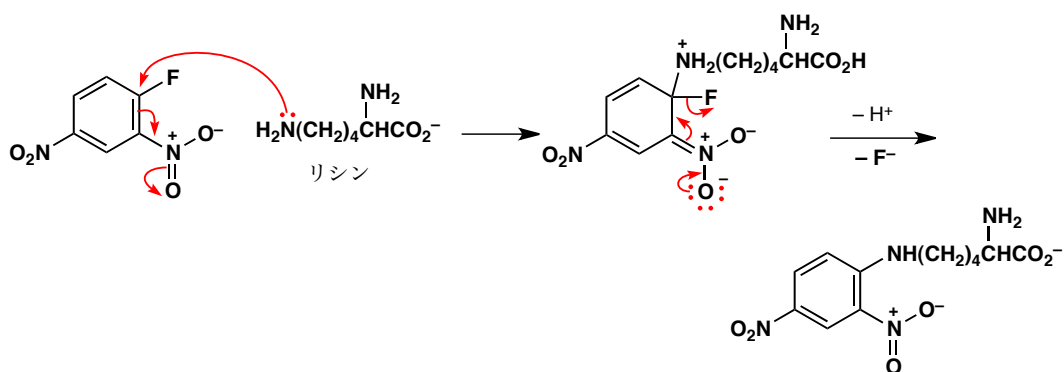
23B.25

塩化ベンジル部位のパラ位にアルコキシ基があるので、これが活性化効果を示し、求核置換反応が促進される。

23B.26



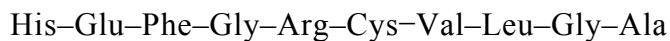
23B.27



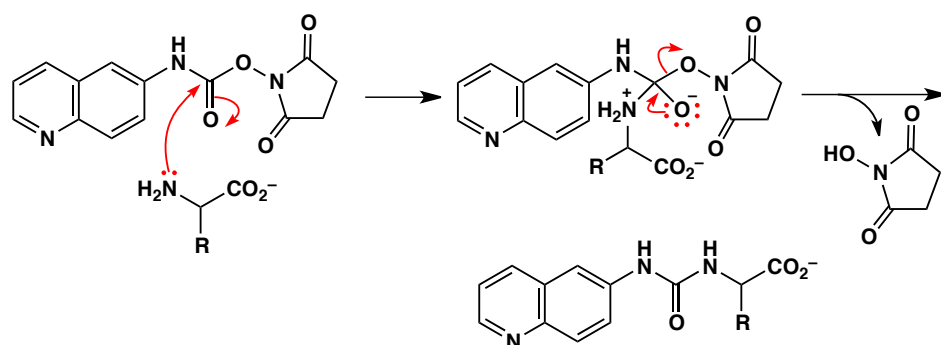
23B.28

トリプシンによって、(a) Gly-Arg と Phe-Ala, (b) Lys と Trp-Ile-Arg ;
キモトリプシンによって、(a) Gly-Arg-Phe と Ala, (b) Lys-Trp と Ile-Arg の断片が得られる。

23B.29 N末端が His であることから、最初の3残基が決まり、あとは重複部分を探してつないでいくと次の配列が決まる。



23B.30



23B.31 セリンは側鎖に OH 基をもつので、水素結合供与体にも受容体にもなれる。したがって、(a) のアミド基、(c) イミダゾール基、(e) のフェノール OH 基が水素結合できる。