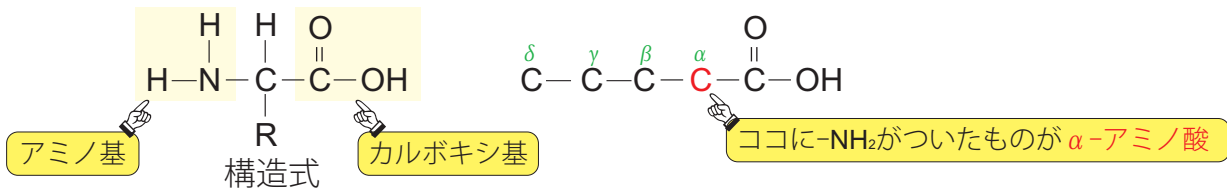


Visual Memory Chart ペプチドの構造決定に関する問題 完全攻略チャート①

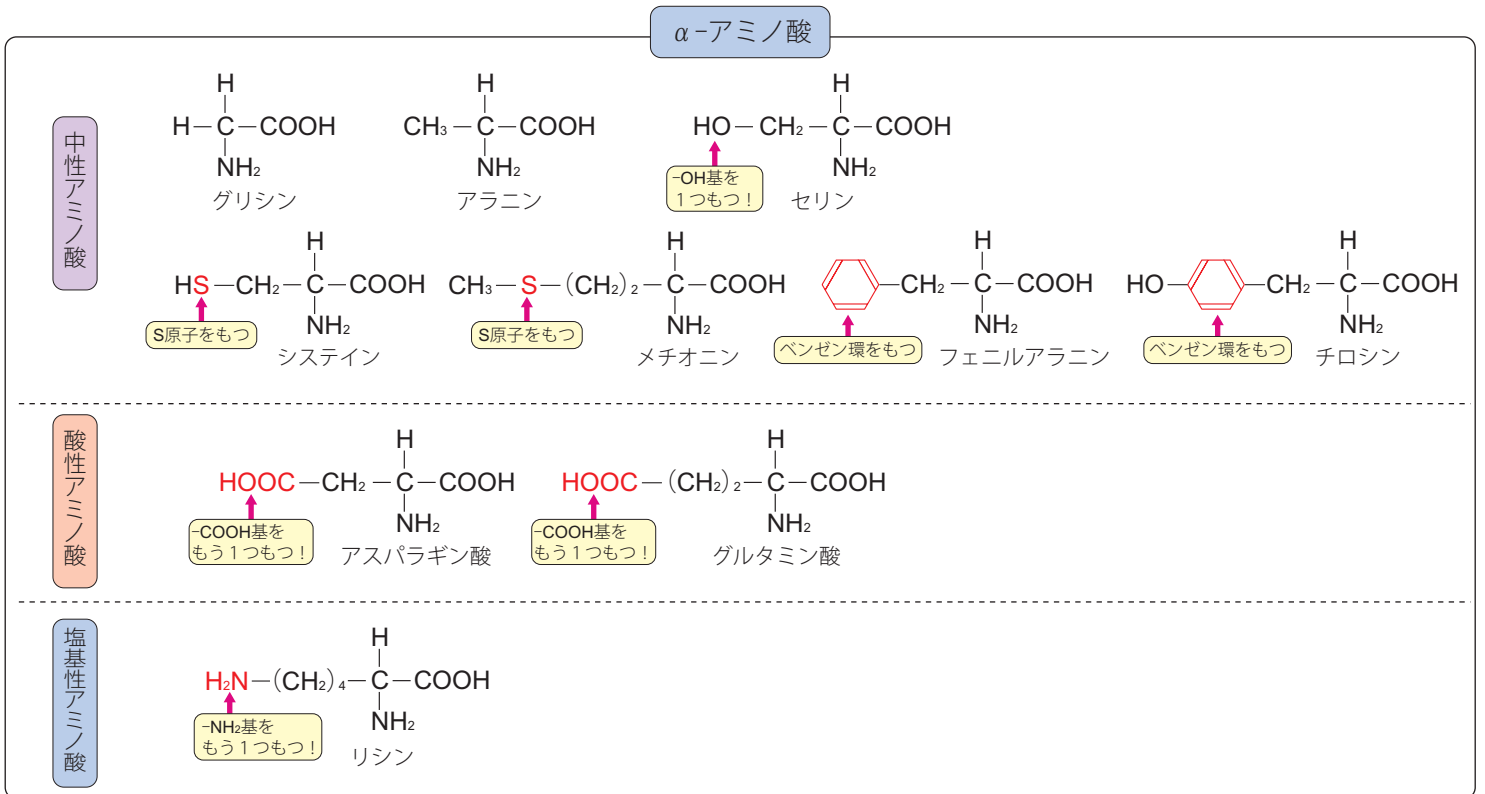
📖 アミノ酸の基礎知識

🔍 α-アミノ酸とは？

アミノ酸は、一般式 $RCH(NH_2)COOH$ で表され、アミノ基 ($-NH_2$) とカルボキシ基 ($-COOH$) の両方をもつ化合物で、この2つの基が同じ炭素原子に結合しているアミノ酸を **α-アミノ酸** という。

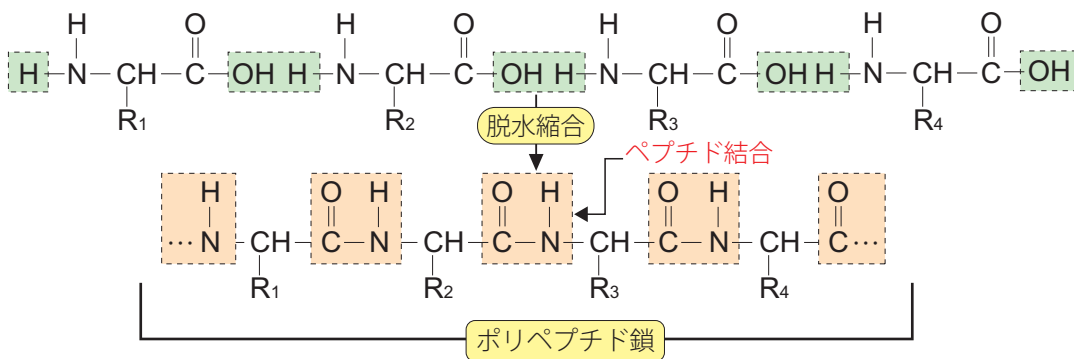


生体中のタンパク質を構成するα-アミノ酸は約20種類あり、それらが**ペプチド結合**によって長くつながってできた高分子化合物が**タンパク質**である。アミノ酸は側鎖 ($-R$) の構造により、**中性アミノ酸**、**酸性アミノ酸**、**塩基性アミノ酸**に分類される。



🔍 ペプチドとは？

2個のアミノ酸のうち、一方のアミノ酸のカルボキシ基 ($-COOH$) と他方のアミノ酸のアミノ基 ($-NH_2$) から水分子がとれて、縮合してできたアミド結合 $-CONH-$ を、特に**ペプチド結合**という。



2分子のアミノ酸が縮合してできたペプチドをジペプチド、3分子のアミノ酸が縮合したものをトリペプチド、10個以上のアミノ酸が縮合重合したものを**ポリペプチド**という。タンパク質の基本構造は、多種のアミノ酸がペプチド結合により結合したポリペプチドをもつ。

📖 ペプチドの構造決定の解法

ペプチドに関する問題は、知識を問う問題だけでなく、ペプチドの配列や構造を決定する問題がよく出題される。ペプチドの構造決定問題の解法の基本手順は次のようになる。

📌 解法の手順

STEP1 **N末端**を左側に、**C末端**を右側にしたペプチドの1次構造を、(**N末端**)①-②-③-④-……(**C末端**)と番号をつけて表す。
(ペプチドの末端には、縮合に使われなかったアミノ基とカルボキシ基が存在する。アミノ基の残った末端を**N末端**、カルボキシ基の残った末端を**C末端**といい、一般に、ペプチドは**N末端**を左側に、**C末端**を右側に書く。)

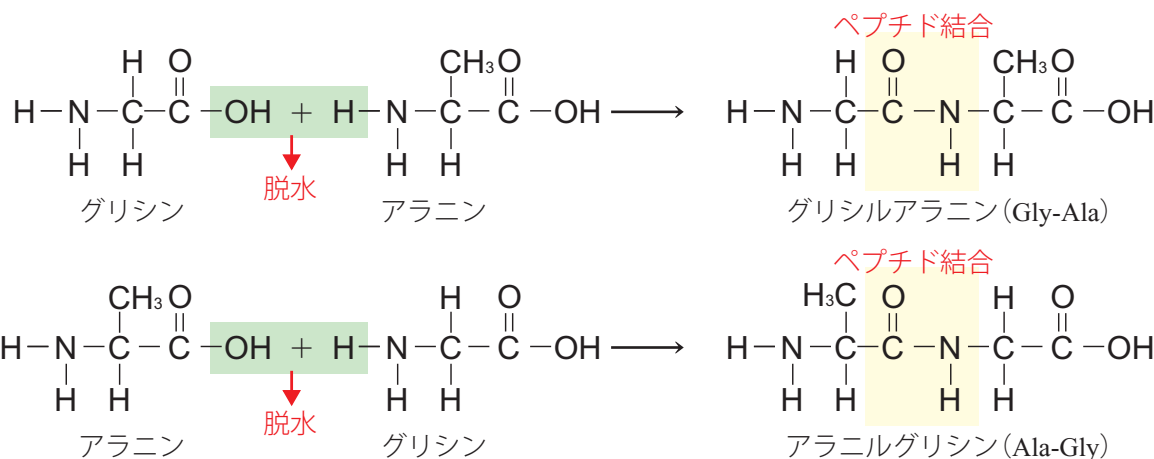
STEP2 問題で与えられている実験操作から、**STEP1**で表した番号のアミノ酸を推定していく。

📖 ペプチドの構造決定のポイントと推定の手がかり

ペプチドの構造を決定するためのポイントや推定の手がかりは、大きく I ~ V の5つとなる。それぞれについて、詳しく解説する。

I. 異性体

例えば、グリシンとアラニンからなるジペプチドの場合は、グリシンの-COOH基とアラニンの-NH₂基とが脱水縮合してできたグリシルアラニン(Gly-Ala)のほか、グリシンの-NH₂基とアラニンの-COOH基とが脱水縮合してできたアラニルグリシン(Ala-Gly)が存在し、これらは構造異性体の関係にある。



このように、ペプチド結合には、必ず2通りの結合の仕方がある。

つまり、Gly-AlaとAla-Glyは、異なるジペプチドとなる！

さらに、「光学異性体を含めて異性体の数を求めよ。」と言われた場合、アラニンには不斉炭素原子が1個存在するので、2種類ある構造異性体のそれぞれについて、2種(D体、L体という)の光学異性体が存在する。よって、異性体の総数は2×2=4種類となる。

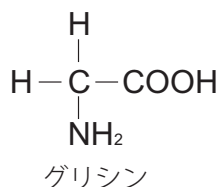
推定アイテム 1

「不斉炭素原子をもたないアミノ酸」とあったら、**グリシン**。

or 「光学不活性のアミノ酸」とあったら、**グリシン**。

解説&補足

不斉炭素原子をもたないアミノ酸は、**グリシン**だけとなる。



不斉炭素原子とは、4種の異なる原子または原子団と結合している炭素原子のこと

II. 検出反応

タンパク質(ペプチド)の検出反応は、キサントプロテイン反応、ビウレット反応、硫黄反応の3つが頻出！フェノール類の検出反応でよく出る塩化鉄(Ⅲ)との反応もたまにるので、一緒に頭に入れておこう。

推定アイテム 2

「ペプチドAの水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を示した。」とあったら、
ペプチドAには、ベンゼン環をもつアミノ酸が含まれる。

例えば、①-②-③のトリペプチドがキサントプロテイン反応で陽性、①-②のジペプチドが陰性だとしたら、アミノ酸③がベンゼン環をもつことがわかる。

解説&補足

上記の操作をキサントプロテイン反応という。呈色するのは、ペプチドを構成するアミノ酸中のベンゼン環がニトロ化されるため、ベンゼン環をもたないアミノ酸は呈色を示さない。ベンゼン環をもつアミノ酸には、フェニルアラニン、チロシンなどがある。

推定アイテム 3

「ペプチドAの水溶液に水酸化ナトリウム水溶液と硫酸銅(Ⅱ)を加えたら、赤紫色を示した」とあったら、ペプチドAは、トリペプチド以上(アミノ酸が3分子以上から構成されている)とわかる。

or

「ペプチドAの水溶液に水酸化ナトリウム水溶液と硫酸銅(Ⅱ)を加えたら、赤紫色を示さない」とあったら、ペプチドAは、ジペプチドとわかる。

解説&補足

上記の操作をビウレット反応という。呈色するのは、2つのペプチド結合が銅(Ⅱ)イオンに配位して錯イオンを形成するため、2個以上のペプチド結合をもたないペプチド(ジペプチド)は呈色しない。

推定アイテム 4

「ペプチドAの水溶液に水酸化ナトリウム水溶液を加えて加熱後、酢酸鉛(Ⅱ)水溶液を加えたら、黒色沈殿が生じた。」とあったら、
ペプチドAには、硫黄原子をもつアミノ酸が含まれる。

解説&補足

上記の操作を硫黄反応という。側鎖に硫黄を含むアミノ酸があると、側鎖から生じる S^{2-} と酢酸鉛(Ⅱ)から生じる Pb^{2+} とが反応して、黒色の硫化鉛 PbS が沈殿する。硫黄原子をもつアミノ酸には、システインやメチオニンなどがある。

推定アイテム 5

「ペプチドAの水溶液に塩化鉄(Ⅲ)を加えたら、青紫色を示した。」とあったら、
ペプチドAには、フェノール性ヒドロキシ基をもつアミノ酸が含まれる。

解説&補足

上記の呈色反応は、主にフェノール類の検出に用いられる。フェノール性ヒドロキシ基をもつアミノ酸にはチロシンなどがある。