

強者の戦略

研伸館・化学科の古谷勇馬です。私からは、第3回に引き続き、生化学に関する問題を出題したいと思います。出典は1997年度の東京医科歯科大学（前期）です。

大学院の研究室で、同級生が骨に関する研究をしており、そこで骨タンパク質の分析をしていました。もちろん、ヒドロキシプロリンも分析対象だったのですが、まさか化学の入試問題でヒドロキシプロリンという単語にお目にかかれるとは思わず、興奮してしまいました。

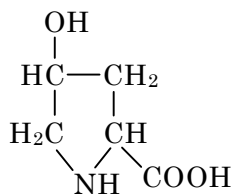
問題自体は落ち着いて計算すればそれほど難しくありません。では、頑張ってください。

【問題】

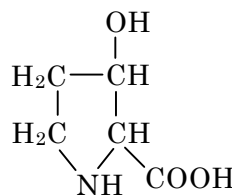
以下はタンパク質の一種コラーゲンについての記述である。これを読んで下の問いに答えよ。ただし、原子量は $H=1.0$ 、 $C=12$ 、 $N=14$ 、 $O=16$ とする。

コラーゲンは私達の体の中でも最も豊富にあるタンパク質で、全タンパク質のほぼ25%を占め、皮膚や骨には特に多い。（中略）

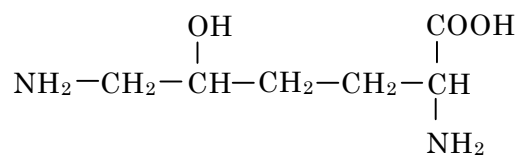
コラーゲンは特徴あるアミノ酸組成を持っている。グリシン(Gly)はコラーゲンを構成するアミノ酸の約1/3を占め、プロリン(Pro)は1/4を占める。コラーゲン中のプロリンやリシン(Lys)の多くは、それぞれ別の水酸化酵素により水酸基が導入され、4-ヒドロキシプロリン(4-Hyp)、3-ヒドロキシプロリン(3-Hyp)、ヒドロキシリシン(Hyl)になっている（下図）。



4-ヒドロキシプロリン
(4-Hyp)



3-ヒドロキシプロリン
(3-Hyp)



ヒドロキシリシン
(Hyl)

これらのアミノ酸はプロリンおよびリシンとしてポリペプチド鎖（筆者注：コラーゲンはポリペプチド鎖の3本鎖らせん構造をしている）に組み込まれた後、水酸化されるもので、コラーゲン以外のタンパク質にはあまり見られない特徴的なアミノ酸である。したがって、これらのアミノ酸を定量することによりコラーゲン量を求めることができる。また、コラーゲンのヒドロキシリシンのいくつかは糖と共有結合している。3本鎖らせん構造をしている部分にはきわだった特徴があり、3個のアミノ酸ごとにグリシンが存在する規則正しく繰り返されたアミノ酸配列を持つ。この配列は $(\text{Gly-X-Y})_n$ と書くことができ、XとYはプロリンやヒドロキシプロリンであることが多い。

コラーゲンにはいくつかの型があるが、これらは塩類溶液にたいする溶解度が異なるのを利用して、分離、精製することができる。すなわち、各型のコラーゲンの混合溶液に塩化ナトリウムなどの塩を多量に加えることにより溶解度を減少させると、溶解度の小さい型のコラーゲンから順に沈殿していくので、分離、精製できる。

3本鎖らせん構造をとったコラーゲンの分子はさらにそれらが規則正しく配列し、分子内や分子間に特殊な

強者の戦略

共有結合性の架橋を形成し、水に不溶性の大きくて丈夫な繊維構造をとる。3 本鎖らせん構造をとっているコラーゲンは比較的硬い丈夫なタンパク質であるが、その構造は弱い結合である水素結合で安定化しているために、(二) 温度を上げるとらせん構造が壊れてしまう。このようならせん構造の壊れたコラーゲンはゼラチンとよばれ食品その他によく用いられている。

問1 下線部について以下の問いに答えよ。

- (イ) 酵素の触媒作用が無機金属触媒の作用と違う点を下線部を参考にして述べよ。
- (ロ) このようなタンパク質は何とよばれているか。
- (ハ) 下線部(ハ)によりタンパク質が沈殿する現象を何というか。
- (ニ) この現象を何というか。

問2 骨からタンパク質を抽出し、試料としてその一定量を取り、そこに含まれている窒素を全てアンモニアガスとして、 0.25mol/L の硫酸 20mL に吸収させ、その液の未反応の硫酸を中和滴定したところ、 0.50mol/L 水酸化ナトリウム水溶液 17.2mL を要した。また、窒素の定量に用いたのと同じ量のタンパク質を取り、その中に含まれているヒドロキシプロリン量を測定したところ、 12.1mg あった。これらの結果をもとにして以下の問いに答えよ。ただし、タンパク質に含まれている窒素量は $16\sim 19\%$ であるが、この試料中にはコラーゲンが多いため 19% を用いること。また、ヒドロキシプロリンはコラーゲンの質量の 13% を占めるとする。

- (ホ) 生じたアンモニアの重量(mg)を求めよ。
- (ヘ) 試料としてとったタンパク量(mg)を求めよ。
- (ト) このタンパク質に含まれているコラーゲンの割合は何%か。

問3 コラーゲンを加水分解して得られたペプチドのうちの1種類を精製したところ、分子量が290で3分子のアミノ酸からなるトリペプチドであった。元素分析の結果、このペプチドの組成は、炭素 45.5% 、水素 7.6% 、窒素 19.3% 、酸素 27.6% であった。このペプチドを塩酸で加水分解すると3種類のアミノ酸が得られ、そのうちの一つはヒドロキシリシンであった。

- (チ) このペプチドの分子式を示せ。
- (リ) このペプチドを構成するアミノ酸のうち、ヒドロキシリシン以外の2種類のアミノ酸の示性式を記せ。
- (ヌ) ビウレット反応、キサントプロテイン反応、硫黄の検出反応のうちこのペプチドが陽性反応を示すものを記せ。