

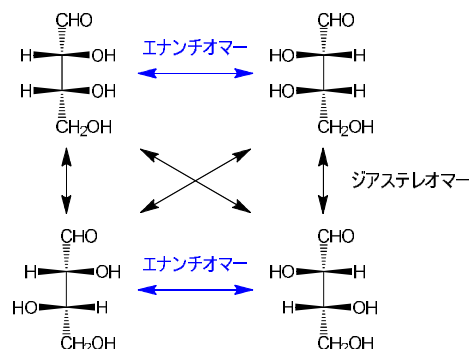
第 14 章 章末問題の詳細解答

14-1. A, T, C, G の 4 種類の塩基からできる 4 つの塩基配列は, 全部で何通りあるか.

答 $4^4 = 256$ 通り. 3'末端と 5'末端は区別できるので, 128 通りにはならない.

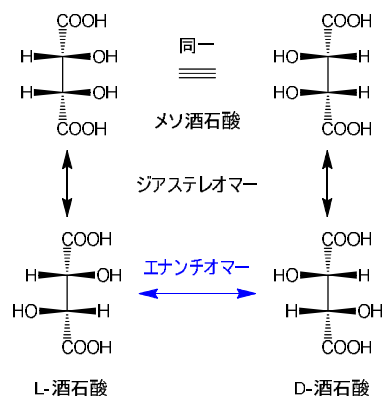
14-2. CHO-CH(OH)-CH(OH)-CH₂OH で表される糖には, 何種類の立体異性体があるか. その中で, 鏡像異性体の関係にあるものを示せ.

答 4 種類. 鏡像異性体 (エナンチオマー) の関係にない立体異性体の関係をジアステレオマーという.



14-3. 酒石酸 HOOC-CH(OH)-CH(OH)-COOH には, 何種類の立体異性体があるか. その中で, 鏡像異性体の関係にあるものを示せ.

答 3 種類. 2 つ以上の立体中心 (a 炭素) をもちながら, 鏡像体と重ね合わせることができる (同一の分子) になるものをメソ体とよぶ. メソ化合物は分子内に鏡面が存在する分子に存在する.



14-4. (+)-2-メチル-1-ブタノールの 0.1 g/mL の溶液の旋光度は 0.58°であった. 比旋光度を求めよ. 但し, 光路長は 1 dm (10 cm) とする.

答 $\alpha^{\circ} = [\alpha]_{\lambda}^t c l$ より, $[\alpha]_{\lambda}^t = 0.58^{\circ} / (0.1 \text{ g/mL} \times 1 \text{ dm}) = 5.8$

(注) 比旋光度は通常無次元量として扱う. また, 旋光度の測定にはナトリウムランプの 589.0 nm の光 (ナトリウム D 線) がよく用いられるので, $[\alpha]_{\text{D}}^t$ と表記されることが多い.

14-5. (-)-2-メチル-1-ブタノールの 0.05 g/mL の溶液の旋光度を求めよ. 但し, 光路長は 1 dm とす

る.

答 (+)-2-メチル-1-ブタノールの比旋光度 $[\alpha]_D^{25}$ が +5.8 であることから, (-)-2-メチル-1-ブタノールの比旋光度 $[\alpha]_D^{25}$ は -5.8 である. よって, (-)-2-メチル-1-ブタノール 0.05 g/mL の溶液の旋光度は, $a = -5.8 \times 0.05 \text{ g/mL} \times 1 \text{ dm} = -0.29^\circ$

14-6. (+)と(-)の光学異性体を等量含む(ラセミ体という)溶液の旋光度はどれくらいか.

答 (+)体による旋光度を $a(+)$, (-)体による旋光度を $a(-)$ とすると, ラセミ体の旋光度

$$a = a(+) + a(-) = 0 \quad (\because a(-) = -a(+))$$

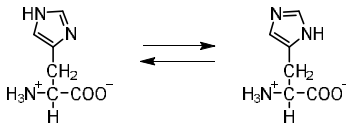
となり旋光性を示さない.

14-7. (+)と(-)の光学異性体の総量 $(x(+) + x(-))$ に対する(+)と(-)の光学異性体量の差 $(x(+) - x(-))$ の比の値をエナンチオマー過剰率 (e.e. (%)) $= (x(+) - x(-)) / (x(+) + x(-)) \times 100$ という. エナンチオマー過剰率が 50%の溶液における(+)と(-)の光学異性体の量の比を求めよ.

答 $x(+) : x(-) = 3 : 1$

14-8. リン酸緩衝溶液 (pH 7.4) におけるヒスチジンの構造式を記せ.

答 側鎖の pK_a は 6.04 なので, pH 7.4 のリン酸緩衝溶液中では主に以下の構造をとる. また, 二つの構造間で平衡が成り立っている.



14-9. 問 14-8 において, イミダゾール環である側鎖にプロトン付加した化学種は, 何%存在するか.

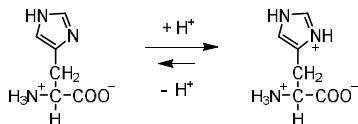
答 $\text{HisH}^+ \rightleftharpoons \text{His} + \text{H}^+$ の平衡において, His の初濃度を x_0 , 平衡時における HisH^+ の濃度を x とする. 側鎖の酸解離定数 pK_a の値から次式が成り立つ.

$$pK_a = 6.04 \text{ より, } K_a = 10^{-6.04}. \text{ 溶液の水素イオン濃度 } [\text{H}^+] = 10^{-7.4} \text{ (pH = 7.4 より).}$$

また, 酸解離定数は次のように表すことができる.

$$K_a = \frac{[\text{His}][\text{H}^+]}{[\text{HisH}^+]} = \frac{(x_0 - x)10^{-7.4}}{x} = 10^{-6.04}$$

より, $x/x_0 = 1/24 = 4.2\%$



14-10. 疎水性側鎖をもつアミノ酸残基を多く含むタンパク質は, 水溶液中でどのような構造をとると考えられるか.

答 疎水性側鎖をもつアミノ酸残基はタンパク質の内側に集まり, 水との親和性の高いアミノ酸残基が外側に向くような構造をとることによって, 水溶液中で安定に存在することができる.