

問題 24. 通常でないアミノ酸：新たな特性の探索

抗癌作用をもつ可能性のある天然化合物の探索は、現代科学の急速に成長している分野の一つである。近年の研究の結果を以下で考察する。

X は抗癌剤になる可能性のある化合物である。異なる前駆体からの合成のメカニズムを研究するために、実験室で合成された化合物 **A**, **B**, **C** の混合物をそれぞれ体重 1 kg あたり 63.5, 58.5, 39.6 μg ラットに経口投与した。**A** と **B** は天然に存在する安定な α -アミノ酸である。これらの化合物のうち 1 つの残基はタンパク質中に見出される。**A**, **B**, **C** についての情報が以下の表にまとめられている。

化合物	構成元素、質量%			構成元素数	不斉原子数
	C	H	O		
A	31.09	5.74	16.57	5	1
B	26.67	5.04	17.77	5	1
C	9.24	3.10	含まれている	4	0

また、以下のことがわかっている。

- ・ **A**, **B**, **C** の分子量はそれぞれ 250 g/mol より小さい。
- ・ **A**, **B**, **C** は通常の（天然の）同位体比の C, H, N, O（必ずしもこれらの全てではない）からなる。
- ・ 窒素原子の数は以下の不等式に従う： $N_{\text{nitrogen}}(\mathbf{B}) \geq N_{\text{nitrogen}}(\mathbf{A})$ 。

1. **A** および **B** に含まれる窒素原子の数の全ての可能性を考慮し、元素組成を決定せよ。
2. もし小問 1 の答えがわからなければ、次のヒントを参考にせよ：**A** と **B** は同数の窒素原子を含む。
3. **B** の可能な構造をすべて描け（立体化学的な詳細は考慮しなくてよい）。

4. 与えられたデータが十分なら、小問 3 で解答した構造の立体中心の絶対配置 (*R*, *S*) を示せ。

実験において、一定時間後、ラットの呼気のサンプルを集めた。以下の物質が（他の代謝産物に加えて）検出された。

検出された気体の化合物	H ₂ に対する 相対密度	前駆体化合物
A1	53	A
B1	53.5	B
C1	56	C

5. **A1** には等価な水素原子しかなく、 π 結合が存在しないことが既知であるときの **A1** と **B1** の構造を描け。

ラットの体内での **C1** の **C** からの合成は 2 段階の酵素反応により進行する。すなわち、**C** の還元による中間生成物 **X** の生成と、**X** の **C1** への変換である。

6. **C** が C-O 結合を含まないことが既知であるとき、**C**, **C1** および抗癌性代謝産物 **X** の構造を決定せよ。

A1, **B1** の **A** および **B** からの合成もそれぞれ 2 段階からなる。後者は **X** から **C1** への変換に関与するものと同じ酵素が触媒として働く。

7. **A** および **B** の構造を決定せよ。

8. ラットに投与された混合物の中の **A**, **B**, **C** の質量の選び方について説明せよ。

以上で議論したアミノ酸の一つはタンパク質中にみられる。このアミノ酸はそれ自身のトランスファー RNA(tRNA)を持たないこともまた知られている。

9. どちらのアミノ酸 (**A** または **B**) がタンパク質中に見られるか決定せよ。以下に示された答えから、タンパク質においてそれがどのように生成しているかに関する適切な説明を一つ選択しなさい。

番号	答え
1	A 、通常のアミノ酸への一段階の翻訳後修飾により生成されるから。
2	A 、通常のアミノ酸に構造が似ているため、翻訳中に誤って挿入されるから。
3	A 、アミノアシル tRNA を予め形成することなしにリボソームでのタンパク質合成に関与することができるから。
4	B 、通常のアミノ酸に構造が似ているため、翻訳中に誤って挿入されるから。
5	B 、アミノアシル tRNA を予め形成することなしにリボソームでのタンパク質合成に関与することができるから。