

生物化学

【問1】図1Aは1~5の5種類のL- α -アミノ酸の側鎖構造を示したものであり、図1Bはそのうちの1つのアミノ酸の水溶液の滴定実験の結果を示したものである。以下の設問に答えよ。

- 1) 図1Bの滴定曲線は、図1Aに示した1~5のアミノ酸のうち、どのアミノ酸のものと考えられるか。最も適切なものを1つ選んで番号で答えよ。
- 2) 図1Bの滴定曲線をもつアミノ酸の等電点を求めよ（小数点第1位まで）。
- 3) あるタンパク質は3と4をアミノ酸残基として多数含有し、水中で球状構造をとる。3と4のアミノ酸はそれぞれ、このタンパク質がとる球状構造の内部と表面のどちらに存在することが多いと考えられるか。理由とともに答えよ。
- 4) 1~5のアミノ酸のなかで、 α ヘリックスを不安定化しかつターンを安定化するはたらきが最も強いものはどれか。番号を1つ選んで理由とともに答えよ。

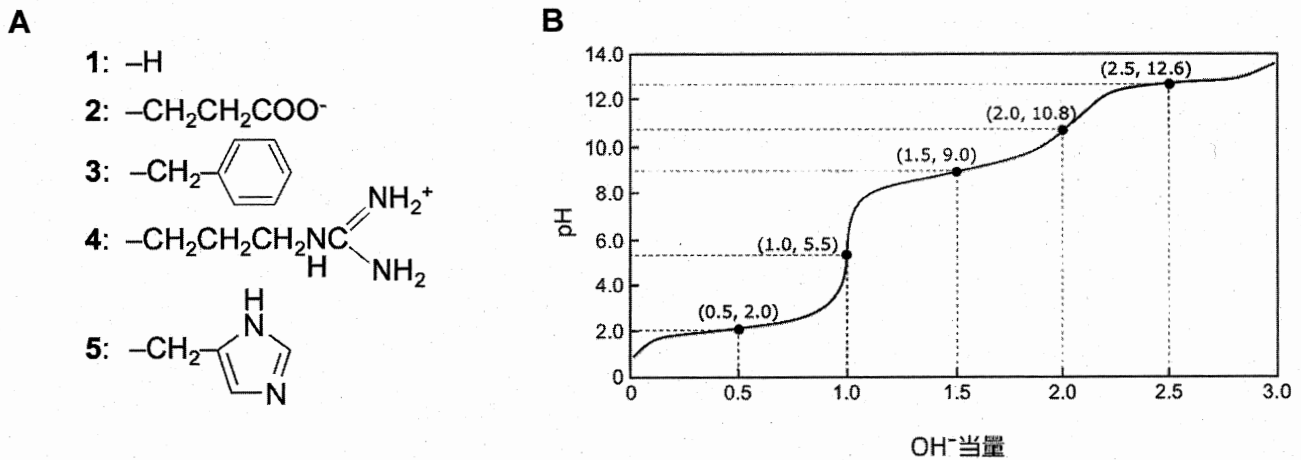


図1. L- α -アミノ酸の側鎖構造 (A) と滴定曲線 (B)

(A)に示した側鎖構造はpH 7.0における構造である。(B)のグラフ中の括弧で示した数字は、それぞれ0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 2.5当量の水酸化ナトリウムで滴定したときのアミノ酸水溶液のpHを表す(黒丸)。例えば(1.0, 5.5)は、1.0当量の水酸化ナトリウムで滴定したときのアミノ酸水溶液のpHが5.5であったことを表す。

【問2】以下の文章を読み、設問に答えよ。

触媒機能をもつタンパク質である酵素は、(i)基質と非共有結合で酵素-基質複合体を形成した後、遷移状態を経て生成物を生じる。基質濃度に対する反応初速度の関係は酵素活性を評価するとき用いられ、反応初速度がミカエリス・メンテンの式で記述できる酵素の場合、酵素の反応特性は(ii)ミカエリス定数 K_m と(iii)触媒定数 k_{cat} で表される。(iv)これらの定数は、酵素溶液に阻害剤を添加すると見かけ上変化することがある。また、(v)酵素によっては、基質濃度と反応初速度の関係がミカエリス・メンテン型とは異なることがある。

- 1) 下線部(i)について、酵素-基質複合体を形成することによって熱力学的にエントロピーは減少する。酵素反応におけるその利点を答えよ。
- 2) 下線部(ii)の K_m について、基質が生成物に化学的に変化する段階が酵素反応の律速であるとき、酵素濃度[E]、基質濃度[S]、酵素-基質複合体濃度[ES]との関係式を、[E]、[S]、[ES]を用いて書け。
- 3) 下線部(iii)の k_{cat} を求めるために必要な情報は何か、答えよ。
- 4) 下線部(iv)における阻害剤の添加によって、見かけ上 K_m は変化せず k_{cat} だけ変化する阻害を何と呼ぶか。また、そのような阻害では、阻害剤は何と相互作用しているのか、答えよ。
- 5) 下線部(v)が示す酵素の1つとしてアロステリック酵素がある。アロステリック酵素では、基質結合部位と異なる部位に阻害剤が結合し、酵素活性が変化する。アロステリック酵素の反応が示す基質濃度と反応初速度の関係をミカエリス・メンテン型の酵素と比較するかたちでグラフに示すとともに、そのアロステリック酵素溶液に阻害剤を添加した時のグラフも示せ。ただし、阻害剤は基質濃度が無限大のときの反応初速度を変化させないとする。

【問3】糖質に関する以下の文章を読み、設問に答えよ。

デンプンは、とアミロペクチンからなる。デンプンをアミラーゼにより分解するとき、 α -アミラーゼは、やアミロペクチンの α -(1 \rightarrow 4)グリコシド結合を順不同に分解する。 β -アミラーゼは、アミロペクチンの非還元末端側から、マルトース単位で分解する。アミラーゼがデンプンを分解した後は、枝分かれが多く分解を受けにくいが残る。

- 1) 空欄 と に当てはまる最も適切な語句をそれぞれ記述せよ。
- 2) アミロペクチンに含まれる α -(1 \rightarrow 4)結合以外のグリコシド結合をすべて記述せよ。
- 3) マルトースを構成する単糖の種類を以下の語群から選び、すべて記述せよ。

<語群>

アラビノース ガラクトース キシロース グルコース
 フルクトース マンノース リブロース リボース

- 4) グルコースが水溶液中に存在するとき、以下に示す構造A~Cのうち、熱力学的に最も安定なものを1つ選び記号で答えよ。また、その理由を説明せよ。
 - A 環状構造をもつ α -D-グルコピラノシド
 - B 環状構造をもつ β -D-グルコピラノシド
 - C 開環した構造をもつD-グルコース

【問4】クエン酸回路は、下記のA~Hの酵素（複合体）による反応経路である。以下の文章を読み、設問に答えよ。

- A. アコニターゼ
- B. イソクエン酸デヒドロゲナーゼ
- C. 2-オキシグルタル酸デヒドロゲナーゼ複合体
- D. クエン酸シンターゼ
- E. コハク酸デヒドロゲナーゼ複合体
- F. スクシニル CoA シンテターゼ
- G. フマラーゼ
- H. リンゴ酸デヒドロゲナーゼ

1) i) ~ iv) のそれぞれについて関係の深い酵素（複合体）を記号A~Hの中からすべて選べ。繰り返し選んでもよい。

- i) 基質レベルのリン酸化にかかわる。
- ii) ミトコンドリア内膜に存在する。
- iii) グリオキシル酸経路に含まれない。
- iv) アセチル CoA とオキサロ酢酸の縮合反応にかかわる。

2) 解糖系の中間体のホスホエノールピルビン酸やピルビン酸が1つの酵素によってオキサロ酢酸に変換される反応がある。この反応が必要になるのは、どのような状態のときか、答えよ。

3) 多くの細菌ではA~Hのいくつかの酵素（複合体）をもたないことから、クエン酸“回路”としての機能はもっていない。それにもかかわらず、A~Hの一部の酵素（複合体）をもつ理由を説明せよ。