

生物化学

【問1】4種類のアミノ酸の側鎖の構造と解離基の pK_a を表1に示す。この表のデータを参考にして以下の設問に答えよ。

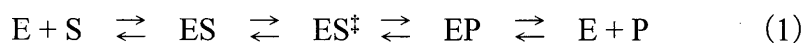
表1. 4種類のアミノ酸の側鎖の構造と解離基の pK_a

L-アミノ酸 (側鎖の構造)	α -カルボキシ基	α -アミノ基	側鎖
L-グルタミン酸 (-CH ₂ CH ₂ COOH)	2.10	9.50	4.10
L-イソロイシン (-CH(CH ₃)CH ₂ CH ₃)	2.33	9.87	
L-リシン (-CH ₂ CH ₂ CH ₂ CH ₂ NH ₂)	2.20	9.10	10.5
グリシン (-H)	2.35	9.85	

- 1) L-リシンについて、pH 1.0 および pH 13.0 において最も支配的に存在する分子種の構造式を Fischer 投影式でそれぞれ書け。
- 2) 表1の4種類のアミノ酸を pH 6.10 における電気泳動に供したとき、陽極方向に移動するアミノ酸と陰極方向に移動するアミノ酸は、それぞれどれか。
- 3) ある球状タンパク質に上記の4種類のアミノ酸がアミノ酸残基として多数含まれているものとする。この球状タンパク質が水溶液中に存在するとき、これらのアミノ酸残基のなかで、このタンパク質分子の内部の方に最も高頻度に見いだされるものを答えよ。また、その理由を述べよ。

【問2】以下の文章を読み、設問に答えよ。

1 基質 1 生成物の反応を触媒する酵素 (E) は、基質 (S) と非共有結合で酵素-基質複合体 (ES) を形成した後、S は遷移状態 (S^\ddagger) を経て生成物 (P) になる (式 (1))。



この反応を熱力学的立場で考えると、S は ES を形成することによって、結合の形成による ア 的安定を得ると同時に イ を失う。そして、⁽ⁱ⁾酵素は、その活性部位で基質分子と遷移状態の分子とでは異なった相互作用をし、反応を触媒している。

また、一般的な酵素反応における基質濃度と反応初速度の関係は⁽ⁱⁱ⁾ミカエリス・メンテンの式で記述することができるが、基質との結合によっておこる酵素の構造変化が反応活性に影響を与える ウ 酵素では、ミカエリス・メンテンの式では正確に記述できない。

ウ 酵素には、活性部位とは離れたところに エ をもつものがあり、オ が結合し酵素活性が向上した場合、基質濃度と反応初速度の関係はミカエリス・メンテンの式に近づく。

1) 空欄 , に入る適切な語句を下記よりそれぞれ選べ。

エンタルピー, エントロピー, 化学ポテンシャル, 活性化エネルギー,
自由エネルギー, 電気化学ポテンシャル

2) 下線部(i)について, 下記に答えよ。

a) 酵素がより強く結合するのは, 基質分子 (S) と遷移状態 (S[‡]) のどちらか, 答えよ。

b) 相互作用の違いが反応の促進にどのような利点となっているか, 答えよ。

3) 下線部(ii)について, 下記に答えよ。

a) ミカエリス・メンテンの式で使われるミカエリス定数 K_m と触媒定数 k_{cat} は, 酵素のどのような特性を表しているか, それぞれ答えよ。

b) K_m 値と k_{cat} 値はラインウィーバー・バークプロットから求めることができるが, 阻害剤存在下では K_m 値と k_{cat} 値は見かけ上変化する。阻害剤が酵素-基質複合体のみに結合する場合, この阻害剤存在下では K_m 値と k_{cat} 値は見かけ上どのように変化するか, 下記から選べ。

- ① K_m : 増加, k_{cat} : 増加 ② K_m : 増加, k_{cat} : 変わらない
 ③ K_m : 増加, k_{cat} : 減少 ④ K_m : 変わらない, k_{cat} : 増加
 ⑤ K_m : 変わらない, k_{cat} : 変わらない
 ⑥ K_m : 変わらない, k_{cat} : 減少 ⑦ K_m : 減少, k_{cat} : 増加
 ⑧ K_m : 減少, k_{cat} : 変わらない ⑨ K_m : 減少, k_{cat} : 減少

4) 空欄 , , に入る適切な語句を記せ。

【問3】多糖に関する以下の文章を読み, 設問に答えよ。

多糖には様々なはたらきがある。多糖は, エネルギー貯蔵物質, 構造成分, または細胞を接着する「のり」としてはたらく。

動物細胞で最も一般的なエネルギー貯蔵物質はグリコーゲンである。グリコーゲンは非常に重合度が高く, 多くの(i)枝分かれのあるグルコースの重合体である。植物細胞でのエネルギー主要貯蔵物はであり, これもグルコースの重合体である。には, 枝分かれのない形のと枝分かれのあるがある。グリコーゲンももグルコースのアノマーの重合体である。

これに対して, 植物の細胞壁の主要構成成分であるセルロースは, グルコースのアノマーの(ii)枝分かれのない重合体である。ヒトのアミラーゼはグリコシド結合を加水分解できるが, グリコシド結合は加水分解できない。植物, 細菌, カビの多くはセルロースを分解する酵素を合成可能である。ウシやシロアリは, 腸内にセルロースを分解する細菌を有するので, セルロースを消化できる。

細胞接着に関わる複合糖質に含まれる多糖は、数種類の単糖単位を含むことから **ク** である。**ケ** は、(iii) グリコサミノグリカン とよばれる多糖とコアタンパク質からなる複合糖質である。

- 1) 空欄 **ア** ~ **ウ**, **ク**, **ケ** にあてはまる最も適切な語句を下の語群から選び、それぞれ答えよ。

<語群>

アミロース アミロペクチン スクロース デンプン
ヘテログリカン プロテオグリカン ホモグリカン ラクトース

- 2) 空欄 **エ** ~ **キ** にあてはまる最も適切な語句を下の語群から選び、それぞれ答えよ。空欄には語群から同じ語句を複数回選択してもよい。

<語群>

α β

- 3) 下線部 (i) について、枝分かれ構造として最も適切なものを下の選択肢から選び答えよ。

<選択肢>

$\alpha(1\rightarrow3)$ $\alpha(1\rightarrow4)$ $\alpha(1\rightarrow5)$ $\alpha(1\rightarrow6)$
 $\beta(1\rightarrow3)$ $\beta(1\rightarrow4)$ $\beta(1\rightarrow5)$ $\beta(1\rightarrow6)$

- 4) 下線部 (ii) について、あてはまるグリコシド結合の構造として最も適切なものを下の選択肢から選び答えよ。

<選択肢>

$\alpha(1\rightarrow3)$ $\alpha(1\rightarrow4)$ $\alpha(1\rightarrow5)$ $\alpha(1\rightarrow6)$
 $\beta(1\rightarrow3)$ $\beta(1\rightarrow4)$ $\beta(1\rightarrow5)$ $\beta(1\rightarrow6)$

- 5) 下線部 (iii) について、グリコサミノグリカンの単糖単位に認められる官能基として適切な語句を下の語群から2つ選び答えよ。

<語群>

アセチル基 メチル基 メルカプト基 硫酸基 リン酸基

【問4】以下の文章を読み、設問に答えよ。

ヒトにおいて、ホルモンの が摂食時に分泌されることで、血中のグルコースが肝臓などで細胞内に吸収される。グリコーゲンの分解を促すホルモンの は、膵島（ランゲルハンス島）から分泌され、血中のグルコース濃度を (i) (上昇 / 下降) させる。これは、グリコーゲンホスホリラーゼが、グリコーゲンの (ii) (非還元末端 / 還元末端) からグルコース残基を (iii) 加リン酸分解 により解離させているためである。グルコース残基は解糖系でさらに分解されるが、その一部の間体は、(iv) ペントースリン酸経路の基質 となる。ペントースリン酸経路の酸化的段階では還元分子の が生産され、(v) 非酸化的段階では様々な炭素数をもつ糖が中間体として生産される。

- 1) 空欄 ~ にふさわしい語句を答えよ。
- 2) 下線部(i)と(ii)に示す2つの選択肢のうち、適切な語句を選んでそれぞれ答えよ。
- 3) 下線部(iii)に示す加リン酸分解が、加水分解と比べて有利な点を説明せよ。
- 4) グリコーゲンの中に存在するグリコゲニンの役割を説明せよ。
- 5) 下線部(iv)において、ペントースはペントースリン酸経路で生産される。ペントースからつくられる生体分子を答えよ。
- 6) 下線部(v)に示す非酸化段階で生産されない中間体を下記の中からすべて選べ。

三炭糖，四炭糖，五炭糖，六炭糖，七炭糖，八炭糖，九炭糖