

平成 20 年 3 月 7 日

平成 19 年度 生命化学 I 試験問題

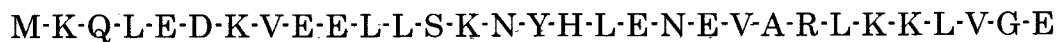
- ・解答用紙は、各自 3 枚。白紙でも 3 枚すべてを提出してください。
- ・問題は、I～III まであります。各問は、それぞれ別の用紙に解答してください。
書ききれない場合は、該当する解答用紙の裏に解答してください。
どうしても書ききれない場合には、I、II に関してはまたがって解答することを許可しますが、(採点の際に見過ごすといけないので) その旨を明記しておいてください。
- ・問題 III は、必ず 1 枚の解答用紙で完結するようにしてください。

I. (1)~(6)の各設問に答えよ。

計算の簡便化のため、気体定数 R を $8.0 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ としよ。

また、必要であれば、 $\log_e A = 2.3 \times \log_{10} A$ の関係を用いよ。

(1) α -ヘリックス構造をとる次のようなペプチドがある。



(a) Q、E および Y の各アミノ酸の構造を、pH 7 での主なイオン型で示せ。

(b) このペプチドの中で、そのアミノ酸残基が pH7 で正電荷をもつもの、負電荷をもつもの、非極性なものをそれぞれ一文字表記ですべて示せ。ただし、ヒスチジンに関しては pK_a が 6~7 付近にあるため、ここでは解答する必要はない。

(c) ペプチドの一次構造、二次構造、三次構造、四次構造について 3 行程度で簡単に説明せよ。

(d) このペプチド同士が水溶液中で相互作用している。この時、通常の α -ヘリックス構造よりヘリックス一巻きあたりの残基数が 0.1 程度少なくなっていることが分かっている。二本のペプチドは、どのような形で相互作用していると予想されるか。

(2) 天然には、二本鎖 DNA の塩基配列を認識するタンパク質が数多く存在する。タンパク質は、多くの場合 major groove (大きな溝、主溝) の側から塩基配列の認識を行っている。

(a) ワトソン・クリック塩基対を水素結合様式が分かるように示せ。

(b) イオン強度を変化させた場合に二重らせん構造の安定性はどうか。DNA の構造から考察せよ。(ヒント:イオン強度が変化すると静電的な相互作用はどうか?)

(c) 二本鎖 DNA を major groove および minor groove (小さな溝、副溝) の側からそれぞれ見ると、水素結合のドナー (D)、水素結合のアクセプター (A)、かさばった疎水性のメチル基 (M)、小さな非極性の水素 (H) などが並んでいる。なぜ二本鎖 DNA の塩基配列を認識する際に、主溝の側から行う方が有利であるのかについて、a で示したワトソン・クリック塩基対に D、A、M、H などの記号を書き込み、それをもとに考察せよ。

(3) ある反応は、一般塩基触媒作用を受け、そのブレンステッド・プロットの傾きは 0.5 であった。反応を pH7 で行うとき、イミダゾールとアンモニアではどちらの効率が高いかを説明せよ (両者の濃度が同じ時 ($[ImH^+] + [Im] = [NH_4^+] + [NH_3]$))、どちらの方が速く反応が進むか?)。ただし、イミダゾリウムイオンおよびアンモニアの pK_a は、それぞれ 7、9 であるとする。

(4) 常温において、「A と B が離れている状態」と「A と B とが会合している状態」との間に水素結合 1 個分だけのギブスエネルギー差がある時、両者の安定性にはどのくらいの差があると予想されるか説明せよ。ここでは、常温を 300 K、水素結合 1 個分のエネルギー差を 16.5 kJ mol^{-1} とする。

(5) 触媒を用いずにある反応を行ったところ、活性化エンタルピーは 80.0 kJ mol^{-1} であった。そこで、ある触媒を用いて反応を行うと、その活性化エンタルピーは 52.4 kJ mol^{-1} となった。反応を 300K で行うとして、反応速度は何倍になったか。ここでは、活性化エントロピーは温度によらず一定であるとする。

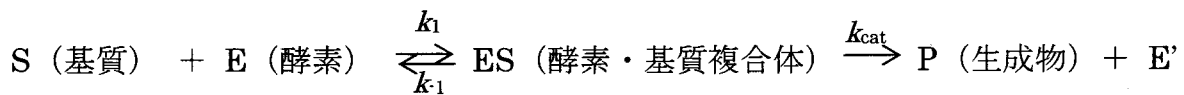
(6) 次の a~e の中から二つ選び、それぞれを簡単に説明せよ。必要ならば、図を用いてもよい。

- (a) 大腸菌を用いた遺伝子操作の概略を述べよ。
- (b) van der Waals 力について知っていることを述べよ。
- (c) 多糖について知っていることを述べよ。
- (d) 脂質の集合体の性質に関して知っていることを述べよ。
- (e) 自分の勉強してきたことについて、項目をあげそれを説明せよ。ただし、この試験で問われている項目は除く。

II. 酵素に関して、以下の(1)~(3)に答えよ。

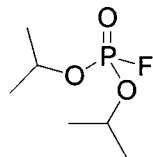
(1) 酵素がなぜ高活性であるのか、簡単に説明せよ。

(2) ミカエリスメンテン型の反応に従う酵素について、



基質濃度がミカエリス定数 K_m の $1/2$ の時、反応速度は最大値 V_{max} の何倍になると予想されるか。ただし、答えだけでなく導出の過程も示すこと。

(3) 次に示す化合物は、セリンプロテアーゼの反応を阻害することが知られている。

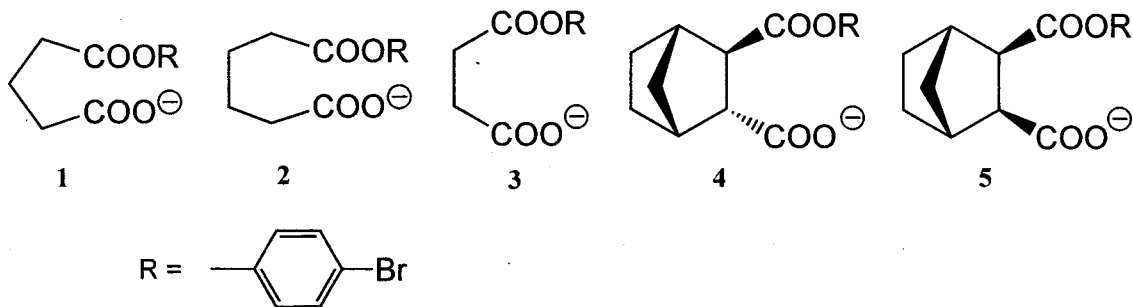


- (a) セリンプロテアーゼ（授業では、キモトリプシンについて説明した）の反応機構について簡単に説明せよ。ただし、キモトリプシンの活性部位近傍には、アスパラギン酸、セリン、ヒスチジンが存在している。
- (b) どのような機構で、この化合物がキモトリプシンの反応を阻害するのかについて考察せよ。

III

注意！ 必ず1枚の解答用紙で完結するようにしてください

以下に示した化合物は、いずれも同一分子内にカルボキシレートイオンと活性エステルをもつ化合物である。これらは、中性条件下で自発的にある反応を起こす可能性のある化合物である。



(1) 3の化合物を例に挙げ、どのような反応が進行するか、化学式で示せ。

(2) これらの化合物は、生成物に変換される速度に著しい差が観測された。最も大きい反応速度をもつものから順次並べよ。ただし、目的生成物が観測されないかもしれない化合物は削除して並べること。

(3) 反応速度を決定する最も高い要因は、これら一連の化合物の場合何か、説明せよ。

(4) 3の反応のpH条件を変えると、反応速度が著しく低下した。pHは、下げたのか上げたのかを予測し、そのように予測した理由を科学的根拠をもって説明せよ。