

平成19年度 大学院博士前期課程入学試験問題

受験番号	
------	--

生物化学

問題1. (配点25/100)

(1) ここに、4つのアミノ酸から成る8種類のペプチド、Gly-Met-Arg-Asp、Asp-Ser-Val-Glu、Gln-Phe-Cys-Asn、Ala-Glu-Ser-Lys、Gly-Ser-Pro-Ala、Val-Met-Ile-Leu、Thr-Lys-Arg-Tyr、Gln-Ser-Trp-Hisがある。以下の問いに答えよ。

- 1-1) この中で最も疎水性の高いペプチドはどれか。
- 1-2) この中で最も酸性である等電点の低いペプチドはどれか。
- 1-3) この中で最も等電点の高いペプチドはどれか。
- 1-4) この中で最も分子量の小さいペプチドはどれか。
- 1-5) この中で分子間ジスルフィド結合を形成しうるペプチドはどれか。
- 1-6) この中でトリプシンにより分解されるペプチドはどれか。

(2) 以下の問いに答えよ。

2-1) 高濃度の尿素を含む水溶液を透析膜の袋に入れ、中身が外に漏れないようにしっかりとくくり、純水に対して透析する時、どのようなことに注意しなければならないか、浸透と拡散の原理に基づいて述べよ。なお、尿素は透析膜を自由に透過できるものとする。

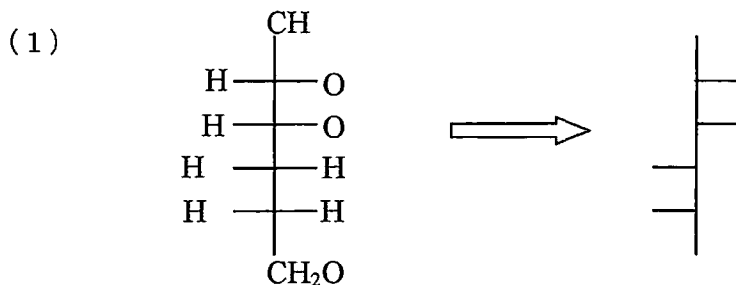
2-2) ある化合物のアミノ基 $R-NH_3^+$ は $R-NH_2$ と H^+ に解離するが ($R-NH_3^+ \rightleftharpoons R-NH_2 + H^+$)、pH 9.0 では $[R-NH_3^+] : [R-NH_2] = 1 : 10$ になる。この官能基の解離定数 pKa を求めよ。またその根拠となる式を示せ。

2-3) ある蛋白質の分子量を SDS-ポリアクリルアミドゲル電気泳動 (SDS-PAGE) とゲルろ過カラムクロマトグラフィー法で推定したところ、ゲルろ過で推定した分子量は SDS-PAGE で推定した分子量の4倍になった。このことから何がわかるか述べよ。またその理由を述べよ。

2-4) かさ高い疎水性アミノ酸が β シート構造を安定化する理由を述べよ。また、プロリン残基が α ヘリックスを不安定化する理由を述べよ。

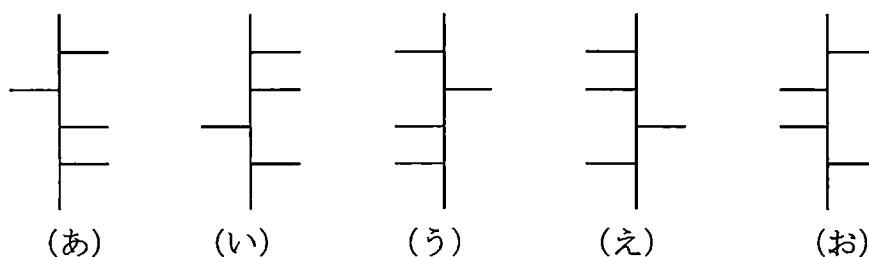
2-5) ヘモグロビンとミオグロビンの構造や機能における共通点と相違点をそれぞれ述べよ。

問題2. (配点25/100)



今、あるアルドヘキソースを簡易 Fischer 式で表すと上図のようになるものとする。

以下の5種類の構造式(あ)～(お)は、いずれも異なるアルドヘキソースを簡易 Fischer 式で示したものである。問題1-1)～1-3)について、(A)～(J)の記号を用いて解答せよ。



1-1) エナンチオマー同士である組み合わせをすべて解答せよ。

- | | |
|---------------|---------------|
| (A) (あ) と (い) | (F) (い) と (え) |
| (B) (あ) と (う) | (G) (い) と (お) |
| (C) (あ) と (え) | (H) (う) と (え) |
| (D) (あ) と (お) | (I) (う) と (お) |
| (E) (い) と (う) | (J) (え) と (お) |

1-2) エピマー同士である組み合わせをすべて解答せよ。

- | | |
|---------------|---------------|
| (A) (あ) と (い) | (F) (い) と (え) |
| (B) (あ) と (う) | (G) (い) と (お) |
| (C) (あ) と (え) | (H) (う) と (え) |
| (D) (あ) と (お) | (I) (う) と (お) |
| (E) (い) と (う) | (J) (え) と (お) |

1-3) D-体のジアステレオマー同士である組み合わせをすべて解答せよ。

- | | |
|---------------|---------------|
| (A) (あ) と (い) | (F) (い) と (え) |
| (B) (あ) と (う) | (G) (い) と (お) |
| (C) (あ) と (え) | (H) (う) と (え) |
| (D) (あ) と (お) | (I) (う) と (お) |
| (E) (い) と (う) | (J) (え) と (お) |

(2) 10,000残基からなり、100残基毎に枝分かれがあるグリコーゲン分子がある。この分子に還元末端はいくつあるかを答えよ。

(3) 生体脂肪酸には、一般の脂肪族カルボン酸と比較して、顕著な構造上の特長が3つある。具体的な構造を示しつつ、特長を説明せよ。

問題3. 次の文章を読んで以下の問いに答えよ。(配点25/100)

一般的な酵素の反応は、酵素と基質の結合、酵素からの生成物の解離の2段階で考えることができる。酵素と基質の結合は可逆的であることが多く、その場合は以下に示すような反応スキームで表される。以下の設問では、このような酵素反応を考える。また、ここではEは酵素、Sは反応基質、Pは反応生成物、ESは酵素と基質の複合体を示す。



反応速度は、生成物を生じる酵素基質複合体であるESの濃度によって決まる。このとき、反応速度は次式で表せる。

$$v = \frac{d[P]}{dt} = k_{+2}[ES]$$

このES複合体の濃度の時間変化は、以下のように表すことができる。

$$\frac{d[ES]}{dt} = k_{+1}[E][S] - k_{-1}[ES] - k_{+2}[ES]$$

反応速度 v が時間によらず一定であるとき、すなわち $\frac{d[ES]}{dt} = 0$ であるような場合、反応

速度 v はミカエリス・メンテンの式とよばれる関係式で表される。

(1) 反応液に加えた全酵素濃度を $[E]_t (= [ES] + [E])$ 、 $\frac{k_{-1} + k_{+2}}{k_{+1}}$ をミカエリス定数 K_M

とし、ミカエリス・メンテンの式を導出せよ。なお、導出過程を示さずミカエリス・メンテンの式だけを示した解答は採点対象としない。

(2) 基質濃度 $[S]$ が高くなるにつれ、 v は最高速度 V_{\max} に近づく。 V_{\max} を求めよ。

(3) 基質濃度 $[S]$ が K_M と一致するとき、 v は V_{\max} とどのような関係にあるか示せ。

(4) V_{\max} と K_M を実験的に決定するためには、各基質濃度において測定した酵素反応

速度をラインウィーバー・バークプロット（逆数プロット）と呼ばれる方法でプロットすることが一般的である。このプロットの例を図示し、そのプロットから V_{\max} と K_M がどのように求められるのかを説明せよ。

(5) 全酵素濃度 $[E]_t$ が 2 倍、0.5 倍となった場合、上記のラインウィーバー・バークプロット（逆数プロット）がどのように変化するのか図示せよ。

問題 4. 下図（次ページ）が表現しているピルビン酸からクエン酸サイクルを経由する一連の代謝反応につき以下の間に答えよ。（配点 25 / 100）

- (1) アセチル CoA が酸化されるクエン酸サイクルの正味の反応を図中の物質名や物質記号を使った化学量論式で示せ。
- (2) 1 分子のピルビン酸を図の代謝反応で酸化して取り出した電子の数はいくらか。
- (3) イソクエン酸デヒドロゲナーゼの反応により酸化される基質の構造を書き、酸化される原子をそこに示せ。
- (4) アセチル CoA のアセチル基がクエン酸サイクルに入ってから 3 回まわり終わったときに、そのアセチル基の炭素原子の何%が CO_2 として放出されると考えられるか。1 回まわり終わったとき、2 回まわり終わったとき、3 回まわり終わったときの値を順に示せ。

