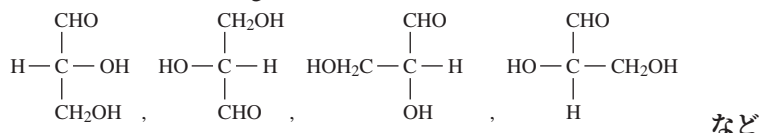


Part I

1. (a) 手袋 (d) らせん階段 (g) 靴

2. たとえば,



3. (2R,3S,4R,5R)

4. D-アロース, D-マンノース

5. α体(112)の割合を x とすると, β体(19)は $1-x$,
したがって,

$$112x + 19(1-x) = 53$$

この式を解いて,

$$x = \frac{34}{93} = 0.37$$

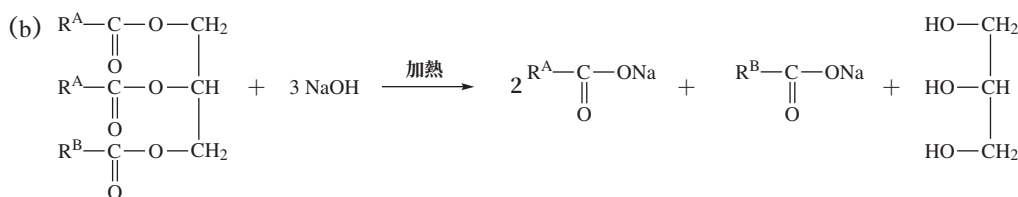
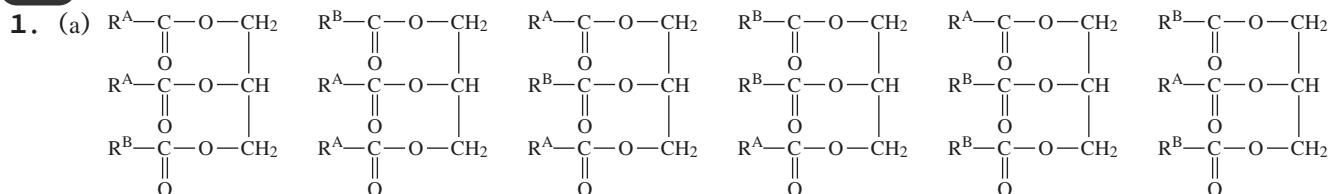
よって, α体が37%, β体が63%となる。

6. セルロース繊維の強度をつくる原因となっている水素結合は, H_2O 分子とも形成されうる。このため, グルコース間の水素結合は外から加えられた H_2O によって壊され, 強度が低下する。油は水素結合形成能力が H_2O に比べ格段に低いため, このような効果が非常に小さい。

7. (a) 5gのグリコーゲンは $\frac{5}{162} = 0.031\text{mol}$ (31mmol)のグルコースを含む。2,3-ジ-O-メチルグルコースは分枝点のグルコースに由来するので, その割合は $\frac{2.5}{31} = 0.081$, つまり全体の8.1% (ちなみにこのことからグルコース $\frac{1}{0.081} = 12$ 残基あたり1個の分枝があることがわかる)。

(b) 還元末端の割合は $\frac{0.0025}{31} = 8.1 \times 10^{-5}$ 。これは $\frac{1}{8.1 \times 10^{-5}} = 12400$ 残基あたり 1個の還元末端があることを意味する。還元末端はグリコーゲン1分子あたり1個だから, グリコーゲンの分子量は $162 \times 12400 = 2,010,000$ となる。

Part II

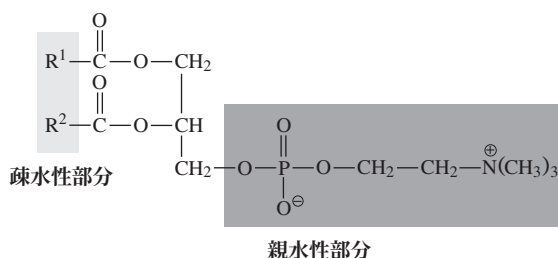


(c) けん化直後は脂肪酸はナトリウム塩となり, 水溶液中では $\text{R}-\text{COO}^-$ と Na^+ に解離し, ミセルを形成するか, 単分子分散しており, いずれの場合も巨視的には均一溶液となっている。塩酸を添加していくと, $\text{R}-\text{COO}^-$ は $\text{R}-\text{COOH}$ となって水との親和性が低下し, 水溶液中に分散していることができなくなり, 白濁(沈殿)を生ずる。

2. 融点はある物質の規則構造が崩れることを反映している。高温でも規則構造を保持できるものは融点が高く, 低温でしか規則構造を取れないものは融点が高い。ステアリン酸もリノール酸も炭素18原子からなる脂肪酸であるが, ステアリン酸は規則構造を取りやすい飽和炭素鎖をもち, リノール酸は規則構造を取りにくくするシス配置の二重結合が2カ所ある不飽和炭素鎖をもつ。そのため, リノール酸の融点はステアリン酸に比べ70°C以上も低い融点となる。

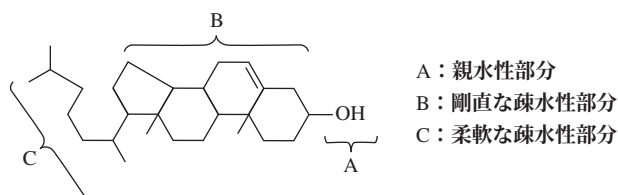
3. 疎水性部分は水との接触面を極小とすべく会合する。

親水性部は水素結合をとおして水和される。さらに, レシチンは親水性部と疎水性部の占める断面積がほぼ等しく, その結果, 平板に近い二分子膜を形成する。

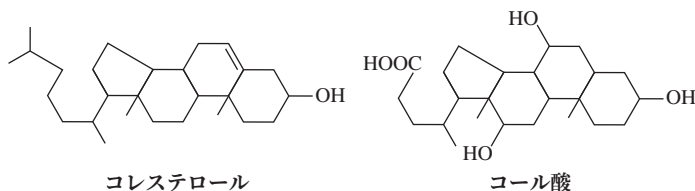


4. 脂質二分子膜が水中で安定に存在できるのは、脂質を構成する脂肪酸の炭素鎖間の疎水性相互作用による。したがって、この疎水性相互作用を破壊すれば脂質二重膜を壊すことができる。たとえば、アルコールのように分子内に疎水性基をもちながら水と混合できる試薬を加えれば、その疎水性基により脂質二分子膜内の疎水性相互作用を壊すことができ、その結果、脂質二分子膜を壊すことができる。

5.



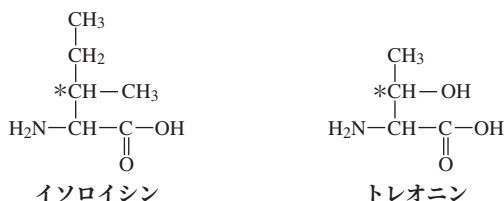
6. コール酸は親水性のヒドロキシ基が三つ、カルボキシ基が一つある。一方、ステロイド骨格は疎水性であり、その結果、脂質を溶かすデタージェントとして機能することができる。一方、コレステロールには親水性基は一つのヒドロキシ基しかなくデタージェントとしての機能はもたない。



Part III

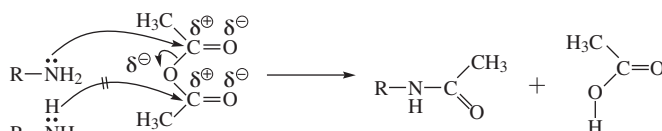
1. グリシンを構成する炭素原子のうち、4種類の原子団と結合しうるα位の炭素原子に水素原子が二つ結合しており、そのため重ね合わせることができない異性体は存在しない。したがって、光学異性体は存在しない。

2.



3. 塩基性とは水素イオンを結合することのできる性質であり、リシン、アルギニン、ヒスチジンの側鎖の窒素原子はいずれも不対電子対をもっており、水素イオンを結合できる。したがって、いずれの窒素原子を含む官能基も塩基性を示す。

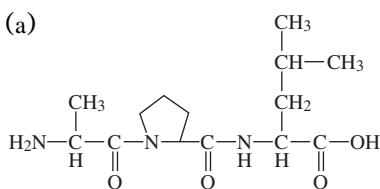
4. アミノ基の窒素原子上の不対電子対が右図のように電子密度の低下した無水酢酸のカルボニル炭素に電子を供給し、その結果、アミノ基がアセチル化される。酸性溶液中では塩基性であるアミノ基は、不対電子は水素イオンと結合し、そのためもはや無水酢酸のカルボニル炭素に電子を供給することができず、反応できない。



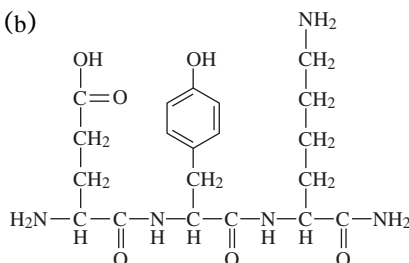
5. アスパラギン酸、アラニン、リシンの等電点は、それぞれ 2.98, 6.02, 9.74 である。等電点より酸性側ではアミノ酸はカチオンとなる。したがって、2.89より酸性側の pH の緩衝液中で電気泳動すると、いずれのアミノ酸もカチオンとなり陰極側に泳動する。

リシンのみを陰極側に泳動させるには、リシンだけがカチオンとなる条件下で電気泳動すればよい。緩衝液の pH が 6.02と9.74 のあいだにあるとき、リシンはカチオンに、アスパラギン酸とアラニンはアニオンになるので、リシンだけ陰極側に泳動する。

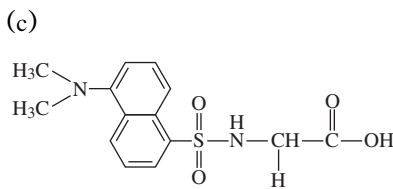
6. (a)



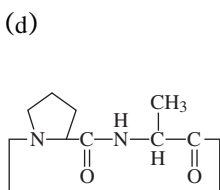
(b)



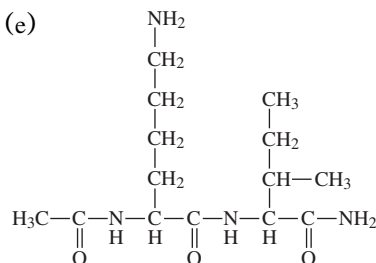
(c)



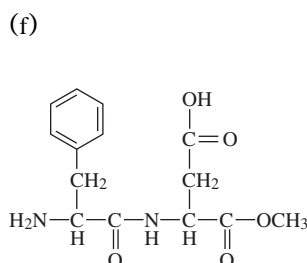
(d)



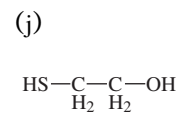
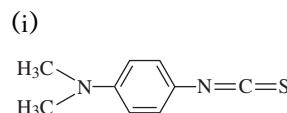
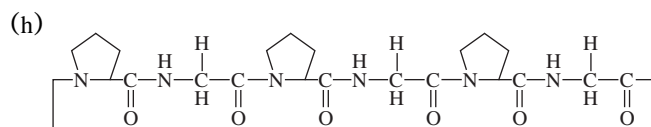
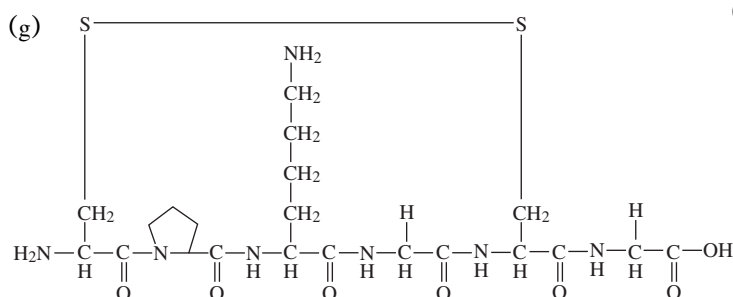
(e)



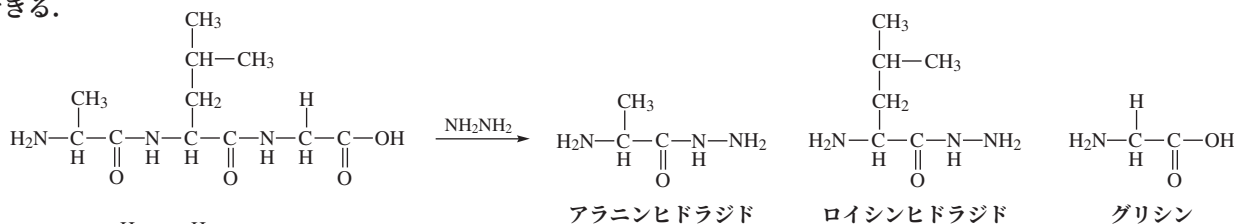
(f)



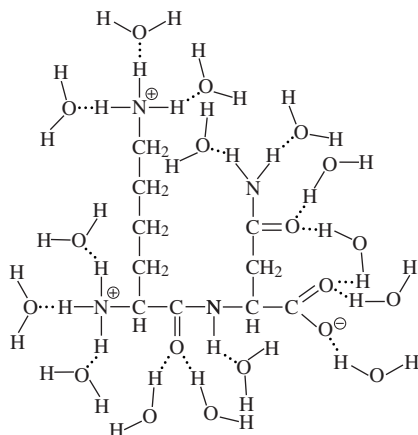
6. (続き)



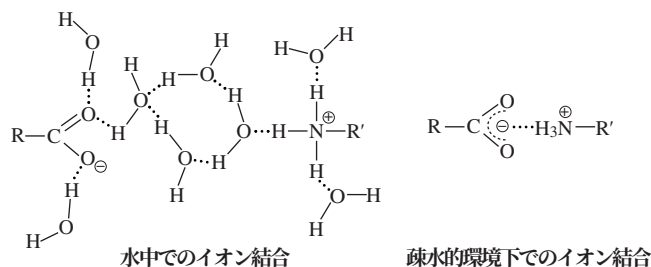
7. ペプチドをヒドラジン分解するとC末端に由来するアミノ酸残基からのみ、遊離アミノ酸が生成し、それ以外のアミノ酸残基はアミノ酸のヒドラジドとなる(下図)。したがって、遊離アミノ酸を検出することにより、C末端のアミノ酸を知ることができる。



8.



9. 右図に示すように、イオン結合は、水中では極性の高い水分子に取り囲まれ、正電荷と負電荷の相互作用を弱めてしまうが、極性の低い疎水的環境下では水の影響が少なく、水中ほど弱められない。そのため、相対的にイオン結合は疎水的環境下でのほうが強くなる。



10. DNP法あるいはEdman法を用いることによりN末端アミノ酸を決定できる。原理はテキストのp.74およびp.76を参照。

11. タンパク質の内部は主として疎水性側鎖をもつアミノ酸で構成され、疎水性相互作用により側鎖どうしが密に詰まり、タンパク質の構造を安定化させる芯の役割を果たしている。タンパク質の表面は主として親水性側鎖をもつアミノ酸で構成され、親水性側鎖は水と水素結合を形成し、タンパク質が水中に溶解するのを助けている。

12. 塩析、ゲルろ過、イオン交換クロマトグラフィーによりタンパク質を分離することができる。原理はテキストの p.90 から p.93を参照せよ。

13. (1) 溶液のpHを強酸性あるいは強塩基性にする：塩酸あるいは水酸化ナトリウム溶液を加える。タンパク質中のカルボキシ基、アミノ基、イミダゾール基、グアニジノ基の解離状態が変化し、陰イオンと陽イオンのバランスが崩れ、イオン間の反発、イオン結合の破壊によりタンパク質は変性する。

(2) 加熱する：加熱するとタンパク質を構成する各部位の運動が激しくなり、イオン結合や疎水性相互作用が破壊されてしまい、タンパク質は変性する。

(3) 尿素や塩酸グアニジンなどの変性剤を加える：尿素や塩酸グアニジンを加えると、これらの分子がタンパク質内の水素結合を破壊し、タンパク質を変性させる。

(解説) タンパク質が正常な機能を発揮している状態と構造がくずれて機能を失っている状態とのあいだのエネルギーの差、すなわち安定化エネルギーは通常ごく小さく、イオン結合、水素結合あるいは疎水性相互作用が部分的に破壊されるだけで変性してしまう。したがって、1) 溶液のpHを強酸性あるいは強塩基性にする、2) 加熱する、あるいは3) 尿素や塩酸グアニジンなどの変性剤を加えることによって変性させることができる。

14. キモトリプシンによるペプチド鎖の加水分解は、下図1のように、活性中心に存在するアスパラギン酸側鎖のカルボキシアニオンからヒスチジンを經由してセリン残基側鎖のヒドロキシ基に電子が移動することによってヒドロキシ基から水素が引き抜かれ、求核反応性の高い状態にされ、それがペプチド鎖を形成する炭素を攻撃することによって開始される。また、同様の機構によって水が活性化され(図2)、アシル酵素を形成しているエステル結合を攻撃して、加水分解を完了する。すなわち、カルボキシアニオンは電子の供給源として、非イオン化状態のカルボキシ基は電子の受容体として、イミダゾール基は電子の受け渡しの仲介役として、ヒドロキシ基は求核攻撃基として働いている。

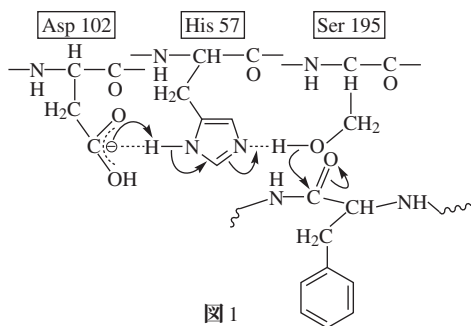


図1

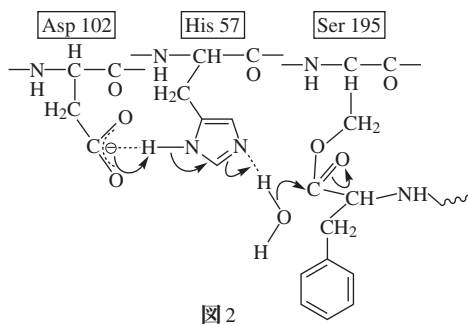
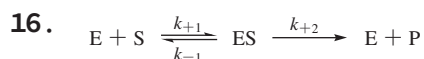


図2

15. 酵素は触媒として働いてほかの分子(基質)を加水分解したり、還元や酸化したりし、変化させる。一方、タンパク質性ホルモンは特定の受容体に結合し、結合したという情報を受容体を通して細胞内に伝え、最終的に特定のタンパク質の発現量の増加あるいは減少などというかたちで機能が発現される。



上記の反応機構において、速度定数 k_{+1} および k_{-1} に比べ、 k_{+2} ははるかに小さい。したがって、ミカエリス定数 K_m は、

$$K_m = \frac{k_{-1} + k_{+2}}{k_{+1}} \approx \frac{k_{-1}}{k_{+1}}$$

となり、近似的に ES の E と S への解離定数 (k_{-1}/k_{+1}) にほぼ等しくなる。 k_{+1} が k_{-1} より大きい値であるということ、すなわち K_m がより小さいということは ES が形成されるほうに平衡が偏っていることを意味する。したがって、 K_m 値が小さいほど酵素と基質の親和性は大きいと見なすことができる。

Part IV

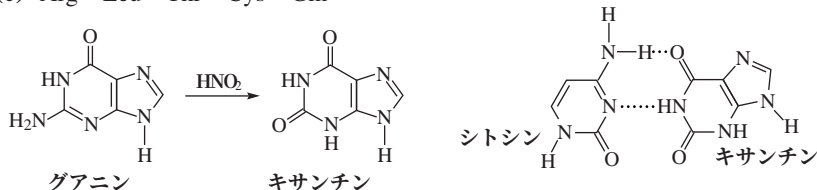
1. A-Tがペアをつくるから T も22%。残り ($100 - 22 - 22 = 56\%$) の半分がそれぞれ G と C になるから G が28%, C も28%となる。

2. (a) 相補配列が5'CGACTGACATGTCAG3'だから、求める鋳型配列は3'GCTGACTGTACAGTC5'となる。

(b) 5'CGACUGACAUGUCAG3'

(c) Arg Leu Thr Cys Gln

3.



キサンチンはシトシンと水素結合ペアを形成しうる(ただし、もとの GC ペアに比べると、水素結合が1本少なくなる)ので変異性を示さない。

4. Gly ; GGU, GGC, GGA, GGG

Ala ; GCU, GCC, GCA, GCG

Tyr ; UAG, UAC

Asp ; GAU, GAC

Glu ; GAA, GAG

停止 ; UAG

UAGと共通する二連塩基をもつのは、TyrとGlu.