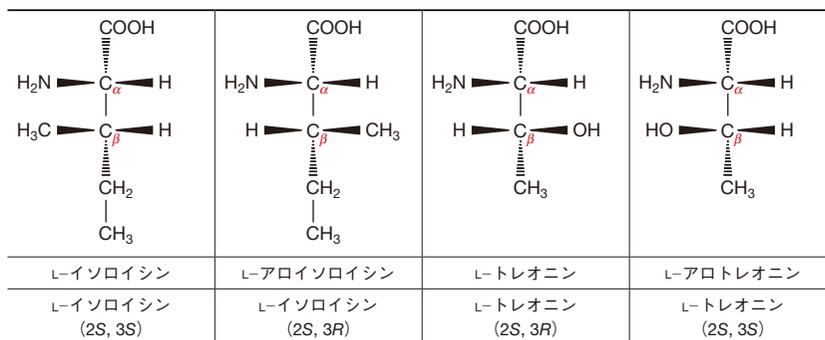


講末演習問題 解答例

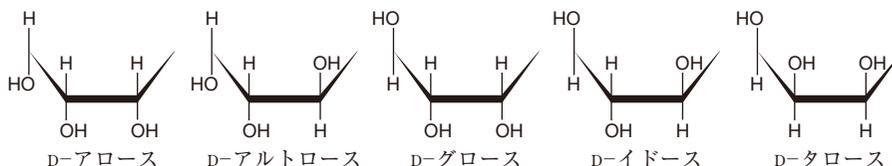
第1講



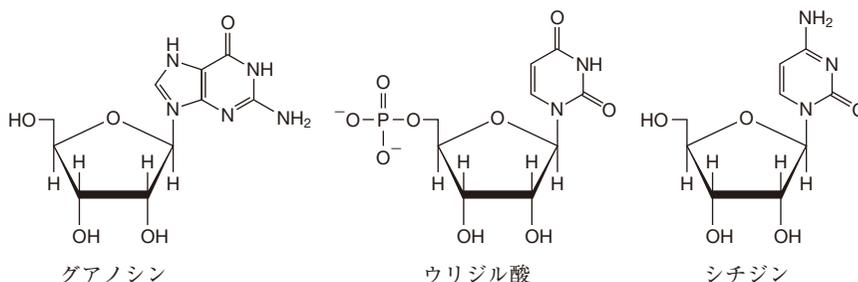
- 【1】 イソロイシンとトレオニン。いずれも C_α だけでなく C_β のまわりにも異なる原子(原子団)が付いている。L-イソロイシンでは次図の描き方で C_β の右側に水素が、L-トレオニンでは C_β の左側に水素が結合している。それぞれ逆の配置では「アロ(allo:「他の」の意)」を付け、L-アロイソロイシン、L-アロトレオニンと呼ぶ。より厳密には、L-イソロイシンは(2*S*, 3*S*)、L-アロイソロイシンは(2*S*, 3*R*)と書く。



- 【2】 α -D-ヘキソース(六炭糖)は全部で8種類ある。 α と指定されているので C^1 以外の $C^2 \sim C^4$ 炭素に、ハワース投影式で描いた六角面の上下いずれにヒドロキシ基が付くかの違いであり、 $2^3=8$ となる。そのうち、グルコース、ガラクトース、マンノースは図1.6に示されているので残りは5つである。次図には $C^2 \sim C^4$ 部分のみを示す。



- 【3】 ウリジル酸はウリジン5'-リン酸のことであり、UMPと略記される。ウリジンとシチジンはピリミジン塩基であり、ウリジンはRNAのみに、シチジンはDNAのみに含まれる。



【4】 融点は液体⇒固体の凝固点でもある。飽和脂肪酸分子が概ね直線状であるのに対して、*cis*形で二重結合を含む分子はその前後で屈曲した形態になり、結晶(固体)を形成する際のパッキングが良くなく、結晶(固体)になりにくいからと考えられる。

【5】 多糖類では、糖鎖(通常環状構造をとっている)に付いているヒドロキシ基(-OH)の水素と酸素が、同一分子間や他分子間で水素結合を形成し、らせん構造や平行構造の形成や安定化に寄与している。

タンパク質では、ペプチド結合を形成しているイミノ基(-NH-)の水素とカルボニル基(-CO-)の酸素が同一分子間や他の分子との間でつくる-NH \cdots O=C水素結合が、らせん構造や平行構造の形成に関与するほか、側鎖にあるアミノ基、カルボニル基、ヒドロキシ基の間の水素結合が三次・四次構造の形成・安定化にかかわっている。

核酸では、核酸塩基間の水素結合が遺伝情報の保持・発現の根幹をなしていると同時に、二重鎖構造や核酸間の会合体を形成するもととなっている。

第2講



$$\text{【1】 } \frac{T_1}{T_2} = \left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{\gamma-1} \quad (2.19)$$

の関係があり、2原子分子の理想気体では $C_V = (5/2)nR$ 、 $C_P = (7/2)nR$ なので、 $\gamma = C_P/C_V = 7/5 = 1.4$ である。したがって、 V_2/V_1 が2であれば、

$$\left(\frac{V_2}{V_1}\right)^{\gamma-1} = 2^{0.4} = 1.32, \quad T_2 = T_1/1.32 = 0.76 T_1$$

よって、元の温度の76%となる。

$$\text{【2】 } \Delta H = \int_{T_1}^{T_m} C_P(s) dT + \Delta H_m + \int_{T_m}^{T_v} C_P(l) dT + \Delta H_v + \int_{T_v}^{T_2} C_P(g) dT \quad (2.21)$$

であるが、 C_P は温度に依存しないと仮定しているので、積分の項は $C_P \times$ 温度差になり、

$$\Delta H = C_P(s)(T_m - T_1) + \Delta H_m + C_P(l)(T_v - T_m) + \Delta H_v + C_P(g)(T_2 - T_v)$$

とできる。 $C_P(s) = 75.4 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 、 $C_P(l) = 80.8 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 、 $C_P(g) = 35.1 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 、 $\Delta H_v^\circ = 23.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 、 $\Delta H_m^\circ = 5.65 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ と与えられており、 $T_m = -77.7^\circ\text{C} = 195.15 \text{ K}$ 、 $T_v = -33.3^\circ\text{C} = 240.15 \text{ K}$ 、 $T_1 = 173.15 \text{ K}$ 、 $T_2 = 273.15 \text{ K}$ なので、

$$\begin{aligned} \Delta H &= 75.4 \times (195.15 - 173.15) + 5.65 \times 10^3 + 80.8 \times (240.15 - 195.15) + 23.5 \times 10^3 + 35.1 \times (273.15 - 240.15) \\ &= 35603 \text{ (J} \cdot \text{mol}^{-1}) \end{aligned}$$

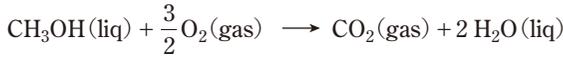
したがって、 $35.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

水の場合、 $C_P(s) = 35.0 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 、 $C_P(l) = 75.3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 、 $C_P(g) = 36.1 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 、 $\Delta H_v^\circ = 40.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 、 $\Delta H_m^\circ = 6.01 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ とすると、 $T_m = 273.15 \text{ K}$ 、 $T_v = 373.15 \text{ K}$ で $T_1 = -50^\circ\text{C} = 223.15 \text{ K}$ 、 $T_2 = 150^\circ\text{C} = 423.15 \text{ K}$ とされているので

$$\begin{aligned} \Delta H &= 35.0 \times (273.15 - 223.15) + 6.01 \times 10^3 + 75.3 \times (373.15 - 273.15) + 40.7 \times 10^3 + 36.1 \times (423.15 - 373.15) \\ &= 57795 \text{ (J} \cdot \text{mol}^{-1}) \end{aligned}$$

したがって、 $57.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

- 【3】 メタノール(液体)の標準生成エンタルピーの測定値については幅があり, NIST(アメリカ国立標準技術研究所)のデータブックでも -238.4 から $-251.3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ まで示されている。表2.1では他のデータとの関連から $-239.1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ を示したが, この問題では指定されている $-238.42 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ を使う。



$$\text{CH}_3\text{OH}(\text{liq}) : \Delta H_f^\circ = -238.42 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\text{CO}_2(\text{gas}) : \Delta H_f^\circ = -393.51 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\text{H}_2\text{O}(\text{liq}) : \Delta H_f^\circ = -285.83 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\begin{aligned} \Delta H_r^\circ &= \Delta H_f^\circ(\text{CO}_2) + 2\Delta H_f^\circ(\text{H}_2\text{O}) - \Delta H_f^\circ(\text{CH}_3\text{OH}) - (3/2)\Delta H_f^\circ(\text{O}_2) \\ &= -399.51 + 2 \times (-285.83) - (-238.42) - 0 = -726.75 \text{ (kJ}\cdot\text{mol}^{-1}) \end{aligned}$$

したがって, $-726.75 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

- 【4】 冷房は室内から室外への熱の汲み上げ, 暖房は室外から室内への熱の汲み上げと単純に理解するのが問題の主旨である。したがって, 暖房の場合の効率は高温側に与えられる熱と加えた仕事の割合で, 図2.5の関係であるとすれば,

$$\eta = -\frac{w}{q_1} = \frac{q_1 + q_2}{q_1} = \frac{T_1 - T_2}{T_1} \quad (2.38 \text{ 参照})$$

と書け, 冷房の場合の効率は低温側から高温側に汲み上げる熱と加えた仕事の割合であり,

$$\eta' = \frac{q_2}{w} = \frac{q_2}{-(q_1 + q_2)} = \frac{T_2}{T_1 - T_2} \quad (2.40)$$

となる。それぞれ【暖房】 $T_1 = 293 \text{ K}$, $T_2 = 283 \text{ K}$, 【冷房】 $T_1 = 308 \text{ K}$, $T_2 = 298 \text{ K}$ とすればよく, 暖房の

場合は $\eta = \frac{10}{293} = 0.0341$, 冷房の場合は $\eta' = \frac{298}{10} = 2.98$ になる。 η' は熱効率というよりも成績係数であり,

η の逆数は熱機関の成績係数といわれる。

- 【5】 $\text{CH}_3\text{OH}(\text{liq}) + \frac{3}{2}\text{O}_2(\text{gas}) \longrightarrow \text{CO}_2(\text{gas}) + 2\text{H}_2\text{O}(\text{liq})$

$$\text{CH}_3\text{OH}(\text{liq}) : \Delta S_f^\circ = 127.2 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\text{O}_2(\text{gas}) : \Delta S_f^\circ = 205.1 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\text{CO}_2(\text{gas}) : \Delta S_f^\circ = 213.7 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\text{H}_2\text{O}(\text{liq}) : \Delta S_f^\circ = 70.00 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$$

$$\begin{aligned} \Delta S_r^\circ &= \Delta S_f^\circ(\text{CO}_2) + 2\Delta S_f^\circ(\text{H}_2\text{O}) - \Delta S_f^\circ(\text{CH}_3\text{OH}) - (3/2)\Delta S_f^\circ(\text{O}_2) \\ &= 213.7 + 2 \times (70.00) - 127.2 - 1.5 \times 205.1 = 81.15 \text{ (J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}) \end{aligned}$$

したがって, $81.15 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

- 【6】 $S^\circ = 0 + \int_0^{T_m} \frac{C_p(\text{H}_2\text{O}, \text{s})}{T} dT + \frac{\Delta H_m}{T} + \int_{T_m}^{T_v} \frac{C_p(\text{H}_2\text{O}, \text{l})}{T} dT + \frac{\Delta H_v}{T} + \int_{T_v}^{T_2} \frac{C_p(\text{H}_2\text{O}, \text{g})}{T} dT \quad (2.55)$

のうち第3から第5項までの項(赤字)を使って計算する。 C_p を一定と仮定しているので, 式(2.55)の積分項は対数で置き換えられる。したがって, エントロピーの変化 ΔS は

$$\begin{aligned}\Delta S &= \Delta H_m/273.15 + C_p(l) \cdot \ln(373.15/273.15) + \Delta H_v/373.15 \\ &= 6.01 \times 10^3/273.15 + 75.3 \times 0.289 + 40.7 \times 10^3/373.15 = 154.5 \text{ (J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}\text{)}\end{aligned}$$

したがって、 $154.5 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

$$\text{【7】 } \int_{T_1}^{T_2} \frac{A + BT + CT^2}{T} dT$$

を A , B , C の項に分けると、

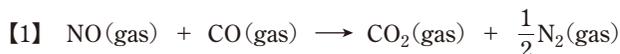
$$= \int_{T_1}^{T_2} \frac{A}{T} dT + \int_{T_1}^{T_2} \frac{BT}{T} dT + \int_{T_1}^{T_2} \frac{CT^2}{T} dT$$

となり、各項の積分をすると

$$= A \ln\left(\frac{T_2}{T_1}\right) + B(T_2 - T_1) + \frac{1}{2}C(T_2^2 - T_1^2)$$

となる。

第3講



$$\text{CO}_2(\text{gas}) : \Delta G_f^\circ = -394.36 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\text{N}_2(\text{gas}) : \Delta G_f^\circ = 0$$

$$\text{NO}(\text{gas}) : \Delta G_f^\circ = +86.57 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\text{CO}(\text{gas}) : \Delta G_f^\circ = -137.15 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

から、 $\Delta G_r^\circ = -394.36 + 0.5 \times 0 - 86.57 - (-137.15) = -343.78 \text{ (kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\text{)}$

したがって、 $343.78 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

$$\text{【2】 } \ln P = -\frac{\Delta H}{RT} + \text{定数} \quad (3.24)$$

T_1 , T_2 で定数は同じなので、

$$\text{定数} = \frac{\Delta H}{RT_1} + \ln P_1 = \frac{\Delta H}{RT_2} + \ln P_2 \quad (1)$$

$$\ln P_2 - \ln P_1 = \frac{\Delta H}{RT_1} - \frac{\Delta H}{RT_2} \quad (2)$$

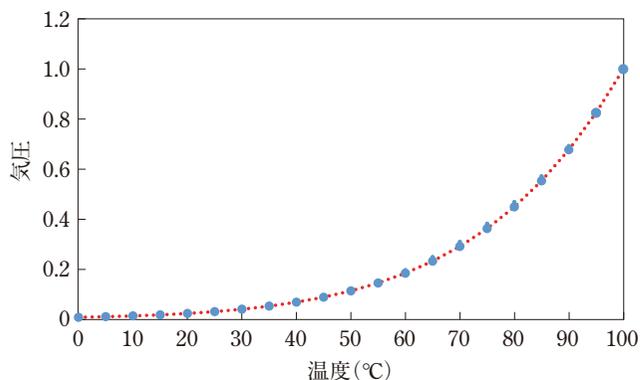
$$\ln\left(\frac{P_2}{P_1}\right) = -\frac{\Delta H_v}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right) \quad (3)$$

両辺の指数をとると

$$P_2 = P_1 \exp\left[-\frac{\Delta H_v}{R}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{T_1}\right)\right]$$

となる。

ΔH_v に $44.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, R に $8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ を入れ、 $T_1 = 373.15 \text{ K}$, $T_2 = 273.15 \text{ K} \sim 373.15 \text{ K}$ まで 5°C 刻みを入れて計算すると次のようなグラフになる。なお、図の赤点線 \cdots は文献にある精密な式を使った計算値であり、温度目盛りの中ほどで少し異なっているのがわかる。



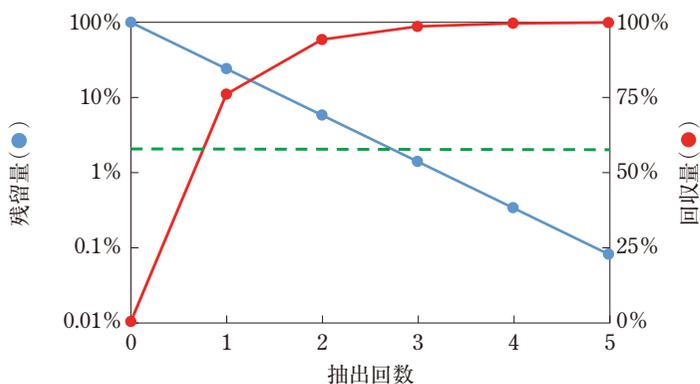
630 hPa は 0.622 (= 630/1013.25) 気圧なので、上記グラフから沸点は 90°C 付近であることがわかる。
式(3)から

$$\ln\left(\frac{0.622}{1}\right) = -0.475 = -\frac{44000}{8.314}\left(\frac{1}{T_2} - \frac{1}{373.15}\right)$$

を解くと、 $T_2 = 361.15 \text{ K} = 88^\circ\text{C}$ と計算される。なお、チョモランマ(エベレスト)の山頂(8848 m)では 300 hPa まで大気圧が低くなり、沸点は 70°C 程度になると計算される。

- 【3】 同体積なので、 $\log P_{ow} = 1.96$ であれば水溶液中の濃度：オクタノール溶液中の濃度 = $1 : 10^{1.96} = 1 : 91$ はそのまま含まれる物質量の比となる。したがって、溶媒 2 (オクタノール) に溶けている量は $100 \times 91/92 = 99 \text{ g}$ である。

$\log P_{ow} = 0.5$ であれば上記の比は 1 : 3 : 16 であり $3.16/4.16 = 76\%$ 。1 回目の残り 24% の 76% を 2 回目に取り出せば、残りは 5.8%，3 回目では残り 1.3% となり $100 - 1.3 > 98$ で 98% 以上が取り出せたことになる(次図参照、--- は残留量 2% を表す)。



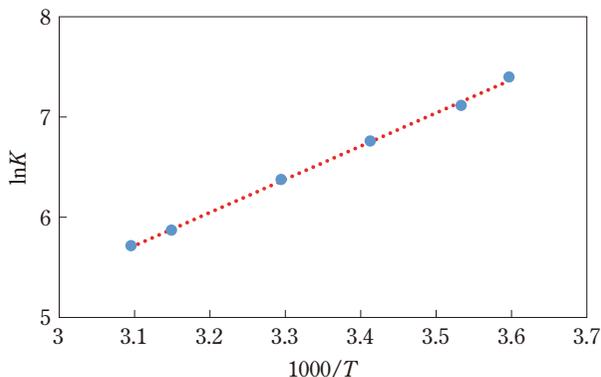
もちろん、実際には分配が完全でなかったり、有機相のすべてを取り出せなかったりして、このような計算どおりにはいかない。

- 【4】 データを整理すると以下の表のようになる。

$T(^{\circ}\text{C})$	5	10	20	30.5	44.5	50
$T(\text{K})$	278.15	283.15	293.15	303.65	317.65	323.15
$1000/T$	3.595	3.532	3.411	3.293	3.148	3.095
$K(\text{M}^{-1})$	1630	1227	860	585	353	302
$\ln K$	7.396	7.112	6.757	6.372	5.866	5.710

結果を見た段階で、温度が高くなると結合平衡定数が小さくなっていることから、発熱反応で ΔH_r は負であることが予想される。

$1000/T$ vs $\ln K$ のプロットを描くと次図のようになる($1/T$ でなく $1000/T$ にするのは、小数点以下の桁を減らすだけでなく、勾配から ΔH_r が直接kJで計算できるからでもある)。回帰直線($\cdots : y = 3.32x - 4.58$)から求まる ΔH_r は $-27.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ となる。

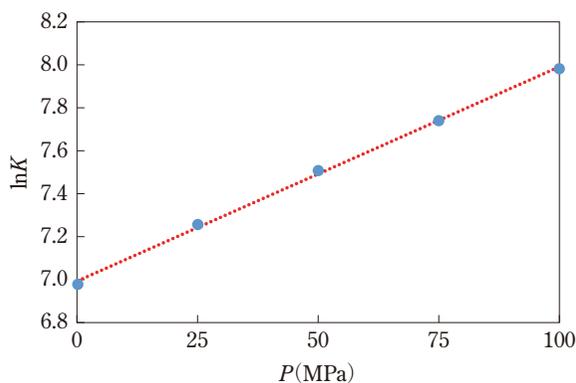


【5】 データを整理すると以下の表のようになる。

圧力 (MPa)	0.1	25	50	75	100
$K (\text{M}^{-1})$	1050	1385	1780	2245	2860
$\ln K$	6.955	7.233	7.484	7.716	7.959

結果を見た段階で、圧力が高くなると結合平衡定数が大きくなっていることから、 ΔV_r は負であることが予想される。

P vs $\ln K$ のプロットを描くと次図のようになる。回帰直線(\cdots)から得られた勾配は $+0.00997$ であり、 $-RT$ を乗じると $\Delta V_r = -24.7 \text{ mL} \cdot \text{mol}^{-1}$ ($\text{mL} = 10^{-3} \text{ L} = 10^{-3} \text{ dm}^3$)が得られる。



第4講



- 【1】 (i) 水溶液中の水はモル濃度にする $1000/18 = 55.6 \text{ M}$ とみなせる。したがって、窒素ガスのモル分率は $5.4 \times 10^{-4} / (5.4 \times 10^{-4} + 55.6) \approx 5.4 \times 10^{-4} / 55.6 = 9.7 \times 10^{-6}$ となる。
- (ii) $P_{\text{N}_2} = kX_{\text{N}_2}$ で $P_{\text{N}_2} = 0.8$ (気圧), $X_{\text{N}_2} = 9.7 \times 10^{-6}$ なので、 $k = 0.8 / (9.7 \times 10^{-6}) = 8.2 \times 10^4$ (気圧)である。

(iii) $P_{N_2} = kX_{N_2}$ で $P_{N_2} = 8.8$, $k = 8.2 \times 10^4$, $X_{N_2} = 1.1 \times 10^{-4}$ となる。

(ここでは水の圧縮は考えていないので水の濃度は同じだが、窒素の溶解量が増えるので、 X_{N_2} は昇圧により大きくなる。)

この問題では、空気は窒素と酸素だけから、血液は水と窒素、酸素だけからなっていると考えて解答する。

【2】 $m_B = 1$ であるから $\Delta T_m = K_m m_B$, $\Delta T_v = K_v m_B$ はそのまま $\Delta T_m = K_m = 1.86$ K, $\Delta T_v = K_v = 0.512$ K となる。浸透圧についても $\Pi = RT$ となり, R を気圧・体積単位で書けば $8.21 \times 10^{-2} \text{ dm}^3 \cdot \text{atm} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ であるので, $T = 298$ K ならば 24.5 気圧となる。

$m_B = 0.01$ であればそれぞれの値は 1/100 になり, $\Delta T_m = 0.0186$, $\Delta T_v = 0.00512$, $\Pi = 0.245$ となる。66 頁の Column で示したように, $m_B = 0.01$ での ΔT_m , ΔT_v の値は測定が困難であるが, P は 186 mmHg であり, 十分測定できる。

一方, 分子量 1 万の物質 $1 \text{ mol} \cdot \text{kg}$ (溶媒)⁻¹ というのはほぼ $1 \text{ dm}^3 (= 1 \text{ L})$ の水に物質 10 kg を溶かすということであり, 現実的ではない。0.01 mol・kg (溶媒)⁻¹ でも 100 g を溶かさなければならず, 希薄溶液という想定を超えている。実際にはもう 1 桁は下げなければならず, 浸透圧法でしか測れない。

【3】 $K_m = \frac{RT_m^2 M_A}{\Delta \bar{H}_m \cdot 1000}$ (4.18), $K_v = \frac{RT_v^2 M_A}{\Delta \bar{H}_v \cdot 1000}$ (4.19)

を書き直せば,

$$\Delta \bar{H}_m = \frac{RT_m^2 M_A}{K_m \cdot 1000}, \quad \Delta \bar{H}_v = \frac{RT_v^2 M_A}{K_v \cdot 1000}$$

となるので, 各数値を代入すると以下の表ようになる。

沸点上昇

	M_A	T_v (K)	K_v (K·kg·mol ⁻¹)	$\Delta \bar{H}_v = \frac{RT_v^2 M_A}{K_v \cdot 1000}$ (kJ·mol ⁻¹)
ベンゼン	78.11	353.3	2.53	32.0
酢酸	60.05	391.3	3.07	24.9
シクロヘキサン	84.16	353.9	2.75	31.9
水	18.02	373.2	0.512	31.1

凝固点降下

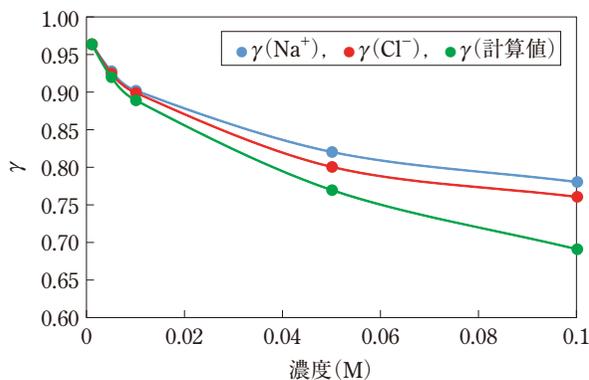
	分子量 M_A	T_m (K)	K_m (K·kg·mol ⁻¹)	$\Delta \bar{H}_m = \frac{RT_m^2 M_A}{K_m \cdot 1000}$ (kJ·mol ⁻¹)
ベンゼン	78.11	278.7	5.12	9.8
酢酸	60.05	289.8	3.9	10.7
シクロヘキサン	84.16	279.7	20	2.7
水	18.02	273.2	1.86	6.0

【4】 1価アニオン・1価カチオンの電解質では $c_+ = c_- = c$ であり,

$$I = \frac{1}{2} \sum c_i z_i^2 = \frac{1}{2} (c_+ \times 1 + c_- \times 1) = c$$

からイオン強度 I は塩の濃度と同じになる。したがって, $\log \gamma_i = -0.509 z_i^2 \sqrt{I}$ は $-0.509 \sqrt{c}$ となり, $\gamma(\text{Na}^+)$ でも $\gamma(\text{Cl}^-)$ でも γ_i の計算値は変わらず, 平均イオン活量係数とも一致する) は以下の表のように計算できる。

濃度 (M)		0.001	0.005	0.01	0.05	0.1
γ 測定値	Na^+	0.964	0.928	0.902	0.820	0.780
	Cl^-	0.964	0.925	0.899	0.800	0.760
γ 計算値		0.964	0.920	0.889	0.769	0.690



この例では、非常に低い濃度ではほぼ一致しているが、濃度が高くなると計算値の方が小さくなっていく。

- 【5】 簡潔にいうと、イオンの水和の強弱はイオン半径付近での電場の強さとイオン球の拡がりに関係する。2価の陽イオンの方が1価の陽イオンよりも(同じ周期では)電場が強くなりイオン半径は小さく、水和によるエンタルピー変化も負に大きい。1価のイオンでは負イオンの方が若干イオン半径は大きい、概ねその状況は似ており、グラフで見ると近接している。

水和エントロピーは主に水分子の自由度が下がることに起因するが、水和量が多いほどエントロピー変化は負に大きくなるが、水和によるエンタルピー的な安定化の方が大きく、水和が起こる。(より厳密には結晶状態でのエネルギーとの比較で説明しなければならないが、割愛する。)

第5講

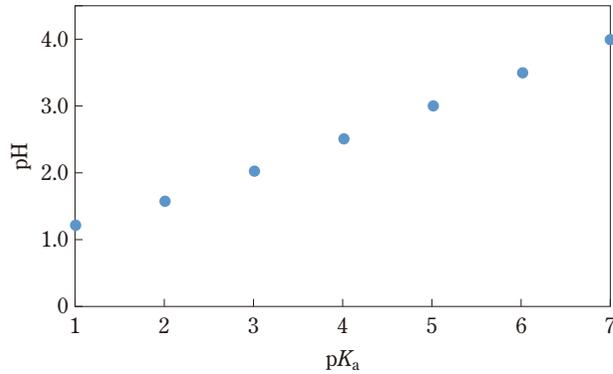


【1】
$$[\text{H}^+] = \frac{1}{2} \left(\sqrt{K_a^2 + 4K_a[\text{HA}]_0} - K_a \right) \quad (5.12)$$

に $[\text{HA}]_0 = 0.1$, $\text{p}K_a = 1 \sim 7$ を入れるとそれぞれ以下の表ようになる。

$\text{p}K_a$	1	2	3	4	5	6	7
K_a (M)	10^{-1}	10^{-2}	10^{-3}	10^{-4}	10^{-5}	10^{-6}	10^{-7}
$[\text{H}^+]$ (M)	6.18×10^{-2}	2.70×10^{-2}	9.51×10^{-3}	3.11×10^{-3}	9.95×10^{-4}	3.16×10^{-4}	1.00×10^{-4}
pH	1.21	1.57	2.02	2.51	3.00	3.50	4.00

これを $\text{p}K_a$ vs pH のプロットで示すと次のようになる。



$$\text{【2】 } [\text{H}^+] = \frac{K_a([\text{HA}]_0 - [\text{Na}^+] - [\text{H}^+])}{[\text{Na}^+] + [\text{H}^+]} \quad (5.16)$$

の右辺分母を左辺に移して整理すると

$$[\text{Na}^+][\text{H}^+] + [\text{H}^+]^2 = K_a([\text{HA}]_0 - [\text{Na}^+]) - K_a[\text{H}^+]$$

$$[\text{H}^+]^2 + ([\text{Na}^+] + K_a)[\text{H}^+] - K_a([\text{HA}]_0 - [\text{Na}^+]) = 0$$

とできる。二次方程式 $ax^2 + bx + c = 0$ の一般解

$$x = \frac{-b \pm \sqrt{b^2 - 4ac}}{2a}$$

において、

$$x = [\text{H}^+], a = 1, b = [\text{Na}^+] + K_a, c = -K_a([\text{HA}]_0 - [\text{Na}^+]).$$

$$b^2 - 4c = ([\text{Na}^+] + K_a)^2 + 4K_a([\text{HA}]_0 - [\text{Na}^+]) = ([\text{Na}^+] - K_a)^2 + 4K_a[\text{HA}]_0 \equiv Q$$

とすると、

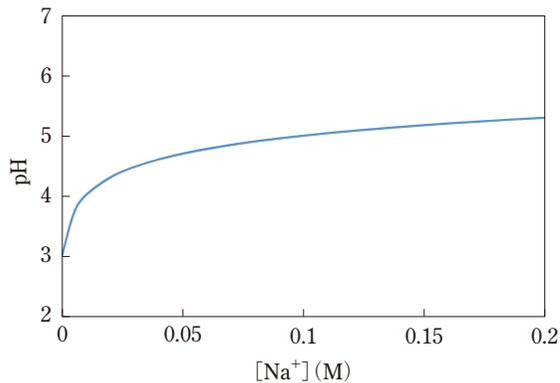
$$[\text{H}^+] = \{-([\text{Na}^+] + K_a) \pm \sqrt{Q}\}/2$$

(「-」の方とすれば $[\text{H}^+] < 0$ となるので、符号は+)

となる。したがって、

$$[\text{H}^+] = \{-([\text{Na}^+] + K_a) + \sqrt{Q}\}/2$$

この式を用いて、縦軸をpHとして $[\text{Na}^+] = 0 \sim 0.2$ の範囲でグラフにすると次のようになる。



$$\text{【3】 } \text{pH} = \text{p}K_a + \log\left(\frac{\alpha}{1-\alpha}\right) \quad (5.7)$$

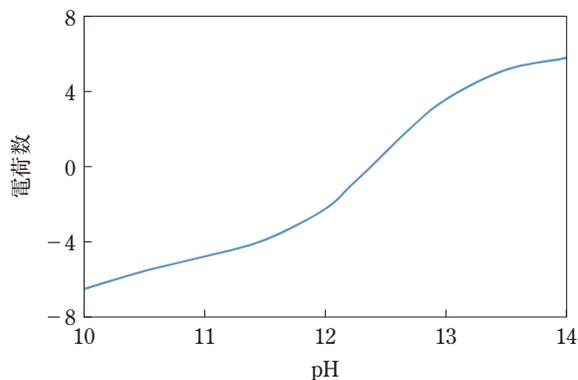
を变形すると

$$\alpha = \frac{10^{\text{pH}-\text{p}K_a}}{1+10^{\text{pH}-\text{p}K_a}}$$

となる。問題文のペプチドは21 merだが、含まれている側鎖解離性アミノ酸はArg (1), Lys (5), Glu (3)の3種類9残基であり、これに末端 $-\text{NH}_3^+$ と $-\text{COOH}$ が加わる。それぞれの $\text{p}K_a$ は表5.2と問題文からArg(12.48), Lys(10.28), Glu(4.25), $-\text{NH}_3$ (8.0), $-\text{COOH}$ (3.1)なので、これらを $\alpha = 10^{\text{pH}-\text{p}K_a}/(1+10^{\text{pH}-\text{p}K_a})$ に入れてpH 4, 7, 10について計算すると以下の表のようになる。

アミノ酸	数	$\text{p}K_a$	pH	解離度	荷電数
Arg	1	12.48	4	1.0	1.0
			7	1.0	1.0
			10	1.0	1.0
Glu	3	4.25	4	0.36	-1.08
			7	1.0	-3.0
			10	1.0	-3.0
Lys	5	10.28	4	1.0	5.0
			7	1.0	5.0
			10	0.66	3.28
$-\text{NH}_3$	1	8	4	1.0	1.0
			7	0.91	0.91
			10	0.01	0.01
$-\text{COOH}$	1	3.1	4	0.89	-0.89
			7	1.0	-1.0
			10	1.0	-1.0
総数			4	5.03	
			7	2.91	
			10	0.286	

- 【4】 荷電性アミノ酸残基の表を一見しただけで、塩基性アミノ酸21、酸性アミノ酸9と大きく塩基性アミノ酸が多いので、塩基性タンパク質であることは理解できる。計算手法は【3】と同様であるが、報告されているpI値との比較という点が異なる。前問と同様に遊離アミノ酸側鎖の $\text{p}K_a$ を用いて解離度を計算し、酸性残基は解離型を-1に塩基性残基は非解離型を+1として、それぞれの残基数を乗じて総計し全体の荷電数を得る。pHを変化させる場合、まず表5.5にあるpI値を入力して負であれば高pHに、正であれば低pHにずらして計算する。グラフにすると次図のようになるが、遊離アミノ酸の値を使ったこの計算では、pI値は12.6ぐらいになるが、実測値は11強程度である。



- 【5】 基本的には、塩基間水素結合の水素供与部分から水素イオンが解離してしまうと、通常の水素結合が形成できなくなり、逆に水素受容部分に水素イオンが結合してしまっても同様である。また直接水素結合の形成に関与していなくても他部分で水素イオンの脱着が起こると塩基環内での共鳴性に変化が生じ、水素結合形成に影響を及ぼす。

例えばグアニン(N-1)、チミン(N-3)、ウラシル(N-3)では表5.3にあるように pK_a が9.5~10で水素イオンが解離するので、水素結合対ができなくなる。したがって、DNA二重鎖はpH 10程度以上で変性(解離)する。また、G-C間の水素結合もpH 4以下では変化を受ける。さらに、pH変化で直接塩基対が崩れなくても、温度依存性などは異なってくる。

第6講



$$【1】 \quad \beta = \gamma_{B,micelle} \frac{[B]_{micelle}}{[B]_{aq}} = \exp\left(-\frac{\mu_{B,micelle}^\circ - \mu_{B,aq}^\circ}{RT}\right) \quad (6.8)$$

を

$$\frac{\beta}{\gamma_{B,micelle}} = \frac{[B]_{micelle}}{[B]_{aq}} = \exp\left(-\frac{\mu_{B,micelle}^\circ - \mu_{B,aq}^\circ}{RT}\right)$$

とすると、

$$\ln\left(\frac{\beta}{\gamma_{B,micelle}}\right) = -\frac{\mu_{B,micelle}^\circ - \mu_{B,aq}^\circ}{RT}$$

になるので、

$$\mu_{B,micelle}^\circ - \mu_{B,aq}^\circ = -RT \ln\left(\frac{\beta}{\gamma_{B,micelle}}\right)$$

$RT = 8.314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1} \times 298.15 \text{ K} = 2.48 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ より、

$\gamma_{B,micelle} = 1$ の場合

$$\text{SDS} : \beta = 1.40 \times 10^3 \text{ なら, } \mu_{B,micelle} - \mu_{B,aq} = 2.48 \times \ln(1.4 \times 10^3) = -18.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\text{DTAB} : \beta = 1.70 \times 10^3 \text{ なら, } \mu_{B,micelle} - \mu_{B,aq} = 2.48 \times \ln(1.7 \times 10^3) = -18.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$\gamma_{B,micelle} = 0.7$ の場合

$$\text{SDS} : \beta/\gamma_{B,micelle} = 1.40 \times 10^3/0.7 = 2.00 \times 10^3 \text{ なら, } \mu_{B,micelle} - \mu_{B,aq} = 2.48 \ln(2.00 \times 10^3) = -18.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\text{DTAB} : \beta/\gamma_{B,micelle} = 1.70 \times 10^3/0.7 = 2.43 \times 10^3 \text{ なら, } \mu_{B,micelle} - \mu_{B,aq} = 2.48 \ln(2.43 \times 10^3) = -19.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

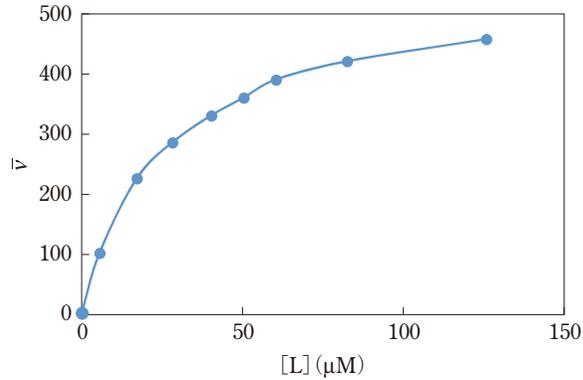
いずれも $\gamma_{B,micelle}$ は $RT \ln 0.7 = 0.88 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ の差になる。

$$【2】 \quad \frac{\bar{v}}{[L]} = K(n - \bar{v}) \quad (6.13)$$

を使ってグラフを作成する。与えられたデータから $\bar{v}/[L]$ を計算し、 $\bar{v}/[L]$ vs \bar{v} をプロットする($\mu\text{M} = 1 \times 10^{-6} \text{ M}$)。

[L] (μM)	5.5	17	28	40	50	60	82	125
\bar{v} ($\mu\text{M} \cdot \text{g}(\text{タンパク質})^{-1}$)	100	225	285	330	360	390	421	458
$\bar{v}/[L]$	18.18	13.24	10.18	8.25	7.20	6.50	5.13	3.66

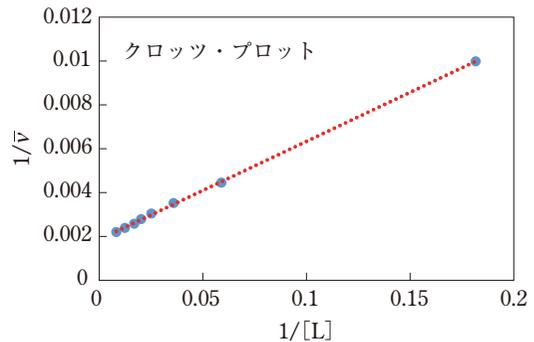
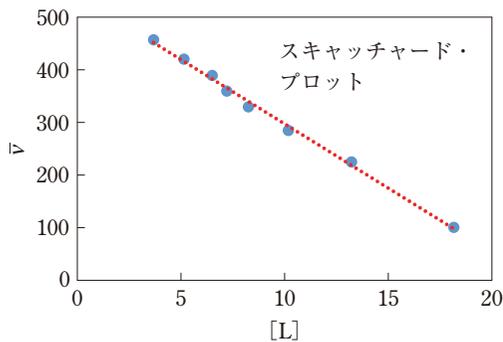
作業に入る前に、[L] vs \bar{v} のプロットを作ってみると次図のようになり、 \bar{v} の飽和値が500ほどであると見当をつけると半飽和値を与える[L]は25~30 μM と見積もることができる。



得られるスキャッチャード・プロットは次図左のようになる。回帰直線から $\bar{v} = -24.5 \bar{v} / [L] + 542$ となり、縦軸切片から最大結合量 $\bar{v}_{\max} = 542$ ($\mu\text{M} \cdot \text{g}(\text{タンパク質})^{-1}$)、傾きから $K = 24.5$ (μM^{-1}) が得られる。

クロツツ・プロットは $1/[L]$ vs $1/\bar{v}$ なので次図右のようになる。回帰直線から $\bar{v} = 0.0448 \times (1/[L]) + 0.00185$ となり、縦軸切片は $1/\bar{v}_{\max}$ 、傾きは $1/(\bar{v}_{\max} \cdot K)$ であるので、 $\bar{v}_{\max} = 540$ ($\mu\text{M} \cdot \text{g}(\text{タンパク質})^{-1}$)、 $K = 24.2$ (μM^{-1}) と得られる。

$1/[L]$	0.182	0.0588	0.0357	0.0250	0.0200	0.0167	0.0122	0.00800
$1/\bar{v}$	0.0100	0.00444	0.00351	0.00303	0.00278	0.00256	0.00238	0.00218



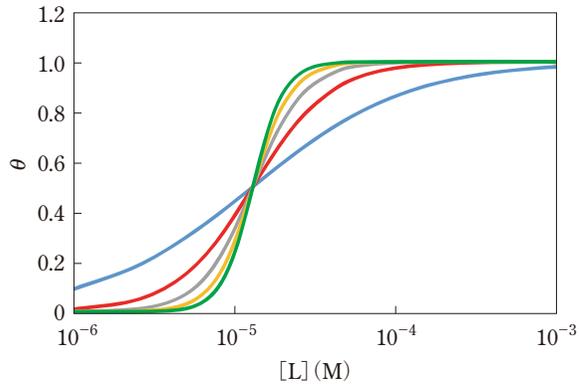
両プロットを比較すると若干値が異なるが、ほぼ一致している。それ以上のことはPart 4で解説しているので省略する。

$$\text{【3】 } \bar{v} = \frac{nK'[L]^n}{1+K'[L]^n} \quad (6.20a)$$

から

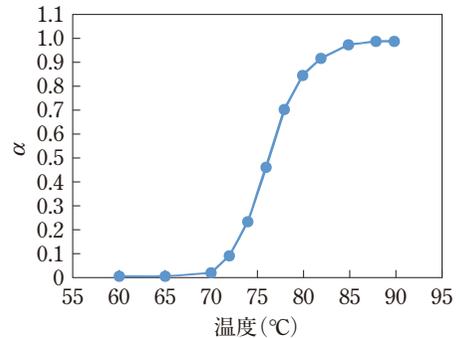
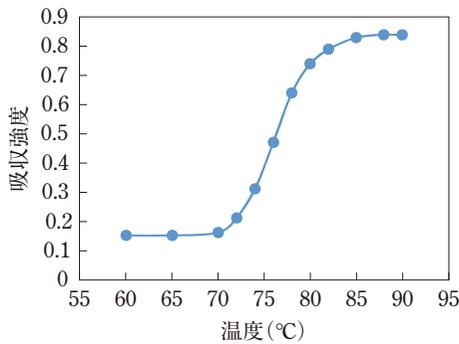
$$\theta = \frac{\bar{v}}{n} = \frac{K'[L]^n}{1+K'[L]^n}$$

である。また、 $K_1 = K_2 = K_3 = K_4 = K_5 = 10^5 (\text{M}^{-1})$ より $K'_{n=1} = 10^5$, $K'_{n=2} = 10^{10}$, $K'_{n=3} = 10^{15}$, $K'_{n=4} = 10^{20}$, $K'_{n=5} = 10^{25} (\text{M})$ である。 $K_1^{-1} (\text{M})$ の $1/10 \sim 50$ 倍の範囲で $[L]$ を設定して θ を使ってグラフを作成すると、各 n に対して次のようになる。 - : $n=1$, - : $n=2$, - : $n=3$, - : $n=4$, - : $n=5$



【4】 表の値をそのままプロットすると次図左のようになるが、60℃と65℃および88℃と90℃では吸収強度の変化がないので、強度0.16から0.85の範囲で変化する(解離度 $\alpha=0$ で0.16, $\alpha=1$ で0.85)と考えて算出した α は以下の表の3列目のようになり、グラフは次図右のようになる。

温度(℃)	60	65	70	72	74	76	78	80	82	85	88	90
吸収強度	0.16	0.16	0.17	0.22	0.32	0.48	0.65	0.75	0.80	0.84	0.85	0.85
α	0	0	0.014	0.087	0.232	0.464	0.710	0.855	0.928	0.986	1	1

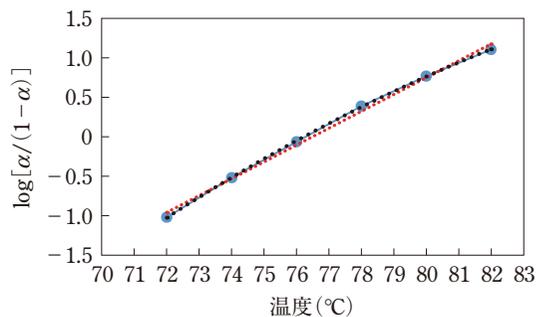


この図で $\alpha=0.5$ となる温度を読み取れば76℃強となる。近似曲線を使って計算で得るとすれば(低温・高温の両端から3つの測定点をはずして)72℃~82℃の結果から $\log[\alpha/(1-\alpha)]$ を算出し、温度に対してプロットを行うと、

$$\log[\alpha/(1-\alpha)] = 0.213 \times \text{温度} - 16.4$$

という回帰直線(⋯)が得られ、 $\alpha=0.5$ で左辺は0なので、 $T_m = 16.35/0.213 = 76.6(^\circ\text{C})$ となる。

温度/℃	$\log[\alpha/(1-\alpha)]$
72	-1.021
74	-0.520
76	-0.0630
78	0.389
80	0.771
82	1.107

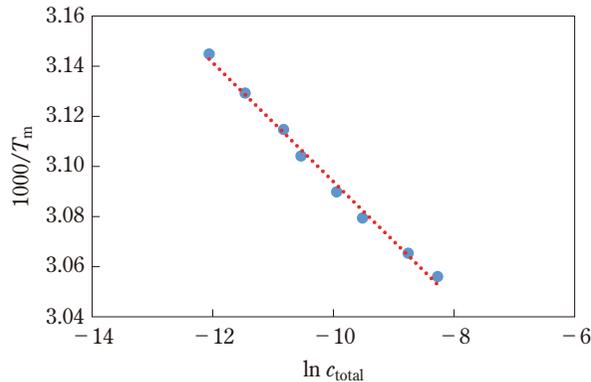


図からわかるように、測定点は若干上に凸の変化をしている。そこで二次曲線近似を行ってみると、回帰曲線は $\log[\alpha/(1-\alpha)] = -0.00502 \times \text{温度}^2 + 0.987 \times \text{温度} - 46.1 (\dots)$ であり、測定点に近くなる。これを解くと $T_m = 76.4^\circ\text{C}$ 程度である。

【5】 濃度依存性の結果から、 $\ln c_{\text{total}}$ と $1000/T_m$ は以下の表のようになる。

濃度 (μM)	5.76	10.5	19.9	26.6	48.0	73.8	158	258	470
T_m ($^\circ\text{C}$)	44.8	46.4	47.9	49.0	50.5	51.6	53.1	54.1	55.3
$\ln c_{\text{total}}$	-12.06	-11.46	-10.82	-10.53	-9.94	-9.51	-8.75	-8.26	-7.66
$1000/T_m$	3.145	3.129	3.115	3.104	3.090	3.079	3.065	3.056	3.045

式(6.27b)に基づいて $\ln c_{\text{total}}$ vs $1000/T_m$ のプロットを作成して直線回帰を行うと、



$1/T_m = -2.299 \times 10^{-5} \cdot \ln c_{\text{total}} + 0.002846 (\dots)$ が得られる。式(6.28b)から

$$\frac{1}{T_m} = \frac{R}{\Delta H^\circ} \ln c_{\text{total}} + \frac{\Delta S^\circ}{\Delta H^\circ}$$

であるので、勾配 $= R/\Delta H^\circ = -2.30 \times 10^{-5}$ 、 $\Delta H^\circ = -8.314 / (2.30 \times 10^{-5}) = -3.61 \times 10^5 = -361 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。
縦軸切片 $\times \Delta H^\circ = \Delta S^\circ = (-2.85 \times 10^{-3}) \times (3.61 \times 10^5) = -1030 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ と得られる。

これらの熱力学量は $2\text{A} \rightleftharpoons \text{A}_2$ の会合方向の値であることに注意。会合することによって ΔS° は減少するが、 ΔH° が負なので標準状態では会合が起こる。高温になれば $-T\Delta S^\circ$ が大きくなり、会合反応の ΔG は正となり、会合は起こらない。

第7講



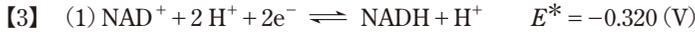
【1】 実際に起こっている現象はかなり複雑であるが、電気が流れる前の状況で、単純に鉄から銅へ電子が移動するポテンシャルを考えると、標準電極電位の値

$\text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Fe}$	-0.440 V
$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightleftharpoons \text{Cu}$	+0.340 V

から、0.780 V となる。

【2】

フルクトース-6-リン酸 + ATP	\leftrightarrow	フルクトース-1,6-ビスリン酸 + ADP	$\Delta G^* = -14.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
ADP + Pi	\leftrightarrow	ATP	$\Delta G^* = 30.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
フルクトース-6-リン酸 + Pi	\leftrightarrow	フルクトース-1,6-ビスリン酸	$\Delta G^* = 16.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$



(1)の左向きの反応 $\text{NADH} + \text{H}^+ \rightarrow \text{NAD}^+ + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$ と (2)の右向きの反応を組み合わせると、

$$E^* = +0.320 + (-0.185) = +0.135 \text{ (V)}$$

$$\Delta G^* = -nF\Delta E^* = -2 \times 96485 \times 0.135 = -26.1 \text{ (kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\text{)}$$

$$K_{\text{eq}} = \exp\left(-\frac{\Delta G^*}{RT}\right) = \exp\left(\frac{26.1 \times 1000}{8.314 \times 298.15}\right) = 3.74 \times 10^4$$

$$\begin{aligned} \Delta G - \Delta G^* &= -RT \ln\left(\frac{[\text{乳酸}]}{[\text{ピルビン酸}]} \cdot \frac{[\text{NAD}^+]}{[\text{NADH}]}\right) \\ &= -8.314 \times 298.15 \times \ln\left(\frac{2.9}{0.05} \times 1.5\right) = -11.1 \text{ (kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\text{)} \end{aligned}$$

より、 $\Delta G = -11.1 - (26.1) = 15.0 \text{ (kJ} \cdot \text{mol}^{-1}\text{)}$ 。 $\Delta G > 0$ なので、反応はピルビン酸生成側に進む(図3.7参照)。

- 【4】 タンパク質や多糖の生合成では、モノマー単位にATPやUTPが反応してNDP体を作り、それが重合していく。核酸の生合成では、モノマー単位であるヌクレオチドそのものが高エネルギー化合物であり、すでに「活性化」された状態にある。

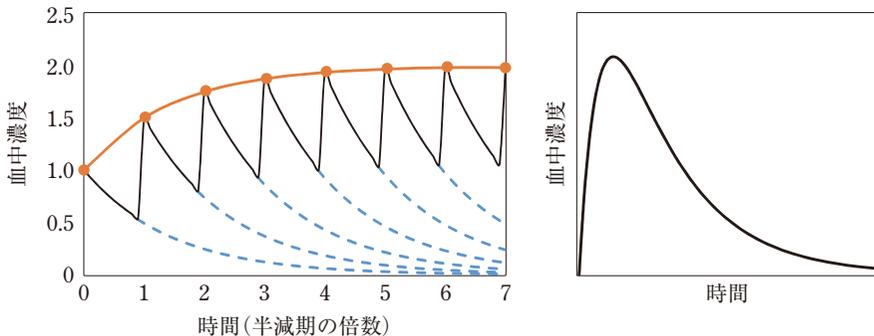
第8講



【1】 $[A] = [A]_0 e^{-k_1 t} \quad (8.8)$

の減衰曲線に従うとすると、血中濃度は次図左の---の和に沿った—のように推移する。各回の最大値を結んだ曲線も同じ半減期をもって(1回目の服用直後の濃度の)1倍から2倍に漸近する(—)。

実際には服用後に血中に溶け込むまでの時間は(直線的な立ち上がりではなく)指数的な増加過程になるので、式(8.35)のように2つの指数関数的変化が重なる。1回の服用については、模式的には次図右のようになる。



【2】 $\frac{d[P]}{([A]_0 - [P])([B]_0 - [P])} = k_2 dt \quad (8.21)$

で $[A]_0 = a$, $[B]_0 = b$, $[P] = x$ とおけば、左辺は $\frac{dx}{(a-x)(b-x)}$ となる。この式の積分式は公式集などにも載っているように、

$$\frac{1}{(a-x)(b-x)} = \frac{1}{b-a} \left(\frac{1}{x-a} - \frac{1}{x-b} \right)$$

と部分分数にすると

$$\int \frac{dx}{(a-x)(b-x)} = \frac{1}{b-a} (\log|x-a| - \log|x-b|) + C$$

となる。 $|x-a|$, $|x-b|$ は $a > x$, $b > x$ なので $(a-x)$, $(b-x)$ に替えられる。 C は $t=0$, $x=0$ で $[A]=a$, $[B]=b$ であることから,

$$-\frac{1}{b-a} (\log a - \log b) = -\frac{1}{b-a} \log\left(\frac{a}{b}\right) = \frac{1}{b-a} \log\left(\frac{b}{a}\right)$$

$$\frac{1}{b-a} \{\log(a-x) - \log(b-x)\} + \frac{1}{b-a} \log\left(\frac{b}{a}\right) = \frac{1}{b-a} \log\left(\frac{a-x}{b-x} \cdot \frac{b}{a}\right)$$

である。 a, b, x を $[A]_0$, $[B]_0$, $[P]$ に戻せば, 式(8.22)になる。

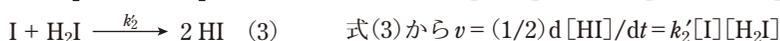
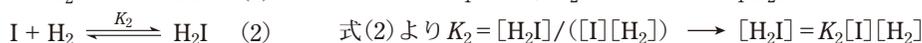
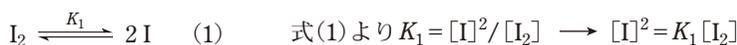
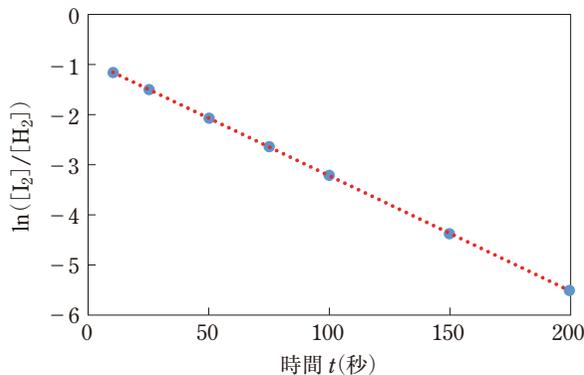
[3] 式(8.22)などで $A \equiv \text{H}_2$, $B \equiv \text{I}_2$ とすると,

$$v = k_2 [\text{I}_2] [\text{H}_2], \quad k_2 t = \frac{1}{[\text{I}_2]_0 - [\text{H}_2]_0} \ln \left(\frac{[\text{I}_2]}{[\text{H}_2]} \cdot \frac{[\text{H}_2]_0}{[\text{I}_2]_0} \right)$$

$[\text{H}_2]_0 = 2.5 \text{ M}$, $[\text{I}_2]_0 = 1.0 \text{ M}$ であれば $[\text{H}_2]_0 / [\text{I}_2]_0 = 2.5$, $[\text{I}_2]_0 - [\text{H}_2]_0 = -1.5 \text{ M}$ 。 $\ln([\text{I}_2] / [\text{H}_2])$ を計算すると以下の表のようになる。

時間(秒)	10	25	50	75	100	150	200
$[\text{I}_2]$ (M)	0.699	0.436	0.218	0.116	0.063	0.019	0.0060
$[\text{H}_2]$ (M)	2.199	1.936	1.718	1.616	1.563	1.519	1.506
$\ln([\text{I}_2] / [\text{H}_2])$	-1.146	-1.491	-2.064	-2.634	-3.211	-4.381	-5.525

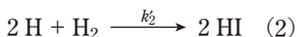
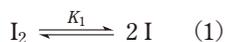
t vs $\ln([\text{I}_2] / [\text{H}_2])$ のプロットを描くと, 傾きから k_2 が得られる。グラフは次図のようになり, 回帰直線(\cdots)は $y = -0.0231x - 0.911$ となる。勾配は $([\text{I}_2]_0 - [\text{H}_2]_0) \cdot k_2 = -0.0231$ なので $k_2 = 0.0154 \text{ (M}^{-1} \cdot \text{s}^{-1})$ と求まる。



式(3)に式(2)の $[\text{H}_2\text{I}]$ を代入すると $v = k_2' K_2 [\text{I}]_2 [\text{H}_2]$ 。さらに式(1)の $[\text{I}]^2$ を代入すると

$$v = (k_2'K_1K_2)[I_2][H_2]$$

となる。()内を改めて k_2'' とおくと、 $v = k_2''[I_2][H_2]$ となり、2つの反応物濃度に比例する速度式となる。少し簡略化した反応機構として



というものも考えられる。この場合、式(1)は上と同様で式(2)から $v = (1/2)d[HI]/dt = k_2'[I]^2[H_2]$ となり、 $[I]^2 = K_1[I_2]$ を代入すると、

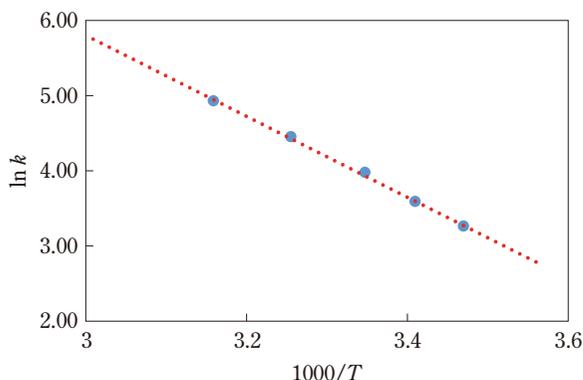
$$v = k_2'K_1[I_2][H_2]$$

となり、 $k_2' \cdot K_1 = k_2''$ とみなすことで2つの反応物濃度に比例する速度式になる。これらいずれの場合も、 H_2I の存在などを(分光学的方法など)何らかの方法で明らかにしない限り、反応速度の(反応物)濃度依存性だけでは反応機構を絞り込むことはできない。

- 【4】アレニウス・プロットでは $1/T(K)$ vs $\ln v$ のプロットを描くので、それらをまず計算する。答えをkJ単位で得るために、あらかじめ横軸を $1000/T$ 単位にしておくことがしばしば行われる。

温度 T ($^{\circ}C$)	15.0	20.1	25.6	34.1	43.5
反応速度定数 k (s^{-1})	25.8	35.9	53.0	85.6	138.4
$1000/T$	3.47	3.41	3.35	3.25	3.16
$\ln k$	3.25	3.58	3.97	4.45	4.93

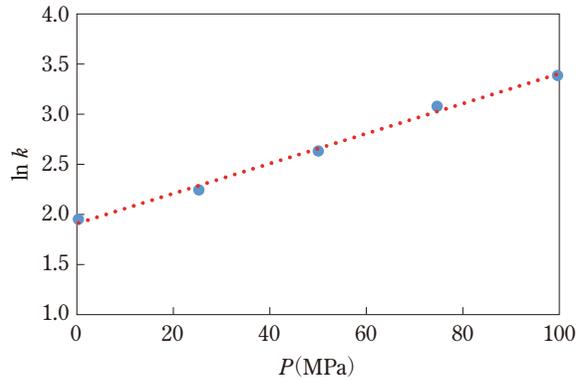
グラフは次図のようになる。直線回帰(\cdots)を行うと、 $y = -5.40x + 22.0$ という式が得られるので、活性化エネルギー E_a は $5.40 \times 8.314 = 44.8$ ($kJ \cdot mol^{-1}$)となり、頻度因子 A は e^{22} で 3.58×10^9 (s^{-1})と計算される。頻度因子を反応物質の衝突と解釈すれば、0.3ナノ秒に1回起こっていることになる。 ΔH^{\ddagger} については、凝集系の反応と理解して $E_a = \Delta H^{\ddagger} + RT$ から、 $E_a = 44.8$ であれば、 $\Delta H^{\ddagger} = 44.8 - 8.314 \times 298.15/1000 = 42.3$ ($kJ \cdot mol^{-1}$)となる。



- 【5】

圧力 (MPa)	0.1	25.2	50.1	74.8	99.9
反応速度定数 k (s^{-1})	7.0	9.4	13.9	21.8	29.7
$\ln k$	1.95	2.24	2.63	3.08	3.39

圧力 P (MPa)に対して $\ln k$ をプロットすると次図のようになる。



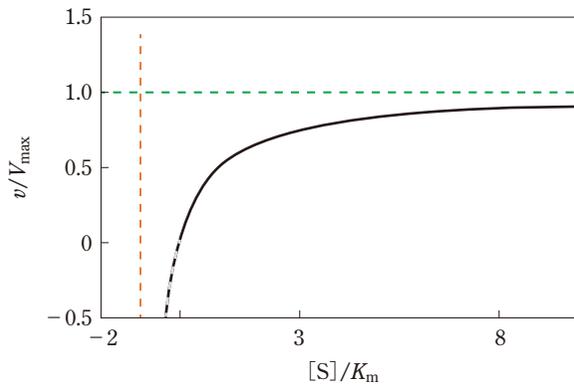
直線回帰(⋯)で勾配を求めると $y=0.150x+19.1$ から、 $-\Delta V^\ddagger/RT$ は0.150であり、活性化体積 ΔV^\ddagger に直すと、 $-0.150 \times RT = -37.2 \text{ mL} \cdot \text{mol}^{-1}$ と計算できる。

第9講



- 【1】 直角双曲線なので、漸近線は y 軸に平行のものと x 軸に平行のものになる。後者は $v=V_{\max}$ と与えられているが、 y 軸に平行の方は同式で $[S] = -K_m$ であれば分母が0となり($[S]$ が負なのでマイナス方向に)発散してしまう。したがって、 $[S] = -K_m$ という直線である。

模式的に描けば次図のようになる(横軸は K_m で、縦軸は V_{\max} で除してある)。



- 【2】 K_m と k_{cat} は酵素濃度によらない。もちろん酵素濃度を高く(濃く)すると酵素同士が相互作用して、機能に変化が出るような場合は、別である。一方 V_{\max} は $k_{\text{cat}} \times [E]_0$ なので、酵素濃度に比例する。
- 【3】 必要な変数の計算をすると以下の表のようになる。

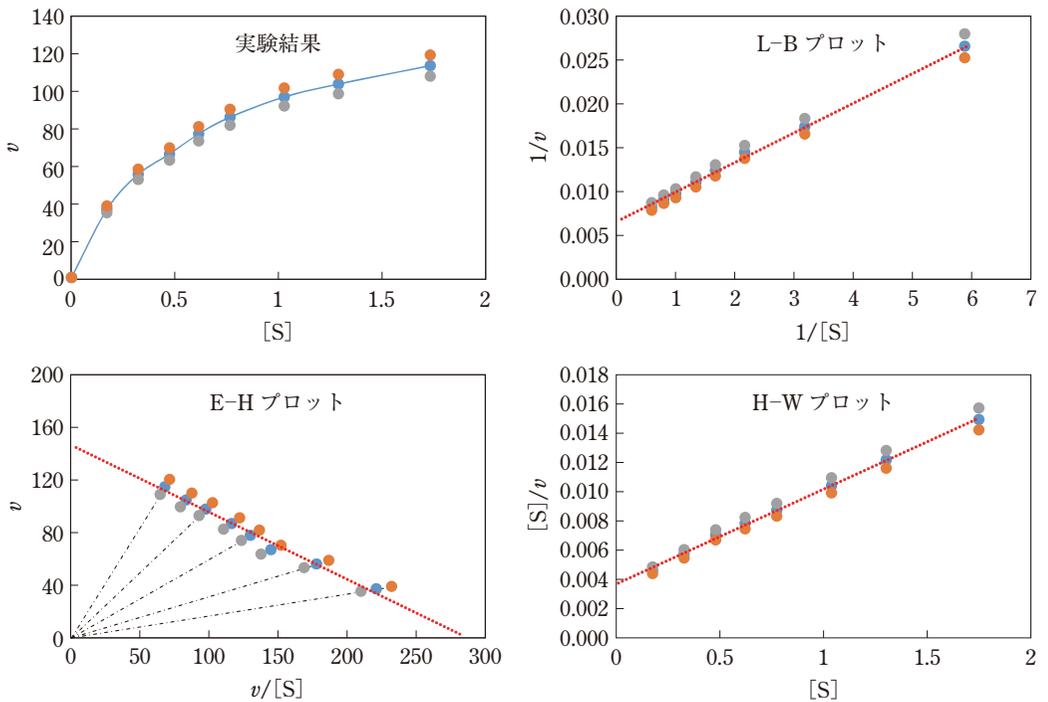
$[S]_0 (10^{-3} \text{ M})$	0.17	0.32	0.47	0.61	0.76	1.02	1.28	1.72
$v = v_{\text{obs}}/[E]_0 (\text{s}^{-1})$	37	56	67	78	87	98	105	115
$1/[S]_0$	5.88	3.13	2.13	1.64	1.32	0.980	0.781	0.581
$1/v$	0.0270	0.0179	0.0149	0.0128	0.0115	0.0102	0.00952	0.00870
$v/[S]_0$	217	175	143	128	114	96.1	82.0	66.9
$[S]_0/v$	0.00460	0.00571	0.00702	0.00782	0.00874	0.0104	0.0122	0.0150

プロット	横軸	縦軸	傾き	縦軸切片
L-B	$1/[S]_0$	$1/v$	K_m/V_{\max}	$1/V_{\max}$
E-H	$v/[S]_0$	v	K_m	V_{\max}
H-W	$[S]_0$	$[S]_0/v$	$1/V_{\max}$	K_m/V_{\max}

それぞれのプロットは次図のとおりであり、直線の傾きから計算される K_m , $V_{\max}/[E]_0 = k_{\text{cat}}$ は以下の表ようになる。

プロット	K_m (mM)	$V_{\max}/[E]_0 = k_{\text{cat}}$ (s^{-1})
L-B	0.49	143
E-H	0.52	147
H-W	0.56	151

ある程度の質をもった測定結果であるが、3つのプロットで異なる数値となっている。これは濃度領域のどのあたりがプロットに大きな影響を与えるかによる。



- [4] 上記グラフに v を 105% (●) と 95% (●) にした値を描き加えてある。

L-BプロットとH-Wプロットでは(数式から当然であるが)縦軸方向にのみ誤差の拡がりが見られるのに対して、E-Hプロットでは縦・横双方に誤差が拡がり、誤差バーは原点からの直線上(---)に分布する。また、同じ割合で作成した誤差でもプロット上の誤差バーの大きさが異なって見えることに着目されたい。

- [5]
$$V_{\max}t = -K_m \ln\left(\frac{[S]}{[S]_0}\right) - ([S] - [S]_0) = K_m \ln\left(\frac{[S]_0}{[S]}\right) + ([S]_0 - [S])$$

である。 $[S]_0 = 10 \text{ mM}$, $K_m = 1 \text{ mM}$ 。10分後の $[S] = 0.95 \times [S]_0 = 9.5 \text{ mM}$ を上式に代入すると、

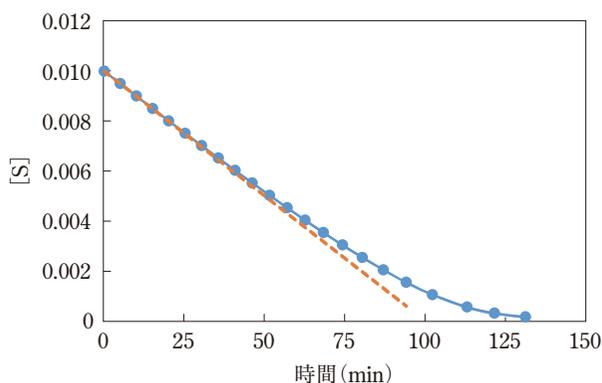
$$V_{\max}t = 1 \times 10^{-3} \times \ln(1/0.95) + (0.5 \times 10^{-3})$$

$t = 5 \text{ min} = 300 \text{ s}$ なので、 $V_{\max} = 1.84 \times 10^{-6} \text{ M} \cdot \text{s}^{-1}$ 。この値を使って $[S] = 0.5 \times [S]_0 = 5 \text{ mM}$ のときの t を計算すると

$$t_{50\%} = \{1 \times 10^{-3} \times \ln(1/0.5) + (5 \times 10^{-3})\} / 1.84 \times 10^{-6} = 3.10 \times 10^3 \text{ s} = 51.7 \text{ min}$$

となる。基質の減少量が0から95%まで5%刻みおよび99%として到達時間 t を計算し、その結果を用いて t vs 基質残存量のプロットを作成すると次図一のようなになる。

この問題では、 $[S]_0$ が K_m に対して大きいので、反応が35%程度進行するまでは基質過剰仮定で計算した値(--)とあまり変わらないが、反応がさらに進むと違ってくる。また、 $[S]_0$ が K_m と同等程度の設定である場合は、反応の進行が10%未満でないとは基質過剰仮定は成立しない。



【6】 これは単純な計算問題で、各値を式(9.26a), (9.26b)に入ればよい。

反応パラメータ	k_2	k_3	K'_S
単位	s^{-1}	s^{-1}	mM
値	360	29	0.8

$$K_m = 0.0596 \text{ mM}, k_{\text{cat}} = 26.8 \text{ s}^{-1}$$

同じ中間体なのでアミド基質とエステル基質での k_3 は 29 s^{-1} と同じ値になる。「観測できなかった」のは、 k_2 が k_3 よりかなり小さいからである。したがって、 $k_{\text{cat}} \approx k_2$, $K_m \approx K'_S$ となる。

第10講

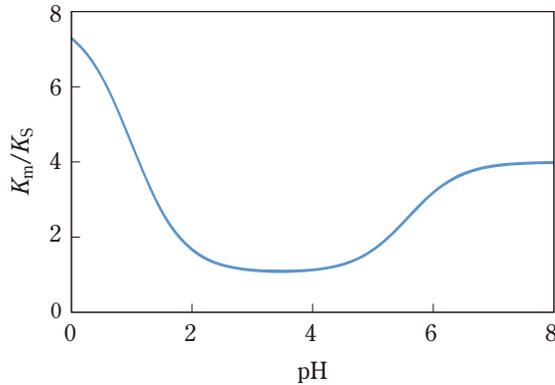


【1】
$$K_m = \frac{K_S(1 + [\text{H}^+]/K_{a1} + K_{a2}/[\text{H}^+])}{1 + [\text{H}^+]/K'_{a1} + K'_{a2}/[\text{H}^+]} \quad (10.6c)$$

の両辺を K_S で割ると

$$\frac{K_m}{K_S} = \frac{1 + [\text{H}^+]/K_{a1} + K_{a2}/[\text{H}^+]}{1 + [\text{H}^+]/K'_{a1} + K'_{a2}/[\text{H}^+]}$$

を得る。この式でpHを変化させて計算すると次図のようなになる。



K_m/K_S は $[H^+]$ が非常に大きければ K_{a1}/K'_{a1} に漸近し、 $[H^+]$ が非常に小さければ K'_{a2}/K_{a2} に漸近する。この例の場合、それぞれ7.94, 3.98になる。容易に理解できるように、 K_{a1} と K'_{a1} が離れているほど K_m/K_S のpH依存性は大きくなる。

- 【2】 図10.6に示したグラフ(ほぼ直線)を見ると、カルボキシペプチダーゼY(●)では100 MPaの圧力変化で $\ln(k_{cat}/K_m)$ は9.3程度から7.5程度にまで小さくなっている。一方、サーモライシン(●)では、同じ圧力変化で8.7程度から10.1程度にまで大きくなっている。したがって

$$\left(\frac{\partial(\ln k_2)}{\partial P}\right)_T = \left(\frac{\partial(\ln K^\ddagger)}{\partial P}\right)_T = -\frac{\Delta V^\ddagger}{RT} \quad (8.46)$$

より、図の傾きに RT を乗じて ΔV^\ddagger は

$$\text{カルボキシペプチダーゼY: } -\{(7.5-9.3)/100\} \times (8.314 \times 298.15) = 45 \text{ (mL}\cdot\text{mol}^{-1}\text{)}$$

$$\text{サーモライシン: } -\{(10.1-8.7)/100\} \times (8.314 \times 298.15) = -37 \text{ (mL}\cdot\text{mol}^{-1}\text{)}$$

となる。

- 【3】 赤字が空欄を埋めたところ。

阻害の形式		見かけの $K_{m(\text{app})}$	見かけの $V_{\text{max}(\text{app})}$
阻害剤なし		K_m	V_{max}
競争阻害	阻害剤は遊離の酵素にのみ結合	$\frac{K_m}{1+[I]/K_I}$	V_{max}
非競争阻害 non-competitive	阻害剤は遊離の酵素とE・Sに 同じ強さでの結合	K_m	$\frac{V_{\text{max}}}{1+[I]/K_I}$
不競争阻害 uncompetitive	阻害剤はE・Sにのみ結合	$\frac{K_m}{1+[I]/K_I}$	$\frac{V_{\text{max}}}{1+[I]/K_I}$
混合型	阻害剤は遊離の酵素にも基質・ 酵素複合体にも結合	$K_m(1+[I]/K_I)$	$\frac{V_{\text{max}}}{1+[I]/\alpha K_I}$

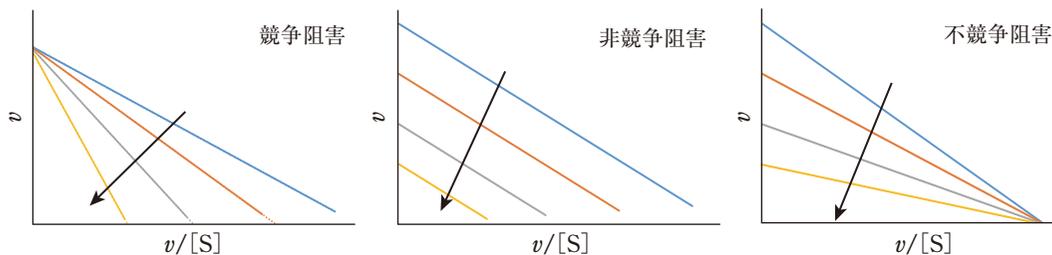
- 【4】 3つの阻害形式

$$\text{競争阻害: } v = \frac{k_{cat}[E]_0}{1+K_S(1+[I]/K_I)/[S]} \quad (10.9)$$

$$\text{非競争阻害: } v = \frac{k_2[E]_0/(1+[I]/K_I)}{1+K_S/[S]} \quad (10.11)$$

$$\text{不競争阻害: } v = \frac{k_2[E]_0}{(1+[I]/K_I)+K_S/[S]} \quad (10.12)$$

について異なる[I]でE-Hプロットを作成すると図のようになる。阻害剤を増やすと-(阻害剤なし)から矢印の方向に変化する。

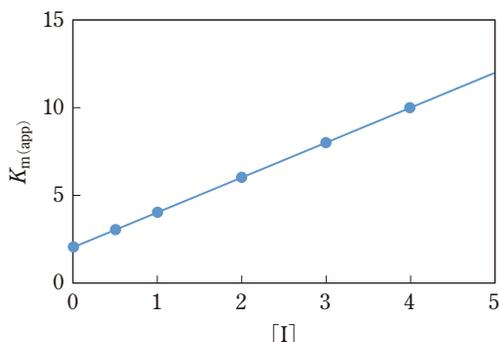


競争阻害では縦軸交点が一致し、不競争阻害では横軸交点が一致する。また非競争阻害ではグラフが平行に移動する。

E-Hプロットでは、縦横両軸に「 v 」が含まれている。したがって、以下のことがいえる。

- ・競争阻害では、 V_{\max} には阻害剤の存在が影響を与えないので縦軸の切片は同じであり、前問の表からわかるように[I]の増加は見かけの $K_{m(\text{app})}$ (=プロットの傾き)を大きくする。
- ・非競争阻害では $K_{m(\text{app})}$ は影響されないのでプロットは平行になる。 v への影響だけ縦横双方の切片が小さくなる。
- ・不競争阻害では K_m と V_{\max} の双方に同じだけの影響が出るので、横軸の切片(V_{\max}/K_m)は阻害剤の影響は受けませんが、傾きが[I]の増加とともに大きくなり、縦軸切片は小さくなる。

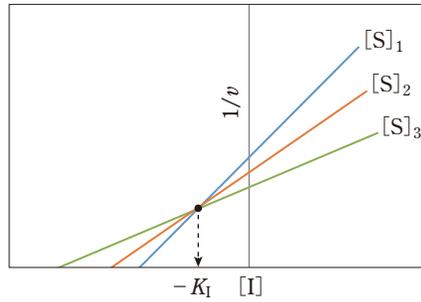
【5】 競争阻害では[3]の表のように $K_{m(\text{app})} = K_m(1 + [I]/K_I)$ となる。この場合、グラフ解析によって得られた[I] vs $K_{m(\text{app})}$ をプロットすると次のようなグラフが得られる。



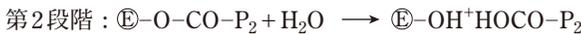
縦軸切片は K_m で傾きが $1/K_I$ なので、傾きの逆数が K_I である。(このグラフ例では $K_I = 0.5$:単位任意)別の考えとして、基質濃度を一定にして阻害剤濃度の変化に対するグラフを見ることもある。式(10.9)から始めると($k_{\text{cat}}[E]_0 = V_{\max}$)

$$\frac{1}{v} = \frac{1 + K_S(1 + [I]/K_I)/[S]}{V_{\max}} = \frac{K_S}{V_{\max}} \left(1 + \frac{[I]}{K_I} \right) \cdot \frac{1}{[S]} + \frac{1}{V_{\max}}$$

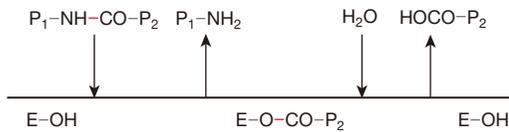
となるので、[I] vs $1/v$ のプロットを異なる[S]に対して描くと、複数の直線が1点で交差する(次図、 $[S]_1 < [S]_2 < [S]_3$)。この交差した点の横軸値が $-K_I$ となる。このようなプロットをディクソン・プロット(Dixon plot)という。



【6】 式(9.21)の形式をとる加水分解酵素の反応は、例えばトリプシンの反応のように、基質の一部(基質 A-BのA)が酵素に共有結合してE-Aを作り、Bが先に生成した後にAが水に移るといったものである。より具体的には、基質であるタンパク質を形成しているペプチド結合 $P_1-NH-CO-P_2$ のNH-CO間結合を分解するために、まず $CO-P_2$ が酵素のセリン残基(E-OH)とエステル(E-O-CO-P_2)を形成し P_1-NH_2 が生成する。その後セリンエステルは水 H_2O と反応し、 $HOCO-P_2$ が2番目の生成物となる。この過程を反応式にすれば



であり、クリーランド方式で示すと



とピンポンBi Bi形式に描ける。

第11講



【1】 波長が λ である光子1つのエネルギーは

$$E = \frac{hc}{\lambda} \quad (11.5)$$

で表される。ここで、プランク定数は $h = 6.63 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$ 、光速は $c = 3.00 \times 10^8 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ であるので、 $\lambda = 200 \text{ nm} = 200 \times 10^{-9} \text{ m}$ の場合

$$E = \frac{(6.63 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}) \times (3.00 \times 10^8 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1})}{200 \times 10^{-9} \text{ m}} = 9.95 \times 10^{-19} \text{ J}$$

$\lambda = 900 \text{ nm} = 900 \times 10^{-9} \text{ m}$ の場合

$$E = \frac{(6.63 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}) \times (3.00 \times 10^8 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1})}{900 \times 10^{-9} \text{ m}} = 2.21 \times 10^{-19} \text{ J}$$

となる。

一方、波長が λ である光子1 molのエネルギーは式(11.7)から

$$E = N_A \frac{hc}{\lambda}$$

で表される。ここで、 N_A はアボガドロ数で $N_A = 6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1}$ であるので、 $\lambda = 200 \text{ nm} = 200 \times$

10^{-9} mの場合

$$E = 6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1} \times 9.95 \times 10^{-19} \text{ J} = 599 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$\lambda = 900 \text{ nm} = 900 \times 10^{-9} \text{ m}$ の場合

$$E = 6.02 \times 10^{23} \text{ mol}^{-1} \times 2.21 \times 10^{-19} \text{ J} = 133 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

となる。波長が200 nmである紫外線の光子1 molのエネルギーは分子の結合解離エネルギー(表11.1)よりも大きいので、紫外線には物質を分解する能力がある。したがって、紫外線には殺菌能力がある。一方、赤外線的光子1 molのエネルギーは結合解離エネルギーより小さいが、振動エネルギー(177頁参照)よりも大きいので、物質の温度を上げる働きがある。

- 【2】** 図11.5に可視光の波長と波長に対応する色について述べた。ヘモグロビンに白色光を照射した場合、400~450 nm, 500~600 nmの波長の光が吸収されるので、透過する光の波長は主に600~800 nmとなるが、この光は赤色である。したがって、ヘモグロビンは赤色に見える。
- 【3】** (i) 長さ 2.0 \AA の一次元の箱に閉じ込められた電子のエネルギーは、シュレーディンガー方程式を解くことにより、式(11.21)のように得られる。

$$E_n = \frac{h^2 n^2}{8ma^2} \quad (11.21)$$

ここで、 n は自然数、各定数は $a = 2.0 \text{ \AA} = 2.0 \times 10^{-10} \text{ m}$, $m = 9.11 \times 10^{-31} \text{ kg}$, $h = 6.63 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$ である。もっとも低い($n=1$)エネルギーは

$$E_1 = \frac{(6.63 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s})^2 \times 1^2}{8 \times (9.11 \times 10^{-31} \text{ kg}) \times (2.0 \times 10^{-10} \text{ m})^2} = 1.51 \times 10^{-18} \text{ J}$$

2番目に低い($n=2$)エネルギーは

$$E_2 = \frac{(6.63 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s})^2 \times 2^2}{8 \times (9.11 \times 10^{-31} \text{ kg}) \times (2.0 \times 10^{-10} \text{ m})^2} = 6.03 \times 10^{-18} \text{ J}$$

となる。

(ii) (i)から E_1 から E_2 への励起エネルギーは

$$\Delta E = E_2 - E_1 = 4.52 \times 10^{-18} \text{ J}$$

となる。エネルギーと波長の関係は

$$E = \frac{hc}{\lambda} \quad (11.5)$$

で与えられるので、励起エネルギーに対応する電磁波の周波数は

$$\lambda = \frac{hc}{\Delta E} = \frac{(6.63 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}) \times (3.00 \times 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1})}{4.52 \times 10^{-19} \text{ J}} = 44.0 \text{ nm}$$

となる。これは紫外線領域の波長をもつ電磁波に対応する。

第12講



- 【1】 吸光度を $\log(I_0/I) = A$ ，溶質の濃度を c ($\text{mol} \cdot \text{dm}^{-3}$)，光路長を l (cm) とおくと，ランベルト・ベールの法則から

$$A = \epsilon c l \quad (12.4)$$

と書ける。 ϵ ($\text{M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$) はモル吸光係数である。

- (i) $l = 1$ cm, $A = 1.0$, $\epsilon = 100 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1} = 100 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ であるので，濃度 c は

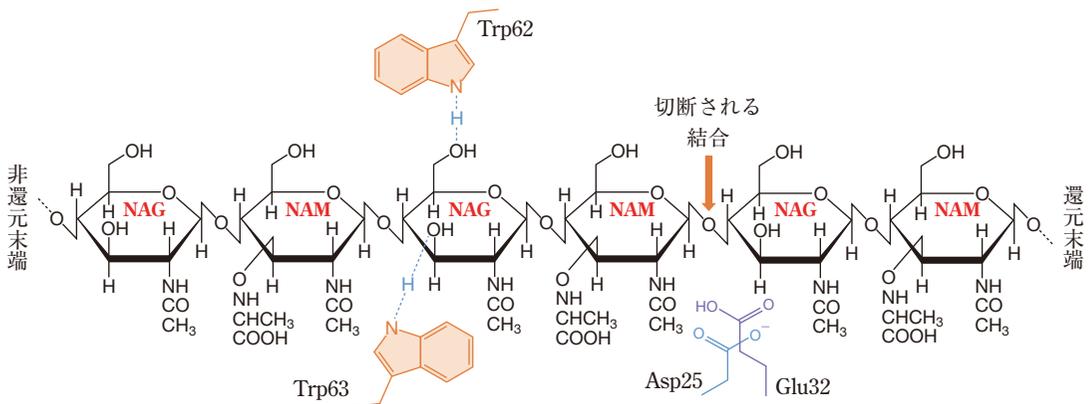
$$c = \frac{A}{\epsilon l} = \frac{1.0}{(100 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}) \times (1 \text{ cm})} = 1.0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

- (ii) 1% だけ光を透過したときの吸光度は $A = \log(I_0/I) = \log(10^2) = 2.0$ であるので，濃度 c は

$$c = \frac{A}{\epsilon l} = \frac{2.0}{(100 \text{ dm}^3 \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}) \times (1 \text{ cm})} = 2.0 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$$

- 【2】 フィリップスらのX線解析結果による提言によると，活性部位近くにある Trp は 62, 63, 108 である。リゾチームの基質は細菌の細胞壁にあるムコペプチドに含まれる *N*-アセチルムラミン酸 (NAM) と *N*-アセチルグルコサミン (NAG) の交互共重合体であり，NAM と NAG 間の β -1,4 結合を加水分解する。問題に使われているトリ (*N*-アセチル-D-グルコサミン) は基質として良好ではないが酵素に結合するので阻害剤として働く。

ポリ (NAM-NAG) のリゾチームへの結合は下記のイメージのようなものであり，Trp62 と Trp63 は切断される NAM-NAG 結合の2つ非還元末端側にある NAG の6位ヒドロキシ基 (Trp62) と3位ヒドロキシ基 (Trp63) の酸素と水素結合をしているとされる。なお，図中の Glu32 と Asp25 は切断反応にかかわっている2つのカルボン酸であり，図には示していない Trp108 はこの Glu35 の近くにあり，Glu の pK_a 値を高くする (未解離状態を中性 pH 付近まで維持させる) 役目をすると考えられている。



- 【3】 ランベルト・ベールの法則から

$$A = \epsilon c l \quad (12.4)$$

ある pH のチロシン水溶液のプロトン化チロシン (TH) の濃度を c_{TH} ，脱プロトン化チロシン (T^-) の濃度を c_{T^-} とする。波長 280 nm で測定した TH のモル吸光係数は $\epsilon_{\text{TH}}(280) = 1900 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ ， T^- のモル吸光係数は $\epsilon_{\text{T}^-}(280) = 0$ ， $l = 1$ cm，吸光度は $A = 0.85$ であるので，式 (12.4) から

$$0.85 = \varepsilon_{\text{TH}}(280 \text{ nm}) \times c_{\text{TH}} \times l + \varepsilon_{\text{T}^-}(280 \text{ nm}) \times c_{\text{T}^-} \times l = 1900 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1} \times c_{\text{TH}} \times l \quad (1)$$

295 nmの波長で測定したTHのモル吸光係数は $\varepsilon_{\text{TH}}(295 \text{ nm}) = 1400 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 、 T^- のモル吸光係数は $\varepsilon_{\text{T}^-}(295) = 2400 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ 、 $l = 1 \text{ cm}$ 、吸光度は $A = 1.05$ であるので、式(12.4)から

$$\begin{aligned} 1.05 &= \varepsilon_{\text{TH}}(295 \text{ nm}) \times c_{\text{TH}} \times l + \varepsilon_{\text{T}^-}(295 \text{ nm}) \times c_{\text{T}^-} \times l \\ &= 1400 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1} \times c_{\text{TH}} \times l + 2400 \text{ M}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1} \times c_{\text{T}^-} \times l \quad (2) \end{aligned}$$

式(1)から $c_{\text{TH}} = 0.447 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ 。この値を式(2)に代入すると、 $c_{\text{T}^-} = 0.177 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ が得られる。

次にチロシン溶液のpHを求める。チロシンの解離平衡式は



で表され、解離定数は

$$K_a = \frac{[\text{T}^-][\text{H}^+]}{[\text{TH}]}$$

となる。両辺の常用対数をとると

$$\log K_a = \log[\text{H}^+] + \log\left(\frac{[\text{T}^-]}{[\text{TH}]}\right)$$

となり、この式から

$$\text{pH} = \text{p}K_a + \log\left(\frac{[\text{T}^-]}{[\text{TH}]}\right)$$

を得る。これはヘンダーソン・ハッセルバルヒの式(式(5.5))である。この式から

$$\text{pH} = 10.0 + \log\left(\frac{0.177 \times 10^{-3}}{0.447 \times 10^{-3}}\right) = 9.60$$

が得られる。したがって、このチロシン溶液のpHは9.59である。

[4] 波数 $\bar{\nu}$ は1 cmあたりの振動数であり、波長 λ (cm)と

$$\bar{\nu}(\text{cm}^{-1}) = \frac{1}{\lambda(\text{cm})}$$

の関係がある。したがって、波数 3000 cm^{-1} の波長は

$$\lambda = \frac{1}{\bar{\nu}} = \frac{1}{3000 \text{ cm}^{-1}} = 3.33 \times 10^{-4} \text{ cm} = 3.33 \times 10^{-6} \text{ m}$$

この波長の電磁波の振動数は

$$\nu = \frac{c}{\lambda} = \frac{3.00 \times 10^8 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}}{3.33 \times 10^{-6} \text{ m}} = 9.01 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}$$

この振動数の電磁波のエネルギーは

$$E = h\nu = (6.63 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}) \times (9.01 \times 10^{13} \text{ s}^{-1}) = 5.97 \times 10^{-20} \text{ J}$$

である。

次に300 Kの熱エネルギーは

$$E = k_B T = (1.38 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}) \times (300 \text{ K}) = 4.14 \times 10^{-21} \text{ J}$$

である。したがって、300 Kの熱エネルギーは 3000 cm^{-1} の振動エネルギーの7%程度の大きさである。

第13講



- 【1】 CH_3CHO には CH_3 の ^1H 核と CHO の ^1H 核が存在する。 CH_3 の ^1H 核は水の ^1H 核を基準にして -3.60 ppm の位置に信号が現れる。さらに、 CHO の ^1H 核の J 結合 ($20 \text{ Hz} = 0.2 \text{ ppm}$)により2本線に分裂する。その相対強度は3である。 CHO の ^1H 核は水の ^1H 核を基準にして $+4.65 \text{ ppm}$ の位置に信号が現れる。さらに CH_3 の等価な3つの ^1H 核により、図1に示すように1:3:3:1の強度の4本線に分裂する。その相対強度は1である。 CH_3CHO の ^1H NMRスペクトルを図2に示す。

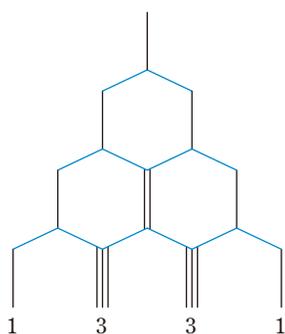


図1 3つの等価な ^1H 核の J 結合によるピークの分裂構造

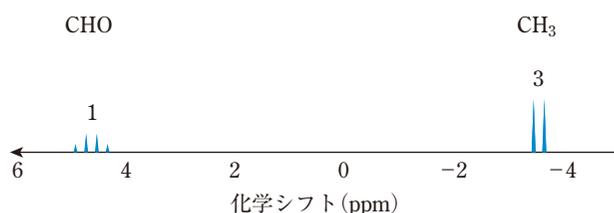


図2 CH_3CHO の ^1H NMRスペクトル

- 【2】 ^1H 核が3つある官能基はメチル基であり、2種類存在すること、炭素数が5であることから、このアミノ酸はバリンと归属することができる。その構造式を図3に示す。図4に示す次元 ^1H NMRスペクトルでは2つのメチル基の ^1H 核(C^1H_3 , C^2H_3)は非等価であり、 1.0 ppm 付近に現れている。 C^1H_3 , C^2H_3 の ^1H 核は C_βH の ^1H 核との J 結合により2本に分裂する。 C_βH の ^1H 核は 2.0 ppm 付近に現れており、2つのメチル基(C^1H_3 , C^2H_3)の6つの ^1H 核と C_αH の ^1H 核が J 結合を示し、複雑な微細構造をもっている。

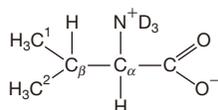


図3 アミノ酸バリンの構造式

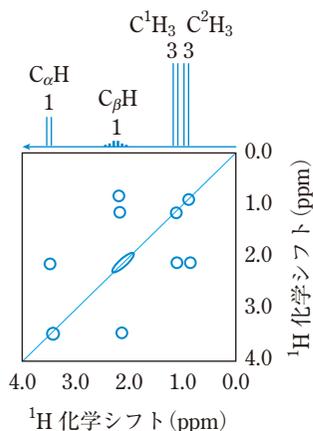


図4 バリンの次元 ^1H -NMRスペクトルとCOSYスペクトル

$C_{\alpha}H$ の 1H 核は3.5 ppm付近に現れ、 $C_{\beta}H$ の 1H 核との J 結合により2本線に分裂する。COSYスペクトル(図4)では J 結合をもつ 1H 核間で交差ピークが現れる。すなわち、 $C^1H_3-C_{\beta}H$ 、 $C^2H_3-C_{\beta}H$ 、 $C_{\alpha}H-C_{\beta}H$ の 1H 核間で交差ピークが現れる。

【3】 ESRの共鳴条件は

$$h\nu = \gamma\beta B_0 \quad (13.20)$$

で表される。ここで、 β はボーア磁子であり、 $\beta = 9.2732 \times 10^{-24} \text{ J} \cdot \text{T}^{-1}$ である。9.500 GHzのマイクロ波を照射しているので、共鳴磁場は

$$B_0 = \frac{h\nu}{g\beta} = \frac{(6.626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}) \times (9.500 \times 10^9 \text{ s}^{-1})}{2.013 \times (9.273 \times 10^{-24} \text{ J} \cdot \text{T}^{-1})} = 0.3372 \text{ T}$$

になる。

ベンゼンアニオンラジカルでは不対電子が6つの等価な 1H 核と超微細結合を示し、図5に示すように1:6:15:30:15:6:1の7本線に分裂する。ESRスペクトルを図6に示す。

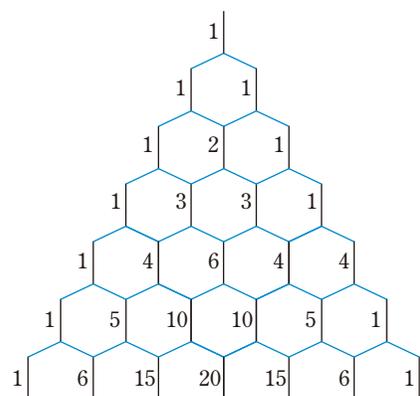


図5 不対電子と6つの 1H 核の超微細結合によるピークの分裂パターン

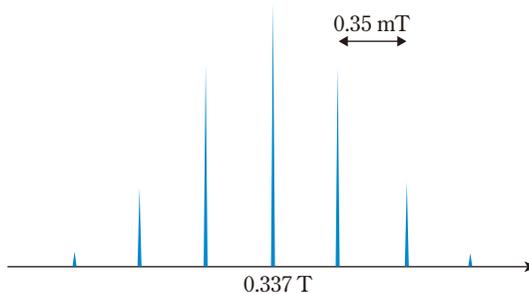


図6 ベンゼンアニオンラジカルのESRスペクトル

第14講



【1】 ・流束 J は「単位時間あたりに単位面積を通過する物質の量」であるので、物質の量を M 、長さを L 、時間を T で表すと、その次元は $\langle ML^{-2}T^{-1} \rangle$ である。それぞれを mol 、 m 、 s で表せば、 $\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ となる。

・拡散係数 D は、 $J = -D \cdot \frac{dc}{dx}$ から $D = -J \cdot \frac{dx}{dc}$ であり、上記 $\langle ML^{-2}T^{-1} \rangle$ に $\langle L / (ML^{-3}) = M^{-1}L^4 \rangle$ がかけ

合わされ $\langle L^2T^{-1} \rangle$ の次元となる。上記の m 、 s を使えば、 $\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ である。

・透過係数 P は $\Delta\beta/\Delta x$ と定義したが β は無次元なので、「拡散係数 \cdot 長さ $^{-1}$ 」であり、したがって $\langle LT^{-1} \rangle$ となり、例えば $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$ となる。

拡散係数は「単位時間あたりに拡がる面積」、透過係数は「単位時間あたりに進む長さ」とも理解できる。

【2】 単純拡散にせよ促進輸送にせよ、受動輸送の原動力は濃度差に起因する自由エネルギーの差である。これに対し浸透圧では両液の濃度に基づく自由エネルギー差だけではなく、圧力による補償という項が加わる。

$$[3] \quad \Delta\phi = \frac{RT}{F} \ln \left(\frac{P_K[K^+]_{out} + P_{Na}[Na^+]_{out} + P_{Cl}[Cl^-]_{in}}{P_K[K^+]_{in} + P_{Na}[Na^+]_{in} + P_{Cl}[Cl^-]_{out}} \right) \quad (14.24)$$

に各数値を入れると、

$$\Delta\phi = \frac{8.314 \times 298.15}{96485} \ln \left(\frac{1 \times 5.5 + 0.04 \times 135 + 0.45 \times 125}{1 \times 150 + 0.04 \times 15 + 0.45 \times 9} \right) = 0.0257 \times \ln \left(\frac{67.15}{154.65} \right) = -0.0214 \text{ (V)}$$

となる。mV単位で書けば-21.4 mVである。

ここで使った数値を本文中のものと比較すると

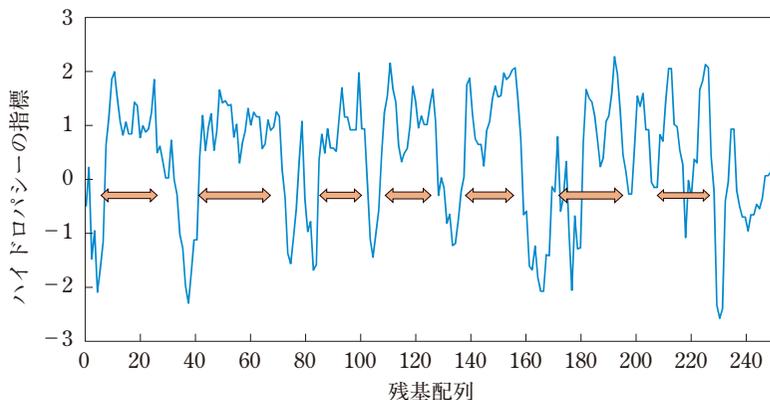
	$[K^+]_{out}$	$[Na^+]_{out}$	$[Cl^-]_{out}$	$[K^+]_{in}$	$[Na^+]_{in}$	$[Cl^-]_{in}$	P_{K^+}	P_{Na^+}	P_{Cl^-}
215, 216頁の値	10	460	540	400	50	40	1	0.03	0.1
この問題での値	5.5	135	9	150	15	125	1	0.04	0.45

である。本文中の数値で計算したものと比較すると、 K^+ 、 Cl^- 濃度の変化とともに P_{Cl^-} の変化が大きく効いていることがわかる。

実際の透過係数は倍数を n として、例えば $P_{K^+} = n \times 0.45$ などであるが、この n は式(14.24)の \ln の()内の分母・分子双方に均等に乘じられているので、分母・分子を n で除すれば消える。したがって、透過係数の比だけわかれば計算することができる。

- [4] ミセルは疎水性の長鎖と親水性の頭部をもった分子が球状の集合体を形成するものであり一般には球内部に疎水部が、球表面に親水部が向いた構造をとる。一方リポソームは、疎水性長鎖(多くは複数)と親水性の頭部をもつ分子が、強い疎水性相互作用で疎水性部同士を接した二重構造となり、内部でも外部でも水などと接する球状の集合体を形成したものである。多重膜層となっていることもあり、また、1つの分子の疎水性長鎖両端が親水性となった単層のリポソーム(単層膜リポソーム)も化学合成されている。
- [5] 生体膜は基本的には親油性分を内部にもつ二重層から形成されているので、貫通型膜タンパク質のうち膜内にある部分は「疎水性」でなければならない。したがってハイドロパシーが正のものがある程度続いている部分が膜貫通部分と推定できる。

示してあるプロットは236頁のColumnで示すバクテリオドロブシンのものであり、並んでいるアミノ酸残基の1つ1つではなく前後いくつかの残基のハイドロパシーを平均してプロットしていく(ここでは $n \pm 2$ 残基の計5残基)。このタンパク質の場合6, 7番目は少し複雑であるが、合計7つの貫通部分がある。X線構造から示される膜内ヘリックス構造のおよその位置は、 \longleftrightarrow で示した部分である。



第15講



【1】異なっているところ

酸化的リン酸化はエネルギー源を有機物に求めており、糖類をはじめとする化合物を酸化することでエネルギー(還元力)を得て、他の動植物から得た有機物を炭素源としている。一方、光合成では光のエネルギーを使った光化学反応によって二酸化炭素から有機物を合成する。また、還元力を水の酸化で得ている点も異なる。

同様の原理のところ

いずれも、オルガネラ内の膜タンパク質上にある「複合体」などの作用によりプロトンの勾配を形成し、その自由エネルギー差を使ってATPを合成している。ATP合成酵素のしくみはほとんど同じである。

【2】いろいろな整理の仕方があるが、一例として下記のようなものが考えられる。

酸化的リン酸化(前段階から記述)

解糖系	クエン酸回路	プロトン蓄積	電子伝達	ATP合成
細胞質	マトリックス	膜間部	内膜中	内膜マトリックス側

光合成

光エネルギー吸収	プロトン蓄積	電子伝達	ATP合成	水の分解
チラコイド膜 光化学系II	チラコイド膜内部 (ルーメン)	チラコイド膜中	チラコイド膜 ストロマ側	チラコイド膜 ルーメン側

【3】(i) グルコース1分子からは以下のようにATPが生成する。

10分子のNADHを介したATPの生成 25分子

2分子のFADH₂を介したATPの生成 3分子

ATP相当分子の基質レベルでのリン酸化によるATPの生成 4分子

+)合計 32分子

NADH: $2.5 \times 30.5 \div 218 = 35\%$, FADH₂: $1.5 \times 30.5 \div 201 = 23\%$

(ii) $30.5 \times 32 = 976 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

(iii) $976 \div 2870 = 34\%$

37.6分子の場合は、 $(30.5 \times 37.6) \div 2870 = 40\%$