

## 生物工学 Ⅱ

次の [Ⅱ-1] ~ [Ⅱ-3] の3題を、それぞれ別の答案用紙に答えなさい。

## [Ⅱ-1] (生物)

以下の間に答えなさい。

- (問1) 2個のアミノ酸 (側鎖を  $R_1$  および  $R_2$  とする) が縮合反応によってペプチド結合を形成する反応を構造式で記しなさい。
- (問2) 天然にある20種類のアミノ酸を使って、3個のアミノ酸がペプチド結合でつながった分子をつくるとしたら、何種類の分子がつかれるか答えなさい。
- (問3) タンパク質に含まれる20種類のアミノ酸を1文字略号で以下に示してある。

A、C、D、E、F、G、H、I、K、L、M、N、P、Q、R、S、T、V、W、Y

- (a) これら1文字略号の各アミノ酸の名称を記して、極性側鎖を持つアミノ酸と非極性側鎖を持つアミノ酸に大別しなさい。
- (b) これらのアミノ酸がそれぞれペプチド結合し、折りたたまれて球状のタンパク質を形成する (同じアミノ酸を何度使っても良い) 場合を考える。極性アミノ酸と非極性アミノ酸は各々この球状タンパク質のどの部位に分布しやすいと考えられるか。
- (c) アミノ末端にあるアミノ酸とカルボキシル末端にあるアミノ酸は、タンパク質のどの部分に存在すると考えられるか。
- (d) 等電点電気泳動について簡潔に説明しなさい。
- (問4) タンパク質 A がタンパク質 B と結合して複合体 AB をつくる場合を考える。

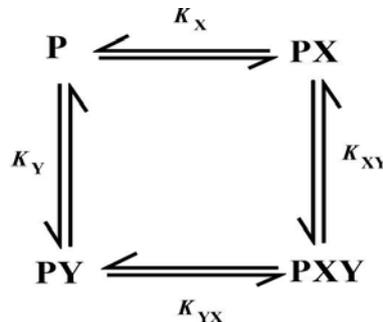


- (a) 解離定数  $K_D$  を A、B、AB の濃度を使って記し、 $K_D$  の値が小さいとは何を意味するか説明しなさい。
- (b) いま、 $K_D$  として  $10^{-5} M$  という値を考え、タンパク質 A、B の濃度がそれぞれ、 $10^{-6} M$ 、 $10^{-3} M$  の反応液があるとしよう。平衡状態でのタンパク質 A、タンパク質 B、複合体タンパク質 AB の濃度を求めなさい。

(必要なら  $\sqrt{1.018121} = 1.00902$  を使ってもよろしい。)

(次のページに続く)

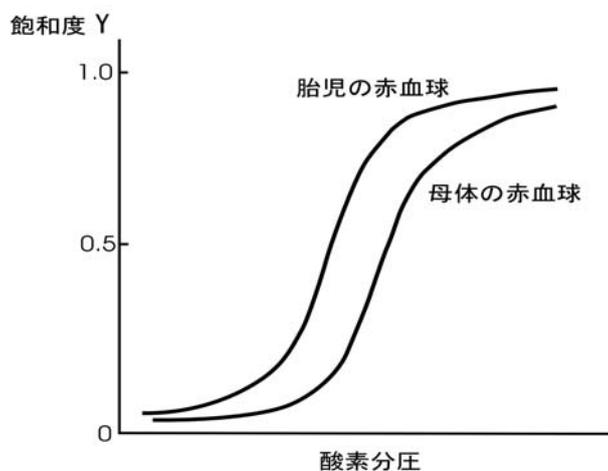
(問5) タンパク質 P はリガンド X、Y、あるいは XY と図に示すような反応で結合できると考える。



- (a) 前問 4-(a) と同様に  $\text{P} + \text{X} \rightleftharpoons \text{PX}$  の解離定数  $K_X$  を P、X、PX の濃度で記しなさい。以下同様に  $K_Y$ 、 $K_{XY}$ 、 $K_{YX}$  についても記しなさい。
- (b) 反応の標準自由エネルギー変化 ( $\Delta G^{\circ}$ ) と平衡定数 (解離定数  $K$ ) との関係を考えて、 $K_X = 5 \times 10^{-4} \text{ M}$ 、 $K_Y = 10^{-3} \text{ M}$ 、 $K_{YX} = 10^{-5} \text{ M}$  としたとき、 $K_{XY}$  の値を求めなさい。
- (問6) 赤血球中のヘモグロビン (Hb) に酸素分子 ( $\text{O}_2$ ) が結合するときの酸素親和性に関する以下の説明を踏まえて、設問に答えなさい。

ヒト成人の赤血球中には2つの  $\alpha$  鎖と2つの  $\beta$  鎖からなる HbA ( $\alpha_2\beta_2$ ) とよばれる Hb が存在する。ヒト赤血球中の HbA の酸素親和性は赤血球から分離・脱塩して緩衝液中にある HbA の酸素親和性よりも低いことが知られている。これは、ヒト赤血球中には2, 3-ジホスホグリセリン酸 (2,3-DPG) という陰イオン性有機リン酸が Hb とほぼ同じモル濃度で存在し、Hb の酸素親和性を低下させているためである。それに対し、胎児は赤血球中に HbA とは異なる HbF ( $\alpha_2\gamma_2$ ) とよばれる独特の Hb を持っている (2つの  $\alpha$  鎖と2つの  $\gamma$  鎖からなる)。また、HbF と 2,3-DPG との結合は HbA より弱いことも知られている。

そこで、母体血と胎児血 (赤血球中にある HbA と HbF) の酸素結合能を生理条件下で較べた結果を図に示した (赤血球中なので 2,3-DPG が存在する)。



- (a) 母体血と胎児血ではどちらの Hb の酸素親和性が高いか、理由を述べて答えなさい。
- (b) 胎児が HbF を持つことの意味を述べなさい。

[Ⅱ-2] (物理)

$f$  重に縮退した状態の摂動計算について考える。摂動項を 0 に近づける時、摂動の無い時の固有関数  $\varphi_i (i=1, \dots, f)$  は摂動項のある時の固有関数と連続的につながるように選ぶ必要がある。そのような関数を無摂動系の固有関数  $\psi_j^{(0)}$  の線形結合  $\varphi_i = \sum_{j=1}^f C_{ij} \psi_j^{(0)}$  ( $i=1, \dots, f$ ) で表わすことにする。係数  $C_{ij}$  と一次の摂動エネルギー  $E^{(1)}$  は下記の  $f$  個の斉次方程式を解く事で求まる。

$$\begin{aligned} (H'_{1,1} - E^{(1)})C_{i1} + H'_{1,2}C_{i2} + \dots + H'_{1,f}C_{if} &= 0 \\ H'_{2,1}C_{i1} + (H'_{2,2} - E^{(1)})C_{i2} + \dots + H'_{2,f}C_{if} &= 0 \\ &\dots\dots\dots \\ H'_{f,1}C_{i1} + H'_{f,2}C_{i2} + \dots + (H'_{f,f} - E^{(1)})C_{if} &= 0 \end{aligned}$$

ここで、 $H'_{m,n} = \int \psi_m^{(0)*} H' \psi_n^{(0)} d\tau$  であり、 $H'$  は摂動のハミルトニアン、 $d\tau = dx dy dz$  である。

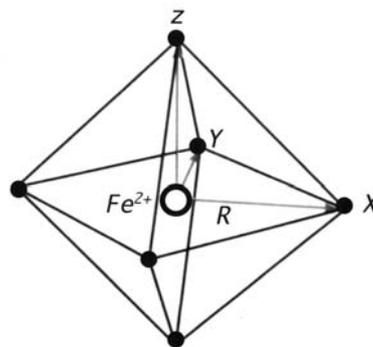
また、係数  $C_{ij}$  は同時にすべてが 0 になることは無い。

(a) 図に示すように、正八面体の頂点に  $-Ze$  ( $e > 0$ ) の点電荷が配置している(結晶場が働く)とき、その中心に存在する  $Fe^{2+}$  の 3d 電子のエネルギー変化を摂動論にもとづいて求めよ。このときの結晶場による摂動のハミルトニアンは、

$$H' = \frac{6Ze^2}{R} + \frac{35Ze^2}{4R^5} \left( x^4 + y^4 + z^4 - \frac{3}{5}r^4 \right) \text{ と表わされる。}$$

ここで、 $\vec{r}$  は  $Fe^{2+}$  の電子の位置を、また、 $R$  は点電荷までの距離を表わす。つぎに、無摂動系の 5 重に縮退した規格直交化された波動関数として下記のものを選ぶものとする。

$$\begin{aligned} \psi_1^{(0)} &= \frac{1}{2\sqrt{3}}(3z^2 - r^2)f_{32}(r) \\ \psi_2^{(0)} &= \frac{1}{2}(x^2 - y^2)f_{32}(r) \\ \psi_3^{(0)} &= xyf_{32}(r) \\ \psi_4^{(0)} &= yzf_{32}(r) \\ \psi_5^{(0)} &= zx f_{32}(r) \end{aligned}$$



ここで、 $f_{32}(r)$  は 3d 電子の波動関数の動径部分  $R_{32}(r)$  に比例していて  $f_{32}(r) = \sqrt{\frac{15}{4\pi}} \frac{R_{32}(r)}{r^2}$  である。

(次のページに続く)

なお、摂動計算において、以下の積分値を使ってもよい。

$$\int \psi_1^{(0)} H' \psi_1^{(0)} d\tau = \int \psi_2^{(0)} H' \psi_2^{(0)} d\tau = C + 6D$$

$$\int \psi_3^{(0)} H' \psi_3^{(0)} d\tau = \int \psi_4^{(0)} H' \psi_4^{(0)} d\tau = \int \psi_5^{(0)} H' \psi_5^{(0)} d\tau = C - 4D$$

ここで、 $D = \frac{Ze^2 \langle r^4 \rangle}{6R^5}$ 、 $\langle r^4 \rangle = \int_0^\infty r^4 \{R_{32}(r)\}^2 r^2 dr$ 、 $C = \frac{6Ze^2}{R}$  である。

- (b) (a)で求めた結果を使って、結晶場によるエネルギー準位の分離の様子を図示せよ。
- (c) 次の2つの場合について、エネルギー準位の図に  $\text{Fe}^{2+}$  の 3d 電子の配置を書き、併せてスピン量子数も求めよ。ただし、 $\text{Fe}^{2+}$  において6個の電子が 3d 状態をとっている。
- (ア)  $D$  が十分に小さい時 (高スピン状態)
- (イ)  $D$  が十分に大きい時 (低スピン状態)

