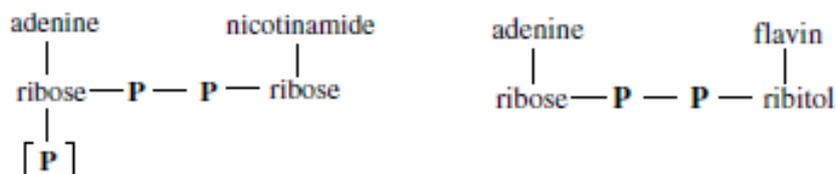


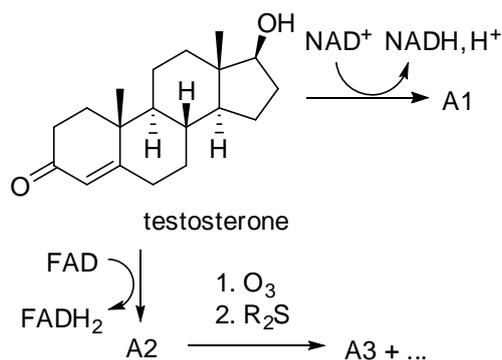
問題 2 5 ナンバーワンの酵素

酵素は生化学的過程を支配している。生体触媒の膨大な多様性を整理するために、酵素番号 (EC 番号 : Enzyme Commission numbers) が提案されている。これは酵素反応をその形式によって四段階に分類したもので、それぞれの固有の反応がピリオドで区切られた四つの数によって表される。六つある最上位の EC 番号のうち、番号“1”は酸化還元酵素であり、これは酸化反応と還元反応を触媒する (水素原子や酸素原子、あるいは電子をある化合物から別の化合物へと移す)。これらの反応はエネルギー移動や異物代謝にとって非常に重要である。

分子の酸化状態が変化するにはいくつかの経路があるため、酸化還元酵素はさらに細かく分類される。酸化還元酵素の多くは補因子や補酵素を必要とする。たとえばデヒドロゲナーゼは有機化合物から二つの水素原子を引き抜き、ニコチンアミドアデニンジヌクレオチド (NAD^+)、ニコチンアミドアデニンジヌクレオチドリン酸 (NADP^+)、フラビンアデニンジヌクレオチド (FAD) といった適切な受容体に受け渡す。

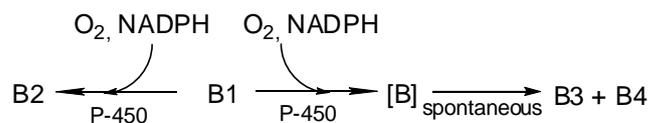


1. NAD^+ を補酵素としてエタノールを酸化する化学式を書きなさい。またその際のニコチンアミド部位の変化を示しなさい。
2. デヒドロゲナーゼが触媒する反応の経路は、関与する補酵素や補因子によって異なることがある。次のスキームに示されている **A1** から **A3** を構造式で答えなさい。但し、1.00 g の **A3** にトレンス試薬を作用させると 7.52 g の銀が沈殿することが判っている。



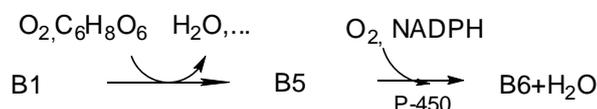
オキシゲナーゼは O_2 に由来する酸素原子を直接有機化合物に付加させる反応を触媒する。この酵素は取り込ませる原子の数によって、さらにモノオキシゲナーゼとジオキシゲナーゼ（それぞれ一つまたは二つ）に分類される。モノオキシゲナーゼの場合には、もう一方の酸素原子は適切な反応剤によって水へと還元される。シトクロム P-450 依存性モノオキシゲナーゼはこの分類の中でも特に重要なものである。

芳香族化合物 **B1** は質量比で 77.75% の炭素と 14.80% の酸素を含む。ラット肝臓ミクロソームにおける **B1** の代謝は二つの経路で進行する（下のスキームを参照）。**B2** は 1H -NMR スペクトルで四本のシグナルを与える。**B2** と **B3** では 1% の $FeCl_3$ 溶液を加えることで色が変わるが、**B1** ではそのような変化は見られない。**B1** から **B4** はすべて同じ元素で構成されている。**B4** は標準状態（STP）で気体である。



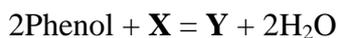
3. **B1** から **B4** が何か答えなさい。また、係数を合わせた化学反応式を書きなさい。

酸素が不足した状態では、**B1** の一部は **B2** の異性体である **B5** へと変換される。この変換には酸素受容体として、あるビタミンが必要となる。**B5** はさらに酸化されて **B6** となる。**B6** の 1H -NMR スペクトルでは二本のシグナルが観測される。



4. **B5** と **B6** の構造式, および反応する前と後のビタミンの構造式を答えなさい。

オキシダーゼもデヒドロゲナーゼと同じように, 有機化合物基質から水素原子を引き抜き, 分子状酸素もしくは **X** に受け渡す。この際, どちらの場合にも最終的に水が生成する。フェノールの酸化は以下の式で表される:



この反応はフリーラジカル中間体を経て進行し, **Y** の異性体混合物を与える (質量比で 77.4% の炭素を含む)。

5. **X** が何かを答えなさい。また低温の $^1\text{H-NMR}$ スペクトルでフェノール性水酸基が一種類のみ観測される **Y** の異性体を構造式で答えなさい。