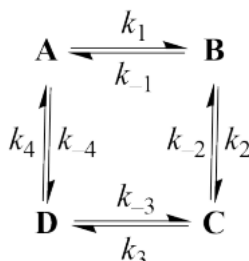


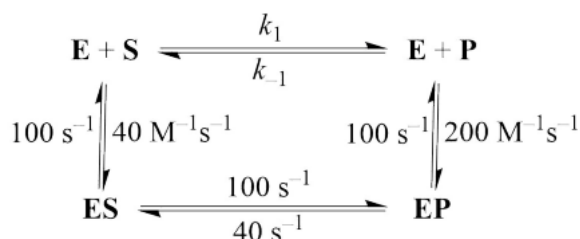
問題13. 甘いミカエリス–メンテン反応速度論

平衡にある一連の反応は、精緻な釣り合いを特徴とする。この釣り合いにおいて、系の正反応と逆反応の流れは等しい。最初に以下に示す単純なスキームから考えよう。



13.1 全ての正反応の速度定数(k_i)と逆反応の速度定数(k_{-i})との間に成り立つ関係を答えよ。(脚注： i は1から4までの整数である)

ある種の酵素触媒反応は次の形式で書き表せる。Eは酵素を表している。



遊離している生成物Pと遊離している基質Sの濃度比(平衡状態ではない)が $\frac{[\text{P}]}{[\text{S}]} = 10$ であるときを考える。

13.2 反応の流れの方向を選べ。

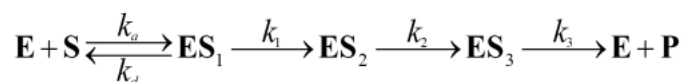
S → P

P → S

正味の流れなし

流れの概念を用いて酵素反応の速度を導き出すことができる。絶対流れ J_i はそれぞれのステップについて、正反応と逆反応の速度の差として定義される。つまり $J_i = v_i - v_{-i}$ である(脚注： v_i 、 v_{-i} はそれぞれ正反応、逆反応における反応速度である)。酵素反応における相対流れ j_i は反応速度を $[\text{E}]_0$ で割ったものである(脚注： $[\text{E}]_0$ は酵素Eを含む化学種の濃度の和である)。つまり $j_i = \frac{v_i}{[\text{E}]_0}$ である。定常状態にある以下のスキームにしたがって、反応S → Pを触媒する酵素Eを考えよう。

問題13. 甘いミカエリス-メンテン反応速度論



13.3 一般的な形のみカエリス-メンテン式を考えることで、流れの概念を用いて上のスキームの反応における k_{cat} の式を決定せよ。(脚注： k_{cat} は生成物の生成速度の速度定数である)

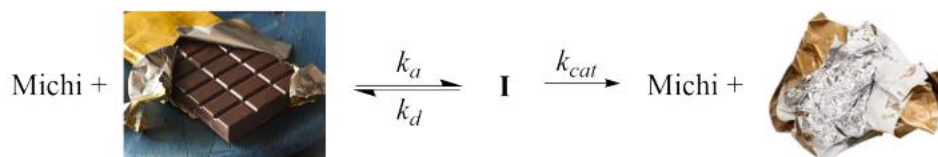
ヒント：古典的なみカエリス-メンテン機構において k_{cat} は $j = k_{cat} \frac{[S]}{K_M + [S]}$ が成り立つ。

スイスは高品質のチョコレートの生産において他に類を見ない。したがって、スイスの子供たちは同じぐらい良いチョコレートの種類を区別できる必要がある。

Michi(ミッヒ)はチョコレートを愛するスイスの子供である。彼の好きなブランドはXのチョコレートである。しかし、Xの競合他社であるYはMichiにYのチョコレートがよりおいしいと思ってもらえるよう努力している。

Michiは成長し、XとYのチョコレートをよく区別できるようになった。Michiを酵素、チョコレートを基質として扱い、みカエリス-メンテン反応速度論を適用しよう。Michiはチョコレートを手に取ることも(速度定数 k_a 、状態I)、それを袋に戻すことも(速度定数 k_d)食べることもできる(速度定数 k_{cat})。

(脚注：みカエリス-メンテン式が適応可能である前提に基づいて答えること。みカエリス-メンテン式を適用するためにはMichiがX、Yのチョコレートを無造作に取ることなどを仮定する必要がある。)



(脚注：この反応の右側の写真はチョコレートの包み紙を表しており、チョコレートを食べ終えた状態を示している)

問題13. 甘いミカエリス–メンテン反応速度論

13.4 ミカエリス定数 $K_M \gg [\text{チョコレート}]$ である場合には相対流れが基質の濃度と比例関係にあり、 $K_M \ll [\text{チョコレート}]$ である場合には相対流れが定数であることを示せ。

(脚注：この問題では体積モル濃度の類似として個数の割合について、反応速度論を考える。「[チョコレート]」はチョコレートの体積モル濃度ではなく、全てのチョコレートに対するX、Yのチョコレートの個数の割合を表していると考えられる)

Michiは誕生日のプレゼントとして、同じ個数のXとYのチョコレートがたくさん入っている「魔法の箱」を貰った。一年(およそ52.5週)後MichiはYに対して n (二桁の整数)倍の個数のXのチョコレートの包み紙を作り出した。そして「魔法の箱」に残っているチョコレートの個数の比は1.150になった。またMichiのXとYに対する k_{cat} の合計は2個週⁻¹であった。チョコレートの数は整数のみを取ることを考慮せよ。

13.5 「魔法の箱」に最初に何個のチョコレートが入っていたかを求めよ。そしてMichiによるXとYのチョコレートの消費の相対流れの比を求めよ。

(脚注：Michiがチョコレートを食べていた期間はちょうど52.5週と考える)