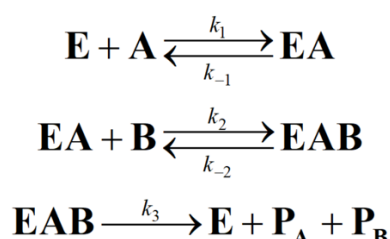


問題14. 全てが“順番通り”の酵素

スイスは世界的に有名なチョコレートとチーズの生産国である。チョコレートとチーズの加工において化学的観点から共通するものは何だろうか？答えは発酵である。発酵とは酵素反応によって化学成分が変化する工程である。

Michaelis-Mentenのモデルは主に酵素反応速度論を記述する際に用いられる。元々このモデルは単一基質反応を論じるために構築されたものであるが、実際には既知の酵素反応のうちの約60%が二基質反応である。以下に示すのは順番が決まった逐次反応の機構として考えられる一つの例である。酵素Eの触媒作用によって、基質AとBが生成物P_AとP_Bに変換されている。



- 14.1 a) 複合体EAの生成反応は素早く平衡状態に達し、複合体EABについて定常状態近似を適用できると仮定して、EAB, A, Bの濃度から[E]と[EA]の式を導出せよ。ただし、以下に示す解離定数 K_1 を用いること。

$$K_1 = \frac{k_{-1}}{k_1} = \frac{[E] \cdot [A]}{[EA]}$$

- b) 酵素の総濃度 $[E]_0$ についての物質収支を考慮し、EABのモル分率 α_{EAB} を示せ。
- c) P_AとP_Bの生成初速度の式を導出せよ

基質A, Bのどちらかの濃度が一定に保たれるとき、反応初速度の式はMichaelis-Mentenの形をとる。

- 14.2 以下に示す文に含まれる空欄を埋めよ。

- a) Aの濃度が一定 ($c_{A,0}$) に保たれるとき、[B]が増加するにつれて初速度は _____ (増加/減少) する。初速度の最小値は $v_{\min} = \underline{\hspace{2cm}}$ となり、最大値 (v_{\max}) は $c_{A,0}$ に依存 _____ (する/しない) 。

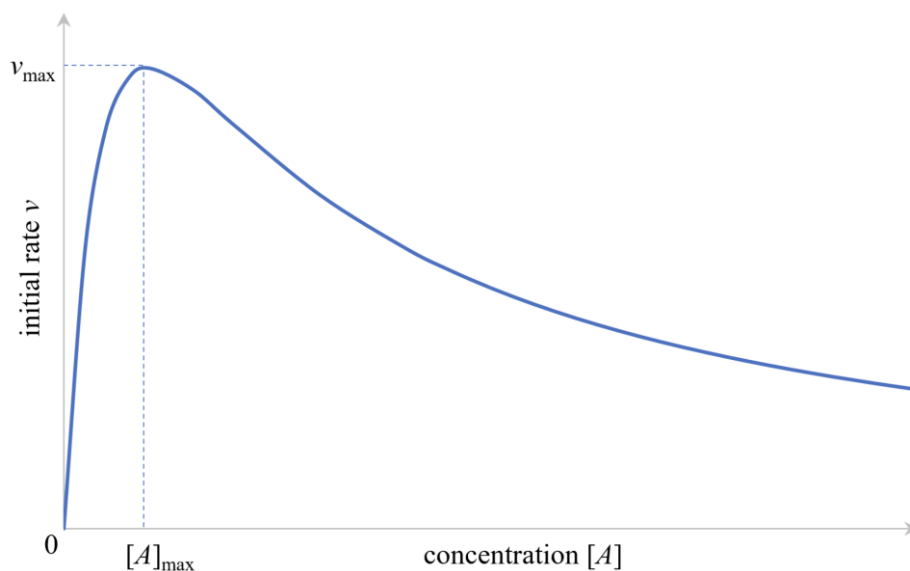
問題14. 全てが“順番通り”の酵素

b) Bの濃度が一定 ($c_{B,0}$) に保たれるとき、[A]が増加するにつれて初速度は____
____ (増加/減少) する。初速度の最小値は $v_{\min} =$ _____ となり、最大値
(v_{\max}) は $c_{B,0}$ に依存 _____ (する/しない)。

14.3 14.2a)および14.2b)の条件のもとでの v_{\max} の表式をそれぞれ求め、自身の回答を確認せよ。

14.4 古典的なMichaelis-Mentenの式に表れるMichaelis定数 K_M を、14.2a)および14.2b)のそれぞれの条件下について示せ。

酵素反応がMichaelis-Mentenの速度論に従わない場合、より複雑な機構によって上手く説明できることがある。とある酵素Eを用いて実験を行った場合、Aの濃度が一定に保たれるときのみ、反応速度論はMichaelis-Mentenの機構によって説明できた。一方、Bの濃度が一定 ($[B]_0$) に保たれ、Aの濃度が変化する場合、以下に示すグラフが得られた。



* initial rate: 初速度
concentration: 濃度

問題14. 全てが“順番通り”の酵素

14.5 問題14の初めに示した酵素反応に、**A**の濃度が高い場合に反応が阻害されることを説明できるステップを一つ加えて機構を完成させよ。ただし、1分子の酵素**E**は最大で2分子としか結合できないものとする。

上のグラフに示された初速度の最大値は以下の式で示される。

$$v_{\max} = \frac{k_3 \cdot [E]_0}{\frac{\alpha}{[B]_0} \cdot (1 + 2\beta) + 1}$$

ただし、 α および β はそれぞれ、速度定数（もしくは平衡定数）から導かれる定数である。

14.6 14.1と同様の手順に従って、 α と β の式を導出し、初速度が v_{\max} となる時の**A**の濃度、 $[A]_{\max}$ を求めよ。

ヒント: 関数 $ax + \frac{b}{x}$ は関数 ax と $\frac{b}{x}$ の交点に対応する x で極値をとる。