

強者の戦略

1ヶ月と少しのご無沙汰、いかがお過ごしだったでしょう？ 朝晩、涼しくなってきた、すっかり「勉強の秋」といった感じですね。こんにちは、化学科の森上総です。今日も「応用化学」から1題。「生化学」の問題を選んできました。「生化学」は生体内で起きている化学反応を扱う分野。入試では題材として三大栄養素として知られる糖質、タンパク質、中性脂質の他にもDNA(デオキシリボ核酸), RNA(リボ核酸), ATP(アデノシン三リン酸), リン脂質などの物質がしばしば取り上げられています。これらが題材として取り上げられた場合、一度でも目にしたことがあるならさして苦もなく解けるのですが、ノーマークでは厳しい戦いになるでしょう。強者を目指すなら一通り勉強しておくべきでしょう。

今回は、慶応大学医学部の、ATPを題材にした問題。結構、理論化学の考え方で解ける問題が多いので、「ATPなんて知らないんですけど」って人も臆することなく是非チャレンジしてみてください。

【問題】

次の文を読み、問いに答えよ。

グルコースはブドウ糖ともいい、デンプン、グリコーゲン、セルロースなどの構成成分であり、生物にとってエネルギー源として重要な役割を果たしている。生物は、例えば、酵素の存在下で酸素を使ってグルコースなどを酸化することによりエネルギーを作り出している。これを好気呼吸という。

生体内ではそのエネルギーの一部を熱として発生し、残りを生物が使いやすいエネルギー貯蔵の形であるATP(アデノシン三リン酸; 図1を参照)などに変えている。ATPは末端のリン酸基が容易に加水分解されてADP(アデノシン二リン酸)とリン酸になる。このとき、標準状態ではATP 1molあたり約31kJのエネルギーを放出する。(a)このATPの加水分解反応と組み合わせると、たとえ自発的には起こらない反応であっても進行が可能となる場合がある。このように反応を組み合わせることを共役といい、組み合わせた反応を共役反応という。

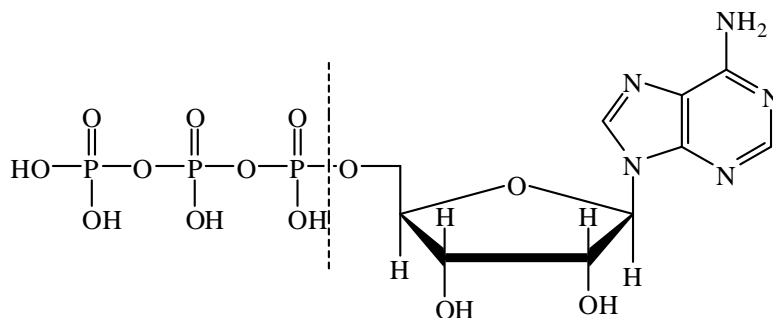


図1 ATPの構造

問1 グルコースの完全燃焼反応を熱化学方程式で表せ。なお、燃焼熱は Q [kJ/mol] とし、方程式には物質の状態を(気体)、(液体)、(固体)のように付記せよ。

強者の戦略

問2 グルコースの環状構造のうち六員環構造のものを一つ描け。なお、六員環は平面状とし、環の結合のうち手前の結合は太線で描け。また、グルコース分子を構成する原子は全て省略せずに記し、環に直結する各原子は、環面のいずれの側にくるかがわかるように記せ。

問3 表1に示した結合エネルギーの値を用いてグルコースの燃焼熱を計算せよ。ただし、グルコースの構造としては六員環構造の場合を考えよ。なお、水の蒸発熱は1molあたり44kJとし、グルコースの昇華熱は無視せよ。解答欄には、まず、計算の方針を文章で明示せよ。次いで、導出過程を言葉を変えて簡潔に記せ。

表1 結合エネルギー

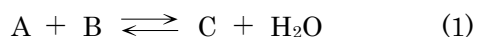
結合	結合エネルギー [kJ/mol]	結合	結合エネルギー [kJ/mol]
C—C	360	H—H	432
C=C	719	O—H(H ₂ O)	459
C—H	414	O—H(CH ₃ OH)	435
C—O	378	O—O	207
C=O	799	O=O	494

()内は結合エネルギーを求める基礎となった分子を示す。

問4 ATPでは図1に示したように3つのリン酸基がリン酸無水物結合でつながっている。ところで、リン酸はpH7付近では主としてH₂PO₄⁻とHPO₄²⁻の形で存在する。これを考慮すると、ATPは生体内で主にどのような形で存在していると考えられるか、図1の点線より右側の部分をⒶと略記して構造式で示せ。また、この構造式に基づいてATPが極めて容易に加水分解を受ける理由を簡潔に説明せよ。

問5 下線部(a)にあるように、共役によって反応が有利になる度合いを、反応の平衡定数の値の変化からモデル的に考えてみよう。

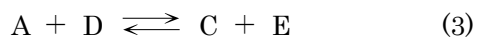
例えば、グルコースがリン酸と反応して、グルコースのリン酸エステルと水が生成するような反応を一般的に次式で表そう。



この反応の25℃における平衡定数 K_1 を $3.8 \times 10^{-3} \text{L/mol}$ と仮定する。この数値は平衡状態ではAに比し、Cは実際上わずかしかなかったことを示している。一方、ATPが加水分解してリン酸とADPを生ずるような反応を一般的に次式で表現しよう。



ここで、反応(1)に反応(2)を共役させてみよう。その結果、平衡反応(3)が考えられることになる。



反応(3)の平衡定数 K_3 は 8.7×10^2 になったものとする。

強者の戦略

生体内ではよくあるようにここでは、Dの濃度が、Bの濃度とEの濃度の積の500L/mol倍に保たれているとする。このとき、反応(1)の平衡状態における生成物Cの濃度の反応物Aの濃度に対する比は、反応(2)を共役させた結果、反応(3)において何倍になるか。解答欄には導出過程も言葉を交えて簡潔に記せ。