問題

1）グルコースが呼吸で代謝される場合に作られるものをかけ、そして、生産される二酸化炭素の由来を説明せよ.

2）自由エネルギー(**Free energy**)を解説せよ。

3）生命理学で何を学びたいかを書け。

答案用紙に名前を書くのを忘れないこと。

熱力学の法則

1） エンタルピーの定義：$H = U + PV$

U：エネルギー
P：圧力
V：体積
Q：熱
W：仕事

$\Delta H = \Delta U + P\Delta V$, $\Delta U = \Delta Q - \Delta W$
（第一法則）

$\Delta H = \Delta Q - \Delta W + P\Delta V = \Delta Q - \Delta W'$

2）エントロピー：S $dS = dQ/T$ (可逆過程)

蒸気になるときの
エンタルピー変化

水の蒸発のΔH_{vap}=40.7 kJmol^{-1}で
T=373 °Kであるから → ΔS_{vap}= 109.1 JK^{-1}

3） ギブスの自由エネルギー：$G = H - TS$

1N = 1 Kg・m・s^{-2}
[N・m] = [J]

$\Delta G = \Delta H - T\Delta S$（等温条件）

0.24 cal = 1J = 1 Kg・m^2・s^{-2}

1/2・mv^2 = 1/2・(2 kg)・(1 m・s^{-1})^2 = 1 Kg・m^2・s^{-2} = 1Nm

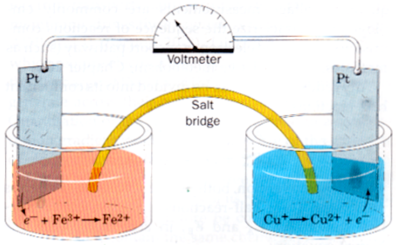
質量2 kgが1 m・s^{-1}の速さで動いているものの運動エネルギーに1Jが対応

酸化還元反応

$$Fe^{3+} + Cu^{+} \rightleftharpoons Fe^{2+} + Cu^{2+}$$

酸化還元反応を２つの半反応式に分ける

$$Fe^{3+} + e^{-} \rightleftharpoons Fe^{2+} \quad \text{(reduction)}$$
$$Cu^{+} \rightleftharpoons Cu^{2+} + e^{-} \quad \text{(oxidation)}$$



Nernst式

$$A_{ox}^{n+} + B_{red} \rightleftharpoons A_{red} + B_{ox}^{n+}$$

$$\Delta G = \Delta G^{\circ} + RT \ln \left(\frac{[A_{red}][B_{ox}^{n+}]}{[A_{ox}^{n+}][B_{red}]} \right)$$

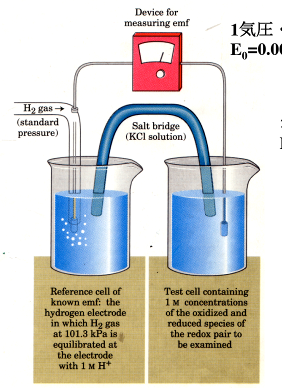
$$\Delta G = -n\mathcal{F}\Delta\mathcal{E}$$

n=反応にあずかる電子数
F=ファラディー定数

ΔEは起電力or酸化還元電位であり、電子を押し出す力を示す

$$\Delta\mathcal{E} = \Delta\mathcal{E}^{\circ} - \frac{RT}{n\mathcal{F}} \ln \left(\frac{[A_{red}][B_{ox}^{n+}]}{[A_{ox}^{n+}][B_{red}]} \right)$$

標準酸化還元電位



1気圧・25℃・pH0における酸化還元電位
E_0=0.00V

生物ではpH7を標準にする
E_0=−0.421V

酸素は最強の酸化剤
水は最弱の還元剤

生化学で重要な標準酸化還元電位

pH7を標準にする

Standard Reduction Potentials of Some Biochemically Important Half-Reactions

Half-Reaction	$\mathcal{E}^{\circ\prime}$(V)
$\frac{1}{2} O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2O$	0.815
$SO_4^{2-} + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons SO_3^{2-} + H_2O$	0.48
$NO_3^- + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons NO_2^- + H_2O$	0.42
Cytochrome *a*$_3$ (Fe^{3+}) + e^- ⇌ cytochrome *a*$_3$ (Fe^{2+})	0.385
$O_2(g) + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2O_2$	0.295
Cytochrome *a* (Fe^{3+}) + e^- ⇌ cytochrome *a* (Fe^{2+})	0.29
Cytochrome *c* (Fe^{3+}) + e^- ⇌ cytochrome *c* (Fe^{2+})	0.254
Cytochrome *c*$_1$ (Fe^{3+}) + e^- ⇌ cytochrome *c*$_1$ (Fe^{2+})	0.22
Cytochrome *b* (Fe^{3+}) + e^- ⇌ cytochrome *b* (Fe^{2+}) *(mitochondrial)*	0.077
Ubiquinone + $2H^+ + 2e^-$ ⇌ ubiquinol	0.045
Fumarate$^-$ + $2H^+ + 2e^-$ ⇌ succinate$^-$	0.031
FAD + $2H^+ + 2e^-$ ⇌ $FADH_2$ *(in flavoproteins)*	~0.
Oxaloacetate$^-$ + $2H^+ + 2e^-$ ⇌ malate$^-$	−0.166
Pyruvate$^-$ + $2H^+ + 2e^-$ ⇌ lactate$^-$	−0.185
Acetaldehyde + $2H^+ + 2e^-$ ⇌ ethanol	−0.197
FAD + $2H^+ + 2e^-$ ⇌ $FADH_2$ *(free coenzyme)*	−0.219
$S + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2S$	−0.23
Lipoic acid + $2H^+ + 2e^-$ ⇌ dihydrolipoic acid	−0.29
$NAD^+ + H^+ + 2e^-$ ⇌ NADH	−0.315
$NADP^+ + H^+ + 2e^-$ ⇌ NADPH	−0.320
Cystine + $2H^+ + 2e^-$ ⇌ 2 cysteine	−0.340
Acetoacetate$^-$ + $2H^+ + 2e^-$ ⇌ *β*-hydroxybutyrate$^-$	−0.346
$H^+ + e^- \rightleftharpoons \frac{1}{2}H_2$	−0.421
Acetate$^-$ + $3H^+ + 2e^-$ ⇌ acetaldehyde + H_2O	−0.581

Source: Mostly from Loach, P. A., *in* Fasman, G. D. (Ed.), *Handbook of Biochemistry and Molecular Biology* (3rd ed.), Physical and Chemical Data, Vol. I, *pp.* 123–130, CRC Press (1976).

アセトアルデヒド還元の自由エネルギー変化

Acetaldehyde + NADH + H^+ ⟶ ethanol + NAD^+

この反応を２つの半反応式に分けることが出来る

(1) Acetaldehyde + $2H^+$ + $2e^-$ ⟶ ethanol $E'_0 = -0.197$ V

(2) NAD^+ + $2H^+$ + $2e^-$ ⟶ NADH + H^+ $E'_0 = -0.320$ V

全反応の酸化還元電位差は

$$\Delta E'_0 = -0.197\ \text{V} - (-0.320\ \text{V}) = 0.123\ \text{V}$$

自由エネルギーと酸化還元電位との関係式を使うと

$$\Delta G^{\circ\prime} = -n\mathcal{F}\Delta E'_0 = -2(96.5\ \text{kJ/V}\cdot\text{mol})(0.123\ \text{V}) = -23.7\ \text{kJ/mol}$$

全ての物質が一モル存在したときの
自由エネルギー変化が求まった

アセトアルデヒド還元の自由エネルギー変化

AcetaldehydeとNADHが1MでEhanolとNAD^+が0.1Mのときには

$$E_{\text{acetaldehyde}} = E'_0 + \frac{RT}{n\mathcal{F}}\ln\frac{[\text{acetaldehyde}]}{[\text{ethanol}]}$$

$$= -0.197\ \text{V} + \frac{0.026\ \text{V}}{2}\ln\frac{1.0}{0.1} = -0.167\ \text{V}$$

$$E_{\text{NADH}} = E'_0 + \frac{RT}{n\mathcal{F}}\ln\frac{[\text{NAD}^+]}{[\text{NADH}]}$$

$$= -0.320\ \text{V} + \frac{0.026\ \text{V}}{2}\ln\frac{0.1}{1.0} = -0.350\ \text{V}$$

酸化還元電位差を自由エネルギー変化に変換

$$\Delta E = -0.167\ \text{V} - (-0.350)\ \text{V} = 0.183\ \text{V}$$

$$\Delta G = -n\mathcal{F}\Delta E$$

$$= -2(96.5\ \text{kJ/V}\cdot\text{mol})(0.183\ \text{V})$$

$$= -35.3\ \text{kJ/mol}$$

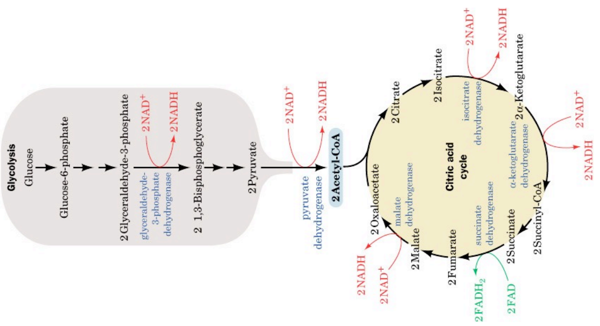
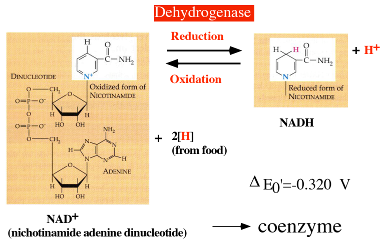


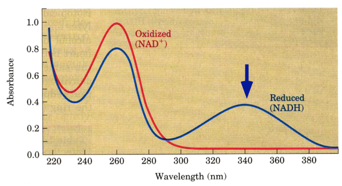
Figure 22-1 The sites of electron transfer that form NADH and $FADH_2$ in glycolysis and the citric acid cycle.

NAD^+ as an electron shuttle (fig9-4)



ΔE_0'=-0.320 V

⟶ coenzyme



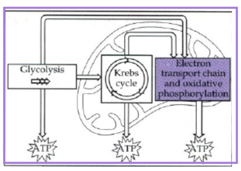
$\Delta G^{0\prime} = -nF\Delta E_0'$

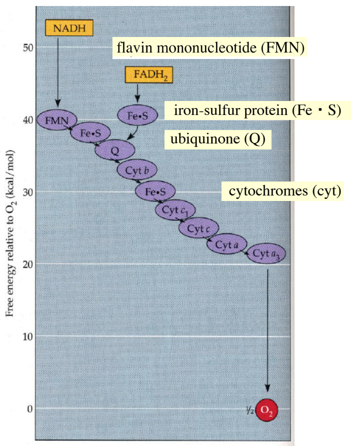
=-(2 mol) (23.06 kcal/mol V) (-0.320 V)

=14.8 kcal/mol

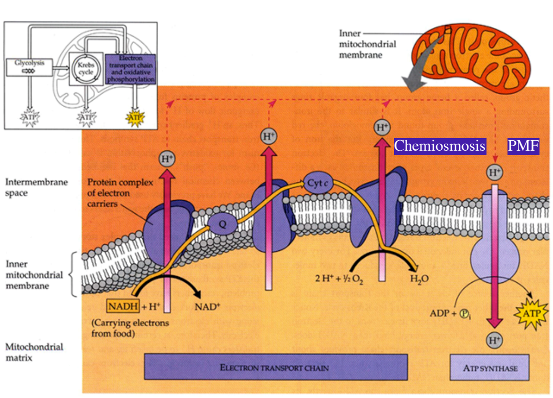
F: Faraday constant
n: number of electrons

electron transport chain





Chemiosmosis: How the mitochondrial membrane couples electron transport to oxidative phosphorylation (fig9-15)



Page 799

Figure 22-2a Mitochondria. (*a*) An electron micrograph of an animal mitochondrion.

Page 799

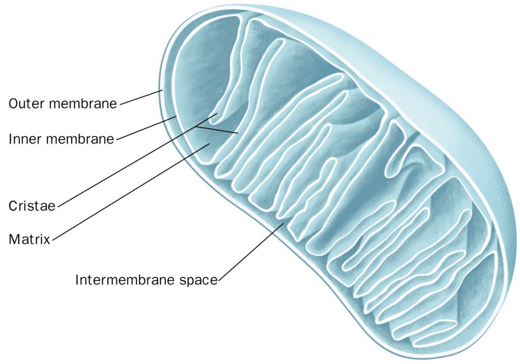


Figure 22-2b Mitochondria. (*b*) Cutaway diagram of a mitochondrion.

Page 799

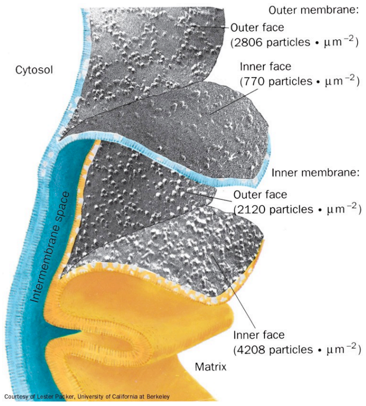


Figure 22-3 Freeze-fracture and freeze-etch electron micrographs of the inner and outer mitochondrial membranes.

Page 799

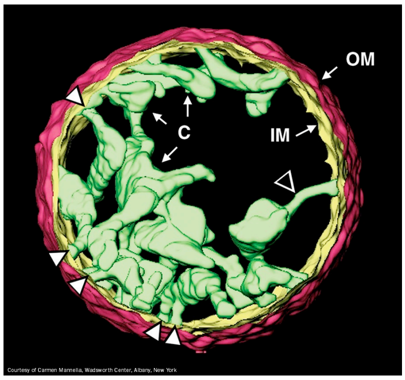


Figure 22-4 Electron microscopy–based three-dimensional image reconstruction of a rat liver mitochondrion.

Page 800

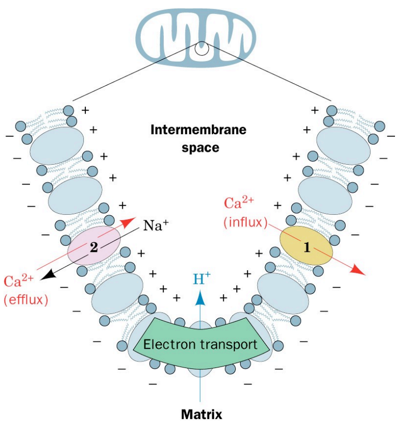
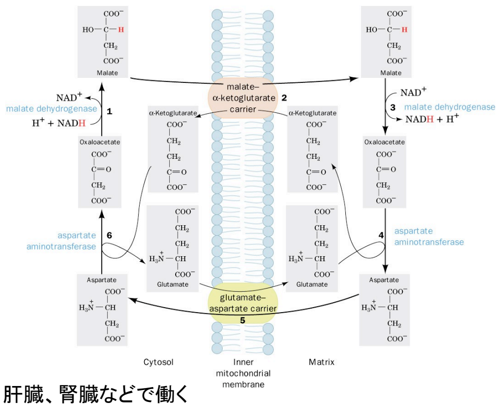


Figure 22-5 The two mitochondrial Ca^{2+} transport systems.

Page 801



心臓、肝臓、腎臓などで働く

Figure 22-7 The malate–aspartate shuttle.

効率は低いが、

脳、筋肉などで働く

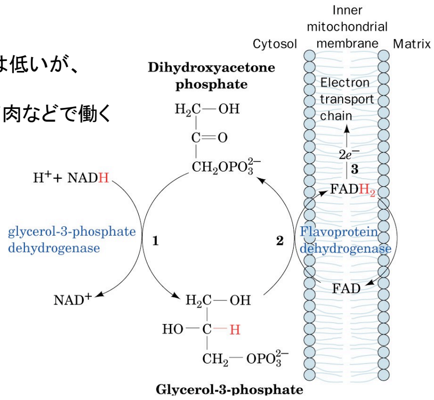


Figure 22-8 The glycerophosphate shuttle.