基礎生化学IIIの

14. 代謝　で講義される予定

高エネルギー中間体と自由エネルギー

還元電位

少し触れておきます。

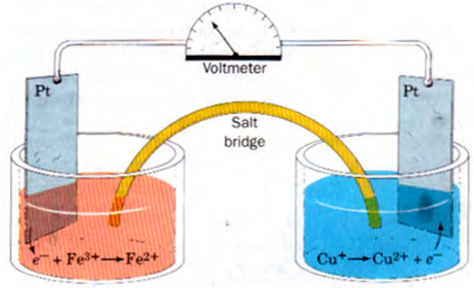
酸化還元反応

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

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

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

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

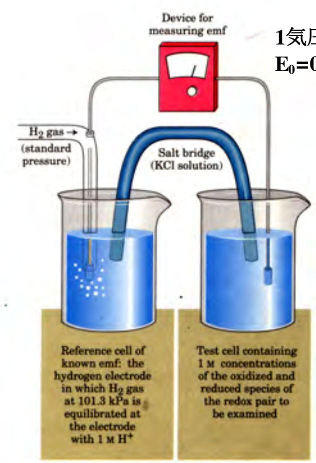
$$\Delta G = -n\mathcal{F}\Delta\mathcal{E}$$

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=ー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^- $\rightleftharpoons$ cytochrome a_3 (Fe^{2+})	0.385
$O_2(g) + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2O_2$	0.295
Cytochrome *a* (Fe^{3+}) + e^- $\rightleftharpoons$ cytochrome *a* (Fe^{2+})	0.29
Cytochrome *c* (Fe^{3+}) + e^- $\rightleftharpoons$ cytochrome *c* (Fe^{2+})	0.254
Cytochrome c_1 (Fe^{3+}) + e^- $\rightleftharpoons$ cytochrome c_1 (Fe^{2+})	0.22
Cytochrome *b* (Fe^{3+}) + e^- $\rightleftharpoons$ cytochrome *b* (Fe^{2+}) *(mitochondrial)*	0.077
Ubiquinone + $2H^+ + 2e^-$ $\rightleftharpoons$ ubiquinol	0.045
Fumarate$^-$ + $2H^+ + 2e^-$ $\rightleftharpoons$ succinate$^-$	0.031
FAD + $2H^+ + 2e^-$ $\rightleftharpoons$ $FADH_2$ *(in flavoproteins)*	~0.
Oxaloacetate$^-$ + $2H^+ + 2e^-$ $\rightleftharpoons$ malate$^-$	−0.166
Pyruvate$^-$ + $2H^+ + 2e^-$ $\rightleftharpoons$ lactate$^-$	−0.185
Acetaldehyde + $2H^+ + 2e^-$ $\rightleftharpoons$ ethanol	−0.197
FAD + $2H^+ + 2e^-$ $\rightleftharpoons$ $FADH_2$ *(free coenzyme)*	−0.219
$S + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2S$	−0.23
Lipoic acid + $2H^+ + 2e^-$ $\rightleftharpoons$ dihydrolipoic acid	−0.29
$NAD^+ + H^+ + 2e^- \rightleftharpoons$ NADH	−0.315
$NADP^+ + H^+ + 2e^- \rightleftharpoons$ NADPH	−0.320
Cystine + $2H^+ + 2e^-$ $\rightleftharpoons$ 2 cysteine	−0.340
Acetoacetate$^-$ + $2H^+ + 2e^-$ $\rightleftharpoons$ β-hydroxybutyrate$^-$	−0.346
$H^+ + e^- \rightleftharpoons \frac{1}{2}H_2$	−0.421
Acetate$^-$ + $3H^+ + 2e^-$ $\rightleftharpoons$ 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

$$\text{Acetaldehyde} + \text{NADH} + H^+ \longrightarrow \text{ethanol} + NAD^+$$

この反応を２つの半反応式に分けることが出来る

(1) $\text{Acetaldehyde} + 2H^+ + 2e^- \longrightarrow \text{ethanol}$ $\quad E_0' = -0.197\ \text{V}$

(2) $NAD^+ + 2H^+ + 2e^- \longrightarrow \text{NADH} + H^+$ $\quad E_0' = -0.320\ \text{V}$

全反応の酸化還元電位差は

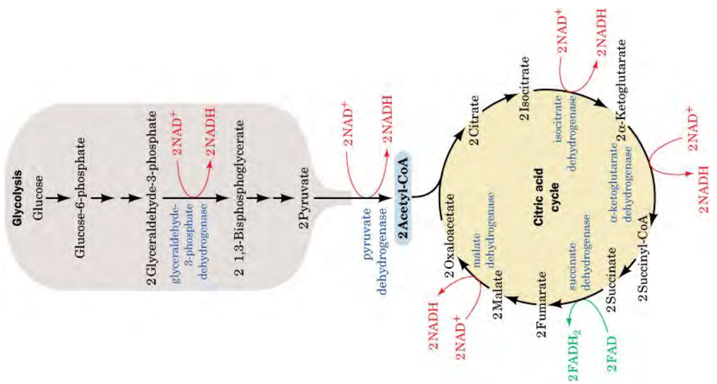
$$\Delta E_0' = -0.197\ \text{V} - (-0.320\ \text{V}) = 0.123\ \text{V}$$

自由エネルギーと酸化還元電位との関係式を使うと

$$\Delta G^{\circ\prime} = -n\mathcal{F}\Delta E_0' = -2(96.5\ \text{kJ/V}\cdot\text{mol})(0.123\ \text{V}) = -23.7\ \text{kJ/mol}$$

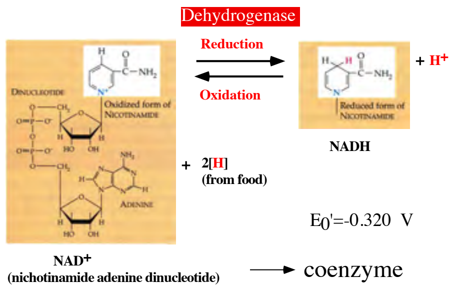
全ての物質が一モル存在したときの
自由エネルギー変化が求まった

18. 電子伝達と酸化的リン酸化



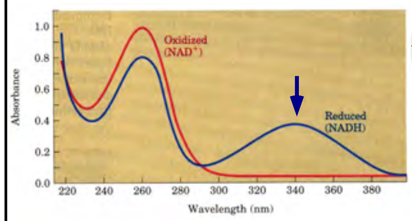
The sites of electron transfer that form NADH and $FADH_2$ in glycolysis and the citric acid cycle.

NAD+ as an electron shuttle



E_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

NADH

Source Naturals社 クチコミ(1件)

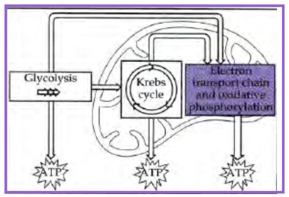
NADH 5mg（エネルギーとメンタルサポートに） 30粒（タブレット）

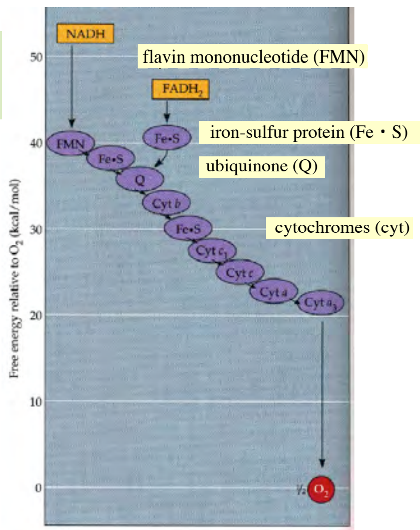
1粒で5mgのNADH、冴え渡る集中力と湧き出すエネルギーを！

サプリンクス特価： \3,780 買い物かごに入れる

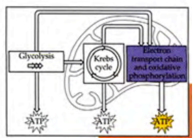
注目成分NADHが、細胞レベルで心と体の元気を強力サポート
　注目のエネルギー成分NADHが、細胞レベルで元気な毎日をお手伝いする「NADH 5mg」。心も体もいつまでも若々しくエネルギッシュでいたいと願う多くの方に、愛されているヘルスケアサプリメントです。
　NADHは、ビタミンB群のひとつであるナイアシンを変化させた成分で、私たちの体の中に存在する補酵素のひとつ。細胞のひとつひとつに働きかけ、エネルギーを作りだして全身の元気をサポートすることから、脳、神経、筋肉など全身をアクティブにすることが期待されています。
　仕事や勉強など忙しい毎日にお疲れの方や、ここぞという時の頑張りに、おすすめしたいパワーサプリです。

electron transport chain

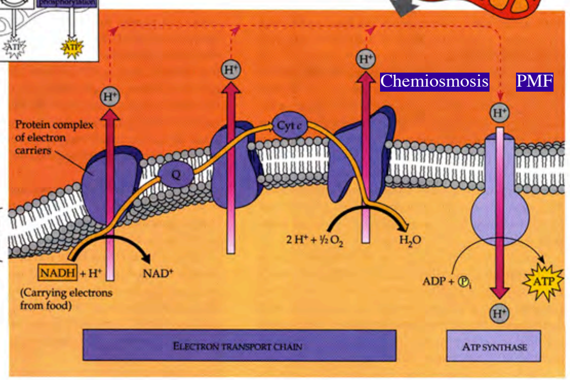




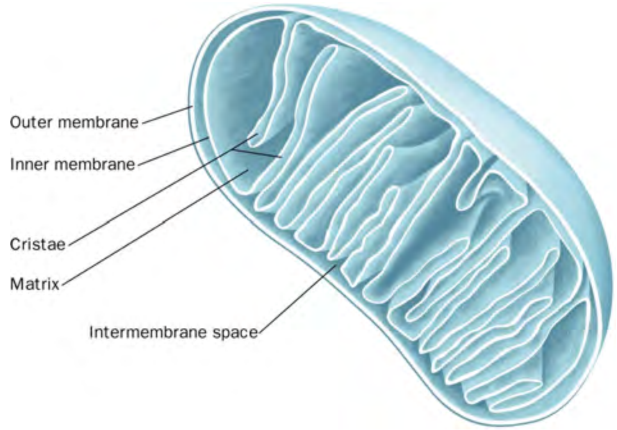
Chemiosmosis: How the mitochondrial membrane couples electron transport to oxidative phosphorylation



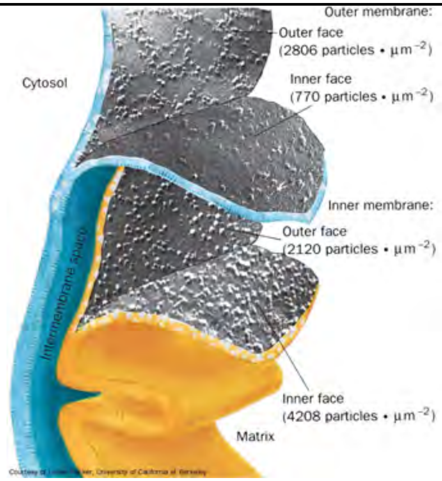
化学浸透説：
Peter Michellが提唱
（1961年）



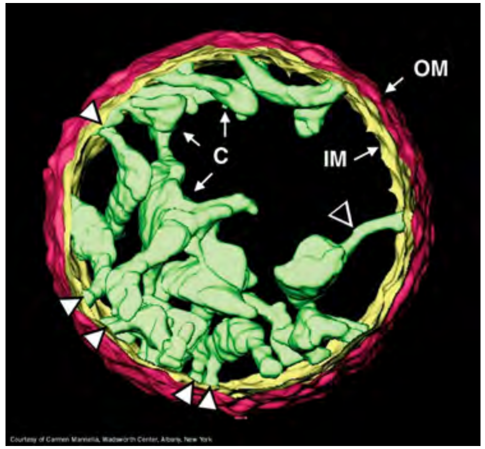
Mitochondria. (*a*) An electron micrograph of an animal mitochondrion.



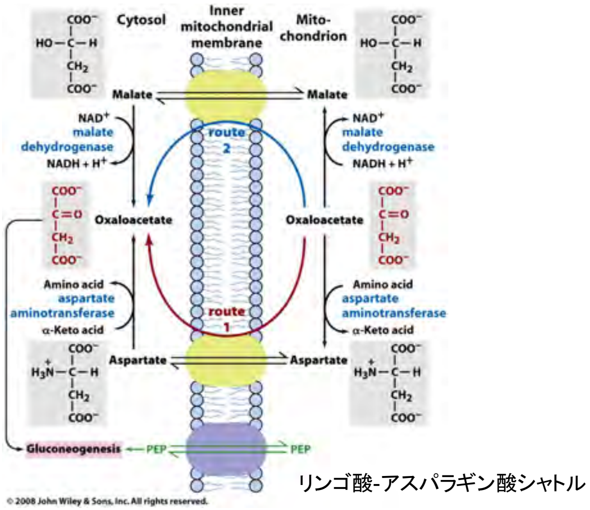
Mitochondria. (*b*) Cutaway diagram of a mitochondrion.



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



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

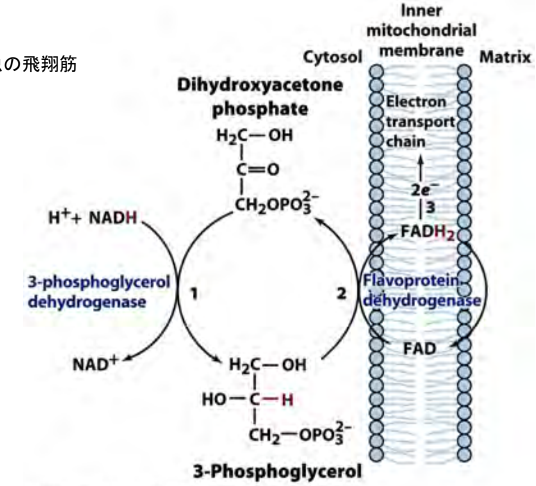


リンゴ酸-アスパラギン酸シャトル

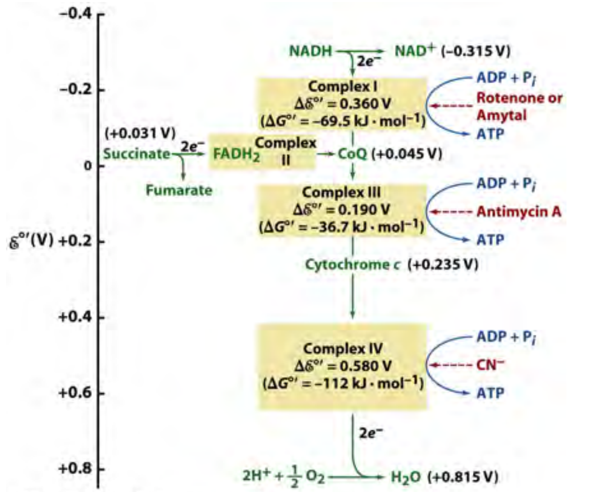
Figure 16-20

The glycerophosphate shuttle.

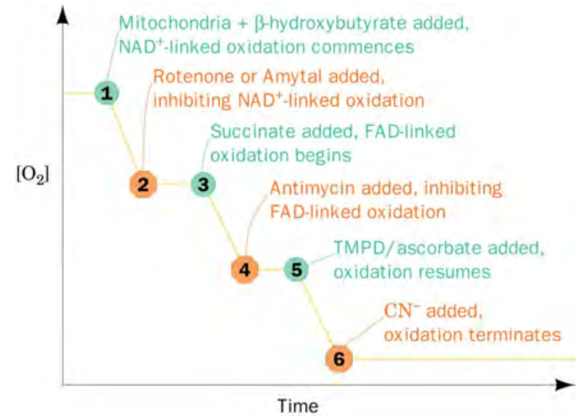
昆虫の飛翔筋



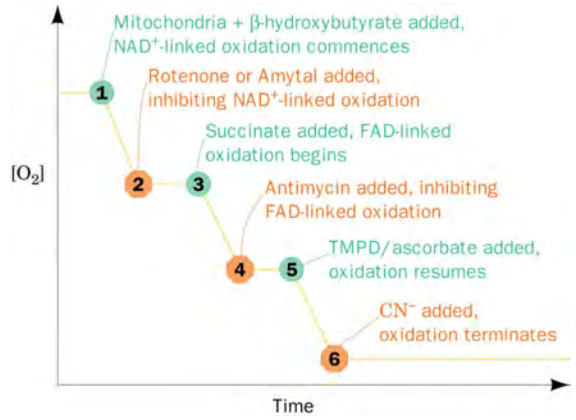
The mitochondrial electron-transport chain.

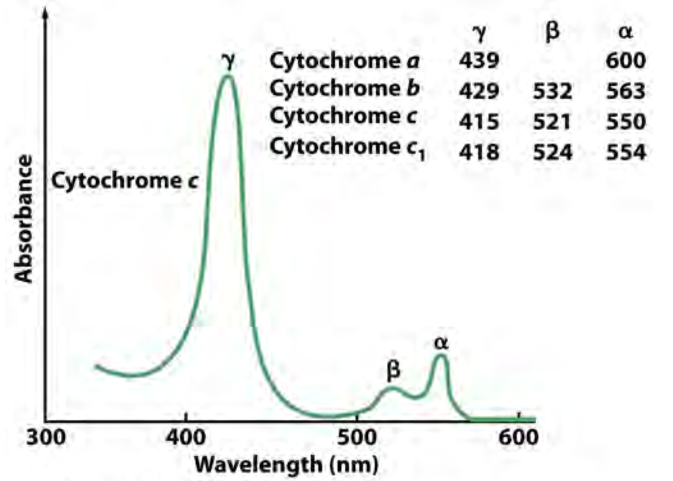


Effect of inhibitors on electron transport.



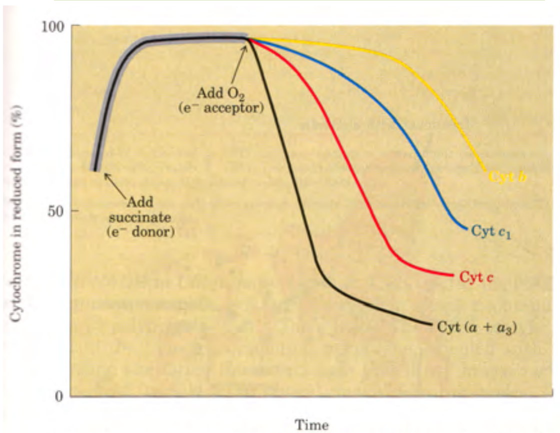
Effect of inhibitors on electron transport.





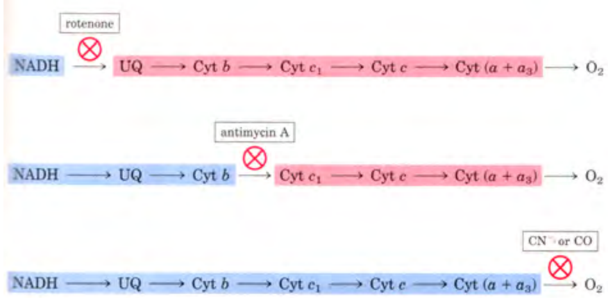
Box 18-1a

Cytochromeの電子の流れの順序

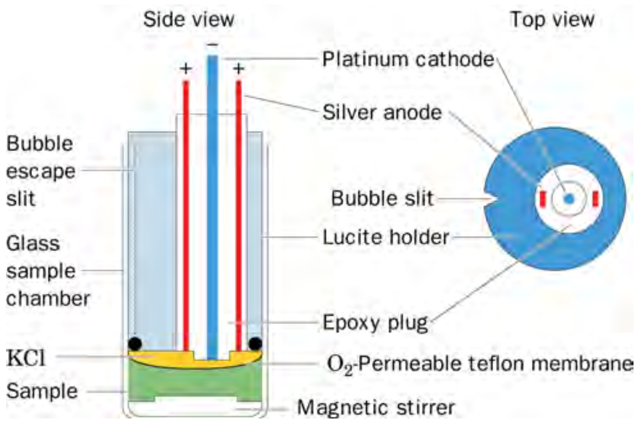


Deduced sequence: succinate → cyt b → cyt c_1 → cyt c → cyt $(a + a_3)$ → O_2

阻害剤と電子の流れ

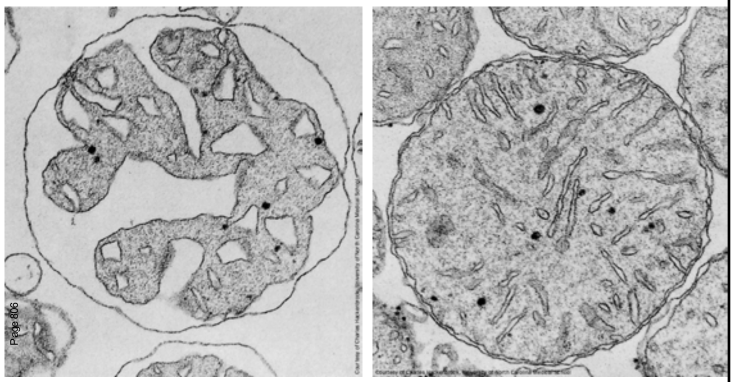


The oxygen electrode.



Page 804

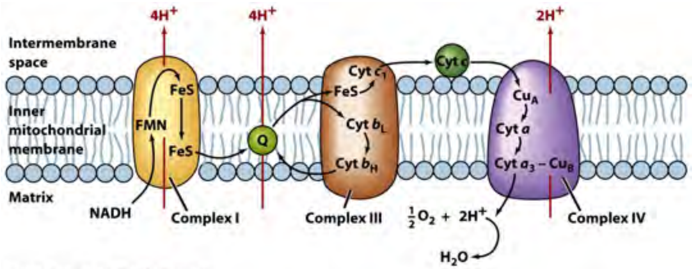
Electron micrographs of mouse liver mitochondria.



Page 806

(*a*) In the actively respiring state. (*b*) In the resting state.

The mitochondrial electron-transport chain.



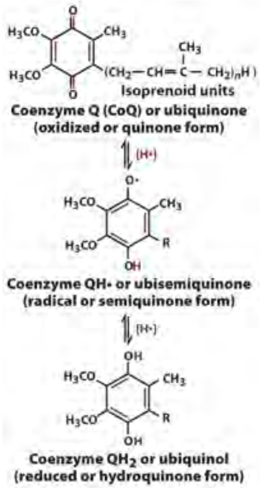


Figure 18-10b