

熱力学カップリングについて

東邦大・薬 高山光男

(1987年11月30日受理)

1. 序

熱力学カップリングは古典的な非平衡熱力学の概念で、しばしば生きている系の本質を表わすと考えられてきた。^{1,2)} この概念ははじめ肝臓における尿素の合成を説明するために用いられたが、³⁾ それ自身熱力学的にあいまいな性質をもつためその評価は定まっていなかった。^{4,5)} 最近の速度論的な研究によれば、自由エネルギーの登り坂反応を含むような古典的な意味での熱力学カップリングは起こらないとされている。^{6,7)} 熱力学的に不利な生体内合成反応を有利な別の反応とエネルギー的にカップリングさせて進めるという考えは以前からあったが、⁸⁾ しかし正確な生化学的知識が得られるようになってからは、熱力学的に不利な自由エネルギーの登り坂反応を直接説明するのではなく、いわゆる共通中間体の原理を用いた自然な素過程反応の連鎖としてうまく説明できるようになった。⁹⁾

一般の化学反応系では確かに熱力学カップリングは証明不可能なあいまいな概念である。しかしエネルギー的なカップリングを利用していると考えられる生体系での能動輸送や筋収縮の説明には、この種の概念がしばしば用いられる。¹⁰⁾ 一般には熱力学カップリングは自由エネルギー変換を伴う一般の巨視的過程に対しても応用の可能性があると考えるが、もし上のような生体内過程に応用できるならば生体エネルギー変換の熱力学的基礎を与えるかもしれない。本稿ではまず、熱力学カップリングの一般的な系への拡張を目的として、この概念の基礎となった同時反応のためのDe Donderの不等式を検討することから始めたい。

2. De Donderの不等式

良く知られているように熱力学カップリングは同時反応のためのDe Donderの不等式を基礎にして導入された。³⁾ m 個の同時反応のためのこの不等式は

$$T d_i S = \sum_{\rho} A_{\rho} d \xi_{\rho} \geq 0, \quad (\rho = 1, 2, \dots, m) \quad (2.1)$$

のように書くことができ、ここで T は絶対温度を、 $d_i S$ はエントロピー生成を、 A_{ρ} と ξ_{ρ} は ρ

高山光男

番目の反応の化学親和力と反応進行量をそれぞれ表わしている。定温，定圧の系では化学親和力はGibbs自由エネルギー G を用いて次のように定義される。

$$A_\rho = - \left(\frac{\partial G}{\partial \xi_\rho} \right)_{T, P} = - \sum_i \nu_{i\rho} \mu_i. \quad (2.2)$$

ここで $\nu_{i\rho}$ は ρ 番目の反応に関連する化学成分 i の化学量論係数を， μ_i は化学成分 i の化学ポテンシャルをそれぞれ表わしている。De Donderの不等式は化学親和力の正負性に関して何の制限も与えていないが，それと同時に任意に選ばれた ρ 番目の反応と r 番目の反応とが熱力学カップリングの関係に有ることも無いこともどちらも証明することができない。このことは与えられたオーバーオール反応のために選ばれた素過程反応の組はすべて熱力学的に等価であるという性質からきている。次に証明するように，この性質のため熱力学的に意味のあるのは正かまたはゼロの符号をもつオーバーオール反応の化学親和力だけである。

共通の化学成分 X を含む次のような反応の組を考える。



いま反応1と反応2がそれぞれcoupling reactionとcoupled reactionであると仮定すれば，各反応の化学親和力は定義によりそれぞれ次のように与えることができる。

$$A_1 = \nu_{A1}\mu_A + \nu_{B1}\mu_B - \nu_{C1}\mu_C - \nu_{X1}\mu_X > 0, \quad (2.4)$$

$$A_2 = \nu_{X2}\mu_X + \nu_{D2}\mu_D - \nu_{E2}\mu_E - \nu_{F2}\mu_F < 0. \quad (2.5)$$

また各反応の反応進行量の変化はそれぞれ次のように表わすことができる。

$$d\xi_1 = - \frac{dn_A}{\nu_{A1}} = - \frac{dn_B}{\nu_{B1}} = \frac{dn_C}{\nu_{C1}} = \frac{dn_X}{\nu_{X1}}, \quad (2.6)$$

$$d\xi_2 = - \frac{dn_X}{\nu_{X2}} = - \frac{dn_D}{\nu_{D2}} = \frac{dn_E}{\nu_{E2}} = \frac{dn_F}{\nu_{F2}}. \quad (2.7)$$

ここで n は各化学成分のモル数を表わしている。いま $d\xi_1 > 0$ ， $d\xi_2 > 0$ のように約束すれば，反応の組(2.3)のためのDe Donderの不等式は次のように与えられる。

$$\left. \begin{aligned} Td_i S &= A_1 d\xi_1 + A_2 d\xi_2 \geq 0 \\ A_1 &> 0, \quad A_2 < 0 \end{aligned} \right\} \quad (2.8)$$

この不等式の右辺を各化学親和力の線形結合の形にするには次のような一連の操作を必要とする。すなわち $d\xi_1$ と $d\xi_2$ との関係を得るために (2.6) 式と (2.7) 式のマール数変化 dn_X を共通と置けば次を得る。

$$d\xi_2 = \frac{\nu_{X1}}{\nu_{X2}} d\xi_1. \quad (2.9)$$

ここで新しい係数 a_{21} を

$$a_{21} \equiv \frac{\nu_{X1}}{\nu_{X2}} \quad (2.10)$$

のように導入すれば、De Donder の不等式 (2.8) は次のように書き直すことができる。

$$\left. \begin{aligned} Td_i S &= (A_1 + A_2 a_{21}) d\xi_1 \geq 0 \\ A_1 &> 0, \quad A_2 < 0 \end{aligned} \right\} \quad (2.11)$$

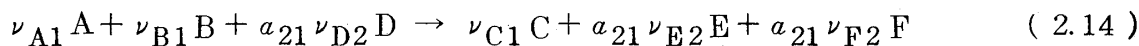
化学親和力の和に関するこの形式はすでに報告されている。¹¹⁾ 係数 a_{21} を考慮した各化学親和力の線形結合が反応 1 と反応 2 をたし合わせたオーバーオール反応の化学親和力 A'_1 に等しいことを示すことができる。すなわち係数 a_{21} を (2.5) 式の両辺に掛ければ

$$A_2 a_{21} = \nu_{X1} \mu_X + a_{21} \nu_{D2} \mu_D - a_{21} \nu_{E2} \mu_E - a_{21} \nu_{F2} \mu_F \quad (2.12)$$

を得るので、これを (2.4) 式に辺々加えれば次を得る。

$$\begin{aligned} A_1 + A_2 a_{21} &= \nu_{A1} \mu_A + \nu_{B1} \mu_B + a_{21} \nu_{D2} \mu_D \\ &\quad - \nu_{C1} \mu_C - a_{21} \nu_{E2} \mu_E - a_{21} \nu_{F2} \mu_F. \end{aligned} \quad (2.13)$$

この式の右辺は、係数 a_{21} を考慮して反応 1 と反応 2 をたし合わせた次のようなオーバーオール反応の化学親和力 A'_1 に対応している。



高山光男

こうして次が得られる。

$$A'_1 = A_1 + A_2 a_{21} \geq 0. \quad (2.15)$$

ここでオーバーオール反応のための反応進行量を ξ'_1 で表わせば、De Donder の不等式は次のように書くことができる。

$$Td_1 S = A'_1 d\xi'_1 \geq 0, \quad (A'_1 \geq 0). \quad (2.16)$$

我々は最初から反応の組 (2.3) が熱力学カップリングの関係にあると仮定してきたけれど、しかしこのことを証明するには (2.15) 式から得られる次の不等式を実験的に確認しなければならない。すなわち

$$A'_1 \leq A_1. \quad (2.17)$$

ここで不等号は熱力学カップリングの有る場合に、等号は無い場合にそれぞれ対応している。しかし一般の反応系において、それ自身自然に進む coupling reaction のための化学親和力 A_1 とオーバーオールの化学親和力 A'_1 とを別々に測定するのは困難である。そのような実験操作のためには熱力学カップリングを起こさせるための反応機構があらかじめわかっている必要ならず、そしてその反応機構を制御する操作が必要となる。このような目的に合う実験が行なわれたという報告は我々の知る限り無いし、また反応の組 (2.3) に合うように選ばれた実際の反応系においても coupled reaction はまったく進まないことが指摘されている。⁷⁾ 結局、熱力学カップリングの機構を議論できるように coupling reaction と coupled reaction とを別々の巨視的過程として観測できるのでなければ、熱力学的に意味のある De Donder の不等式は次のような形で与えられる他はない。

$$\left. \begin{aligned} Td_1 S = \sum_{\rho} A'_{\rho} d\xi'_{\rho} \geq 0, \quad (\rho = 1, 2, \dots, m) \\ A'_{\rho} \geq 0 \end{aligned} \right\} \quad (2.18)$$

この不等式では各オーバーオール反応に関する線形独立性が厳密に要請されているため、第二法則より負の化学親和力を含む可能性はない。

以上には同時反応系に対して熱力学カップリングを応用することが困難であることを示した。良く云われるように、同時反応系におけるエネルギー的なカップリングは熱力学よりもむしろ速度論の対象となる問題である。熱力学の対象となるには、特に coupled 過程を巨視的に観測

できることが必要である。熱力学カップリングが最初に応用された生体内合成反応の例からわかるように,³⁾ その本質は系の非平衡性と関連する化学親和力の変換, または自由エネルギーの変換にあると云ってよい。このことは一般には, 熱力学的に自然な過程と不自然な過程とのエネルギー的な共役(カップリング)として定義することができる。こうして一般的に定義された熱力学カップリングの応用の対象となる系は多種多様であると考えられる。例えば熱力学発展の契機となった蒸気機関は燃焼過程と仕事との共役を原理としている。また化学反応と共役する筋収縮や化学電池と共役する電気的工作, さらにBénard問題における熱伝導と対流との共役なども一般には熱力学カップリングの対象となるであろう。これらはいずれも自然な過程が熱力学的に不自然な過程を駆動するという点で共通している。最も興味深い応用は生体系にあると考えるが, 基本となるべき関係式がどのような形式で表わされるのか現在検討中である。

参考文献

- 1) I. Prigogine and R. Defay: *Chemical Thermodynamics*, (Translated by D. H. Everett), (Longmans Green, London, 1954) 42.
- 2) I. Prigogine: *Introduction to Thermodynamics of Irreversible Processes*, 3rd ed., (Interscience, New York, 1967) 25.
- 3) P. Van Rysselberghe: Bull. Ac. Roy. Belg. (Cl. Sc) **22** (1936) 1330, *ibid.* **23** (1936) 416.
- 4) F. O. Koenig, F. H. Horne and D. M. Mohilner: J. Am. Chem. Soc. **83** (1961) 1029.
- 5) M. Manes: J. Phys. Chem. **67** (1963) 651.
- 6) J. Keizer: J. theor. Biology **49** (1975) 323.
- 7) M. Boudart: J. Phys. Chem. **87** (1983) 2786.
- 8) D. Burk: J. Phys. Chem. **35** (1931) 432.
- 9) A. L. Lehninger: *Bioenergetics*, 2nd ed., (W. A. Benjamin, Menlo Park, 1971).
- 10) W. P. Jenks: Adv. Enzymol. **51** (1980) 75.
- 11) P. Van Rysselberghe: J. Phys. Chem. **41** (1937) 787.