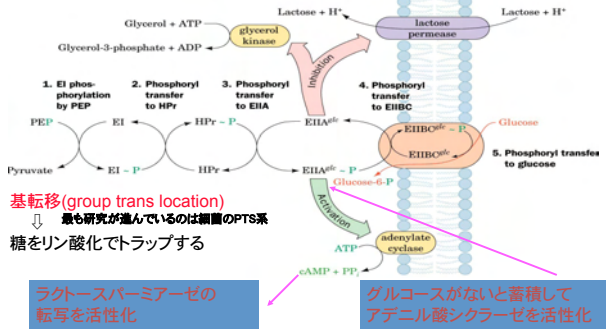


Transport of glucose by the PEP-dependent phosphotransferase system (PTS).

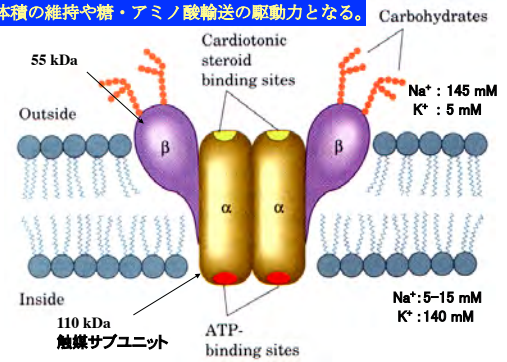
グルコース輸送とリン酸化を同時に行う効率的な系



Na⁺·K⁺-ATPase (P型ATPase)

1957年 Jens Skouにより発見
1997年にノーベル賞

この Na⁺·K⁺-ATPase : Na⁺勾配による浸透圧を作り、細胞体積の維持や糖・アミノ酸輸送の駆動力となる。



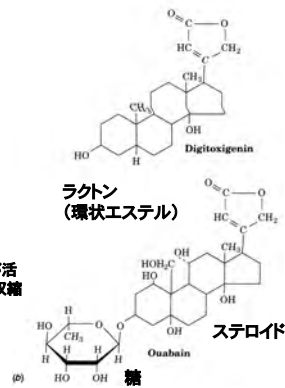
ジキタリス (ムラサキキツネノテブクロ、ゴマノハグサ科)

ウバイン=ステロイド配糖体

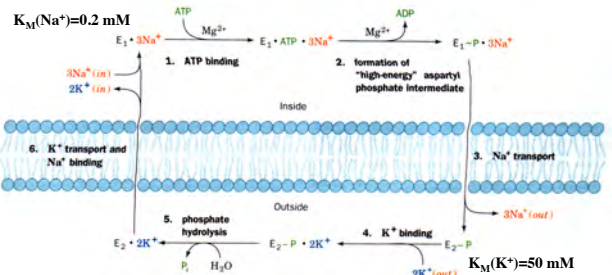
強心剤として使用

Na⁺濃度が上昇し、Na⁺/Ca²⁺アンチポート系が活性化し、Ca²⁺濃度が上昇し、その結果、筋肉収縮が起こる。

P型ATPase阻害剤



Na⁺/K⁺ ATPaseの能動輸送機構



1 ATPaseあたり毎秒 100 分子のATPを分解

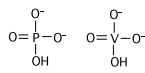
細胞の作る約 1/3 (神経では 70%) のATPが消費される

リン酸化アミノ酸の決定

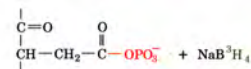
P型ATPase

リン酸化中間体を触媒過程で形成するカチオン輸送ATPase

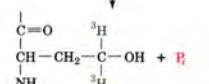
バナデイト感受性 似ている



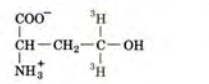
今ならマスで決めるでしょうね



Aspartyl phosphate residue



acid hydrolysis



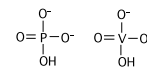
Homoserine

リン酸化アミノ酸の決定

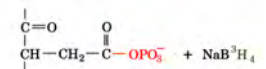
P型ATPase

リン酸化中間体を触媒過程で形成するカチオン輸送ATPase

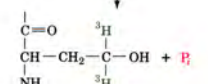
バナデイト感受性 似ている



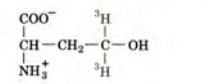
今ならマスで決めるでしょうね



Aspartyl phosphate residue



acid hydrolysis

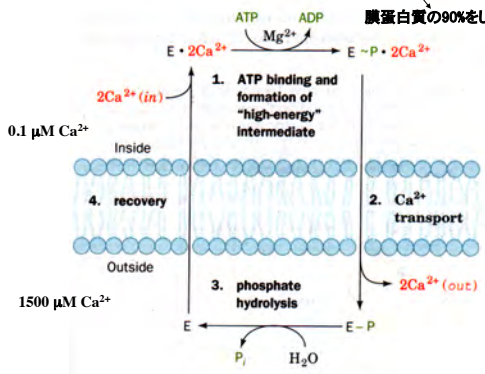


Homoserine

ii) Ca²⁺-ATPase

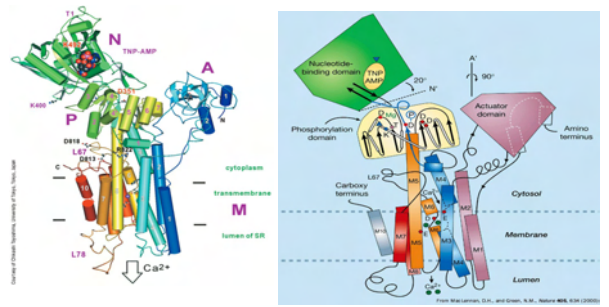
Na・K-ATPaseと類似(筋小胞体に存在するものがよく分かっている)

膜蛋白質の90%をしめる



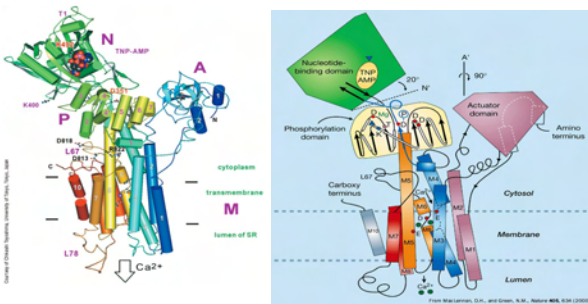
Ca²⁺はcAMPのようなセカンドメッセンジャーとして使われる

X-Ray structure of the Ca²⁺-ATPase from rabbit muscle sarcoplasmic reticulum.



(a) A tube-and-arrow diagram. (b) A schematic diagram of the structure

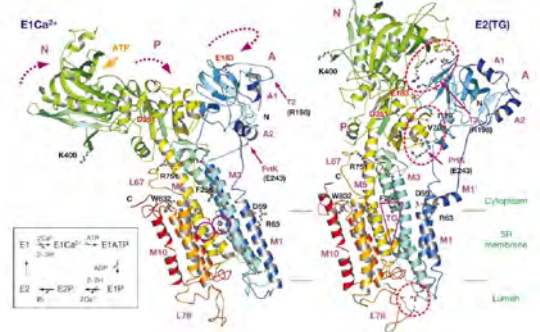
X-Ray structure of the Ca²⁺-ATPase from rabbit muscle sarcoplasmic reticulum.



(a) A tube-and-arrow diagram. (b) A schematic diagram of the structure

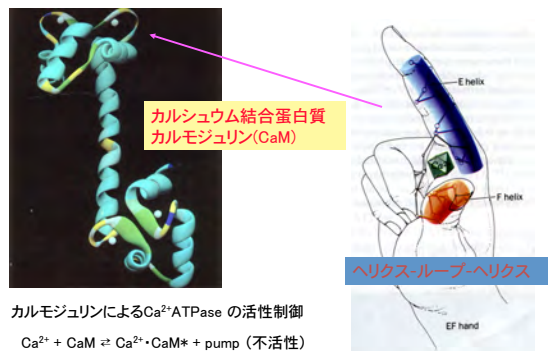
Ca²⁺-ATPaseの結晶構造

ウサギの筋小胞体より試料調製



Toyoshima & Nomura (2002) Nature

カルモジュリンの構造

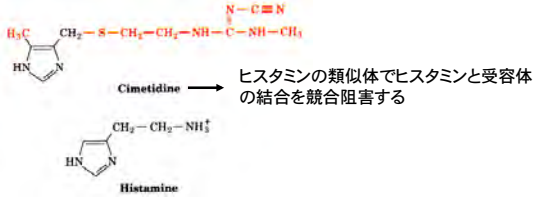


iii) H⁺-K⁺-ATPase (P型ATPase)

胃粘膜上皮細胞で特異的に発現して、胃の酸性化を行う。



ヒスタミンによって活性化される ⇔ 阻害剤、胃潰瘍の薬(cimetidine)



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

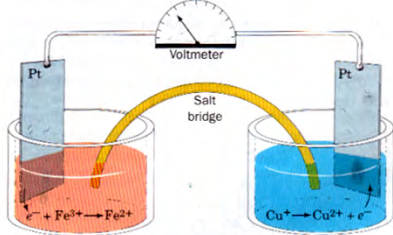
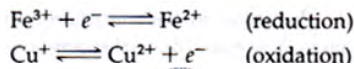
還元電位

少し触れておきます。

酸化還元反応



酸化還元反応を2つの半反応式に分ける



Nernst式



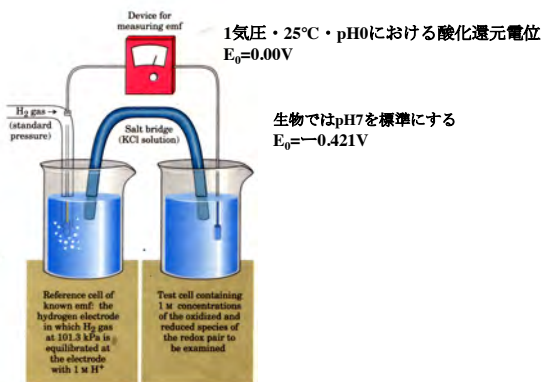
$\Delta G = \Delta G^\circ + RT \ln \left(\frac{[A_{red}][B_{ox}^{n+}]}{[A_{ox}^{n+}][B_{red}]} \right)$

$\Delta G = -nF\Delta\mathcal{E}$ n=反応にあずかる電子数
 F=ファラデー定数

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

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

標準酸化還元電位



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

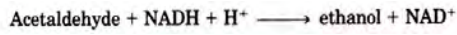
pH7を標準にする

Standard Reduction Potentials of Some Biochemically Important Half-Reactions

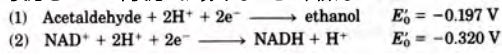
Half-Reaction	E' (V)
$\frac{1}{2} O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2O$	0.815
$SO_4^{2-} + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons SO_3^{2-} + H_2O$	0.48
$NO_3^- + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons NO_2^- + H_2O$	0.42
Cytochrome a ₃ (Fe ³⁺) + e ⁻ ⇌ cytochrome a ₃ (Fe ²⁺)	0.385
$O_2(g) + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2O_2$	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
$FAD + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons FADH_2$ (in flavoproteins)	-
Oxaloacetate ⁻ + 2H ⁺ + 2e ⁻ ⇌ malate ⁻	-0.166
Pyruvate ⁻ + 2H ⁺ + 2e ⁻ ⇌ lactate ⁻	-0.185
Acetaldehyde + 2H ⁺ + 2e ⁻ ⇌ 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 ⁻ ⇌ dithiolipoic acid	-0.29
$NAD^+ + H^+ + 2e^- \rightleftharpoons NADH$	-0.315
$NADP^+ + H^+ + 2e^- \rightleftharpoons NADPH$	-0.320
Cysteine + 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 ₂ O	-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. 1, pp. 123-130, CRC Press (1976).

アセトアルデヒド還元自由エネルギー変化



この反応を2つの半反応式に分けることができる



全反応の酸化還元電位差は

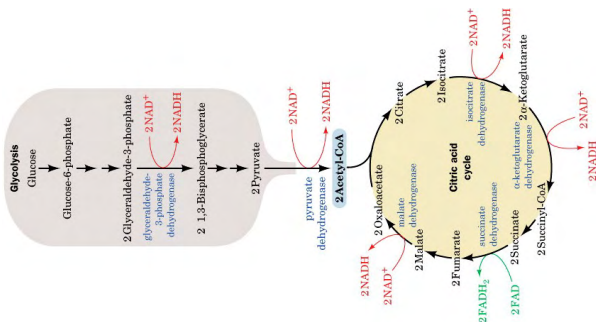
$$\Delta E_0' = -0.197 \text{ V} - (-0.320 \text{ V}) = 0.123 \text{ V}$$

自由エネルギーと酸化還元電位との関係式を使うと

$$\Delta G^{0'} = -nF\Delta E_0' = -2(96.5 \text{ kJ/V} \cdot \text{mol})(0.123 \text{ V}) = -23.7 \text{ kJ/mol}$$

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 FADH₂ in glycolysis and the citric acid cycle.