

## 問題 1 4 光合成における酸化還元反応

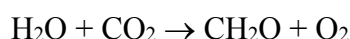
光合成の主役は酸化還元反応である。自発的に進行する反応もあれば、光や並行して起こる化学反応によって進行する反応もある。前者は発エルゴンの( $\Delta G < 0$ )、後者は吸エルゴンの( $\Delta G > 0$ )と呼ばれる。

すべての酸化還元反応は2つの過程(半反応)、すなわち酸化と還元が組み合わさって進行する。光合成では互いの半反応が別の場所で起きているだけでなく、同時に起こらない場合も多い。この反応は、生体内において、酸化還元反応を酵素や補因子などといった生化学物質が関わるいくつものステップに分けることで実現している。

すべての半反応は、標準酸化還元電位  $E^\circ$  によって特徴づけられる。 $E^\circ$  は、反応に関わるすべての化合物の溶液濃度が 1 M、すべての気体の化合物の分圧が 1 bar のときの酸化還元電位である。光合成で行われる反応の  $E^\circ$  は表に示してある。生化学では通常、標準電位の基準を pH 7.0 に直したものを用い、これを  $E^{\circ'}$  と表す。

緑色植物と藻類における光合成の全反応は次の反応式で表すことができる。

(問題 2 : 光合成の効率を参照)



このプロセスにおいて水は  $\text{O}_2$  へと酸化され、二酸化炭素は炭水化物へと還元される。前者は明反応と呼ばれ、光の作用によって反応が進行する。後者は発エルゴン反応が駆動力となって進行し、暗反応のみで起こる。

半反応式	標準還元電位 $E^\circ$ (V)
$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e} \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	1.23
$\text{S} + 2\text{H}^+ + 2\text{e} \rightarrow \text{H}_2\text{S}$	0.14
プラストキノン + $2\text{H}^+ + 2\text{e} \rightarrow$ プラストキ	0.52

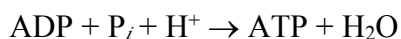
ノン・H <sub>2</sub>	
チトクローム f(Fe <sup>3+</sup> ) + e → チトクローム f(Fe <sup>2+</sup> )	0.365
NADP <sup>+</sup> + H <sup>+</sup> + 2e → NADP·H	-0.11
P680 <sup>+</sup> + e → P680	1.10
クロロフィル <sup>+</sup> + e → クロロフィル	0.78

1. 上記の表に示されたすべての半反応の生化学的標準酸化還元電位  $E^{\circ}$  を計算せよ。
2. 大問 2（光合成の効率）で得られた答えを用いて、CO<sub>2</sub> が還元されて CH<sub>2</sub>O になる半反応の  $E^{\circ}$  と  $E^{\circ}$  を求めよ。

バクテリアの中には CO<sub>2</sub> から有機物を生成する種もあるが、その過程で酸素分子は生成しない。このような微生物は、水ではなく H<sub>2</sub>S や H<sub>2</sub> などの化合物を酸化している。

3. 緑色硫黄細菌で行われる光合成の全反応を記せ。ただしこの過程では硫化水素が酸化されて硫黄の単体が生成する。また、その反応式を酸化反応と還元反応の半反応式に分けて書け。そして、298 K における全反応の標準ギブズエネルギーを計算し、この反応の駆動力が光のエネルギーのみと仮定した時に硫化水素分子 1 つを酸化するために必要な光子（波長 840 nm）は最低何個であるか決定せよ。

緑色植物における光反応では、水の酸化、NADP<sup>+</sup> の NADP·H への還元、そしてアデノシン二リン酸(ADP)と HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (P<sub>i</sub>と表記する) からアデノシン三リン酸(ATP)の生成が起こる。最後のプロセスは以下の反応式で表される。



4. 緑色植物における光合成の明反応の全反応を記せ。

明反応では光のエネルギーが ATP と NADP·H として化学エネルギーに変換される。このエネルギーが非常に吸エルゴンの暗反応で使われる。

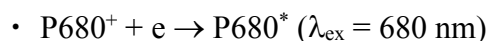
5. 光合成の明反応の全反応のギブズエネルギーを計算せよ。ただし、ATP が生成する反応の生化学的標準ギブズエネルギーは +30.5 kJ/mol とする。

分子の酸化剤、還元剤としての性質は、電子の励起が起こるとがらりと変わる。励起状態では、基底状態の時よりも強力な酸化剤や還元剤になり得る。

6. この効果を定性的に説明せよ。励起は HOMO と LUMO 間の電子遷移によって起こるものとする。

光合成を行うことが知られているすべての微生物において、励起状態は強力な還元剤である。

7. 励起状態における標準酸化還元電位、基底状態における標準酸化還元電位、および電子の励起に要するエネルギーの関係式を導け。電子の励起に要するエネルギーは  $E_{\text{ex}} = h\nu$  である。また、この式を用いて次の反応の標準酸化還元電位をそれぞれ求めよ。



ただし、\*は励起状態を表す。