談話室

グルコースのエネルギーとは？

杏林大学医学部化学教室 福嶋義博, 丑丸 眞

1. 問題提起

グルコースは高等生物の基本的エネルギー源である。脂質はエネルギーを貯蔵する物質である。では、グルコース分子や脂質分子のどこにエネルギーがあるのか。これらは安定物質であり、高いエネルギーを内包する不安定性とは相容れない。以下ではグルコースを例として取り上げ、この見かけ上の矛盾（？）を初歩的に整理してみる。実際、光合成によって生成されるグルコースは「高エネルギー」物質であると言わんばかりの叙述が散見される。確かに、熱力学的には不安定（高い内部エネルギーを有する）であっても、速度論的には安定であるという物質がある。グルコースの酸化は常温大気中では実測可能な速度で進まないの、グルコースは速度論的な安定性を有していると言える。しかし、本稿で問題にするのは、グルコースの熱力学的安定性である。そしてそのことと、グルコースが生物学的エネルギー物質と言われることとの関係である。

2. 熱化学的検討

グルコース分子 $C_6H_{12}O_6$ の安定性を、その内部エネルギーによって見積もるとすれば、標準生成エンタルピー $\Delta_f H^\circ$ が正当な物差しである。標準生成エンタルピー変化の定義により、H, C, O 各元素の最も安定な単体（すなわち H_2 , C, O_2 ）のエネルギーをゼロとして、これらの元素で構成されるさまざまな分子の相対的エネルギー水準^{*1}を比較することができる（Table 1）。

*1 ここでは量子化されたエネルギーを考えることは本質ではないので、準位という言葉をあえて使用しない。水準も準位も英語では level である。

Table 1 Standard enthalpy change of formation

Compound	$\Delta_f H^\circ$ (kJ/mol)
CH_4	- 75
C_2H_6	- 85
H_2O	- 242
CO_2	- 394
$C_6H_{12}O_6$	- 1273

Enthalpy values of methane and ethane are included in the Table for reference. Compounds in the lower column are more stable than those in the upper column.

Table 2 Standard enthalpy change of chemical bonds

Chemical bond	$\Delta_b H^\circ$ (kJ/mol)
C-C	- 344
C-O	- 350
O=C (singlet)	- 402
H-C	- 415
H-H	- 436
O-H	- 463
O=C (triplet)	- 498
C=O	- 725

Enthalpy values of H-H and O=C (singlet state) are included in the Table for reference. Chemical bonds in the lower column are more stable than those in the upper column.

それによれば、グルコースの $\Delta_f H^\circ = - 1273 \text{ kJ mol}^{-1}$ に対し、 H_2O および CO_2 の $\Delta_f H^\circ$ 値は各々 - 242 kJ mol^{-1} と - 394 kJ mol^{-1} である。これらの数値は、水や二酸化炭素よりグルコース分子のほうが安定であることを示している。グルコースは水や二酸化炭素より多数の化学結合（Table 2 に示したように、各結合形成のエンタルピー変化値 $\Delta_b H^\circ$ は負の値）を含んでいるので安定度が増すのは当然である。たとえば、Table 1 のメタンとエタンの $\Delta_f H^\circ$ を見ると、化学結合数の多いエタンのほうが安定であることがわかる。

このように、グルコースが水や二酸化炭素より安定な物質であるならば、グルコースを「エネルギー物質」とよぶことに困難を感じる。しかしだからといって、生成熱の議論はあまり意味がないとして一方的に退けてしまう^{*2}のも正しい行き方ではないだろう。

グルコースがエネルギー物質であるというとき、それ

What is the Energy of Glucose ?

Yoshihiro FUKUSHIMA and Makoto USHIMARU

Department of Chemistry, Kyorin University School of Medicine

グルコースのエネルギーとは？

はグルコースの酸化反応；

における $\Delta_r H^\circ < 0$ をさしている ($\Delta_r H^\circ$ は反応によるエンタルピー変化の値)。もとよりエネルギーは相対的な値であり、グルコースのエネルギーの絶対値を云々することはできないから、酸化反応によっていかほどまでエネルギー水準が降下するか、これが意味のある設問である。Table 1の $\Delta_r H^\circ$ の値から[1]の

$$\begin{aligned} \text{左辺のエンタルピー} &= (1/6 \text{ mol } \checkmark - 1273 \text{ kJ mol}^{-1}) \\ &\quad + (1 \text{ mol } \checkmark 0 \text{ kJ mol}^{-1}) \\ &= -212 \text{ kJ} \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \text{右辺のエンタルピー} &= (1 \text{ mol } \checkmark - 394 \text{ kJ mol}^{-1}) \\ &\quad + (1 \text{ mol } \checkmark - 242 \text{ kJ mol}^{-1}) \\ &= -636 \text{ kJ} \end{aligned}$$

である。したがって、[1]の生成系と原系のエンタルピー差は、 $-636 \text{ kJ} - (-212 \text{ kJ}) = -424 \text{ kJ}$ となり、グルコース1 mol当たり $6 \times 424 \text{ kJ}$ の発熱がある。この意味において[1]は、グルコース側の左辺のエネルギー水準のほうが高い^{*3}。

ある物質が「高エネルギー物質」であるかどうかは、その物質の内部エネルギーの値のことではなく、内部エネルギーが何らかの方途によりどれほど降下するかの問題なのである。つまり、還元状態のグルコースは、酸化されることによって大幅に内部エネルギーを下げる

Potential energy of 2 H atoms at infinite distance

Fig.1 Energy of 2H → H₂.

ことができるという意味で、生命のためのエネルギー物質^{*4}とよび得る。

この観点からエネルギーの高低を説かないと、「高エネルギー」で「安定」という不可解を招くだろう。たとえば、燃料電池；

を念頭に置いて「水素ガスは高エネルギー物質である」と書いているのを目にするが、やはり不適切だろう。H₂やO₂分子はそれぞれにポテンシャルの底の状態であり(Fig.1)、反応[2]によって初めてエネルギーを下げるのである。Table 1やTable 2の、いずれも負の熱力学的エネルギー水準の物質同士を比べて、特定の物質を高エネルギーよばわりすると、はじめに述べたように「高エネルギー物質」でありながら「安定物質」という面食らう表現になってしまう。つまり、Table 2のH-HとO=O(三重項)の値の差をもって、水素ガスのほうを高エネルギー物質とよぶのが混乱の元なのである(「4. エネルギーの出所は？」も参照)

3. 化学結合論的検討

次に、[1]の生成系と原系のエンタルピー差が負の大きな値になる理由を、化学結合の性質から考察しよう。そのためにまず、H、C、Oの各原子同士が共有結合を形成するときのエンタルピー変化の値 $\Delta_b H^\circ$ を見てみよう(Table 2)。この表に挙げた $\Delta_b H^\circ$ がいずれも負の値であることは、これらの原子同士が共有結合した状態は、個々の遊離した原子の状態より低いエネルギー水準であることを表している(Fig.1参照)。ゆえに上の第2節で述べたように、結合数の多い分子ほど安定である($\Delta_b H^\circ > 0$ ならそうとは限らない)。逆に、これらの共

*2 「生体とエネルギーの物理」日本物理学会編、裳華房(2000)。第5章では、生成エンタルピーの議論を退けたうえで、グルコース分子は電気陰性度の差が小さい原子同士の結合で作られているゆえに、エネルギーが「蓄えられている」と説明している。しかし、そういうふうにも述べても、分子を構成する原子数、したがって分子の大きさ、あるいは結合(ボンド)数の増加とともに分子は安定度を増すことに変わりではなく、依然としてグルコースは水や二酸化炭素より低エネルギーになる。なお、エネルギーが「蓄えられている」という表現を安易に使用すると、結合数が増えるとエネルギー水準が上がるような錯覚を与える。化学結合(ボンド)にエネルギーが「蓄えられている」という表現は、結合のエンタルピー変化が正(+)の場合をさすべきだろう。

*3 Table 1のグルコースの $\Delta_r H^\circ$ は、C₆H₁₂O₆合成反応の実測値ではなく、C、H₂、C₆H₁₂O₆それぞれの酸化反応の $\Delta_r H^\circ$ 値を使った計算値であろう。そうだとすると、ここでの計算は循環論に陥っているとの異議が出るかもしれない。その通りであるが、しかし、この計算と熱化学の体系との調和に価値を見るべきと思う。

*4 ほかに、ATPは加水分解されることによって大幅に内部エネルギーを下げる。

有結合を解離するためには、負号をはずしたこれだけの正のエネルギーを加えなければならない。この、結合解離に要するエネルギーが結合エネルギーとよばれ常用されている。結合形成のエンタルピー変化あるいは結合エネルギー、いずれのよび方をするにしても、Table 2の結合においては、結合形成によって原子同士は安定化するという化学的事実に変わりはない。

さて[1]の左右両辺それぞれの化学結合の $\Delta_b H^\circ$ を、Table 2の値の単純な加算^{*5}によって求めると、遊離状態の各原子をゼロとして、

左辺のエンタルピー = - 2063 kJ

右辺のエンタルピー = - 2376 kJ

であり、[1]の生成系と原系のエンタルピー差は、- 313 kJである。この値は上の熱化学的検討で求めた値の74%であるが、各化学結合の $\Delta_b H^\circ$ 値を使ったここでの計算と、第2節での生成の $\Delta_f H^\circ$ を使った議論との間に理論的矛盾はない。エネルギーの原点の相違があるだけである。(ただし、より詳しい議論をすると、脚注5に述べたように、分子の熱力学的性質の加法則の近似の悪さが目立ってくる。)

ところでTable 2の値を見ると、[1]の右辺に含まれる化学結合(C=O, O-H)のエネルギーの低さが目をひく。これらの結合の大きな安定度のゆえに、右辺の化学結合の数と左辺の化学結合の数(二重結合を単純に2本と数えて6本)が等しいにもかかわらず、右辺のエネルギー水準が低くなるのがわかる。

O-H結合では電気陰性度の大きいOに電子が偏るため、部分イオン性の引力が共有単結合にさらに加わり、H₂Oの安定度が得られる(Table 2のO-Hの値を、H-HあるいはC-Hと比較)。また、右辺のもう1つの物質であるCO₂の安定性は二重結合によることがわかる(Table 2のC-OとC=Oを比較)。この二重結合は、CとOの間の部分的なイオン性をさらに増強する^{*6}。一方、グルコース分子を形成するC-C結合やC-H結合には、電気陰性度の差による余分の引力はない。

このように、グルコース、水、二酸化炭素などを形成する各化学結合のエネルギー水準の高低(Table 2)の理由を考えることができる。それら結合エネルギーの合計から反応[1]のエネルギー変化は計算されるのだが、そのとき当然、化学量論を勘定に入れて[1]の両辺

^{*5} 分子の熱力学的性質の加法則はあまりよい近似を与えないが、ここでは、グルコース分子はすべて環状構造であるとして、単純に足し算した。

^{*6} 結合モーメントの値は、C-Oが0.74 D、C=Oが2.3 Dである(化学便覧 改訂4版、pII-578、日本化学会編、丸善(1993)より)。

Fig.2 Energy Change of $1/6\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}_6 + \text{O}_2 \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O}$.

が比較されなければならない。この量論関係を勘定に入れずに、グルコース分子をつくっている化学結合には電子の偏りが少ない、ほかならぬその理由によってグルコースの内部エネルギーは高いのだと説明する^{*2}と、はじめに述べたような‘安定物質’で‘高エネルギー物質’という奇妙な言い方を解消することができない。この説明では量論関係が脱落しているので、Table 1のグルコースの安定な値と、その安定なグルコースが生命にとってのエネルギー源になる、という見かけの矛盾は依然として残る(Fig.2参照)。

4. エネルギーの出所は?

上で述べたように、生化学における高エネルギー物質とは、その物質のエネルギー値そのものをさしているのではない。グルコースがどれほど高いエネルギーを内蔵しているかを説くよりも、どこまで低エネルギー化でき得るかを問うほうが適切である。

グルコースの酸化反応のエネルギー図を書くときよくわかる(Fig.2)。[1]の各分子は、我々の周辺に見られるように、それぞれに安定である。それら安定物質同士が反応することによって、一層エネルギー水準が下がる場合、原系のエネルギーのほうが高いという。反応式のエネルギー的考察から言えることはそれだけである。

いま、[1]の左辺にある原系の要素はグルコースと酸素である。では、いったい、エネルギーが放出されると

いう意味で、グルコースと酸素のどちらが、生物のエネルギー物質とよばれるのに相応しいのだろうか。その答を導くための原理を我々はもっているのだろうか。そもそもこのような問が問われたことがあったのかどうか知らないが、生化学では、グルコースをエネルギーの源とするのが通常である。その根拠はいかなるものだろうか。

Fig.2にプロットしたように、単体O₂のエネルギー水準が高く、グルコースのエネルギー水準はずっと低い。ならば、グルコースよりもむしろ酸素のほうをエネルギー物質とよぶほうが理に通っているのだろうか。しかし、2つの物質の反応に際して、エネルギーの高いほうの物質がより大幅にエネルギーを減ずべし、という必然性はないだろう。グルコースと酸素が互いに反応して、両分子はともにポテンシャルの井戸の底から出て、生成物のポテンシャルの井戸へと落ちていく。

燃料電池の例[2]では、出力は水素からとすべきなのか、酸素からとすべきなのか、どちらか一方のみには限定できないだろう。[2]では安定単体H₂と1/2O₂の熱化学的エネルギー水準は等しくゼロとおかれ、[1]のように、反応物同士のエネルギー水準の高低も考えない。またほかの例として、「木炭が赤々と燃えているとき、発熱しているのは、木炭なのか酸素なのか」と問われれば、「両者ともども」としか答えようがない。グルコースが生命のエネルギー源というのも、水素を燃料とする燃料電池というのも、炭が燃えて暖かいというのも、みな日常の習慣的用法なのだろう。

反応式のエネルギー的考察は、ただ両辺の比較を許すのであって、物質間の比較は含意していない。すなわち[1]について、グルコースと酸素の系が高エネルギーである、という以上の解を引き出そうとするなら、新たな出発が必要のように思う。

5. 安定性の中の不安定性

反応[1]が進行するとき、グルコースは1/6分子が単位となる。その単位としてのグルコースのエネルギー水準は約 - 212 kJ で、水や二酸化炭素よりわずかに高い(Fig.2)。[1]の反応に際してグルコースは、Table 1に挙げてあるほどの安定度をもって反応するわけでは

ないことがわかる。すなわち、O₂と反応する単位ごとのグルコース分子の安定度は、グルコース分子総体における安定度よりは低い。このことはすでに、第2節および第3節においてグルコースのエンタルピーの計算に化学量論を入れたときに、実は明らかなことであった。

生物がグルコースをエネルギー物質として利用することができるためには、グルコースがある程度の安定性を備えていなければならない。しかし、もし内部エネルギーの取り出しが困難なほど安定ならば、グルコースは生物のエネルギー物質たり得ない。ある程度安定でありながら極端には安定でない、その折り合いが、部分的(1/6分子)にはあまり安定でない(- 212 kJ)が総体的には安定(- 1273 kJ)という分子設計なのだろう。あまり安定ではない結合を多数繋いで安定化を図るゆえに、必然的に、グルコースは低分子化合物としては比較的大きなサイズの分子になる。メタンのような小さな分子の酸化；

の左右両辺のエンタルピーの大きさを、Table 1の数値を使って比較してみると、グルコースの特性が浮き彫りになる。[1]とは違い[3]においては、CH₄分子総体(部分ではない)のエネルギー水準(- 75 kJ)はすでに、CO₂と2H₂Oのエネルギー水準の総和(- 394 - 2 × 242 kJ)より高い。

さらに、高分子化したエネルギー保存分子(デンプンやグリコーゲン)では、分子内、分子間に相互作用が余計に加わり総体の安定度が増している。それでも、部分的にはあまり安定ではないという性質を依然保持しているので、エネルギーを取り出すときは、まず高分子を低分子化し、総体安定度を減少させる。

「安定性の中の不安定性」は、弱い結合が多数集まって安定性を確保しているタンパク質や核酸において、よく知られている。

謝 辞

原稿を読んで有益なコメントをくださった、三田市晋氏(杏林大学医学部化学教室)に感謝いたします。

福島義博(ふくしま よしひろ)
杏林大学医学部化学教室 教授
連絡先: 〒181-8611 三鷹市新川6-20-2
E-mail: fksmyshr@kyorin-u.ac.jp
URL: <http://www.kyorin-u.ac.jp/igaku/chemistry>
丑丸 眞(うしまる まこと)
杏林大学医学部化学教室 講師
連絡先: 〒181-8611 三鷹市新川6-20-2
E-mail: Ushimaru@kyorin-u.ac.jp