

## 解糖における酸化還元反応

### Redox reactions in glycolysis

上川合朋恵, 會川義寛, 荒井貞夫\*

Tomoe KAMIKAWAI, Yoshihiro AIKAWA, Sadao ARAI\*

(お茶の水女子大学ライフサイエンス, 東京医科大学\*)

#### 1. はじめに

6炭糖(葡萄糖 glucose)を2つの3炭糖(グリセルアルデヒド glyceraldehyde)に分解する反応を解糖 glycolysis といふ。解糖自体は単なる分解反応であり、酸化還元反応ではない。地球上に酸素分子がまだなかった時代には、枸橼酸回路は発明されてゐなかつたので、生物は枸橼酸回路を用ゐる酸化反応以外の方法で、エネルギー分子である ATP を得なければならなかつた。

解糖で得た3炭糖(グリセルアルデヒド)はその後一旦酸化されてグリセリン酸 glyceric acid となり、その異性化によりピルビン酸 pyruvic acid となるが、その最初の酸化過程で NADH が生成し、次の異性化過程で ATP が生成する。ATP を生成することにより役目を終へたピルビン酸は、乳酸醗酵かアルコール醗酵かのどちらかの醗酵により還元されて、先ほどの NADH を消費し、次の酸化に備へる (Fig. 1)。嫌気性時代には NADH といふ還元力は余り重要性がなかつたのである。

しかしいづれにせよ上記の過程は、(1) グリセルアルデヒドからグリセリン酸への酸化、(2) ピルビン酸から乳酸への還元、(3) ピルビン酸脱炭酸後に生成するアセトアルデヒドからエタノールへの還元、といふ3つの酸化還元反応を含んでゐる。そしていづれも NADH が関与してゐる。本稿ではこの3つの NADH が関与する反応について述べる。ただしその際の ATP 生成についてはここでは考察しないので、これまた重要な概念である生体分子の活性化についてはこれを省略する。

以上の3つの反応はいづれも可逆反応であるから(ただし、ピルビン酸脱炭酸反応は不可逆)、ここではすべて酸化反応として考へることとしよう(勿論逆に還元反応を考へても以下と全く同じ議論が成り立つ)。すると(2)と(3)の反応は、エタノールのアセトアルデヒドへの酸化と、乳酸( $\alpha$ -オキシプロピオン酸)のピルビン酸( $\alpha$ -ケトプロピオン酸)への酸化であるから、いづれもアルコ

ールの酸化反応である。水酸基のカルボニル基への酸化反応と言つてもいい。これに対し(1)のグリセルアルデヒドからグリセリン酸への酸化はアルデヒドの酸化反応である。したがつて以下ではアルコールの酸化とアルデヒドの酸化とに分けて解説する。

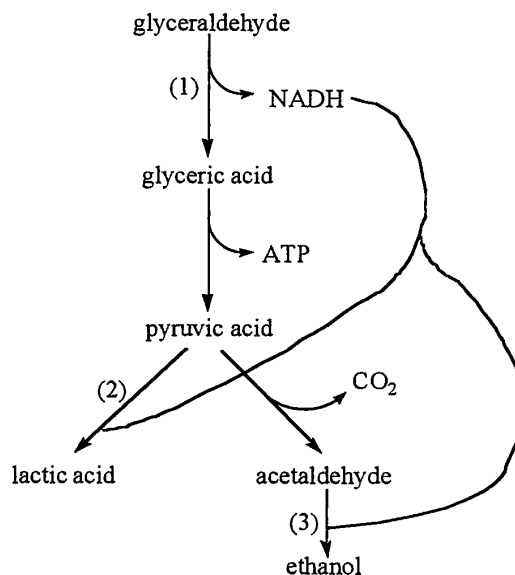


Fig.1 Redox reactions in glycolysis

#### 2. アルコールの酸化

アルコールは CH 基とそれに結合する OH 基を持つてゐる。すなはち CH-OH 結合である。これを酸化してカルボニル C=O 二重結合にするには、CH 基と OH 基のそれぞれの水素をどちらも取りはづさなければならない。この水素 H の取りはづしは対称ではなく、CH 基の水素はヒドリドイオン  $H^-$  として、OH 基の水素はプロトン  $H^+$  として取りはづされる。

CH 基水素には  $NAD^+$  が接近してこの水素をヒドリドイオン  $H^-$  として引き抜きにかかる。他方、OH 基酸素の孤立電子対には  $Zn^{2+}$  イオン(アルコール酸化酵素 alcohol dehydrogenase)またはヒスチジン・プロトン  $H^+$ (乳酸酸化酵素 lactate dehydrogenase)が接近し、OH 基水素をブ

ロトン  $H^+$ として押し出しにかかる。すなはち、一方はヒドリド  $H^-$ として、もう一方はプロトン  $H^+$ として、2つの  $H$ が非対称的に脱離して  $C=O$  二重結合が完成する (Fig. 2). 脱離したヒドリドイオン  $H^-$ は  $NADH$  となる。

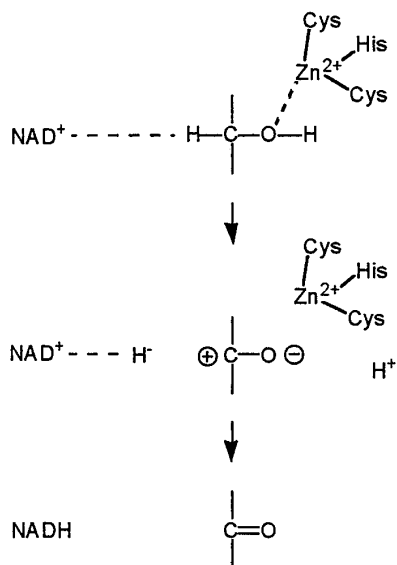


Fig.2 Oxidation of alcohol by  $Zn^{2+}$ -enzyme producing  $NADH$

### 3. アルデヒドの酸化

アルコールの酸化が  $CH$  基からのヒドリド  $H^-$ と  $OH$  基からのプロトン  $H^+$ の二重脱離反応であつたのに対し、アルデヒドの酸化はアルデヒド水素をヒドリドイオン  $H^-$ として取り出して替りに水酸イオン  $OH^-$ を与える  $H^-$ と  $OH^-$ のアニオン交換反応である。

まず、アルデヒド水素には  $NAD^+$ が接近してヒドリドイオン  $H^-$ として引き抜きにかかる。残されたカルボニル炭素カチオンはこのままでは不満である。さっきのアルコール酸化の場合はヒドリド  $H^-$ 引き抜きと同時にプロトン  $H^+$ も出て行つたので不満はなかつたが、今度は出て行くプロトンがない。したがつて一時的に出て行つたヒドリドイオン  $H^-$ の代理としてシステイン Cys の硫黄 S の孤立電子対がカルボニル炭素カチオンをなぐさめる。と言ふよりも、システイン硫黄がカルボニル炭素カチオンをなぐさめつつヒドリドイオン  $H^-$ を引き離しにかかるのである。そして最終相手の水酸イオン  $OH^-$ を与へてカルボニル炭素カチオンを納得させる。すなはちカルボン酸の誕生である (Fig. 3). 脱離したヒドリドイオン  $H^-$ は  $NADH$  となる。

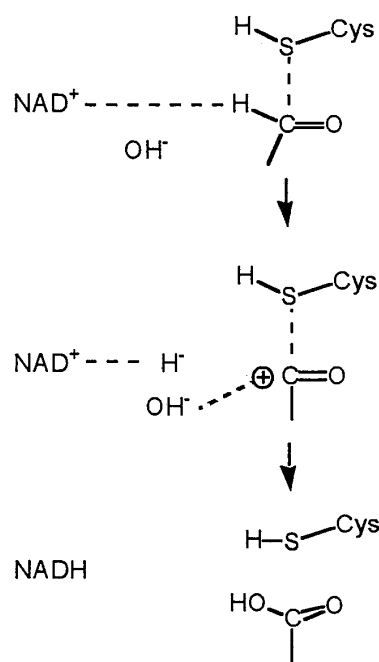


Fig.3 Oxidation of aldehyde by Cys-enzyme producing  $NADH$

### 4. おわりに

解糖におけるアルコールの酸化とアルデヒドの酸化とを見てきた。アルコール酸化は水素脱離による  $C=O$  二重結合の生成、アルデヒド酸化はヒドリドイオン  $H^-$ と水酸イオン  $OH^-$ との交換反応がその本質であつた。どちらの反応も1つの炭素の酸化数が2だけ増えてをり、その結果  $NADH$  が生成してゐる。これに対し酸化数変化2が2つの炭素にそれぞれ1つずつ分配される場合は、そのエネルギー安定化は十分ではなく、その場合は電子エネルギーのより小さい  $FADH_2$  しか生成することは出来ない。今回ここで述べた解糖過程における酸化還元反応はいづれも1つの炭素のみの酸化数が2だけ変化する  $NADH$  関与の反応であつた。

それにしても解糖において一旦電子を  $NADH$  に移してそれからまたあとで電子を  $NADH$  から受け取るといふ面倒なことをしなければならないのはなぜなのであらうかとの疑問が湧く。おそらくこれには  $ATP$  の生成がかかっているのだらう。

### 【参考文献】

1. ヴォート「基礎生化学」東京化学同人。
2. Alan Fersht「酵素」東京化学同人。