

# 物理化学概論

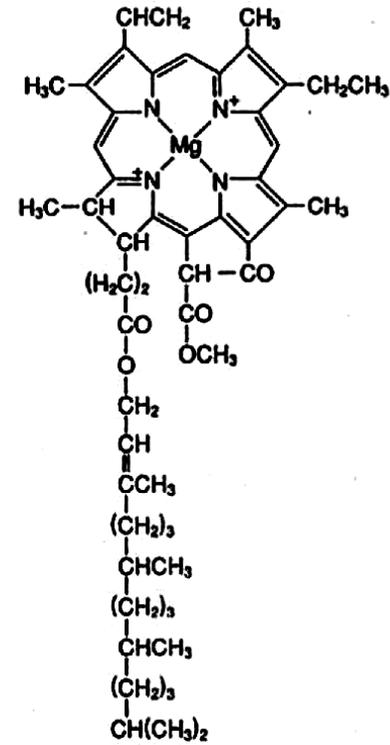
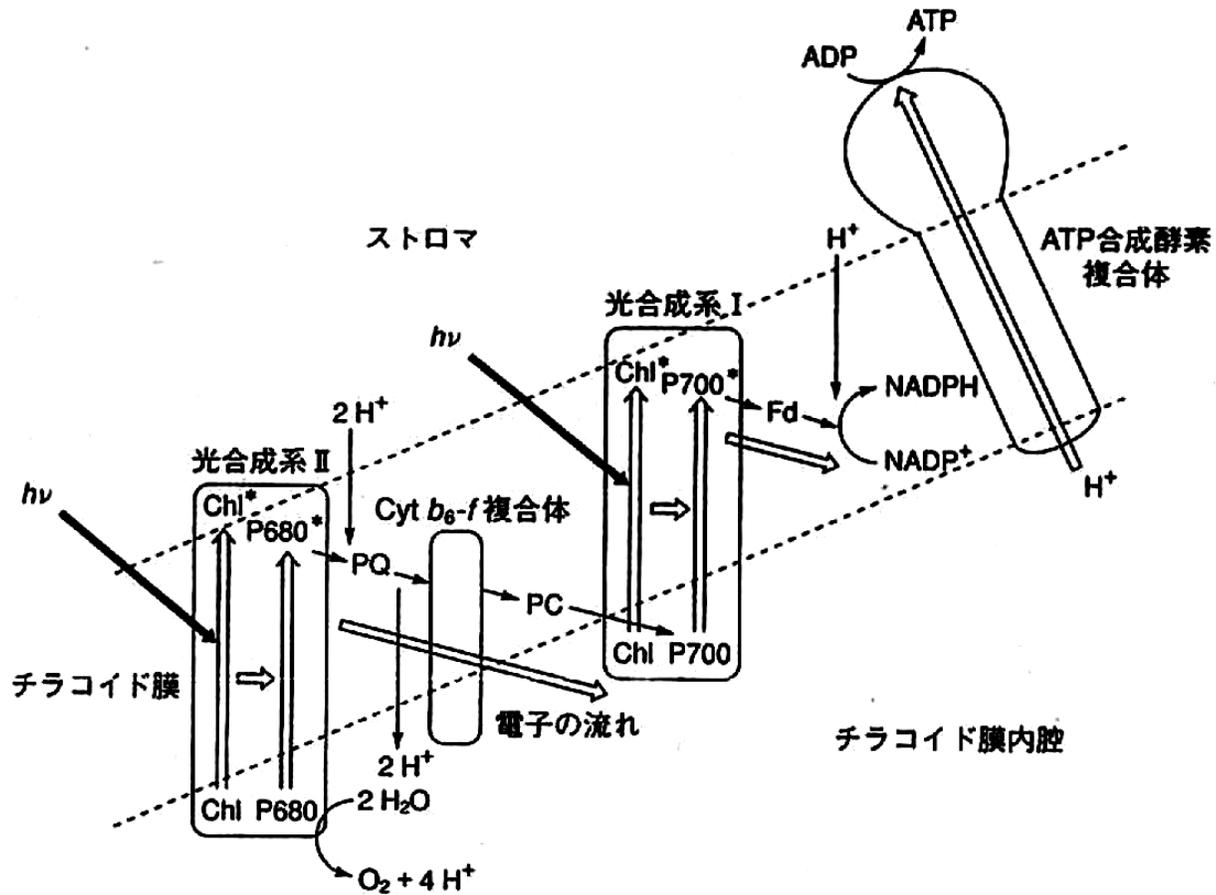
## 生体と電気化学(1)

九州工業大学 竹中繁織

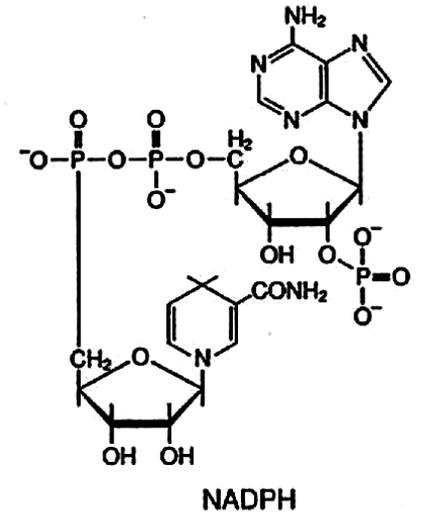




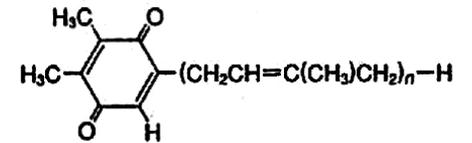
# 光合成電子伝達系



クロロフィルa



NADPH

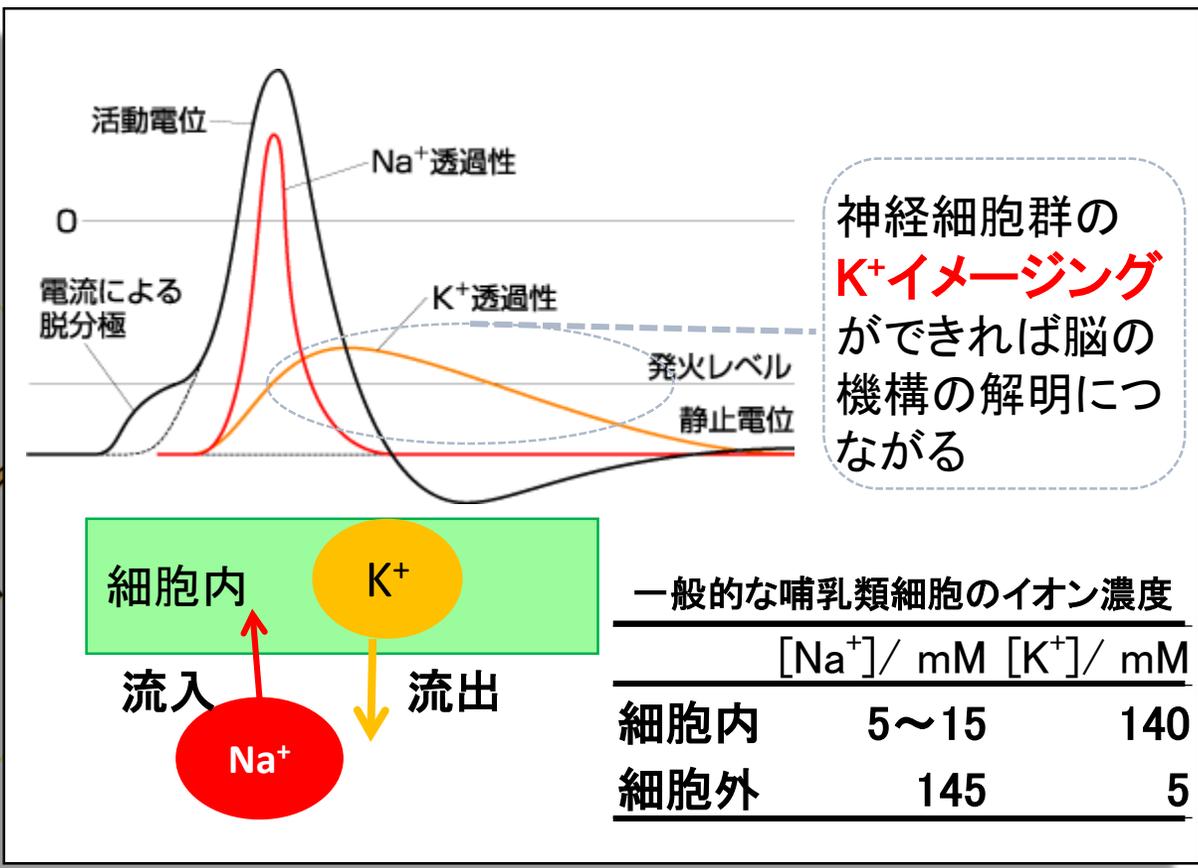
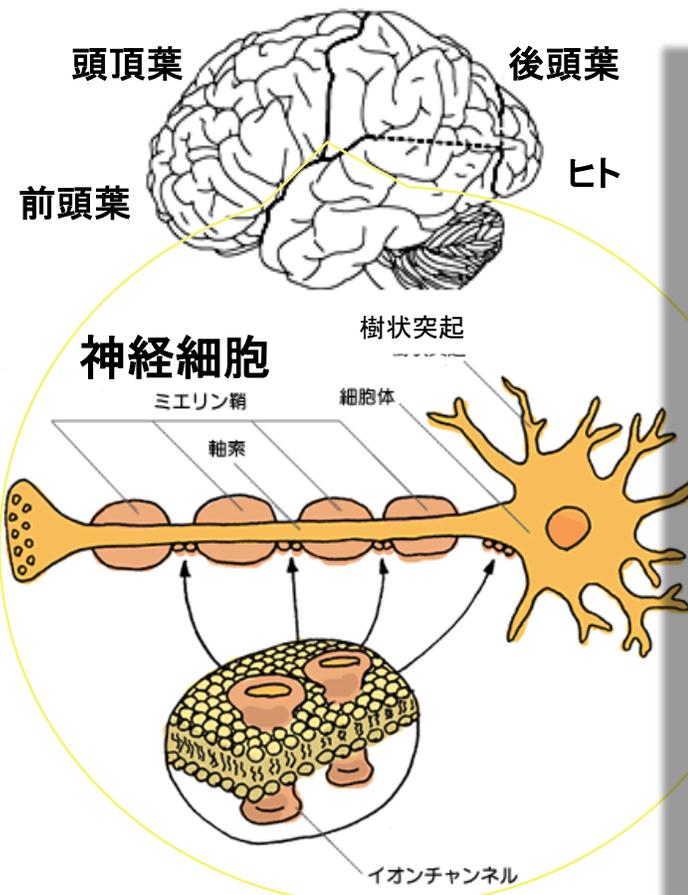


プラストキノン (PQ)

## 生体内での $K^+$ は重要な働きを担う

- ・ $Na^+$ と連動して細胞内の浸透圧・モル濃度を一定に保つ
- ・細胞内の $Ca^{2+}$ 、 $Cl^-$ などの濃度の制御
- ・活動電位を調整し、興奮度を定める

例えば、脳などでの神経細胞の活動電位には $K^+$ が大きく関与



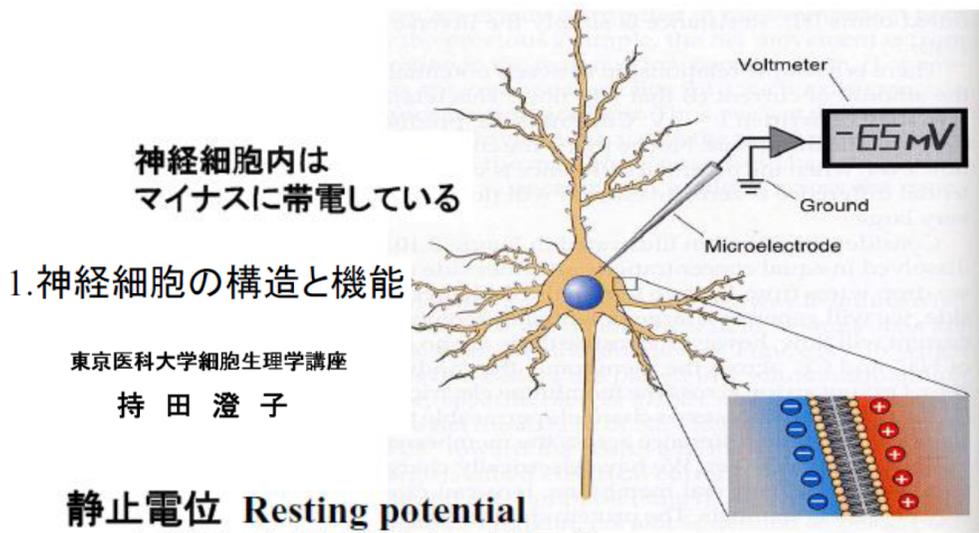
細胞外では、 $K^+$ に対し $Na^+$ が過剰に存在しているのでセンシングは難しい

# 濃淡電池の例

- ・酸素濃度測定(酸素センサ)
- ・神経細胞における刺激の伝達

神経細胞における刺激の伝達は電気信号で行われる。

神経細胞の内側には $K^+$ が多く存在し、外側には $Na^+$ が多く存在する。そして細胞内の電位は細胞外に対しておよそ $70mV$ ( $K^+$ の濃淡電池による電圧)低くなっている。



ここに刺激を与えると細胞膜の透過性が変化して $Na^+$ が細胞内に流入し $K^+$ が細胞外に流出する。その結果、細胞内の電位が上昇する。

静止電位 Resting potential  
刺激を受けないときの膜電位  
同一ニューロンならば、そのどの部分でも等電位である。



## パッチクランプ法

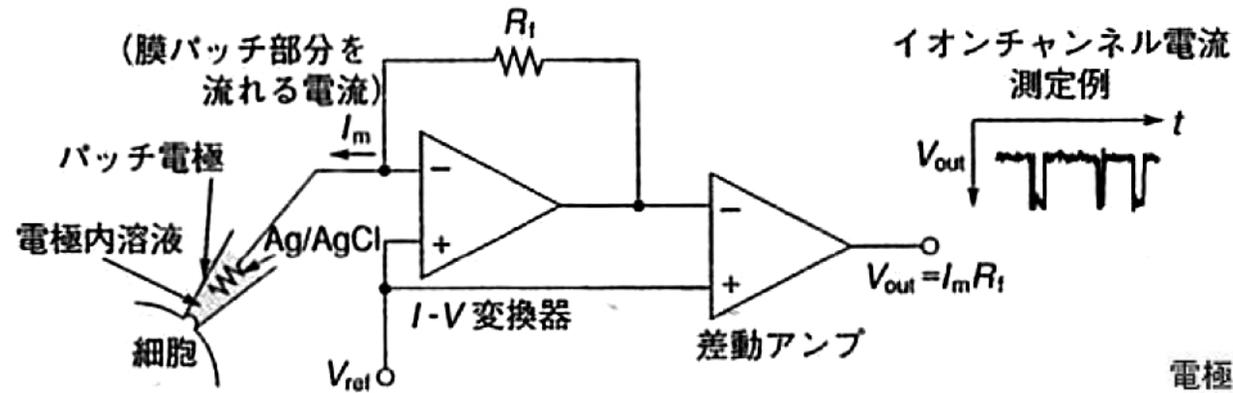


電極を直接細胞膜に突き刺し、イオンチャネル一つのイオンの動向をセンシングできる。

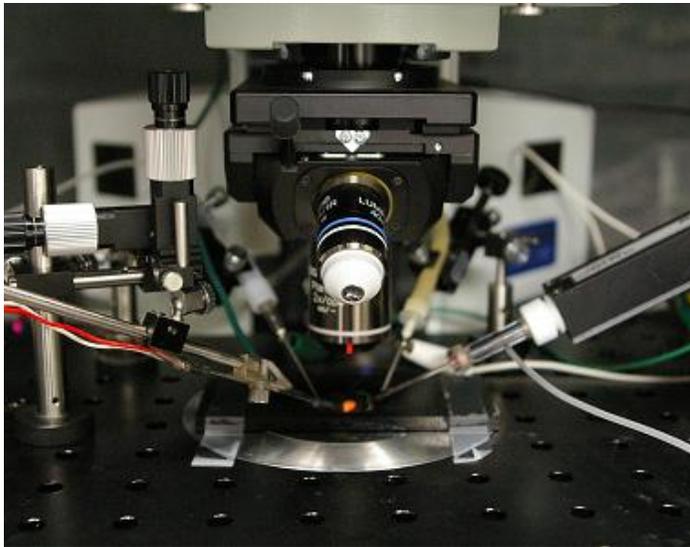
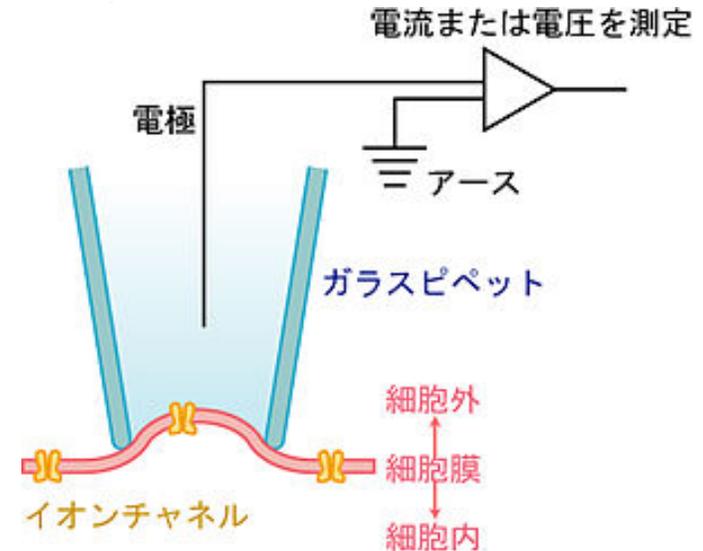
# パッチクランプ法

生物学的電気化学測定の重要な手法の一つにパッチクランプ法 (patch clamp method) がある。その一例として、セル接触法をあげ、その概念図を示した。チップ状の微小ガラス管でできた電極 (パッチ電極) を、細胞膜に押しあてて吸引固定することによりほかの部分から隔絶し、膜の微小領域で進行するイオンの膜透過による微小電流を測定する。細胞膜には

イオンチャンネル (ion channel) と呼ばれる特定のイオンだけを選択的に透過するタンパク質が存在する。パッチクランプ法によりこのイオンチャンネル (理想的には一つ) のイオン移動を検出すると、図中に示したように、チャンネルの開閉に伴った矩形波状の信号が得られる。このような電気化学測定技術は生体膜の電気生理学に革命的な進歩をもたらした。



パッチクランプ法概念図とそのシグナルの例  
〔竹中敏文, 平本幸男 編, 「実験生物学講座 9: 神経生物学」, 丸善 (1986), p.24 より, 一部改変〕



希硫酸に浸した電極2本に1Vをかけるとどうなるか？

定常電流は流れない。

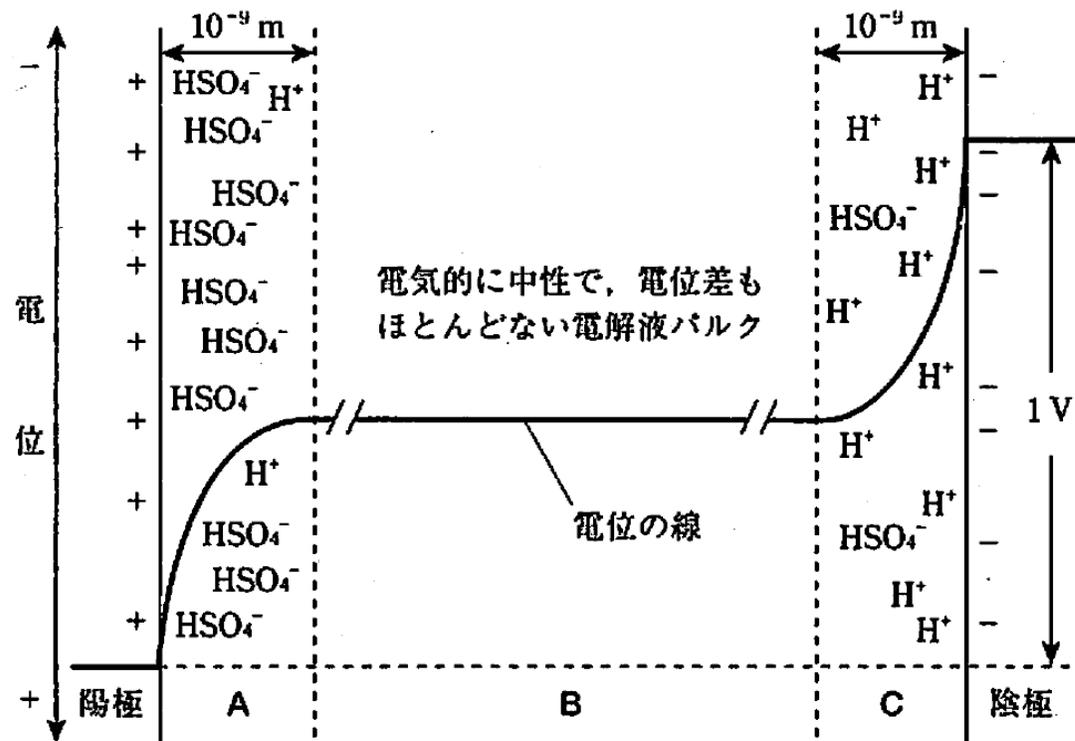


呼吸エネルギー(酸素1 molあたり  
474260 J)

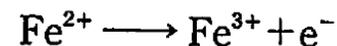
エネルギー(J) = 電位差(V) × 電荷量(C)

電荷量4F = 385940 Cより 1.23Vとなる。  
それ以上かけないと反応は始まらない。

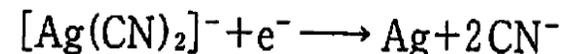
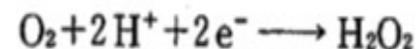
イオンの動きが生む界面の電気二重層

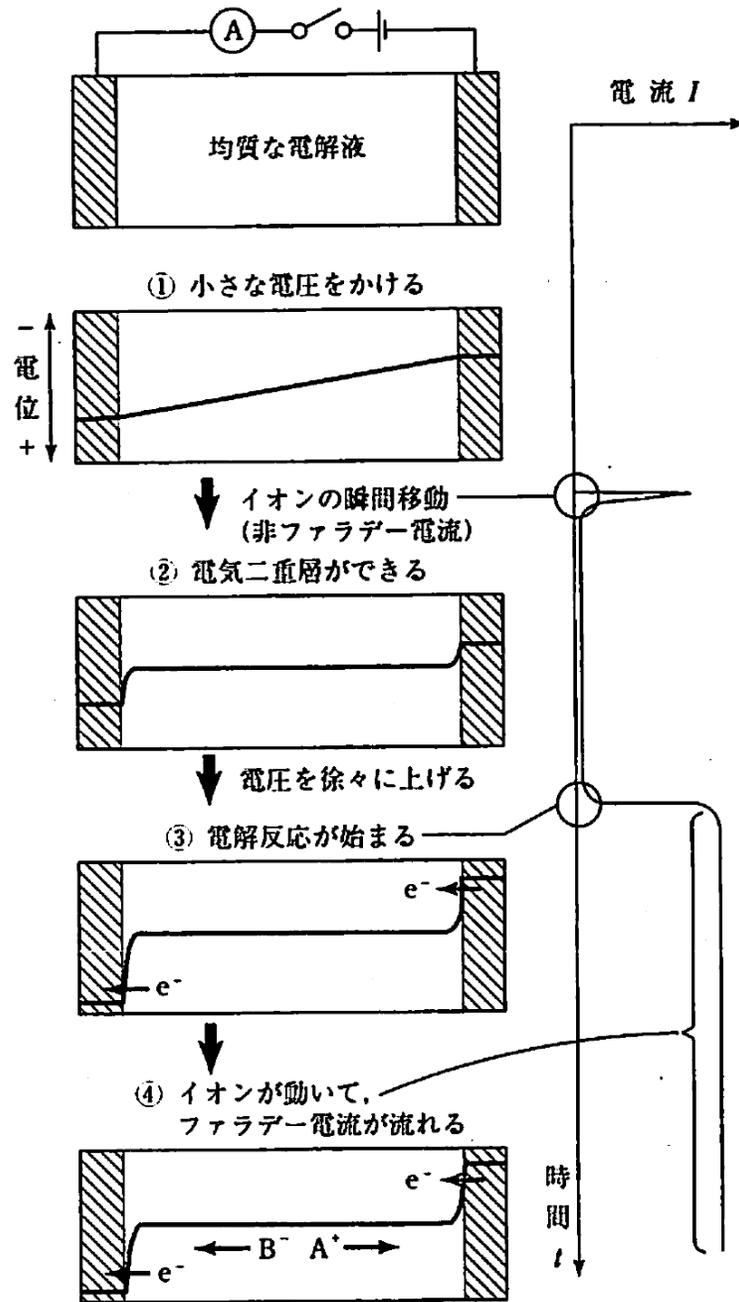


陽極(アノード)反応の例:  $2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{H}^+ + \text{O}_2 + 4\text{e}^-$



陰極(カソード)反応の例:  $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{3-} + \text{e}^- \rightarrow [\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$





# ネルンストの式

$$G = H - TS$$

$$dG = dH - TdS - SdT$$

$$\Delta G = dQ - dW + PdV + VdP - TdS - SdT$$

$$H = U + PV$$

$$dH = dU + PdV + VdP$$

$$= (dQ - dW) + PdV + VdP$$

$$\begin{aligned}\Delta G &= TdS - dW + PdV - TdS \\ &= -dW + PdV \\ &= -dW(P - V) - dW(elec) + PdV \\ &= -dW(elec)\end{aligned}$$

$$dQ = TdS$$

$$dT = 0$$

$$dP = 0$$

$$\Delta G = -nFE$$

CV=J  
電子の数: mol  
Faraday定数: 96500 C/mol  
電位: V

$$\Delta G = \Delta G^{\circ} + RT \ln K$$

$$-nFE = -nFE^{\circ} + RT \ln K$$

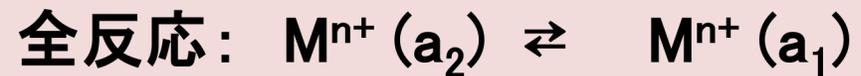
$$\Delta G = -nFE$$

$$\Delta G^{\circ} = -nFE^{\circ}$$

$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{nF} \ln K$$

Nernstの式

# 濃淡電池



起電力  $E = E_2 - E_1 = RT/(nF) \ln (a_2/a_1)$

もし  $a_2 > a_1$  なら, 起電力が得られ電池が出来る。

# 濃淡電池の例：pHメーター

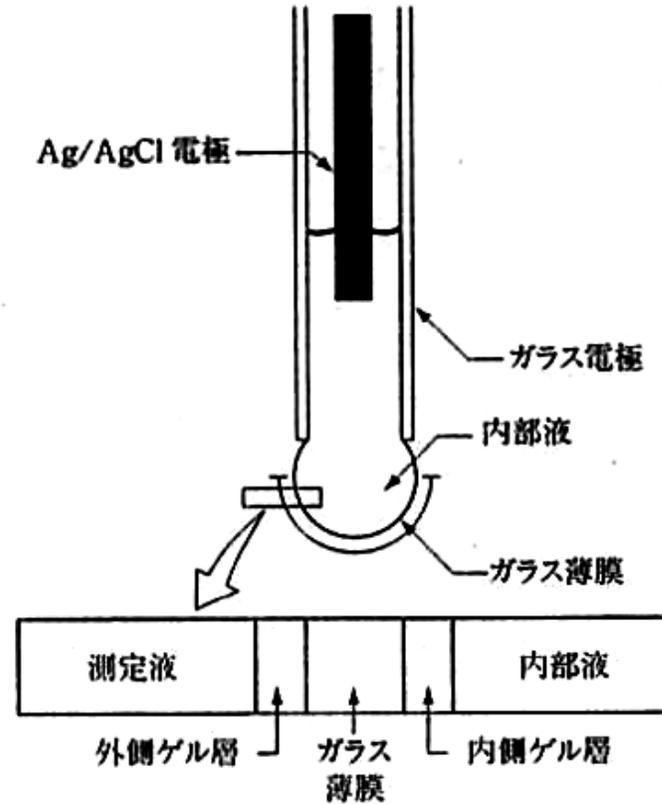


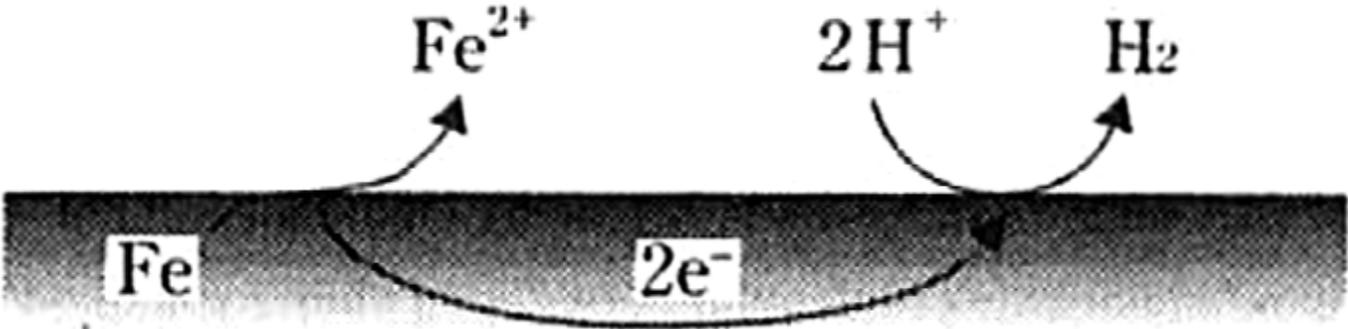
表 5.1 pH の適用範囲と緩衝液

pH	緩衝液
1.0~2.2	塩酸-塩化カリウム緩衝液
2.2~3.6	グリシン-塩酸緩衝液
3.0~6.2	クエン酸緩衝液
3.6~5.6	酢酸緩衝液
2.6~7.0	クエン酸-リン酸緩衝液
5.8~8.0	リン酸緩衝液
7.2~9.0	トリス-塩酸緩衝液
8.6~10.6	グリシン-水酸化ナトリウム緩衝液
9.2~10.6	炭酸-重炭酸緩衝液

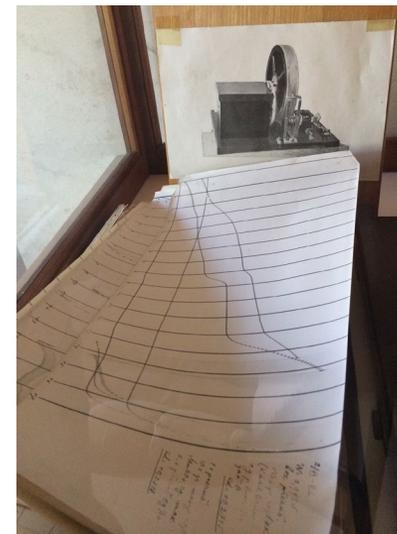
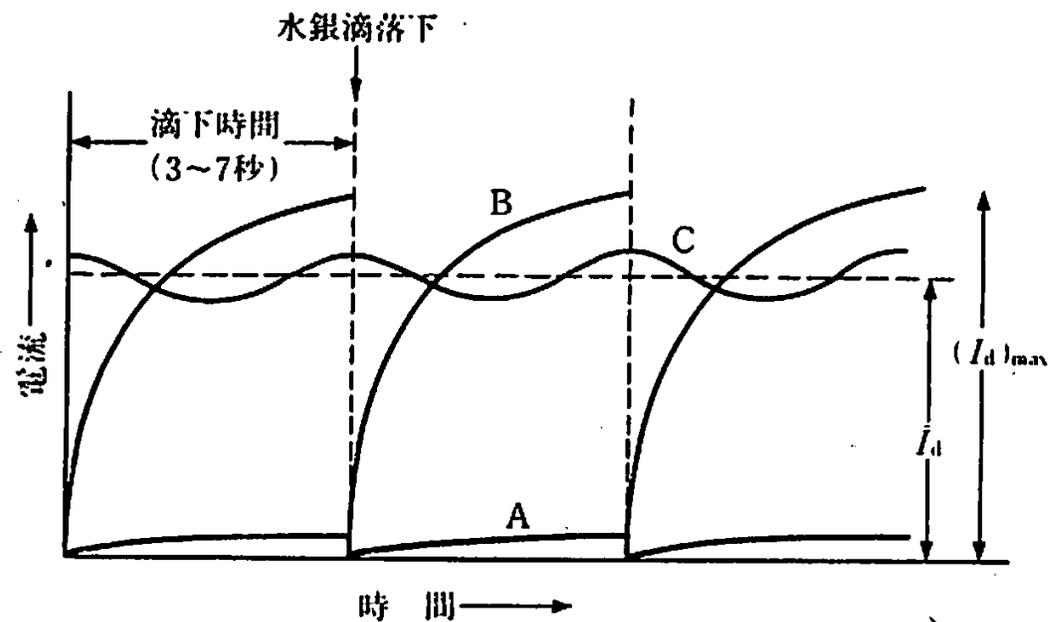
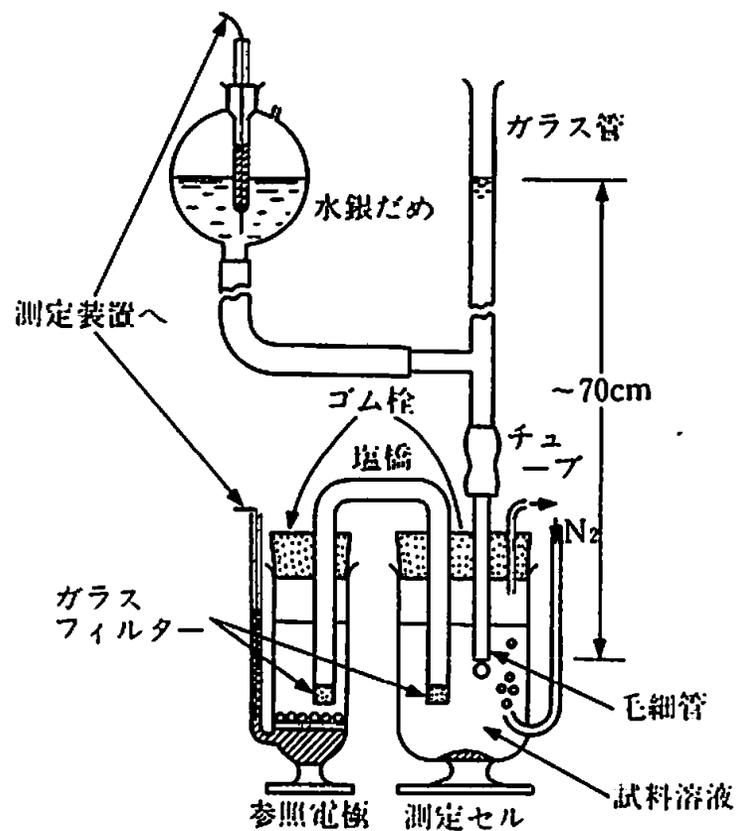
# 鉄が錆びるときに形成される局部電極



チャンドラヴァルマンの柱 紀元415年

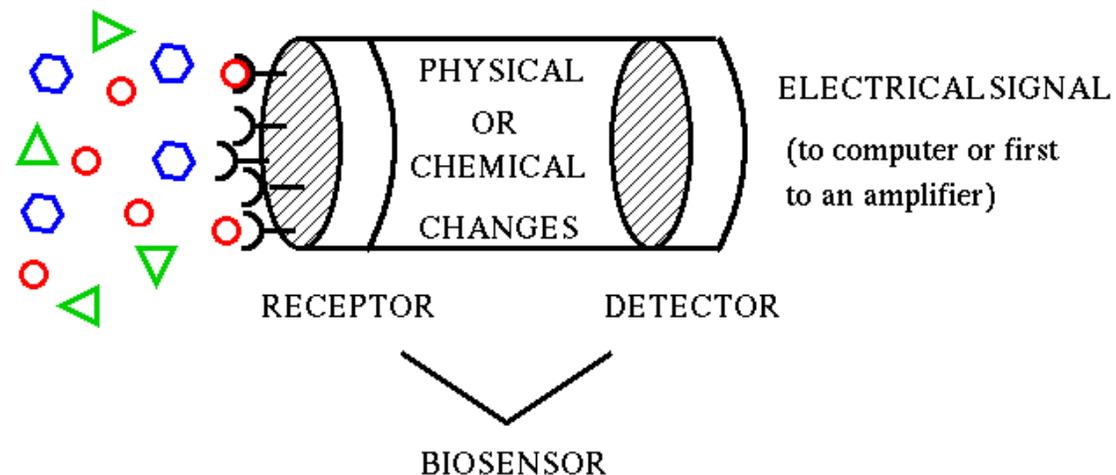


# ポーラログラフィー



# バイオセンサ (biosensor)

生体起源の分子認識機構を利用した化学センサの総称である。すなわち、酵素やイオンチャネルなどにより、基質特異的な物質の変化移動に伴う、化学ポテンシャル、熱あるいは光学的な変化を信号変換器で電気信号に変換する装置である。

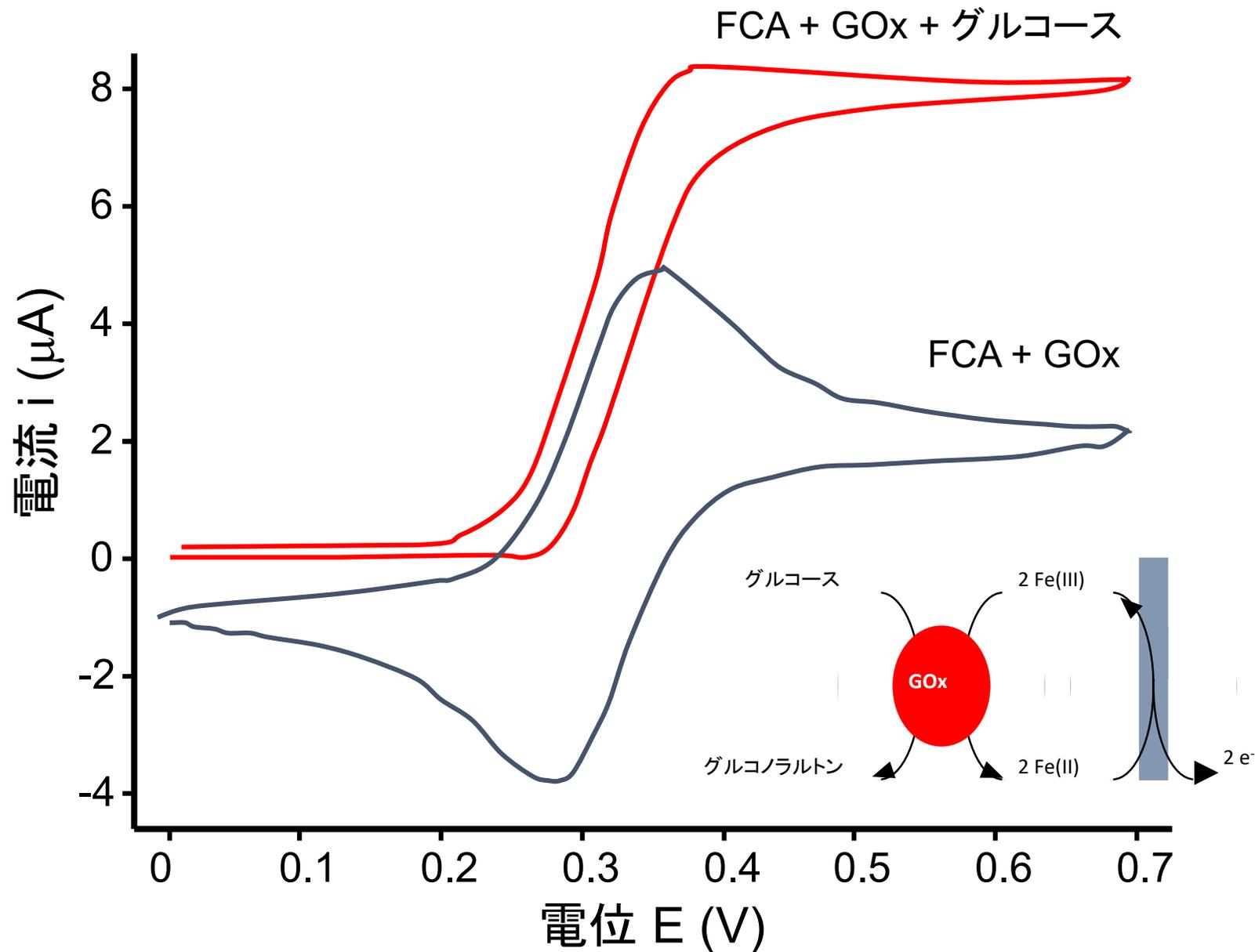


# バイオセンサーの原理は？

1962年に Leland C. Clark により提唱され、最初の論文はアップダイクとヒックにより1967年に報告された。その報告は、酵素（グルコースオキシダーゼ）をゲルを使って担持した電極により基質（グルコース）の有無を検出する系についてであった。

Updike, S. J.; Hicks, G. P. "The enzyme electrode, a miniture chemical transducer using immobilized enzyme activity." *Nature*, **1967**, 214, 986-988.

# グルコースセンサの電気化学



# 血糖値

血液内のグルコース(ブドウ糖)の濃度である。健常なヒトの場合、空腹時血糖値はおおよそ80-100mg/dl程度であり、食後は若干高い値を示す。

ヒトの血糖値は、血糖値を下げるインスリン、血糖値をあげるグルカゴン、アドレナリン、コルチゾール、成長ホルモンといったホルモンにより、非常に狭い範囲の正常値に保たれている。

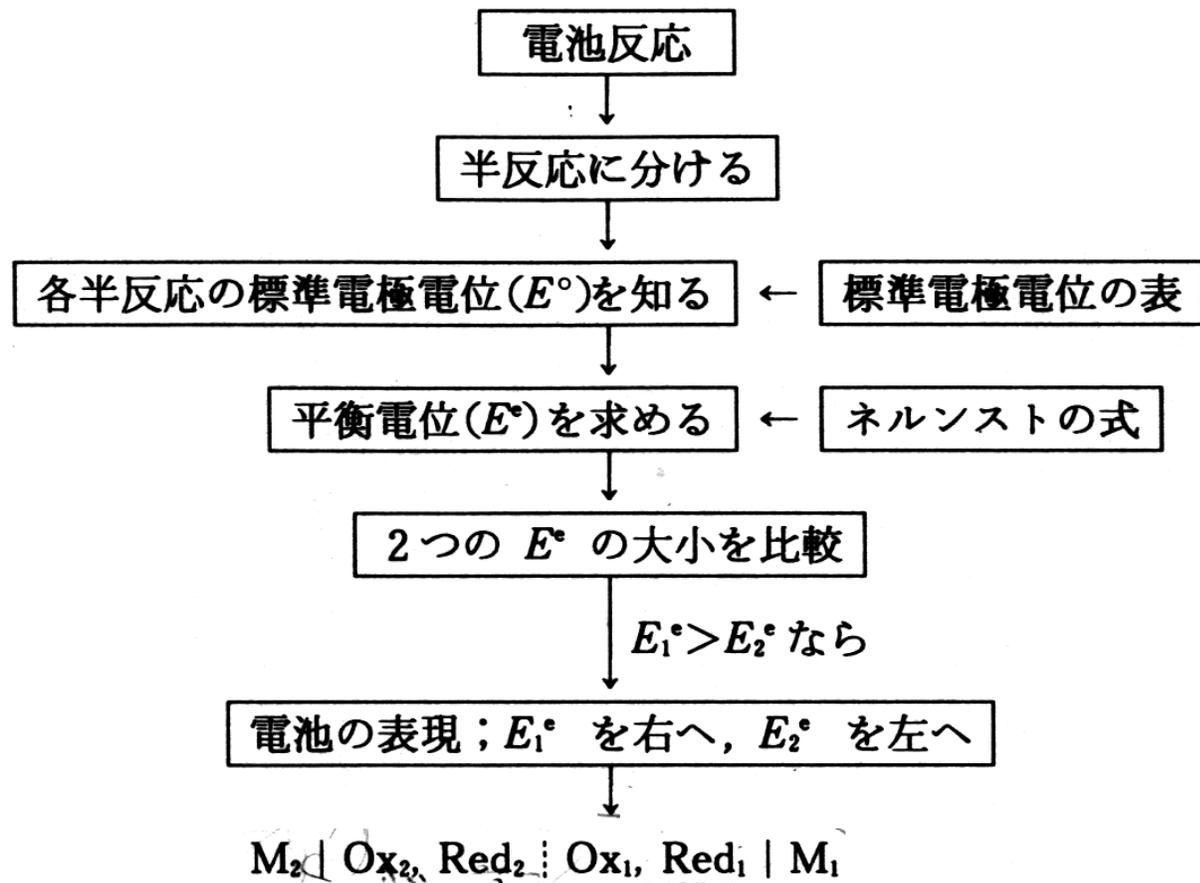
# 血糖測定システム



# まとめ

- 1) 生体内ではさまざまな電気化学反応が行われている。
- 2) 生体内の電気化学反応も基本的には熱力学の法則に従っている。
- 3) 電気化学反応はネルンストの式に従っている。
- 4) 濃度が違っただけで起電力を持つ(電池になる)。
- 5) 電極表面で化学反応解析する手法が発展  
(ポーラログラフィー)
- 6) 電極反応を積極的に利用することによって  
バイオセンサーが発展してきた。

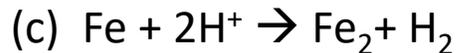
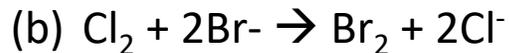
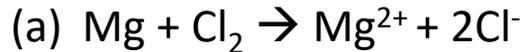
# 電池の表記と極性



極性; (-)	(+)
半反応の電極電位; $E_2^\circ$	$E_1^\circ$
電池の起電力( $E_{cell}$ ) = $E_1^\circ - E_2^\circ$	
電極反応の方向; アノード反応	カソード反応

# 課題レポート

問1. 次の化学反応式を電池として用いるときの標準起電力を求めよ。



ただし、標準電極電位は次のとおりである。



問2. 次のような標準電極電位が与えられている。これから $\text{Fe}^{2+}$ と $\text{Fe}^{3+}$ のいずれが $\text{CN}^-$ と錯化合物をつくって安定化するか。

