

## 生物熱力学の分野における国際活動

菅 宏\*

生体系、生体モデル物質、ないしは生体基本物質系に対する熱力学的研究が増加して、その研究発表が国際会議での独立したセッションとして設けられるようになったのは、1969年にワルシャワで行われた第1回国際熱力学会議(International Conference on Chemical Thermodynamics)が最初であろう。この傾向は年を経るごとにますます盛んとなり、昨年4月にはヨーロッパ分子生物学機構(EMBO)主催のThermodynamic and Calorimetric Studies on Biological Systemsに関するワークショップが、引続き8月にはベルリン自由大学生物物理および生物化学中央研究所においてApplication of Calorimetry in Life Scienceに関する会議など、独立した国際シンポジウムが開催されるまでに成長を遂げている。

我国でもその情勢を反映して、大阪府立大学の高橋克忠博士が中心となり、第9回熱測定討論会(大阪)の際にはインフォーマルミーティング「生物科学における熱測定」、1974年にはセミナー「生体高分子の研究」が行われ、また本年5月には講習会「ライフサイエンスと熱測定」の準備が進められている。生化学の著しい発展によって生体機能に重要な役割を担う分子の抽出が可能となり、その機能発現の解明をエネルギー移動やエネルギー変換の問題として物理化学の俎上に乗せ得たことがこの分野の急激な成長の裏にあり、また、感度向上、安定性の改良、試料のマイクロ化など熱量測定技術の大きな進歩がその成長を支える要因となっている。あるいは、ヘリックス-コイル転移、脂質の相変化など、低分子の世界では見られない異質の相変化が多くの研究者をこの新しい分野に向かわせる契機となつていよう。

さて、伝統的な学問分野にはそれぞれ国際連合などの協力機関が設けられていて、国際会議の開催、情報の交換、試料や実験操作の標準化など、その分野の学問レベルが絶えず向上するよう図られているが、この新しい学際領域ではその機能を果たす協力体制が整っていないのは当然である。そこで1972年、IUB(International Union of Biochemistry)、IUPAB(International Union of Pure and Applied Biophysics)およびIUPAC(International

Union of Pure and Applied Chemistry)の3つの国際連合組織にまたがった Interunion Committee on Biothermodynamics が正式に設けられ、国際協力体制作りの第一歩が踏み出された。第8回討論会(岡山)に招待講演者として来日したI. Wadsö教授がこの合同委員会の議長の任に当り、G. Armstrong博士(以上IUPAC代表)、J. T. Edsall教授、W. P. Jencks教授(以上IUPAB代表)、P. Datta教授、P. Privalov教授(以上IUB代表)が構成メンバーとなっている。我国では筆者がオブザーバーとして連絡の窓口にあっていたが、本年から京大農学部広海教授が準委員として参加されることになった。その選出母体機関とはもちろん、CODATAなどの国際機関とも密接な接触が保たれている。

この合同委員会のさしあたっての目標は、次の3つの作業を進めることである。

- (1) 現在の生物熱力学データの状況の解析
- (2) 重要な生物化学的反応の平衡定数や熱力学諸量を決定するための標準的条件の推奨
- (3) 生物物理、および生物化学における熱力学データの導出、およびその発表のための基準の推奨

であり、この他にも標準的実験書の刊行などが議案の話題にのぼっている。上記懸案の裡、(1)はEdsall教授が中心になって作業が進められている。(3)についてはIUPACが既に発表した「A Guide to Procedures for the Publication of Thermodynamic Data」(菅宏、関集三共訳：熱力学データの発表手続に関する指針、熱測定研究会よりハンプレットとして刊行)の生物版とも言うべきもので、当然、対象の複雑さを反映してその内容も多岐にわたっている。(2)、(3)についてはかなり具体的で完成した草案がまとまっており、近く母体機関の正式承認をうけて公表の運びになる筈であるので、いずれ本欄をおかりしてご紹介したい考えである。

さて、(1)の件に対しては米国立標準局(NBS)でも同様な要求があったので、構成メンバーの1人でもあるG. Armstrong博士が中心となって、まず生物熱力学データの所在を示す単行本、ハンドブック、叢書などを集めた文献集が刊行された。これは同じくNBSのG. R. James博士、R. N. Goldberg博士との協同作業によるもので、A Selected and Annotated Bibliography of Compilations

\* 大阪大学理学部化学教室：豊中市待兼山町1-1

Hiroshi Suga: Department of Chemistry, Faculty of Science, Osaka University.

of Data Relevant to Biochemical Thermodynamicsの表題がつけられている。著者名, 文献名, 発行所以外に簡単な内容の紹介が行われており, また生物化学的モデル以外に化学反応や状態変化に伴う熱力学データの所在も示されている。ここではその幾つかを選び出して, 簡単にご紹介したい。

Armstrong, G. T., Domalski, E. S., Furukawa, G. T., Reilly, M. L., Wilhoit, R. C. and others.

A Survey of Thermodynamic Properties of the Compounds of the Elements CHNOPS - A Series of Eighteen Reports

(National Bureau of Standards Reports No. 8521, 8595, 8641, 8906, 8992, 9043, 9089, 9374, 9449, 9501, 9553, 9607, 9883, 9968, 10070, and 10291, published during the years 1964 to 1970, U.S. Department of Commerce, Washington, DC 20234).

C, H, O, N, P, Sなどの元素を含む生物学的に重要な化合物の熱力学諸量  $C_p$ ,  $\Delta H_f$ ,  $\Delta G_f$ ,  $p$  などの一覧表溶解や希釈時の  $\Delta G$ ,  $\Delta H$ ,  $\Delta S$ , データ出所。

Alberty, R. A.

Standard Gibbs Free Energy, Enthalpy, and Entropy Changes as a Function of pH, and pMg for Several Reactions Involving Adenosine Phosphates

(Journal of Biological Chemistry, 244, 3290 (1969))

ATP → ADP 加水分解に伴う  $\Delta G$ ,  $\Delta S$  文献値の評価

Benson, S. W., Cruickshank, F. R., Golden, D. M., Haugen, G. R., O'Neal, H. E., Rogers, A. S., Shaw, R., and Walsh, R.

Additivity rules for the estimation of thermochemical properties.

(Chem. Rev. 69, 279-324 (1969))

有機化合物分子の  $\Delta H_f^\circ$ ,  $S^\circ$ ,  $C_p^\circ$  を求める推定法,  $C_p$  計算に必要なパラメータの表, 実測値との比較

Brown, H. D. (editor)

Biochemical Microcalorimetry

(Academic Press, New York, London, 1969)

Thermodynamic Properties of Biochemical Substances

R. C. Wilhoit

Chemical Structure and Reactions of Carbohydrates

S. Ono and K. Takahashi

Physical States of Biomolecules: Calorimetric Study of Helix-Random Coil Transitions in Solution

T. Ackermann

Calorimetry of Enzyme-Catalyzed Reactions

H. D. Brown

Chapman, T. W. and Newman, J.

A Compilation of Selected Thermodynamic and Trans-

port Properties of Binary Electrolytes in Aqueous Solution

(Lawrence Radiation Laboratory, UCRL-17767, Berkeley, California, 1968).

61種の無機水溶液に対する密度, 粘性, 活動度係数, 拡散係数などの諸性質

Christensen, J. J. and Izatt, R. M.

Handbook of Metal Ligand Heats and Related Thermodynamic Quantities

(Marcel Dekker, Inc., New York, 1970)

金属-リガンド平衡の  $\log K$ ,  $\Delta S$ ,  $\Delta C_p$

Cox, J. D. and Pilcher, G.

Thermochemistry of Organic and Organometallic Compounds

(Academic Press, London, New York, 1970)

3000種の化合物の熱化学データの編纂

Domalski, E. S.

Selected Values of Heats of Combustion and Heats of Formation of Organic Compounds Containing the Elements C, H, N, O, P, and S.

(Journal of Physical and Chemical Reference Data 1, 221-277 (1972))

Florkin, M. and Mason, H.

Comparative Biochemistry, Volume II

Free Energy and Biological Function

(Academic Press, New York, London, 1960)

M. R. Atkinson and R. K. Morton, "Free Energy and Biosynthesis of Phosphates".

リン酸塩を含む代謝過程の  $\ln K$ ,  $\Delta G$

L. F. Leloir, C. E. Cardini, and E. Cabib, "Utilization of Free Energy for the Biosynthesis of Saccharides".

糖類生合成に必要な  $\ln K$

P. P. Cohen and G. W. Brown, Jr., "Ammonia Metabolism and Urea Biosynthesis".

Fox, D., Labes, M. M., and Weissberger, A. (editors)

Physics and Chemistry of the Organic Solid State

(Interscience Publishers (Wiley), 1963)

Chapter 1. Thermodynamics of Crystals

E. F. Westrum and J. P. McCullough

800種の有機化合物の熱力学的性質

Hamer, W. J. and Wu, Y. C.

Osmotic Coefficients and Mean Activity Coefficients of Uni-univalent Electrolytes in Water at 25°C

(Journal of Chemical Reference Data, 1, 1047 (1972))

Izatt, R. M., Christensen, J. J., and Rytting, J. H.

Sites and Thermodynamic Quantities Associated with Proton and Metal Ion Interaction with Ribonucleic Acid,

- Deoxyribonucleic Acid, and Their Constituent Bases, Nucleosides, and Nucleotides  
(Chemical Reviews, 71, 439 (1971))  
In  $K$ ,  $\Delta H$ ,  $\Delta C_p$  など 229 の文献
- Kortum, G., Vogel, W., and Andrussow, K.  
Dissociation Constants of Organic Acids in Aqueous Solution  
(Butterworths, London, 1961)  
1056 種の水溶液の解離定数
- Krebs, H. A. and Kornberg, H. L., with appendix by K. Burton  
Energy Transformations in Living Matter  
(Springer-Verlag, Berlin, 1957)
- Larson, J. W. and Hepler, L. G.  
Heats and Entropies of Ionization in Solute-Solvent Interactions. J. F. Coetzee and C. D. Ritchie (editors)  
(Marcel-Dekker, New York and London, 1969)  
アミノ酸, カルボン酸水溶液中でのイオン化に伴う  $\Delta G$ ,  $\Delta H$  など 224 文献
- Long, Cyril (editor)  
Biochemists Handbook  
(D. Van Nostrand Co., Princeton, New Jersey, 1961)  
"Free Energy Data and Oxidation-Reduction Potentials" K. Burton  
"pH and Acid-Base Equilibria" S. P. Datta and A. K. Grzybowski
- Meites, L. (Editor)  
Handbook of Analytical Chemistry  
(McGraw-Hill Book Co., New York, 1963)  
Equilibrium Constants of Proton-transfer Reactions in Water V. E. Bowers and R. G. Bates  
Formal Equilibrium Constants of Proton-transfer Reactions at Finite Ionic Strength L. Meites  
Formation Constants of Metal Complexes D. A. Aikens and C. N. Reilley
- Merrill, A. L. and Watt, B. K.  
(a) Energy Value of Foods: Basis and Derivation  
Agriculture Handbook No. 74, 1955.  
(b) (Watt, B. K. and Merrill, A. L.)  
Composition of Foods: Raw, Processed, Prepared  
Agriculture Handbook No. 8, revised, 1963  
(U.S. Government Printing Office, Washington, DC 20402)
- Perrin, D. D.  
Dissociation Constants of Inorganic Acids and Bases in Aqueous Solution  
(Butterworths, London, 1969).
- Perrin, D. D.  
Dissociation Constants of Organic Bases in Aqueous Solution  
(Butterworths, London, 1965)
- Phillips, R. C., George, P., and Rutman, R. J.  
Thermodynamic Data for the Hydrolysis of Adenosine Triphosphate as a Function of pH,  $Mg^{2+}$  Ion Concentration, and Ionic Strength  
(Journal of Biological Chemistry, 244, 3330 (1969))
- Robinson, R. A. and Stokes, R. H.  
Electrolyte Solutions, The Measurement and Interpretation of Conductance, Chemical Potential and Diffusion in Solution of Simple Electrolytes, second edition (revised)  
(Butterworths, London, 1965)
- Schafer, D. and Lax, E. (editors)  
Landolt-Börnstein  
Zahlenwerte und Funktionen aus Physik, Chemie, Astronomie, Geophysik, und Technik, Sechste Auflage  
Eigenschaften der Materie in Ihren Aggregatzuständen 4 Teil, Kalorische Zustandsgrossen  
(Spring-Verlag, Berlin, Göttingen, Neidelberg, 1961)
- Sillen, L. G. and Martell, A. E.  
Stability Constants of Metal Ion Complexes, Section I: Inorganic Ligands, Section II: Organic Ligands, second edition  
(Special Publication No. 17, The Chemical Society, London, England, 1964 and Supplement No. 1, Special Publication No. 25, 1971)
- Sober, H. A. (editor)  
Handbook of Biochemistry - Selected Data for Molecular Biology  
(The Chemical Rubber Co., Cleveland, 1968) (See also 2nd edition, 1970)  
Coefficients of Solubility Equations of Certain Amino Acids in Water  
From "The Chemistry of the Amino Acids and Proteins", C. L. A. Schmidt (editor), Charles C. Thomas Co., Springfield, IL.
- Heat Capacities, Absolute Entropies, and Entropies of Formation of Amino Acids and Related Compounds J. O. Hutchens  
Heats of Combustion, Enthalpy and Free Energy of Formation of Amino Acids and Related Compounds J. O. Hutchens  
Solubilities of Amino Acids in Water at Various Temperatures J. O. Hutchens and E. P. Kirby Hade, Jr.

- Heats of Solution of Amino Acids in Aqueous Solution at 25°C  
J. O. Hutchens
- Free Energies of Solution and Standard Free Energies of Formation of Amino Acids in Aqueous Solution at 25°C.  
J. O. Hutchens
- Solubility of Fatty Acids in Water  
from K. S. Markley, "Fatty Acids-Part I", 2nd edition, Interscience, New York (1960)
- Approximate Solubilities of Water in Saturated Fatty Acids at Various Temperatures  
from K. S. Markley, "Fatty Acids-Part I", 2nd edition, Interscience, New York (1960)
- Solubilities of Simple Saturated Triglycerides  
from K. S. Markley, "Fatty Acids-Part I", 2nd edition, Interscience, New York (1960)
- Solubilities of Mixed Triacid Triglycerides at 25°C  
from K. S. Markley, "Fatty Acids-Part I", 2nd edition, Interscience, New York (1960)
- Oxidation-Reduction Potentials. Absorbance Band-sand Molar Absorbance of Compounds Used in Biochemical Studies  
P. A. Loach
- Oxidation-Reduction Potentials of Hemoproteins and Metalloporphyrins  
R. W. Henderson and T. C. Morton
- Heats of Proton Ionization and Related Thermodynamic Quantities  
R. M. Izatt and J. J. Christensen
- Calorimetric  $\Delta H$  Values Accompanying Conformational Changes of Macromolecules in Solution  
G. C. Krescheck
- Free Energies of Hydrolysis and Decarboxylation  
W. P. Jencks
- Ionization Constants of Acids and Bases  
W. P. Jencks and J. Regenstein
- Measurement of pH  
R. G. Bates
- Buffer Solutions  
R. G. Bates
- Properties of Some New Buffers for Biological Research  
Good, Winget, Winter, Connolly, Izawa, and Singh, *Biochemistry*, 5, 472 (1966)
- Stephen, H. and Stephen, T.
- Solubilities of Inorganic and Organic Compounds (five volumes)  
(Pergamon Press, Oxford, 1963)  
約 5500 頁の膨大な表
- Stull, D. R., Westrum, E.F., and Sinke, G.C.  
The Chemical Thermodynamics of Organic Compounds (John Wiley and Sons, Inc., New York, London, Sydney, Toronto, 1969)
- 918 種の有機化合物の  $C_p^\circ$ ,  $S^\circ$ ,  $-(G-H_{298}^\circ)/T$ ,  $\Delta H_f^\circ$ ,  $\Delta G_f^\circ$ ,  $\log K_p$
- Tatevskii, V. M., Benderskii, V. A., and Yarovoi, S. S.  
Rules and Methods for Calculating the Physico-chemical Properties of Paraffinic Hydrocarbons  
(Pergamon Press, New York, Oxford, London, Paris, 1961)
- $V_m$ ,  $n$ ,  $p$ ,  $\Delta H_f$ ,  $\Delta H_c$  などの熱力学諸量
- Wagman, D. D., Evans, W. H., Parker, V. B., Halow, I., Bailey, S. M., Schumm, R. H., Churney, K. L.  
Selected Values of Chemical Thermodynamic Properties National Bureau of Standards Technical Note 270, Oct. 1965 (and continuing)  
(U.S. Government Printing Office, Washington, DC 20402)
- NBS Circular 500 の改訂版, 現在 270-1 より 270-7 まで出版されている。
- Westrum, E. F. (editor)  
Bulletin of Thermodynamics and Thermochemistry (University of Michigan, Ann Arbor, Michigan)  
世界の各研究室の現況, 未発表データ, 文献など。  
1976 年で 19 巻目となる年刊
- Wilhoit, R. C. and Zwolinski, B. J.  
Handbook on Vapor Pressures and Heats of Vaporization of Hydrocarbons and Related Compounds (API 44-TRC)  
(Thermodynamic Research Center, Texas A&M Research Foundation, College Station, 1971)
- 680 種炭化水素, 95 種イオウ化合物, および水の 0 ~ 150°C における蒸気圧
- Wu, Y.C. and Hamer, W. J.  
Electrochemical Data. Part XIV. Osmotic Coefficients and Mean Activity Coefficients of a Series of Uni-Bivalent and Bi-Univalent Electrolytes in Aqueous Solutions at 25°C.  
(National Bureau of Standards Reports No. 10052 and 10088, U.S. Department of Commerce, 1969).
- なお, 本稿を草したあとで "Recommendations for Measurement and Presentation of Biochemical Equilibrium Data" が *J. Biological Chem.* その他の雑誌に公表され, その資料が送られてきたので, 訳出の上つづいて本欄にご紹介する予定である。