

## 3P104

### 量子化学計算によるアスコルビン酸の酸化還元電位

(金沢大院・自然) ○杉森 哲也, 齋藤 大明, 川口 一朋, 西川 清, 長尾 秀実

#### 【序論】

銀鏡反応は従来までグルコースやアルデヒドなどの弱い還元剤でしか起きないと思われていたが、還元剤の滴下量や濃度を調整すれば、アスコルビン酸などの強い還元剤でも常温で起きることが過去に実証されている。金鏡の生成もアスコルビン酸を用いることによってできる。しかし、最初に試験管内の塩化金酸にアスコルビン酸を滴下しても金鏡反応は起きず、コロイド生成反応が起きて溶液が赤色に変化する。そこで、シュウ酸でいったん金鏡を析出した後、アスコルビン酸のような還元剤を用いるときれいな金鏡が生成されやすいという事実が明らかになっているが、詳細なメカニズムはあまり分かっていない [3]。

本研究で考察するアスコルビン酸は電子伝達機能 (還元性) を持つため、分子レベルでの計算をおこなうことはバイオ電池の電圧向上や糖尿病の予防薬開発などの機構解明につながる。今回の研究では、まず、アスコルビン酸の酸化還元電位の定性値を量子化学計算によって決定・比較することを目的とする。

#### 【計算方法】

一電子移動は酸化還元反応に相当する。電子供与体 (還元体) と電子受容体 (酸化体) の強さは標準酸化還元電位 (標準電極電位) として表現される [1]。



この反応の自由エネルギー差が  $\Delta G$  で表されるとすると、起電力  $E$  はネルンストの式から以下のように記述することができる [2]。

$$E = -\frac{\Delta G(gas) + \Delta G(solv)}{nF} \quad (2)$$

ここで  $n$  は移動電子数、 $F$  はファラデー定数を意味する。 $\Delta G(gas)$  は真空中での反応の自由エネルギー差、 $\Delta G(solv)$  は水溶液中での溶媒和自由エネルギーを表している。この溶媒和自由エネルギーを求めるために、今回の計算では PCM と呼ばれる誘電連続体モデルを使用した。グルコースとアスコルビン酸の分子構造は PDB ファイルに記述されているものを使用し、Gaussian03 によって構造最適化をした後に B3LYP/6-31G などで真空中および水溶液中での反応のエネルギー差を計算した。

## 【計算結果】

前述の計算方法により、シュウ酸(図1)・アスコルビン酸(図2)・グルコース(図3)の一電子還元に対するエネルギー差の計算を真空中および水溶液中でおこなった。その一例である計算結果を表1および図5に示す。計算結果によれば、アスコルビン酸の酸化還元電位が他のそれよりも比較的高いという事実は実験結果と一致していた。だが、他の手法も併用して用いる方がより詳細かつ厳密な評価をおこなえる可能性があるという事実も示唆していた。

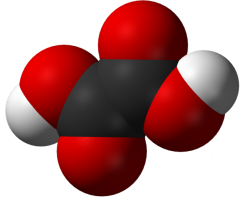


図 1: シュウ酸

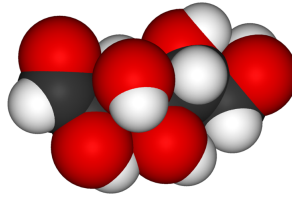


図 2: アスコルビン酸

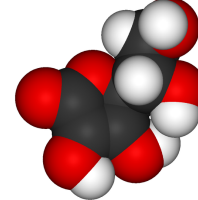


図 3: グルコース

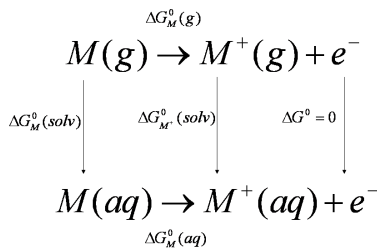


図 4: 熱力学的サイクル

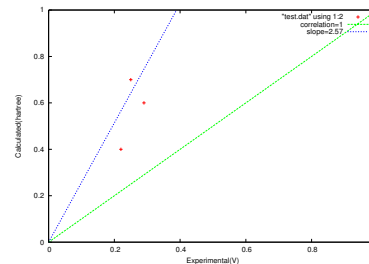


図 5: 酸化還元電位の計算値と実験値

表 1: 一電子還元エネルギーの計算結果 (hartree)

対象分子の種類	$\Delta G(gas)$		$\Delta G(solv)$		$\Delta G(gas) + \Delta G(solv)$	
	還元体	酸化体	還元体	酸化体	還元体	酸化体
アスコルビン酸	-684.463	-684.159	-0.058	-0.14	-684.521	-684.299
グルコース	-686.897	-686.571	-0.043	-0.123	-686.940	-686.694
シュウ酸	-378.169	-377.779	-0.035	-0.132	-378.204	-377.911

## 【参考文献】

- 1 Int.J.Electrochem.Sci.,4(2009)1128-1137
- 2 Adilson A. Freitas et al, A Computational Study of Substituted Flavylum Salts and their Quinonoidal Conjugate-Bases: $S_0 \rightarrow S_1$ : Electronic Transition, Absolute  $pK_a$  and Reduction Potential Calculations by DFT and Semiempirical Methods(2007)
- 3 阿手貴浩・市村祐樹・北野圭介・杉森哲也・得野翔太 第18回石川地区中学・高校生徒科学研究発表会「ビタミンCの化学」