

## 4E01

### 標準水素電極ポテンシャルと酸化還元電位の算出法

(阪大院理<sup>1</sup>・京大福井謙一記念研究セ<sup>2</sup>・阪大院基礎工<sup>3</sup>) 松井 亨<sup>1,2</sup>、  
北河 康隆<sup>1</sup>、奥村 光隆<sup>1</sup>、重田 育照<sup>3</sup>、榊 茂好<sup>2</sup>

A scheme for computing standard hydrogen electrode and redox potentials (Graduate School of Science, Osaka University<sup>1</sup>, Fukui Institute for Fundamental Chemistry, Kyoto University<sup>2</sup>, Graduate School of Engineering Science, Osaka University<sup>3</sup>) Toru Matsui<sup>1,2</sup>, Yasutaka Kitagawa<sup>1</sup>, Mitsutaka Okumura<sup>1</sup>, Yasuteru Shigeta<sup>3</sup>, and Shigeyoshi Sakaki<sup>2</sup>

【序】物質の酸化還元反応は分子内の電子のやり取りによって生じる。この反応の起こりやすさは分子に固有な酸化還元電位によって定量化され、物質のみならず生体内においても非常に重要な役割を担うことが多い。しかし、酸化還元電位は絶対値の測定が不可能であるため、基準となる電極(標準水素電極(SHE)ポテンシャル)を用いた相対値で測定されている。量子化学計算を用いて酸化還元電位を算出するには、後で示すように酸化状態と還元状態のギブスエネルギーを計算して SHE ポテンシャルを引くこととなる。だが、これまでの計算ではプロトンのギブスエネルギーに関する情報がなく、実験値として報告されている 4.44 V を計算手法に関わらず採用していたため、酸化還元電位の計算において大きな誤差が生じていた。本発表では、新しく SHE ポテンシャルを計算手法に依存する形で求める方法を提案し、生体内での電子移動に用いられる小分子(ビタミン c 等)から NADH, ユビキノン, 核酸塩基まで様々な大きさの分子における酸化還元電位の計算へ応用することを目的とする。

【方法】SHE ポテンシャル( $E_{\text{SHE}}$ )は、気相中の水素分子のギブスエネルギーとプロトンのギブスエネルギーの 2 つにより計算できる。ここで、 $F$  はファラデー定数である。

$$E_{\text{SHE}} = \{G(\text{H}^+, \text{aq}) - 1/2G(\text{H}_2, \text{gas})\} / F. \quad (1)$$

(1)式により SHE ポテンシャルが求まると、酸化還元電位( $E_{\text{redox}}$ )は反応に寄与する電子数  $n$  とギブスエネルギー  $\Delta G_{\text{redox}}$  を用いて次式により導出できる。

$$E_{\text{redox}} = \Delta G_{\text{redox}} / nF - E_{\text{SHE}}. \quad (2)$$

ただ、量子化学計算により水中でのプロトンのギブスエネルギーを導出することはできない。それに対して本研究においては、数種類のアルコールの  $\text{p}K_{\text{a}}$  値(実験値)と各分子における脱プロトン化に必要なギブスエネルギー(計算値)をプロットして線形近似を用いて、近似した直線の切片から水中でのプロトンのギブスエネルギーを導出する方法[1]を採用した。本研究では溶媒モデル(C-PCM)を用いて、量子化学で頻繁に用いられる B3LYP 法を中心として計算を行った。また、比較のために高精度に自由エネルギーを算出する Gaussian-3 B3LYP (G3B3)法や HF, MP2 での基底関数極限を外挿的に求め、CCSD(T)などの高精度な計算手法によって補正する手法を採用した。

【結果】 $pK_a$  値(実験値)と計算の脱プロトンエネルギーの相関を図 1 に示す。図にあるように、アルコール分子においては線形関係にあることが分かった。

また、近似直線の切片から算出されたプロトンのギブスエネルギーと SHE ポテンシャルを表 1 に示す。Gaussian-3(G3)法で-265.5 kcal/mol と実験値(-265.9 kcal/mol)に極めて近い結果が得られた。SHE ポテンシャルは、計算手法によって大きく変化するが、高精度な計算では実験値として採用されている 4.44 V に極めて近い値を算出している。一方で、HF では 3.83 V と実験値よりも 0.6 V 程度低い値を出しているが、これは  $G(H_2)$  が電子相関の欠如のために低く見積もられているためである。これを利用して、小分子における 8 種類の酸化還元反応電位の実験値との平均誤差は表 2 のようになった。SHE ポテンシャルを調整しなければ、B3LYP や HF においては大きな誤差が生じている。一方で、CCSD(T)や G3B3 などでは平均誤差が 0.1V 程度とこの時点でも正確な値が出ている。ここで、表 1 で得られた SHE ポテンシャルを適用すると B3LYP での平均誤差は 0.08 V となり、CCSD(T)などの高精度な計算と同程度の誤差に収まることが分かった。また、HF においても誤差は大幅に減っていることから、HF や DFT を用いて酸化還元電位を算出する場合、SHE ポテンシャルの補正が不可欠となる。

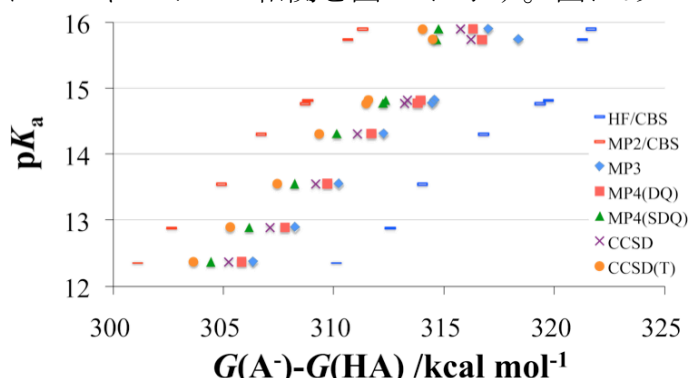


図 1: HF, post HF 法による脱プロトン化エネルギーの計算値と実験による  $pK_a$  値の相関

表 1: 各計算手法での SHE ポテンシャル(V)とプロトンのギブスエネルギー (kcal/mol)

	SHE	$G(H^+,aq)$
B3LYP/6-31++G**	4.80	-259.75
HF/CBS-Limit	3.83	-268.35
CCSD(T)/aug-cc-pVDZ	4.52	-265.17
G3B3	4.53	-265.46

表 2: 小分子における酸化還元電位の平均絶対誤差(V)の SHE ポテンシャル調整前後での変化

	調整前	調整後
B3LYP/6-31++G**	0.26	0.08
HF/CBS-Limit	0.48	0.17
CCSD(T)/aug-cc-pVDZ	0.10	0.08
G3B3	0.09	0.06

当日はこの計算スキームを利用して、DFT による NADH や核酸塩基など比較的大きな分子での酸化還元電位に関する発表を行う。

【参考文献】 [1] Matsui, T.; Baba, T.; Kamiya, K.; Shigeta, Y. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, 14, 4181. [2] Matsui, T.; Kitagawa, Y.; Okumura, M.; Shigeta, Y.; Sakaki, S. *J. Comput. Chem. accepted*.