

誘電率に対する水の酸化還元電位依存性

(金沢大・自然¹, 金沢大・大教センター²)○ 杉森哲也¹, 杉森公一², 齋藤大明¹, 川口一朋¹, 長尾秀実¹

Dependency of the water redox potential on the dielectric constant

(Graduate School of Science, Kanazawa Univ.¹, Research Center for Higher Education Kanazawa Univ.²)○ T.Sugimori¹, K.Sugimori², H.Saito¹, K.Kawaguchi¹, H.Nagao¹

【序論】 水が関与する生体内化学反応の一つである光化学系 II では、初期過程において水分子が電子供与体(還元剤)として(1)式のように水素イオンと酸素に分解される。

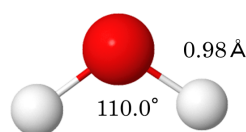
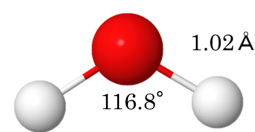


この反応は、様々な酸化還元状態を持つマンガン酸素クラスターによって触媒されており、近年構造決定された [1]。生体膜中には、光化学系 II の触媒中心以外の領域でも水分子が含まれており、膜分子の疎水性あるいは親水性の領域で電子供与体としての役割を果たす可能性がある。本研究では、生体膜内の誘電率が親水性と疎水性の領域で変化すると仮定し、水分子の酸化還元電位がどのように変化するかを予測する。そこで、疎水性タンパク質内部をあらわす非極性環境(誘電率 $\epsilon = 2$) 下での水の酸化還元電位を密度汎関数理論(DFT)および分極連続体モデル(PCM)を用いて計算し、議論した。

【理論と計算方法】 酸化還元電位を計算するため、様々な方法論が提案されている。熱力学的サイクル法を使ったインプリシットな連続体溶媒モデルは、原子論的な振る舞いが考慮されないが、酸化還元メカニズムの物理的意味を得るためには有用かつ効率的である。図 3 および(2)式のように定義した酸化還元電位の式を使用する [2]。

$$E(\text{O}/\text{R}) = \text{IP}_v - \lambda + \Delta G_{\text{gas}}(\text{O}) - \Delta G_{\text{gas}}(\text{R}) + \Delta G_{\text{sol}}(\text{O}) - \Delta G_{\text{sol}}(\text{R}) - E(\text{H}^+/\frac{1}{2}\text{H}_2) \quad (2)$$

ただし、 IP_v は零点エネルギー補正の差を含んだ垂直イオン化ポテンシャルを意味する。 λ は IP_v と断熱イオン化ポテンシャル IP_a との間の差つまり再配向エネルギーである。 $\Delta G_{\text{gas}}(\text{X})$ は、還元型 ($\text{X} = \text{R}$) または酸化型 ($\text{X} = \text{O}$) の分配関数の使用によるエンタルピー補正、 $\Delta G_{\text{sol}}(\text{X})$ は、気相中での最適化構造を用いた様々な溶媒中における自由エネルギー差、 $E(\text{H}^+/\frac{1}{2}\text{H}_2)$ は標準水素電極(SHE)電位 4.43V を意味する。今回の計算では Gaussian03 を使用した [3]。水分子中の原子の初期配置は、O-H 結合長を約 0.94 Å、H-O-H 結合角を約 104.5 度に設定した。密度汎関数法の一つである B3LYP 汎関数と LANL2DZ 基底関数を用いて中性状態の水分子 H_2O とそのラジカル陽イオン H_2O^+ の構造最適化を行う。得られた最適化構造に対して同様のレベルで振動数計算をおこない最終的な電子エネルギーを求めた。これらの計算を気相(誘電率 $\epsilon = 1$) 中と分極連続体モデルで近似した様々な溶媒($\epsilon = 1$ 以外の誘電率)中で繰り返し、誘電

図 1: H_2O モデル ($\epsilon = 1.0$)図 2: H_2O^+ モデル ($\epsilon = 1.0$)

B3LYP/LANL2DZ による構造最適化後の構造パラメータ

率を 0.1 から 100.0 まで 0.1 刻みに設定した。

【結果と考察】 B3LYP/LANL2DZ レベルで構造最適化した H_2O と H_2O^+ のモデルを図 1 と図 2 にそれぞれ示す。真空中と誘電率 ϵ を持つ様々な媒質中の H_2O と H_2O^+ の電子エネルギーの誘電率依存性およびこれらの計算結果に基づく酸化電位の誘電率依存性をプロットした曲線を図 4 および図 5 にそれぞれ示す。図 4 を見ると、水分子とそのラジカル陽イオンの電子エネルギーの値は比較的高い誘電率で緩やかに変化しているが、比較的低い誘電率の部分では急激に変化しており、誘電率が 1 で最大値をとるように見える。この誘電率依存性を調べるため、それらの曲線を (3) 式でフィッティングした。

$$y(\epsilon) = \frac{a}{(\epsilon + d)^b} + c \quad (3)$$

ただし、 $y(\epsilon)$ は誘電率 ϵ に依存するパラメータ、 a は $\epsilon = 1$ でのパラメータのスケールをあらわす量、 b は減衰度、 c は減衰後の収束値を意味しており、 d はほぼ 0 と仮定した。図 5 を見ると、 $\epsilon = 1$ のときの水の酸化電位は 12.27eV と見積もられ、これは真空下での水のイオン化ポテンシャル 15.43eV と概ね一致していると解釈できる [4]。 $\epsilon = 2$ のときの水の酸化電位は 10.32eV (5.89V/SHE) と見積もられる。還元電位に関する詳細およびその他の分子種との比較は当日の学会で発表する。

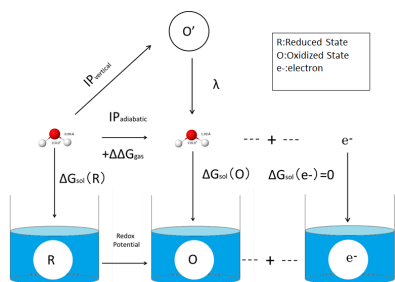


図 3: 熱力学的サイクル

表 1: 様々な誘電率 ϵ^\dagger で置き換えた溶媒中での水の電子エネルギー E_{elec} (eV)、ゼロ点エネルギー補正 ZPE (eV)、断熱イオン化ポテンシャル IP_a (eV)、酸化電位 E_{ox} (V) の計算値

ϵ	E_{elec} (eV)		ZPE (eV)		IP_a (eV)	E_{ox} (V/SHE)
	H_2O	H_2O^+	H_2O	H_2O^+		
1.0	-2079.23	-2066.89	0.56499	0.49223	12.2703	7.84032
1.4	-2079.32	-2068.08	0.56493	0.48586	11.1608	6.73075
2.2	-2079.42	-2069.19	0.56417	0.47598	10.1355	5.70549
37.5	-2079.66	-2070.61	0.55898	0.60874	8.3704	3.94037
78.4	-2079.67	-2071.24	0.55876	0.43438	8.3095	3.87953

$^\dagger \epsilon$ の値はそれぞれ真空 (1.0)、アルゴン (1.4)、ベンゼン (2.2)、アセトニトリル (37.5)、水 (78.4) の誘電率。

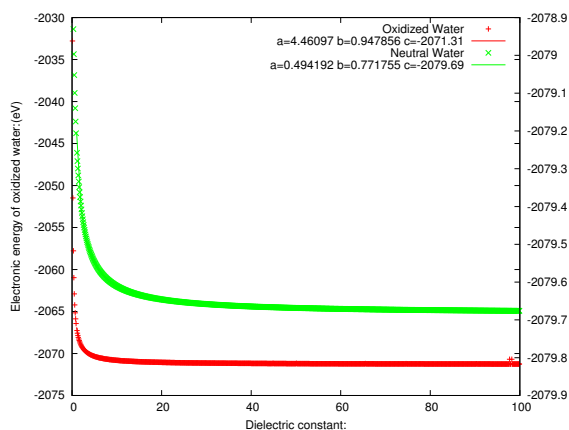


図 4: 電子エネルギー E_{elec} の誘電率依存性

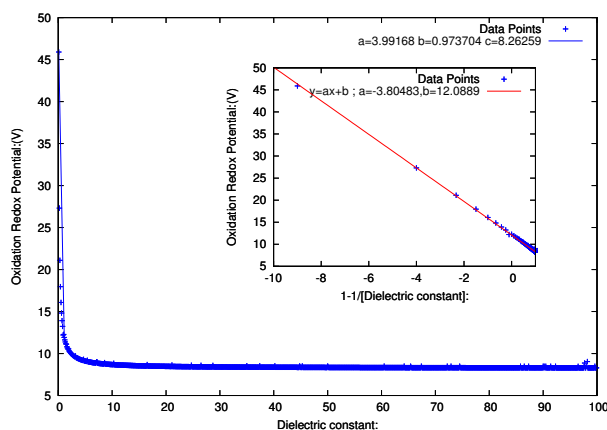


図 5: 酸化電位 E_{ox} の誘電率依存性

【参考文献】

- [1] Y. U. Umena et al. *Nature*. **473**, 55-61(2011).
- [2] P. Winget et al. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2**, 1231-1239(2000).
- [3] M. J. Frisch et al. *Gaussian03*, revision B.01, Gaussian, Inc(2004).
- [4] C. G. Elles, et al. *J. Chem. Phys.* **125**(4), 44515-44515(2006).
- [5] R. Jono, M. Sumita, Y. Tateyama, K. Yamashita, *J. Phys. Chem. Lett.* **3**, 3581-3584(2012).