

2P122

ケトンの酸化還元電位に関する理論的研究

(金沢高専¹⁾、金沢大自然²⁾、○兒玉 浩一¹⁾²⁾、Isman Kurniawan²⁾、
川口 一朋²⁾、長尾 秀実²⁾

Theoretical studies on the redox potential of organic compound
of ketone

(Kanazawa Technical Collage¹⁾, Kanazawa univ. Nat.Sci.Tech²⁾
○K.Kodama¹⁾²⁾, Isman Kuniawan²⁾, K.Kawaguchi²⁾, H.Nagao²⁾

1. はじめに

ケトンは、化学工業や生命現象において重要な役割を果たす化合物で、その現象では、酸化還元反応が密接に関係している。電子移動を伴う酸化還元反応の研究では、電位差、電子の移動方向、および反応経路の情報を含む酸化還元電位を詳細に解析することが重要である。

当研究室岩山らにより、BHC法^[1]による酸化還元電位の計算をアセトン、3-ペンタノンで行い、3.7V、3.5Vという結果を得た。この結果は実験値の0.16V(アセトン)、0.14V(3-ペンタノン)とは大きくずれているが、その差については有意な結果が得られた。^[2]

本研究では、分子動力学計算によりアセトンや他のケトンにおける酸化還元電位の精度の向上をあげることで、酸化還元電位に影響を与える因子をさぐる。

2. シミュレーション手法

酸化還元電位 E^0 は、Nernst の式により求められる。

$$E^0 = \frac{\Delta G}{nF} + E^{NHE} \quad (1)$$

ここで、 ΔG は酸化反応のギブスの自由エネルギー、 F はファラデー定数、 n は反応に寄与する電子数、 E^{NHE} は標準水素電極電位である。 ΔG は図1に示すBHCモデルを用いて次式で表される。

$$\Delta G = \Delta E + (\Delta \mu_{(N-1)} - \Delta \mu_{(N)}) \quad (2)$$

ここで、 ΔE はイオン化自由エネルギーであり、 $\Delta E = E_{(N-1)} - E_{(N)}$ で表される。 $E_{(N-1)}$ および、 $E_{(N)}$ は酸化型および還元型分子の全エネルギー、 $\Delta \mu_{(N-1)}$ 、 $\Delta \mu_{(N)}$ は酸化型、還元型分

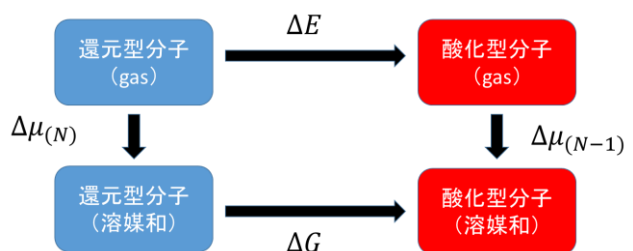


図1 酸化反応のBHCモデル

子の溶媒和自由エネルギー、Nは分子の価数を表す。ここで、溶媒和自由エネルギーはエネルギー表示法（ER法）³⁾で計算する。

$$\Delta\mu = -k_B T \int dx \left[(\rho(x;\nu) - \rho(x;0)) + \rho(x;\nu) \frac{\omega(x;\nu)}{k_B T} - \int_0^1 d\lambda \frac{\omega(x;\rho_\lambda)}{k_B T} \frac{\partial \rho(x;u_\lambda)}{\partial \lambda} \right] \quad (3)$$

計算は酸化型、および還元型それぞれの分子の水溶液中における熱平衡化 MD 計算を実行する。MD 計算には、namd を使用し、Langevin 熱浴による 300K の温度制御、および 1atm の圧力制御をする。水溶媒には TIP3P を使用し、力場には Amber force field 03(Parm99)を用いた。時間刻み 2.0fs で 5.0ns の十分な熱平衡化 MD 計算を実行する。

溶媒和自由エネルギーの計算は ER 法に従い、熱平衡化 MD 計算から得られたサンプル構造もとに ERMOD を用いて計算する。

3. シミュレーション

アセトンの還元型および酸化型分子のシミュレーションを行う。下の表の通り、酸化型の計算では、カウンターイオンの個数を変化してどのような影響がでるかを調べる。

	還元型	酸化型		
BOX SIZE Å×Å×Å	37.1×34.6×35.7	37.1×39.0×36.5	37.2×43.4×36.8	42.6×43.8×39.9
cut off	12			
H ₂ O	1335	1544	1882	1976
Na ⁺	0	0	1	2
Cl ⁻	0	1	2	3

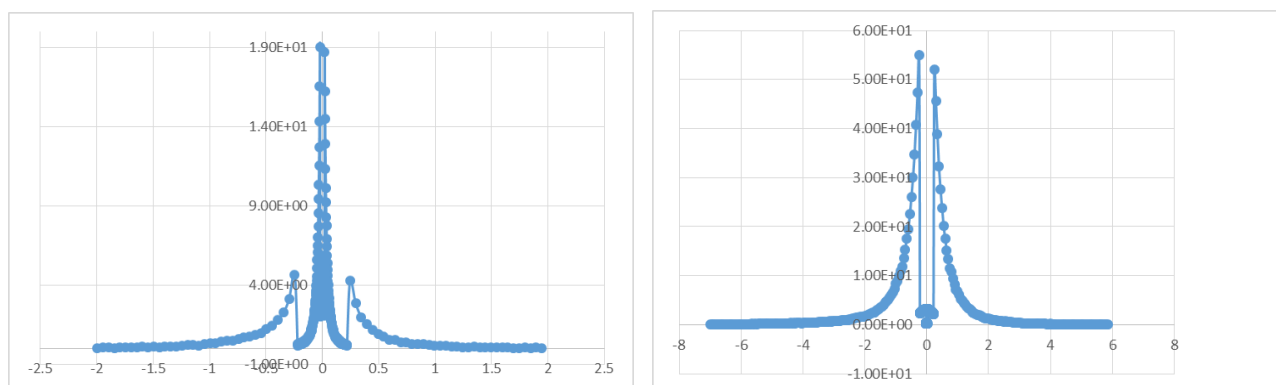


図 2. 還元型（左）と酸化型（Cl⁻ 1個，右）のエネルギー座標における $\rho(\epsilon)$.

参考文献

- [1] Y. Fu, *et al.*, J.Am.Chem.Soc., **127**, 7227 (2005).
- [2] M.Iwayama, *et al.*, Mol.Simul.,**22**,(2015)
- [3] N.Matsubayashi, *et al.*, J. Chem. Phys. **113**, 6070 (2000)