



量子化学計算によるリグニンの間接電解反応機構/反応性の解析

(京大院農) ○平野 義貴、上高原 浩、高野 俊幸

背景

1. 新規リグニン分解反応の開発

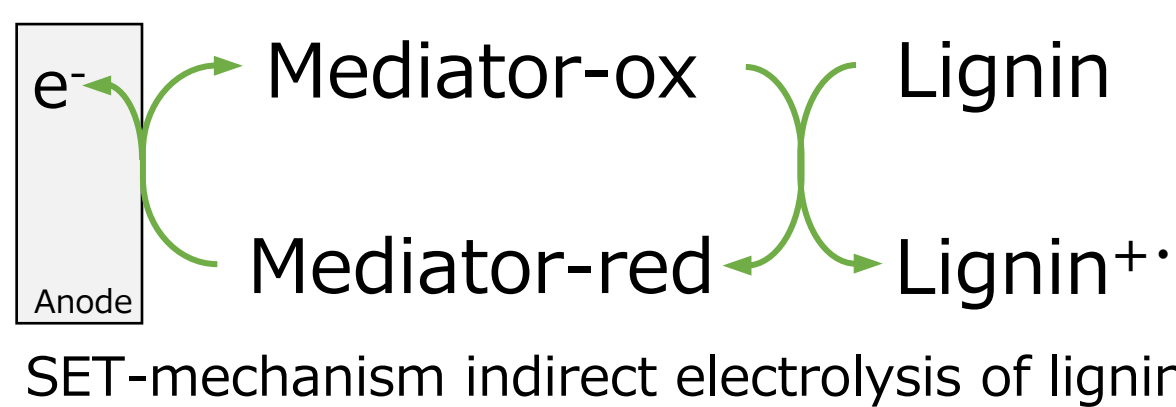
リグニンの特徴

- 世界最大の芳香族バイオマス
- 木材の主要3成分の1つ
- 難分解性
- 効率的な分解反応の開発
- 再生可能資源由来芳香族化合物の生産
- パルプ製造工程の効率化

2. 間接電解によるリグニン分解

リグニンの生分解機構を模倣した
間接電解反応による分解の検討¹⁾

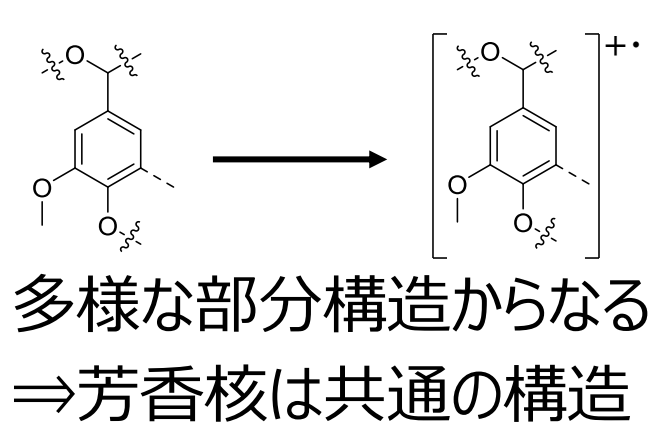
- 触媒的
- 反応条件の自由度の高さ
- 電位の制御による反応性制御
- グリーンエネルギーも利用可能



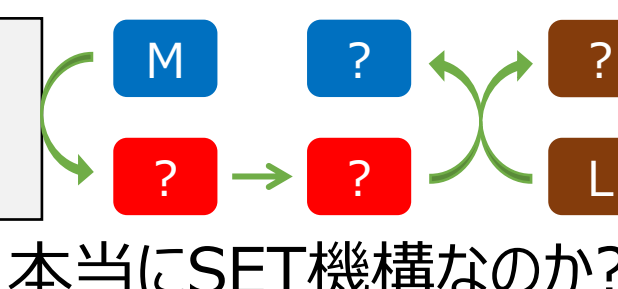
3. 望ましい反応条件と問題点

1電子移動(SET)機構の間接電解¹⁻³⁾

芳香核が反応点
⇒**高分子リグニンも分解可能**³⁾



ラジカルが介在するため
反応機構/反応性の実験的な解析が困難



目的

量子化学計算によりSET機構型間接電解のギブスエネルギー変化(ΔG , $\Delta G^\ddagger$)を求め**反応機構/反応性を解析する**(⇒**リグニン分解の必要条件を探る**)



要約

1. 電極反応機構解析

実験値と計算値の比較から、電極反応機構と**計算の妥当性**が示された

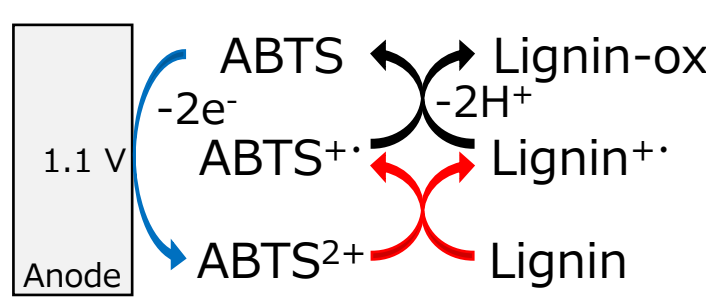
データの公表は控えさせていただきます

2. リグニン-メディエーター間の電子移動反応性解析

メディエーターについて計算するだけで**反応性を評価**できる方法を確立した

データの公表は控えさせていただきます

3. ABTS²⁺によってリグニン2量体が1電子酸化されることが示唆された(⇒**計算による反応機構解析**)



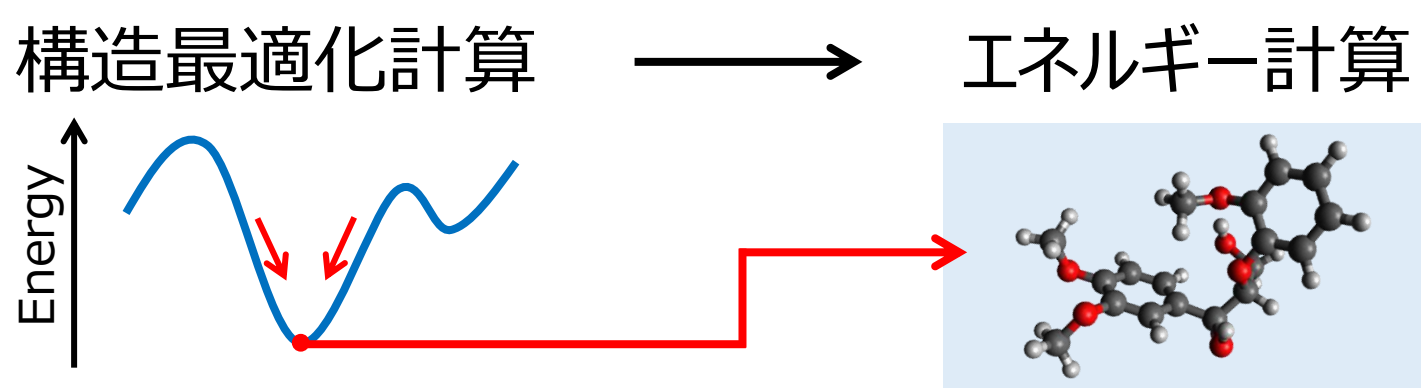
リグニンの分解反応機構の解明や、リグニンと高反応性を示す触媒・メディエーターの探索に本研究の計算方法を利用できる

方法

計算ソフト: GAMESS(US)⁴⁾(主にChem Compute^{5, 6)}上で計算)

計算レベル: (公表は控えさせていただきます)

PCMの設定: 水(溶媒半径 $r=1.4$ [Å], 静的誘電率 $\epsilon_0=78.4$), DMF($r=3.06$, $\epsilon_0=36.7$)のいずれか



構造最適化計算: エネルギー的に最も安定な構造を求める
エネルギー計算: 溶媒中の最安定構造のエネルギーを計算

反応ギブスエネルギー ΔG の計算式

$$\Delta G = G_{\text{product}} - G_{\text{reactant}}$$

G: Gibbs energy of product/reactant

$\Delta G < 0$ の時その反応は自発的に起こる
⇒ ΔG の正負から反応性の評価ができる

一般的なノートPCと無償のソフトで計算可能(計算時間: 半日以内)

結果1 電極反応機構解析－実験値と計算値の比較－

1.1. 酸化還元電位の実験値 E_{exp} と反応ギブスエネルギーの計算値 ΔG_{calc} の相関関係

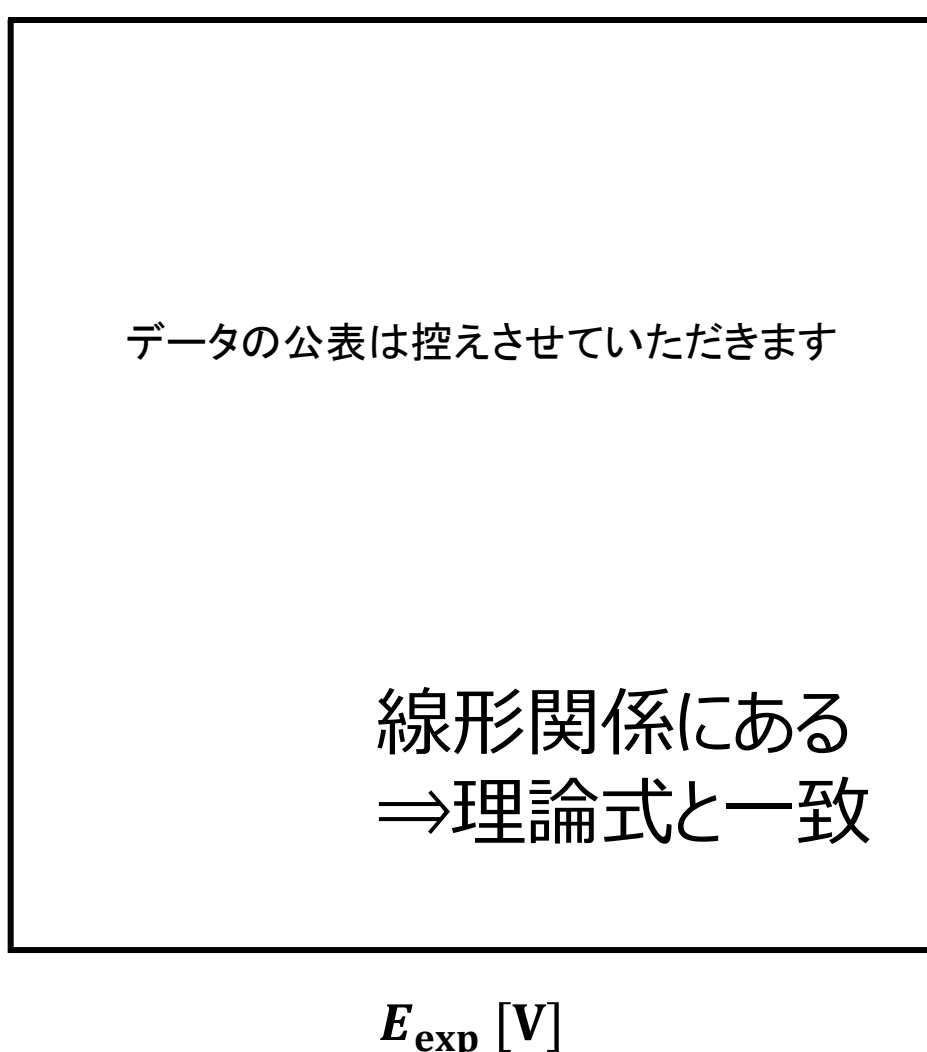
酸化還元電位: 電極反応が起こる電圧の値
⇒反応に必要なエネルギーに対応
 E_{exp} と ΔG_{calc} の比較により計算の妥当性を評価

理論式⁷⁾: $\Delta G^\circ = -nFE^\circ$

量子化学計算により **計算値 ΔG_{calc}** を算出

電気化学分析により **実験値 E_{exp}** を測定

$$\frac{\Delta G_{\text{calc}}}{nF} \text{ [V]}$$



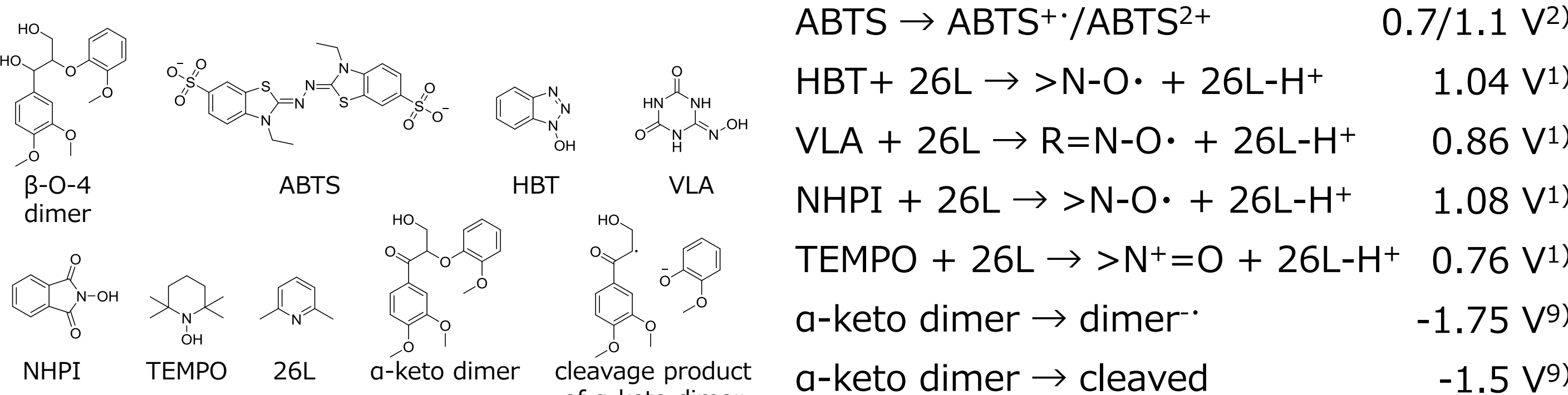
線形関係にある
⇒理論式と一致

ΔG° : standard reaction Gibbs energy change [kcal/mol]
 n : number of electron F : Faraday constant [kcal/mol·V]
 E° : standard redox potential [V vs. SHE]

主に芳香族化合物の1電子酸化還元反応について計算した結果、 E_{exp} と ΔG_{calc} は線形関係にあることが分かった
⇒**計算で想定した電極反応機構と計算の妥当性が示された**

1.2. メディエーター、リグニン2量体の電解反応機構解析

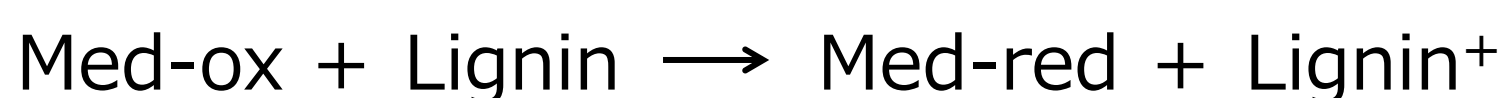
リグニンなどについて計算(上図に**赤丸**でプロット) β -O-4 dimer $\rightarrow$ dimer⁺⁺ 1.4 V⁸⁾



検量線から、メディエーターやリグニンについてもこの計算方法で電極反応機構を解析できることが分かった

結果2 リグニン-メディエーター間の電子移動反応性解析－SET機構型メディエーターの必要条件－

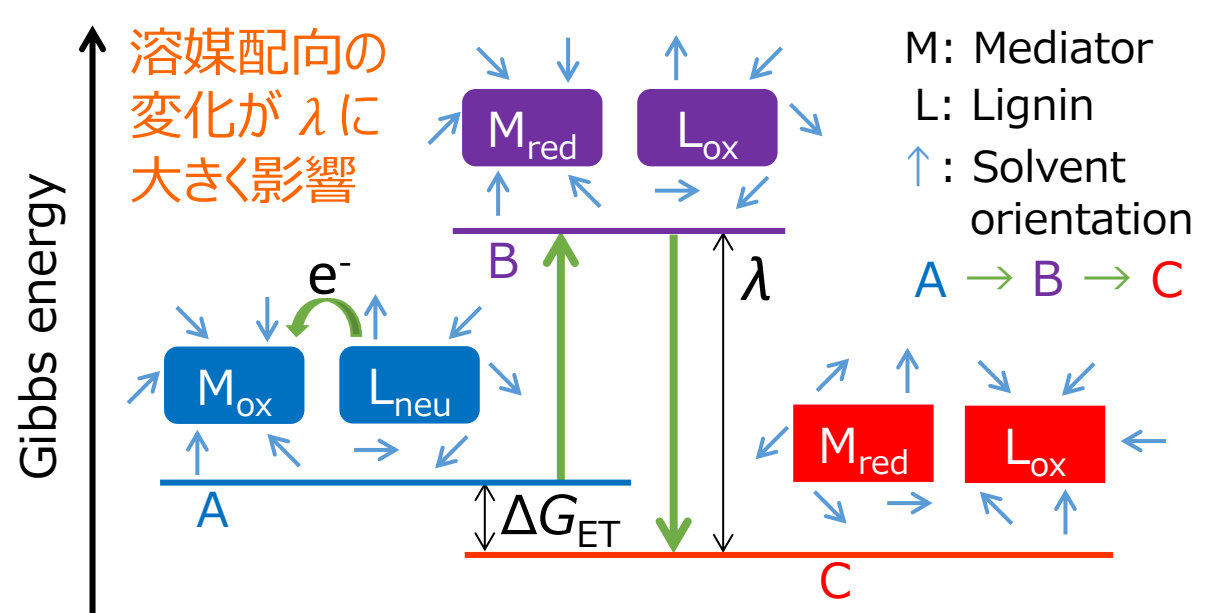
2.1. 電子移動反応における反応/活性化ギブスエネルギーの計算^{10, 11)}



電子移動反応におけるギブスエネルギー変化

$$\Delta G_{\text{ET}} = (G_{\text{L ox}}^{\text{eq}} + G_{\text{M red}}^{\text{eq}}) - (G_{\text{L neu}}^{\text{eq}} + G_{\text{M ox}}^{\text{eq}})$$
$$\lambda = (G_{\text{L ox}}^{\text{noneq}} + G_{\text{M red}}^{\text{noneq}}) - (G_{\text{L ox}}^{\text{eq}} + G_{\text{M red}}^{\text{eq}})$$
$$\Delta G^\ddagger = \frac{(\lambda + \Delta G_{\text{ET}})^2}{4\lambda}$$

ΔG_{ET} : 反応ギブスエネルギー
 λ : 再配置エネルギー
 $\Delta G^\ddagger$: 活性化ギブスエネルギー



A: $G_{\text{M ox}}^{\text{eq}} + G_{\text{L neu}}^{\text{eq}}$ B: $G_{\text{M red}}^{\text{noneq}} + G_{\text{L ox}}^{\text{noneq}}$ C: $G_{\text{M red}}^{\text{eq}} + G_{\text{L ox}}^{\text{eq}}$
 G^{eq} : Gibbs energy calculated by the usual method
 $G_{\text{ox/red}}^{\text{noneq}}$: Gibbs energy of ox/red state calculated with the optimized structure of red/ox and parameters for solvent equilibrated with red/ox state

リグニンとメディエーターのGを独立に計算することで、リグニンに対するメディエーターの反応性を評価できる

2.2. SET機構型メディエーターがリグニンを酸化するための必要条件

各種リグニンモデル(右図)のエネルギー計算の結果(ΔG_{L} , λ_{L})を上式に代入

	ΔG_{L}	λ_{L}
Monomer		
β-O-4		
β-β		
β-5		
5-5		
β-O-4 (SS)		
Unit of energy: [kcal/mol]		
部分構造によらずリグニンモデルの反応性はほぼ同じ		

$$\Delta G_{\text{ET}} = G_{\text{M red}}^{\text{eq}} - G_{\text{M ox}}^{\text{eq}} + \Delta G_{\text{L}}$$

$$\lambda = G_{\text{M red}}^{\text{noneq}} - G_{\text{M red}}^{\text{eq}} + \lambda_{\text{L}}$$

$\Delta G_{\text{ET}} < 0$ の時反応は自発的に進む事から、

リグニンを酸化できるメディエーターの必要条件は(データの公表は控えさせていただきます) である

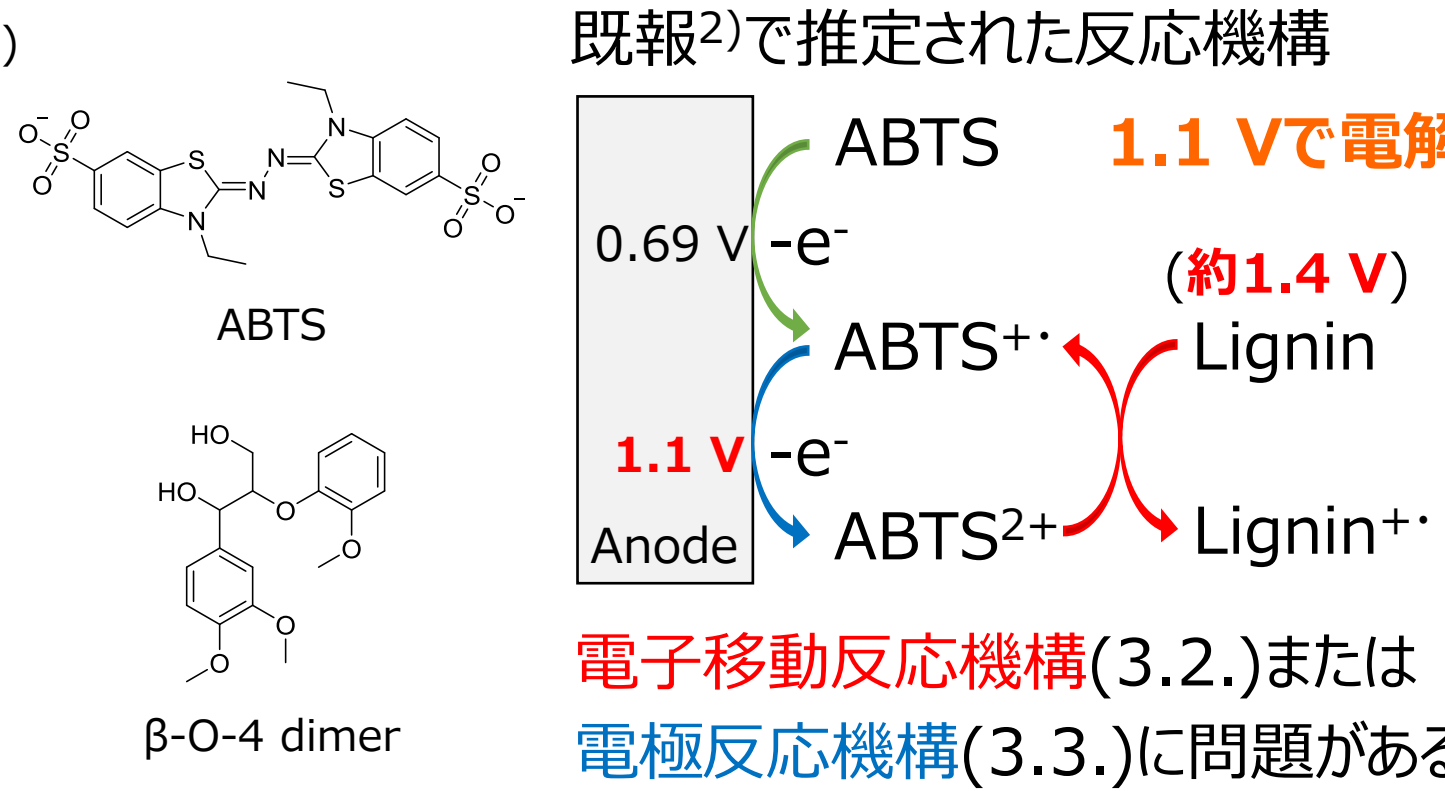
結果3 リグニン-ABTS間の電子移動反応性解析

3.1. 既報の実験におけるABTSの反応性と、機構についての矛盾点

ABTS: **SET機構型メディエーターとされる**^{2, 8)}

1.1. の検量線より、ABTS⁺⁺→ABTS²⁺の酸化電位が1.4 V以上でなければリグニン2量体を1電子酸化できないはず

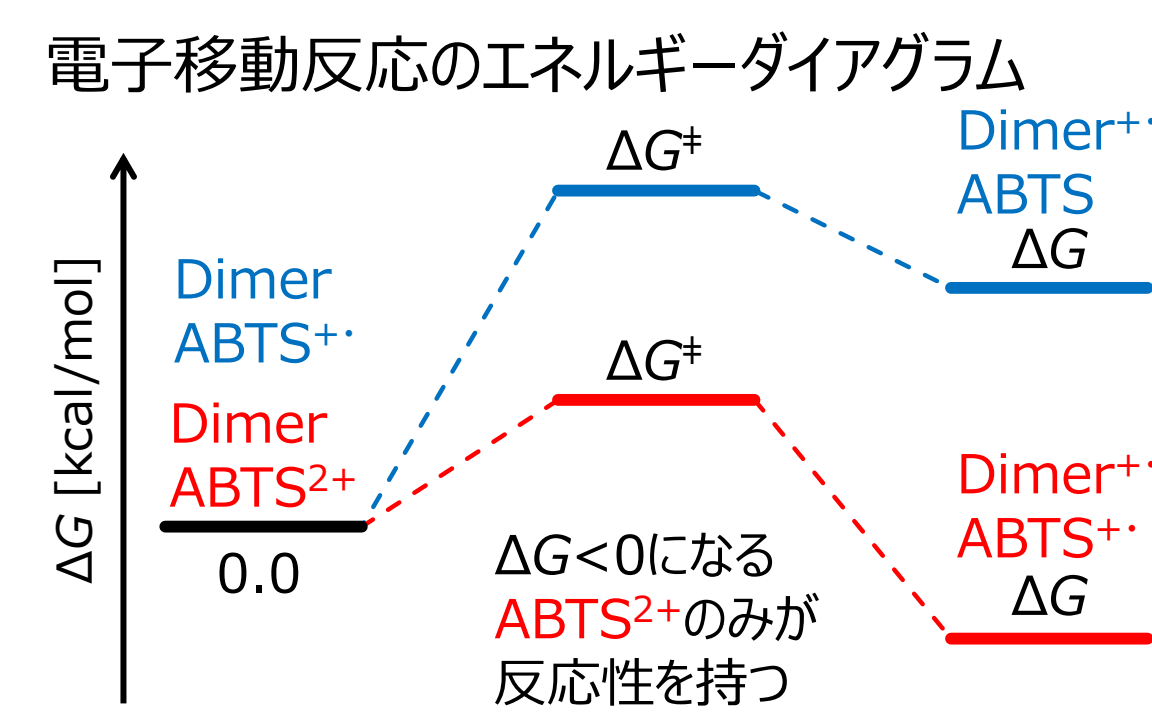
ABTSはリグニン2量体より酸化電位が低いにも拘わらずメディエーターとして機能する



3.2. β-O-4型2量体-ABTS間の電子移動反応性解析

結果2の方法で **ABTS⁺⁺/ABTS²⁺**と **ABTS/ABTS⁺⁺**の電子移動反応の ΔG , $\Delta G^\ddagger$ を計算

ABTS²⁺によってリグニン2量体が1電子酸化されることが示唆された
⇒ABTSの電極反応機構が矛盾の原因



3.3. 電解酸化によるABTS²⁺生成機構の解析

ジカチオンの生成機構について計算(右表)

2段階の電解酸化が起こる分子の E_{exp} , ΔG_{calc}

	Reactant	Product	E_{exp}	ΔG_{calc}^d	Error ^e
既報の推定上の機構	ABTS	catrad ^c			
本研究で推定された機構	ABTS	neutral			
	TTF ^a	catrad			
	TTF	neutral			
	PBP ^b	catrad			
	PBP	neutral			

a) Tetrathiafulvalene¹²⁾, b) N,N'-Diphenylbenzothiazinophenothiazine¹³⁾, c) cation radical, d) ΔG per one electron, e) Error of E_{exp} and E_{calc}

ABTS²⁺への電解酸化: **ABTSの2電子移動** ジカチオンへの酸化は中性種の2電子移動として起こる

ABTSの電極反応について既報とは異なる機構が計算により示唆された