

トリメチルアミン水溶液の表面酸性度の計算

(東北大院理) 田部裕輔、高橋英明、森田明弘

Calculation of surface acidity of trimethylamine water solution

(Graduate School of Science, Tohoku University)

Yusuke Tabe, Hideaki Takahashi, Akihiro Morita

【序】液体界面は、我々の身近な化学現象に広く関与しているにも関わらず、その現象はバルク溶液や固体表面と比べて未知の部分が多い。溶液界面においてはバルク中とは異なる反応性を示す実験的な証拠が、化学のさまざまな分野から報告されている。しかし、水溶液表面の実効的な pH はバルク中よりも高いのか低いのかという基本的な問題について、全く正反対の見解が両立している。電気泳動実験などからは、水表面は負に帯電しているという結果が得られており、水表面は塩基性の環境であるといわれている^[1]。一方、分子動力学計算の結果からは、オキソニウムイオンのほうが水表面に浮いてきやすいという結果が報告されている^[2]。

近年、pH を調整した水溶液にトリメチルアミン (TMA) を表面でプロトン化反応させて、トリメチルアンモニウム (TMAH⁺) の生成量を調べる実験において、TMAH⁺の酸解離定数 (pK_a) が表面部分においてバルクのそれより小さくなるという実験結果が報告された^[3]。この結果に対し、本研究ではバルクと表面の酸解離定数を計算から求め、実験結果を説明した。

【方法】まず、TMA のバルク水中のプロトン化反応(1)におけるギブス自由エネルギー変化 ΔG からバルク水中の酸解離定数を計算した。 ΔG を求めるに際し、QM/MM-ER 法によって、TMAH⁺、TMA の溶媒和自由エネルギーを計算した。



表面の反応では、プロトン化反応の ΔG のうち溶媒和自由エネルギーの部分がバルクのとときと異なる。したがって、表面においた TMAH⁺、TMA の溶媒和自由エネルギーを同様に QM/MM-ER 法で求め、表面の酸解離定数を計算した。QM/MM-ER 法においては、実空間グリッドを用いる QM/MM シミュレーションによって溶液中の溶質の平均の電子密度を求め、この電子密度を持つ溶質の溶媒和自由エネルギーを計算した。本計算では電子密度が揺らぐことによる自由エネルギーの寄与は無視した。

また、水溶液表面における TMAH⁺、TMA の溶媒和自由エネルギーの変化を調べるため、水溶液表面における溶媒和自由エネルギー

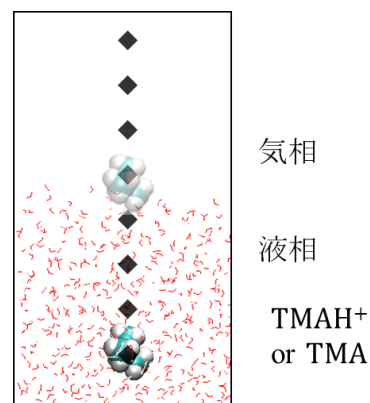


図1 水表面近くの TMAH⁺ または TMA の配置

ギー曲線を分子動力学計算によって計算した。具体的には、図1のような溶質分子を1つ含んだ液相と気相が共存する系を作り、溶質分子を動かし、各深さにおける平均力から熱力学的積分法を用いて求めた。熱力学的積分法の分子動力学計算には、Amber10分子動力学計算パッケージ^[6]を使用した。

【結果・考察】QM/MM-ER法から得られた溶媒和自由エネルギーをもとに計算されたバルクの pK_a は13.2となった。この値は、TMAH⁺の pK_a の実験値9.8^[7]と4.7 kcal/molのずれであった。同様に、TMAH⁺、TMAを水溶液表面外側の2Åにおける溶媒和自由エネルギーを計算して、表面の酸解離定数が9.7と得られた。この二つの酸解離定数差は-3.5となり実験と同様の傾向を示した。

また、図2は熱力学的積分法で求めたTMAH⁺、TMAそれぞれの、バルクからの溶媒和自由エネルギー変化の曲線である。QM/MM-ER法の結果と、この自由エネルギー曲線の2Åにおける差はほぼ一致した。この二つの曲線から、TMAH⁺は気相側に出るにつれてTMAより不安定になっていき、表面ではTMAになる反応が起こりやすくなることが示された。

これらの計算結果は、TMAH⁺の酸解離定数は表面では小さくなるという報告された実験結果と一致している^[4]。今回の計算から、表面におけるTMAH⁺のプロトン化反応がバルクの時より塩基性になるのは、反応物と生成物の溶媒和自由エネルギーの性質によってバルクのものとは変化していると示される。

【謝辞】 今回の研究にあたり、京都大学の江波進一准教授と実験の詳細について有益な議論をしていただいた。

[1] Takahashi T., *J. Phys. Chem., B* **2005**, 109, 21858-21864

[2] Vacha R. et al., *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **2007**, 9, 4736-4747

[3] Enami S. et al., *J.Phys.Chem.Lett.*, **2010**, 1, 1599-1604

[4] Takahashi H., et al., *J. Chem. Phys.*, **2004**, 121, 3989-3999

[5] Matubayasi N., et al., *J. Chem. Phys.*, **2000**, 113, 6070-6081

[6] Pearlman D. A., et al., *Comp. Phys., Commun.* **1995**, 91, 1-41

[7] Aue D. H. et al., *JAm.Chem.Soc.* **1976**, 98, 318-329

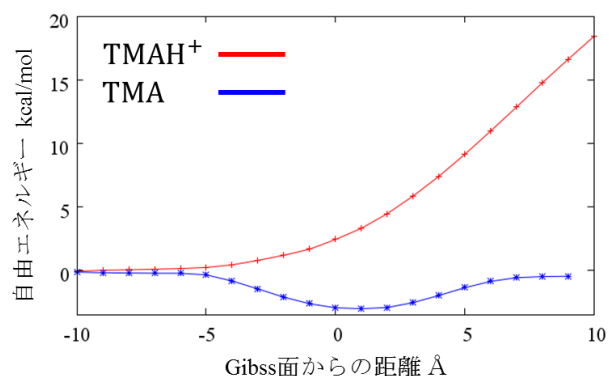


図2 TMAH⁺,TMAの水溶液表面での溶媒和自由エネルギー変化

横軸はGibbs面を0とし、負の側を液相、正の側を気相としたときの深さを表す。