

酢酸の水表面での酸解離平衡の計算

(東北大院・理¹, 京都大学 ESICB²) ○神戸宏之¹, 高橋英明¹, 森田明弘^{1,2}Calculation of acid dissociation equilibrium for acetic acid
at the water surface(Graduate School of Science, Tohoku University¹, ESICB, Kyoto University²)○Hiroyuki Kanbe¹, Hideaki Takahashi¹, Akihiro Morita^{1,2}

【序】水溶液表面は不均一な構造を持ち、その性質はバルクと異なっていて未解明な部分が多い。中性の水溶液中ではpH = 7であることが知られているが、このとき水表面が酸性であるか塩基性であるかについては、例として電気泳動実験においては水表面にOH⁻が多く存在する塩基性の環境であるとしており、一方MD計算の結果ではH₃O⁺がOH⁻に比べて表面に浮いてきやすく、水表面はバルクより酸性であると主張している。このように相反する見解が存在し、水表面の酸性度については多くの議論が行われている。私たちの研究室では、以前にトリメチルアミン(TMA)の水表面でのプロトン化反応による酸解離平衡の計算[1]を行い、水表面で中性分子として脱プロトン化された状態で存在しやすくなることが示された。

近年、Mishraら[2]は水表面にてヘキサン酸のプロトン化反応を行い、その酸解離定数(pK_a)がバルクで反応させたときよりも小さくなるという実験結果を報告した。実験において、バルクの酸解離定数はpK_a^B = 4.8 となり、一方の水表面の酸解離定数はpK_a^S = 2.8 である。Mishraらはこの結果から水表面はバルクよりも塩基性であると論じている。本研究では、実験で測定された水表面とバルクにおける酸解離定数の差が水表面のどのような性質に起因するのかを明らかにするために、水表面とバルクにおける酢酸の酸解離定数の差ΔpK_a = pK_a^S - pK_a^BをQM/MM法と、溶液論のエネルギー表示の理論(ER)を結合したQM/MM-ER[3,4]法を用いて、精度よく計算し、実験のΔpK_a = -2.0と比較した。

【方法】平衡状態の化学ポテンシャルの式からΔpK_aは、水表面とバルクの酢酸と酢酸イオンの溶媒和自由エネルギー差で表される。

$$\Delta pK_a = -\frac{1}{k_B T \ln 10} \{(\mu_{\text{CH}_3\text{COOH}}^{*,S} - \mu_{\text{CH}_3\text{COOH}}^{*,B}) - (\mu_{\text{CH}_3\text{COO}^-}^{*,S} - \mu_{\text{CH}_3\text{COO}^-}^{*,B})\} \quad (1)$$

ここで、μ^{*,S}は水表面、μ^{*,B}はバルクでの溶質分子の溶媒和自由エネルギーを示す。QM/MM-ER法による溶媒和自由エネルギーμ^{*}の計算では、μ^{*}をQM分子が平均の電子密度に固定された時の二体的な相互作用の寄与Δμ̄と、平均の電子密度から電子密度が揺らぐことによる多体の寄与δμに分割し[3]、それぞれの寄与に対して、エネルギー座標を導入する。二体の寄与Δμ̄は、平均の電子密度を持ったQM分子を挿入した溶液系とMM水溶媒のみの純溶媒系のそれぞれのエネルギー分布関数から求められ、一方多体の寄与δμに関しては、QM分子が平均の電子密度を持った参照系から、周囲のMM水溶媒の座標に応答して電子密度が揺らいでいる溶液系への変化を考え[4]、溶液系と参照系のエネルギー分布関数を構築することで計算された。QM系の電子状態は交換相関汎関数にBLYP汎関数を用いて、実空間グリ

ッドを基底とする Kohn-Sham の DFT により計算された。MM 系の溶媒として SPC/E モデルの水分子を使用し、MD の時間ステップは 1fs とし、溶液の熱力学的条件は 298.15 K, 1.0 g/cm³ に設定した。

【結果と考察】QM/MM-ER 計算の結果は表 1 のようになり、水表面とバルクの計算におけるスナップショットを図 1,2 に示した。計算による酢酸のバルクの溶媒和自由エネルギーは -7.3 で、実験値の -6.7 と非常に一致している。酢酸の表面の μ^{*S} がわずかに μ^{*B} より負に大きくなっていることから、弱い表面活性を示すことがわかる。また、酢酸イオンの μ^{*B} が μ^{*S} より 3 ほど絶対値が大きくなっていることから、バルクでの安定化の効果が大きいことがわかる。実験の ΔpK_a が -2.0 であるのに対し、QM/MM-ER 計算から得られた CH₃COOH と CH₃COO⁻ の μ^* を用いて計算された ΔpK_a の値は 1.7 となった。これは実験でヘキサ酸イオンが水表面で安定に存在するとしているのに対し、計算では負の電荷を持った酢酸イオンは水表面では不安定で、中性分子である酢酸を生成する方向にプロトン化反応が進むことを示している。本研究での計算は、実験結果とは逆の $\Delta pK_a > 0$ の結果を示しており、この pK_a のシフトがバルクに対する水表面のプロトンの濃度の変化によるものでなく、溶質分子の安定性が水表面とバルクで異なることから引き起こされることが確認された。つまり(1)式より、 ΔpK_a は酢酸、酢酸イオンそれぞれの水表面とバルクでの溶媒和自由エネルギー差で決まるように、必ずしも水表面やバルクでのプロトンの濃度を反映しないことがわかった。

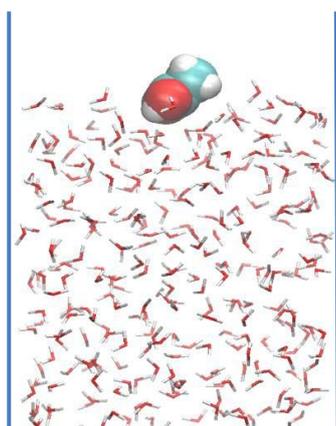


図 1 水表面の計算のスナップショット

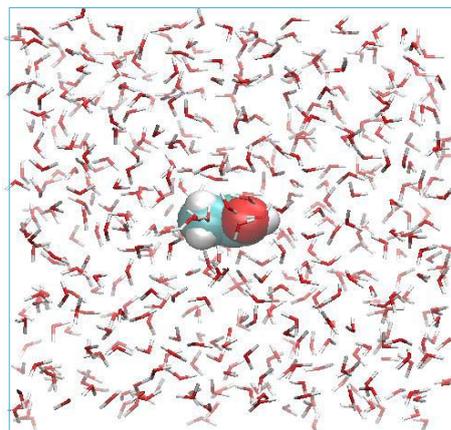


図 2 バルクの計算のスナップショット

μ^* (kcal/mol)	μ^{*B}	μ^{*S}	μ^* (expt)[5]
CH ₃ COOH	-7.3	-7.9	-6.7
CH ₃ COO ⁻	-67.6	-64.2	-77.3

表 1 酢酸と酢酸イオンの水表面とバルクの計算された溶媒和自由エネルギーと実験値

【参考文献】

- [1] Tabe, Y. et al, *J. Phys. Chem. C*. **2014**, 118, 977
- [2] Mishra, H. et al., *PNAS*. **2012**, 109, 18679
- [3] Takahashi, H. et al., *J. Chem. Phys.* **2004**, 121, 3989
- [4] Takahashi, H. et al., *J. Chem. Phys.* **2012**, 136, 214503
- [5] J. R. Pliego Jr. and J. M. Riveros, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2002**, 4, 1622