

アルミニウム水溶液における凝集過程の理論的解明 —その初期過程とpH依存性—

¹名大院情, ²CREST, ³ESICB

○吉田正一¹, 北村勇吉^{1,2}, 長岡正隆^{1,2,3}

Theoretical elucidation of aggregation process in aqueous aluminum solution - its initial process and pH dependence -

○Shoichi Yoshida¹, Yukichi Kitamura¹, Masataka Nagaoka^{1,2,3}

¹ Graduate School of Infomatics, Nagoya University, Furo-Cho, Chikusa-ku, Nagoya 464-8601, Japan

² Core Research for Evolutional Science and Technology, Japan Science and Technology Agency, Honmachi, Kawaguchi 332-0012, Japan

³ ESICB, Kyoto University, Kyodai Katsura, Nishikyo-ku, Kyoto 615-8520, Japan

【Abstract】

Aluminum is one of amphoteric elements. In aqueous solution, its solubility changes drastically depending on pH, by forming the metal complexes involving water molecules and hydroxyl ions as ligands [1]. So far, constant pH (CpH) methods have been developed as molecular simulation methods that take pH effect into consideration [2]. However, in the conventional methods, solute molecules are treated by a classical molecular mechanics (MM) manner, so it is difficult to deal with pH-dependent physical properties, because it originates from chemical equilibrium shifts of protonation state of solute molecules. Therefore, we developed a new CpH method based on quantum mechanics (QM) method. We applied it to the Al complex system in aqueous solution with the average ratio of the protonation state of solute molecule. It is concluded that our calculation results were qualitatively consistent with the experimental ones [5].

【序】 アルミニウム (Al) は、両性元素の一種であり、そのイオン化物 (Al^{3+}) は、酸性条件下では脱プロトン化反応によって様々な水酸化金属錯体が生成され、溶解度が劇的に変化することが知られている[1]。近年、モノヒドロキシアンミン錯体 AlOH^{2+} は、錯イオンを形成する他の三価金属イオン M^{III} の類推から6つの配位水分子を持つ八面体構造 ($[\text{Al}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$) であるとされてきたが、五配位構造 ($[\text{Al}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$) を安定的にとることが NMR 実験および量子分子動力学法により示唆されている[1]。そこで我々は、金属錯体の pH に依存した物性を分子論的に解析するための理論的手法を確立するために、アルミニウム錯体の配位構造および溶解度の pH 依存性に注目した。まずは、それらを再現するための分子シミュレーション手法の開発を行った。pH の効果を有効的に取り入れる分子シミュレーション手法として、定 pH 法が開発されている[2]。しかしながら、従来の分子力場 (Molecular Mechanics; MM) を用いた方法では、 AlOH^{2+} のような複数の錯体構造をもつ化学種では適切な力場を一意に推定することは困難であり、アルミニウム錯体系を扱うことができない。そこで我々は量子力学 (Quantum Mechanics; QM) に基づく定 pH 法の提案および開発を行った。本手法をアルミニウム錯体系に適用し、 pK_a を見積もった。その結果、実験結果と定性的に一致する結果が得られたので報告する。

【方法 (実験・理論)】 本手法では、溶質分子のプロトン化状態 λ は、モンテカルロ (MC) 法を用いて離散的に切り替えられる。ここで、 λ はプロトン化状態“0”または、脱プロトン化状態“1”の二状態をとる。このときの試行する配置は、分子動力学 (MD) 法によって生成した。また、判定に用いる状態遷移前後のエネルギー差 ΔE_i に、pH に依存する以下のようなエネルギー補正項 ΔG を加えることによって、プロトン化状態の存在比の pH 依存性を有効的に考慮することができる。

$$\Delta G = (\ln 10) RT (\text{p}K_a - \text{pH}) - \Delta G_{\text{ref}} \quad (1)$$

ΔG_{ref} は脱プロトン化反応の自由エネルギー差であり、熱力学積分法から見積もった。

$$\Delta G_{\text{ref}} = \int_0^1 \left\langle \frac{dV_\lambda}{d\lambda} \right\rangle d\lambda \approx \sum_{\lambda_i=0}^1 \left\langle \frac{dV_{\lambda_i}}{d\lambda_i} \right\rangle_{\lambda_i} \Delta\lambda_i \quad (2)$$

ここで、 λ はプロトン化状態を規定する変数であり、 V_{λ_i} は内挿点 λ_i における系のポテンシャルエネルギーである。MD 計算には AMBER16[3]を使用し、QM ハミルトニアンとして AM1 法、溶媒和モデルとして一般化ボルン法を採用した。系はアルミニウム原子 1 個と 6 分子の水分子から構成され、プロトン化状態 ($[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$, $\lambda=0$) では全原子を QM 領域とした。一方、脱プロトン化状態 ($[\text{Al}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$, $\lambda=1$) では、脱離するプロトン 1 原子のみを MM 領域へと除外し、このプロトンは周囲の原子と相互作用をしないダミー原子として取り扱った。

【結果・考察】

熱力学積分により、アルミニウム錯体の脱プロトン化反応の反応自由エネルギー ΔG_{ref} を見積もった。それを用いて、pH が $\text{p}K_a$ と等しい条件での平均脱プロトン化率の収束経過を図 1 に示す。状態遷移の試行数の増加に伴って平均脱プロトン化率が約 50% に収束し、設定条件 ($\text{pH} = \text{p}K_a$) で予測される結果と一致した。これは、適切な状態遷移が行われていることを示している。

さらに、pH を 1.5 から 12.5 まで 1pH 単位で変化させ、滴定曲線を作成した (図 2)。ヘンダーソン・ハッセルバルヒ式[4]へのフィッティングから $\text{p}K_a$ は 5.76 と見積もられた (図 2 の緑実線)。これは、実験値 (5.5[1]) とほぼ一致した。また、赤実線は硫酸イオン (MM 分子) を加えた場合での結果であり、 $\text{p}K_a$ は大きくなるようにシフトした。これは、純水中およびイオン強度が大きい条件での実験結果[5]から導かれる $\text{p}K_a$ シフトの傾向と定性的に一致していた。上記の $\text{p}K_a$ シフトは、プロトン化状態 ($[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{3+}$) がより大きな安定化しており、錯イオンと負電荷を持つ対イオン形成に伴う静電相互作用から説明できた。当日は、さらに詳細な解析結果についても議論したい。

【参考文献】

- [1] T. W. Swaddle, et al., *Science*, **308** 1450 (2005).
- [2] J. Mongan, et al., *J. Comput. Chem.*, **25** 2038 (2004).
- [3] D. A. Case, et al., (2016), AMBER 2016, University of California, San Francisco.
- [4] (a) L. J. Henderson, *Am. J. Physiol.*, **21**, 173 (1908); (b) K. A. Hasselbalch, *Biochem. Z.*, **78**, 112(1917).
- [5] T. Nishide. et al., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **38** 1398 (1965).

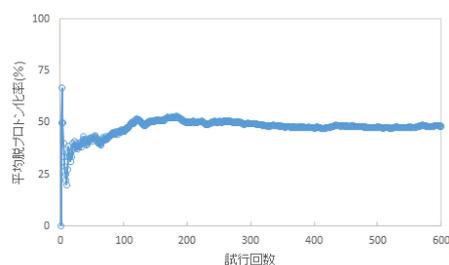


図 1. $\text{pH} = \text{p}K_a$ における平均プロトン化率の収束

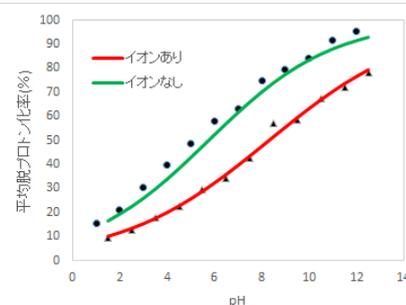


図 2. 硫酸イオンなし条件での滴定曲線 (緑線) と、硫酸イオンあり条件での滴定曲線 (赤線)