

QM/MM法による水表面における酢酸の酸性度の自由エネルギー解析

¹東北大院理, ²京都大ESICB,
高橋 英明¹, ○劉 斯璋¹, 森田 明弘^{1,2}

Free Energy Analysis of Acidity of Acetic Acid on Water Interface with QM/MM Method

Hideaki Takahashi¹, ○Liu Sizhang¹, Akihiro Morita^{1,2}
¹*Department of Chemistry, Tohoku University, Japan*
²*ESICB, Kyoto University, Japan*

【Abstract】 The acidity of air-water interface is of fundamental interest in the fields of physical chemistry and biology. A lot of studies have been dedicated to the affinity of proton to the interface. A recent measurement using the electrospray ionization mass spectrometry (ESI-MS) technique, where the basicity(or acidity) of the interfacial water was sensed by a carboxylic acid, suggested that the interface is less acidic than the bulk water. We show in this paper that the difference in the acidity ΔpK_a of a carboxylic acid employed as a reagent to sense the acidity between the interfacial and bulk water can be rigorously described in terms of the solvation free energies of the neutral and the ionic reagents in bulk and at interface. We, thus, compute the solvation free energies of the acetic acid and its ionic species by utilizing the QM/MM-ER method combined with the BCC approach to analyze the value of ΔpK_a experimentally observed.

【はじめに】 水表面における水の酸性度は、物理化学や生物学上の主要な現象に直接関わる重要な性質である。しかし、水の表面はそのバルクに比べてより酸性度が高い(つまりプロトン濃度が大きい)とする実験結果がある一方で、その反対の性質を支持する結果も観測されている。後者の実験の一例として、Mishra らのエレクトロスプレーイオン化質量分析(ESI-MS)による、カルボン酸の水表面でのイオン解離度に対する溶液の pH 依存性を調べた実験[1]がある。彼らの実験によれば、水表面でのカルボン酸(ヘキサ酸)の酸解離の等電点は、バルクにおけるよりも低い pH 値において出現するという。そうして、この結果を以って水表面の酸性度はバルクよりも低いと結論している。以前の研究において我々は、上記の反応とは逆の過程、すなわちアミンへのプロトン付加反応[2]について、実験で観測された水表面とバルクにおける酸解離度の差 ΔpK_a が、溶質やそのプロトン付加体の表面及びバルクでの溶媒和自由エネルギーによって記述できることを示した[3]。しかし、実験や計算結果の解釈をめぐっては、未だに議論が続いている[4]。我々は本研究において、表面酸性度の謎を解明するために、カルボン酸の酸解離度の自由エネルギー解析を実行する。自由エネルギー計算においては、QM/MM-ER 法[5]と、我々が独自に開発した補正付き境界束縛法(BCC 法)[6]を組み合わせることにより溶質近傍の水分子を QM 領域に内包した。

【理論と方法】 表面及びバルクでの酸解離度の差 ΔpK_a の導出において前提とするのは、表面(S)とバルク(B)での水分子とプロトンの化学ポテンシャルの平衡で

ある。これらの関係と、表面及びバルクでのカルボン酸の酸解離平衡の式から、

$$\Delta pK_a = \frac{1}{k_B T \ln(10)} ((\mu_{A^-}(S) - \mu_{A^-}(B)) - (\mu_{AH}(S) - \mu_{AH}(B))) \quad (1)$$

を得る[3]。ただし、式(1)において $\mu(S)$, $\mu(B)$ はそれぞれ、表面とバルクでの溶媒和自由エネルギーを表す。また、AH と A^- はそれぞれ、カルボン酸とそのイオン解離生成物である。式(1)から、実験で観測される酸解離度の差 ΔpK_a は表面やバルクにおける溶質の溶媒和自由エネルギーに支配されることが分かる。

溶媒和自由エネルギーの計算には QM/MM-ER 法を用いた。また、カルボン酸のイオンについては、溶質近傍の水分子を QM 領域に含めるために BCC 法を適用した。BCC 法ではバイアスポテンシャルを溶質近傍の水分子に印加することによって QM 領域からの拡散を防ぎ、自由エネルギーに対するバイアスポテンシャルの影響を通常の QM/MM-ER 計算によって評価する。

【計算の詳細】 酢酸をカルボン酸のモデル分子として、これを水のバルク及び表面(Fig. 1 参照)に配置し、QM/MM シミュレーションを実行した。QM 領域は実空間基底を用いる Kohn-Sham 法によって記述し、酢酸の2つの酸素原子近傍の水分子4個を QM 領域に含め、これらに BCC 法を適用した。

【結果と考察】 QM/MM-ER と BCC 法を併用することにより、バルクでの酢酸イオンの溶媒和自由エネルギー $\mu_{A^-}(B)$ は -73.7 kcal/mol と計算された(実験値: -77.3 kcal/mol)。また、表面において $\mu_{A^-}(S)$ は -72.8 kcal/mol と計算され、結果として ΔpK_a は $+2.7$ と得られた。正のシフトは、表面でのイオンの溶媒和安定化が相対的にバルク中よりも少ないことによる。

これに対して Mishra らの実験では、表面における pK_a を 2.8 と見積もり、バルク中の $pK_a=4.8$ よりも負にシフトしたと主張している。しかし、Mishra らの論文[1]の Fig. 1 の inset では、表面におけるカルボン酸は2段階の解離を示しており、表面の pK_a はおよそ $+10$ 付近ともみなされるが、それらの帰属は明らかでない[4b]。この問題の解決には、実験の解離曲線を再現できる精度の計算が求められ、より定量的な計算は進行中である。結果は当日、発表する。

【参考文献】

- [1] H. Mishra, S. Enami, et al, *PNAS*, **109**, 18679 (2012).
- [2] S. Enami, M. Hoffmann, et al. *J. Phys. Chem. Lett.* **1**, 1599 (2010).
- [3] Y. Tabe, N. Kikkawa, et al. *J. Phys. Chem. C*, **118**, 977 (2013).
- [4] (a) A. J. Colussi, S. Enami, *J. Phys. Chem.* **118**, 2894 (2014); (b) Y. Tabe, N. Kikkawa, et al. *J. Phys. Chem. C*, **118**, 2895 (2014).
- [5] H. Takahashi, N. Matubayasi, et al. *J. Chem. Phys.* **121**, 3989 (2004); H. Takahashi, A. Omi, et al. *J. Chem. Phys.* **136**, 214503 (2012).
- [6] H. Takahashi, H. Kambe, et al. *J. Chem. Phys.* **148**, 134119 (2018).

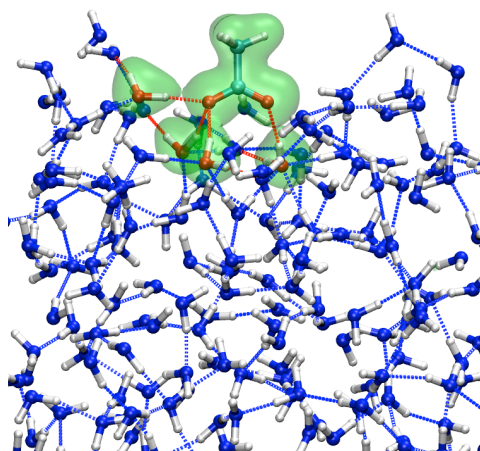


Fig. 1 Snapshot of the QM/MM simulation for acetic acid ion placed on the air-water interface. The isovalue (0.03 a.u.⁻³) of the electron density is depicted with green surfaces.