

水の界面の酸性度の実験的解明

(京大・白眉¹, 京大・生存研², JST・さきがけ³, Caltech⁴) 江波進一^{1,2,3}, H. Mishra⁴,

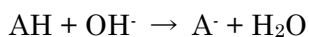
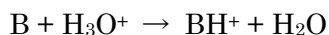
M. R. Hoffmann⁴, A. J. Colussi⁴

Acidity and basicity of the air-water interface

(The Hakubi Center, Kyoto Univ.¹, RISH, Kyoto Univ.², PRESTO, JST³, Caltech⁴)

Shinichi Enami^{1,2,3}, H. Mishra⁴, M. R. Hoffmann⁴, A. J. Colussi⁴

水の界面は空気-雲や水-生体膜に代表されるように大気環境中や生体内に普遍的に存在している。そこにおけるプロトン(H_3O^+)の挙動は極めて重要な役割を担っていると予想されているが、そのメカニズムなどはいまだによくわかっていない。特に水の界面における酸性度の決定は現在もっとも重要な課題の一つである。ある物質が酸性であるか、もしくは塩基性であるかは反応相手がいて、初めて定義される。



現在、水の界面における酸性度に関して実験と理論の両方から広く議論されている。しかしこれまでの手法では水の界面における水分子の構造やイオンの偏在につ

いて明らかにすることはできたが、酸性度を決定することは難しかった。上記のように酸性度を決定するためには本質的には酸塩基反応を見なくてはならないからである。我々のグループはエレクトロスプレー質量分析法(ESMS)とマイクロジェット発生原理を応用し、これまでにない界面反応測定装置を開発した(図1)。この新規手法を用いて水の気液界面における酸性度を直接決定した。気体の塩基であるトリメチルアミン(TMA)と気体

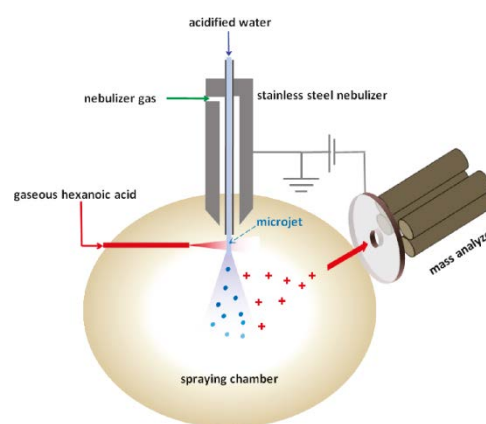


図1 Schematic diagram of the present experimental setup: Creation of a microjet in the spraying chamber of an electrospray mass spectrometer by injecting water through an electrically grounded nebulizer.

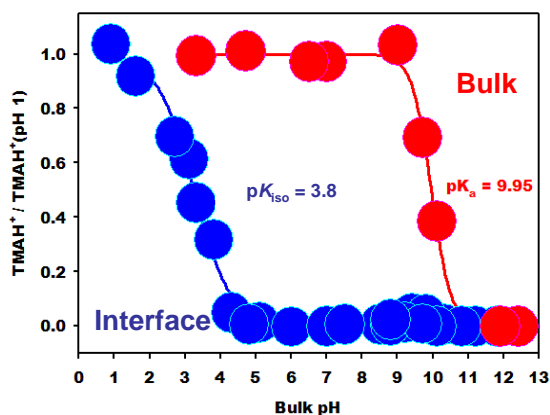


図2 H_3O^+ is available at the air-water interface only at bulk pH < 4.

の酸であるヘキサン酸 (PCOOH) をそれぞれ水のマイクロジェットに吹き付け (図1)、その表面部分(深さ< ~1 nm) に生成する TMAH⁺と PCOO⁻をそれぞれ質量分析法で検出することで気液界面の酸性度・塩基性を「気相側」と「液相側」の両面から決定することに世界で初めて成功した。その結果、H₃O⁺は液中の pH が 4 以下にならないと水の表面に出てこないのに対して、OH⁻は液中の pH が 2 以上ですでに存在していることがわかった (図 2, 3)。すなわち pH = 7 の純水の表面は H₃O⁺よりも OH⁻が支配的に占有しており、pH ~ 3 で中性([H₃O⁺] = [OH⁻])になることが明らかになった。以上のようにブレンステッドの酸性度の定義からすると pH = 7 の純水の表面(深さ< ~1 nm)は「塩基性」であるといえる。

本結果は気液界面だけではなく、すべての疎水物質-水の界面で成り立つ可能性が高いため、大気環境化学だけに限らず、生化学や材料化学においても極めて重要である。

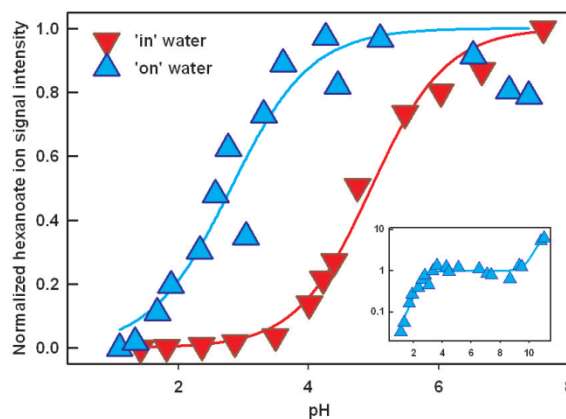


図 3 OH⁻ is available at the air-water interface at bulk pH > 2.

[参考文献]

- Enami et al. Proton availability at the air/water interface, *J. Phys. Chem. Lett.* **2010**, *1*, 1599.
- Enami et al. Superacid chemistry on mildly acidic water, *J. Phys. Chem. Lett.*, **2010**, *1*, 3488.
- Enami et al. Molecular control of reactive gas uptake "on water", *J. Phys. Chem. A*, **2010**, *114*, 5817.
- Enami et al. Hofmeister effects in micromolar electrolyte solutions, *J. Chem. Phys.*, **2012**, *136*, 154707 (5 pages).
- Mishra et al. Anions dramatically enhance proton transfer through aqueous interfaces, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.*, **2012**, *109*, 10228.
- Mishra et al. Brønsted basicity of the air-water interface, *Submitted*