

3B19

## 気液界面における長距離イオン-イオン相互作用

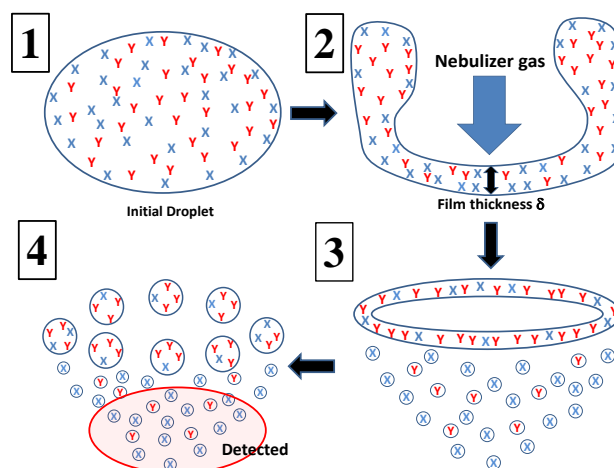
(京大・白眉<sup>1</sup>, 京大・生存研<sup>2</sup>, JST・さきがけ<sup>3</sup>) 江波進一<sup>1,2,3</sup>

### Long-range specific ion-ion interactions at the gas-liquid interfaces

(The Hakubi Center, Kyoto Univ.<sup>1</sup>, RISH, Kyoto Univ.<sup>2</sup>, PRESTO, JST<sup>3</sup>) Shinichi Enami<sup>1,2,3</sup>

[序] 水の界面に存在するイオンは、生体内でのタンパク質の構造変化や大気中での液滴の反応性の変化など、そのイオン特有の効果をもたらす。このような効果はホフマイスター効果として知られているが、そのメカニズムはよくわかっていない(1)。その原理の解明が進んでこなかったのには、大きく二つの理由があると考えられる。一つは、ホフマイスター効果は水の界面（水-タンパク質など）におけるイオンの挙動に由来するにもかかわらず、水の界面に存在するイオンを選択的に検出する手法がなかったためである。もう一つは装置の感度の問題から、静電相互作用が無視できるような低濃度( $10^{-5}$  M 以下)での実験を行うことができなかったためである。

[実験] エレクトロスプレーの原理と液滴の分裂過程を利用した新しい質量分析法を用いて、低濃度( $10^{-7}$  ~  $10^{-4}$  M)の電解質を含む液滴の気液界面におけるイオン間相互作用の研究を行った。本手法は気液界面厚さ約 1 nm 以下に存在するイオンを測定することができる。液滴の分裂過程の模式図を図 1 に示す。ネブライザーガスによって初期液滴の中心部分がフィルム状になり、そこにバルクよりも気液界面を好むイオンが選択的に集



まる。フィルムの厚さはネブライザーガスの速度によって制御することができる。フィルムは 1 μm 以下のサイズの微小液滴に分

図 1 Schematic illustration of a droplet breakup mechanism. In our experiments we sample the ions contained in the sub-micrometer-sized droplets generated from the center of the ‘film’, which are detected *in situ* by online electrospray mass spectrometry.

裂し、そこに存在するイオンが最終的に質量分析法で検出される。その結果、ヨウ化物イオン(I<sup>-</sup>)などの気液界面に多く存在するイオン(例: 図 1 中の X)はマススペクトルに強い信号として現れる。1 μM の(NaI+NaBr)混合液滴の気液界面における I<sup>-</sup> と Br<sup>-</sup> の存在比が第三の

イオン( $\text{ClO}_4^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ )の添加 (濃度  $0.1 \mu\text{M} \sim 20 \mu\text{M}$ ) によってどのように変化するかを調べた。また水、メタノール、アセトニトリル、イソプロピルアルコールの4種の溶媒効果を調べた。

[結果と考察] イオン-イオン相互作用は直接的な静電相互作用が無視できる  $10 \mu\text{M}$  以下

でも起こり、またIは  $\text{ClO}_4^-$  によって、 $\text{Br}^-$ は  $\text{NO}_3^-$ によってそれぞれ選択的に相互作用をすることが明らかになった (図2)。この結果は、気液界面においてイオンは特定の深さの層にそれぞれ選択的に偏って存在し、また平均イオン間距離が  $100 \text{ nm}$  以上離れたイオン間でも相互作用しうることを示唆している(2, 3)。また空気/メタノール界面では空気/水界面での挙動とほぼ一致したのに対して、空気/アセトニトリル界面と空気/イソプロピルアルコール界面では長距離イオン間相互作用は起こらないことが明らか

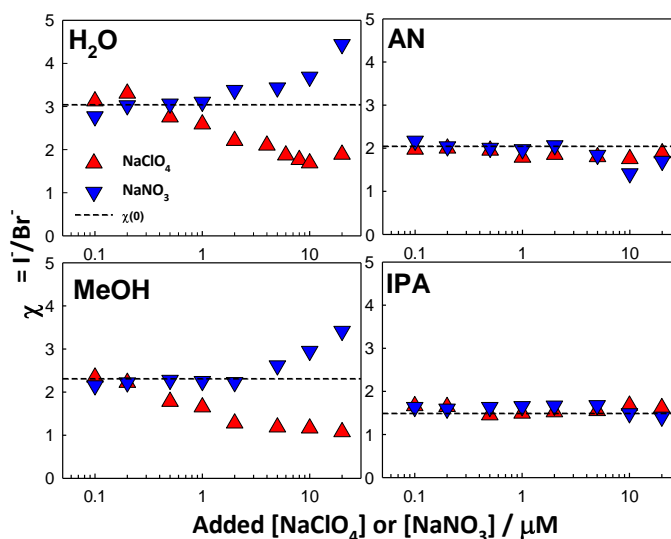


図2 Semi-logarithmic plots of the ratio of mass spectral signal intensities  $\chi = I/\text{Br}^-$  in films of ( $1 \mu\text{M NaI} + 1 \mu\text{M NaBr}$ ) solutions in  $\text{H}_2\text{O}$ , methanol (MeOH), acetonitrile (AN) or 2-propanol (IPA) as a function of added  $\text{NaClO}_4$  or  $\text{NaNO}_3$  concentration. Dashed lines correspond to values of  $\chi(0)$ .

になった。イソプロピルアルコールはそのイソプロピル基のためにローカルな水素結合ネットワークしか持たないことが知られている。これらの結果から、長距離イオン間相互作用は液体界面の水素結合ネットワークを介して起こることが初めて示唆された(4)。

#### [参考文献]

1. Parsons DF, Bostrom M, Lo Nostro P, & Ninham BW (2011) Hofmeister effects: interplay of hydration, nonelectrostatic potentials, and ion size. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 13(27):12352-12367.
2. Enami S, Mishra H, Hoffmann MR, & Colussi AJ (2012) Hofmeister effects in micromolar electrolyte solutions. *J. Chem. Phys.* 136, 154707(5 pages)(15).
3. Enami S & Colussi AJ (2013) Long-range Hofmeister effects of anionic and cationic amphiphiles. *J. Phys. Chem. B* 117(20):6276-6281.
4. Enami S & Colussi AJ (2013) Long-range specific ion-ion interactions in hydrogen-bonded liquid films. *J. Chem. Phys.* 138, 184706(6 pages)(18).