

液液界面における Facilitated Ion Transfer の微視的機構

¹東北大院・理, ²京都大・ESICB

○田原 寛文¹, 森田 明弘^{1,2}

Microscopic mechanism of facilitated ion transfer through liquid-liquid interface

○Hirofumi Tahara,¹ Akihiro Morita^{1,2}

¹ Graduate School of Science, Tohoku University, Japan

² ESICB, Kyoto University, Japan

【Abstract】 If a ligand (L) exists in the organic phase, it can react with ion (M) to form a complex (ML). Such a reaction can assist the transfer of ions. This process is called facilitated ion transfer (FIT). FIT plays an important role in many fields of chemistry, including chemical sensor, separation and extraction, phase transfer catalysis, biological membrane, etc. However, understanding of microscopic mechanism of FIT is still far from complete. This is due to the difficulties to selectively observe the interfacial transfer. To overcome those difficulties, we used molecular dynamics (MD) simulation. Today, four different mechanisms of FIT reactions have been proposed.^[1] Thus, we analyzed the FIT and identified the mechanism. In addition, Laforge, F. O. et al. reported that the transfers of a wide class of hydrophilic ions must be facilitated by adding an extremely low concentration of hydrophobic anion to the organic phase.^[2] To explain the reaction, they proposed a new “Shuttling mechanism”.^[2] Thus, we examined the scheme of the “Shuttling mechanism”.

【序】 イオンがペアを形成することによって、イオン輸送が促進されることを Facilitated ion transfer (FIT) と呼ぶ。液液界面における FIT は、化学センサ、分離抽出、相間移動触媒、生体膜などを含む多くの分野で見られる現象であり、大変重要である。一方で、界面輸送を分子レベルで選択的に観測することはいまだ困難であり、FIT の微視的なメカニズムについての理解は不十分であった。この解析に対して、分子動力学(MD)シミュレーションは強力な手法である。本研究では Cl^- -テトラブチルアンモニウム(TBA^+) [水/ジクロロメタン(DCM)界面]の系における FIT を再現し、分子レベルで解析した。Fig 1.に示すように、FIT には4つのメカニズムが提唱されている^[1]。そこで我々は、今回の系がどのメカニズムに該当するかを識別した。また、Laforge らによって、ある種の親水性イオンについては単純な Ion transfer は起こらず、非常に低濃度の疎水性有機対イオンを添加する必要があることが報告されている^[2]。この FIT を説明するために、Laforge らは、イオンペアが界面移動を

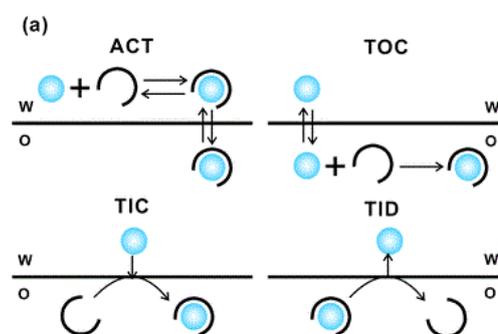


Fig 1.

The mechanisms of facilitated ion transfer^[1]

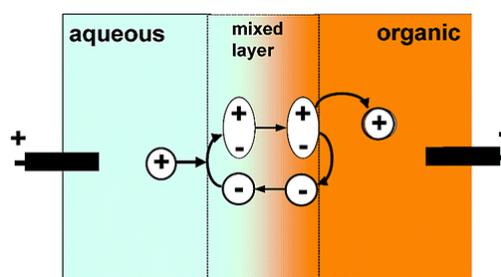


Fig 2.

Scheme of the shuttling mechanism of IT^[2]

触媒する”Shuttling mechanism”を提唱している(Fig 2.)^[2]。これについて、我々は先と同じ系を用いて検証を行った。

【方法】 FIT のメカニズムは、その過程に伴う自由エネルギー変化に支配されるため、適切な座標を選択して二次元自由エネルギー面を計算することで解析できる。本研究ではイオンと液液界面の垂直距離 z およびイオンと配位子の距離 r を座標にとり、レプリカ交換アンブレラサンプリング法を用いて二次元自由エネルギー面を計算した。座標の取り方についての詳細は Fig 3. に示す。

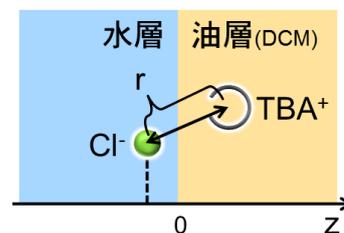


Fig 3. Coordinates

【結果・考察】 $\text{Cl}^- - \text{TBA}^+$ の系について、計算した二次元自由エネルギー面を等高線で示したものを Fig 4. に示す。ここで、自由エネルギー面より予想される経路を図中に点線で示している。図より、イオンが油層に行くにしたがって自由エネルギーは高くなるが、イオンがペアを形成する場合には安定な経路が存在することが分かった。すなわち、イオンペアの形成によりイオン輸送が促進されており、FIT を再現できていることが確認できた。また点線より、界面付近でイオンペアの形成が起こっていることから、この系における FIT のメカニズムはイオンペアの形成が液液界面で起こる TIC/TID であると考えられる。

0.2V/nm の電場をかけた $\text{Cl}^- - \text{TBA}^+$ の系について、計算した二次元自由エネルギー面を等高線で示したものを Fig 5. に示す。油中で r が大きくなる方向に安定な経路が存在することから”Shuttling mechanism”の存在が確かめられた。

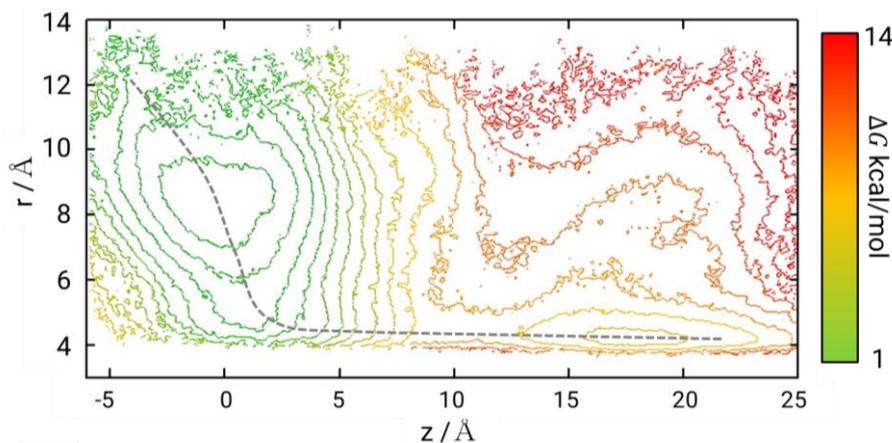


Fig 4.
2-D surface $G(2)(z,r)$, where the contour values are shown with 1 kcal/mol interval. $z = 0$ is set at the interface.

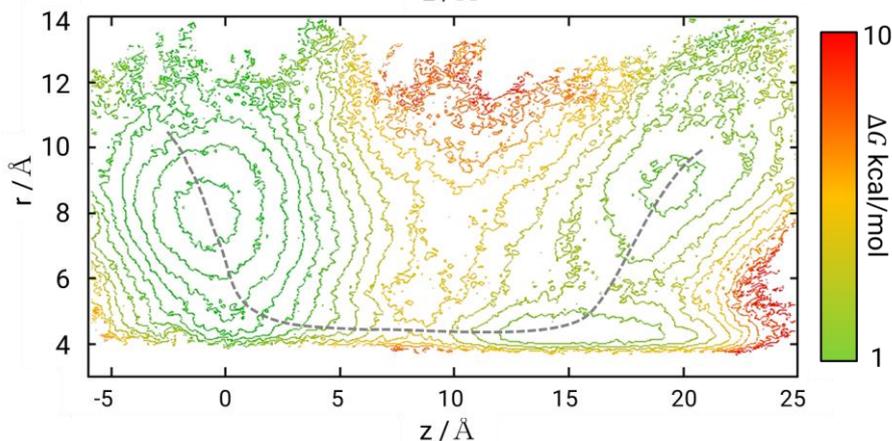


Fig 5.
2-D surface $G(2)(z,r)$ with external field 0.2 V/nm, where the contour values are shown with 0.66667 kcal/mol interval. $z = 0$ is set at the interface.

【参考文献】

[1] Liu, S. et al. Chem. Soc. Rev. 2011, 40, 2236-2253

[2] Laforge, F. O. et al. J. Am. Chem. Soc. 2006, 128, 15019-15025