

## 液液界面でのイオン輸送におけるイオンペア形成効果の微視的解明

<sup>1</sup>東北大院・理, <sup>2</sup>京都大・ESICB

○田原 寛文<sup>1</sup>, Wang Lingjian<sup>1</sup>, 平野 智倫<sup>1</sup>, 小泉 愛<sup>1</sup>, 森田 明弘<sup>1,2</sup>

### Microscopic elucidation of ion pair formation effect in ion transfer through liquid-liquid interface

○Hirofumi Tahara<sup>1</sup>, Lingjian Wang<sup>1</sup>, Tomonori Hirano<sup>1</sup>, Ai Koizumi<sup>1</sup>, Akihiro Morita<sup>1,2</sup>

<sup>1</sup> Graduate School of Science, Tohoku University, Japan

<sup>2</sup> ESICB, Kyoto University, Japan

**【Abstract】** Ion transfer through water-oil interface is often facilitated by complex formation, which 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. The present work investigates microscopic mechanism of FIT by molecular dynamics simulation of  $\text{Cl}^-$  - tetra butyl ammonium ( $\text{TBA}^+$ ). The MD simulation assigned the present FIT to the TIC/TID mechanism.<sup>[1]</sup> The MD also supports the “shuttling mechanism” proposed by Laforge et al.<sup>[2]</sup>

**【序】** 界面のイオン輸送がイオンペア形成によって促進されることを 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、界面輸送で大きな役割を果たすと考えられる。Fig 1 に示すように、FIT には4つのメカニズムがあると想定されている<sup>[1]</sup>。しかし界面を輸送される分子を選択的に観測することは困難であり、FIT の微視的なメカニズムの理解に対して、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  $\text{Cl}^-$  - テトラブチルアンモニウム ( $\text{TBA}^+$ )の系における水/ジクロロメタン界面での FIT を再現し、その輸送機構を分子レベルで解明した。

また、Laforge らはある種の親水性イオンについて、ごく微量の疎水性対イオンが界面輸送を劇的に促進することを報告しており<sup>[2]</sup>、界面での局所的なイオンペア形成が界面移動を触媒する”Shuttling mechanism”を提唱している(Fig 2)。<sup>[2]</sup> これについても、我々は先と同じ系を用いて検証した。

**【方法】** FIT のメカニズムは、その過程に

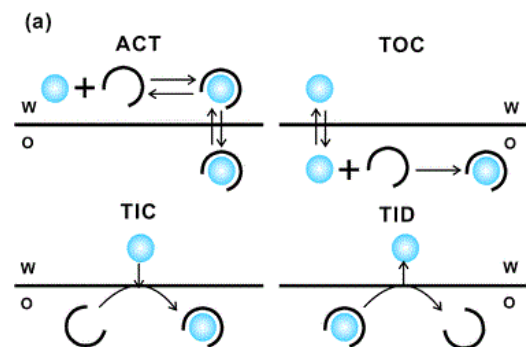


Fig 1.

Four mechanisms of facilitated ion transfer<sup>[1]</sup>

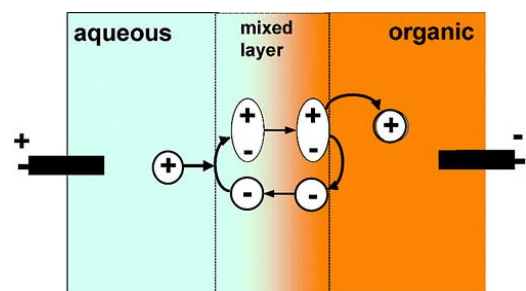


Fig 2.

Scheme of the shuttling mechanism<sup>[2]</sup>

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自由エネルギー面を計算することで解析できる。そこで本研究ではこの系を記述する座標として、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  $G^{(2)}(z, r)$  を計算した。座標の取り方についての詳細は Fig 3 に示す。今回、水 - ジクロロメタン界面での  $\text{Cl}^-$  イオンの輸送について、テトラブチルアンモニウムカチオン ( $\text{TBA}^+$ ) による FIT を計算した。

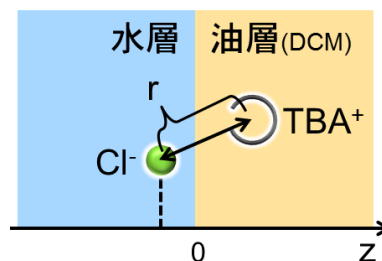


Fig 3. Definition of coordinates  $z$  and  $r$ .

**【結果・考察】** 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 4 に示す。ここで、 $z=0$  が水相と油相の界面にあたる。また、自由エネルギー面の反応経路を図中に点線で示している。図より、イオンが油相に行くにしたがって自由エネルギーが高くなる様子が見られるが、イオンがペアを形成する場合 ( $r=4\text{\AA}$  程度) には障壁の低い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 を示している。また、この系におけるイオンペアの形成が界面 ( $z=0$ ) 付近で起きていることから、この系の FIT は、Fig. 1 での TIC/TID であると分かる。さらに  $z$  が大きいところ、すなわちイオンが十分油相にある状態では、 $r$  が大きくなる方向に安定な経路が存在することが分かった。これは、油相のバルクにまで達したイオンペアは、印加電圧の効果により引き離されることを表している。界面での局所的なイオンペア形成により、輸送の障壁を下げていることが示され、すなわち、”Shuttling mechanism” の存在が確かめられた。

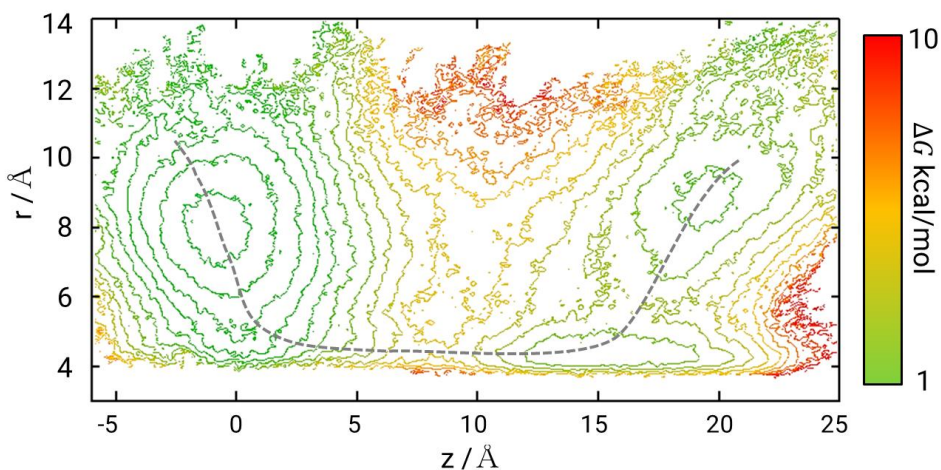


Fig 4.

2-D free energy surface  $G^{(2)}(z, r)$  with external field of 0.2 V/nm, where the contour values are shown with 0.66667 kcal/mol interval.

### 【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