

## イオンの溶媒間移行エネルギーの新しい理論 依頼講演

【発表番号】 D1008。

【登録タイトル】 イオンの溶媒間移行エネルギー理論の新展開

### 【一般向け解説概要】

イオンが水から油（有機溶媒）へ移動する際のエネルギーをイオンの溶媒間移行エネルギー ( $\Delta G_{tr}^{\circ}$ ) と呼ぶが、これはイオンの溶媒抽出、液膜輸送、イオン選択性電極、イオン移動ボルタンメトリーなどの分離・検出系の理解において重要である。従来、 $\Delta G_{tr}^{\circ}$  は、ボルン式に代表されるようなイオンと溶媒分子間の静電的相互作用に基づいて解釈されてきたが、理論値と実験値の十分な一致が見られていない。近年、発表者らは、イオンと溶媒分子の近接相互作用が重要であることを見出し、イオンの表面電場  $E$  が  $\Delta G_{tr}^{\circ}$  を表す有用な指標であることを理論的に示した。

【発表者（○；登壇者／下線；連絡担当者）】 神戸大院理 ○大堺利行

神戸大学 神戸市灘区六甲台町 1-1 078-803-5682 メールアドレス osakai@kobe-u.ac.jp

イオンの溶媒間移行ギブズエネルギー ( $\Delta G_{tr}^{\circ}$ ) は、溶媒抽出、液膜、イオン選択性電極、イオン移動ボルタンメトリーなどの分離・検出系の理解において重要である。従来、 $\Delta G_{tr}^{\circ}$  は、イオンの  $z/r$  ( $z$  は電荷数、 $r$  はイオン半径) に比例するボルン型の静電エネルギーを基本として解析されてきた。しかし発表者らは、様々な大きさのポリ酸アニオン ( $z = -2 \sim -6$ ) の  $\Delta G_{tr}^{\circ}$  が、イオンの表面電場  $E (\propto z/r^2)$  に関係することを電気化学測定によって見出し、イオン—溶媒間の近接相互作用に基づく非ボルン型理論を提案した[1]。

*ab initio* 分子軌道法の研究を参照すると、イオン—溶媒 (1:1) 間の近接相互作用 (双極子、分極、電荷移動などによる) のエネルギーは、 $E$  の二次関数で表すことができる。先の理論[1]では、 $\Delta G_{tr}^{\circ}$  から空孔形成エネルギー ( $\propto 4\pi r^2$ ) を予め差し引いた電荷依存項を近接相互作用エネルギーとして解析したが、空孔形成エネルギーを近接相互作用の定数項として組み入れることによって、より統一的でシンプルな解釈が可能になることが分かった[2]。ポリ酸アニオンを含む疎水性イオンの  $\Delta G_{tr}^{\circ}$  の実験値 (イオン表面積当たり) は、理論的予測に従って  $E$  の二次関数の依存性を示した。一方、水和したまま油相に移動することが知られている親水性イオン ( $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{Br}^-$  など) については、水和イオンと直接相互作用する溶媒分子の数を水和数に比例すると仮定したところ、水和イオンの表面の  $E$  を用いて同様に理論通りの依存性が確認された。

これまでの解析では、イオンを球に仮定していたが、現在、親水性解離基と疎水性部位を併せ持つ有機イオンについて本理論の拡張を試みている。Gaussian 計算に基づく分子内の電荷分布からイオン表面での  $E$  の分布を求め、非ボルン型理論を適用して  $\Delta G_{tr}^{\circ}$  を数値的に求める新しい手法を開発中である。イオン (うまくいけば中性分子も) が係る様々な分離・検出系への応用が期待される。

[1] T. Osakai, K. Ebina, *J. Phys. Chem. B*, **1998**, *102*, 5691.

[2] 村上 渉, 山本雅博, 枝 和男, 大堺利行, 本討論会要旨集 (E2003)