

令和 2 年 6 月 15 日現在

機関番号：14501

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2017～2019

課題番号：17K05902

研究課題名(和文)非ボルン型溶媒和モデルを用いる油水界面でのイオン吸着の理論的予測

研究課題名(英文)Theoretical prediction of ion adsorption at oil/water interfaces using a non-Bornian solvation model

研究代表者

大塚 利行 (Osakai, Toshiyuki)

神戸大学・理学研究科・准教授

研究者番号：30183023

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,800,000円

研究成果の概要(和文)：油水界面でのイオン(または分子)の吸着反応は、溶媒抽出、コロイド、イオンセンサーなどの分離・検出系のメカニズムの理解において基本的に重要である。しかし、吸着反応の研究は必ずしも容易ではなく、十分な解明はなされていない。本研究では、研究代表者が提案したイオンの溶媒和エネルギーの理論モデル(非ボルン型理論)を用いて、界面活性な有機イオンの界面吸着反応の新しいシミュレーション法の開発を目的とした。電荷を持つイオンへの応用の基礎検討として、本研究では、まず中性分子(アルキルアルコール)のシミュレーション法を開発した。シミュレーションにより求められた吸着エネルギーや吸着配向は実験とよく一致した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

界面活性剤が油水界面に吸着することはよく知られているが、その理由については十分理論的に解明されておらず、定性的な理解にとどまっている。本研究で開発するシミュレーション法では、吸着エネルギーや界面での分子配向を、比較的容易な理論計算によって定量的に予測することができる。コロイド科学や分析化学などの学問分野の基礎的な進展を期待することができるものである。

研究成果の概要(英文)：Adsorption of ions or molecules at the oil/water interface is important for understanding the reaction mechanism in separation/detection systems including solvent extraction, colloids, and ion sensors. However, the adsorption reaction is usually difficult to study, so that enough understanding has not been obtained. In this study, we have employed a recently proposed solvation model (the so-called non-Bornian theory) to develop a simulation method for adsorption of ions or molecules at the oil/water interface. Using the developed method, we have successfully showed its utility for the adsorption of alkyl alcohols (non-ionic detergents) at the 1, 2-dichloroethane/water interface. The theoretical prediction of adsorption energy and molecular orientation is in harmony with the experimental data.

研究分野：電気分析化学

キーワード：油水界面 吸着 シミュレーション 非ボルン型理論

1. 研究開始当初の背景

油水界面での界面活性物質の吸着反応は、界面での電荷（電子またはイオン）の移動、相間移動触媒、コロイド現象などの様々な界面プロセスを理解する上で基本的に重要である。古くから、界面張力やキャパシタンスの測定が行われ、また最近では界面の二次高調波や界面の吸着種からの蛍光応答の光電気化学的測定によって、さまざまな吸着系についての実験的研究が盛んに行われている。しかし、どのように吸着反応が起こるのかについては定性的理解にとどまり、どのような分子間相互作用がどのくらい吸着反応に寄与するのかといった定量的理解はほとんど進んでいなかった。

2. 研究の目的

これまで研究代表者は、分極性油水界面を用いる電気化学測定（イオン移動ボルタンメトリー）によって、さまざまなイオンの標準移動ギブズエネルギー ($\Delta G_{tr}^{0,W \rightarrow O}$) の測定を行ってきた。この実験データの解析に基づいて、イオン溶媒和の新しいモデル（いわゆる非ボルン型理論）を提案した。この理論では、量子化学計算に基づいてイオンの表面のローカルな電場を求め、 $\Delta G_{tr}^{0,W \rightarrow O}$ のようなエネルギー値を回帰分析によって反経験的に予測できる。たとえば 1,2-ジクロロエタン(DCE)/水(W)界面において 26 種の陽イオンと 24 種の陰イオンの $\Delta G_{tr}^{0,W \rightarrow O}$ を $2 \sim 3 \text{ kJ mol}^{-1}$ の比較的小さな誤差で正確に見積もれることが示されている（雑誌論文, Anal. Sci. 2018）。そして非ボルン型理論では、溶質（イオン）と溶媒との近接相互作用のみを考慮し、エネルギー的に寄与の小さいボルン型の長距離相互作用を無視している。これによって、油水界面でのイオンや分子の吸着エネルギーを簡便に評価することが可能になると考えられる。図 1 には、一例として安息香酸イオンが油水界面に部分的に横切った状態を示している。この状態がエネルギー的に最小であれば吸着状態となり、界面より下に示すイオン表面のみが水相から油相へ移動したとみなせば、非ボルン型理論によってその“部分的”移動のエネルギー、すなわち吸着エネルギー ($\Delta G_{ad}^{0,W \rightarrow I}$) を評価できるであろう。本研究では、界面の電気二重層の影響を受けにくい中性の界面活性分子として、三種のアルキルアルコール（1-ドデカノール、1-オクタノール、および 1-ヘキサノール）の DCE/W 界面での吸着反応などを取り上げ、上記の仮説の妥当性について検証した。

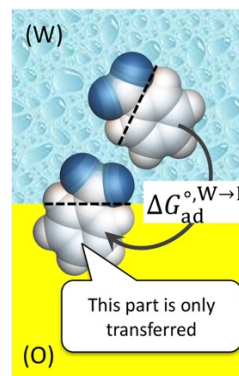


図 1 油水界面への分子吸着

3. 研究の方法

(1) 量子化学計算： 界面活性分子の吸着状態の計算のため、Gaussian09 による DFT（密度汎関数理論）計算（計算レベル：B3LYP/6-311++G(2d,p)）を用いて真空中での分子の最適化構造を求め、部分原子電荷を得た。この計算結果に基づき、先に開発したサブプログラム（引用文献①）を用いて分子の van der Waals 表面での局所電場を求めた。この局所電場の値は、以下に述べる非ボルン型理論による分子の“部分的”移動のエネルギーの計算に用いた。

(2) 吸着状態の予測： Visual Basic 6.0 を用いて、界面での分子の吸着状態を予測するプログラムを作成した。吸着種の界面に対する幾何学的配置を決定するため、図 2 に示すように、界面法線に対する配向角 (θ)、分子軸周りの回転角 (ω)、油相への進入深さ (d) を定義した。そして、吸着状態を知るため、 θ と ω を 1° ずつ、 d を 0.1 \AA ずつ変化させ、非ボルン型理論による分子の“部分的”移動のギブズエネルギーが最小となる θ 、 ω 、 d の組み合わせを求めた。なお、この中性分子のギブズエネルギーの計算には、26 種の陽イオンと 24 種の陰イオンのデータを合わせて得られた $\Delta G_{tr}^{0,W \rightarrow O}$ の回帰式（雑誌論文, Anal. Sci. 2018 の付録、一部修正）を用いた。

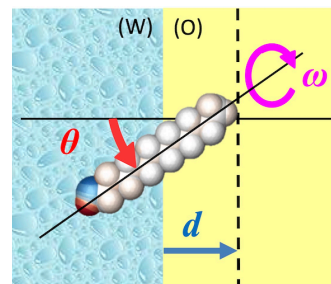


図 2 分子の吸着配向を示す三つのパラメーター

(3) 吸脱着プロセスのエネルギー計算： 簡単のため、吸着状態において決定された θ と ω の値を一定にしたまま、 d を 0.1 \AA ずつ変化させて吸脱着プロセスにおけるエネルギー変化を計算した。この計算には Visual Basic 6.0 で作成した別のプログラムを使用した。

(4) 界面張力の測定： 理論計算との比較検討のため、滴重法を用いて $0 \sim 0.500 \text{ M}$ のアルキルアルコールを含む DCE と W との界面の界面張力を様々な温度（15, 20, 25, 30, 35°C）で測定した。Langmuir の吸着等温式を仮定して、三種のアルキルアルコールの DCE から界面への吸着エネルギー ($\Delta G_{ad}^{0,O \rightarrow I}$) を求めた。

4. 研究成果

(1) 吸着状態の理論的予測： 表 1 に、三種のアルキルアルコールの $\Delta G_{ad}^{0,O \rightarrow I}$ の実験値と理論値を比較した。概ね良い一致が見られ、非ボルン型理論による本アプローチが、油水界面での中性

分子の吸着エネルギーの予測に有効であることが明らかになった。

表1 アルキルアルコールの $\Delta G_{\text{ad}}^{\circ,0 \rightarrow 1}$ の実験値と理論値

	$\Delta G_{\text{ad}}^{\circ,0 \rightarrow 1}$ (kJ mol ⁻¹)	
	実験値	理論値
1-ドデカノール	-5.9	-5.21
1-オクタノール	-5.7	-5.21
1-ヘキサノール	-6.8	-5.32

吸着エネルギーの計算においては同時に吸着配向の情報、すなわち θ 、 ω 、 d の値も得られた。 d の値はアルキル基の鎖長に応じて、14.4、10.2、8.0 Å (表1の順)となったが、 θ と ω の値(それぞれ、33-34°および0°)はアルキル基の鎖長に依存しなかった。なお、水相から界面への吸着エネルギー($\Delta G_{\text{ad}}^{\circ,W \rightarrow 1}$)も理論的に評価できた。 $\Delta G_{\text{ad}}^{\circ,W \rightarrow 1}$ の値はメチレン基(-CH₂-)一つ当たり-2.97 kJ mol⁻¹変化した。この値は $\Delta G_{\text{tr}}^{\circ,W \rightarrow 0}$ の実験値(引用文献②)から見積もられた値(-3.05 kJ mol⁻¹)とよく一致した。

(2) 吸着過程の理論的予測: (1)で決定した θ と ω の値を固定し、 d を変化させてアルキルアルコールの吸着過程でのギブズエネルギー変化を理論的に見積もった。典型例として1-ドデシルアルコールの結果を図3に示す。もし、この分子が水相側から油相側へ移動したとすると、アルキル基の先端の水素原子が界面に接したとき($d=0$)から、ほぼ単調にエネルギーが減少し始める。これは、疎水性のアルキル基が油相中で安定化されるためだと考えられる。そして、アルキル基がほとんど油相に貫入し、水酸基が水相側にエネルギーが最小値を示し、その後、親水性の水酸基の油相への移動にともないエネルギーが上昇する。このように、従来は定性的な解釈しかできなかった分子の界面吸着過程が、理論的なエネルギーの見積もりによって定量的に解釈できることが明らかになった。

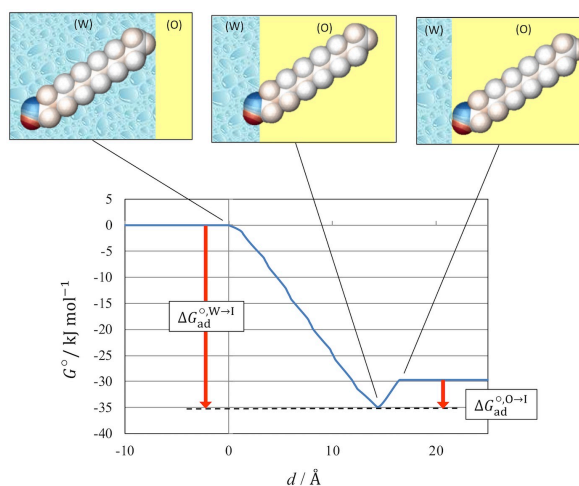


図3 1-ドデカノールのDCE/W界面での吸着過程のギブズエネルギー変化

(3) エネルギー分割: さらに本研究では、図3に示すような吸着過程でのエネルギー変化がどのような分子間相互作用によるものかを、エネルギー分割により詳細に考察することを試みた。本研究では、分子のDCEまたは水との相互作用を、空孔形成エネルギー、表面電場が正か負に極めて大きい分子表面(水分子を油相へ共抽出する)からの寄与、および表面電場の大きさがある域値を超えない正・負の分子表面からの寄与に分け、それぞれのエネルギー値を定量的に評価した。詳しい結果は省略するが、アルキル基の吸着に対する寄与には、空孔形成エネルギーだけでなく、アルキル基の正に帯電した表面の水に対する親和性もある程度寄与することが示唆された。

上記の(1)～(3)の研究成果は雑誌論文(Langmuir 2019)にまとめて報告している。本研究ではさらにイオン性の吸着種についても開発した手法を応用展開した。イオン性の吸着種は油水界面の電気二重層からの静電的な影響を受けると考えられるため、非ボルン型理論から見積もられる化学的エネルギーに加えて、電気二重層とイオン電荷との間のクーロンエネルギーも考量する必要がある。本研究では、ドデシル硫酸イオンのDCE/W界面での吸着反応について検討を行った。まだ予備的検討の段階であるが、ドデシル硫酸イオンの吸着エネルギーが界面の電位差に依存して変化することが理論計算によって示唆された。さらに詳しい検討については、引き続き採択された基盤研究(C)(20K05554)において実施中である。

<引用文献>

- ① T. Osakai, Y. Naito, K. Eda, M. Yamamoto, Prediction of the Standard Gibbs Energy of Transfer of Organic Ions Across the Interface between Two Immiscible Liquids, J. Phys. Chem., Vol. 119, 2015, pp. 13167-13176.

- ② A. Sebel, V. Marecek, Z. Samec, R. Fuoco, Standard Gibbs energies of transfer of univalent ions from water to 1,2-dichloroethane, *Electrochim. Acta*, Vol. 37, 1992, pp. 231–235.

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計5件（うち査読付論文 5件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 3件）

1. 著者名 Akiyoshi Yamada, Erina Yoshida, Kazuo Eda, Toshiyuki Osakai	4. 巻 34
2. 論文標題 Prediction of the Standard Gibbs Energy of Ion Transfer across the 1,2-Dichloroethane/Water Interface	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Analytical Sciences	6. 最初と最後の頁 919 ~ 924
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) https://doi.org/10.2116/analsci.18P088	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -
1. 著者名 Yu Fujii, Erina Yoshida, Toshiyuki Osakai	4. 巻 91
2. 論文標題 A Strategy for in Silico Prediction of the Membrane Permeability of Drugs	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Bulletin of the Chemical Society of Japan	6. 最初と最後の頁 1618 ~ 1624
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) https://doi.org/10.1246/bcsj.20180220	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Toshiyuki Osakai	4. 巻 35
2. 論文標題 Is the Oil Water Interface the Simplest and Best Suited Model for Understanding Biomembranes?	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Analytical Sciences	6. 最初と最後の頁 361 ~ 366
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) https://doi.org/10.2116/analsci.18R005	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -
1. 著者名 Hajime Katano, Kohei Uematsu, Yasuhiro Kuroda, Toshiyuki Osakai	4. 巻 796
2. 論文標題 Ion transfer at the interface between water and fluorous solvent 1,1,1,2,3,4,4,5,5,5-decafluoropentane	5. 発行年 2017年
3. 雑誌名 Journal of Electroanalytical Chemistry	6. 最初と最後の頁 82 ~ 87
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) https://doi.org/10.1016/j.jelechem.2017.04.024	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 Akihyoshi Yamada, Erina Yoshida, Kazuo Eda, Toshiyuki Osakai	4. 巻 34
2. 論文標題 Prediction of the Standard Gibbs Energy of Ion Transfer across the 1,2-Dichloroethane/Water Interface	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Analytical Sciences	6. 最初と最後の頁 印刷中
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

〔学会発表〕 計17件 (うち招待講演 0件 / うち国際学会 1件)

1. 発表者名 吉田絵里奈, 藤井 湧, 山田晃嘉, 大塚利行
2. 発表標題 イオン移動ボルタンメトリーと非ボルン型理論に基づく薬剤吸収の評価法の開発
3. 学会等名 第78回分析化学討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 染川直紀, 山田晃嘉, 枝 和男, 大塚利行
2. 発表標題 非ボルン型溶媒モデルを用いる油水界面での中性分子の吸着状態の予測
3. 学会等名 第78回分析化学討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 加藤岳志, 植松 宏平, 黒田康裕, 片野 肇, 大塚利行
2. 発表標題 2H, 3H-デカフルオロペンタン / 水界面でのイオン移動ギブズエネルギーの決定と非ボルン型溶媒モデルを用いる解析
3. 学会等名 第78回分析化学討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 片野 肇, 黒田康裕, 植松宏平, 加藤岳志, 大塚利行
2. 発表標題 2H,3H-デカフルオロペンタンおよびその混合溶媒 / 水界面でのイオン移動反応
3. 学会等名 第78回分析化学討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 染川直紀, 枝 和男, 大塚 利行
2. 発表標題 非ボルン型溶媒和モデルを用いる油水界面での吸着反応の予測
3. 学会等名 日本分析化学会近畿支部創設65周年記念講演会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 染川直紀, 枝 和男, 大塚利行
2. 発表標題 非ボルン型溶媒和モデルを用いる油水界面での吸着反応の予測
3. 学会等名 第64回 ポーログラフィーおよび電気分析化学討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 吉田絵里奈, 大塚 利行
2. 発表標題 イオン移動ボルタンメトリーと非ボルン型溶媒和モデルに基づく薬剤吸収の評価
3. 学会等名 第64回 ポーログラフィーおよび電気分析化学討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 加藤岳志, 植松 宏平, 黒田康裕, 片野 肇, 枝 和男, 大塚利行
2. 発表標題 2H,3H-デカフルオロペンタン / 水界面でのイオン移動ギブズエネルギーの決定と非ボルン型溶媒モデルを用いる解析
3. 学会等名 第64回 ポーラログラフィーおよび電気分析化学討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 吉田絵里奈, 大塚 利行
2. 発表標題 イオン移動ボルタンメトリーと非ボルン型溶媒モデルに基づく薬剤吸収の評価
3. 学会等名 2018年度第3回関西電気化学研究会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 山田晃嘉, 吉田絵里奈, 大塚利行
2. 発表標題 1,2-ジクロロエタン / 水界面におけるイオン移動ギブズエネルギーの測定および非ボルン型理論の適用
3. 学会等名 第77回分析化学討論会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 染川直紀, 山田晃嘉, 枝 和男, 大塚利行
2. 発表標題 非ボルン型溶媒モデルを用いる油水界面での吸着エネルギーの見積り
3. 学会等名 第68回コロイドおよび界面化学討論会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 K. Uematsu, H. Katano, Y. Kuroda, T. Osakai
2. 発表標題 Ion Transfer Reaction at the Interface between Water and a Fluorous Solvent 1,1,1,2,3,4,4,5,5,5-Decafluoropentane
3. 学会等名 The 21st International Solvent Extraction Conference (国際学会)
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 山田晃嘉, 吉田絵里奈, 枝 和男, 大塚利行
2. 発表標題 非ボルン型溶媒和モデルを用いる1,2-ジクロロエタン/水界面におけるイオン移動ギブズエネルギーの予測
3. 学会等名 第63回ポーラログラフイーおよび電気分析化学討論会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 染川直紀, 山田晃嘉, 枝 和男, 大塚利行
2. 発表標題 非ボルン型溶媒和モデルを用いる油水界面での吸着状態の予測
3. 学会等名 第63回ポーラログラフイーおよび電気分析化学討論会
4. 発表年 2017年

1. 発表者名 染川直紀, 山田晃嘉, 枝 和男, 大塚利行
2. 発表標題 非ボルン型溶媒和モデルを用いる油水界面での中性分子の吸着状態の予測
3. 学会等名 第78回分析化学討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 加藤岳志, 植松 宏平, 黒田康裕, 片野 肇, 大堺利行
2. 発表標題 2H,3H-デカフルオロペンタン / 水界面でのイオン移動ギブズエネルギーの決定と非ボルン型溶媒モデルを用いる解析
3. 学会等名 第78回分析化学討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 片野 肇, 黒田康裕, 植松宏平, 加藤岳志, 大堺利行
2. 発表標題 2H,3H-デカフルオロペンタンおよびその混合溶媒 / 水界面でのイオン移動反応
3. 学会等名 第78回分析化学討論会
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

Osakai Laboratory http://www2.kobe-u.ac.jp/~osakai/
--

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究協力者	枝 和男 (EDA Kazuo) (00193996)	神戸大学・理学研究科・准教授 (14501)	