

令和 6 年 5 月 31 日現在

機関番号：17102

研究種目：若手研究

研究期間：2021～2023

課題番号：21K14507

研究課題名（和文）界面曲率とイオン水和の協同によるソフト界面の対イオン結合の制御機構

研究課題名（英文）Mechanism of the counterion binding at soft interface controlled by ion hydration and interfacial curvature

研究代表者

今井 洋輔 (Imai, Yosuke)

九州大学・基幹教育院・助教

研究者番号：90738816

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,500,000円

研究成果の概要（和文）：この研究の目的は、界面活性物質が形成する曲率の異なる分子集合体への対イオン結合の分子メカニズム解明である。オクチルベンゼンスルホン酸吸着膜（平面）およびミセル（球面）を対象に、2価対カチオンCa(2+)とスルホ基(SO<sub>3</sub><sup>-</sup>)間の結合や相互作用について、Caを標的とした全反射、透過、蛍光XAFSの水和構造解析より調査した。吸着膜、ミセル表面およびバルク溶液中のCa(2+)で、XAFSスペクトルの形状に有意な差はなく、ミセル表面や吸着膜でのCaイオンの水和構造は、バルク溶液中での完全水和のものと類似の構造であることが明らかとなった。対イオン結合のCollins則などの先行理論の検証が期待される。

研究成果の学術的意義や社会的意義

界面の官能基と相互作用するCaなどの軽元素の多価イオンの水和構造については、配位数や配位距離などの構造パラメーターを実験的に定量した実験データがこれまでに報告されておらず、その方法論を確立した点に本申請課題の学術的意義がある。脂質細胞膜やDNAやたんぱく質などに対するCaイオンの効果など、生体分子へのイオン効果について、水和レベルから分子メカニズムを明らかにする応用研究の進展が期待される。

研究成果の概要（英文）：The purpose of this research is to elucidate the molecular mechanism of counterion bonding to molecular assemblies with different curvatures formed by surfactants. The interaction between divalent cation Ca(2+) and sulfonate group (SO<sub>3</sub><sup>-</sup>) were investigated by hydration structure analysis of Ca(2+) through total reflection, transmission, and fluorescence XAFS, for octylbenzenesulfonic acid adsorbed films (planar) and micelles (spherical). There was no significant difference in the shape of the XAFS spectra of Ca(2+) among adsorbed films, micelles, the bulk solution. Thus, the hydration structure of Ca ions on the micelle surface and adsorption film was similar to that in the bulk solution. These data are expected to verify previous theories such as the Collins law of counterion bonding.

研究分野：界面物理化学

キーワード：水溶液表面 多価対イオン 水和

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

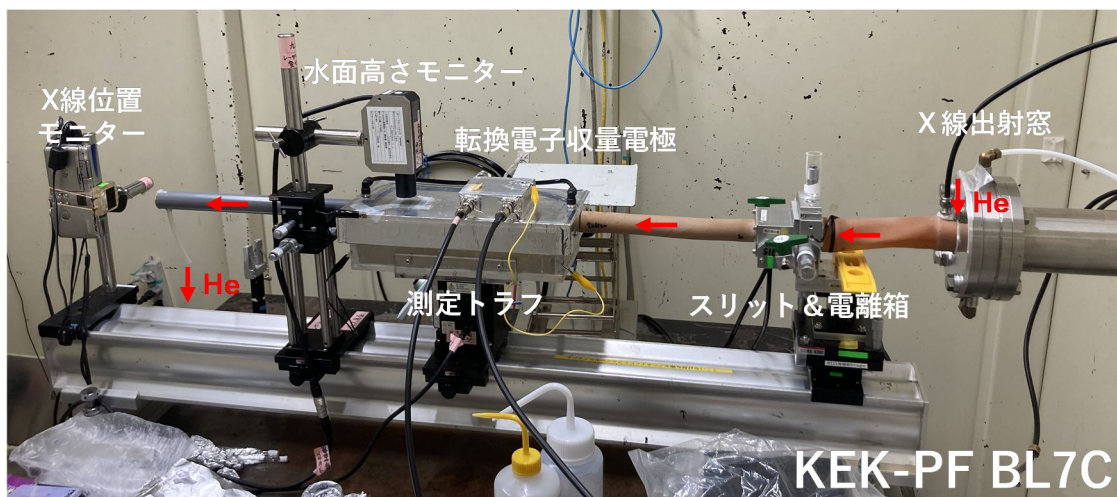
### 1. 研究開始当初の背景

細胞膜のイオンチャネルによる電荷調節やミネラルイオンによる膜曲率の制御など、生体内の複雑な機能発現に「数 ~ 数十 nm 領域の曲がった界面での対イオン効果」が重要な役割を担っている例は数多くみられる。それらの分子メカニズムを明らかにするためには、表面官能基と対イオンとの結合状態や相互作用の評価が不可欠である。特に生体内では、 $\text{Ca}^{2+}$ や  $\text{Mg}^{2+}$ 等の多価対カチオンと  $\text{Na}^+$ や  $\text{K}^+$ 等の1価対カチオンが競合しており、このような状況下では、申請者の過去の多価対アニオン系のデータから、対イオン-官能基間のクーロン引力とイオン水和による立体障害の2つが結合状態や相互作用を決める主要因であることが示唆されていた。しかしながら、界面に存在するCaなどの軽元素カチオンの水和構造に関して、先行して発展してきたCollins則などの経験則や理論計算による推察と比較して、実験研究の方は水和数や配位距離などの直接的な構造パラメータから評価できる手法の開発そのものが立ち遅れていた、という背景がある。

### 2. 研究の目的

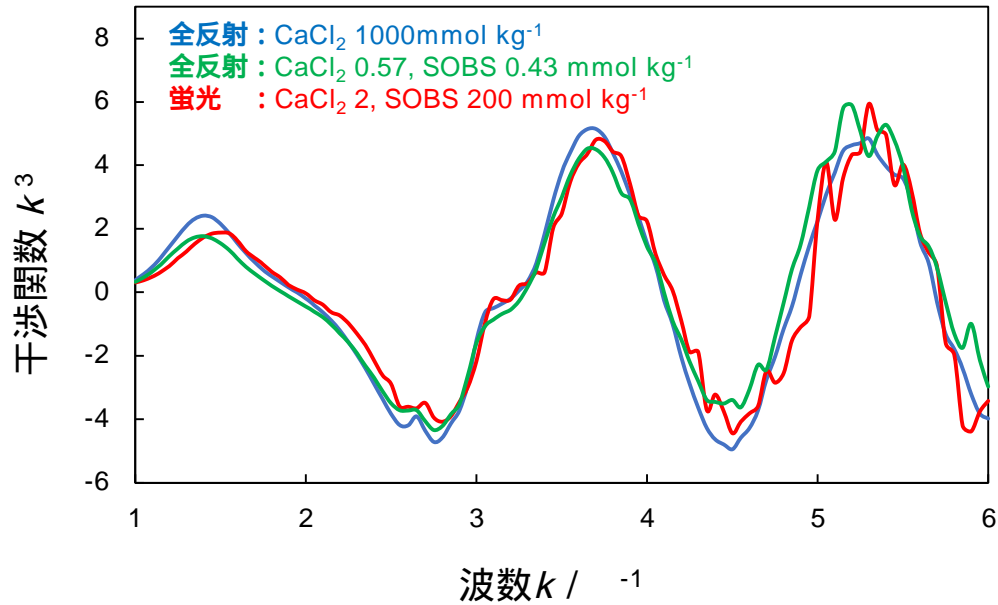
このような状況下で申請者は、次の二つを目的に研究を開始した。(1) 界面に存在する軽元素対カチオンの水和構造評価が可能な実験手法を開発すること、(2) それを対イオンを含む界面活性剤水溶液の表面吸着膜(平面)やミセル表面(球面)に用いて水和構造と界面曲率と対イオン結合の関係を明らかにすること。

### 3. 研究の方法



渡辺巖先生が開発し、申請者らが展開してきた全反射 XAFS 測定 (今井ら、日本化学会論文誌、91 巻、p1487、2018 年) を軽元素対カチオンに適用するため、改良を行った。軽元素の K 吸収端をプローブとした XAFS は、X 線のエネルギーがテnder-X 線以下であり、大気中では X 線の減衰により測定が困難であるため、X 線の光路を全て He 雰囲気においた。実験対象として、オクチルベンゼンスルホン酸ナトリウム (SOBS) と塩化カルシウム ( $\text{CaCl}_2$ ) の混合水溶液を採用し、表面吸着膜での  $\text{Ca}^{2+}$  の水和構造および溶液ミセル表面の  $\text{Ca}^{2+}$  の水和構造を、それぞれ Ca の K 吸収端をプローブとした全反射 XAFS 測定および蛍光 XAFS 測定 (SAGA-LS BL06 にて実施) と、それらの EXAFS 解析より調べた。

#### 4. 研究成果



全反射および蛍光 XAFS から得られた スペクトルを上図に示す。 $\text{Ca}^{2+}$ が水溶液表面で完全水和をする条件(青)、 $\text{Ca}^{2+}$ がオクチルベンゼンスルホン酸吸着膜のスルホ基と相互作用をする条件液(緑)、 $\text{Ca}^{2+}$ が溶液内のミセル表面のスルホ基と相互作用をする条件(赤)でスペクトルの形状に有意な差は見られなかった。このことから、平面の吸着膜でも球面のミセル表面でも、 $\text{Ca}^{2+}$ が溶液中と同様に完全水和をしていることが示唆された。これは Collins 則から予想される描像と同様である。今後の EXAFS 解析により水和数や配位距離などの構造パラメーターの定量も期待される。

本申請課題は、界面に存在する軽元素対カチオンの水和構造を評価する方法論を確立した点に学術的意義がある。脂質細胞膜や DNA、たんぱく質などに対する Ca イオンの効果など、生体分子へのイオン効果について、水和レベルから分子メカニズムを明らかにする応用研究の進展が期待される。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 0件）

1. 著者名 今井 洋輔	4. 巻 46
2. 論文標題 熱力学を基盤とした界面吸着膜の対イオン結合の研究	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 膜	6. 最初と最後の頁 254-260
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.5360/membrane.46.254	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 -

〔学会発表〕 計1件（うち招待講演 1件/うち国際学会 0件）

1. 発表者名 今井 洋輔
2. 発表標題 熱力学を基盤とした界面吸着膜の対イオン結合の研究
3. 学会等名 膜学会年会（招待講演）
4. 発表年 2021年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

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
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------