

# 白雲母／水界面におけるカフェイン分子の吸着構造 Adsorption Structure of Caffeine Molecules on a Muscovite/Water Interface

佐久間博<sup>1</sup>, 川野潤<sup>2</sup>, 中尾裕則<sup>3</sup>

<sup>1</sup>物質・材料研究機構, 〒305-0044 つくば市並木 1-1

<sup>2</sup>北海道大学, 〒060-0810 札幌市北区北 10 条西 8

<sup>3</sup>KEK 物構研放射光, 〒305-0801 つくば市大穂 1-1

Hiroshi SAKUMA<sup>1,\*</sup>, Jun KAWANO<sup>2</sup>, and Hironori NAKAO<sup>3</sup>

<sup>1</sup>National Institute for Materials Science, 1-1 Namiki, Tsukuba, 305-0044, Japan

<sup>2</sup>Hokkaido University, N10 W8, Kita-ku, Sapporo 060-0810, Japan

<sup>3</sup>PF, IMSS, KEK, Tsukuba 305-0801, Japan

## 1 はじめに

飲料水中のカフェインは、適量であれば覚醒作用や鎮静作用等の効能があり有用である。一方でアレルギー反応、頭痛、吐き気等の原因の一つと考えられており、飲料水からの安全な除去技術の開発が望まれている。これまで人体に負の影響のない粘土鉱物をカフェイン吸着剤とする研究がなされ[1,2]、一部実用化もされているが、その吸着メカニズムは解明されておらず、吸着能の向上限界を見積もることができていなかった。最近、我々は層状粘土鉱物の一つであるスメクタイトを吸着剤として利用した場合、層間イオンを Na から Al に交換することで、最大吸着量が 1.6 倍に上昇することを発見した [3]。

本研究では、粘土鉱物表面へのカフェイン吸着メカニズムの解明を目指し、白雲母表面／水界面にカフェインを吸着させ、表面 X 線散乱実験から構造を明らかにする。

白雲母表面はスメクタイトのアナログ物質である。これには二つの理由がある。第一に白雲母は結晶性が良く、表面 X 線 Crystal truncation rod (CTR) 散乱法を用いて固液界面の電子密度分布を 0.1 nm 以下の分解能で計測できる。第二に白雲母の層電荷がスメクタイトの約 2 倍であり、劈開した表面に存在する陽イオンの数は、スメクタイトの層間に存在する陽イオンの数と等しく、白雲母表面でのカフェイン吸着構造がスメクタイト層間の吸着構造に近いことが予想されるためである。

## 2 実験

試料準備：白雲母単結晶を劈開し、超純水に浸漬することで、空气中で表面に吸着する不純物を除去した。その後、カフェイン無し塩水二種類 (NaCl と AlCl<sub>3</sub> 水溶液) およびカフェインを溶解させた塩水を二種類用意し、白雲母をこれらの溶液に移し、測定セルにセットした。

測定：今回は表面と垂直方向の電子密度分布を測定するため、00L 方向の X 線 CTR 散乱を測定し

た。測定は物質構造科学研究所・放射光科学研究施設の BL-4C で実施し、X 線のエネルギーは 11 keV とし、二次元検出器で X 線散乱を測定した。

## 3 結果および考察

NaCl 水溶液中における白雲母表面の CTR 散乱プロファイルはカフェインの有無で有意な変化は見られなかった。一方で AlCl<sub>3</sub> 水溶液中ではカフェインの有無で CTR 散乱に有意な差が見られた。図 1 に AlCl<sub>3</sub> 水溶液中における白雲母表面の 00L 方向の X 線 CTR 散乱強度を示す。

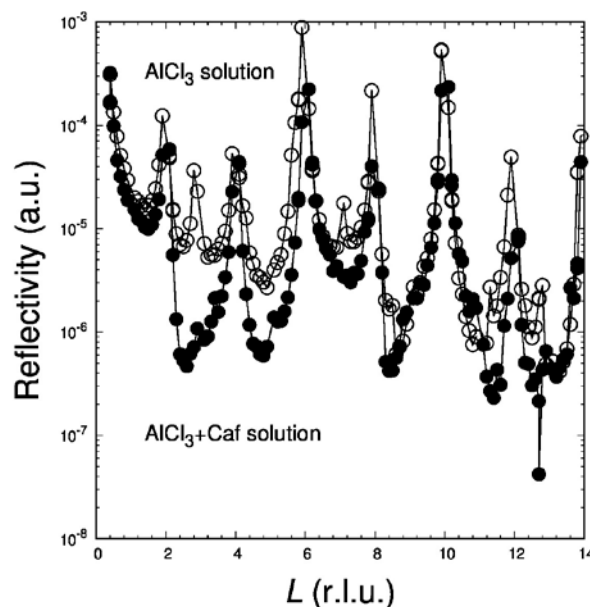


図 1：白雲母/AlCl<sub>3</sub> 界面 (○) と白雲母/AlCl<sub>3</sub>+Caf 界面 (●) の 00L 方向の表面 X 線 CTR 散乱強度。縦軸は反射率、横軸は逆格子単位(reciprocal lattice units)での  $L$  の変化。

白雲母のブラッグ反射は  $L$  の偶数の場所にあり、それらの間が界面からの弱い散乱である。強度については、より詳細なバックグラウンドノイズの除去

等の解析が必要であるが、カフェインが存在することで、界面からの X 線散乱強度の低下が明らかにみられる ( $L\sim 3, 5, 7, 11$  付近)。

このような表面の陽イオンが Na の場合には、変化が見られず、Al の場合には変化があったという結果は、Al の場合にカフェインの吸着が多いことを示唆している。我々の分子動力学計算の結果[3]では、表面の Na イオンは水和しやすく、外圏錯体を取りやすいため、陽イオンに配位したカフェイン分子も表面から離れやすい。一方で Al イオンは第一水和圏の水分子を強く拘束し、外圏錯体を取るものの、価数が大きいと、スメクタイトや白雲母表面に引き付けられ、安定化する。そのため、配位したカフェイン分子も結晶表面で安定化すると考えられる。今回の実験結果はこのシミュレーションの結果とも調和的である。つまりカフェインの吸着には陽イオンを結晶表面に拘束する必要があることを示唆している。

#### 4 まとめ

白雲母表面の陽イオンを Na や Al に交換することで、CTR 散乱の強度が変化した。これはカフェインの吸着構造の変化を示唆している。現在 00L 方向だけでなく、20L, 02L, 11L, 13L 方向の non specular 成分の測定も実施しており、これらの結果をまとめて白雲母の吸着構造を今後明らかとする。

#### 参考文献

- [1] T. Okada *et al.*, *Langmuir* **31**, 180 (2015).
- [2] T. Shiono *et al.*, *Biosci. Biotechnol. Biochem.* **81**, 1591 (2017).
- [3] H. Sakuma *et al.*, *J. Phys. Chem. C* **124**, 25369 (2020).

\* SAKUMA.Hiroshi@nims.go.jp