

菱田真史（東理大理）

水圏で働く機能性材料を構築するためには、材料の水和状態を詳しく知り、それを制御することが重要である。我々は水和の階層性に注目して研究を推進している。材料表面には材料に強く影響を受けた水の層（第一水和圏）が存在し、その外側には弱く影響を受けた水和層（第二水和圏）が存在していると考えられている。第一水和圏の水は様々な手法で観測されてきたが、第二水和圏の水の量や状態についてはいまだにわかっていないことが多い。我々はテラヘルツ分光法を用いて水の集団運動を観測することで、第二水和圏を含めた水和水の定量ができることを示してきた。たとえば、親水基にコリン基を持つ PC リン脂質膜では、第二水和圏を含めた水和層は水 4～5 層に及ぶ¹⁾。また、高分子 (PEG)²⁾ やタンパク質 (BSA)³⁾ でも 2～3 層の水和層が認められる。

第二水和圏の水の量や状態が材料の機能にも深く関わることが分かってきた。親水基をエタノールアミンにした PE リン脂質の場合、PC リン脂質とは正反対に、第二水和圏の水は純水よりも運動がしやすくなっていた⁴⁾。これは、第一水和圏の水の束縛が強すぎるために、第二水和圏での水同士の水素結合が破壊されるからである⁵⁾。水が運動しやすくなっているために、湿度低下に伴って膜は脱水和しやすく、容易に構造転移することが分かった⁴⁾。この相転移は生体膜の膜融合に必須のものであり、水和状態が生体膜の機能に関わる可能性が考えられる。

タンパク質の構造安定化にも第二水和圏の水の状態が大きく関わる。タンパク質が変性すると、第一水和圏の水は減少するが、第二水和圏で束縛された水は増加する³⁾。またここに様々な水溶性低分子を添加すると、第二水和圏の水を大きく束縛する低分子はタンパク質を安定化し、第二水和圏の水を運動しやすくする低分子はタンパク質を不安定化し変性しやすくなることが分かった⁶⁾。さらに、テラヘルツ光を照射することでタンパク質の水和や構造の平衡化が促進されることも分かった⁷⁾。

高分子の熱応答性にも第二水和圏の水が大きく関わる。高分子ミセルの親水・疎水バランスを変えると、ミセル内での親水基の充填状態が変化することで、第二水和圏で束縛された水の量が変化した。第二水和圏で束縛された水の量が少ないと、昇温と共に脱水和が起ることで凝集（曇点）が起きやすくなることが分かった⁸⁾。

このように、第二水和圏では水は束縛だけでなく、運動しやすくなることもあり、この状態や量が水圏における材料機能に密接に関与することが分かってきた。

1) Hishida, M.; Tanaka, K. *Phys. Rev. Lett.* **2011** *106*, 158102.

2) Tominaga, T.; Hishida, M.; Murakami, D.; Fujii, Y.; Tanaka, M.; Seto, H. *J. Phys. Chem. B* **2022**, *126*, 1758–1767.

3) Hishida, M.; Kaneko, A.; Yamamura, Y.; Saito, K. *J. Phys. Chem. B* accepted (DOI: 10.1021/acs.jpcc.3c02970).

4) Hishida, M.; Tanaka, K.; Yamamura, Y.; Saito, K. *J. Phys. Soc. Jpn.* **2014**, *83*, 044801.

5) Higuchi, Y.; Asano, Y.; Kuwahara, T.; Hishida, M. *Langmuir* **2021**, *37*, 5329–5338.

6) Hishida, M.; Anjum, R.; Anada, T.; Murakami, D.; Tanaka, M. *J. Phys. Chem. B* **2022**, *126*, 2466–2475.

7) Sugiyama, J.; Tokunaga, Y.; Hishida, M.; Tanaka, M.; Takeuchi, K.; Satoh D.; Imashimizu, M. *Nat. Commun.* **2023**, *14*, 2825.

8) Hishida, M.; Kanno, R.; Terashima, T. *submitted*.

PROFILE

菱田真史（東京理科大学理学部第一部化学科 准教授）

2009 年京都大学大学院理学研究科物理学・宇宙物理学専攻修了、博士（理学）。京都大学 iCeMS 特定研究員、筑波大学数理物質系助教を経て、2023 年より現職。専門分野は物理化学・コロイド界面化学・ソフトマター物理学。主な受賞歴に、日本化学会コロイドおよび界面化学部会・科学奨励賞（2019 年）、日本物理学会若手奨励賞（2018 年）ほか。ソフトマターの凝集構造形成に広く興味を持ち、種々の実験手法を組み合わせる傍ら、科学的知見を活かした芸術活動も行う。