

令和 4 年 6 月 20 日現在

機関番号：82626

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2019～2021

課題番号：19K05194

研究課題名(和文) パネル状多環芳香族を骨格とする三脚型ホスホン酸系表面処理剤の開発

研究課題名(英文) Development of tripodal phosphonic acid surfactants with polycyclic aromatic frameworks

研究代表者

平 敏彰 (Taira, Toshiaki)

国立研究開発法人産業技術総合研究所・材料・化学領域・主任研究員

研究者番号：40711974

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：本研究では生体膜の分子構造機能に着想を得て、水中で膜構造を自発的に形成する新規ホスホン酸系表面処理剤を開発した。すなわち、従来の飽和アルキル基を有する水に難溶なホスホン酸とは異なり、分子骨格内に共役系を導入した両親媒性のホスホン酸系表面処理剤を合成した。合成した一連のホスホン酸系表面処理剤は、特徴的な共役系に起因して分子がわずかに屈曲することにより分子間のパッキングが弱まり、従来の飽和アルキルホスホン酸と比べて親水性が向上し、水中において中空の閉鎖小胞体を自発的に形成した。この両親媒性ホスホン酸系界面活性剤の自発的な膜構造形成を利用した新しい表面処理プロセスの提案に至った。

研究成果の学術的意義や社会的意義

リン酸エステルに代表される有機リン化合物は、リン脂質の部分構造として生体膜の高次構造や機能に直結する重要な役割を担っている。そのため、これらの分子構造機能を模倣することは、生命の本質的な理解に留まらず、材料開発における新たな設計指針となるため学術的・産業的に重要である。

本研究では、親水・疎水バランスを最適化した両親媒性有機リン化合物を新たに設計・合成するものであり、リン脂質の利用が困難な強酸条件などの過酷な環境においても金属酸化物表面で多層膜構造を形成できる点を特徴とする。従って無機・有機接合界面の緻密な制御が重要となる多様な分野への波及効果が期待できる

研究成果の概要(英文)： We report that synthesis of amphiphilic phosphonic acids having conjugated moiety within the structure. In contrast to common phosphonic acids with the long saturated alkyl chain, the newly synthesized amphiphilic phosphonic acids disperse well in water, since they exhibited spoon-shaped molecules with slightly bent conjugated moiety and long alkyl chain handle. The amphiphilic phosphonic acids of simple single-tailed structure spontaneously formed bilayered vesicles without an external energy supply. We also revealed that they also provide layered structures at the surface of metal oxides.

研究分野：有機化学、界面化学、超分子化学

キーワード：ホスホン酸 両親媒性 自己組織化 界面活性剤 表面処理剤 二分子膜 ベシクル リポソーム

### 1. 研究開始当初の背景

リン酸エステルに代表される有機リン化合物は、リン脂質の部分構造として生体膜の高次構造や機能に直結する重要な役割を担っている。そのため、これらの分子構造機能を模倣することは、生命の本質的な理解に留まらず、材料開発における新たな設計指針となるため学術的・産業的に重要である。しかし、産業利用という観点において、リン酸エステルは酸・アルカリ耐性が低く、P-O-C結合が容易に加水分解しうることから、長期的安定性が課題となっている。

一方ホスホン酸は、リン酸エステルのP-O-C結合がP-C結合に置き換わった有機リン化合物であり、化学的安定性が高い。そのためホスホン酸は、産業的に金属酸化剤等の表面処理剤として広く利用されているばかりか、自然科学の分野では原始地球で誕生した生体膜の起源とする説も提唱されている。そのため、『ホスホン酸を利用した生体模倣物質の開発は、生物の機能を凌駕する新物質の創製につながる』と考えられる。

### 2. 研究の目的

本研究では、生体膜のような『自発的膜形成能を組み込んだホスホン酸系表面処理剤の設計・合成』を目的とした。その目的達成ため、触媒反応を駆使して、従来の1つのホスホノ基に1つの長鎖アルキルが連結した水に不溶なホスホン酸ではなく、両親媒性の『多脚型ホスホン酸』を設計・合成した。本研究では、金属酸化剤表面と多点的に結合できる表面処理剤の合成と、金属酸化剤上における表面吸着挙動を明らかにすることを主な研究テーマとした。

### 3. 研究の方法

本研究では、立体構造と親水・疎水バランスが制御された両親媒性ホスホン酸系表面処理剤を合成し、それらの両親媒性ホスホン酸系表面処理剤の分子構造と水溶解度の相関関係を明らかにした。次いで、これらの表面吸着挙動を明らかにするために、気水界面への吸着挙動を評価した。これらの基盤物性を踏まえてpHにより自己集合挙動が制御可能な水中での浸漬プロセスを組み合わせることにより、層状金属酸化剤の構築を検討した。ホスホン酸の機能開拓は、有機化学の分野においても挑戦的な課題ある。本研究では触媒反応を活用した合成戦略により、多脚構造を有する表面処理剤を系統的に合成することを主要なテーマとした。

### 4. 研究成果

飽和アルキル基を有し、分子が密にパッキングするため水に難溶なホスホン酸とは異なり、分子骨格内に $\pi$ 共役系を導入した両親媒性のホスホン酸系表面処理剤を合成した(図1)。各種反応条件の最適化の結果、Ru触媒を用いたクロスメタセシス反応を用い、ビニルホスホン酸と種々の末端オレフィンとを反応されることによって、親水・疎水バランスの異なる各種ホスホン酸系表面処理剤を合成した。また、本法を二脚型ホスホン酸の合成にも展開した。

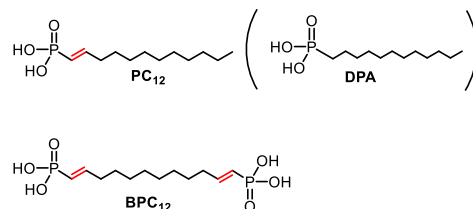


図1. 両親媒性ホスホン酸系表面処理剤

合成した一連のホスホン酸系表面処理剤は、ホスホノ基にビニル基が連結した特徴的な $\pi$ 共役系を与え、これがトランス配座を選択的にとることにより、従来の飽和アルキルホスホン酸と比べて親水性が向上する。すなわち *trans*-P-C=C 部位を有するドデセニルホスホン酸 (PC<sub>12</sub>) は 40wt% という濃厚水溶液でも良好に分散した。重水中での核磁気共鳴スペクトル測定から、PC<sub>12</sub> が水に均一溶解する濃度を 0.4 wt% を推定した。一方、類似構造の飽和炭化水素鎖からなるドデシルホスホン酸(DPA)は水に 0.01wt%程度しか溶解しなかった。実際、PC<sub>12</sub> と DPA の 1 wt%水溶液を調整し、電気伝導度の温度依存性を評価した。その結果、DPA は 35 °C~40 °C で不溶固体が析出して電気伝導度が急激に低下した。一方、*trans*-P-C=C 部位を有するドデセニルホスホン酸は 0 °C においても不溶固体を与えず電気伝導度の急激な低下は認められなかった。二つの *trans*-P-C=C 部位を両末端に有する 2 脚型のホスホン酸 (BPC<sub>12</sub>) も 0.3wt%程度は水に溶解することが分かった。以上の結果から、*trans*-P-C=C 部位の導入により水溶解度が飛躍的に向上することが明らかとなった。

両親媒性ホスホン酸は、水中において優れた界面活性を發揮した。Wilhelmy 法を用いた表面張力測定の結果、*trans*-P-C=C 部位を有するドデセニルホスホン酸 (PC<sub>12</sub>) は、水の表面張力を 72.0 mN/m から 23.6 mN/m まで低減する優れた界面活性を發揮した。各濃度に対する表面張力値をプロットしたところ(図2a)、 $4.8 \times 10^{-4}$  M 以上の濃度で表面張力値が一定となった。静的光散乱測定の結果、この濃度以上において散乱光強度が急激に増大していることから水中で自発的に会合体を形成していることがわかった。以上の結果より、 $4.8 \times 10^{-4}$  M を臨界会合体形成濃度 (CAC) とした。2 脚型のホスホン酸 (BPC<sub>12</sub>) も優れた界面活性を發揮し、BPC<sub>12</sub> の CAC を 6.7

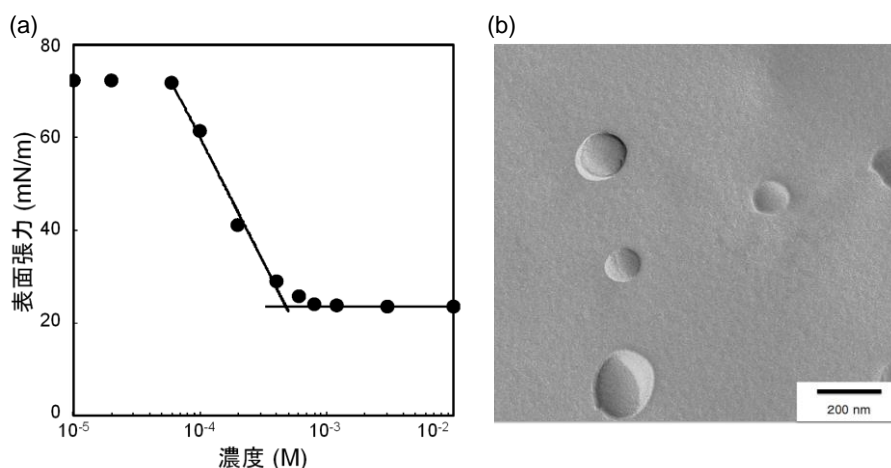


図 2.(a)  $\text{PC}_{12}$  の表面張力低下能（水中、室温、Wilhelmy 法）、(b)  $\text{PC}_{12}$  が自発的に形成する閉鎖小胞体のフリーズフラクチャー透過型電子顕微鏡像

$\times 10^{-4} \text{ M}$  と決定した。興味深いことに、 $\text{BPC}_{12}$  の気水界面における分子占有面積は  $\text{PC}_{12}$  の 10 倍程度だった。このことから  $\text{BPC}_{12}$  は、2 脚型の構造に起因して気水界面に多点で配向する特異な挙動を示すことがわかった。

CAC 以上の濃度で調整した両親媒性ホスホン酸の水溶液はコロイド状の懸濁液を与えた。 $\text{PC}_{12}$  のコロイド分散液(1 wt%)のフリーズフラクチャー透過型電子顕微鏡観察の結果、図 2b に示すとおり、直径が数百ナノメートルの巨大な球状構造体の存在が認められた。偏光顕微鏡観察においては、ラメラ相に特徴的なマルテゼクロスが確認されたことから、これが細胞膜のような二分子膜からなる閉鎖小胞体であることが明らかになった。 $\text{BPC}_{12}$  のコロイド分散液(0.1 wt%)の動的光散乱測定においても  $81.8 \pm 27.0 \text{ nm}$  の巨大会合体の形成が認められた。

以上の結果より、今回合成した両親媒性ホスホン酸は水中で二分子膜構造を形成することが明らかとなったので、それらの特性を踏まえて固液界面における被膜構造の制御を検討した。すなわち、マイカや SUS の切片 ( $1 \text{ cm} \times 1 \text{ cm}$ ) を、両親媒性ホスホン酸のコロイド分散液に浸漬させて、1 時間程度静置した。その後、水で切片の表面をリンスした後、その表面の凹凸を原子間力顕微鏡により観察した。その結果、これらの表面で、積層膜の形成が確認された。

以上、本研究では、従来の長鎖アルキルからなる水に難溶なホスホン酸系表面処理剤とは異なり、親水・疎水バランスを最適化した『両親媒性ホスホン酸』を設計・合成することに成功した。特に  $\text{BPC}_{12}$  は界面において多点で配向することがわかった。これらの水中における自己組織化挙動を明らかにするとともに、水中での浸漬プロセスにより、膜構造を金属酸化物表面に積層できることを確認し、両親媒性ホスホン酸系界面活性剤の自発的な膜構造形成を利用した新しい表面処理プロセスの提案に至った。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2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 Toshiaki Taira, Yuki Ishizaki, Kenichi Sakai, Hideki Sakai, Tomohiro Imura	4. 巻 69
2. 論文標題 Synthesis of a Bolaamphiphilic Alkenyl Phosphonic Acid by Ru-catalyzed Olefin Cross Metathesis Reaction	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Journal of Oleo Science	6. 最初と最後の頁 1437-1443
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.5650/jos.ess20106	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 Taira Toshiaki, Ishizaki Yuki, Yamamoto Shusei, Sakai Kenichi, Sakai Hideki, Imura Tomohiro	4. 巻 68
2. 論文標題 Spontaneous Vesicle Formation of Monododecenyyl Phosphonic Acid in Water	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Journal of Oleo Science	6. 最初と最後の頁 1223 ~ 1230
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.5650/jos.ess19164	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0件

〔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
---------	---------