

令和 5 年 5 月 29 日現在

機関番号：12501

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2018～2022

課題番号：18K04862

研究課題名(和文) 基材への吸着と二次元分子配列を強相関させた新規界面活性剤型防錆剤の創出

研究課題名(英文) Creation of a new antirust surfactant possessing adhesive polar head, that forms two dimensionally elaborate molecular array

研究代表者

山田 哲弘 (Yamada, Norihiro)

千葉大学・教育学部・教授

研究者番号：40182547

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：分子一層の厚さで鉄材をコーティングし、錆を防ぐことのできる界面活性剤型分子の開発を試みた。合成した分子は複数個の水酸基を有する親水性頭部、多重水素結合と分子ジッパーを同時に形成して横方向に相互を固定するトリロイシン基、疎水性のアルキル鎖で構成される。この分子から気水界面単分子膜を作製し鉄材をコートした結果、未処理の場合に比べて錆の発生を防ぐことができたが、その効果は期待したより小さかった。一方、この分子はガラス基板上にSAM膜を形成し撥水性を発現した。また、パーフルオロアルキル鎖の利用を計画し、パーフルオロアルキル鎖を有する単純な構造のアキラル分子から螺旋状微結晶が生じることを新たに見出した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

二次元面内における分子の稠密配列形成とその構造固定をトリロイシン基間に形成される平行 - シート構造とそれらに形成されるロイシンファスナーで達成するとともに、基材への吸着は親水性頭部に導入した三つのヒドロキシ基を有するトリスヒドロキシメチルアミノメタン(以後THAM)によって行う分子を合成して、単分子膜による防錆の可能性を示した。その他、THAMを親水基とする両親媒性分子の合成方法を確立できたこと、またその分子がガラス基板上にSAM膜を形成すること、さらにパーフルオロアルキル鎖を有する非常に単純な構造のアキラル分子からヘリックス超構造体が形成されることを成果として得ることができた。

研究成果の概要(英文)：An amphiphile was newly synthesized with the aim of protection on iron surface against rust. This molecule possesses one alkyl chain, a trileucinate residue, and tris-hydroxymethylamino group. The monolayer membrane of the molecule at the air-water interface was transferred onto iron surface, and was allowed to stand in an acidic atmosphere. Because the molecule did not form a complete monolayer, antirust effect was slight. On the other hand, the molecule formed a SAM membrane on a glass surface, and exhibited water repellency. Moreover, I demonstrated here the formation of a helical superstructure from achiral molecules, namely, perfluoroalkyl (Rf) laurates. The Rf chain has a twisted conformation with a left- or a right-handed sense. Because the helix reversal in the Rf chain easily occurs at room temperature, this molecule is achiral. However, the axial chiralities should be locked in a highly packed solid state, and hence the achiral molecule formed the helical superstructure.

研究分野：分子組織化学

キーワード：トリロイシン型両親媒性分子 ロイシンファスナー 単分子膜コーティング ナノコーティング SAM膜
ヘリックス超構造 パーフルオロアルキル鎖 防錆

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

1. 研究開始当初の背景

気水界面に形成された単分子膜で基材表面をコーティングすることができれば、化学的には防錆・防汚性や低摩擦化等、狙った表面特性をナノオーダーのスケールで附与できる(ナノコーティング)。その場合、分子は基材から剥離せずに吸着し、かつ二次元面内で欠陥なく配列していなければならないが、これらを達成した単分子膜コーティングは実現されていない(SAM膜は単分子膜コーティングの一つであるが、基材に対応する分子を選択する必要がある)。

基材の表面改質を行おうとする際必要なことは、基材の表面を覆う分子薄膜が稠密な二次元配列構造を有することと、薄膜を形成する分子が基材に強く結合することある。申請者が行ってきたこれまでの研究では、トリロイシン基間の水素結合と分子ジッパーで稠密な二次元配列構造形成させ、糖基で基材との接着を狙った分子を用いてきた。この分子のキャストフィルムは期待通り防錆作用を示したが、トリロイシン基を有していても糖基を持たない両親媒性分子は必ずしも防錆作用を示さないことや、糖基を有する場合、気水界面単分子膜をつくらず単分子膜でのコーティングができないところは問題点であった。

2. 研究の目的

そこで上で述べた背景を踏まえ、合成・精製と二次構造の評価が比較的容易なオリゴグリシン基を水素結合部位として、鉄との接着が実証された糖基を親水基とした両親媒性分子を合成して二次元面内での規則構造を表面改質に応用するナノコーティング剤の開発を目的とした(図1)。具体的には、①オリゴグリシン基を有する糖型両親媒性分子を合成し、②この分子の二次元面内分子集合構造、糖基の集合構造(糖鎖クラスター)、さらに糖基と鉄の作用構造を検討することによって、③糖基を有するペプチド型両親媒性分子の防錆剤としての有効性を確立するとともに防錆のメカニズムを明らかにする。

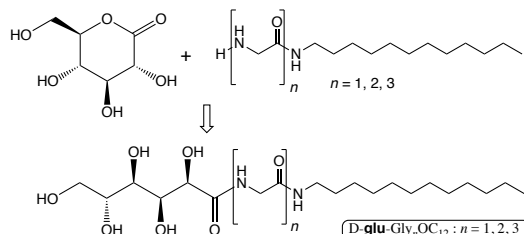


図1 グルコン酸基とグリシンを含む両親媒性分子

3. 研究の方法

当初計画した方法は以下の通りである。

基本的には糖基とオリゴグリシンを有する両親媒性分子が鉄に対してどの程度の防錆効果を有するかを塩酸雰囲気下で検証する。ここではオリゴグリシン中のグリシン残基数を変化させたり(1~3残基)、他のオリゴペプチドと比較したりすることでPGII構造形成によるバリエーションを評価する。そのため用いる化合物の合成を平成30年度に終了させるとともに、溶液からのキャストフィルムについてPGII構造が形成されているかを自らが確立した赤外スペクトルによる診断方法で検討する。軟鉄表面に対する防錆効果の検証を始め、平成31年度をめどに最も効果の高い分子構造を探索する。また、平成31年度以後は他のペプチド基を有する両親媒性分子とも比較を行い、PGII構造の効果を確定する。その他、基材のコーティング方法についての検討を行い、単純キャストの他、溶液中への浸漬、スピコートなどの方法を検討する。さらに、グルコン酸の光学異性体である糖基を導入した分子を合成し、糖基の構造と鉄材との吸着性の関係も検討する予定である。

しかしながら、研究は当初計画した糖基とオリゴグリシン基が期待した効果を示さなかったことから、糖基をトリスヒドロキシアミノメチル基に、オリゴグリシン基をオリゴロイシン基に変更して研究を遂行した。その経緯を成果とともに下に記載した。

4. 研究成果

(1) 概要

本研究は、糖基とトリグリシン基を併せもつ両親媒性分子を用い、二次元面内における分子の稠密配列形成とその構造固定をトリグリシン基間に形成されるポリグリシン(PG)II構造で達成するとともに、この二次元分子薄膜一層を糖基の水酸基で鉄表面に吸着させて、防錆機能の発現を狙った。しかし形成されるPGII構造のドメインが小さいことと糖基の嵩高さにより分子の稠密配列が妨げられることが原因となって目的とした分子が気水界面単分子膜を形成しなかった。そのため分子設計を根本から見直した。まず二次元面内における分子の稠密配列形成とその構造固定は、トリロイシン基間に形成される平行β-シート構造とそれらの間に形成されるロイシンファスナーで達成するとともに、基材への吸着は三つのヒドロキシ基を有するトリスヒドロキシメチルアミノメタン(以後THAM)を親水性頭部に導入することで嵩高さによる配向障害を解消させることにした。さらに分子の配向性を向上させるために疎水鎖をパーフルオロアルキル鎖にした分子の設計も計画した。この大幅な計画変更により、単分子膜であっても防錆効果を発現で

きることはわかったが、その効果は軽微でありさらなる検討の余地を残した。このように単分子膜コーティングの可能性を示したことのほか、本研究によってTHAMを親水基とする両親媒性分子の合成方法を確立できたこと、またその分子がガラス基板上にSAM膜を形成すること、さらにパーフルオロアルキル鎖を有する非常に単純な構造のアキラル分子からヘリックス超構造体が形成されることを成果として得ることができた。以下、それぞれの成果について記載する。

(2) THAMを親水基とする両親媒性分子の合成

ヒドロキシ基三つを有するトリスヒドロキシアミノメタン（以後THAM）の化学構造式は $(\text{HOCH}_2)_3\text{C-NH}_2$ である。本研究では三つのヒドロキシ基（HO-）を鉄との吸着に利用したいので両親媒性分子の親水性頭部としてTHAMを導入するために利用できる官能基はアミノ基（ NH_2 -）のみになり、とりわけアミド結合として組み入れることができれば水素結合による会合も期待できるので好ましい。しかし、その合成においてはTHAMとカルボン酸誘導体のいずれもを溶解する溶媒がほとんどないため固-液反応系になってしまうこと、カルボキシ基との反応では、多くの場合アミド結合の生成をヒドロキシ基が阻害することを考慮する必要があった。そこで、本研究ではTHAMを導入する分子のカルボキシ基末端にN-ヒドロキシコハクイミドをDCCで縮合して活性エステルとした後、DMFとTHFの混合溶媒中でTHAMと混合して目的の分子を比較的高収率で得ることができた（図2）。この方法の場合、THAMはDMFには一部溶解するがTHFには溶解しない。活性エステルはいずれの溶媒にも溶解するのでDMFが小過剰の時、反応開始時点でTHAMは溶けていない部分が相当量あるものの、溶解しているTHAMは活性エステルと反応してアミドに変化する。溶解しているTHAMが反応して消失すると固-液平衡がずれて固体のTHAMが溶解する。こうして固体のTHAMがなくなるまで緩慢に反応が進行するが、生じたアミドもTHFにとけないので溶液は濁ったままである。反応終了はTLCで判断する。反応はヒドロキシ基の阻害を低減するため3日以上氷冷攪拌する必要があるものの目的物がTHFに不要であるため分離精製しやすい。本研究ではこの方法でロイシン数（ $n = 1 \sim 3$ ）、アルキル鎖（C12, C16, C18）のTHAM型両親媒性分子を合成した。

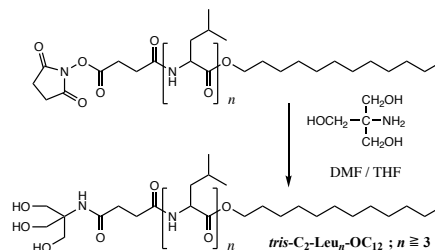


図2 オリゴロイシン型両親媒性分子の合成スキーム。

(3) 単分子膜コーティングの可能性について

研究当初から「鉄の防錆に（水への）浸漬法で単分子膜を転写するのは無意味だ」とのコメントが多かった。確かに鉄の腐蝕は水中、とりわけ気水界面で進行するから被覆しようとする鉄材を水につける行為が腐蝕を促進するかもしれないことは否定できない。しかし、鉄が超純水中で錆びないことも事実であり（酸素が溶け込めば錆びる）、LB膜を転写する時間内に腐蝕するかは疑問であった。そこで、鉄片の半分を30分程度超純水中に浸漬して浸漬していない部分との腐食性を比較した。その結果、超純水に浸漬した部分は、浸漬していなかった部分と比較して腐蝕が遅延した（図3）。この結果は、「鉄材を超純水につける行為が腐蝕を促進する」という危惧が無用のものであることを示した。超純水に浸っていなかった部分の腐蝕が速いのは気水界面に近い部分の湿度が高く、かつ酸素濃度が水中よりも高いことに起因していると考えられる。ともあれ超純水への浸漬時間が腐蝕に影響しないなら、転写を繰り返してLB膜で鉄材をコーティングすることも可能である。そこで、これまでに合成したいくつかの両親媒性分子のうち面積-圧力

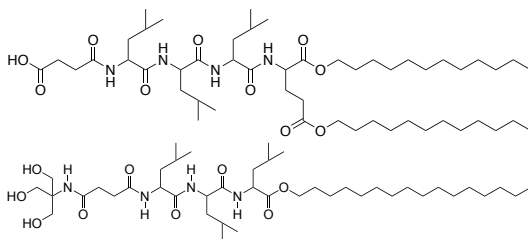


Chart 1 HOOC-C₃-Leu₃-Glu(OC₁₂)₂ (上)と THAM-C₃-Leu₃-OC₁₆ (下)

曲線の測定結果から単分子膜を形成することがわかった分子を1~11層のLB膜として鉄材に転写し、酸性雰囲気下で防錆効果を検証してみたが、予想に反して層数が多いほど錆の発生は速かった。一方、有機溶媒溶液を鉄材上で風乾し、キャストフィルムにしてコーティングすれば、かなり希薄な溶液からフィルムを作製した場合（その場合でもあってもキャストフィルムにおける分子膜の層数はかなり多い）でも、数日にわたり錆を防ぐ効果があるため、LB膜でコーティングした際に防錆作用が見られないのは、累積する場合は鉄材を気水界面に長く置かざるを得ない



図3 右半分を超純水に30分浸漬した鉄基板の腐蝕。浸漬後取り出して乾燥し酸性雰囲気下で5日間放置後。浸漬した右側の方が腐蝕は遅い。

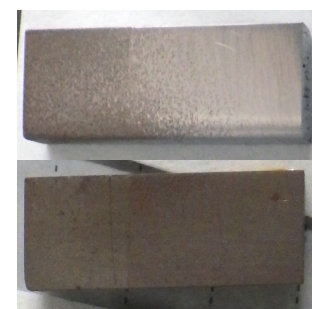


図4 THAM-C₃-Leu₃-OC₁₆ (上)と HOOC-C₃-Leu₃-Glu(OC₁₂)₂ (下)で右半分を単分子膜コートした鉄基板。浸漬後取り出して乾燥し、酸性雰囲気下で放置。上は9日後、下は7日後。

ことと、層間に取り込まれた水分子が腐蝕を促進しているのが原因と考えられる。以上より、鉄材をLB膜でコーティングするのは防錆に関しては全く無意味であることが明らかとなった。

そのため層間水を考慮する必要のない単分子膜でコーティングする方が防錆効果を期待できる。ただし、上述のように超純水に浸漬しただけでも腐蝕に遅延が観察されたことは、「鉄材を超純水につける行為が腐蝕を促進する」という危惧が無用のものであることをしさする反面、単分子膜コーティングした部分の腐蝕に遅延が見られても、それがコーティングの効果であるのか単純に判断できないことになる。そこで、コーティングの効果は、腐蝕が始まるまでの時間をコーティングに用いる両親媒性分子ごとに比較する必要がある、図3に示した未コーティングの鉄材が腐蝕に耐えた5日を基準に腐蝕の速度を比較した。図4はその結果の一部である。用いた分子はChart IIに示した。残念なことに本研究で合成したTHAM-C₃-Leu₃-OC₁₆は面積-圧力曲線の測定を行ったところ、明瞭な単分子膜を形成しておらず、20 mN/mで転写を行った。単分子膜を形成するHOOC-C₃-Leu₃-Glu(OC₁₂)₂は40 mN/mで転写した。定量性に乏しいデータであるため詳細な解析は難しいが、明瞭な単分子膜を形成しない場合であってもTHAM-C₃-Leu₃-OC₁₆はHOOC-C₃-Leu₃-Glu(OC₁₂)₂よりも腐蝕を遅延する効果が高い。コーティングを施していない鉄材より腐蝕に抵抗していることから、今後THAMとトリロイシンを有し、単分子膜を形成する分子を合成すれば、単分子膜でのコーティングであっても防錆作用を得ることは可能であると考えられる。

(4) THAMを親水基とする両親媒性分子のSAM膜形成

本研究は鉄材への吸着にヒドロキシ基が有効であると考えてTHAM型両親媒性分子を合成したが、ヒドロキシ基がガラスに吸着することはよく知られていることから、ロイシン数とアルキル鎖長の異なるTHAM型両親媒性分子 (Chart II) のクロロホルム溶液 (0.1 mM) にガラス基板を浸漬し、24時間後取り出して風乾したところ表面に撥水性が見られSAM膜が形成されていることが示唆された。面白いことに

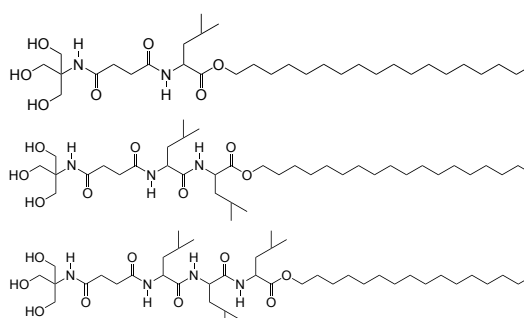


Chart II 上から THAM-C₃-Leu-OC₁₈, THAM-C₃-Leu₂-OC₁₈, THAM-C₃-Leu₃-OC₁₆.

表1 SAM膜形成と接触角*

両親媒性分子	接触角 θ°
THAM-C ₃ -Leu ₃ -OC ₁₆	91.2
THAM-C ₃ -Leu ₃ -OC ₁₈	81.3
未コーティング	35.3
THAM-C ₃ -Leu ₂ -OC ₁₈	22.6
THAM-C ₃ -Leu-OC ₁₈	16.4

*4回の測定の平均値

撥水性を示すのはトリロイシンを含む場合のみで、ロイシンやジロイシンを含む分子を用いた場合の接触角は未コーティングガラスで得られた接触角の35.3°よりも小さくなった。このことはSAM膜を形成する場合でも二次元面内の稠密配向が不可欠であることを示唆している。

(5) パーフフルオロアルキル鎖を有するアキラル分子のヘリックス超構造形成

上記(4)で得られるSAM膜は疎水鎖を hidrocarbon 鎖からフルオロカーボン鎖に代えることで撥水性のみならず撥油性も期待できた。そのため現有する化合物の中からパーフルオロアルキル (RF) 鎖を有する分子を精製中、不斉構造がないにもかかわらず螺旋状の微結晶 (ヘリックス超構造体) を生ずる分子を発見した。これまでヘリックスはキラルな分子からのみ形成されると考えられてきたので、アキラル (不斉構造のない) 分子によるヘリックス形成はきわめて珍しい。この分子は hidrocarbon 鎖と RF 鎖だけからなる C₁₁C(=O)OC₂C_F_n (n = 8, 10) で、メタノール

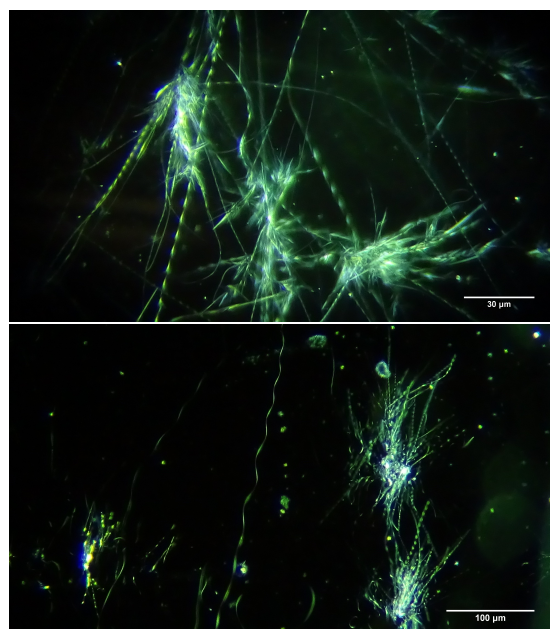
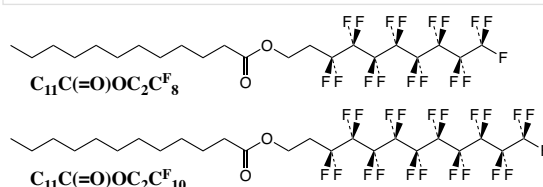


図5 メタノール中に生じた微結晶 (C₁₁C(=O)OC₂C_F₈ (上)と C₁₁C(=O)OC₂C_F₁₀ (下)) の暗視野光学顕微鏡像。



から再結晶で精製する際、得られる微結晶を光学顕微鏡で観察すると面白いほどヘリックスを観察することができた (図5)。このように単純な構造の分子からヘリックスが形成されることがわかったのは立花の12-ヒドロキシステアリン酸以来かも知れない。

Rf鎖はH原子 (1.20 Å) に比べれば van der Waals 径の大きな F 原子 (1.47 Å) の立体反発のため、 hidroカーボン鎖のような trans-zigzag 構造を作ることができず図6に示すようなねじれたコンホメーションを持つことが知られている。このねじれは Rf 鎖を有する分子の溶液を ^{19}F -NMR で測定すると、ねじれに起因する分裂が観察されることから分子分散状態でも維持されているらしい。ねじれには右巻き左巻きがあるので、ねじれ構造を形成することのできる長い Rf 鎖を有する分子はすべてこの軸不斉に基づくラセミ体になる。そうすると図5のヘリックスは点不斉の代わりに軸不斉生じたと考えられる。この項の詳細はオープンジャーナルである *Acc. Mater. Surf. Res.* **2022**, Vol.7 No.1, 1-9.に記載した。詳細はこれに譲る。

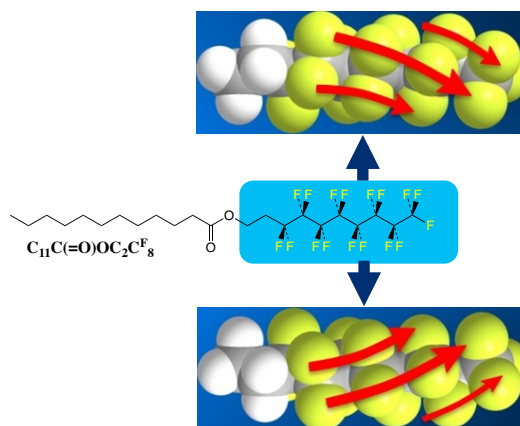


図6 パーフルオロアルキル鎖のねじれ構造.

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 1件）

1. 著者名 山田哲弘, 守安啓人, 福土亜美, 川名順平, 柳野恭佑, 藤本洸介	4. 巻 7
2. 論文標題 アキラル分子によるヘリックス超構造体の形成 (Formation of Helical Superstructure from Achiral Molecules)	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 表面材料 (Accounts of Materials and Surface Research)	6. 最初と最後の頁 1-9
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 -

1. 著者名 Shimoaka, Takafumi; Ukai, Hironori; Kurishima, Kana; Takei, Koutaro; Yamada, Norihiro; Hasegawa, Takeshi	4. 巻 122
2. 論文標題 Molecular Aggregation of Perfluoroalkyl Groups Can Win the Hydrogen Bonding between Amides	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 J. Phys. Chem. C	6. 最初と最後の頁 22018-22023
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.jpcc.8b07435	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6件（うち招待講演 0件/うち国際学会 0件）

1. 発表者名 藤本洸介, 下赤卓史, 塩谷暢貴, 山田哲弘, 長谷川健
2. 発表標題 二次元的な水素結合網と パーフルオロアルキル鎖の凝集力の 気水界面単分子膜での競合
3. 学会等名 第71回コロイドおよび界面化学討論会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 藤本洸介, 下赤卓史, 長谷川健, 山田哲弘
2. 発表標題 パーフルオロアルキル鎖の凝集力とペプチド間水素結合の協同的作用
3. 学会等名 第42回フッ素化学討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 福土亜美, 藤本洸介, 下赤卓史, 長谷川 健, 山田哲弘
2. 発表標題 パーフルオロアルキル鎖の軸不斉に誘起されたらせん超構造体の形成
3. 学会等名 第42回フッ素化学討論会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 下赤卓史, 鶴飼裕紀, 山田哲弘, 長谷川健
2. 発表標題 パーフルオロアルキル鎖を有する両親媒性分子の凝集支配因子の赤外分光法による検討
3. 学会等名 平成30年度 日本分光学会年次講演会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 藤本洸介, 守安啓人, 下赤卓史, 長谷川健, 山田哲弘
2. 発表標題 パーフルオロアルキル鎖の凝集力に及ぼす多重水素結合の影響
3. 学会等名 第41回 フッ素化学討論会
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 守安啓人, 藤本洸介, 川名純平, 下赤卓史, 長谷川健, 山田哲弘
2. 発表標題 ヘリックス形成に及ぼす軸性キラリティーと中心性キラリティーの影響
3. 学会等名 第41回 フッ素化学討論会
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

本研究は新型コロナウイルス感染症の影響を受け、研究機関を再延長し終了は2年遅れとなった。移動制限の影響で共同研究者との打ち合わせを2年の間凍結されたことにより、SAM膜形成の新たなデータが得られたにもかかわらず、共同研究者と行う予定であった赤外スペクトル、ラマン分光などによる表面解析やスピコートによるコーティングの効果などを実験できず大変残念である。

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	長谷川 健 (Hasegawa Takeshi)		
研究協力者	下赤 卓史 (Shimoaka Takafumi)		

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