

平成21年 4月23日現在

研究種目：若手研究（スタートアップ）

研究期間：2007～2008

課題番号：19850003

研究課題名（和文） ポルフィリンを核としたシリカの構造制御と機能創出

研究課題名（英文） Structural Control and Functionality of Porphyrin-Based Silica

研究代表者

石田 真太郎 (ISHIDA SHINTARO)

群馬大学・大学院工学研究科・助教

研究者番号：90436080

研究成果の概要：

アルコキシシリル基を持つ各種ベンズアルデヒドを良好な収率で合成し、単離することに成功した。これを鍵化合物として、対応するベンジリデンイミン、2-フェニルイミダゾール、およびテトラフェニルポルフィリンの合成に成功し、それらのハイブリッド化を行った。特に、ポルフィリン-シリカハイブリッドの比表面積は通常のシリカと遜色ないほど高く、また500℃程度までの高い耐熱性を持つことを明らかにした。

交付額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2007年度	1,250,000	0	1,250,000
2008年度	1,210,000	363,000	1,573,000
年度			
年度			
年度			
総計	2,460,000	363,000	2,823,000

研究分野：有機ケイ素化学

科研費の分科・細目：複合化学・機能物質化学

キーワード：ポルフィリン、有機-無機ハイブリッド、シリカ、合成化学

1. 研究開始当初の背景

アルコキシシリル基を持つ化合物の加水分解と続く脱水縮合（ゾルーゲル法）を界面活性剤のミセル存在下で行うと、ミセルの構造に対応した有機-無機ハイブリッドシリカが得られる。この方法を用いればシリカに有機官能基を均一に、かつ高密度に導入できるので、これらの化合物は吸着剤や触媒などの機能性材料として活発に研究されている。しかしこれまで用いられている前駆体は官能基を持たない単純なものがほとんどであった。こ

れは前駆体合成の際に、アルコキシシリル基の高い反応性が問題になるからである。

2. 研究の目的

申請者の研究室ではテトラフェニルポルフィリン(TPP)のフェニル基にシリル基を導入した化合物の合成を行い、その性質を検討してきた。そしてこれらの TPP 誘導体が母体の TPP より一重項酸素を効率よく発生させることを見いだしている。

ポルフィリンは剛直な平面π系化合物であ

り、分子間でπスタックする傾向がある。またポルフィリンは機能性分子であり、様々な材料に利用されている。そのためアルコキシシリル基を持つポルフィリンおよび関連化合物が合成できれば、それらのゾルゲル反応により構造鑄型を用いずとも、構造がそろったシリカが得られる可能性がある。また、生じるシリカはナノ構造による機能性とポルフィリン自身の機能性を併せ持つ高機能材料となる可能性が非常に高い。

テトラフェニルポルフィリンは対応するベンズアルデヒドを原料に合成されるが、アルコキシシリル置換ベンズアルデヒド誘導体は、アルコキシシリル基の高い反応性のためこれまで未知であった。

3. 研究の方法

テトラフェニルポルフィリンは一般に構成要素であるベンズアルデヒドとピロールの縮合によって合成される。そこで以下の順に合成の最適条件を明らかにし、得られる化合物の性質を各種測定により調べた。

(1) アルコキシシリル基を持つベンズアルデヒド

(2) アルコキシシリル基を持つテトラフェニルポルフィリン

(3) アルコキシシリル基を持つ含窒素化合物

さらに合成した各種化合物から有機-無機ハイブリッドシリカを合成し、その性質、特にナノあるいはメソ構造が得られるかどうかを粉末X線回折により検討した。

4. 研究成果

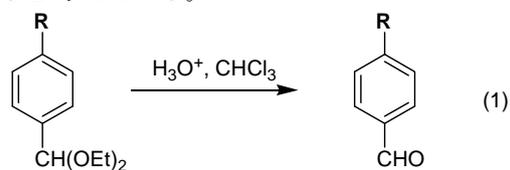
(1) アルコキシシリル基を損なわない選択的アセタール脱保護反応の開発

種々の条件でベンズアルデヒドジエチルアセタールの酸性条件での加水分解を行ったところ、クロロホルムを有機溶媒として用い加水分解を丁寧に行うことで、アルコキシシリル基の加水分解を併発することなく対応するベンズアルデヒド**1a-1c**を収率良く得ることに成功した(式1)。また、加水分解性はトリエトキシシリル基が最も低く、ついでジエトキシ(メチル)シリル基、エトキシ(ジメチル)シリル基の順に加水分解されやすくなることがわかった。

アルコキシシリル基は加水分解性であるため、アルコキシシリル基共存下アセタールのみを加水分解させることは出来ないと考えられていた。しかしこの結果は、条件を詰めればアセタールの脱保護をアルコキシシリル基を損なわずに行うことが出来ることを示した

ものである。

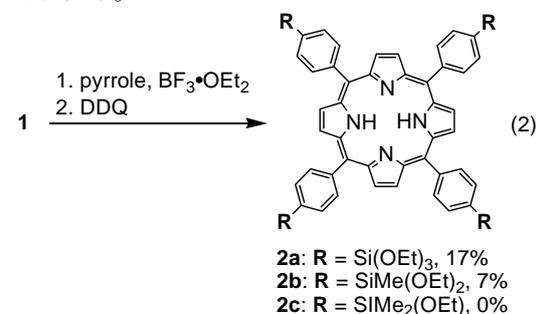
ベンズアルデヒドは後述するように官能基変換が容易であり、各種誘導体へ導くことができる。よって本研究課題で得られた結果は、有機-無機ハイブリッドシリカに用いることのできる有機基の種類を大きく拡張したことになる。これはハイブリッドシリカの多様性の観点から極めて重要である。操作も簡便であることから、将来広く用いられるようになると考えている。



1a: R = Si(OEt)₃, 91%
1b: R = SiMe(OEt)₂, 84%
1c: R = SiMe₂(OEt), 42%

(2) アルコキシシリル基を有するテトラフェニルポルフィリン誘導体の合成と性質

得られたベンズアルデヒド**1a-1c**をルイス酸触媒存在下ピロールと縮合させ、酸化することで、アルコキシシリル基を4つ有するテトラフェニルポルフィリン**2a**および**2b**の合成・単離に成功した(式2)。しかし、**2c**の合成は各種スペクトルから確認できたものの、単離操作中に分解してしまった。これは用いたシリル基の加水分解性が高いためと考えられる。



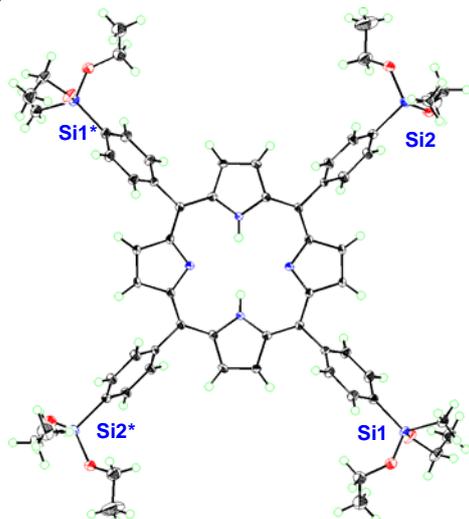
2a: R = Si(OEt)₃, 17%
2b: R = SiMe(OEt)₂, 7%
2c: R = SiMe₂(OEt), 0%

化合物**2b**については良好な単結晶が得られ、X線結晶構造解析を用いて構造を明らかにした(図1)。ポルフィリン環は平面であり、隣り合うシリル基のケイ素間(Si1-Si2)の距離は13.7 Å、ポルフィリン環の対面に位置するケイ素間(Si1-Si1*)の距離は19.3 Åであった。また、分子間に明確なπ-π相互作用は見られなかった。これはジエトキシ(メチル)シリル基が嵩高い置換基として機能しているためと考えられる。

化合物**2a**を酢酸亜鉛と反応させることで、対応するポルフィリン-亜鉛錯体を定量的に

得ることに成功した。この反応の際にはトリエトキシシリル基は損なわれないことがわかった。

(a)



(b)

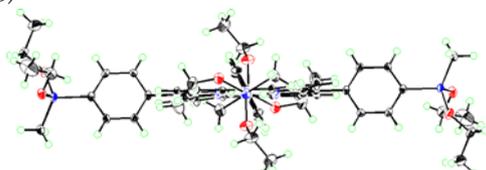


図1. 化合物**2b**の分子構造. (a)ポルフィリン環の上から見た図. (b)ポルフィリン環の横から見た図.

得られたポルフィリンの紫外可視吸収スペクトルを関連化合物と比較した(表1)。その結果、これらの新規ポルフィリンはフェニル基上のシリル基の影響により、無置換のテトラフェニルポルフィリンより分子吸光係数が増大していた。これはシリル基の電子供与性の効果が現れたものと考えている。

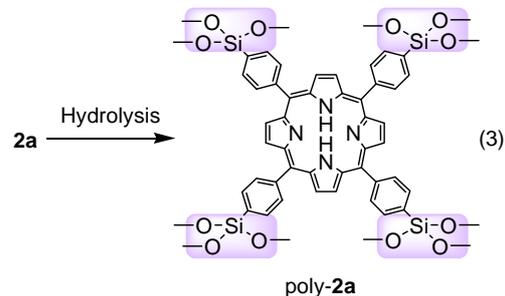
このように、アルコキシシリル基を持つポルフィリンやその金属錯体の合成にも成功した。ベンズアルデヒド**1**が合成上極めて有用であることを示している。

表1. 化合物**2a**および関連化合物のSoret帯の吸収極大(塩化メチレン中)

Compound	λ_{\max}/nm (ϵ)
2a : R = Si(OEt) ₃	419 (5.0×10^5)
TMSTPP: R = SiMe ₃	421 (4.8×10^5)
TPP: R = H	417 (4.1×10^5)

(3) ポルフィリン**2a**の加水分解-脱水縮合によるポルフィリン-シリカハイブリッドの作成

ポルフィリン**2a**の加水分解-脱水縮合を行った。酸性・塩基性いずれの条件下の反応においても、反応終了時には各種溶媒に全く不溶の茶色粉末を得た。各種測定から、得られた粉末は目的物であるポルフィリン-シリカハイブリッドpoly-**2a**であることを明らかにした(式3)。固体NMRの測定から、塩基性条件下で反応を行うほうが高度にシロキサン結合が形成されたpoly-**2a**が得られることがわかった。



得られたpoly-**2a**の比表面積は100-300 m²/gと、通常のシリカと遜色ないほど高かった。熱分析の結果は、500 °C程度までこのハイブリッドは安定であり、それ以上の温度ではポルフィリン部分から分解することを示していた。

粉末X線回折の結果からはpoly-**2a**は非晶質であり、規則構造は見られなかった。

(4) 4-トリエトキシシリルベンズアルデヒド**1a**の性質

化合物**1a**自体の性質の解明は、収率向上や**1a**の有用性を示す上で重要であり、種々検討した。化合物**1a**は乾燥空気中であっても徐々に酸素によって酸化され、対応する安息香酸**3a**

を与えた。溶液中では自身のプレステッド酸性によりアルコキシシリル基の分解が触媒され、ハイブリッド化が進行することがわかった。酸化されながら重縮合するために、生成したハイブリッドシリカはベンズアルデヒドと安息香酸両方がランダムに導入されていた。

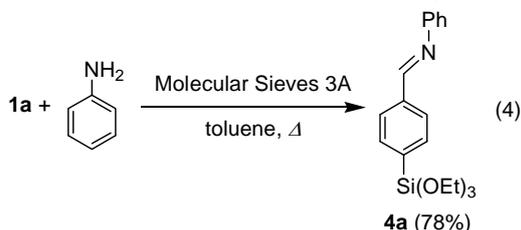
しかし、ハイブリッドシリカ上ではベンズアルデヒドから安息香酸への空気酸化はほとんど進行しないことがわかった。そこで化合物**1a**を窒素雰囲気中で加水分解したところ、ベンズアルデヒドのみを有機部分に持つハイブリッドシリカpoly-**1a**が得られた。

粉末X線回折の結果から、この時得られたシリカはいずれも非晶質であると判明した。(5)トリエトキシシリル基を持つベンジリデンイミンおよび2-フェニルベンズイミダゾールの合成とハイブリッド化

化合物**1a**からポルフィリン以外の含窒素有機化合物への誘導を行った。化合物**1a**のトリエトキシシリル基の加水分解を抑えるために、縮合や酸化の条件を詳細に検討する必要があった。

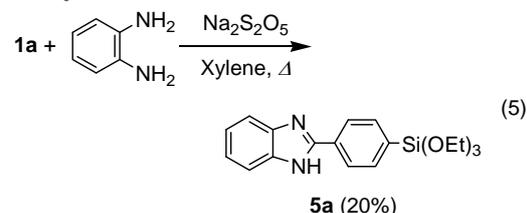
式4に示すように、脱水剤としてモレキュラーシーブス共存下で**1a**とアニリンを反応させると、対応するイミン**4a**が高い収率で得られることがわかった。モレキュラーシーブス非存在下では、トリエトキシシリル基の加水分解が同時に進行し、目的物を得ることはできなかった。

化合物**4a**に対して塩基性条件下において加水分解を行い、ハイブリッドシリカpoly-**4a**を淡黄色粉末として得た。赤外吸収スペクトルから、poly-**4a**においてイミン部位は分解せずに残っていることを確認した。粉末X線回折の結果から、poly-**4a**の構造は明確な規則性は無く、非晶質であることがわかった。



化合物**1a**と*o*-フェニレンジアミンの反応を酸化剤としてNa₂S₂O₅を添加して行ったところ、低収率ながら対応するベンズイミダゾール**5a**を無色結晶として得ることに成功した(式5)。一般にベンズイミダゾール類は水素結合によるネットワークを形成している。これを利用すれば自己組織化を伴うハイブリッド化ができるのではないかと期待し、塩基

性条件下での加水分解-重縮合によるハイブリッド化を行った。しかし各種測定の結果、ハイブリッドシリカの構造はほぼ非晶質であった。



このように、ベンズアルデヒド**1**から他の化合物への誘導は容易であり、化合物**2-5**を得ることができた。またそれらのハイブリッド化も達成し、用いる有機部分の多様性を示すことができた。機能性部位を高密度で持つハイブリッドシリカはこれまで報告例が無く、有機部分の機能性、高い表面積と耐熱性の相乗効果による高機能性が期待される。

今後の課題として、化合物**1-5**のハイブリッドシリカの構造制御には至っていないことが挙げられる。今後加水分解の反応条件を詳細に検討することで規則構造の発現を目指す。また、本研究により得られたポルフィリンやイミン、ベンズイミダゾールを配位子にした金属錯体を合成し、触媒反応や色素増感太陽電池への応用も引き続き行う。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[学会発表] (計2件)

1. 石田真太郎、伊藤真康、白石壮志、久新荘一郎

アルコキシシリル基を有するベンズアルデヒドおよびテトラフェニルポルフィリンの合成および有機-シリカハイブリッド材料への応用

日本化学会 第2回関東支部大会

2008年9月19日、桐生

2. 伊藤真康、石田真太郎、久新荘一郎

Synthesis and Sol-Gel Polymerization of 5, 10, 15, 20-Tetrakis[4'-(alkoxysilyl)phenyl]porphyrins

The First Asian Silicon Symposium

2007年11月1日、蔵王

[産業財産権]

○出願状況 (計1件)

1.

名称：アルコキシシリル基を有するポルフィリン化合物とその重縮合物及びそれらの製造方法

発明者：石田真太郎，伊藤真康，久新荘一郎

権利者：国立大学法人群馬大学

種類：特願

番号：2008-110811

出願年月日：2008年4月22日

国内外の別：国内

6. 研究組織

(1) 研究代表者

石田 真太郎 (ISHIDA SHINTARO)

群馬大学・大学院工学研究科・助教

研究者番号：90436080