

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成26年6月 2日現在

機関番号：34310  
研究種目：基盤研究 (C)  
研究期間：2011～2013  
課題番号：23550165  
研究課題名 (和文) 共有結合を介した有機—無機界面の構築  
研究課題名 (英文) Construction of organic-inorganic interface via covalent bonds  
研究代表者  
水谷 義 (MIZUTANI, Tadashi)  
同志社大学・理工学部・教授  
研究者番号：40229696  
交付決定額 (研究期間全体)：(直接経費) 4,000,000 円、(間接経費) 1,200,000 円

研究成果の概要 (和文)：無機物の表面に有機物を結合させる方法は、有機物質と無機物質や金属とが複合化した材料を作る上で重要である。骨などのバイオセラミックス、有機分子を利用した太陽電池やトランジスタ、シリカゲルに固定された有機触媒などへの応用が考えられる。有機分子としてアルコールを用いて、シリケートガラス表面の水酸基と縮合反応によって結合させることを検討した。これまで反応が起こりにくいとされた3級アルコールも反応し、その有機薄膜はアルカリ性で安定であることが分かった。

研究成果の概要 (英文)：Bonding of organic molecules on solid inorganic surface is important for development of organic-inorganic hybrid materials. The reaction can be applied to fabrication of bioceramics, organic solar cells and transistors, and organic catalyst on silica gel. Condensation of alcohols and silanols on silicate glass was investigated. We found that tertiary alcohol, which has been considered to be inert, was bonded to silicate glass and the resulting film was stable against alkaline hydrolysis.

研究分野：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：有機—無機複合体・アルコール・ポルフィリン・有機薄膜

## 1. 研究開始当初の背景

金属や金属酸化物表面に安定に有機分子を結合させる方法としては、シランカップリング剤を用いる方法、金とチオールとの結合を利用する方法、水素終端ケイ素表面へのアルケンのヒドロシリル化反応などが検討され、一部は実際に使われている。一方、天然物や合成物として普遍的に存在するアルコールと金属酸化物表面の水酸基との縮合反応を利用した有機—無機複合化については、1961年に R. K. Iler らによるメタノール、エタノールなどの単純なアルコールに関する先駆的な研究を報告しているが、多価アルコールなどの複雑なアルコールについての研究例がほとんどなく、また、1級アルコールは反応するものの、3級アルコールでは、脱離反応などが起こり反応性が低いと報告されており、系統的な検討が必要であった。

## 2. 研究の目的

アルコールと金属酸化物表面の水酸基との縮合反応を利用した有機—無機複合化について、その適用条件や複合体の安定性などを系統的に明らかにする。

また、アルコールとケイ酸との縮合反応やその逆反応のケイ酸エステルに加溶媒分解反応は、無機表面修飾以外にもセラミックスのゾルーゲル合成や有機合成における水酸基の保護・脱保護反応として重要であり、この反応の機構に関しての知見を得る。

## 3. 研究の方法

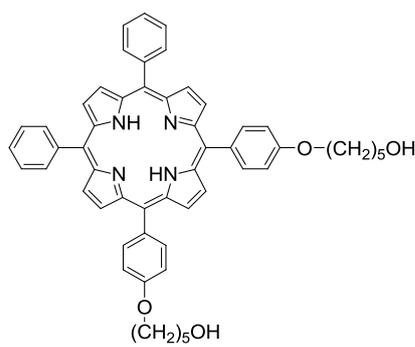
発色団としてポルフィリンを含むいろいろなアルコール分子を合成し、これをシリケートガラス上にスピコートなどで薄膜を作成し、その後、120℃～200℃で加熱処理することで、アルコールと固体表面のシラノール基との縮合反応を進行させた。これを溶媒で

洗浄して未反応のアルコールを取り除き、ガラスの紫外可視吸収スペクトルを測定することで吸着量や吸着分子の集積状態などを検討した。また、アルコールが結合したガラスを酸や塩基の水溶液に浸し、紫外可視吸収スペクトルにより加水分解反応による脱着の速度を測定した。この脱着反応を利用して、ガラス上に吸着していたポルフィリンの物質量を分光学的に定量した。ポルフィリンの吸着量の測定は、シリカゲルとアルコールとを反応させ、得られた粉末の熱重量分析(TG/DTA)によっても行った。ガラス上の有機薄膜の解析は、X線反射率測定により薄膜の膜厚評価を行い、また、水やオクタデカンなどに対する接触角測定を行い、表面エネルギーを求めた。

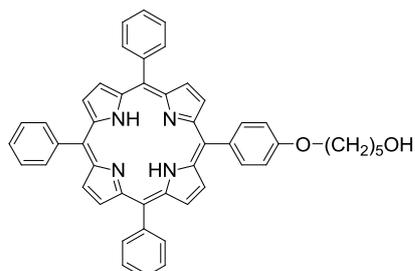
また、酸素-18 同位体を含む水などを用い、同位体標識実験を行うことによって、アルコールとシリケートガラスとの反応やシリケートガラス上のアルコール薄膜の加水分解や加溶媒分解反応の反応機構についての検討を行った。

#### 4. 研究成果

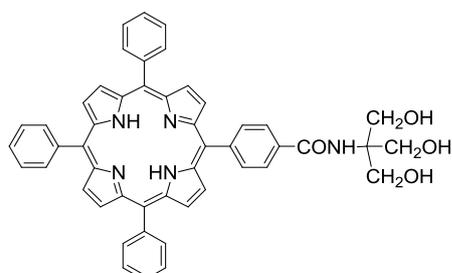
シリケートガラスおよびシリカゲルの表面上のシラノール基とポルフィリン発色団をもつアルコールとの熱的な縮合反応による有機-無機複合化について検討した。いろいろな構造をもつポルフィリンアルコールを 9 種類合成し、シリケートガラスにスピコートし 120~200°C で加熱処理することで、ポルフィリンアルコールをシリケートガラス上に結合させた。これらのポルフィリンアルコールは、ポルフィリンの 4 つのメソ位にそれぞれ、水酸基を 1 つ(3)、2 つ(2,7)、4 つもの(1)、ポルフィリン骨格に長鎖アルキル基を導入し融点を低下させたもの(6)、トリス(ヒドロキシメチル)メチル基(4)やトリス(3-ヒドロキシプロピル)メチル基(5)のように、水酸基を局所的に集積させたものである。ポルフィリンアルコールとシリケートガラスとの反応速度をこれらの化合物で比較すると、融点の



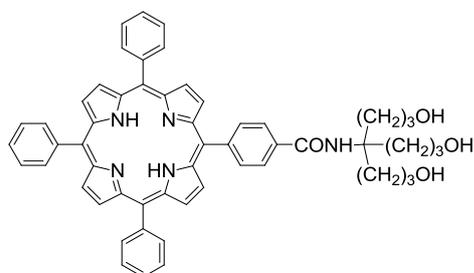
2



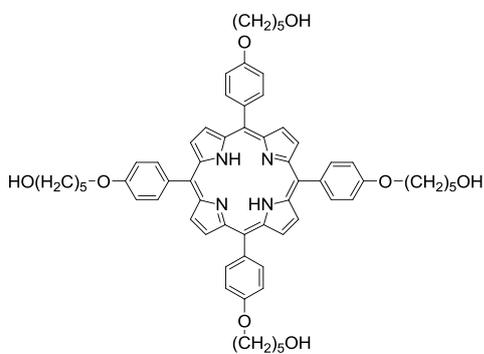
3



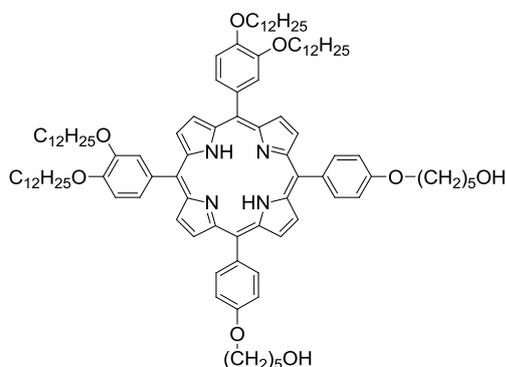
4



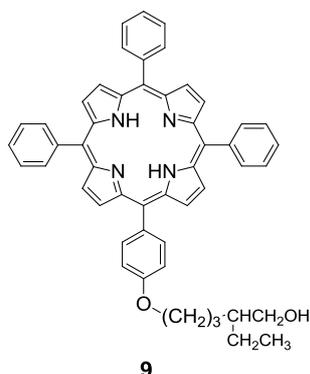
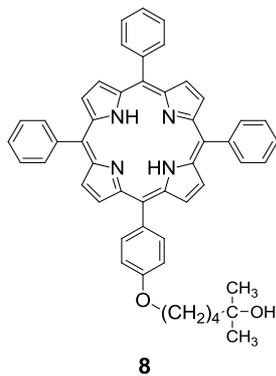
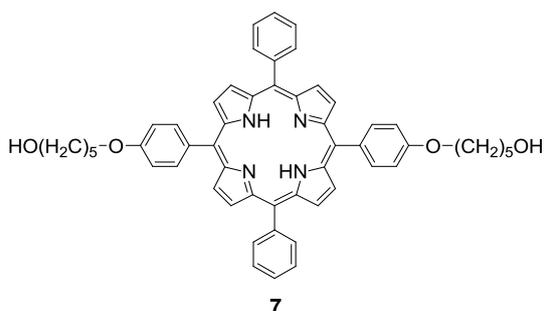
5



1



6



低いポルフィリンアルコール(6)は、速やかに反応することが分かった。また、水酸基の自由度が大きくなるように、スペーサーを介してポルフィリンに結合させると、反応性が向上した。1級アルコール(3)と3級アルコール(8)を比較すると、1級アルコールの方が数倍反応速度が大きかった。

シリカ上に結合したポルフィリンアルコールの酸および塩基触媒による加水分解反応の速度を調べることで、複合体の安定性とアルコールの構造との関係を系統的に調べたところ、(1)ビスホモトリス構造をもつアルコール(5)が加水分解に対して安定であること、(2)長鎖アルキル鎖をもつアルコール(6)が、加水分解に対して安定であること、(3)3級アルコール(8)は、塩基触媒の加水分解に対して1級アルコール(3)に比べて20倍安定である(図1)ことを明らかにした。長鎖アルキル基をもつポルフィリンアルコールを結合させたガラスは接触角測定から、疎水的であり、水の反応点への浸入を阻害しているために、加水分解が起こりにくいと考え

えられる。

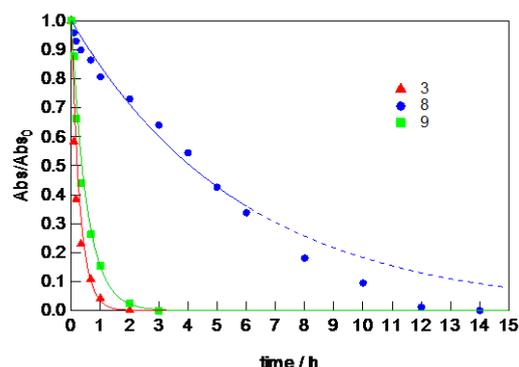


図1. 3級アルコール(8)と1級アルコール(3,9)が結合したシリケートガラスの1 M アンモニア水中(30 °C)での加水分解速度の比較

また、O-18の水を用いた加水分解反応を検討することによって、(1)アルコールとシリカはSi-O-Cの共有結合で結合していること、(2)1級アルコール(3)、3級アルコール(8)の塩基加水分解、1級アルコール(3)の酸加水分解は、Si-O結合が開裂するのに対して、3級アルコール(8)の酸加水分解ではC-O結合が開裂することが明らかになった。したがって、塩基加水分解に対して3級アルコールが安定であるのは、3級アルコールの立体障害によって水のケイ素への求核攻撃が阻害されているためであると考えられる。また、O-18でラベル化したポルフィリンアルコールとシリケートガラスとの反応を利用し、ポルフィリンアルコールとシリケートガラスとの反応は、1級、3級アルコールともアルコールの酸素がケイ素を求核攻撃する反応であることを明らかにした。

## 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)

[雑誌論文] (計 5件)

Kazuhisa Kakeya, Aya Nakagawa, Tadashi Mizutani, Yutaka Hitomi, and Masahito Kodera, "Synthesis, Reactivity, and Spectroscopic Properties of meso-Triaryl-5-oxaporphyrins", *J. Org. Chem.*, 2012, 77, (15), 6510-6519.

Jonas P. L. Sandell, Kazuhisa Kakeya, Tadashi Mizutani, "Ring-opening with One Dioxygen Molecule in the Coupled Oxidation of Iron Tetraarylporphyrins", *Tetrahedron Lett.* 2014, 55, 1532-1535.

Nao Furuta and Tadashi Mizutani, "Tris(3-hydroxypropyl)methyl as a stable linker for porphyrin monolayer on silicate glass", *Thin*

Solid Films, 2014, 556, 174-185.

Kazuhisa Kakeya, Masakatsu Aozasa, Tadashi Mizutani, Yutaka Hitomi, Masahito Kodera, "Nucleophilic Ring Opening of meso-Substituted 5-Oxaporphyrin by Oxygen, Nitrogen, Sulfur, and Carbon Nucleophiles", J. Org. Chem. 2014, 79, 2591-2600.

Nao Furuta, Takaaki Yagi, and Tadashi Mizutani, "Kinetics and Mechanisms of Hydrolysis of Tetraphenylporphyrins Tethered to Silicate Glass via a Primary or Tertiary Alcohol Linker", Tetrahedron 2014, 70, 4336-4342.

[学会発表] (計 29 件)

Kazuhisa Kakeya, Aya Nakagawa, Masakatsu Aozasa, and Tadashi Mizutani, "Synthesis, Reactivity, and Spectroscopic Properties of meso-Triaryl-5-oxaporphyrins". 7th International Conference on Porphyrins and Phthalocyanines, Jeju, Korea, July 1-6, 2012.

Jonas Sandell, Kazuhisa Kakeya, Tadashi Mizutani "Isotope Labeling Study of Reaction Mechanisms Governing the Coupled Oxidation of meso-Substituted Porphyrins", 7th International Conference on Porphyrins and Phthalocyanines, Jeju, Korea, July 1-6, 2012.

Furuta Nao, Mizutani Tadashi, "Modification of the Surface of Silicate Glass by Hydroxyporphyrins and Chemical Stability and Reactivity of Their Monolayers", 7th International Conference on Porphyrins and Phthalocyanines, Jeju, Korea, July 1-6, 2012.

水谷義、水溶性ポルフィリンによる生体機能化学—疎水性相互作用の熱力学第5回機能超分子セミナー 2012/7/18 東京大学

古田尚、水谷義 種々のヒドロキシンポルフィリンによるシリケートガラス表面の修飾およびその単分子膜の安定性 日本ゾル-ゲル学会第10回会討論会、2012年7月26日、7月27日慶應義塾大学

N. Furuta and T. Mizutani, "Kinetic Studies of Reversible Monolayer Formation of Various Hydroxyporphyrins on Silicate Glass", ケイ素-酸素系に基づく機能材料に関するシンポジウム (International symposium, Functional Materials based on Silicon-oxygen Systems)、2012/9/25、早稲田大学

山本晃士・栴岡友明・水谷義・高尾優子・森脇和之・松元深・水野卓巳・大野敏信 (同大院理工・阪市工研) 「有機薄膜太陽電池に用いる高開放端電圧を指向した新規サブナフトロシアニン誘導体の設計、合成および評価」 第23回基礎有機化学討論会 京都テルサ 2012/9/19-21

清水敦子・掛谷和久・Jonas Sandell・水谷義 「テトラアリルポルフィリンの共役酸化反応機構のハメット則による検討」 基礎有機化学 第23回基礎有機化学討論会 京都テルサ 2012/9/19-21

掛谷 和久・清水 敦子・Sandell Jonas・水谷 義 「テトラアリルポルフィリンの共役酸化反応とヘムの酵素酸化反応との比較研究」 第27回生体機能関連化学シンポジウム、第15回バイオテクノロジー部会シンポジウム、第15回生命化学研究会シンポジウム 2012年9月6日、7日、8日 北海道大学高等教育推進機構

切畑雄貴・古田尚・水谷義 「半導体有機分子のガラスへの吸着配向の制御」 2012年日本化学会西日本大会 佐賀大学 2012. 11. 10-11

尾山誠一・水谷義 2012年 日本化学会西日本大会 「ヒドロキシアパタイトを吸着する高分子ゲルの設計と合成」 佐賀大学 2012. 11. 10-11

水谷義 「カチオン性水溶性蛍光色素オキサポルフィリン」 第29回近滋賀県彦根市彦富町畿バイオインダストリー振興会議 技術シーズ公開会、2012. 11. 27 大阪科学技術センター

TADASHI MIZUTANI, KAZUHISA KAKEYA, JONAS P. L. SANDELL, Atsuko SHIMIZU, AND KENTA AKASAKA, "Coupled Oxidation of Tetraarylporphyrins as Synthetic Routes to Bilindione, 19-Biliones and 5-Oxaporphyrins", 15TH ASIAN CHEMICAL CONGRESS 2013, Singapore, Aug. 19-23 (2013)

Kazuhisa Kakeya, Jonas P. Sandell, Atsuko Shimizu, Kenta Akasaka, Tadashi Mizutani, "Reaction mechanism for coupled oxidation of tetraarylporphyrin iron complex –substituent effects and two molecular mechanism for

ring-opening-“, The 8th Joint Symposium between Chonnan National University and Doshisha University, October 19, 2013, Doshisha University.

掛谷和久、寺岡明浩、深川裕之、水谷義 「Zn<sup>2+</sup>、Cu<sup>2+</sup>により誘起される19位置換ビリノンから5-オキサポルフィリンへの閉環反応」第24回基礎有機化学討論会 学習院大学目白キャンパス 2013.9.5-7

高木阿久斗・水谷 義・飛驒浩一・松元 深・岩井利之・森脇和之・高尾優子・伊藤貴敏・水野卓巳・大野敏信 「有機薄膜太陽電池に用いるアクセプター材料の開発：極性基を有する新規メタノフラーレン類の設計・合成とデバイスへの応用」(同大院理工・阪市工研)第3回CSJ化学フェスタ2013 2013年10月21日～23日 タワーホール船堀

深川裕之・掛谷和久・水谷 義 「ビリノンの閉環反応における置換基効果と亜鉛センシングへの応用」第3回CSJ化学フェスタ2013 2013年10月21日～23日 タワーホール船堀

長嶺功太・水谷 義 「ヒドロキシアパタイトとの複合化を目指したリン酸を側鎖に持つ高分子ゲルの合成」第3回CSJ化学フェスタ2013 2013年10月21日～23日 タワーホール船堀

藤本隆宏・古田 尚・水谷 義 「 $\alpha$ -プロモ-p-トリルポルフィリンによるシリケートガラス表面修飾」第3回CSJ化学フェスタ2013 2013年10月21日～23日 タワーホール船堀

掛谷 和久・Jonas P. L. Sandell・清水 敦子・赤阪 健太・水谷 義 「テトラアリアルポルフィリン鉄錯体の共役酸化反応機構 -置換基効果と酸素1分子による開環メカニズム-」錯体化学会第63回討論会 平成25年11月2日(土)～4日(月) 琉球大学千原キャンパス

水谷義 「ポルフィリンの酸化反応と光・電子機能材料への応用」岡山大学自然科学研究科講演会 2013年11月8日

高木阿久斗、森脇和之、水谷 義、飛驒浩一、松元 深、岩井利之、高尾優子、伊藤貴敏、水野卓巳、大野敏信 「有機薄膜太陽電池に用いるアクセプター材料の開発：極性基を有

する新規メタノフラーレン類の設計・合成とデバイスへの応用」

Development of Novel Acceptor Materials for Organic Solar Cells : Synthesis of Novel Methanofullerenes having Polar Groups and the Application to Photovoltaic Devices 日本化学会第94春季年会(2014) 2014年3月27日～30日 名古屋大学

水谷義 「テトラピロール類色素の合成とバイオ・エレクトロニクスへの応用」、第5回「けいはんなのトップシーズを聴く会」～同志社大学のトップシーズ紹介～ 2014年1月30日 神戸国際会館セミナーハウス

森脇和之、田中浩平、水谷 義、飛驒浩一、松元 深、岩井利之、高尾優子、伊藤貴敏、水野卓巳、大野敏信、「銅フタロシアニン/新規メタノフラーレン誘導体を活性層とするp-n接合型有機薄膜太陽電池の開発」(阪市工研・同志社大院理工・JST CREST)

Development of p-n Heterojunction Organic Photovoltaic Cells Consisting of Copper Phthalocyanine and Novel Methanofullerenes as an Active Layer 日本化学会第94春季年会、名古屋大学、2014.3.27～30

日下部茜・水谷義 「リン酸化ポリビニルアルコールの合成とカルシウムイオンとの相互作用」日本化学会第94春季年会、名古屋大学、2014.3.27～30

中島拓哉・掛谷和久・深川裕之・水谷義 「19-ビリノンから5-オキサポルフィリンへの閉環反応とturnon型亜鉛イオンセンシングへの応用」日本化学会第94春季年会、名古屋大学、2014.3.27～30

中浦斎・清水敦子・中川礼・掛谷和久・水谷義 「水溶性5-オキサポルフィリンの合成とキャラクター化」日本化学会第94春季年会、名古屋大学、2014.3.27～30

古田尚・矢木孝明・水谷義、「シリケートガラス及びシリカゲル表面の1級及び3級ヒドロキシポルフィリン単分子膜の形成反応及び加溶媒分解反応挙動の比較」日本化学会第94春季年会、名古屋大学、2014.3.27～30

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

○出願状況(計 0 件)

名称：  
発明者：  
権利者：  
種類：  
番号：  
出願年月日：  
国内外の別：

○取得状況（計 0 件）

名称：  
発明者：  
権利者：  
種類：  
番号：  
取得年月日：  
国内外の別：

〔その他〕  
ホームページ等  
<http://www1.doshisha.ac.jp/~biofunct/>

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

水谷 義 (MIZUTANI, Tadashi)  
**同志社大学・理工学部・教授**  
研究者番号：40229696

### (2) 研究分担者

( )

研究者番号：

### (3) 連携研究者

( )

研究者番号：