

テトラピロール系光・電子材料の合成化学的研究  
(博士論文)

2014 年

同志社大学大学院

工学研究科工業化学専攻博士後期課程

2011 年度 1502 番

古田 尚

## 目次

### 第1章 緒論

1. 有機半導体分子のエレクトロニクス分野への応用	1
2. 有機半導体材料としてのテトラピロール化合物	1
3. 有機デバイスの界面の制御	2
4. 自己組織化単分子膜 (Self-Assembled Monolayers、SAMs)について	2
5. 有機シラン化合物による SiO <sub>2</sub> 表面への SAMs の作製	4
6. 本研究の意義と要旨	6
7. 参考文献	11

### 第2章 シリケートガラス表面上の種々のヒドロキシポルフィリンの単分子膜の形成反応および加水分解反応の速度論

1. 緒言	13
2. 実験	
2.1. 試薬および測定器具	14
2.2. 合成	
2.2.1. Tetraol <b>1</b> の合成	15
2.2.2. Cis-diol <b>2</b> の合成	16
2.2.3. Monool <b>3</b> および trans-diol <b>5</b> の合成	18
2.2.4. Alkyl-cis-diol <b>4</b> の合成	20
2.3. シリケートガラス表面上におけるポルフィリン単分子膜の作製	24
2.4. シリケートガラス表面に化学吸着したポルフィリンの吸着量の算出	
2.4.1. ポルフィリン単分子膜の UV-vis スペクトルの吸光度からの算出	24
2.4.2. シリケートガラス表面に化学吸着したポルフィリンの脱離方法 および脱離量の定量	25
3. 結果および考察	
3.1. ヒドロキシポルフィリン <b>1</b> ~ <b>5</b> の合成および物性	25
3.2. シリケートガラス表面のポルフィリン単分子膜の UV-vis 測定	25
3.3. シリケートガラス表面に化学吸着したポルフィリンの吸着量	30
3.4. 種々のヒドロキシポルフィリン <b>1</b> ~ <b>5</b> とシリケートガラスとの反応性	32
3.5. 接触角測定	35
3.6. X 線反射率測定 (XRR)	36
3.7. 酸性条件での加水分解反応に対するシリケートガラス表面の ポルフィリン単分子膜の安定性	37
3.8. シリケートガラスに <i>n</i> 点で化学吸着しているポルフィリン単分子膜の 酸性条件での加水分解反応の速度論	38

4. 結論	40
5. 参考文献	41

### 第3章 シリケートガラスとポルフィリン単分子膜との耐加水分解性リンカーの開発

1. 緒言	43
2. 実験	
2.1. 試薬および測定装置	44
2.2. 合成	
2.2.1. Tris <b>6</b> の合成	45
2.2.2. Bis-homotris <b>7</b> の合成	46
2.2.3. Branched-chain <b>8</b> の合成	48
2.3. シリケートガラス表面上におけるポルフィリン単分子膜の作製	51
3. 結果および考察	
3.1. ヒドロキシポルフィリン <b>6~8</b> の合成および物性	52
3.2. シリケートガラス表面のポルフィリン単分子膜の UV-vis 測定	52
3.3. シリケートガラス表面に化学吸着したポルフィリンの吸着量	54
3.4. 種々のヒドロキシポルフィリン <b>6~8</b> および <b>3</b> とシリケートガラスとの反応性	54
3.5. Bis-homotris <b>7</b> および tris <b>6</b> とシリケートガラスとの結合部位の分子モデルの研究	55
3.6. 酸性条件での加水分解反応に対するシリケートガラス表面のポルフィリン単分子膜の安定性	57
4. 結論	61
5. 参考文献	62

### 第4章 シリケートガラス表面上の1級および3級アルコールを有するヒドロキシポルフィリンの単分子膜の形成反応及び加水分解反応、エタノリス反応の挙動の比較

1. 緒言	63
2. 実験	
2.1. 試薬および測定装置	64
2.2. 合成	65
2.3. シリケートガラス表面上におけるポルフィリン単分子膜の作製	66
2.4. SiO <sub>2</sub> ゲル表面へのヒドロキシポルフィリン <b>3</b> および <b>9</b> の修飾方法	66
2.5. 酸性および塩基性条件での SiO <sub>2</sub> ゲル表面に化学吸着したポルフィリンのエタノリス反応	66

2. 6. 酸性条件下、 $\text{H}_2^{18}\text{O}$ 中での $\text{SiO}_2$ ゲル表面に化学吸着した tertiary alcohol <b>9</b> の加水分解反応	67
2. 7. $^{18}\text{O}$ でラベル化されたヒドロキシ基を有する tertiary alcohol <b>9</b> の合成	67
3. 結果および考察	
3. 1. ヒドロキシポルフィリン <b>9</b> の合成および物性	67
3. 2. Tertiary alcohol <b>9</b> および primary alcohol <b>3</b> とシリケートガラスとの反応性の比較	67
3. 3. シリケートガラス表面に化学吸着したポルフィリンの吸着量	69
3. 4. 加熱処理による tertiary alcohol <b>9</b> の脱水反応	69
3. 5. 酸性条件での加水分解反応に対するシリケートガラス表面のポルフィリン単分子膜の安定性	71
3. 6. 塩基性条件での加水分解反応に対するシリケートガラス表面のポルフィリン単分子膜の安定性	72
3. 7. 酸性条件および塩基性条件でのエタノリシス反応に対するシリケートガラス表面のポルフィリン単分子膜の安定性	73
3. 8. 酸性および塩基性条件での $\text{SiO}_2$ ゲル表面に化学吸着したポルフィリンのエタノリシス反応	75
3. 9. $^{18}\text{O}$ ラベル化実験による 3 級アルコールから形成したシリルエステル結合の酸性条件での加水分解反応の反応メカニズムの検討	79
3. 10. 3 級アルコールと $\text{SiO}_2$ との脱水縮合反応の反応メカニズムの検討	82
4. 結論	85
5. 参考文献	86
5 章 シリケートガラス表面上でのポルフィリン単分子膜のメタレーション反応	
1. 緒言	87
2. 実験	
2. 1. 試薬および測定装置	87
2. 2. 合成	88
2. 3. シリケートガラス表面上におけるポルフィリン単分子膜の作製	88
2. 4. シリケートガラス表面で $\text{H}_2$ -tetraol <b>1</b> の Zn 錯体の形成および Zn 錯体形成反応の速度定数 $k_{\text{obs}}$ の測定	88
3. 結果および考察	
3. 1. フリーベースおよび Zn 錯体のポルフィリン単分子膜の UV-vis スペクトルの比較	90
3. 2. シリケートガラス表面での $\text{H}_2$ -tetraol <b>1</b> の Zn 錯体の形成反応	90
3. 3. 塩効果	92
3. 4. シリケートガラス表面での $\text{H}_2$ -tetraol <b>1</b> の Zn 錯体の形成反応のメカニズム	92
4. 結論	94

5. 参考文献	95
第6章 トリアリールピリンジオンのソルバトクロミズム:非プロトン性アミド溶媒 およびアミン中での遠赤色吸収のピリンジオンの形成	
1. 緒言	96
2. 実験	
2.1. 試薬および測定器具	97
2.2. 合成	97
3. 結果および考察	
3.1. ピリンジオン <b>11</b> および <b>12</b> の構造のキャラクタリゼーション	99
3.2. 種々の溶媒中のピリンジオン <b>11</b> の UV-vis スペクトル	99
3.3. ソルバトクロミズムに対するピリンジオンのアリアル基に有する置換基 (電子求引基および電子供与基)の効果	102
3.4. <b>11</b> -DMF 錯体の構造および励起状態の分子起動計算	103
3.5. アミンを含んだ溶媒中の <b>11</b> の UV-vis スペクトル	105
4. 結論	109
5. 参考文献	110
第7章 結言	112

## 第1章 緒論

### 1. 有機半導体分子のエレクトロニクス分野への応用

近年、有機電界効果トランジスタ、有機 EL、有機太陽電池などに代表されるように有機材料をエレクトロニクスの分野への応用を目指した研究が盛んに行われている。有機材料を用いることでデバイスの軽量化および柔軟化、低コスト化が期待できると共に、合成化学の技術により数多くの有機化合物を新たに生み出せるため、素材の選択の自由度が高いといった利点がある。一般的に有機材料はキャリアを物質中に局在化してしまう傾向があるため、その多くは絶縁性であるが、有機色素分子や $\pi$ 共役系高分子といった複数の多重結合が共役し $\pi$ 電子が非局在化している分子は、互いに集合することで半導体の物性を示す。従って、これらの有機半導体分子の光・電子機能を最大限に発揮させ、集合体として機能を発現させるためには、分子の配列・配向を制御して集積させることが重要となる。また、既存の機能性材料である無機・金属材料との融合を考えると、無機材料表面にいかにより有機分子を秩序良く並べるかが重要であり、基礎から応用にかけて様々な研究が行われている<sup>1</sup>。

### 2. 有機半導体材料としてのテトラピロール化合物

4つのピロールが環状に結合した $22\pi$ 電子系の有機半導体分子であるポルフィリンは可視領域にモル吸光係数が  $10^5 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  を超える強い吸収帯をもち、中心部の N への金属の配位や分子認識による吸収スペクトルの変化、酸化還元活性などユニークな光・電子機能を持ち、また平面分子であるポルフィリンは $\pi$ - $\pi$ スタッキングにより高秩序な配列・配向性のとる集合体を形成しやすく、さらに合成化学的に様々な置換基を容易に導入しやすいという点から様々な電子デバイスの材料として研究が行われている<sup>2</sup>。一方、光レセプターの phytochrome の活性部位を構成する補欠分子族であるリニアテトラピロール(phytychromobilin)の類似化合物であるビリンジオンはポルフィリンとは異なり4つのピロールが鎖状に結合し、外部刺激により容易にコンフォメーションを可逆的に変化させることが可能な柔軟な構造をしている<sup>3</sup>。この構造変化に付随して光特性も変化するため、スイッチングデバイスへの応用が期待できる<sup>4</sup>化合物である。しかし、ポルフィリンと異なり合成が困難<sup>5</sup>なため研究例が少なく、ビリンジオンの特性自体完璧には把握されていない。

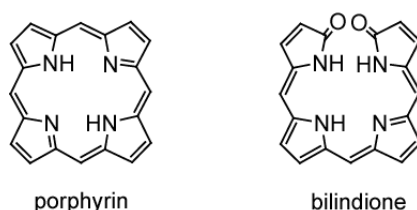


Chart 1-1. Tetrapyrroles

### 3. 有機デバイスの界面の制御

有機デバイスにおいて、有機材料の持つ機能を最大限発揮させるためには、有機材料のみならず、有機活性層/金属電極、有機活性層/絶縁体あるいは有機活性層/有機活性層などのヘテロ界面が重要な役割を果たす<sup>6</sup>。例えば、有機電界効果トランジスタ (Organic Field Effect Transistor、OFET)はゲート電極にバイアスが印加されると、ソース電極からキャリア (p型：正孔、n型：電子)が引き込まれ有機活性層/絶縁体界面付近に蓄積されることで、有機活性層にチャネル(高導電層)が形成され、電荷が流れる仕組みとなっており (Figure 1-1)、この電荷が輸送されるチャネルは界面から2~3 nm程度(ほぼ単分子層)の領域<sup>7</sup>なため、界面の影響を非常に大きく受けてしまう。

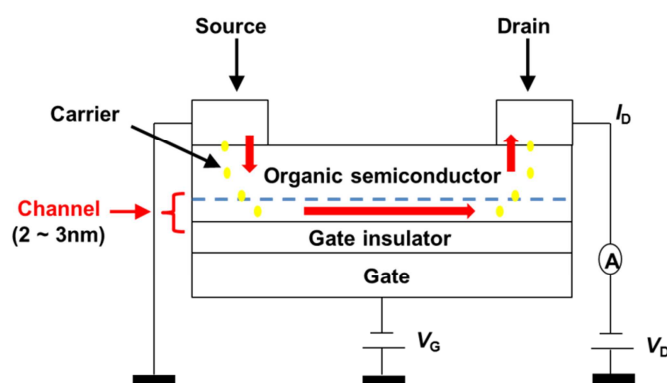


Figure 1-1. Schematic structure of top-contact OFET.

Jackson らは OFET の有機活性層と絶縁体 ( $\text{SiO}_2$ )の界面に、octadecyltrichlorosilane (OTS)を用いて高秩序な構造を持つ自己組織化単分子膜 (Self-Assembled Monolayers、SAMs)を作製したところ、高い電界効果移動度を示すことを報告した<sup>8</sup>。これは  $\text{SiO}_2$  表面に存在するトラップサイト (ダングリングボンド、OH 基やこれに付着する水、不純物など<sup>9</sup>)が SAMs で覆われることで低減したとともに、表面の形状や表面エネルギーの変化により有機半導体分子の結晶の成長や配列・配向性の高秩序化を促したからである<sup>10</sup>。現在では、 $\text{SiO}_2$  表面上を SAMs で修飾することが有機電界効果トランジスタの作製の標準的なプロセスとなっている<sup>11</sup>。

このように、有機半導体デバイスの機能に関連する重要な物理現象の多くは界面で起きており、デバイスの高機能化には化学的・機械的・熱的に安定で構造を分子レベルで制御した界面を構築することが必要不可欠である。

### 4. 自己組織化単分子膜 (Self-Assembled Monolayers、SAMs)<sup>12</sup>について

金属や半導体、絶縁体などの固体表面に特異的に吸着する官能基 (Table 1-1)を持った有機分子が固体表面に化学吸着し、さらに吸着過程において吸着分子間で相互作用が働き自発的に会合体を形成するため、固体表面上に分子配列と分子配向が高度に秩序だった単分子膜ができる (Figure 1-2)。一般的に、この単分子膜は自己組織化単分子膜 (Self-Assembled

Monolayers、SAMs) と呼ばれる。同様に秩序だった単分子膜を得る方法として Langmuir-Blodgett 法がある<sup>13</sup>。こちらは水面に両親媒性有機分子を含む溶液をたらし、気-液界面に広がった分子をトラフを用いて圧縮して単分子膜を作製した後に、固体基板上にすくい取ることで、基板表面上に単分子膜 (LB 膜) を形成させる方法である。分子が基板表面に物理吸着している LB 膜に対し、SAMs は共有結合を介して有機分子が基板に固定されているので、化学的・機械的・熱的に安定であるため、界面の構造を制御するうえで非常に有用であり、多くの研究例が報告されている。また、化学的に安定なため、化学吸着した官能基の反対側の末端官能基にアミノ基やエポキシ基、ビニル基等の化学反応性のある官能基で導入することで、単分子膜表面で更に化学反応が可能となり応用範囲が広がる。

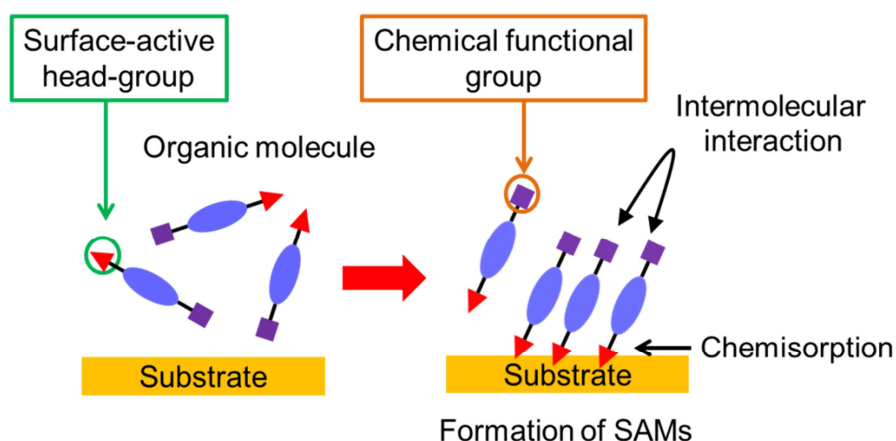


Figure 1-2. Schematics of SAMs formation on solid surface.

Table 1-1. Combinations of surface active head-groups and substrates used in forming SAMs on metals, oxides and semiconductors.

Substrate	Organic molecule (Surface-active head-group)	Binding
Au, Ag, Cu etc	$\text{RSH}$ , $\text{RSR}'$ , $\text{RSSR}'$	$\text{RS} - \text{Au}$
$\text{SiO}_2$ , glass	$\text{RSiCl}_3$ , $\text{RSi(OR)'}_3$	$\text{RSi} - \text{O}$
Si/Si-H	$\text{RCH} = \text{CH}_2$	$\text{R} - \text{Si}$
Metal oxide	$\text{RCOOH}$	$\text{RCOO}^- \cdots \text{MO}_n$
$\text{ZrO}_2$ , ITO	$\text{RPO}_3\text{H}_2$	$\text{RPO}_3^{2-} \cdots \text{M}^{n+}$



## 5. 有機シラン化合物による SiO<sub>2</sub> 表面への SAMs の作製

3.で述べた OFET に代表されるように、界面の構造を制御するために SiO<sub>2</sub> (ガラス、石英、Si 基板表面の酸化膜)表面に SAMs を作製する際は、有機シラン化合物 (SiR<sub>n</sub>X<sub>4-n</sub>; R = 有機分子、X = Cl、OMe、OEt など)がよく用いられている<sup>14</sup>。有機シラン化合物と SiO<sub>2</sub> 表面のシラノール基 (Si-OH)の反応は、シランカップリング処理として無機材料表面を有機物で修飾する方法として実用的に用いられてきた<sup>15</sup>。一般的には trichlorosilane や trimethoxysilane などの反応性官能基を 3 つもつ有機シラン化合物を用いて SAMs を作製する。Figure 1-3 に trichlorosilane を用いた場合の SAMs の形成反応を示す<sup>16</sup>。まず、trichlorosilane が加水分解されシラノール基が生成され、このシラノール基と SiO<sub>2</sub> 表面のシラノール基が脱水縮合して、有機シラン化合物が共有結合を介して固定される。固定された有機シラン化合物は隣接する分子同士でも脱水縮合しシロキサン結合 (Si-O-Si 結合)を形成する。反応条件を制御することで horizontal polymerization が優先して生じ、SiO<sub>2</sub> 表面に 2 次元のシロキサンネットワークを形成するので、作製した SAMs は化学的安定性・機械的安定性・熱的安定性に非常に優れている<sup>17</sup>。有機シラン化合物で作製した SAMs は化学的に非常に安定なため、A. Gulino らはその SAMs の表面で更に共有結合形成反応を利用して SiO<sub>2</sub> 表面にポルフィリンの単分子膜を作製(Figure 1-4)し、ガスや pH のセンサーとして応用している<sup>18</sup>。同様の手法で SiO<sub>2</sub> 表面にポルフィリンの単分子膜を作製した研究例は数多く報告されている<sup>19</sup>。しかし、Figure 1-3 に示すように実際には vertical polymerization も進行し、界面の構造を乱すアモルファスなシロキサンポリマーも生成してしまうため、有機シラン化合物を用いて SiO<sub>2</sub> 表面に SAMs を作製する際は反応の雰囲気厳密に制御しないとイケない難点がある<sup>20</sup>。

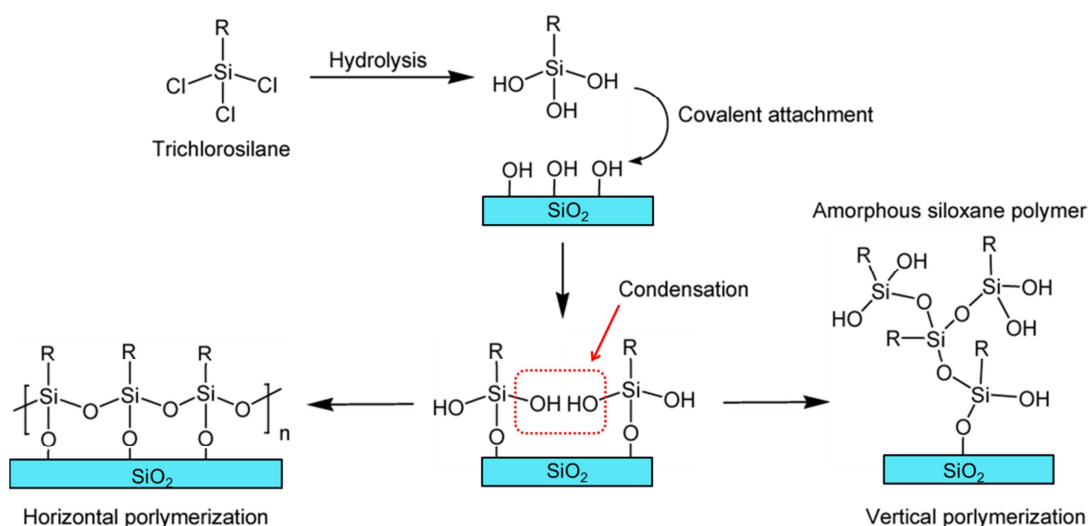
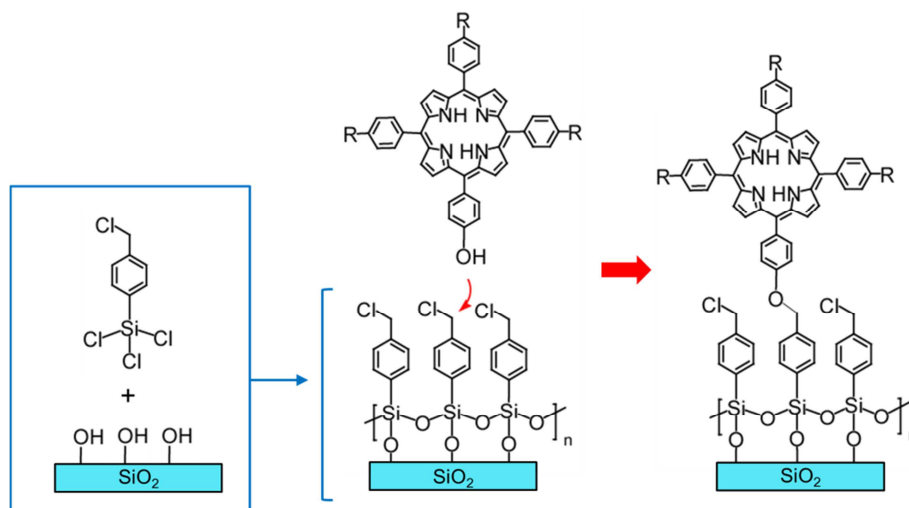


Figure 1-3. The reaction of trichlorosilane with SiO<sub>2</sub>.



**Figure 1-4.** Formation of porphyrin monolayer on SAMs prepared by (*p*-(chloromethyl)phenyl) trichlorosilane on SiO<sub>2</sub>.

## 6. 本研究の意義と要旨

本論文では、有機シラン化合物を用いずに金属酸化物(シリケートガラス)表面に化学的安定なポルフィリンの単分子膜を形成する方法として、アルコールとシラノールとの共有結合形成反応に着目した。アルコールは有機シラン化合物と比較して非常に安定な化合物であるため扱いやすく、種類も多様にある。また、有機シラン化合物で見られた副反応も起きないと考えられるので、アルコールは有機シラン化合物に代わりに SiO<sub>2</sub> 表面に単分子膜を作製する上で魅力的な化合物である。

アルコールとシリカゲル表面のシラノール基との縮合反応については、1961年に Iler らが報告しており、メタノール、エタノール、プロパノールなどをシリカゲルと 110~200°C に加熱することで水酸基とシラノール基が縮合反応をおこしてアルコールの単分子膜が生成することを見出している<sup>21</sup>。単純な構造の 1 級アルコールがシリカゲルと反応することを報告するとともに、3 級アルコールは反応性が低く、アルコール自体の脱水(アルケンの生成)などの副反応を伴うとしている。一方、Lambert らは、あらかじめ、シリカゲルを 400°C もしくは、900°C で処理することで、表面のシラノール基を活性化させると 55°C のような低温でもアルコールと反応することを報告している<sup>22</sup>。この実験では、1 級アルコール以外にも 2 級、3 級アルコールとの反応も報告されており、3 級アルコールは吸着量が 1 級アルコールの半分以下であった。

一方、形成したシリルエステル結合(Si-O-C 結合)は酸性条件や塩基性条件では加水分解反応<sup>21-23</sup>が進行するため、アルコールを用いて作製した単分子膜は加水分解反応に対し不安定といった欠点を有している。しかし、Ossenkamp らは多価アルコールであるビニルアルコールや結合界面付近を疎水的にすることが可能な分岐アルコールを用いることで加水分解反応に対する安定性が向上することを報告している<sup>23a</sup>。

本研究ではポルフィリン発色団をもついろいろなアルコールを合成し、シリカゲルやシリケートガラス表面に物理吸着させ、80~300 °C に加熱することで縮合反応を進行させてポルフィリンの単分子膜を作製した。合成化学の観点から水酸基数、水酸基間の距離、分子の疎水性、結晶の融点、水酸基が結合する炭素の立体障害など有機半導体分子であるヒドロキシポルフィリンの分子構造を系統的に変化させ、縮合反応や生成したシリルエステル結合の化学的な安定性を検討し、その結果安定な有機/無機界面の構築に必要な分子設計の指針を示すことに成功した。

また、リニアテトラピロールは、ポルフィリンと比べて、周りの環境や外部刺激で構造を変化させることができるので、様々な光・電子材料への応用が期待できる。以前の研究でリニアテトラピロールであるビラジエノンが、有機分子スイッチの活性層として用いられている<sup>4</sup>。本研究では、非プロトン性溶媒中またアミンの添加によりリニアテトラピロールの1つであるビリンジオンのソルバトクロミズムが観察されたことを報告する。このビリンジオンの光吸収波長の変化を相互作用について研究することはリニアテトラピロール類の化合物が光機能を有する有機半導体材料への応用につながる可能性がある。

第1章では本研究の背景および目的、概要について述べた。

第2章ではポルフィリンに導入したヒドロキシ基数とその導入位置や融点が (1) シリケートガラスとの結合反応速度に与える効果、(2) 生成した単分子膜に与える効果 (配向性および化学的安定性) について述べている。導入したヒドロキシ基数や位置の異なる5種類のポルフィリンを合成した。すなわち、ポルフィリンのアリール基の4位の位置にスペーサの pentamethylene 基を介して結合させたヒドロキシ基を4つ (1) および2つ(2および5)、1つ (3) 持つポルフィリンであり、ヒドロキシ基を2つ持つポルフィリンについては、ヒドロキシ基を分子の同じ側に導入した cis 体 (2) と反対側に導入した trans 体 (5) をそれぞれ合成した。また、cis 体についてはヒドロキシ基と反対側に長鎖アルキル鎖を導入した誘導体 (4) も合成し、これらとシリケートガラスとの加熱処理による反応の反応速度を調べた。その結果、(1) 反応速度はヒドロキシ基数が増えると増大すること、(2) 加熱温度と同じくらいの融点を持つ 4 はもっとも反応性が高いことが明らかとなった。次に、シリケートガラス表面上に作製したポルフィリン単分子膜の酸性条件での加水分解反応に対する安定性を比較するために、50 °C の 1 M 塩酸に浸漬し、脱離速度を比較した。脱離速度から、単分子膜の安定性は、 $4 > 1 \approx 2 > 3 \approx 5$  という順になった。したがって、単分子膜の酸性条件での加水分解反応に対する安定性は、導入したヒドロキシ基数を増加させることで安定性が向上し、またアルキル鎖により単分子膜表面を疎水的にすることで、シリルエステル結合への水の攻撃が効果的に制限することができ単分子膜の安定性が更に向上することが明らかになった。単分子膜の UV-vis スペクトルの形状および接触角測定、酸性条件下での耐加水分解性の結果より、1 は 4 つあるヒドロキシ基うち数点がシリケートガラスと未反応で、ポルフィリン環が基板に対し平行な配向をしていないことが示唆された。以上のように、シリルエステル結合による有機-無機界面の形成に用いる分子設計についての基本的な指針が得られた。

第3章ではシリケートガラスとポルフィリン単分子膜との耐加水分解性リンカーの開発について述べている。シリケートガラス表面のポルフィリン単分子膜の化学的な安定性を向上

させるために、2章で得られた知見をもとに2つの戦略で耐加水分解性のリンカーの開発をした。1つ目の戦略はヒドロキシ基を局所的に集積させてポルフィリンを多点でシリケートガラスに固定することが期待できる tris(hydroxymethyl)methyl 基および tris(3-hydroxypropyl)methyl 基を耐加水分解性のリンカーとして用いた。2つ目の戦略は4の長鎖アルキル基よりシリカの反応点近くに立体障害を導入することでシリルエステル結合をアルキル基で保護できると期待される 1-hydroxy-2-ethylpentyl 基を耐加水分解性のリンカーとして用いた。Tris(hydroxymethyl)methyl 基および tris(3-hydroxypropyl)methyl 基、1-hydroxy-2-ethylpentyl 基を有する種々のポルフィリン6および7、8を合成し、それらを用いてシリケートガラス表面に作製したポルフィリン単分子膜の酸性条件下での加水分解反応に対する安定性の挙動を検討した。3の単分子膜と比較して tris(3-hydroxypropyl)methyl 基および 1-hydroxy-2-ethylpentyl 基を有する7および8の単分子膜の酸性条件下での加水分解反応に対する安定性が向上したのに対し、tris(hydroxymethyl)methyl 基を有する6の単分子膜の安定性はより低下した。分子モデルの研究から、ポルフィリンとヒドロキシ基との間に柔軟なスペーサとして propyl 鎖を持つ7は3つのヒドロキシ基の全てがシリケートガラスのシラノールと反応しシリルエステル結合を形成することが可能であるが、6は立体的な制限によりシリケートガラスとの間で1点だけでしかシリルエステル結合を形成せず、その結合の近辺に未反応のヒドロキシ基が2つ残ることが示唆された。この未反応のヒドロキシ基が6の単分子膜の加水分解を促進させたと思われる。

第4章ではシリケートガラスおよびSiO<sub>2</sub>ゲルと1級および3級アルコールを有するヒドロキシポルフィリンの間の脱水縮合反応および加水分解反応、エタノリシス反応の挙動を比較し、さらに3級アルコールとSiO<sub>2</sub>間の反応のメカニズムについて検討した。末端に3級アルコールを有するポルフィリン9をシリケートガラスおよびSiO<sub>2</sub>ゲル表面に加熱処理(140℃~240℃)によって化学吸着させることに成功した。加熱温度160℃では9は、末端に1級アルコールを有するポルフィリン3と比較してシリケートガラスとの反応が約12倍遅かった。ヒドロキシ基の酸素を<sup>18</sup>Oにラベル化した9とSiO<sub>2</sub>ゲルとの反応により、3級アルコールとSiO<sub>2</sub>との反応は、1級アルコールや2級アルコールとSiO<sub>2</sub>との反応と同様、ヒドロキシ基がSiに求核攻撃した後にSi-O結合の開裂が生じて縮合反応が進行することが示唆された。酸性条件でSiO<sub>2</sub>ゲル表面に化学吸着している3および9のエタノリシス反応を行うと、1級アルコールの3の場合は3の構造のポルフィリンが脱離して回収されたのに対し、3級アルコールの9の場合は9以外に9のエチルエーテルとアルケンの構造のポルフィリンが脱離して回収された。このことより、エタノリシス反応を酸性条件下で行うと1級アルコールから形成したシリルエステル結合はSi-O結合の開裂を経由してエタノリシス反応が進行するのに対し、3級アルコールから形成したシリルエステル結合はC-O結合の開裂を経由してエタノリシス反応が進行することが示唆された。また<sup>18</sup>Oラベル実験により、酸性条件下での加水分解も同様の反応メカニズムで進行することが示唆された。一方、シリケートガラス表面上に作製した3と9のポルフィリン単分子膜の塩基性条件下での加水分解反応に対する安定性を比較するために、30℃の1M NH<sub>3</sub>(aq)に浸漬して脱離速度を比較した。脱離速度より9の加水分解反応は3の加水分解反応より約20倍遅く進行することがわかった。塩基性条件下でSiO<sub>2</sub>ゲル表

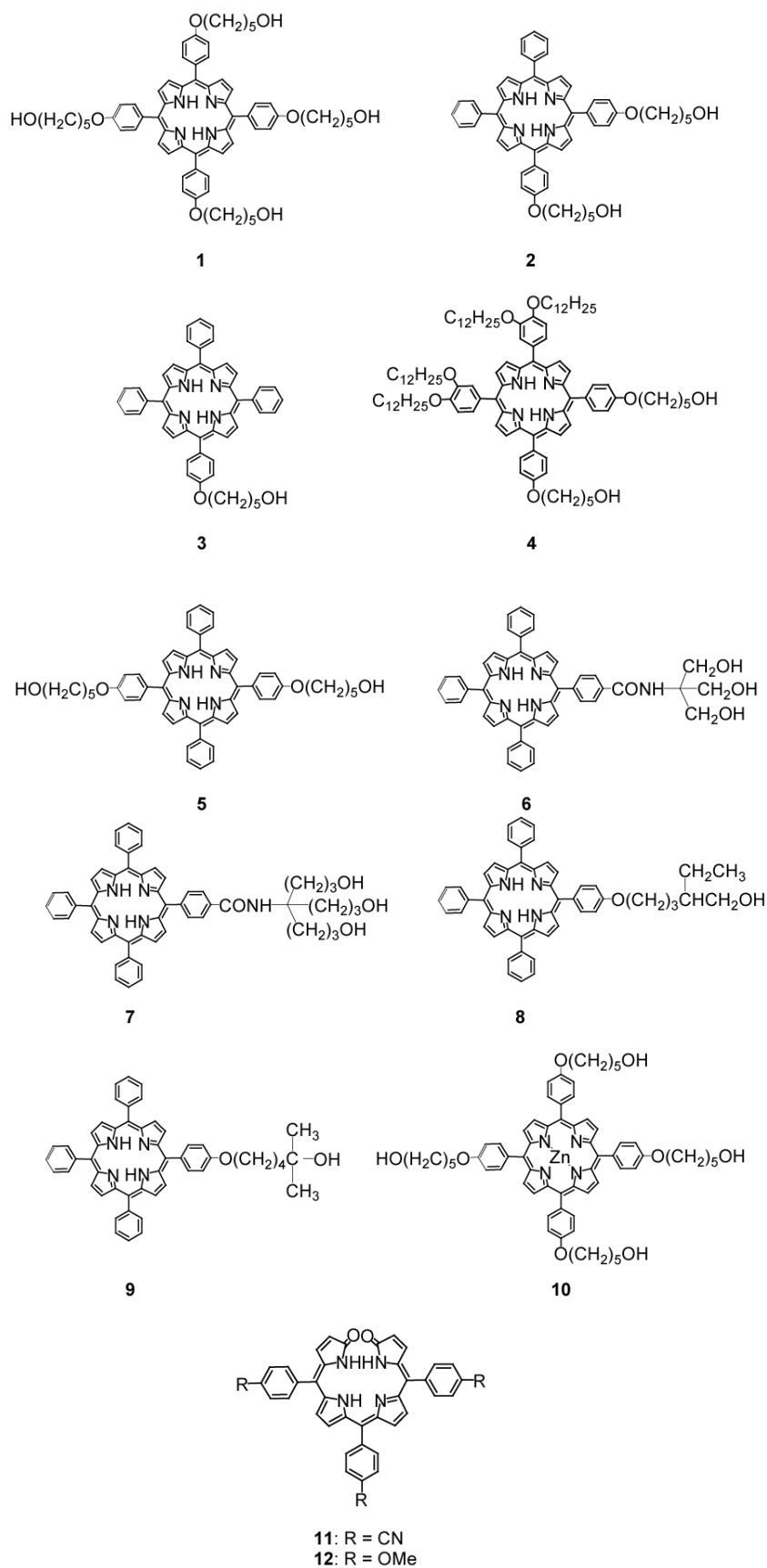
面に化学吸着している **3** および **9** のエタノリシス反応を行うと、ともに **3** と **9** のアルコール構造のポルフィリンが脱離した。このことより、塩基性条件下では 1 級アルコールおよび 3 級アルコールから形成したシリルエステル結合は共に EtO が Si を求核攻撃し Si-O 結合が開裂することでエタノリシス反応が進行することが示唆された。加水分解反応も同様の反応メカニズムをとると考えられる。そのため、3 級アルコールから形成したシリルエステル結合に隣接するメチル基の立体障害の効果が塩基性条件の加水分解反応およびエタノリシス反応で顕著に表れたと思われる。また、酸性条件でのエタノリシス反応の結果より **9** はシリケートガラスや SiO<sub>2</sub> ゲル表面に Si-O 結合を介して結合していることも示唆された。

第 5 章ではシリケートガラス表面上でのポルフィリン単分子膜のメタレーション反応について述べている。2~4 章で作製した単分子膜をさらに応用展開していくには、単分子膜表面でさまざまな化学反応を適用することが可能であるかを実証する必要がある。そこで、シリケートガラス表面に化学吸着している **1** の単分子膜を (CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>Zn/MeOH 溶液に浸すことで、固体表面上でポルフィリンの Zn 配位反応が進行することを確認し、2~4 章で作製したポルフィリンの単分子膜はさらに化学修飾できることを実証した。また、UV-vis 測定によりその反応を追跡することで反応速度を算出し、速度論から固体表面上でのポルフィリンのメタレーション反応のメカニズムについて検討した。塩効果の実験より、静電相互作用を駆動力として反応が進行していることが考えられる。また、Zn<sup>2+</sup> イオンのシリケートガラスへの吸着を考慮した吸着等温式からメカニズムを検討した結果、前駆平衡として Freundlich 型の Zn<sup>2+</sup> イオンのシリケートガラスへの吸着が生じてからシリケートガラス表面での **1** の Zn 錯体の形成反応が起こることが示唆された。

第 6 章ではトリアリールピリンジオンのソルバトクロミズムについて述べている。アリール基の 4 位の位置に電子求引基である CN 基と電子供与基であり OMe 基を持つトリアリールピリンジオン **11** と **12** をそれぞれ合成し、種々の溶媒中およびアミンを添加したときの UV-vis スペクトルを測定した。非プロトン性アミド溶媒中もしくは比較的高濃度のアミンを添加することで、トリアリールピリンジオンは天然の phytochrome の遠赤外吸収型の P<sub>f</sub> に類似した UV-vis スペクトルを示すことを見出した。Toluene 中では **11** の Q-バンドの極大吸収波長が 631 nm に現れるのに対し、DMF 中では 729 nm に現れた。同様に DMA や 1-methylpyrrolidone などの非プロトン性アミド溶媒中では P<sub>f</sub> の形成が確認できたが、FA や NMF などのプロトン性アミド溶媒中では phytochrome の赤外吸収型の P<sub>r</sub> の形成が確認された。アリール基に電子供与基を有する **12** と比較してアリール基に電子求引基を有する **11** の方が P<sub>f</sub> を形成しやすい。また、DMF と種々のプロトンドナー性の溶媒の混合溶媒中において、プロトンドナー性の強い溶媒ほど P<sub>f</sub> の形成を阻害することがわかった。これらのことより、非プロトン性アミド溶媒中のピリンジオンのソルバトクロミズムはピリンジオンと非プロトン性アミド溶媒の水素結合によるものだと示唆された。分子軌道計算により **11**-DMF 錯体の構造の最適化を行い、ピリンジオンの D 環の NH の H と DMF のカルボニル基の酸素との距離は 0.188 nm であり、錯体の形成反応は発熱反応 (14.0 kcal/mol) であることがわかった。このエンタルピー変化は水素結合形成によるものと思われる。一方、MeOH 中の **11** に比較的高濃度のアミン (butylamine や 1,2-ethanediamine、piperidine など) を添加することで P<sub>f</sub> の形成が確認された。

アミドの系とは異なり、アミンの系の場合、プロトン性極性溶媒中のほうが  $P_{\text{H}}$  の方が形成されやすかった。プロトン性極性溶媒中においてビリンジオンとアミンの間でプロトン移動型の水素結合が働き、 $P_{\text{H}}$  が形成したと思われる。

第 7 章では本研究の総括として、今回得られた知見ならびに今後の改良点、展望について述べ、結論とした。



**Chart 1-2.** Hydroxyporphyrins **1** ~ **10** and bilindiones **11** ~ **12**.

## 7. 参考文献

- [1] 内藤裕義, 久保野敦史, 舟橋正浩, 吉本尚起 監修, *有機エレクトロニクスにおける分子配向技術*, シーエムシー出版, 東京, **2007**.
- [2] S. Mohnani, D. Bonifazi, *Coordination Chemistry Reviews* **2010**, *254*, 2342.
- [3] H. Falk, *The Chemistry of Linear Oligopyrroles and Bile Pigments*, Springer-Verlag, Vienna, New York, 1989.
- [4] E. Matsui, N. Matsuzawa, O. Harnack, T. Yamauchi, T. Hatazawa, A. Yasuda, T. Mizutani, *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 2523.
- [5] (a) T. Yamauchi, T. Mizutani, K. Wada, S. Horii, H. Furukawa, S. Masaoka, H.-C. Chang, S. Kitagawa, *Chem. Commun.* **2005**, 1309. (b) R. Nakamura, K. Takeya, N. Furuta, E. Muta, H. Nishisaka, T. Mizutani, *J. Org. Chem.* **2011**, *76*, 6108.
- [6] 岩本 光生 監修, *有機デバイスのための界面評価と制御技術*, シーエムシー出版, 東京, **2009**.
- [7] G. Horowitz, *J. Mater. Res.* **2004**, *19*, 1946.
- [8] Y. Y. Lin, D. J. Gundlach, S. F. Nelson, T. N. Jackson, *IEEE Electron Device Lett.* **1997**, *18*, 606.
- [9] (a) L. L. Chua, J. Zaumseil, J. F. Chang, E. C. Ou, P. K. Ho, H. Sirrighaus, R. H. Friend, *Nature* **2005**, *434*, 194. (b) D. Kumaki, T. Umeda, S. Tokito, *Applied Physics Letters* **2008**, *92*, 093309.
- [10] D. Kumaki, M. Yahiro, Y. Inoue, S. Tokito, *Applied Physics Letters* **2007**, *90*, 133511.
- [11] (a) Y. Ito, A. A. Virkar, S. Mannsfeld, J. H. Oh, M. Toney, J. Locklin, Z. Bao, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 9396. (b) S. R. Walter, J. Youn, J. D. Emery, S. Kewalramani, J. W. Hennek, M. J. Bedzyk, A. Facchetti, T. J. Marks, F. M. Geiger, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 11726. (c) S. A. DiBenedetto, A. Facchetti, M. A. Ratner, T. J. Marks, *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 1407.
- [12] (a) A. Ulman, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 1533. (b) J. C. Love, L. A. Estroff, J. K. Kriebel, R. G. Nuzzo, G. M. Whitesides, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 1103. (c) R. K. Smith, P. A. Lewis, P. S. Weiss, *Prog. Sur. Sci.* **2004**, *45*, 1.
- [13] (a) I. Langmuir, *Trans Faraday Soc.* **1920**, *15*, 62. (b) N. V. Tkachenko, E. Vuorimaa, T. Kesti, A. S. Alekseev, A. Y. Tauber, P. H. Hynninen, H. Lemmetyinen, *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 6371.



- [14] (a) D. Q. Li, B. I. Swanson, J. M. Robinson, M. A. Hoffbauer, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 6975. (b) A. Gulino, P. Mineo, I. Fragalà, *J. Phy. Chem. C* **2007**, 111, 1373. (c) A. Gulino, S. Bazzano, P. Mineo, E. Scamporrino, D. Vitalini, I. Fragalà, *Chem. Mater.* **2005**, 17, 521. (d) R. Yerushalmi, A. Scherz, M. E. van der Boom, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 2700. (e) D. Q. Li, C. T. Busher, B. I. Swanson, *Chem. Mater.* **1994**, 6, 803. (f) D. Q. Li, C. T. Busher, B. I. Swanson, *Langmuir* **1994**, 10, 1177. (g) Z. Zhang, R. Hu, Z. Liu, *Langmuir* **2000**, 16, 1158. (h) E. Sariola-Leikas, M. Hietala, A. Veselov, O. Okhotnikov, S. L. Semjonov, N. V. Tkachenko, H. Lemmetyinen, A. Efimov, *J. Colloid Interface Sci.* **2012**, 369, 58.
- [15] E. P. Plueddemann, *Silane Coupling Agents, Second Editioin*, Plenum Press, New York and London, **1991**.
- [16] A. Y. Fadeev, T. J. McCarthy, *Langmuir* **2000**, 16, 7268.
- [17] K. Hayashi, H. Sugimura, O. Takai, *Jpn. J. Appl. Phys.* **2001**, 40, 4344.
- [18] (a) A. Gulino, S. Bazzano, P. Mineo, E. Scamporrino, D. Vitalini, I. Fragalà, *Chem. Mater.* **2005**, 17, 521. (b) A. Gulino, P. Mineo, S. Bazzano, D. Vitalini, I. Fragalà, *Chem. Mater.* **2005**, 17, 4043. (c) A. Gulino, P. Mineo, I. Fragalà, *J. Phy. Chem. C* **2007**, 111, 1373.
- [19] (a) D. Q. Li, B. I. Swanson, J. M. Robinson, M. A. Hoffbauer, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, 115, 6975. (b) R. Yerushalmi, A. Scherz, M. E. van der Boom, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126, 2700. (c) D. Q. Li, C. T. Busher, B. I. Swanson, *Chem. Mater.* **1994**, 6, 803. (d) D. Q. Li, C. T. Busher, B. I. Swanson, *Langmuir* **1994**, 10, 1177. (g) Z. Zhang, R. Hu, Z. Liu, *Langmuir* **2000**, 16, 1158. (h) E. Sariola-Leikas, M. Hietala, A. Veselov, O. Okhotnikov, S. L. Semjonov, N. V. Tkachenko, H. Lemmetyinen, A. Efimov, *J. Colloid Interface Sci.* **2012**, 369, 58.
- [20] (a) Y. Wang, M. Lieberman, *Langmuir* **2003**, 19, 1159. (b) N. Rozlosnik, M. C. Gerstenberg, N. B. Larsen, *Langmuir* **2003**, 19, 1182. (c) R. M. Pasternack, S. R. Amy, Y. J. Chabal, *Langmuir* **2008**, 24, 12963. (d) R. M. Diebold, D. R. Clarke, *Langmuir* **2012**, 28, 15513.
- [21] C. C. Ballard, E. C. Broge, R. K. Iler, D. S. S. John, J. R. McWhorter, *J. Phys. Chem.* **1961**, 65, 20.
- [22] R. Lambert, N. Singer, *J. Colloid Interface Sci.* **1973**, 45, 440.
- [23] (a) G. C. Ossenkamp, T. Kemmitt, J. H. Johnston, *Chem. Mater.* **2001**, 13, 3975. (b) G. C. Ossenkamp, T. Kemmitt, J. H. Johnston, *Langmuir* **2002**, 18, 5749.

## 第2章 シリケートガラス表面上の種々のヒドロキシポルフィリンの単分子膜の形成反応 および加水分解反応の速度論

### 1. 緒言

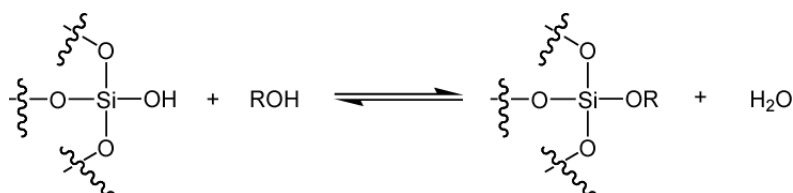
有機半導体分子を用いた電子デバイスの機能を発現する重要な現象が起きている有機活性層と無機電極 (金属、半導体、絶縁体) 界面の構造を制御することは有機デバイスの性能を高める上で非常に重要である。例えば、有機電界効果トランジスタ (Organic Field Effect Transistor, OFET) において、Jackson らにより機能の発現の場である有機活性層と絶縁体 ( $\text{SiO}_2$ ) 界面に octadecyltrichlorosilane (OTS) を用いて自己組織化単分子膜 (Self-Assembled Monolayers, SAMs) を作製することで高い電界効果移動度を示すことが報告されて以来<sup>1</sup>、 $\text{SiO}_2$  表面上を SAMs で修飾することが有機電界効果トランジスタの作製の標準的なプロセスとなっている<sup>2</sup>。

自己組織化単分子膜は有機分子が共有結合を介して無機表面に化学吸着するため物理吸着である Langmuir-Blodgett 膜 (LB 膜)<sup>3</sup> などと比べて比較的安定で、また吸着分子同士の相互作用により密に会合し、分子の配列や配向が高度に規則的になった構造が得られるため、界面の構造を制御する手法として非常に有用であり、多くの研究例が報告されている<sup>4</sup>。その中でも最も盛んに行われているのはチオール基やジスルフィド基を持つ有機硫黄化合物を用いて Au 基板上に作製した SAMs の研究である。チオール基を有するポルフィリンから作製した SAMs は非常に安定であり、また光学的、電子的にユニークな特性を持つため幅広い分野に応用されている<sup>5</sup>。また、シランカップリング剤に代表される有機シラン化合物 ( $\text{SiR}_n\text{X}_{4-n}$ ; R = 有機分子, X = Cl, OMe, OEt など) を用いて  $\text{SiO}_2$  (ガラス、石英、Si 基板表面の酸化膜) 表面にポルフィリンの単分子膜を作製した研究例も数多く報告されている<sup>6</sup>。しかし有機シラン化合物を用いた場合、副反応でシラン化合物同士が縮合し膜の構造を乱すアモルファスなシロキサンポリマーが形成されるため、単分子膜を作製するときは反応の雰囲気厳密に制御しないと行けない<sup>2a, 7</sup>。そこで有機シラン化合物に代わりにリン酸基を有する化合物を用いて  $\text{SiO}_2$  表面に単分子膜を作製する試みが行われている<sup>8</sup>。

我々はポルフィリンを  $\text{SiO}_2$  表面に共有結合を介して固定する手法として、有機シラン化合物に代わりにアルコールとシラノールとが脱水縮合反応 (Scheme 2-1) により共有結合を形成することに着目した。この反応は、メタノールやブタノールなど比較的シンプルなアルコールを用いて  $\text{SiO}_2$  ゲル表面を修飾する方法として古くから研究されており<sup>9</sup>、Iler らはこの脱水縮合反応は吸熱反応で、反応温度を上げていくことで進行すると報告されている<sup>9a</sup>。アルコールは有機シラン化合物と比較して非常に安定な化合物であるため扱いやすく、種類も多様にある。また、有機シラン化合物で見られた副反応も起きないと考えられるので、アルコールは有機シラン化合物に代わりに  $\text{SiO}_2$  表面に単分子膜を作製する上で魅力的な化合物である。一方、形成したシリルエステル結合 (Si-O-C 結合) は酸性条件や塩基性条件では加水分解反応<sup>9, 10</sup>が進行するため、アルコールを用いて作製した単分子膜は加水分解反応に対し不安定といった欠点を有している。しかし、Ossenkamp らは多価アルコールであるビニルアルコールや結合界面付近を疎水的にすることが可能な分岐アルコールを用いることで加水分解反応に対

する安定性が向上することを報告している<sup>9c</sup>。そこで本研究では、末端に複数のヒドロキシ基を持つポルフィリンを用いて、シリケートガラス表面に大気中で容易に作製でき、また化学的に安定なポルフィリンの単分子膜の作製を目指した。

本研究では、ヒドロキシポルフィリンを用いてシリケートガラス表面にポルフィリンの単分子膜を作製する上での基礎的な知見 (ヒドロキシポルフィリンとシリケートガラスとの反応性や作製したポルフィリン単分子膜内の分子の配向性、化学的な安定性)を得るために、合成化学の観点から分子構造を系統的に変化させて、ヒドロキシ基の数や位置、分子の疎水性、結晶の融点の異なるヒドロキシポルフィリン **1** ~ **5** (Chart 2-1)を用いた。作製した単分子膜は UV-vis スペクトル測定および接触角測定、X 線反射率測定を用いて評価した。また、作製したヒドロキシポルフィリン **1** ~ **5** の単分子膜の酸性条件下での加水分解反応に対する安定性の挙動を速度論より議論した。



**Scheme 2-1.** Reaction of alcohol with silanol.

## 2. 実験

### 2.1. 試薬および測定器具

NaOMe は MeOH に金属 Na を加えて作製し、その溶液を反応物に加えて使用した。その他の合成及び精製に用いた試薬は、和光純薬工業社製および Aldrich Chemical Company 製のものをそのまま使用した。カラムクロマトグラフィーは、関東化学社製のフラッシュクロマトグラフィー用中性球状シリカゲル (60N) を担体に用いた。シリケートガラスは松浪硝子工業株式会社製の Micro slide glass (76 mm × 26 mm) を 3 等分 (25.3 mm × 26 mm) に分割して使用した。

<sup>1</sup>H NMR 及び <sup>13</sup>C NMR スペクトルは JEOL 社の JNM-ECX DELTA スペクトロメーターを使用して測定した。MALDI-TOF-MS スペクトルは Bruker 社の Autoflex Speed マススペクトロメーターを使用して測定した。UV-vis スペクトルは Perkin-Elmer 社の Lambda 950 スペクトロメーター及び Agilent Technologies 社の Agilent8543 を使用して測定した。スピンコートはミカサ社の MS-A 100 スピンコーターを用いて行った。ガラス基板の加熱処理は Mettler-Toledo 社の FP82HT を用いて行った。接触角測定は協和界面科学株式会社の接触角計 CA-X150 を使用して測定を行い、表面自由エネルギー解析 EG-2 型を用いて解析した。X 線反射率測定は Rigaku 社の SmartLab で測定を行い、Global Fit を用いて解析した。

## 2.2. 合成

ヒドロキシポルフィリン **1** ~ **5** は Scheme 2-2 ~ 2-4 に従って合成した。3,4-didodecyloxybenzaldehyde は文献<sup>11</sup>に従って合成した。それぞれの化合物は <sup>1</sup>H NMR および <sup>13</sup>C NMR、MALDI-TOF-MS より同定した。

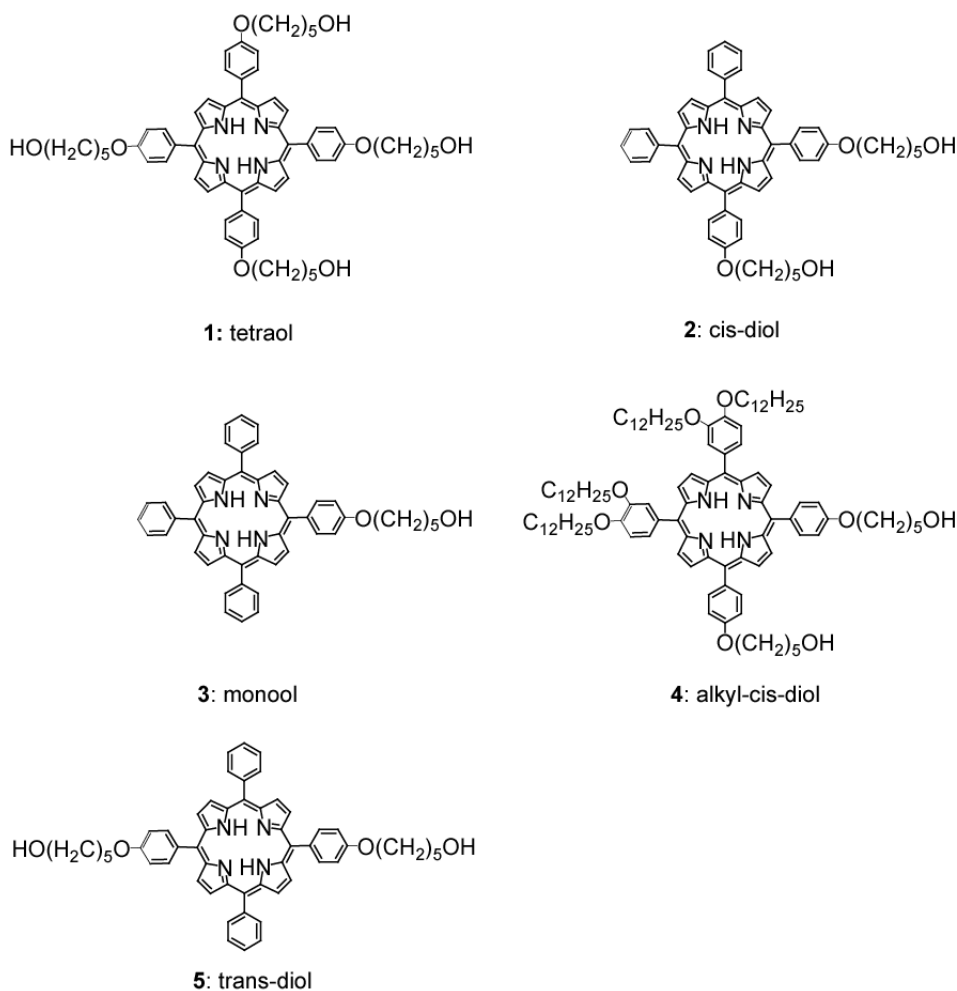


Chart 2-1. Hydroxyporphyrins **1** ~ **5**

### 2.2.1. Tetraol **1** の合成

#### 5,10,15,20-Tetrakis(4-(5-acetoxypentyl)oxy)phenylporphyrin (**14**)<sup>12</sup>の合成

100 mL の三口反応容器に5,10,15,20-tetrakis-(4-hydroxyphenyl)porphyrin (1.00 g, 1.47 mmol) およびK<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (4.07 g, 29.5 mmol)、18-crown-6 (0.78 g, 2.95 mmol)、DMF (30 mL)を加え、60 °C で15分加熱した。その後、5-bromopentyl acetate (5.27 mL, 29.5 mmol)を加え、更に60 °Cで3時間加熱した。反応終了後、室温まで冷却し、CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (100 mL)を加えた。その後、蒸留水 (5回) で洗浄し、有機相をNa<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>で乾燥した。Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>を吸引濾過により取り除いた後、ろ液の溶媒

を減圧留去することで、紫色の固体を得た。この固体を湿式シリカゲルクロマトグラフィー (展開溶媒は  $\text{CH}_2\text{Cl}_2 \rightarrow \text{CH}_2\text{Cl}_2:\text{acetone} = 100:1 \rightarrow \text{CH}_2\text{Cl}_2:\text{acetone} = 50:1$  と徐々に極性を上げていった) で精製することで、紫色の固体の **14** を得た。 (853 mg、49 %)

$^1\text{H}$  NMR (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = -2.75 (s, 2H; NH), 1.68-2.06 (m, 12H; Ph- $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OAc}$ ), 2.11 (s, 12H;  $\text{OCOCH}_3$ ), 4.20 (t,  $J = 8.00$  Hz, 8H;  $\text{CH}_2\text{OAc}$ ), 4.27 (t,  $J = 8.00$  Hz, 8H; Ph $\text{OCH}_2$ ), 7.27 (d,  $J = 8.00$  Hz, 8H; 5,10,15,20-phenylene H-3'), 8.11 (d,  $J = 8.00$  Hz, 8H; 5,10,15,20-phenylene H-2'), 8.86 (s, 8H; pyrrole- $\beta\text{H}$ ); MS (MALDI-TOF):  $m/z = 1192$  [ $\text{M} + \text{H}$ ]<sup>+</sup> (calcd. for  $\text{C}_{72}\text{H}_{79}\text{N}_4\text{O}_{12}$   $m/z = 1192$ ).

#### 5,10,15,20-Tetrakis(4-(5-hydroxypentyloxy)phenyl)porphyrin (**1**)の合成

100 mL の 3 口反応容器に **14** (400 mg、0.34 mmol) および pyridine (10 mL)、NaOMe (2 g)、MeOH (20 mL) を加え、6 時間加熱還流をした。反応終了後、室温まで冷却し、 $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (100 mL) を加えた。その後、1 M HCl (4 回) および蒸留水 (5 回) で洗浄し、有機相を  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  で乾燥した。 $\text{Na}_2\text{SO}_4$  を吸引濾過により取り除いた後に、ろ液の溶媒を減圧留去することで紫色の固体を得た。この固体をプレパラティブ TLC (展開溶媒:  $\text{CH}_2\text{Cl}_2/\text{DMF} = 6/4$ ) で精製することで、紫色の固体の **1** を得た。 (265 mg、75 %)

$^1\text{H}$  NMR (500 MHz, pyridine- $d_5$ ):  $\delta$  (ppm) = -2.19 (s, 2H; NH), 1.85-2.09 (m, 24H, Ph- $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$ ), 3.98 (t,  $J = 6.50$  Hz, 8H;  $\text{CH}_2\text{OH}$ ), 4.27 (t,  $J = 6.50$  Hz, 8H; Ph- $\text{OCH}_2$ ), 7.48 (d, 4H; 5,10,15,20-phenylene H-3'), 8.34 (d,  $J = 8.50$  Hz, 8H; 5,10,15,20-phenylene H-2'), 9.21 (s, 8H; pyrrole- $\beta\text{H}$ ); MS (MALDI-TOF):  $m/z = 1024$  [ $\text{M} + \text{H}$ ]<sup>+</sup> (calcd. for  $\text{C}_{64}\text{H}_{71}\text{N}_4\text{O}_8$   $m/z = 1024$ ).

#### 2. 2. 2. Cis-diol **2** の合成

#### 5,10-Bis(4-acetoxyphenyl)-15,20-diphenylporphyrin (**15**) および 5-(4-acetoxyphenyl)-10,15,20-triphenylporphyrin (**16**)、5,15-bis(4-acetoxyphenyl)-10,20-diiphenylporphyrin (**17**) の合成

500 mL の 3 口反応容器に 4-acetoxybenzaldehyde (3.72 mL、0.027 mol) および benzaldehyde (2.72 mL、0.027 mol)、propionic acid (225 mL) を加えて、加熱還流するまで加熱した。加熱還流した後、pyrrole (3.72 mL、0.054 mol) をゆっくりと加え、さらに 30 分加熱還流をした。反応終了後、室温まで冷却し、propionic acid を減圧留去することで黒色の固体を得た。この固体から湿式シリカゲルクロマトグラフィー (展開溶媒は  $\text{CH}_2\text{Cl}_2:\text{hexane} = 3:1$ ) により **15** および **16**、**17** をそれぞれ単離した。さらに湿式シリカゲルクロマトグラフィー (展開溶媒は **15** および **17** :  $\text{CH}_2\text{Cl}_2:\text{hexane} = 3:1$ 、**16** :  $\text{CH}_2\text{Cl}_2:\text{hexane} = 2:1$ ) で **15** および **16**、**17** をそれぞれ精製することで、紫色の固体の生成物を得た。 (**15**: 350 mg、3.6 %、**16**: 487 mg、5.4 %、**17**: 293 mg、3.0 %)

**15**:  $^1\text{H}$  NMR (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = -2.80 (s, 2H; NH), 2.49 (s, 6H;  $-\text{OCOCH}_3$ ), 7.50 (d,  $J = 8.25$  Hz, 4H; 5,10-phenylene H-3'), 7.73-7.80 (m, 6H; 15,20-phenyl H-3', H-4'), 8.20-8.23 (m, 8H;

5,10-phenylene H-2' and 15,20-phenyl H-2'), 8.85 (overlapped two singlets and two doublets, 8H; pyrrole-βH); <sup>13</sup>C NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 21.4, 118.9, 119.8, 120.4, 126.7, 127.8, 131.0 (br), 134.5, 135.3, 139.7, 142.1, 150.6, 169.5 ppm; MS (MALDI-TOF): *m/z* = 730 [M]<sup>+</sup> (calcd. for C<sub>48</sub>H<sub>34</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub> *m/z* = 730).

**16:** <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = -2.78 (s, 2H; NH), 2.49 (s, 3H; -OCOCH<sub>3</sub>), 7.50 (d, *J* = 7.95 Hz, 2H; 5-phenylene H-3'), 7.73-7.80 (m, 9H; 10,15,20-phenyl H-3', H-4'), 8.20-8.23 (m, 8H; 5-phenylene H-2' and 10,15,20-phenyl H-2'), 8.84-8.86 (m, 8H; pyrrole-βH); <sup>13</sup>C NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 21.4, 118.9, 119.8, 120.2, 120.3, 126.7, 127.7, 130.9 (br), 134.5, 135.3, 139.7, 142.1, 150.6, 169.5 ppm; MS (MALDI-TOF): *m/z* = 672 [M]<sup>+</sup> (calcd. for C<sub>46</sub>H<sub>32</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub> *m/z* = 672).

**17:** <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = -2.80 (s, 2H; NH), 2.49 (s, 6H; -OCOCH<sub>3</sub>), 7.50 (d, *J* = 8.00 Hz, 4H; 5,15-phenylene H-3'), 7.73-7.80 (m, 6H; 10,20-phenyl H-3', H-4'), 8.20-8.22 (m, 8H; 5,15-phenylene H-2' and 10,20-phenyl H-2'), 8.85 (d, *J* = 4.70 Hz, 4H; pyrrole-βH), 8.86 (d, *J* = 4.70 Hz, 4H; pyrrole-βH); <sup>13</sup>C NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 21.4, 118.9, 119.8, 120.3, 126.7, 127.8, 131.3 (br), 134.6, 135.3, 139.7, 142.0, 150.6, 169.6 ppm; MS (MALDI-TOF): *m/z* = 730 [M]<sup>+</sup> (calcd. for C<sub>48</sub>H<sub>34</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub> *m/z* = 730).

#### 5,10-Bis(4-hydroxyphenyl)-15,20-diphenylporphyrin (**18**)の合成

200 mL の 3 口反応容器に **15** (252 mg、0.35 mmol) および THF (20 mL)、NaOMe (373 mg)、MeOH (50 mL) を加え、6 時間加熱還流をした。反応終了後、室温まで冷却し、CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (100 mL) を加えた。その後、1 M HCl (2 回) および蒸留水 (6 回) で洗浄し、有機相を Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> で乾燥した。Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> を吸引濾過により取り除いた後、ろ液の溶媒を減圧留去することで、紫色の固体の **18** を得た。(172 mg、77.1 %)

<sup>1</sup>H NMR (500 MHz, acetone-*d*<sub>6</sub>): δ (ppm) = -2.71 (s, 2H; NH), 7.30 (d, *J* = 7.70 Hz, 4H; 5,10-phenylene H-3'), 7.80-7.85 (m, 6H; 15,20-phenyl H-3', H-4'), 8.07 (d, *J* = 7.70 Hz, 4H; 5,10-phenylene H-2'), 8.24 (d, *J* = 6.85 Hz, 4H; 15,20-phenyl H-2'), 8.84-8.94 (m, 8H; pyrrole-βH); <sup>13</sup>C NMR (125 MHz, acetone-*d*<sub>6</sub>) δ = 114.6, 114.7, 120.8, 121.4, 127.7, 128.8, 132.0 (br), 134.0, 135.2, 136.5, 143.0, 158.5 ppm; MS (MALDI-TOF): *m/z* = 646 [M]<sup>+</sup> (calcd. for C<sub>44</sub>H<sub>30</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub> *m/z* = 646).

#### 5,10-Bis(4-(5-acetoxypentyloxy)phenyl)-15,20-diphenylporphyrin (**21**)の合成

200 mL の 3 口反応容器に **18** (290 mg、0.45 mmol) および K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (1.24 g、8.97 mmol)、18-crown-6 (2.37 g、8.97 mmol)、DMF (20 mL) を加え、60 °C で 15 分加熱した。その後、5-bromopentyl acetate (1.43 mL、9.0 mmol) を加え、更に 60 °C で 6 時間加熱した。反応終了後、室温まで冷却し、CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (100 mL) を加えた。その後、蒸留水 (5 回) で洗浄し、有機相を Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> で乾燥した。Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> を吸引濾過により取り除いた後に、ろ液の溶媒を減圧留去することで紫色の固体を得た。この固体を湿式シリカゲルクロマトグラフィー (展開溶媒は CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>:acetone = 75:1) で精製した。さ

らに再結晶 (CHCl<sub>3</sub>/MeOH)により精製し、紫色の固体の **21** を得た。 (323 mg、79.9 %)

<sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = -2.76 (s, 2H; NH), 1.67-1.73 (m, 4H; CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OAc), 1.80-1.85 (m, 4H; CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OAc), 1.98-2.01 (m, 4H; Ph-OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 2.11 (s, 6H; -OCOCH<sub>3</sub>), 4.19 (t, *J* = 6.30 Hz, 4H; CH<sub>2</sub>OAc), 4.23 (t, *J* = 6.30 Hz, 4H; Ph-OCH<sub>2</sub>), 7.26 (one of the doublet signals, the other was overlapped with CHCl<sub>3</sub>, 4H; 5,10-phenylene H-3'), 7.72-7.77 (m, 6H; 15,20-phenyl H-3', H-4'), 8.10 (d, *J* = 8.05 Hz, 4H; 5,10-phenylene H-2'), 8.21 (d, *J* = 6.30 Hz, 4H; 15,20-phenyl H-2'), 8.83 (s, 4H; pyrrole-βH), 8.87 (s, 4H; pyrrole-βH); <sup>13</sup>C NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 21.1, 22.8, 28.5, 29.1, 64.5, 67.9, 112.7, 119.9, 120.0, 126.7, 127.7, 131.0 (br), 134.4, 134.5, 135.6, 142.2, 158.8, 171.3 ppm; MS (MALDI-TOF): *m/z* = 902 [M]<sup>+</sup> (calcd. for C<sub>58</sub>H<sub>54</sub>N<sub>4</sub>O<sub>6</sub> *m/z* = 902).

### 5,10-Bis(4-(5-hydroxypentyloxy)phenyl)-15,20-diphenylporphyrin (**2**)の合成

200 mL の 3 口反応容器に **21** (323 mg、0.36 mmol)および pyridine (10 mL)、NaOMe (390 mg)、MeOH (25 mL)を加え、6 時間加熱還流をした。反応終了後、室温まで冷却し、CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (100 mL)を加えた。その後、1 M HCl (2 回)および蒸留水 (5 回)で洗浄し、有機相を Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> で乾燥した。Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> を吸引濾過により取り除いた後、ろ液の溶媒を減圧留去することで、紫色の固体を得た。この固体を湿式シリカゲルクロマトグラフィー (展開溶媒は CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>:acetone = 10:1)で精製した。さらに再結晶 (CHCl<sub>3</sub>/hexane)により精製し、紫色の固体の **2** を得た。 (256 mg、87.4 %)

<sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = -2.76 (s, 2H; NH), 1.35 (m, 2H; OH), 1.70-1.81 (m, 8H; CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH), 2.00-2.05 (m, 4H; Ph-OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 3.78 (brs, 4H; CH<sub>2</sub>OH), 4.27 (t, *J* = 6.50 Hz, 4H; Ph-OCH<sub>2</sub>), 7.27 (one of the doublet signals, the other was overlapped with CHCl<sub>3</sub>, 4H; 5,10-phenylene H-3'), 7.73-7.79 (m, 6H; 15,20-phenyl H-3', H-4'), 8.11 (d, *J* = 8.30 Hz, 4H; 5,10-phenylene H-2'), 8.21 (dd, *J* = 1.80 and 7.70 Hz, 4H; 15,20-phenyl H-2'), 8.83 (s, 4H; pyrrole-βH), 8.88 (s, 4H; pyrrole-βH); <sup>13</sup>C NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ = 22.6, 29.3, 32.6, 63.0, 68.1, 112.7, 119.9, 120.1, 126.7, 127.7, 131.2 (br), 134.5, 134.6, 135.6, 142.2, 158.9 ppm; MS (MALDI-TOF): *m/z* = 818 [M]<sup>+</sup> (calcd. for C<sub>54</sub>H<sub>50</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub> *m/z* = 818).

### 2.2.3. Monool **3** および trans-diol **5** の合成

**3** および **5** は **2** と同様の方法で合成した。

### 5-(4-Hydroxyphenyl)-10,15,20-triphenylporphyrin (**19**)

<sup>1</sup>H NMR (500 MHz, acetone-*d*<sub>6</sub>): δ (ppm) = -2.73 (s, 2H; NH), 7.31 (d, *J* = 8.05 Hz, 2H; 5-phenylene H-3'), 7.83-7.84 (m, 9H; 10,15,20-phenyl H-3', H-4'), 8.08 (d, *J* = 8.00 Hz, 2H; 5-phenylene H-2'), 8.25 (d, *J* = 6.85 Hz, 6H; 10,15,20-phenyl H-2'), 8.90 (m, 8H; pyrrole-βH); <sup>13</sup>C NMR (125 MHz, acetone-*d*<sub>6</sub>): δ = 114.6, 114.7, 120.8, 121.0, 121.6, 127.7, 128.8, 133.8, 135.2, 136.4, 136.5, 142.9, 158.4 ppm; MS (MALDI-TOF): *m/z* = 631 [M + H]<sup>+</sup> (calcd. for C<sub>44</sub>H<sub>31</sub>N<sub>4</sub>O *m/z* = 631).

5,15-Bis(4-hydroxyphenyl)-10,20-diphenylporphyrin (**20**)

<sup>1</sup>H NMR (500 MHz, acetone-*d*<sub>6</sub>): δ (ppm) = -2.71 (s, 2H; NH), 7.30 (d, *J* = 8.60 Hz, 4H; 5,15-phenylene H-3'), 7.82-7.87 (m, 6H; 15,20-phenyl H-3', H-4'), 8.07 (d, *J* = 8.60 Hz, 4H; 5,15-phenylene H-2'), 8.26 (dd, *J* = 1.70 and 7.70 Hz, 4H; 10,20-phenyl H-2'), 8.85 (d, *J* = 4.60 Hz, 4H; pyrrole-βH), 8.95 (d, *J* = 4.60 Hz, 4H; pyrrole-βH); <sup>13</sup>C NMR (125 MHz, acetone-*d*<sub>6</sub>) δ = 114.6, 114.7, 120.8, 121.3, 127.7, 128.8, 132.0 (br), 134.0, 135.2, 136.5, 143.0, 158.5 ppm; MS (MALDI-TOF): *m/z* = 646 [M]<sup>+</sup> (calcd. for C<sub>44</sub>H<sub>30</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub> *m/z* = 646).

5-(4-(5-Acetoxypropyloxy)phenyl)-10,15,20-triphenylporphyrin (**22**)

<sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = -2.76 (s, 2H; NH), 1.69-1.75 (m, 2H; CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OAc), 1.81-1.87 (m, 2H; CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OAc), 1.99-2.05 (m, 2H; Ph-OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 2.11 (s, 3H; -OCOCH<sub>3</sub>), 4.20 (t, *J* = 6.30 Hz, 2H; CH<sub>2</sub>OAc), 4.26 (t, *J* = 6.30 Hz, 4H; Ph-OCH<sub>2</sub>), 7.27 (one of the doublet signals, the other was overlapped with CHCl<sub>3</sub>, 2H; 5-phenylene H-3'), 7.73-7.79 (m, 9H; 10,15, 20-phenyl H-3', H-4'), 8.11 (d, *J* = 8.55 Hz, 2H; 5-phenylene H-2'), 8.21 (d, *J* = 6.30 Hz, 6H; 10,15, 20-phenyl H-2'), 8.84 (m, 6H; pyrrole-βH), 8.88 (d, *J* = 4.00 Hz, 2H; pyrrole-βH); <sup>13</sup>C NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 21.1, 22.8, 28.5, 29.1, 64.5, 67.9, 112.7, 119.9, 120.0, 120.1, 126.7, 127.7, 130.7 (br), 134.4, 134.5, 135.6, 142.1, 142.2, 158.8, 171.3 ppm; MS (MALDI-TOF): *m/z* = 758 [M]<sup>+</sup> (calcd. for C<sub>51</sub>H<sub>30</sub>N<sub>4</sub>O *m/z* = 758).

5,15-Bis(4-(5-acetoxypropyloxy)phenyl)-10,20-diphenylporphyrin (**23**)

<sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = -2.77 (s, 2H; NH), 1.69-1.75 (m, 4H; CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OAc), 1.81-1.87 (m, 4H; CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OAc), 1.99-2.05 (m, 4H; Ph-OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 2.11 (s, 6H; -OCOCH<sub>3</sub>), 4.19 (t, *J* = 6.30 Hz, 4H; CH<sub>2</sub>OAc), 4.23 (t, *J* = 6.30 Hz, 4H; Ph-OCH<sub>2</sub>), 7.27 (one of the doublet signals, the other was overlapped with CHCl<sub>3</sub>, 4H; 5,15-phenylene H-3'), 7.73-7.80 (m, 6H; 10,20-phenyl H-3', H-4'), 8.10 (d, *J* = 8.00 Hz, 4H; 5,15-phenylene H-2'), 8.21 (d, *J* = 6.30 Hz, 4H; 10,20-phenyl H-2'), 8.83 (d, *J* = 4.60 Hz, 4H; pyrrole-βH), 8.87 (d, *J* = 4.60 Hz, 4H; pyrrole-βH); <sup>13</sup>C NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 21.1, 22.8, 28.5, 29.1, 64.5, 67.9, 112.5, 112.8, 119.9, 120.0, 126.7, 127.7, 131.0 (br), 134.4, 134.6, 135.6, 135.7, 142.2, 158.8, 171.3 ppm; MS (MALDI-TOF): *m/z* = 902 [M]<sup>+</sup> (calcd. for C<sub>58</sub>H<sub>54</sub>N<sub>4</sub>O<sub>6</sub> *m/z* = 902).

5-(4-(5-Hydroxypropyloxy)phenyl)-10,15,20-triphenylporphyrin (**3**)

<sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = -2.77 (s, 2H; NH), 1.35 (t, *J* = 5.80 Hz, 1H; OH), 1.71-1.80 (m, 4H; CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH), 2.01-2.06 (m, 2H, Ph-OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 3.79 (td, *J* = 5.80 and 5.80 Hz, 2H; CH<sub>2</sub>OH), 4.28 (t, *J* = 6.25 Hz, 2H; Ph-OCH<sub>2</sub>), 7.27 (one of the doublet signals, the other was overlapped with CHCl<sub>3</sub>, 2H; 5-phenylene H-3'), 7.73-7.79 (m, 9H; 10,15,20-phenyl H-3', H-4'), 8.11 (d, *J* = 8.30 Hz, 2H; 5-phenylene H-2'), 8.21 (dd, *J* = 1.20 and 8.00 Hz, 6H; 10,15,20-phenyl H-2'), 8.84 (m, 6H; pyrrole-βH), 8.88 (d, *J* = 4.75 Hz, 2H; pyrrole-βH); <sup>13</sup>C NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 22.6, 29.3, 32.7, 63.0, 68.2, 112.8, 120.0, 120.1, 120.2, 126.8, 127.8, 131.0 (brs), 134.5, 134.6, 135.7,



142.2, 142.3, 159.0 ppm; MS (MALDI-TOF):  $m/z = 716$  [ $M$ ]<sup>+</sup> (calcd. for C<sub>49</sub>H<sub>40</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub>  $m/z = 716$ ).

#### 5,15-Bis(4-(5-hydroxypentyloxy)phenyl)-10,20-diphenylporphyrin (**5**)

<sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = -2.76 (s, 2H; NH), 1.35 (m, 2H; OH), 1.72-1.79 (m, 8H; CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH), 2.00-2.04 (m, 4H, Ph-OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 3.78 (m, 4H; CH<sub>2</sub>OH), 4.26 (t,  $J = 6.60$  Hz, 4H; PhOCH<sub>2</sub>), 7.28 (one of the doublet signals, the other was overlapped with CHCl<sub>3</sub>, 4H; 5,15-phenylene H-3'), 7.73-7.79 (m, 6H; 10,20-phenyl H-3', H-4'), 8.11 (d,  $J = 8.05$  Hz, 4H; 5,15-phenylene H-2'), 8.21 (d,  $J = 6.30$  Hz, 4H; 10,20-phenyl H-2'), 8.83 (d,  $J = 4.30$  Hz, 4H; pyrrole- $\beta$ H), 8.88 (d,  $J = 4.30$  Hz, 4H; pyrrole- $\beta$ H); <sup>13</sup>C NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta = 22.5, 29.3, 32.5, 63.0, 68.1, 112.7, 119.9, 120.1, 126.7, 127.7, 131.2$  (br), 134.4, 134.5, 135.6, 142.2, 158.9 ppm; MS (MALDI-TOF):  $m/z = 818$  [ $M$ ]<sup>+</sup> (calcd. for C<sub>54</sub>H<sub>50</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub>  $m/z = 818$ ).

#### 2. 2. 4. Alkyl-cis-diol **4** の合成

##### 5,10-Bis(4-acetoxyphenyl)-15,20-bis(3,4-didodecyloxyphenyl)porphyrin (**24**)の合成

500 mL の 3 口反応容器に 4-acetoxybenzaldehyde (1.86 ml, 0.013 mol) および 3,4-didodecyloxybenzaldehyde (6.64 g, 0.014 mol)、propionic acid (225 mL)を加え、加熱還流するまで加熱した。加熱還流した後、pyrrole (1.84 mL, 0.027 mol)をゆっくりと加え、さらに 30 分加熱還流をした。反応終了後、室温まで冷却し、propionic acid を減圧留去することで黒色の固体を得た。この黒色の固体から湿式シリカゲルクロマトグラフィー (展開溶媒は CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>:hexane = 20:1)で目的物を単離した。さらに湿式シリカゲルクロマトグラフィー (展開溶媒は CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>:hexane = 4:1)で精製することで、紫色の固体の **24** を得た。(211 mg, 2.0%)

<sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>):  $\delta$  (ppm) = -2.80 (s, 2H; NH), 0.84 (t,  $J = 7.45$  Hz, 6H; CH<sub>3</sub>), 0.90 (t,  $J = 7.45$  Hz, 6H; CH<sub>3</sub>), 1.20-1.42 (m, 64H; Ph-O(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>8</sub>CH<sub>3</sub>), 1.44-1.52 (m, 4H; Ph-O(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.61-1.67 (m, 4H; Ph-O(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.86-1.92 (m, 4H; Ph-OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 2.00-2.06 (m, 4H; Ph-OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 2.49 (s, 6H; OCOCH<sub>3</sub>), 4.12 (t,  $J = 6.30$  Hz, 4H; Ph-OCH<sub>2</sub>), 4.30 (t,  $J = 6.30$  Hz, 4H; Ph-OCH<sub>2</sub>), 7.24 (one of the doublet signals, the other was overlapped with CHCl<sub>3</sub>, 2H; 15,20-phenylene H-5'), 7.50 (d,  $J = 5.70$  Hz, 4H; 5,10-phenylene H-3'), 7.70 (dd,  $J = 1.70$  and 8.00 Hz, 2H; 15,20-phenyl H-6'), 7.77 (d,  $J = 1.70$ , 2H; 15,20-phenylene H-2'), 8.21 (d,  $J = 5.70$  Hz, 4H; 5,10-phenylene H-2'), 8.85 (overlapped singlet and doublet, 4H; pyrrole- $\beta$ H), 8.92 (overlapped singlet and doublet, 4H; pyrrole- $\beta$ H); <sup>13</sup>C NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta = 14.0, 14.1, 21.4, 22.6, 22.7, 26.1, 26.2, 29.31, 29.40, 29.45, 29.53, 29.61, 29.67, 29.71, 31.9, 32.0, 69.4, 111.6, 118.7, 119.8, 120.4, 120.7, 127.6, 134.6, 135.3, 139.7, 147.0, 149.0, 150.5, 169.6$  ppm; MS (MALDI-TOF):  $m/z = 1468$  [ $M+H$ ]<sup>+</sup> (calcd. for C<sub>96</sub>H<sub>131</sub>N<sub>4</sub>O<sub>8</sub>  $m/z = 1468$ ).

##### 5,10-Bis(3,4-didodecyloxyphenyl)-15,20-bis(4-hydroxyphenyl)porphyrin (**25**)の合成

50 mL の 3 口反応容器に **24** (200 mg, 0.14 mmol)および THF (5 mL)、NaOMe (540 mg)、MeOH

(10 mL)を加え、6時間加熱還流をした。反応終了後、室温まで冷却し、CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (100 mL)を加えた。その後、1 M HCl (2回)および蒸留水 (6回)で洗浄し、有機相をNa<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>で乾燥した。Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>を吸引濾過により取り除いた後、ろ液の溶媒を減圧留去することで紫色の固体を得た。この固体を湿式シリカゲルクロマトグラフィー (展開溶媒は CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>:acetone = 30:1)で精製することで、紫色の固体の生成物 **25** を得た。 (147 mg、73.8%)

<sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = -2.77 (s, 2H; NH), 0.83 (t, *J* = 6.90 Hz, 6H; CH<sub>3</sub>), 0.89 (t, *J* = 6.90 Hz, 6H; CH<sub>3</sub>), 1.20-1.41 (m, 64H; Ph-O(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>8</sub>CH<sub>3</sub>), 1.46-1.50 (m, 4H; Ph-O(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.61-1.67 (m, 4H; Ph-O(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.86-1.92 (m, 4H; Ph-OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 2.00-2.06 (m, 4H; Ph-OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 4.12 (t, *J* = 6.90 Hz, 4H; Ph-OCH<sub>2</sub>), 4.29 (t, *J* = 6.90 Hz, 4H; Ph-OCH<sub>2</sub>), 7.17 (d, *J* = 8.00 Hz, 4H; 15,20-phenylene H-3'), 7.23 (one of the doublet signals, the other was overlapped with CHCl<sub>3</sub>, 2H; 5,10-phenylene H-5'), 7.70 (d, *J* = 8.00 Hz, 2H; 5,10-phenylene H-6'), 7.78 (s, 2H; 5,10-phenylene H-2'), 8.06 (d, *J* = 6.30 Hz, 4H; 15,20-phenylene H-2'), 8.85 (s, 4H; pyrrole-βH), 8.91 (s, 4H; pyrrole-βH); <sup>13</sup>C NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 14.1, 14.2, 22.6, 22.7, 26.1, 26.2, 29.32, 29.41, 29.46, 29.54, 29.61, 29.66, 29.73, 29.75, 29.78, 31.9, 32.0, 69.5, 111.7, 113.7, 119.6, 120.0, 120.1, 127.6, 134.8, 135.7, 147.1, 149.0, 155.4; MS (MALDI-TOF): *m/z* = 1384 [M+H]<sup>+</sup> (calcd. for C<sub>92</sub>H<sub>127</sub>N<sub>4</sub>O<sub>6</sub> *m/z* = 1384).

5,10-Bis(4-(5-acetoxypentyloxy)phenyl)-15,20-bis(3,4-didodecyloxyphenyl)-porphyrin (**26**)の合成

200 mL の 3 口反応容器に **25** (89.6 mg、0.065 mmol)および K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (180 mg、1.30 mmol)、18-crown-6 (34 mg、0.13 mmol)、DMF (7 mL)を加え、60 °C で 15 分加熱した。その後、5-bromopentyl acetate (0.22 mL、1.29 mmol)を加え、更に 60 °C で 6 時間加熱した。反応終了後、室温まで冷却し、CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (100 mL)を加えた。その後、蒸留水 (5回)で洗浄し、有機相をNa<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>で乾燥した。Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>を吸引濾過により取り除いた後に、ろ液の溶媒を減圧留去することで紫色の固体を得た。この固体を湿式シリカゲルクロマトグラフィー (展開溶媒は CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>:acetone = 100:1)で精製することで、紫色の固体の **26** を得た。 (85.5 mg、80.7%)

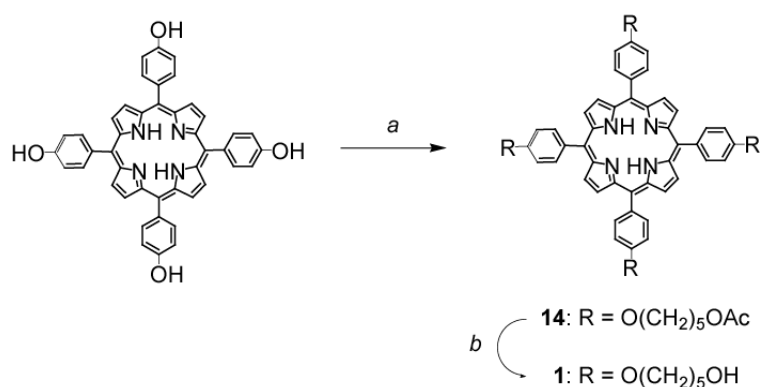
<sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = -2.75 (s, 2H; NH), 0.84 (t, *J* = 6.90 Hz, 6H; CH<sub>3</sub>), 0.90 (t, *J* = 6.90 Hz, 6H; CH<sub>3</sub>), 1.20-1.75 (m, 76H; Ph-O(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>9</sub>CH<sub>3</sub> and Ph-O(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>OAc), 1.81-1.91 (m, 8H; Ph-OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>9</sub>CH<sub>3</sub> and CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OAc), 1.61-1.67 (m, 8H; Ph-OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>9</sub>CH<sub>3</sub> and Ph-OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>OAc), 2.11 (s, 6H; OCOCH<sub>3</sub>), 4.12 (t, *J* = 6.50 Hz, 4H; Ph-OCH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>10</sub>CH<sub>3</sub>), 4.20 (t, *J* = 6.50 Hz, 4H; CH<sub>2</sub>OAc), 4.25-4.30 (m, 8H; Ph-OCH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>10</sub>CH<sub>3</sub> and Ph-OCH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>4</sub>OAc), 7.23 (d, *J* = 8.00 Hz, 2H; 15,20-phenylene H-5'), 7.27 (one of the doublet signals, the other was overlapped with CHCl<sub>3</sub>, 4H; 5,10-phenylene H-3'), 7.70 (dd, *J* = 1.90 and 8.00 Hz, 2H; 15,20-phenylene H-6'), 7.77 (d, *J* = 1.90 Hz, 2H; 15,20-phenylene H-2'), 8.06 (d, *J* = 6.30 Hz, 4H; 5,10-phenylene H-2'), 8.86 (s, 4H; pyrrole-βH), 8.90 (s, 4H; pyrrole-βH); <sup>13</sup>C NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 14.1, 14.2, 21.1, 22.6, 22.7, 22.8, 26.1, 26.2, 28.5, 29.31, 29.41, 29.45, 29.53, 29.61, 29.65, 29.71, 29.77, 31.9, 32.0, 32.6, 64.5, 67.9, 69.4, 111.6, 112.6,

119.8, 119.9, 120.6, 127.6, 130.9 (br), 134.5, 134.8, 135.6, 147.1, 149.0, 158.8, 171.3; MS (MALDI-TOF):  $m/z = 1640$   $[M+H]^+$  (calcd. for  $C_{106}H_{151}N_4O_{10}$   $m/z = 1640$ ).

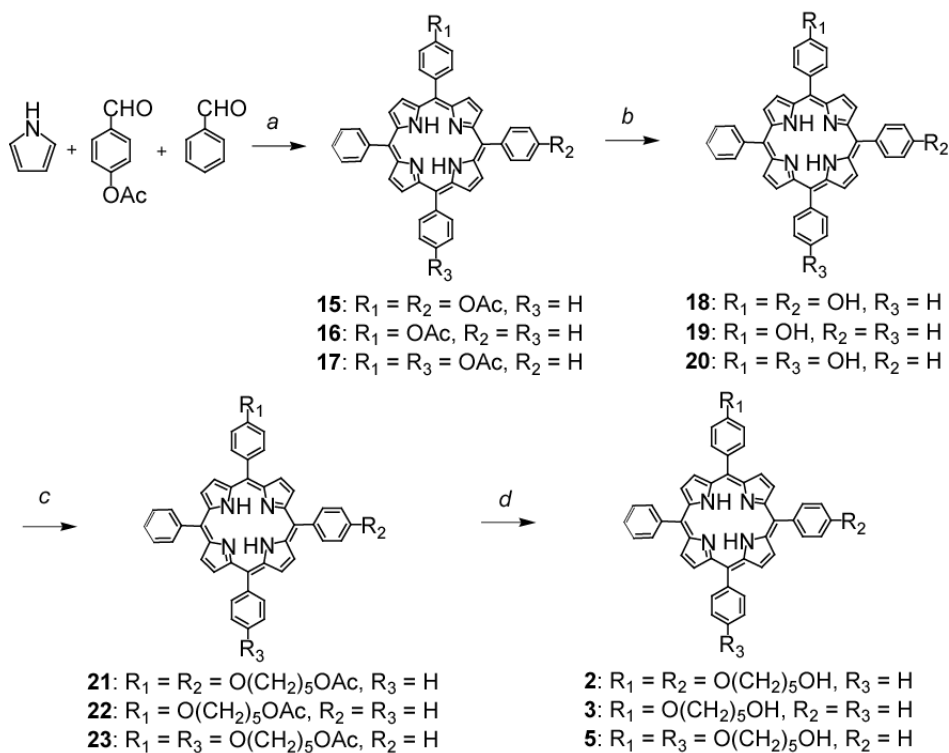
#### 5,10-Bis(3,4-didodecyloxyphenyl)-15,20-bis(4-(5-hydroxypentyloxy)phenyl)porphyrin (**4**)の合成

200 mL の 3 口反応容器に **26** (85.5 mg, 0.052 mmol) および pyridine (5 mL)、NaOMe (190 mg)、MeOH (5 mL) を加え、6 時間加熱還流をした。反応終了後、室温まで冷却し、 $CH_2Cl_2$  (100 mL) を加えた。その後、1 M HCl (2 回) および蒸留水 (5 回) で洗浄し、有機相を  $Na_2SO_4$  で乾燥した。 $Na_2SO_4$  を吸引濾過により取り除いた後、ろ液の溶媒を減圧留去することで紫色の固体を得た。この固体を湿式シリカゲルクロマトグラフィー (展開溶媒は  $CH_2Cl_2$ :acetone = 20:1) で精製することで、紫色の固体の **4** を得た。(72.6 mg, 89.7 %)

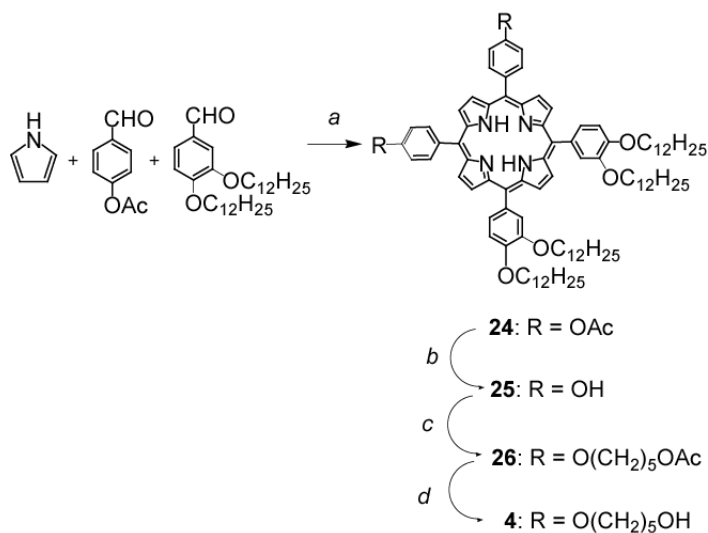
$^1H$  NMR (500 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  (ppm) = -2.76 (s, 2H; NH), 0.83 (t,  $J = 6.90$  Hz, 6H;  $CH_3$ ), 0.90 (t,  $J = 6.90$  Hz, 6H;  $CH_3$ ), 1.20-1.80 (m, 80H; Ph- $O(CH_2)_2(CH_2)_9CH_3$  and Ph- $O(CH_2)_2(CH_2)_2CH_2OH$ ), 1.85-1.91 (m, 4H; Ph- $OCH_2CH_2(CH_2)_9CH_3$ ), 2.00-2.06 (m, 8H; Ph- $OCH_2CH_2(CH_2)_9CH_3$  and Ph- $OCH_2CH_2(CH_2)_3OH$ ), 3.79 (t,  $J = 6.30$  Hz, 4H;  $-CH_2OH$ ), 4.12 (t,  $J = 6.30$  Hz, 4H; Ph- $OCH_2(CH_2)_{10}CH_3$ ), 4.26-4.30 (m, 8H; Ph- $OCH_2(CH_2)_{10}CH_3$  and Ph- $OCH_2(CH_2)_4OH$ ), 7.23 (d,  $J = 8.00$  Hz, 2H; 5,10-phenylene H-5'), 7.27 (overlapped doublet and solvent peak, 4H; 15,20-phenylene H-3'), 7.70 (d,  $J = 8.00$  Hz, 2H; 5,10-phenylene H-6'), 7.77 (s, 2H; 5,10-phenylene H-2'), 8.10 (d,  $J = 6.30$  Hz, 4H; 15,20-phenylene H-2'), 8.86 (s, 4H; pyrrole- $\beta$ H), 8.90 (s, 4H; pyrrole- $\beta$ H);  $^{13}C$  NMR (125 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta = 14.1, 14.2, 22.6, 22.7, 22.8, 26.1, 26.2, 29.27, 29.32, 29.41, 29.46, 29.54, 29.61, 29.66, 29.72, 29.78, 31.9, 32.0, 32.6, 62.9, 68.0, 69.4, 111.6, 112.6, 119.8, 119.9, 120.6, 127.6, 134.5, 134.8, 135.6, 147.0, 148.9, 158.8$ ; MS (MALDI-TOF):  $m/z = 1556$   $[M+H]^+$  (calcd. for  $C_{102}H_{147}N_4O_8$   $m/z = 1556$ ).



**Scheme 2-2.** Synthesis of porphyrin **1**. Reagents and conditions: (a)  $Br(CH_2)_5OAc$ ,  $K_2CO_3$ , 18-crown-6, DMF, 60 °C; (b) NaOMe, pyridine, reflux.



**Scheme 2-3.** Syntheses of porphyrins **2**, **3** and **5**. Reagents and conditions: (a) propionic acid, reflux; (b) NaOMe, THF, reflux; (c)  $\text{Br}(\text{CH}_2)_5\text{OAc}$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , 18-crown-6, DMF, 60 °C; (d) NaOMe, pyridine, reflux.



**Scheme 2-4.** Synthesis of porphyrin **4**. Reagents and conditions: (a) propionic acid, reflux; (b) NaOMe, THF, reflux; (c)  $\text{Br}(\text{CH}_2)_5\text{OAc}$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , 18-crown-6, DMF, 60 °C; (d) NaOMe, pyridine, reflux.

### 2.3. シリケートガラス表面上におけるポルフィリン単分子膜の作製

シリケートガラス表面に付着している有機物を取り除くために、シリケートガラスを 80 °C のピラニア溶液 (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>:30 % H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>= 70:30 (v/v)) に 1 時間浸して洗浄した。室温まで冷却後、シリケートガラスを Milli Q 水ですすぎ、さらに Milli Q 水中で超音波洗浄した。その後、N<sub>2</sub> ガスで乾燥したシリケートガラスに 60 μL の 4.2 mM ポルフィリン溶液 (溶媒は **1**: pyridine、**2** ~ **5**: CHCl<sub>3</sub> を使用) をスピンコート (3000 rpm、60 秒) し、加熱処理した。室温まで冷却後、シリケートガラスと未反応の物理吸着しているポルフィリンを有機溶媒 (**1**: pyridine、**2** ~ **5**: CHCl<sub>3</sub> を使用) で洗浄し、N<sub>2</sub> ガスで乾燥することでポルフィリン単分子膜を得た。

### 2.4. シリケートガラス表面に化学吸着したポルフィリンの吸着量の算出

シリケートガラス表面に化学吸着したポルフィリンの単位面積あたりの吸着量  $\Gamma$  (molecules/cm<sup>2</sup>) は 2 通りの方法で算出した。

#### 2.4.1. ポルフィリン単分子膜の UV-vis スペクトルの吸光度からの算出<sup>5a, 6a, 6b, 6e</sup>

一般的に溶液で使われる Lambert-Beer の式を Eq (2-1) に示す。

$$c \text{ (M)} = \frac{Abs_{\text{solution}}}{l \text{ (cm)} \times \epsilon_{\text{solution}} \text{ (M}^{-1}\text{cm}^{-1})} \quad (2-1)$$

$Abs_{\text{solution}}$ : 溶液中での吸光度

$c$ : 溶液の濃度、

$l$ : 光路長、

$\epsilon_{\text{solution}}$ : 溶液のモル吸光係数

この Eq (2-1) を単分子膜に適用することで、単位面積あたりのポルフィリンの吸着量の算出を試みた。単分子膜の場合、 $l$  は膜厚に相当し算出は難しいが、膜厚  $l$  に単分子膜の密度  $c$  と Avogadro 数 ( $N_A$ ) を掛けたものは単位面積あたりのポルフィリンの吸着量となるため、Eq (2-1) は次のような Eq (2-2) に変形できる。

$$\begin{aligned} \Gamma \text{ (molecules cm}^{-2}\text{)} &= c \text{ (mol L}^{-1}\text{)} \times l \text{ (cm)} \times N_A \times 10^{-3} \\ &= \frac{Abs_{\text{monolayer}} \times N_A \times 10^{-3}}{\epsilon_{\text{monolayer}} \text{ (M}^{-1}\text{cm}^{-1})} \quad (2-2) \end{aligned}$$

$Abs_{\text{monolayer}}$ : 飽和吸着量の達したポルフィリン単分子膜の吸光度

ポルフィリンの単分子膜のモル吸光係数  $\epsilon_{\text{monolayer}}$  は基板に対するポルフィリンの配向性を考慮すると、基板に対してポルフィリンがある角度で傾いて配向の場合:  $\epsilon_{\text{monolayer}} = \epsilon_{\text{solution}}$  (Eq (2-3))<sup>6a, 6b,</sup> で表され、一方ポルフィリンが基板に対して並行に配向し、光がその基板に垂直に入射した場合:  $\epsilon_{\text{monolayer}} = (3/2)\epsilon_{\text{solution}}$  (Eq (2-4))<sup>5a, 6e</sup> で表される。本研究で用いた全てのポルフィリンは

基板に対してある角度で傾いて配向していると考えられるので Eq (2-3)を適用した

#### 2.4.2. シリケートガラス表面に化学吸着したポルフィリンの脱離方法および脱離量の定量

加水分解反応 (塩基条件)を利用してシリケートガラス表面に化学吸着しているポルフィリンを脱離させ、UV-vis 測定よりその脱離量を定量することで、シリケートガラス表面に化学吸着したポルフィリンの吸着量を算出した。

まず、ポルフィリンの吸着量が飽和に達したガラス基板を 50 °C の 0.1 M NaOH 水溶液に 30 分に浸すことで、シリケートガラスからポルフィリンを脱離させた。NaOH 水溶液に浸したガラス基板を Mill Q 水ですすいだ。その際、すすいだ Mill Q 水はガラス基板を浸した 0.1 M NaOH 水溶液と混ぜた。さらにガラス基板を有機溶媒 (1: pyridine、2 ~ 5: toluene)で洗浄し、この洗浄に用いた有機溶媒は先ほどのすすいだ Mill Q 水を混ぜた NaOH 水溶液とは別の容器に回収した。Mill Q 水および有機溶媒で洗浄したガラス基板を UV-vis 測定することで、シリケートガラスから完全にポルフィリンが完全に脱離したことを確認した。すすいだ Mill Q 水を混ぜた NaOH 水溶液を 0.1 M HCl で中和し、水を減圧留去した。析出した塩表面に付着しているポルフィリンを有機溶媒 (1: pyridine、2 ~ 5: toluene)で抽出し、その抽出液を先ほど回収した有機溶媒に混ぜた。有機溶媒を減圧留去し、得られた残渣物を MALDI-TOF-MS 測定することで、脱離したポルフィリンが化学吸着させる前のヒドロキシポルフィリンと同じであることを確認した。この残渣物を 6 mL の有機溶媒 (1: pyridine、2 ~ 5: toluene)に溶かし、その溶液を UV-vis 測定した。Lambert Beer の式 (Eq (1))より溶液の濃度  $c$  を算出した。最後に、シリケートガラス表面に化学吸着したポルフィリンの吸着量は Eq (2-5)より算出した。

$$\Gamma (\text{molecules cm}^{-2}) = c (\text{M}) \times 6 \text{ mL} \times N_A / \text{SA} (\text{cm}^2) \quad (2-5)$$

SA: シリケートガラスの表面積

### 3. 結果および考察

#### 3.1. ヒドロキシポルフィリン 1 ~ 5 の合成および物性

1 ~ 5 は Scheme 2-2 ~ 2-4 に従って合成した。2 ~ 5 は  $\text{CHCl}_3$ 、toluene に溶解した。一方、1 はそれらの溶媒には溶けなかったが、pyridine および DMSO、DMF には溶解したため、ポルフィリンの種類によって溶媒を使い分けて実験を行った。また、それぞれのポルフィリンの融点は 1: 296 °C、2: 271 °C、3: 284 °C、4: 135 °C、5: 330 °C であった。

#### 3.2. シリケートガラス表面のポルフィリン単分子膜の UV-vis 測定

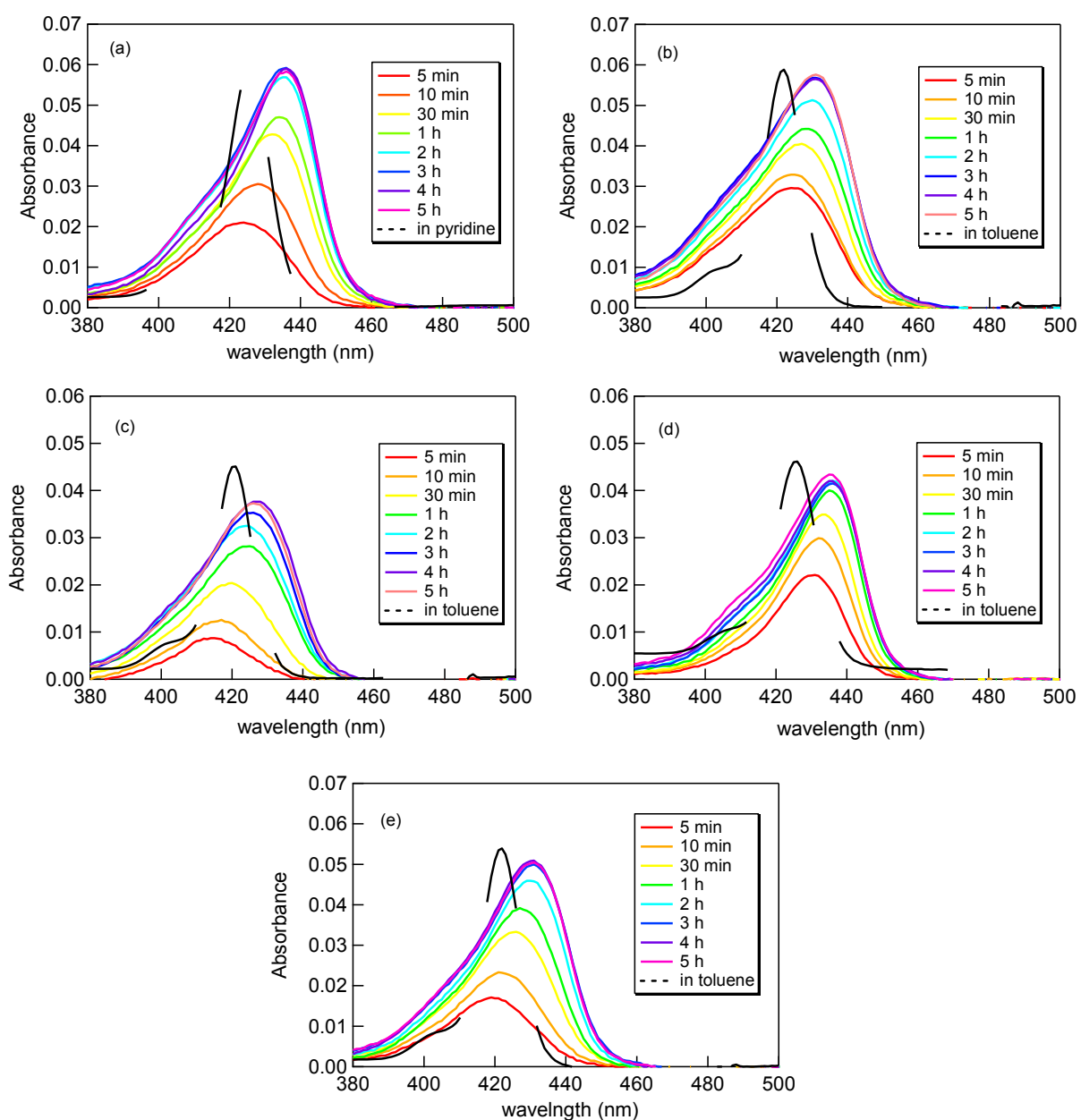
種々のヒドロキシポルフィリン 1 ~ 5 の溶液 (溶媒は 1: pyridine、2 ~ 5:  $\text{CHCl}_3$  を使用)をスピコートしたシリケートガラスを様々な条件で加熱処理した後、シリケートガラスと未反応で物理吸着しているポルフィリンを有機溶媒 (1: pyridine、2 ~ 5:  $\text{CHCl}_3$ )で洗い落とすことで 1 ~ 5 の単分子膜を作製し、UV-vis 測定により評価した。1 ~ 5 の単分子膜 (加熱温度: 120 °C、加熱時間: 5 分 ~ 5 時間)および溶液 (溶媒は 1: pyridine、2 ~ 5: toluene を使用)の UV-vis スペク

トルを Figure 2-1 に示す。また、種々の加熱温度で作製した **1**~**5** の単分子膜の極大吸収波長での吸光度を加熱時間でプロットしたものを Figure 2-2 に示す。加熱温度、加熱時間が上昇するにつれて単分子膜の吸光度は増加し、ある一定のところで飽和した。飽和に達したときの **1**~**5** の単分子膜の極大吸収波長の吸光度  $Abs_{sat}$  はそれぞれ **1**: 0.061、**2**: 0.068、**3**: 0.066、**4**: 0.042、**5**: 0.065 であった。

Figure 2-1 より、すべてのポルフィリンにおいて単分子膜の UV-vis スペクトルの極大吸収波長が溶液と比較してレッドシフトし、また単分子膜のスペクトルは溶液のスペクトルよりブロードになったことがわかる。これは、溶液中と比べ単分子膜内のポルフィリンは隣接しているポルフィリンとの分子間が密接しており、分子間のダイポール相互作用が強く働くことが影響しているためだと考えられる。

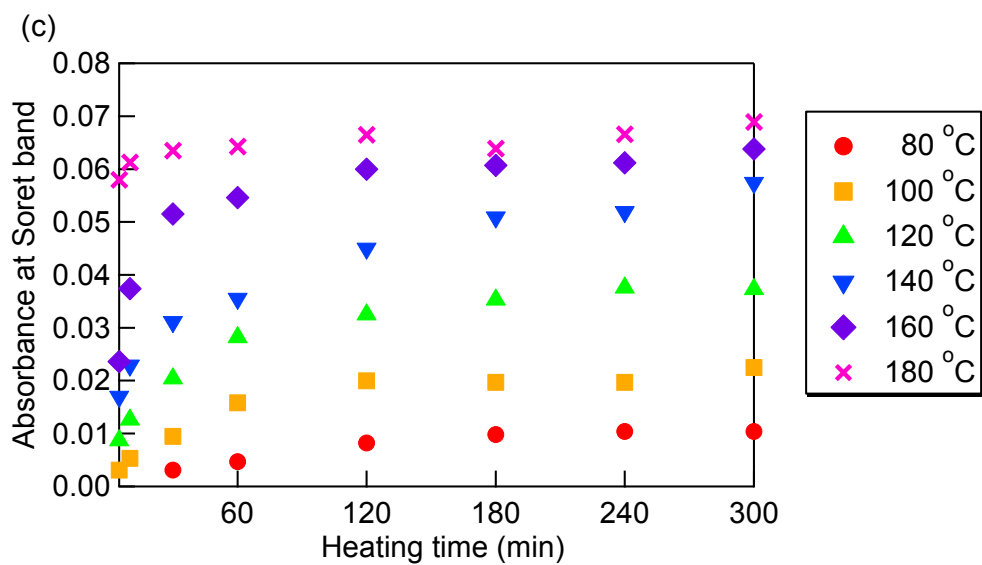
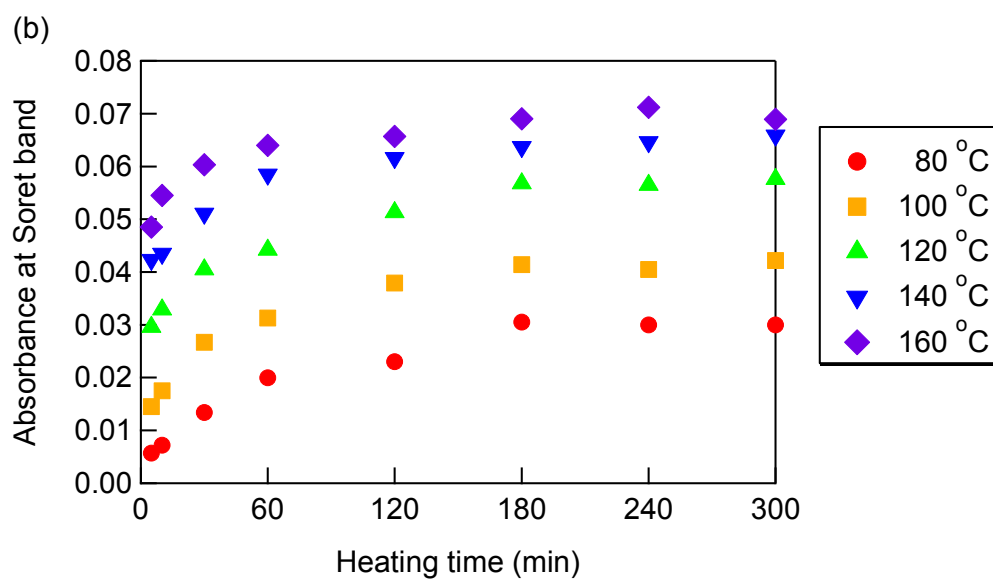
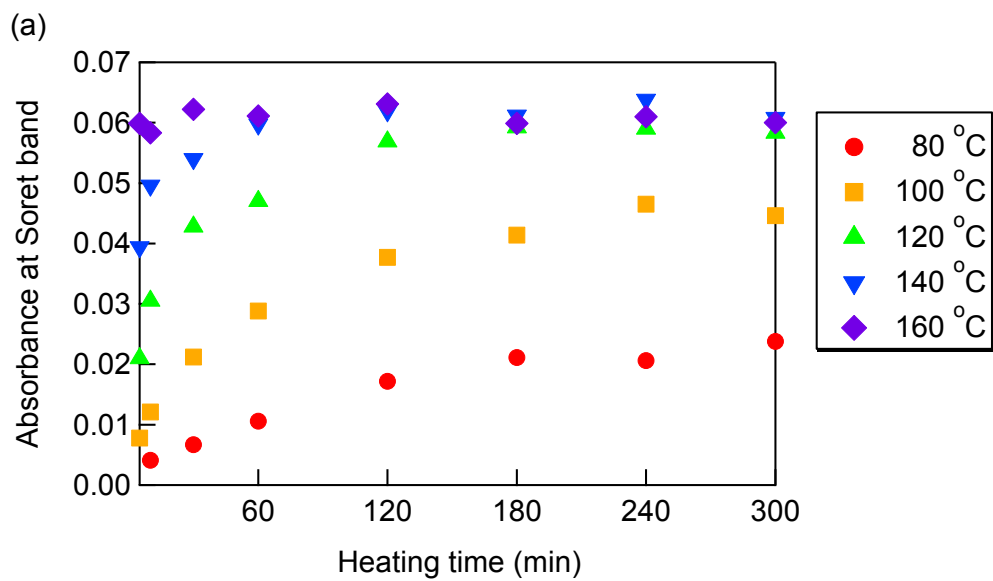
基板表面でのポルフィリンの配向性によって分子間のダイポール相互作用の働き方が異なりスペクトルの変化に違いが生じるため、単分子膜の溶液の UV-vis スペクトルの違いから基板表面でのポルフィリンの配向性を議論している研究は数多く報告されている<sup>5a~5d, 6a, 6d, 6e</sup>。

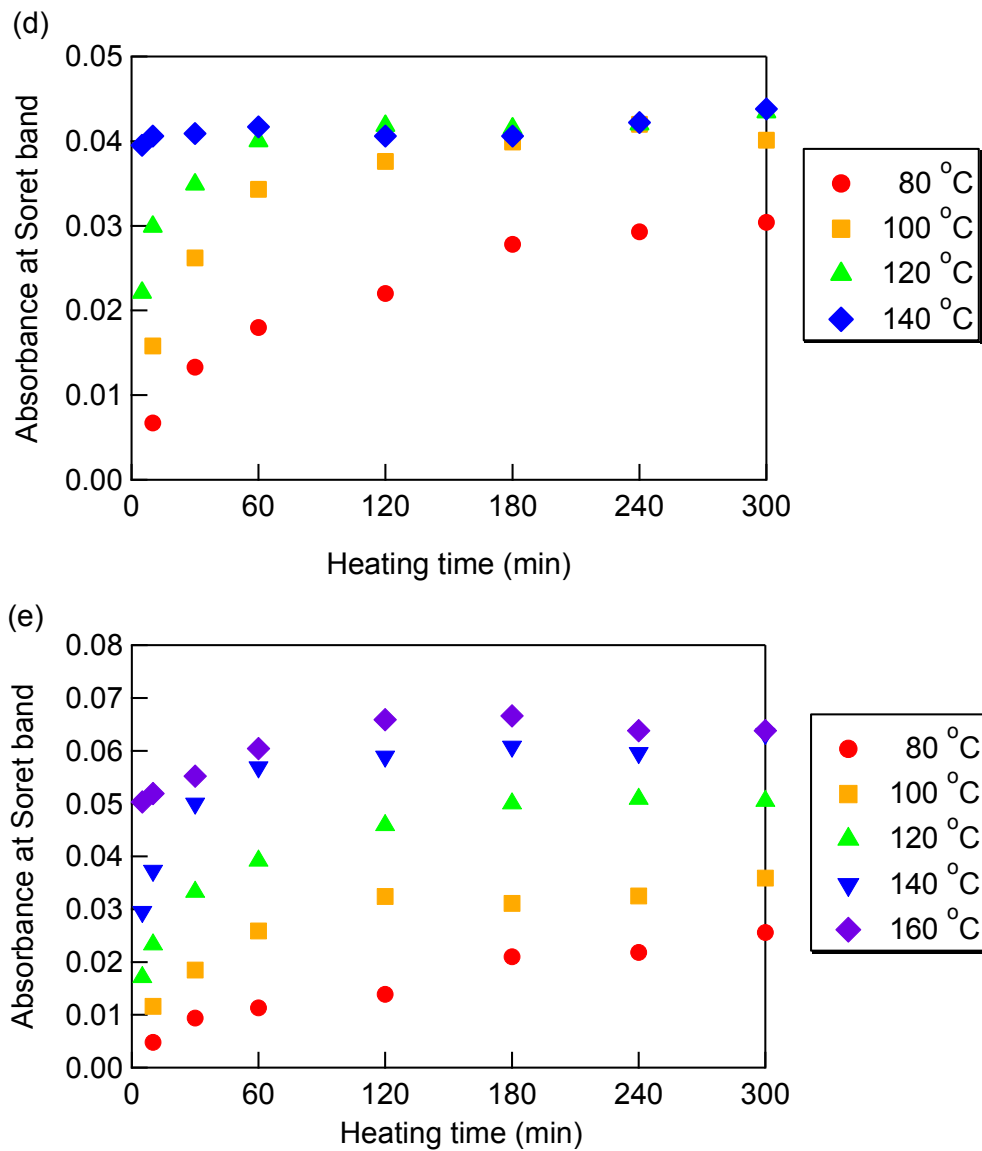
Figure 2-3 の(1)や(2)(a)の様にはポルフィリンが基板に対し平行に配向している場合、極大吸収波長のレッドシフトの幅は小さいのに対し、Figure 2-3 の(2)(b)の様にはポルフィリンが基板に対しある角度で傾いて配向している場合、レッドシフトの幅は大きくまたスペクトルがブロードになる。Yerushalmi らはシランカップリング剤を用いてクロロベンジル基に表面を修飾した Si 基板表面の酸化膜( $SiO_2$ )表面に作製したピリジルポルフィリンの単分子膜の系において、ポルフィリンが基板に対し平行に配向している単分子膜の UV-vis の半値幅: 23 nm、レッドシフトの幅: 7 nm に対し、ポルフィリンが基板に対しある角度で傾いている配向している場合、単分子膜の UV-vis スペクトルの半値幅: 48 nm、レッドシフトの幅: 20 nm と報告している (溶液中の半値幅: 16 nm)。飽和吸着量に達した **1**~**5** の単分子膜と溶液のソーレー帯の UV-vis スペクトルの半値幅およびレッドシフト幅  $\Delta\lambda$  を Table 2-1 に示す。Tetraol **1** や trans-diol **5** の単分子膜の UV-vis スペクトルは基板に対しある角度で傾いた配向をとることが予想される cis-diol **2** および monool **3** と比較して数 nm だけしかシャープにならず、またレッドシフトの幅も大差がない。このことは tetraol **1** や trans-diol **5** は数点のヒドロキシ基がシリケートガラスと未反応で、Figure 2-3 の(2) (b)に示したような構造をとっていることを示唆している。



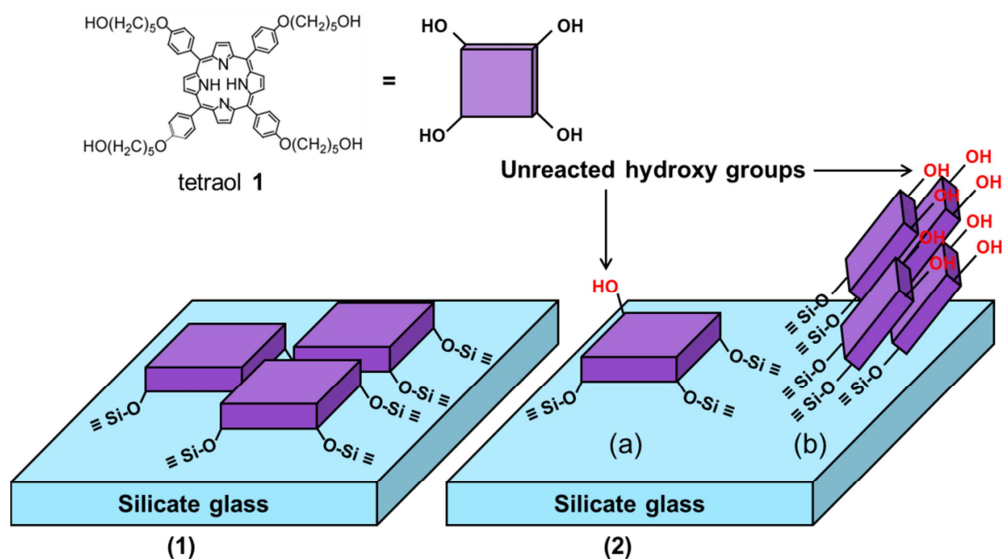
**Figure 2-1.** UV-vis spectra (solid line) of (a) tetraol **1**, (b) cis diol **2**, (c) monool **3**, (d) alkyl-cis-diol **4** and (e) trans-diol **5** bonded silicate glass prepared by heating at 120 °C for 5 min, 10 min, 30 min, 1 h, 2 h, 3 h, 4 h and 5 h. UV-vis spectra (dashed line) of (a) tetraol **1** in pyridine, (b) cis diol **2** in toluene, (c) monool **3** in toluene, (d) alkyl-cis-diol **4** in toluene and (e) trans-diol **5** in toluene.







**Figure 2-2.** The change in absorbance at the Soret band of UV-vis spectra of (a) tetraol **1**, (b) cis-diol **2**, (c) monool **3**, (d) alkyl-cis-diol **4** and (e) trans-diol **5** bonded silicate glass versus heating time.



**Figure 2-3.** Schematic representation of tetraol **1** (1) that has no OH groups unreacted with silicate glass and (2) that has some of OH groups unreacted with silicate glass (porphyrin ring is (a) parallel and (b) tilted to silicate glass).

**Table 2-1.** Half-width of the Soret band of various porphyrins **1** ~ **5** (monolayer and solution) and red shift  $\Delta\lambda$ .

	Half-width (nm)		
	Monolayer	Solution	$\Delta\lambda$ (nm)
tetaol <b>1</b>	30	13 <sup>a</sup>	10
cis-diol <b>2</b>	37	13 <sup>b</sup>	11
monool <b>3</b>	36	13 <sup>b</sup>	13
alkyl-cis-diol <b>4</b>	29	15 <sup>b</sup>	11
tans-diol <b>5</b>	32	13 <sup>b</sup>	12

a: in pyridine, b: in toluene

### 3.3. シリケートガラス表面に化学吸着したポルフィリンの吸着量

2.4.1.および2.4.2.で示した2通りの方法で算出したシリケートガラス表面に化学吸着したポルフィリン**1**~**5**の単位面積あたりの吸着量 $\Gamma$  (molecules/cm<sup>2</sup>)をTable 2-2に示した ( $\Gamma_1$ : Eq (2-2)より算出した吸着量、 $\Gamma_2$ : Eq (2-5)より算出した吸着量)。全てのポルフィリンにおいて $\Gamma_2$ が $\Gamma_1$ より約2倍大きい値となった。Eq (2-2)は単分子膜の吸光度  $Abs_{\text{monolayer}}$  と基板上でのポルフィリンの配向性を考慮して溶液のモル吸光係数 $\epsilon_{\text{solution}}$  から算出した単分子膜のモル吸光係数 $\epsilon_{\text{monolayer}}$ を用いた式だが、本来は基板上でのポルフィリン-ポルフィリンの分子間の相互作用によりポルフィリンの単分子膜のUV-visスペクトルの形はポルフィリンの溶液のものと異なること(Figure 2-1)も考慮する必要があるため、2.4.1.で示した方法でポルフィリンの吸着量

を算出するのは適切でないと思われる。一方、2. 4. 2.で示した方法は基板から脱離させて得たポルフィリンの溶液を用いているので、そのまま溶液でのモル吸光係数 $\epsilon_{\text{solution}}$ を使用することができ、そこから得られた吸着量 $\Gamma_2$ は信用できると考えられる。実際、monool **3**の単位面積当たりの吸着量 $\Gamma_2$ はすでに報告されている類似した系の吸着量<sup>5</sup>とほぼ同じである。

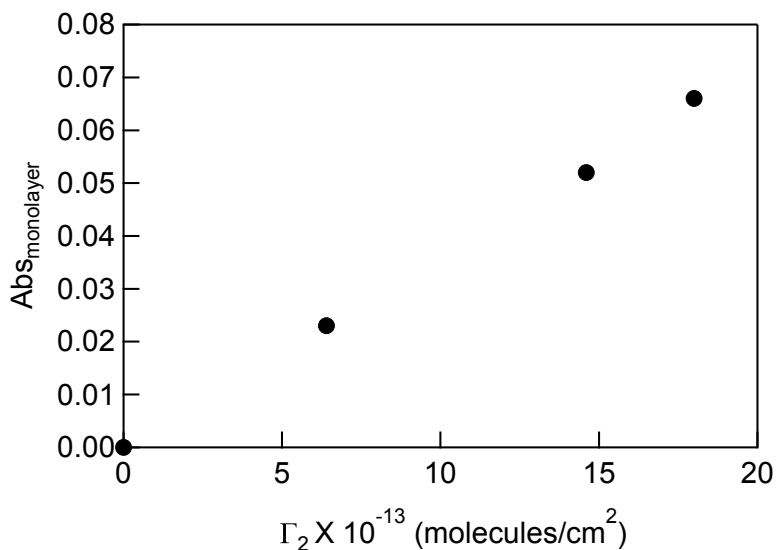
基板に対してポルフィリンが平行に配向している場合のポルフィリンの吸着量は、基板に対してポルフィリンが Figure 2-3 の(2)(b)のようにある角度に傾いて配向している場合と比べて少なくなると考えられる。しかし、基板に対してポルフィリンが平行に配向すると思われた trans-diol **5**は基板に対してポルフィリンがある角度に傾いて配向する cis-diol **2**や monool **3**とほぼ同じ吸着量 $\Gamma_2$ であった。このことより、基板に吸着している trans-diol **5**のほとんどは2つあるヒドロキシ基のうち1つだけしかシリルエステル結合を形成せず、ポルフィリンが基板に対してある角度に傾いて配向していると考えられる。一方、tetraol **1**は cis-diol **2**や monool **3**と比べて吸着量 $\Gamma_2$ しているので、ポルフィリンが基板に対して平行に配向している可能性はあるが、基板に吸着した全ての tetraol **1**が基板に対して平行に配向しているかをこの結果から判断するのは難しい。また、alkyl-cis-diol **4**が最も吸着量 $\Gamma_2$ が少なくなったのは、アルキル鎖による立体障害によるものだと考えられる。

種々の加熱条件で作製した monool **3**の単分子膜の極大吸収波長の吸光度  $\text{Abs}_{\text{monolayer}}$  および単位面積当たりのポルフィリンの吸着量 $\Gamma_2$ をプロットしたものを Figure 2-4 に示す。単分子膜の極大吸収波長の吸光度  $\text{Abs}_{\text{monolayer}}$  と吸着量 $\Gamma_2$ はある程度比例関係にあるので、基板上での配向性や相互作用に影響を受ける単分子膜のUV-vis スペクトルの極大吸収波長の吸光度から様々な反応の追跡し議論しても問題ないと思われる。

**Table 2-2.** The amounts of porphyrins **1** ~ **5** adsorbed on silicate glass ( $\Gamma$ ).

	$\Gamma_1 \times 10^{-13}$ (molecules/cm <sup>2</sup> ) <sup>a</sup>	$\Gamma_2 \times 10^{-13}$ (molecules/cm <sup>2</sup> ) <sup>a</sup>
tetraol <b>1</b>	9.3	14
cis-diol <b>2</b>	9.4	20
monool <b>3</b>	9.2	18
alkyl-cis-diol <b>4</b>	4.7	11
trans-diol <b>5</b>	9.5	20

a: **1**;  $\lambda_{\text{max}} = 426 \text{ nm}$ ,  $\epsilon = 3.96 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}\text{M}^{-1}$  in pyridine, **2**;  $\lambda_{\text{max}} = 422 \text{ nm}$ ,  $\epsilon = 4.34 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}\text{M}^{-1}$  in toluene, **3**;  $\lambda_{\text{max}} = 421 \text{ nm}$ ,  $\epsilon = 4.38 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}\text{M}^{-1}$  in toluene, **4**;  $\lambda_{\text{max}} = 426 \text{ nm}$ ,  $\epsilon = 5.35 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}\text{M}^{-1}$  in toluene, **5**;  $\lambda_{\text{max}} = 422 \text{ nm}$ ,  $\epsilon = 4.14 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}\text{M}^{-1}$  in toluene.



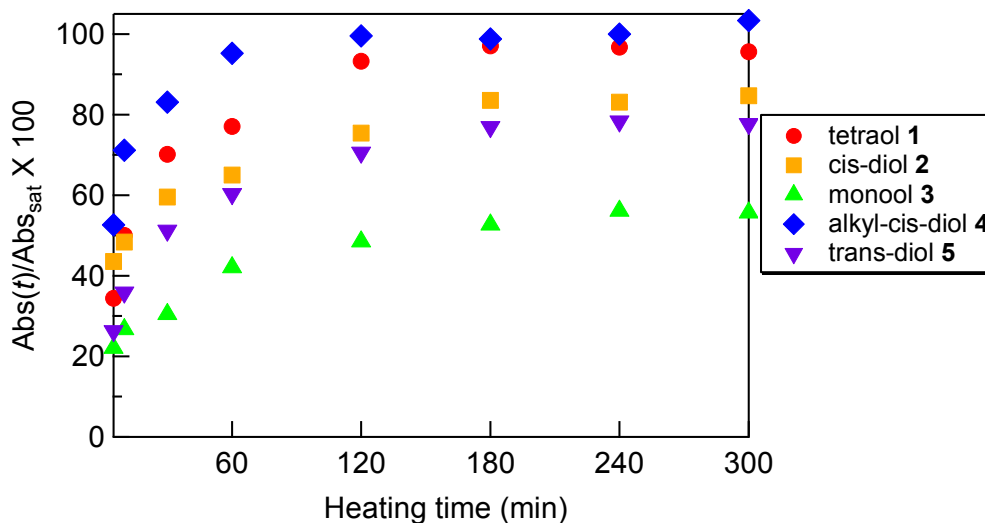
**Figure 2-4.** Absorbance at the Soret band of UV-vis spectra of monool **3** monolayer versus the amount  $\Gamma_2$  of it.

### 3.4. 種々のヒドロキシポルフィリン **1** ~ **5** とシリケートガラスとの反応性

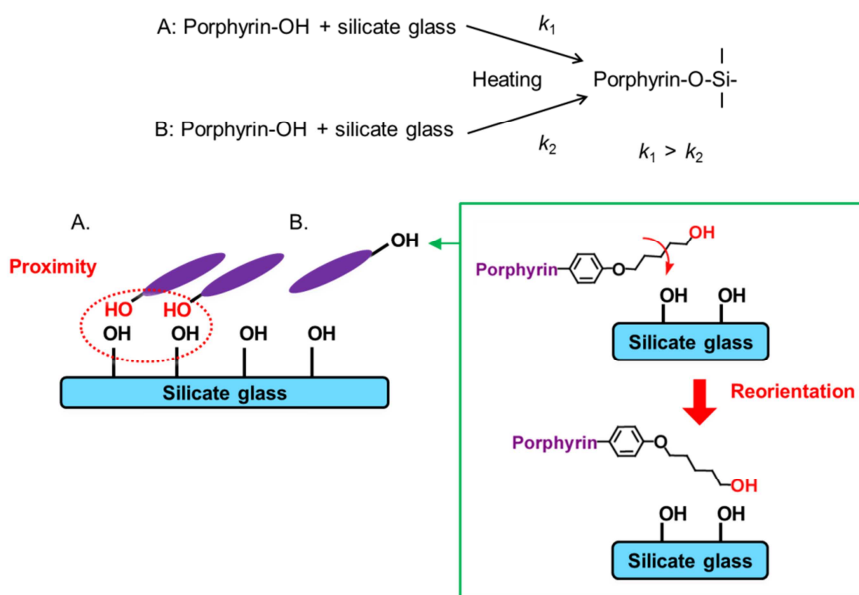
種々のヒドロキシポルフィリン **1** ~ **5** とシリケートガラスとの反応性を比較するために、 $Abs(t)/Abs_{sat}$  ( $Abs(t)$ : 加熱温度 120 °C、加熱時間  $t$  で作製したポルフィリン単分子膜のソーレー帯の極大吸収波長の吸光度) を加熱時間でプロットしたものを Figure 2-5 に示す。Tetraol **1** および cis-diol **2**、monool **3**、trans-diol **5** を比較するとポルフィリンのヒドロキシ基の数が多いほど反応性が向上するが、ヒドロキシ基の位置は反応性にあまり影響がないことがわかった。また、融点の低い alkyl-cis-diol **4** が最も反応性が良かった。ヒドロキシポルフィリンとシリケートガラスの反応速度は加熱の初期 (約 1 時間) と比べ、それ以降は非常に遅くなる。

上記のことに加え、**1** ~ **3**、**5** の融点は 271 °C ~ 331 °C と加熱温度 (80 ~ 160 °C) よりはるかに高く、この反応が固体-固体反応であることを考慮すると、Figure 2-6 に示すようにスピコートしたヒドロキシポルフィリンが異なる 2 つの状態 (A: ポルフィリンのヒドロキシ基とシリケートガラス表面のシラノール基が近接して存在している状態、B: ポルフィリンのヒドロキシ基とシリケートガラス表面のシラノール基が離れて存在している状態) でシリケートガラス表面に存在し、それぞれの状態のヒドロキシポルフィリンが異なる反応速度でシリケートガラスと反応していると思われる。この場合、A の状態ではポルフィリンのヒドロキシ基とシリケートガラス表面のシラノール基が近接しているため反応が進行しやすいのに対し、B の状態はシリケートガラス表面のシラノール基から離れているポルフィリンのヒドロキシ基が、まず加熱により再配向してシラノール基に近づいてから反応が進行するため、A の状態のヒドロキシポルフィリンよりシリケートガラスとの反応が遅くなると考えられる。ヒドロキシ基が多いほどポルフィリンは反応速度の速い A の状態をとる可能性が増加するため、反応性が tetraol **1** > cis-diol **2** > monool **3** になったと考えられる。また、alkyl-cis-diol **4** の融点は 135 °C で加熱温度に近く、B の状態の alkyl-cis-diol **4** の再配向が他のポルフィリンより起きや

すいため、最も反応が速く進んだと思われる。



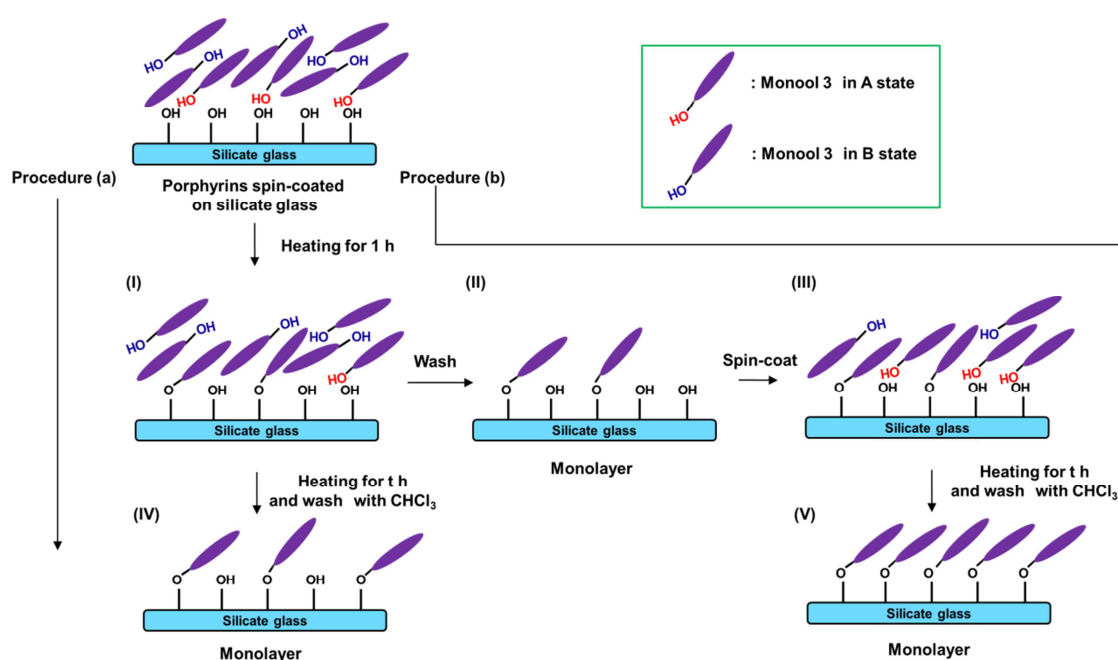
**Figure 2-5.** Comparison of the reactivities of hydroxyporphyrins **1** ~ **5** with silicate glass heated at 120 °C.



**Figure 2-6.** Schematic representation of the mechanism of the reaction of hydroxyporphyrin with silicate glass.

Figure 2-6 で示したメカニズムでヒドロキシポルフィリンとシリケートガラスの反応が進行する場合、加熱初期の時点で A の状態のヒドロキシポルフィリンが B の状態のヒドロキシポルフィリンより速く反応し、次第に A の状態のヒドロキシポルフィリンの数が減少し、反応速度が遅くなったと考えられる。もし、Figure 2-6 で示したメカニズムで反応が進行してい

れば、Figure 2-7 の Procedure (b)に示すように 1 時間加熱して A の状態のヒドロキシポルフィリンが減少した基板(I)から作製した単分子膜(II)に再度ポルフィリンの溶液をスピコートすることで A の状態のヒドロキシポルフィリンが増加した基板(III)となり、その基板(III)を  $t$  時間加熱処理して作製した単分子膜(V)は通常の方法(Procedure (a))で  $T$  時間 ( $T$  時間 = 1 時間 +  $t$  時間) 加熱処理して作製した単分子膜(IV)よりポルフィリンの吸着量が増加することが期待できる。



**Figure 2-7.** The two procedures for preparation of porphyrin monolayer. Procedure (a): Porphyrin spin-coated on silicate is heated for  $T$  h ( $= 1$  h +  $t$  h) and washed with  $\text{CHCl}_3$  to yield porphyrin monolayer (IV). Procedure (b): Porphyrin spin-coated on silicate is heated for 1 h and washed with  $\text{CHCl}_3$  to yield porphyrin monolayer (II). Then 4.2 mM porphyrin solution in  $\text{CHCl}_3$  (60  $\mu\text{L}$ ) is spin-coated on porphyrin monolayer (II). The resultant glass (III) is heated for  $t$  h and washed by  $\text{CHCl}_3$  to obtain porphyrin monolayer (V).

Procedure (a)に従って、 $120^\circ\text{C}$ 、 $T$  時間 ( $= 1$  時間 +  $t$  時間) 加熱して作製した monool 3 の単分子膜と  $120^\circ\text{C}$ 、1 時間加熱して作製した monool 3 の単分子膜の吸光度の差  $\Delta \text{Abs}_T$  (a)を Eq (2-6) で求めた。

$$\Delta \text{Abs}_T \text{ (a)} = \text{Abs}_T - \text{Abs}_{1\text{h}} \quad (2-6)$$

$\text{Abs}_T$ :  $T$  時間加熱処理して作製した単分子膜の吸光度

$\text{Abs}_{1\text{h}}$ : 1 時間加熱処理して作製した単分子膜の吸光度

また Procedure (b)に従って、 $120^\circ\text{C}$ 、1 時間加熱して作製した monool 3 の単分子膜に monool 3 の  $\text{CHCl}_3$  溶液 (4.2 mM、60  $\mu\text{L}$ )を再度スピコートした後、 $t$  時間さらに加熱処理をして単分子膜を作製した。 $t$  時間の加熱処理により増加した単分子膜の吸光度の増加量  $\Delta \text{Abs}_T$  (b)を Eq

(2-7)で求めた。

$$\Delta \text{Abs}_T(\text{b}) = \text{Abs}_t - \text{Abs}_{1\text{h}} \quad (2-7)$$

$T$ : トータルの加熱時間 ( $T(\text{h}) = 1(\text{h}) + t(\text{h})$ )

$\text{Abs}_t$ : 1時間加熱処理して作製した単分子膜に再度スピコートし、さらに  $t$  時間加熱処理をして作製した単分子膜の吸光度

加熱時間  $T$  に対して  $\Delta \text{Abs}_T(\text{a})$  と  $\Delta \text{Abs}_T(\text{b})$  をプロットしたものを Figure 2-8 に示す。どの  $T$  時間でも  $\Delta \text{Abs}_T(\text{b})$  の方が大きく、procedure (b) で作製した単分子膜の方がポルフィリンの吸着量が増加し、予想と一致した。この結果は Figure 2-6 に示した反応メカニズムを支持するものだと考えられる。

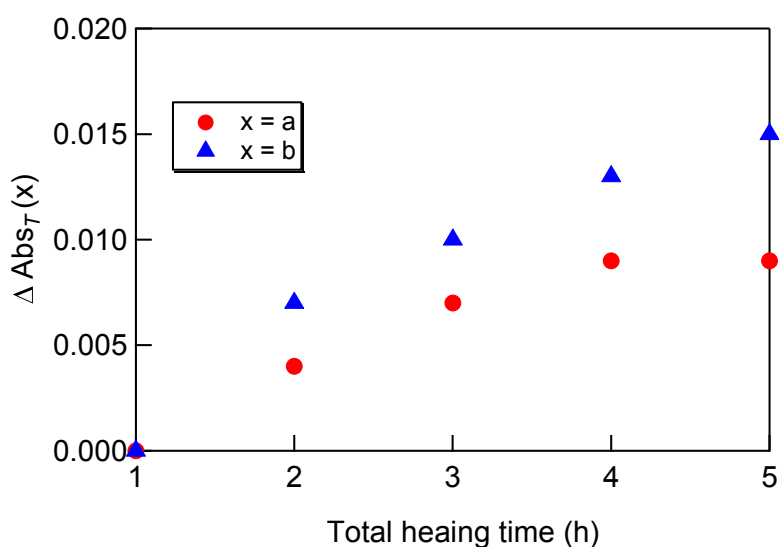


Figure 2-8.  $\Delta \text{Abs}_T(\text{a})$  and  $\Delta \text{Abs}_T(\text{b})$  of monolayer 3 versus total heating time.

### 3.5. 接触角測定

飽和吸着量に達した tetraol 1 および cis-diol 2、alkyl-cis-diol 4 の単分子膜の表面の水とヘキサデカンに対する接触角を測定し、その結果を Table 2-3 に示す。Alkyl-cis-diol 4 は 1 分子あたり 4 つのアルキル鎖を有するため、単分子膜表面の水に対する接触角は  $102.6^\circ$  と非常に疎水的である。Tetraol 1 の単分子膜表面が他のポルフィリンより親水的なことより、tetraol 1 の 4 つのヒドロキシ基のうちいくつかはシリケートガラスと未反応で、tetraol 1 の単分子膜がシリケートガラス表面で Figure 2-3 (2) に示した構造を取っていることが示唆される。Yang らは、Au 基板表面に 4 つのフェニル基の末端全てにチオール基を有するテトラフェニルポルフィリンから作製した単分子膜表面の接触角測定において、今回の系と同様の結果が得られたことを報告し、同時に基板上のポルフィリンの配向性について議論している<sup>5c</sup>。

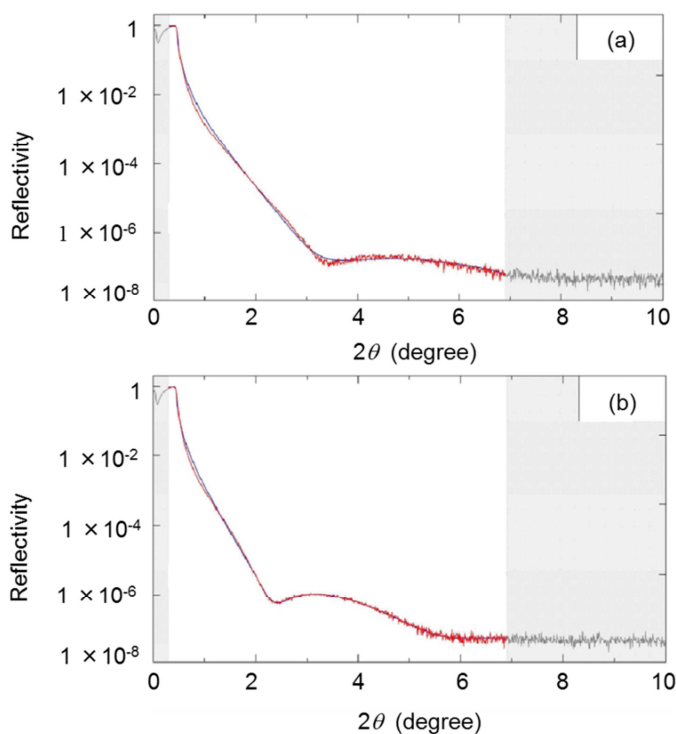


**Table 2-3.** Contact angles of porphyrin **1**, **2** and **4** monolayers on silicate glass.

	Contact angle (°)	
	H <sub>2</sub> O	hexadecane
tetraol <b>1</b>	75.6	7.3
cis-diol <b>2</b>	88.7	8.2
alkyl-cis-diol <b>4</b>	102.6	14.0

### 3. 6. X 線反射率測定 (XRR 測定)

飽和吸着量に達した cis-diol **2** および alkyl-cis-diol **4** の単分子膜の X 線反射率測定を行い、観察されたプロファイル(red solid line)および単分子膜がアルキル鎖とポルフィリン環の多層からなると仮定したモデル(Figure 2-10)からフィッティングしたプロファイル(blue solid line)を Figure 2-9 に示す。また X 線反射率測定より得られた膜厚および膜密度を Table 2-4 に示す(今回は界面のラフネスは 0.1 nm と固定してフィッティングを行った)。



**Figure 2-9.** Observed (red solid line) and calculated (blue solid line) X-ray reflectivity profiles for (a) cis-diol **2** and (b) alkyl-cis-diol **4** adsorbed on silicate glass.

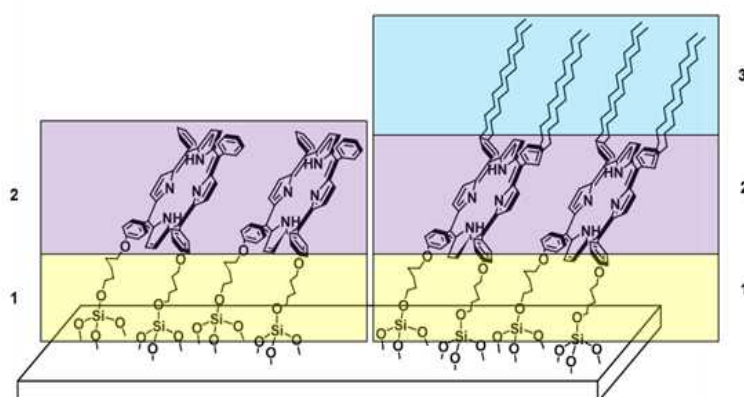


Figure 2-10. Multilayer model of cis-diol 2 and alkyl-cis-diol 4 monolayers.

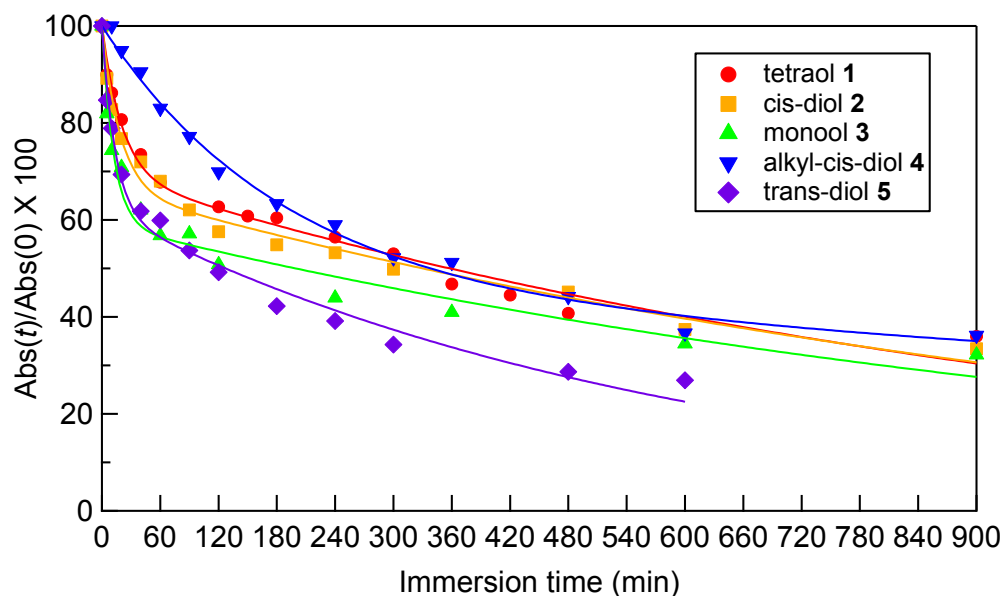
Table 2-4. Refined structural parameters of cis-diol 2 and alkyl-cis-diol 4 monolayers on silicate glass from XRR data.

Layer	cis-diol 2		alkyl-cis-diol 4	
	thicknes (nm)	density (g/cm <sup>3</sup> )	thicknes (nm)	density (g/cm <sup>3</sup> )
1	0.36	0.69	0.46	0.52
2	1.4	0.26	1.19	0.55
3			2.33	0.11

### 3. 7. 酸性条件での加水分解反応に対するシリケートガラス表面のポルフィリン単分子膜の安定性

飽和吸着量に達したポルフィリン単分子膜を 50 °C の 1 M HCl (aq) に一定時間浸漬し、シリルエステル結合の加水分解反応を進行させた後、基板をピリジンで洗浄することでポルフィリン単分子膜の吸光度の減少が確認された。今回は、この減少速度から酸性条件での加水分解反応に対するシリケートガラス表面のポルフィリン単分子膜の安定性を評価した。種々のポルフィリン単分子膜の  $Abs(t)/Abs(0)$  ( $Abs(0)$ : 浸す前のポルフィリン単分子膜のソーレー帯の極大吸収波長の吸光度、 $Abs(t)$ : 浸漬時間  $t$  でのポルフィリン単分子膜のソーレー帯の極大吸収波長の吸光度) を浸漬時間  $t$  でプロットしたものを Figure 2-11 に示す。全てのポルフィリン単分子膜において、反応の初期段階で吸光度の減少が速く、 $Abs(t)/Abs(0) \times 100 \approx 60$  辺りからその減少が緩やかになる。Alkyl-cis-diol 4 の単分子膜は他のポルフィリンに対して反応の初期段階の吸光度の減少が非常に遅い。Tetraol 1 および cis-diol 2、monool 3 の単分子膜の安定性の挙動を比較すると、tetraol 1 と cis-diol 2 はほぼ同じなのに対し、monool 3 は初期の吸光度の減少が速い。このことより、ポルフィリンが有するヒドロキシ基が多いほど酸性条件下での加水分解に対する安定性が向上することが考えられる。また、tetraol 1 と cis-diol 2 の安定性がほぼ同じという結果は、tetraol 1 の 4 つのヒドロキシ基のうちいくつかはシリケート

ガラスと未反応で、tetraol **1** の単分子膜はシリケートガラス表面で Figure 2-3 (2)に示した構造を取っていることを示唆している。



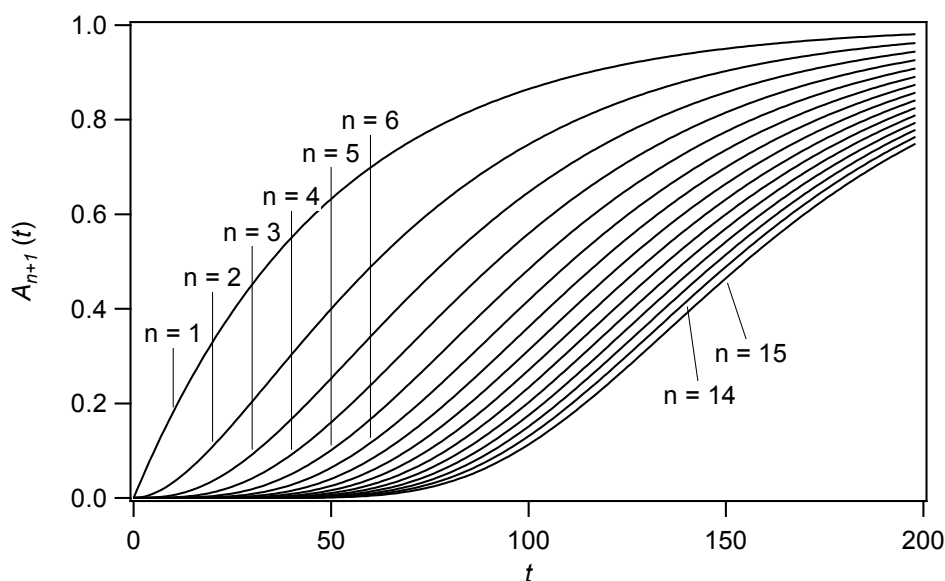
**Figure 2-11.** The time course of acid hydrolysis of various porphyrin **1** ~ **5** monolayers on silicate glass in 1 M HCl (aq) at 50 °C. Solid lines represent the curves fit to the double exponential equation (2-8). UV-vis spectra were recorded after with pyridine.

### 3.8. シリケートガラスに $n$ 点で化学吸着しているポルフィリン単分子膜の酸性条件下での加水分解反応の速度論

全てのシリルエステル結合が同じ反応速度定数  $k$  で加水分解反応が進み、また全てのポルフィリンが同じ数のシリルエステル結合でシリケートガラスに化学吸着していると仮定し、加水分解で脱離したポルフィリンの濃度  $A_{n+1}$  の時間変化を理論的に算出し Table 2-5 にまとめた ( $A_1$  を  $n$  点でシリケートガラスに結合したポルフィリンの濃度、 $A_2$  を  $n-1$  点でシリケートガラスに結合したポルフィリンの濃度…とする)。また、Table 2-5 に示した式をもとに、 $k=0.02$  での加水分解で脱離したポルフィリンの濃度  $A_{n+1}$  の時間変化を Figure 2-12 に示す。Figure 2-12 より、シリケートガラスに多点で結合しているポルフィリンの加水分解反応は反応の初期段階で誘導期間が存在することがわかる。しかし、今回の測定(Figure 2-11)ではそのような誘導期間が観測されなかった。このことより、本研究で作製したポルフィリン単分子膜は加水分解(酸性条件)に対して不安定に化学吸着した部分と比較的に安定に化学吸着した部分から成る不均一系であることがわかる。

**Table 2-5.** Concentrations of the hydrolyzed porphyrin  $A_{n+1}$  as a function of time  $t$  for porphyrins attached to silica surface through  $n$  bonds with the same elementary hydrolysis rate constant ( $k$ ).

$n$	Scheme	$A_{n+1}(t)$
1	$A_1 \xrightarrow{k} A_2$	$A_2(t) = 1 - e^{-kt}$
2	$A_1 \xrightarrow{2k} A_2 \xrightarrow{k} A_3$	$A_3(t) = 1 - 2e^{-kt} + e^{-2kt}$
3	$A_1 \xrightarrow{3k} A_2 \xrightarrow{2k} A_3 \xrightarrow{k} A_4$	$A_4(t) = 1 - 3e^{-kt} + 3e^{-2kt} - e^{-3kt}$
4	$A_1 \xrightarrow{4k} A_2 \xrightarrow{3k} A_3 \xrightarrow{2k} A_4 \xrightarrow{k} A_5$	$A_5(t) = 1 - 4e^{-kt} + 6e^{-2kt} - 4e^{-3kt} + e^{-4kt}$
5	$A_1 \xrightarrow{5k} A_2 \xrightarrow{4k} A_3 \xrightarrow{3k} A_4 \xrightarrow{2k} A_5 \xrightarrow{k} A_6$	$A_6(t) = 1 - 5e^{-kt} + 10e^{-2kt} - 10e^{-3kt} + 5e^{-4kt} - e^{-5kt}$



**Figure 2-12.** Plot of the concentrations of the hydrolyzed porphyrin against time. We assume that  $k = 0.02$ .

種々のポルフィリン単分子膜の加水分解の速度論を定量的に議論するために、Figure 2-11の加水分解の経過を double exponential decay function (Eq (2-8))でフィッティングし、得られたそれぞれのパラメーターを Table 2-6 にまとめた。

$$\text{Abs}(t)/\text{Abs}(0) = pe^{-k_1 t} + (1-p)e^{-k_2 t} \quad (2-8)$$

$k_1$ : 加水分解に対し不安定に化学吸着している部分の加水分解反応の反応速度定数

$k_2$ : 加水分解に対し比較的安定に化学吸着している部分の加水分解反応の反応速度定数

$p$ : 加水分解に対し不安定に化学吸着している部分の割合

$k_1$  は monool **3** > cis-diol **2**  $\approx$  tetraol **1** の順で大きいと比較的類似した値を示したが、alkyl-cis-diol **4** は他のポルフィリンより1桁小さい。従って、alkyl-cis-diol **4** の単分子膜が酸性条件下で加水分解反応に対し耐性があったのは、アルキル鎖により疎水的にシリルエステル結合が保護され<sup>9c</sup>、加水分解に対し不安定に化学吸着している部分の加水分解反応が進行しにくかった

からだと考えられる。

**Table 2-6.** Kinetic parameters of acid hydrolysis of various porphyrins **1** ~ **5** bonded silicate glass.<sup>a</sup>

	$k_1/\text{min}^{-1}$	$k_2/\text{min}^{-1}$	$p$ (fraction of labile component)
tetraol <b>1</b>	$(4.9 \pm 1.0) \times 10^{-2}$	$(9.2 \pm 1.0) \times 10^{-4}$	$0.31 \pm 0.02$
cis-diol <b>2</b>	$(5.4 \pm 0.9) \times 10^{-2}$	$(8.6 \pm 0.8) \times 10^{-4}$	$0.34 \pm 0.02$
monool <b>3</b>	$(7.6 \pm 1.5) \times 10^{-2}$	$(8.1 \pm 1.4) \times 10^{-4}$	$0.42 \pm 0.02$
alkyl-cis-diol <b>4</b>	$(5.5 \pm 1.0) \times 10^{-3}$	$(3.0 \pm 2.0) \times 10^{-4}$	$0.54 \pm 0.02$
tans-diol <b>5</b>	$(7.5 \pm 1.0) \times 10^{-2}$	$(1.7 \pm 0.2) \times 10^{-3}$	$0.38 \pm 0.02$

a. Hydrolysis was performed in 1 M HCl aqueous solution at 50 °C.  $k_1$ ,  $k_2$  and  $p$  are defined in Eq (2-8).

#### 4. 結論

導入したヒドロキシ基の数や位置、また融点の異なる種々のヒドロキシポルフィリンをシリケートガラス表面上で加熱 (80 ~ 180 °C) することでポルフィリンの単分子膜を得た。ヒドロキシポルフィリンとシリケートガラスとの反応性は、導入したヒドロキシ基の数の増加またはポルフィリンの融点を加熱温度付近まで低下させることで向上することが明らかになった。種々のポルフィリン単分子膜の酸性条件での加水分解反応に対する安定性を比較したところ、ヒドロキシ基の数を増加させることで安定性が向上し、またアルキル鎖により単分子膜表面を疎水的にすることで、シリルエステル結合への水の攻撃が効果的に制限することで単分子膜の安定性が更に向上することが明らかになった。また、単分子膜の UV-vis スペクトルの形状および接触角測定、単分子膜の酸性条件下での耐加水分解性の結果より、tetraol **1** は 4 つ全てのヒドロキシ基がシリケートガラスと反応し、基板に対し平行な配向した構造 (Figure 2-3 (1)) をとっておらず、Figure 2-3 (2) に示した構造をとっていることが示唆された。

## 5. 参考文献

- [1] Y. Y. Lin, D. J. Gundlach, S. F. Nelson, T. N. Jackson, *IEEE Electron Device Lett.* **1997**, *18*, 606.
- [2] (a) Y. Ito, A. A. Virkar, S. Mannsfeld, J. H. Oh, M. Toney, J. Locklin, Z. Bao, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 9396. (b) S. R. Walter, J. Youn, J. D. Emery, S. Kewalramani, J. W. Hennek, M. J. Bedzyk, A. Facchetti, T. J. Marks, F. M. Geiger, *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, *134*, 11726. (c) S. A. diBenedetto, A. Facchetti, M. A. Ratner, T. J. Marks, *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 1407.
- [3] (a) I. Langmuir, *Trans Faraday Soc.* **1920**, *15*, 62. (b) N. V. Tkachenko, E. Vuorimaa, T. Kesti, A. S. Alekseev, A. Y. Tauber, P. H. Hynninen, H. Lemmetyinen, *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 6371.
- [4] (a) A. Ulman, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 1533. (b) J. C. Love, L. A. Estroff, J. K. Kriebel, R. G. Nuzzo, G. M. Whitesides, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 1103. (c) R. K. Smith, P. A. Lewis, P. S. Weiss, *Prog. Sur. Sci.* **2004**, *45*, 1.
- [5] (a) A. L. Bramblett, M. S. Boeckl, K. D. Hauch, B. D. Ratner, T. Sasaki, J. W. Rogers Jr, *Surf. Interface Anal.* **2002**, *33*, 506. (b) J. Zak, H. Yuan, M. Ho, L. K. Woo, M. D. Porter, *Langmuir* **1993**, *9*, 2772. (c) K. Shimazu, M. Takechi, H. Fujii, M. Suzuki, H. Saiki, T. Yoshimura, K. Uosaki, *Thin Solid Films* **1996**, *273*, 250. (d) M. S. Boeckl, A. L. Bramblett, K. D. Hauchi, T. Sasaki, B. D. Ratner, J. W. Rogers Jr, *Langmuir* **2000**, *16*, 5644. (e) J. Yang, M. Li, H. Li, Y. Yang, Y. Kashimura, C. Wang, K. Torimitsu, X. Li, W. Hu, *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 12320. (f) J. E. Hutchison, T. A. Postlethwaite, R. W. Murray, *Langmuir* **1993**, *9*, 3277. (g) E. Katz, I. Willner, *Langmuir* **1997**, *13*, 3364. (h) H. Imahori, H. Norieda, S. Ozawa, K. Ushida, H. Yamada, T. Azuma, K. Tamaki, Y. Sakata, *Langmuir* **1998**, *14*, 5335. (i) Y. Chan, A. E. Schuckman, L. M. Pérez, M. Vinodu, C. M. Drain, J. D. Batteas, *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 6110.
- [6] (a) D. Q. Li, B. I. Swanson, J. M. Robinson, M. A. Hoffbauer, *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 6975. (b) A. Gulino, P. Mineo, I. Fragalà, *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 1373. (c) A. Gulino, S. Bazzano, P. Mineo, E. Scamporrino, D. Vitalini, I. Fragalà, *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 521. (d) R. Yerushalmi, A. Scherz, M. E. van der Boom, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 2700. (e) D. Q. Li, C. T. Busher, B. I. Swanson, *Chem. Mater.* **1994**, *6*, 803. (f) D. Q. Li, C. T. Busher, B. I. Swanson, *Langmuir* **1994**, *10*, 1177. (g) Z. Zhang, R. Hu, Z. Liu, *Langmuir* **2000**, *16*, 1158. (h) E. Sariola-Leikas, M. Hietala, A. Veselov, O. Okhotnikov, S. L. Semjonov, N. V. Tkachenko, H. Lemmetyinen, A. Efimov, *J. Colloid Interface Sci.* **2012**, *369*, 58.
- [7] (a) A. Y. Fadeev, T. J. McCarthy, *Langmuir* **2000**, *16*, 7268. (b) Y. Wang, M. Lieberman, *Langmuir* **2003**, *19*, 1159. (c) N. Rozlosnik, M. C. Gerstenberg, N. B. Larsen, *Langmuir* **2003**, *19*, 1182. (d) R. M. Pasternack, S. R. Amy, Y. J. Chabal, *Langmuir* **2008**, *24*, 12963. (e) R. M. Diebold, D. R. Clarke, *Langmuir* **2012**, *28*, 15513.

- [8] (a) C. Queffelec, M. Petit, P. Janvier, D. A. Knight, B. Bujoli, *Chem. Rev.* **2012**, *112*, 3777. (b) E. L. Hanson, J. Schwartz, B. Nickel, N. Koch, M. F. Danisman, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 16074. (c) K. Muthukumar, R. S. Loewe, A. Ambroise, S.-i. Tamaru, Q. Li, G. Mathur, D. F. Bocian, V. Misra, J. S. Lindsey, *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 1444. (d) K. C. Liao, A. G. Ismail, L. Kreplak, J. Schwartz, I. G. Hill, *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 3081.
- [9] (a) C. C. Ballard, E. C. Broge, R. K. Iler, D. S. S. John, J. R. McWhorter, *J. Phys. Chem.* **1961**, *65*, 20. (b) H. Utsugi, H. Horikoshi, T. Matsuzawa, *J. Colloid Interface Sci.* **1975**, *50*, 154. (c) G. C. Ossenkamp, T. Kemmitt, J. H. Johnston, *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 3975. (d) G. C. Ossenkamp, T. Kemmitt, J. H. Johnston, *Langmuir* **2002**, *18*, 5749.
- [10] C. J. Brinker, *J. Non-Crystalline Solid* **1988**, *100*, 31.
- [11] R. Murakami, A. Minami, T. Mizutani, *Org. Biomol. Chem.* **2009**, *7*, 1437.
- [12] R. G. Little, J. A. Anton, P. A. Loach, J. A. Ibers, *J. Heterocyclic Chem.* **1975**, *12*, 343.

#### 1. 緒言

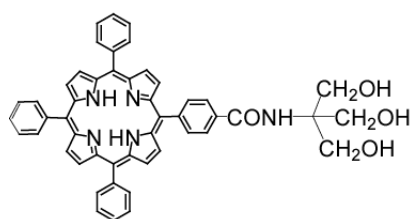
有機活性相と無機電極の界面は有機デバイスの機能において重要な役割をしている<sup>1</sup>。安定で耐久性のあるデバイスを得ると共にさらに応用範囲を広げるため<sup>2</sup>には、化学的に安定な界面を作製する必要がある。自己組織化単分子膜 (Self-Assembled Monolayers, SAMs)は無機表面に共有結合を介して固定されているので比較的安定であり、化学的に安定な界面を作製する手法として非常に有用である<sup>3</sup>。

SiO<sub>2</sub> 表面に有機シラン化合物を用いて作製した自己組織化膜は、化学的に安定な Si-C 結合を介して無機表面に固定化されると共に隣り合う有機シラン同士がシロキサン結合 (Si-O-Si 結合)を形成するため、化学的・熱的・機械的の安定性が非常に優れている<sup>2, 3a, 4</sup>。しかし、有機シラン化合物の反応は複雑なため反応の条件によっては膜の構造を乱すアモルファスなシロキサンポリマーが形成される<sup>4</sup>ので、有機シラン化合物で単分子膜を作製するときは反応の雰囲気厳密に制御しないとイケない難点がある<sup>5</sup>。

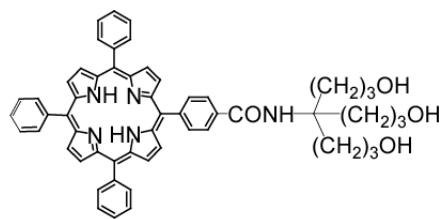
一方、2章で我々がシリケートガラス表面に有機物を固定する方法として注目したアルコールとシラノールの脱水縮合反応<sup>6</sup>は有機シラン化合物で見られた副反応は起きないが、形成したシリルエステル結合 (Si-O-C 結合)が加水分解反応<sup>6, 7</sup>に対して不安定という欠点がある。

本研究では、ヒドロキシポルフィリンを用いてシリケートガラス表面に作製したポルフィリン単分子膜の加水分解反応に対する安定性を向上させ、化学的に安定な有機/無機界面を得るために、2章で得られた知見をもとに2つの戦略で耐加水分解性のリンカーの開発を目指した。2章ではヒドロキシ基を1つ持つ monool **3** よりヒドロキシ基を複数持ち、多点でシリケートガラスに固定できる tetraol **1** や cis-diol **2** の単分子膜の方が酸性条件での加水分解反応に対して安定であることがわかった。そこで、1つ目の戦略としてヒドロキシ基を局所的に集積させてポルフィリンを多点でシリケートガラスに固定することが期待できる tris(hydroxymethyl)methyl 基および tris(3-hydroxypropyl)methyl 基を耐加水分解性のリンカーとして用いた。また、alkyl-cis-diol **4** は疎水性の長鎖のアルキル基が結合部位への水の浸入を防ぐため、2章で用いたヒドロキシポルフィリンの中で最も酸性条件での加水分解反応に対して安定だった。同様の理由で、Ossenkampらは直鎖アルコールより分岐アルコールとシラノールとの間で形成したシリルエステル結合の方が加水分解反応に対して安定であったことを報告している<sup>6c</sup>。これらの知見より、2つ目の戦略は alkyl-cis-diol **4** のアルキル基よりシリケートガラスの反応点近くに立体障害を導入することでシリルエステル結合をアルキル基で保護することが期待できる 1-hydroxy-2-ethylpentyl 基を耐加水分解性のリンカーとして用いた。耐加水分解性リンカーとして期待できる tris(hydroxymethyl)methyl 基および tris(3-hydroxypropyl)methyl 基、1-hydroxy-2-ethylpentyl 基を有する種々のヒドロキシポルフィリン(tris **6** および bis-homotris **7**、branched-chain **8**)を用いてシリケートガラス表面に作製したポルフィリン単分子膜の酸性条件下での加水分解反応に対する安定性の挙動を UV-vis スペクトル測定及び分子軌道計算を用いた分子モデルの研究より検討した。

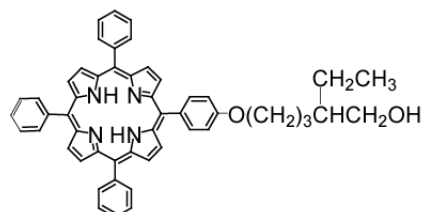




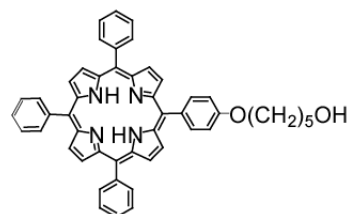
6: tris



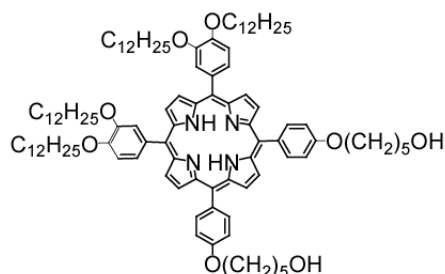
7: bis-homotris



8: branched-chain



3: monool



4: alkyl-cis-diol

Chart 3-1. Hydroxyporphyrins 3, 4, 6, 7 and 8

## 2. 実験

### 2.1. 試薬および測定装置

$\text{CH}_2\text{Cl}_2$  は  $\text{CaH}_2$  で乾燥した後、蒸留して使用した。THF は金属 Na で脱水した後、蒸留して使用した。NaOEt は EtOH に金属 Na を加えて作製し、その溶液を反応物に加えて使用した。上記以外の試薬および溶媒は市販のものをそのまま使用した。プレパラティブ TLC はメルク社製の TLC プレート 20 cm × 20 cm シリカゲル 60 を使用した。シリケートガラスは第 2 章で示したものを使用した。

FAB MS スペクトルは JEOL 社製の MStation JMS-700 質量分析計を使用して測定した。その他の測定は第 2 章で示した機器を用いて行った。

### 2.2. 合成

ヒドロキシポルフィリン 6 ~ 8 は Scheme 3-1 ~ 3-4 に従って合成した。ヒドロキシポルフィリン 19 は第 2 章に示した方法で合成した。

## 2.2.1. Tris **6** の合成

### Tri-*O*-(petanoyl)-tris(hydroxymethyl)aminomethane (**29**)の合成<sup>8</sup>

200 mL の 3 口反応器に tris(hydroxymethyl)aminomethane **27** (3.75 g, 0.031 mol) および *p*-toluenesulfonic acid monohydrate (9.13 g, 0.048 mol)、valeric acid (14.1 mL, 0.13 mol)、toluene (150 mL)を加え、10 時間加熱還流した。反応中に生成されてくる水は Dean-Stark トラップを用いて取り除いた。反応終了後、室温まで冷却し、反応混合物を 28 % NH<sub>3</sub> 水溶液 (2 回)及び蒸留水 (2 回)で洗浄した。その後、有機相を Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> で乾燥した。Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> を吸引濾過により取り除き、溶媒を減圧留去することで、うす黄色のオイル状の液体を得た。このオイル状の液体を湿式シリカゲルクロマトグラフィー (展開溶媒: acetone:hexane = 1:2)により精製することで、少量の不純物を含んだ無色透明でオイル状の化合物と得た (72.6 mg)。この化合物は不安定なため、これ以上精製せずに混合物のまま次の反応に使用した。

### 5-(4-Methoxycarbonylphenyl)-10,15,20-triphenylporphyrin (**31**)の合成

500 mL の 3 口反応容器に 4-Formylbenzoic acid methyl ester (9.85 g, 0.06 mol)、benzaldehyde (6.09 mL, 0.06 mol)および propionic acid (300 mL)を加え、加熱還流をした。加熱還流した後、pyrrole (8.33 mL, 0.12 mol)をゆっくりと加え、さらに 30 分加熱還流をした。反応終了後、室温まで冷却し、propionic acid を減圧留去することで黒色の固体を得た。この固体から湿式シリカゲルクロマトグラフィー (展開溶媒は CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>:hexane = 10:1)により **31** を他のメソ置換フェニルポルフィリンから単離した。さらに湿式シリカゲルクロマトグラフィー (展開溶媒: CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>:hexane = 5:1)により精製し、紫色の固体の **31** を得た。<sup>1</sup>H NMR および MALDI-TOF MS のデータは文献値<sup>9</sup>と一致した。(1.18 g, 5.8 %)

<sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = -2.78 (s, 2H; NH), 4.10 (s, 3H; -COOCH<sub>3</sub>), 7.73-7.80 (m, 9H; 10,15,20-phenyl H-3', H-4'), 8.21 (d, *J* = 6.50 Hz, 6H; 10,15,20-phenyl H-2'), 8.30 (d, *J* = 8.30 Hz, 2H; 5-phenylene H-3'), 8.43 (d, *J* = 8.30 Hz, 2H; 5-phenylene H-2'), 8.79 (d, *J* = 4.75 Hz, 2H; pyrrole-βH), 8.85-8.87 (m, 6H; pyrrole-βH); MS (MALDI-TOF): *m/z* = 672 [M]<sup>+</sup> (calcd. for C<sub>46</sub>H<sub>32</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub> *m/z* = 672).

### 5-(4-Carboxylphenyl)-10,15,20-triphenylporphyrin (**32**)の合成

Ar 雰囲気 500 mL の 3 口反応器に **31** (1.18 g, 1.75 mmol)および THF (200 mL)、KOH 水溶液 (KOH: 9.82 g、水: 175 mL)を加えた。そこに MeOH (50 mL)を加え、室温で 24 時間攪拌した。反応終了後、0.5 M HCl 水溶液を加えて中和した。CHCl<sub>3</sub> でポルフィリンを抽出した後、抽出液を蒸留水 (2 回)および飽和食塩水 (2 回)で洗浄し、有機相を Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> で乾燥した。Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> を吸引濾過により取り除き、溶媒を減圧留去することで、紫色の固体を得た。再結晶 (toluene)により精製を行い、紫色の固体の **32** を得た。<sup>1</sup>H NMR および MALDI-TOF MS のデータは文献値<sup>1</sup>と一致した。(898 mg, 77.7 %)

<sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = -2.76 (s, 2H; NH), 7.74-7.79 (m, 9H; 10,15,20-phenyl H-3', H-4'), 8.21 (d, *J* = 6.50 Hz, 6H; 10,15,20-phenyl H-2'), 8.36 (d, *J* = 8.30 Hz, 2H; 5-phenylene H-3'), 8.52 (d, *J* = 8.30 Hz, 2H; 5-phenylene H-2'), 8.81 (d, *J* = 5.05 Hz, 2H; pyrrole-βH), 8.85-8.89 (m, 6H; pyrrole-βH);

MS(MALDI-TOF):  $m/z = 659$   $[M+H]^+$  (calcd. for  $C_{45}H_{31}N_4O_2$   $m/z = 659$ ).

#### 5-{4-*N*-[Tris(pentanoyloxymethyl)methyl]amidophenyl}-10,15,20-triphenyl-porphyrin (**33**)の合成

100 mL の 3 口反応器に **32** (200 mg, 0.30 mmol) と  $SOCl_2$  (10 mL) を加え、3 時間加熱還流した。反応終了後、室温まで冷却し、 $SOCl_2$  を減圧留去することで緑色の固体を得た。この固体を脱水  $CH_2Cl_2$  (20 mL) に溶かし、そこに triethylamine (350  $\mu$ L, 2.5 mmol) および脱水  $CH_2Cl_2$  (20 mL) に溶かした **29** (240  $\mu$ L) を氷浴中で滴下して加えた。その混合物を Ar 雰囲気下、室温で 36 時間攪拌した。反応終了後、反応溶液を蒸留水 (2 回) で洗浄し、有機相を  $Na_2SO_4$  で乾燥した。 $Na_2SO_4$  を吸引濾過により取り除き、溶媒を減圧留去することで紫色の固体を得た。この固体を湿式シリカゲルクロマトグラフィ (展開溶媒:  $CH_2Cl_2$ :acetone = 50:1) により精製することで、紫色の固体の **33** を得た。(171 mg, 56.1 %)

$^1H$  NMR (500 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  (ppm) = -2.78 (s, 2H; NH), 0.94 (t,  $J = 7.25$  Hz, 9H;  $CH_3$ ), 1.37-1.44 (m, 6H;  $CH_2CH_3$ ), 1.66-1.72 (m, 6H;  $CH_2CH_2CH_3$ ), 2.45 (t,  $J = 8.00$  Hz, 6H;  $COCH_2(CH_2)_2CH_3$ ), 4.74 (s, 6H;  $CH_2OCO$ ), 7.29 (s, 1H; CONH), 7.73-7.81 (m, 9H; 10,15,20-phenyl H-3', H-4'), 8.14 (d,  $J = 8.00$  Hz, 2H; 5-phenylene H-3'), 8.22 (dd,  $J = 2.20$  and 6.90 Hz, 6H; 10,15,20-phenyl H-2'), 8.31 (d,  $J = 8.00$  Hz, 2H; 5-phenylene H-2'), 8.78 (d,  $J = 4.35$  Hz, 2H; pyrrole- $\beta$ H), 8.85-8.87 (m, 6H; pyrrole- $\beta$ H);  $^{13}C$  NMR (125 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta = 13.7, 22.3, 27.0, 34.0, 59.3, 63.0, 118.4, 120.4, 120.6, 125.3, 126.7, 127.8, 131.4$  (br), 133.3, 134.5, 134.8, 142.0, 146.0, 167.4, 174.0 ppm; MS (MALDI-TOF):  $m/z = 1014$   $[M+H]^+$  (calcd. for  $C_{64}H_{64}N_5O_7$   $m/z = 1014$ ).

#### 5-{4-*N*-[Tris(hydroxymethyl)methyl]amidophenyl}-10,15,20-triphenylporphyrin (**6**)の合成

Ar 雰囲気 50 mL の 2 口反応器に **33** (100 mg, 0.099 mmol) および  $K_2CO_3$  (4.10 mg, 0.03 mmol)、EtOH (8 mL)、DMF (8 mL) を加え、室温で 18 時間攪拌した。反応終了後、 $CH_2Cl_2$  (50 mL) を加えた反応溶液を蒸留水 (2 回) で洗浄し、有機相を  $Na_2SO_4$  で乾燥した。 $Na_2SO_4$  を吸引濾過により取り除き、溶媒を減圧留去することで紫色の固体を得た。この固体をプレパラティブ TLC (展開溶媒:  $CH_2Cl_2$ :MeOH = 40:1) により精製することで紫色の固体の **6** を得た。(47 mg, 62.6 %)

$^1H$  NMR (500 MHz,  $DMSO-d_6$ ):  $\delta$  (ppm) = -2.89 (s, 2H; NH), 3.85 (d,  $J = 5.75$  Hz, 6H;  $CH_2OH$ ), 4.87 (t,  $J = 5.75$  Hz, 3H; OH), 7.68 (s, 1H; CONH), 7.81-7.86 (m, 9H; 10,15,20-phenyl H-3', H-4'), 8.22 (d,  $J = 5.70$  Hz, 6H; 10,15,20-phenyl H-2'), 8.25 (d,  $J = 8.05$  Hz, 2H; 5-phenylene H-3'), 8.31 (d,  $J = 8.05$  Hz, 2H; 5-phenylene H-2'), 8.84 (m, 8H; pyrrole- $\beta$ H);  $^{13}C$  NMR (125 MHz,  $DMSO-d_6$ )  $\delta = 60.5, 63.0, 118.9, 120.0, 120.2, 125.9, 126.9, 128.0, 131.1$  (br), 133.9, 134.1, 134.7, 141.1, 143.9, 167.1 ppm; MS (MALDI-TOF):  $m/z = 762$   $[M+H]^+$  (calcd. for  $C_{49}H_{40}N_5O_4$   $m/z = 762$ ).

#### 2.2.2. Bis-homotris **7** の合成

##### Tris-*O*-(pentanoyl)-4-amino-4-(3-hydroxypropyl)heptane-1,7-diol (**30**)の合成

100 mL の 3 口反応器に 4-amino-4-(3-hydroxypropyl)heptane-1,7-diol **28** (0.92 g, 4.48 mmol) および

*p*-toluenesulfonic acid monohydrate (1.39 g, 7.32 mmol)、valeric acid (1.95 mL, 18.0 mmol)、toluene (50 mL)を加え、15 時間加熱還流した。反応中に生成されてくる水は Dean-Stark トラップを用いて取り除いた。反応終了後、室温まで冷却し、反応混合物を 28 % NH<sub>3</sub> 水溶液 (2 回)および蒸留水 (2 回)で洗浄した。その後、有機相を Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> で乾燥した。Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> を吸引濾過により取り除き、溶媒を減圧留去することでうす黄色のオイル状の液体を得た。この液体を湿式シリカゲルクロマトグラフィー (展開溶媒: ethyl acetate:MeOH = 10:1)により精製することで無色透明でオイル状の **30** を得た。(847 mg, 41.3 %)

<sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = 0.92 (t, *J* = 7.45 Hz, 9H; CH<sub>3</sub>), 1.31-1.39 (m, 12H; CH<sub>2</sub>CNH<sub>2</sub> and COCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.58-1.64 (m, 12H; CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CNH<sub>2</sub> and COCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 2.30 (t, *J* = 7.45 Hz, 6H; COCH<sub>2</sub>), 4.06 (t, *J* = 6.90 Hz, 6H; CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CNH<sub>2</sub>); <sup>13</sup>C NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 13.7, 22.3, 22.9, 27.1, 34.1, 36.1, 52.6, 64.5, 173.9 ppm; MS (FAB): *m/z* = 458 [M+H]<sup>+</sup> (calcd. for C<sub>25</sub>H<sub>48</sub>NO<sub>6</sub> *m/z* = 458).

#### 5-{4-*N*-[Tris(3-pentanoyloxypropyl)methyl]carbamoylphenyl}-10,15,20-triphenylporphyrin (**34**)の合成

100 mL の 3 口反応器に **32** (200 mg, 0.30 mmol)と SOCl<sub>2</sub> (10 mL)を加え、3 時間加熱還流した。反応終了後、室温まで冷却し、SOCl<sub>2</sub> を減圧留去することで緑色の固体を得た。この固体を脱水 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (20 mL)に溶かし、そこに triethylamine (380 μL, 2.7 mmol)および脱水 CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (20 mL)に溶かした **30** (200 μL, 0.60 mmol)を氷浴中で滴下して加えた。その混合物を Ar 雰囲気下、室温で 36 時間攪拌した。反応終了後、反応溶液を蒸留水 (2 回)で洗浄し、有機相を Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> で乾燥した。Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> を吸引濾過により取り除き、溶媒を減圧留去することで紫色の固体を得た。この固体を湿式シリカゲルクロマトグラフィー (展開溶媒: CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>:acetone = 60:1)により精製した。更に、湿式シリカゲルクロマトグラフィー (展開溶媒: CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>:acetone = 40:1)により精製することで紫色の固体の **34** を得た。(131 mg、40.0 %)

<sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = -2.78 (s, 2H; NH), 0.93 (t, *J* = 6.90 Hz, 9H; CH<sub>3</sub>), 1.34-1.42 (m, 6H; CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.59-1.68 (m, 6H; CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.75-1.80 (m, 6H; CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CNHCO), 2.02-2.05 (m, 6H; CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CNHCO), 2.36 (t, *J* = 7.40 Hz, 6H; COCH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 4.19 (t, *J* = 6.85 Hz, 6H; CH<sub>2</sub>OCO), 5.96 (s, 1H; CONH), 7.74-7.81 (m, 9H; 10,15,20-phenyl H-3', H-4'), 8.10 (d, *J* = 8.00 Hz, 2H; 5-phenylene H-3'), 8.21 (dd, *J* = 1.70 and 7.15 Hz, 6H; 10,15,20-phenyl H-2'), 8.27 (d, *J* = 8.00 Hz, 2H; 5-phenylene H-2'), 8.80 (d, *J* = 5.15 Hz, 2H; pyrrole-βH), 8.85-8.86 (m, 6H; pyrrole-βH); <sup>13</sup>C NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 13.7, 22.3, 22.9, 27.0, 31.5, 34.1, 58.7, 64.2, 118.4, 120.4, 120.6, 125.1, 126.7, 127.8, 131.8 (br), 134.7, 134.8, 142.0, 145.7, 166.9, 173.9 ppm; MS (MALDI-TOF): *m/z* = 1097 [M]<sup>+</sup> (calcd. for C<sub>70</sub>H<sub>75</sub>N<sub>5</sub>O<sub>7</sub> *m/z* = 1097).

#### 5-{4-*N*-[Tris(3-hydroxypropyl)methyl]carbamoylphenyl}-10,15,20-triphenylporphyrin (**7**)の合成

Ar 雰囲気下の 50 mL の 2 口反応器に **34** (137 mg, 0.12 mmol)および NaOEt (36 mg, 0.54 mmol)、EtOH (6 mL)、DMF (5 mL)を加え、室温で 6 時間攪拌した。反応終了後、CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (50 mL)を加えた反応溶液を蒸留水 (2 回)で洗浄し、有機相を Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> で乾燥した。Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> を吸引濾過により取り除き、溶媒を減圧留去することで紫色の固体を得た。この固体をプレパラティブ TLC (展開溶媒:

CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>:MeOH = 15:1)により精製することで紫色の固体の **7** を得た。(87 mg, 85.8 %)

<sup>1</sup>H NMR (500 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>): δ (ppm) = -2.92 (s, 2H; NH), 1.51-1.54 (m, 6H; CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH), 1.86-1.90 (m, 6H; CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH), 3.47 (m, 6H; CH<sub>2</sub>OH), 4.49 (t, *J* = 4.90 Hz, 3H; OH), 7.76 (s, 1H; CONH), 7.82-7.88 (m, 9H; 10,15,20-phenyl H-3', H-4'), 8.22-8.24 (m, 8H; 5-phenylene H-3' and 10,15,20-phenyl H-2'), 8.28 (d, *J* = 8.05 Hz, 2H; 5-phenylene H-2'), 8.80-8.84 (m, 8H; pyrrole-βH); <sup>13</sup>C NMR (125 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ = 26.7, 31.1, 58.7, 64.2, 119.0, 120.0, 120.1, 125.9, 126.9, 128.0, 131.2 (brs), 134.0, 134.2, 135.4, 141.1, 143.4, 166.0 ppm; MS (MALDI-TOF): *m/z* = 845 [M]<sup>+</sup> (calcd. for C<sub>55</sub>H<sub>51</sub>N<sub>5</sub>O<sub>4</sub> *m/z* = 845).

### 2. 2. 3. Branched-chain **8** の合成

#### 2-Ethylpent-4-enoic acid (**35**)の合成<sup>10</sup>

Ar 雰囲気 の 200 mL の 4 口 反応器 に 1.6 M *n*-BuLi の hexane 溶液 (49.3 mL, 79.0 mmol) と 脱水 THF (30 mL) を 加え、-78 °C まで 冷却 した。その 溶液 に diisopropylamine (15.2 mL, 107.5 mmol) を 滴下 し ながら 加えた 後、0 °C で 5 分 攪拌 し、再度 -78 °C まで 冷却 した。反応 溶液 に TMSCl (10 mL, 79.0 mmol) を ゆっくり と 加え、次に 脱水 THF (15 mL) に 溶か した allyl butyrate (10.3 mL, 71.6 mmol) の 溶液 を 滴下 し ながら 加えた 後、室温 まで 温め、それから 2 時間 加熱 還流 した。室温 まで 冷却 後、5 % NaOH 水 溶液 (100 mL) を 加えた 反応 溶液 を diethyl ether (2 回) で 洗浄 し、水相 を 回収 した。次に conc. HCl/ice で 酸性 に した 水相 から 化合物 を CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (4 回) で 抽出 し、その 有機 相 を Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> で 乾燥 した。Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> を 吸引 濾過 により 取り 除き、溶媒 を 減圧 留去 すること で 無色 透明 の 液体 の **35** を 得た。<sup>1</sup>H NMR の データ は 文献 値<sup>11, 12</sup> と 一致 した。(7.78 g, 84.8 %)

<sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = 0.96 (t, *J* = 7.45 Hz, 3H; CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.98-2.02 (m, 2H; CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 2.23-2.29 (m, 1H; CH<sub>2</sub> = CHCH<sub>2</sub>CH), 2.36-2.43 (m, 2H; CH<sub>2</sub> = CHCH<sub>2</sub>), 5.04 (dd, *J*<sub>cis</sub> = 10.3 Hz, *J*<sub>gem</sub> = 1.15 Hz, 1H; CH<sub>2</sub> = CH), 5.09 (dd, *J*<sub>cis</sub> = 16.9 Hz, *J*<sub>gem</sub> = 1.15 Hz, 1H; CH<sub>2</sub> = CH), 5.73~5.81 (m, 1H; CH<sub>2</sub> = CH), 11.2 (brs, 1H; COOH)

#### 5-Bromo-2-ethylpentanoic acid (**36**)の合成<sup>3</sup>

200 mL の 3 口 反応器 に **35** (5.05 g, 39.4 mmol) と hexane (150 mL) を 加え、0 °C まで 冷却 する。冷却 後、激しく 攪拌 し ながら 25 % HBr/Acetic acid 溶液 (19.6 mL, 78.8 mmol) を 滴下 して 加えた。室温 まで 温めた 後、1 時間 攪拌 した。デカンテーション により acetic acid の 相 から 分離 した hexane の 相 を 蒸留 水 (3 回) で 洗浄 し、次に 有機 相 を Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> で 乾燥 した。Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> を 吸引 濾過 により 取り 除き、溶媒 を 減圧 留去 すること で、オリーブ 色 で オイル 状 の **36** を 得た。<sup>1</sup>H NMR の データ は 文献 値<sup>3, 13</sup> と 一致 した。(5.90 g, 71.6 %)

<sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = 0.97 (t, *J* = 7.45 Hz, 3H; CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.54-1.80 (m, 4H; BrCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub> and CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.85-1.96 (m, 2H; BrCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 2.31-2.37 (m, 1H; CH), 3.42 (td, *J* = 6.59 Hz, *J*<sub>gem</sub> = 1.80 Hz, 2H; BrCH<sub>2</sub>), 11.3 (brs, 1H; COOH)

### Methyl 5-bromo-2-ethylpentanoate (**37**)の合成

50 mL の 2 口反応器に **36** (2.09 g, 10 mmol) と  $\text{SOCl}_2$  (10 mL) を加え、 $0^\circ\text{C}$  で 30 分撹拌した。ゆっくりと  $\text{MeOH}$  (10 mL) を加えた後、反応溶液を  $0^\circ\text{C}$  で更に 2 時間撹拌した。溶媒を減圧留去し、残渣物を ethyl acetate (50 mL) で溶かした。その溶液を蒸留水 (2 回) で洗浄し、有機相を  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  で乾燥した。 $\text{Na}_2\text{SO}_4$  を吸引濾過により取り除き、溶媒を減圧留去することで、赤褐色でオイル状の **37** を得た。(1.77 g, 79.0%)

$^1\text{H}$  NMR (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = 0.90 (t,  $J = 7.45$  Hz, 3H;  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 1.51-1.76 (m, 4H;  $\text{BrCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$  and  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 1.79-1.87 (m, 2H;  $\text{BrCH}_2\text{CH}_2$ ), 2.29-2.34 (m, 1H; CH), 3.39 (td,  $J = 6.59$  Hz,  $J_{\text{gem}} = 1.80$  Hz, 2H;  $\text{BrCH}_2$ ), 3.69 (s, 3H;  $\text{COOCH}_3$ );  $^{13}\text{C}$  NMR (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta = 11.7, 25.5, 30.4, 30.6, 33.3, 46.4, 51.5, 176.3$  ppm

### 5-(4-(4-Ethyl-4-methoxycarbonylbutyloxy)phenyl)-10,15,20-triphenylporphyrin (**38**)の合成

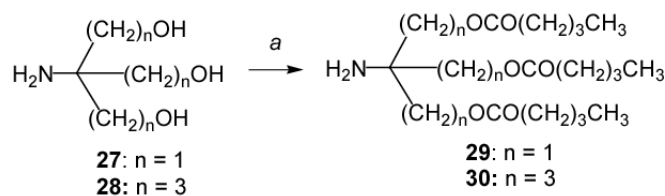
100 mL の 3 口反応器に **19** (647 mg, 1.03 mmol) および  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (0.71 g, 5.14 mmol)、18-crown-6 (1.36 g, 5.15 mmol)、DMF (30 mL) を加え、 $60^\circ\text{C}$  で 15 分撹拌した。その後、**37** (1.15 mg, 5.15 mmol) を加えて、 $60^\circ\text{C}$  で更に 4 時間撹拌した。室温まで冷却後、 $\text{CHCl}_3$  (100 mL) を加えた。その溶液を蒸留水 (5 回) で洗浄し、有機相を  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  で乾燥した。 $\text{Na}_2\text{SO}_4$  を吸引濾過により取り除き、溶媒を減圧留去することで紫色の固体を得た。この固体を湿式シリカゲルクロマトグラフィー (展開溶媒は  $\text{CHCl}_3$ :hexane = 20:1) により精製した。さらに再結晶( $\text{CHCl}_3$ /hexane)により精製することで紫色の固体の **38** を得た。(556 mg, 70.2%)

$^1\text{H}$  NMR (500 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ):  $\delta$  (ppm) = -2.77 (s, 2H; NH), 0.99 (t,  $J = 7.40$  Hz, 3H;  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 1.65-1.79 (m, 2H;  $\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 1.84-1.99 (m, 4H; Ph- $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ ), 2.49-2.53 (m, 1H; CH), 3.77 (s, 3H;  $\text{COOCH}_3$ ), 4.25 (td,  $J = 6.01$  Hz,  $J_{\text{gem}} = 1.92$  Hz, 2H; Ph- $\text{OCH}_2$ ), 7.27 (one of the doublet signals, the other was overlapped with  $\text{CHCl}_3$ , 2H; 5-phenylene H-3'), 7.73-7.80 (m, 9H; 10, 15, 20-phenyl H-3', H-4'), 8.11 (d,  $J = 8.60$  Hz, 2H; 5-phenylene H-2'), 8.21 (dd,  $J = 6.88$  Hz,  $J = 1.15$  Hz, 6H; 10, 15, 20-phenyl H-2'), 8.84 (m, 6H; pyrrole- $\beta\text{H}$ ), 8.88 (d,  $J = 4.60$  Hz, 2H; pyrrole- $\beta\text{H}$ );  $^{13}\text{C}$  NMR (125 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta = 11.9, 25.6, 27.4, 28.7, 47.0, 51.5, 67.9, 112.7, 119.9, 120.1, 120.2, 126.7, 127.7, 131.0$  (br), 134.5, 134.6, 135.6, 142.1, 142.2, 158.8, 176.6 ppm; MS (MALDI-TOF):  $m/z = 772$  [ $\text{M}]^+$  (calcd. for  $\text{C}_{52}\text{H}_{44}\text{N}_4\text{O}_3$   $m/z = 772$ ).

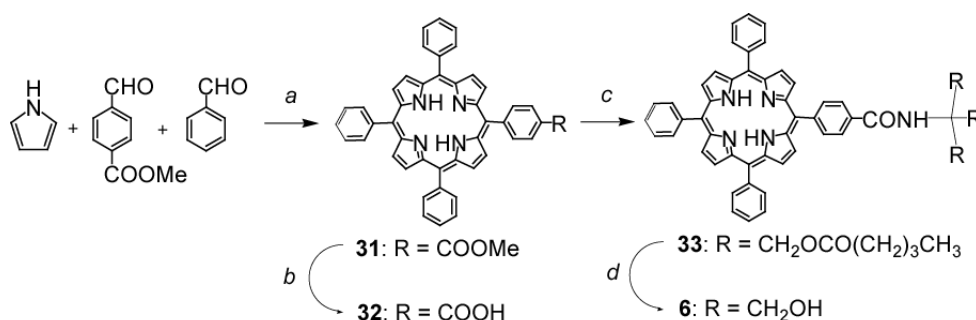
### 5-(4-(4-Ethyl-5-hydroxypentyloxy)phenyl)-10,15,20-triphenylporphyrin (**8**)の合成

Ar 雰囲気中の 200 mL の 3 口反応器に  $\text{LiAlH}_4$  (123 mg, 3.25 mmol) と脱水 THF (50 mL) を加え、 $0^\circ\text{C}$  に冷却した。その懸濁液に脱水 THF (70 mL) に溶かした **38** (500 mg, 0.65 mmol) の溶液を滴下し、室温で 2 時間撹拌した。Sodium sulfate decahydrate (50 g) を加え、室温で更に 1.5 時間撹拌した。反応溶液をろ過して得たる液の溶媒を減圧留去することで紫色の固体を得た。この固体を  $\text{CHCl}_3$  で溶かした。その溶液を蒸留水 (2 回) で洗浄し、有機相を  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  で乾燥した。 $\text{Na}_2\text{SO}_4$  を吸引濾過により取り除き、溶媒を減圧留去することで紫色の固体を得た。この固体を湿式シリカゲルクロマトグラフィー (展開溶媒は  $\text{CHCl}_3$ :acetone = 50:1) により精製した。さらに再結晶 ( $\text{CHCl}_3$ /hexane) により精製することで紫色の固体の **8** を得た。(352 mg, 72.3%)

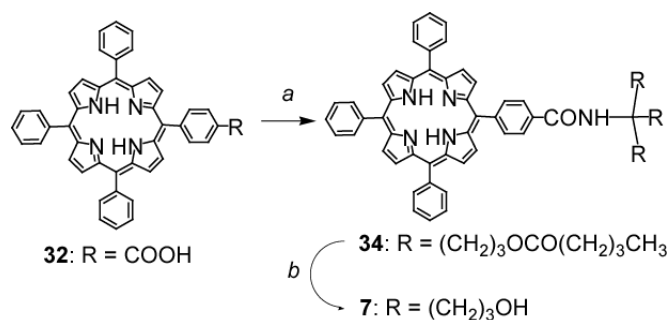
<sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = -2.76 (s, 2H; NH), 1.01 (t, *J* = 7.45 Hz, 3H; CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.34 (t, *J* = 5.15 Hz, 1H; OH), 1.47-1.51 (m, 2H; CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 1.58-1.73 (m, 3H; Ph-OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH), 1.98-2.04 (m, 2H; Ph-OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 3.68-3.71 (m, 2H; CH<sub>2</sub>OH), 4.25 (t, *J* = 6.30 Hz, 2H; Ph-OCH<sub>2</sub>), 7.27 (d, *J* = 8.60 Hz, 2H; 5-phenylene H-3'), 7.73-7.79 (m, 9H; 10, 15, 20-phenyl H-3', H-4'), 8.11 (d, *J* = 8.60 Hz, 2H; 5-phenylene H-2'), 8.21 (d, *J* = 7.45 Hz, 6H; 10, 15, 20-phenyl H-2'), 8.84 (m, 6H; pyrrole-βH), 8.88 (d, *J* = 4.60 Hz, 2H; pyrrole-βH); <sup>13</sup>C NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 11.2, 23.4, 26.8, 27.0, 41.9, 65.2, 68.5, 112.7, 119.9, 120.1, 120.2, 126.7, 127.7, 131.0 (br), 134.4, 134.6, 135.6, 142.2, 158.9 ppm; MS (MALDI-TOF): *m/z* = 744 [M]<sup>+</sup> (calcd. for C<sub>51</sub>H<sub>44</sub>N<sub>4</sub>O<sub>2</sub> *m/z* = 744).



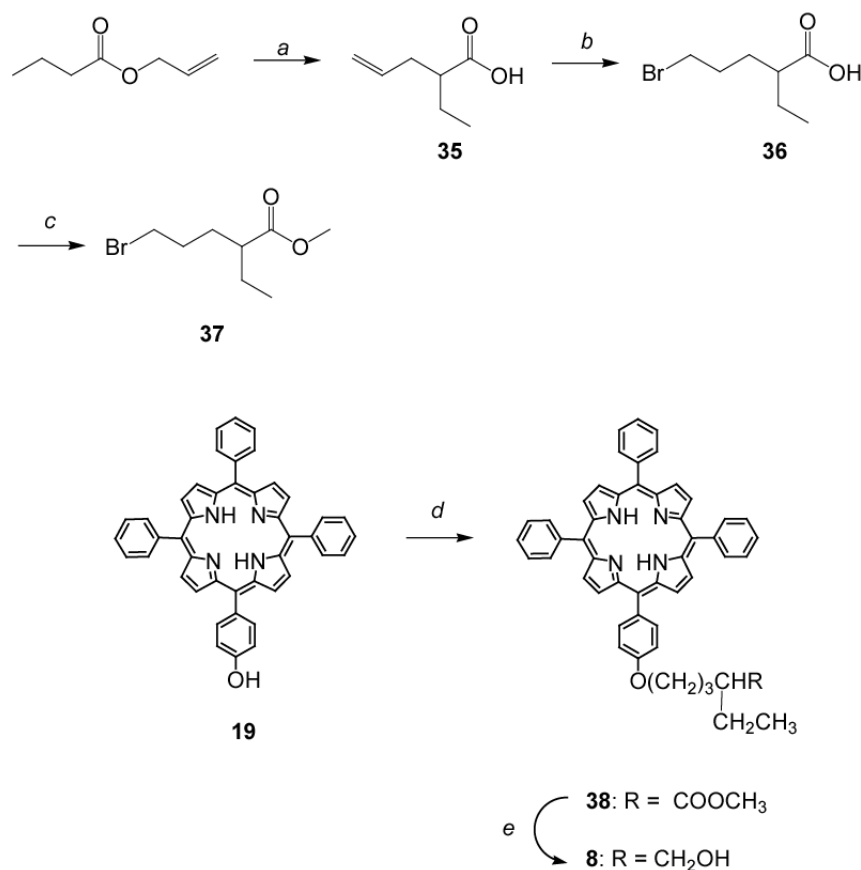
**Scheme 3-1.** Syntheses of **29** and **30**. Reagents and conditions: (a) valeric acid, *p*-toluene sulfonic acid, toluene, reflux.



**Scheme 3-2.** Synthesis of porphyrin **6**. Reagents and conditions: (a) propionic acid, reflux; (b) KOH, THF, rt; (c) 1. thionyl chloride, reflux, 2. **29**, triethylamine, dry CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, rt.; (d) K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, EtOH, DMF, rt.



**Scheme 3-3.** Synthesis of porphyrin **7**. Reagents and conditions: (a) 1. thionyl chloride, reflux, 2. **30**, triethylamine, dry CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, rt; (b) EtONa, EtOH, DMF, rt.



**Scheme 3-4.** Synthesis of porphyrin **8**. Reagents and conditions: (a) LDA, TMSCl, dry THF, -78 °C to reflux; (b) 25 % HBr in acetic acid, hexane, rt; (c) 1. thionyl chloride, 0 °C, 2. MeOH, 0 °C; (d) **37**, 18-crown-6, DMF, 60 °C; (e) LiAlH<sub>4</sub>, dry THF, rt.

### 2.3. シリケートガラス表面上におけるポルフィリン単分子膜の作製

ポルフィリン単分子膜は2章で示した手法で作製した。ただし、ポルフィリン溶液の作製および基板の洗浄に用いた有機溶媒は**6**および**7**: pyridine、**8**: CHCl<sub>3</sub>を使用した。



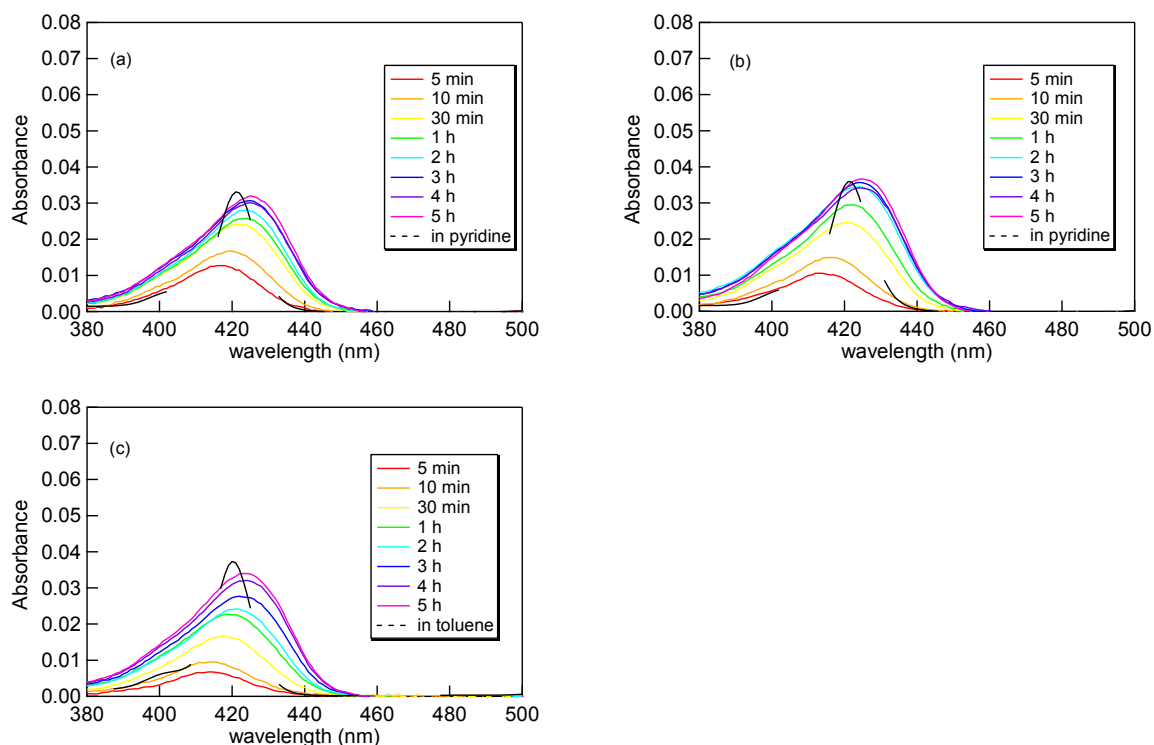
### 3. 結果および考察

#### 3.1. ヒドロキシポルフィリン **6**~**8** の合成および物性

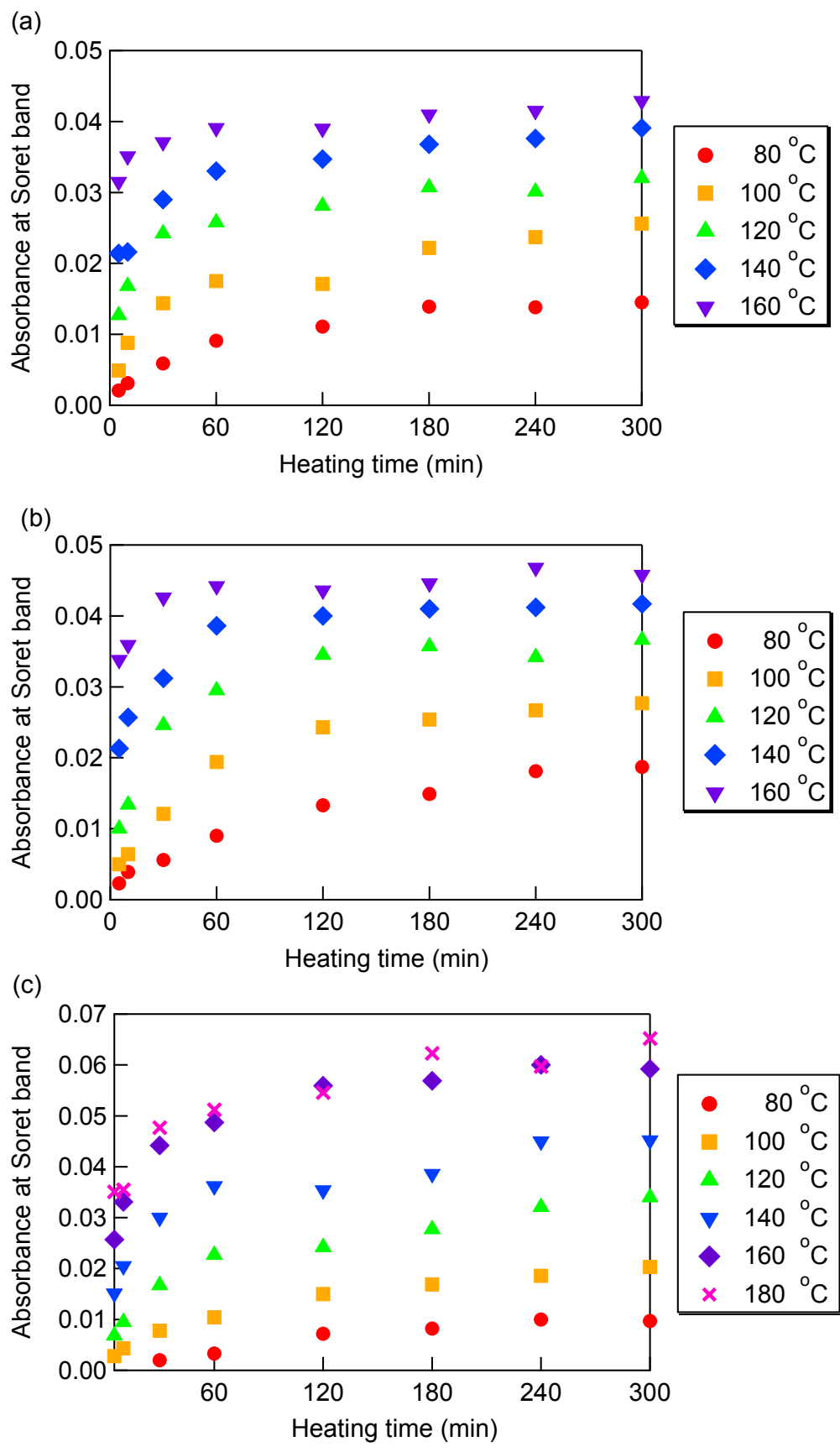
**6**~**8**は Scheme 3-1 ~ 3-4 に従って合成した。**8**は  $\text{CHCl}_3$ 、toluene に溶解した。一方、**6**および**7**はそれらの溶媒には溶けなかったが、pyridine 及び DMSO、DMF には溶解したため、ポルフィリンの種類によって溶媒を使い分けて実験を行った。また、ポルフィリンの融点は **8**:  $244^\circ\text{C}$  であったが、**6**および**7**は  $350^\circ\text{C}$  まで加熱しても融点の確認できず分解した。

#### 3.2. シリケートガラス表面のポルフィリン単分子膜の UV-vis 測定

**6**~**8**の単分子膜 (加熱温度:  $120^\circ\text{C}$ 、加熱時間: 5分 ~ 5時間)および溶液 (溶媒は **6** と **7**: pyridine、**8**: toluene を使用)の UV-vis スペクトルを Figure 3-1 に示す。2章と同様、すべてのポルフィリンにおいて単分子膜の UV-vis スペクトルの極大吸収波長が溶液と比較してレッドシフトし、また単分子膜のスペクトルは溶液のスペクトルよりブロードになった。また、**6**~**8**の単分子膜の極大吸収波長での吸光度を加熱時間でプロットしたものを Figure 3-2 に示す。**6**~**8**の単分子膜の極大吸収波長の吸光度  $\text{Abs}_{\text{sat}}$  はそれぞれ **6**: 0.042、**7**: 0.045、**8**: 0.062 で飽和に達した。飽和吸着量に達した **6**~**8**の単分子膜と溶液のソーレー帯の UV-vis スペクトルの半値幅及びレッドシフト幅  $\Delta\lambda$  を Table 3-1 に示す。それぞれのスペクトルの半値幅は **2** や **3** とほぼ同じであり、**2** や **3** と同様に基板に対しある角度で傾いた配向をとることが予想される。



**Figure 3-1.** UV-vis spectra (solid line) of (a) tris **6**, (b) bis-homotris **7** and (c) branched-chain **8** bonded silicate glass prepared by heating at  $120^\circ\text{C}$  for 5 min, 10 min, 30 min, 1 h, 2 h, 3 h, 4 h and 5 h. UV-vis spectra (dashed line) of (a) tris **6**, in pyridine, (b) bis-homotris **7** in pyridine and (c) branched-chain **8** in toluene.



**Figure 3-2.** The change in absorbance at the Soret band of UV-vis spectra of (a) tris **6**, (b) bis-homotris **7** and (c) branched-chain **8** bonded silicate glass versus heating time.

**Table 3-1.** Half-width of the Soret band of porphyrin **6** ~ **8** (monolayer and solution) and red shift width  $\Delta\lambda$ .

	Half-width (nm)		$\Delta\lambda$ (nm)
	monolayer	solution	
tris <b>6</b>	36	12 <sup>a</sup>	7
bis-homotris <b>7</b>	34	13 <sup>a</sup>	7
branched-chain <b>8</b>	35	13 <sup>b</sup>	13

a: in pyridine, b: in toluene

### 3.3. シリケートガラス表面に化学吸着したポルフィリンの吸着量

2.4.2.で示した方法で算出したシリケートガラス表面に化学吸着したポルフィリン **6**~**8** の単位面積あたりの吸着量 $\Gamma_2$  (molecules/cm<sup>2</sup>)を Table 3-2 に示した。シリケートガラス表面に化学吸着した tris **6** および bis-homotris **7** の吸着量 $\Gamma_2$  は 2 章で示した monool **3** とほぼ同じであったのに対し、branched-chain **8** の吸着量 $\Gamma_2$ は減少した。

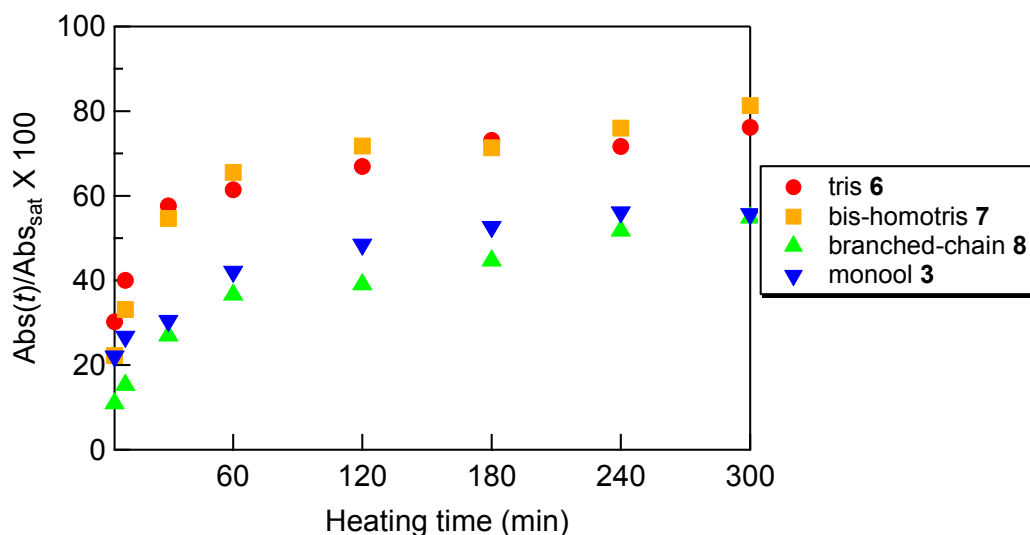
**Table 3-2.** The amounts of porphyrin **6** ~ **8** Adsorbed on Silicate Glass ( $\Gamma_2$ ).

	$\Gamma_2 \times 10^{-13}$ (molecules/cm <sup>2</sup> ) <sup>a</sup>
tris <b>6</b>	17
bis-homotris <b>7</b>	19
branched-chain <b>8</b>	13

a: **6**;  $\lambda_{\max} = 421$  nm,  $\varepsilon = 4.34 \times 10^5$  cm<sup>-1</sup>M<sup>-1</sup> in pyridine, **7**;  $\lambda_{\max} = 421$  nm,  $\varepsilon = 4.15 \times 10^5$  cm<sup>-1</sup>M<sup>-1</sup> in pyridine, **8**;  $\lambda_{\max} = 420$  nm,  $\varepsilon = 4.60 \times 10^5$  cm<sup>-1</sup>M<sup>-1</sup> in toluene.

### 3.4. 種々のヒドロキシポルフィリン **6** ~ **8** および **3** とシリケートガラスとの反応性

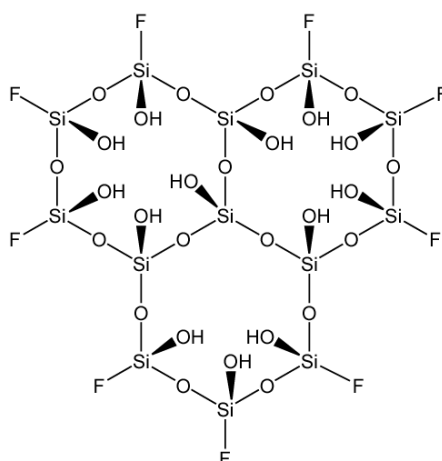
今回、新たに合成したヒドロキシポルフィリン **6** ~ **8** および 2 章で示したヒドロキシポルフィリン **3** とシリケートガラスとの反応性を比較するために、 $Abs(t)/Abs_{\text{sat}}$  ( $Abs(t)$ : 加熱温度 120 °C、加熱時間  $t$  で作製したポルフィリン単分子膜のソーレー帯の極大吸収波長の吸光度)を加熱時間でプロットしたものを Figure 3-3 に示す。シリケートガラスとの反応性が tris **6**  $\approx$  bis-homotris **7** > monool **3** と、2 章で示したようにヒドロキシ基の数が多いと反応性が向上した。一方、branched-chain **8** と monool **3** はシリケートガラスとの反応性がほぼ同じであったことより、ポルフィリンの融点を加熱温度付近まで下げないと反応性に影響しないと思われる。また、ヒドロキシ基に対し $\beta$ 位の位置にあるエチル基の立体障害はシリケートガラスとの反応性に影響をおよぼさないと考えられる。



**Figure 3-3.** Comparison of the reactivities of hydroxyporphyrin **3**, **6**, **7** and **8** with silicate glass heated at 120 °C.

### 3. 5. Bis-homotris **7** および tris **6** とシリケートガラスとの結合部位の分子モデルの研究

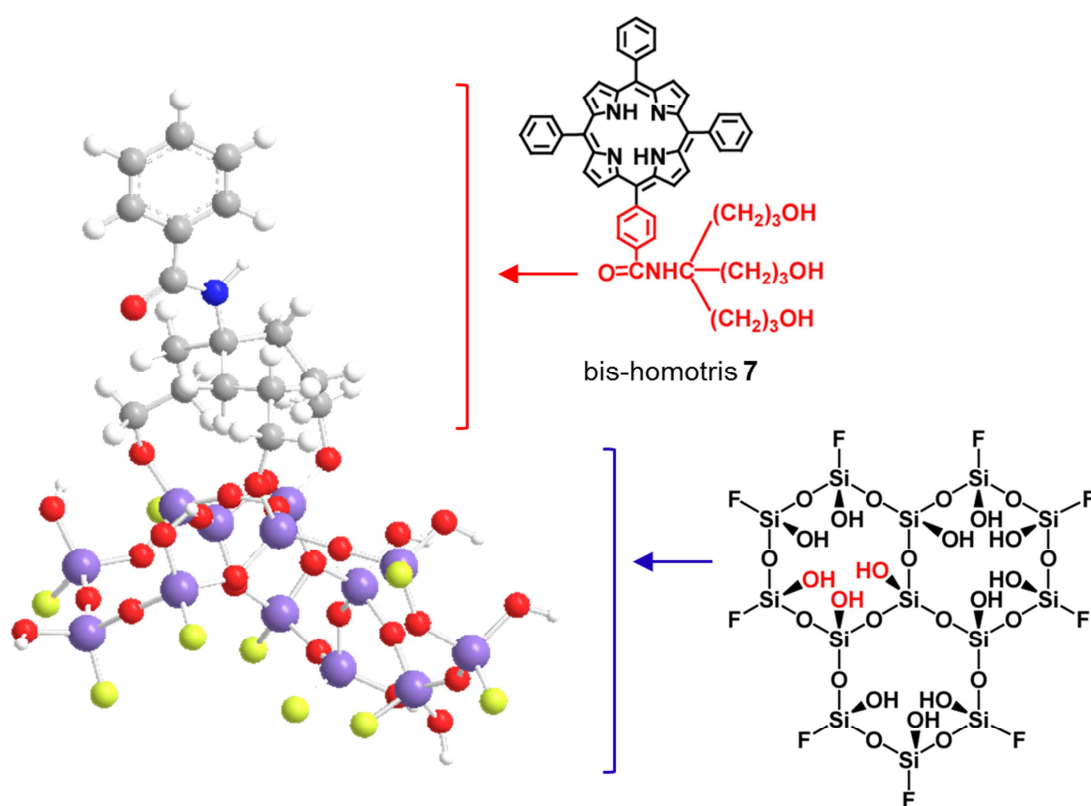
分子軌道計算を用いて、bis-homotris **7** および tris **6** の3つ全てもしくは2つのヒドロキシ基がシリケートガラスに結合した構造がエネルギー的に安定かについて検討した。シリケートガラスの代わりにモンモリロナイト型のフィロシリケートの結晶構造<sup>14</sup>をモデルとしたシリカ界面を用いた。モンモリロナイトの結晶構造から Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 八面体を取り除き、SiO<sub>2</sub> 四面体の構造を取り出した。また、末端の Si-O を Si-F に置き換え、シリカ界面のモデル構造を得た(Chart 3-2)。



**Chart 3-2.** A model silica surface for attachment of tris or bis-homotris moieties. Octahedral layers were deleted to extract the tetrahedral SiO<sub>2</sub> layers. All the peripheral Si-O were replaced with Si-F to obtain the model silica surface.

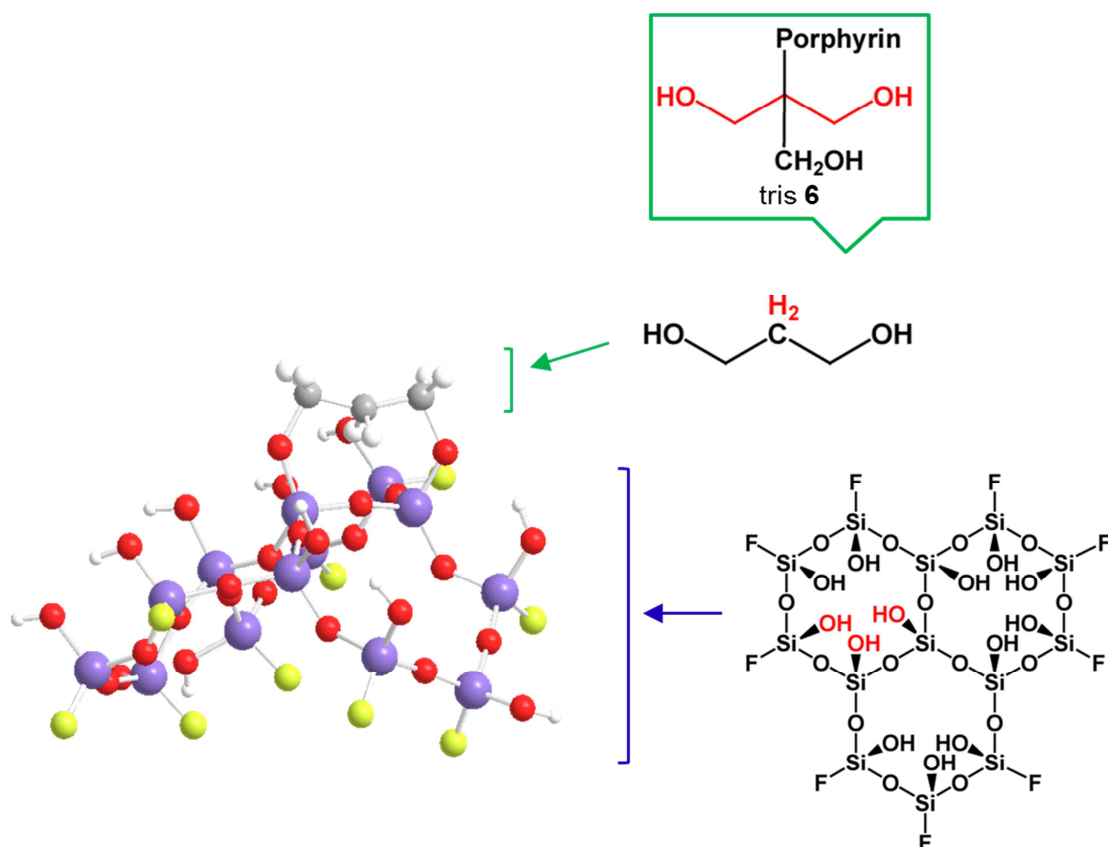
*ab initio* 分子軌道計算(B3LYP/6-31G(D) level)<sup>15</sup>で Chart 3-2 で示した構造を幾何学的に最適化した。最適化した SiO<sub>2</sub> のモデル界面 (Si<sub>13</sub>O<sub>28</sub>H<sub>13</sub>F<sub>9</sub>) に bis-homotris **7** のリンカー部位 : tris(3-hydroxypropyl)methyl moiety (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CONH-C(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH)<sub>3</sub>)および tris **6** のリンカー部位のモデル: 1,3-propanediol をそれぞれ結合させ、シリケート部分(Si<sub>13</sub>O<sub>28</sub>H<sub>23</sub>F<sub>9</sub>)の構造は固定し、それ以外の構造を最適化した (Figure 3-4: tris(3-hydroxypropyl)methyl linker- Si<sub>13</sub>O<sub>28</sub>H<sub>13</sub>F<sub>9</sub>, Figure 3-5: 1,3-propanediol- Si<sub>13</sub>O<sub>28</sub>H<sub>13</sub>F<sub>9</sub>)。Tris **6** のリンカー部位: tris (CH(CH<sub>2</sub>OH)<sub>3</sub>)の全ての OH 基が SiO<sub>2</sub> のモデル構造(Si<sub>13</sub>O<sub>28</sub>H<sub>13</sub>F<sub>9</sub>)に結合した構造の最適化も試みたが、適当な構造を得ることができなかったため、1,3-propanediol を代わりに用いた。

Figure 3-4 で示した様に、tris(3-hydroxypropyl)methyl moiety は 3 つのシリルエステル結合を介して SiO<sub>2</sub> のモデル界面に結合し、また本来ポルフィリンが結合しているフェニル基の C-H 結合部分もオープンなスペース側を向いている。このことから、bis-homotris **7** は立体的な障害なく 3 点のシリルエステル結合を介してシリケートガラスに結合できることが示唆される。



**Figure 3-4.** Tris(3-hydroxypropyl)methyl linker, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>CONH-C(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH)<sub>3</sub>, was bonded to a model silica surface and geometry was optimized by *ab initio* molecular orbital calculations at the B3LYP/6-31G\* level.

一方、Figure 3-5 に示した 2 点で SiO<sub>2</sub> のモデル界面に結合した 1,3-propanediol の真ん中の炭素 (C-2) の C-H 結合は SiO<sub>2</sub> のモデル界面に向いている。そのため、1,3-propanediol の真ん中の炭素 (C-2) に結合している H を porphyrin と CH<sub>2</sub>OH に置き換えた場合、SiO<sub>2</sub> 界面と立体的な障害が生じてしまうことが考えられる。したがって、tris **6** は立体的な制限から 1 点のシリルエステル結合だけでシリケートガラスと結合していることが示唆される。



**Figure 3-5.** 1,3-Propanediol was bonded to a model silica surface and geometry was optimized by *ab initio* molecular orbital calculations at the B3LYP/6-31G\* level. The hydrogen atoms of the central methylene group (C-2) direct toward the silica surface, so that replacement of the hydrogen with a CH<sub>2</sub>OH group would cause severe steric hindrance between the CH<sub>2</sub>OH group and silica surface. Therefore the tris moiety can be bound to the silica surface via only a single Si-O-C bond.

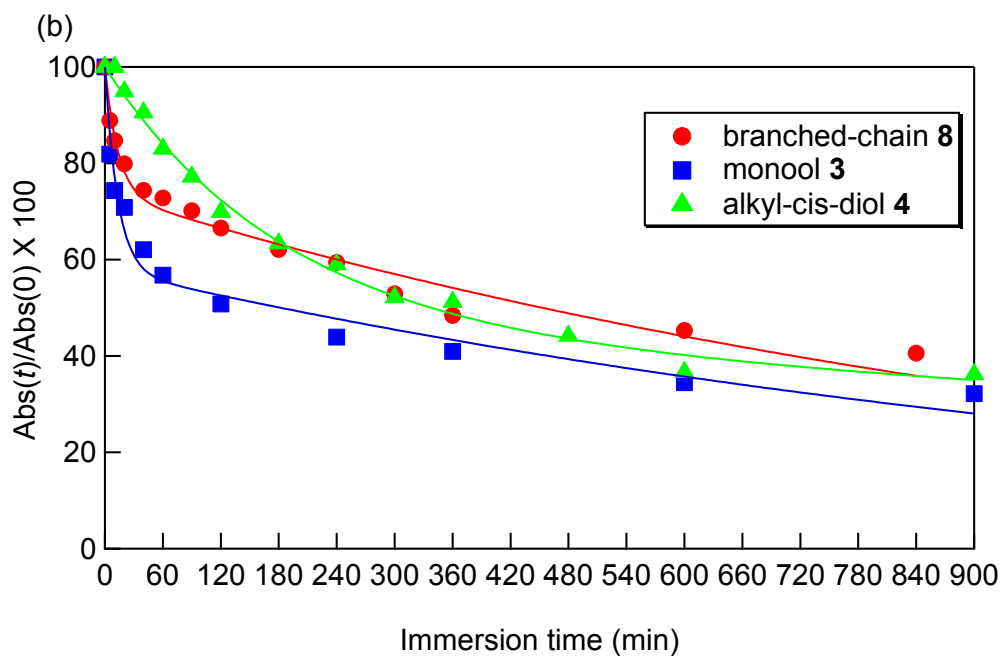
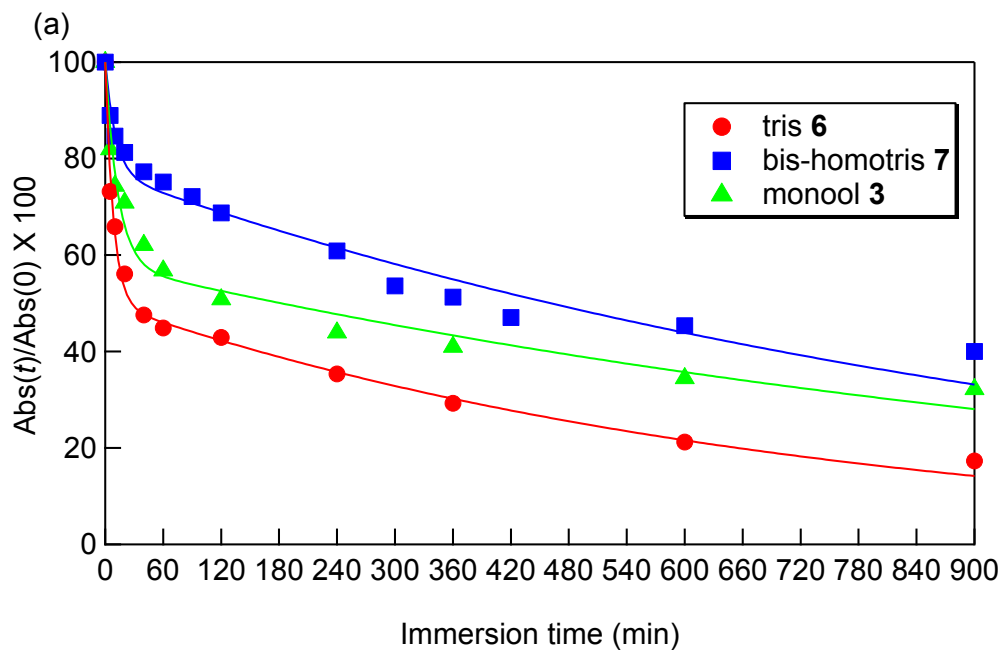
### 3. 6. 酸性条件での加水分解反応に対するシリケートガラス表面のポルフィリン単分子膜の安定性

飽和吸着量に達したポルフィリン単分子膜を 50 °C の 1 M HCl (aq) に一定時間浸漬し、シリルエステル結合の加水分解反応を進行させた後、基板をピリジンで洗浄することでポルフィリン単分子膜の吸光度の減少が確認された。この減少速度から酸性条件での加水分解反応に対するシリケートガラス表面のポルフィリン単分子膜の安定性を評価した。種々のポルフィリン単分子膜の  $Abs(t)/Abs(0)$  ( $Abs(0)$ : 浸す前のポルフィリン単分子膜のソーレー帯の極大吸収波長の吸光度、 $Abs(t)$ : 浸漬時間  $t$  でのポルフィリン単分子膜のソーレー帯の極大吸収波長の吸光度) を浸漬時間  $t$  でプロットしたものを Figure 3-6 (a) および (b) に示す。種々のポルフィリン単分子膜の加水分解の速度論を定量的に議論するために、Figure 3-6(a) および (b) の加水分解の経過を 2 章で示した double exponential decay function (Eq (2-8)) でフィッティングし、得られたそれぞれのパラメーターを Table 3-3 にまとめた。

Tris **6** および bis-homotris **7**、monool **3** の単分子膜の加水分解の経過を示した Figure 3-6 (a) より、tris(hydroxymethyl)methyl 基と tris(3-hydroxypropyl)methyl 基は単分子膜に対する耐加水分解性のリンカーとしての働きが正反対であることがわかる。すなわち、bis-homotris **7** の単分子膜の吸光度の減

少が全てのポルフィリンの中で最も遅く、tris(hydroxymethyl)methyl 基は耐加水分解性リンカーとしての効果を示したのに対し、tris **6** の単分子膜は monool **3** より加水分解反応に対して更に不安定になった。Bis-homotris **7** と monool **3** の単分子膜の  $k_1$  および  $k_2$  はほぼ同じ値だったが、加水分解に対し不安定に化学吸着している部分の割合  $p$  が bis-homotris **7** は monool **3** の半分ほどしかなかった。一方、tris **6** の単分子膜の  $k_1$  および  $k_2$  の両方が最も大きかった。この結果は分子モデルの研究で示唆されたように、tris **6** の3つあるヒドロキシ基のうちシリケートガラスのシラノールとシリルエステル結合を形成するのは1つだけで、残りの2つのヒドロキシ基は未反応のままシリケートガラス界面に残ることに原因があると考えられる。すなわち、この未反応のヒドロキシ基が結合部位付近の環境を親水的にし、また近接するシリルエステル結合の加水分解反応の触媒として働くことで、加水分解反応が促進され、その結果 tris **6** はヒドロキシ基を多く持つにもかかわらず、monool **3** よりも加水分解反応に対し不安定になったと思われる。

つぎに、1-hydroxy-2-ethylpentyl 基の耐加水分解性リンカーとしての効果を検討するために、branched-chain **8** および monool **3**、alkyl-cis-diol **4** の単分子膜の加水分解の経過を Figure 3-6 (b)にまとめた。Bis-homotris **7** と同様、branched-chain **8** と monool **3** の単分子膜の  $k_1$  および  $k_2$  はほぼ同じ値だったが、加水分解に対し不安定に化学吸着している部分の割合  $p$  が bis-homotris **7** は monool **3** より少なく、1-hydroxy-2-ethylpentyl 基は耐加水分解性リンカーとしての効果を示した。また、アルキル鎖によって疎水的にシリルエステル結合を保護し耐加水分解性のあった branched-chain **8** と alkyl-cis-diol **4** の単分子膜の加水分解の挙動に違いがあった。Figure 3-7 で示した様に、alkyl-cis-diol **4** の単分子膜は化学吸着している全てのポルフィリンのアルキル鎖で単分子膜界面付近に疎水的な層を形成し水の浸入を防いでいるため、浸漬時間が長くなるにつれてその効果が薄まるのに対し、branched-chain **8** はシリルエステル結合に近接した位置にアルキル鎖を有しており、それが水のシリルエステル結合への攻撃をブロックしているため、それぞれの単分子膜の加水分解の挙動に違いが生じたものと思われる。



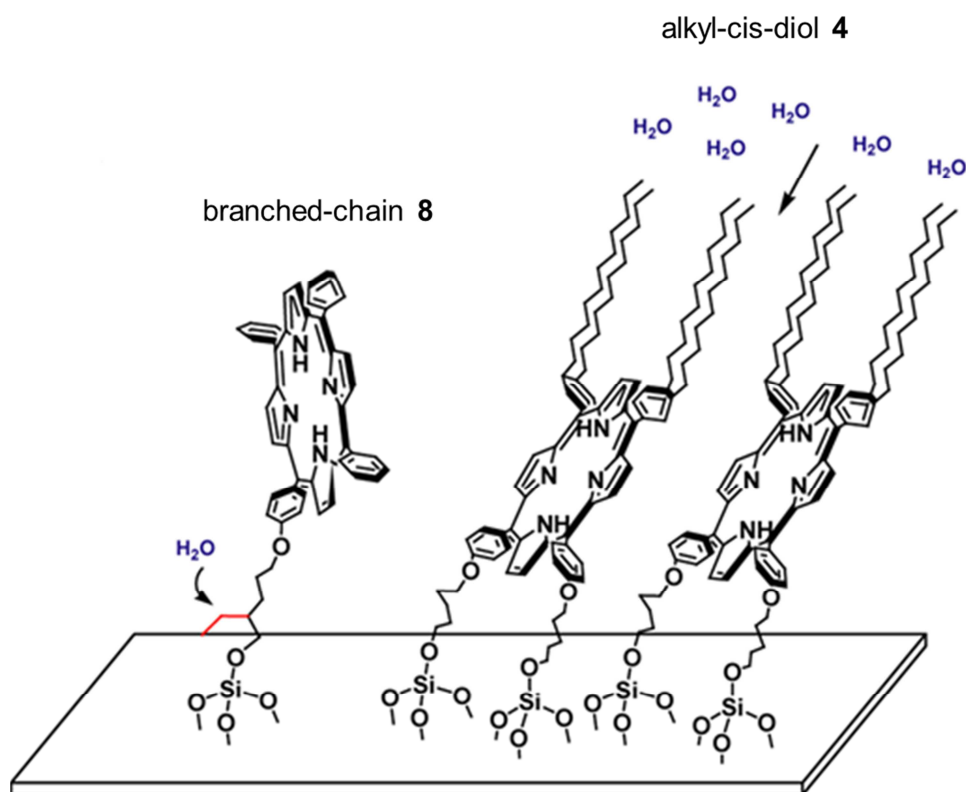
**Figure 3-6.** The time course of acid hydrolysis of various porphyrin (a) 3, 6 and 7 and (b) 3, 4 and 8 monolayers on silicate glass in 1 M HCl (aq) at 50 °C. Solid lines represent the curves fit to the double exponential equation (2-8). UV-vis spectra were recorded after with pyridine.



**Table 3-3.** Kinetic parameters of acid hydrolysis of various porphyrin **6** ~ **8** monolayers on silicate glass.<sup>a</sup>

	$k_1/\text{min}^{-1}$	$k_2/\text{min}^{-1}$	$p$ (fraction of labile component)
tris <b>6</b>	$(1.2 \pm 1.0) \times 10^{-1}$	$(1.4 \pm 1.0) \times 10^{-3}$	$0.50 \pm 0.02$
bis-homotris <b>7</b>	$(9.0 \pm 3.0) \times 10^{-2}$	$(9.4 \pm 0.9) \times 10^{-4}$	$0.23 \pm 0.02$
branched-chain <b>8</b>	$(7.5 \pm 2.0) \times 10^{-2}$	$(8.6 \pm 0.9) \times 10^{-4}$	$0.26 \pm 0.02$

a. Hydrolysis was performed in 1 M HCl aqueous solution at 50 °C.  $k_1$ ,  $k_2$  and  $p$  are defined in Eq (1).



**Figure 3-7.** Schematic representation of the restriction mechanisms of access of water to ester linkages of branched-chain **8** and alkyl-cis-diol **4**.

#### 4. 結論

耐加水分解性リンカーとして期待できる tris(hydroxymethyl)methyl 基および tris(3-hydroxypropyl)methyl 基、1-hydroxy-2-ethylpentyl 基を有するヒドロキシポルフィリンをシリケートガラス表面上で加熱 (80~160 °C) することでポルフィリンの単分子膜を得た。Monool **3** の単分子膜と比較して Tris(3-hydroxypropyl)methyl 基および 1-hydroxy-2-ethylpentyl 基を有するヒドロキシポルフィリン(bis-homotris **7** および branched-chain **8**) の単分子膜の酸性条件下での加水分解反応に対する安定性が向上したのに対し、tris(hydroxymethyl)methyl 基を有するヒドロキシポルフィリン (tris **6**) の単分子膜の安定性は低下した。分子モデルの研究から、ポルフィリンとヒドロキシ基間に柔軟なスペーサとして propyl 鎖を持つ bis-homotris **7** は3つのヒドロキシ基全てがシリケートガラスのシラノールと反応しシリルエステル結合を形成することが可能であるが、tris **6** は立体的な制限によりシリケートガラスとの間で1点だけでしかシリルエステル結合を形成せず、その結合の近辺に未反応のヒドロキシ基が2つ残ることが示唆された。2章で加水分解反応に対して比較的安定な単分子膜を形成した alkyl-cis-diol **4** はリンカーのヒドロキシ基と耐加水分解性として働いたアルキル基がテトラアリアルポルフィリンのそれぞれ異なるアリアル基に結合しているため、分子全体の構造を利用して耐加水分解性を獲得している。一方、bis-homotris **7** と branched-chain **8** は tris(3-hydroxypropyl)methyl 基および 1-hydroxy-2-ethylpentyl 基がリンカーと耐加水分解性基の両方の働きを兼ねており、この部分構造で耐加水分解性が付与されている。後者では、無置換のアリアル基が3つ残るので、目的に合わせてこれらのアリアル基に新たな置換基を導入することが可能である。従って、tris(3-hydroxypropyl)methyl 基および 1-hydroxy-2-ethylpentyl 基は新たな機能の付加を目指した分子を設計する上でも、非常に有利なリンカーであると考えられる。

## 5. 参考文献

- [1] (a) E. Matui, N. Matsuzawa, O. Harnack, T. Yamauchi, T. Hatazawa, A. Yasuda, T. Mizutani, *Adv. Mater.* **2006**, *18*, 2523. (b) A. A. Yasseri, D. Syomin, R. S. Loewe, J. S. Lindsey, F. Zaera, D. F. Bocian, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 15603. (c) S. A. DiBenedetto, A. Facchetti, M. A. Ratner, T. J. Marks, *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 1407. (d) G. Ashkenasy, D. Cahen, R. Cohen, A. Shanzer, A. Vilan, *Acc. Chem. Res.* **2002**, *35*, 121.
- [2] C. Haensch, S. Hoepfener, U. S. Schubert, *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 2323.
- [3] (a) A. Ulman, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 1533. (b) J. C. Love, L. A. Estroff, J. K. Kriebel, R. G. Nuzzo, G. M. Whitesides, *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 1103. (c) R. K. Smith, P. A. Lewis, P. S. Weiss, *Prog. Sur. Sci.* **2004**, *45*, 1.
- [4] Y. Wang, M. Lieberman, *Langmuir* **2003**, *19*, 1159.
- [5] (a) A. Y. Fadeev, T. J. McCarthy, *Langmuir* **2000**, *16*, 7268. (b) N. Rozlosnik, M. C. Gerstenberg, N. B. Larsen, *Langmuir* **2003**, *19*, 1182. (c) R. M. Pasternack, S. R. Amy, Y. J. Chabal, *Langmuir* **2008**, *24*, 12963.
- [6] (a) C. C. Ballard, E. C. Broge, R. K. Iler, D. S. S. John, J. R. McWhorter, *J. Phys. Chem.* **1961**, *65*, 20. (b) H. Utsugi, H. Horikoshi, T. Matsuzawa, *J. Colloid Interface Sci.* **1975**, *50*, 154. (c) G. C. Ossenkamp, T. Kemmitt, J. H. Johnston, *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 3975. (d) G. C. Ossenkamp, T. Kemmitt, J. H. Johnston, *Langmuir* **2002**, *18*, 5749.
- [7] C. J. Brinker, *J. Non-Crystalline Solid* **1988**, *100*, 31.
- [8] T. Kunitake, N. Kimizuka, N. Higashi, N. Nakashima, *J. Am. Chem. Soc.* **1984**, *106*, 1978.
- [9] M. Tanasova, B. Borhan, *Eur. J. Org. Chem.* **2012**, *17*, 3261.
- [10] C. S. Lancefield, L. Zhou, T. Lebl, A. M. Z. Slawin, N. J. Westwood, *Org. Lett.* **2012**, *14*, 6166.
- [11] M. E. Kuehne, F. J. Okuniewicz, C. L. Kirkemo, J. C. Bohnrt, *J. Org. Chem.* **1982**, *47*, 1335.
- [12] H. Rudler, P. Harris, A. Parlier, F. Cantagrel, B. Denise, M. Bellassoued, J. Vaissermann, *J. Organomet. Chem.* **2001**, *624*, 186.
- [13] J. L. Herrmann, R. J. Cregge, J. E. Richman, G. R. Kieczkowski, S. N. Normandin, M. L. Quesada, C. L. Semmelhack, A. J. Poss, R. H. Schlessinger, *J. Am. Chem. Soc.* **1979**, *101*, 1540.
- [14] D. Gournis, A. Lappas, M. A. Karakassides, D. Toebbens, A. Moukarika, *Phys. Chem. Minerals.* **2008**, *35*, 49.
- [15] M. J. Frisch *et al.*, Gaussian 09, Gaussian, Inc., Wallingford CT, **2009**.

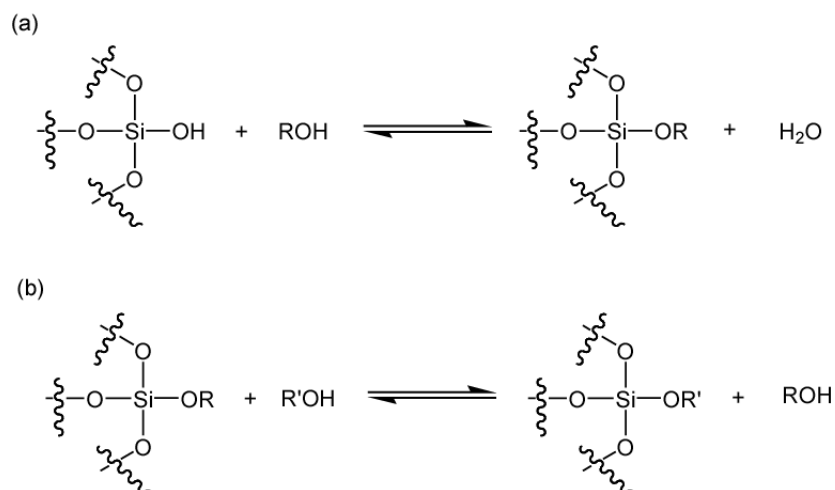
## 第4章 シリケートガラス表面上の1級および3級アルコールを有するヒドロキシポルフィリンの単分子膜の形成反応及び加水分解反応、エタノリシス反応の挙動の比較

### 1. 緒言

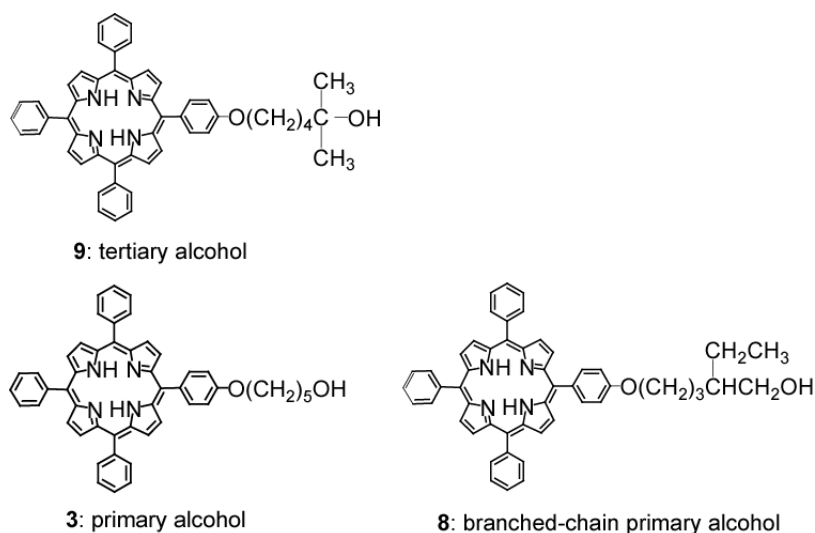
3章で、ヒドロキシポルフィリン(**branched-chain primary alcohol 8**)を用いてシリケートガラス表面に作製したポルフィリン単分子膜の酸性条件下での加水分解反応に対する安定性が、シリルエステル結合に近接した位置にあるアルキル鎖の効果より向上するという知見が得られた。この結果を考慮すると、3級アルコールとシラノールとの脱水縮合反応により形成したシリルエステル結合は隣接した位置にアルキル鎖が存在するため、加水分解反応に対する安定性が更に向上することが期待できる。

アルコールとシラノール間の可逆反応 (Scheme 4-1 (a))はセラミックスの作製 (sol-gel 反応)<sup>1</sup>やシリケートガラスや SiO<sub>2</sub>ゲルの表面修飾<sup>2</sup>、有機合成におけるヒドロキシ基のシリル保護/脱保護<sup>3</sup>など様々な分野で研究が行われているが、そのほとんどが MeOH や EtOH、BuOH などの1級アルコールを用いたものであり、3級アルコールを使用した研究例は少ない<sup>4</sup>。その理由の1つとして3級アルコールはシラノールとの反応性が非常に低いことがあげられる。Lambert と Singer は 55 °C で pentanol の種々の異性体とシリカと反応性は normal > iso > secondary > neo > tertiary の順に減少すると報告している<sup>5</sup>。同様に、Kitahara は *n*-butanol と SiO<sub>2</sub>ゲルの反応 (100 Å 当たりのアルコキシ基の数: 3.2)に比べて *tert*-butanol と SiO<sub>2</sub>ゲルの反応 (100 Å 当たりのアルコキシ基の数: 0.7)は進行しにくいと報告している<sup>6</sup>。また、Hasegawa と Sakka はカチオン交換樹脂共存下で tetraethoxysilane と BuOH の種々の異性体 (*n*-BuOH および *iso*-BuOH、*sec*-BuOH、*tert*-BuOH)間でエステル交換反応 (Scheme 4-1 (b))が進行したが、*tert*-BuOH の系のみエステル交換でなくシラノールができたことを報告している<sup>7</sup>。これらの違いは3級アルコールとシラノール間の種々の反応のメカニズムが他のアルコールと異なるためだと予想されるが、それらの反応メカニズムを具体的に実験で証明した研究はほとんど報告されていない。

本研究では、シリケートガラス表面に加水分解反応に対してより安定なポルフィリン単分子膜を作製することと3級アルコールとシラノール間の種々の反応メカニズムを解明するために、末端に1級アルコールと3級アルコールを有するヒドロキシポルフィリン (**primary alcohol 3** および **branched-chain primary alcohol 8**, **tertiary alcohol 9**)を用いて、シリケートガラスとの反応性および形成したポルフィリン単分子膜の酸性・塩基性条件下での加水分解反応、エタノリシス反応に対する安定性の挙動を UV-vis スペクトル測定を用いて比較すると共に、それぞれのポルフィリンを表面に化学修飾した SiO<sub>2</sub>ゲルを用いて種々の反応 (3級アルコールとシラノールの脱水縮合反応、3級アルコールから形成したシリルエステル結合の酸性・塩基性条件下での加水分解反応とエタノリシス反応)の反応メカニズムを <sup>18</sup>O ラベル実験およびエタノリシス反応から検討した。



**Scheme 4-1.** (a) Interconversion between silanol (hydroxysilane) and alkoxy silane. (b) Transesterification reaction of alkoxy silane with alcohol.



**Chart 4-1.** Hydroxyporphyrins 3, 8 and 9

## 2. 実験

### 2.1. 試薬および測定装置

THF は金属 Na で脱水した後、蒸留して使用した。上記以外の試薬および溶媒は市販のものをそのまま使用した。0.1 M および 1 M HCl/H<sub>2</sub><sup>18</sup>O は大陽日酸株式会社の H<sub>2</sub><sup>18</sup>O (≥98 atom%) に 12 M HCl/H<sub>2</sub><sup>16</sup>O を加えて調製した。シリケートガラスは第 2 章で示したものを使用した。ポルフィリンの化学吸着の実験に用いた SiO<sub>2</sub> ゲルは富士シリシア化学社の CARiACT q - 6 (Amorphous Silica、比表面積 : 450 m<sup>2</sup>/g) を使用した。

測定は第 2 章で示した機器を用いて行った。

## 2.2. 合成

ポルフィリン **9** は Scheme 4-2 に従って合成した。ポルフィリン **19** は第 2 章に示した方法で合成した。

### 5-(4-(4-Methoxycarbonylbutyloxy)phenyl)-10,15,20-triphenylporphyrin (**39**)の合成

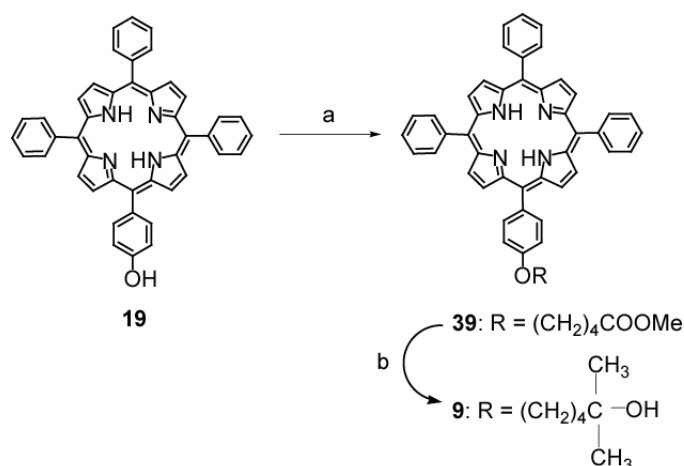
50 mL の 3 口反応器に **19** (200 mg, 0.32 mmol) および  $K_2CO_3$  (0.22 g, 1.59 mmol)、18-crown-6 (0.42 g, 1.59 mmol)、DMF (20 mL) を加え、60 °C で 15 分攪拌した。Methyl-5-bromovalerate (0.23 mL, 1.6 mmol) を加え、60 °C で更に 4 時間攪拌した。室温まで冷却後、 $CHCl_3$  (100 mL) を加えた。その溶液を蒸留水 (5 回) で洗浄し、有機相を  $Na_2SO_4$  で乾燥した。 $Na_2SO_4$  を吸引濾過により取り除き、溶媒を減圧留去することで、紫色の固体を得た。この固体を湿式シリカゲルクロマトグラフィー (展開溶媒は  $CHCl_3$ :hexane = 5:1) により精製した。さらに再結晶( $CHCl_3$ /hexane)により精製することで、紫色の固体の **39** を得た。(150 mg、63.0%)

$^1H$  NMR (500 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  (ppm) = -2.77 (s, 2H; NH), 1.97-2.06 (m, 4H;  $CH_2CH_2CH_2COOMe$ ), 2.54 (t,  $J = 6.90$  Hz, 2H;  $CH_2COOMe$ ), 3.75 (s, 3H;  $COOCH_3$ ), 4.27 (t,  $J = 5.70$  Hz, 2H; Ph- $OCH_2$ ), 7.28 (one of the doublet signals, the other was overlapped with  $CHCl_3$ , 2H; 5-phenylene H-3'), 7.73-7.80 (m, 9H; 10, 15, 20-phenyl H-3', H-4'), 8.11 (d,  $J = 8.55$  Hz, 2H; 5-phenylene H-2'), 8.22 (dd,  $J = 7.48$  Hz,  $J = 1.15$  Hz, 6H; 10, 15, 20-phenyl H-2'), 8.84 (m, 6H; pyrrole- $\beta$ H), 8.88 (d,  $J = 5.15$  Hz, 2H; pyrrole- $\beta$ H);  $^{13}C$  NMR (125 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta = 21.8, 28.9, 33.8, 51.7, 67.7, 112.7, 119.9, 120.0, 120.1, 126.7, 127.7, 131.0$  (br), 134.5, 134.6, 135.6, 142.2, 158.8, 174.0 ppm; MS (MALDI-TOF):  $m/z = 745$  [ $M + H$ ] $^+$  (calcd. for  $C_{50}H_{41}N_4O_3$   $m/z = 745$ ).

### 5-(4-(5-Hydroxy-5,5-dimethylpentyl)oxy)phenyl)-10,15,20-triphenylporphyrin (**9**)の合成

Ar 雰囲気 50 mL の 2 口反応器に **39** (300 mg, 0.40 mmol) と脱水 THF (20 mL) を加えた。その溶液に 3 M  $CH_3MgBr/Et_2O$  溶液 (0.6 mL, 1.8 mmol) を加え、室温で 6 時間攪拌した後、飽和  $NH_4Cl$  水溶液 (10 mL) を加えて反応をクエンチした。 $CH_2Cl_2$  (50 mL) を加え、有機相を回収した。Mg が配位したポルフィリンを脱メタル化するために少量の TFA を加えた後、その溶液を飽和  $NaHCO_3$  水溶液 (3 回) および蒸留水 (3 回) で洗浄し、有機相を  $Na_2SO_4$  で乾燥した。 $Na_2SO_4$  を吸引濾過により取り除き、溶媒を減圧留去することで紫色の固体を得た。この固体を湿式シリカゲルクロマトグラフィー (展開溶媒は  $CHCl_3$ :acetone = 100:1) により精製することで、紫色の固体の **9** を得た。(241 mg、80.0%)

$^1H$  NMR (500 MHz,  $CDCl_3$ ):  $\delta$  (ppm) = -2.77 (s, 2H; NH), 1.31 (s, 1H; OH), 1.32 (s, 6H;  $CH_3$ ), 1.66-1.75 (m, 4H; Ph- $OCH_2CH_2CH_2CH_2$ ), 1.98-2.04 (m, 2H; Ph- $OCH_2CH_2$ ), 4.27 (t,  $J = 6.30$  Hz, 2H; Ph- $OCH_2$ ), 7.28 (d,  $J = 8.60$  Hz, 2H; 5-phenylene H-3'), 7.73-7.80 (m, 9H; 10, 15, 20-phenyl H-3', H-4'), 8.11 (d,  $J = 8.60$  Hz, 2H; 5-phenylene H-2'), 8.22 (dd,  $J = 7.15$  Hz,  $J = 1.70$  Hz, 6H; 10, 15, 20-phenyl H-2'), 8.84 (m, 6H; pyrrole- $\beta$ H), 8.89 (d,  $J = 4.55$  Hz, 2H; pyrrole- $\beta$ H);  $^{13}C$  NMR (125 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta = 21.2, 29.3, 30.0, 43.7, 68.2, 71.1, 112.7, 119.9, 120.1, 120.2, 126.7, 127.7, 131.0$  (br), 134.5, 134.6, 135.6, 142.2, 142.3, 158.8 ppm; MS (MALDI-TOF):  $m/z = 744$  [ $M$ ] $^+$  (calcd. for  $C_{51}H_{44}N_4O_2$   $m/z = 744$ ).



**Scheme 4-2.** Synthesis of porphyrin **9**. Reagents and conditions: (a)  $Br(CH_2)_4COOMe$ ,  $K_2CO_3$ , 18-crown-6, DMF,  $60^\circ C$ ; (b)  $CH_3MgBr$ , dry THF, rt.

### 2.3. シリケートガラス表面上におけるポルフィリン単分子膜の作製

ポルフィリン単分子膜は2章で示した手法で作製した。ただし、ポルフィリン溶液の作製および基板の洗浄に用いた有機溶媒は  $CHCl_3$  を使用した。

### 2.4. $SiO_2$ ゲル表面へのヒドロキシポルフィリン **3** および **9** の修飾方法

10 mL ナス型フラスコにヒドロキシポルフィリン (**3**: 3.59 mg,  $5 \mu mol$ , **9** 3.72 mg,  $5 \mu mol$ )と  $100^\circ C$  で1時間真空乾燥した  $SiO_2$ ゲル (50 mg)、 $CHCl_3$  (1 mL)を加えた後、溶媒を減圧留去した。ポルフィリンが表面に物理吸着した  $SiO_2$ ゲルを加熱処理 (**3**:  $160^\circ C$ 、4時間、**9**:  $160 \sim 240^\circ C$ 、4時間)し、室温まで冷却した後、 $SiO_2$ ゲルと未反応のポルフィリンを取り除くために  $CHCl_3$  で  $SiO_2$ ゲルを洗浄し、ポルフィリンが表面に化学吸着した  $SiO_2$ ゲルを得た。 $SiO_2$ ゲルに化学吸着したポルフィリンの吸着量は、用いたポルフィリンの量 (**3**: 3.59 mg,  $5 \mu mol$ , **9** 3.72 mg,  $5 \mu mol$ )から  $SiO_2$ ゲルと未反応のポルフィリンの量 (UV-vis 測定により洗浄液内のポルフィリンの濃度を定量して算出した)の差から算出した。

### 2.5. 酸性および塩基性条件での $SiO_2$ ゲル表面に化学吸着したポルフィリンのエタノリシス反応

ポルフィリンが表面に化学吸着した  $SiO_2$ ゲル(2.4.で示した方法で作製)を  $50^\circ C$  で1時間真空乾燥した後に、50 mL の2口反応器に入れた。そこに EtOH 溶液 50 mL (酸性条件: 0.1 M HCl/EtOH、塩基性条件: 0.1 M EtONa/EtOH)を加え、 $50^\circ C$  で18時間 (Ar 雰囲気)反応させた。室温まで冷却した後に、反応後の  $SiO_2$ ゲルを  $CHCl_3$  および acetone (但し、酸性条件で反応を行った場合、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液も用いた)で洗浄しながら吸引濾過した。ろ液を飽和炭酸水素ナトリウム水溶液および蒸留水で洗浄 (但し、塩基性条件で反応を行った場合、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液で洗浄する前に 0.1 M HCl 水溶液でろ液を中和した)した後、有機相を  $Na_2SO_4$  で乾燥した。 $Na_2SO_4$  を吸引濾過により取り除き、溶媒を減圧留去することでエタノリシス反応により  $SiO_2$ ゲルから脱離したポルフィリンを回収した。この  $SiO_2$ ゲルから脱離したポルフィリンには何種類のポルフィリン

が混在していたので、プレパラティブ TLC (展開溶媒:  $\text{CHCl}_3$ )を用いてそれぞれを単離した。単離したポルフィリンは MALDI-TOF-MS 測定によりキャラクタリゼーションし、UV-vis 測定より収量を定量した。

コントロール実験として、酸性条件において tertiary alcohol **9** (5 mg)のみ、もしくは tertiary alcohol **9** が表面に物理吸着した  $\text{SiO}_2$  ゲル(10 mL ナスフラスコに tertiary alcohol **9** (5 mg)および  $\text{SiO}_2$  ゲル(50 mg)、 $\text{CHCl}_3$  (3 mL)を加えた後、溶媒を減圧留去して作製)を用いて同様の操作の実験を行った。

## 2. 6. 酸性条件下、 $\text{H}_2^{18}\text{O}$ 中での $\text{SiO}_2$ ゲル表面に化学吸着した tertiary alcohol **9** の加水分解反応

Tertiary alcohol **9** が表面に化学吸着した  $\text{SiO}_2$  ゲル(2. 4. で示した方法で作製)を  $50^\circ\text{C}$  で 1 時間真空乾燥した後に、50 mL の 2 口反応器に入れた。そこに 0.1 M もしくは 1 M  $\text{HCl}/\text{H}_2^{18}\text{O}$  溶液 (0.8 mL)を加え、Ar 雰囲気中で 24 時間反応させた (加熱温度: 0.1 M  $\text{HCl}/\text{H}_2^{18}\text{O}$  を用いた際は  $30^\circ\text{C}$ 、1 M  $\text{HCl}/\text{H}_2^{18}\text{O}$  を用いた際は  $50^\circ\text{C}$  で行った)。室温まで冷却した後に、反応後の  $\text{SiO}_2$  ゲルを  $\text{CHCl}_3$  および acetone、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液で洗浄しながら吸引濾過した。ろ液を飽和炭酸水素ナトリウム水溶液および蒸留水で洗浄した後、有機相を  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  で乾燥した。 $\text{Na}_2\text{SO}_4$  を吸引濾過により取り除き、溶媒を減圧留去することで加水分解反応により  $\text{SiO}_2$  ゲルから脱離したポルフィリンを回収した。回収したポルフィリンは MALDI-TOF-MS 測定によりキャラクタリゼーションした。

コントロール実験として、tertiary alcohol **9** が表面に物理吸着した  $\text{SiO}_2$  ゲル(10 mL ナスフラスコに tertiary alcohol **9** (5 mg)および  $\text{SiO}_2$  ゲル(50 mg)、 $\text{CHCl}_3$  (3 mL)を加えた後、溶媒を減圧留去して作製)を用いて同様の操作の実験を行った。

## 2. 7. $^{18}\text{O}$ でラベル化されたヒドロキシ基を有する tertiary alcohol **9** の合成

Tertiary alcohol **9** が表面に化学吸着した  $\text{SiO}_2$  ゲル(2. 4. で示した方法で作製)を  $50^\circ\text{C}$  で 1 時間真空乾燥した後に、50 mL の 2 口反応器に入れた。そこに 1 M  $\text{HCl}/\text{H}_2^{18}\text{O}$  溶液 (0.8 mL)を加え、 $50^\circ\text{C}$  で 72 時間 (Ar 雰囲気)反応させた。室温まで冷却した後に、反応後の  $\text{SiO}_2$  ゲルを  $\text{CHCl}_3$  および acetone、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液で洗浄しながら吸引濾過した。ろ液を飽和炭酸水素ナトリウム水溶液および蒸留水で洗浄した後、有機相を  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  で乾燥した。 $\text{Na}_2\text{SO}_4$  を吸引濾過により取り除き、溶媒を減圧留去して  $^{18}\text{O}$  でラベル化されたヒドロキシ基を有する tertiary alcohol **9** (0.82 mg, 1.1  $\mu\text{mol}$ )を得た。 $^{18}\text{O}$  でラベル化されたことは MALDI-TOF-MS 測定より確認した。

## 3. 結果および考察

### 3. 1. ヒドロキシポルフィリン **9** の合成および物性

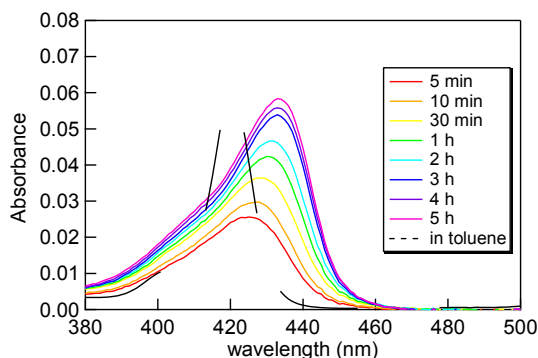
**9** は Scheme 4-1 に従って合成した。**9** は  $\text{CHCl}_3$ 、toluene に溶解し、融点は  $259^\circ\text{C}$  であった。

### 3. 2. Tertiary alcohol **9** および primary alcohol **3** とシリケートガラスとの反応性の比較

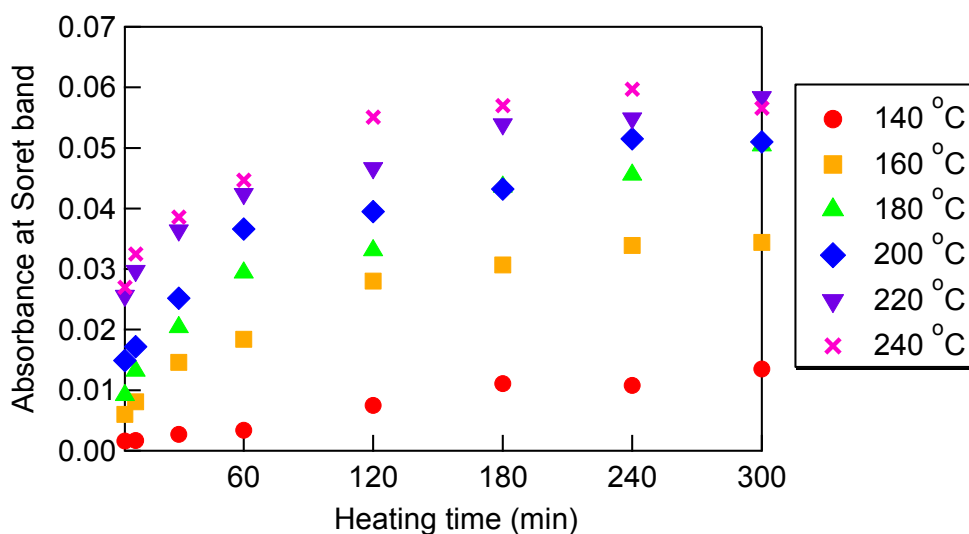
Tertiary alcohol **9** の溶液をスピコートしたシリケートガラスを様々な条件で加熱処理した後、シリケートガラスと未反応で物理吸着しているポルフィリンを  $\text{CHCl}_3$  で洗い落とすことで作製した tertiary alcohol **9** の単分子膜を UV-vis 測定により評価した。Tertiary alcohol **9** の単分子膜 (加熱温度:  $220^\circ\text{C}$ 、加熱時間: 5 分 ~ 5 時間)および溶液 (溶媒は toluene を使用)の UV-vis スペクトルを Figure



4-1 に示す。また、tertiary alcohol **9** の単分子膜の極大吸収波長での吸光度を加熱時間でプロットしたものを Figure 4-2 に示す。Figure 2-2 (c) に示した様に primary alcohol **3** の単分子膜の極大吸収波長の飽和吸光度  $Abs_{sat} = 0.066$  だったのに対し、tertiary alcohol **9** の単分子膜は  $Abs_{sat} = 0.06$  だった。また、primary alcohol **3** は加熱温度  $80\text{ }^{\circ}\text{C}$  から吸着が確認できたのに対し、tertiary alcohol **9** は加熱温度  $140\text{ }^{\circ}\text{C}$  以上で吸着が確認できた。

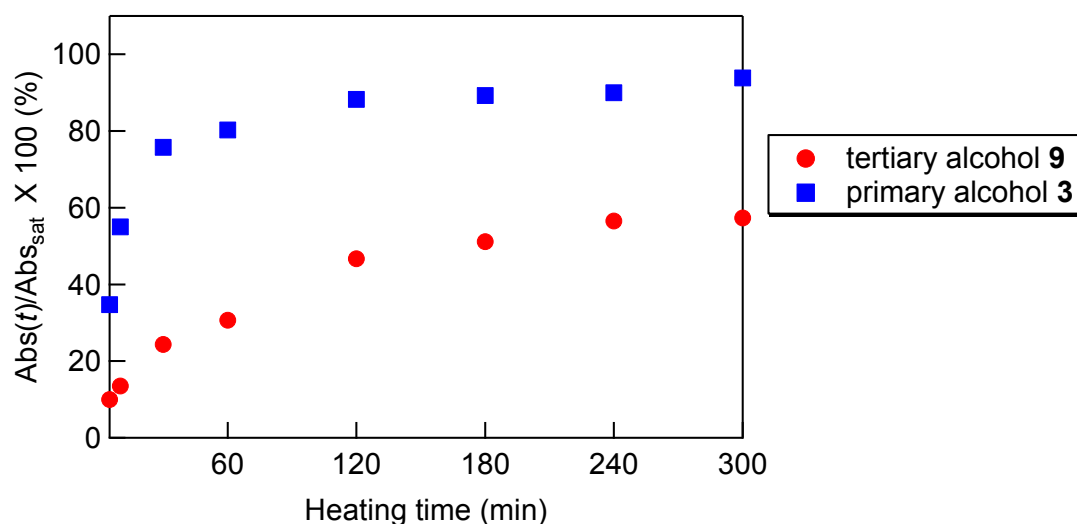


**Figure 4-1.** UV-vis spectra (solid line) of tertiary alcohol **9** bonded silicate glass prepared by heating at  $220\text{ }^{\circ}\text{C}$  for 5 min, 10 min, 30 min, 1 h, 2 h, 3 h, 4 h and 5 h. UV-vis spectra (dashed line) of tertiary alcohol **9** in toluene.



**Figure 4-2.** The change in absorbance at the Soret band of UV-vis spectra of tertiary alcohol **9** bonded silicate glass versus heating time.

Tertiary alcohol **9** および primary alcohol **3** とシリケートガラスとの反応性を比較するために、それぞれの  $Abs(t)/Abs_{sat}$  ( $Abs(t)$ : 加熱温度  $160\text{ }^{\circ}\text{C}$ 、加熱時間  $t$  で作製したポルフィリン単分子膜のソーレー帯の極大吸収波長の吸光度) を加熱時間でプロットしたものを Figure 4-3 に示す。半減期から反応速度を見積もると、加熱温度  $160\text{ }^{\circ}\text{C}$  では tertiary alcohol **9** は primary alcohol **3** と比較してシリケートガラスとの反応が約 12 倍遅く、これまで報告されている 3 級アルコールと  $\text{SiO}_2$  との反応性と同様の結果が得られた<sup>5</sup>。



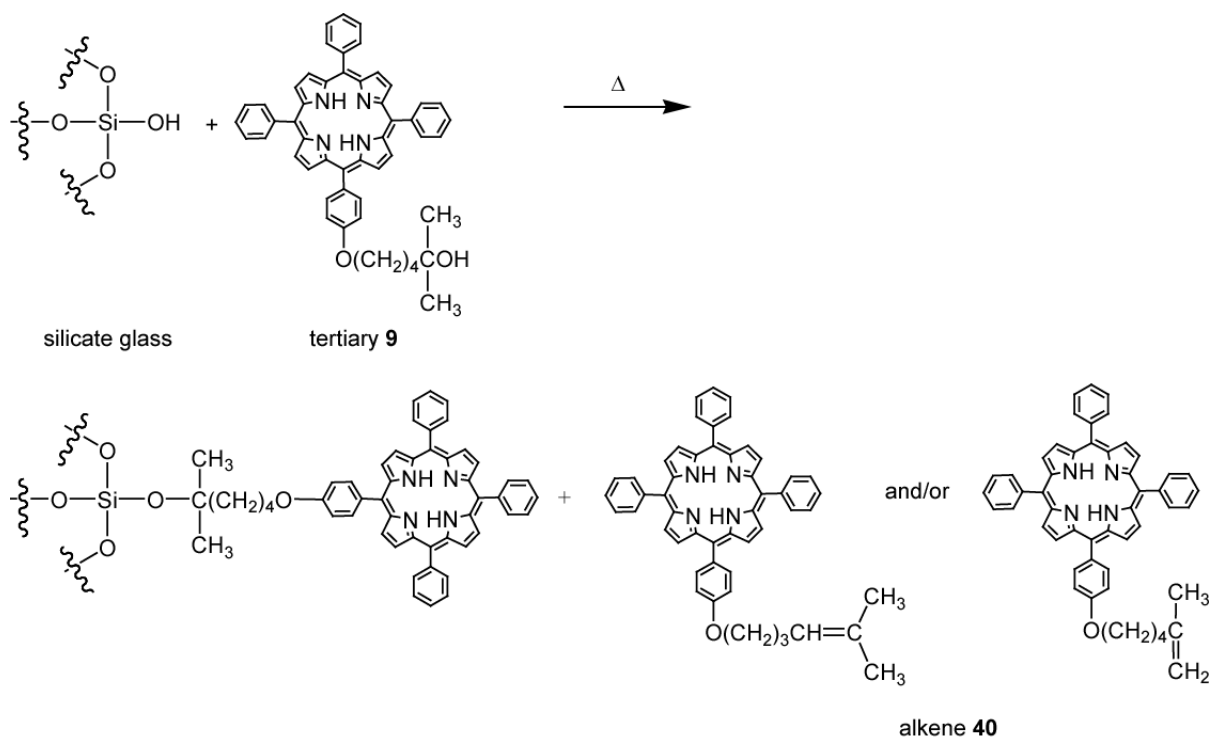
**Figure 4-3.** Comparison of the reactivities of tertiary alcohol **9** and primary alcohol **3** with silicate glass heated at 160 °C.

### 3.3. シリケートガラス表面に化学吸着したポルフィリンの吸着量

2.4.2.で示した方法で算出したシリケートガラス表面に化学吸着した tertiary alcohol **9** ( $\lambda_{\max} = 420$  nm,  $\epsilon = 4.18 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}\text{M}^{-1}$  in toluene)の単位面積あたりの吸着量 $\Gamma_2$  (molecules/cm<sup>2</sup>)は  $14 \times 10^{13}$  であり、2章で示した primary alcohol **3**の吸着量と比較して約78%の吸着量であった。Lambertらは pentanolの種々の異性体とシリカと反応において、3級アルコールである 1,1-dimethyl-1-propanolは1級アルコールである 1-pentanolと比較してシリカ表面に約1/3しか吸着しなかったことを報告している<sup>5</sup>。

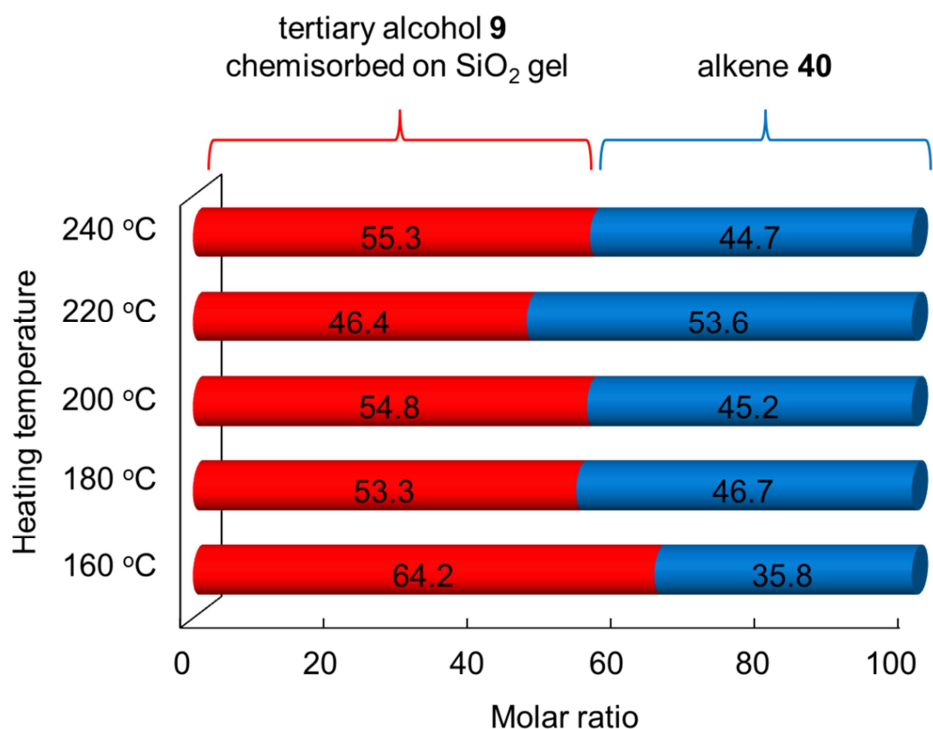
### 3.4. 加熱処理による tertiary alcohol **9**の脱水反応

Ilerらは、加熱処理により3級アルコールとSiO<sub>2</sub>との脱水縮合反応を試みた際、3級アルコール自身の脱水反応が起き、アルケンが生成されると報告している<sup>2a</sup>。本研究でも同様に加熱処理により alkene **40**が生じるかを確認するために、tertiary alcohol **9**をスピコートし加熱処理(160 °C、4 h)したシリケートガラスをCHCl<sub>3</sub>で洗浄し、洗い落としたシリケートガラスと未反応のポルフィリンをMALDI-TOF-MS測定によりキャラクタリゼーションした。MALDI-TOF-MSスペクトルから未反応の tertiary alcohol **9**と共に alkene **40**に由来するピークが観察された。このことより、加熱処理によって tertiary alcohol **9**をスピコートしたシリケートガラス表面でアルコールとシラノールとの脱水縮合反応と並行してアルコール自身の脱水反応が進行したと考えられる (Scheme 4-3)。また、同様の実験を primary alcohol **3**でも行ったが、アルケンの生成は確認されなかったため、1級アルコールはシラノールとの脱水縮合反応しか起きないと考えられる。



**Scheme 4-3.** Reaction of tertiary alcohol **9** spin-coated on silicate glass by heating treatment.

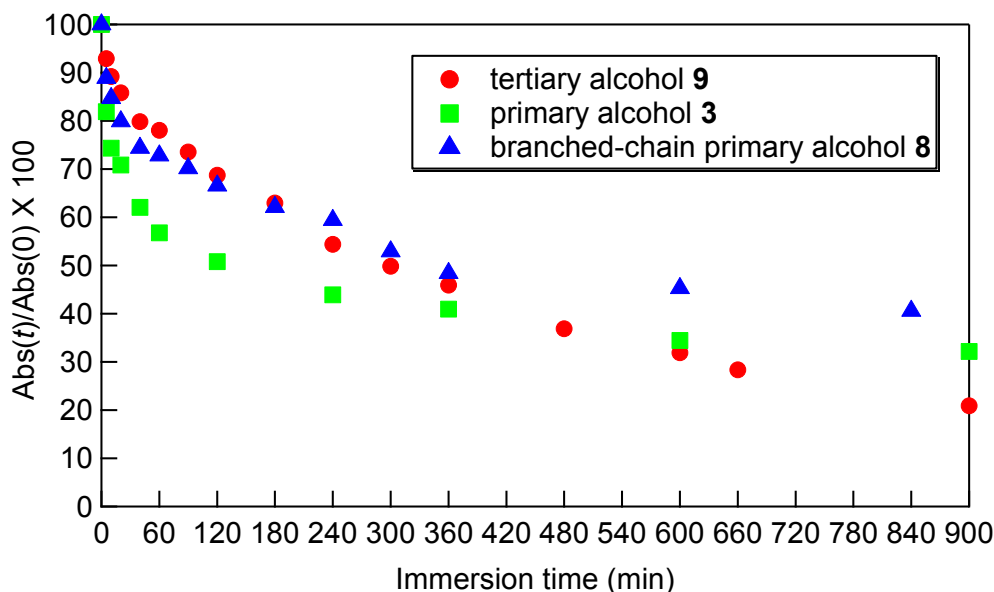
様々な加熱条件で3級アルコールとシラノールとの脱水縮合反応と3級アルコール自身の脱水反応の並行反応が互いにどれくらいの割合で進行するかを tertiary alcohol **9** の吸着量と alkene **40** の単離収量 (プレパラティブ TLC を用いて alkene **40** と未反応の tertiary alcohol **9** を分離し、UV-vis 測定より定量した)の比から検討した。tertiary alcohol **9** とシリケートガラスの系では tertiary alcohol **9** の吸着量の算出および測定可能な量の alkene **40** の回収が困難なため、吸着量の算出が容易かつ表面積が大きくより多くの tertiary alcohol **9** が使用可能な SiO<sub>2</sub> ゲルをシリケートガラスの代わりに用いた。様々な温度 (160 °C ~ 240 °C) で 4 時間加熱処理することで SiO<sub>2</sub> ゲル表面に化学吸着した tertiary alcohol **9** と脱水反応により生成した alkene **40** のモル比をまとめたものを Figure 4-4 に示す。全ての加熱温度で tertiary alcohol **9** と alkene **40** のモル比がほぼ 1:1 であったことより、加熱温度に関わらず脱水縮合反応と脱水反応はほぼ同じ割合で進行していることが示唆された。



**Figure 4-4.** Molar ratios of tertiary alcohol **9** chemisorbed on SiO<sub>2</sub> gel to alkene **40** that are yielded by heating tertiary alcohol **9** physisorbed on SiO<sub>2</sub> gel at various temperature for 4 h.

### 3. 5. 酸性条件での加水分解反応に対するシリケートガラス表面のポルフィリン単分子膜の安定性

飽和吸着量に達した tertiary alcohol **9** および primary alcohol **3**、branched-chain primary alcohol **8** の単分子膜を 50 °C の 1 M HCl (aq) にそれぞれ一定時間浸漬し、シリルエステル結合の加水分解反応を進行させた後、基板をピリジンで洗浄することでポルフィリン単分子膜の吸光度の減少が確認された。この減少速度から酸性条件での加水分解反応に対するシリケートガラス表面のポルフィリン単分子膜の安定性を評価した。種々のポルフィリン単分子膜の  $Abs(t)/Abs(0)$  ( $Abs(0)$ : 浸す前のポルフィリン単分子膜のソーレー帯の極大吸収波長の吸光度、 $Abs(t)$ : 浸漬時間  $t$  でのポルフィリン単分子膜のソーレー帯の極大吸収波長の吸光度) を浸漬時間  $t$  でプロットしたものを Figure 4-5 に示す。Tertiary alcohol **9** の単分子膜の酸性条件での加水分解反応に対する安定性は、末端に 1 級アルコールを有しているこれまでのポルフィリンの単分子膜とは異なる挙動を示した。1 級アルコールを有しているポルフィリンの単分子膜の安定性は反応の初期の段階は吸光度の減少が速く、 $Abs(t)/Abs(0) \times 100 \approx 60$  辺りからその減少が緩やかになった。一方、tertiary alcohol **9** の単分子膜は  $Abs(t)/Abs(0) \times 100 \approx 60$  辺りから緩やかな減少が見られず、反応の初期の段階は吸光度の減少と同じ速度で吸光度が減少していった。そのため、tertiary alcohol **9** の単分子膜は浸漬時間が約 10 時間までは primary alcohol **3** の単分子膜より安定だが、それ以降は  $Abs(t)/Abs(0)$  は逆転した。これは後述するが、1 級アルコールから形成したシリルエステル結合と 3 級アルコールから形成したシリルエステル結合で酸性条件での加水分解反応のメカニズムが異なることに由来するものだと考えられる。

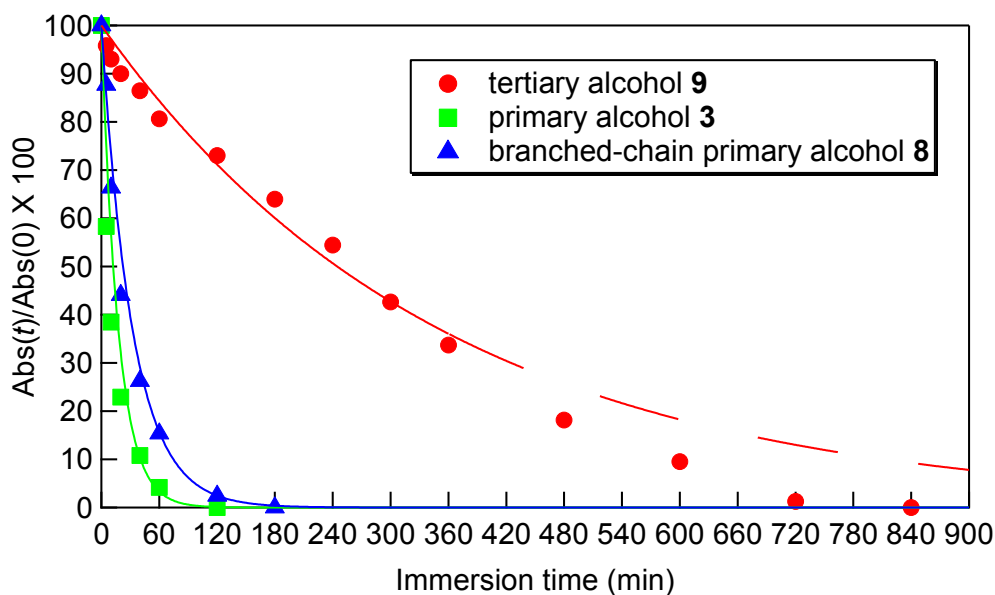


**Figure 4-5.** The time course of acid hydrolysis of tertiary alcohol **9**, primary alcohol **3** and branched-chain primary alcohol **8** monolayers on silicate glass in 1 M HCl (aq) at 50 °C. UV-vis spectra were recorded after washed with pyridine.

### 3. 6. 塩基性条件での加水分解反応に対するシリケートガラス表面のポルフィリン単分子膜の安定性

飽和吸着量に達した tertiary alcohol **9** および primary alcohol **3**、branched-chain primary alcohol **8** の単分子膜を 30 °C の 1 M NH<sub>3</sub> (aq) にそれぞれ一定時間浸漬し、シリルエステル結合の加水分解反応を進行させた後、基板を CHCl<sub>3</sub> で洗浄することでポルフィリン単分子膜の吸光度の減少が確認された。この減少速度から塩基性条件での加水分解反応に対するシリケートガラス表面のポルフィリン単分子膜の安定性を評価した。種々のポルフィリン単分子膜の Abs(*t*)/Abs(0) (Abs(0): 浸す前のポルフィリン単分子膜のソーレー帯の極大吸収波長の吸光度、Abs(*t*): 浸漬時間 *t* でのポルフィリン単分子膜のソーレー帯の極大吸収波長の吸光度) を浸漬時間 *t* でプロットしたものを Figure 4-6 に示す。また、種々のポルフィリン単分子膜の加水分解の速度論を定量的に議論するために、Figure 4-6 の加水分解の経過を first order decay:  $Abs(t)/Abs(0) = e^{-kt}$  (Eq (4-1)) でフィッティングし、得られた反応速度定数 *k* を Table 4-1 にまとめた。但し、tertiary alcohol **9** の単分子膜は浸漬時間が 6 時間以上になると 1 次の速度論より速く反応が進行したため、浸漬時間 6 時間までのデータでフィッティングした。その結果、塩基性条件で tertiary alcohol **9** の単分子膜の加水分解反応は primary alcohol **3** の単分子膜より 20 倍遅く進行することがわかった。Shirai らは、均一系でのシリルエステルの加水分解反応に関してであるが、benzyloxytrimethylsilane と比較して *tert*-butoxytrimethylsilane の加水分解反応(溶媒に 45 % acetone 含有)は酸性条件では 7 倍遅いのに対し、塩基性条件では 9600 倍遅いと今回の実験と同様の結果を報告している<sup>8</sup>。

また、興味深いことに酸性条件とは異なり塩基性条件では、tertiary alcohol **9** と branched-chain primary alcohol **8** において加水分解反応に対するアルキル鎖の阻害効果に顕著な違いが生じた。



**Figure 4-6.** The time course of basic hydrolysis of tertiary alcohol **9**, primary alcohol **3** and branched-chain primary alcohol **8** monolayers on silicate glass in 1 M NH<sub>3</sub> (aq) at 30 °C. Curves represent the simulated absorbance changes due to the first-order kinetics with  $k_{\text{obs}} = 0.17 \pm 0.007 \text{ h}^{-1}$  for **9**,  $3.4 \pm 0.2 \text{ h}^{-1}$  for **3** and  $1.89 \pm 0.2 \text{ h}^{-1}$  for **8**. UV-vis spectra were recorded after washed with CHCl<sub>3</sub>.

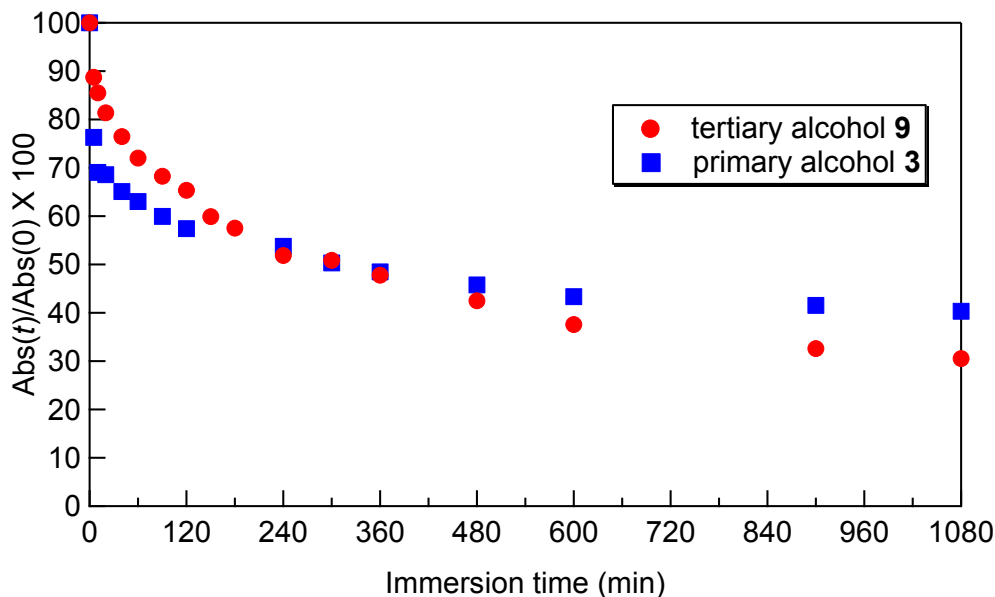
**Table 4-1.** Rate constants of hydrolysis of porphyrins **9**, **3**, and **8** bonded silicate glass in 1 M aq. NH<sub>3</sub> at 30 °C.

	$k/\text{h}^{-1}$
tertiary alcohol <b>9</b>	$0.17 \pm 0.007$
primary alcohol <b>3</b>	$3.4 \pm 0.2$
branched primary alcohol <b>3</b>	$1.85 \pm 0.05$

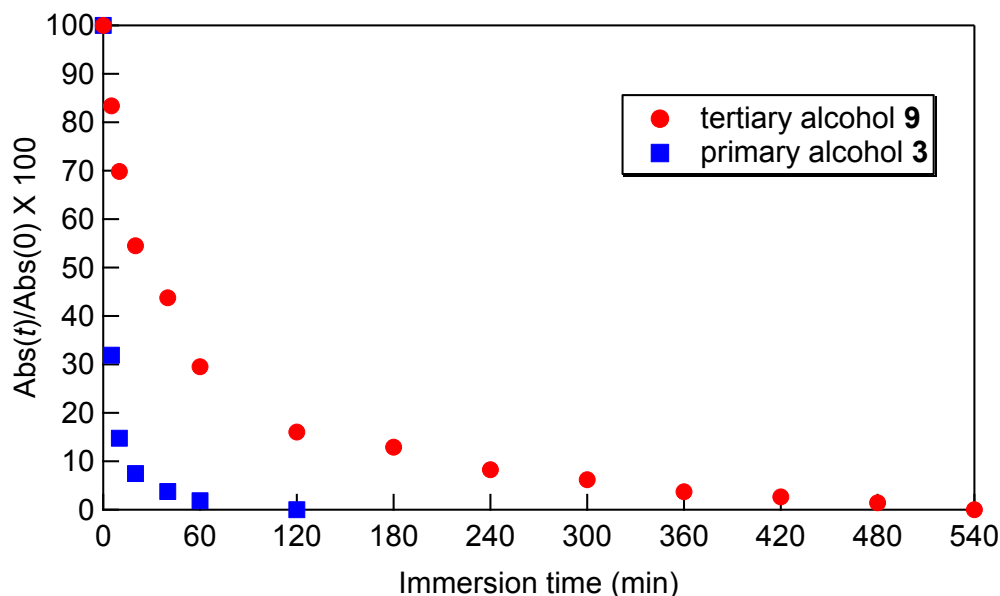
### 3. 7. 酸性条件および塩基性条件でのエタノリス反応に対するシリケートガラス表面のポルフィリン単分子膜の安定性

酸性条件および塩基性条件での tertiary alcohol **9** および primary alcohol **3** の単分子膜のエタノリス反応に対する安定性が加水分解反応に対する安定性と同様の挙動を示すかを検討した。飽和吸着量に達した tertiary alcohol **9** および primary alcohol **3** の単分子膜を(a) 50 °C の 0.1 M HCl/EtOH 溶液 (酸性条件)および (b) 50 °C の 0.1 M EtONa/EtOH 溶液 (塩基性条件)にそれぞれ一定時間浸漬し、シリルエステル結合のエタノリスを進行させた後、基板を有機溶媒(酸性条件: pyridine、塩基性条件: CHCl<sub>3</sub>)で洗浄することでポルフィリン単分子膜の吸光度の減少が確認された。この減少速度から酸性条件および塩基性条件でのエタノリス反応に対するシリケートガラス表面のポルフィリン単分子膜の安定性を評価した。それぞれのポルフィリン単分子膜の  $\text{Abs}(t)/\text{Abs}(0)$  ( $\text{Abs}(0)$ : 浸す前のポルフィリン単分子膜のソーレー帯の極大吸収波長の吸光度、 $\text{Abs}(t)$ : 浸漬時間  $t$  でのポルフィリン単

分子膜のソーレー帯の極大吸収波長の吸光度を浸漬時間  $t$  でプロットしたものを Figure 4-7 (酸性条件)および Figure 4-8 (塩基性条件)に示す。酸性条件および塩基性条件での tertiary alcohol **9** と primary alcohol **3** の単分子膜のエタノリシス反応に対する安定性は加水分解反応に対する安定性と同様の挙動を示した。



**Figure 4-7.** The time course of acid ethanolysis of tertiary alcohol **9** and primary alcohol **3** monolayers on silicate glass in 0.1 M HCl/EtOH at 50 °C. UV-vis spectra were recorded after with washed pyridine.



**Figure 4-8.** The time course of basic ethanolysis of tertiary alcohol **9** and primary alcohol **3** monolayers on silicate glass in 0.1 M EtONa/EtOH at 50 °C. UV-vis spectra were recorded after with washed pyridine.

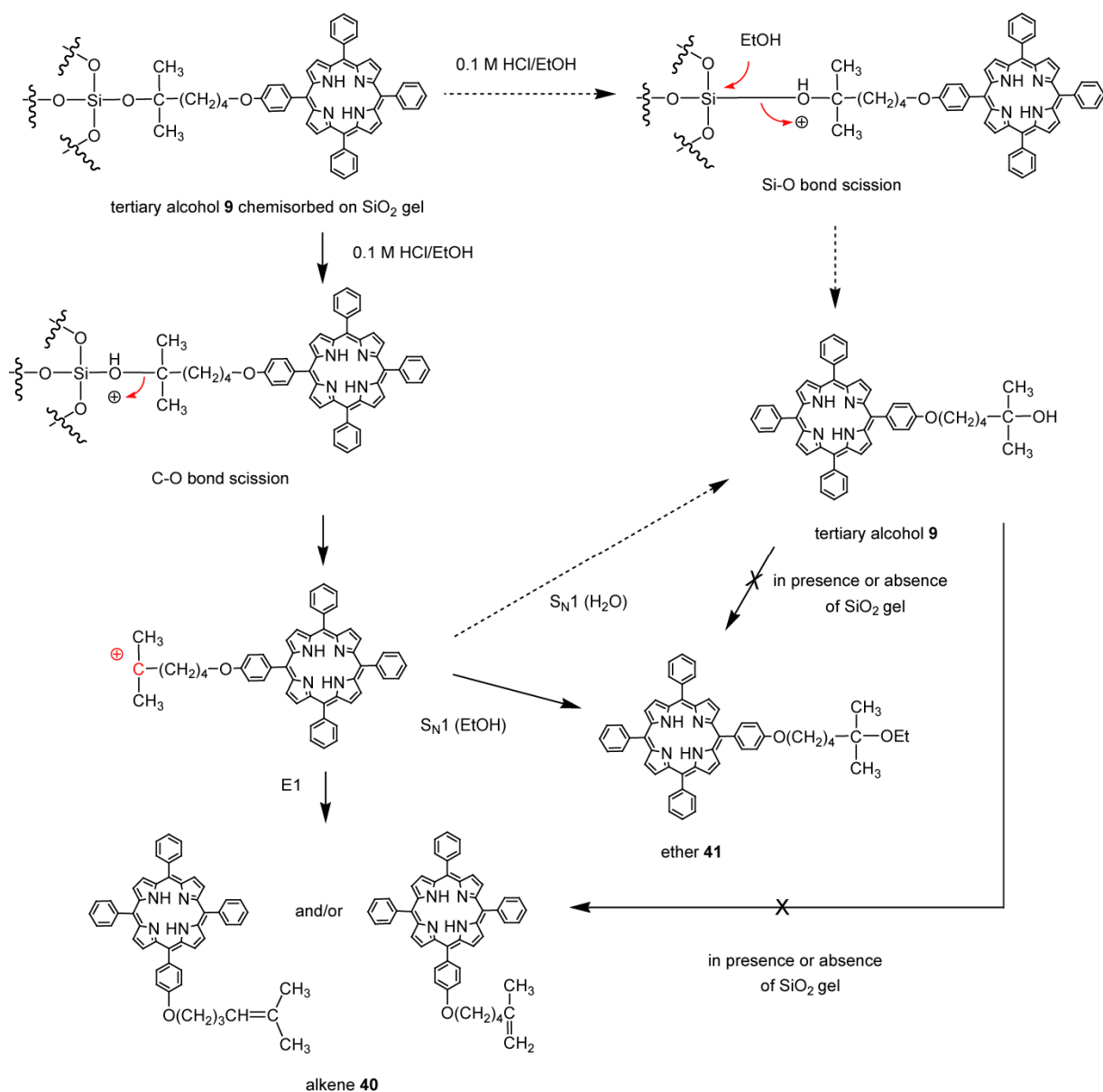
### 3. 8. 酸性および塩基性条件での SiO<sub>2</sub> ゲル表面に化学吸着したポルフィリンのエタノリシス反応

3 級アルコールから形成したシリルエステル結合の加水分解反応のメカニズムに関する知見を得るために、加水分解反応と同様の反応メカニズムをとるエタノリシス反応に注目した。酸性条件および塩基性条件で SiO<sub>2</sub> ゲル表面に化学吸着した tertiary alcohol **9** および primary alcohol **3** のエタノリシス反応を行い、MALDI-TOF-MS 測定により SiO<sub>2</sub> ゲルから脱離したポルフィリンのキャラクタリゼーションを試みた。この実験でシリケートガラスのかわりに SiO<sub>2</sub> ゲルを用いたのは、SiO<sub>2</sub> ゲルは表面積が大きくより多くのポルフィリンが化学吸着することができ、MALDI-TOF-MS 測定で測定可能な量のポルフィリンを回収することが可能なためである。

50 °C の 0.1 M HCl/EtOH 溶液に tertiary alcohol **9** が表面に化学吸着した SiO<sub>2</sub> ゲルを Ar 雰囲気中で 18 時間浸した後に SiO<sub>2</sub> ゲルから脱離したポルフィリンを回収した。回収したポルフィリンは MALDI-TOF-MS 測定によりキャラクタリゼーションした。MALDI-TOF-MS スペクトルから ether **41** および alkene **40**、tertiary alcohol **9** に由来するピークが観察された。また、プレパラティブ TLC を用いてそれぞれを単離し、UV-vis 測定により定量した。それぞれのモル比は ether **41**:alkene **40**:tertiary alcohol **9** = 44:44:12 であった。また、コントロール実験として tertiary alcohol **9** のみ、もしくは tertiary alcohol **9** が表面に物理吸着した SiO<sub>2</sub> ゲルを用いて、同様の実験を行ったが、エタノリシス反応が起きず tertiary alcohol **9** がそのまま回収された。これらの結果より、酸性条件下では 3 級アルコールから形成したシリルエステル結合のエタノリシス反応は C-O 結合の開裂によりカルボカチオンが生じて反応が進行するが示唆された (Scheme 4-4)。Tertiary alcohol **9** が表面に化学吸着した SiO<sub>2</sub> ゲルのエタノリシス反応において tertiary alcohol **9** も生成されたのは、C-O 結合が開裂して生成したカルボカチオンに SiO<sub>2</sub> ゲル表面に付着している水や EtOH 溶液に含まれている水が求核攻撃したからだと考えられるが、C-O 結合の開裂と競争して Si-O 結合の開裂も起きて tertiary alcohol **9** が生成した可能性も考えられる。したがって、酸性条件下で 3 級アルコールから形成したシリルエステル結合のエタノリシス反応において、C-O 結合の開裂が生じていることは間違いないが、この実験操作で Si-O 結合の開裂は生じないかどうかを判別することは難しい。

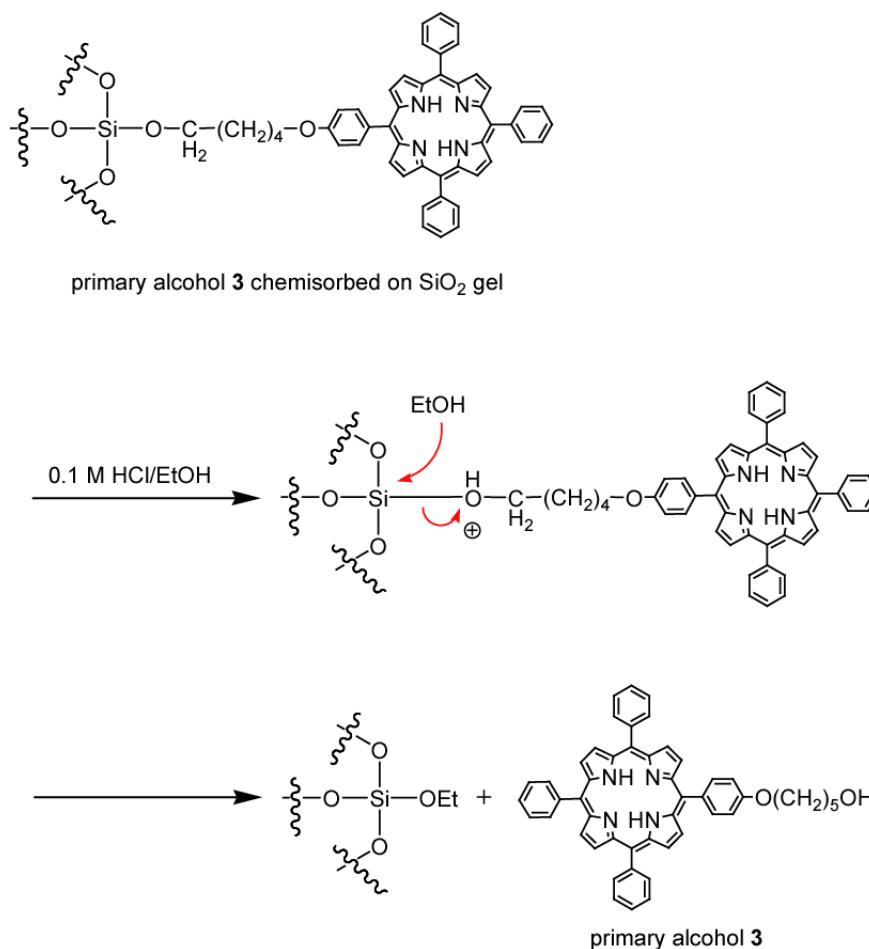
また、SiO<sub>2</sub> ゲル表面に化学吸着していないと tertiary alcohol **9** はエタノリシス反応が進行しないという結果は、tertiary alcohol **9** は SiO<sub>2</sub> ゲルおよびシリケートガラス表面に Si-O 結合を介して化学吸着していることの証明にもなると考えられる。





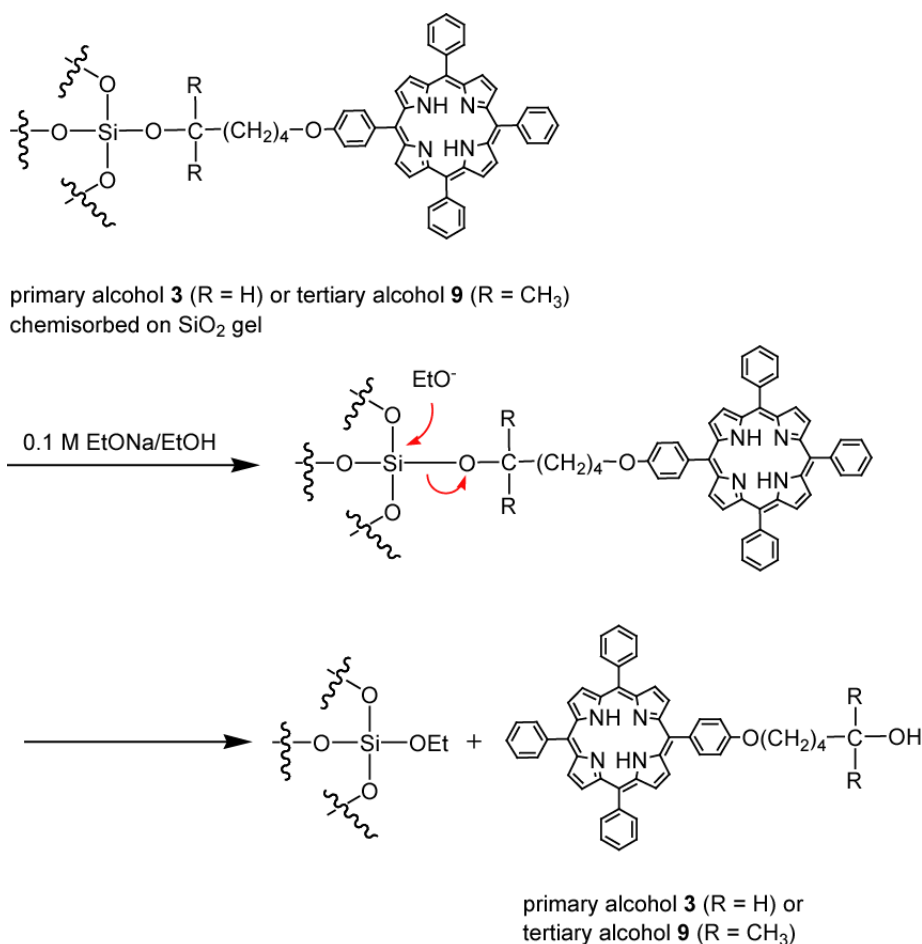
**Scheme 4-4.** Proposed mechanism of the ethanolysis reaction of tertiary **9** chemisorbed on SiO<sub>2</sub> gel under acidic conditions.

一方、SiO<sub>2</sub>ゲルの表面に化学吸着した primary alcohol **3** のエタノリシス反応を同様の条件で行うと primary alcohol **3** のみが回収された。一般的に酸性条件下で 1 級アルコールから形成したシリルエステル結合のエタノリシス反応はシリルエステル結合の O にプロトンが付加した後、EtOH が Si を求核攻撃し Si-O 結合の開裂が生じて進行することが知られており<sup>9, 10</sup>、今回の SiO<sub>2</sub>ゲル表面に化学吸着した primary alcohol **3** も同様の反応メカニズムでエタノリシス反応が進んだため、primary alcohol **3** のみが回収されたと考えられる (Scheme 4-5)。



**Scheme 4-5.** Mechanism of the ethanolysis reaction of primary alcohol **3** chemisorbed on SiO<sub>2</sub> gel via Si-O bond scission under acidic conditions.

次に、塩基性条件(0.1 M EtONa/EtOH、50 °C、18 時間)で SiO<sub>2</sub> ゲルの表面に化学吸着した primary alcohol **3** および SiO<sub>2</sub> ゲルの表面に化学吸着した tertiary alcohol **9** のエタノリシス反応をそれぞれ行った場合、最終的に primary alcohol **3** および tertiary alcohol **9** のみが回収された。一般的に塩基性条件下では 1 級アルコールから形成したシリルエステル結合のエタノリシス反応は EtO<sup>-</sup> が Si を求核攻撃し Si-O 結合の開裂が生じて進行することが知られているが<sup>3</sup>、今回の実験より 3 級アルコールから形成したシリルエステル結合も同様の反応メカニズムでエタノリシス反応が進行することが示唆された (Scheme 4-6)。



**Scheme 4-6.** Mechanism of the ethanolysis reaction of primary **3** or tertiary **9** chemisorbed on SiO<sub>2</sub> gel via Si-O bond scission under basic conditions.

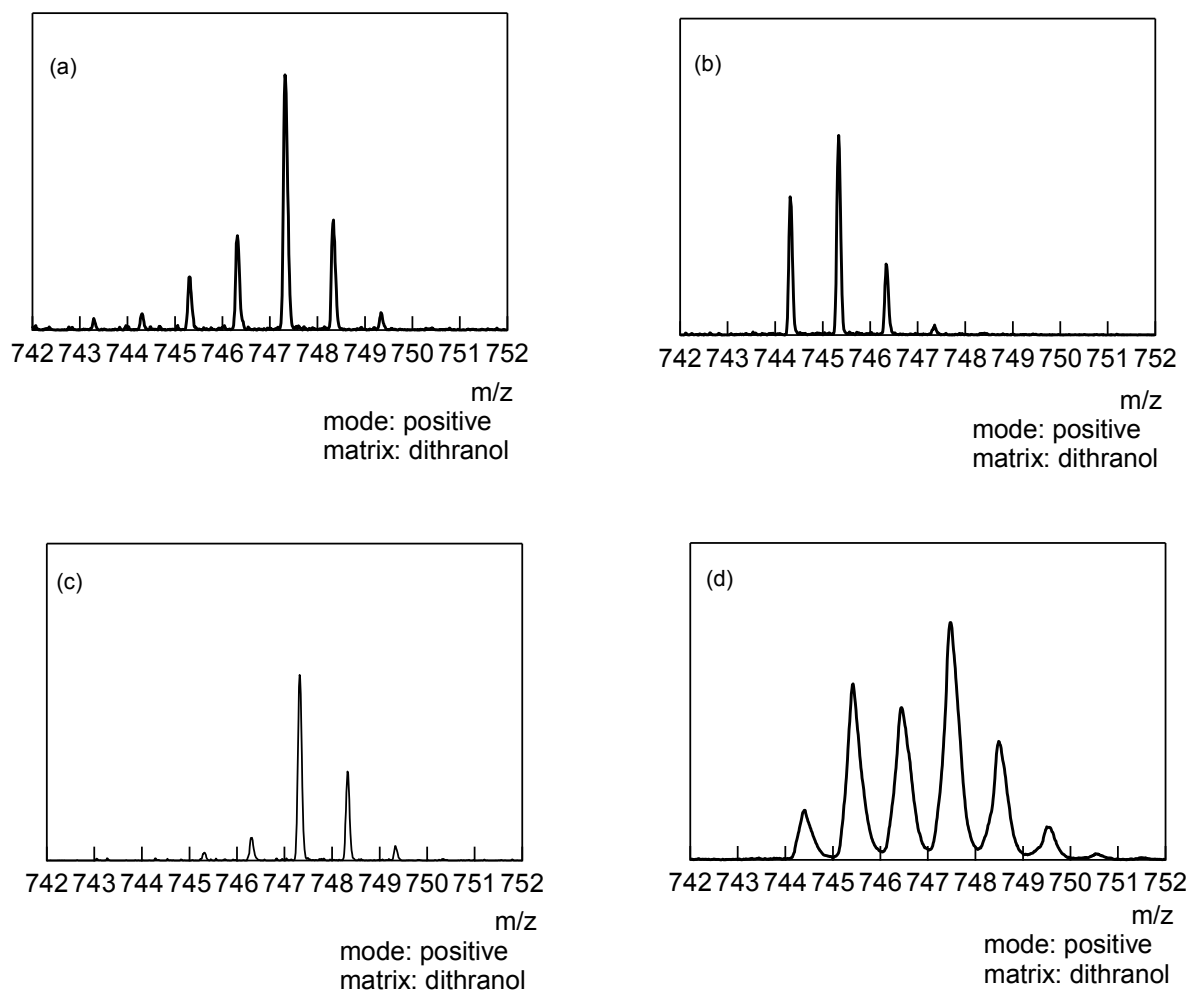
シリルエステル結合の加水分解反応は上記のエタノリシス反応と同様の反応メカニズムで進行すると考えられる。酸性条件下では1級アルコールから形成したシリルエステル結合はSi-O結合の開裂を経由して加水分解することはH<sub>2</sub><sup>18</sup>Oを用いたアイソトープラベル化実験などから証明されている<sup>9, 11</sup>。Siは5配位中間体を形成するので、Si-O結合がC-O結合より化学的に活性になり、Si-O結合の開裂が生じる<sup>12, 13</sup>。一方、3級アルコールから形成したシリルエステル結合は今回の行ったエタノリシス反応の実験よりC-O結合の開裂を経由して加水分解が進行することが示唆された。一方、塩基性条件下では1級アルコールおよび3級アルコールから形成したシリルエステル結合は共にOH<sup>-</sup>がSiを求核攻撃しSi-O結合が開裂することで加水分解が進行すると考えられる。このことより、シリケートガラス表面上のtertiary alcohol **9**の単分子膜がprimary alcohol **3**の単分子膜よりはるかに塩基性条件下で加水分解反応に対して安定だった (Figure 4-6)のは、tertiary alcohol **9**の場合、シリルエステル結合に隣接するメチル基がOH<sup>-</sup>のSiへの求核攻撃を立体的に阻害したためだと思われる。

### 3. 9. $^{18}\text{O}$ ラベル化実験による 3 級アルコールから形成したシリルエステル結合の酸性条件での加水分解反応の反応メカニズムの検討

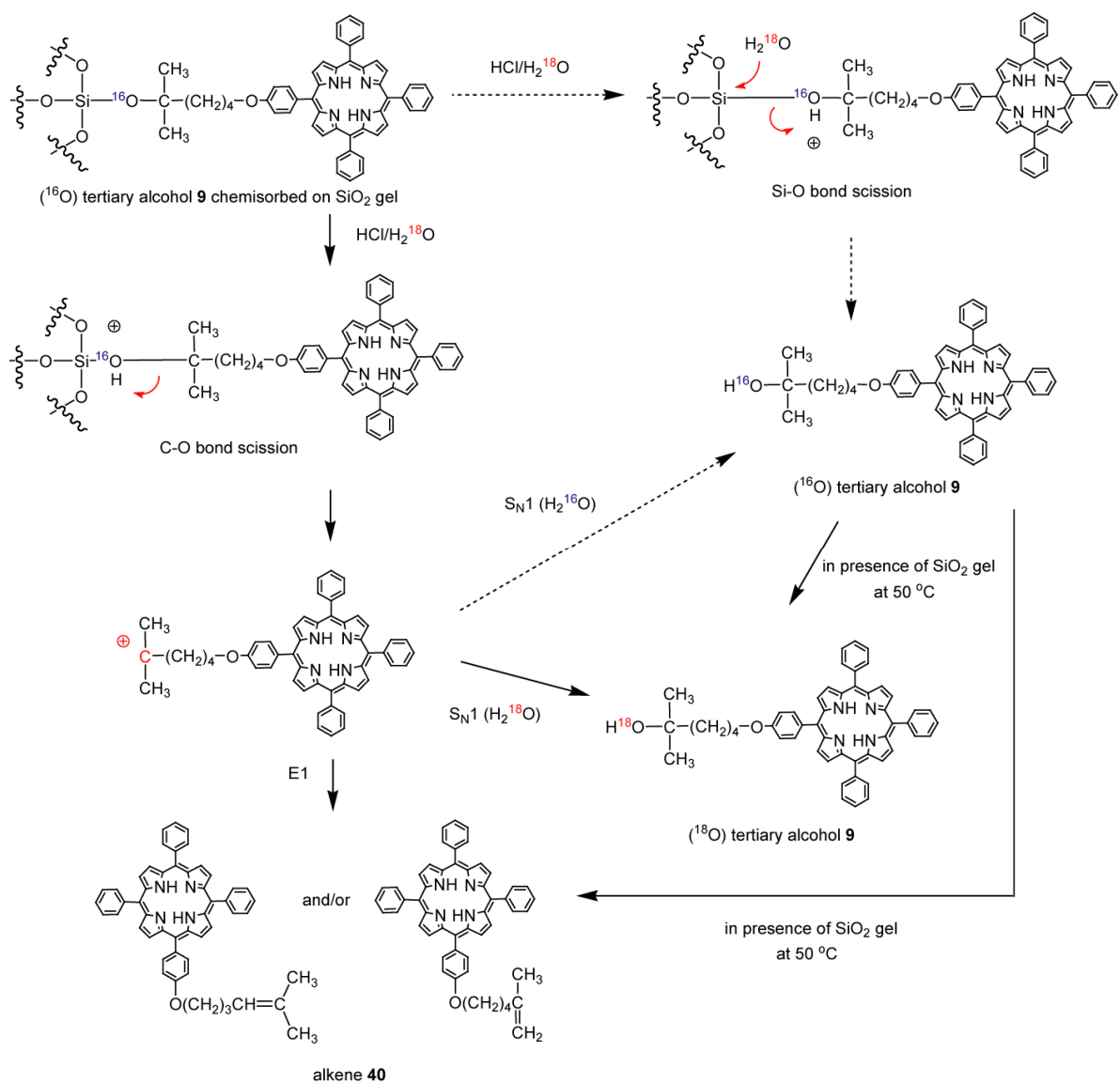
3 級アルコールから形成したシリルエステル結合は酸性条件では C-O 結合の開裂を経由して加水分解反応が進行することを  $\text{H}_2^{18}\text{O}$  によるラベル化実験より裏付けることを試みた。Ar 雰囲気下において、ヒドロキシ基の O が  $^{16}\text{O}$  の tertiary alcohol **9** ( $^{16}\text{O}$  tertiary alcohol **9**) を表面に化学修飾した  $\text{SiO}_2$  ゲルを 2 種類の条件(1:  $30^\circ\text{C}$  の  $0.1\text{ M HCl}/\text{H}_2^{18}\text{O}$  溶液、2:  $50^\circ\text{C}$  の  $1\text{ M HCl}/\text{H}_2^{18}\text{O}$  溶液)で 24 時間加水分解反応を進行させた後、脱離したポルフィリンを MALDI-TOF-MS 測定よりキャラクタリゼーションした。また、コントロール実験として( $^{16}\text{O}$ ) tertiary alcohol **9** が表面に物理吸着した  $\text{SiO}_2$  ゲルを用いて同様の実験を行った。

温和な酸性条件下( $30^\circ\text{C}$  の  $0.1\text{ M HCl}/\text{H}_2^{18}\text{O}$  溶液で 24 時間)で  $\text{SiO}_2$  ゲル表面に化学吸着した( $^{16}\text{O}$ ) tertiary alcohol **9** の加水分解反応を行った場合、 $^{16}\text{O}$  と  $^{18}\text{O}$  のヒドロキシ基を持つ tertiary alcohol **9** が混在した MALDI-TOF-MS スペクトルが得られた(Figure 4-8 (a))。また、コントロール実験として( $^{16}\text{O}$ ) tertiary alcohol **9** が表面に物理吸着した  $\text{SiO}_2$  ゲルを用いて同様の実験を行ったところ、MALDI-TOF-MS スペクトルから( $^{16}\text{O}$ ) tertiary alcohol **9** に由来するピークのみが観察され、( $^{16}\text{O}$ ) tertiary alcohol **9** から( $^{18}\text{O}$ ) tertiary alcohol **9** (O が  $^{18}\text{O}$  に交換された tertiary alcohol **9**)への交換反応が生じなかった(Figure 4-8 (b))。この結果は 3. 8. で示したエタノリシス反応と類似している。すなわち、( $^{16}\text{O}$ ) tertiary alcohol **9** を用いて  $\text{SiO}_2$  ゲル表面に形成したシリルエステル結合の加水分解反応によって( $^{18}\text{O}$ ) tertiary alcohol **9** が生成したこと、この温和な反応条件( $30^\circ\text{C}$  の  $0.1\text{ M HCl}/\text{H}_2^{18}\text{O}$  溶液で 24 時間)では  $\text{SiO}_2$  ゲル存在下でも交換反応が生じないことより、3 級アルコールから形成されたシリルエステル結合の加水分解反応は C-O 結合の開裂を経由した反応メカニズムをとることが示唆された (Scheme 4-7)。しかし、 $\text{SiO}_2$  ゲルに化学吸着した( $^{16}\text{O}$ ) tertiary alcohol **9** の加水分解反応において( $^{18}\text{O}$ ) tertiary alcohol **9** と共に( $^{16}\text{O}$ ) tertiary alcohol **9** も生成されたことより、C-O 結合が開裂して生成したカルボカチオンに  $\text{SiO}_2$  ゲル表面に付着していた  $\text{H}_2^{16}\text{O}$  が求核攻撃して生じた可能性と共に、C-O 結合の開裂と競争して Si-O 結合の開裂も生じて生成した可能性も考えられるので、エタノリシス反応のとき同様、酸性条件下で 3 級アルコールから形成したシリルエステル結合の加水分解反応において、C-O 結合の開裂が生じていることは間違いないが、Si-O 結合の開裂は生じないかどうかを判断することは難しいと思われる。

一方、より厳しい酸性条件( $50^\circ\text{C}$  の  $1\text{ M HCl}/\text{H}_2^{18}\text{O}$  溶液で 24 時間)で  $\text{SiO}_2$  ゲル表面に化学吸着した( $^{16}\text{O}$ ) tertiary alcohol **9** の加水分解反応を行った場合、MALDI-TOF-MS スペクトルから ( $^{18}\text{O}$ ) tertiary alcohol **9** に由来するピークのみが得られた (Figure 4-8 (c))。また、( $^{16}\text{O}$ ) tertiary alcohol **9** が表面に物理吸着した  $\text{SiO}_2$  ゲルを用いて同様の実験を行ったところ、 $^{16}\text{O}$  と  $^{18}\text{O}$  のヒドロキシ基を持つ tertiary alcohol **9** が混在した MALDI-TOF-MS スペクトル(Figure 4-8 (d))が得られ、厳しい酸性条件( $50^\circ\text{C}$  の  $1\text{ M HCl}/\text{H}_2^{18}\text{O}$  溶液で 24 時間)では  $\text{SiO}_2$  存在下において一部の( $^{16}\text{O}$ ) tertiary alcohol **9** のヒドロキシ基の O が  $^{18}\text{O}$  に交換されることがわかった。この結果より、厳しい酸性条件で  $\text{SiO}_2$  ゲル表面に化学吸着した( $^{16}\text{O}$ ) tertiary alcohol **9** の加水分解反応を行った際に( $^{18}\text{O}$ ) tertiary alcohol **9** のみが回収されたことの説明もつく。すなわち、加水分解反応によって一部生成された( $^{16}\text{O}$ ) tertiary alcohol **9** が全て( $^{18}\text{O}$ ) tertiary alcohol **9** に交換されたため、( $^{18}\text{O}$ ) tertiary alcohol **9** のみが回収されたと考えられる。



**Figure 4-8.** MALDI-TOF-MS spectra of the resulting porphyrin desorbed from SiO<sub>2</sub> gel after acid hydrolysis of (<sup>16</sup>O) tertiary alcohol **9** bonded SiO<sub>2</sub> gel (a) in 0.1 M HCl/H<sub>2</sub><sup>18</sup>O for 24 h at 30 °C and (c) in 1 M HCl/H<sub>2</sub><sup>18</sup>O for 24 h at 50 °C. MALDI-TOF-MS spectrum of the resulting porphyrin after acid hydrolysis of (<sup>16</sup>O) tertiary alcohol **9** in the presence of SiO<sub>2</sub> gel (b) in 0.1 M HCl/H<sub>2</sub><sup>18</sup>O for 24 h at 30 °C and (d) in 1 M HCl/H<sub>2</sub><sup>18</sup>O for 24 h at 50 °C.



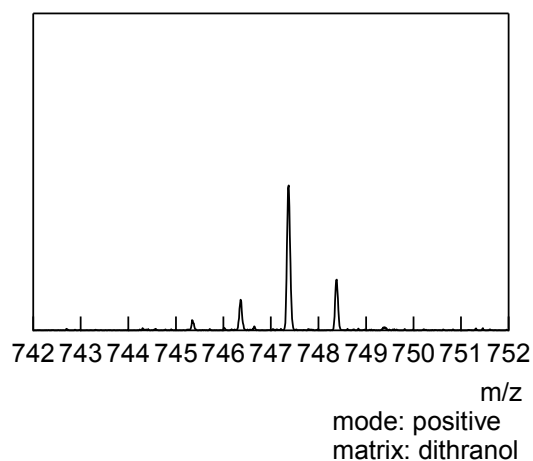
**Scheme 4-7.** Proposed mechanism of the hydrolysis reaction of tertiary **9** chemisorbed on SiO<sub>2</sub> gel in HCl/H<sub>2</sub><sup>18</sup>O.

### 3. 10. 3 級アルコールと SiO<sub>2</sub> との脱水縮合反応の反応メカニズムの検討

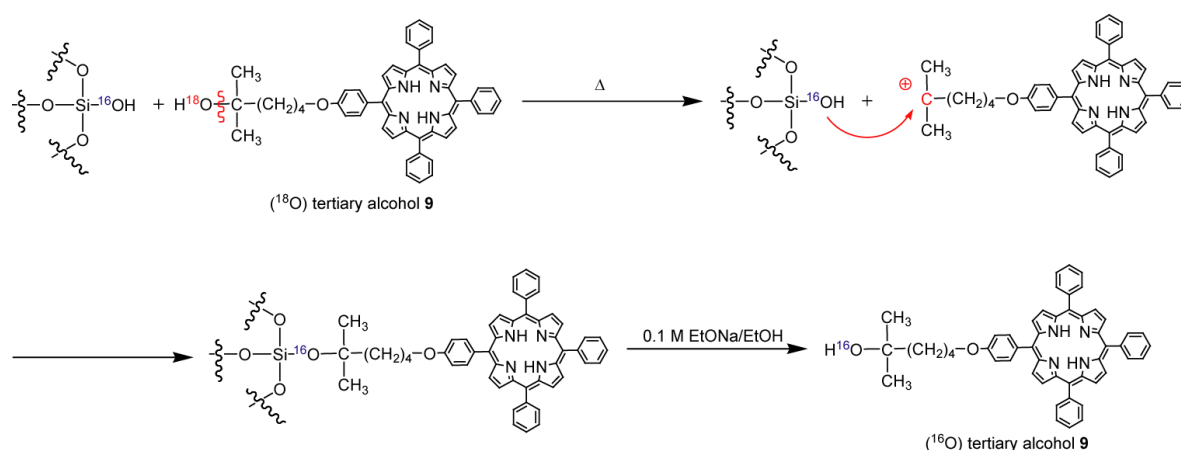
(<sup>18</sup>O) tertiary alcohol **9** を用いて、3 級アルコールと SiO<sub>2</sub> との脱水縮合反応の反応メカニズムを検討した。( <sup>18</sup>O) tertiary alcohol **9** を表面に物理吸着させた SiO<sub>2</sub> ゲルを加熱処理 (200 °C、4 時間) して SiO<sub>2</sub> ゲル表面にポルフィリンを化学吸着させた。その後、シリルエステル結合の Si-O 結合の開裂により化学吸着したポルフィリンを SiO<sub>2</sub> ゲルから脱離させるために、その SiO<sub>2</sub> ゲルを 50 °C の 0.1 M EtONa/EtOH 溶液に 18 時間浸した。SiO<sub>2</sub> ゲルから脱離したポルフィリンを MALDI-TOF-MS 測定によりキャラクタリゼーションした。MALDI-TOF-MS スペクトルから (<sup>18</sup>O) tertiary alcohol **9** に由来するピークのみが観察された (Figure 4-9)。この結果より、3 級アルコールと SiO<sub>2</sub> との脱水縮合反応は、C-O 結合の開裂により生成したカルボカチオンにシラノールが求核攻撃して進行する反応メカニズム (Scheme 4-8) ではなく、1 級や 2 級アルコールのときと同様、3 級アルコールのヒドロキシ基が Si に求核攻撃した後に Si-O 結合の開裂が生じて進行する反応メカニズム (Scheme 4-9) をとることが示唆された。

Wayner らは加熱処理することでアルケンとシラノールが反応しシリルエステル結合を形成することを報告している<sup>14</sup>。したがって、Scheme 4-3 で示したように tertiary alcohol **9** を加熱処理することで SiO<sub>2</sub> 表面に生成した alkene **40** が 3 級アルコールと SiO<sub>2</sub> との脱水縮合反応に影響することが考えられる。しかし、Scheme 4-10 に示したように加熱処理により生成した alkene **40** がシラノールと反応した場合、塩基性条件でエタノリシス反応をした後に回収されるポルフィリンは (<sup>16</sup>O) tertiary alcohol **9** であり、今回の実験結果とは異なる。したがって、Scheme 4-10 で示した反応メカニズムをとらないことが示唆された。

Tertiary alcohol **9** とシリケートガラスとの反応速度が primary alcohol **3** とシリケートガラスとの反応速度と比較して非常に遅かった (Figure 4-3) のは、Scheme 4-9 に示した反応メカニズムより tertiary alcohol **9** のヒドロキシ基が Si に求核攻撃する際にヒドロキシ基に隣接するメチル基が立体障害になるためだと考えられる。

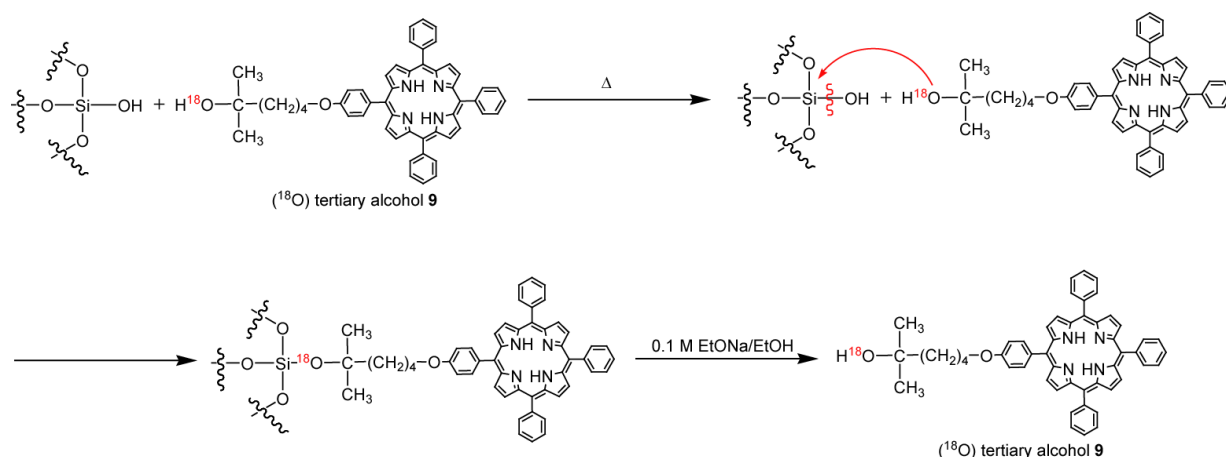


**Figure 4-9.** MALDI-TOF-MS spectrum of the resulting porphyrin desorbed from the SiO<sub>2</sub> gel after tertiary alcohol **9** bonded SiO<sub>2</sub> gel prepared by use of (<sup>18</sup>O) tertiary alcohol **9** was immersed in 0.1 M EtONa/EtOH for 18 h at 50 °C

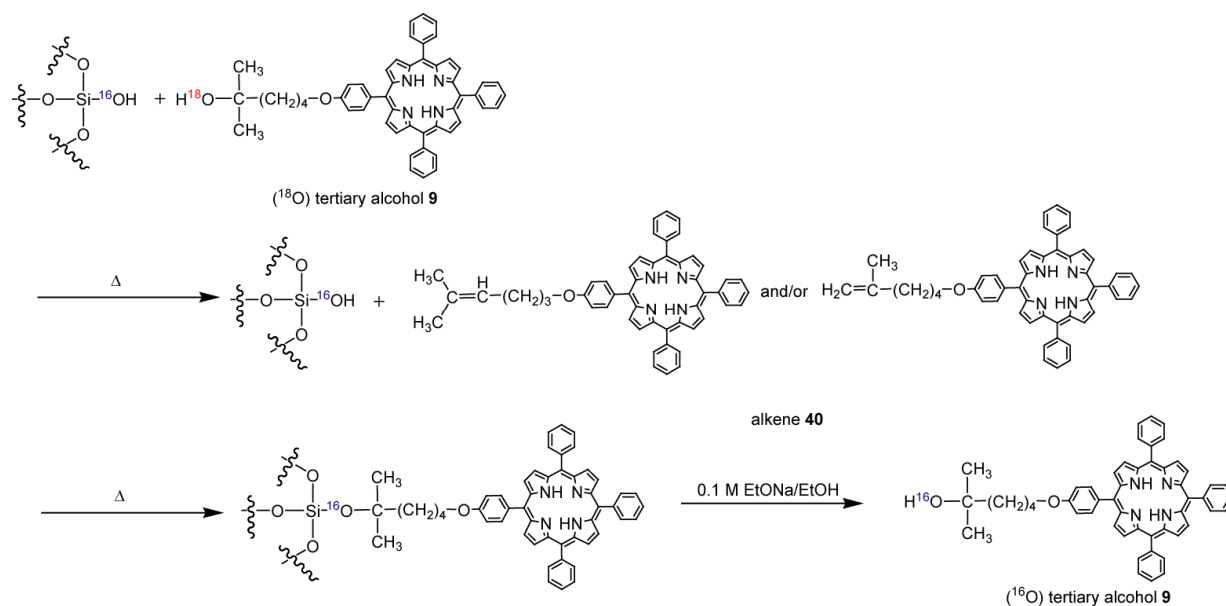


**Scheme 4-8.** Mechanisms of the reaction of (<sup>18</sup>O) tertiary alcohol **9** with SiO<sub>2</sub> gel proceeded through C-O bond scission and attack of surface silanol of SiO<sub>2</sub> gel on the resulting carbocation. The ethanolysis reaction of the resulting tertiary alcohol **9** chemisorbed on SiO<sub>2</sub> gel proceeds via Si-O bond scission, as confirmed in our study.





**Scheme 4-9.** Mechanisms of the reaction of (<sup>18</sup>O) tertiary alcohol **9** with SiO<sub>2</sub> gel proceeded through attack of hydroxyl groups of (<sup>18</sup>O) tertiary alcohol **9** on Si of SiO<sub>2</sub> gel. The ethanolysis reaction of the resulting tertiary alcohol **9** chemisorbed on SiO<sub>2</sub> gel proceeds via Si-O bond scission, as confirmed in our study.



**Scheme 4-10.** Mechanisms of the reaction of (<sup>18</sup>O) tertiary alcohol **9** with SiO<sub>2</sub> gel proceeded through formation of alkene **40** by dehydration of (<sup>18</sup>O) tertiary alcohol **9** and attack of surface silanol of SiO<sub>2</sub> gel on alkene **40**. The ethanolysis reaction of the resulting tertiary alcohol **9** chemisorbed on SiO<sub>2</sub> gel proceeds via Si-O bond scission, as confirmed in our study.

#### 4. 結論

本研究では、加熱処理(140 °C ~ 240 °C)によって末端に3級アルコールを有する tertiary alcohol **9** をシリケートガラスおよび SiO<sub>2</sub> ゲル表面に化学吸着させることに成功した。加熱温度 160 °C では tertiary alcohol **9** は、末端に1級アルコールを有する primary alcohol **3** と比較してシリケートガラスとの反応が約12倍遅かった。ヒドロキシ基の酸素を <sup>18</sup>O にラベル化した(<sup>18</sup>O) tertiary alcohol **9** と SiO<sub>2</sub> ゲルとの反応により、3級アルコールと SiO<sub>2</sub> との反応は、1級アルコールや2級アルコールと SiO<sub>2</sub> との反応と同様、アルコールのヒドロキシ基が Si に求核攻撃した後に Si-O 結合の開裂が生じて縮合反応が進行することが示唆された。<sup>18</sup>O ラベル実験およびエタノリシス反応の実験より、酸性条件下において1級アルコールから形成したシリルエステル結合は Si-O 結合の開裂を経由して加水分解反応やエタノリシス反応が進行するのに対し、3級アルコールから形成したシリルエステル結合は C-O 結合の開裂を経由して加水分解が進行することが示唆されたが、Si-O 結合の開裂も同時に起こっている可能性がある。一方、塩基性条件下では3級アルコールから形成したシリルエステル結合は1級アルコールから形成したシリルエステル結合と同様、EtO<sup>-</sup>が Si を求核攻撃し Si-O 結合が開裂してエタノリシス反応が進行することが示唆された。加水分解反応も同様の反応メカニズムをとると考えられる。そのため、3級アルコールから形成したシリルエステル結合に隣接するメチル基の立体障害の効果が塩基性条件の加水分解反応およびエタノリシス反応で顕著に表れたと思われる。また、酸性条件でのエタノリシス反応より tertiary alcohol **9** はシリケートガラスや SiO<sub>2</sub> ゲル表面にシリルエステル結合を介して結合していることも示唆された。

## 5. 参考文献

- [1] (a) H. Schmidt, H. Scholze, A. Kaiser, *J. Non-Crystalline Solids* **1984**, *63*, 1. (b) C. J. Brinker, *J. Non-Crystalline Solids* **1988**, *100*, 31.
- [2] (a) C. C. Ballard, E. C. Broge, R. K. Iler, D. S. St. John, J. R. McWhorter, *J. Phys. Chem.* **1961**, *65*, 20. (b) A. Ahmed, E. Gallei, K. Unger, *Ber. Bunsen-Ges. Phys. Chem.* **1975**, *79*, 66.
- [3] R. D. Crouch, *Tetrahedron* **2013**, *69*, 2383.
- [4] (a) S. Shioji, K. Tokami, H. Yamamoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1992**, *65*, 728. (b) M. Fuji, S. Ueno, T. Takei, T. Watanabe, M. Chikazawa, *Colloid Polym. Sci.* **2000**, *278*, 30. (c) Y. Mitamura, Y. Komori, S. Hayashi, Y. Sugahara, K. Kuroda, *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 3747. (d) J. Suzuki, A. Shimojima, Y. Fujimoto, K. Kuroda, *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 973.
- [5] R. Lambert, N. Singer, *J. Colloid Interface Sci.* **1973**, *45*, 440.
- [6] S. Kitahara, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1976**, *49*, 3389.
- [7] I. Hasegawa, S. Sakka, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1988**, *61*, 4087.
- [8] N. Shirai, K. Moriya, Y. Kawazoe, *Tetrahedron* **1986**, *42*, 2211.
- [9] B. Bøe, *J. Organometallic Chem.* **1976**, *107*, 139.
- [10] H. Utsugi, H. Horikoshi, T. Matsuzawa, *J. Colloid Interface Sci.* **1975**, *50*, 154.
- [11] I. G. Khaskin, *Dokl Akad Nauk SSSR* **1952**, *85*, 129.
- [12] R. J. P. Corriu, C. Guerin, B. J. L. Henner, Q. Wang, *Organometallics* **1991**, *10*, 3200.
- [13] S. E. Johnson, J. A. Deiters, R. O. Day, R. R. Holmes, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 3250.
- [14] T. K. Mischki, R. L. Donkers, B. J. Eves, G. P. Lopinski, D. D. M. Wayner, *Langmuir* **2006**, *22*, 8359.

## 5 章 シリケートガラス表面上でのポルフィリン単分子膜のメタレーション反応

### 1. 緒言

近年、無機固体表面に共有結合を介して機能性分子の結合できる自己組織化膜 (SAMs) の作製の技術は、固体表面に特定の機能を付与できるという観点から様々な応用研究<sup>1, 3, 4, 5, 6</sup>が行われている。例えば、作製が容易、再利用可能、固体表面上で事前にレセプター分子を組織化できるといった利点<sup>2</sup>から、SAMs を特定のイオン<sup>3</sup>や気体<sup>4</sup>を認識するセンサーとして利用した研究がある。Sariola-Leikas らがセンサーへの応用を目指し、固体表面に作製したフリーベースのポルフィリンの SAMs を金属イオンの入った溶液に浸すことで、固体表面上でメタレーション反応が進行しポルフィリンの金属錯体が生成したことを報告している<sup>5</sup>。また、単分子膜では機能発現に限度があるため、固体表面に作製した SAMs の表面で分子ユニットを更に化学修飾 (錯形成反応<sup>6</sup>や共有結合形成反応<sup>7</sup>など)して積層膜を作製することで、新たな機能を発現する研究も数多く報告されている。2~4 章で作製したポルフィリンの単分子膜が上述した研究例のように応用展開していくには、作製した単分子膜表面でさまざまな化学反応を適用することが可能であるかを実証する必要がある。

本研究は、2 章で作製した H<sub>2</sub>-teraol **1** の単分子膜を用いて Sariola-Leikas ら報告したように固体表面上でポルフィリンのメタレーション反応が進行するかを UV-vis 測定より確認した。また、固体表面上でのポルフィリンのメタレーション反応のメカニズムを検討した研究例はないので、速度論からメカニズムを検討した。

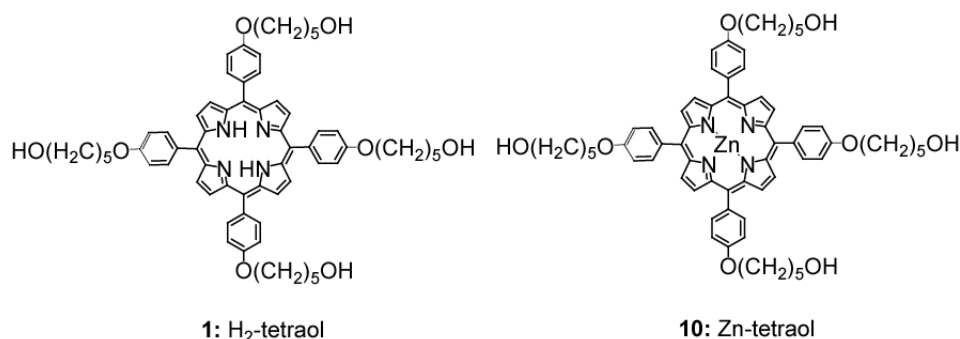


Chart 4-1. Hydroxyl porphyrins (free base and Zn-complex)

### 2. 実験

#### 2. 1. 試薬および測定装置

試薬および溶媒は市販のものをそのまま使用した。シリケートガラスは松浪硝子工業株式会社製の Micro slide glass (76 mm × 26 mm) を 3 等分 (25.3 mm × 26 mm) に分割して使用した。

UV-vis スペクトルの経時変化は Perkin-Elmer 社の Lambda 950 スペクトロメーターを用いて追跡した。

## 2.2. 合成

H<sub>2</sub>-tetraol **1** は 2 章で示した方法で合成した。Zn-tetraol **10** は後述の方法で合成した。

### 2.2.1. 5,10,15,20-tetrakis(4-(5-hydroxypentyloxy)phenyl)porphyrin zinc complex (**10**) の合成

500 mL のナスフラスコに **1** (400 mg、0.391 mmol) および (CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>Zn/MeOH 飽和溶液 (100 mL)、DMF (200 mL) を加え、室温で 24 時間攪拌した。その後、CHCl<sub>3</sub> (100 mL) を加え、飽和食塩水 (1 回) および蒸留水 (4 回) で洗浄し、有機相を Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> で乾燥した。Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> を吸引濾過により取り除き、溶媒を減圧留去することで紫色の固体の **10** を得た。(261 mg、61.5%)

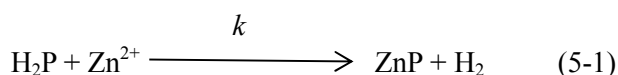
<sup>1</sup>H NMR (500 MHz, DMF-*d*<sub>7</sub>): δ (ppm) = 1.68~2.00 (m, 24 H; Ph-OCH<sub>2</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>OH), 3.63 (m, 8 H; CH<sub>2</sub>OH), 4.33 (t, *J* = 6.55 Hz, 8H; Ph-OCH<sub>2</sub>), 4.51 (t, *J* = 6.55 Hz, 4H; OH), 7.41 (d, *J* = 8.70 Hz, 8H; 5,10,15,20-phenylene H-3'), 8.17 (d, *J* = 8.70 Hz, 8H; 5,10,15,20-phenylene H-2'), 8.91 (s, 8H; pyrrole-βH); MS (MALDI-TOF): *m/z* = 1084 [M]<sup>+</sup> (calcd. for C<sub>64</sub>H<sub>68</sub>N<sub>4</sub>O<sub>8</sub>Zn *m/z* = 1084).

### 2.3. シリケートガラス表面上におけるポルフィリン単分子膜の作製

ポルフィリン単分子膜は 2 章で示した手法で作製した。ただし、ポルフィリン溶液の作製および基板の洗浄に用いた有機溶媒は **1** および **10** 共に pyridine を使用した。

### 2.4. シリケートガラス表面で H<sub>2</sub>-tetraol **1** の Zn 錯体の形成および Zn 錯体形成反応の速度定数 *k*<sub>obs</sub> の測定

シリケートガラス表面上で H<sub>2</sub>-tetraol **1** の Zn 錯体の形成反応は、飽和吸着量の H<sub>2</sub>-tetraol **1** が化学吸着したシリケートガラス (25.3 mm × 26 mm) をさらに 3 等分 (8.4 mm × 26 mm) に分割した基板を 0.1~5 mM (CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>Zn/MeOH 溶液 (3 mL) の入った 1 cm 角の UV セルに入れて 25 °C で行った。Zn 錯体の形成は UV-vis スペクトルの経時変化を追って確認した。Table 2-2 で示したように、シリケートガラス表面に化学吸着したポルフィリンの単位面積当たりの飽和吸着量 Γ<sub>2</sub> = 18 × 10<sup>13</sup> (molecules/cm<sup>2</sup>) なので、Zn 錯体の形成反応に用いたシリケートガラス (8.4 mm × 26 mm) 表面には約 0.65 nmol の H<sub>2</sub>-tetraol **1** が化学吸着していると考えられる。このことより反応系中の Zn<sup>2+</sup> イオンはシリケートガラスに化学吸着している H<sub>2</sub>-tetraol **1** よりはるかに多いので錯形成の反応前後で Zn<sup>2+</sup> イオン濃度は変化しないと近似でき、今回の反応条件では Zn 錯体形成反応は擬一次反応として取り扱えると考えられる。



H<sub>2</sub>P: シリケートガラス表面に化学吸着している H<sub>2</sub>-tetraol **1**

ZnP: シリケートガラス表面に化学吸着している H<sub>2</sub>-tetraol **1** の Zn 錯体

*k*: シリケートガラス表面での Zn 錯体形成反応の速度定数

擬一次速度定数  $k_{\text{obs}}$  は  $\text{Zn}^{2+}$  イオンの初期濃度を  $[\text{Zn}^{2+}]_0$  とすると

$$k_{\text{obs}} = k[\text{Zn}^{2+}]_0 \quad (5-2)$$

と表せられる。したがって、反応速度式は

$$-\frac{d[\text{H}_2\text{P}]}{dt} = k_{\text{obs}}[\text{H}_2\text{P}] \quad (5-3)$$

$t=0$  のとき  $[\text{H}_2\text{P}]_0 = a$ 、 $t=t$  のとき  $[\text{ZnP}] = x$  とすると  $[\text{H}_2\text{P}] = a-x$  となり、これを Eq (5-3) に代入すると、

$$-\frac{d(a-x)}{dt} = k_{\text{obs}}(a-x) \quad (5-4)$$

変数分離を行うと

$$-\frac{d(a-x)}{(a-x)} = k_{\text{obs}} dt \quad (5-5)$$

積分形に変形し、

$$-\ln(a-x) = k_{\text{obs}} t + C \quad (5-6)$$

$t=0$  のとき  $x=0 \Rightarrow C = -\ln a$  より

$$\ln(a-x) = -k_{\text{obs}} t + \ln a \quad (5-7)$$

を得られる。

$\text{H}_2\text{P}$ 、 $\text{ZnP}$  のモル吸光係数をそれぞれ  $\varepsilon_1$ 、 $\varepsilon_2$  とすると、時間  $t$  における吸光度  $\text{Abs}(t)$  は、

$$\text{Abs}(t) = \varepsilon_1[\text{H}_2\text{P}] + \varepsilon_2[\text{ZnP}] \quad (5-8)$$

また、時間無限大での吸光度  $\text{Abs}(\infty)$  は  $\varepsilon_2[\text{H}_2\text{P}]_0$  に等しいので、

$$\begin{aligned} \Delta \text{Abs} &= \text{Abs}(\infty) - \text{Abs}(t) \\ &= \varepsilon_2[\text{H}_2\text{P}]_0 - (\varepsilon_1[\text{H}_2\text{P}] + \varepsilon_2[\text{ZnP}]) \\ &= \varepsilon_2 a - \{\varepsilon_1(a-x) + \varepsilon_2 x\} \\ &= (\varepsilon_2 - \varepsilon_1)(a-x) \\ &= \Delta \varepsilon (a-x) \end{aligned} \quad (5-9)$$

$$a-x = \frac{\Delta \text{Abs}}{\Delta \varepsilon} \quad (5-10)$$

Eq (5-10) を Eq (5-7) に代入して、

$$\ln \frac{\Delta \text{Abs}}{\Delta \varepsilon} = -k_{\text{obs}} t + \ln a \quad (5-11)$$

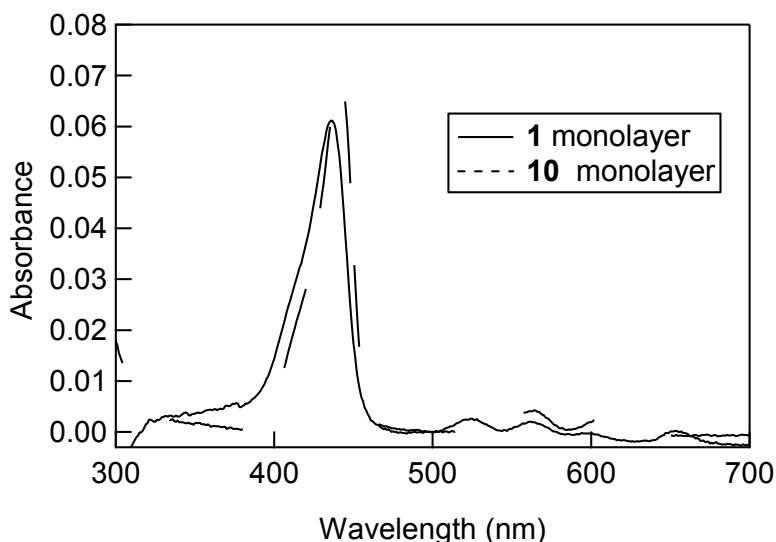
$$\begin{aligned} \ln \Delta \text{Abs} &= -k_{\text{obs}} t + \ln a + \ln \Delta \varepsilon \\ &= -k_{\text{obs}} t + C \end{aligned} \quad (5-12)$$

したがって、Eq (5-12) より反応時間  $t$  に対し  $\ln (\text{Abs}(\infty) - \text{Abs}(t))$  をプロットし、その傾きから  $\text{Zn}$  錯体形成反応の擬一次速度定数  $k_{\text{obs}}$  を求めた。

### 3. 結果および考察

#### 3.1. フリーベースおよび Zn 錯体のポルフィリン単分子膜の UV-vis スペクトルの比較

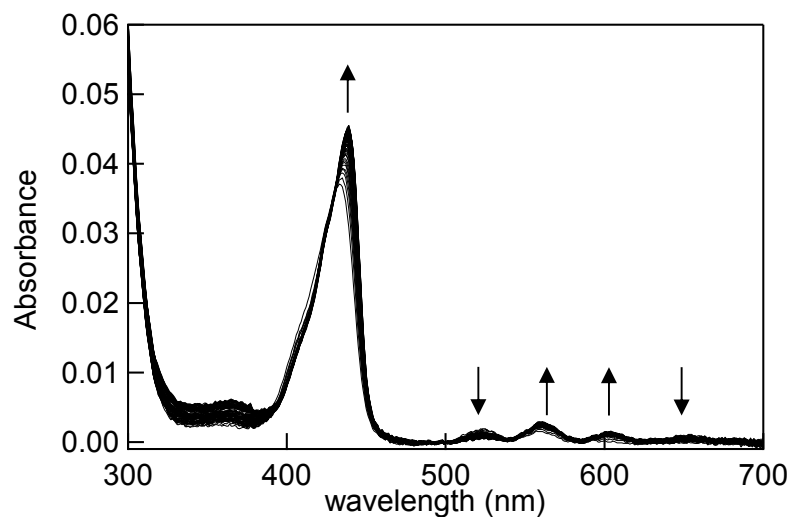
H<sub>2</sub>-tetraol **1** および Zn-tetraol **10** の単分子膜の UV-vis スペクトルを Figure 5-1 に示す。フリーベースの H<sub>2</sub>-tetraol **1** の単分子膜のソーレー帯の極大吸収波長  $\lambda_{\max} = 436 \text{ nm}$  に対し Zn 錯体である Zn-tetraol **10** の単分子膜のソーレー帯の極大吸収波長  $\lambda_{\max} = 441 \text{ nm}$  とレッドシフトし、吸光度も上昇した。また、H<sub>2</sub>-tetraol **1** の単分子膜の Q-バンドが 4 つ ( $\lambda = 528, 562, 594, 656 \text{ nm}$ )なのに対し、Zn-tetraol **10** の単分子膜の Q-バンドが 2 つ ( $\lambda = 564, 604 \text{ nm}$ )になった。



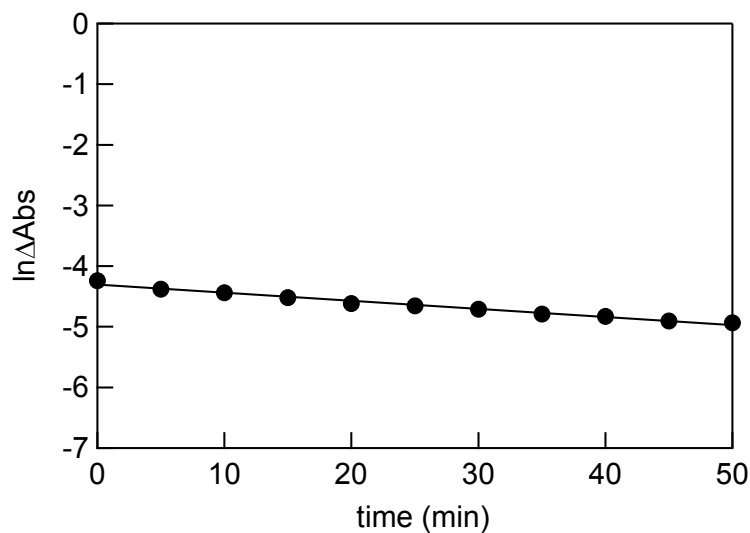
**Figure 5-1.** UV-vis spectra of H<sub>2</sub>-tetraol **1** monolayer (solid line) and Zn-tetraol **10** monolayer (dash line) on silicate glass prepared by heating at 140 °C for 3 h.

#### 3.2. シリケートガラス表面での H<sub>2</sub>-tetraol **1** の Zn 錯体の形成反応

シリケートガラス表面に化学吸着しているフリーベースのポルフィリンに Zn を配位させるために、飽和吸着量に達した H<sub>2</sub>-tetraol **1** の単分子膜を 0.5 mM (CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>Zn/MeOH 溶液に 25 °C で反応させた。そのときの単分子膜の UV-vis スペクトルの経時変化を Figure 5-2 に示した。ポルフィリン単分子膜のソーレー帯の極大吸収波長が 434 nm から 439 nm にレッドシフトし吸光度の上昇も見られた。また、Q-バンドの数が 4 つから 2 つに変化した。3. 1. で示した Zn-tetraol **10** の単分子膜の UV-vis スペクトルの特徴に一致するスペクトルが得られたので、シリケートガラス表面に化学吸着している H<sub>2</sub>-tetraol **1** の配位反応が進行したことが示唆された。また、 $\lambda_{\max} = 439 \text{ nm}$  の吸光度の変化の自然対数 ( $\ln \Delta \text{Abs}$ ) を反応時間  $t$  でプロットし、直線関係が得られたことよりこの反応は擬一次反応で進行していると考えられる (Figure 5-3)。この直線の傾きから Zn 錯体形成反応の擬一次速度定数  $k_{\text{obs}}$  を得た ( $k_{\text{obs}} = 0.013 \text{ min}^{-1}$ )。



**Figure 5-2.** UV-vis spectral change of H<sub>2</sub>-tetraol **1** monolayer on silicate glass immersed in 0.5 mM (CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>Zn in MeOH at 25 °C . Spectra were recorded every 10 min.



**Figure 5-3.** Plot of ln ΔAbs at 439 nm against reaction time. The line obtained by least-squares line fit to the data.

次に、擬一次速度定数  $k_{\text{obs}}$  を  $\text{Zn}^{2+}$  イオンの初期濃度  $[\text{Zn}^{2+}]_0$  に対してプロットすると、Figure 5-4 に示したように、両者は比例関係にないことがわかった。このことより、シリケートガラス表面での H<sub>2</sub>-tetraol **1** の Zn 錯体の形成反応は  $[\text{Zn}^{2+}]_0$  に 1 次でないこと示唆された。



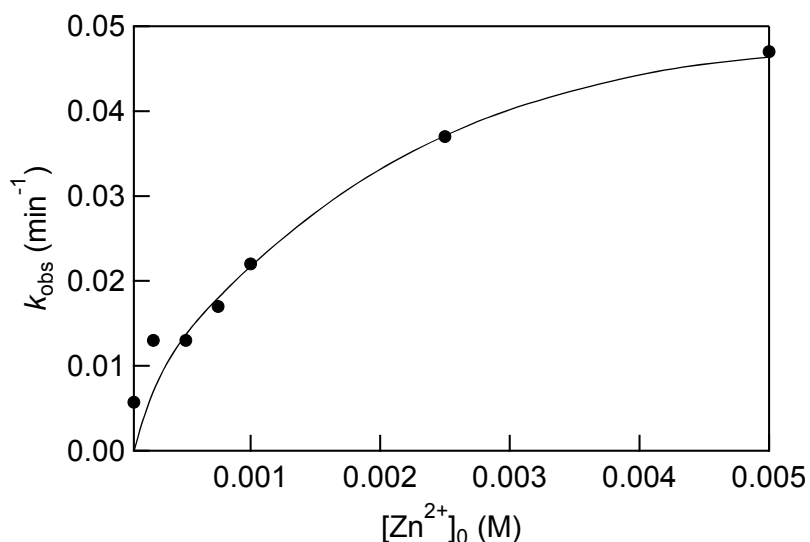
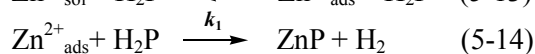
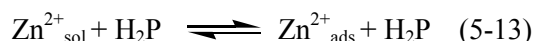


Figure 5-4. Plot of the pseudo first order rate constants  $k_{\text{obs}}$  against  $[\text{Zn}^{2+}]_0$ .

### 3.3. 塩効果

1 mM  $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Zn}/\text{MeOH}$  溶液中(25 °C)に tetrabutylammonium bromide を共存させ、シリケートガラス表面での  $\text{H}_2$ -tetraol **1** の Zn 錯体の形成反応に対する塩効果について検討した。擬一次速度定数  $k_{\text{obs}}$  (tetrabutylammonium bromide の濃度)は  $0.022 \text{ min}^{-1}$  (0 mM)、 $0.015 \text{ min}^{-1}$  (10 mM)、 $0.012 \text{ min}^{-1}$  (25 mM)、 $0.0068 \text{ min}^{-1}$  (50 mM)となり、系中のイオン強度が上昇するにつれて反応速度が遅くなった。このことより、正と負の電荷間の静電相互作用がシリケートガラス表面での  $\text{H}_2$ -tetraol **1** の Zn 錯体の形成反応の駆動力になっていることが示唆された。今回用いた  $\text{H}_2$ -tetraol **1** は電荷を持たず  $\text{Zn}^{2+}$  イオンと静電的な相互作用が働かないので、シリケートガラス表面の Si-O と  $\text{Zn}^{2+}$  イオン間の静電相互作用がシリケートガラス表面での  $\text{H}_2$ -tetraol **1** の Zn 錯体の形成反応の駆動力になっていると考えられる。

### 3.4. シリケートガラス表面での $\text{H}_2$ -tetraol **1** の Zn 錯体の形成反応のメカニズム



$\text{Zn}^{2+}_{\text{sol}}$ : MeOH 溶液に溶解している  $\text{Zn}^{2+}$  イオン

$\text{Zn}^{2+}_{\text{ads}}$ : シリケートガラス表面に吸着している  $\text{Zn}^{2+}$  イオン

塩効果の実験結果より、Eq (5-13)及び Eq (5-14)に示したような、 $\text{Zn}^{2+}$  イオンのシリケートガラスへの吸着平衡をシリケートガラス表面での  $\text{H}_2$ -tetraol **1** の Zn 錯体の形成反応の前駆平衡としたメカニズムを仮定した。

吸着質と吸着体間の平衡関係は様々な吸着等温式を用いて表現されている。実験的な吸着データは一般的に Eq (5-15)に示した Freundlich model の吸着等温式 (経験式)とよく一致することが知られている。

$$W_e = K_F C_e^{1/n} \quad (5-15)$$

$W_e$ : シリケートガラス表面の  $Zn^{2+}$  イオンの吸着量

$C_e$ : MeOH 溶液中の  $Zn^{2+}$  イオンの平衡濃度

$K_F, n$ : 実験定数

MeOH 溶液中の  $Zn^{2+}$  イオンは過剰量含まれているので、 $C_e$  は

$$C_e = [Zn^{2+}_{sol}] \approx [Zn^{2+}]_0 \quad (5-16)$$

と書き直すことができる。また、Eq (5-14)より

$$d[ZnP]/dt = k_1 [Zn^{2+}_{ads}] [H_2P] \quad (5-17)$$

Eq (5-15)と Eq (5-17)より  $k_{obs}$  と  $k_1$  の関係は

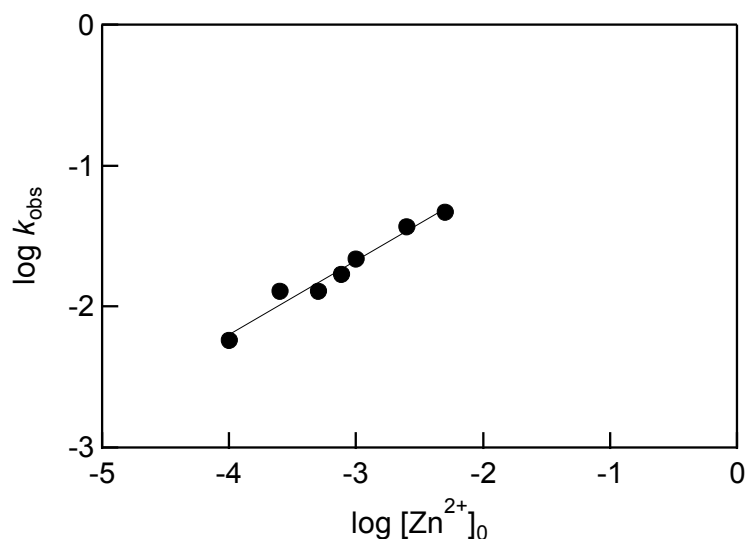
$$\begin{aligned} k_{obs} &= k_1 [Zn^{2+}_{ads}] \\ &= k_1 W_e \end{aligned} \quad (5-18)$$

になる。

Eq (5-16)と Eq (5-18)を Eq (5-15)に代入することで、Eq (5-19)が得られる。

$$\log k_{obs} = \log k_1 K_F + (1/n) \log [Zn^{2+}]_0 \quad (5-19)$$

Figure 5-5 に示したように、Zn 錯体形成反応の擬一次速度定数  $k_{obs}$  および  $Zn^{2+}$  イオンの初期濃度  $[Zn^{2+}]_0$  の log-log プロットをとると直線が得られ、Eq (5-19)によって反応速度の  $Zn^{2+}$  イオン濃度依存性が説明できることがわかった。このことより、前駆平衡として Freundlich 型の  $Zn^{2+}$  イオンのシリケートガラスへの吸着が生じてからシリケートガラス表面での  $H_2$ -tetraol **1** の Zn 錯体の形成反応が起きることが示唆された。



**Figure 5-5.** Plot of  $\log k_{obs}$  against  $\log [Zn^{2+}]_0$ . The line was obtained by least-squares line fit to the data according to eq (5-19).

#### 4. 結論

シリケートガラス表面に化学吸着している H<sub>2</sub>-tetraol **1** の単分子膜を(CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>Zn/MeOH 溶液に浸すことで、固体表面上でポルフィリンの Zn 配位反応が進行することを確認し、2~4 章で作製したポルフィリンの単分子膜はさらに化学修飾できることを実証した。また、UV-vis 測定によりその反応を追跡することで反応速度を算出した。塩効果の実験より、静電相互作用を駆動力として反応が進行していることが考えられる。また、Zn<sup>2+</sup>イオンのシリケートガラスへの吸着を考慮した吸着等温式からメカニズムを検討した結果、前駆平衡として Freundlich 型の Zn<sup>2+</sup>イオンのシリケートガラスへの吸着が生じてからシリケートガラス表面での H<sub>2</sub>-tetraol **1** の Zn 錯体の形成反応が起こることが示唆された。しかし、2 章で示したように H<sub>2</sub>-tetraol **1** の単分子膜表面にはシリケートガラスと未反応の OH 基が存在し、また H<sub>2</sub>-tetraol **1** のシリケートガラス上での配向性も不均一なことを考慮すると、そのような不確定な要素を取り除けるヒドロキシポルフィリンから作製した単分子膜を用いてメカニズムを検討する必要があると思われる。

## 5. 参考文献

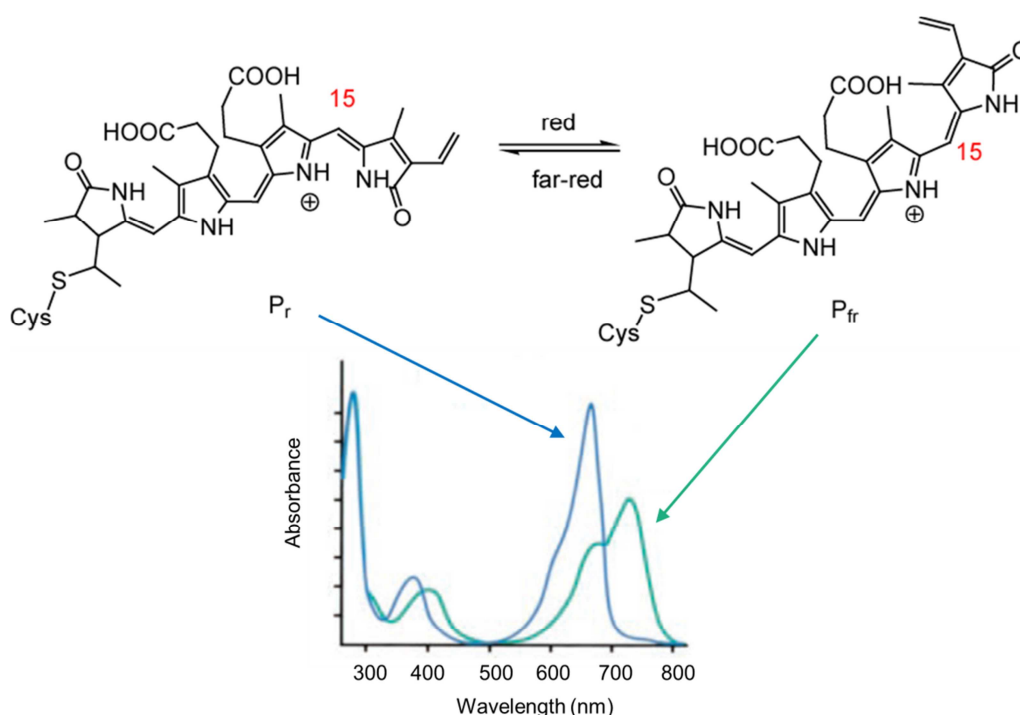
- [1] (a) L. W. Schwartz, S. Garoff, *Langmuir* **1985**, *1*, 219. (b) K. Motesharei, D. C. Myles, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 6647. (c) H. Yamada, H. Imahori, Y. Nishimura, I. Yamazaki, T. K. Ahn, S. K. Kim, D. Kim, S. Fukuzumi, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 9129.
- [2] (a) R. M. Crooks, A. J. Ricco, *Acc. Chem. Res.* 1998, *31*, 219. (b) M. Crego-Calama, D. N. Reinhoudt, *Adv. Mater.* **2001**, *13*, 1171. (c) R. C. Major, X. Y. Zhu, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 8454.
- [3] (a) D. W. Kim, K. K. Kim, E. B. Lee, J. S. Kim, *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* **2012**, *250*, 33. (b) R. C. Major, X. Y. Zhu, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 8454. (c) S. Zhang, C. M. Cardona, L. Echegoyen, *Chem. Commun.* **2006**, 4461.
- [4] A. Gulino, S. Bazzano, P. Mineo, E. Scamporrino, D. Vitalini, I. Fragalà, *Chem. Mater.* **2005**, *17*, 521.
- [5] E. Sariola-Leikas, M. Hietala, A. Veselov, O. Okahotnikov, S. L. Semjonov, N. V. Tkachenko, H. Lemmetyinen, A. Efimov, *J. Colloid Interface Sci.* **2012**, *369*, 58.
- [6] (a) J. T. Joyce, F. R. Laffir, C. Silen, *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 12502. (b) M. C. So, S. Jin, H-J. Son, G. P. Wiederrecht, O. K. Farha, J. T. Hupp, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 15698. (c) F. B. Abdelrazzaq, R. C. Kwong, M. E. Thompson, *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124*, 4796.
- [7] (a) H. Kang, P. Zhu, Y. Yang, A. Facchetti, T. J. Marks, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 15974. (b) A. Facchetti, A. Abbotto, L. Beverina, M. E. Vand der boom, P. Dutta, G. Evmenenko, G. A. Pagani, T. Marks, *Chem. Mater.* **2003**, *15*, 1064.

## 第 6 章 トリアリールピリンジオンのソルバトクロミズム：非プロトン性アミド溶媒およびアミン中での遠赤色吸収のピリンジオンの形成

### 1. 緒言

植物の光レセプターである **phytochrome** は生理学的に不活性な赤色光吸収型( $P_r$ :  $\lambda_{\max} = 660 \text{ nm}$ )と生理学的に活性な遠赤色光吸収型( $P_{fr}$ :  $\lambda_{\max} = 730 \text{ nm}$ )の 2 つの構造の間を光により可逆的に相互変換することが知られている。これは **phytochrome** の活性部位でリニアテトラピロールである **phytochromobilin** の構造が光によって異性化し<sup>1</sup>、それに付随して周囲のアポタンパク質内の構造の変化も生じることで、**phytochromobilin** と周囲の分子間の相互作用(水素結合など)が変化し、**phytochromobilin** の吸収スペクトルが変化するためである (Figure 6-1)。

このようにリニアテトラピロールはポルフィリンと比べて、周りの環境や外部刺激により容易にコンフォメーションを可逆的に変化させることが可能で、さらに付随して光特性も変化するため、様々な光・電子材料への応用が期待できる。Mizutani らはリニアテトラピロールであるピラジエノン<sup>2</sup>を有機分子スイッチの活性層として用いている<sup>2</sup>。

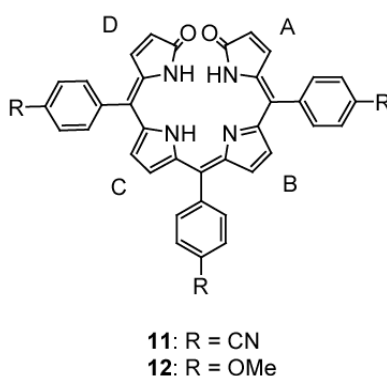


**Figure 6-1.** Structural formulas of  $P_r$  chromophore and  $P_{fr}$  chromophore interconverted by light, and absorption spectra of  $P_r$  and  $P_{fr}$ .

**Phytochrome** の構造は X 線結晶構造解析及び UV-vis スペクトル、NMR、ラマンスペクトルにより解明されており<sup>3</sup>、 $P_r$ では **phytochromobilin** は 4Z、9Z、15Z の立体配置を取るのに対し、 $P_{fr}$ では 4Z、9Z、15 Z の立体配置を取ることがわかっている。一方、**phytochromobilin** と周囲のアポタンパク質間の相互作用は完璧には解明されておらず、どのような相互作用が働いて **phytochromobilin** の

吸収スペクトルが変化するかはわかっていない。したがって、リニアテトラピロールを光・電子材料として用いるにあたって、リニアテトラピロールの光特性の変化を及ぼした相互作用を解明することは非常に重要となる。

本研究では phytochromobilin の類似化合物であるトリアリールビリンジオン (Chart 6-1)において、溶媒中で phytochrome の吸収スペクトル変化に似たソルバトクロミズムが観察されたことを報告する。極性溶媒中では  $P_r$  に類似した赤色光吸収のスペクトル ( $\lambda_{\max} = 630 \text{ nm}$ ) が得られたのに対し、DMF や 1-methylpyrrolidone のような非プロトン性極性溶媒中において  $P_{fr}$  に類似した遠赤色光吸収のスペクトル ( $\lambda_{\max} = 730 \text{ nm}$ ) が得られた。また、プロトン性極性溶媒である MeOH 中のビリンジオンに比較的高濃度のアミンを添加しても  $P_{fr}$  に類似した遠赤色光吸収のスペクトル ( $\lambda_{\max} = 730 \text{ nm}$ ) が得られた。この吸収スペクトル変化を引き起こす原因となったビリンジオンと溶媒およびアミン間との相互作用について、UV-vis スペクトル測定および分子軌道計算を用いて検討した。



**Chart 6-1.** (4Z, 9Z, 15Z)-5,10,15-Tris(4-cyanophenyl)-(21H, 23H, 24H)-1,19,21,24-tetrahydro-1,19-bilindione (**11**) and (4Z, 9Z, 15Z)-5,10,15-tris(4-methoxyphenyl)-(21H, 23H, 24H)-1,19,21,24-tetrahydro-1,19-bilindione (**12**)

## 2. 実験

### 2. 1. 試薬および測定器具

試薬および溶媒は市販のものをそのまま使用した。

高分解能質量分析スペクトルは JEOL 社製の MStation JMS-700 質量分析計から得た。その他の測定は第 2 章で示した機器を用いて行った。

### 2. 2. 合成

ビリンジオン **11** および **12** は Scheme 6-1 に従って合成した<sup>4</sup>。

#### 2. 2. 1. (4Z, 9Z, 15Z)-5,10,15-Tris(4-cyanophenyl)-(21H, 23H, 24H)-1,19,21,24-tetrahydro-1,19-bilindione (**11**)の合成

2 L の 2 口反応器に  $\text{CHCl}_3$  (600 mL) を入れ、30 分酸素バブリングした。[5,10,15,20-Tetra(4-cyanophenyl)porphyrinato]iron (III) **42** (455 mg, 0.57 mmol) およびアスコルビン酸 (6.25 g,  $3.52 \times 10^{-2} \text{ mol}$ )、pyridine (75.2 mL, 0.92 mol) を加え、酸素バブリングをしながら室温で 2

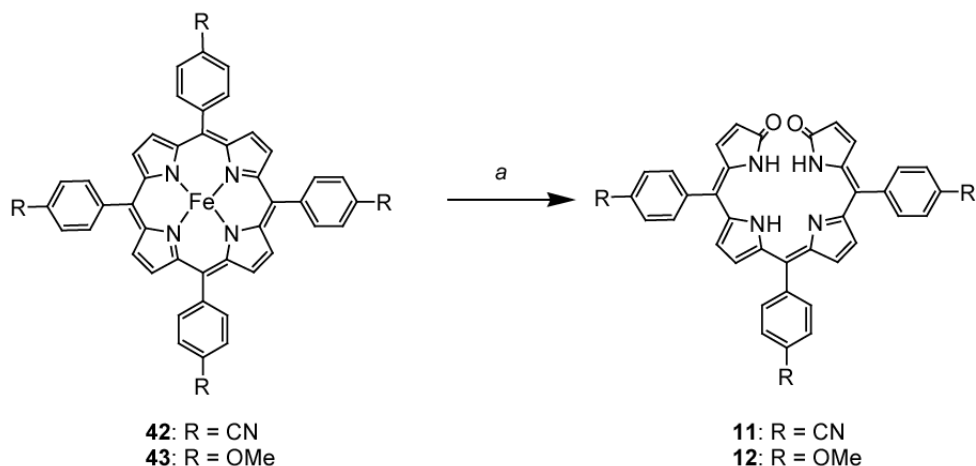
時間攪拌した。反応をクエンチするために 2 M HCl (aq) (600 mL)を加え、さらに室温で 2 時間攪拌した。その後、蒸留水 (4 回)で洗浄し、有機相を Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> で乾燥した。Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> を吸引濾過により取り除き、溶媒を減圧留去することで黒色の固体を得た。この黒色の固体から湿式シリカゲルクロマトグラフィー (展開溶媒は CHCl<sub>3</sub>:acetone = 15:1)によりビリンジオン **11** と他の色素を単離した。さらに湿式シリカゲルクロマトグラフィー (展開溶媒は CHCl<sub>3</sub>:acetone = 10:1)で精製することで、青色の固体の **11** を得た。 (24.1 mg, 6.7 %)

<sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = 6.33 (d, *J* = 5.80 Hz, 2H; pyrrole H-2), 6.50 (d, *J* = 4.35 Hz, 2H; pyrrole H-7), 6.70 (d, *J* = 4.35 Hz, 2H; pyrrole H-8), 7.01 (d, *J* = 5.80 Hz, 2H; pyrrole H-3), 7.51 (d, *J* = 8.00 Hz, 4H; 5,15-phenylene), 7.64 (d, *J* = 7.95 Hz, 2H; 10-phenylene), 7.70 (d, *J* = 8.00 Hz, 4H; 5,15-phenylene), 7.82 (d, *J* = 7.95 Hz, 2H; 10-phenylene); <sup>13</sup>C NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 122.3, 125.2, 132.3, 137.6, 140.5, 143.1, 153.2, 171.0 ppm; MS (MALDI-TOF): *m/z* = 634 [M + H]<sup>+</sup>; HRMS (FAB): found 633.1901, calcd. for C<sub>40</sub>H<sub>23</sub>N<sub>7</sub>O<sub>2</sub> *m/z* = 633.1913.

#### 2. 2. 2. (4*Z*, 9*Z*, 15*Z*)-5,10,15-Tris(4-methoxyphenyl)-(21*H*, 23*H*, 24*H*)-1,19,21,24-terahydro-1,19-bilindione (**12**)の合成

2 L の 2 口反応器に CHCl<sub>3</sub> (600 mL)を入れ、30 分酸素バブリングした。[5,10,15,20-Tetra(4-methoxyphenyl)porphyrinato]iron (III) **43** (494 mg、0.60 mmol)およびアスコルビン酸 (5.49 g、3.09 × 10<sup>-2</sup> mol)、pyridine (68.4 mL、0.84 mol)を加え、酸素バブリングをしながら室温で 4 時間攪拌した。反応をクエンチするために 2 M HCl (aq) (900 mL)を加え、さらに室温で 2 時間攪拌した。その後、蒸留水 (4 回)で洗浄し、有機相を Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> で乾燥した。Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> を吸引濾過により取り除き、溶媒を減圧留去することで、黒色の固体を得た。この黒色の固体から湿式シリカゲルクロマトグラフィー (展開溶媒は CHCl<sub>3</sub>:acetone = 30:1)によりビリンジオン **12** と他の色素を単離した。さらに湿式シリカゲルクロマトグラフィー (展開溶媒は CHCl<sub>3</sub>:acetone = 20:1)により精製することで青色の固体の **12** を得た。 (7.7 mg, 1.9 %)

<sup>1</sup>H NMR (500 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ (ppm) = 3.77 (s, 6H; CH<sub>3</sub>), 3.90 (s, 3H; CH<sub>3</sub>), 6.20 (d, *J* = 5.00, 2H; pyrrole H-2), 6.50 (d, *J* = 4.00 Hz, 2H; pyrrole H-7), 6.77 (d, *J* = 4.00 Hz, 2H; pyrrole H-8), 6.87 (d, *J* = 10.0 Hz, 4H; 5,15-phenylene H-3'), 6.99 (overlapped two doublets, 2H; pyrrole H-3), 7.29 (d, *J* = 10.0 Hz, 4H; 5,15-phenylene H-2'), 7.47 (d, *J* = 10.0 Hz, 2H; 10-phenylene H-2'); <sup>13</sup>C NMR (125 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ = 121.3, 123.7, 130.1, 138.1, 139.8, 143.3, 153.3, 171.6 ppm; MS (MALDI-TOF) : *m/z* = 649 [M + H]<sup>+</sup>; HRMS (FAB): found 648.2373, calcd. for C<sub>40</sub>H<sub>32</sub>N<sub>4</sub>O<sub>5</sub> *m/z* = 648.2373.



**Scheme 6-1.** Syntheses of bilindione **11** and **12**. Reagents and conditions: (a) 1. ascorbic acid, O<sub>2</sub>, pyridine, rt; 2. 2 M HCl (aq).

### 3. 結果および考察

#### 3.1. ビリンジオン **11** および **12** の構造のキャラクタリゼーション

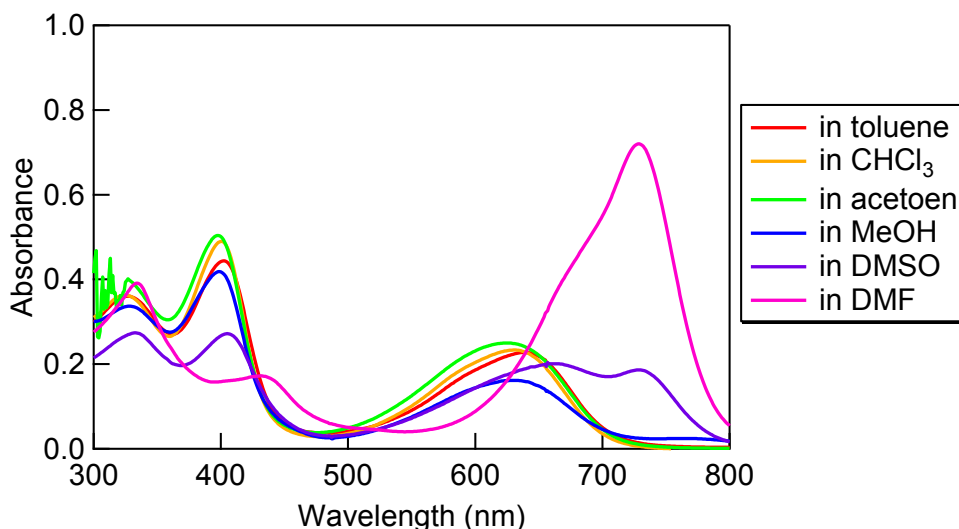
**11** と **12** の構造のキャラクタリゼーションは CDCl<sub>3</sub> で測定した <sup>1</sup>H NMR スペクトルのパターン<sup>5</sup>より行った。**11** と **12** の <sup>1</sup>H NMR スペクトルより、ピロール環のβプロトンに由来するピークが4つ確認され、2つのジピロールユニットは等価であることがわかった。したがって、**11** と **12** は、Chart 6-1 に示したように 4Z, 9Z, 15Z, 5syn, 10 syn, 14syn の構造を取っていることがわかった。

#### 3.2. 種々の溶媒中のビリンジオン **11** の UV-vis スペクトル

Toluene および CHCl<sub>3</sub>、acetone、MeOH、DMSO、DMF 中の **11** の UV-vis スペクトルを Figure 6-2 に示した。CHCl<sub>3</sub> 中の **11** は可視領域で2つの吸収帯 (長波長側: λ<sub>max</sub> = 631 nm、短波長側: λ<sub>max</sub> = 400 nm) を有する。Q-バンド (長波長側の吸収帯) よりソーレー帯 (短波長側の吸収帯) の吸光度が大きい。このようなスペクトルの特徴は天然に存在する bilindione (例: aetiobiliverdin-IVγ<sup>6</sup>) に類似している。非極性溶媒である toluene および非プロトン性極性溶媒である acetone、プロトン性極性溶媒である MeOH 中でも同様のスペクトルが得られた。このような赤色光吸収型は P<sub>r</sub> と呼ばれている。一方、DMF 中の **11** の Q-バンドの極大吸収波長が λ<sub>max</sub> = 729 nm にレッドシフトし、さらに吸光度がソーレー帯より大きくなる。このような遠赤外光吸収型は P<sub>f</sub> と呼ばれている。また、DMSO 中では P<sub>r</sub> と P<sub>f</sub> の両方が混在している。

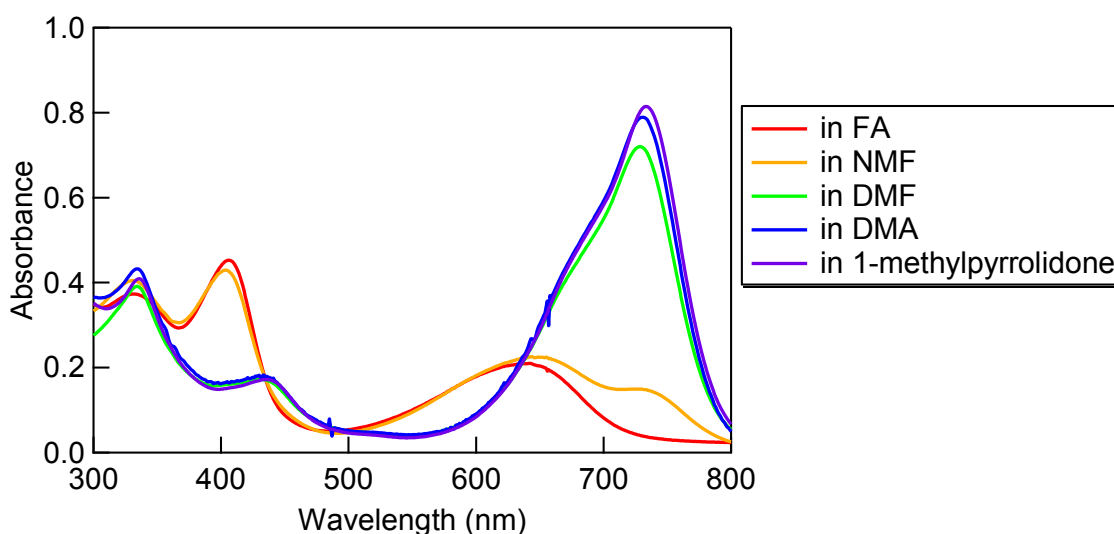
**11**/DMF 溶液に過剰量の CHCl<sub>3</sub> を加えた後、蒸留水で数回洗浄して DMF を取り除き、その **11**/CHCl<sub>3</sub> 溶液の UV-vis スペクトルを測定したところ、P<sub>r</sub> の吸収スペクトルが得られた。このことから DMF 中での P<sub>f</sub> の形成は可逆的であると考えられる。





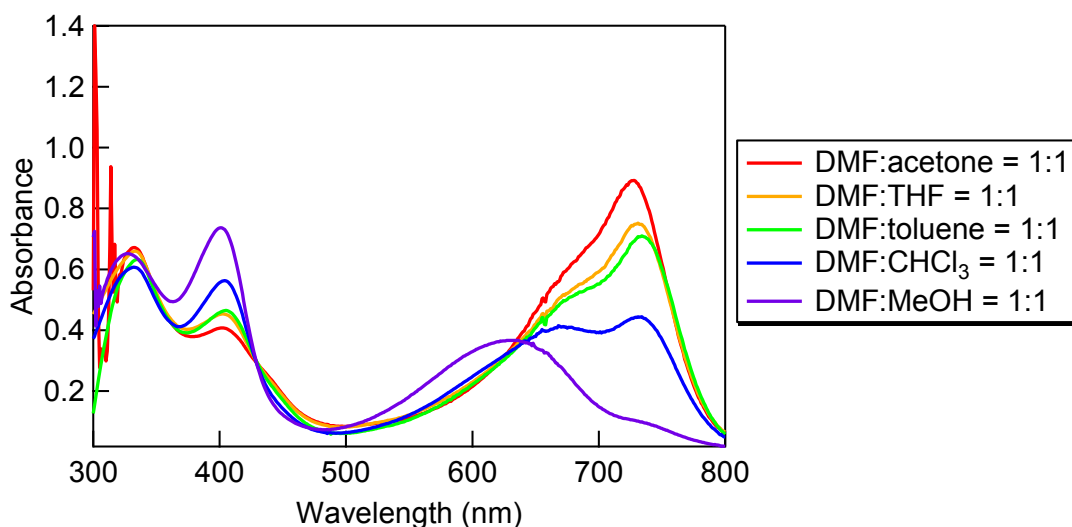
**Figure 6-2.** UV-vis spectra of bilindione **11** in various solvents.

Figure 6-3 に種々のアミド溶媒中の **11** の UV-vis スペクトルを示した。Formamide (FA)や *N*-methylformamide (NMF)のようなプロトン性アミド溶媒では  $P_r$  が顕著に存在したが、非プロトン性アミド溶媒である DMF および *N,N*-dimethylacetamide (DMA)、1-methylpyrrolidone 中では  $P_{fr}$  が支配的に存在した。



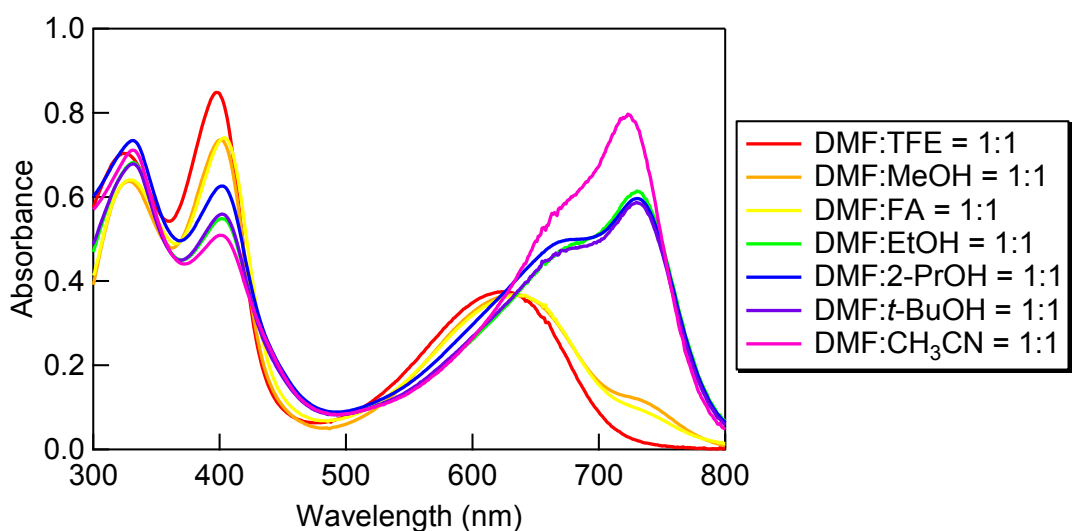
**Figure 6-3.** UV-vis spectra of bilindione **11** in various amides.

Figure 6-4 に種々の DMF:MeOH = 1:1 (v/v) および DMF:acetone = 1:1 (v/v)、DMF:THF = 1:1 (v/v)、DMF:CHCl<sub>3</sub> = 1:1 (v/v)、DMF:toluene = 1:1 (v/v) の混合溶媒中での **11** の UV-vis スペクトルを示した。MeOH > CHCl<sub>3</sub> > toluene ≈ THF ≈ acetone の順で  $P_{fr}$  の形成を阻害していることが分かる。この結果より、ビリンジオンと溶媒間の水素結合が  $P_r$ - $P_{fr}$  間の平衡の変化を引き起こしていることが示唆された。また、非プロトン性の極性溶媒のときのみ  $P_{fr}$  を形成することより、溶媒との水素結合でビリンジオンは水素結合ドナー(D 環の NH のプロトン)として働くと思われる。



**Figure 6-4.** UV-vis spectra of bilindione **11** in mixed solvents containing DMF and co-solvents in a 1:1 (v/v) ratio.

Figure 6-5 に様々な水素結合ドナー性の極性溶媒と DMF の混合溶媒中の **11** の UV-vis スペクトルを示した。2,2,2-trifluoroethanol (TFE) および MeOH、FA を DMF との混合溶媒として用いた場合、 $P_r$  が支配的に形成したが、EtOH および 2-PrOH、*tert*-BuOH、 $\text{CH}_3\text{CN}$  を DMF の混合溶媒として用いた場合、 $P_{fr}$  が支配的に形成した。極性溶媒の水素結合ドナー性は  $\text{TFE} > \text{MeOH} > \text{EtOH} > \text{2-propanol} > \text{FA} \approx \text{tert-butanol} > \text{CH}_3\text{CN}$  の順に減少するため、 $P_{fr}$  の形成においてビリンジオンと DMF との水素結合が関与していることが示唆される。

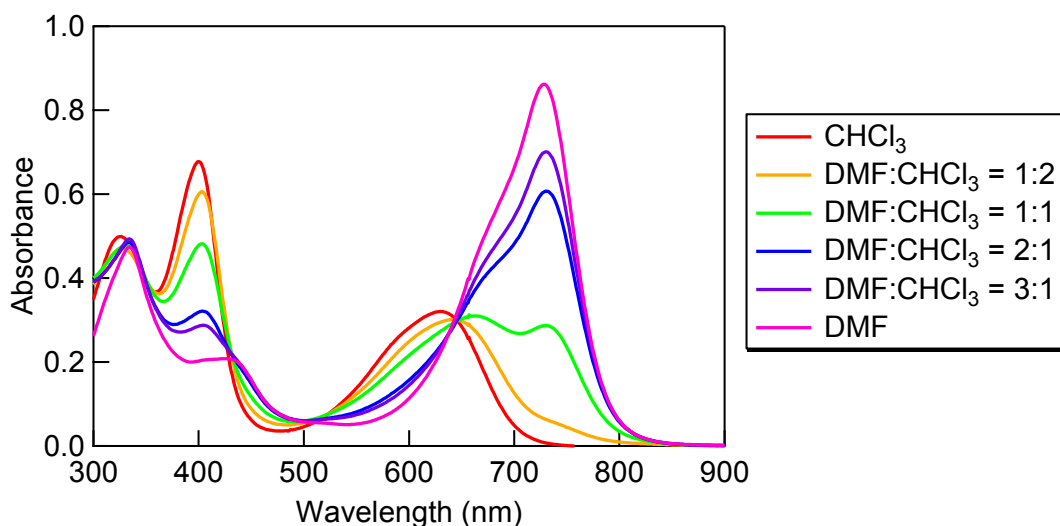


**Figure 6-5.** UV-vis spectra of bilindione **11** in mixed solvents containing DMF and polar solvents with varying hydrogen donor properties in a 1:1 (v/v) ratio.

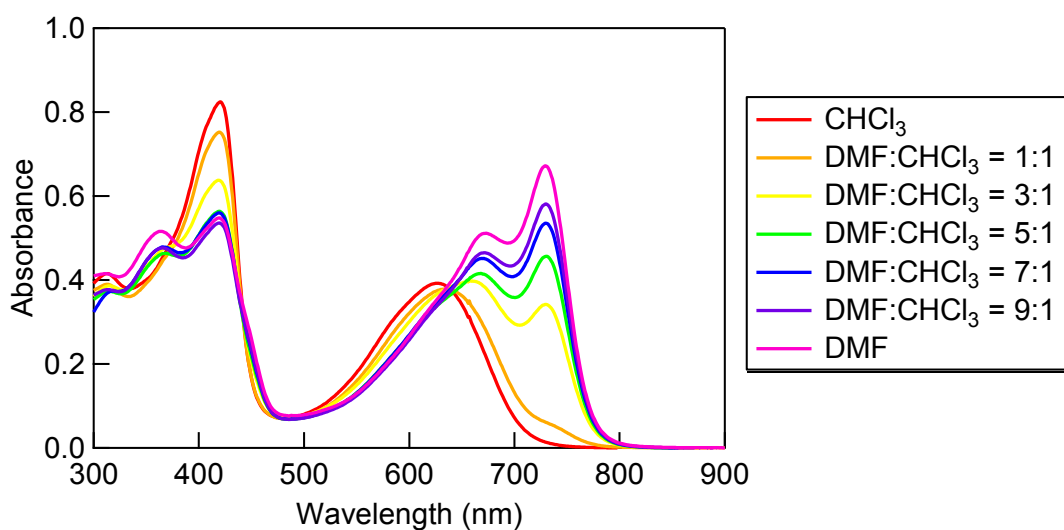
### 3. 3. ソルバトクロミズムに対するビリンジオンのアリアル基に有する置換基(電子求引基および電子供与基)の効果

アリアル基に電子求引基である CN 基を有する **11** とアリアル基に電子供与基である OMe 基を有する **12** のソルバトクロミズムを比較した。Figure 6-6 および Figure 6-7 に DMF と  $\text{CHCl}_3$  の混合溶媒中の **11** および **12** の UV-vis スペクトルを示した。また、 $P_{fr}$  に由来する  $\lambda = 730 \text{ nm}$  の吸光度を混合溶媒中の  $\text{CHCl}_3$  のモル分率でプロットしたものを Figure 6-8 に示した。Figure 6-8 より **12** は **11** と比べてより少量の  $\text{CHCl}_3$  で  $P_{fr}$  の形成が阻害されるので、電子求引基を有する **11** の方がより DMF 溶媒中で  $P_{fr}$  を形成しやすいことがわかった。

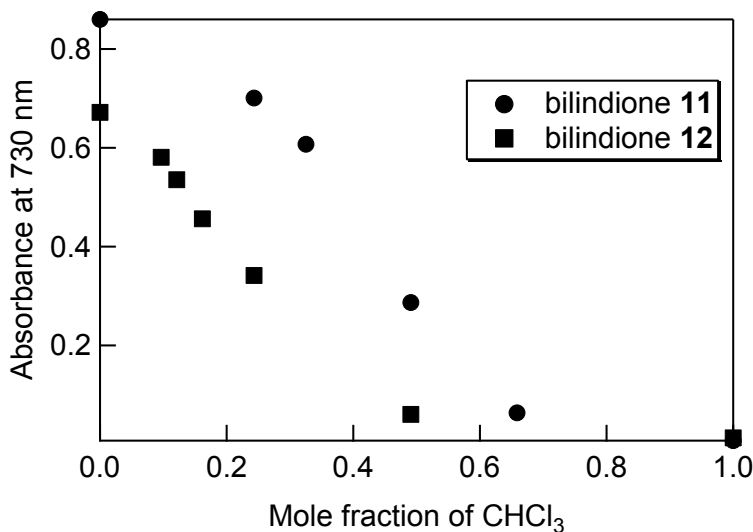
この置換基の効果および様々な水素結合ドナー性の極性溶媒と DMF の混合溶媒中でのスペクトル変化の結果より、アミド溶媒との相互作用においてビリンジオンは水素結合ドナーとして働いていることが示唆される。ビリンジオンの A および C 環の NH は B 環の N と分子内水素結合しているので、ビリンジオンの D 環の NH が水素結合に関与していると思われる。



**Figure 6-6.** UV-vis spectra of bilindione **11** in mixed solvents containing DMF and  $\text{CHCl}_3$  in a 0:1, 1:2, 1:1, 2:1, 3:1 and 1:0 (v/v) ratio.



**Figure 6-7.** UV-vis spectra of bilindione **12** in mixed solvents containing DMF and  $\text{CHCl}_3$  in a 0:1, 1:1, 3:1, 5:1, 7:1, 9:1 and 1:0 (v/v) ratio.



**Figure 6-8.** Plot of the absorbance at 730 nm of bilindione **11** and **12** in DMF- $\text{CHCl}_3$  mixed solvents against mole fraction of  $\text{CHCl}_3$ .

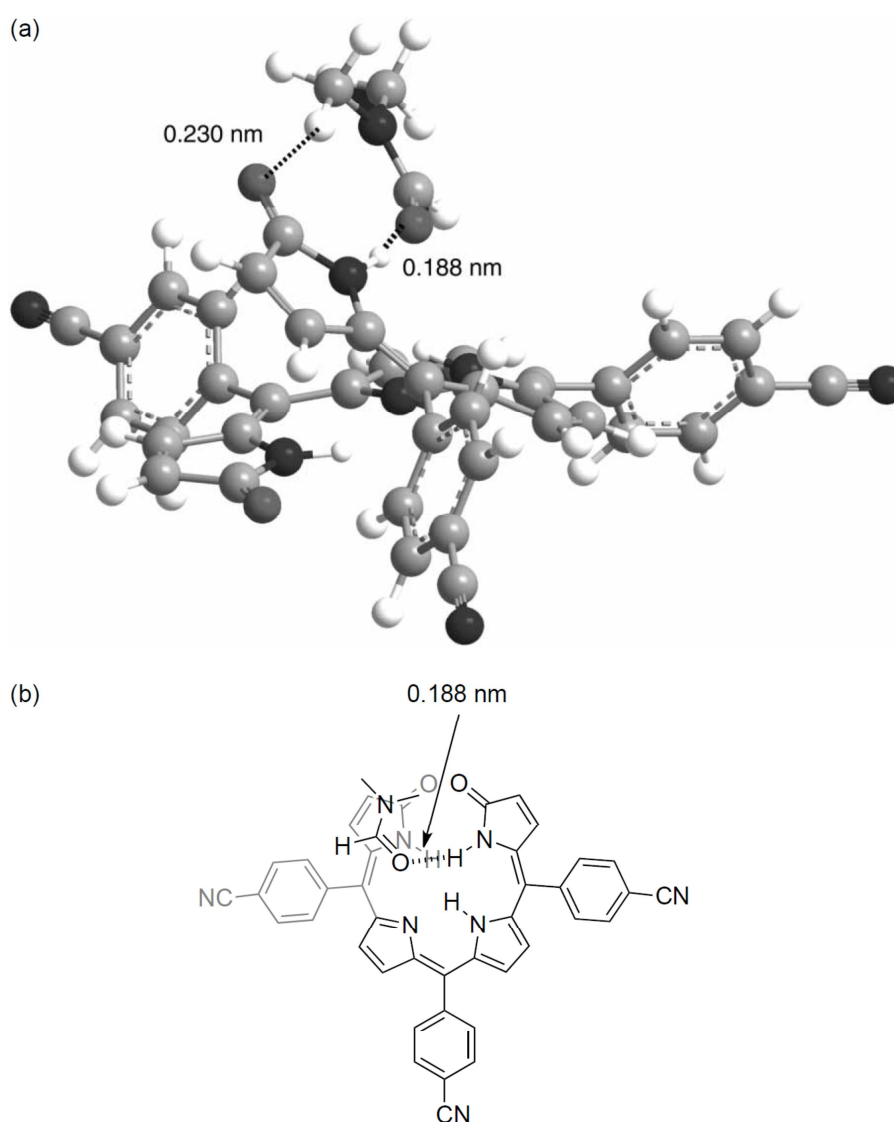
### 3. 4. **11**-DMF 錯体の構造および励起状態の分子起動計算

ソルバトクロミズムを引き起こす **11**-DMF 間の相互作用に関してより検討するために、B3LYP/6-31G(d)レベルで **11** および **11**-DMF 錯体、**11** のアニオン(**11** - H<sup>-</sup>)、**11** のカチオン (**11** + H<sup>+</sup>) の最適化構造の分子軌道計算<sup>7</sup>を行った。またそれらの励起状態 time-dependent DFT<sup>8</sup>を用いて計算した。

**11**-DMF 錯体の最適化構造を Figure 6-9 に示した。**11** の D 環の NH の H と DMF のカルボニル基

の酸素との距離は 0.188 nm であった。また、B3LYP/6-31G(d)レベルで **11**-DMF 錯体と **11** および DMF の基底状態のエネルギーの差から錯体の形成は発熱反応 (14.0 kcal/mol)であることがわかった。このエンタルピー変化は水素結合形成および van der Waals 相互作用によるものと思われる。

励起状態の time-dependent DFT 計算より、**11** および **11**-DMF 錯体、(**11** - H)<sup>-</sup> (D 環の NH から H<sup>+</sup> が脱離した **11**)、(**11** + H)<sup>+</sup> (B 環の N に H<sup>+</sup> が付加した **11**)の極大吸収波長 (振動子強度)はそれぞれ 620.2 nm ( $f=0.24$ )、640.1 nm ( $f=0.25$ )、746.7 nm ( $f=0.25$ )、691.2 nm ( $f=0.31$ )であった。分子軌道計算から、水素結合では Q-バンドが適度にレッドシフトするのに対し、脱プロトン化すると相当量でレッドシフトすることがわかる。Stanck らは phytochrome の P<sub>fr</sub> の形成のモデル実験として 2,3-dihydrobilindione に塩基を加えることで極大吸収波長が 582 nm から 784 nm にレッドシフトすることを報告している<sup>9</sup>。しかし、本研究のビリンジオンのソルバトクロミズムの実験より、ビリンジオンを脱プロトン化せずとも、水素結合による相互作用により同様のスペクトル変化をすることが示唆された。



**Figure 6-9.** (a) Optimised structure of the bilindione **11**-DMF complex at the B3LYP/6-31G(d) level. (b) Schematic representation of the complex.

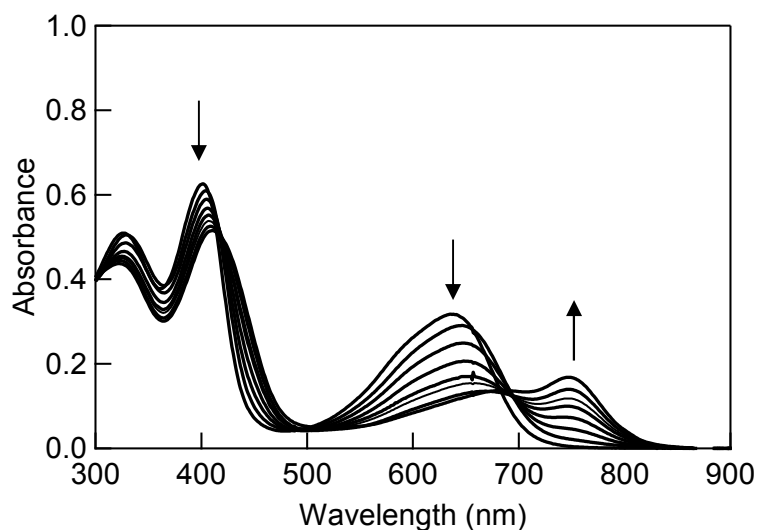
### 3.5. アミンを含んだ溶媒中の **11** の UV-vis スペクトル

$P_r$ の吸収スペクトルを示す **11** の溶液 (溶媒: toluene および  $CHCl_3$ 、THF、MeOH)に種々のアミン (0.1 ~ 1 M)を添加すると、いくつかのアミン (butylamine および 1,2-ethanediamine、1,3-propanediamine、*N*-ethylbutylamine、pyrrolidine、piperidine、triethylamine、*N,N,N',N'*-tetramethylethylenediamine)で  $P_r$ の吸収スペクトルに変化した。アミド溶媒によって引き起こされたソルバトクロミズムと異なり、プロトン性アミン (第 1 級アミンおよび第 2 級アミン)と非プロトン性アミン (第 3 級アミン)の両方で  $P_r$ が形成された。Table 6-1 にアミン添加による **11** の溶液 (溶媒: toluene および  $CHCl_3$ 、THF、MeOH)の吸収スペクトルの変化および Benesi-Hildebrand プロットにより求めた結合定数をまとめた。1,2-ethanediamine および 1,3-propanediamine、pyrrolidine は最も敏感で全ての溶媒において吸収スペクトルの変化が見られた。また、triethylamine が最もスペクトルがシフトしたのに対し、pyridine はどの溶媒でもスペクトルが変化しなかった。MeOH 中において pyridine 以外のすべてのアミンで **11** の吸収スペクトルの変化が見られ、また結合定数が最も大きかったのに対し、toluene 中ではいくつかのアミンが高濃度に存在するときのみスペクトルの変化が確認された。**11** の溶液 (溶媒: toluene および  $CHCl_3$ 、THF、MeOH)に 1,2-ethanediamine を添加した際の UV-vis スペクトルの変化を Figure 6-10 ~ 6-13 に示す。

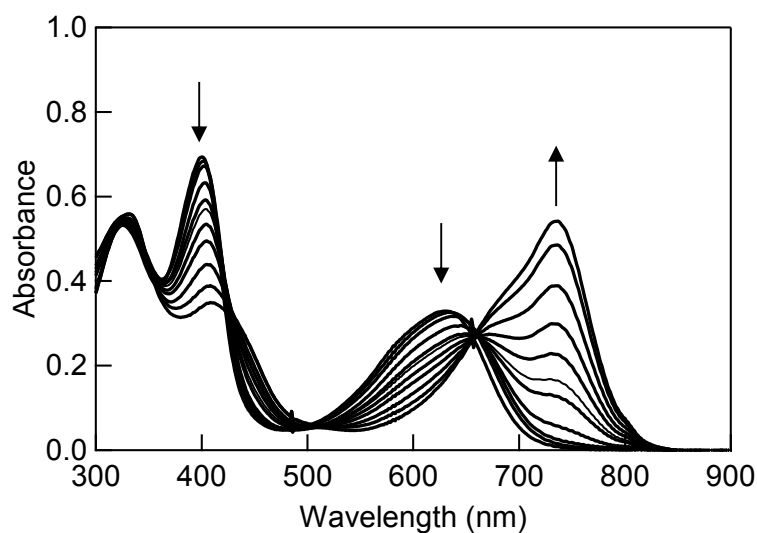
**Table 6-1.** Binding constants  $K$  and UV-vis spectra of bilindione **11**-amine complexes in toluene,  $CHCl_3$ , THF or MeOH.

	Toluene		$CHCl_3$		THF		MeOH	
	$K$ ( $M^{-1}$ )	$\lambda_{max}$ (nm)	$K$ ( $M^{-1}$ )	$\lambda_{max}$ (nm)	$K$ ( $M^{-1}$ )	$\lambda_{max}$ (nm)	$K$ ( $M^{-1}$ )	$\lambda_{max}$ (nm)
Butylamine	A	a	a	a	1.3	736	18	731
1,2-Ethanediamine	2.2	747	0.5	736	3.3	735	13	728
1,3-Propanediamine	2.1	747	0.1	728	6.3	735	12	727
<i>N</i> -Ethylbutylamine	A	a	a	a	2.3	734	23	729
Pyrrolidine	3.5	750	1.1	737	1.7	735	21	728
Piperidine	1.3	780	0.4	735	2	736	19	729
Triethylamine	A	a	a	a	a	A	17	727
<i>N,N,N',N'</i> -Tetramethyl-1,2-ethanediamine	A	a	a	a	1.4	734	16	719
Pyridine	A	a	a	a	a	A	a	a

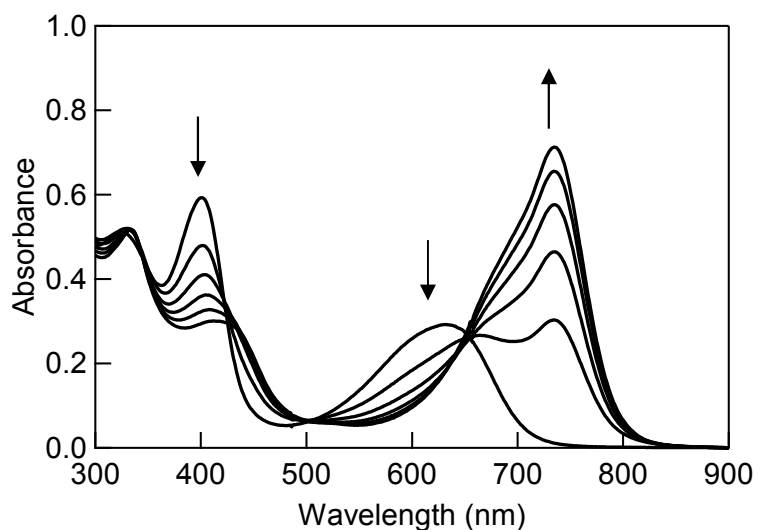
Note: 'a' indicates no spectral changes were observed even in the presence of 1.2 M of amines.



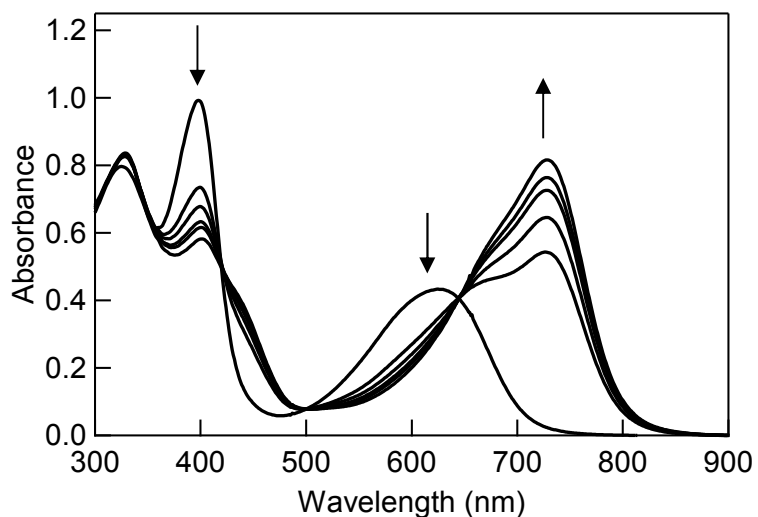
**Figure 6-10.** UV-vis spectral changes of bilindione **11** in toluene. [1,2-ethanediamine] = 0, 0.012, 0.24, 0.35, 0.46, 0.58, 0.69, 0.79 M. Arrows indicate increasing order of 1,2-ethanediamine. Binding constant determined by the Benesi-Hildebrand plot was  $2.2 \text{ M}^{-1}$ .



**Figure 6-11.** UV-vis spectral changes of bilindione **11** in  $\text{CHCl}_3$ . [1,2-ethanediamine] = 0, 0.029, 0.058, 0.35, 0.46, 0.58, 0.69, 0.79 M. Arrows indicate increasing order of 1,2-ethanediamine. Binding constant determined by the Benesi-Hildebrand plot was  $0.54 \text{ M}^{-1}$ .



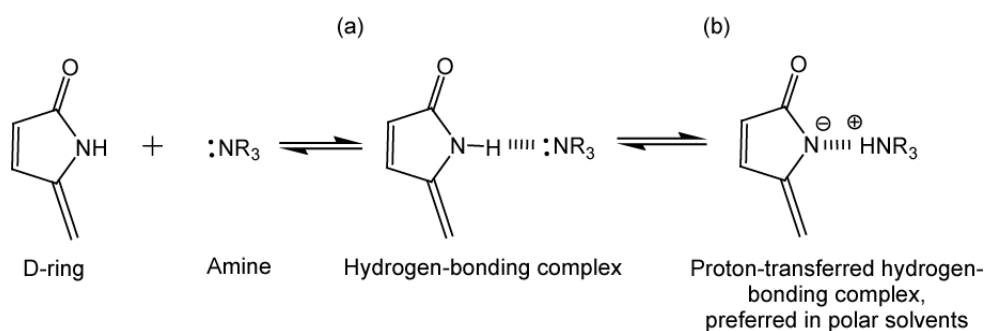
**Figure 6-12.** UV-vis spectral changes of bilindione **11** in  $\text{CHCl}_3$ .  $[\text{1,2-ethanediamine}] = 0, 0.12, 0.24, 0.35, 0.46, 0.58 \text{ M}$ . Arrows indicate increasing order of 1,2-ethanediamine. Binding constant determined by the Benesi-Hildebrand plot was  $3.2 \text{ M}^{-1}$ .



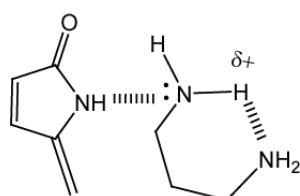
**Figure 6-13.** UV-vis spectral changes of bilindione **11** in  $\text{CHCl}_3$ .  $[\text{1,2-ethanediamine}] = 0, 0.12, 0.24, 0.35, 0.46, 0.58 \text{ M}$ . Arrows indicate increasing order of 1,2-ethanediamine. Binding constant determined by the Benesi-Hildebrand plot was  $12.5 \text{ M}^{-1}$ .



溶媒の効果がアミド溶媒とアミン添加の場合で異なる。アミド溶媒の場合、非プロトン性アミド溶媒と無極性溶媒の混合溶媒のときが最も  $P_H$  が形成されやすいのに対し、アミンの添加のときは逆にプロトン性極性溶媒を用いた方がより  $P_H$  が形成されやすかった。このことより、プロトン性極性溶媒中においてビリンジオンとアミンの間で、Scheme 6-2 (b)のようなプロトン移動型の水素結合<sup>10</sup>が働いていると可能性があることが示唆された。このプロトン移動型の水素結合錯体はイオン性なので、極性溶媒では安定である。一方、無極性溶媒中では Scheme 6-2 (b)のようなプロトン移動型の水素結合錯体は形成しにくく、ビリンジオンとアミンの間で Scheme 6-2 (a)に示したような通常の水素結合錯体を形成すると思われる。こちらの錯体はビリンジオンとの立体障害の影響が生じるため、toluene や  $CHCl_3$  中では立体構造が固定されている pyrrolidine や Scheme 6-3 に示したような隣接基の効果により水素結合がアシストされる diamine を添加した場合のみ  $P_H$  が形成されたと思われる。Amine と *p*-nitrophenol の系においても同様のプロトン移動型の水素結合錯体は極性溶媒中で優先的に形成することが報告されている<sup>11</sup>。



**Scheme 6-2.** (a) Normal hydrogen-bonding complex and (b) proton-transferred hydrogen-bonding complex .



**Scheme 6-3.** Hydrogen-bonding complex of bilindione-1,3-propanediamine.

#### 4. 結論

非プロトン性アミド溶媒中もしくは比較的高濃度のアミンを添加することで、トリアリールピリンジオン **11** および **12** は天然の phytochrome の遠赤色光吸収型の  $P_{fr}$  に類似した UV-vis スペクトルを示すことを見出した。Toluene 中では **11** の Q-バンドの極大吸収波長が 631 nm に現れるのに対し、DMF 中では 729 nm に現れた。同様に DMA や 1-methylpyrrolidone などの非プロトン性アミド溶媒中では  $P_{fr}$  の形成が確認できたが、FA や NMF などのプロトン性アミド溶媒中では phytochrome の赤色光吸収型  $P_r$  の形成が確認された。アリール基に電子供与基を有する **12** と比較してアリール基に電子求引基を有する **11** の方が  $P_{fr}$  を形成しやすい。また、DMF と種々のプロトンドナー性の溶媒の混合溶媒中において、プロトンドナー性の強い溶媒ほど  $P_{fr}$  の形成を阻害することがわかった。これらのことより、非プロトン性アミド溶媒中のピリンジオンのソルバトクロミズムはピリンジオンと非プロトン性アミドの水素結合(ピリンジオンが水素結合ドナーとして働いている)によって生じたものだと示唆された。分子軌道計算により **11**-DMF 錯体の構造の最適化を行い、ピリンジオンの D 環の NH の H と DMF のカルボニル基の酸素との距離は 0.188 nm であり、錯体の形成反応は発熱反応 (14.0 kcal/mol) であることがわかった。このエンタルピー変化は水素結合形成によるものと思われる。一方、MeOH 中の **11** に比較的高濃度のアミン(butylamine や 1,2-ethanediamine、piperidine など)を添加することで  $P_{fr}$  の形成が確認された。アミド溶液中のソルバトクロミズムとは異なり、アミンを添加したときのソルバトクロミズムの場合、プロトン性極性溶媒中のほうが  $P_{fr}$  の方が形成されやすかった。プロトン性極性溶媒中においてピリンジオンとアミンの間でプロトン移動型の水素結合が働き、 $P_{fr}$  が形成したと思われる。このようにピリンジオンの光吸収波長が分子間水素結合によって制御できることがピリンジオンのソルバトクロミズムから明らかになった。したがって、リニアテトラピロール類の化合物を様々な光電子材料への応用する場合、分子間水素結合が 1 つキーワードとなると思われる。

## 5. 参考文献

- [1] (a) H. Falk, *The Chemistry of Linear Oligopyrroles and Bile Pigments*, Springer-Verlag, Vienna, New York, 1989. (b) T. Mizutani, S. Yagi, J. Porphyrins Phtalocyanines, **2004**, 8, 226.
- [2] E. Matsui, N. Matsuzawa, O. Harnack, T. Yamauchi, T. Hatazawa, A. Yasuda, T. Mizutani, *Adv. Mater.* **2006**, 18, 2523.
- [3] (a) W. Ruediger, F. Thuemmler, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1991**, 30, 1216. (b) C. Bongards, W. Gärtner, *Acc. Chem. Res.* **2010**, 43, 485.
- [4] R. Nakamura, K. Kakeya, N. Furuta, E. Muta, H. Nishisaka, T. Mizutani, *J. Org. Chem.* **2011**, 76, 6108.
- [5] T. Yamauchi, T. Mizutani, K. Wada, S. Horii, H. Furukawa, S. Masaoka, H-C, Chang, S. Kitagawa, *Chem. Commun.* **2005**, 1309.
- [6] H. Falk, G. Vormayr, L. Margulies, Y. Mazur, S. Metz, *Monatsh. Chem.* **1986**, 117, 849.
- [7] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. J.A. Montgomery, J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, O. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, D. J. Fox, *Gaussian 09, Revision A.02*, Gaussian, Inc.: Wallingford, CT, 2009.
- [8] R. A. Matute, R. Contreras, L. Gonzalez, *J. Phys. Chem. Lett.* **2010**, 1, 796.
- [9] M. Stanek, K. Grubmayr, *Chem. Eur. J.* **1998**, 4, 1660.
- [10] (a) T. Mizutani, H. Hara, O. Horiguchi, T. Ogoshi, *Tetrahedron Lett.* **1997**, 38, 1991. (b) T. Mizutani, H. Takagi, Y. Ueno, K. Yamamura, H. Ogoshi, *J. Phys. Org. Chem.* **1998**, 11, 737. (c) H. Takagi, T. Mizutani, T. Horiguchi, S. Kitagawa, H. Ogoshi, *Org. Biomol. Chem.* **2005**, 3, 2091. (d) J. Etxebarria, H. Degenbeck, A. Matsuyama, S. A. Felten, S. Serres, N. Nieto, A. Vidal-Ferran, *J. Org. Chem.* **2009**, 74, 8794.

[11] (a) H. Baba, A. Matsuyama, H. Kokubum, *J. Chem. Phys.* **1964**, 41, 895. (b) W. Libus, M. Mecik, W. Sulek, *J. Soln. Chem.* **1977**, 6, 865. (c) P. C. Dwivedi, A. K. Banga, N. Sharma, *Spectrochim. Acta.* **1986**, 42A, 623. (d) S. Hanessian, A. Gomtsyan, M. Simard, S. Rolelens, *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, 117, 7630. (e) R. Scott, S. Vinogradov, *J. Phy. Chem.* **1969**, 73, 1890.

## 第7章 結言

本研究では有機シラン化合物を用いずにシリケートガラス表面に化学的に安定なポルフィリンの単分子膜を形成する方法としてアルコールとシラノールとの脱水縮合反応に着目し、合成化学の観点から水酸基の数、水酸基間の距離、分子の疎水性、結晶の融点、水酸基が結合する炭素の立体障害などヒドロキシポルフィリンの分子構造を系統的に変化させ、縮合反応や生成したシリルエステル結合の化学的な安定性を検討し、安定な有機/無機界面の構築に必要な分子設計の指針を示すことに成功した。また、ポルフィリンと比べて、周りの環境や外部刺激で構造を変化させることが可能で、様々な光・電子材料への応用が期待できるリニアテトラピロールの1つであるビリンジオンの光吸収波長が分子間水素結合によって制御できることをビリンジオンのソルバトクロミズムから明らかにした。

第2章ではヒドロキシポルフィリンとシリケートガラスとの反応性は、導入するヒドロキシ基の数の増加やポルフィリンの融点を加熱温度付近まで低下させることで向上することが明らかになった。一方、シリルエステル結合を介してシリケートガラス表面に固定したポルフィリン単分子膜の酸性条件下での加水分解反応に対する安定性は、導入するヒドロキシ基の数を増加させることで安定性が向上し、またアルキル鎖により単分子膜表面を疎水的にすることで、シリルエステル結合への水の攻撃が効果的に制限することで単分子膜の安定性が更に向上することが明らかになった。また、アリール基の4位の位置にスペーサの **pentamethylene** 基を介して結合させたヒドロキシ基を4つもつ **1** はその4つあるヒドロキシ基のうち数点がシリケートガラスと未反応で、ポルフィリン環がシリケートガラスに対し平行な配向をしていないことが単分子膜の UV-vis スペクトルの形状および接触角測定、単分子膜の酸性条件下での耐加水分解性の結果より示唆された。したがって、ポルフィリン環がシリケートガラスに対して平行に配向した単分子膜を得るには、ポルフィリンのアリール基の2位や3位にヒドロキシ基を導入した分子を設計する必要があると思われる。

第3章では水酸基を局所的に集積化させて安定性を向上させるという戦略のもとに、ポルフィリンを多点でシリケートガラスに固定することが可能な **tris(3-hydroxypropyl)methyl** 基をもつポルフィリンを合成し、その加水分解反応速度を測定した結果、**tris(3-hydroxypropyl)methyl** 基は耐加水分解性リンカーとして有用であることが明らかになった。しかし、同じくポルフィリンを多点でシリケートガラスに固定することが可能であると期待した **tris(hydroxymethyl)methyl** 基は逆に加水分解反応を促進させてしまう正反対の結果が得られた。これは、立体的な制限によりシリケートガラスとの間で1点だけでしかシリルエステル結合を形成せず、その結合の近辺に未反応の OH 基が2つ残り、これが悪影響を及ぼしたからだと思われる。したがって、有機物を多点で固体表面に固定する場合、リンカーとして働く官能基の間の距離や柔軟性が重要な因子であることが明らかになった。このことは、リンカーの構造を最適化することによって固体表面の官能基の間隔などを認識して表面修飾が可能であることを示唆している。また、シリケートガラスの反応点近くに立体障害を導入することでシリルエステル結合をアルキル基で保護できる **1-hydroxy-2-ethylpentyl** 基も耐加水分解性リンカーとして働くことが明らかになった。2章で加水分解反応に対して比較的安定な単分子膜を形成した **4** はリンカーのヒドロキシ基と耐加水分解性として働いたアルキル基がテトラアリールポルフィリンのそれぞれ異なるアリール基に導入しているため、分子全体の構造を利用して耐加水分解性を獲得している。一方、**7** と **8** に導入した **tris(3-hydroxypropyl)methyl** 基および

1-hydroxy-2-ethylpentyl 基がリンカーと耐加水分解性基の両方の働きを兼ねており、この部分構造で耐加水分解性が付与されている。後者では、無置換のアリール基が 3 つ残るので、目的に合わせてこれらのアリール基に新たな置換基を導入することが可能である。したがって、tris(3-hydroxypropyl)methyl 基および 1-hydroxy-2-ethylpentyl 基は新たな機能の付加を目指した分子を設計する上でも、非常に有利なリンカーであると考えられる。

第 4 章ではシリケートガラスおよび SiO<sub>2</sub> ゲルと 1 級および 3 級アルコールを有するヒドロキシポルフィリンの間の脱水縮合反応および加水分解反応、エタノリシス反応の挙動を比較することで、塩基性条件下でも加水分解反応に対して安定なポルフィリン単分子膜を形成することに成功し、さらに 3 級アルコールと SiO<sub>2</sub> 間の反応のメカニズムが明らかになった。加熱処理 (140 °C ~ 240 °C) によって末端に 3 級アルコールを有するポルフィリン **9** をシリケートガラスおよび SiO<sub>2</sub> ゲル表面に化学吸着させることができたが、**9** とシリケートガラスとの反応速度は末端に 1 級アルコールを有するポルフィリン **3** とシリケートガラスとの反応速度と比較して加熱温度 160 °C で約 12 倍遅かった。ヒドロキシ基の酸素を <sup>18</sup>O にラベル化した **9** と SiO<sub>2</sub> ゲルとの反応により、1 級アルコールや 2 級アルコールと SiO<sub>2</sub> との反応と同様、3 級アルコールと SiO<sub>2</sub> との反応はヒドロキシ基が Si に求核攻撃した後に Si-O 結合の開裂が生じて縮合反応が進行することが示唆された。酸性条件で SiO<sub>2</sub> ゲル表面に化学吸着している **3** および **9** のエタノリシス反応を行うと、1 級アルコールの **3** の場合は **3** の構造のポルフィリンが脱離して回収されたのに対し、3 級アルコールの **9** の場合は **9** 以外に **9** のエチルエーテル **41** とアルケン **40** の構造のポルフィリンが脱離して回収された。このことより、エタノリシス反応を酸性条件下で行うと 1 級アルコールから形成したシリルエステル結合は Si-O 結合の開裂を経由してエタノリシス反応が進行するのに対し、3 級アルコールから形成したシリルエステル結合は C-O 結合の開裂を経由してエタノリシス反応が進行することが示唆されたが、Si-O 結合の開裂も同時に起こっている可能性がある。また <sup>18</sup>O ラベル実験により、酸性条件での加水分解も同様の反応メカニズムで進行することが示唆された。一方、シリケートガラス表面上に作製した **3** と **9** のポルフィリン単分子膜の塩基性条件での加水分解反応速度は、30 °C の 1 M NH<sub>3</sub> (aq) 中で **9** は **3** より約 20 倍遅く進行することがわかった。塩基性条件で SiO<sub>2</sub> ゲル表面に化学吸着している **3** および **9** のエタノリシス反応を行うと、ともに **3** と **9** のアルコール構造のポルフィリンが脱離して回収された。このことより、塩基性条件下では 1 級アルコールおよび 3 級アルコールから形成したシリルエステル結合は共に EtO<sup>-</sup> が Si を求核攻撃し Si-O 結合が開裂することでエタノリシス反応が進行することが示唆された。加水分解反応も同様の反応メカニズムをとると考えられる。そのため、3 級アルコールから形成したシリルエステル結合に隣接するメチル基の立体障害の効果が塩基性条件の加水分解反応およびエタノリシス反応で顕著に表れたと思われる。また、酸性条件でのエタノリシス反応の結果より **9** はシリケートガラスや SiO<sub>2</sub> ゲル表面にシリルエステル結合を介して結合していることも示唆された。

第 5 章ではシリケートガラス表面に化学吸着している **1** の単分子膜を (CH<sub>3</sub>COO)<sub>2</sub>Zn/MeOH 溶液に浸すことで、固体表面上でポルフィリンへの Zn イオンの配位反応が進行することを確認し、2 ~ 4 章で作製したポルフィリンの単分子膜はさらに化学修飾できることを実証した。また、UV-vis 測定によりその反応を追跡することで反応速度を算出し、速度論から固体表面上でのポルフィリンのメタレーション反応のメカニズムが明らかになった。擬一次条件で測定した速度定数  $k_{\text{obs}}$  と Zn<sup>2+</sup> イオンの初期濃度 [Zn<sup>2+</sup>]<sub>0</sub> が比例関係にないことより、シリケートガラス表面に化学吸着している **1** の単

分子膜の Zn 錯体の形成反応は $[Zn^{2+}]_0$ に1次でないこと示唆された。また塩効果の実験より、静電相互作用を駆動力として反応が進行していることが考えられる。Zn<sup>2+</sup>イオンのシリケートガラスへの吸着を考慮した吸着等温式からメカニズムを検討した結果、前駆平衡として Freundlich 型の Zn<sup>2+</sup>イオンのシリケートガラスへの吸着が生じてからシリケートガラス表面での **1** の Zn 錯体の形成反応が起こることが示唆された。しかし、2章で示したように **1** の単分子膜表面にはシリケートガラスと未反応の OH 基が存在し、また **1** のシリケートガラス上での配向性も不均一なため、本来はそれらの点も考慮する必要がある。したがって、それらの不確定な要素を取り除けるヒドロキシポルフィリンから作製した単分子膜を用いてメカニズムをより検討する必要があると思われる。

第6章では非プロトン性アミド溶媒中もしくは比較的高濃度のアミンを添加することで、アリール基の4位の位置に電子求引基である CN 基と電子供与基であり OMe 基を持つトリアリールビリンジオン **11** と **12** は天然の phytochrome の遠赤色光吸収型の P<sub>fr</sub> に類似した UV-vis スペクトルを示すことを見出した。Toluene 中では **11** の Q-バンドの極大吸収波長は 631 nm で phytochrome の赤色光吸収型 P<sub>r</sub> に類似した UV-vis スペクトルだったのに対し、DMF 中では Q-バンドの極大吸収波長は 729 nm に現れ遠赤色光吸収型の P<sub>fr</sub> に類似した UV-vis スペクトルを示した。同様に DMA や 1-methylpyrrolidone などの非プロトン性アミド溶媒中では P<sub>fr</sub> の形成が確認できたが、FA や NMF などのプロトン性アミド溶媒中では P<sub>r</sub> の形成が確認された。アリール基に電子供与基を有する **12** と比較してアリール基に電子求引基を有する **11** の方が P<sub>fr</sub> を形成しやすく、また DMF と種々のプロトンドナー性の溶媒の混合溶媒中において、プロトンドナー性の強い溶媒ほど P<sub>fr</sub> の形成を阻害することがわかった。これらのことより、非プロトン性アミド溶媒中のビリンジオンのソルバトクロミズムはビリンジオンと非プロトン性アミド溶媒の水素結合(ビリンジオンが水素結合ドナーとして働いている)によるものだと示唆された。分子軌道計算により **11**-DMF 錯体の構造の最適化を行い、ビリンジオンの D 環の NH の H と DMF のカルボニル基の酸素との距離は 0.188 nm であり、錯体の形成反応は発熱反応 (14.0 kcal/mol) であることがわかった。このエンタルピー変化は水素結合形成によるものと思われる。また、MeOH 中の **11** にプロトン性アミンである 1 級アミンや 2 級アミンおよび非プロトン性アミンである 3 級アミン (butylamine および 1,2-ethanediamine、1,3-propanediamine、N-ethylbutylamine、pyrrolidine、piperidine、triethylamine、N,N,N',N'-tetramethylethylenediamine) を添加することで P<sub>fr</sub> の形成が確認されたのに対し、toluene 中ではいくつかのアミン(1,2-ethanediamine および 1,3-propanediamine、pyrrolidine、piperidine) が高濃度に存在するときのみ P<sub>fr</sub> の形成が確認された。すなわち、アミド溶液中でのソルバトクロミズムとは異なり、アミンを添加したときのソルバトクロミズムでは、プロトン性極性溶媒中のほうが P<sub>fr</sub> の方が形成されやすかった。これはプロトン性極性溶媒中においてビリンジオンとアミンの間でプロトン移動型の水素結合が働いて P<sub>fr</sub> が形成したためだと思われる。このようにビリンジオンの光吸収波長が分子間水素結合によって制御できることをビリンジオンのソルバトクロミズムから明らかになった。したがって、リニアテトラピロール類の化合物を様々な光電子材料への応用する場合、分子間水素結合が1つキーワードとなるとと思われる。

自己組織化単分子膜は作製が容易で化学的・熱的・機械的に安定な有機/無機界面を作製できるという利点からバイオや触媒など電子デバイスの分野以外でも注目を集めている。また、本研究で注目したアルコールは SiO<sub>2</sub> 以外の金属酸化物とも共有結合できるというメリットがある。したがって、3章や4章で示した化学的に安定な有機/無機界面を作製できる tris(3-hydroxypropyl)methyl 基や

1-hydroxy-2-ethylpentyl 基、3 級アルコールをリンカーとして導入し、さらにアリアル基に目的に合わせて様々な置換基を導入したテトラアリアルポルフィリンを種々の金属酸化物を組み合わせることで様々な有機無機ハイブリット材料としてさらに研究を応用展開できると考えられる。



## 謝辞

本研究を進めるにあたり、研究計画と遂行に懇切丁寧なるご指導とご鞭撻を賜りました同志社大学理工学部 水谷 義 教授に心より厚く御礼申し上げます。

本論文執筆にあたり、有益なご助言を頂きました同志社大学理工学部 東 信行 教授ならびに人見 穰 准教授に感謝の意を表します。

本研究を進めるにあたり、終始的確なご指導とご鞭撻を賜りました同志社大学理工学部 青山 安宏 元教授に心から感謝の意を表します。

接触角測定に関してご協力いただきました大阪市立工業研究所 森脇 和之 氏に感謝致します。

X 線反射率測定および解析を行っていただきましたリガク株式会社 屋代 恒 氏に心より感謝申し上げます。

本研究活動において終始活発な議論やご指導、ご議論を頂きました生体機能化学研究室の諸先輩方、同回生の掛谷 和久 氏、中村 亮介 氏ならびに多くの後輩の皆様に感謝いたします。特に第2章では南島 渚早さんに、第4章では矢木 孝明くんに変にお世話になりました。この場をかりて感謝致します。

最後に、常に私を励まし、研究生活を陰ながら支えて頂きました家族に感謝の意を表します。

原著論文リスト

第 2 章および第 3 章

Nagisa Minamijima, Nao Furuta, Shintaro Wakunami, and Tadashi Mizutani

“Functionalization of Silica Surface by Tetrahydroxyporphyrin via Si-O Linkages”

*Bulletin of the Chemical Society of Japan* **2011**, 84, 794-801.

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.

第 6 章

Nao Furuta, and Tadashi Mizutani

“Solvatochromism of triarylbilindiones: far-red-absorbing bilindiones formed in aprotic amides and amines”

*Supramolecular Chemistry* **2011**, 23, 74-82.