

メソポーラスシリカを用いたフタロシアニンのマイクロ波合成

— メソポーラスシリカ内への金属包摂 —

日大生産工 ○平松 秀夫

1 緒言

大量生産・大量消費時代から少量多品目・機能性を重視し、効率よく反応させることが『ものづくり』の考え方に必要である。反応速度($k=A\exp(-\Delta H/RT)$)の観点から、反応温度(T)、反応圧力(P)、濃度(C)の影響を受けることは容易に理解できる。更に、微小空間や特殊な反応場を利用することにより、飛躍的な反応促進も期待される。前者としては、マイクロ流体や規則性細孔を持つメソポーラスシリカ(MPS)に代表される空間利用であり、拡散速度の飛躍的増加(A)や金属担持に見られる表面活性(触媒機能)が挙げられる。後者としては、結晶場や界面状態とマイクロ波加熱(T)を併用することが挙げられる。

我々は、ラウリルアミン塩酸塩を利用したシリカナノチューブ作製を行い、そのアミン存在下でナノ金属を包括することを報告し¹⁾、市販のMPS(MCM-41)を反応場とした合成の展開を行ってきた。そのようなナノ空間で合成を行うと、成長ラジカルを制御すること、立体規則性、分岐の少ない高分子を得ることも可能である²⁾。

一方、光機能性分子を効率よく合成し、その分子配向性についても研究を行ってきた³⁾。特に、フタロシアニン(Pc)合成では反応収率が良くないことから、マイクロ波(MW)加熱により収率向上⁴⁾、また、基板上に自己集合化させるために、MW加熱を利用することも検討してきた⁵⁾。そこで、ナノ空間内でフタロシアニンのような光機能材料を合成することができれば、その色素増感太陽電池やエネルギー貯蔵デバイスなどへの利用向上が期待される。

2 目的

MCM-41に代表されるMPSのナノ空間に金属包摂や金属触媒活性、更にそこを起点とした合成を効率よく行うために、各種導入方法を検討してきた。この報告ではマイクロ波加熱を利用し、光機能性材料としてCuPc合成を行い、得られたナノハイブリッド材料の光機能特性について検討する。

3 実験

3.1 装置および試料

MW加熱装置は市販の電子レンジを改良したものである⁴⁾。FT-IR装置はFTS-60A(Bio-rad)、UV-Vis吸収スペクトルはUV-2550(Shimadzu)を使用した。MCM-41(5 μ m粉末;内径25nm)は市販品を利用した。

3.2 銅フタロシアニン(CuPc)の合成

[1] 4-Nitrophthalonitrile(4-Pn:0.122g)にCuSO₄·5H₂O(0.027g),Ethyleneglycol(EG,2.5cm³),DBU(0.55g)を加え攪拌し、MWを2min照射し、濃緑色を呈した固体(0.081g)を得た。

[2] 4-Pn(0.101g),CuSO₄·5H₂O(0.027g),EG(2.5cm³),DBU(0.55g),MPS(0.104g)を加え攪拌し、MWを2min照射し、緑青色を呈した固体(0.232g)を得た。

[3] 4-Pn(0.101g)をのPyridine(3cm³)に溶解し、MPS(0.100g)を加え、Dry Iceで凝固、真空、常温を繰り返し、気泡を取り除く。その後、吸引ろ過、Ethanolで洗浄、乾燥させた、これにCuSO₄·5H₂O(0.027g),EG(1.5cm³),DBU(0.031g)を加え、MWを2min照射、吸引ろ過を行いEthanol洗浄し、黄白色の固体(0.099g)を得た。

[4] CuSO₄·5H₂O(5.9mg)をの純水(2cm³)に溶解させ、MPS(66mg)を添加し、Dry Iceで凝固、真空、常温を繰り返し後、吸引ろ過を行い、Ethanolで洗浄、乾燥させた結果、青白色を呈した。これに、4-Pn(65mg),EG(2cm³),DBU(42mg)を加え攪拌し、MWを40sec照射後、吸引ろ過し、Ethanolで洗浄し、青緑色の粉末(0.116g)を得た。

3.3 アミノカップリング剤処理

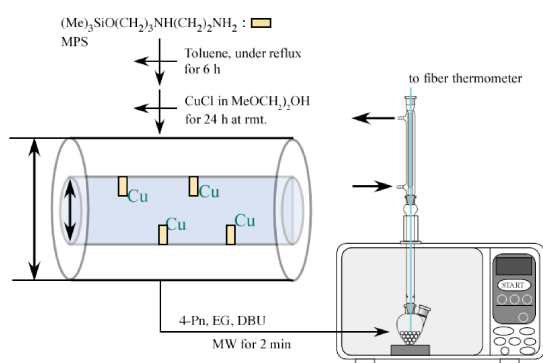
3(2-Aminoethylamino)propyltrimethoxysilane(AEAPS:0.112g)をToluene(10cm³)に溶解し、MPS(0.516g)を添加し、N₂下100°Cで6h還流、ろ過、乾燥させた。そのMPS(0.187g)をCuCl(40mg)の2-Methoxyethanol(3cm³)溶液に浸し、室温で一昼夜放置後、過剰なCu-ionをPyridine,Ethanolで洗浄、乾燥させ、青白色の粉末(0.393g)を得た。これに、4-Pn(0.129g),EG(3cm³),DBU(66mg)を加え攪拌し、

Microwave Synthesis of Phthalocyanines Using Mesoporous Silica

— Metal Uptake into Mesoporous Silica —

Hideo HIRAMATSU

MW を 2min 照射し，得られた固体を吸引ろ過し，Ethanol で洗浄し，濃緑色の粉末 (0.244g) を得た。



Scheme MW Synthetic Process of Pc in MPS



Fig.1 Color Tones of Pc and MPS-Pc samples.

4 実験結果および考察

4. 1 CuPc の MW 合成

MPS のナノ空間に金属や有機分子を導入するには，表面や界面特性，その空間中に含まれている気泡の影響がある．そこで，始めに次の①～④の合成段階を踏んで検討を行った．

- ①：CuPc の MW 加熱合成，
- ②：MPS 添加，
- ③：MPS への 4-Pn 導入，
- ④：MPS への Cu 導入，

①の MW 加熱合成を基準として，MPS を添加して行った結果 (②)，収率の増加は確認されたが，MPS 自体の呈色は確認されず，FT-IR より MPS の特徴的な吸収 ($\text{SiOSi}: 1100\text{-}1300\text{cm}^{-1}$) のみ観察されたことから，4-Pn を細孔内に導入できなかった．収率の増加は反応温度による影響と考えている．また，MPS に 4-Pn 導入を試みたが (③)，MPS の細孔内に 4-Pn が導入できず，反応が進行しなかった．Cu 導入を優先させ (④)，薄青白色を呈色した．また，FT-IR より MPS 吸収の他 Pn の特徴的な吸収 ($1300\text{-}1500\text{cm}^{-1}$) が観察された．更に，反射 UV-Vis 測定から Pc 特有 soret-band (約 340nm, sh), Q-band (600, 700nm, br) が観察されたが，導入量は僅かと考えられる．

4. 2 アミノカップリング剤処理

Cu 導入の前処理として有機溶媒環境下で錯体形成可能なアミン系カップリング剤で処理を行い (⑤)，さらに，Cu-ion 導入を行った． N_2 下で行うと明白な青白色を呈した．その結果は MPS 内への Cu 導入量が多くなったと判断できる．更に，BET 吸着法からも細孔状態を検討しているが，吸着量が異常に多く，現在測定条件の検討を行っている．

5 まとめ

従来は MPS 合成過程の temple アミン存在下で金属の導入が計られたが，フタロシアニンと同様な金属錯形成可能なジアミン (AEAPS) を取り込むことで，市販の MPS 細孔中に効率よく金属包摂が可能となった．この方法の効率を更に向上させるには MPS 外表面の疎水化処理を検討する必要がある．しかし，各種金属取り込みが比較的容易になることで，触媒活性，色素増感太陽電池，エネルギー貯蔵デバイスなどの分野にも広く利用できると期待される．

参考文献

- 1) H.Hiramatsu et al., Polym.Preprints, 52,606,2003
- 2) Y.Shibasaki et al., Macromolecules, 37(26),9657, 2004.
- 3) 海老原保興，富田和之，平松秀夫，日本化学会第 86 回春季年会，1PC-095，2006
- 4) 平松秀夫，海老原保興，日本大学生産工学部第 38 回学術講演会予稿集，2005
- 5) H.Hiramatsu et al., Polymer Preprints, 55, No.2, 4047, 2006.

謝辞

この発表結果は元木利道の協力のもとに行われたものである．その他関連する装置および操作に協力して頂いた関係者に感謝する．