光学活性 β -ヒドロキシスルホキシド・ 酸化チタンハイブリッドゲルの作製

櫻庭英剛*・鈴木敬志*・多田健太郎*

要 旨

二座配位型の蛍光性(S)-2-(1-ナフチルスルフィニル)-1,1-ジフェニルエタノールをゾルーゲル法により TiO_2 ゲル内に埋め込めるを試み、蛍光スペクトル、熱的挙動よりハイブリッド化をしらべた。このスルホキシドは、 Ti(IV) との錯体形成ならびにゲル化の進行にともない、強い蛍光増感を示した。スルホキシド： $\text{Ti(O}^i\text{Pr)}_4$ ：水=1：50：50の仕込み組成で調製された TiO_2 ゲルは、TG-DTA、XRD 分析よりスルホキシド： TiO_2 =1：40の組成でハイブリッド化されたアモルファス粒子であることがわかった。

Key-words: TiO_2 -hybrid gel, Optically active β -hydroxysulfoxide, Fluorescence sensitization

1. 緒 言

金属酸化物の微粒子は、反応触媒、抗菌物質古くは顔料などに実用面で利用されてきた。とくに、酸化チタン (TiO_2) は光触媒作用^{1,2)} が見いだされて以来、その有機—無機ハイブリッドゲルの機能拡張を目指して広く研究されている。有機色素をハイブリッドさせたナノサイズの TiO_2 膜電極や多孔質電極は、色素増感型太陽電池^{3,4)} に、医薬物質を取り込んだナノサイズカプセルは、ドラッグデリバリーシステム (DDS) に、さらに光学活性物質を埋め込んだハイブリッドゲルは、不斉触媒や不斉認識センサーなどに利用が可能である。

ジメチルスルホキシド (DMSO) やスルホキシド誘導体は、極性の高いスルフィニル基の硫黄原子あるいは酸素原子がそれぞれソフトあるいはハードな遷移金属イオンに配位して金属錯体を形成することが知られている⁵⁾。しかしながら、ハードなチタニウムイオンの場合、DMSO との配位化合物は知られているが^{6,7)} 他のスルフィニル化合物との錯体についての報告は見当たらず、均一溶液中での安定な錯体形成はむずかしいものと考えられる。

最近、Kunitake らは、蛍光物質であるフルオレセイン⁸⁾ や光学活性なアミノ酸誘導体⁹⁾ をゾルーゲル法で TiO_2 にハイブリッドさせてアモルファスなナノサイズ粒子やインプリント型薄膜を作製し、その蛍光特性や薄膜の不斉分子認識能について報告している。

本研究では、光学的に純粋な蛍光性スルホキシドとしてナフタレン環をもつ二座配位型の β -ヒドロキシスルホキシドを合成し、

ゾルーゲル法によりアモルファス TiO_2 ゲルへの埋め込みを検討した。このハイブリッドゲルは、再利用可能な不斉触媒や光エレクトロニックな性質をもつナノサイズ粒子としての応用が期待される。

2. 実験方法

2.1 光学活性スルホキシドの合成

(S)-(-)-メチル 1-ナフチルスルホキシド (**1**) は、スルフィドと β -シクロデキストリン (β -CD) の結晶性包接錯体を水に分散させた系での酸化により調製した¹⁰⁾。 β -CD の 70°C 飽和水溶液に 1 当量のメチル 1-ナフチルスルフィドを加えて、結晶性包接錯体を形成させた。その系に過酢酸を加え、0°C, 65 h, 窒素雰囲気下で不斉酸化を行い、化学収率 95%, 光学収率 80% で得られたスルホキシドをエチルエーテル—ペンタン溶液で結晶化を繰り返すことにより光学的に純粋な **1** が 60% 収率で得られた ($[\alpha]_D^{25} = -459.7^\circ$ (c 0.1, エタノール))。

1 の β -ヒドロキシ誘導体である (S)-(-)-2-(1-ナフチルスルフィニル)-1,1-ジフェニルエタノール (**2**) は、**1** のカルバニオンとベンゾフェノンの求核付加反応により調製した。乾燥テトラヒドロフラン (THF) 5 cm³ に 0°C, 窒素雰囲気下でジエチルアミン 0.1 cm³ (9.6 mmol), ならびに 1.6 M ブチルリチウム—ヘキサン溶液 (6 cm³, 9.7 mmol) を加えて 10 min かけ混ぜ、つづいて **1** (1.52 g, 8 mmol) の THF 溶液 3 cm³ を加え、1 h 反応させてカルバニオンを調製した。その溶液にベンゾフェノン (1.46 g, 8 mmol) の THF 溶液 3 cm³ を加えて 30 min 後に希塩酸で反応を停止させた。塩化メチレン (CH_2Cl_2) で抽出後、飽和食塩水で洗浄し MgSO_4 で乾燥させ減圧濃縮した。単離精製はシリカゲルクロマトグラフィー (Wakogel C-300) で溶離液に CH_2Cl_2 —酢酸エチル (90：10, v/v) を用いて行い、 β -ヒドロキシスルホキシド **2** の白色結晶が 2.57 g (6.9 mmol, 収率, 86%) 得ら

平成 14.11.11 受理

Preparation of TiO_2 -Hybrid Gel with Optically Active β -Hydroxysulfoxide

Hidetake SAKURABA, Takashi SUZUKI and Kentaro TADA

*関東学院大学工学部工業化学科

神奈川県横浜市金沢区六浦東 1-50-1 (〒236-8501)

れた。

2. mp: 119–120°C, IR (KBr): 3323 cm⁻¹ (水素結合 OH 伸縮振動), 1026 cm⁻¹ (S=O 伸縮振動). ¹H NMR (CDCl₃, 270 MHz): δ (ppm) = 3.54 (d, 1 H, J = 13.19 Hz, CH₂), 3.92 (d, 1 H, J = 13.19 Hz, CH₂), 5.67 (s, 1 H, β -OH), 7.13–7.75 (m, 14 H, フェニル (10 H), 1-ナフチル (4 H)), 7.90–8.00 (m, 2 H, 1-ナフチル), 8.18 (dd, 1 H, J = 7.33, 1.47 Hz, 1-ナフチル H-8). $[\alpha]_D^{25} = -277.3^\circ$ (c 0.1, CH₂Cl₂).

2.2 ハイブリッド TiO₂ ゲルの作製

スルホキシド 2・ハイブリッド TiO₂ ゲルは, 2 の 372 mg (1 mmol) を含む 2-プロパノール (iPrOH)–CH₂Cl₂, (1:1, v/v) 溶液 20 cm³ にチタニウムイソプロポキシド (Ti(OⁱPr)₄) 284.2 mg (1 mmol) または 14.2 g (50 mmol) をそれぞれ加え 1 h かき混ぜた後, Ti(OⁱPr)₄ 量に相当する水, 1 または 50 mmol を滴加してから 7 日間室温でゆっくりかき混ぜながらゲル化させて作製した。得られた白色ゲル化物を水, メタノール, CH₂Cl₂ の順で洗浄し, 40°C で 50 h 減圧乾燥した。2:Ti(OⁱPr)₄:水 = 1:50:50 の条件下では 4.0 g のゲル (3) が得られた。また, このゲル化物の洗浄液からは 2 はほとんど検出されなかった。

2.3 分析方法

2 の ¹H NMR スペクトルは, 日本電子製 JEOL-GSX-270 で溶媒に CDCl₃ を使い, 内部標準としてテトラメチルシランを添加して 25°C で測定した。2・Ti(OⁱPr)₄ 溶液の蛍光スペクトル変化は, 2 の iPrOH–CH₂Cl₂ (1:1, v/v) 溶液 (1×10⁻⁶M) に対して 1, 50, 100 倍比になるように Ti(OⁱPr)₄ をそれぞれ加え, 日本分光製 EP-777 型分光光度計により密封型, 1 cm, 石英セルを用いて 25°C, 励起波長 (λ_{ex}) 226 nm で測定した。2・TiO₂ ゲルの IR, XRD スペクトルは, それぞれ日本分光製 FT/IR-615 赤外分光光度計 (KBr 錠剤法) 理学電機製 RINT/DMAX-2000 型 X 線回折計 (Ni フィルター, Cu–K α 線) を使用して測定した。熱分析は, セイコーインスツルメンツ製 EX-STAR, TG/DTA 6200 を用いて窒素気流中 (200 cm³min⁻¹), 昇温速度 (10°Cmin⁻¹) で行った。

3. 結果と考察

3.1 蛍光スペクトル

図-1 に 2 (1×10⁻⁶M) ならびに当量の Ti(OⁱPr)₄ を加えた溶液の蛍光スペクトルの経時変化を示す。蛍光性のナフタレン環をもつ β -ヒドロキシルホキシド 2 の希薄溶液では, 226 nm で励起されると 333, 654 nm に発光ピークが観測され, 2 は蛍光プローブとしての利用が可能である。2 と Ti(OⁱPr)₄ の混合溶液では, それぞれの発光ピークは時間経過とともに強くなり, とくに 333 nm のピークは, 2 h 後で約 12 倍の相対強度の増加を示した (図-1, A)。この蛍光増感は, iPrOH 溶液内での 2 の分子内および iPrOH 分子を含む分子間水素結合が Ti(OⁱPr)₄ の添加により崩れ始め, 新たに Ti (IV) との配位に平衡が傾き, 蛍光プローブ 2 の分子運動が抑制されて生じた高密度化によるものと推定される。この系に 2 に対して 1 当量の水を加えた場合, 各ピークは短波長側に 2 nm シフトし, 新たなピークが 301 と 593 nm にあらわれ, 時間経過とともに発光強度の増加が認められた (図-1, B)。これらのピークは, 系内で加水分解縮合による

Fig. 1 Fluorescence spectral changes of 2-propanol-CH₂Cl₂ (1:1, v/v) solution of 2 containing Ti(OⁱPr)₄ (A) and water added to A (B). Concentrations of 2, Ti(OⁱPr)₄, and water, 1×10⁻⁶ M. λ_{ex} = 226 nm.

Fig. 2 Changes of intensity of 2 containing Ti(OⁱPr)₄ in 2-propanol-CH₂Cl₂. ○; 2 alone, ●; 2 containing 1 equiv Ti(OⁱPr)₄, ▲; 2 containing 50 equiv Ti(OⁱPr)₄. Concentration of 2, 1×10⁻⁶ M. λ_{ex} = 226 nm.

Fig. 3 IR spectra of 2 (a), 3 (b), TiO_2 gel (c), and $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$ (d).

TiO_2 へのゲル化がゆっくりと生じ始め、2 と $\text{Ti}(\text{IV})$ との間で光エネルギー移動が起り電子授受が関与した両者のネットワーク構造の変化に起因するものと推測できる。

図-2 に 2 ($1 \times 10^{-6} \text{M}$) に対して $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$ を 1 および 50 倍比で加え、水を添加せずに、333 nm のピークの強度変化を 20 h まで密封セル内で測定した結果を示す。2 単独では蛍光強度の変化はまったく認められなかった。 $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$ との当量混合溶液では直線状に蛍光強度の増加が見られた。50 倍量の添加では、12 h までピーク強度は緩やかに増加し、その後 20 h までは一定であった。さらに 100 倍量添加では、30 min 以内に蛍光ピークが完全に消光し、スペクトル変化は測定できなかった。これらの現象のメカニズムは現在明らかではないが、2 に対して $\text{Ti}(\text{IV})$ が大過剰の場合は、溶液内で 2 の分子同士の近接会合が単独の場合より起り難くなるため密度はいちじるしく低下し消光することおよび大過剰 $\text{Ti}(\text{IV})$ と 2 との間で強い電子移動が起り消光することなどが考えられる。いずれにしても、蛍光スペクトルで 2 の $\text{Ti}(\text{IV})$ との相互作用が観測された。

3.2 IR スペクトル

図-3 に 2, 3 および 2 を含まない $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$ と水から調製した TiO_2 ゲルならびに $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$ の 4 種の IR スペクトルをそれぞれ a, b, c, d として示した。2 のスペクトルの 1026cm^{-1} に見られる吸収は、 $\text{S}=\text{O}$ の伸縮振動に帰属され、金属イオンとの配位によりシフトするが⁹⁾、 TiO_2 ゲルのスペクトルにもあらわれていて判断し難い。しかし、3 のスペクトルの 802cm^{-1} に見られ

Fig. 4 TG curves of 2, 3, and TiO_2 gel.

Fig. 5 DTA curves of 2, 3, and TiO_2 gel.

る吸収ピークはスルフィニル酸素— Ti 配位によるものであろう⁶⁾。また、 1261cm^{-1} の吸収ピークは、スルフィニル硫黄原子と $\text{Ti}(\text{IV})$ との相互作用によりイオン化された結合振動¹¹⁾ によるものと考えられる。3 のスペクトルは、2 を含まない TiO_2 ゲルのスペクトルと近似し、両者とも $1625\text{--}1630 \text{cm}^{-1}$ にゲル中に共存する水の吸収ピークがあらわれている。しかし、 $\text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4$ のスペクトルの $1120\text{--}1500 \text{cm}^{-1}$ に見られる鋭い吸収ピークはゲル化によりほとんど消失している。さらに、3 のスペクトルには 2 の酸化体であるスルホンの吸収 ($1300\text{--}1350 \text{cm}^{-1}$) は見られず、ゲル化反応中 2 の酸化は生じていないことがわかった。

3 および TiO_2 ゲルの結晶性を XRD 分析で観察すると、両者共に $2\theta = 25\text{--}35^\circ$ の領域に幅広の弱いピークがあらわれるアモルファスゲルであった。

3.3 熱分析

3.2 のゲル化条件で得られた 3 の TG, DTA カーブをそれぞれ図-4, -5 に示す。それらの熱的挙動より 2 の TiO_2 ゲル内でのハイブリッド化をしらべた。2 を含まない系で調製した TiO_2 ゲルでは、 $85\text{--}150^\circ\text{C}$ の領域で脱水にともなう 10% の重量減少が見

られたが、それ以降まったく重量は変わらずアモルファスな TiO_2 ゲルが調製されたことを示している。その DTA カーブでも 90°C 付近に脱水、分解による幅広い弱い吸熱ピークがあらわれている。光学活性有機物 **2** では、 118°C で急な重量減少が生じている。DTA カーブにおける 119°C の強い吸熱ピークと 127°C の弱い幅広いピークから判断すると、前者は融解 (**2**, mp, $119-120^\circ\text{C}$)、後者は融解直後に分解が生じていることを示している。**2** は、さらに 202 , 283 , 358°C の分解点をもち 4 段階の重量減少を示した (図-4)。ゲル **3** は、 85°C からの脱水で約 10% 重量減少、さらに $202-247^\circ\text{C}$ 領域で 8.8% の重量減少を示した。これは **2** の分解にともなうもので、**3** の 4.0 g 中 352 mg (**2**, 0.95 mmol) に相当する。よって、**3** の組成比は、 $2 : \text{TiO}_2 = 1 : 40$ の関係が得られ、**2** は TiO_2 ネットワークに埋込まれたことになる。**3** の TiO_2 成分が仕込み量 (50 mmol) に対して 40 mmol 相当となったのは、室温、7 日間のゲル化反応後の洗浄処理で低縮合状態のチタン水和物がのぞかれたことによる。よって、**3** の収率は 80%、であり、**2** は仕込み量の 95% が固定化されている。**3** の DTA カーブには、 231°C に **2** の分解による幅広い吸熱ピークがあらわれているが、 119°C 付近の融解ピークは見られず、二座配位型の **2** が Ti(IV) によりハイブリッド化されたことを示唆している。ハイブリッドゲル **3** 中の **2** は、 150°C 付近までは安定な状態で取り込まれているが、**2** 単独の場合とは異なり 247°C で分解消失したのは、 TiO_2 触媒効果による **2** の自己分解がいちじるしく加速されたことを示している。

4. 結 言

二座配位型の光学活性な蛍光性 β -ヒドロキシスルホキシド **2**

をゾル-ゲル法により TiO_2 ゲル内に埋込ませることを試み、スペクトルの変化、熱的挙動よりハイブリッド化をしらべた。

2 は、 Ti(IV) との錯体形成ならびにゲル化の進行にともない、強い蛍光増感を示した。 $2 : \text{Ti}(\text{O}^i\text{Pr})_4 : \text{水} = 1 : 50 : 50$ の組成で調製された TiO_2 ゲル **3** は、TG-DTA, XRD 分析より組成比 $2 : \text{TiO}_2 = 1 : 40$ でハイブリッド化されたアモルファス粒子であることがわかった。

このハイブリッドゲル **3** の光エレクトロニクス材料や不斉触媒材料あるいはインプリント型の不斉センサーへの適用は、現在検討している。

文 献

- 1) A. Fujishima, K. Honda : *Nature*, **238**, 37 (1972).
- 2) A. Fujishima, T. N. Rao, D. A. Tryk : *J. Photochem. Photobiol., C* **1**, 1 (2000).
- 3) B. O'Regan, M. Gratzel : *Nature*, **353**, 737 (1991).
- 4) M. Nazeeruddin, A. Kay, I. Rodicio, R. Humphry-Baker, E. Muller, P. Liska, N. Vlachopoulos, M. Gratzel : *J. Am. Chem. Soc.*, **115**, 6382 (1993).
- 5) H. B. Kagan, B. Ronan : *Rev. Heteroat. Chem.*, **7**, 92 (1992).
- 6) E. L. Muetterties : *J. Am. Chem. Soc.*, **82**, 1082 (1960).
- 7) V. Krishnan, C. C. Patel : *J. Inorg. Nucl. Chem.*, **26**, 2201 (1964).
- 8) I. Ichinose, T. Kunitake : *Chem. Lett.*, 626 (2001).
- 9) S.-W. Lee, I. Ichinose, T. Kunitake : *Chem. Lett.*, 678 (2002).
- 10) H. Sakuraba, S. Ushiki : *Tetrahedron Lett.*, **31**, 5349 (1990).
- 11) A. Blaschette, H. Burger : *Inorg. Nucl. Chem. Lett.*, 639 (1969).