

ポルフィリン類似金属錯体の合成

Syntheses of Metal Porphyrin Derivatives

長南 幸安* ・ 佐藤 香織*
Yukiyasu CHOUNAN* and Kaori SATO*

論文要旨

現在の情報記録方式は従来の磁気記録からCD・LDをはじめとする光ディスク記録へと移行してきた。しかし、情報の膨大化は更なる大容量の記憶媒体を必要とし始めている。現在、CD等に用いられている有機光学吸収体分子としてはポルフィリン、フタロシアニンがあり、これらの600nm付近に強い吸収を持つ特長を記憶媒体として利用している。我々は、次世代及び次世代の有機光学吸収体分子の開発を目指し、500～400nm付近に吸収を持つ種々のポルフィリン類似金属錯体の合成を行った。同時にそれら錯体の吸収を測定し、中心金属による吸収波長の変化を見いだした。

キーワード：ポルフィリン，ポルフィリン類似金属錯体，光ディスク記録，有機光学吸収体分子，吸収波長シフト

序 論¹⁻⁴⁾

20世紀は電子の時代であったが、21世紀は光の時代になると言われるように、近年のオプトエレクトロニクスの発展は目覚ましい。その中で無機半導体電子デバイスは高集積化、大容量化の道を進んできて、2000年までには1ギガビットのDRAMの登場が予想されている。しかしそれも限界が見えはじめ、それを超越する新たな方法論として分子デバイスが提唱された。残念ながら量子論的揺らぎや熱の揺らぎ等の問題のため、分子デバイスの構築は困難であり、実用には時間を要するものと考えられる。一方、この十年余りで電気的或いは光学的活性を持つ有機材料、いわゆる物質機能材料に関する研究が著しく発展し、その研究成果は多方面に波及効果をもたらした。その流れの中で現在の情報記録方式は磁気記録からCD・LDをはじめとする光ディスク記録へと遷移してきた。しかし、目紛しい情報の巨大化は更なる大容量の記憶媒体を必要とし始めている。現在、CD等に用いられている有機光学吸収体分子としてはポルフィリン、フタロシアニンがあり、これらの600nm付近に強い吸収を持つ特長を記憶媒体として利用している。我々は次世代の有機光学吸収体分子の創製を目的とし、500～400nm付近に吸収を持つ種々のポルフィリン類似金属錯体の合成を行い、吸収波長を測定したので以下報告する。

*弘前大学教育学部自然科学科教室
Department of Natural Science, Faculty of Education, Hirosaki University

実験方法

ポルフィリン類似体として H₂TAP (2,7,12,17-tetra-*tert*-butyl-5,10,15,20-tetraaza-21 *H*, 23 *H*-porphine), H₂TPP (5,10,15,20-tetraphenyl-21 *H*, 23 *H*-porphine), H₂OEP (2,3,7,8,12,13,17,18-octaethyl-21 *H*, 23 *H*-porphine) の3種を配位子とした。中心金属は塩化物或いはアセテート (OAc) 体を出発原料とし反応を行った。一般的合成法を CuTAP を例にとって以下述べる。

10mL の茄子型フラスコにテフロン製攪拌子を入れる。そのフラスコに H₂TAP 20.9mg (0.039mmol), Cu (OAc)₂ 25.8mg (0.14mmol), 無水 DMF 2mL を順次加え、還流した。反応終了は吸収スペクトルの原料の Q band の消失により確認した。減圧による溶媒溜去後、シリカゲルを用いて CHCl₃ を溶出溶媒とし CuTAP を溶離した。更に CuTAP を極く少量の CHCl₃ に溶解させ、結晶が出始めるまで MeOH を加え、冷蔵庫に一日放置し再結晶を行った。結晶は濾過分別した。銅以外の金属塩に関しても同様の操作で錯体を合成した。なお、反応がなかなか進行しないものについては塩基として尿素を少量加え、反応を完結させた。

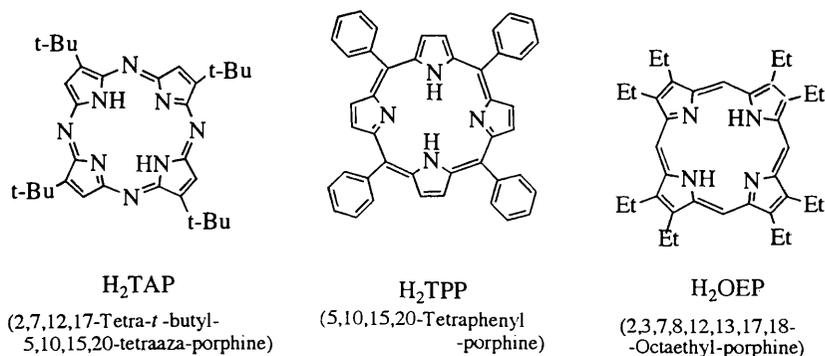


図 1

結果と考察

ポルフィリン類似金属錯体の合成に使用する溶媒としては DMF が良いと思われる。DMF は窒素を含むため、その窒素の孤立電子対がルイス塩基として作用し、ポルフィリン類縁体の水素引き抜きを促進するものと考えられる。反応がなかなか進行しにくいものに対し、尿素を加えるのも同様の考えからである。

これらの錯体は酸に弱いものが多く、精製の際に用いたシリカゲル程度の酸性度で中心金属が外れてしまう可能性があったが、今回の錯体に関しては比較的安定であった。

合成した錯体の CHCl₃ 溶媒中の UV 吸収スペクトルは無金属体の吸収と Q band において大きく異なる。その典型的な例を図 2 に示した。無金属体においては Q band のピークが 550nm 付近と 630nm 付近の 2 本であるが、金属錯体となることでピークは 1 本へと変化し、600nm 付近に現れた。

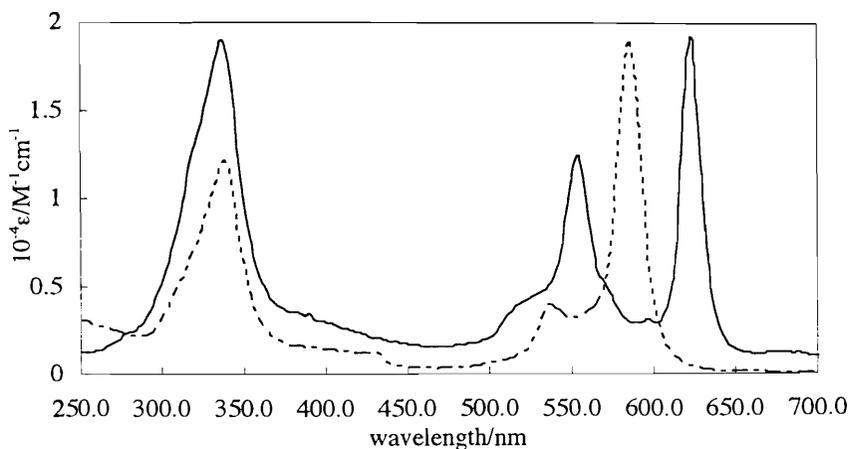


図2 H₂TAP(—)とCuTAP(----)の吸収スペクトル
(それぞれのλ_{max}を2とする)

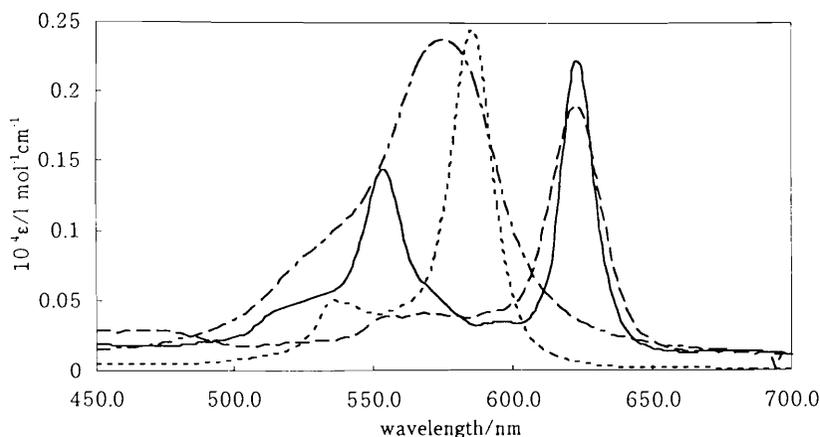


図3 UV-visible absorption spectra of the Q bands of H₂TAP (—), PdTAP (---), CuTAP (.....), CoTAP (-·-·-) in CHCl₃

ポルフィリン環には26個の π 電子が含まれているが、二重結合が共役した多くの共鳴構造の中でも寄与の大きなものは18員環の18 π 電子系である⁵⁻⁷⁾。ポルフィリンの電子スペクトルの特徴は480~650nmのQ bandと400nm付近のSoret bandからなり、前者が禁制遷移に対し、後者は許容遷移となっている。無金属体においてはD_{2h}と対称性が崩れているためQ bandにおいて2本の分裂となるが、金属体はD_{4h}高い対称性を有しているため1本に重なる事になる^{9,14)}。

同様にTPPやOEPの無金属体ではQ bandに4本のピークが見られるが、これが金属体となることによって2本へ収束するのが観測された。

TAP錯体においてQ bandの波長は中心金属により大きくシフトする。その様子を図3に示した。最も長波長に位置するのはPdTAPであり、短波長はCoTAPである。その長さは50nmにも及ぶことがわかった。これはSoret bandにも見られ、そのシフト幅は90nmにも及ぶ。同様の傾向はTPP錯体、OEP錯体にも観測され、それぞれQ bandとSoret bandのシフト幅は131nm, 16.5nm, 28nm, 17nmとなる。特にTPPにおけるQ bandのシフトは100nmを越えている。また傾向としてSoret bandのシフトに比べ、Q bandのシフト幅が大きいこともわか

った。

今回、合成したポルフィリン類似金属錯体の Q band と Soret band におけるそれぞれの吸収極大波長を表 1 に示した。

表 1 λ_{\max} in Chloroform

Central metal	Ligand	$\lambda_{\max}(\text{nm})$	$\epsilon(*10^5)$	$\lambda_{\max}(\text{nm})$	$\epsilon(*10^4)$	
Cu ²⁺	TAP	336.0	0.340	585.0	5.373	
Pd ²⁺		336.0	0.226	577.0	4.625	
Ni ²⁺		347.0	0.234	584.0	4.648	
InCl ²⁺		343.0	0.505	599.0	6.569	
VO ²⁺		343.0	0.383	597.0	3.694	
Zn ²⁺		337.0	0.513	593.0	7.971	
Sn ²⁺		341.0	0.039	586.0	0.107	
Fe ²⁺		426.0	2.074	561.0	0.748	
Mg ²⁺		337.0	0.249	596.0	4.165	
Pb ²⁺		341.0	0.321	622.0	5.346	
Co ²⁺		339.0	0.108	575.0	1.210	
Cu ²⁺		TPP	415.0	0.383	539.0	1.597
Pb ²⁺			417.0	1.639	524.0	1.422
Ni ²⁺	417.0		2.066	528.0	1.275	
InCl ²⁺	425.0		3.229	560.0	1.813	
VO ²⁺	424.0		0.108	548.0	0.523	
Zn ²⁺	421.0		2.682	550.0	1.214	
Sn ²⁺	426.0		2.185	561.0	0.799	
Fe ²⁺	409.5		0.186	571.0	0.131	
Mg ²⁺	426.0		1.420	564.0	0.629	
Pb ²⁺	419.0		2.823	655.0	0.164	
Co ²⁺	411.0		1.711	528.0	1.025	
Cu ²⁺	OEP		393.0	0.653	553.0	1.094
Pd ²⁺			394.0	0.936	547.0	2.351
Ni ²⁺		393.0	1.006	553.0	1.583	
InCl ²⁺		393.0	0.364	553.0	0.447	
VO ²⁺		398.0	0.496	562.0	0.386	
Zn ²⁺		402.0	1.904	569.0	1.272	
Fe ²⁺		409.0	0.715	573.0	0.831	
Mg ²⁺		393.0	0.320	561.0	0.382	
Co ²⁺		410.0	0.169	545.0	0.112	

金属体の Q band と Soret band の長・短波長のシフトの傾向と中心金属の周期性との間に相関関係は見いだせなかった。例えば FeTAP は Soret band の吸収が 426nm と今回用いた金属中、最も長波長のシフトを示したが、FeTPP では Soret band は 409.5nm となり今度は最も短波長に位置する錯体となっている。また CoOEP では Q band と Soret band の波長がそれぞれにおいて最短波長 545nm、最長波長 410nm となっている。このように元素周期と波長シフトの関係は複雑である。

今回、3種のポルフィリン類縁体に対し種々の金属錯体を合成し、その吸収極大波長を測定した。これらの金属錯体は、溶液中で 400nm 付近に非常に強い吸収を持つため、次世代の有機光学吸収体分子となりうる可能性を示せた。特に TPP や OEP は Q band に比べ、より短波長である Soret band に強い吸収を持つので非常に有力な分子であるといえよう。しかし、実用化されている分子は薄膜で用いられているため¹⁵⁻¹⁹⁾、今後はこれら合成した化合物のフィルム状態における吸収波長の評価が必要であり、今後の課題と考えられる。

文献

- 1) ポルフィリン研究会編 東京化学同人出版 ポルフィリン・ヘムの生命
科学—遺伝子・ガン・工業応用などへの展開
- 2) “Molecular Electronic Devices”, ed. by F. L. Carter, Marcel Dekker, New York (1982)
- 3) “Molecular Electronic Devices”, ed. by F. L. Carter, R. E. Siatkowski, H. Wohltjen, Elsevier,
Amsterdam (1988)
- 4) 森正保著 裳華房出版 生化学の魔術師—ポルフィリン—
- 5) Jhon R. Platt, *J. Chem. Phys.*, 17, 484 (1949)
- 6) H. C. Loguet-Higgins, C. W. Rector, J. R. Platt, *J. Chem. Phys.*, 18, 1174 (1950)
- 7) M. Gouterman, *J. Mol. Spectrosc.*, 6, 138 (1961)
- 8) G. A. Corker, B. Grant, and N. J. Clecak, *J. Electrochem. Soc. Lett.*, 126, 1339 (1979)
- 9) N. Isikawa, O. Ohno, Y. Kaizu, H. Kobayasi, *J. Phys. Chem.*, 96, 8832 (1989)
- 10) O. Ohno, N. Isikawa, H. Matuzawa, Y. kaizu, H. Kobayasi, *J. Phys. Chem.*, 93, 1713, (1989)
- 11) A. J. McHugh, M. Gouterman, C. Weiss, Jr., *Theoret. Chim. Acta*, 24, 346 (1972)
- 12) A. Henriksson, B. Roos, M. Sundbom, *Theoret. Chim. Acta*, 27, 303 (1972)
- 13) H. Konami, M. Hatano, A. Tajiri, *Chem. Phys. Lett.*, 160, 163 (1989)
- 14) 日化, 1997, No.10 石川直人 海津洋行 積層型集合体構造をもつ共役
大環状化合物錯体の電子状態
- 15) G. A. Corker, B. Grant, and N. J. Clecak, *J. Electrochem. Soc.*, 126, 1339 (1979)
- 16) E. I. Kovsky, V. A. Puncnova, and E. A. Luk'yanets, *J. Org. Chem. USSR.*, 7, 364 (1971)
- 17) P. J. Brach, S. J. Grammatica, O. A. Ossanna, and L. Weinberger, *J. Heterocycl. Chem.*, 7, 1403
(1970)
- 18) J. Jiang, T. C. W. Mak, D. K. P. Ng, *Chem. Ber.*, 129, 933 (1996)
- 19) F. Guyon, A. Pondaven, P. Guenot, M. L'Her, *Inorg. Chem.*, 33, 4787 (1994)

(1999. 7 .30受理)