

テトラフェニル、オクタエチルおよびテトラアザポルフィリン 金属錯体の溶液および膜状態での主吸収ピークの位置について

UV-vis Absorption of M-TPP, M-OEP and M-TAP in Chloroform and of Film

佐藤 香織*・小林 長夫**・長南 幸安*

Kaori SATO*, Nagao KOBAYASHI** and Yukiyasu CHOUNAN*

論文要旨

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600 nm付近に強い吸収を持つ特徴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、500～400 nm付近に吸収を持つテトラフェニル (TPP)、オクタエチル (OEP) およびテトラアザポルフィリン (TAP) 種々の金属錯体の溶液および膜状態での吸収を測定した。クロロホルム溶液および膜状態での主吸収ピークの位置は、TAP金属錯体ではQ bandにおいて比例関係となった。また、TPP, OEP金属錯体では比例関係は見られなかったが、膜状態でSoret bandにおいて、TPP金属錯体では約420～450 nm, OEP金属錯体では約390～430 nmに吸収が見られた。

キーワード：ポルフィリン，ポルフィリン金属錯体，膜状態，有機光学吸収体分子

序 論

現在の情報記録方式は、大部分、磁気記録に依存している。しかし、磁気記録の密度はほぼ限界にきており、記録密度の更なる向上を求めて光ディスクが登場した。光ディスクは、まず再生専用のCD, LDからスタートした。現在、追記型（1回だけ書き込み可）、書き換え可能型光ディスクが出回り始めた段階である。これまでに、有機光学吸収体分子としてポルフィリン、フタロシアニンなどがあり、これらの600 nm付近に強い吸収を持つ特徴を記憶媒体として薄膜で利用している。¹⁻⁴⁾

ポルフィリンはその基本骨格であるヘテロポリエン構造（18 π 電子系）に起因し⁵⁻⁷⁾、紫外可視部に強い吸収スペクトルを持っている。一般的なポルフィリンの吸収スペクトルの特徴は、波長480～650 nmに見られるQ bandと波長400 nm付近に見られるSoret band (B band) からなり、前者は禁制遷移の性格を帯びており、後者は許容遷移なの

で、それぞれの分子吸光係数 (ϵ) に大きな差がある。これらの吸収スペクトルの形は、ポルフィリン錯体の骨格の形や種々の外部置換基、中心金属、配位子などに影響を受ける。また、Q bandの数が少ないのは、無金属体より対称性が高いため、ピークが同じ位置に重なっているためとされる。⁸⁻²⁰⁾

多くのポルフィリン類似金属錯体は、溶液中での吸収位置が測定されているが、膜状態での吸収位置の報告例はほとんどなかった。そこで我々は、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、500～400 nm付近に吸収を持つテトラフェニル (TPP)、オクタエチル (OEP) およびテトラアザポルフィリン (TAP) 種々の金属錯体の溶液および膜状態での吸収を測定したので以下報告する。

実験方法

2, 7, 12, 17-Tetra-tert-butyl-5, 10, 15, 20-tetraaza-

* 弘前大学大学院教育学研究科自然科学科

Department of Natural Science, Graduate School of Education, Hirosaki University

** 東北大学大学院理学研究科化学専攻

Department of Chemistry, Graduate School of Science, Tohoku University

porphyrine (H_2TAP), 5, 10, 15, 20-Tetraphenylporphyrine (H_2TPP), 2, 3, 7, 8, 12, 13, 17, 18-Octaethylporphyrine (H_2OEP) の3種を配位子とした(図1)。中心金属は塩化物あるいはアセテート(OAc)体を出発原料とし反応を行なった。ただし、反応が進まないものについては尿素を加えた。代表してCu-TAPの合成法について述べる。¹⁴⁾

10 mlなす型フラスコに H_2TAP 20.9 mg (3.9×10^{-2} mmol), Cu(OAc)₂ 25.8 mg (1.4×10^{-1} mmol), Dry DMF 2 mlを加え、還流した。反応

終了はQ bandの吸収スペクトルの変化により確認した。減圧濃縮後、シリカゲルカラムクロマトグラフィーにかけ、 $CHCl_3$ でCu-TAPを溶離した。Cu-TAPを極く少量の $CHCl_3$ に溶解させ、結晶が出るまでMeOHを加える。冷蔵庫で一日放置した後、ろ過し精製した。

溶液の測定には、1 mmセルを用いた。

膜の測定は、 $CHCl_3$ に溶解させたCu-TAPを10 mmセルに入れ、セルを傾け溶媒を飛ばし、片面に膜を作り測定した。

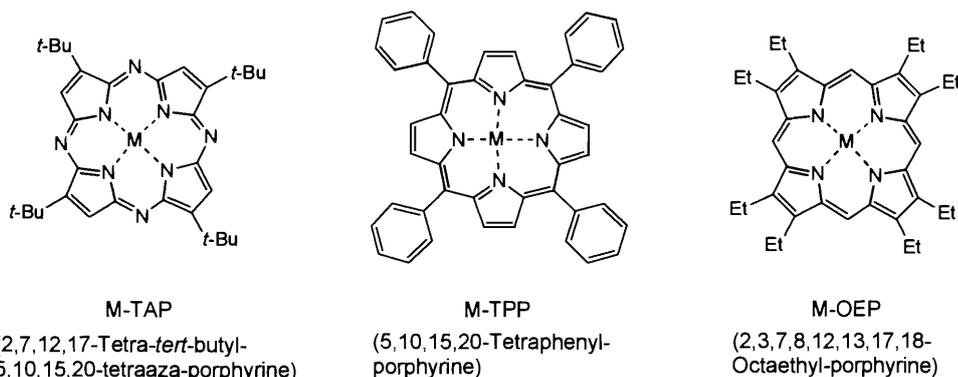


図1 配位子の構造

結果と考察

光磁気記録材料としては溶液状態ではなく、薄膜として実際に使用される。¹³⁻¹⁹⁾ このことから、本実験では、溶液状態と膜状態における吸収波長の相関関係を調べた。

InCl-TAP錯体の $CHCl_3$ 中および膜状態での吸収スペクトルを例として示した。実線で示した $CHCl_3$ 中の吸収位置に対し、点線で示した膜状態での吸収位置ではSoret bandでは $\Delta\lambda = 3.5$ nm, Q bandでは $\Delta\lambda = -4.0$ nmと若干のピークのずれが見られた(図2)。TAP金属錯体では、Soret band

において、Cu ($\Delta\lambda = -4.0$ nm), Pd ($\Delta\lambda = -2.5$ nm), Fe ($\Delta\lambda = -6.0$ nm), Mg ($\Delta\lambda = -2.5$ nm) 錯体がそれぞれ以外が膜状態においてより短波長側に1.5~36.0 nmシフトしているのに対し、Q bandでは、Sn ($\Delta\lambda = 1.0$ nm), Pb ($\Delta\lambda = 0.0$ nm), Co ($\Delta\lambda = 2.0$ nm) 錯体以外が膜状態においてより長波長側に-1.0~-4.5 nmシフトする傾向がみられた(表1)。各bandにおけるシフト幅は一定でなく、中心金属によって大きく異なっていた。

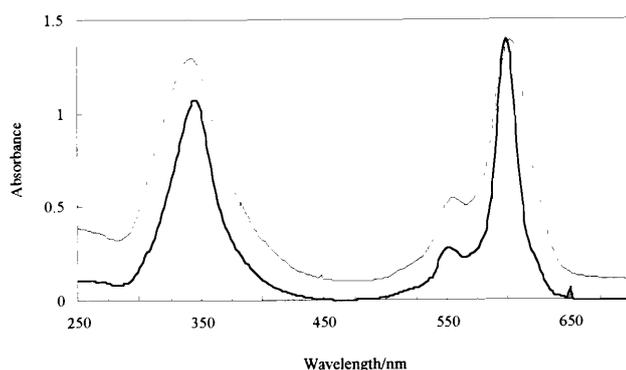


図2 UV-visible absorption of InCl-TAP in $CHCl_3$ (—) and InCl-TAP of film (---)

Central metal	Soret band			Q band		
	λ_{\max} in CHCl_3	λ_{\max} of film	$\Delta\lambda$	λ_{\max} in CHCl_3	λ_{\max} of film	$\Delta\lambda$
Cu^{2+}	336.0	340.0	-4.0	585.0	589.5	-4.5
Pd^{2+}	336.0	338.5	-2.5	577.0	581.5	-4.5
Ni^{2+}	347.0	311.0	36.0	584.0	585.0	-1.0
InCl^{2+}	343.0	339.5	3.5	599.0	603.0	-4.0
VO^{2+}	343.0	339.5	3.5	597.0	597.5	-0.5
Zn^{2+}	337.0	335.0	2.0	593.0	595.5	-2.5
Sn^{2+}	341.0	338.5	2.5	586.0	585.0	1.0
Fe^{2+}	426.0	432.0	-6.0	561.0	566.5	-5.5
Mg^{2+}	337.0	339.5	-2.5	596.0	600.0	-4.0
Pb^{2+}	341.0	339.5	1.5	622.0	622.0	0.0
Co^{2+}	339.0	315.5	23.5	575.0	573.0	2.0

表 1 $\Delta\lambda$ of M-TAP (λ_{\max} in CHCl_3 - λ_{\max} of film)

また、 ϵ の小さいSoret bandでは溶液状態と膜状態の差はほとんどなく、約340 nmに集中していた。より ϵ の大きなQ bandでは CHCl_3 中・膜状態ともに最も短波長側に吸収があったのがFe錯体 (CHCl_3 中561.0 nm・膜状態566.5 nm) であり、長波長側

に吸収があったのがPb錯体 (CHCl_3 中622.0 nm・膜状態622.0 nm) である。TAP金属錯体のQ bandでは、金属にこそ周期性は見られなかったが、 CHCl_3 中と膜状態での吸収位置には傾き1の相関関係があることが見出された (図 3)。

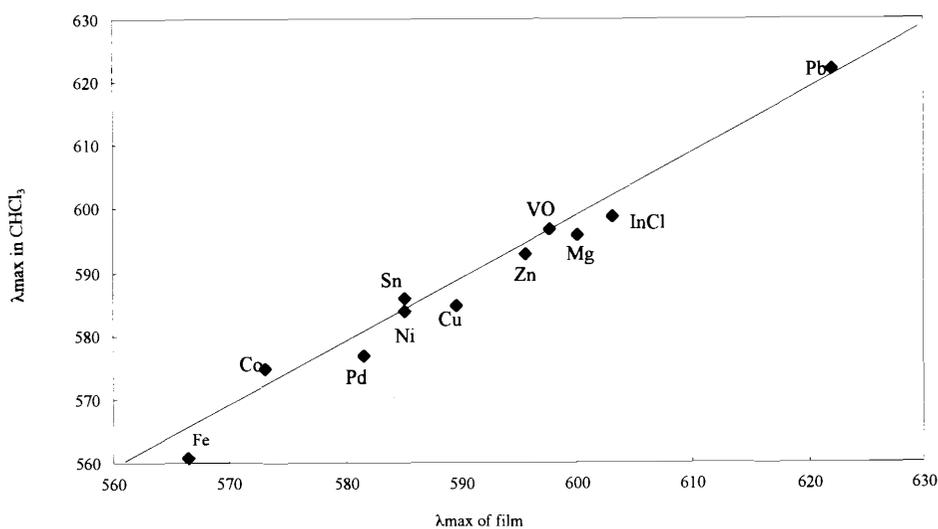


図 3 Q bands of M-TAP

TPP金属錯体について、Zn-TPP錯体を例にとり、 CHCl_3 中および膜状態での吸収スペクトルを示した。実線で示した CHCl_3 中の吸収位置に対し、点線で示した膜状態での吸収位置では、Soret bandにおいて $\Delta\lambda = -5.0$ nm, Q bandにおいて $\Delta\lambda = -4.5$ nmと若干のピークのずれと、膜状態ではSoret

bandのブローディングが見られた (図 4)。TPP金属錯体Soret bandにおいて、全ての錯体が膜状態では、より長波長側に $-5.0 \sim -32.0$ nmシフトシフトして、Q bandでも、Ni錯体 ($\Delta\lambda = 18.0$ nm) 以外が膜状態において、より長波長側に $-0.5 \sim -5.5$ nmシフトする事がわかった (表 2)。

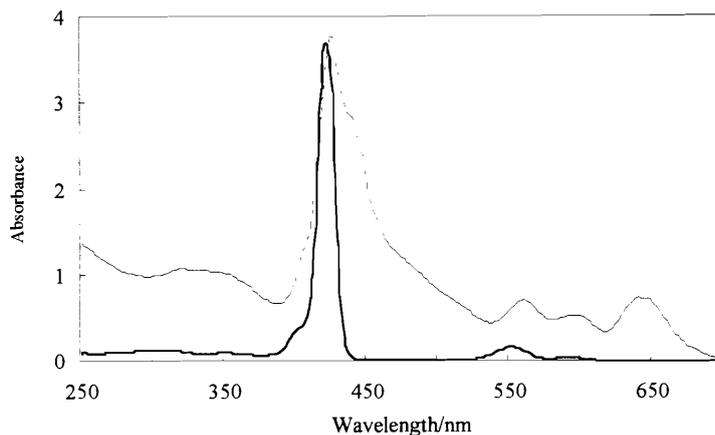


図 4 UV-visible absorption of Zn-TPP in CHCl_3 (————) and Zn-TPP of film(- - - - -)

Central metal	Soret band			Q band		
	λ_{max} in CHCl_3	λ_{max} of film	$\Delta\lambda$	λ_{max} in CHCl_3	λ_{max} of film	$\Delta\lambda$
Cu^{2+}	415.0	442.5	-27.5	539.0	549.5	-10.5
Pd^{2+}	417.0	423.5	-6.5	524.0	529.0	-5.0
Ni^{2+}	417.0	422.0	-5.0	528.0	510.0	18.0
InCl^{2+}	425.0	443.0	-18.0	560.0	564.0	-4.0
VO^{2+}	424.0	448.0	-28.0	548.0	549.5	-1.5
Zn^{2+}	421.0	426.0	-5.0	550.0	559.5	-4.5
Sn^{2+}	426.0	438.0	-12.0	561.0	564.5	-3.5
Fe^{2+}	409.5	425.5	-16.0	571.0	575.5	-4.5
Mg^{2+}	426.0	444.0	-18.0	564.0	568.0	-4.0
Pb^{2+}	419.0	436.0	-17.0	655.0	660.5	-5.5
Co^{2+}	411.0	443.5	-32.5	528.0	548.0	-20.0

表 2 $\Delta\lambda$ of M-TPP (λ_{max} in CHCl_3 - λ_{max} of film)

次に、OEP金属錯体について、 CHCl_3 中および膜状態での吸収スペクトルをMg-OEP錯体を例にとり示した。実線で示した CHCl_3 中の吸収位置に対し、点線で示した膜状態での吸収位置については、Soret bandにおいて $\Delta\lambda = -22.0 \text{ nm}$ 、Q bandにおいて $\Delta\lambda = -21.0 \text{ nm}$ とピークのずれと、膜状態ではQ bandの分裂がはっきりとしたものとなって

いた(図4)。傾向として、Soret bandにおいて、Fe錯体($\Delta\lambda = 4.5 \text{ nm}$)以外が膜状態で、より長波長側に $-2.5 \sim -46.5 \text{ nm}$ シフトしている。Q bandでも、In錯体($\Delta\lambda = 1.5 \text{ nm}$)以外が膜状態において、より長波長側に $-15.0 \sim -39.0 \text{ nm}$ シフトしていることがわかった(表3)。

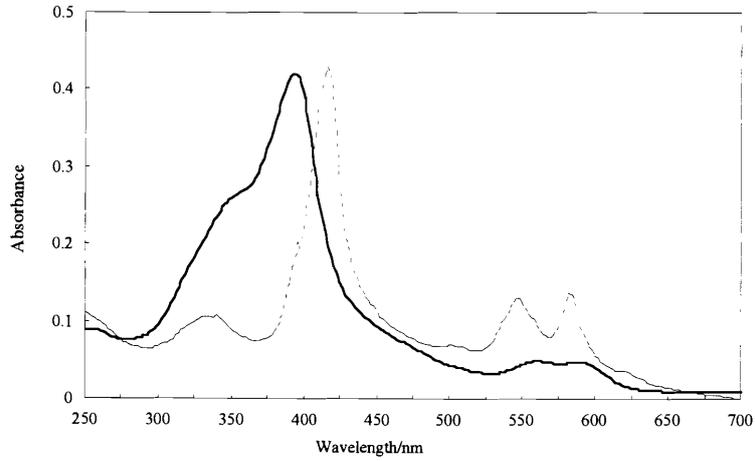


図5 UV-visible absorption of Mg-OEP in CHCl_3 (————) and Mg-OEP of film (-----)

Central metal	Soret band			Q band		
	λ_{max} in CHCl_3	λ_{max} of film	$\Delta\lambda$	λ_{max} in CHCl_3	λ_{max} of film	$\Delta\lambda$
Cu^{2+}	393.0	439.0	-46.5	553.0	586.0	-33.0
Pd^{2+}	394.0	400.0	-6.0	547.0	563.0	-16.0
Ni^{2+}	393.0	395.5	-2.5	553.0	568.0	-15.0
InCl^{2+}	393.0	411.0	-18.0	553.0	551.5	1.5
VO^{2+}	398.0	414.0	-16.0	562.0	601.0	-39.0
Zn^{2+}	402.0	425.0	-23.0	569.0	596.5	-27.5
Fe^{2+}	409.0	404.5	4.5	573.0	592.0	-19.0
Mg^{2+}	393.0	415.0	-22.0	561.0	582.0	-21.0
Co^{2+}	410.0	417.0	-6.0	545.0	572.0	-27.0

表3 $\Delta\lambda$ of M-OPE (λ_{max} in CHCl_3 - λ_{max} of film)

TPP, OEP金属錯体においては、 ϵ の大きい Soret bandでは溶液と膜の差が一定ではなく、M-TPPは膜になると約420~450 nm, M-OEPは約390

~430 nmに集中する傾向が見られた。また、 ϵ の小さいQ bandではTPP, OEP金属錯体ともに一般化できる傾向が見られなかった(図6)。

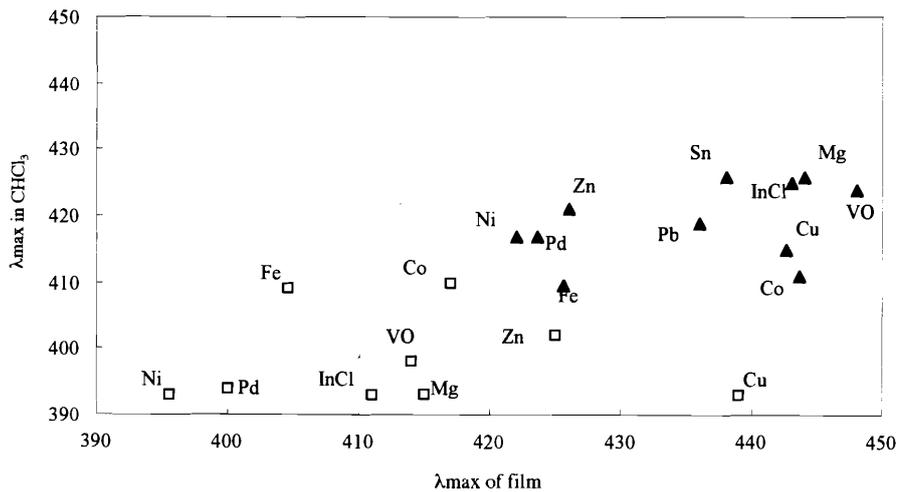


図6 Soret bands of M-TPP(▲) and M-OEP(□)

今回、合成したポルフィリン類似金属錯体において、より ϵ の大きなbandに注目すると、TAP金属錯体のQ bandでは、 CHCl_3 中と膜状態での吸収位置には傾き1の相関関係があることが明らかになった。また、TPP・OEP金属錯体のSoret bandでは、OEP金属錯体の方が CHCl_3 中・膜状態ともに短波長側に吸収位置があることが見出された。また、ポルフィリンは平面分子として会合しやすく、ポルフィリン面がスタックしてサンドイッチ型に会合すると短波長側に移動し、同一平面状にポルフィリンが並ぶと長波長側にシフトすることが知られている。^{16),18)} このことから、今回合成したポルフィリン類似金属錯体は、M-TAPのQ bandでは $\Delta\lambda$ が $-1.0\sim-4.5$ nm、M-TPPのSoret bandでは $-5.0\sim-32.0$ nm、M-OEPのSoret bandでは $-2.5\sim-46.5$ nmと膜状態にした場合、同一平面にポルフィリンが並んでいることが示唆される。

これらの金属錯体は、膜状態において、400~500 nm付近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・OEP金属錯体は、より短波長であるSoret bandに、強い吸収を持つので非常に有用な分子であるといえよう。以上のデータは、高密度記録媒体を開発するための非常に重要な基礎データとなるものと考えられる。

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・ヘムの命科学 一遺伝子・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) J. 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) N. Isikawa, O. Ohno, Y. Kaizu, H. Kobayasi, *J. Phys. Chem.*, **96**, 8832 (1989)
- 9) O. Ohno, N. Isikawa, H. Matuzawa, Y. Kaizu, H. Kobayasi, *J. Phys. Chem.*, **93**, 1713, (1989)
- 10) A. J. McHugh, M. Gouterman, C. Weiss, Jr., *Theoret. Chim. Acta*, **24**, 346 (1972)
- 11) A. Henriksson, B. Roos, M. Sundbom, *Theoret. Chim. Acta*, **27**, 303 (1972)
- 12) H. Konami, M. Hatano, A. Tajiri, *Chem. Phys. Lett.*, **160**, 163 (1989)
- 13) 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
- 14) G. A. Corker, B. Grant, and N. J. Clecak, *J. Electrochem. Soc. Lett.*, **126**, 1339 (1979)
- 15) G. A. Corker, B. Grant, and N. J. Clecak, *J. Electrochem. Soc.*, **126**, 1339 (1979)
- 16) E. I. Kovshev, 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)
- 20) 長南幸安, 佐藤香織 弘前大学教育学部紀要 **82**, 49 (1999)