

## 教材化を指向したポルフィリン錯体合成

### Synthesis of Porphyrin Complexes for Teaching Materials

野村 美沙登\*・小野 裕輝\*・佐藤 亜樹\*・長南 幸安\*

Misato NOMURA・Yuki ONO・Aki SATO・Yukiyasu CHOUNAN

#### 要 旨

ポルフィリンは機能性物質として合成研究が盛んな物質である。本研究においても、調査過程で、さまざまな合成方法があることがわかった。また、中心金属によって特殊な性質が付加するものがたくさん存在し、高校生にとっても非常に興味深いものになると考えられる。そのため本研究では、高等学校でも容易に合成できる合成方法の確立を目指し、実践授業を行うことを目的としている。その結果、1時間で合成できることが分かった。

**Key Words :** ポルフィリン・反応時間・鉄ポルフィリン錯体・マグネシウムポルフィリン錯体

#### はじめに

ポルフィリンの特性としては、まず $\pi$ 共役系を持っていることである。 $\pi$ 共役系とは、二重結合と単結合が交互に並ぶ特別な状況のことである。 $\pi$ 電子(原子同士をつないだ直線に対して垂直な軌道面を持つ $\pi$ 軌道の電子)がポルフィリン分子内を自由に動き回ることによって、生命活動にとって重要な情報伝達やエネルギーの伝達をする。つまり、ポルフィリンの $\pi$ 電子なしでは、生命活動は成り立たない。また、このような $\pi$ 共役系の広がり、UV吸収にも大きく影響している。

2つ目としては、ポルフィリンの光学特性である。一般的なポルフィリンはソーレー帯(Soret band)と呼ばれる400~500 nm付近の鋭い吸収帯と、Q帯と呼ばれる500~700 nm付近の吸収帯をもつ。Q帯はポルフィリン単独の場合4つに分裂しているが、錯体になると対称性があるため分裂数は減少する。錯体の吸収スペクトルは中心の金属によって異なるため、分析試薬として用いられる。クロロフィルやポルフィリン亜鉛錯体などでは、吸収した光は緩和せず、光電子移動(光励起状態から進行する電子移動反応)を引き起こす。この過程は光合成での光捕集部位で進行している反応であり、生化学的な興味その他、太陽電池への応用などが検討されている。また、ポルフィリンは発光性であるものも多い。白金ポルフィリン錯体の発光特

性は酸素分圧によって変化するため、風洞実験をする際に感圧塗料として機体に塗布すると圧力センサーとして機能する。また、有機ELの発光材料としても検討されている。

3つ目としては、酸化還元特性である。ポルフィリンやその金属錯体は安定な酸化還元特性を示すものも多い。例えば呼吸の電子伝達系で機能するシトクロムでは、中心の鉄が2価と3価の間を往復して酸化還元を行うことで電子を運んでいる。このような特性は電気化学的なアプローチによって多く研究されているほか、有機合成などの触媒としても活用されている。

4つ目としては、超分子を形成する。ポルフィリンは $\pi$ 共役に由来する相互作用、あるいは軸配位子による錯形成によって多彩な超分子を形成する。ポルフィリンのみが高濃度で存在すると、上下に連なった一次元錯体を形成する。また、DNAへも強くスタッキングするため、光治療用の増感剤としての研究がおこなわれている。他にも、フラレーンなど $\pi$ 共役系を持つ物質との相互作用が強いことが知られている。

これらのことから、ポルフィリンは様々な特徴を持つ化合物であるため、光化学医療や分子エレクトロニクスなどの分野、特異的な光学特性、酸化還元特性、太陽電池や反応触媒などへの応用が研究されている。

\*弘前大学教育学部理科教育講座

Department of Natural Science, Faculty of Education, Hirosaki University

## 学習指導要領での取り扱いに関する調査

### (4) 課題研究

化学についての応用的、発展的な課題を設定し、観察、実験などを通して研究を行い、化学的に探究する方法や問題解決の能力を身に付けさせる。

ア 特定の化学的事象に関する研究

イ 化学を発展させた実験に関する研究

(内容の取り扱い)

内容(4)については、内容の(1)～(3)まで及び「化学Ⅰ」と関連させて扱うこと。イについては、化学の歴史における著名な実験などを行い、原理・法則の確立の経緯とも関連付けて扱うこと。

これに基づき、高等学校学習指導要領解説では、以下のような課題例を挙げている。

「ア 特定の化学的事象に関する研究」

- ・ナイロン、尿素樹脂などの合成、アゾ染料などの合成染料、アスピリンなどの医薬品、ラウリルアルコール硫酸エステル塩などの洗剤、パラレッドなどの顔料等の合成
- ・色素、香料、食品添加物、酸化防止剤等についての資料を活用した調査研究
- ・茶からカフェインの単離、牛乳からの乳糖とカゼインの単離など、天然物からの成分物質の単離
- ・燃料電池、分子や結晶の模型などの製作

「イ 化学を発展させた実験に関する研究」

- ・質量保存の法則、気体反応の法則、ヘスの法則、電気分解の法則等の検証実験
- ・水の電気分解、金属の精錬、染料の合成、合成樹脂・合成繊維の発明等歴史的实验や発明の調査・研究

高等学校学習指導要領における課題研究では、自然に対する知的好奇心や探究心を高め、自ら学ぶ意欲や主体的に学ぶ力を身に付けさせるために、各科目の大項目の内容等に観察・実験を通して探求し学習することを示し、観察・実験を一層重視している。また、観

察・実験等を通して、問題解決能力が育成されるよう、Ⅰの教科書には「探究活動」、Ⅱの教科書では「課題研究」をそれぞれ内容の一部として位置付けられている<sup>6)</sup>。

次に各教科書では、実際にどのような取り扱いをしているのかを調査した。その結果、参考としてポルフィリンの構造を示している教科書があることがわかった。

以上の調査結果により、ポルフィリンを高校化学で扱うことは可能であると考えた。ポルフィリンを扱うとなると、教科書の内容からさらに発展的になると考え、化学Ⅱで扱われている「課題研究」において扱うことを目的とし、研究を進めることとした。

### Tetrakis (2,4,6-trimethylphenyl) porphyrin (TMP) の合成

本研究室では、ポルフィリン及びポルフィリンオリゴマーの合成実験を行ってきた。しかしながら、その実験方法は複雑であり、手間も時間もかかっていた。そこで、高等学校で扱う教材として新たな合成方法の確立が必要である。

今回の実験においては、Rothemund法を用い、以下に示すTMPの合成方法を基本の実験方法とし、それを高等学校での実験に適するよう改良を行ったものである。

Chloroform (50 mL)、Mesitaldehyde (0.1475 mL、10 mmol)、Pyrrole (69.4  $\mu$  L) を入れ、BF<sub>3</sub>・O (C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> (0.132 mL、3.3 mmol) を触媒として1時間室温で攪拌する。その後、*p*-Chloranil (0.1844 g) を加え、1時間加熱還流する。反応液を1時間かけて室温に冷却して、Triethylamine (460  $\mu$  L) を加え、溶媒を減圧留去する。残った固体生成物をメタノールでろ液が透明になるまで洗浄することにより、TMPを36.5 mg (8.9%) の収率で得ることができた。

### 考察

今回の実験において、黒色の生成物ができる場合が多かった。この黒色生成物のUV吸収スペクトルを測定したところ、ポルフィリン特有の吸収帯、ソーレー帯 (400~500 nm) とQ帯 (500~700 nm) がはっきり現れていたのでポルフィリンであることが確認された。これによって、ポルフィリン合成の成功率としては、手順を間違えない限りはほぼ確実に合成できることがわかった。また、エバポレーターで突沸させた場合でも、噴出溶液をクロロホルムで二口フラスコに戻

すことによって、生成量は減少するが合成は可能である。

酸性条件下における反応時間の比較としては、30分の場合は9.6 mg、1時間の場合は36.5 mg、3時間の場合は107.9 mgと生成量が増加していった。このことから、酸性条件下の反応時間を長くすることによって生成量を増やすことに成功した。しかし、不純物の生成量も増しているため、1時間程度で減圧留去した方がよいと考えられる。

pHの調整（中性に近い範囲）の場合、若干、赤紫色になったものの劇的な色の変化は見られなかった。しかし、紫色に近いポルフィリンは黒色のポルフィリンに比べて吸収帯が鋭かった。

### TMPへの金属置換

次にポルフィリンに金属を配位させて、溶液の色の变化や金属置換させた錯体の合成を試みた。視覚的に変化がわかること、また自分にとって身近なものを合成できることへの気付きとして、教材化に近づけることができると考え、実験を行った。また、金属が置換されたかどうかの確認として、各錯体のUV吸収スペクトルを測定した。鉄とマグネシウムを実験として、選んだこととしては、鉄錯体はヘム、マグネシウム錯体はクロロフィルであり、身近で理解しやすいものを合成しようと考え選んだ。ヘムはいわゆるヘモグロビンの構造の名称であり、その構造としては、ポルフィリン骨格に中心金属として2価の鉄を配位した構造を持ち、このヘムを持つタンパク質の総称をヘムタンパク質という。ヘムタンパク質は一般的に有色であり、多くは赤色（血の色）である。クロロフィルは、緑色植物から藻類、光合成細菌に至るまでほとんどの光合成生物で、可視光のエネルギーを集めるために使われている色素である。クロロフィルはポルフィリンのピロール環の二重結合の一つが水素化され、さらに別のピロール環にシクロペンタノンがつながった大環状化合物がマグネシウムに配位した錯体である。マグネシウムポルフィリン錯体は青色（ソーレー帯）及び赤色（Q帯）領域に強い吸収帯を持つので緑色に見える。

#### 1) 鉄の配位

Meso-tetraphenylporphine (26.4 mg) に  $\text{FeCl}_3$  (40.4 mg) を Dimethylformamide (DMF) 中で1時間30分加熱還流し、アルミナカラムで精製した。抽出液を減圧留去し、吸引ろ過で結晶を4.7 mg 生成した。

#### 2) マグネシウムの配位

Meso-tetraphenylporphine (21.2 mg) に  $\text{MgCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (187.0 mg) を DMF 中で1時間30分加熱還流し、アルミナカラムで精製した。抽出液を減圧留去し、吸引ろ過で結晶を5.9 mg 生成した。

### 考察

それぞれの吸収スペクトルを見ると、基本的なポルフィリンの吸収スペクトルに比べて形が変化している。この吸収スペクトルの変化によってそれぞれの色の変化が起こっているのである。鉄ポルフィリン錯体は、ヘムなので血の色に近い赤色ということで、青色系の350~450 nmあたりの吸収スペクトルが増大している。それと同時に赤色系の600~700 nmあたりの吸収スペクトルは減少している。これによって置換する前のポルフィリンに比べて赤く見えるということになる。マグネシウムポルフィリン錯体は、クロロフィルなので緑色系の発色を予想したが、カラムで精製したときにアルミナ部分に少し緑色がついた程度で、抽出液は置換前のポルフィリンとさほどの違いがでなかった。吸収スペクトルはクロロフィルの基本吸収スペクトルの450 nm に近づいた。

### 課題

今回、新たな実験を加えたことによって、ポルフィリンを合成した後の授業案も考えることができた。また、反応時間や減圧留去中の時間の待ち時間に実験を組み込むことなども考えられる。

しかし、この実験方法では、以下のような問題点が挙げられた。

#### 1) 廃液について

この実験では、溶媒として Chloroform を用いる。Chloroform は反応終了後、エバポレーターを用いて減圧留去したが、減圧留去後の Chloroform は液体であるため、大量の Chloroform が廃液として出てしまう。現状として、学校現場では、実験の際に出る大量の廃液の処理について問題となっており、今後改善が必要であると考えた。また、結晶を洗う際も大量のメタノールを使うことも問題である。

#### 2) 実験に用いる器具について

今回の実験では、すべて本研究室にある実験器具を用いて行った。そのなかには、溶媒留去に必要なエバポレーター、少量の液体を計量するシリンジ、加熱還

流のためのオイルバスなど、高等学校にはない実験装置や器具もある。特に、溶媒の Chloroform や DMF を減圧留去するにはエバポレーターが必要であるが、ほとんどの高等学校にはこのような装置は無く、また生徒にとって扱いも難しいと考えられる。代わりに考えられる器具としては、エバポレーターの代わりにケテルナダニッシュ濃縮器（これも高等学校ある可能性は低い）、オイルバスの代わりに砂浴（温度調節が難しいと考えられる）などが挙げられる。

## 総括

本研究では、ポルフィリンのより簡単な合成方法、またポルフィリンを使った簡単な合成実験の確立を行い、実際に高等学校の課題研究の中で教材として取り扱うことを目標としてきたが、実際に高等学校で教材として扱うまでには至らなかった。また、実験過程においてさまざまな問題点があったが、それを改善するには至らなかった。

しかしながら、実験時間の有効活用や身近なものを自分で合成することへの興味関心を持たせるという点で、さらに高等学校における教材化に近づいたと考えられる。よって、ポルフィリンを課題研究の教材として扱える可能性をさらに具体化させることができた。前述の通り、ポルフィリンは機能性物質として合成研究が盛んな物質である。本研究においても、調査過程で、さまざまな合成方法があることがわかった。また、中心金属によって特殊な性質が付加するものがたくさん存在し、高校生にとっても非常に興味深いものになると考えられる。

## 参考文献

- (1) セイコメディカルビューティークリニックホームページ  
[http://www.seikoclinic.com/menu/menu\\_omnilux.html](http://www.seikoclinic.com/menu/menu_omnilux.html)
  - (2) 改訂版 高等学校化学Ⅱ 数研出版株式会社 (2003)
  - (3) 中原 昭次 『化学の領域 増刊79号 錯体化学と生化学の境域』 南江堂 (1967)
  - (4) 佐々木 陽一 『金属錯体の光化学』 三共出版 (2007)
  - (5) 上代 淑人監訳 『イラストレイテッド ハーパー生化学』 丸善株式会社 (2005)
  - (6) 高等学校学習指導要領解説 理科編・理数編 文部科学省 (2007)
  - (7) 森 正保 『生化学の魔術師－ポルフィリン－』 裳華房 (1990)
  - (8) J-store  
[http://jstore.jst.go.jp/cgi-bin/patent/advanced/detail\\_pat.cgi?patid=3744&detail\\_id=14636](http://jstore.jst.go.jp/cgi-bin/patent/advanced/detail_pat.cgi?patid=3744&detail_id=14636)
  - (9) 日本化学会編 『第5版 実験化学講座22金属錯体・遷移金属クラスター』 丸善株式会社 (2004)
  - (10) にきび治療最前線  
[http://www.k-igaku.com/pimple/report\\_001.html](http://www.k-igaku.com/pimple/report_001.html)
  - (11) キリヤ化学  
<http://www.kiriya-chem.co.jp/q&a/q56.html>
  - (12) 用語解説ポルフィリン  
<http://www.pyrrol.com/polufirin.html>
- (2009.1.14受理)