

高等学校における鉄ポルフィリン錯体の教材化の研究

A Study of Teaching Materials Using Ferriporphyrin in Chemistry of High School Education

野村 美沙登*・佐藤 亜樹*・小野 裕輝*・長南 幸安*

Misato NOMURA*・Aki SATO*・Yuki ONO*・Yukiyasu CHOUNAN*

要 旨

ポルフィリン類には、ヘモグロビンやクロロフィル、シアノコバラミン（ビタミンB₁₂）などがある。これらの物質は、生命活動に必要な不可欠な物質であることから、生徒が興味を持つ物質であることが考えられる。また、近年急速に発達する科学技術に、少しでも興味を持てる高校生を育成したいと考え研究を進めてきた。本研究では、高等学校でも容易に合成できるような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。ここでは、実験時間の短縮、より容易な実験器具が選定できた。

Key Words：ポルフィリン・鉄ポルフィリン錯体・ヘム鉄・クロロフィル

はじめに

(1) ポルフィリンについて

ポルフィリン (porphyrin) は、図1に示すように4つのピロール環が α 位で4つのメチン基と交互に結合した大環状化合物とその誘導体の総称である。

環状構造自体はポルフィン (porphine) という名称であるが、これに様々な置換基が付いた化合物を総称してポルフィリン (porphyrin) と呼ぶ。ポルフィリンは生体内の化学反応によって作られる物質であり、自分自身を触媒として増殖することができるので、「生きている有機化合物」と呼ばれることがある。

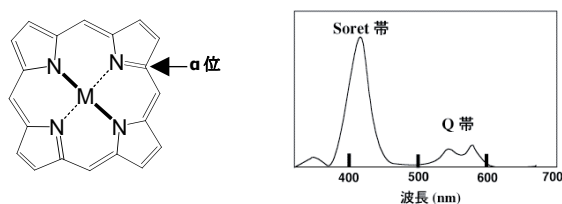


図1 ポルフィリンの基本構造と典型的な金属ポルフィリンの電子吸収スペクトル

ポルフィリンの特徴の一つ目は、 π 共役系を持っていることである。 π 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。 π 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伝達をする。つまり、ポルフィリンの π 電子なしでは、生命活動は成り立たないのである。また、このような π 共役系の広がり、UV吸収にも大きな影響を及ぼしている。

特徴の二つ目は、いくつかの鋭い吸収帯を持つことである。ポルフィリンは連続的な二重結合を有するため、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付近の吸収帯を持つ。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が減少することがある。

特徴の三つ目は、分子全体に広がった π 共役系の影響で平面構造をとり、中心部の窒素は鉄やマグネシウムをはじめとする多くの元素と安定な錯体を形成する。例えば、赤血球のヘモグロビン、葉緑素のクロロフィル、ビタミンB₁₂（シアノコバラミン）などがある。また、類似化合物として、人工的にも色素や触媒として多様に用いられているフタロシアニン・コロール・クロリンなどがある。

特徴の四つ目は、緑色領域にも鋭い吸収帯を持つため、特色ある蛍光を示すことである。ポルフィリンを有機溶媒に溶かして紫外線をあてると、強い赤色蛍光を発する。この蛍光は極めて特異的なもので、微量の

*弘前大学教育学部理科教育講座

Department of Natural Science, Faculty of Education, Hirosaki University

遊離ポルフィリンを検出するのにしばしば用いられる。ポルフィリンの特徴的な蛍光も、吸収スペクトルと同様に、分子内のピロール環を結び付けている二重結合によるものである。

(2) 金属ポルフィリン錯体について

1. ヘモグロビン

ヘモグロビンは、脊椎動物の赤血球中に含まれる酸素運搬を行う複合タンパク質である。構造としては、ポルフィリン骨格に中心金属として2価の鉄を配位したヘムとよばれる構造を持ち、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、多くは赤色である。赤以外の青や緑の光を吸収して赤の光を反射するので赤く見えるのである。

ヘモグロビンの構造は、イギリスの Perutz らによる X 線結晶解析により明らかにされた。ヘモグロビンは α 鎖、 β 鎖の2種類のポリペプチド鎖（サブユニット）各2本、計4本から成る⁴⁾。

2. シアノコバラミン

シアノコバラミンはビタミン B₁₂として知られる物質である。ビタミン B₁₂は、生体の中で葉酸とともに、赤血球を作り出す働きをもつ重要な栄養素の一つである。もともとは1948年に悪性貧血の特効薬として発見され、後に Hodgkin らにより、X線構造解析によりその複雑な構造が明らかになった。ビタミン B₁₂の中心金属コバルトは、通常+1～+3の酸化状態をとることができ、+1価では灰緑色、+2価では黄色～橙色、+3価では赤～紫という色を示す。緑-黄-赤と反応により色が変わるので、交通信号反応と言われている。ヘムタンパク質の活性部位にあるヘムの配位子であるポルフィリンと構造は似ているが、配位子の塩基性が異なる⁵⁾。

3. クロロフィル

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植物で、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。ウィルシュテッターらは、クロロフィル誘導体ならびにヘマトポルフィリン・マグネシウム化合物のアルカリ処理によって、分析的にも分光学的にも全く同じポルフィリン誘導体へと導き、クロロフィルとヘムの骨格の共通性を立証した。

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（バクテリアクロロフィルには二つ）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。

クロロフィルの性質の一つとして、吸収したエネルギーをただちに反応に利用するのではなく、蓄えておけることがある。光合成が急速に進んでいる間でも、反応し終わった多くのクロロフィル分子は、光を吸収するがそれを利用しない状態にある。普通であれば熱となって失われる吸収エネルギーを、光合成に使われるまでこのように大量に蓄えておきそのまま受け渡しする。この能力を表すものの一つはクロロフィルの出す強い蛍光である。緑色または青緑色のこの色素は赤色の蛍光を出す⁶⁾。

よって、ポルフィリン錯体は生命活動に必要な不可欠な物質であり、生徒にとって大変身近な物質であることから、教材として扱うことが可能であると考えられる。

実験方法

鉄ポルフィリン錯体の合成

1) 合成方法

Meso-tetraphenylporphine (27.4 mg, 0.0446 mmol) に FeCl₃ (41.8 mg, 0.258 mmol) を Dimethylformamide (DMF) 中で1時間30分加熱還流を行う。その後、減圧留去を行い、ろ液が透明になるまで吸引ろ過を行いながら洗浄した。

2) 本研究の改善点

授業で扱うために、以下のように条件を変え研究した。

1. 加熱還流の時間を1時間30分から、30分に短縮した。
2. 加熱還流と減圧留去の間を1週間置き、50分を2コマで行えるようにした。
3. 実験器具をより容易な器具にするために、DMFを1 mLにし、還流管やエバポレーターを用いなくても、DMFを飛ばさずに実験出来、また、DMFを取り除くことが出来る。

3) 結果

1. 加熱還流の時間を30分にしたもの

実験の結果、鉄ポルフィリン錯体を0.0189 g、収率6.3%で得ることが出来た。

30分でも、鉄ポルフィリン錯体が合成できたかを確かめるために、吸収スペクトルを取り、反応時間を1時間30分としたものと比較すると、大きな差は見られず、反応時間を30分としても実験が可能であることが分かった。

ポルフィリンは溶媒に溶かし紫外線をあてると、赤い蛍光を発する。しかし、鉄が配位すると蛍光が消えることから、鉄ポルフィリン錯体が合成できたか確かめてみることにした。その結果、鉄ポルフィリン錯体の溶液は、蛍光を発しなかった。そのため、鉄がポルフィリンに配位したことが確認できた。

2. その他の条件

加熱還流後1週間おいたものも、置いていないものと吸収スペクトルを比較すると、変化が見られず、紫外線を照射しても赤い蛍光が見られなかった。また、DMFを1 mLにしたものも同様に赤い蛍光が見られないことから、鉄が配位したことがわかった。

4) 考察

以上の結果から、若干吸収スペクトルにずれが生じたが、鉄ポルフィリン錯体は30分で反応可能ということが出来る。また、1週間置いたとしても物質に変化が生じなかったため、授業時間を考えると、連続にせずとも2コマで授業を行うことが十分可能であるということが分かった。

実験器具に関しても、DMFを1 mLにすることにより、還流管を用いなくてもDMFを蒸発させずに加熱還流を行うことが出来る。また、DMFを1 mLにすることにより、エバポレーターではなくカラム管を用いてDMFを取り除くことができ、エバポレーターや漏斗を用いなくても実験が可能になる。カラムで精製した後、この研究ではエバポレーターを用いて減圧留去を行ったが、授業で行う場合は、減圧留去を行わなくても赤色系の発色が確認出来るため、行わなくても良いと考える。

また、色を確認するほかに、高等学校では、UV吸収スペクトルを測定することが難しいが、紫外線を照射することは可能であると考え。そのため、生徒が合成した物質に本当に鉄が配位したかを確認することが出来る。

上記の鉄ポルフィリン錯体の溶液が、結晶で得られた鉄ポルフィリン錯体と同じような色を発色するのか確認するために、結晶で得られた鉄ポルフィリン錯体を溶媒に溶かしてみることにした。どちらも同じような赤色を示した。よって、鉄ポルフィリン錯体は高等学校の授業で扱うことが出来ると判断した。

実験全体に関する考察

教材化するに当たって、この実験は、試薬を混ぜると色がでるので、反応前と反応後の色の変化を見るこ

とが出来るという点で、生徒に分かりやすい教材であると考え。ただ、実験操作に関して改善すべき点がある。

1) 実験器具について

今回使用した、エバポレーターやオイルバスは高等学校では完備されていない実験器具である。鉄ポルフィリン錯体では、DMFを1 mLにすることにより、カラム管を使用することが出来るので、エバポレーターや漏斗を用いなくても実験可能となった。また、オイルバスに関しては、DMFの沸点が153°Cであることから、それ以上の温度をキープ出来るものである必要がある。これには、電子レンジが使えるのではないかと考えている。しかし本研究では、器具の選定まで行うことが出来なかったため、今後改善していきたい。

2) 実験時間について

本研究では、反応時間を30分にすることで、一つのコマで加熱還流を終えることが出来た。また、加熱還流後1週間置いても物質に変化が生じなかったことから、2コマ連続で時間をとらなくても、通常の授業に組み込むことが可能である。

3) 廃液について

廃液は、大量に出ることはない。DMFも10 mL程度であるし、10班で行ったとしても100 mL程度である。マグネシウムポルフィリン錯体の合成実験に関しては、カラムで精製するときに、50 mL程度のエタノールが廃液として出るが、10班で行ったとしても500 mLとペットボトル1本分で済むので問題ないと考え。

授業計画

授業は、1コマ50分とし、3コマ確保するものとする。1クラス40名程度を想定し、1グループ3～4名とする。

導入として、前時にポルフィリンや金属錯体について、説明を行う。その際、実験書は配布しておき、よく読むように伝える。授業前にオイルバスの温度を153°C前後まで上げておく。

1回目 (50分)

表1 1時間目の授業計画

経過時間 (分)	所要時間 (分)	指示・作業
0	5	実験手順に関する注意事項を説明する。(計量～加熱還流まで)
5	15	試薬の計量を行う。
20	30	反応開始する。(加熱還流) 実験器具の片付け 次回の実験手順の説明

反応終了後、室温においた状態で1コマ目を終了とする。

2回目 (50分)

表2 2時間目の授業計画

経過時間 (分)	所要時間 (分)	指示・作業
0	5	手順の確認 (加熱還流～吸引ろ過)
5	25	カラム管で精製する。ポルフィリン類の説明
30	10	片付け
40	10	色の確認。 演示実験で、UV ランプを照射し蛍光を発するか確認する。

総括

本研究では、金属ポルフィリン錯体を教材として扱えるよう、高等学校でも容易に合成できるような実験方法の確立を目指し研究を行ってきた。しかし、実際

に授業するまでには至らなかった。鉄ポルフィリン錯体の合成において、実験時間、実験器具において実際に授業が行えるようなところまで、改善することが出来た。

ポルフィリンという物質は、生命活動に欠かせない物質であり、合成研究が盛んに行われている物質である。また、中心金属を変えることで、特殊な性質を示す。そのためこの物質は、高校生にとって非常に興味深い物質になると考える。

参考文献

- (1) 森 正保『生化学の魔術師—ポルフィリン—』裳華房 (1990) 2～18頁, 37～42頁, 63-71頁, 118～132頁
- (2) キリヤ化学 <http://www.kiriya-chem.co.jp/index.html>
- (3) 用語解説 <http://www.cam.hi-ho.ne.jp/h-yoko/polufirin.html>
- (4) 萩野 博・飛田 博実・岡崎 雅明『基本無機化学』東京化学同人 (2000) 298～309頁
- (5) 上代 淑人 監訳『イラストレイテッド ハイパー生化学』丸善株式会社 (2005)
- (6) THE MERCK INDEX 356～357頁, 801～802頁, 1357頁
- (7) 齋藤 勝裕『目で見る 機能性有機化学』講談社 (2005) 6～7頁

(2009.1.14受理)