

電子レンジを使用した金属ポルフィリン錯体の合成

Synthesis of Metalporphyrins Using Microwave

深澤 博規*・吉田裕美子*・長南 幸安*

Hironori FUKASAWA*・Yumiko YOSHIDA*・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, 生徒が興味をもつ物質であると考えている。また, 近年急速に発達する科学技術に少しでも興味を持つ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, 高等学校でも簡単に合成できるような実験方法の確立を目指し, 研究を行なった。本研究では, 加熱装置として電子レンジを使用することで, 加熱時間の短縮や実験工程の簡略化に成功した。

Key Words : ポルフィリン・鉄ポルフィリン錯体・マグネシウムポルフィリン錯体・電子レンジ・高校化学

はじめに

1) ポルフィリンについて

ポルフィリンは (porphyrin) は, 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の総称を 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。

ポルフィリンの特徴は, 二重結合と単結合が交互に並ぶ特徴的な状況の π 共役系を持ち, π 電子がポルフィリン分子内を自由に動きまわることで, 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ことである。また, いくつかの鋭い吸収帯を持ち, ソーレー帯 (Soret band) とQ帯と呼ばれる吸収帯を持つ。その他に緑色素領域にも吸収帯をもつため, 特色ある蛍光を示すことである。さらに分子全体に広がった π 共役系の影響で平面構造をとり, 中心部の空室は多くの金属元素と安定な錯体を形成する。ポルフィリンが形成する錯体として, 鉄が配位したヘモグロビン, マグネシウムが配位したクロロフィル, コバルトが配

位したシアノコバラミン (ビタミン B₁₂) などが挙げられる。

2) 先行実験の紹介

鉄ポルフィリン錯体の合成

50 mL ナスプラスチックに, Meso-Tetraphenylporphine (27.4 mg, 0.0446 mmol) に FeCl₃ (41.8 mg, 0.258 mmol) を Dimethylformamide (1.0 mL) 中で30分間, ふたをして加熱還流を行う。その後, カラムで生成し, エバポレーターで減圧留去を行い, 吸引ろ過をする。

マグネシウムポルフィリン錯体の合成

Hematoporphyrin (21.6 mg) に, MgCl₂·6H₂O (187.3 mg) を Dimethylformamide 中で30分間加熱還流する。その後減圧留去を行い, シリカゲルとエタノールを用いてカラムで生成し, 再び減圧留去を行う。

本研究の実験方法

鉄錯体の合成

1) 改善点

①加熱装置に電子レンジを使用した。出力は, どの電子レンジにも共通してある100 W と300 W を使用した。本研究で使用した電子レンジは, Panasonic 製 NE-EH211-W5である。

*弘前大学教育学部理科教育講座

Department of Natural Science, Faculty of Education, Hirosaki University



図1 使用した電子レンジ

- ② Dichloromethane に溶解させると、加熱前と加熱後の試料では、溶液の色が異なることから、2分毎の変化を調べることで、反応に要する時間を測定した。
- ③突沸があるので、薬包紙と輪ゴムを使いふたをした。

2) 結果

- ②反応しているかを確認するために、オイルバスで30分加熱還流した試料も同様に Dichloromethane に溶解させて色の変化を確認した。オイルバスによる加熱還流では、6分以降変化がないため、反応が終了しているといえることができる。これを元に300 Wで加熱した場合と、100 Wで加熱した場合の変化を観察した。

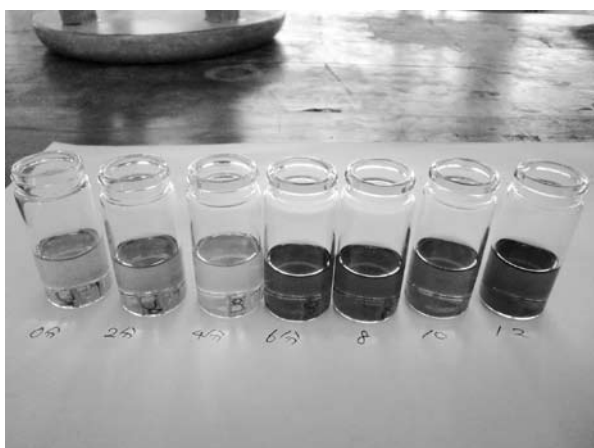


図2 0分(左)から2分毎の変化

300 Wの場合

この変化を観察すると、3分加熱したときが、図7の6分の変化と変わらなかった。したがって3分で反応が終了しているといえることができる。

溶媒の量については、Dimethylformamide が2分前

に蒸発してしまうので、2分加熱した後に、さらに Dimethylformamide を2 mL 足して1分加熱した。つまり合計5.0 mL の Dimethylformamide を要した。

100 Wの場合

この変化を観察すると、加熱時間11分以降降色の変化が確認できない。したがって、11分加熱すれば、反応が完了するといえることができる。

溶媒の量は、2.0 mL から2.5 mL の Dimethylformamide で十分であった。

300 Wの場合と、100 Wの場合をまとめると以下のようになる。

	加熱時間	溶媒の量
300 W	合計3分	合計5.0 mL
100 W	11分	2.0 mL

- ③加熱還流とは異なり、電子レンジでの加熱は突沸することがあった。そこで、ラップによるフタと、薬包紙によるフタの2つで加熱を試みた。

ラップでは、加熱90秒前で、突沸や熱に耐えられずに破れてしまった。薬包紙によるフタでは、破れることなく加熱することができた。また、加熱中に輪ゴムが切れてもそのまま形を保つことができたことから、薬包紙をフタとして使用することができると考えた。



図3 薬包紙と輪ゴムを使用

3) 考察

以上の結果から、鉄ポルフィリン錯体は電子レンジによる加熱で合成可能であることが言える。また、加熱時間も、3分から11分とオイルバス使用時の30分に比べて非常に短縮することができた。この時間であれ

ば、1コマの授業の中で合成を終えることが可能であると言えることがわかった。

実験器具についても、オイルバスやエバポレーターといった高価な器具を使用することなく実験が可能になった。Dimethylformamideも反応終了時には蒸発しているので、エバポレーターでDimethylformamideを飛ばす必要もなく、同時にその役目も果たすので、簡単に合成させることが可能となった。また、薬包紙によるフタでは、密閉性はないので、Dimethylformamideの蒸気が漏れ、容器の破損やフタが勢いよく飛び、電子レンジが壊れるといった事故も防ぐことができると考えられる。

また、Dichloromethaneに溶解させると、加熱前と加熱後では、溶液の色が異なる場所で反応の進み具合や、完了を確かめることができる。そのため、生徒が合成させた物質が変化したこと確認することも容易にできるようになった。

よって、鉄ポルフィリン錯体の合成実験は、高等学校の授業で扱うことができると判断した。

マグネシウム錯体の合成

1) 改善点

- ①ろ紙に加熱後の試料を滴下し、乾燥させたときの色で加熱時間を測定した。
- ②Dimethylformamideを蒸発させるためにエバポレーターやカラムを使用せずに、自然乾燥を行った。
- ③反応を確認する方法として、加熱後の試料を他の溶媒に溶かす、紫外線に当てる、乾燥させる、ペーパークロマトグラフィーを行った。

2) 結果

- ①反応の進み具合を測定するために鉄ポルフィリン錯体同様に溶媒(クロロホルム)に溶かすことを試みたが、変化が見られなかった。そこで、加熱した試料を放置すると緑色に見えることから、ろ紙に滴下し放置したときの様子を観察することにした。この変化から、14分と15分のところが他の時間と異なり、緑色に近くなっていることがわかる。しかし、加熱後に $MgCl_2 \cdot 6H_2O$ の結晶がなくなっている様子から、どの時間でも反応が進んでいると考えられる。ここでは、Dimethylformamideをできるだけ蒸発させたいという観点と緑色に近づけたいという部分から、15分加熱するというようにした。

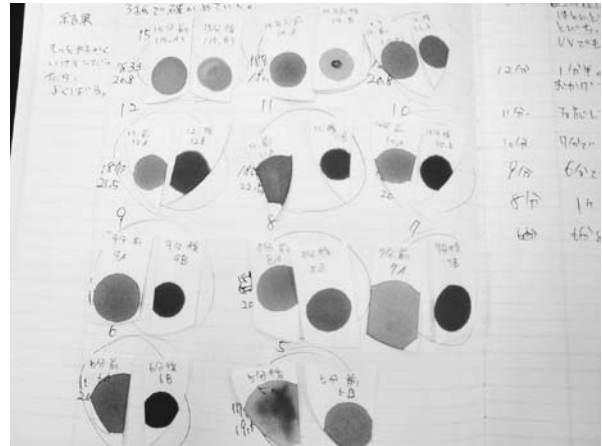


図4 ろ紙に滴下したときの色

- ②Dimethylformamideは蒸発したが、マグネシウムポルフィリン錯体は結晶にはならなかった。しかし、加熱し、次回授業の続きを行なうときには乾燥しているので、Dimethylformamideを飛ばす方法として採用できると考える。
- ③加熱後の試料を溶媒に溶かす方法では、溶媒に溶かした時は、どの溶媒も同じ赤い色をしていたが、各溶媒を乾燥させるとエタノールに溶解させたときだけ、グレーの色が見られた。また、乾燥させる方法として、上の方法はシャーレに1.0 mLずつ滴下してすぐ乾燥させるようにした。今回は、サンプル瓶に3.0 mLの溶媒に試料を溶かし、2日、3日かけてゆっくり乾燥させる方法をとった。緑色を示すのであれば十分な色の出方である。しかし、ゆっくり揮発していくので、1授業時間で終わることが難しくなる。

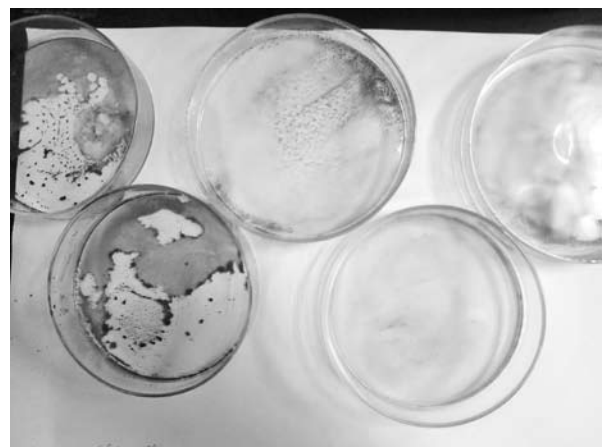


図5 右から2つめがエタノール

紫外線に当てる方法では、加熱前の試料と加熱後の試料、乾燥させた試料を紫外線に当て、それぞれの様子を観察した。乾燥させたマグネシウムポルフィリン

錯体は、ポルフィリン特有の赤い蛍光を発しなかった。しかし、乾燥させたマグネシウムポルフィリン錯体を再び溶媒に溶かすと、蛍光を発するため反応を確かめる手段としては不向きであると思われる。

ペーパークロマトグラフィーでは、色と登り方が異なっていることがわかる。これで見限り加熱後は、加熱前と異なっていることが分かり、授業において生徒たちが確かめられる方法になったと考える。

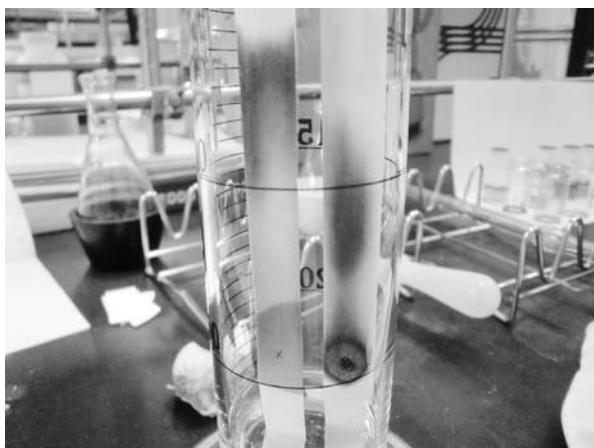


図6 加熱前と加熱後

3) 考察

以上の実験から、マグネシウムポルフィリン錯体も授業で行なうことは不可能ではないと考える。実験工程の簡略化と加熱時間の短縮は、電子レンジを使用することでオイルバスを用意する必要もなくなり、自然乾燥によりエバポレーターやカラムを使用する手間が省くことができ、加熱時間も30分から15分へと短縮することができ、改善できたと考える。また、反応を確認する方法として、ペーパークロマトグラフィーを使用し、加熱前後の物質が異なっていること、色の違いを見ることができるようになった。このように、実際に授業を行なうことができるくらいにまで近づいたように思う。

しかし、実験全体の時間を短縮することはできなかった。加熱時間を15分短縮できたが、溶媒をゆっくり揮発させるにしても、ペーパークロマトグラフィーを行なうにしても、1日以上時間が掛かり、全体で2授業時間を要することになる。1授業時間で終わらせることが最終目標であるので、これから加熱の前後の試料が変化していることを一目で分かる方法を模索していく必要がある。

また、電子レンジでの加熱では、オイルバスと異なり、還流することができないので急激な加熱になる。そうすると、突沸やDimethylformamideの蒸気に耐え

られず薬包紙のフタが飛んでしまい、混合物も飛び散ることが多々あった。混合物が付着するとすぐ処理しないと取れなくなってしまう。今回の実験では、フタに穴をあけることでいくらか蒸気を逃がそうと試みた。それでも飛び散ってしまっていた。したがって、この突沸や蒸気圧に耐える加熱方法やフタの仕方を模索することも課題として残った。

実験操作に関する考察

教材として扱うにあたり、この実験は溶媒に溶かす、乾燥させるといった操作で反応の前後を観察できるので、生徒も視覚的に理解しやすい教材であると考えられる。しかし、実験操作において注意すべき点や改善すべき点がある。

1) 試薬について

マグネシウムポルフィリン錯体の合成に用いたHematoporphyrinは、 -20°C で保存しなければならない試薬である。 -20°C 以上では、脱水してProtoporphyrin IXという物質に変化してしまう。しかし、このProtoporphyrin IXは、Hematoporphyrinやmeso-Tetraphenylporphineと比べると、ヘム鉄やクロロフィル骨格に近い構造を持っている。したがって、このProtoporphyrin IXで合成できれば、よりヘム鉄やクロロフィルに近い構造を持った類似体かできると思われる。また、Hematoporphyrinは、Protoporphyrin IXやmeso-Tetraphenylporphineと比べると安価であるため、実験で使用するのには適していると考えている。

また、今回溶媒として使用しているDimethylformamideは、Material Safety Data Sheet (MSDS)によると発がん性が疑われており、肝臓や生殖機能にも障害を与えるおそれがある試薬である。今回の実験では、電子レンジでの加熱によりDimethylformamideの蒸気が発生することがあるので、加熱時の換気やその他取り扱いに十分注意しなければならないところがある。したがって、Dimethylformamideに代わる溶媒の模索の必要も出てきた。

2) 実験器具について

本研究では加熱装置にオイルバスではなく、電子レンジを使用した。電子レンジでの加熱により、Dimethylformamideを蒸発させることができた。これにより、エバポレーターを使用する必要がなく、実験工程の簡略化につながった。

さらにマグネシウムポルフィリン錯体については、自然乾燥させることでカラムを使用せずに生成することができた。反応を確かめる実験でも、鉄錯体では Dichloromethane に溶かすことで反応の進み具合がわかり、マグネシウム錯体では、加熱した試料を一度 Methanol に溶かし、自然乾燥させる方法や、ペーパークロマトグラフィーによる確かめ方法を発見した。これらにより、複雑な実験器具を使用せずに簡単に反応を確かめることができるようになった。

しかし、マグネシウム錯体では、電子レンジでの加熱の際に、突沸や蒸気圧による爆発があり、電子レンジを汚してしまうことがある。したがって、この爆発を抑える加熱方法や実験器具の選定が課題として残った。

また、実験室に電子レンジを置かなければならず、電子レンジを班の数用意する必要や、いくつかまとめて加熱できるかといった検証もしていかなければならない。ブレーカの問題など克服しなければならない課題は多い。

3) 実験に関する時間について

本研究では、加熱時間を大幅に短縮することができた。鉄錯体では、30分を11分と3分に、マグネシウム錯体では30分を15分にまで短くできた。これにより授業時間に加熱を終わらせ、試料を得るところまでできるようになった。授業時間内に片付けまで行なうことができるようにするという可能性が見えたと思う。しかし、マグネシウム錯体は、反応を確認する方法に自然乾燥やペーパークロマトグラフィーを使用するため、最低でも1日以上放置しなければならない時間を要してしまう。そのため、マグネシウム錯体は、反応を確認するところを含めなければ1時間で終了できるが、含めないと生徒たちの理解につながりにくいので、簡単に確認できる方法を他に探さなければならぬ。

4) 廃液について

廃液は大量に出ることはない。鉄錯体では 2.0 mL から 5.0 mL、マグネシウム錯体では 0.5 mL の Dimethylformamide を使用する。また、そのほとんどが蒸発するため、Dimethylformamide が廃液として出ることはない。

また、鉄錯体では、反応を確かめる方法として、Dichloromethane に溶解させる方法をとる。この場合も、1つ 4.0 mL 使用するの、加熱前と加熱後で計

8.0 mL の廃液が出る。しかし、この Dichloromethane は確認するだけなので量を減らすことができる。しかし、Methanol で吸引ろ過を行なうので、吸引ろ過の仕方によっては Methanol の廃液が多くでることもありえる。

マグネシウム錯体では、自然乾燥させる方法では廃液は出ない。ペーパークロマトグラフィーは Methanol を使用した。どのような形で行なうかによるが、250 mL メスシリンダーで行なった場合 20 mL 程使用した。

以上から、考えられる廃液として、Methanol が主に廃液として出る。量は、鉄錯体で 20 mL 前後、マグネシウム錯体でも 20 mL 前後の廃液が考えられる。さらに Dichloromethane が 8 mL である。仮に 10 班で 2 つの実験を行なったとしても 500 mL ペットボトルで十分な量の廃液になると考える。

授業計画

今回の授業では鉄ポルフィリン錯体とマグネシウムポルフィリン錯体の両方を行なうこととする。加熱方法と時間は、出力 100 W で鉄錯体では 11 分、マグネシウム錯体では 15 分で行なう。

授業時間は 1 コマ 50 分とする。2 コマ確保するが、2 コマ目はマグネシウムポルフィリン錯体のペーパークロマトグラフィーを確認するだけであるので、残りの時間は次の単元に進んでもよいこととする。人数は 1 クラス 40 人を想定し、4 人 1 グループの 10 班で行なう。マグネシウムポルフィリン錯体の反応を確かめる方法はペーパークロマトグラフィーを行なう。

1 時間目 (50分)

時間経過(分)	所要時間(分)	指示・作業
0	15	・ポルフィリンと金属錯体の説明。 ・実験の説明。
15	30	・鉄錯体の合成に使う試薬の計量、鉄錯体の混合試薬をジクロロメタン (4.0 mL) に少し溶かす。 ・混合した試薬の加熱 (Fe 錯体) ・マグネシウム錯体の合成に使う試薬の計量とペーパークロマトグラフィー用のろ紙に混合試薬を滴下する。

		<ul style="list-style-type: none"> ・加熱が終了した鉄錯体をジクロロメタン (4.0 mL) に溶解させ、加熱前と比較する。 ・混合した試薬の加熱 (Mg 錯体) ・鉄錯体を吸引る過する。 ・ペーパークロマトグラフィーの準備 ・加熱したマグネシウム錯体をろ紙に滴下し、クロマトグラフィーを行なう。
45	5	・実験道具の片付け。

2時間目 (50分)

時間経過(分)	所要時間(分)	指示・作業
0	15	<ul style="list-style-type: none"> ・ペーパークロマトグラフィーの確認と片付け ・まとめ

総括

本研究では、ポルフィリン金属錯体を教材として扱うことができるようにすることを目指し研究を進めてきた。今回も実際に授業を行なう段階まで研究を進めることができなかった。しかし、本研究では、前回の研究の課題を克服することができ、より教材として扱うことができる可能性が大きくなってきたように感じた。

鉄ポルフィリン錯体の合成では、電子レンジの使用により加熱時間を大幅に削減することに成功した。さらに、電子レンジで Dimethylformamide を蒸発させることができ、実験工程を簡略化することができた。これらにより、実際に授業を行なうことができる段階にまで改善することができた。

マグネシウムポルフィリン錯体の合成でも鉄錯体同様に、加熱時間を大幅に削減することに成功し、実験器具の簡略化もできたため、授業で行なうことが可能

になってきたように思う。しかし、反応を確認する方法では、はっきりとした結果が出ず、曖昧な形で反応したことを判断しているため、他の方法を模索しはっきりとした確認方法を提示しなければならないことが課題として残った。さらに、加熱中に爆発し、電子レンジを汚してしまうので、この爆発をなくし、気軽に実験ができるようにしなければならない。まだ課題は山積しているが、授業ができる段階まで進んだことは進歩だろう。

ポルフィリンという物質は私たちの生命活動に欠かせない物質であり、合成研究が盛んに行なわれている物質である。また、鉄やマグネシウム、コバルト、ニッケルなど様々な金属が配位し、様々な性質を示す物質である。この様に様々な側面を持つポルフィリンは高校生にとっても興味深い物質であると考えている。

今後も、金属ポルフィリン錯体の合成実験が容易にできる方法の確立を目指すとともに、日々進歩する科学技術にも興味を持つことができるような教材を作ることができるように研究を続けて行きたい。

参考文献・参考 URL

- (1) ㈱同仁化学研究所 製品安全データシート
http://dominoweb.dojindo.co.jp/MSDS-Pab.nsf/view_display/
- (2) Wako Pure Chemical Industries, Ltd (2008)
- (3) ALDRICH Chemistry (2009-2010) Handbook of Fine Chemicals
- (4) The Index of Laboratory Chemicals (2008)
- (5) ナカライテスク 総合カタログ (2007-2008)
- (6) ADVANTEC ホームページ http://www.advantec.co.jp/japanese/hinran/tanpin/26_822.html
- (7) 文部科学省 新高等学校学習指導要領解説 理科編
- (8) 裳華房「生化学の魔術師－ポルフィリン－」 森正保著 (1990年)

(2010. 2. 1 受理)