

2010 年度 大学教育研究重点配分経費研究成果報告書

テーマ：テトラピロール系配位子を含む金属錯体の構造・反応相関の研究

代表者：稲毛正彦（理科教育講座）

研究成果の概要

本研究の目的は、ポルフィリンを始めとするテトラピロール系配位子を含む金属錯体の関与する電子移動反応や光化学反応、配位子置換反応などを「分子構造の歪み」および「電子状態」の観点から調べ、反応性と分子構造や電子状態との関連を明らかにし、これらの知見に基づいて、ポルフィリンが持つ「テトラピロール骨格」および「平面性」の意義を考察することである。今年度の研究により、次の研究成果が得られた。

(1) ポルフィリン錯体の配位子置換反応

軸配位子としてハロゲンを含むクロム(Ⅲ)ポルフィリン錯体を合成し、ハロゲンのトランス位の配位子置換反応の速度を測定し、その反応機構を明らかにするとともに、その反応性をハロゲンのトランス効果の観点から考察した。特に、臭素イオンを含む錯体については、他のハロゲン錯体では見られない複雑な溶液内反応が観測されたが、その機構を電子スペクトルの時間変化から明らかにした。この研究成果については近々、論文として学術雑誌に発表する予定である。

(2) 電子移動特性に関する研究

ポルフィリン錯体の電子移動反応と励起状態の性質の関係を明らかにするために、分子内で電子移動を行うことができる超分子ポルフィリン錯体の構築を目指して、亜鉛ポルフィリン錯体と 2,2'-ビピリジンとを縮合させた新たな分子系を合成した。ポルフィリン部分の蛍光スペクトルに及ぼす金属イオンの効果を調べ、蛍光の消光機構について考察を行った。また、2,2'-ビピリジン部分にルテニウム錯体が結合した新規錯体を合成し、その光化学的特性を明らかにした。本研究成果については、2010年9月に開催された第60回錯体化学討論会において「蛍光を利用したポルフィリンと金属イオンの相互作用の研究」として発表した。その要旨とポスターセッション用のポスターの一部を次ページに掲載する。現在、成果を学術雑誌に投稿する論文としてまとめている。

(3) 超分子ポルフィリン錯体の光化学反応

新規に合成した 2,2'-ビピリジンと縮合させたポルフィリン錯体の光化学反応のダイナミクスをレーザーフラッシュフォトリシス法で調べた。光励起の直後の過渡吸収スペクトルを測定し、ポルフィリンの励起状態から光誘起電子移動を経て、電荷分離状態が生成していることを見出した。また、その励起状態の失活の速度に基づいて、その反応の機構を考察した。

2PC-11

蛍光を利用したポルフィリンと金属イオンの相互作用の研究

(愛知教育大学) 松原恵、岡村尚弥、○稲毛正彦

Study on the interaction of porphyrin and metal ion using fluorescence

(Aichi Univ. of Education) Megumi Matsubara, Takaya Okamura, Masahiko Inamo

【緒言】ポルフィリンは高度に共役した π 電子系を持ち、可視領域で大きなモル吸光係数を有する吸収帯を持つとともに、600 nm より長波長領域に蛍光を示す。本研究では図 1 に示したポルフィリン錯体の蛍光スペクトルに及ぼす金属イオンの効果を調べ、溶液内におけるポルフィリン錯体と金属イオンとの相互作用について考察した。

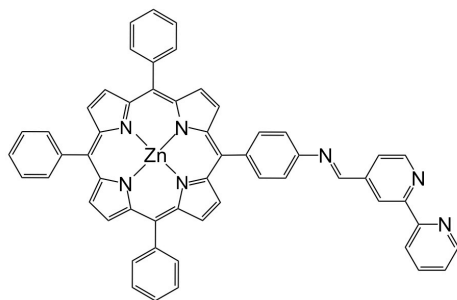


図 1 [Zn(TPP-N=CH-bpy)] の構造

【結果と考察】[Zn(TPP-NH₂)] とビピリジンアルデヒドを原料として、目的化合物 [Zn(TPP-N=CH-bpy)] (**1**) を合成した。図 2 にメタノール中における化合物 **1** の吸収スペクトルと蛍光スペクトルを示す。この溶液に Cu²⁺ を添加すると蛍光強度が減少し、ポルフィリン錯体に対して Cu²⁺ を 1 当量以上加えると、その蛍光強度は 6 % 程度まで低下する。他の金属イオン (Mn²⁺、Co²⁺、Ni²⁺、Zn²⁺) についても同様に調べたところ、Cu²⁺ の効果が最も大きいことがわかった。Cu²⁺ を共存させたときの吸収スペクトルの変化は

300 nm 付近で観測されるが、これは化合物 **1** のビピリジン部分が Cu²⁺ に配位することによるスペクトル変化であると考えられる。

Cu²⁺ とビピリジンの反応について、モル比 C_{Cu}/C_{bpy} が 1 以上の条件下ではビピリジンは主に Cu²⁺ と 1 : 1 で結合した錯体として溶存している。今回のポルフィリン錯体の反応系でも同様の組成の錯体が生成しているものと考えられ、Cu²⁺ によるポルフィリン錯体の蛍光の消光はこのような錯体の生成に由来するものと考えられる。

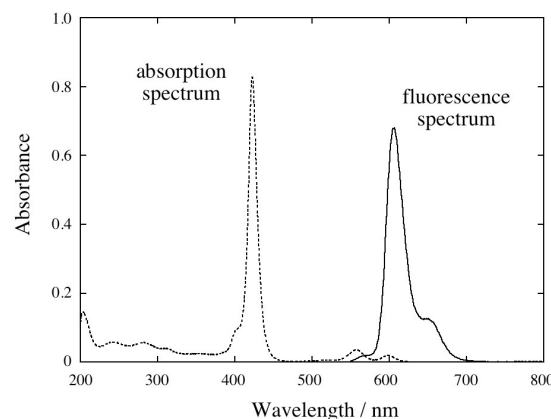


図 2 化合物 **1** の吸収スペクトルと蛍光スペクトル

蛍光を利用したポルフィリンと金属イオンの相互作用の研究

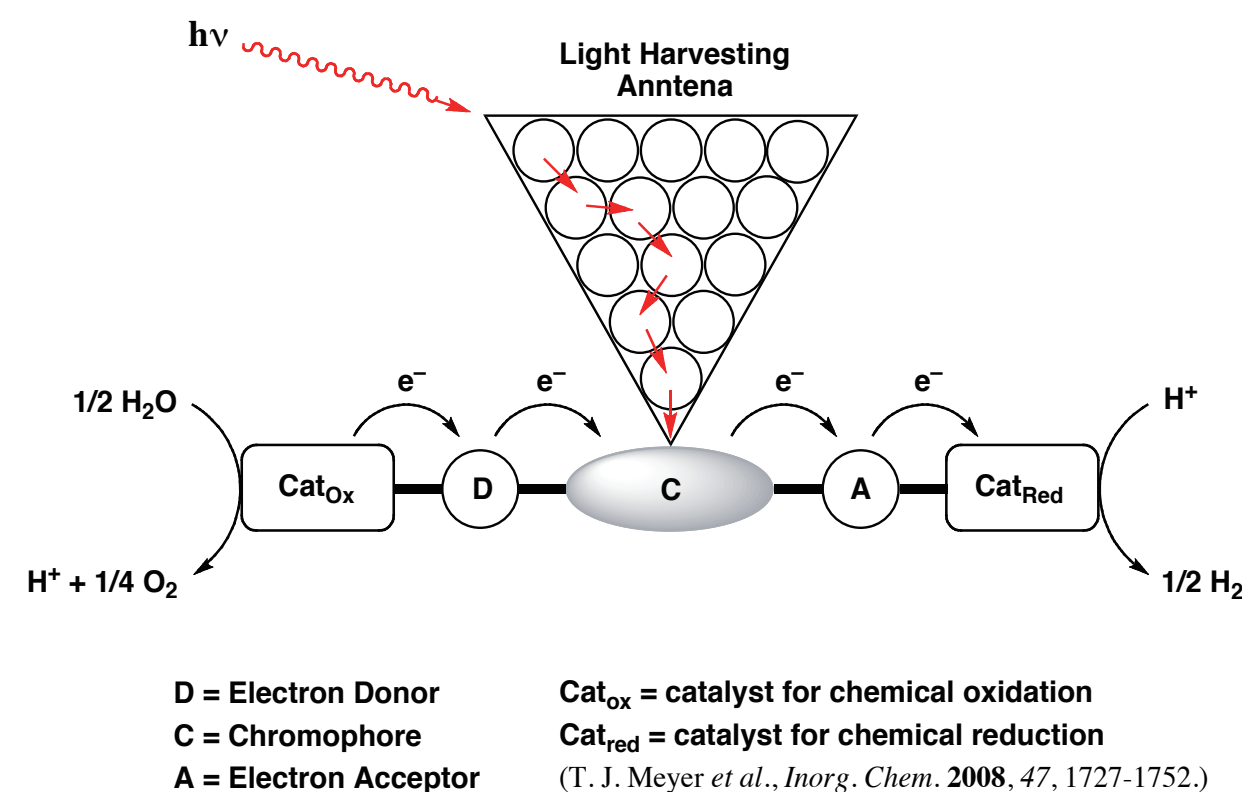
(愛教大教育)

松原愛、岡村尚弥、稲毛正彦

研究の目的

人工光合成系を構築するための課題

- ・ 光エネルギーの捕集
- ・ 電荷分離状態の長寿命化
- ・ 水の酸化および還元のための触媒の開発



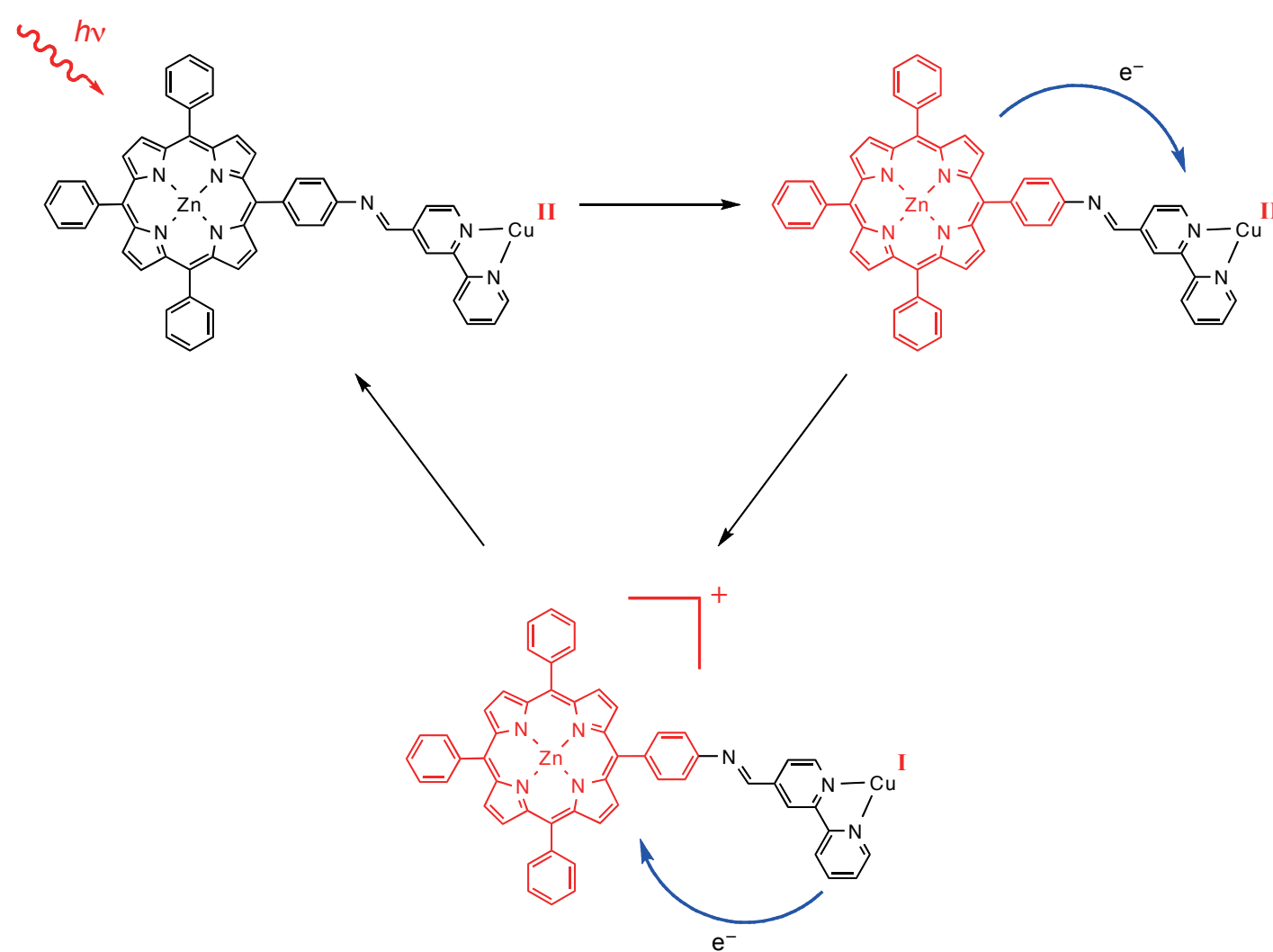
本研究の目的

- ・ 蛍光をプローブとしたポルフィリン錯体と金属イオンの相互作用の研究
- ・ 光誘起電子移動反応系の構築と評価

本研究のまとめ

金属イオン共存下でのポルフィリン錯体の相対蛍光強度

—	Mn(II)	Co(II)	Ni(II)	Cu(II)	Zn(II)
1.0	1.0	0.45	0.40	0.06	0.77



銅 (II) イオンによるポルフィリン錯体の蛍光の消光機構

Summary

The photochemical properties of the Zn(II) porphyrin complex having bipyridine group on the periphery of the complex were studied using UV-visible absorption and fluorescence spectroscopy. It was found that the fluorescence of the porphyrin complex is efficiently quenched by the Cu(II) ion in solution. The Cu(II) ion interacts with the Zn(II) porphyrin complex at the bipyridine group of TPP-bpy based on the UV-visible absorption spectrum. One of the possible mechanism for this quenching may be the photoinduced intramolecular electron transfer reaction.