

リュウコ体の色素増感光酸化反応

II. リュウコウラニンのスミアクリルブルー増感剤による光増感光酸化反応

勝 呂 宏 堀 合 公 威

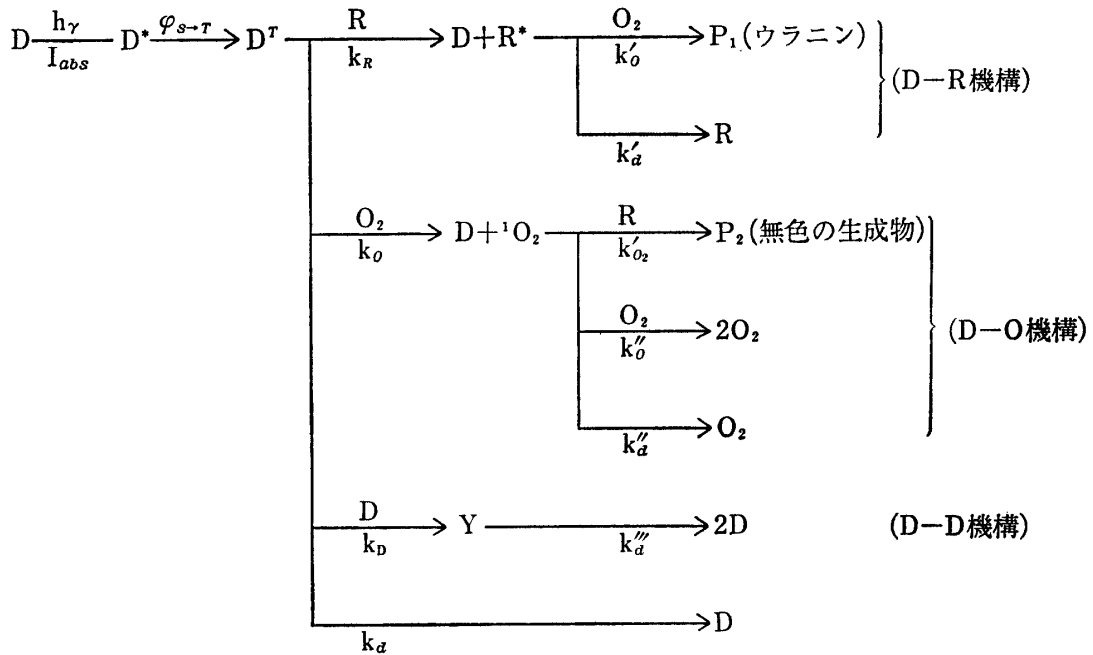
スミアクリルブルー増感剤によるリュウコウラニンの光増感光酸化反応生成物は全てウラニンであり、無色の酸化物は全く生成しなかった。また、ウラニン生成の過程には、一重項酸素が関与していないことが分かった。

1. 緒 論

色素を増感剤としてもちいた光増感光酸化反応の過程は、増感剤の三重項状態のエネルギーレベルや寿命、基質の種類や濃度、溶媒の種類、溶存酸素の濃度により異なり非常に複雑である。先に我々は、メチレンブルーおよびローズベンガル増感剤を用いて、リュウコウラニンの光増感光酸化反応について報告した。そこで次のような反応機構を提案した。即ち、リュウコ体の元の色素であるウラニンの生成過程は増感剤の三重項状態から基質であるリュウコウラニンにエネルギー移動が起こり、励起されたリュウコウラニンが酸素と反応してウラニンが生じるとした ($D-R$ 機構)。一方、無色の生成物の生成過程は増感剤の三重項状態から酸素にエネルギー移動が起こり一重項酸素が生じ、一重項酸素とリュウコウラニンとが反応して無色の生成物が生じるとした ($D-O$ 機構)。この結論は、小泉氏のウラニン生成に一重項酸素が関与しているとの説を否定することになった。

メチレンブルー及びローズベンガルを増感剤として用いたリュウコウラニンの光増感光酸化反応では可視部に吸収のない酸化物が生じるので、ウラニンの経時変化から直接速度論的解析ができない。そこで、リュウコウラニンの初濃度を変化させ、初速度法を用いて解析をおこなった。この方法は、小泉氏他多くの方々の光増感光酸化反応においても並列反応を含む場合には用いられている。しかし、ウラニンは pH 7.03 以下で分子吸光係数が微妙に異なり種々の実験誤差を考慮に入れると、初速度法だけで速度論的解析を行うのは危険である。そこで、先の報告でも種々の添加効果を総合して検討した。例えば一重項酸素の矢活剤であるアジカナトリウムを加え $D-$

反応機構 I



D : 増感剤色素 D^* : 励起一重項色素 D^T : 励起三重項色素 R : リュウコウラニン
 1O_2 : 一重項酸素 $k_R, k'_o, k_D, k'_D, k'_o, k''_o$: それぞれの反応の速度定数
 k_a, k'_a, k''_a, k'''_a : それぞれ溶媒との相互作用等による安定化の速度定数
 $\varphi_{S \rightarrow T}$: 遷移確率 Y : D^T と D との反応により生じる中間体 I_{abs} : 光量子の吸収速度

O 過程を停止させている。しかしながら、加えたアジカナトリウムが一重項酸素以外と反応することも考慮しなければならない。ますます反応系は複雑に成るのである。

そこでこのような複雑さを避けるために、生成物が一種になるリュウコウラニンの光増感酸化反応の増感剤を見付けることにした。このような増感剤はまだ用いられておらず、従って副生成物を無視して反応機構を論じている報告が多い。種々の増感剤を用いてリュウコウラニンを光増感酸化反応させた結果、スミアクリルブルーがこの目的にあってることが分かった。スミアクリルブルーを増感剤としてもちいたリュウコウラニンの光増感酸化反応機構について報告する。

2. 実 験

試薬: スミアクリルブルー (住友化学) は脱水, 蒸留したメタノール (和光純薬特級) に溶解し, ろ過後濃縮させ, その結晶を真空乾燥した。その他の増感剤も同様に精製した。他の試薬については先の報告と同じである。

照射装置, 反応容器, 吸光測定装置: 先の報告と同じである。

フィルター: 干渉フィルター (東芝) をそれぞれの色素に応じて用いた。

3. 結 果

A) 増感剤の決定

A-1 各種増感剤とウラニン生成率

チアジン系色素からメチレンブルー、メチレンブルー conc, ニューメチレンブルーをキサントイン系色素からローズベンガル, フロキシシン, エリトロシンをオキサジン系色素からスミアクリルブルーを増感剤として用いリュウコウラニンの光増感酸化反応を行った。幾つかの増感剤の例を Fig. 1 に示す。縦軸はリュウコウラニンがウラニンに酸化された割合を生成率として, %でしめた。スミアクリルブルーを増感剤として用いた場合はほぼ 100% に達しているのに対して, 他のメチレンブルー, ローズベンガルを用いた場合はいずれも 100% には達せず副生成物が生じていることを示している。

メチレンブルー conc, ニューメチレンブルーはメチレンブルーとフロキシシン, エリトロシンはローズベンガルとほぼ同じ結果を示した。他に手もとにある色素を用いて同様な実験を行ったが, 増感反応を示さなかったり, 光照射しなくともウラニンが生成したりした。以上の結果から,

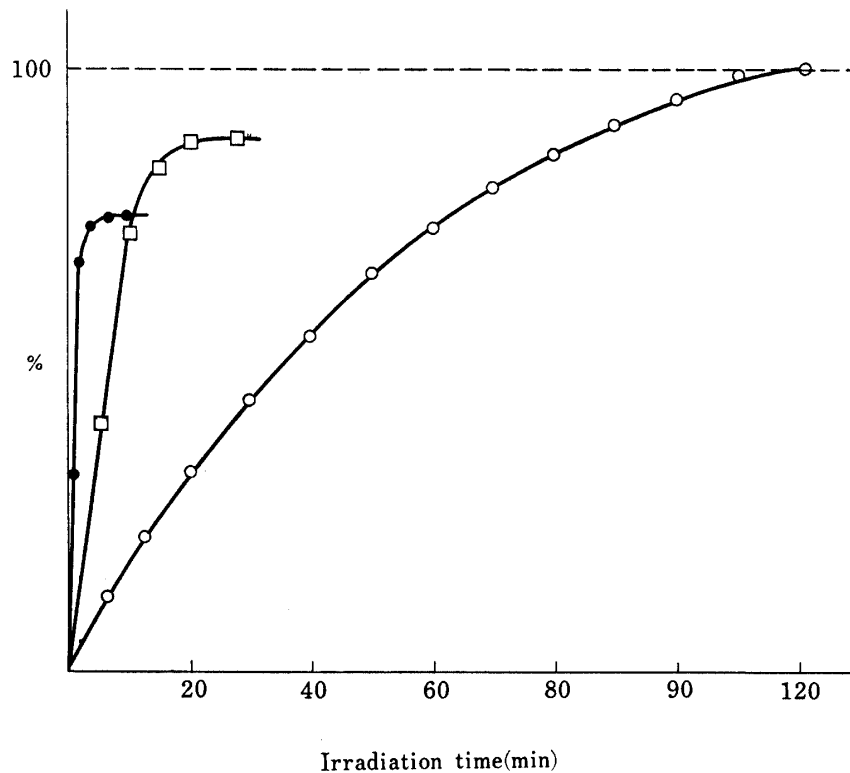


Fig. 1 Photooxidation of leuco uranine

□ : Methylene blue ● : Rosebengal ○ : Sumiacryl-blue

本実験の目的に沿った増感剤はスミアクリルブルーであると結論し、以後の実験を進めることにした。

A-2 スミアクリルブルーの性質

Fig. 2 にスミアクリルブルーの構造式, Fig. 3 にスミアクリルブルーとウラニンの混合溶液の可視紫外吸収スペクトルを示す。スミアクリルブルーのスペクトルはスミアクリルブルーのみの溶液のスペクトルと、ウラニンのスペクトルはウラニンのみの溶液のスペクトルとそれぞれ変化はなかった。また、スミアクリルブルーとリュウコウラニンとの混合溶液についても同じことが分かった。このことは、溶液中でスミアクリルブルーとウラニンまたはリュウコウラニンとのあいだで錯体を形成していないことを示している。

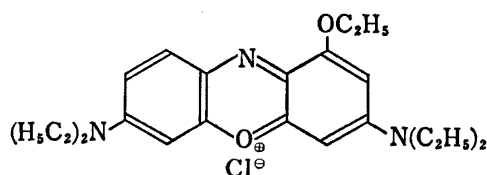


Fig. 2 Sumiacryl Blue

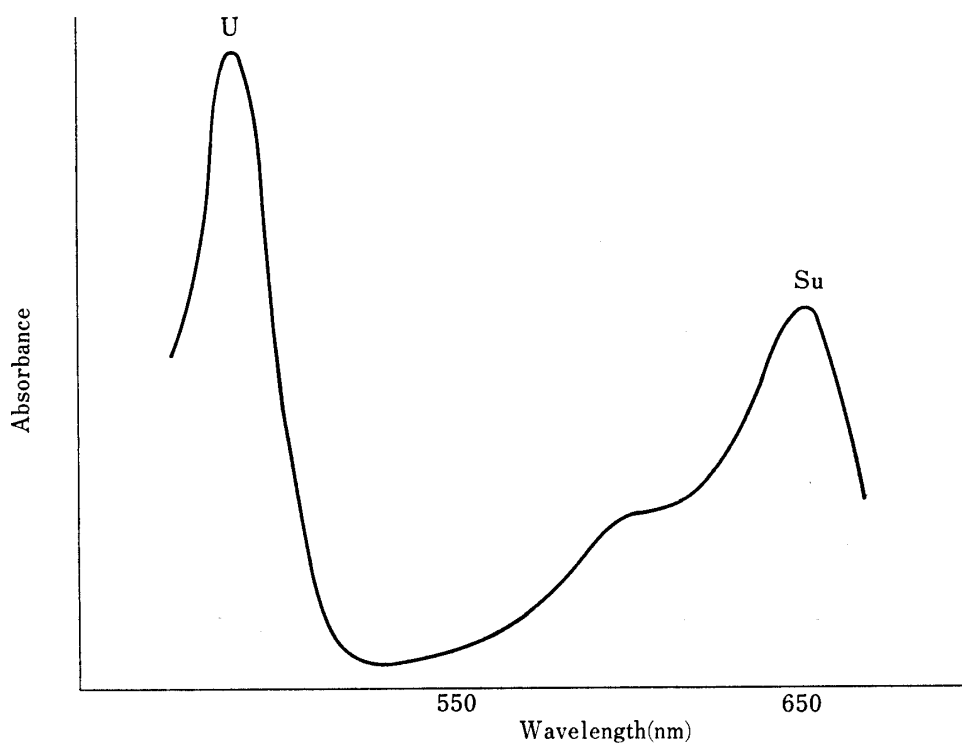


Fig 3 Absorption spectra of uranin and Sumiacryl-blue

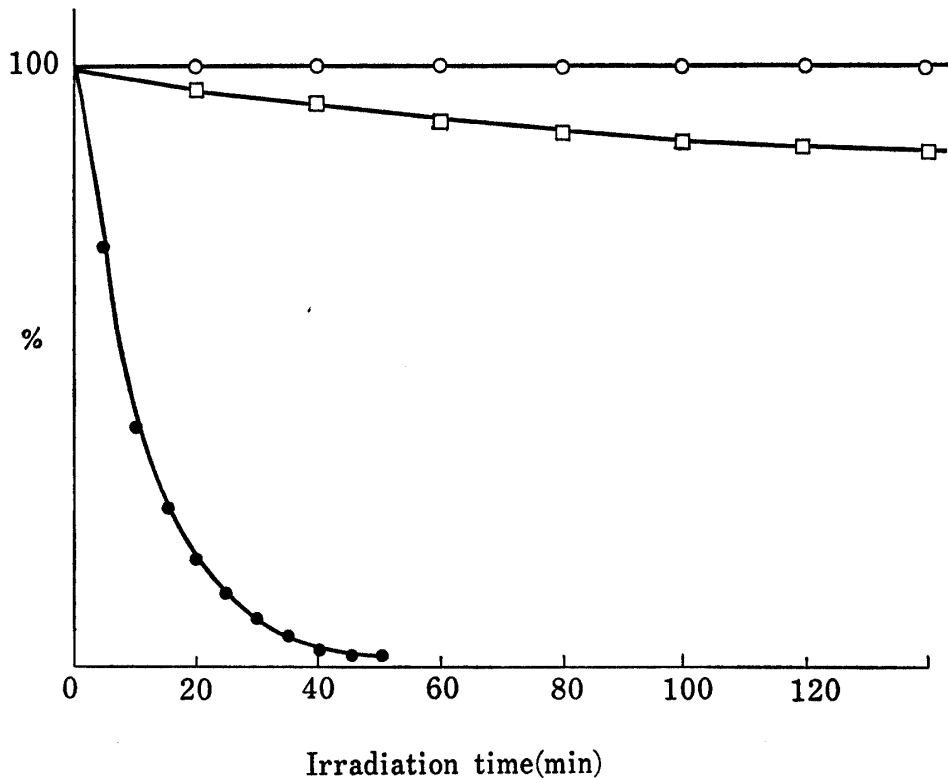


Fig. 4 Fading curves of dyes
 ● : eosin Y □ : Methylen blue ○ : Sumiacryl-blue

スミアクリルブルーの光照射による退色について Fig. 4 に示す。比較の意味で、メチレンブルー、エオシンYについても同図に示す。同じ光照射の条件では、エオシンYの光退色が最も速く、一次曲線に沿っている。スミアクリルブルーは2週間照射しても僅か数%の退色に過ぎない。これは反応容器表面への吸着を考慮すれば、退色はしていないと言って良い。本実験の増感剤として極めて適していると言える。

B) リュウコウラニンのスミアクリルブルー増感剤による光増感酸化反応

B-1 リュウコウラニンの濃度変化

リュウコウラニンの初濃度を $0.2-2.0 \times 10^{-5}$ に変化させた。その結果を、Fig. 5 a, Fig. 5 b に示す。Fig. 5 a は 490 nm における吸光度の増加を示しており、これはリュウコウラニンが酸化した濃度を示している。何れの曲線も最初に入れたリュウコウラニン濃度にウラニン濃度が達しており、無色の生成物が生じないことを示している。

Fig. 5 b のリュウコウラニンの濃度は、無色の生成物が生じないのでリュウコウラニンの初濃度からウラニンの濃度を引くことによって求めた。Fig. 5 b はこの反応がリュウコウラニンについて一次もしくは疑一次反応であることを示している。

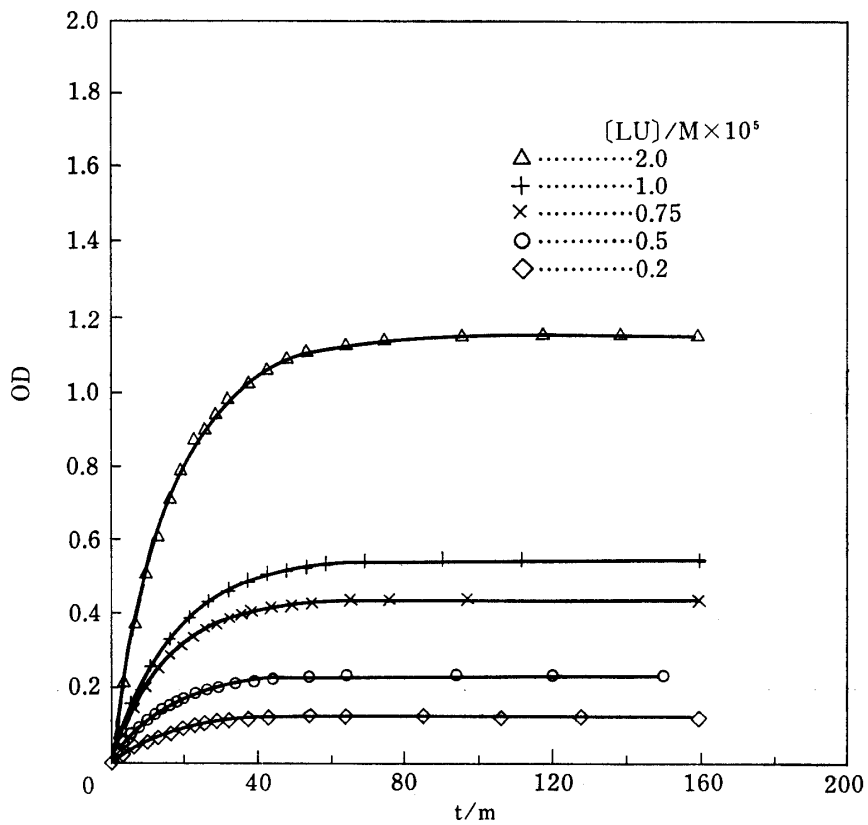


Fig. 5 a Effect of leuco uranino concentration

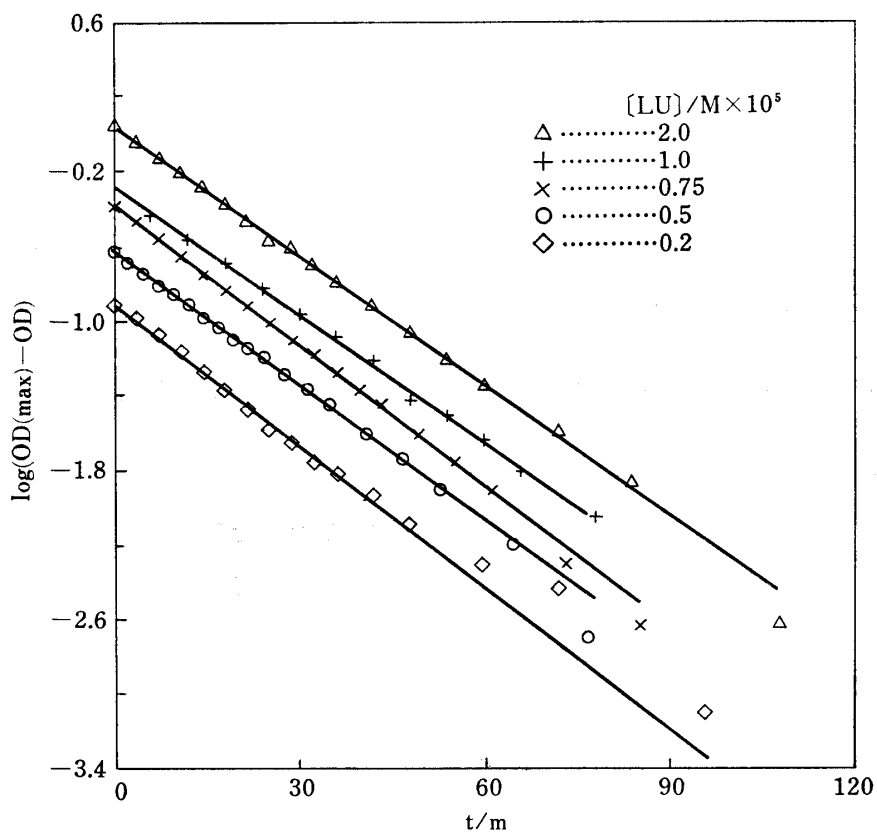


Fig. 5 b Effect of leuco uranino concentration

B-2 溶存酸素濃度の影響

溶存酸素濃度を $0.1-1.0 \times 10^{-3}$ の範囲で変化させた結果を Fig. 6 に示す。溶存酸素濃度の調整は先の報告と同じである。溶存酸素濃度が変化してもこの範囲での濃度変化ではウラニン生成の初速度には変化のないことが分かる。

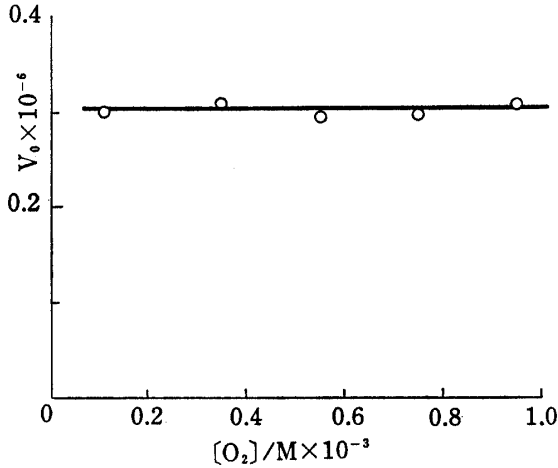


Fig. 6 Oxygen concentration effect on initial rate of photooxidation of leuco uranine

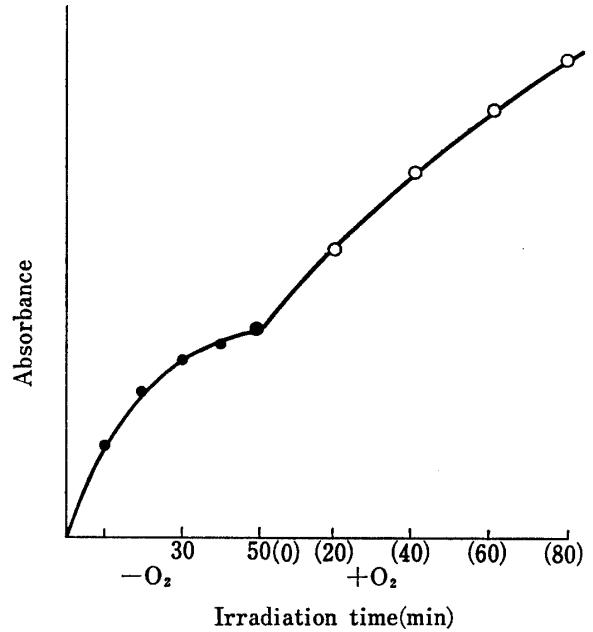


Fig. 7 Photooxidation of leuco uranine in the deaerated solution

さらに溶存酸素濃度を約 1.0 M まで減少させた場合の結果に Fig. 7 示す。照射と共に、ウラニンが急激に生成していることが分かる。しかしリュウコウラニンがまだ残っているのかかわらず、反応は停止した。反応停止後、反応容器に空気を導入し光を照射すると、再びウラニンが生成し、最終のウラニン濃度ははじめに加えたリュウコウラニン濃度と等しくなった。

Fig. 7 はその間の反応溶液の吸収スペクトルの変化を示したものである。ウラニンの吸光度の変化は Fig. 8 の説明で記した通りである。増感剤であるスミアクリルブルーの吸光度は照射時間と共に減少し、ウラニン生成が停止した時点で吸光度は殆んどゼロになっている。反応系に空気を入れるとただちに始めの吸光度を示し、その後光を照射しウラニンの生成が続いてもスミアクリルブルーの吸光度に変化は見られなかった。なお、スミアクリルブルーおよびウラニン以外の吸収スペクトルも見られなかった。

B-3 重水溶媒効果

重水の溶媒効果を Fig. 9 に示す。常水に比べ重水においては反応速度がはるかに速く、初速度は約 2 倍になっている。しかしながら、リュウコウラニンは両者とも最終的には 100% ウラニ

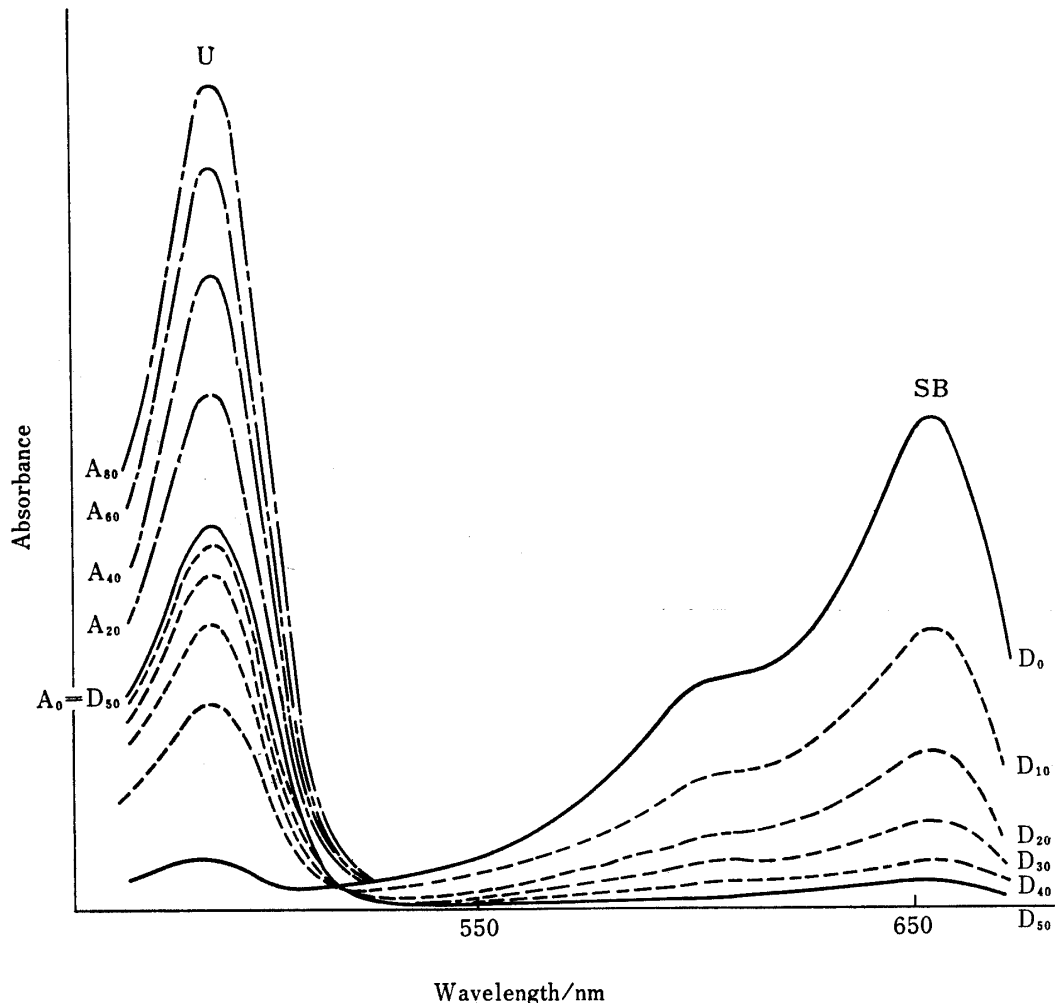


Fig. 8 The spectral change of mixture of leuco uranine and sumiacrol blue 6 G in deaerated Palitzsch buffer solution (pH 7.09)

D_{10} : 10 min irradiated in the deaerated solution

A_{20} : 20 min irradiated after aeration

ンに変化した。

B-4 アジ化ナトリウムの添加効果

アジ化ナトリウムの添加効果を Fig. 10 に示す。濃度が $5 \times 10^{-4} \text{ M}$ までは添加の効果は表われないが、それ以上の濃度になると反応速度は添加濃度の増加と共に若干速くなっていると見なされる。

B-5 その他の添加物効果

スーパーオキシドジスターゼ、カタラーゼの添加効果は我々が用いた濃度範囲では反応速度への影響は見られなかった。

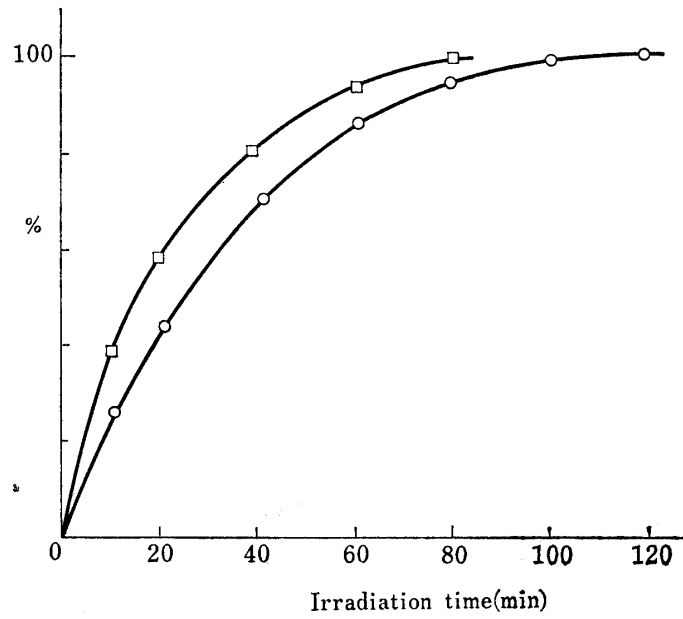


Fig. 9 D₂O solvent effect on photooxidation of leuco uranine
 □ : D₂O ○ : H₂O

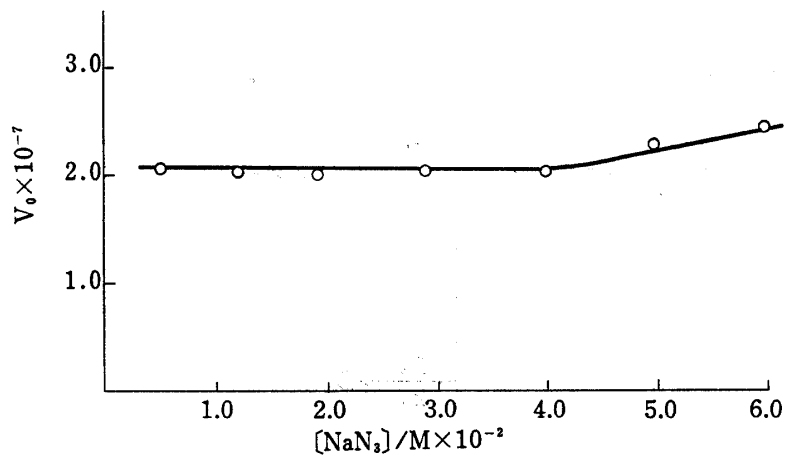


Fig. 10 Influence of NaN₃ on initial rate of photooxidation of leuco uranine

4. 考 察

以上の実験結果に基づいて、スミアクリルブルー増感剤によるリュウコウラニンの光増感酸化反応の機構として次のような反応機構Ⅱを提供する。反応機構Ⅱは一般的なリュウコウラニンの光増感酸化反応の機構である反応機構Ⅰに比べ無色の生成物を生じないために非常に単純になっている。

ウラニン生成の過程は三重項色素とリュウコウラニンが反応しウラニンを生じ、一方スミアク

引用文献

- 勝呂宏他, リュウコ体の良素増感化酸反応 I, 城西大学研究年報, 第10巻, 1986
- Koizumi. Kato. Usui, Photosensitized Reaction 小泉先生追悼事業団
- D. R. Kearns, Singlet oxygen (1971) Chemical Reviews 71 : 395
- M. Koizumi, H. Obata, S. Hayashi, (1964) Studies of the photoreduction of thiazin des in aqueous solutions. Bull. Chem. Soc. Japan, 37 : 117
- Y. Usui, C. Iwanaga, M. Koizumi, (1969) Reactions of singlet oxygen and half-reduced oxygen which are produced simultaneously by the interaction of triplet dye and oxygen. Bull. Chem. Soc. Japan, 42 : 1231
- A. A. Gorman, G. Loveriog, and M. A. J. Rodgers, (1979) The entropy- controlled reactivity of singlet oxygen toward and indoles in toluene. J. Ame. Chem. Soc 101 : 11
- L. S. Ahnke, A. W. Frenkel. (1978) Photooxidation of epinephrine sensitized by methylene blue evidence for the involvement of singlet oxygen and of superoxide Photochem. photobiol., 28 : 517
- Richard G. Zepp, N. Lee Wolfe, G. L. Baughman, Reginard C. Hollis, (1978) Singlet oxygen in natural waters. Nature 267
- Irwin Fridovich, (1978) Superoxide radicals, superoxide dismutases and the aerobic lifestyle Photochem. photobiol. 28 : 733
- I. B. C. Matheson, (1979) The absolute value of the reaction rate constant of bilirubin with singlet oxygen in D₂O. Photochem. photobiol. 29 : 875
- I. Kraljic, S. E. Mohsni, (1978) A new method for the detection of singlet oxygen in aqueous solutions. Photochem. photobiol. 28 : 577