

# リュウコ体の色素増感光酸化反応

(その 1) リュウコエオシン Y およびリュウコフロキシンのローズベンガル増感剤による光増感酸化反応

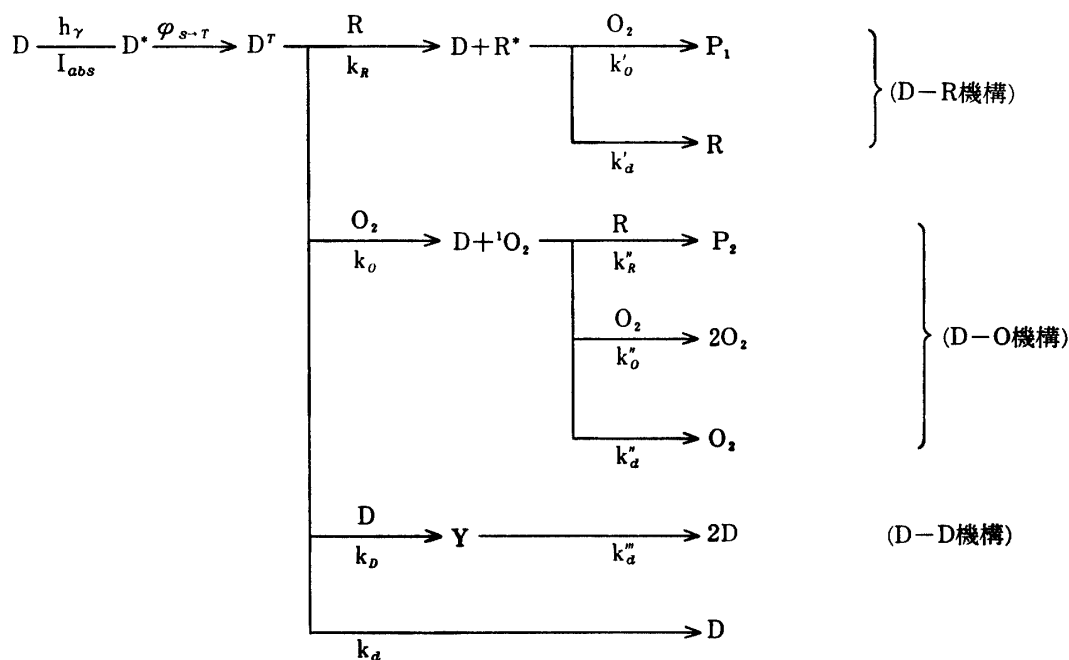
勝呂 宏 堀合 公威

ローズベンガル増感剤によるリュウコエオシン Y およびリュウコフロキシンの光増感酸化反応の生成物はいずれも元の色素であるエオシン Y, フロキシンの他無色の生成物 [生成物 II ( $P_2$ )] が大きな割合で生成した。この生成物 II の生成過程に一重項酸素が関与していることが分った。

## 1. 緒 言

色素増感剤によるリュウコ体の光増感酸化反応の機構は先きに増感剤にローズベンガルを用いたリュウコウラニンの光増感酸化反応の研究により反応機構 I になると推論した。この内, D—

反応機構



$D$ : 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  $k_R, k_o, k_D, k'_o, k''_o, k''_d$ : 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  
 $\varphi_{S-T}$ : 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

R機構については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を詳細に検討することより確証した。この反応は恐らく励起スミアクリルブルーと溶存酸素との反応による一重項酸素を生成する効率が極めて小さく、生成過程の全てはD-R機構で進み、生成物は全てウラニンであった。従って速度論的解析も明快にでき容易にD-R機構を確証し得た。

D-O機構については、ローズベンガル増感剤によるリュウコウラニンの光増感酸化反応では、生成物IIの生成は極く僅かで、副反応として無視している報告もあるくらいであるから、この機構については推論の域を出なかった。そこでD-R機構に比べてD-O機構に進む割合が大きくなる、できれば全てがD-O機構で進むような増感剤と基質との組合せを探索した。残念ながら現在まで完全にD-O機構のみで進行する色素増感剤とリュウコ体基質との組合せは見つかっていない。しかしながら大きな割合でD-O機構で進行すると思われる組合せとして、色素増感剤にローズベンガル、基質にリュウコエオシンY、リュウコフロキシンの組合せを見つけることができた。エオシンY、フロキシンは共にウラニンのハロゲン置換体である。この組合せの反応を解析することによりD-O機構を確立することができた。ここでは主にリュウコエオシンYのローズベンガル増感剤による光増感反応について報告する。

## 2. 実 験

(1) 試薬 リュウコ体の調整以外は前の報告と同じである。

リュウコエオシンY、リュウコフロキシンの調整は、リュウコウラニンと同様に色素をナトリウム水銀アマルガムで遷元すると、ハロゲンが水素と置換されたリュウコウラニンが生成してしまう。そこで種々の遷元法を試みたが、次の方法によりハロゲンが置換することなくエオシンY、フロキシンそれぞれのリュウコ体が得られた。この方法について、エオシンYの遷元を例にして記す。

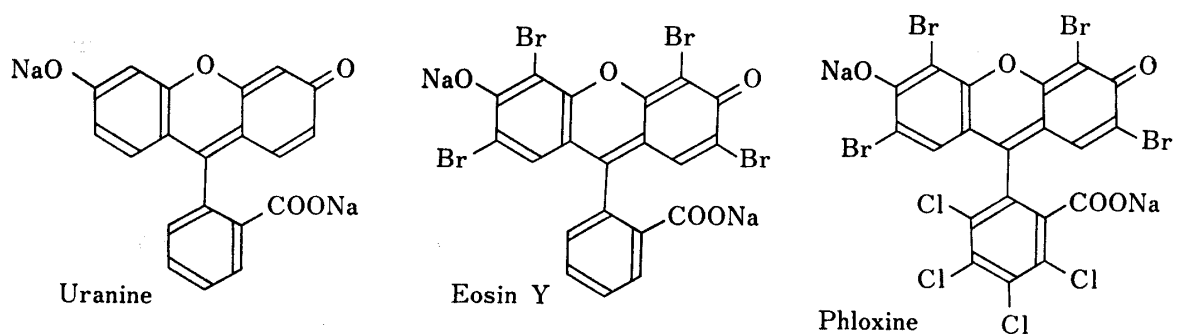


Fig. 1. Constitutional formula.

希塩酸で表面処理した粒状亜鉛と使用直前に開封した粉末亜鉛とを 200 ml ビーカーに相互に何層にもなるように入れる。そこに約10%のエオミンY水溶液を亜鉛層上部ぎりぎりまで入れ、

暗冷所に五日間放置する。エオシンYは遷元されリュウコエオシンYとなり、亜鉛層に附着している。ろ過後メタノールでリュウコエオシンYを溶解し、水、メタノールで再結晶し、リュウコエオシンYの粗結晶を得る。この粗結晶をメタノールに溶かし、2NHClを徐々に加えて沈殿させろ過する。これをメタノールに溶かし、飽和水酸化ナトリウム溶液を加えナトリウム塩にし、エタノールで再結晶し、真空乾燥してほぼ100%のリュウコエオシンYを得た。これらの操作はいずれも低温でしかも暗所でおこなう必要がある。

(2) 照射装置，反応容器，吸光測定装置。これらは皆先きの報告と同じである。

(3) フィルター。ローズベンガル，エオシンYそれぞれ  $5.0 \times 10^{-5}$  の吸収曲線を Fig. 2 に示す。

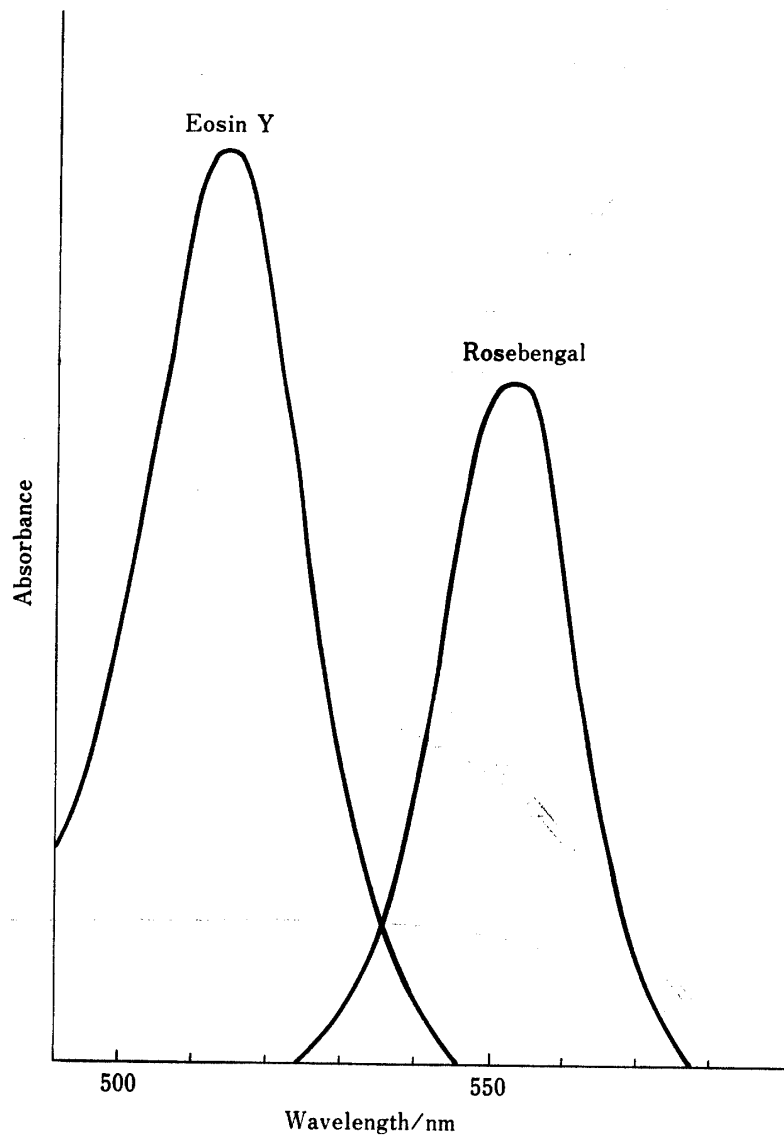


Fig. 2. Absorption spectra of eosinY and Rosebengal.

前者の最大吸収波長は 555 nm，後者は 515 nm で互いに接近している。反応により生じるエオシンYの光励起を押える必要がある。そこで 550~560 nm 間の波長の光のみを通過するフィル

ターである干渉フィルター東芝 KL 55 を用いた。

### 3. 結 果

反応に用いた溶液は溶媒として常水，増感剤であるローズベンガルの濃度は  $1.0 \times 10^{-5}$  M，基質であるリュウコエオシン Y またはリュウコフロキシンの濃度はそれぞれ  $1.0 \times 10^{-5}$  M であり，溶存酸素の濃度は  $4.7 \times 10^{-4}$  M である。この溶液が基本であり，特に明記しない限り上記の濃度の溶液である。これにアジ化ナトリウム添加効果，溶存酸素濃度効果，重水溶媒効果を測定した。

#### (1) アジ化ナトリウム添加効果

アジ化ナトリウムを添化していない溶液とアジ化ナトリウムを  $1.0 \times 10^{-3}$ ， $4.0 \times 10^{-3}$ ， $7.0 \times$

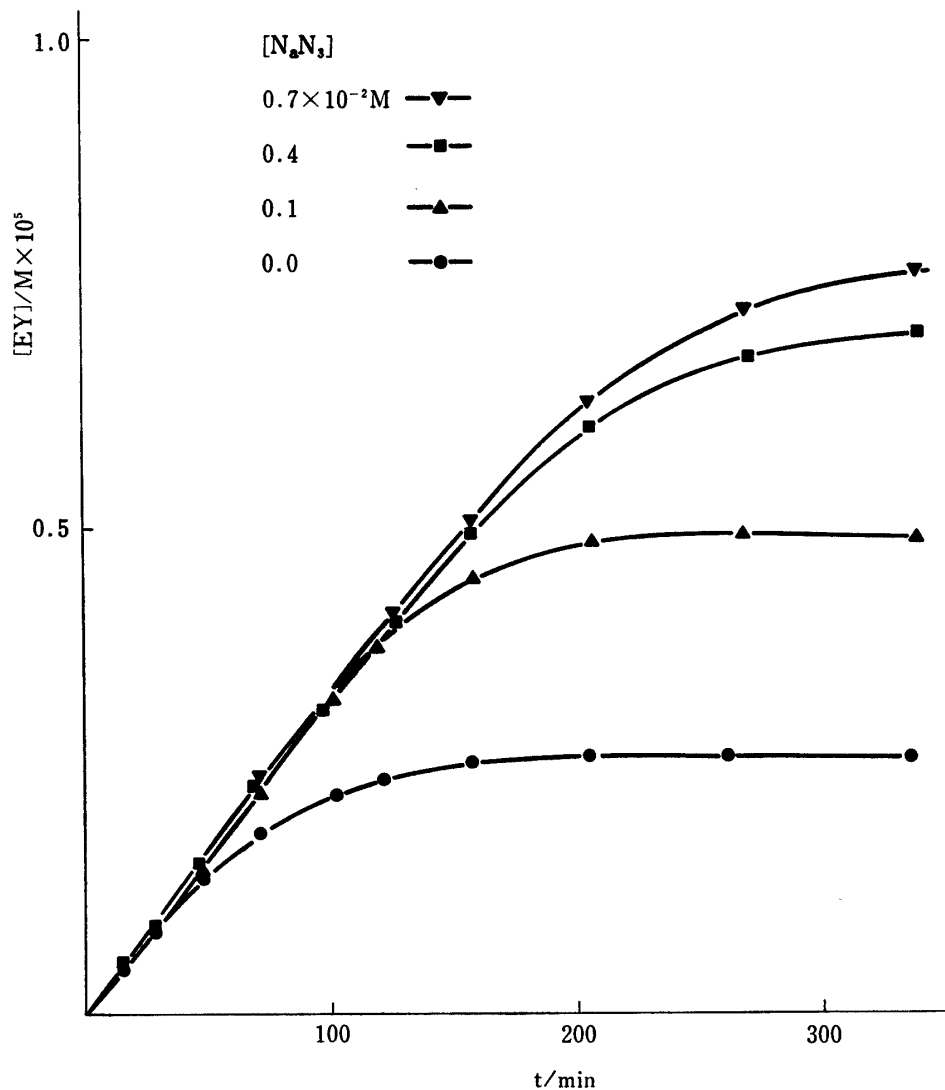


Fig. 3. NaN<sub>3</sub> effect on photooxidation of leuco eosin Y.

$10^{-3}$  M 添加した溶液の照射時間と生成したエオシンYとの関係を Fig. 3 に示す。アジ化ナトリウムを添加しない溶液の色素増感光酸化反応はエオシンYの生成が約  $0.3 \times 10^{-5}$  M 以上に成らずに終了している。この終了した溶液に先の報告で用いたスミアクリルブルーを増減剤として加え、650 nm 附近の光を照射したが、新たなエオシンYの生成は無く、残りの  $0.7 \times 10^{-5}$  M のリュウコエオシンYは無色の生成物IIに成っていることを確めた。添加するアジ化ナトリウムを増加すると最終のエオシンY生成量も増加し  $7.0 \times 10^{-3}$  M の添加ではリュウコエオシンYの初濃度のおよそ90%がエオシンYに酸化されていた。アジ化ナトリウムの添加効果は最終のエオシンYの生成量には大きな効果があったのに比べ、エオシンY生成の初速度への効果は無かった。

(2) 溶存酸素濃度効果

溶存酸素濃度を  $2.3 \times 10^{-4}$ ,  $4.7 \times 10^{-4}$ ,  $6.9 \times 10^{-4}$ ,  $9.3 \times 10^{-4}$  M と変化させたときの照射時間

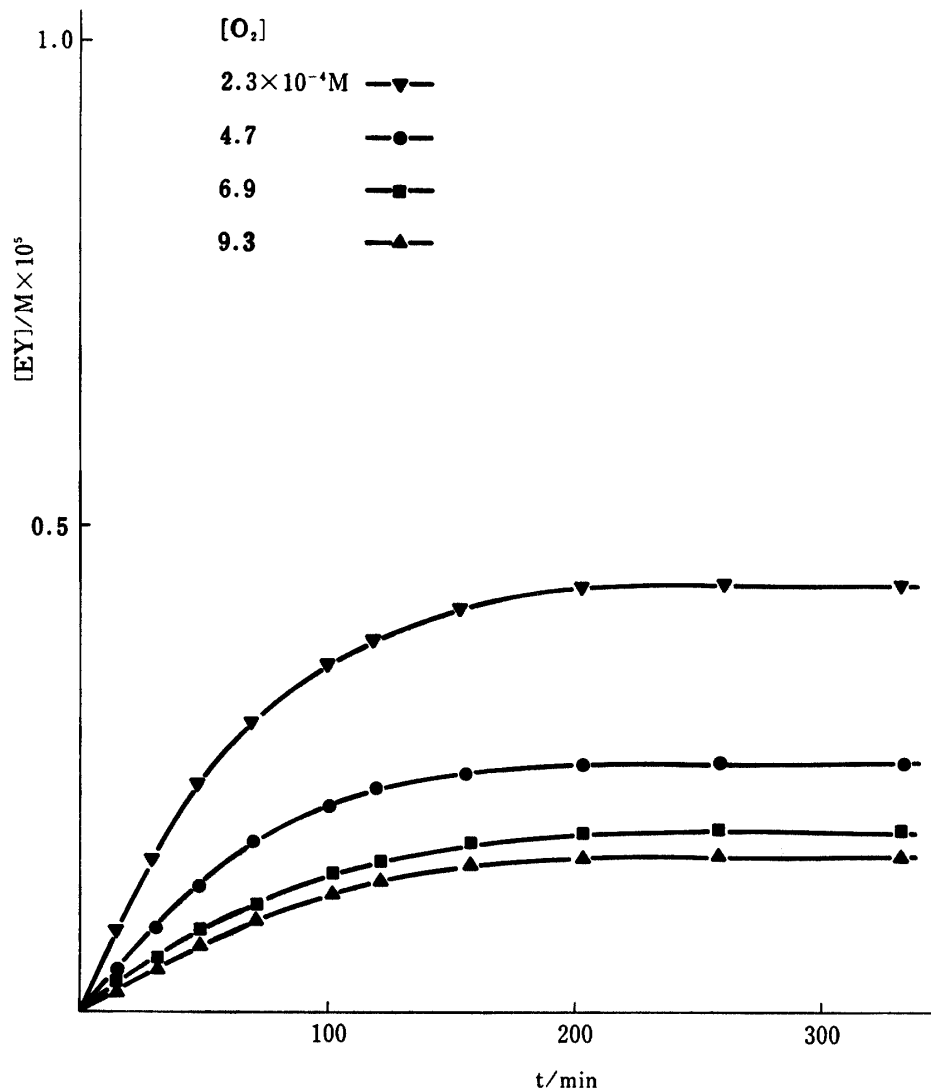


Fig. 4. Oxygen concentration effect on photooxidation of leuco eosinY.

とエオシンYの生成量との関係を Fig. 4 に示す。エオシンYの生成量は溶存酸素濃度の増加と共に減少している。従って、生成物IIの生成量が溶存酸素の増加と共に増加していることが分かる。また、アジ化ナトリウムの添加効果とは異なりエオシンYの生成速度も溶存酸素濃度の増加と共にその影響を受け遅くなっている。これらの結果はリュウコフロキシンについても同様な結果を得た。

### (3) 重水溶媒効果

重水溶媒中における照射時間とエオシンY生成量との関係を Fig. 4 に示す。また、同溶媒中でのアジ化ナトリウム添加効果についても、さらに常水との比較の意味で、常水中での結果も同図中に示した。重水溶媒中では、アジ化ナトリウム無添加、添加共に常水溶媒中に比較してエオシンYの生成量が減少している反面、生成速度は大きくなっている。特に無添加においては、重水

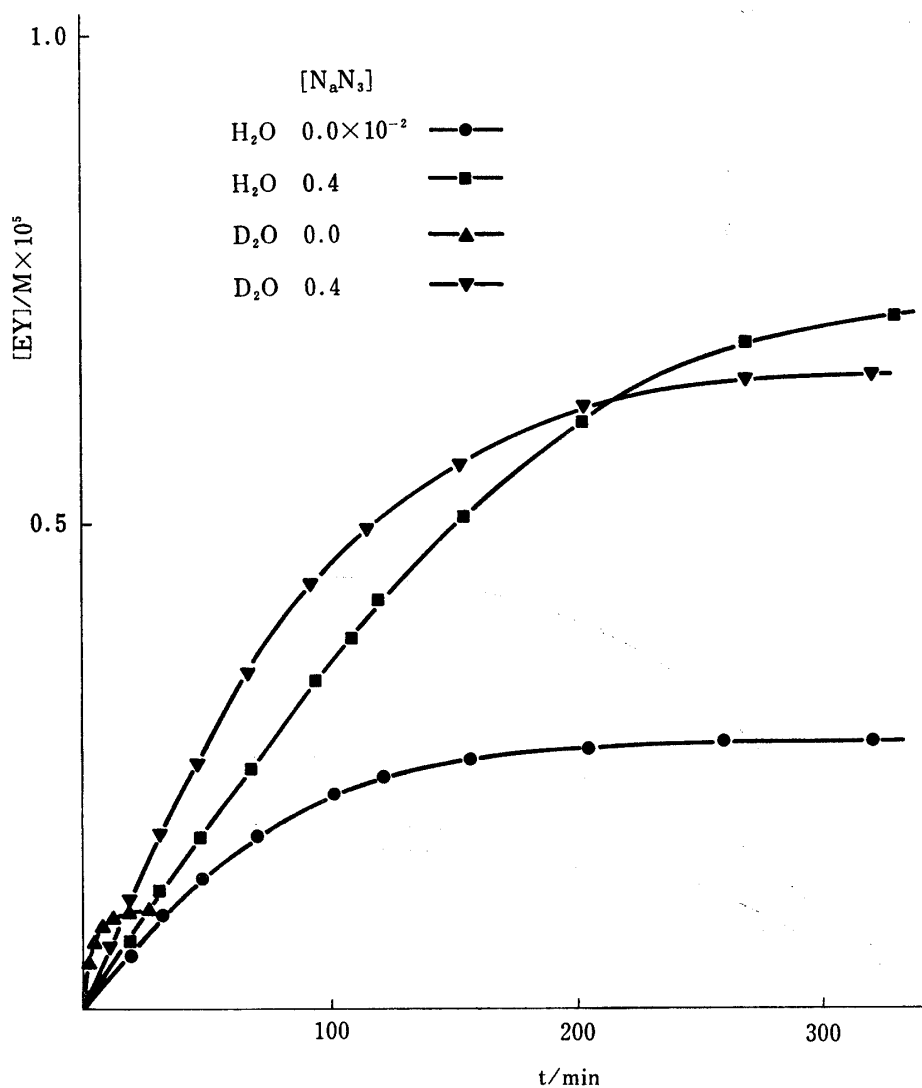


Fig. 5.  $D_2O$  solvent effect on photooxidation of leuco eosinY.

中で反応が速やかに終結し、エオシンYの生成量が激減しており、生成物IIの生成速度が著しく速くなっていることを示している。この傾向はリュウコフロキシンの光酸化反応においても同様の結果を得た。

#### 4. 考 察

前々報で推定した反応機構（P1参照）の内D-R機構については前報において確立されている。本報では、主にD-O機構について上記の結果をもとに検討する。

本報で用いたリュウコエオシンY，リュウコフロキシン共に前報まで用いたリュウコウラニンのハロゲン置換体であり、色素増感剤による光酸化反応に本質的な違いがあるとは考えられない。従って Fig. 3 に示したように、リュウコウラニンに比べ、リュウコエオシンY，リュウコフロキシン共に生成物IIが著しく多量に生成したのは、D-R機構の第一段階、即ち三重項増感剤（ローズベンガル）とリュウコ体との反応が遅くなったか、或はD-O機構の第二段階、即ち一重項酸素とリュウコ体との反応が速くなった結果と考えられる。いずれにしても、リュウコエオシンY，リュウコフロキシンは生成物IIが生成する機構であるD-O機構を検討するのに都合の良い基質と言える。

アジ化ナトリウムは一重項酸素の効率の良い消光剤である。従って Fig. 3 で示した、アジ化ナトリウムを添加することによって生成物Iの生成量が増加したのはD-O機構の第二段階で一重項酸素がリュウコ体と反応し生成物IIを生じる反応を阻害する結果であると説明できる。また、生成物Iの生成の初速度がアジ化ナトリウムの添加の影響を受けないのも、アジ化ナトリウムが一重項酸素とのみ反応し、D-R機構、D-O機構共その第一段階には関係しないとして説明できる。Fig. 3 のアジ化ナトリウムの添加によって生成物Iの生成初速度に影響せず、生成物IIの生成量を増加させると言う二つの実験結果はいずれも我々の反応機構を支持している。

溶存酸素濃度の増加は生成物I生成の初速度、生成量共に減少させている。そして、生成物IIの生成量を増加している。我々の反応機構によれば、D-R機構により生じる生成物I生成の速度は式(1)になる。 $k'_o[O_2] \gg k'_a$  と仮定すれば生成初速度が溶存酸素濃度の増加に伴って減少す

$$\frac{dP_1}{dt} = I_{abs}\phi_s \rightarrow T \frac{k_R[R]}{k_R[R] + k_o[O_2] + k_D[D] + k_a} \times \frac{k'_o[O_2]}{k'_o[O_2] + k'_a} \quad (1)$$

ることになり、反応機構と矛盾しない。生成物Iの最終生成量は生成物IIの生成速度との兼合になる。そこで生成物IIと生成物Iの最終生成量の比を求めてみると式(2)になる。[X]はアジ化ナトリウムの濃度  $k_x$  は一重項酸素とアジ化ナトリウムとの反応の速度定数である。アジ化ナトリ

$$\frac{P_2}{P_1} = \frac{k_o \cdot k''_R}{k_R \cdot k'_o} \times \frac{(k'_o[O_2] + k'_a)}{(k''_R[R] + k''_o[O_2] + k'_a + k[X])} \quad (2)$$

ウムの添加が生成物Ⅱと生成物Ⅰの生成量の比を減少させていることが式(2)からも言える。酸素濃度の効果についても、先と同じく  $k'_o[O_2] \gg k'_a$  と仮定すれば、酸素濃度の増加が生成物Ⅱの生成割合を増加させている実験結果を説明できる。さらに、アジ化ナトリウムを添加しない条件で、 $k''_R[R] + k_a \gg k''_o[O_2]$  と仮定すれば、式(2)は式(3)となり生成物Ⅱと生成物Ⅰの最終生

$$\frac{P_2}{P_1} = \frac{k_o \cdot k''_R k_o [O_2]}{k_R \cdot k'_o (k''_R [R] + k''_a)} \quad (3)$$

成量の比は溶存酸素濃度に比例する。これを確めたのが Fig. 6 である。溶存酸素濃度と  $P_2/P_1$  との関係はほぼ直線になっており、我々の反応機構を支持している。

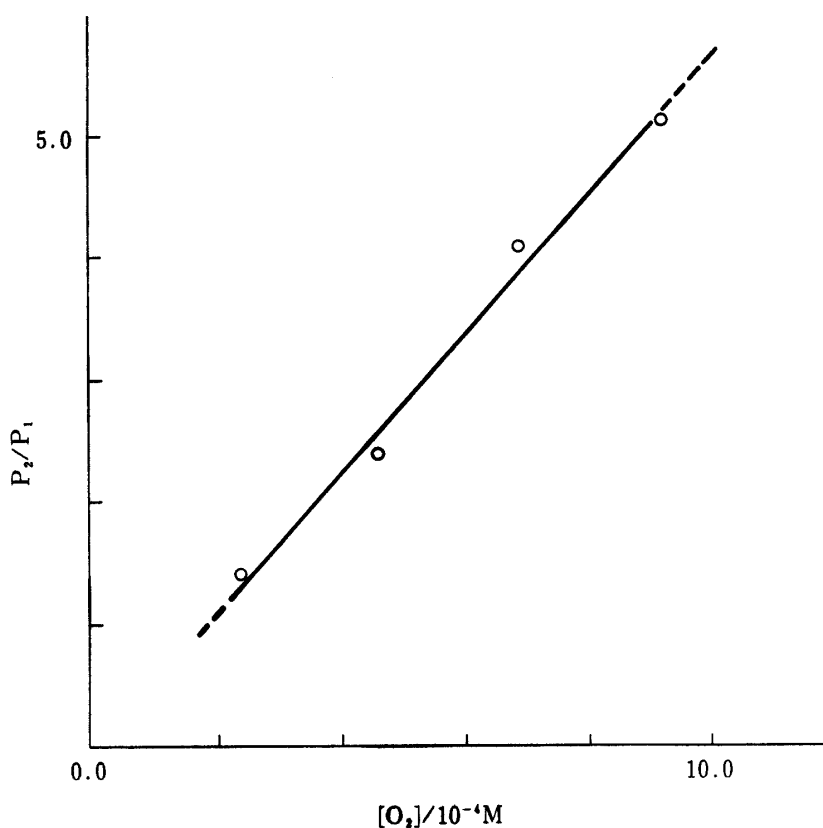


Fig. 6. Oxygen concentration effect on  $P_2/P_1$ .

重水溶媒の効果は、一重項酸素の寿命を伸ばすことであり、式(2)の  $k''_a$  の値を小さくする。従って、生成物Ⅱの生成量を増加し、生成物Ⅰの生成量を減少させる。これも我々の反応機構を支持している。また重水溶媒にアジ化ナトリウムを添加すると常水溶媒と同じく、生成物Ⅰの生成量は増加し、生成物Ⅱの生成を減少させている。これも生成物ⅡがD—O機構により、一重項酸素が関与していることを示している。しかし、生成物Ⅰの生成初速度が重水溶媒中で常水溶媒に比べて増加している結果の理由は不明である。 $\varphi_{R-T}$  が大きくなっているのではないかと考えている。そうすれば生成物Ⅰ、Ⅱの生成速度が共に速くなり、生成物Ⅱと生成物Ⅰの最終生成量の比の増加はやはり重水溶媒による一重項酸素寿命が伸びることによると結論づけられる。



以上の結果の考察により、いずれも我々の反応機構を支持したが、いくつかの問題点はある。第一に生成物Ⅱの生成量を直接追跡していないことである。第二には、これは多くの先生方から指摘されていることだが、増感剤やリュウコ体の励起のエネルギーとの関係である。これ等と生成物ⅠとⅡの生成量比に大きく関係すると思われる、リュウコ体と三重項増感剤との反応、一重項酸素との反応、或いは励起リュウコ体と溶存酸素との反応の速度を決める速度定数  $k_R$ ,  $k''_R$ ,  $k'_O$  との関係が未だ不明のままである。今後これらの問題を解決したいと考えている。

本研究に参加した本学物理化学第一研究室の卒業生諸君に感謝する。

### 引用文献

- 勝呂宏・堀合公威 リュウコ体の色素増感光酸化反応Ⅰ, 城西大学研究年報, 第10巻, 1986  
 勝呂宏・堀合公威 リュウコ体の色素増感光酸化反応Ⅱ, 城西大学研究年報, 第11巻, 1987  
 Koizumi, Kato, Usui, Photosensitized Reaction 小泉先生追悼事業団  
 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, K. Itoh and M. Koizumi Bull. Chem. Soc. Japan, **40** 1035 (1968)  
 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  
 D. R. Kearns, Singlet oxygen (1971) Chemical Reviews **71** : 395  
 P. B. Merkel and D. R. Kearns J. Am. Chem. Soc **102** 1942 (1972)  
 M. Koizumi and Y. Usui, Mol. photochemistry, **4** 57 (1972)  
 I. Kraljic, S. E. Mohsni, (1978) A new method for the detection of singlet oxygen in aqueous solutions. Photochem. photobiol. **28** : 577  
 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  
 T. Ito photochem. photobiol, **28** 498 (1978)  
 C. S. Foote, photochem, photobiol **38** 922 (1978)  
 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  
 I. B. C. Matheson, (1979) The absolute value of the reaction rate constant of bilirubin with singlet oxygen in D<sub>2</sub>O. Photochem. photobiol. **29** : 875  
 M. R. Chedekel, P. P. Agin and R. M. Sayre photochem. photobiol **31** 553 (1980)  
 H. Schmidt, A. AL-Ibrahim, U. Dietzel and L. Bieker photochem. photobiol **33** 127 (1981)  
 J. M. Aubry, J. Rigandy and N. K. Cuong phntnchem. photobiol **33** 155 (1981)