

Redox and Photoreductive Characteristics of Managanese(III) Tetra (4-Metylpyridyl) Porphyrin

| | |
|-------|--|
| メタデータ | 言語: jpn 出版者: 公開日: 2017-10-03 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: Takahashi, Koshin, Komura, Teruhisa, Imanaga, Hiroto メールアドレス: 所属: |
| URL | https://doi.org/10.24517/00011696 |

This work is licensed under a Creative Commons Attribution-NonCommercial-ShareAlike 3.0 International License.



水溶性マンガン(III)ポルフィリンの酸化・還元および光還元特性

高橋 光信*, 小村 照寿*, 今永 広人*

Redox and Photoreductive Characteristics of Manganese(III)Tetra(4-Methylpyridyl)Porphyrin

Koushin TAKAHASHI, Teruhisa KOMURA and Hiroto IMANAGA

The redox and photoreductive characteristics of manganese(III) tetra(4-methylpyridyl)porphyrin (Mn^{III} TMPyP) were investigated in aqueous solution.

Mn^{III} TMPyP was reduced by the addition of sodium dithionite to the deoxygenated aqueous solution in the pH range of about 4–12. On the other hand, Mn^{III} TMPyP was oxidized by the addition of potassium persulphate, sodium hypochlorite or pentaamminechlorocobalt (III) chloride to an air-equilibrated aqueous solution in the pH range of about 9–12. In addition, the formation of Mn^{II} TMPyP was observed when visible light was irradiated to the aqueous solution containing Mn^{III} TMPyP and ethylenediaminetetraacetic acid (or triethanolamine) as an electron donor.

1. 緒 言

緑色植物の光合成において、クロロフィルは重要な役割を果たしている¹⁾。最近、太陽エネルギーの電気的および化学的エネルギーへの変換という観点から、この色素のモデル物質である金属ポルフィリン化合物を用いた多くの研究がある^{2)~5)}。特に Grätzel らは²⁾、植物の光合成における光化学系 I に習い、次のようなことを見いだした。すなわち、水溶性亜鉛(II)ポルフィリンを光増感剤、メチルビオローゲンを電子伝達体およびエチレンジアミン四酢酸(EDTA)を還元剤とし、白金コロイド触媒を用いると、可視光線を照射することによってかなりの収率で水が還元されて水素が発生することである。一方、光化学系 II では、水の酸化分解が起き酸素が発生する。この反応にはマンガンが関与することが知られているが、不明な点が多くある¹⁾。Calvin は⁶⁾、アルコール中でマンガン(III)テトラフェニルポルフィリン、メチルビオローゲンおよび EDTA が共存するとき、可視光照射によってマンガンポルフィリンが二電子還元を受けると報告している。さらに Harriman らは^{7)~10)}、水溶性マンガン(III)ポルフィリンの光化学的特性を検討している。

本報文では、水溶性マンガン(III)ポルフィリンの特性および可視光線を照射した場合の還元特性について、詳細な検討を加えた。色素の光増感反応の研究に一般

によく用いられるトリス(2,2'-ビピリジル)ルテニウム(II)錯体あるいは亜鉛(II)ポルフィリン錯体などと異なり、マンガン(III)ポルフィリン錯体は酸化および還元型のイオン種が溶液中で安定に存在する。したがって、比較的簡便な方法でこの色素の光特性を調べることができるという利点がある。

2. 実 験

2. 1 マンガン(III)テトラ(4-メチルピリジル)ポルフィリンの合成

テトラ(4-ピリジル)ポルフィリン(TPyP)は¹¹⁾、4-ピリジルアルデヒド(27 cm³)とピロール(19 cm³)をプロピオン酸(500 cm³)中で30分間還流して合成され、また、テトラ(4-メチルピリジル)ポルフィリン(TMPyP)は¹²⁾、TPyP(4 g)とp-トルエンスルホン酸メチル(25 cm³)をN,N-ジメチルホルムアミド(DMF: 500 cm³)中で、1.5時間還流することによってトシレイトとして合成された。TPyPは5%(*v/v*)メタノール—クロロホルム溶液から、TMPyPはメタノール溶液から再結晶し、それらの結晶を110°Cで10時間真空乾燥した。TPyPとTMPyPの元素分析の結果と計算値を次に示す。

TPyP ($C_{40}H_{26}N_8$)——

分析値: C, 77.19%; H, 4.09%; N, 17.96%

計算値 : C, 77.67%; H, 4.21%; N, 18.12%

$Mn^{III}TPyP$ ($C_{72}H_{56}N_8S_4O_{12}$)——

分析値 : C, 61.21%; H, 4.93%; N, 8.18%

計算値 : C, 63.42%; H, 4.88%; N, 8.22%

マンガン(III)テトラ(4-メチルピリジル)ポルフィリン ($Mn^{III}TPyP$) は、 Harriman ら⁷の方法を参考に次のように合成された。 $TPyP$ (2 g) と酢酸マンガン (5 g) を氷酢酸 (500 cm³) に溶かし、 80°C で 6 時間反応させる。次に減圧乾燥して酢酸を蒸発させる。この生成物をクロロホルムに溶解し、活性アルミナ (カラムクロマト用、 150~250 メッシュ) のカラムにクロロホルムを溶離液として展開し、マンガン(III)テトラ(4-ピリジル)ポルフィリン ($Mn^{III}TPyP$) を精製する。次に、この精製 $Mn^{III}TPyP$ (1.7 g) とカートルエンスルホン酸メチル (9 cm³) を DMF (400 cm³) に溶解し、2 時間還流する。放冷後、2 倍容積のアセトンを加えて結晶を析出させる。さらに、その結晶を少量のメタノールに溶解し、その溶液にアセトンを加えて結晶を再析出させて $Mn^{III}TPyP$ を精製する。この結晶を 110°C で 10 時間真空乾燥した。その既知量を硫酸-硝酸 (1:1) の混酸と加熱することによってポルフィリン環を分解し、マンガンの比色定量をした。その分析値と計算値を次に示す。

$Mn^{III}TPyP$ ($MnC_{72}H_{56}N_8S_4O_{15}$)——

分析値 : Mn, 3.21%

計算値 : Mn, 3.53%

$Mn^{III}TPyP$ のモル吸光係数の決定は、マンガンの比色分析によって濃度決定された水溶液を用いて行なわれた。また、通常、 $Mn^{III}TPyP$ 水溶液の濃度は、このモル吸光係数を用いて決定された。

2. 2 $Mn^{III}TPyP$ の酸化および還元

酸化剤として使用したペルオキソニ硫酸カリウム、臭素酸カリウムおよびヨウ素酸カリウムは市販特級品であり、次亜塩素酸ナトリウムは化学用試薬である。また、クロロペンタアンミンコバルトニクロドは、文献の方法¹³にしたがって合成された。 $Mn^{III}TPyP$ を酸化する場合、用いる酸化剤の種類および反応時間によって複雑な挙動を示す。したがって本実験では、 $5.0 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} Mn^{III}TPyP$ および適当な酸化剤濃度の溶液を調整し、暗所で 30 分間放置後、可視吸収スペクトルを測定した。

次に、 $Mn^{III}TPyP$ の還元に使用した亜ジチオニ酸ナトリウムは、化学用試薬である。 $Mn^{III}TPyP$ の還元生成物 ($Mn^{II}TPyP$ と略記) は非常に空気酸化を受けやすく、また $Na_2S_2O_4$ の水溶液も非常に酸化を受けやすい。したがって、 $Mn^{III}TPyP$ の還元は、アルカリ性ピロガロールで十分脱酸素した窒素ガスを 30 分間 $Mn^{III}TPyP$ 水溶液に通気し、その水溶液に固体の $Na_2S_2O_4$ を少量加えることによってなされた。さらに、この $Mn^{II}TPyP$ 水溶液の吸光度を測定するために、窒素雰囲気中で密栓付き石英セルにこの溶液を移しかえた。吸収スペクトル測定のために 124 形日立ダブルビーム分光光度計を使用した。

水溶液の pH 調整には、pH 4~5 では酢酸-酢酸ナトリウム、pH 6~7 ではリン酸一カリウム-水酸化ナトリウム、pH 8~10 ではホウ酸ナトリウム-塩酸あるいは水酸化ナトリウム、および pH 11~12 ではリン酸二ナトリウム-水酸化ナトリウムの緩衝溶液を用い、また、それらの濃度を $0.01 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ になるようにした。ここで使用した酢酸、酢酸ナトリウム、リン酸一カリウム、ホウ酸ナトリウムおよびリン酸二ナトリウムは市販特級品であり、塩酸は精密分析用である。また、水酸化ナトリウムは、通常の方法¹⁴で精製したものを使いた。さらに本実験では、すべて二回蒸留水を用いた。

2. 3 $Mn^{III}TPyP$ の光還元

還元剤として使用したエチレンジアミン四酢酸二ナトリウム(EDTA)は、市販特級品を文献の方法¹⁵にしたがって再結晶したものであり、トリエタノールアミン (TEA) は化学用試薬をそのまま用いた。光源として、500 W クセノンランプ(ウシオ UXL-500 D-O)のついた平行光束型高輝度光源装置(ウシオ UI-501 C)を使用した。光源から出た紫外線を除くために、紫外線カットフィルター(東芝 L-39)を用いた。また、光照射によって試料溶液の温度がかなり上昇するため、25°C に保たれた恒温槽に光照射用セル(密栓付き石英セル)を浸し、約 1 cm の水層を通してそのセルに光を照射した。この恒温槽の光照射面には、写真乾板ガラスを用いた。

光照射用の試料溶液は、次のように作成した。 $9.0 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} Mn^{III}TPyP$ と適当な濃度の EDTA あるいは TEA を含む溶液に、精製した窒素ガスを 30 分間通気して十分脱酸素したのち、窒素雰囲気中でこ

の溶液を光照射用セルに移しかえた。EDTA および TEA は、その水溶液自身がかなり大きな pH 緩衝作用をもっているため、あらかじめ塩酸あるいは水酸化ナトリウムである適当な pH に調整された。ある pH の $Mn^{III} TMPyP$ 試料溶液は、このように調整された EDTA あるいは TEA 水溶液と適当な pH 緩衝溶液とを混合することによってつくられた。このとき、緩衝溶液の濃度を $0.01 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ になるようにした。

3. 結果および考察

3. 1 $Mn^{III} TMPyP$ の特性

$TPyP$ の赤外吸収スペクトルは、800, 882, 970, 1003, 1400 および 1592 cm^{-1} に吸収極大をもち、Fleischer¹⁶⁾ のそれとよく一致した。重水中の $TMPyP$ の¹H NMR スペクトルは、9.4 ppm に β -ピロールプロトンのシングレット、このプロトンの吸収ピークを中心に 9.0 ppm と 9.7 ppm に α および β -ピリジルプロトンのダブレットがある。このことから、ピリジン環の窒素原子がパラ位にあることがわかる。さらに、1.3 ppm にピリジン環の窒素原子についてメチル基のシングレットが観察された。この $TMPyP$ の構造を参考にすると、 $Mn^{III} TMPyP$ は図 1 のように書き表わすことができる。

溶媒が水の場合、 $TMPyP$ の可視吸収スペクトル¹⁷⁾には、421, 518, 553, 584, 639 nm の波長に吸収極大がある。また $Mn^{III} TMPyP$ の可視吸収スペクトル⁷⁾には、463, 559 nm の波長に吸収極大がある。表 1 に、水中 (pH 6) においてある吸収極大波長 (λ_{\max}) における $TMPyP$ および $Mn^{III} TMPyP$ のモル吸光係数

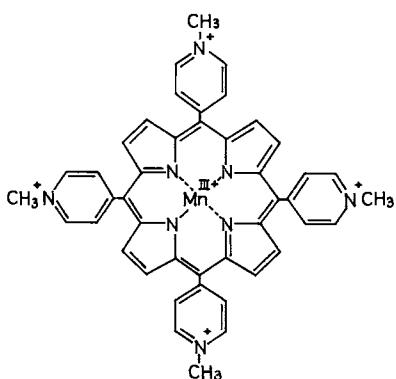
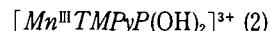
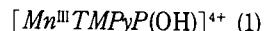
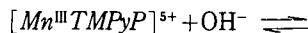


Fig. 1 Manganese(III)tetra(4-methylpyridyl)porphyrin

(ϵ)を示す。また、図 2 に、400~500 nm の波長範囲の $Mn^{III} TMPyP$ 水溶液の可視吸収スペクトルを示す。 $Mn^{III} TMPyP$ 水溶液は、非常に広い濃度範囲にわたって (1×10^{-7} ~ $1 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$) ランパート・ペールの法則にしたがう⁷⁾。このことから、 $Mn^{III} TMPyP$ は水溶液中では会合しないことがわかる。

溶液の pH が変化すると、 $Mn^{III} TMPyP$ の吸収スペクトルの強度が変化する。図 3 に、 $5.0 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ $Mn^{III} TMPyP$ 水溶液の pH と 463 nm の波長における吸光度の関係を示す。このように吸光度が変化するのには、次式に示すように、ポルフィリン環平面の上下からマンガンに配位した水分子の加水分解が起こるためである⁷⁾。



ここで $[Mn^{III} TMPyP]^{5+}$, $[Mn^{III} TMPyP(OH)]^{4+}$ および $[Mn^{III} TMPyP(OH)_2]^{3+}$ は、それぞれ $Mn^{III} TMPyP$ の加水分解していないイオン種、 OH^- が一つおよび二

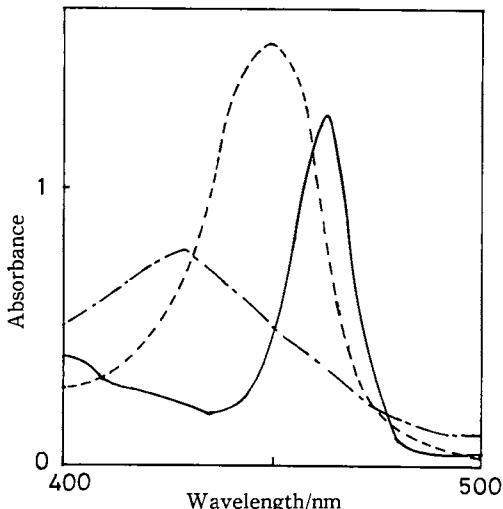


Fig. 2 Absorption spectra of $Mn^{III} TMPyP$ in aqueous solution.

Concentration of $Mn^{III} TMPyP$: $8.0 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$

.....: $Mn^{II} TMPyP$ (pH 6)

—: $Mn^{III} TMPyP$ (pH 6)

—·—: $Mn^{IV} TMPyP$ (pH 10)

Table 1 The molar extinction coefficients (ϵ) at absorption peak (λ_{max}) of TMPyP and Mn_n TMP_yP in aqueous solution

| | pH | λ_{max} /nm | $\epsilon/mol^{-1} \cdot dm^3 \cdot cm^{-1}$ |
|------------------|------|---------------------|--|
| TMPyP | 6.0 | 421 | 2.43×10^5 |
| Mn^{II} TMPyP | 6.0 | 449 | 1.92×10^{5a} |
| Mn^{III} TMPyP | 6.0 | 463 | 1.59×10^5 |
| Mn^{IV} TMPyP | 6.0 | 559 | 1.47×10^4 |
| Mn^{IV} TMPyP | 10.0 | 429 | 9.80×10^{4b} |

a) Mn^{II} TMPyP was formed by the reduction of Mn^{III} TMPyP with $Na_2S_2O_4$.

b) Mn^{IV} TMPyP was formed by the oxidation of Mn^{III} TMPyP with $[CoCl(NH_3)_5]Cl_2$.

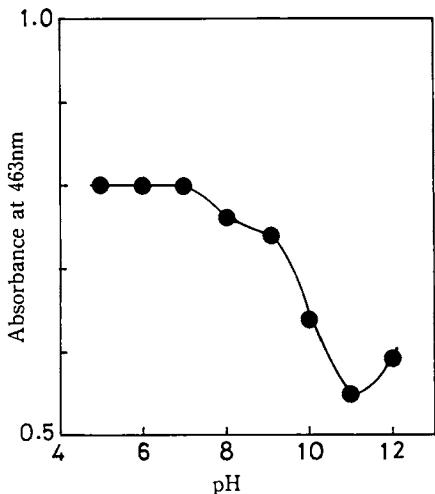


Fig. 3 The pH-dependence of absorbance at the Soret band (463nm) of Mn^{III} TMPyP in aqueous solution.

Concentration of Mn^{III} TMPyP :
 $5.0 \times 10^{-6} mol \cdot dm^{-3}$

つ付加したイオン種を表わす。Harriman ら⁷⁾によれば、(1)および(2)式の加水分解定数 K_1 , K_2 は、それぞれ $pK_1 = 8.0$ および $pK_2 = 10.6$ である。この加水分解定数から計算したある pH におけるそれぞれのイオン種の割合を図 4 に示す。約 pH 7 までは Mn^{III} TMPyP はほとんど $[Mn^{III} TMPyP]^{5+}$ として存在するが、約 pH 9 ~ 10 では $[Mn^{III} TMPyP(OH)]^{4+}$ 、約 pH 11 以上では $[Mn^{III} TMPyP(OH)_2]^{3+}$ が主に水溶液中に存在するイオン種であることがわかる。

3. 2 Mn^{III} TMPyP の酸化および還元

Mn^{III} TMPyP は、約 pH 10 以上で $K_2S_2O_8$ 、さらに約 pH 8 以上で $NaOCl$ および $[CoCl(NH_3)_5]Cl_2$ に

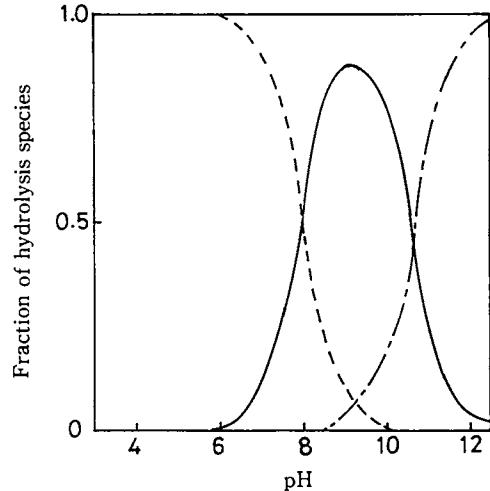


Fig. 4 Distribution diagram of hydrolysis species of Mn^{III} TMPyP in aqueous solution.

Hydrolysis constants⁷⁾ : $pK_1 = 8.0$, $pK_2 = 10.6$

..... : $[Mn^{III} TMPyP]^{5+}$

— : $[Mn^{III} TMPyP(OH)]^{4+}$

- - - : $[Mn^{III} TMPyP(OH)_2]^{3+}$

よって酸化されるが、 $KBrO_3$ および KIO_3 によっては酸化されないことがわかった。また、約 pH 4 以上で $Na_2S_2O_4$ によって還元されることもわかった。(ここで、 Mn^{III} TMPyP の酸化生成物を Mn^{IV} TMPyP、還元生成物を Mn^{II} TMPyP と略記する。) Mn^{IV} TMPyP および Mn^{II} TMPyP の吸収極大は、それぞれ 429 nm (pH 8 ~ 11.5) および 449 nm (pH 4 ~ 12) の波長に現われた。それらの 400 ~ 500 nm の波長範囲の可視吸収スペクトルを図 2 に示す。さらに、 Mn^{III} TMPyP を $[CoCl(NH_3)_5]Cl_2$ で酸化して生成させた Mn^{IV} TMPyP および $Na_2S_2O_4$ で還元して生成させた Mn^{II} TMPyP

のモル吸光係数を表1に示す。

pH 11の 5.0×10^{-6} mol·dm⁻³ Mn^{III} TMPyP 水溶液の場合、NaOCl 濃度が約 1.0×10^{-3} mol·dm⁻³以上およびK₂S₂O₈濃度が約 0.01 mol·dm⁻³以上では、比較的短時間のうちに可視吸収スペクトルの強度が全体的に刻々と減少した。これは、酸化剤濃度が高すぎると、ポルフィリン環が酸化的に分解を受けるためであると推定される。 5.0×10^{-6} mol·dm⁻³ Mn^{III} TMPyP 水溶液およびこの水溶液に酸化剤として 1.0×10^{-4} mol·dm⁻³ NaOCl、 1.0×10^{-3} mol·dm⁻³ K₂S₂O₈ あるいは 1.0×10^{-3} mol·dm⁻³ [CoCl(NH₃)₅]Cl₂ を加えて30分後の429 nm の波長の吸光度とpHとの関係を図5に示す。この図を見ると、pH 10~11において Mn^{IV} TMPyP が最も安定に存在することがわかる。また、Mn^{III} TMPyP の酸化剤として [CoCl(NH₃)₅]Cl₂ を使用した場合、酸化剤を加えてからの時間および濃度にはほとんど左右されず、3つのうちで最も信頼できる結果を得た。

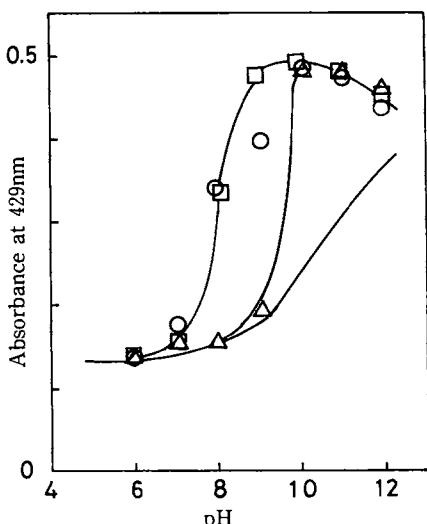
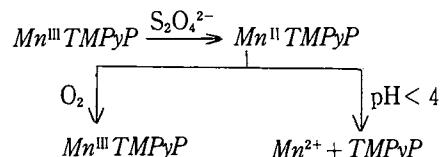


Fig. 5 The pH-dependence of absorbance at the Soret band (429nm) of Mn^{IV} TMPyP formed by the oxidation of Mn^{III} TMPyP with oxidizing agents.
Reaction time: 30 minutes
Concentration of Mn TMPyP: 5.0×10^{-6} mol·dm⁻³
—: No oxidizing agent
○: 1.0×10^{-4} mol·dm⁻³ NaOCl
△: 1.0×10^{-3} mol·dm⁻³ K₂S₂O₈
□: 1.0×10^{-3} mol·dm⁻³ [CoCl(NH₃)₅]Cl₂

pH 3の試料溶液において Mn^{III} TMPyP を Na₂S₂O₈ で還元すると、還元直後は 449 nm の波長に吸収極大を持つスペクトルを得る。しかし、時間の経過とともにこの波長の吸光度は徐々に減少し、ついには消失する。そして、421 nm の波長に新しい吸収極大が出現する。これは、Mn^{II} TMPyP が demetallation したために TMPyP の吸収極大が現われたものと推定される。さらに、pH 4 以上の脱酸素した水溶液中では Mn^{II} TMPyP は安定に存在するが、空気と接触させると瞬時に 449 nm の波長の吸収極大は消失し、463 nm の波長に Mn^{III} TMPyP の再生を示す吸収極大が出現する。この Mn^{II} TMPyP から Mn^{III} TMPyP への空気酸化によって、463 nm の波長の吸光度は、もとへ完全には回復しなかった。上述のような反応を、Scheme I に大略する。

Scheme I



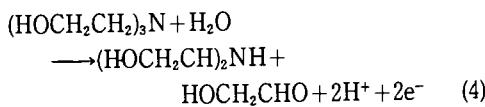
3.3 TEA による Mn^{III} TMPyP の光還元

pH 10 で TEA 濃度が 0.01 mol·dm⁻³、Mn^{III} TMPyP 濃度が 9.0×10^{-6} mol·dm⁻³ の水溶液を十分脱酸素し暗所に長時間放置したが、Mn^{III} TMPyP の可視吸収スペクトルにはどんな変化も見られなかった。一方、この試料溶液に光照射すると、Mn^{III} TMPyP は TEA によって光還元されて 449 nm の波長に吸収極大を持つ Mn^{II} TMPyP が生成する。図6に、30分間光照射した場合の TEA 濃度と光還元によって生成した Mn^{II} TMPyP 濃度の関係を示す。Mn^{II} TMPyP の加水分解定数が pK = 12.4⁷⁾ であるので、吸収極大波長におけるモル吸光係数 (ϵ_{449}) が pH 10程度までは変化しないと仮定して、Mn^{II} TMPyP 濃度 (C) を次式によって求めた。

$$C = (A - A_0) / (\epsilon_{449} - \epsilon_0) \quad (3)$$

ここで、 A_0 および A は、それぞれある pH における還元剤を含まない Mn^{III} TMPyP 水溶液および還元剤を含むこの水溶液に光照射した場合の 449 nm の波長での吸光度である。また、 ϵ_0 は、Mn^{III} TMPyP 水溶液の 449

nmの波長におけるモル吸光係数である。この図から、pH 6.5ではTEAによる $Mn^{III} TMPyP$ の光還元は全く起こらないが、pH 8.4ではTEA濃度の増加につれて $Mn^{II} TMPyP$ 濃度が徐々に増加することがわかる。また、pH 10.0では、TEA濃度が約 1.0×10^{-3} mol·dm⁻³以上でほとんどの $Mn^{III} TMPyP$ が光還元されることがわかる。TEAは、次式で示すようなプロトン放出反応によって不可逆的に酸化分解する¹⁸⁾。



したがって、pHが高くなるほどTEAの還元力が増加することがわかる。TEAによる $Mn^{III} TMPyP$ の光還元が溶液のpHが高くなるほど起こりやすくなるのは、このためである。図7に、 9.0×10^{-6} mol·dm⁻³ $Mn^{III} TMPyP$ 、 0.01 mol·dm⁻³TEA水溶液に光を照射したときの光照射時間と449 nmの波長の吸光度との関係を示す。この図から、pH 10.1およびpH 11.0では、ほとんどの $Mn^{III} TMPyP$ がTEAによって光還元されたあとさらに光照射を続けても、449 nmの波長の吸光度は全く変化しないことがわかる。

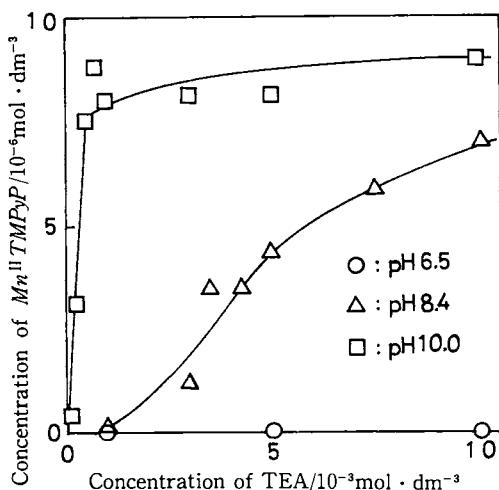


Fig. 6 Plot of the concentration of $Mn^{II} TMPyP$ formed by the photoreduction of $Mn^{III} TMPyP$ as a function of the concentration of TEA.
Photoirradiation time : 30minutes
Concentration of $Mn^{III} TMPyP$: 9.0×10^{-6} mol · dm⁻³

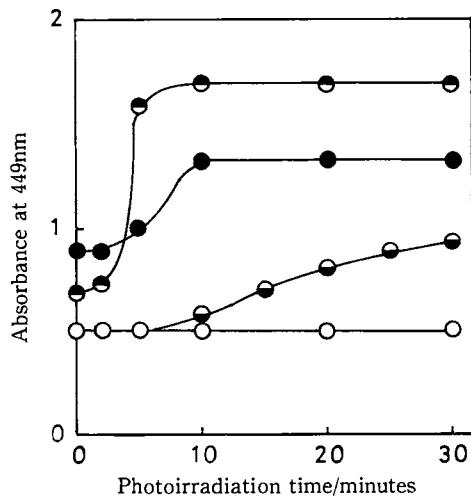
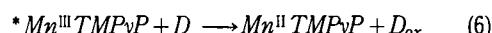
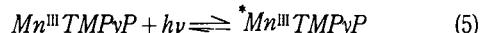


Fig. 7 Plot of absorbance at 449nm (of $Mn^{II} TMPyP$ formed by photoreduction of $Mn^{III} TMPyP$ with TEA) as a function of the photoirradiation time. The concentrations of $Mn^{III} TMPyP$ and TEA are 9.0×10^{-6} and 0.01 mol · dm⁻³, respectively.

○ : pH 6.1, ● : pH 8.2, ◉ : pH 10.1
● : pH 11.0

以上のことから、TEAによる $Mn^{III} TMPyP$ の光還元の機構は、次式のように書き表わされることができる。



(5)式は、 $Mn^{III} TMPyP$ が可視光によって励起される($^*Mn^{III} TMPyP$ になる)ことを示している。また(6)式は、 $^*Mn^{III} TMPyP$ が不可逆的な還元剤(D)から電子を1個受け取り、 $Mn^{II} TMPyP$ とDの酸化生成物(D_{ox})になることを示している。

3. 4 EDTAによる $Mn^{III} TMPyP$ の光還元

pH 10の 1.0×10^{-4} mol · dm⁻³EDTA、 9.0×10^{-6} mol · dm⁻³ $Mn^{III} TMPyP$ 水溶液を十分脱酸素し暗所に放置しておくと、 $Mn^{III} TMPyP$ の吸収極大波長(463 nm)における吸光度は徐々に減少してゆく。しかし、その速度は非常に遅い。一方、この試料溶液に光照射すると、瞬時に $Mn^{III} TMPyP$ の存在を示す吸収極大は消失し、449 nmの波長に $Mn^{II} TMPyP$ の存在を示す

吸収極大が出現する。図8に、30分間光照射した場合のEDTA濃度と光還元によって生成したMn^{II}TMPyP濃度の関係を示す。ここで、Mn^{II}TMPyP濃度は(3)式によって求められた。pH 4.0では、EDTA濃度の増加につれて、Mn^{II}TMPyP濃度が徐々に増加するのに対して、pH 6.0およびpH 10.0では急激に増加している。Mn^{III}TMPyP水溶液のpH 4およびpH 6の主イオン種は[Mn^{III}TMPyP]⁵⁺であり、pH 10のそれは[Mn^{III}TMPyP(OH)]⁴⁺である(図4)。このことから、pH 4.0とpH 10.0の試料溶液においてEDTAによるMn^{III}TMPyPの光還元の様子が異なるのは、水溶液中に存在するMn^{III}TMPyPのイオン種の違いによるものではないことがわかる。一方、EDTA分子中の1つの酢酸部分が不可逆的に酸化分解すると、プロトンを放出する¹⁹⁾。すなわち、溶液のpHが高くなるとEDTAの還元力は増大し、その結果としてMn^{III}TMPyPの光還元が起きやすくなると考えられる。さらに図8から、pH 6.0およびpH 10.0では、EDTA濃度が 9×10^{-6} mol·dm⁻³のとき 7×10^{-6} mol·dm⁻³のMn^{III}TMPyPをMn^{II}TMPyPへ光還元できることがわかる。すなわち、^{*}Mn^{III}TMPyP分子1個へ、約1個のEDTA分子が電子を1個供与していることがわかる。

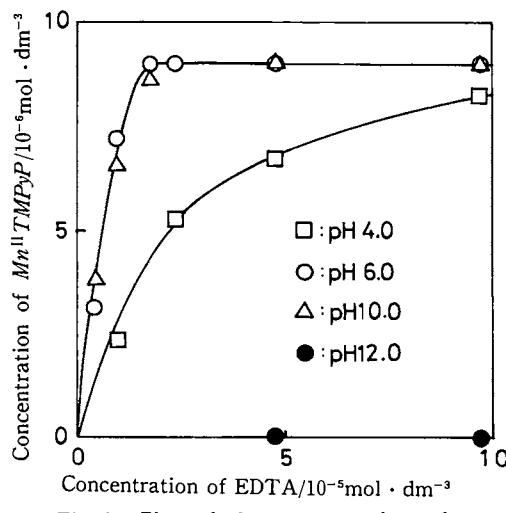
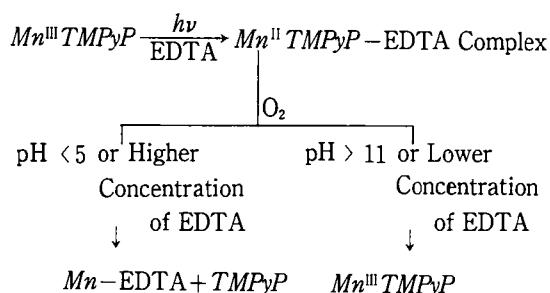


Fig. 8 Plot of the concentration of Mn^{II}TMPyP formed by the photo-reduction of Mn^{III}TMPyP as a function of the concentration of EDTA.
Photoirradiation time: 30 minutes
Concentration of Mn^{III}TMPyP: 9.0×10^{-6} mol · dm⁻³

pH 5以上の溶液において、EDTAによる光還元によって生成したMn^{II}TMPyPを空気酸化すると、421 nmと463 nmの波長に吸収極大が生ずる。pHが低いほど、またはEDTA濃度が高いほど421 nmの波長における吸光度の方が463 nmの波長におけるそれよりもかなり大きく観察された。しかし、pHが高くなるかEDTA濃度が低くなるにつれて、前者と後者の差は小さくなり、ついには逆転する。さらに、pH 11以上では、421 nmの波長の吸収極大は見られなくなった。421 nmの波長の吸収極大をTMPyPによるもの、463 nmの波長の吸収極大をMn^{III}TMPyPによるものと考えると、この現象は次のように説明することができる。すなわち、EDTAの存在下でMn^{II}TMPyPが空気酸化を受けるとき、マンガンとEDTAのキレート(Mn-EDTA)生成によって錯体のdemetallationが促進されるものと推定される。また、EDTA濃度が 1.0×10^{-4} mol·dm⁻³および 1.0×10^{-3} mol·dm⁻³のとき、光還元によって生成したMn^{II}TMPyPは449 nmの波長に吸収極大が見られるが、EDTA濃度が0.01 mol·dm⁻³と高くなると451 nmの波長へと吸収極大がわずかに移動した。これは、Mn^{II}TMPyPのマンガンにEDTAが配位したためであると考えられる。上述したような現象をScheme IIに大略する。

Scheme II



9.0×10^{-6} mol · dm⁻³ Mn^{III}TMPyP, 0.01 mol · dm⁻³ EDTA水溶液に光照射したときの光照射時間と451 nmの吸収極大波長における吸光度の関係を、図9に示す。この図から、短時間のうちに451 nmの波長の吸光度が最大値に到達し、光照射時間が長くなるとともにその吸光度が徐々に減少することがわかる。このとき、吸収スペクトルの強度は、全体的に減少する。また、水溶液のpHが低くなるほど、この減少の程度が大

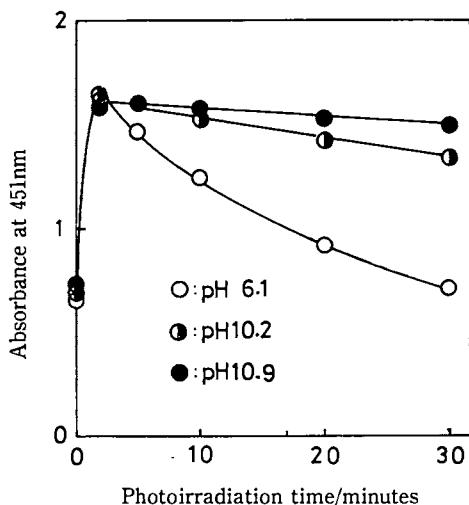
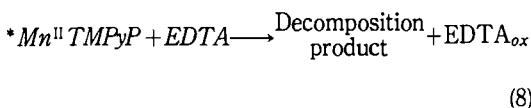
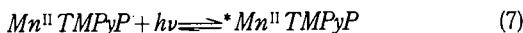


Fig. 9 Plot of absorbance at 451nm (of $Mn^{II} TMPyP$ formed by photoreduction of $Mn^{III} TMPyP$ with EDTA) as a function of the photoirradiation time. The concentrations of $Mn^{III} TMPyP$ and EDTA are 9.0×10^{-6} and $0.01 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$, respectively.

きくなることがわかる。さらに、pH 4 の溶液になると、光照射して間もなく退色が観察された。pH 6 の $9.0 \times 10^{-6} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3} Mn^{II} TMPyP$ 水溶液 ($Mn^{III} TMPyP$ を $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ によって還元生成したもの) に EDTA をその濃度が $0.01 \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ になるように加えて暗所に 1 時間放置したが、EDTA を加える前と後では吸収スペクトルに大きな変化は見られなかった。この水溶液に 30 分間光照射したところ、EDTA が入っている場合には吸収スペクトルの強度が全体的に非常に大きく減少したが、EDTA が入っていない場合には全く変化しなかった。このような現象は、EDTA 濃度が $1.0 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ のときも見られたが、 $1.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{dm}^{-3}$ のときには観察されなかった。これらのこととは、 $Mn^{III} TMPyP$ が EDTA によって(5)および(6)式で表わされる機構によって光還元されたのち、さらに次式のような反応を起こすものと推定される。



(7)式は、EDTA による光還元によって生成した $Mn^{II} TMPyP$ が可視光によってさらに励起される (* $Mn^{II} TMPyP$ になる) ことを示している。また(8)式は、* $Mn^{II} TMPyP$ がさらに EDTA によって還元を受け、不可逆的に $Mn^{II} TMPyP$ の還元生成物 (Decomposition product) および EDTA の酸化生成物 (EDTA_{ox}) になることを示している。このように $Mn^{II} TMPyP$ が比較的還元分解を受けやすいことは、次のような事実からもわかる。すなわち、 $Mn^{III} TMPyP$ が過剰の $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ によって還元された場合、還元生成された $Mn^{II} TMPyP$ の吸収スペクトルの強度が反応時間の経過とともに徐々に減少することである。

還元剤として EDTA を用いたとき、 $Mn^{III} TMPyP$ は非常に速度は遅いが暗反応によって一部 $Mn^{II} TMPyP$ まで還元され、また光照射によって $Mn^{II} TMPyP$ は分解を受ける。一方、還元剤として TEA を用いたとき、 $Mn^{III} TMPyP$ は暗反応によって還元されず、光照射したときも $Mn^{II} TMPyP$ まで還元されるにとどまる。このことから、EDTA の方が TEA よりもかなり還元力が強いと推定される。

参考文献

- 1) 加藤 栄, “光合成入門”, 共立出版株式会社 (1973) p. 27, 58.
- 2) K. Kalyanasundaram, M. Grätzel, *Helv. Chem. Acta*, **63**, 478 (1980).
- 3) A. Harriman, G. Porter, M. C. Richoux, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2*, **77**, 833 (1981).
- 4) N. Spallart, K. Kalyanasundaram, *J. Phys. Chem.*, **86**, 2681 (1982).
- 5) 山村総一郎, 河合和三郎, 日化, 1982, 1287.
- 6) M. Calvin, *Faraday Discuss. Chem. Soc.*, **70**, 383 (1980).
- 7) A. Harriman, G. Porter, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2*, **75**, 1532 (1979).
- 8) A. Harriman, G. Porter, *ibid*, **75**, 1543 (1979).
- 9) I. A. Duncan, A. Harriman, G. Porter, *ibid*, **76**, 1415 (1980).
- 10) A. Harriman, G. Porter, *ibid*, **76**, 1429 (1980).
- 11) F. R. Longo, M. G. Finarelli, J. B. Kim, *J. Heterocycl. Chem.*, **6**, 927 (1969).
- 12) R. F. Pasternack, L. Francesconi, D. Raff, E. Spiro, *Inorg. Chem.*, **12**, 2606 (1973).
- 13) 日本化学会編, “新実験化学講座 8, 無機化合物の合成 [III]”, 丸善 (1977) p. 1211.

- 14) 大滝仁志, 電化, 44, 151 (1976).
- 15) 上野景平, “キレート滴定法”, 南江堂 (1960) p. 18.
- 16) E. B. Fleischer, *Inorg. Chem.*, 1, 493 (1962).
- 17) R. F. Pasternack, P. R. Huber, P. Boyd, G. Engasser, L. Francesconi, E. Gibbs, P. Fasella, G. C. Venturo, L. Hinds, *J. Am. Chem. Soc.*, 94, 4511 (1972).
- 18) S. F. Chan, M. Chou, C. Creutz, T. Matsubara, N. Sutin, *J. Am. Chem. Soc.*, 103, 369 (1981).
- 19) W. E. Ford, J. W. Otvos, M. Calvin, *Nature*, 274, 507 (1978).