

## ノ ー ト

鉛(II) 及び亜鉛(II) ポルフィリン錯体の生成反応に  
対する超音波照射の効果田端正明<sup>®\*</sup>, 香田 忍<sup>\*\*</sup>, 安田啓司<sup>\*\*</sup>, 野村浩康<sup>\*\*</sup>

(1994年7月6日受付)

(1994年12月10日審査終了)

## 1 緒 言

金属ポルフィリン錯体の生成反応は他の配位子の錯形成反応に比べて約  $10^6 \sim 10^8$  倍遅いので反応を促進するために種々の工夫がなされてきた<sup>1)2)</sup>。著者らは金属ポルフィリンの錯体の生成ではポルフィリンのゆがみにくさが反応を遅くしている原因と考え、ポルフィリンをゆがませるためにイオン半径の大きな金属イオン(Hg, Cd, Pb)の添加<sup>3)</sup>、還元剤による銅(I)の生成<sup>4)</sup>、ポルフィリンのN位への置換基の導入<sup>5)6)</sup>等を報告してきた。

最近、超音波照射による金属ポルフィリンの反応促進が柳沢らによって報告された<sup>7)</sup>。又、超音波照射下での有機合成も幾つか知られてきている<sup>8)</sup>。一方、高分子溶液に強力な超音波を照射すると溶液中で生じるキャビテーションにより高分子が切断されることは1930年代に見いだされ、その後数多くの研究が行われ、これまでに幾つか総説にまとめられた<sup>9)10)</sup>。著者らは超音波法を用いて高分子物性や水の構造の研究を長い間行ってきている<sup>11)</sup>。その過程で、高分子多糖類のブルラン(マルトリオース残基が $\alpha 1 \rightarrow 6$ 結合で連なった水溶性 $\alpha$ グルカン)水溶液に超音波を照射すると高分子の切断だけでなく、水溶液に溶存する気体(主に窒素と酸素)との反応の結果硝酸イオン、亜硝酸イオン及び過酸化水素が生成することを明らかにした<sup>12)</sup>。

このように、超音波の照射は反応促進と反応物の分解と相反する効果をもたらす。本研究では反応に対する超音波照射の効果を検討するために、反応が遅くてしかも反応系が簡単な金属ポルフィリン錯体を取り上げた。先

の柳沢らの実験では、市販の超音波洗浄器が使われたために、超音波照射による温度上昇がみられ、反応促進の原因を明確に超音波照射に帰することができなかった<sup>7)</sup>。著者らは、超音波照射部分を恒温槽内にセットし、試料温度の変化に十分注意を払い、実験を行った。又、本装置は出力を常に一定に保つことができるので、反応に及ぼす超音波の効果を直接知ることができる。

## 2 実 験

## 2・1 試 薬

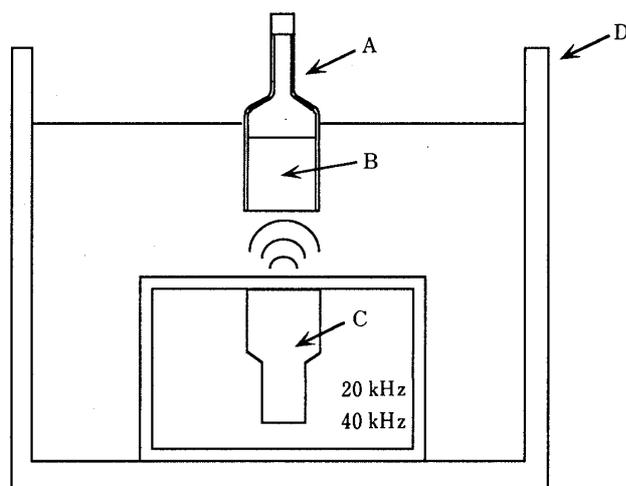
試薬特級の硝酸鉛あるいは硝酸亜鉛を水に溶かし調製した。市販の5, 10, 15, 20-テトラキス(4-スルホナトフェニル)ポルフィリン( $H_2tpps^{4-}$ )を水に溶かし、 $10^{-4} \text{ mol dm}^{-3}$  ( $1 \text{ mol dm}^{-3} = 1 \text{ M}$ ) 溶液とした。

## 2・2 装 置

超音波発生装置(日本特殊陶業製, UTK-600F型)は発振周波数20, 40 kHzで、最高出力は600 Wである。水槽の大きさは縦30 cm, 横40 cm, 深さ30 cmであり、浴槽の中央部に試料を含む密閉型の超音波測定セルをセットした。セルの容積は $80 \text{ cm}^3$  ( $1 \text{ cm}^3 = \text{ml}$ )である。装置の概略をFig. 1に示す。恒温槽を $25.0 \pm 0.1^\circ\text{C}$ で制御した場合、本装置では、最大出力下で超音波照射による試料内の温度の上昇は $1^\circ\text{C}$ 以内であった。更に出力が大きいので、効率よく超音波の照射による泡まつ(cavitation)の生成を行うことができ、超音波照射の効果を一層強く引き出すことができる。超音波強度は純水に超音波を30分照射することによって生じた硝酸を還元カラムを用いて定量することにより決定した: $20 \text{ kHz} = 2.66 \times 10^{-5} \text{ M h}^{-1}$ ;  $40 \text{ kHz} = 1.05 \times 10^{-5} \text{ M h}^{-1}$ 。

\* 佐賀大学理工学部化学科: 840 佐賀県佐賀市本庄町1

\*\* 名古屋大学工学部分子化学工学科: 464-01 愛知県名古屋市中千種区不老町



**Fig. 1** The ultrasonic generation apparatus used in this work

A: cell; B: sample; C: transducer; D: water bath

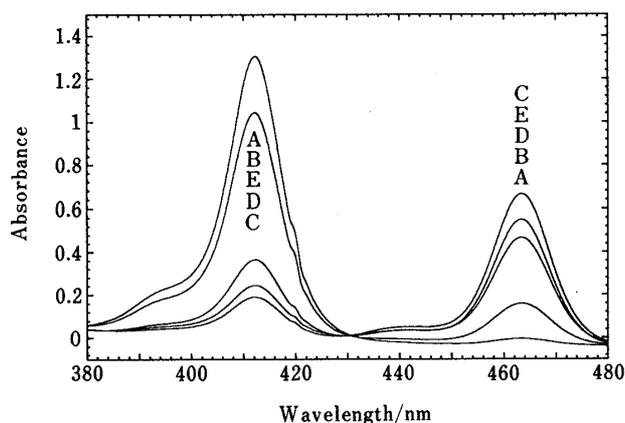
### 2・3 操作

ポルフィリン溶液に鉛(II)標準溶液を加え、緩衝溶液 {四ホウ酸ナトリウム-水酸化ナトリウム (pH 10.4)} 2 ml を加えて全量を 50 ml とした。20 kHz, あるいは 40 kHz の超音波を一定時間照射して、反応溶液の吸収スペクトルを測定した。鉛(II)溶液と  $\text{H}_2\text{tpps}^{4-}$  の比を 1:1 あるいは 1:10 の条件で、超音波を 5 分あるいは 60 分間照射して、反応溶液の吸収スペクトルを測定した。亜鉛(II)ポルフィリン錯体の生成反応も同様な実験をピペラジン-1,4-ビス(2-エタンスルホン酸) (PIPES,  $10^{-2}$  M, pH 7.3) 緩衝溶液で調製した溶液について行った。更に、 $\text{H}_2\text{tpps}^{4-}$ ,  $\text{Pb}(\text{tpps})^{4-}$  及び  $\text{Zn}(\text{tpps})^{4-}$  の各溶液に超音波を照射して、反応物及び生成物に対する超音波照射の効果を調べた。

## 3 結果

### 3・1 鉛(II)ポルフィリン錯体の生成反応に対する超音波の照射時間と周波数の影響

**3・1・1 鉛(II)と  $\text{H}_2\text{tpps}^{4-}$  の等モル溶液** 試料溶液に 20 kHz と 40 kHz の超音波を 5 分間及び 60 分間照射した後の吸収スペクトルを測定し、超音波を照射しない試料と比較した。その結果を Fig. 2 に示す。412 及び 464 nm はそれぞれ  $\text{H}_2\text{tpps}^{4-}$  及び  $\text{Pb}(\text{tpps})^{4-}$  の吸収極大波長である。超音波を照射しなくても、 $\text{Pb}(\text{tpps})^{4-}$  錯体は反応 60 分間で 78.3% 生成する。しかし、20 kHz 及び 40 kHz の超音波照射によって  $\text{Pb}(\text{tpps})^{4-}$  の生成量はそれぞれ 56.3%, 65.6% であっ



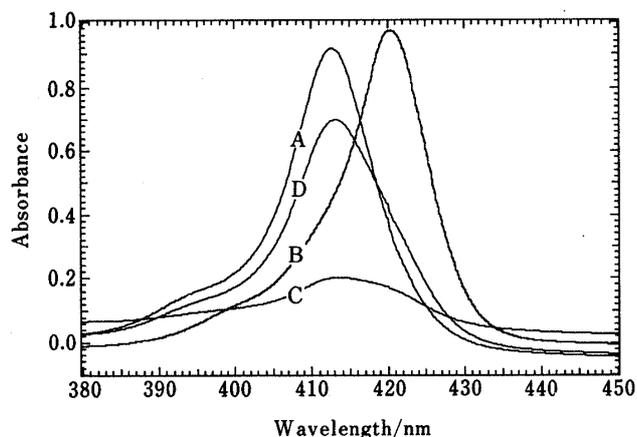
**Fig. 2** Effect of ultrasonic irradiation on the formation of  $\text{Pb}(\text{tpps})^{4-}$

[ $\text{H}_2\text{tpps}^{4-}$ ]:  $2.84 \times 10^{-6}$  M; [ $\text{Pb}^{2+}$ ]:  $3.00 \times 10^{-6}$  M; A:  $\text{H}_2\text{tpps}^{4-}$  only at 25°C and pH 9.54; B: no ultrasonic irradiation of  $\text{Pb}(\text{tpps})^{4-}$  solution and the absorbance was measured at 25°C and pH 9.43; C: no ultrasonic irradiation of  $\text{Pb}(\text{tpps})^{4-}$  solution. The solution was allowed to stand for 60 min at 25°C and pH 9.39; D: ultrasonic irradiation at 20 kHz for 60 min at 26°C and pH 9.23; E: ultrasonic irradiation at 40 kHz for 60 min at 26°C and pH 9.10. The absorbances of the solutions D, E and C were in the order  $C > E > D$  at 464 nm.

た。同様に 5 分間の超音波照射では反応は 20 kHz 及び 40 kHz でいずれも 35.5% 進行した。一方超音波無照射下でも  $\text{Pb}(\text{tpps})^{4-}$  の生成量は 35.5% であった。短時間の超音波の照射は反応にほとんど影響を及ぼさないが、60 分間の超音波照射によって  $\text{Pb}(\text{tpps})^{4-}$  の生成は減少した。

### 3・1・2 $\text{H}_2\text{tpps}^{4-}$ が鉛(II)より大過剰の溶液

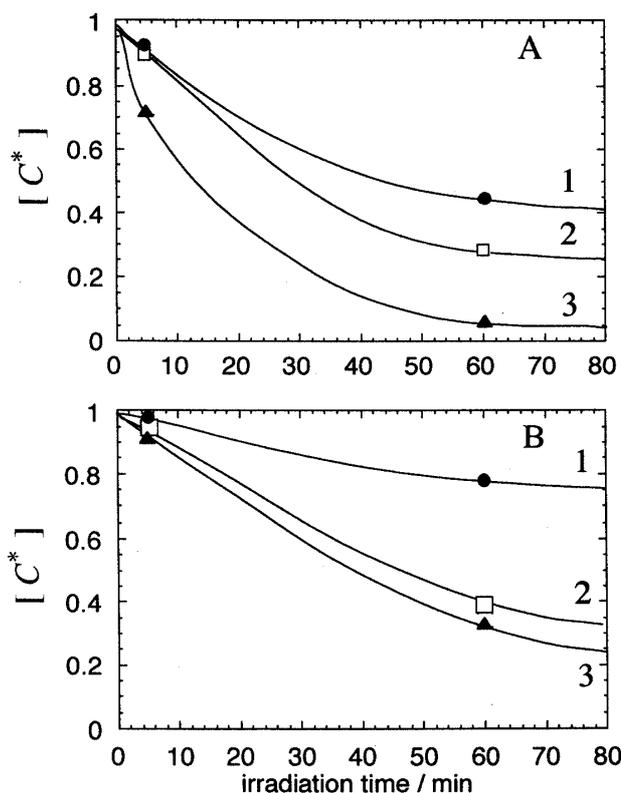
鉛(II)ポルフィリン錯体の生成速度は非常に小さいので、ポルフィリンが鉛(II)に比べて 10 倍過剰の条件で実験を行い、先の等モル混合溶液の結果と比較した。20 kHz と 40 kHz の超音波を 60 分間照射して、吸収スペクトルを測定した。超音波を照射しない場合、反応開始直後でも反応は 82.4% 進行し、25°C, 反応時間 60 分で 86% 進行した。しかし、超音波を照射するとバックグラウンドの吸光度が増大し、ポルフィリンの分解が見られた。特に 20 kHz の超音波照射のほうが大きなバックグラウンド値となった。 $\text{H}_2\text{tpps}^{4-}$  と鉛(II)の等モル混合溶液 1:1 でも同じように 20 kHz のほうが反応抑制効果が大きかった。このように、超音波の照射によって金属ポルフィリン錯体の生成は減少した。



**Fig. 3** Effect of ultrasonic irradiation on the formation of  $\text{Zn}(\text{tpps})^{4-}$   
 $[\text{H}_2\text{tpps}^{4-}]$ :  $2.19 \times 10^{-6}$  M;  $[\text{Zn}^{2+}]$ :  $5.94 \times 10^{-6}$  M; A: no ultrasonic irradiation and the absorbance was measured at 25°C and pH 6.77; B: no ultrasonic irradiation and the solution was heated for 10 min at 100°C and pH 6.33; C: ultrasonic irradiation at 20 kHz for 60 min at 26°C and pH 6.26; D: ultrasonic irradiation at 40 kHz for 60 min at 25°C and pH 6.68.

### 3・2 亜鉛(II) ポルフィリン錯体の生成反応に対する超音波照射の時間と周波数の影響

$\text{H}_2\text{tpps}^{4-}$  は多量のカドミウム中でも亜鉛と選択的に反応するので、亜鉛の高感度分析法として用いられている<sup>13)</sup>。しかし、亜鉛と  $\text{H}_2\text{tpps}^{4-}$  の反応速度定数は  $1.6 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$  (25°C, イオン強度=0.1) であり<sup>14)</sup>、 $10^{-6}$  M の亜鉛を定量するには触媒の添加や加熱が必要である<sup>13)</sup>。そこで、超音波照射による反応への効果について調べた。その結果を Fig. 3 に示す。 $\text{H}_2\text{tpps}^{4-}$  ( $2.19 \times 10^{-6}$  M) に比べて約 2.7 倍過剰の硝酸亜鉛を加えて吸光度の時間変化を追跡した。超音波を照射しないで 100°C で 10 分間加熱すると反応は定量的に完結する (Fig. 3, B)。25°C で 20 kHz の超音波を 60 分間照射すると  $\text{Zn}(\text{tpps})^{4-}$  の生成はごくわずかであり、しかも未反応の  $\text{H}_2\text{tpps}^{4-}$  もほとんど残っていない (Fig. 3, C)。40 kHz の照射では亜鉛ポルフィリン錯体はごくわずかだけ生成する。これらは  $\text{Pb}(\text{tpps})^{4-}$  錯体に超音波を照射した場合と同じであり、超音波照射によって亜鉛(II)ポルフィリン錯体の生成は減少した。しかも、 $\text{Zn}(\text{tpps})^{4-}$  錯体が  $\text{Pb}(\text{tpps})^{4-}$  錯体より超音波照射の影響を大きく受けた。Fig. 3 の曲線 C より明らかなように超音波の照射によって、フリーベースポルフィリンだけでなく生成した亜鉛(II)ポルフィリン錯体が分解



**Fig. 4** Effect of ultrasonic irradiation on  $\text{H}_2\text{tpps}^{4-}$  (1),  $\text{Zn}(\text{tpps})^{4-}$  (2) and  $\text{Pb}(\text{tpps})^{4-}$  (3) at 20 kHz (A) and 40 kHz (B)

$[\text{C}^*]$  is the concentration ratio of the remaining the porphyrin or the metalloporphyrins to their initial concentrations before ultrasonic irradiation.

している。

### 3・3 $\text{H}_2\text{tpps}^{4-}$ , $\text{Pb}(\text{tpps})^{4-}$ , 及び $\text{Pb}(\text{tpps})^{4-}$ に対する超音波照射の影響

先の鉛(II)及び亜鉛(II)ポルフィリン錯体の生成反応は超音波照射によって抑制されることが明らかとなった。その原因として①金属ポルフィリンの生成反応が超音波照射によって遅くなる、②ポルフィリンや金属ポルフィリン錯体が超音波照射によって分解することが考えられる。このことを確認するために、フリーベースポルフィリン溶液、鉛(II)及び亜鉛(II)ポルフィリン錯体溶液を調製して、超音波照射によるそれぞれの溶液の吸収スペクトルの変化を測定した。20 kHz と 40 kHz の超音波をそれぞれ 5 分間と 60 分間照射したときのそれぞれの化学種の残存量を Fig. 4 に示す。いずれの化学種も超音波照射によって分解していることが分かる。特に 60 分間の照射によってかなりの程度ポルフィリン

及び金属ポルフィリン錯体は分解され、 $\text{H}_2\text{tpps}^{4-} < \text{Zn}(\text{tpps})^{4-} < \text{Pb}(\text{tpps})^{4-}$  の順に分解されやすくなる。又、鉛(II)や亜鉛(II)ポルフィリン錯体の生成反応は40 kHzより20 kHzの超音波照射のとき大きく抑えられたと同じように、ポルフィリン及び金属ポルフィリン錯体は20 kHzでかなりの分解がみられた。 $\text{Pb}(\text{tpps})^{4-}$ は20 kHzの超音波を60分間照射すると94%分解した。

#### 4 考 察

超音波照射による反応への影響はキャビテーションの生成によるもので、被照射体に次の影響をもたらす。①短い時間(マイクロ秒)であるが、局所的に高温・高圧の反応場を生じる。②反応分子に対して音圧による力学的な作用が働く。③水溶液中に溶存する窒素や酸素により硝酸、亜硝酸及び過酸化水素を生成する<sup>12)</sup>。金属ポルフィリン錯体の生成反応を支配する重要な因子は、ポルフィリンのゆがみと金属イオンの水分子の解離反応であるので<sup>1)2)</sup>、①の局所的反応温度の増大は当然ポルフィリンのゆがみ及び水分子の解離速度を促進すると期待される。金属ポルフィリンの生成の活性化体積( $\Delta V^\ddagger$ )は報告例が少ないが、DMF溶媒中で多くの金属イオンについて正である<sup>15)</sup>。従って②の圧力の増大は反応を遅くする。③の硝酸や過酸化水素の生成はポルフィリンや金属ポルフィリン錯体の分解をもたらす。これらの影響が複合された効果が超音波照射の実験結果として現れてくると予想される。しかし、Fig. 4に見られるように、超音波の照射はポルフィリンや金属ポルフィリン錯体を分解し、金属ポルフィリン錯体の生成を減少させる(Fig. 2, 3)。

#### 5 ま と め

鉛(II)及び亜鉛(II)ポルフィリン錯体の生成反応に対する超音波照射の影響について調べた。超音波照射中温度が上がらないように注意した。超音波の強度も測定

した。その結果いずれも超音波照射による反応促進の現象は見られなかった。かえってポルフィリンや金属ポルフィリン錯体の分解が起こった。その現象は20 kHzでの超音波照射のほうが顕著であった。著者らは以前に超音波照射による過酸化水素の生成とセルロース高分子の切断について報告したが<sup>12)</sup>、超音波照射による金属ポルフィリン錯体の分解も類似の現象と考えられる。従って、ラジカルの生成が反応に関与している有機合成<sup>8)</sup>では超音波照射による反応促進が期待される。

#### 文 献

- 1) 田端正明: ぶんせき, **1994**, 184.
- 2) M. Tabata, M. Tanaka: *Tr. Anal. Chem.*, **10**, 128 (1991).
- 3) M. Tabata, M. Tanaka: *J. Chem. Soc., Dalton, Trans*, **1983**, 1955.
- 4) M. Tabata, M. Babasaki: *Inorg. Chem.*, **31**, 5268 (1992).
- 5) S. Funahashi, Y. Itoh, H. Kakito, M. Inamo, Y. Hamada, M. Tanaka: *Mikrochim. Acta*, **1986**, 33.
- 6) M. Tabata, K. Kaneko: *Analyst* (London), **116**, 1185 (1991).
- 7) 柳沢琳江, 清水敬祐, 角田真一, 小島 昭: 分析化学, **41**, 511 (1992).
- 8) 岩崎成夫, 小川裕司訳: “超音波有機合成”, (1991), (シュプリンガー・フェアラーク東京); S. V. Ley, C. M. R. Low: “*Ultrasound in Synthesis*”, (1989), (Springer Verlag, Berlin).
- 9) T. J. Mason, J. P. Lomimer: “*Sonochemistry*”, (1988), (John Wiley & Sons, New York).
- 10) K. Sustick: “*Ultrasound*”, (1988), (VCH Publishers, Weinheim).
- 11) 野村浩康, 川泉文男, 香田 忍: “液体および溶液の音波物性”, (1994), (名古屋大学出版会).
- 12) S. Koda, H. Mori, K. Matsumoto, H. Nomura: *Polymer*, **35**, 30 (1994).
- 13) M. Tabata, K. Oshita, M. Tanaka: *Mikrochim. Acta*, **1985**, 397.
- 14) M. Tabata, M. Tanaka: *Inorg. Chem.*, **27**, 203 (1988).
- 15) S. Funahashi, Y. Yamaguchi, M. Tanaka: *Inorg. Chem.*, **23**, 2249 (1984).



#### Effect of ultrasonic irradiation on the formation of lead(II) and zinc(II) porphyrins. Masaaki TABATA\*, Shinobu KODA, Keiji YASUDA and Hiroyasu NOMURA\*\*

(\*Department of Chemistry, Faculty of Science and Engineering, Saga University, 1, Honjo-machi, Saga-shi, Saga 840; \*\*Department of Chemical Engineering, School of Engineering, Nagoya University, Chikusa-ku, Nagoya-shi, Aichi 464-01)

The reaction of lead(II) and zinc(II) with 5,10,15,20-tetrakis(4-sulfonatophenyl)-

porphyrin ( $\text{H}_2\text{tpps}^{4-}$ ) was studied under ultrasonic irradiation at 20 kHz and 40 kHz to clarify the effect of ultrasonic irradiation on metalloporphyrin formation. The power intensities of the ultrasonic irradiator, given in terms of the concentration of nitric acid generated during ultrasonic irradiation, were  $2.66 \times 10^{-5} \text{ M h}^{-1}$  and  $1.05 \times 10^{-5} \text{ M h}^{-1}$  for 20 kHz and 40 kHz, respectively. Temperature was strictly controlled during the ultrasonic irradiation. The ultrasonic irradiation caused the metalloporphyrin formation to slow down and led to the decomposition of the metalloporphyrin rather than the acceleration of the metalloporphyrin formation. The ultrasonic irradiation-induced decomposition of  $\text{H}_2\text{tpps}^{4-}$ ,  $\text{Pb}(\text{tpps})^{4-}$  or  $\text{Zn}(\text{tpps})^{4-}$  was more effective at 20 kHz than 40 kHz. The decomposition rate of the porphyrins increased in the order  $\text{H}_2\text{tpps}^{4-} < \text{Zn}(\text{tpps})^{4-} < \text{Pb}(\text{tpps})^{4-}$ . Ninety-four percent of lead(II) porphyrin was decomposed by ultrasonic irradiation for 60 min at 20 kHz.

(Received July 6, 1994)

(Accepted December 10, 1994)

***Keyword phrases***

ultrasonic irradiation; metalloporphyrin; porphyrin; decomposition.

---