

【 25 】

氏名	Md. Sohel Rana
授与した学位	博士
専攻分野の名称	学術
学位授与番号	博甲第2376号
学位授与の日付	平成14年 3月25日
学位授与の要件	自然科学研究科生体調節科学専攻 (学位規則第4条第1項該当)
学位論文の題目	Studies on Electrochemical Formation of Ferryl Porphyrin by Luminol Chemiluminescence and Absorption Spectrum (フェリルポルフィリンの電気化学的生成過程のルミノール化学発光法・吸収分光法による研究)
論文審査委員	教授 玉懸 敬悦 教授 木村聰城郎 教授 齋藤 寛

学位論文内容の要旨

Ferryl is believed to be one of the key oxidation states of iron porphyrin in enzymatic oxidation reaction. Chemically it can be produced by the oxidation of $\text{Fe}^{\text{III}}\text{Por}$ with H_2O_2 or by the reduction of $\text{Fe}^{\text{III}}\text{Por}$ with dithionite to $\text{Fe}^{\text{II}}\text{Por}$ followed by autoxidation in presence of O_2 . We used electrochemical method instead, to avoid possible interference of excess reactants or secondary products. Although the ferryl formation by electrochemical oxidation of $\text{Fe}^{\text{III}}\text{Por}$ has been reported, the formation by electrochemical reduction is still unveiled. Hence, we made an attempt to investigate the electrochemical formation of ferryl porphyrin in aqueous solution by measuring luminol chemiluminescence and absorption spectrum using flow-injection method.

Emission observed both below the reduction potential and above the oxidation potential of $\text{Fe}^{\text{III}}\text{TMPyP}$ but the intensity at cathodic side was relatively higher especially, it increased dramatically at $\text{pH}<4$. Emission under oxidative potentials was understandable by others work but that at cathodic side was new and quite interesting. The cathodic emission was greatly dependent on the concentration of dissolved O_2 . It was concluded that ferryl formed by the reaction of $\text{Fe}^{\text{II}}\text{TMPyP}$ and O_2 , was responsible for the emission. Further very surprisingly, emission observed at more negative potential when only buffer electrolytes solution was reduced but no emission observed at anodic potential. The emission intensity observed as a basis of the formation rate and stability of H_2O_2 in different pH. So we inferred that H_2O_2 produced by electrochemical reduction of O_2 , converted $\text{Fe}^{\text{III}}\text{TMPyP}$ into $\text{O}=\text{Fe}^{\text{IV}}\text{TMPyP}$ to activate luminol. In all cases, absorption spectra were shifted to the longer wavelength ($>424\text{nm}$) compared to the original $\text{Fe}^{\text{III}}\text{TMPyP}$ spectrum (422nm), indicating that the ferryl species were mixed to some extent. Computer analysis also showed the spectra were perfectly reproduced by a combination of two spectra, $\text{Fe}^{\text{III}}\text{TMPyP}$ and $\text{O}=\text{Fe}^{\text{IV}}\text{TMPyP}$ (436nm at $\text{pH}11$). Moreover, emission inhibited significantly by the addition of alkene solutions was considered as an evidence of ferryl formation.

Therefore, ferryl formation by electrochemical reduction via two routes, $\text{Fe}^{\text{II}}\text{TMPyP}$ and H_2O_2 were confirmed as possible. Of them, the formation via $\text{Fe}^{\text{II}}\text{TMPyP}$ was found for the first time in this work. The simultaneous electrosynthesis of H_2O_2 and ferryl formation were also successfully characterized by a simple chemiluminescence method.

論文審査結果の要旨

4価の鉄ポルフィリンすなわちフェリルポルフィリンはHRPやペルオキシダーゼなどの酸化酵素の重要な中間体である考えられている。このものは化学的には3価の鉄ポルフィリンの酸化剤による酸化によってのみでなく、還元剤による還元によっても酸素による自動酸化を誘発してできるなど複雑である。一方、電気化学的には直接一電子酸化によってできることが報告されており、その機構は化学的な生成機構とは明らかに異なる。本研究は電気化学的還元によってもフェリルができるかどうか、またできるとすれば化学的生成の場合とくらべて機構が違うかどうかを調べたものである。

研究手法としてはフローシステムにより3価の鉄ポルフィリンを酸化還元した直後の下流でルミノールを添加しその発光を観察するというもので、これにより酸化力の高いフェリルポルフィリンや他の活性酸素などの電解生成を調べることができる。また同時に生成体の吸収スペクトルからも確認している。この方法によって、初めて還元電流によっても発光ができること、それは2価鉄ポルフィリンと酸素分子の付加物からフェリルカチオンラジカル体を経由してフェリルポルフィリンができることを明らかにした。これは化学的還元によってできる機構と本質的におなじであることを意味している。さらに、溶媒のみの還元によっても発光することから、溶存酸素の還元による過酸化水素の発生とそれによる酸化鉄ポルフィリンの酸化という間接的電解によってもフェリルが生成できることを明らかにした。この方法は、汚水の浄化や洗剤のいらぬ洗濯機との関連で産業的にも興味を持たれている電解還元水の研究に有用であると考えられる。

以上から本論文は学術的に重要な多くの新しい知見をもっており、本研究科の博士(学術)の学位論文に値するものと判断される。