

29-0039 W130-2

低酸素濃度下におけるウロポルフィリンの光照射による過酸化水素の生成

○駒越 圭子¹, 中嶋 一成¹, 松尾 征¹, 玉懸 敬悦¹ (¹岡山大薬)

【目的】ポルフィリンの光照射による H_2O_2 の生成は負イオン解離体と会合体で効率が高くなり、ポルフィリンからの放出電子を溶存酸素が受け取り O_2^- が生成されるのがその初段階と考えてきた。今回、低酸素濃度下ではむしろ H_2O_2 生成量が増大することを見出したので O_2 が関与しない機構の可能性を探った。

【方法】ウロポルフィリン(UP)水溶液($50 \mu\text{M}$)にプロジェクターランプで 10 分間光照射し、生成した H_2O_2 をルミノール化学発光法で定量した。溶存酸素濃度は酸素電極でモニターしながら N_2 吹込み量で調整した。UP の状態変化は吸収スペクトルで観察した。

【結果】UP は $\text{pH} > 8$ では負イオン(UP_{397})であるが、 $\text{pH} 5$ 付近で会合体(UP_{380})を生成し $\text{pH} < 2$ および $\text{pH} 5.5$ 付近では中心窒素にプロトンがついた種(UP_{405})が観測された。大気平衡下(O_2 $250 \mu\text{M}$)では H_2O_2 生成は $1 \sim 3 \mu\text{M}$ 程度であったが $[\text{O}_2]$ を $20 \mu\text{M}$ まで低下させると予想に反し数倍から 10 倍程度の生成増大が観測された。また UP_{380} の方が UP_{397} より生成能の増加が著しかった。 UP_{405} が主成分となる $\text{pH} < 2$ でも低酸素濃度での生成が観測された。酸素電極の検出限界に近い酸素濃度 $< 2 \mu\text{M}$ でもルミノール発光が見られ、これも H_2O_2 によるものであることがカタラーゼ添加により確認された。また、 H_2O_2 生成に伴う UP の分解のモル比は $[\text{H}_2\text{O}_2 \text{ 生成}] / [\text{UP 分解}] = 0.5 \sim 1$ であった。

【考察】実験から存在が示唆された酸素が関係しない機構として次のようなことが考えられる。励起分子は電子放出だけでなく電子引き抜き能も高くなることを考えると、 H_2O から電子を奪い H_2O_2 に酸化させている可能性がある。これは光合成 PSII で H_2O から酸素を発生させる機構に類似している。活性種がモノマーの場合、カチオンの UP_{405} が活性種である可能性が高い。会合体であれば半導体的性質があり、局部的に光電池が形成されその起電力により電子の授受が行われる。UP 同士の電子授受が出发点であることも考えられる。しかし、現在のところいずれも推測にすぎない。