

氏 名	大 出 裕 之
学位(専攻分野)	博 士 (工 学)
学 位 記 番 号	博 甲 第 240 号
学位授与の日付	平成 13 年 3 月 26 日
学位授与の要件	学位規則第 4 条第 1 項該当
研究科・専攻	工学科学研究科 材料科学専攻
学位論文題目	膜におけるエネルギー変換過程の基礎電気化学的研究
審 査 委 員	(主査) 教 授 木 原 壯 林 教 授 寺 本 正 明 教 授 伊 倉 宏 司 教 授 三 木 定 雄

論 文 内 容 の 要 旨

本論文は、膜を介した2水相間でのイオンと電子の共役移動について、電気化学の基礎概念と方法論によって解明したものである。

電荷（イオンおよび電子）が膜を通過するとき、電荷は2つの水相/膜相界面および3つの相を横切る。電荷の膜透過反応の解析においては、各々の界面および相で生じる反応の十分な把握が肝要である。しかし、とくに生体膜での電荷移動反応は、酸化還元酵素やイオンチャンネルなどの膜タンパクの働きを仮定して説明され、これらの膜タンパクの作用機構や化学的性質が十分に解明されたとは言い難いので、生体膜で生じる反応が系統的かつ定量的に説明されたとするには程遠い。

本申請の論文では、生体膜反応に類似した電荷の膜透過反応を、酵素やタンパクを含まない人工液膜系で実現し、その反応に関与する素過程を電気化学の基本概念と方法論によって解明して、生体膜反応の本質の理解を図っている。論文は全3章から成り立っている。

第1章では、膜を介したイオン移動と電子移動の自発的な共役輸送におけるエネルギー関係のボルタメトリー的研究について述べている。7,7,8,8-tetracyanoquinodimethane(TCNQ)および valinomycin を含む液膜 (LM) を介した一方の水相 (W1) に $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ 、 K^+ 、 Na^+ を、他方の水相 (W2) に $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ を加えて60時間放置したとき、 K^+ のみがW2に移動した。これは、生体膜でのイオンの選択的透過のモデルになる。この結果を理解するために、電荷の膜透過反応を、膜電位 ($E_{\text{W1-W2}}$) と膜電流 ($I_{\text{W1-W2}}$) の関係曲線（膜透過電荷移動ボルタモグラム）として観察すると同時に、膜系に存在する2つのW/LM界面での界面電荷移動反応を界面電位差 ($E_{\text{W/LM}}$) と $I_{\text{W1-W2}}$ の関係曲線（界面電荷移動ボルタモグラム）として観察して、この反応に関与する素過程とその共役関係を解明した。すなわち、界面電荷移動ボルタモグラムに基づいて、W1/LM界面での $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ と TCNQ の酸化還元による電子移動反応と、 K^+ 、 Na^+ の移動反応の共役関係およびLM/W2界面での TCNQ と $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ の酸化還元による電子移動反応と、 K^+ 、 Na^+ のイオン移動反応の共役関係の各々を理解するとともに、2つの界面での反応の複合を考察して、 K^+ の選択的透過について説明した。

第2章では、人工液膜系での呼吸類似反応を実現し反応機構を第1章の理論によって解明している。W1にNADH、LMにキノン誘導体 (CQ) およびその還元体 (CQH_2)、W2に酸素を含む人工液膜系で進行する呼吸類似反応について研究している。W1/LM界面での界面電荷移動ボルタモグラムには、NADHとCQの1電子酸化還元反応に起因する電子移動電流が特定の電位差領域（領域A）に観察された。領域AではLM中のCQが1電子還元され、 CQ^- が生成する。一方、同系に $E_{\text{W1/LM}}$ を印加して4時間定電位差電解したところ、ボルタモグラムに電流の生じない $E_{\text{W1/LM}}$ の領域（領域B）でもW中のNADHは NAD^+ に酸

化され、LM中のCQはCQH₂に2電子還元されることが分かった。これは、電子とH⁺が同時に界面を移動して界面を横切る電流が相殺されるためであり、2電子酸化還元反応は進んでいることを示す。LM中に生成したCQH₂とW2中の酸素の反応についても同様な解析を行った結果、W2中の酸素が水あるいは過酸化水素へ還元されると同時に、LM中のCQH₂のCQ⁻への酸化反応あるいはLM中のCQH₂のCQへの酸化反応が異なったE_{LMW2}領域で生じることが分かった。また、両界面での酸化還元反応の機構は移動するイオン種を変えることによって制御できることも明らかになった。

第3章では、生体膜反応解明のための新手法、微小界面電荷移動ボルタンメトリーの開発について述べている。従来の液液界面電荷移動ボルタンメトリーのもつ、(1) ボルタモグラム測定に利用できる有機相は、比誘電率が生体膜のそれ ($\epsilon = 2 \sim 5$) に比べて高いもの ($\epsilon > 5$) に限られる、(2) ボルタモグラムの電位窓が支持電解質イオンの移動によって制限されるため、生体膜反応に重要なMg²⁺、Ca²⁺、ATP⁴⁻、リン酸イオンなどの親水性の高いイオンの界面移動を観測できない、(3) 観察し得るイオンおよび酸化還元物質の最低濃度 (10⁻⁴M程度) は、生体内物質の挙動の解明に十分ではないなどの難点を、界面を超微小 (直径17~50 μm) にすることによって克服している。開発した手法では、(1) 界面を流れる電流が極端に小さいため、オーム降下によるボルタモグラムの変形を避け得る、(2) 希薄支持電解質でも測定可能であるため、電位窓を拡大できる、(3) 界面への物質輸送が球面拡散となるため、測定感度が大幅に向上する、などが明らかとなった。したがって、同法は生体膜反応解明にきわめて有用である。

論文審査の結果の要旨

生体膜での電荷移動反応は、酸化還元酵素やイオンチャンネルなどの膜タンパクの働きを仮定して説明されてきたが、これらの膜タンパクの作用機構や化学的性質が十分に解明されたとは言い難く、生体膜中や生体膜界面で生じる反応が系統的かつ定量的に説明されたとするには程遠い。申請者は、生体膜反応に類似した電荷の膜透過反応を、酵素やタンパクを含まない人工液膜系で実現し、その反応に関与する素過程を電気化学の基礎概念と方法論によって解明して、生体膜反応の本質の理解を進展させた。

具体的な成果の第1は、イオンと電子の膜透過反応の理解のためのボルタンメトリー的概念の提案と実証である。第2は、人工液膜系での呼吸類似反応の同概念に基づいた解明であり、膜と見なせる有機相中のキノン誘導体と水相中のNADHおよび有機相中のヒドロキノン誘導体と水相中の酸素との水相/有機相界面では均質溶液では生じ得ない特異な反応が生じることを明らかにしている。また、これらの反応が膜系の2界面で生じるとき、反応選択性が飛躍的に増大することも見出している。第3は、新測定法の開発に関わるものであり、従来の液液界面電荷移動ボルタンメトリーのもつ、親水性イオンの移動を観察できない、低誘電率溶媒には適用できないなどの難点を、界面を微小化することによって克服している。

本論文の基礎となっている学術論文は4編で、何れも申請者が筆頭著者の審査制の確立した国際誌に掲載されている。申請者はこの他にも、本論文の背景となる研究を行い、国際誌学術論文6編、英文著書1編 (分担) を発表している。

本論文の基礎となっている学術論文

1. H. Ohde, K. Maeda, O. Shirai, Y. Yoshida, S. Kihara, Voltammetric study on ion transport across a liquid membrane coupled with electron transport, J. Electroanal. Chem., 438 (1997) 139-145.
2. H. Ohde, K. Maeda, Y. Yoshida, S. Kihara, Redox reactions between NADH and quinone derivatives at a liquid/liquid interface, Electrochim. Acta, 44 (1998) 23-28
3. H. Ohde, K. Maeda, Y. Yoshida, S. Kihara, Redox reactions between molecular oxygen and tetrachlorohydroquinone at the water/1,2-dichloroethane interface, J. Electroanal. Chem, 483 (2000) 108-116.
4. H. Ohde, A. Uehara, K. Maeda, S. Kihara, Some factors in the voltammetric measurement of ion transfer at

the micro aqueous/organic solution interface, *J. Electroanal. Chem.*, 496 (2001) 110-117.

本論文の背景となる学術論文、著書

5. K. Maeda, M. Nishihara, H. Ohde, S. Kihara, Selective ion transfer accompanied by a respiration mimetic reaction at an aqueous/organic solutions interface, *Anal. Sci.*, 14 (1998) 85-88.
6. S. Kihara, H. Ohde, K. Maeda, Y. Yoshida, O. Shirai, Biomimetic charge transfers through artificial membranes,; A. Volkov ed "Liquid Interfaces in Chemical, Biological and Pharmaceutical Application", Marcel Dekker, New York, 487-514 (2001).
7. N. Kurauchi, Y. Yoshida, N. Ichieda, H. Ohde, O. Shirai, K. Maeda, S. Kihara, Membrane transport processes in the presence of an applied electrical potential gradient parallel to the aqueous/membrane interface, *J. Electroanal. Chem.*, 496 (2001) 118-123.
8. K. Maeda, S. Nagami, Y. Yoshida, H. Ohde, S. Kihara, Voltammetric elucidation of the process of self-sustained potential oscillation observed with a liquid membrane system composed of water containing cetyltrimethylammonium chloride/nitrobenzene containing picric acid/pure water, *J. Electroanal. Chem.*, 496 (2001) 124-130.
9. H. Ohde, F. Hunt, S. Kihara, C. M. Wai, Voltammetric measurement in supercritical CO₂ utilizing a water-in-CO₂ microemulsion, *Anal. Chem.*, 72 (19) (2000) 4738-4741.
10. F. Hunt, H. Ohde, C. M. Wai, A high pressure fiber-optic reactor with charge-coupled device array ultraviolet-vis spectrometer for monitoring chemical processes in supercritical fluids, *Rev Sci, Instrum.*, 70 (1999) 4661-4667.
11. H. Ohde, J. M. Rodrigues, X. Ye and C. M. Wai, Synthesizing Silver halide nanoparticles in super-critical carbon dioxide utilizing a water-in-CO₂ microemulsion, *Chem. Comm.*, (2000) 2353-2354.