

氏名	かれだ ばぬ Khaleda Banu
学位(専攻分野)	博士(工学)
学位記番号	博甲第378号
学位授与の日付	平成17年3月25日
学位授与の要件	学位規程第3条第3項該当
研究科・専攻	工芸科学研究科 材料科学専攻
学位論文題目	"Redox processes of hydrophobic vitamin species in an organic solution at the water organic solution interface" (有機相中の疎水性ビタミン類の水相 有機相界面酸化還元反応) (主査)
審査委員	教授 木原壯林 教授 川面 澄 教授 中山敏弘 助教授 前田耕治

論文内容の要旨

α -tocopherol (α -TOH、ビタミン E)、vitamin K hydroquinone (VKH₂)、vitamin A alcohol (R-OH、retinol)、vitamin A aldehyde (R-CHO、retinal) およびそれらの二電子酸化体 vitamin E quinone (α -TQ)、vitamin K quinone (VK)、3-dehydro vitamin A alcohol (3-R-OH)、3-dehydro vitamin A aldehyde (3-RCHO) などの疎水性ビタミン類は広く生体中に存在している。これらのビタミン類は、生体内での酸化還元反応を通して、抗酸化作用、カルボキシル化、視覚励起作用などの重要な働きをするので、その電気化学的挙動は広く注目されている。

疎水性ビタミン類の酸化還元反応を明らかにするために、様々な物性の溶液中で研究が行われ、疎水性ビタミン類の酸化還元過程は、溶媒とビタミンとの間での H⁺ の授受の難易によって特徴付けられること、すなわち、H⁺ の解離を決定する溶媒の比誘電率に強く依存することが明らかにされている。

生体中の疎水性ビタミン類は、水と接している生体膜中に存在し、ほとんどの酸化剤は親水性であるので水相 (W) に存在する。したがって、疎水性ビタミン類と酸化剤との酸化還元反応は W|膜界面で進行すると考えられるが、人工系での疎水性ビタミン類の酸化還元反応についての研究の全ては均一溶液中のものである。

本研究では、有機相として 1,2-dichloroethane (DCE) を用い、DCE 中の疎水性ビタミン類と W 中の酸化剤との W|DCE 界面酸化還元過程を、主として液液界面電荷移動ボルタントリーアン (VCTIES) と液液界面定電位差電解法 (CPDE) を適用して調べている。なお、ここでは有機相を生体膜の単純なモデルと見做している。一方、水と接していない DCE 中での疎水性ビタミン類の酸化還元過程についても白金電極を用いて研究し、W|DCE 界面での反応との相違点を明らかにするとともに、界面の役割の重要性を示している。

本申請論文は、次の 1~3 の主題によって構成されている。

1. W 中の酸化剤と DCE 中のビタミン E との W|DCE 界面酸化還元反応

W 中 (pH = 1 - 3) の NO または MnO₄⁻ による DCE 中の α -TOH の W|DCE 界面酸化反応を VCTIES と CPDE によって研究し、 α -TOH の酸化生成物は界面電位差 (E)、酸化剤の溶液化学的性質、W の pH に依存することを見出している。また、VCTIES で観察されるボルタモグラム

中に正電流波が得られる E で CPDE 行い、DCE 中には α -tocopherone cation (α -TO $^+$)、W 中には N_2O または Mn^{2+} が生成したことを確認している。CPDE 後の DCE を W と接触させた場合、生成した α -TO $^+$ は自発的に α -tocopherylquinone (α -TQ) に変化し、ボルタモグラム中に電流が観察されない E できえ界面酸化還元反応は進行し、DCE 中には α -TQ、W 中には N_2O または Mn^{2+} が生成することも明らかにしている。W 中の酸化剤として MnO_4^- 用い、 MnO_4^- が W から DCE へ移動し得る領域の E を界面に印加した場合、DCE 中には α -tocopherol spiro-dimer (α -TD)、W 中には MnO_2 が生成することも見出している。

W|DCE 界面においては、 α -TOH の酸化によって様々な化学種が生成するが、W と接しない DCE 中での α -TOH の酸化生成物は α -TOH $^{\cdot+}$ のみであった。DCE と接した W が H^+ の受容体として働くことを考慮して、界面での反応と DCE 中での反応の違いは界面酸化還元反応と同時に生じるイオン (H^+) 移動反応の有無に起因することを明らかにし、これは、水相|膜（有機相）界面での反応の特異性の一つであると結論している。

2. W と接した DCE 中の疎水性ビタミン類の酸化還元反応

DCE 中で白金電極を用いて、 α -TOH、R-OH、R-CHO の酸化と α -TQ、VK の還元について調べ、これらの酸化還元反応には 1 電子が関与することを見出している。 α -TOH、R-OH、R-CHO の酸化生成物は、酸化体のカチオンラジカル α -TOH $^{\cdot+}$ 、R-OH $^{\cdot+}$ 、R-CHO $^{\cdot+}$ である一方、 α -TQ、VK の還元生成物はセミキノンラジカル ($Q^{\cdot-}$) であった。対極を DCE 中の代わりに DCE に接した W 中に設置して同様な実験を行い、この場合の酸化還元反応には 2 電子が関与することを確認している。生成物は、 α -TQ (α -TOH の酸化)、 α -TOH (α -TQ の還元)、3-R-OH (R-OH の酸化)、3-R-CHO (R-CHO の酸化)、 VKh_2 (VK の還元) であった。

3. DCE 中の疎水性ビタミン種の酸化還元反応における水相の効果

疎水性ビタミン類の 2 電子酸化過程は、DCE 中の白金電極での 1 電子酸化過程とは異なるが、生体膜でのビタミン類の酸化過程と類似していることを本研究では明らかにしている。生体膜は、DCE と同様に比誘電率が低く H^+ を容易に溶解しない媒体であるので、その中に存在するビタミン類が 2 電子酸化反応を示すという事実は、生体膜に接した W の存在が生体膜中のビタミン類の酸化過程を決定する重要な因子であること示す。本研究では、次のような例を明らかにしている。すなわち、DCE 中での α -TOH の電解酸化では α -TOH $^{\cdot+}$ を生じる。ここで、 α -TOH $^{\cdot+}$ を含む DCE を W と接させて電解を行なうと、 α -TOH $^{\cdot+}$ の H^+ が W 中へ引き抜かれるため、 α -TOH $^{\cdot+}$ のさらなる酸化が容易になり α -TQ の生成を実現する。同様に、W と接した DCE 中の $Q^{\cdot-}$ が還元される場合、W は H^+ を供給するので、 H^+ の受容によって $Q^{\cdot-}$ の 2 電子還元が容易に進行するようになる。

論文審査の結果の要旨

ビタミン E、ビタミン K などの疎水性ビタミン類およびそれらの酸化体は、生体内での酸化還元反応を通して、抗酸化作用、カルボキシル化、視覚励起作用などの重要な働きをする。従来、疎水性ビタミン類の酸化還元反応の研究が様々な物性の溶液中で行われ、疎水性ビタミン類の酸

化還元過程は、溶媒とビタミンとの間での H^+ の授受の難易によって特徴付けられることが明らかにされている。これらの研究の全ては均一な溶媒中で行われているが、生体中の疎水性ビタミン類は水と接する低比誘電率の生体膜中に存在し、ほとんどの酸化剤は親水性であり、水溶液中に存在するので、疎水性ビタミン類と酸化剤との酸化還元反応は水溶液|膜界面で進むと考えられる。

本研究では、まず、有機溶液を生体膜の単純なモデルと見立てて、疎水性ビタミン類の酸化還元挙動を、水溶液と接した有機溶液[ここでは有機溶媒として、低比誘電率の 1, 2-dichloroethane (DCE) を用いている]中および水溶液と接していない有機溶液中で、白金電極ボルタントリーによって研究している。ここでは、水溶液と接していない DCE 中での疎水性ビタミンは 1 電子酸化され、カチオンラジカルを生成する一方、水溶液と接した DCE 中では、カチオンラジカルの H^+ が水溶液へ引き抜かれるため、カチオンラジカルのさらなる酸化が容易になり 2 電子酸化体であるキノン体を生成することを見出している。同様に、水溶液と接した DCE 中のビタミンアニオニラジカル ($Q^\cdot-$) が還元される場合、水溶液は H^+ を供給するので、 H^+ の受容によって $Q^\cdot-$ の 2 電子還元が容易に進行するようになることも確認している。また、疎水性ビタミン類と水溶液中の酸化剤との水溶液|有機溶液界面酸化還元過程を、主として液液界面電荷移動ボルタントリーと液液界面定電位差電解法、ESR、可視紫外分光法を適用して調べ、水溶液中の NO または MnO_4^- によって、DCE 中のビタミン類が酸化されるとき、酸化生成物は、水溶液|DCE 界面に印加した電位差、酸化剤の溶液化学的性質、水溶液の pH に強く依存するが、何れも 2 電子酸化体であることを明らかにしている。ここで見出した疎水性ビタミン類の 2 電子酸化還元過程が生体膜でのビタミン類の酸化過程と類似していることを考え合わせると、本研究の成果は、生体膜に接した水溶液の存在が生体膜中のビタミン類の酸化過程を決定する重要な因子であることを明らかにしたことになる。

本論文の内容は、主として以下の 1~3 の論文（いずれもレフェリー制）に発表(1、2)あるいは投稿準備中 (3) である。4~9 の論文も一部参考にしている。

1. K. Banu, M. Kasuno, N. Ichieda, A. Uehara, Y. Yoshida, K. Maeda and S. Kihara, "Redox behavior of vitamin E at the water|1,2-dichloroethane solution interface" *Anal. Sci.*, 17 (2001) i1035-i1036
2. K. Banu, T. Okugaki, M. Kasuno and S. Kihara, "Redox reactions of vitamin E in 1,2-dichloroethane with oxidants in water at the water|1,2-dichloroethane interface", *J. Electroanal. Chem.* in press.
3. K. Banu, T. Okugaki, M. Kasuno and S. Kihara, "Redox process of hydrophobic vitamin species in 1,2-dichloroethane with contact an aqueous phase", *J. Electroanal. Chem.*, to be submitted.
4. N. Ichieda, M. Kasuno, K. Banu, S. Kihara and H. Nakamatsu, "Evaluation of Hydration Enthalpies of Monatomic Cations by Considering Both Long-Range and Short-Range Interactions", *J. Phys. Chem. A*, 107 (2003) 7597-7603.
5. N. Ichieda, O. Shirai, M. Kasuno, K. Banu, A. Uehara, Y. Yoshida and S. Kihara, "Characteristics of voltammograms for ion transfer through a membrane", *J. Electroanal. Chem.*, 542 (2003) 97 -107.
6. N. Kurauchi, Y. Yoshida, N. Ichieda, M. Kasuno, K. Banu, K. Maeda and S. Kihara, "Membrane transport in the presence of an applied electrical potential gradient parallel to the aqueous|membrane interface", *J. Electroanal. Chem.*, 526 (2002) 101-106.
7. S. Kihara, N. Kurauchi, N. Ichieda, M. Kasuno, K. Banu and K. Maeda, "Membrane transport process in the presence of an applied electrical potential gradient parallel to the aqueous|membrane interface, *Anal. Sci.*, 17 (2001) i321-i324.
8. Y. Yoshida, H. Yoshinaga, N. Ichieda, A. Uehara, M. Kasuno, K. Banu and S. Kihara, "Charge transfer reactions across aqueous|organic solution interface in the presence of phospholipid layer adsorbed on the interface", *Anal. Sci.*, 17 (2001) i1037-i1039.
9. M. Kasuno, A. Uehara, N. Ichieda, T. Kitano, K. Banu and S. Kihara, "Transformation and reactions of porphyrin iron(III) derivatives in an organic solution at the aqueous|organic solution interface", *J. Electroanal. Chem.*, in press.