

氏 名	おくがき ともひこ 奥 垣 智 彦
学位(専攻分野)	博 士 ( 工 学 )
学 位 記 番 号	博 甲 第 5 1 9 号
学位授与の日付	平成 21 年 3 月 25 日
学位授与の要件	学位規則第 3 条第 3 項該当
研 究 科 ・ 専 攻	工芸科学研究科 生命物質科学専攻
学 位 論 文 題 目	Application of quantitative electrolysis at the liquid liquid solution interface to the elucidation of charge transfer reactions at the interface and electrolytic solvent extraction ( 液液界面全電解法の界面電荷移動反応の解明と電解溶媒抽出 への応用 )
審 査 委 員	(主査)教授 前田耕治 教授 川瀬徳三 教授 一ノ瀬暢之

## 論文内容の要旨

水溶液 ( W ) と有機溶液 ( O ) の界面に電位差を印加して一方の相のイオンの全てを他相に移動させる、あるいは、一方の相の酸化還元物質をすべて電解しつくすことができる W|O 界面全電解法は、複雑な界面反応の同定法、精密定量、電解分離 ( 電解溶媒抽出 ) などへの応用が期待されている。申請者は、所属する研究室で開発・改良されてきた、多孔質テフロン管利用のフロー電解セル、界面直接攪拌型のバッチ電解セルの 2 つの全電解用セルを、アクチニド ( An ) イオンの電解溶媒抽出とビタミン E の W|O 界面酸化還元反応の解析に適用し、W|O 界面全電解法の有用性を実証した。また、リン脂質を吸着させた界面におけるイオン移動反応について電気化学的解析を行い、W|O 界面でのイオン分配過程に及ぼすリン脂質と多価金属イオンの作用について明らかにした。

本申請の論文は以下の 3 章から構成される。

### 1. 高性能電解溶媒抽出法の開発

多孔質テフロン管利用のフロー電解セルを用いて、各種酸化状態の An ( U、Np、Pu ) イオンの W から O への電解溶媒抽出分離について検討した。これらのイオンと選択的に錯生成する中性配位子を探索するとともに、選択的イオン移動を実現する W|O 界面電位差、高効率抽出を達成する W の流速範囲、セルに用いた多孔質テフロン管の長さなどを検討した。その結果、例えば、中性配位子として bis(diphenylphosphynyl)ethane を用いたとき、高親水性をもつ 6 価の An イオンを、99.7%以上の正確さ、0.1%程度の高精度で電解抽出できることを明らかにした。また、開発した電解抽出フローセルの前に迅速酸化還元用フロー電解セル ( カラム電極 ) を設置して、An の酸化状態を調製すれば、高濃度の U を低濃度の Np、Pu から分離するなど、高度の電解抽出分離が可能であることを明らかにした。

### 2. W|O界面におけるO中のビタミンEとW中の酸化剤との液液界面酸化還元反応

疎水性のビタミン E (  $\alpha$ -TOH ) を例とし、これを O に加えて、W 中の各種酸化剤との反応を液液

界面電荷移動ボルタンメトリーおよび界面直接攪拌型バッチ電解セルを用いて調べた。O として誘電率約 10 の 1,2-dichloroethane (DCE) を用いた。

$\alpha$ -TOH は非プロトン性溶媒である DCE 中では、通常、1 電子酸化しか受けない。しかし、生体内で脂質の過酸化反応を誘起する酸化剤の 1 つである一酸化窒素(NO)をWに加えた場合、 $\alpha$ -TOH は界面で 2 電子酸化されると同時に  $H^+$  を W に放出して  $\alpha$ -TO $^+$  に変換された。また、その加水分解生成物 ( $\alpha$ -TQ) も生成した。 $\alpha$ -TO $^+$  と  $\alpha$ -TQ の生成比は、W の pH と界面電位差に依存した。一方、NO から生成するペルオキシ亜硝酸イオンの代替として  $MnO_4^-$  を W 中に酸化剤として加えたときは、NO の時とは異なる電位領域で別の酸化還元機構が進行した。すなわち、 $MnO_4^-$  が W から O へ移動して  $\alpha$ -TOH と反応し、脱プロトン化した 2 電子酸化体が二量体を生成した。これらの結果は、O に W が接すると、 $H^+$  や  $\alpha$ -TO $^+$  の界面移動が可能となるためであり、W|O 界面特有の反応であることを示した。

### 3. 液液界面イオン移動に与えるホスファチジルコリンとホスファチジン酸の協同阻害効果と混合吸着層の電気化学的安定性

ランタニドイオンを含む W とホスファチジルコリン (PC)、ホスファチジン酸 (PA) を含む DCE との界面における dibenzo-18-crown-6 による  $K^+$  の促進移動ボルタモグラムにおいて、 $K^+$  の界面移動が通常移動する電位領域で阻害され、さらに正に分極すると阻害が解除されることを見出した。PC と PA の混合吸着層は PC のみの場合よりも  $K^+$  のイオン移動の阻害効果を増大させた。PC と PA の濃度比が 1:2 のとき、イオン移動に対する阻害は最も効果的に生じることがわかった。一方、過剰な PA は阻害効果を喪失させた。以上より、阻害効果に対して PC と PA が協同的に働くこと、また、その協同効果がランタニドイオンとの錯生成によって引き起こされることを証明した。

## 論文審査の結果の要旨

本申請論文は、水相 (W) と有機相 (O) の界面でのイオン移動反応および電子移動反応の解析法として、全電解法の有効性を論じたものである。界面近傍でのみ電解が生じるボルタンメトリック手法の欠点を克服するために、2 つの全電解法 (クーロメトリー法) が用いられている。

第 1 章では、多孔質テフロン管利用のフロー電解セルが用いられた。これにより、イオンの精密絶対定量、イオン分離が可能であることを、アクチニドイオンを例に実証した。アクチニドイオンを取り扱う際には、被曝低減が重要な問題であるので、フロー系を利用した遠隔操作が可能になるという点で、本法を放射性元素に適用できることを示した意義は大きいと判断される。

第 2 章では、W|O 界面を直接攪拌しながら電解する全電解セルが用いられた。申請論文では、この全電解法が疎水性ビタミン E と NO あるいは  $MnO_4^-$  との界面酸化還元反応の解析に利用され、定電位差電解とその後の生成物の同定が行われた。本研究では、W|O 界面を用いることで、ビタミン E の酸化反応に及ぼす水の役割を明確にした。また、従来の W|O 界面ボルタンメトリーでは解析し得ない、電流が流れない電位領域での界面反応を明らかにした点は、生体膜反応を考える上では意義深い。

第 3 章は、生体膜のモデル界面として、リン脂質が吸着した W|O 界面でのイオン分離を想定して、イオン移動が阻害される条件について検討した。W にランタニドイオンのような多価金属イ

オンを、O に酸性リン脂質 (PA) と中性リン脂質 (PC) を 1 : 2 の濃度比で添加すると、 $K^+$  の移動がほぼ完全に阻害されることを見出した。この阻害現象は、界面に加える電位差がある値以上になると急激に解除される。リン脂質の構造形成により W|O 界面におけるイオン移動を制御できる可能性を示した点に新規性が認められる。

申請論文の各章の内容は、以下の査読付きの国際誌に掲載、掲載予定または投稿中である。それらのうち 2 報は申請者が筆頭著者である。

1. T. Okugaki, Y. Kitatsuji, M. Kasuno, A. Yoshizumi, H. Kubota, Y. Shibafuji, K. Maeda, Z. Yoshida and S. Kihara, Development of High Performance Electrochemical Solvent Extraction Method, *J. Electroanal. Chem.*, in press.
2. T. Okugaki, M. Kasuno, K. Maeda 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.*, submitted.
3. K. Maeda, T. Maekawa, Y. Yoshida, T. Okugaki, S. Kihara and V. Mareček, Synergistic barrier effect of phosphatidylcholine and phosphatidic acid on the ion transfer across a polarized liquid|liquid interface and its electrochemical stability, *J. Electroanal. Chem.*, vol. 619-620, pp. 53-58 (2008).

以上のように、本論文の内容は十分な新規性と独創性を有し、さらに、電気化学、分析化学、溶液化学の学術的知見を踏まえており、博士論文として優秀であると判定した。