

Title	Polarographic Studies on Fat-soluble Vitamins in Non-aqueous Media( Abstract_要旨 )
Author(s)	Takahashi, Reiji
Citation	Kyoto University (京都大学)
Issue Date	1962-06-19
URL	<a href="http://hdl.handle.net/2433/210936">http://hdl.handle.net/2433/210936</a>
Right	
Type	Thesis or Dissertation
Textversion	none

氏名	高橋 玲 爾
	たか はし れい じ
学位の種類	農学博士
学位記番号	論農博第3号
学位授与の日付	昭和37年6月19日
学位授与の要件	学位規則第5条第2項該当
学位論文題目	<b>Polarographic Studies on Fat-soluble Vitamins in Non-aqueous Media</b> (非水溶媒における脂溶性ビタミン類のポーラログラフ的研究)
論文調査委員	(主査) 教授 館 勇 教授 中島 稔 教授 満田 久輝

### 論文内容の要旨

本論文は脂溶性ビタミン類の非水溶媒におけるポーラログラフ的研究の成果を6章にわたって論述したものである。

第1章は緒論であって、水溶液において確立されたポーラログラフイーの理論的ならびに実験的成果を整理し、それらを非水溶液におけるポーラログラフイーに拡張している。そして、本研究においては、その応用として脂溶性ビタミン類であるビタミンA、その関連化合物 $\beta$ -カロチン、ビタミンKおよびビタミンDを研究対象にとりあげたことを述べている。

第2章においては、非水溶媒を用いる場合のポーラログラフ的研究方法について詳細な基礎的実験を行なった結果が述べられている。その結果、非水溶媒としては多くの有機溶媒について検討して、アセトニトリルがもっともすぐれていることを指摘した。また、支持電解質としては、テトラアルキルアンモニウム塩が適当であることを認めた。さらに限界拡散電流に関するイルコビッチ理論は非水溶媒の場合においても成立することを確認した。

非水溶媒でのポーラログラムにおいて、その半波電位は陽極水銀池の電位に対する値としては正確にもとめることができるが、水溶液の場合のように基準参照電極（たとえばカロメル電極）に対する値としては正確にもとめることができない。それゆえ、著者はパイロット法を適用した。すなわち、パイロットイオンとして、カリウムイオンあるいは1価のタリウムイオンを共存せしめ、これらのイオンの半波電位を基準として検体の半波電位をもとめる方法を案出した。パイロットイオンの非水溶媒における半波電位の基準参照電極に対する値は純非水溶媒および非水溶媒と水との混合溶媒における半波電位の差から溶媒和エネルギーの変化をもとめ、その値から基準参照電極に対する値を計算する式を導いた。この値を用いて、検体の半波電位を基準参照電極に対する値に換算することができた。パイロット法を適用して、ニュートラルレッドおよびカプリブルーのポーラログラフ波を考察した。

第3章以下には脂溶性ビタミン類の非水溶媒におけるポーラログラフイーについて論述されているが、

その研究に対しては第2章に論述された基礎研究が用いられている。

第3章においてはアセトニトリルを溶媒としたビタミン K<sub>3</sub> のポーラログラフ的研究の結果が述べられている。K<sub>3</sub> は 0.05M テトラブチルアンモニウムヨージッドを含むアセトニトリルにおいて、その半波電位が -1.12V および -1.57V (一規定カロメル電極基準, パイロット法) である2段還元波を与えた。プロトン供与体として水を添加して検討の結果、第1波はセミキノ型遊離基への還元であり、第2波はハイドロキノ型への還元であると結論している。また、K<sub>3</sub> の濃度  $5 \times 10^{-5} \text{M}$  (約8 $\gamma$ ・ml<sup>-1</sup>) ~  $1 \times 10^{-3} \text{M}$  (約150 $\gamma$ ・ml<sup>-1</sup>) の範囲において、波高と濃度の間に比例関係のあることを明らかにした。

第4章においては 0.1M テトラブチルアンモニウムヨージッドを含む 60vol. %ベンゼン-アセトニトリル混合溶媒を用いてのビタミンA、およびそのパルミチン酸エステルと  $\beta$ -カロチンのポーラログラフ的研究の結果が述べられている。これらの化合物は水に不溶のために、今までポーラログラフ的には全く研究されていない。著者の研究によると、これらの化合物はいずれも3段の還元波を示した。ビタミンAの半波電位は第1波は -1.41V (水銀池対極基準, 以下同じ) 第2波は -1.65V, 第3波は不明確であった。Aのパルミチン酸エステルのそれは第1波が -1.23V, 第2波が -1.65V, 第3波は不明確であった。これらの波高はビタミンAにあつては  $5 \times 10^{-5} \text{M}$  (約 50I.U.A. ml<sup>-1</sup>) ~  $7.5 \times 10^{-4} \text{M}$  (約 750I.U.A. ml<sup>-1</sup>), Aのパルミチン酸エステルにあつては  $5 \times 10^{-5} \text{M}$  (約 50I.U.A. ml<sup>-1</sup>) ~  $1.5 \times 10^{-3} \text{M}$  (約 1500I.U.A. ml<sup>-1</sup>) の範囲で濃度と比例した。

還元機作をうかがうために、定電位電解を行ない、その還元生成物を交直両ポーラログラフ的に、あるいは分光光度法によって検討し、いずれも第1段は共役二重結合5個から4個への2電子還元であり、第2段は同じく4個から3個へ、第3段は3個から2個へとそれぞれ2電子還元に相当することを結論し、還元される二重結合の位置を推定した。

$\beta$ -カロチンは半波電位 -1.02V, -1.67V および -2.00V に還元波を生じ、波高は  $5 \times 10^{-5} \text{M}$  (約 50 I.U.A. ml<sup>-1</sup>) ~  $1 \times 10^{-3} \text{M}$  (約 1000I.U.A. ml<sup>-1</sup>) の範囲で濃度に比例することを指摘した。還元機作を考察するため、ビタミンAの場合と同様定電位電解生成物を精査したが、還元生成物が一様でなく複雑な様相を呈した。しかし、還元は共役二重結合におこるものと推定し、 $\beta$ -カロチンの3段波のいずれの還元も4電子還元であることを指摘した。

第5章にはビタミン D<sub>2</sub> および D<sub>3</sub> の 0.5M テトラブチルアンモニウムヨージッドを含むアセトニトリルでのポーラログラフ的研究の結果がのべられている。ビタミンD群はポーラログラフ波を従来の方法では示さないものとされていた。しかるに著者の非水溶媒での研究では D<sub>2</sub> および D<sub>3</sub> はともに1段の還元波を示し、両者ともきわめて類似している。その半波電位は -2.10V であり、波高は  $4 \times 10^{-4} \text{M}$  (約 6000 I.U.D. ml<sup>-1</sup>) ~  $1.2 \times 10^{-3} \text{M}$  (約 18000I.U.D. ml<sup>-1</sup>) の範囲で濃度と比例した。また、還元機作は共役二重結合3個から2個への2電子還元と結論された。

また、ここに示された脂溶性ビタミン類の還元波は油脂類が共存していても影響を受けることなく、再現性もよく、したがって、ポーラログラフ法は脂溶性ビタミン類の定量法に有用であろうと述べている。さらに、二重結合が1個の場合、あるいはエルゴステロールのようにそれが2個の場合は、本研究に用いた溶媒では還元波を示さないことを明らかにしている。

第6章は本研究の総括である。

## 論文審査の結果の要旨

ポーラログラフイーは一般に水溶液において研究が行なわれてきた。水に難溶性の化合物については、その化合物を溶かす有機溶媒と水との混合溶媒を用いて研究された。ビタミンAおよびその関連化合物、ビタミンDやKのように全然水にとけない脂溶性ビタミン類は一、二を除いてはポーラログラフ的に研究されていない。

著者はここにおいて非水溶媒による脂溶性ビタミン類のポーラログラフ的研究を企てた。

非水溶媒のポーラログラフイーは最近ようやく注目されるようになったのであるから、この研究に対しては基礎的研究が必要である。

よって著者は脂溶性ビタミン類のポーラログラフ的研究をはじめるとあたって、まず、水溶液におけるポーラログラフイーの理論が非水溶媒の場合にも適用しうるやいなやにつき無機化合物および有機化合物につき検討し、さらに非水溶媒のポーラログラフイーにおける溶媒の選択、支持電解質の選定につき基礎的研究を行なった後、ビタミンA類、ビタミンD<sub>2</sub>、D<sub>3</sub>およびビタミンK<sub>3</sub>について詳細な研究を行ない、これら脂溶性ビタミン類について多くの新知見を得、ビタミン類の化学に多くの貢献をした。これらのビタミン類の電極反応は著者の想定したように遊離基生成反応と考えられるが、定電位電解によって得られる生成物は還元体であり、したがって還元にあずかる水素供与体に関しては今後このこされた問題であるが、著者は本研究により非水溶媒ポーラログラフイーにおける新分野を拓き、3個以上の二重結合を持つ有機化合物のポーラログラフ的研究に対して多くの示唆を与えたことは学術上貢献するところ大である。

よって本論文は農学博士の学位論文として価値あるものと認める。