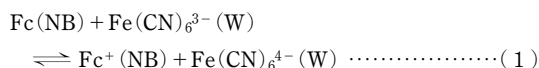


油水界面電子移動の反応機構解明への新しいアプローチ

大 堺 利 行, 堀 田 弘 樹

1 はじめに

油水界面電子移動は、呼吸鎖や光合成のような生体のエネルギー変換プロセスを理解するための最も単純なモデル系として有用と思われる。1979年 Samec ら¹⁾は、分極性油水界面での電子移動の最初の例として、ニトロベンゼン (NB) 相中のフェロセン (Fc) と水 (W) 相中の $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ との間の電子移動を報告している。



サイクリックボルタンメトリーにより、この反応式の正方向と逆方向の電子移動に対応する明瞭な電流ピークが観察されたが、後に Samec ら自身が述べているように、この電子移動の反応機構は必ずしも単純ではなく、 Fc^+ のイオン移動が関与する反応機構(後述のイオン移動機構)の可能性が指摘された。

その後、Schiffrin ら²⁾によって、Fc よりも疎水性の高いルテチウムジフタロシアニン錯体を用いると、式(1)で表されるような“真”の (heterogeneous な) 電子移動が観察されることが報告された。引き続き、同グループによって、他のいくつかの疎水性金属錯体による電子移動系も報告されている。そして、これらの実験的研究は、Marcus³⁾などによる理論的研究を誘発することになる。

最近、Bard ら^{4)~6)}による当分野への走査型電気化学顕微鏡 (SECM) の導入によって、油水界面電子移動が新たな脚光を浴びている。この手法では従来の四電極式ボルタンメトリーと違い、支持塩を必ずしも必要としないため、測定できる電位領域が広がるという利点がある。これを利用して、電子移動速度定数の自由エネルギー (driving force) 依存性が検討されている。

一方筆者らは、反応機構の解明のための方法論として、電導体分離油水 (electron-conductor separating oil-water; ECSOW) 系⁷⁾、全電解のできる油水界面型マイクロフローセル⁸⁾、サイクリックボルタモグラム (CV) のデジタルシミュレーションなどを新たに導入し、Fc- $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ 系⁹⁾やクロラニル-アスコルビン酸系¹⁰⁾¹¹⁾の反応機構の解明を行った。

ここでは紙面の都合で筆者らの研究を中心に紹介するが、先の総説¹²⁾も併せて参照されたい。

2 新しい方法論

ECSOW 系⁷⁾は、油相と水相を金属などの電子伝導体 (EC) で分離した測定系で、油相と水相を含む電解セルに、二本の白金ディスク電極を一本ずつ挿入し、これらを導線でつなぐだけ

で容易に測定系を組むことができる。油相と水相にそれぞれ挿入した一本ずつの参照電極と対極を用いて、四電極方式で測定した CV の一例を図 1(A) に示す。比較のため、同じ参照電極系を用いる油水界面で測定した結果を図 1(B) に示す。それぞれの図の (a) の曲線は、NB 相中に Fc を 100 mM の過剰量含む場合の CV であり、いずれも同じ電位に典型的な“可逆波”が得られている。このような可逆波からは、もちろん、反応機構に関する知見は得られない。

しかし、Fc 濃度を減少させていくと、ECSOW 系と油水界面では異なる挙動が観察された。ECSOW 系では、ピーク電流値はあまり変化せず、中点電位(正負のピークの中間の電位)が正電位側にシフトした。この変化は、式(1)で表される可逆な電子移動が EC 相の自由電子を介して起こっているとした

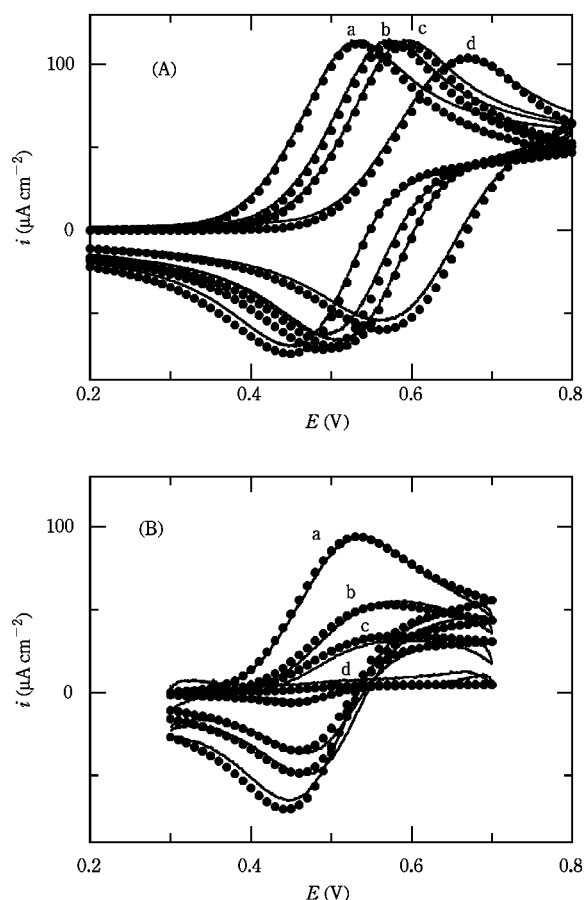


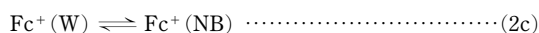
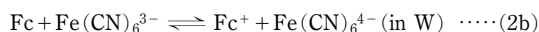
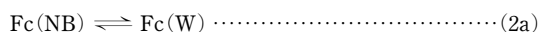
図1 ECSOW系(A)および油水界面(B)での CV (実線) とデジタルシミュレーションによる帰値 (●)⁷⁾⁹⁾

デジタルシミュレーションによって、うまく再現することができた(図中の●が計算値)。しかし、油水界面では、同じ濃度変化に対して全く異なる依存性が観察された。Fc 濃度の減少とともに正電流ピークが著しく抑制され、キネティックな反応過程の存在が示唆された。このような ECSOW 系と油水界面の違いとして、(i) 前者においては EC 相の自由電子をメディエーターとする電子交換が速やかに起こるものの、後者においては redox 種の界面でのピンポイント衝突による電子移動が、前者ほど速やかには起こり得ないこと、(ii) 油水界面ではイオンなどの物質の移動も起こり得ること、が考えられる。このような考察を基に、油水界面での CV の挙動が後述の“イオン移動機構”によって説明できることが明らかになった。

もう一つの新しい方法論は、油水界面を用いるマイクロフローセル⁸⁾である。表面を塩化銀でコートした銀板を透析膜で被覆し、この上に、厚さ 0.1 mm のスペーサーとテフロン膜を用いて、油相と接するフローチャネルを形成した。このマイクロフローセルは全電解が可能であり、反応電子数の決定に利用できる。また、水相側の反応生成物の分光検出が可能で、反応機構の解明に有効である。

3 反応機構の解明

図 1(B) に示した油水界面での CV は、結局、下に示すイオン移動(IT)機構によって説明できることが明らかになった⁹⁾。



つまり、NB 相中の Fc が一部水相側に分配し、水相中で homogeneous な電子移動を起こし、生成した Fc⁺ が界面を移動して電流を担う。図 1(B) には、デジタルシミュレーションによる回帰値(●)を示すが、良いフィッティング結果が得られている。

それではなぜ、電子移動が界面ではなく水相中で起こるのであろうか? そのヒントは反応場の体積の違いにあると考えられる。heterogeneous な真の電子移動(ET 機構と呼ぶ)の反応場は、数 Å の界面層に限定されるが、homogeneous な(IT 機構による)電子移動の場合、水相の反応層の厚さは、デジタルシミュレーションによる解析から sub-mm にも達していると考えられる。この場合の反応場の体積は、ET 機構の場合の 10⁶ 倍にもなるので、たとえ Fc の水相側への分配が 1/6000 と小さくても、このハンデを乗り越えて IT 機構が有利に進行すると考えられる。なお、クロラニル-アスコルビン酸系も同様の IT 機構であることが分かっている¹⁰⁾¹¹⁾。

このように、筆者らが調べた二つの電子移動系については、IT 機構であることが明らかになったが、油相側に疎水性の極めて高い redox 種を用いれば、真の電子移動が観察されると期待できる。実際、Schiffrin ら²⁾の報告例などは真の電子移動だと考えてよいであろう。しかし、heterogeneous な電子移動の場合、両相の redox 種が界面でピンポイント衝突する必要があるため、片方の相の redox 種が過剰でないかぎり、電子移動の速度はそれほど高いものにならないであろう。そこで筆者らは、溶液中の二分子反応に関する Smoluchowski-Debye

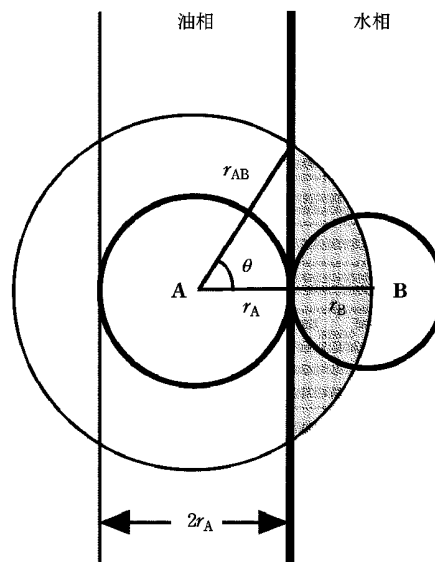


図2 油水界面での拡散律速の二分子反応のモデル¹²⁾¹³⁾

理論を拡張し、油水界面での拡散律速(すなわち実現可能な最大)の速度定数 $k_{D,het}$ を理論的に評価した。

詳しい式の導出は省略するが、もし油相側界面に静止している redox 種 A に対する水相中の redox 種 B の拡散が律速となる場合(図 2)、 $k_{D,het}$ は次式で与えられる¹²⁾¹³⁾。

$$k_{D,het} = 8\pi r_A r_{AB} \xi D_B^W L \cdots \cdots \cdots (3)$$

ただし、 D_B^W は B の水相中の拡散係数、 L はアボガドロ数、 ξ は図中の角度 θ を用いて $\xi = (1 - \cos \theta)/2$ で表される。なお、逆に A の拡散が律速の場合の $k_{D,het}$ も同様の式で与えられ、小さいほうの値が目的の系の $k_{D,het}$ と見なされる。ちなみに、Bard ら^{4)~6)}が報告している亜鉛ポルフィリンと水相中の各種還元体との間の電子移動系の場合、 $k_{D,het}$ は $76 \text{ M}^{-1} \text{ cm s}^{-1}$ 程度と見積もられる。この値は、SECM によって測定された速度定数のうちの最大のもの($110 \text{ M}^{-1} \text{ cm s}^{-1}$)と同程度かそれ以下であるので、速度定数の driving force 依存性を議論する際、redox 種の拡散過程を考慮する必要があることを示唆している。

4 おわりに

溶媒抽出、イオン電極、液膜、逆ミセルなどの油水界面を用いる分離・検出系の多くは、クラウンエーテルなどの錯形成反応による分子認識に基づいており、二分子反応である油水界面電子移動と共通点がある。したがって、油水界面電子移動の反応機構の研究は、これらの分離・検出系を開発する際にも重要な設計指針を与えるものと期待される。しかし、油水界面電子移動の研究は、実験も理論も十分な到達点に達していないのが現状である。Marcus 理論の検証においても、実験データが質・量ともに不足している。更なる研究の進展が望まれるところである。

文 献

- 1) Z. Samec, V. Marecek, J. Weber: *J. Electroanal. Chem.*, **96**, 245

- (1979); **103**, 11 (1979).
- 2) G. Gebblewicz, D. J. Schiffrin: *J. Electroanal. Chem.*, **244**, 27 (1988).
 - 3) R. A. Marcus: *J. Phys. Chem.*, **94**, 1050 (1990); **94**, 4152 (1990); **95**, 2010 (1991).
 - 4) A. L. Barker, P. R. Unwin, S. Amemiya, J. Zhou, A. J. Bard: *J. Phys. Chem. B*, **103**, 7260 (1999).
 - 5) S. Amemiya, Z. Ding, J. Zhou, A. J. Bard: *J. Electroanal. Chem.*, **483**, 7 (2000).
 - 6) Z. Ding, B. M. Quinn, A. J. Bard: *J. Phys. Chem. B*, **105**, 6367 (2001).
 - 7) H. Hotta, N. Akagi, T. Sugihara, S. Ichikawa, T. Osakai: *Electrochem. Commun.*, **4**, 472 (2002).
 - 8) S. Sawada, M. Taguma, T. Kimoto, H. Hotta, T. Osakai: *Anal. Chem.*, **74**, 1177 (2002).
 - 9) H. Hotta, S. Ichikawa, T. Sugihara, T. Osakai: *J. Phys. Chem. B*, **107**, 9717 (2003).
 - 10) T. Osakai, N. Akagi, H. Hotta, J. Ding, S. Sawada: *J. Electroanal. Chem.*, **490**, 85 (2000).
 - 11) 杉原崇康, 堀田弘樹, 大堺利行: 分析化学, **52**, 665 (2003).
 - 12) 堀田弘樹, 大堺利行: *Rev. Polarogr. (Kyoto)*, **49**, 15 (2003).
 - 13) 大堺利行, 堀田弘樹, 杉原崇康: 第64回分析化学討論会講演要旨集, p. 11 (2003).



大堺利行 (Toshiyuki OSAKAI)

神戸大学理学部化学科 (〒657-8501 神戸市灘区六甲台町1-1)。京都大学大学院博士課程修了。農学博士。《現在の研究テーマ》生体系を指向した油水界面電荷移動の電気分析化学。《主な著書》“ベーシック電気化学”(化学同人)。《趣味》今はもっぱら子供と遊ぶこと。

E-mail: osakai@kobe-u.ac.jp



堀田弘樹 (Hiroki HOTTA)

科学技術振興事業団さきがけ研究21『変換と制御』領域(博士研究員)(〒615-8510 京都市西京区京都大学桂, 京都大学大学院工学研究科分子工学専攻今堀研究室)。神戸大学大学院博士課程修了。理学博士。《現在の研究テーマ》ナノ構造体を用いた光合成型エネルギー変換系の構築。《趣味》テニス。

日本分析化学会研究懇談会の御案内

日本分析化学会の研究懇談会に入会御希望の方は下記に照会ください。

- ① ガスクロマトグラフィー研究懇談会
- ② 高分子分析研究懇談会
- ③ X線分析研究懇談会
- ④ 液体クロマトグラフィー研究懇談会
- ⑤ 有機試薬研究懇談会
- ⑥ 有機微量分析研究懇談会
- ⑦ 非水溶媒研究懇談会
- ⑧ 化学センサー研究懇談会
- ⑨ 電気泳動分析研究懇談会
- ⑩ イオンクロマトグラフィー研究懇談会
- ⑪ フローインジェクション分析研究懇談会
- ⑫ 環境分析研究懇談会

◇照会先

- ①～④: 〒141-0031 東京都品川区西五反田1-26-2 五反田サンハイツ304号 社団法人日本分析化学会〔電話: 03-3490-3351〕
- ⑤: 〒060-0810 札幌市北区北10条西5丁目 北海道大学大学院地球環境科学研究科内 中村 博〔電話: 011-706-2259〕

- ⑥: 〒192-0398 八王子市南大沢1-1 東京都立大学大学院工学研究科応用化学専攻 内山一美〔電話: 0426-77-2829〕
- ⑦: 〒152-8551 東京都目黒区大岡山2-12-1 東京工業大学大学院理工学研究科化学専攻 岡田哲男〔電話: 03-5734-2612〕
- ⑧: 〒113-0033 東京都文京区本郷7-3-1 東京大学大学院理学系研究科化学専攻分析化学研究室内〔電話: 03-5841-4351〕
- ⑨: 〒739-8527 東広島市鏡山1-4-1 広島大学大学院工学研究科応用理化学講座内 育田夏樹〔電話: 0824-24-7608〕
- ⑩: 〒489-0884 瀬戸市西茨町110 産業技術総合研究所中部センター瀬戸サイト 田中一彦〔電話: 0561-82-2141〕
- ⑪: 〒700-8530 岡山市津島中3-1-1 岡山大学理学部化学教室 大島光子〔電話: 086-251-7847〕
- ⑫: 〒305-8506 つくば市小野川16-2 国立環境研究所動態化学研究室 切刀正行〔電話: 0298-50-2434〕