



油水界面電子移動の反応機構に関する研究

大塚, 利行

(Citation)

Review of polarography, 49(1):15-30

(Issue Date)

2003

(Resource Type)

journal article

(Version)

Accepted Manuscript

(URL)

<https://hdl.handle.net/20.500.14094/90000076>



油水界面電子移動の反応機構に関する研究

堀田 弘樹, 大堺 利行*

Mechanistic study of electron transfer at the oil/water interface

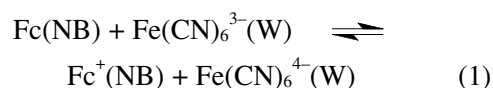
Hiroki HOTTA and Toshiyuki OSAKAI*

Received April 16, 2003

The study of electron transfer (ET) at the oil (O)/water (W) interface is useful for understanding energy conversion processes occurring at biomembranes. The recent introduction of SECM (scanning electrochemical microscopy) as well as other new methods to this field has revitalized the study of the reaction mechanism of ET at the O/W interface. However, the mechanism is not necessarily simple, and often involves an ion-transfer process. When a not very hydrophobic complex such as ferrocene (Fc) is used for the redox species in the O phase, the ET would occur homogeneously in the W phase, the interfacial transfer of the ionic product (e.g., Fc^+) being responsible for the current flowing through the interface. On the other hand, when an extremely hydrophobic complex such as lutetium biphthalocyanine is used, the heterogeneous, i.e., *true* ET should occur at the O/W interface. Marcus proposed a general kinetic equation for the heterogeneous ET. There are some experimental data which support the Marcus theory, however, further careful and detailed studies seem to be required. In this review, recent developments in theory and methodology in this research field are described.

はじめに

油水界面電子移動は、呼吸鎖や光合成の電子伝達系など、生体膜で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である。1979年 Samec ら^{1,2)}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) 中に加えたフェロセン (Fc) と水 (W) 相中に加えた $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ との間の電子移動を報告している。



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波が、サイクリックボルタンメトリーにより得られているが、後に Samec ら³⁾自身が述べているように、こ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、より複雑な反応機構（後述のイオン移動メカニズム）の可能性が指摘された。

1988年 Schiffrin ら⁴⁾は、Fc よりも疎水性の高いルテチウムのジフタロシアニン

神戸大学理学部化学科（〒657-8501 神戸市灘区六甲台町 1-1）Department of Chemistry, Faculty of Science, Kobe University (Nada, Kobe 657-8501, Japan)

錯体(LuPc₂)を用いると、(1)の反応式で表されるような“真”の(heterogeneousな)電子移動が観察されることを報告している。これに続き、他の疎水性金属錯体(スズのジフタロシアニン錯体⁵⁾、鉄およびルテニウムのテトラフェニルポルフィリン錯体⁶⁾、Fc 誘導体⁷⁾による電子移動系も報告された。そして、これらの報告は、Marcus などによる理論的研究⁸⁻¹¹⁾を誘発した。

一方、木原らは、生物学的に重要なアスコルビン酸¹²⁾、FMN¹³⁾、NADH¹⁴⁾などの油水界面電子移動を報告している。しかし、これらの生体分子の関与する電子移動は、プロトンなどのイオン移動が共役するなど、反応機構が複雑になる要素が多い。

近年、Bard らによる当分野へのSECM¹⁵⁻²⁰⁾ (Scanning Electrochemical Microscopy) 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。SECMは、従来の四電極式ボルタンメトリーと違って必ずしも支持電解質を必要としないため、測定対象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依存性についてのMarcus 理論の検証が行われている¹⁷⁾。

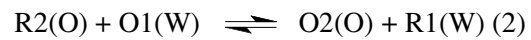
本総説では、油水界面電子移動の反応機構に焦点を当て、最近の方法論と理論の進歩について概説する。同様のテーマに関しては、他に優れた総説²¹⁻²³⁾があるので、併せて参照されたい。なお、本総説では光励起界面電子移動については触れないが、Fermín と Lahtinen の総説²³⁾に詳しく取り上げられているので参照され

たい。

1 油水界面電子移動の原理

まず、油水界面電子移動のボルタンメトリー測定 of 原理について簡単に説明する。

いま、水(W)相中に親水性の酸化還元対(O1/R1)が、油(O)相中に疎水性の酸化還元対(O2/R2)が存在し、油水界面で次のような正味の電子移動(反応電子数 = n) が起こる場合を考える。



もし、この系が平衡にあるとすると、次のネルンスト式が成り立つ。

$$\Delta_o^w \phi = \Delta_o^w \phi_{ET}^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{[R1]_w [O2]_o}{[O1]_w [R2]_o} \right) \quad (3)$$

ただし、 $[]_w$ および $[]_o$ は、各 redox 種のそれぞれ水相および油相中の平衡濃度を示し、 $\Delta_o^w \phi$ は界面のガルバニ電位差、 $\Delta_o^w \phi_{ET}^\circ$ は式量電位で、この電子移動系の標準電位 ($\Delta_o^w \phi_{ET}^\circ$) と以下の関係にある。

$$\Delta_o^w \phi_{ET}^\circ = \Delta_o^w \phi_{ET}^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \left(\frac{\gamma_{R1}^w \gamma_{O2}^o}{\gamma_{O1}^w \gamma_{R2}^o} \right) \quad (4)$$

ここで、 γ は各相中の redox 種の活量係数である。そして、 $\Delta_o^w \phi_{ET}^\circ$ は、同一の参照電極を基準に表した各相中の酸化還元対の標準電位の差に相当する。

$$\Delta_o^w \phi_{ET}^\circ = E_{O2/R2}^\circ - E_{O1/R1}^\circ \quad (5)$$

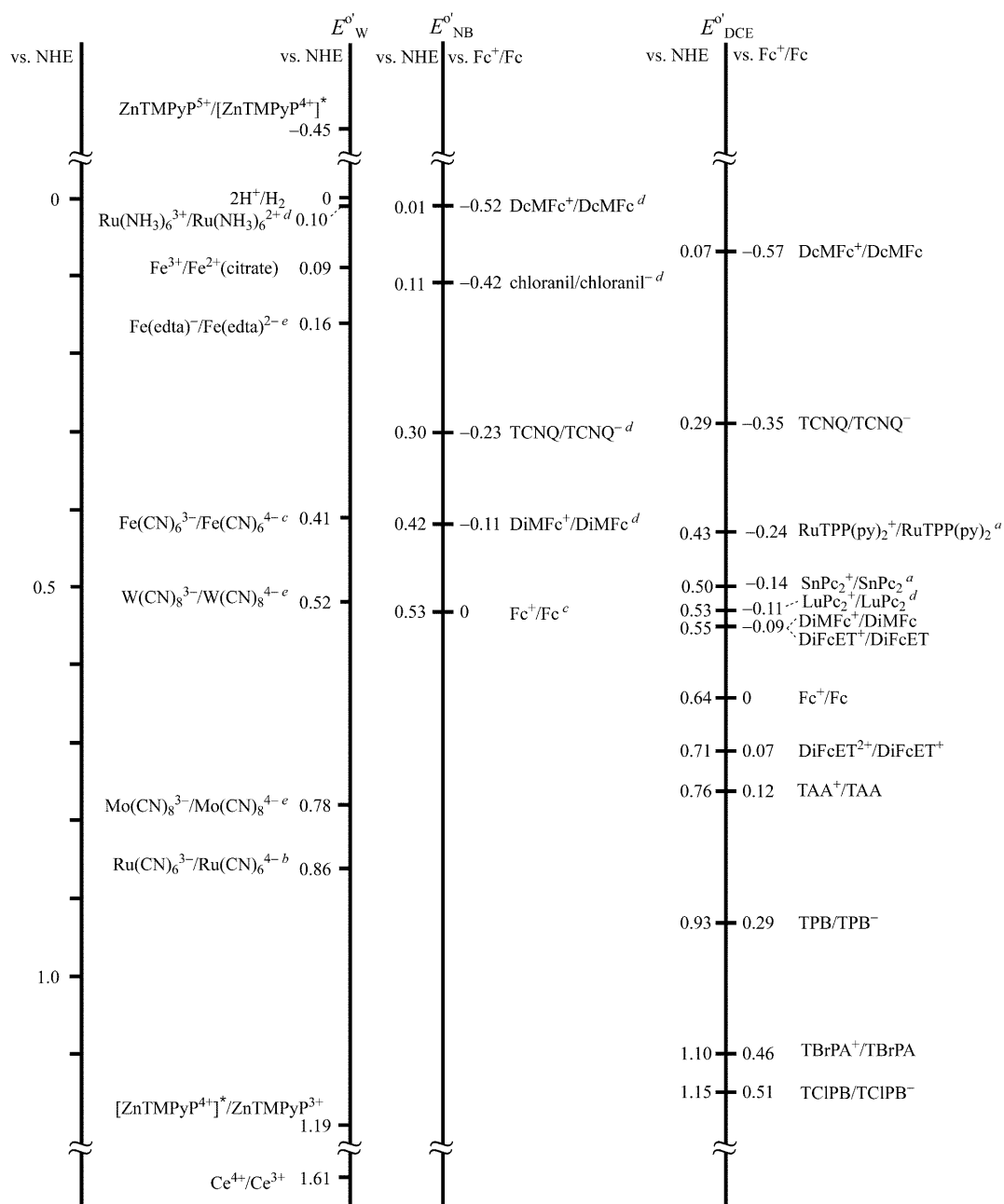


Fig. 1 Formal potentials of redox species in water (W), nitrobenzene (NB), and 1,2-dichloroethane (DCE) versus NHE.

Abbreviations: ZnTMPyP = zinc tetra-*N*-methyl-4-pyridium porphyrin, DcMfc = decamethylferrocene, TCNQ = 7,7,8,8-tetracyanoquinodimethane, DiMfc = dimethylferrocene, Fc = ferrocene, RuTPP(py)₂ = bis(pyridine) *meso*-tetraphenylporphyrinato ruthenium(II), SnPc₂ = tin(IV) diphthalocyanine, LuPc₂ = lutetium(III) diphthalocyanine, DiFcET = diferrocenylethane, TAA = tris(4-methoxyphenyl)amine, TPB = tetraphenylborate, TBrPA = tris(4-bromophenyl)amine, TCIPB = tetrakis(4-chlorophenyl)borate.

Source: From Ref. 23, except where otherwise noted: ^a Ref. 6, ^b Ref. 24, ^c Ref. 25, ^d Ref. 26, ^e Ref. 27.

この $\Delta_O^W \phi_{ET}^\circ$ が油水界面の電位窓の中に入るように、酸化還元対の組み合わせを選択すれば、式(2)の電子移動による電流を観察できる。Fig. 1 に、各種酸化還元対の W, NB, DCE (1,2-ジクロロエタン) の各溶媒中での式量電位 E'° ($\approx E^\circ$) を、標準水素電極 (NHE) 基準で示した。この図には、先の総説²³⁾のデータに加えて、他の文献など^{6,24-27)}のデータも示した。

このように、油水界面電子移動は、通常の電極反応と形式的に類似しているため、サイクリックボルタンメトリー (CV) 法やポーラログラフ法などの一般的な電気化学測定法が同様に適用できる。

いま仮に、一方の相の酸化還元対、たとえば O1/R1 が過剰に含まれている場合を考えてみよう。この場合、O1 と R1 の界面濃度は電子移動反応が起こっても一定と見なせる。したがって、界面電子移動が十分速い可逆系において redox 種の界面濃度に関して成立する式(3)のネルンスト式は、 $\Delta_O^W \phi = \text{const.} + (RT/nF) \ln([O2]_o/[R2]_o)$ のように、通常の電極反応 ($O2 + ne^- \rightleftharpoons R2$) と全く同じ形になる。そして、O1 と R1 が過剰に含まれる W 相は金属電極と同様と見なすことができ、電子移動反応は、O 相中の O2 のバルクから界面への拡散に律せられることになる。この場合の CV の可逆波は、電極反応と同様に $(59/n)$ mV (at 25 °C) のピーク電位幅をもつ。

しかし、上のように一方の酸化還元対の濃度が過剰でなければ、CV の可逆波の波形は redox 種の濃度比によって影響

を受ける。このことは、Girault ら²⁸⁾によって指摘された。Fig. 2 に、様々な濃度条件下においてデジタルシミュレーションによって計算した可逆波 ($n = 1$) を示す。Fig. 2(A)は、 $[O2]_o = 0$ mM, $[R2]_o = 1$ mM に固定して、W 相側の酸化還元対の濃度 ($[O1]_w = [R1]_w$) を変化させた場合である。濃度が 100 mM と過剰のときは、上で述べたようにピーク電位幅が 59 mV になっているが、濃度が低くなるに従って、ピーク電位幅が増大するのが分かる。このように、油水界面電子移動

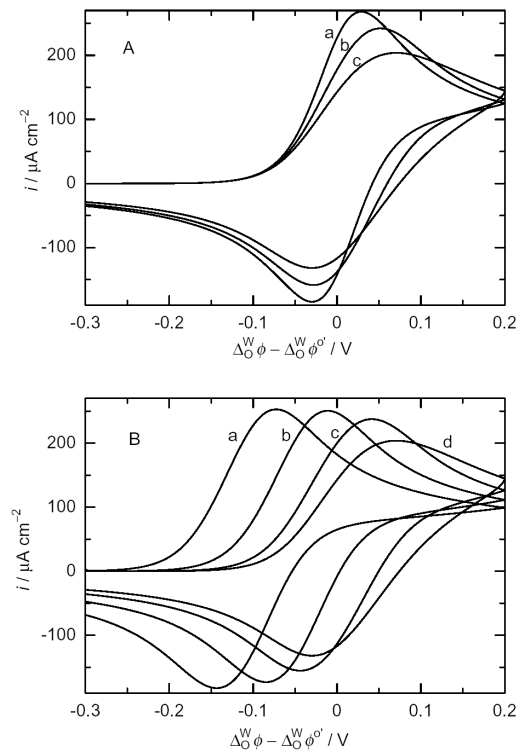


Fig. 2 Reversible cyclic voltammograms of electron transfer at the oil/water interface under various concentration conditions. (A): $[O1]_w = [R1]_w =$ (a) 100, (b) 2, (c) 1 mM; $[O2]_o = 0$ mM; $[R2]_o = 1$ mM. (B): $[O1]_w = [R1]_w = 1$ mM; $[O2]_o = 0$ mM; $[R2]_o =$ (a) 100, (b) 10, (c) 2, (d) 1 mM. The diffusion coefficients of all redox species are 1×10^{-5} cm² s⁻¹. Sweep rate: 0.1 V s⁻¹.

の場合は、可逆波であっても必ずしもピーク電位幅が $(59/n)$ mV にならないことに注意すべきである。Fig. 2(B)には、 $[O1]_w = [R1]_w = 1$ mM および $[O2]_o = 0$ mM に固定して、 $[R2]_o$ を 100 mM から 1 mM まで変化させた場合を示す。ピーク電位幅が 71 mV から 101 mV まで増大するとともに、中点電位が正電位側にシフトしていることが分かる。このように、油水界面電子移動の中点電位は必ずしも $\Delta\phi_{ET}^w$ に一致せず、一般に redox 種の濃度の影響を受けることに注意が必要である。

2 方法論

油水界面電子移動の測定法としては、CV 法¹⁻⁷⁾、電流規制ポーラログラフ法^{12-14,29,30)}、交流インピーダンス法^{31,32)}などの一般的な電気化学測定法が用いられてきた。近年は、マイクロ工学の発展にともなって SECM¹⁵⁻²⁰⁾などの現代的手法がこの分野に導入され、盛んに用いられている。

Fig. 3 に、SECM の測定系の概略図¹⁸⁾を示す。SECM の測定は、上記の CV 法などの従来法と異なり、測定する界面の電位差を両相に共通イオンを含むことによって一定に保って行われるのが通例である（ただし、従来法のように界面を外部から分極させて行う場合もある²⁰⁾）。Fig. 3 に示すように、片方の相（Phase 1）に微小電極（UME）を挿入し、電極電位を三電極式ポテンショスタットで制御しながら、微小電極の先端を油水界面に近づける。すると、Phase 1 中の微小電極上で生成した redox 種（ Ox_1 ）と、Phase 2

中の redox 種（ Red_2 ）が界面で電子移動することにより、Phase 1 中の元の redox 種（ Red_1 ）が再生される。これによって、微小電極で検出される定常電流（ i ）が増大するが、 i は微小電極の先端から油水界面までの距離（ d ）に依存する。Fig. 4 に、ベンゼン／水界面での亜鉛テトラフェニルポルフィン（ZnPor）と $Fe(CN)_6^{3-}$ との間の電子移動の測定例¹⁷⁾を示す。実験値への理論曲線のフィッティングから、かなり大きな電子移動の速度定数 ($91 \text{ M}^{-1} \text{ cm s}^{-1}$) が求められている。このような SECM の測定では、全ての電極が片方の相中に存在するため、界面の充電電流や未補償抵抗の影響がない。また、共通イオンで界面電位差を決めているため、電位窓の制限なしに広い電位領域での測定

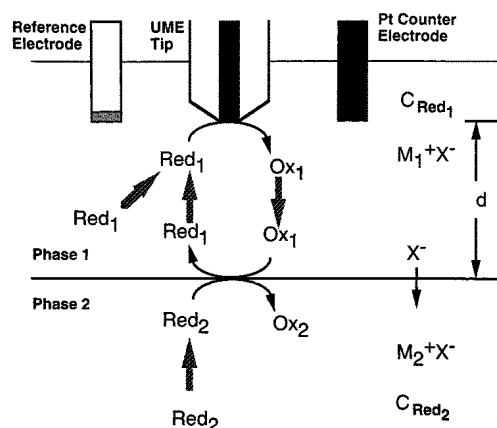


Fig. 3 Schematic diagram of SECM measurements of electron transfer at the oil/water interface. Species Red_1 and Ox_1 are confined to phase 1, while species Red_2 and Ox_2 are present in phase 2. The electrolytes $M_1^+X^-$ and $M_2^+X^-$ determine the potential drop across the interface. Mass transfer is indicated by the thick arrows. Reprinted from Ref. 18. Copyright 2000 Elsevier Science.

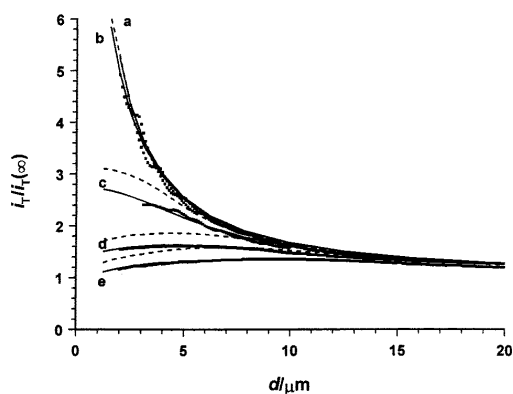


Fig. 4 Experimental approach curves (■) for the oxidation of ZnPor at a tip UME in benzene approaching a benzene/aqueous interface, with the aqueous phase containing $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$. The bulk concentration conditions are: (a) $[\text{ZnPor}]_0 = 0.500$ mM, $[\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}]_w = 7.00$ mM; (b) $[\text{ZnPor}]_0 = 0.500$ mM, $[\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}]_w = 3.50$ mM; (c) $[\text{ZnPor}]_0 = 0.380$ mM, $[\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}]_w = 0.700$ mM; (d) $[\text{ZnPor}]_0 = 0.380$ mM, $[\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}]_w = 0.350$ mM; (e) $[\text{ZnPor}]_0 = 0.380$ mM, $[\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}]_w = 0.255$ mM. The solid lines show the behavior predicted for $\gamma (= D_{\text{Red2}}/D_{\text{Red1}}) = 1.7$ and a bimolecular rate constant, $k_{12} = 91 \text{ M}^{-1} \text{ cm s}^{-1}$, while the dashed lines show the behavior for a diffusion-controlled process for each case. Reprinted from Ref. 17. Copyright 1999 American Chemical Society.

が行える。このため、電子移動の速度論的研究に適していると言われている。なお、SECM とは原理が異なるが、マイクロ工学の応用として、レーザー捕捉した単一微小油滴／水界面での電子移動の速度論的研究が行われている³³⁻³⁵⁾。

一方、著者らは通常の CV 測定とデジタルシミュレーションによる解析によって、油水界面電子移動の速度論的な研究を行っている^{25,36)}。一般に、油水界面での電子移動はイオン移動に比べると速度が遅く、通常の掃引速度を用いる CV 測定からでも、濃度条件を適切に選べば、

信頼性の高い速度論的データを容易に得ることができる（後述）。CV 測定では、支持電解質を用いるため電位窓の制限などを受けるものの、観測される電流－電位曲線に含まれる情報量は極めて豊富である。この情報をデジタルシミュレーションによって抽出することにより、電子移動の反応機構に対して決定的知見を得ることができる。

また、我々は油水界面電子移動の研究のための新しい電気化学デバイスを創案した。これは、ECSOW 系³⁶⁾ (Electron Conductor Separating Oil–Water system) と呼ばれるもので、油相と水相を白金のような電子伝導体 (EC) で分離した測定系である。Fig. 5 に示すように、油相と水相の溶液を含む二つの電解セルに、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 ECSOW 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

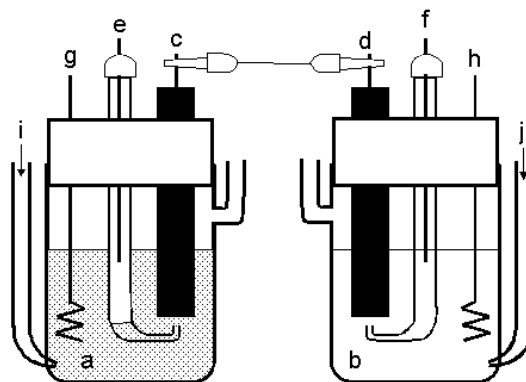


Fig. 5 Electrolytic cell for the ECSOW system: (a) O phase; (b) W phase; (c), (d) platinum disk electrodes connected with an electric wire; (e), (f) reference electrodes with Luggin capillaries; (g), (h) platinum coil electrodes; (i), (j) N_2 gas inlet. Reprinted from Ref. 36. Copyright 2002 Elsevier Science.

を用いて、四電極方式の CV 測定を行った結果の一例を Fig. 6(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 Fig. 6(B)に示す。それぞれ図の(a)の曲線は、NB 相中に Fc を 100 mM の過剰量含む場合のボルタモグラムであり、いずれも同じ電位に明瞭な波が観察されている。このことは、SECOW 系が対応する油水界面と熱力学的に等価であることを示している。

Fig. 6(A)には、Fc 濃度を 100 mM から 1 mM まで減少させた場合の変化も示しているが、Fig. 2(B)と同様に中点電位が正電位側にシフトしている。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るとする理論計算によって、よく再現することができた(図中の●が計算値)。

しかし、Fig. 2(B)の油水界面では、同じ濃度変化に対して全く異なる依存性が観察された。ECSOW 系の場合と違い、Fc 濃度の減少とともに正電流ピークが著しく抑制され、キネティックなプロセスの存在が示唆された。このような ECSOW 系と油水界面の違いは、前者において EC 相を介する電子移動が起こるが、イオン移動は起こらないことに起因している。Fig. 2(B)の油水界面のボルタモグラムの挙動は、その後の研究により、後述の“イオン移動メカニズム”で説明できることが明らかになっている²⁵⁾。

このように、ECSOW 系と油水界面のボルタモグラムを比較することによって、油水界面での電子移動の反応機構の解明において有効な手がかりが得られる。

生体物質などが関わる複雑な油水界面電子移動の解明においては、反応生成物の同定が重要と思われるが、このような試みはこれまでほとんど行われてこなかった。木原ら^{14,30)}は、定電位バルク電解によって、いくつかの系の反応生成物の同定を行っている。最近我々は、油水界面型の全電解マイクロフローセル³⁷⁾を提案したが、これは反応電子数 n の決定だけでなく、分光学的検出法などと組み合わせることによって、不安定な化学種の同定にも有効と思われる。また、電位制

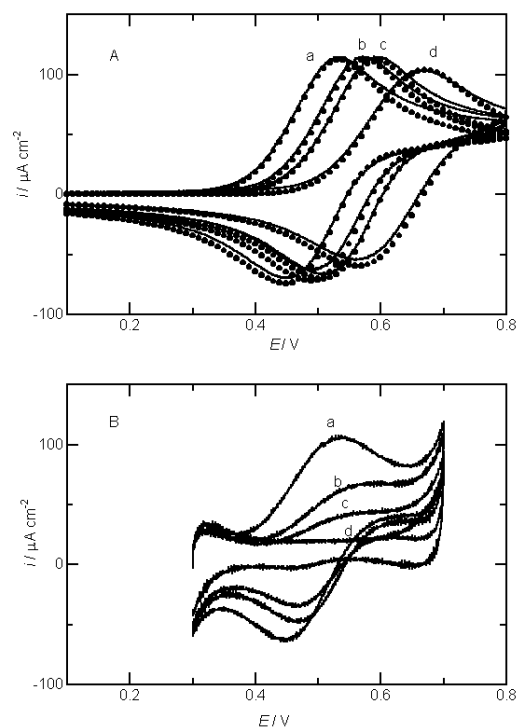
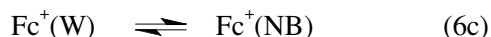
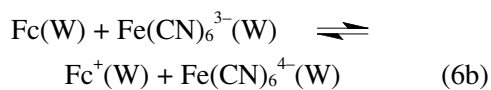
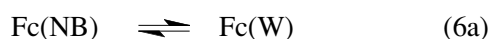


Fig. 6 Cyclic voltammograms observed with (A) the ECSOW system and (B) the corresponding O/W interface in the presence of: (a) 100, (b) 20, (c) 10, and (d) 1 mM Fc in NB and 0.5 mM $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ and 0.1 mM $\text{Fe}(\text{CN})_6^{4-}$ in W. Sweep rate: 0.1 V s^{-1} . The solid circles in (A) show the regression data. For more details, see the original paper. Reprinted from Ref. 36. Copyright 2002 Elsevier Science.

御した油水界面を用いる *in situ* の可視・紫外分光光度法³⁸⁻⁴⁰⁾も、反応生成物や反応機構の解明に有効であろう。

3 イオン移動メカニズム

最近の我々の研究²⁵⁾によって、Fc(NB)–Fe(CN)₆³⁻(W)系の反応機構は、以下に示す“イオン移動メカニズム”であることがほぼ明らかになった。



この反応機構では、NB 中に加えた Fc が一部水相側に分配し、水相中で Fe(CN)₆³⁻ と homogeneous な電子移動を起こし、Fc は酸化されてカチオン (Fc⁺) になる。これが、界面電位差に応じて油相側へイオン移動する。したがって、界面を流れる電流を担うのは電子移動ではなく、イオン移動になる。Fig. 7 に、Fig. 6(B)のボルタモグラムのベース補正したもの（実線）と、式(6a-c)のイオン移動メカニズムを仮定したデジタルシミュレーションによる回帰値 (●) を示したが、非常に良いフィッティング結果が得られている。なお、このシミュレーションでは、Fc の分配係数 ($K_D = [\text{Fc}]_o/[\text{Fc}]_w = 6\,000$) と、Fc⁺のイオン移動の式量電位 ($\Delta\phi_{\text{Fc}^+}^{\text{w}} = -0.096\text{ V}$) は、別の実験から決定された値を用いた。唯一の調節パラメータは、式(6b)の homogeneous な電子移動の正方向の速度定数 k_1 であり、 $2.0 \times 10^7\text{ M}^{-1}\text{ s}^{-1}$

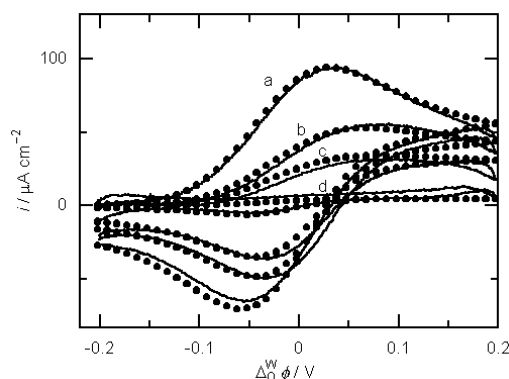


Fig. 7 Base-line corrected cyclic voltammograms observed with the O/W interface by changing the Fc concentration in NB²⁵⁾: [Fc]_o = (a) 100, (b) 20, (c) 10, and (d) 1 mM; [Na₃Fe(CN)₆]_w = 5 × [Na₄Fe(CN)₆]_w = 0.5 mM. Sweep rate: 0.1 V s⁻¹. The solid circles show the regression data obtained by assuming the ion-transfer mechanism expressed by eqs. 6a–c.

という値が得られている。なお、Fig. 7 と違う様々な濃度条件下で観測されたボルタモグラムも、同じパラメータを用いて、よく再現することができている。

それでは、なぜ界面で電子移動が起こらないで、Fc が水相側に分配されにくいにも関わらず水相中で電子移動が起こるのであろうか？ この答えは反応場の体積の違いにあると考えられる。Fig. 8 に、heterogeneous な（真の）電子移動と homogeneous な（イオン移動メカニズムによる）電子移動の反応場の体積を比較した。前者の反応場は数 Å 程度の界面層に限定されるが、後者の反応場の厚みは、Fc(NB)–Fe(CN)₆³⁻(W)系でのデジタルシミュレーションの解析から sub-mm（数百 μm）にも達することが明らかになっている。この場合の反応場の体積は、真の電子移動の 10⁶ 倍以上にもなるので、たとえば Fc (= R2) の水相側への分配が

Comparison of the Volume of Reaction Field

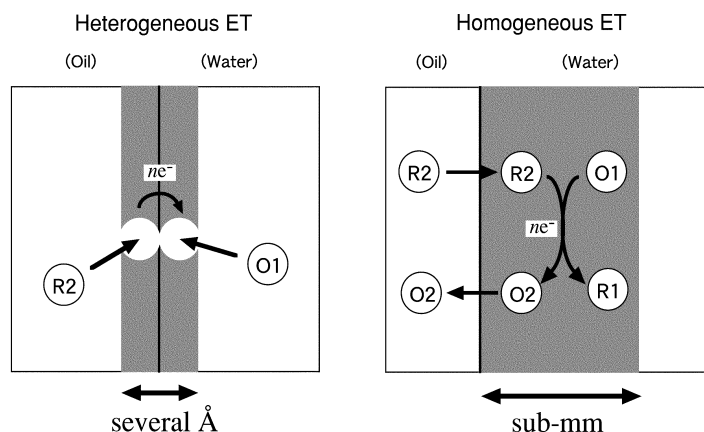


Fig. 8 Comparison of the volume of reaction field between the heterogeneous and homogeneous electron transfers (ETs). The thickness of the reaction field for the homogeneous ET was estimated by a digital simulation analysis for the $\text{Fc}(\text{NB})-\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}(\text{W})$ system.²⁵⁾

1/6 000 と小さくても、このハンデを乗り越えてイオン移動メカニズムが有利に進行すると考えられる。

このように、あまり疎水性が高くない redox 種を油相側に用いた場合は、heterogeneous な電子移動よりも homogeneous な電子移動が有利に起こると予測される。上の例の他にも、クロラニル(O)ーアスコルビン酸(W)系¹²⁾がイオン移動メカニズムによることが、電位規制ポーラログラフ法⁴¹⁾、電位変調全反射分光法⁴⁰⁾、全電解マイクロフローセル³⁷⁾、ECSOW 系³⁶⁾、CV のデジタルシミュレーション⁴²⁾などの測定によって示されている。

4 電子移動メカニズム

上の考察から、極めて疎水性の高い redox 種を油相側に用いれば、homogeneous な電子移動は起こりにくく、

heterogeneous な真の電子移動が観察されることが期待される。実際、Schiffrin らが報告している LuPc_2 などの反応系⁴⁻⁶⁾は、heterogeneous な電子移動だと考えてよいであろう。しかし、heterogeneous な電子移動が起こるためには、油相と水相の redox 種が界面でピンポイント衝突する必要がある。このため、一方の相の redox 種の濃度が過剰でないかぎり、電子移動の速度はそれほど大きなものにはならないと予測される。以下に、油水界面電子移動の速度定数の理論的見積について述べる。

1990 年代初頭、Marcus⁸⁾は、遷移状態理論に基づいて、油水界面電子移動の二次の速度定数 (k) の一般式を提出している。

$$k = Z \exp\left(\frac{-\Delta G^\ddagger}{RT}\right) \quad (7)$$

ただし、 Z は頻度因子、 $\Delta G^\ddagger$ は活性化自由エネルギーであり、自由エネルギー変化 (ΔG°) と次式で関係づけられる。

$$\Delta G^\ddagger = w^r + \frac{\lambda}{4} \left(1 + \frac{\Delta G^\circ + w^p - w^r}{\lambda} \right)^2 \quad (8)$$

ここで、 w^r および w^p は、それぞれ反応種および生成種を無限遠の距離から接近させて活性錯合体を生じる位置まで運ぶときに要する仕事量 (work term) であり、redox 種の大きさや電荷、溶媒の比誘電率、反応位置などから静電エネルギーとして見積もることができる。 λ は再配置エネルギーであり、外圏 (outer sphere) の溶媒分子の再配置に必要なエネルギー λ_o と、内圏 (inner sphere) つまり分子内の配位子の再配置に要するエネルギー λ_i の和として表される。 λ_i は基準振動解析から実験的に求められるものだが、 λ_o は w^r や w^p と同様に静電エネルギーとして見積もることができる (w^r , w^p , λ_o の計算式については原著⁸⁾を参照されたい)。

Marcus は、式(7)の頻度因子 Z が、シャープな界面を仮定した場合、次のように表されることを示している。

$$Z = 2\pi(r_A + r_B)\kappa v(\Delta R)^3 \quad (9)$$

ただし、 r_A および r_B は、それぞれ油相中および水相中の反応種の分子半径、 κ は透過係数で、反応系から生成系へ電子が移動する確率を表す ($\kappa = 1$ の時、完全

な非断熱系であり、活性化状態に達した全ての電子が生成系に移る)。そして、 v は分子の振動数、 ΔR は電子移動速度の分子間距離 R の依存性 ($\propto \exp(-R/\Delta R)$) を表すパラメータである。さらに Marcus は、界面がシャープではなく、redox 種がその中心を界面上に達するように界面を貫通できるとした場合、 Z が次式で与えられることを示している。

$$Z \approx \pi(r_A + r_B)^3 \kappa v(\Delta R) \quad (10)$$

$r_A = r_B = 5 \text{ \AA}$, $\Delta R = 1 \text{ \AA}$ とすると、式(10)による Z は、式(9)のシャープな界面の場合より2桁ほど大きな値になる。

ところで、式(2)の界面電子移動の正方向と逆方向の速度定数 (k_f および k_b) の電位依存性に関しては、通常の電極反応と同様、現象論的な Butler-Volmer 式が仮定される。

$$k_f = k^\circ \exp \left[\frac{(1-\alpha)nF}{RT} (\Delta_o^w \phi - \Delta_o^w \phi_{ET}^\circ) \right] \quad (11a)$$

$$k_b = k^\circ \exp \left[-\frac{\alpha nF}{RT} (\Delta_o^w \phi - \Delta_o^w \phi_{ET}^\circ) \right] \quad (11b)$$

ここで、 k° は標準速度定数、 α は透過係数である。これらの速度論的パラメータは、上の Marcus 理論を用いて以下のように評価することができる。

まず、 k° については、式(8)において $\Delta G^\circ = -nF(\Delta_o^w \phi - \Delta_o^w \phi_{ET}^\circ) = 0$ と置いて $\Delta G^\ddagger$ を計算する。この値と式(9) (または式(10)) の Z を用いて式(7)から $\Delta_o^w \phi = \Delta_o^w \phi_{ET}^\circ \approx \Delta_o^w \phi_{ET}^\circ$ における k の値、すなわ

ち k° を得ることができる。

α については、式(8)に $\Delta G^\circ = -nF(\Delta_o^w\phi - \Delta_o^w\phi_{ET}^\circ)$ を代入する。

$$\begin{aligned} \Delta G^\ddagger = \Delta G^{\circ\ddagger} - \frac{1}{2}nF(\Delta_o^w\phi - \Delta_o^w\phi^\circ) + \\ \frac{1}{4\lambda} \left\{ n^2F^2(\Delta_o^w\phi - \Delta_o^w\phi^\circ)^2 - \right. \\ \left. 2nF(\Delta_o^w\phi - \Delta_o^w\phi^\circ)(w^p - w^r) \right\} \quad (12) \end{aligned}$$

ただし、 $\Delta G^{\circ\ddagger}$ は $\Delta_o^w\phi = \Delta_o^w\phi_{ET}^\circ$ での $\Delta G^\ddagger$ を示す。 $nF|\Delta_o^w\phi - \Delta_o^w\phi_{ET}^\circ|/2\lambda \ll 1$ であれば、式(12)は簡略化されて、

$$\begin{aligned} \Delta G^\ddagger = \Delta G^{\circ\ddagger} - \\ \frac{1}{2} \left(1 + \frac{w^p - w^r}{\lambda} \right) nF(\Delta_o^w\phi - \Delta_o^w\phi^\circ) \quad (13) \end{aligned}$$

となる。この式と、

$$\Delta G^\ddagger = \Delta G^{\circ\ddagger} - (1 - \alpha)nF(\Delta_o^w\phi - \Delta_o^w\phi^\circ) \quad (14)$$

を比較することにより、 α を見積もることができる。

一方、我々は、溶液中の二分子反応に関する Smoluchowski–Debye の理論^{43,44)} を拡張し、油水界面電子移動の拡散律速（すなわち実現可能な最大の）の速度定数 $k_{D,het}$ を見積もっている⁴⁵⁾。Fig. 9 にそのモデルを示した。この図では、界面に存在する油相側の redox 種 (A 分子) に対して水相側の redox 種 (B 分子) が拡散して反応する場合が示されている。A

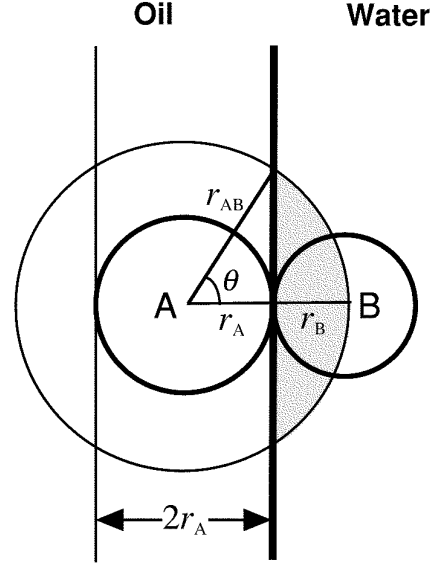


Fig. 9 Model for a diffusion-controlled bimolecular reaction at an O/W interface.⁴⁵⁾ For more details, see the text.

分子の中心から半径 $r_{AB} (= r_A + r_B)$ の球面の水相側にはみ出ている部分（反応面）に拡散してきた B 分子が A 分子と反応する。このように B 分子の A 分子に対する拡散が律速段階の場合は、 $k_{D,het}$ は次式で与えられる。

$$k_{D,het} = 8\pi r_A r_{AB} \xi D_B^w L \quad (15)$$

ただし、 D_B^w は B 分子の水相中の拡散係数、 L はアボガドロ数、そして ξ は半径 r_{AB} の球の表面積に対する反応面の面積の比であり、次式で与えられる。

$$\xi = \frac{2\pi r_{AB}^2 (1 - \cos\theta)}{4\pi r_{AB}^2} = \frac{1 - \cos\theta}{2} \quad (16)$$

ただし、 θ は Fig. 9 の図中に示す角度で、

$$\theta = \cos^{-1}\left(\frac{r_A}{r_{AB}}\right) = \cos^{-1}\left(\frac{r_A}{r_A + r_B}\right) \quad (17)$$

で与えられる。なお、上とは逆に油相中の A 分子の拡散が律速となる場合の $k_{D,het}$ も同様にして、式(15)–(17)の A と B を入れ替え、 D_B^W を D_A^O に置き換えた式を用いて計算することができる。

いま、この理論を真の電子移動ではない NB/W 界面での $\text{Fc}(=\text{A})\text{--Fe}(\text{CN})_6^{3-}(=\text{B})$ 系に適用してみよう。 $r_A = 3.8 \text{ \AA}$, $r_B = 4.4 \text{ \AA}$, $D_A^O = 0.56 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$, $D_B^W = 0.90 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1}$ というパラメータを用いると、 $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ の拡散が律速の場合は $k_{D,het} = 114 \text{ M}^{-1} \text{ cm s}^{-1}$, Fc の拡散が律速の場合は $k_{D,het} = 71 \text{ M}^{-1} \text{ cm s}^{-1}$ と得られる。後者が前者より小さいので、後者がこの系の $k_{D,het}$ と見なされる。

このように見積もられた $k_{D,het}$ の値は、Marcus 理論における頻度因子 Z に対応すると考えられる。Marcus 理論では、界面近傍のある一定の体積中に存在する redox 種が、ある確率で電子移動を起こすと考えており、分子の衝突回数として式(9)や(10)の Z を評価しているわけではない。しかしながら、Marcus が用いている式(7)の一般的なアレニウス型の速度式を見ると、 Z は $\Delta G^\ddagger = 0$ (必ずしも実現できない) のときの“最大”の k を意味し、分子の衝突回数、すなわち拡散律速の速度定数に対応するとみなしてもよいであろう (成書⁴⁶⁾ を参照)。ちなみに、Marcus が論文で用いた $\kappa\nu = 10^{12} \text{ s}^{-1}$ および $\Delta R = 1 \text{ \AA}$ の値を用いると、

$\text{Fc}(\text{NB})\text{--Fe}(\text{CN})_6^{3-}(\text{W})$ 系の Z は、シャープな界面を仮定した式(9)を用いると $310 \text{ M}^{-1} \text{ cm s}^{-1}$ と見積もられる。この値は、我々の見積もった $k_{D,het} = 71 \text{ M}^{-1} \text{ cm s}^{-1}$ よりもいくらか大きな値ではあるが、 $\kappa\nu$ や ΔR の値の誤差を考慮すると、同じオーダーの値と見なすことができる。

Table 1 に、Marcus 理論に基づいて見積もった k° と α の値を示した。 k° については、 Z に Marcus の値を用いた場合と、我々の $k_{D,het}$ を用いた場合の両者を示した。これらの理論的に見積もった速度論的パラメータを用いて $\text{Fc}(\text{NB})\text{--Fe}(\text{CN})_6^{3-}(\text{W})$ 系の CV のシミュレーションを行った。Fig. 10 に示すように、理論的に見積もった二組の速度論的パラメータを用いたときの理論曲線では、いずれも実測値よりもかなり小さな電流値しか再現できなかった。一方、 k° と α を調節パラメータとして Butler–Volmer 式により実測データをカーブフィッティングしたところ、Table 1 に示す k° と α の値が得られた。 k° は理論値よりもいくらか

Table 1 Theoretical and experimental kinetic parameters for a hypothetical electron transfer between Fc in NB and $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ in W

	$k^\circ / \text{M}^{-1} \text{ cm s}^{-1}$	α
Theoretical	0.064 ^a 0.014 ^b	0.56
Experimental ^c	0.12	1.0

^a Estimated from the Marcus theory (with $Z = 310 \text{ M}^{-1} \text{ cm s}^{-1}$).

^b Estimated from the Marcus theory on assuming $Z = k_{D,het} = 71 \text{ M}^{-1} \text{ cm s}^{-1}$.

^c Obtained by curve fitting of the voltammetric data (in Fig. 10) as adjusting parameters.

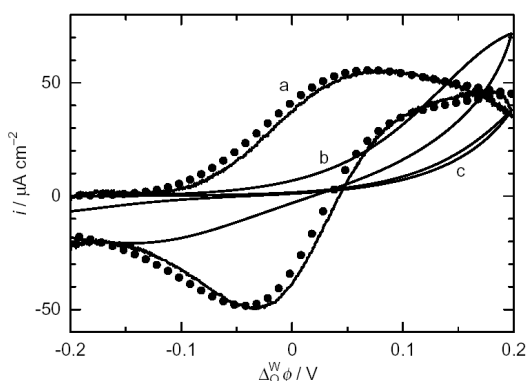


Fig. 10 (a) Base-line corrected cyclic voltammogram observed at the NB/W interface in the presence of 20 mM Fc in NB and 0.5 mM Fe(CN)_6^{3-} and 0.1 mM Fe(CN)_6^{4-} in W. (b, c) Theoretical curves based on the Marcus theory with (b) $Z = 310 \text{ M}^{-1} \text{ cm s}^{-1}$ and (c) $Z = k_{\text{D,het}} = 71 \text{ M}^{-1} \text{ cm s}^{-1}$ (see Table 1). The solid circles show the regression data obtained by assuming the Butler-Volmer equations (eqs. 11a,b). Sweep rate: 0.1 V s^{-1} .

か大きな値になり、そして α は 1.0 という“異常”な値になった。この理論的解析からも、この系が単純な電子移動ではないことが支持されるだろう。

Marcus 理論の真の電子移動系への適用については、これまで 2, 3 の報告例が見られる。Cheng と Schiffrin³²⁾ は、交流インピーダンス法によって測定した LuPc_2 (DCE)- Fe(CN)_6^{3-} (W) 系などの k° が、Marcus 理論の計算値とよく一致することを報告している。また、Barker ら¹⁷⁾ は、SECM を用いて測定した ZnPor と Fe(CN)_6^{3-} , Ru(CN)_6^{4-} , Mo(CN)_6^{4-} などとの電子移動の速度定数 (k_{12} , 式(7)の k に同じ) が、Marcus 理論からの予測と一致した driving force (ΔG°) 依存性を示すことを報告している。Fig. 11 に、実測された $\log k_{12}$ が $\Delta E_{1/2}$ ($= \Delta_\phi^{\text{W}} - \Delta_\phi^{\text{W}}{}^\circ = -\Delta G^\circ/nF$) に対してプロットされている。

Marcus 理論からは、式(7)と(8)で work term を無視すれば明らかなように、 $\log k_{12}$ が $\Delta E_{1/2}$ (または ΔG°) の二次関数になることが期待される。Fig. 11 には、 $\lambda = 0.55 \text{ eV}$,

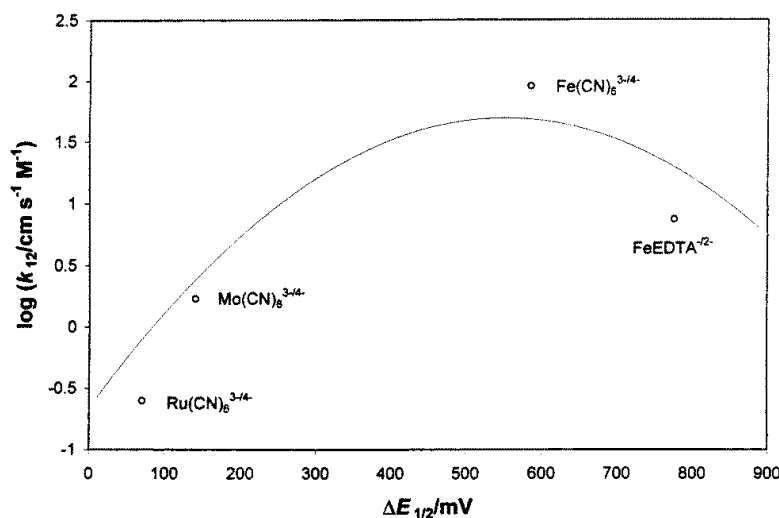


Fig. 11 “Driving force” dependence of the second-order rate constant (k_{12}) for the reduction of ZnPor in benzonitrile (or benzene for $\text{Fe(CN)}_6^{3-/4-}$) by various redox couples in W as probed by SECM. The solid line is expected behavior based on the Marcus theory for $\lambda = 0.55 \text{ eV}$ and an arbitrary maximum rate constant of $50 \text{ M}^{-1} \text{ cm s}^{-1}$. Reprinted from Ref. 17. Copyright 1999 American Chemical Society.

最大の速度定数を $50 \text{ M}^{-1} \text{ cm s}^{-1}$ (任意の値) とした場合の理論曲線が示されている。理論曲線に一致して $\Delta E_{1/2}$ の大きな領域で k_{12} の低下が見られていることから、油水界面電子移動における Marcus の“逆転領域”の最初の証拠とされている。しかし、最も大きな k_{12} の実測値が $91 \text{ M}^{-1} \text{ cm s}^{-1}$ (Fig. 4 の $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-/4-}$ のデータより) で、拡散律速の速度定数に近い非常に大きな値であることを考えると、より慎重で詳しい実験的検証が待たれるところである。

油水界面電子移動の速度定数の実験値を理論値と比較する際、界面の“シャープさ”は、第一に考慮すべき重要なポイントである。上述の Marcus 理論においても、界面のシャープさが速度定数の値に大きく影響することが示されている。今後、油相の溶媒の影響について検討すべきであろう。

さらに、redox 種の界面吸着も redox 種の衝突回数、すなわち電子移動速度を大きくする要因として注目される。逆に、redox 種以外の物質が界面に吸着した場合は、電子移動速度が小さくなると予想される。この効果は、実際にリン脂質^{47,48)}や界面活性剤⁴⁹⁻⁵²⁾を単分子吸着させた油水界面を用いて観測されている。

なお、従来の研究では、redox 種の油水界面への物質移動は、通常の電極反応の理論と同様に、普通サイズの界面であれば半無限平面拡散によって取り扱っている。しかし、界面のごく近傍の redox 種の分子レベルの拡散は、Fig. 9 のモデルからも分かるように、必ずしも界面に

垂直方向ではなく、界面に局在化する相手の redox 種の方に起こる。従来の研究では、この効果を速度定数 k の中に押し込めて取り扱っていた。最近、この二分子反応の効果を取り込んだ円筒拡散モデルが千田⁵³⁾によって提案されている。

おわりに

以上述べたように、油水界面電子移動の反応機構の研究は、まだ実験が理論に追いついていない感がある。Marcus 理論などの検証のためには実験データが不足しており、今後の実験的アプローチの進展が望まれるところである。最近、応用的観点や生物学的観点から期待される金属ナノ粒子^{54,55)}や酸化還元酵素⁵⁶⁾などによる新しい電子移動系が報告されている。油水界面電子移動の反応機構の基礎研究は、これらの新しい電子移動系の設計指針を与えるものと期待される。

文 献

- 1) Z. Samec, V. Marecek, and J. Weber, *J. Electroanal. Chem.*, **96**, 245 (1979).
- 2) Z. Samec, V. Marecek, and J. Weber, *J. Electroanal. Chem.*, **103**, 11 (1979).
- 3) J. Hanzlík, Z. Samec, and J. Hovorka, *J. Electroanal. Chem.*, **216**, 303 (1987).
- 4) G. Geblewicz and D. J. Schiffrin, *J. Electroanal. Chem.*, **244**, 27 (1988).
- 5) V. J. Cunnane, D. J. Schiffrin, C. Beltran, G. Geblewicz, and T. Solomon, *J. Electroanal. Chem.*, **247**, 203 (1988).
- 6) Y. Cheng and D. J. Schiffrin, *J. Electroanal. Chem.*, **314**, 153 (1991).
- 7) V. J. Cunnane, G. Geblewicz, and D. J. Schiffrin, *Electrochim. Acta*, **40**, 3005

- (1995).
- 8) R. A. Marcus, *J. Phys. Chem.*, **94**, 1050 (1990); **94**, 4152 (1990); **94**, 7742 (1990) (corrections); **95**, 2010 (1991); **99**, 5742 (1995) (corrections).
 - 9) H. H. Girault, *J. Electroanal. Chem.*, **388**, 388 (1995).
 - 10) Yu I. Kharkatz and A. M. Kuznetsov, in "Liquid-Liquid Interfaces, Theory and Methods," ed by A. G. Volkov and D. W. Deamer, CRC Press, Boca Raton, 1996, Chap. 7.
 - 11) W. Schmickler, *J. Electroanal. Chem.*, **428**, 123 (1997).
 - 12) M. Suzuki, S. Umetani, M. Matsui, and S. Kihara, *J. Electroanal. Chem.*, **420**, 119 (1997).
 - 13) M. Suzuki, M. Matsui, and S. Kihara, *J. Electroanal. Chem.*, **438**, 147 (1997).
 - 14) H. Ohde, K. Maeda, Y. Yoshida, and S. Kihara, *Electrochim. Acta*, **44**, 23 (1998).
 - 15) C. Wei, A. J. Bard, M. V. Mirkin, *J. Phys. Chem.*, **99**, 16033 (1995).
 - 16) T. Solomon and A. J. Bard, *J. Phys. Chem.*, **99**, 17487 (1995).
 - 17) A. L. Barker, P. R. Unwin, S. Amemiya, J. Zhou, and A. J. Bard, *J. Phys. Chem. B*, **103**, 7260 (1999).
 - 18) S. Amemiya, Z. Ding, J. Zhou, and A. J. Bard, *J. Electroanal. Chem.*, **483**, 7 (2000).
 - 19) J. Zhang, A. L. Barker, and P. R. Unwin, *J. Electroanal. Chem.*, **483**, 95 (2000).
 - 20) Z. Zhang, Yi Yuan, P. Sun, B. Su, J. Guo, Y. Shao, and H. H. Girault, *J. Phys. Chem. B*, **106**, 6713 (2002).
 - 21) V. J. Cunnane and L. Murtomäki, in "Liquid-Liquid Interfaces, Theory and Methods," ed by A. G. Volkov and D. W. Deamer, CRC Press, Boca Raton, 1996, Chap. 18.
 - 22) A. G. Volkov and D. M. Deamer, *Progr. Colloid Polym. Sci.*, **103**, 21 (1997).
 - 23) D. J. Fermín and R. Lahtinen, in "Liquid Interfaces in Chemical, Biological, and Pharmaceutical Applications," ed by A. G. Volkov, Marcel Dekker, New York, 2001, Chap. 8.
 - 24) A. J. Bard, R. Parsons, and J. Jordan, eds., "Standard Potentials in Aqueous Solution", Marcel Dekker, New York, 1985.
 - 25) H. Hotta, S. Ichikawa, T. Sugihara, and T. Osakai, submitted for publication. The extended abstract: Proceedings of the International Symposium on Chemical Characterization of Liquid/Liquid and Liquid/Membrane Interfaces for the Development of Novel Reaction Fields (IS-CIRF), August 10–13, 2001, Kyoto Institute of Technology, Japan, p. 27.
 - 26) H. Hotta and T. Osakai, unpublished results (2003).
 - 27) K. Kano, *Rev. Polarogr. (Kyoto)*, **48**, 29 (2002).
 - 28) A. A. Stewart, J. A. Campbell, H. H. Girault, and M. Eddowes, *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **94**, 83 (1990).
 - 29) S. Kihara, M. Suzuki, K. Maeda, K. Ogura, M. Matsui, and Z. Yoshida, *J. Electroanal. Chem.*, **271**, 107 (1989).
 - 30) H. Ohde, K. Maeda, Y. Yoshida, and S. Kihara, *J. Electroanal. Chem.*, **483**, 108 (2000).
 - 31) Qi-Z. Chen, K. Iwamoto, and M. Senō, *Electrochim. Acta*, **36**, 291 (1991).
 - 32) Y. Cheng and D. J. Schiffrin, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.*, **89**, 199 (1993).
 - 33) K. Nakatani, T. Uchida, H. Misawa, N. Kitamura, and H. Masuhara, *J. Electroanal. Chem.*, **367**, 109 (1994).
 - 34) K. Nakatani, K. Chikama, H.-B. Kim, and N. Kitamura, *Chem. Phys. Lett.*, **237**, 133

- (1995).
- 35) K. Chikama, K. Nakatani, and N. Kitamura, *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **71**, 1065 (1998).
- 36) H. Hotta, N. Akagi, T. Sugihara, S. Ichikawa, and T. Osakai, *Electrochem. Commun.*, **4**, 472 (2002).
- 37) S. Sawada, M. Taguma, T. Kimoto, H. Hotta, and T. Osakai, *Anal. Chem.*, **74**, 1177 (2002).
- 38) Z. Ding, P. F. Brevet, and H. H. Girault, *Chem. Commun.*, 2059 (1997).
- 39) Z. Ding, D. J. Fermín, P. F. Brevet, and H. H. Girault, *J. Electroanal. Chem.*, **458**, 139 (1998).
- 40) T. Osakai, H. Jensen, H. Nagatani, D. J. Fermín, and H. H. Girault, *J. Electroanal. Chem.*, **510**, 43 (2001).
- 41) T. Osakai, N. Akagi, H. Hotta, J. Ding, and S. Sawada, *J. Electroanal. Chem.*, **490**, 85 (2000).
- 42) 杉原崇康, 堀田弘樹, 大堺利行, 分析化学, 投稿中.
- 43) M. von Smoluchowski, *Z. Phys. Chem.*, **92**, 129 (1917).
- 44) P. Debye, *Trans. Electrochem. Soc.*, **82**, 265 (1942).
- 45) T. Osakai, H. Hotta, and T. Sugihara, *J. Electroanal. Chem.*, in correspondence.
- 46) キース・J・レイドラー著 (高石哲男訳), “化学反応速度論 I”, 産業図書, p. 50 (1965).
- 47) Y. Cheng and D. J. Schiffrin, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.*, **90**, 2517 (1994).
- 48) M. Tsionsky, A. J. Bard, and M. V. Mirkin, *J. Am. Chem. Soc.*, **119**, 10785 (1997).
- 49) M.-H. Delville, M. Tsionsky, and A. J. Bard, *Langmuir*, **14**, 2774 (1998).
- 50) J. Zhang and P. R. Unwin, *J. Electroanal. Chem.*, **494**, 47 (2000).
- 51) J. Zhang, C. J. Slevin, L. Murtomäki, K. Kontturi, D. E. Williams, and P. R. Unwin, *Langmuir*, **17**, 2001 (2001).
- 52) D. G. Georganopoulou, J. Strutwolf, C. M. Pereira, F. Silva, P. R. Unwin, and D. E. Williams, *Langmuir*, **17**, 8348 (2001).
- 53) M. Senda, *Rev. Polarogr. (Kyoto)*, **49**, this issue (2003).
- 54) C. Johans, R. Lahtinen, K. Kontturi, and D. J. Schiffrin, *J. Electroanal. Chem.*, **488**, 99 (2000).
- 55) C. Johans, K. Kontturi, and D. J. Schiffrin, *J. Electroanal. Chem.*, **526**, 29 (2002).
- 56) D. G. Georganopoulou, D. J. Caruana, J. Strutwolf, and D. E. Williams, *Faraday Discuss.*, **116**, 109 (2000).