



Mechanistic study of electron transfer at the oil/water interface

堀田, 弘樹

(Degree)

博士 (理学)

(Date of Degree)

2003-09-30

(Date of Publication)

2008-06-23

(Resource Type)

doctoral thesis

(Report Number)

甲2911

(URL)

<https://hdl.handle.net/20.500.14094/D1002911>

※ 当コンテンツは神戸大学の学術成果です。無断複製・不正使用等を禁じます。著作権法で認められている範囲内で、適切にご利用ください。



【 259 】

氏 名・(本 籍) 堀田 弘樹 (兵庫県)

博士の専攻分野の名称 博士(理学)

学 位 記 番 号 博い第229号

学位授与の 要 件 学位規則第4条第1項該当

学位授与の 日 付 平成15年9月30日

【 学位論文題目 】

Mechanistic Study of Electron Transfer
at the Oil/Water Interface
(油水界面電子移動の反応機構に関する研究)

審 査 委 員

主 査 教 授 姫野 貞之
教 授 曾谷 紀之
教 授 富永 圭介
助教授 大堺 利行

油水界面で起こる電子移動反応の研究は、相間移動触媒などの油水界面の工業的利用を目的とした研究の基礎となるだけではなく、呼吸鎖や光合成などの生体エネルギー変換系や、ビタミン C とビタミン E による相乗的抗酸化作用などの様々な生体膜電子移動反応を解明するための最も単純で有効なモデルである。

1979 年 Samec らにより、ニトロベンゼン (NB) 相中のフェロセン (Fc) と水 (W) 相中のフェリシアン ($\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$) との間の電子移動が電気化学的手法により初めて報告されている。それ以来、より疎水性の高い各種金属錯体や、いくつかの重要な生体関連物質を用いた多くの電子移動系が報告されてきた。しかし、それらの反応機構は必ずしも単純ではなく、電子移動が heterogeneous に進行するのか、酸化還元物質の分配に伴う homogeneous な反応であるのかが明確でないなど、不明な点が多く残されていた。

そこで本論文では、油水界面での電子移動反応機構を解明するためのいくつかの新しい方法論を開発し、それを NB/W 界面でのクロラニル (Q) -アスコルビン酸 (AH_2) 系 (4 章) および Fc- $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ 系 (5 章) の電子移動反応へ適用することにより、その有効性を明らかにした。

1 章においては、これまでの油水界面電子移動の研究の流れと、その基礎理論についてまとめた。

2 章において、油水界面電子移動の新しい研究手法として導電体分離油水系 (Electron Conductor Separating Oil-Water system: ECSOW system) を提案した。ECSOW 系は、油水界面に金属相を挟み込んだ測定系であり、界面での物質 (イオン) の移動が起こらないため、電子の移動のみを観察することができた。この ECSOW 系で得られたボルタモグラムと油水界面でのボルタモグラムを比較することによって、油水界面での反応機構について有用な情報が得られた。

3 章ではもう一つの新しい方法として、油水界面マイクロフロー全電解セルの開発を行った。この測定セルの導入によって初めて油水界面での全電解が可能になり、油水界面電子移動の反応電子数を決定することができた (4 章)。また、このマイクロフローセルを分光器にオンライン接続することによって、不安定な反応生成物でも検出できることが示された (5 章)。

これらの新しい手法と従来からの電気化学的手法を用いて、4 章では Q- AH_2 系の反応機構を解析した。この反応系は 1997 年に鈴木らによって報告されたものであるが、水溶液滴電極を用いるポーラログラフィーおよびマイクロフローセルによるクーロメトリーによって測定した反応電子数 (n) が 2 になり、さらに、ECSOW 系と油水界面でのボルタモグ

ラムの挙動が全く異なることなどから、先に鈴木らが報告した反応機構 ($n = 1$) と異なる反応機構を提案した。その反応機構では、界面を流れる電流は Q と AH_2 との heterogeneous な電子移動によるものではなく、W 相中に一部分配した Q と AH_2 との homogeneous な電子移動によって生じた $\text{Q}^{\cdot-}$ のイオン移動によるとされた。このイオン移動機構の妥当性は、電気化学的制御を行わない条件下で W 相中に生成した Q のラジカルアニオン ($\text{Q}^{\cdot-}$) の分光学的検出によって支持された。

5 章においては、Fc- $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ 系の反応機構について詳しく検討した。その結果、Fc 濃度が低いときに ECSOW 系と油水界面で得られたサイクリックボルタモグラムに明確な違いが見られ、油水界面での反応に速度論的なプロセスが含まれていることが示された。そこで、ボルタモグラムのデジタルシミュレーションによる解析を行った結果、この系の電子移動反応もイオン移動機構で説明されることが分かった。つまり、Fc の W 相への分配に伴い W 相中で $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ との homogeneous な電子移動が起こり、W 相中に生成した Fc^+ のイオン移動によって電流が流れるという反応機構である。さらに、この反応機構の妥当性は、マイクロフローセルを用いるオンライン分光システムによって、W 相中に Fc^+ の生成を確認することによっても支持された。

上記の二つの反応系は、いずれも中性分子の W 相への分配に伴う W 相中で homogeneous な電子移動と、反応生成物のイオン移動による“イオン移動機構”で説明された。これは界面での heterogeneous な電子移動よりも、分配に伴う homogeneous な電子移動の方がより有利に進行することを示している。本研究では、この理由を、反応場の体積の概念によって説明した。heterogeneous な電子移動ではその反応場は界面付近の数 Å の狭い領域に限定されているのに対して、homogeneous な反応の場合、その反応場は界面からサブ mm ほどの厚さをもつことがデジタルシミュレーションの結果から見積もられた。このことが、中性分子の W 相への分配の不利さを打ち消してイオン移動機構を有利にすると考えられる。

しかし、W 相への分配が起こりにくい (つまり非常に疎水性の高い) 酸化還元種を油相に用いた場合は、heterogeneous な“真”の電子移動が起こることが予想される。実際、これまでの報告や著者自身の予備的検討により、疎水性の高い Fc 誘導体などを用いた反応系では、適当な条件下で真の電子移動が起こることが示されている。そこで、6 章では heterogeneous な界面電子移動の速度定数について、理論的な考察を加えた。界面での電子移動速度についての理論はすでにマーカスによって報告されているが、二分子反応である油水界面電子移動が、反応種の界面への分子レベルの拡散過程を含むことはまだ指摘されていなかった。そこで、溶液中の homogeneous な二分子反応に関する Smoluchowski-Debye

の理論を拡張して、油水界面での二分子反応の拡散律速の速度定数 ($k_{\text{D,het}}$) の理論式を導いた。界面での電子移動が速い場合、反応速度は拡散に律せられ、測定された見かけの速度定数 k が $k_{\text{D,hom}}$ になることを示した。最後に、この理論により見積もられた k の値を、既に報告されている実測値と比較することで、本理論で示すような拡散の寄与を考慮する必要性を示唆する結果を得た。

以上述べたように、本論文では、油水界面電子移動の新しい有用な方法論を確立するとともに、これを応用して典型的な二つの界面電子移動系が、真の電子移動ではなく、W 相中での homogeneous な電子移動によって生じた反応生成物のイオン移動であることが明らかにした。この研究結果に基づいて、真の電子移動が起こる要件を示すとともに、真の電子移動の速度定数に関する理論についても一考察を加えた。

氏名	堀田 弘樹		
論文 題目	Mechanistic Study of Electron Transfer at the Oil/Water Interface (油水界面電子移動の反応機構に関する研究)		
審査 委員	区 分	職 名	氏 名
	主 査	教 授	姫野 貞之
	副 査	教 授	曾谷 紀之
	副 査	教 授	富永 圭介
	副 査	助教授	大塚 利行
	副 査		
要 旨			
1979 年、Samec らによりニトロベンゼン (NB) 相中のフェロセン (Fc) と水 (W) 相中のフェリシアン ($\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$) との間の電子移動反応が電気化学的測定を用いて初めて観察された。このような油水界面電子移動反応の研究は、相間移動触媒などへの工業的利用を目的とした研究に資するだけでなく、呼吸鎖や光合成などの生体エネルギー変換系や、ビタミン C とビタミン E による相乗的抗酸化作用などの生体中の様々な電子移動系のメカニズムを解明するために重要である。しかし、Samec らの報告後、より疎水性の高い各種金属錯体や、いくつかの重要な生体関連物質を用いた電子移動系が報告されてきたが、それらの反応機構は必ずしも単純ではなく、十分な解明には至っていないのが現状である。 本論文では、油水界面での電子移動反応機構を解明するためのいくつかの新しい方法論を開発し、それを NB/W 界面でのクロラニル (Q) -アスコルビン酸 (AH_2) 系および $\text{Fc}-\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ 系の電子移動反応へ適用することにより、その有効性を示している。 1 章では、これまでの油水界面電子移動の研究の流れと、その基礎理論についてまとめ、研究の目的、意義について述べている。 2 章では、油水界面電子移動の新しい研究手法として導電体分離油水系 (Electron Conductor Separating Oil-Water system: ECSOW system) を提案している。ECSOW 系は、油水界面に金属相を挟み込んだ測定系であり、界面での物質 (イオン) の移動が起こらないため、電子の移動のみを観察することができる。この ECSOW 系で得られたボルタモグラムと油水界面でのボルタモグラムを比較することによって、油水界面での反応機構について有用な情報が得られることが、後章で示されている。 3 章では、もう一つの新しい方法として、油水界面マイクロフロー全電解セルを開発している。この測定セルの導入によって初めて油水界面での全電解が可能になり、油水界面電子移動の反応電子数が決定できることが次章で述べられている。また、このマイクロフローセルを分光器にオンライン接続することによって、不安定な反応生成物でも検出できることが 5 章で述べられている。 4 章では、これらの新しい手法と従来からの電気化学的手法を用いて $\text{Q}-\text{AH}_2$ 系の反応機構を解析している。この反応系は 1997 年に鈴木らによって報告されたものであるが、水溶液滴電極を用いるポーログラフィーおよびマイクロフローセルによるクーロメトリーによって測定した反応電子数が $n = 2$ になり、さらに、ECSOW 系と油水界面でのボルタモグラムの挙動が全く異なることなどから、先に鈴木らが報告した反応機構 ($n = 1$) と異なる反応機構が提案されている。この反応機構では、界面を流れる電流は Q と AH_2 との heterogeneous な電子移動によるものではなく、W 相中に一部分配した Q と AH_2 との homogeneous な電子移動により生じた Q のラジカルアニオン ($\text{Q}^{\cdot-}$) のイオン移動によるとされた。このイオン移動機構の妥当性は、電気化学的制御を行わない条件下で W 相中に生成した $\text{Q}^{\cdot-}$ の分光学的検出によって支持されることが示されている。 5 章では、$\text{Fc}-\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ 系の反応機構について詳しく検討している。その結果、Fc 濃度が低いときに ECSOW 系と油水界面で得られたサイクリックボルタモグラムに明確な違いが見られ、油水界面での反応に速度論的なプロセスが含まれていることが示されている。そして、ボ			

ルタモグラムのデジタルシミュレーションによる解析により、この系の電子移動反応もイオン移動機構で説明されることが明らかにされている。つまり、Fc の W 相への分配に伴い W 相中で $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ との homogeneous な電子移動が起こり、W 相中に生成した Fc^+ のイオン移動によって電流が流れるという反応機構である。さらに、この反応機構の妥当性を、マイクロフローセルを用いるオンライン分光システムによって、W 相中に Fc^+ の生成を確認することによって確認している。

上記の二つの反応系は、いずれも中性分子の W 相への分配に伴う W 相中で homogeneous な電子移動と、反応生成物のイオン移動による“イオン移動機構”で説明された。これは界面での heterogeneous な電子移動よりも、分配に伴う homogeneous な電子移動の方がより有利に進行することを示している。本研究ではこの理由を、反応場の体積の違いによって説明している。heterogeneous な電子移動ではその反応場は界面付近の数 Å の狭い領域に限定されているのに対し、homogeneous な反応の場合、その反応場は界面からサブ mm ほどの厚さをもつことがデジタルシミュレーションの結果から明らかにされている。このことが、中性分子の W 相への分配の不利さを打ち消してイオン移動機構を有利にすることが示されている。

しかし、W 相への分配が起こりにくい（つまり非常に疎水性の高い）酸化還元種を油相に用いた場合、heterogeneous な“真”の電子移動が起こることが予想される。実際、これまでの報告や著者自身の予備的検討により、疎水性の高い Fc 誘導体などを用いた反応系では、適当な条件下で真の電子移動が起こることが示されている。6 章では heterogeneous な界面電子移動の速度定数について、理論的な考察が加えられている。界面での電子移動速度についての理論はすでにマーカスによって報告されているが、二分子反応である油水界面電子移動が、反応種の界面への分子レベルの拡散過程を含むことはまだ指摘されていなかった。本論文では、溶液中の homogeneous な二分子反応に関する Smoluchowski-Debye 理論を拡張して、油水界面での heterogeneous な二分子反応の拡散律速の速度定数 ($k_{\text{D,het}}$) の理論式を導いている。界面での電子移動が速い場合、反応速度は拡散に律せられ、測定された見かけの速度定数 k が $k_{\text{D,het}}$ になることが示されている。

本研究は、油水界面電子移動反応について、その新しい電気化学的な方法論と基礎理論を研究したものであり、反応機構を決定する物理化学的結条件について重要な知見を得たものとして価値ある集積であると認める。よって学位申請者 堀田 弘樹 は、博士（理学）の学位を得る資格があると認められる。