

学 位 論 文 題 名

# A Study on Electron Transfer Reaction across Single Microdroplet/Water Interface

(単一微小油滴／水界面における電子移動反応に関する研究)

## 学位論文内容の要旨

油／水、水／油エマルションのような不均一系における液／液界面を経由する反応を定量的に議論することは、液／液抽出に代表される分離化学やコロイド化学、機能膜や生体膜モデルの基礎研究として極めて重要である。このような研究を行うためには、油相、水相及び油／水界面ごとに反応や物質移動を律する因子を分離、検討することが重要である。しかしながら、エマルション中には比表面積（表面積／体積）の異なる様々なサイズの液滴が存在するため、液／液界面反応の本質的な理解には液滴の集合体を対象とするのではなく、液滴一粒毎の測定が必要不可欠となる。従って、これまで行われてきたバルク二相系における研究では油滴毎の特異性を明らかにすることができず、液／液界面現象・反応の本質的な理解を得ることはできない。

本研究では、エマルション中の単一微小油滴毎の測定により、油滴サイズに依存した界面電子移動反応の特徴の解明を目的とした。油／水界面における電子移動速度は、液間電位差や界面電荷などのさまざまな界面現象により大きく影響を受ける。そこで、この微小球形液／液界面における電子移動反応の特徴について、実験的・理論的な見地から検討した。

本論文は5章から構成されている。

第1章では、緒言として、微小な球形液／液界面における化学反応の重要性、液／液界面イオン移動反応、電子移動反応におけるこれまでの実験的、理論的な報告について概観し、本論文の位置づけについて記述した。

第2章では測定に用いたレーザー捕捉法の原理や測定手法であるレーザー捕捉・顕微分光・電気化学法について記述した。また、このシステムの応用例や性能に関しても記述した。

第3章では、油滴中のフェロセンと水相中のフェリシアン化物イオンとの間の界面電子移動反応について述べた。反応は透明薄層電極中で水相中のフェロシアン化物イオンのバルク電解により誘起した。油滴中のフェロセンにより蛍光消光される蛍光プローブを利用することにより、界面電子移動反応を直接観測することができることを述べた。エマルション系全体での測定結果から反応の律速段階を明らかにし、エマルション系全体としての電子移動速度定数を求めた。しかしながら、この値はエマルション中に存在する様々なサイズの油滴／水界面における平均値を与えるにすぎない。そこで、レーザー捕捉・分光・電気化学法を用いて、単一油滴毎の測定を行った。その結果、油滴が小さくなるのに伴い見掛けの電子移動速度は増大することを見出した。即

ち、電子移動速度が油滴比表面積に依存することを示した。また、その比表面積依存性から単位表面積当たりの速度定数を求めることができることを示した。油滴／水界面における電子移動速度を油滴のサイズの関数として議論することは、従来には無い新しい試みであり、これに基づいて実験的に得られた電子移動速度を理論値と比較・検討することができた。

第4章では、電子移動速度定数の液間電位差依存性と微小球形界面に特異的な油滴サイズ効果について述べた。液／液界面における液間電位差はNemst-Donnanの式により、両相に存在させたイオン種の活量比で表すことができる。そこで、界面電子移動速度の液間電位差依存性について検討を行った。その結果、実測値はMarcusによる理論から予想される電子移動反応の自由エネルギー依存性と定性的に一致しており、油滴／水界面における電子移動反応に関して、初めて液間電位差依存性を理論的に比較・検討することができた。また、デカメチルフェロセンを用いた系においてはフェロセンを用いた系と異なり、液間電位差依存性を示さなかった。これは、液間電位差を決定しているテトラブチルアンモニウムイオンとデカメチルフェロセニウムイオンのイオン移動が原因と考えられる。

本研究の最も重要な知見として、油滴サイズが小さくなると（半径  $< 5\mu\text{m}$ ）、電子移動速度定数が油滴比表面積に依存しなくなる現象を初めて観測した。これは支持電解質や液間電位差に関わらず観測されるが、界面活性剤を添加することにより消失した。また、界面を経由するイオン移動電位の異なるフェロセン誘導体（ジメチルフェロセン、デカメチルフェロセン）を用いた系においても、同様のサイズ効果が観測された。このような知見から、油滴半径  $5\mu\text{m}$  以下における特異的な油滴サイズ効果は油滴／水界面における界面構造の変化に起因することを議論した。

第5章では、これらの結果から得られた知見について総括した。

以上の研究によって、レーザー捕捉・顕微分光・電気化学測定システムを用いることにより、初めて、油／水エマルション中の油滴一粒毎の油滴／水界面における電子移動反応速度を直接観測できることを示すとともに、微小球形液／液界面の特異性を明らかにした。

# 学位論文審査の要旨

主 査 教 授 喜多村 昇

副 査 教 授 魚 崎 浩 平

副 査 教 授 佐々木 陽 一

副 査 教 授 下 村 政 嗣

## 学 位 論 文 題 名

### A Study on Electron Transfer Reaction across Single Microdroplet/Water Interface

(単一微小油滴／水界面における電子移動反応に関する研究)

油／水、水／油エマルションのような不均一系における液／液界面を経由する反応を定量的に議論することは、液／液抽出に代表される分離化学やコロイド化学、機能膜や生体膜モデルの基礎研究として極めて重要である。このような研究を行うためには、油相、水相及び油／水界面ごとに反応や物質移動を律する因子を分離、検討することが重要である。しかしながら、エマルション中には比表面積（表面積／体積）の異なる様々なサイズの液滴が存在するため、これまで行われてきた液滴集合系を対象とした研究では微小な液滴界面現象・反応の本質的な理解を得ることはできず、液滴一粒毎の測定が必要不可欠となる。

本研究では、近年において急速に発展した単一微粒子のレーザー捕捉・顕微分光・電気化学法を用いて、エマルションの中の単一微小油滴を対象として、油滴サイズに依存した界面電子移動反応の特徴の解明を目的としたものである。

第1章では、微小な球形液／液界面における化学反応の重要性、バルク液／液界面を経たイオン移動、電子移動反応に関するこれまでの実験的、理論的な研究の背景について概観し、本論文の目的と位置づけについて述べている。

第2章では研究に用いたレーザー捕捉法の原理と、測定手法であるレーザー捕捉・顕微分光・電気化学法について述べている。また、この本研究で製作したシステムの応用例や性能についても論じている。

第3章では、油滴中のフェロセンと水相中のフェリシアン化物イオンとの間の界面電子移動反応について述べている。反応は透明薄層電極中で水相中のフェロシアン化物イオンのバルク電解により誘起し、油滴中のフェロセンにより蛍光消光される蛍光プローブを利用することにより、界面電子移動反応を直接観測することができることを示している。エマルション系全体での測定結果から反応の律速段階を明らかにし、エマルション系全体としても電子移動速度定数を求めた。しかしながら、この値はエマルション中に存在する様々なサイズの油滴／水界面における平均値を与えるに過ぎない。そこで、レーザー捕捉・分光・電気化学法を用いて、単一油滴毎の測定を行った。その結果、油滴が小さくなるに伴い、見かけの電子移動速度が増大することを見いだし、電子移動速度が油滴比表面積に依存することを示した。また、その比表面積依存性から単位表面積当たりの速度定数を求めることができること

を示した。油滴／水界面における電子移動速度を油滴のサイズの関数として議論することは、従来には無い試みであり、これに基づいて実験的に得られた電子移動速度を理論値と比較・検討している。

第4章では、電子移動速度定数の液間電位依存性と微小球形界面に特異的な油滴サイズ効果について述べている。液／液界面における液間電位差はNernst-Donnanの式により、両相に存在させたイオン種の活量比で現すことができる。そこで、界面電子移動反応速度の液間電位差依存性について検討を行った結果、油滴／水界面における電子移動反応の液間電位差依存性を初めて理論的に比較・検討することに成功した。また、デカメチルフェロセンを用いた系においてはフェロセンを用いた系とは異なり、液間電位差依存性を示さなかった。これは、液間電位差を決定しているテトラブチルアンモニウムイオンとデカメチルフェロセニウムイオンのイオン移動が原因と考えられることを議論している。

本研究の最も重要な知見として、油滴サイズが小さくなると（半径 $< 5\ \mu\text{m}$ ）、電子移動速度定数が油滴比表面積に依存しなくなる特異なサイズ依存性を初めて見いだしたことである。これは支持電解質や液間電位差に関わらず観測されるが、界面活性剤を添加することにより消失した。また、界面を経由するイオン移動電位の異なるフェロセン誘導体（ジメチルフェロセン、デカメチルフェロセン）を用いた系においても、同様のサイズ効果が観測されることを示した。このような知見から、油滴半径 $5\ \mu\text{m}$ 以下における特異的な油滴サイズ効果は油滴／水界面における界面構造の変化に起因することを結論した。

第5章では、これらの結果から得られた知見について総合的に総括した。

これを要するに、著者は、レーザー捕捉・顕微分光・電気化学システムを用いることにより、初めて油／水エマルション中の油滴一粒毎の油滴／水界面における電子移動反応速度を直接観測できることを示すとともに、微小球形液／液界面の特異性を明らかにしたものであり、分離化学、コロイド化学、液体化学などの広い研究分野の発展に重要な貢献を果たした。

よって著者は、北海道大学博士（理学）の学位を授与される資格あるものと認める。