化学修飾電極と生体膜

長 哲 郎・藤 平 正 道

東北大学薬学部 薬品物理化学講座 〒980 仙台市荒巻字青葉

Chemically Modified Electrodes and Biological Membrane

Tetsuo Osa and Masamichi Fujihira

Pharmaceutical Institute, Tohoku University, Aobayama, Sendai 980

The types of modification methods, the characterization of the modified surfaces, and the application of the modified electrodes are described. Factors important to the design of the electrocatalytic surfaces are deduced from the consideration of analogy between chemically modified electrodes for fuel cells and the membrane in mitochondria.

1. はじめに
2. 電極の化学修飾法
3. 化学修飾電極表面のキャラクタリゼーション
4. 化学修飾電極にどのような機能が期待できるか
5. 化学修飾電極の触媒電極への応用

1. はじめに

電気化学でいう電極は、イオン伝導性の電解質溶液と電子伝導性の金属または半導体とが接触している系¹⁾で用いられ、溶液中の化学組成の変化を電気信号に変換したり、電気エネルギーを化学物質に変換したりする場として各種のケミカルトランスデューサー、太陽電池、燃料電池などのエネルギー変換器、あるいは電気エネルギーを化学物質へ変換する電解合成などに広く利用されている。

一方生体機能の多くは膜という二次元的な構築物上に酵素などの高分子がある規則性を持って配列することにより、はじめてその機能を発現するような場合が多い²⁻⁵⁾。このように膜-酵素の複合系は二次元的な機能性材料をなしていると言える。エネルギーと化学物質との相互変換の場として両者を見る場合、電極系と生体膜との間には“ベクトル量”と“スカラー量”との相互変換素子としての根本的共通性がある。すなわち不均一界面における電子またはイオンなどの帯電粒子の選択的透過機能によりもたらされる静電ポテンシャルの電極間また

は膜内外での勾配と、均一系においては本来物質を構成している原子核と電子との相互作用により結合エネルギーなどとしてスカラー量的に内蔵されている化学物質の化学ポテンシャル勾配との、電気化学ポテンシャルという共通のものさしを介しての相互変換の場としての共通性がある。

しかしながら、電気化学研究の長い歴史にもかかわらず、しかも皮肉なことにその歴史は、今から190年前のGalvaniによる電極挿入によるカエルの筋肉の痙攣の発見にはじまるが¹⁾、今日まで電極表面を分子レベルでデザインし、生体膜とのアナロジーから高度な選択性をもった、あるいは効率の良い触媒機能を有する二次元的機能材料として追求した研究は少ない。本稿では生体膜を範として、機能性化合物でその表面を化学修飾することにより電極表面を意図的にデザインし、新しい機能性電極を開発しようとする著者らの研究を⁶⁾、これと深い関わり合いを持ち、近年国内外で活発に研究がなされるようになった修飾電極に関する一連の研究成果とともに概説することにする。

表題の化学修飾電極の研究は、1975年にMillerら⁷⁾と、Murrayら⁸⁾によって独立に報告されて以来、五年の年月を経て、初期の基礎的な研究から、次第に応用へと発展しつつある。著者らも研究の初期よりこの問題に前述の“biomimetic chemistry”の立場から独自に取組んできたが⁹⁻¹²⁾、初期の試みの多くは比較的容易に達成され、これらは、他の研究グループの仕事と共に総説

としてまとめられた⁶⁾。したがって著者らが化学修飾電極の研究を開始するに当たって、その指導原理として抱いていたイメージのようなものはこれから読み取っていただけたと思う。更にその後も修飾法^{13,14)}や主として電解合成への応用^{15,16)}を総説や解説に書いてきたので、これらも化学修飾電極になじみのない方々の理解の助けとなるであろう。またごく最近この分野の創始者の一人である Murray によるかなり詳しい総説も報告された¹⁷⁾。

ここでは電極素材である金属、カーボン、半導体などの表面に化学修飾を施した機能性電極について、その製造法、修飾表面のキャラクタリゼーション、化学修飾電極に期待できる各種機能、具体的応用例などを生体膜との関連で簡単に紹介する。

2. 電極の化学修飾法

化学修飾電極の研究は先にも述べたように Miller らによる光学活性フェニルアラニンメチルエステルをグラ

ファイトに化学結合させたキラル電極による不斉電解還元反応の報告⁷⁾と Murray らのケイ素化剤を介した酸化スズ電極表面上への電極活性物質の化学結合による固定の研究⁸⁾により始まっている。したがって化学的な結合方式としては共有結合が広く用いられているが、配位結合も可能である¹⁸⁾。また電極表面に高分子膜をコートし、それに機能性物質を包含させるか¹⁹⁾、高分子膜上の活性基に化学結合により機能性物質を固定して²⁰⁾も同様の効果が期待できることが明らかになってきており、化学修飾電極は広く解釈されるようになってきている。本来の化学修飾電極は、英語ではchemically modified electrodeのほか、chemically derivatized electrodeの用語がよく使用される。高分子被覆電極はpolymer coated electrodeと呼ばれ、化学修飾電極と区別されることもある。

化学結合による化学修飾電極の場合には電極の表面に化学結合しうる官能基を導入できれば、通常の有機化学反応を用いて種々の機能性物質を化学修飾できる。した

Fig. 1 炭素系電極の化学修飾法

Fig. 2 金属酸化物型半導体電極および金属電極の化学修飾法

がって、いままでにグラファイト、グラシーカーボン、パイロリティックグラファイトの炭素系電極、酸化スズ、酸化チタン、DSA (Rutile 構造の寸法安定性陽極) の金属酸化物半導体電極、チタン、白金の金属などが基板電極として用いられている。これらの修飾法は紙面の都合で網羅することはできないので、著者らの研究を中心に紹介する。

Fig. 1 には炭素系電極の化学修飾法を示す。空気酸化または湿式試薬酸化^{12,14,21)}、混酸によるニトロ化¹⁴⁾、真空下加熱後の臭化ビニルなどとの反応²²⁾、アルゴンプラズマ処理後のアンモニア、エチレンジアミンなどとの反応²³⁾、無線周波発振器 (radio frequency generator) による酸素プラズマ中での酸化とそれに続く塩化シアニルとの反応²⁴⁾などにより官能基を導入できる。グラファイト層に平行な面 (basal 面) は酸素と反応せず²⁵⁾、層に垂直な面 (edge 面) のみ反応する²⁶⁾との報告もあり、反応性に差があるものと考えられるが、前述の諸法はグラファイト面に関係なく官能基を導入できる。官能基が導入できれば、ついで種々の機能性化合物の化学修飾が可能であり、著者らの研究室では、アミド、エステル、カルボニル、エーテル、炭素-炭素、炭素-窒素の各結合の生成に成功している。

金属酸化物半導体電極と金属電極の化学修飾法を Fig. 2 に示す^{6,27)}。これらの電極では表面のヒドロキシル基を利用するので、金属電極の場合には、まず表面の酸化処理が行われる。有機ケイ素化合物の安定性を利用して、電極とシロキサン結合を介して官能基の導入を行う方法もあるが^{8,10,14,28)}、電極と機能性化合物との結合距離を短くするためには、表面ヒドロキシル基と機能性化合物の直接的なエステルまたはエーテル結合の生成^{11,27)}が

好ましい。例えば、半導体表面への色素の化学結合を利用した光電流発生時の光量子収率などはこの方法によって向上できる^{29,30)}。かくして得られた化学修飾電極の試薬や電極反応に対する安定性は、用途開発のための重要な因子であるが、まだ十分な研究が行われるには至っていない。通常の化学反応に対する安定性と類似の関係が予想され、エステル、カルボニル<アミド<エーテル<炭素-窒素、炭素-炭素の序列を考えてよいであろう。

前述の化学結合法を理想的に行えば、電極表面に機能性化合物の単分子層の膜を形成できることになるが、実際には基板電極表面の官能基の密度が低かったり、機能性化合物との反応が十分進行しなかったりして、十分密な単分子層の形成は容易でない。この問題の解決には高分子被覆電極によるのが効果的であると考えられる。すでに触れたが、さらに大別すると高分子被覆電極は次の4つの方法により製造されている。

- (1) 吸着法：高分子溶液からの吸着^{19,20,31,32)}、スピンコーティング³³⁾、電気化学的析出^{34,35)}
- (2) 重合法³⁶⁾
- (3) プラズマ放電重合^{37,38)}
- (4) 重合物との共有結合^{39~41)}

これらの諸法で電気化学的に安定な電極表面が生成でき、しかも、電子移動に対し多少の妨害があるとしても電極材質の電気的活性は通常損なわれず、また高分子膜の化学的状態も安定に保持される。

3. 化学修飾電極表面のキャラクタリゼーション

電極表面の化学修飾のための反応収率や被覆率を定量するほかに、電極面やその隣接分子との構造的、空間的、動的関係のようなミクロな環境を明らかにすることが必

要である。近時、表面の測定法は著しく発展しており、次のような測定法が利用されている。

(1) 電子分光法

- a. ESCA, Auger による表面化学種の同定と定量
- b. イオンエッチングを併用した表面深さ方向の組成変化の測定

(2) 分光学的方法

- c. 高感度紫外可視分光法による表面化学種濃度の決定（色素分子など）
- d. FTIR による表面化学種ないしは結合種の決定
- e. 共鳴ラマン分光法による表面化学種の振動スペクトル測定による配向性の情報
- f. 光音響分光法による表面化学種の確認
- g. 分光増感光電流スペクトルによる表面化学種の確認（色素修飾半導体電極の場合）
- h. 電気化学発光スペクトルによる表面化学種の確認（電気化学発光物質の化学修飾の場合）

(3) 電気化学的方法

- i. サイクリックボルタンメトリー (cyclic voltammetry) による表面電気化学活性種の定性および定量
- j. 化学修飾による電気二重層容量変化の測定
- k. LOSFET (liquid oxide semiconductor field effect transistor) の表面電気伝導度の測定

まず、電極表面に吸着ではなく化学結合していることの確認が必要である。これに対しては d 法ないし e 法が有効であろう。a 法もケミカルシフトの解析により化学結合に対し知見を与える。

次に化学修飾種の表面濃度の問題がある。前出の多くの方法は知見を与えはするが、定量的考察にはなかなか至らない。電極材質の含有元素と異なる元素、とくに金属が化学修飾種に含まれる場合は、a 法は有効であるが、C, O, N の定量は a 法ではほとんど不可能である。著者らは i 法を用いていくつかの化学修飾種の定量を行っている。

α -シクロデキストリン修飾グラファイト電極の α -シクロデキストリン表面濃度は、この化合物が電気化学的に不活性であるため i 法は使用できず、電気二重層容量の変化から計算した⁴²⁾。電極-溶液界面に有機化合物が吸着すると電気二重層のヘルムホルツ層の厚さが増し、電極-溶液界面の微分容量は低下する。電極表面を有機化合物で化学修飾したときも同様な微分容量の低下が認められ^{10,12,28)}、この関係を利用したわけである。

化学修飾基の電極との立体配置についての研究は、表

面濃度の測定よりさらに困難な問題である。著者らはある種の金属ポルフィリンの水溶液は酸素を電気触媒化学的に還元し、それらの化学修飾電極も同様な作用を有することを報告したが⁴³⁾、 α -*o*-アミノフェニル- β , γ , δ -トリフェニルポルフィリン鉄は酸化グラシーカーボンに対し、アミド基を介して平行に配向し (A)、一方、 α -*p*-アミノ

フェニル- β , γ , δ -トリフェニルポルフィリン鉄は垂直に配向すること (B) が予想され、酸素の還元に対し A は B より効果的であることが示された⁴⁴⁾。しかしこの配向規制は定性的議論の域を出ず、この分野の発展が望まれるところである。

4. 化学修飾電極にどのような機能が期待できるか

生体膜と電気化学システムのアナロジーから、電極反応の中心的役割をはたしている“場”である電極-溶液界面の分子レベルでのコントロールあるいはデザインは生体系で達成されているような高度な選択性を可能にすることが期待される⁶⁾。しかしながら一口に選択性といっても、生体系、特に酵素反応においてはいろいろな形でその選択性が発揮されている。通常の化学実験室でのランダムな溶液内化学反応に対し、酵素反応の特徴は主として酵素と基質とがある特定の空間配置をもって結合していることに由来している。したがって基質が本来そなえている最も反応性の高い部位のみが反応にあずかるのではなく、むしろそのような部位の反応は抑えられ、ある特定の部位のみが反応を受けることは酵素反応においてはごく普通に起こっている。すなわち特殊な立体空間構築による基質識別性や反応部位の固定および活性部位の反応選択性と高い触媒活性が酵素反応の高い選択性を保証しているといえる。化学修飾電極の出現により、電極表面を分子レベルでデザインして酵素反応選択性のこれらの要因を電極反応の場に付与することが可能になりつつある。

Fig. 3 には、これまで著者らが達成した化学修飾電極による種々の機能性電極の概要を示した。いずれもまだ基礎研究の段階で、実用化には至っていないが、発展の

Fig. 3 化学修飾電極の機能または用途

可能性を秘めている。分子のもつ機能は化合物の種類が豊富であるように、決して Fig. 3 に示したような機能だけには限られない。すなわち、今後化学修飾電極の種類が増加するに従って、現在では予測もつかないような機能を有する電極が出現することが期待される。次節では Fig. 3 に示された用途のうち、特に表題にある生体膜との関連において、特に興味を持たれる分野についていくらか詳しく紹介することにする。

5. 化学修飾電極の触媒電極への応用

すべての従属栄養の生物は結局そのエネルギーを酸化還元反応から得ている。しかし、嫌氣的発酵では燃料分子の實質上の酸化はなく、分子内の酸化還元なので発酵産物の酸化状態は燃料分子のそれと同じである。一方好氣的細胞においては燃料の嫌氣的経路の生成物をさらに分子状酸素を使って酸化し、エネルギーの大部分をこの後半の呼吸と呼ばれる過程によって得ている。たとえば解糖と呼ばれるグルコースから乳酸への嫌氣的変換と、グルコースから二酸化炭素と水への酸化の様準自由エネ

ルギー変化を比較すると、いかに呼吸によって多くのエネルギーが得られるかがわかる。

$$\Delta G^\circ = -47.0 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$\Delta G^\circ = -686.0 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$$

この呼吸のうち、電子伝達と呼ばれる過程では、トリカルボン酸サイクルという、燃料分子を二酸化炭素と水素原子にばらばらにする過程により放出された水素あるいはそれに等価な電子が、電子運搬酵素の鎖を流れ下り分子状酸素を還元する。その過程でそれら電子のもつ自由エネルギーの多くは酸化的リン酸化と呼ばれる反応によってとらえられ、ATP 分子のリン酸結合のエネルギーとして保存される。この電子伝達系物質の酸化還元電位を Fig. 4 に示した。結局この酸化還元連鎖反応の全反応は次のように表現される。

$$\Delta G^\circ = -52.7 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$$

しかもこの反応に共役して、最低 3 分子の ATP が生

Fig. 4 呼吸鎖電子伝達系物質の酸化還元電位

Cyt a, a₃, c, c₁, b はそれぞれチトクロム a, a₃, c, c₁ および b を示す。

CoQ は coenzyme Q (ユビキノン),

FP はフラビントタンパク質を示す。

産されると言われているから、NADH から酸素への電子伝達の全自由エネルギーの

減少の約40%が ATP の化学エネルギーに変換されている。このような生体系でのエネルギー変換システムがいかに巧妙なものであるかは、(3)式に示した化学反応を実験室で電池に組んで室温で作動させてみれば容易に理解されるであろう。この場合陰極では電子放出反応

がおき、陽極では電子受容反応

がおこる。25°C, pH=7.0 における(5)式、(6)式の反応の標準酸化還元電位は、それぞれ-0.32V, +0.82V であるから標準起電力は、

$$E^\circ = -\frac{\Delta G^\circ}{2F} = 1.1\text{V} \quad (7)$$

となる。ここに ΔG° は、(3)式の反応の標準自由エネルギーである。しかし、実際閉路にして電流をとりだすと分極のため電池電圧は電流値に依存して低下する。特にこのシステムでは、酸素分子の電極による水への還元は困難でそのための活性化過電圧は相当に大きく、通常陽極では、(6)式の代わりに、より反応速度の大きい

が起こる。(8)式の反応の 25°C, pH=7.0 における標準酸化還元電位は+0.27V であるから、実際に起こっている(5)、(8)式の反応による標準起電力は、0.59V で、電池として作動しているときの電池電圧はさらに低下す

るであろう。しかしながら電子伝達鎖の末端ではチトクロームオキシダーゼと呼ばれる酵素により酸素分子は直接水にまで還元され、酸素の酸化力は充分に利用されている。したがって、チトクロームオキシダーゼのような機能を持つ人工酵素を作りこれを電極上に固定すれば、(3)式の反応も十分電池として利用できる。すなわち燃料電池の酸素極に対しても、化学修飾電極によりかなりの成果が期待できる。

チトクロームオキシダーゼと酸素との反応の機構は現在もよくわかっていないが、チトクローム a および a₃ と呼ばれるヘムタンパク質と2つの銅イオンが酵素活性に関与していると言われている²⁾、したがって、電極表面を化学修飾して酸素分子に対して電子移動触媒作用のある電極を作ろうとするならば、まず第一にチトクロームオキシダーゼの活性中心と類似の構造を持つ化合物を固定することが考えられる。これまでに報告された酸素電極用触媒としてフタロシアニンやポルフィリンの金属錯体があるが、以上の観点から見れば、これらの金属錯体が触媒作用を示しているのは単なる偶然とはいえない。

この方面の修飾電極としては、共有結合によらないが、小沢らによる鉄フタロシアニンで物理的に被覆したグラファイト電極があり、酸素や過酸化水素の還元に白金黒程度の活性を示している⁴⁵⁾。Tarasevich らは、さらに金アマルガム電極や、グラファイト電極上に、ヘミン、ヘモグロビン、チトクローム c など生体系に存在する鉄錯体や、鉄、コバルトフタロシアニン合成錯体、さらには、鉄、コバルトフタロシアニンの高分子などを同様に物理的に吸着させ酸素や過酸化水素の還元に対する触媒作用を検討し、このような修飾電極が触媒活性を有することを報告している^{46~48)}。この他、フタロシアニンの高分子の中心金属として、マンガンあるいは鉄-スズ、鉄-銅などの混合系を用いた例もある⁴⁹⁾。

しかしながらこれまでのところ、共有結合で上記のような金属錯体を電極表面に固定したいいわゆる化学修飾電極は、著書らのグラシーカーボン表面にテトラフェニルポルフィリン誘導体を共有結合で固定し、酸素の還元反応に対する触媒作用を検討した例^{43,44)}のみである。これより先に Anson ら⁵⁰⁾は、Fe(III) プロトポルフィリンがパイロリティックグラファイト上に2種の吸着状態で吸着し、そのうちの一つが酸素の還元に対して触媒作用を有することを明らかにしている。

ポルフィリン化合物の酸素還元触媒の研究は、現時点では、電極表面への固定の前段階であるポルフィリン自

Fig. 5 Cyclic Voltammetric current-potential curves at Tokai glassy carbon electrode: A, 2×10^{-4} M Fe (III) TMP $^{5+}$; B, only O $_2$ (air-saturated); C, mixture of 2×10^{-4} M Fe (III) TMP $^{5+}$ and O $_2$ (air-saturated), and D, 10^{-3} M Fe (III) TMP $^{5+}$, no O $_2$. All solutions contain 0.05 M H $_2$ SO $_4$. Scan rate = 0.11 Vs $^{-1}$.

T. Kuwana, M. Fujihira, K. Sunakawa, and T. Osa: *J. Electroanal. Chem.*, **83**, 300 (1978)

身の化学修飾の研究が盛んに行なわれており、著書らの水溶性ポルフィリンによる酸素還元速度論的研究もその一つと言える⁵¹⁾。すなわち Fe(III)テトラキス(1-メチルピリジニウム-4-イル)ポルフィリンペンタクロリド (Fe(III)TMP $^{5+}$ 5Cl $^{-}$) は、水溶性であり、このポルフィリンを含まない 0.1N H $_2$ SO $_4$ 空気飽和水溶液の酸素のサイクリックボルタモグラム (CV 図) は、Fig. 5 の B のようになる。A, D は窒素下での 2×10^{-4} M, 1×10^{-3} M Fe(III)TMP の 0.1N H $_2$ SO $_4$ 水溶液の CV 図で(9)式に示すように Fe(III)TMP が可逆的に酸化還元されることが示されている。C は空気飽和した 2×10^{-4} M Fe(III)TMP の 0.1N H $_2$ SO $_4$ 水溶液の CV 図であり、A と B との単なる重ね合わせではなく、次式に示すように Fe(III)TMP が接触的に酸素を還元していることがわかる。

C のピーク電流は、ポルフィリン濃度とともに増大し、これから(10)式の反応速度定数が Fe(II)TMP $^{4+}$ の場合

Fig. 6 Porphyrin catalysts tested. I, Monomeric cobalt porphyrin; II, dimeric, face-to-face cobalt porphyrin with a six-atom linkage; III, IV, dimeric, face-to-face porphyrins with a four-atom linkage.

J. P. Collman, M. Marrocco, P. Denisevich, C. Koval, and F. C. Anson: *J. Electroanal. Chem.*, **101**, 118 (1979)

約 $10^8 \text{ M}^{-1} \text{ s}^{-1}$ であることがわかった。また、 $2 \times 10^{-4} \text{ M}$ 以上のポルフィリン濃度では電流値は一定に達し、酸素が拡散律速的に2電子還元されていることも明らかとなった。すなわちこのポルフィリンでは、酸素は過酸化水素までしか還元されない。

最近, Collman, Anson ら⁵²⁾は Fig. 6 に示すポルフィリンをジクロロメタン溶液からパイロリティックグラファイト上に吸着させたポルフィリンコート電極を用いて酸素の電気化学的還元反応をリングディスク電極法により検討した。その結果 Fig. 6 に示したII~IVのようなポルフィリン面が向き合った face-to-face ポルフィリンは酸素の還元電位をより正の方向にシフトさせ還元を容易にすることがわかり、しかもIIに比べ、III, IVの方が面間隔が酸素の還元に好都合で、両方の中心金属がCoのIVでは酸素還元の結果過酸化水素はほとんど生成せず、水にまで還元されていることが明らかになった。このように、チトクロームオキシダーゼとはほぼ同程度の活性を有する合成触媒が得られたことは今後の燃料電池用酸素極触媒の開発に新しい展望をもたらしている。

著者らの研究室ではこれとは別のアプローチで酸素の水への還元を追求している。すなわち次式に示すようにもし(10)式で生成した H_2O_2 を(11)式に示すような不均化反応により、

水と酸素に速やかに分解できれば、overall の反応では酸素を水にまで還元できることになる。(11)式の反応は、生体系ではカタラーゼという酵素によって効率よく分解されているが、合成された化合物では Fig. 7 に示すようなフタロシアニンが(11)式の反応を触媒することが知られている。したがって前述の $\text{Fe(III)TMP } 5\text{Cl}$ とフタロシアニンとの複合触媒系で酸素の還元を試み、ポルフィリンのみを添加した系よりも高い還元電流値を得た⁵³⁾。しかしながら今までのところ最適の Fe(III)OCPC を用いても還元電流は、4電子還元相当の電流値に至っておらず、今後この方面の発展が期待される。

(6)式の酸素の還元反応のみならず、この他にも活性化過電圧の高い電子移動反応は数多く知られている。これらの基質に対しても化学修飾電極のデザインと電子伝達酵素との関連を考察してみることは興味深い。有機物

Fig. 7 Phthalocyanines (Pc) synthesized.

Phthalocyanine=Pc

Fe(III)OCPC ; $\text{M}=\text{Fe(III)}$

$\text{R}_1 \sim \text{R}_8 = \text{COOH}$

Fe(III)OCPC-Im ; $\text{M}=\text{Fe(III)}$

$\text{R}_1 \sim \text{R}_3 = \text{COOH}$

$\text{R}_9 = \text{Imidazole}$

Fe(III)TCPC ; $\text{M}=\text{Fe(III)}$

$\text{R}_1, \text{R}_3, \text{R}_5, \text{R}_7 = \text{COOH}$

$\text{R}_2, \text{R}_4, \text{R}_6, \text{R}_8 = \text{H}$

Fe(III)TCPC Im ; $\text{M}=\text{Fe(III)}$

$\text{R}_1, \text{R}_3, \text{R}_5, \text{R}_7 = \text{COOH}$

$\text{R}_2, \text{R}_4, \text{R}_6, \text{R}_8 = \text{H}, \text{R}_9 = \text{Imidazole}$

Fe(III)DAPC ; $\text{M}=\text{Fe(III)}$

$\text{R}_2, \text{R}_3, \text{R}_4, \text{R}_5, \text{R}_7, \text{R}_8 = \text{H}$

Cu(II)OCPC ; $\text{M}=\text{Cu(II)}$

$\text{R}_1 \sim \text{R}_8 = \text{COOH}$

N. Kobayashi, M. Fujihira, K. Sunakawa,
and T. Osa: *J. Electroanal. Chem.*, **101**, 270
(1978)

質から分子状酸素へ電子輸送の本流には以下の4つの型の酸化還元酵素または電子伝達タンパク質が関与する。

(1) ピリジン系・デヒドロゲナーゼ、補酵素として NAD, または NADP を要求。(2) フラビン系デヒドロゲナーゼ、配合団としてフラビンアデニンヌクレオチド (FAD), または、フラビンモノヌクレオチド (FMN) をもつ。(3) 鉄-硫黄タンパク質。(4) チトクローム, 鉄-ポルフィリン配合団を含む。これらのタンパク質に加えて脂溶性の補酵素であるユビキノン (別名コエンザイム Q) も電子輸送の機能をもっている。これらのうち、チトクロームについては、すでに酸素を基質とするチトクローム c オキシダーゼとの関連で種々の酸素極触媒について述べてきたが、その他の例としては、上記の各種酵素の活性中心のうち、比較的その構造が簡単な鉄-硫

黄活性中心とキノン類の電極表面への固定の報告がある。

鉄-硫黄クラスターは、フェレドキシンとして空中窒素固定能を持った嫌気性細菌であるクロストリジウム、パストリアナムに最初に見い出されたが、NADH デヒドロゲナーゼの他、高等植物においてもクロロプラストに存在して光合成の電子輸送にも関与している。したがってもし鉄-硫黄クラスター構造を電極表面に固定し、しかもこの活性中心が電極と直接には電子交換が困難な溶液内の化学種に電子を容易に受け渡すならば、この仲介する活性中心を一種の‘mediator’または、‘electrocatalyst’と見なすことができる。このような電子移動触媒的な機能を付与することを目的として、Pickett ら⁵⁴⁾はチオールを末端にもつプロピルシリル化剤でまず SnO₂ 表面に -SH 基を導入し、ついでこの電極を鉄-硫黄クラスター [Fe₄S₄(SR)₄]²⁻ を含む DMF 溶液中に15分間浸し、新しい溶液で洗浄後、サイクリックボルタモグラムの測定したところ、0.01から1.5V・s⁻¹の範囲で掃引速度に比例する-1.34VvsSCEの可逆ピークを見出した。これは、[Fe₄S₄(SR)₄]²⁻のSRの一つ、またはそれ以上が表面-SH基と交換して、鉄-硫黄クラスターが電極表面に固定されたことを示している。しかしながら、彼らはこのコミュニケーション中で‘mediator’としての機能を示唆しているにもかかわらず、その後もこの電極の電子移動触媒電極としての成果は報告されていない。

この種の電極で、化学修飾電極の手法により実現された最初の系としては、Kuwana らのベンジジン化学修飾電極によるアスコルビン酸の電極酸化の例が挙げられる⁵⁵⁾。Kuwana らは、引きつづきキノン修飾電極を用いてNADHの電気化学的接触還元成功した⁵⁶⁾。NADHは通常溶液内でキノンと反応してNAD⁺となることが知られているので、この結果はまさに意図した通りと言える。この例のように、一般に化学修飾により電極表面に固定されても、その活性部位が溶液内で有していた性質は保存される場合が多い。この機能の保存則こそが化学修飾表面のデザインを可能にしている重要な因子であることはいうまでもない。

その他に、キノン類の電極触媒としては、ごく最近、Miller ちがドーパミンとポリメタアクリルクロリドとを反応させて得たポリマーを、グラシーカーボン上にディップコートした電極がNADHの電極酸化反応に触媒活性を有することを見いだした。

上記の例以外には、(5)式に示したニコチンアミドアデニンジヌクレオチド(NAD)⁵⁷⁾、アルキルピリジニウムイオン⁵⁸⁾を共有結合させた例やポリ(p-ニトロスチレ

ン)をコートした例⁵⁹⁾がある。

またこのように電極との間に電子交換可能な化合物を固定した場合には、電子移動反応に関与する活性中心と電極表面との距離が明確に規定されているので、電極界面での電子移動反応の研究に新しい方法を提供する。これに関連したことは不可逆的に強く化学吸着した系については、Hubbard らのかかなり詳しい研究がある^{60,61)}。

以上のように生体系の酸化還元酵素に比べ機能において(ましてや選択性においては問題にならないほど)現時点では、その電子移動触媒機能は劣っているが、いずれにせよこの分野の研究はまだ緒に着いたばかりであり、今後の発展がおおいに期待されるところである。

文 献

- 1) J. O'M. Bockris, A. K. N. Reddy: "Modern Electrochemistry", Plenum Press (1970)
- 2) A. L. Lehninger: "Biochemistry", Worth Publishers (1970)
- 3) 香川靖雄: "生体膜と生体エネルギー", 東京大学出版会 (1975)
- 4) 堀尾武一: 化学総説 6, "生体物質の化学構造と機能", 東京大学出版会 (1974), p.25
- 5) 妹尾学編: "膜の機能", 共立出版 (1977)
- 6) 藤平正道, 長哲郎: 電化, **45**, 270 (1977)
- 7) B. F. Watkins, J. R. Behling, E. Kariv, L. L. Miller: *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 3549 (1975)
- 8) P. R. Moses, L. Wier, R. W. Murray: *Anal. Chem.*, **47**, 1882 (1975)
- 9) N. R. Armstrong, A. W. C. Lin, M. Fujihira, T. Kuwana: *Anal. Chem.*, **48**, 741 (1976)
- 10) M. Fujihira, T. Matsue, T. Osa: *Chem. Lett.*, **1976**, 875
- 11) T. Osa, M. Fujihira: *Nature*, **264**, 349 (1976)
- 12) M. Fujihira, A. Tamura, T. Osa: *Chem. Lett.*, **1977**, 361
- 13) 藤平正道, 長哲郎: 化学工業, **28**, 922 (1977)
- 14) 藤平正道, 長哲郎: ぶんせき, **1978**, 495
- 15) 長哲郎: 化学, **34**, 534 (1979)
- 16) 長哲郎, 藤平正道: 化学増刊, **86**, Electroorganic Chemistry (1980) p.7
- 17) R. W. Murray: *Acc. Chem. Res.*, **13**, 135 (1980)
- 18) N. Oyama, F. C. Anson: *J. Electroanal. Chem.*, **88**, 289 (1978)
- 19) J. Janata: *J. Am. Chem. Soc.*, **97**, 2914 (1975)
- 20) L. L. Miller, M. R. Van de Mark: *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 639 (1978); *J. Electroanal. Chem.*, **88**, 437 (1978)
- 21) M. Fujihira, T. Osa: "Progress in Batteries & Solar Cells," Vol. 2, JEC Press Inc., Cleveland (1979), p.244

- 22) S. Mazur, T. Matsusino, K. Cammann: *J. Am. Chem. Soc.*, **99**, 3888 (1977)
- 23) N. Oyama, A. P. Brown, F. C. Anson: *J. Electroanal. Chem.*, **87**, 435 (1978)
- 24) J. F. Evans, T. Kuwana: *Anal. Chem.*, **49**, 1632 (1977)
- 25) J. M. Thomas, E. L. Evans, M. Barber, P. Swift: *Trans. Faraday Soc.*, **67**, 1875 (1971)
- 26) B. E. Firth, L. L. Miller, M. Mitani, T. Rogers, J. Lennox, R. W. Murray: *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 8271 (1976)
- 27) 藤平正道, 長哲郎: 電気通信学会信学技報, **ED 78-12**, 19 (1978)
- 28) M. Fujihira, T. Matsue, T. Osa: *Elektrochim.*, **13**, 1679 (1977)
- 29) M. Fujihira, N. Ohishi, T. Osa: *Nature*, **268**, 226 (1977)
- 30) T. Osa, M. Fujihira, T. Kubota, N. Ohishi: ACS/CSJ Chemical Congress, Extended Abstracts, Inorg. No. 167, April 1-6, Hawaii (1979)
- 31) M. R. Van de Mark, L. L. Miller: *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 3223 (1978)
- 32) N. Oyama, F. C. Anson: *J. Am. Chem. Soc.*, **101**, 739 (1979)
- 33) H. Tachikawa, L. R. Faulkner: *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 4379, 8025 (1978)
- 34) A. Merz, A. J. Bard: *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 3222 (1978)
- 35) F. Bruno, M. C. Pham, J. E. Dubois: *Electrochim. Acta*, **22**, 451 (1977)
- 36) M. C. Pham, P. C. Lacaze, J. E. Dubois: *J. Electroanal. Chem.*, **86**, 147 (1978); *ibid.*, **99**, 331 (1979)
- 37) K. Doblhofer, D. Nölte, J. Ulstrup: *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.*, **82**, 403 (1978)
- 38) R. Nowak, F. A. Schultz, M. Umana, H. Abruna, R. W. Murray: *J. Electroanal. Chem.*, **94**, 219 (1978)
- 39) K. Itaya, A. J. Bard: *Anal. Chem.*, **50**, 1487 (1978)
- 40) J. R. Lenhard, R. W. Murray: *J. Am. Chem. Soc.*, **100**, 7870 (1978)
- 41) M. S. Wrighton, R. G. Austin, A. B. Bocarsly, J. M. Bolts, O. Haas, K. D. Legg, L. Nadjo, M. C. Palazotto: *J. Electroanal. Chem.*, **87**, 429 (1978)
- 42) T. Matsue, M. Fujihira, T. Osa: *J. Electrochem. Soc.*, **126**, 500 (1979)
- 43) N. Kobayashi, T. Matsue, M. Fujihira, T. Osa: *J. Electroanal. Chem.*, **103**, 427 (1979)
- 44) N. Kobayashi, M. Fujihira, T. Osa: unpublished
- 45) A. Kozawa, V. E. Zilionis, R. J. Brodd: *J. Electrochem. Soc.*, **117**, 1470 (1970)
- 46) V. A. Bogdanovskaya, M. R. Tarasevich: *Elektrochim.*, **11**, 914 (1975)
- 47) G. I. Zakharkin, M. R. Tarasevich: *Elektrochim.*, **11**, 1019 (1975)
- 48) K. A. Radyushkina, M. R. Tarasevich, S. I. Andrusseva: *Elektrochim.*, **11**, 1079 (1975)
- 49) A. J. Appleby, M. Savy: *Electrochim. Acta*, **21**, 567 (1976)
- 50) A. P. Brown, C. Koval, F. C. Anson: *J. Electroanal. Chem.*, **72**, 379 (1976)
- 51) T. Kuwana, M. Fujihira, K. Sunakawa, T. Osa: *J. Electroanal. Chem.*, **83**, 299 (1978)
- 52) J. P. Collman, M. Marrocco, P. Denisevich, C. Koval, F. C. Anson: *J. Electroanal. Chem.*, **101**, 117 (1979)
- 53) N. Kobayashi, M. Fujihira, K. Sunakawa, T. Osa: *J. Electroanal. Chem.*, **101**, 269 (1979)
- 54) R. J. Burt, G. J. Leigh, C. J. Pickett: *J. Chem. Soc. Chem. Comm.*, **1976**, 959
- 55) J. F. Evans, T. Kuwana, M. T. Henne, G. P. Royer: *J. Electroanal. Chem.*, **80**, 409 (1977)
- 56) D. C. Tse, T. Kuwana: *Anal. Chem.*, **50**, 1315 (1978)
- 57) N. R. Armstrong, M. E. Henne, T. Kuwana, Abstract of November 1975, ACS meeting, Mexico City
- 58) P. R. Moses, R. W. Murray: *J. Am. Chem. Soc.*, **98**, 7435 (1976)
- 59) J. B. Kerr, L. L. Miller: *J. Electroanal. Chem.*, **101**, 263 (1979)
- 60) R. F. Lane, A. T. Hubbard: *J. Phys. Chem.*, **77**, 1401 (1973); **77**, 1411 (1973)
- 61) R. F. Lane, A. T. Hubbard: *J. Phys. Chem.*, **79**, 808 (1975)

人工膜の性能評価法 日本膜学会編「膜」第6巻 第3号 特集増刊

B 5 判 100ページ

定価 2800円

日本膜学会会員領価2000円

膜を利用する技術開発に当って膜の性能を正しく評価することは基本的かつ重要な課題であることは今更論をまたないところである。しかしながら、これまで数多くの技術者が膜を取扱うに当って、個々の技術情報について把握しているつもりが、一旦、膜の性能評価法となるとまとまった概念を得ているとはいえない難い現状にあった。

このたび我国において第一線の膜研究者によって人工膜の性能評価法について基礎から応用まで一貫した考えの下で、最新の情報と方法をまとめることができた。

1. 膜透過概論……………中 垣 正 幸
2. 酵素固定化膜の性能評価法……鈴木周一・軽部征夫
3. マイクロカプセル膜の性能評価法…近 藤 保
4. 液々透過膜の性能評価法……………山 田 純 男
5. イオン交換樹脂膜の性能評価法……糸 井 滋
6. 気体透過膜の性能評価法……………仲 川 勤
7. 限外ろ過膜の性能評価法……………橋 本 光 一
8. 逆浸透膜の性能評価法……………木 村 尚 史
9. 膜トビックス……………丹 沢 宏