

氏名	いちえだ のぶゆき 市枝 信之
学位(専攻分野)	博士(工学)
学位記番号	博甲第323号
学位授与の日付	平成15年7月25日
学位授与の要件	学位規程第3条第3項該当
研究科・専攻	工芸科学研究科 材料科学専攻
学位論文題目	Elucidation of charge transfer reactions through a liquid membrane and a bilayer liquid membrane based on the fundamental electrochemistry (主査)
審査委員	教授 木原 壮林 教授 寺本 正明 教授 川面 澄 助教授 前田 耕治

論文内容の要旨

電荷(イオン・電子)が膜(M)を介した2つの水相(W1、W2)間を移動する反応すなわち電荷の膜透過反応の定量的理解は、イオンの膜分離やイオン選択性電極などの膜の分析化学的利用のみならず、生体膜反応を理解するうえでも重要である。電荷の膜透過反応の解析に有用な手法の1つは、膜透過イオン移動ボルタモグラム{VITTM: W1、W2間に印加した電位差(膜電位)と2水相間を流れるイオン移動電流(膜電流)関係曲線}の測定であるとされているが、反応が極めて単純な場合を除いて、電流と電位の関係を解析的に解くことができないため、VITTMに立脚して膜界面反応や膜系の組成を定量的に評価することは困難であった。

本申請の論文では、計算機化学の手法に立脚して、多様な条件下でのVITTMの特性を明らかにするとともに、脂質二分子膜(BLM)のような超薄膜で実測したVITTMの解析を行い、BLMを介したイオンや電子の透過反応の特徴を明らかにしている。また、イオンの膜透過反応の解析の基礎となるイオンの水和エンタルピーの評価法を、計算機化学に立脚して提案している。

第1章では、膜内でのイオン移動によって形成される拡散層が重ならない条件下で、VITTMのデジタルシミュレーション法を確立し、様々な組成の膜系で得られるVITTMの次の(a)~(c)のような特性を、W1|MおよびM|W2界面におけるイオン移動反応の共役を念頭において調べている。(a)膜系がただ1種類の目的イオンを含む場合でも、1~3の正負の電流ピーク対が観察され、その数は目的イオンがいずれの相に含まれるかに依存する(VITIESでは1つのピーク対)、(b)正負のピーク間の電位差が、W|M界面イオン移動反応の可逆性だけでなくW1|MおよびM|W2界面で移動するイオンの濃度比にも依存する、(c)ピーク電位、ピーク電流が2界面で移動するイオンの ΔG_{tr}^0 だけでなくバルク濃度の比にも依存する。

2章では、上述のデジタルシミュレーション法を拡張し、イオンの膜透過に対する膜厚(d)の影響を調べている。dが1mmのときには、膜内でのイオンの拡散に律速された電流ピークが観察されるが、dを界面に形成される拡散層の厚さ(約200μm)以下にすると、拡散層が膜内で重なるため、ピークを持たないVITTMが得られ、膜を薄くするに従って電流が増大すること明らかにしている。BLMを用いて実測したVITTMのピーク電流密度と10nm程度のdの

超薄膜に関するシミュレーション結果とを比較して、BLM 中ではイオンの拡散は極めて遅く、超薄膜であるにもかかわらず膜内で拡散層が重ならないと結論している。

第3章では、BLM を介した電子移動反応について、実験、理論の両面から検討している。同電子移動反応のVITTM と BLM を介したイオン移動反応のそれとを比較して、同電子移動反応には、イオン移動反応と同程度の速度で進むものとイオン移動反応の数十倍の速度で進むものとの2種類があることを見出し、前者は酸化・還元体の拡散に律速されたもの、後者は酸化・還元体間での電子授受に律速されたものであると推測している。

第4章では、水和イオンクラスターの分子軌道計算を行い、イオン-水分子間のドナーアクセプター相互作用を評価し、ハロゲン化物イオンと水分子との間には共有結合性が無いが、単原子陽イオンと水分子との間には共有結合性があることを明らかにしている。また、得られた結果を基に、イオンと水との間に働く、遠距離相互作用、近距離相互作用および配位子場安定化効果の3つを念頭に置いて、単原子陽イオンの水和エンタルピーを求める半経験式を提案している。

論文審査の結果の要旨

本論文では、電荷（イオンや電子）の膜透過過程の基礎電気化学的理解を目指して、膜透過電荷移動ボルタモグラムの特性を計算機化学を駆使して明らかにしている。また、その結果を応用して、脂質二分子膜(BLM)のような超薄膜を介した電荷移動反応の特徴を解析している。とくに、BLM 中でのイオンの拡散速度や電子移動反応の特異性の指摘は興味深い。さらに、イオンの膜透過反応を支配するイオンの水和エンタルピーの評価法を、イオン-水間に働く近距離相互作用、遠距離相互作用および配位子場安定化効果を念頭において提案している。近距離相互作用の評価にDV-X α 分子軌道法を活用した点は特筆に値する。これらの結果は、電気化学や電気分析化学の分野で高く評価されるのみならず、膜化学および生物電気化学の分野にも寄与するものと考えられる。

本論文の内容は、主として以下の1~4の論文（いずれもレフェリー制）に発表されている。それらのうち申請者を筆頭著者とするものは3編である。5~10の論文も一部参考にしている。

1. N. Ichieda, O. Shirai, M. Kasuno, K. Banu, A. Uehara, Y. Yoshida and S. Kihara, Characteristics of voltammograms for ion transfer through a membrane, *J. Electroanal. Chem.*, 542 (2003) 97–107.
2. N. Ichieda, O. Shirai, Y. Yoshida, K. Maeda M. Torimura and S. Kihara, Voltammetric elucidation of ion transfer through an extremely thin membrane, *Electroanalysis*, in press.
3. H. Shiba, K. Maeda, N. Ichieda, M. Kasuno, Y. Yoshida, O. Shirai and S. Kihara, Voltammetric study on the electron transport through a bilayer lipid membrane containing neutral or ionic redox molecules, *J. Electroanal. Chem.*, in press.
4. N. Ichieda, M. Kasuno, K. Banu, H. Nakamatsu and S. Kihara, Evaluation of hydration enthalpies of monoatomic ions by considering both long-range and short-range interactions, *J. Phys. Chem. B*, in press.
5. N. Kurauchi, Y. Yoshida, N. Ichieda, H. Ohde, O. Shirai, K. Maeda, S. Kihara, Membrane transport

- processes in the presence of an applied electrical potential gradient parallel to the aqueous | membrane interface, *J. Electroanal. Chem.*, 496 (2001) 118–123.
6. A. Uehara, Y. Yoshida, N. Ichieda, K. Maeda, Y. Kitatsuji, Z. Yoshida and S. Kihara, Voltammetric understanding of chelate extraction process, *Anal. Sci. (suppl.)*, 17 (2001) 227–230.
 7. S. Kihara, N. Kurauchi, Y. Yoshida, N. Ichieda, M. Kasuno, K. Banu and K. Maeda, Membrane transport processes in the presence of an applied electrical potential gradient parallel to the aqueous|membrane Interface, *Anal. Sci. (suppl.)*, 17 (2001) 321–323.
 8. K. Banu, M. Kasuno, N. Ichieda, A. Uehara, Y. Yoshida, K. Maeda and S. Kihara, Redox behavior of vitamin E at the water|1,2-dichloroethane solution interface, *Anal. Sci. (suppl.)*, 17 (2001) 1035–1036.
 9. Y. Yoshida, H. Yoshinaga, N. Ichieda, A. Uehara, M. Kasuno, K. Banu, K. Maeda and S. Kihara, Ion transfer reactions across the aqueous|organic solution interface in the presence of phospholipid layer adsorbed on the interface, *Anal. Sci. (suppl.)*, 17 (2001) 1037–1039.
 10. N. Kurauchi, Y. Yoshida, N. Ichieda, M. Kasuno, K. Banu, K. Maeda, S. Kihara, Membrane transport in the presence of an applied electrical potential gradient parallel to the aqueous | membrane interface, *J. Electroanal. Chem.*, 526 (2002) 101–106.