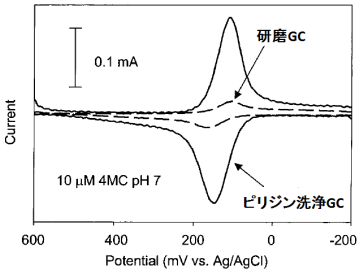
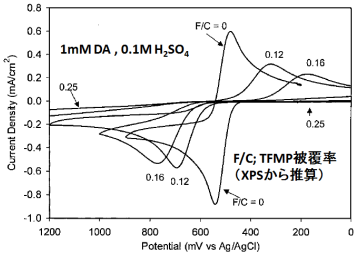
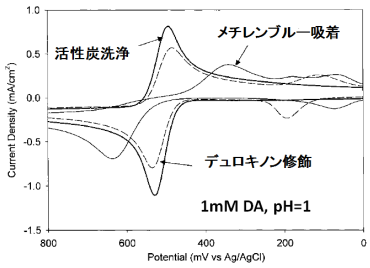
作用電極について（8）　　渡辺訓行　（ビー・エー・エス）

カテコールをはじめとしてキノン-ハイドロキノン系の電気化学は長年、研究が続けられてきており、種々の関連分野にまたがる重要なテーマである。最近でも D.H. Evans らによる興味深い報告がある[3)]。その話はいずれ触れるかもしれないが、今回も炭素電極表面処理と絡めて McCreery らの文献から題材をとった[1),2)]。前回は活性炭処理後の有機溶媒洗浄により電極活性が向上することにふれたが、ピリジン洗浄も同様な効果をもつ。ピリジン洗浄した GC 電極ではカテコール類の電子移動速度が増すだけでなく電極への吸着も顕著に増加する（右図、4-メチルカテコールの場合、10 μM の微量、研磨のみでは拡散波主体、ピリジン洗浄電極では吸着波主体で若干の拡散波、ピーク電位幅も減少していることに注意）。





カテコールの電極への吸着が電子移動に重要な役割を担うというのが今回の主題である。その裏付けとなる実験結果は以下の 2 つである。1 つは、カテコール類は GC 電極を単分子膜で修飾すると著しい電子移動速度の低下（酸化還元ピーク電位幅が 1 電子可逆系に見られる 60 mV より大きくなる）か、全く電子移動を観測できなくなる。これは他の外圏移動型分子種とは大きく異なる特徴である（外圏型分子では殆ど影響を受けない。受けてもせいぜい 2~10 倍くらいであるが、カテコールでは桁の変化、例えば 1000 倍とか）。例えば、トリフルオロメチルフェニル基（TFMP）を被覆した GC 電極では被覆率の増加とともにドーパミン（DA）の電子移動は急激に遅くなる（中図、ピーク電位幅の急激な増加から判断されるように）。このような電子移動速度の著しい低下はメチレンブルーのような分子の吸着によっても同様に惹き起こされる。ところがキノンのようなカテコール類縁分子を吸着させた場合は、ドーパミンや 4-メチルカテコールなどの吸着は妨げられるものの電子移動速度の低下は軽微である（右図）。これが 2 つ目の理由である。カテコール類縁体であるデュロキノンで予め単分子吸着した電極におけるドーパミンのピーク電位幅の増加（活性炭洗浄電極におけるものと比較して）は軽微である。一方、メチレンブルーを単分子吸着させたものとの相違は歴然としている（図で 200 mV から卑電位の波は吸着したメチレンブルーやデュロキノンに由来）。このように、カテコールの電子移動にはカテコール自身の吸着を含めキノンの吸着が大きな役割を果たすことが窺がわれる。



1) S.H. DuVall and R.L. McCreery,　Anal. Chem., 71, 4594, (1999)
2) S.H. DuVall and R.L. McCreery,　J. Am. Chem. Soc.,122, 6759, (2000)
3) A. Rene and D,H. Evans, J. Phys. Chem. C, 116, 14454, (2012)

本文の内容を無断で引用・複写・複製することを禁じます。
ビー・エー・エス株式会社　03-3624-0331　http://www.bas.co.jp/1425.html