

実験結果が教えてくれること



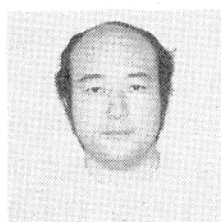
若者

桑畑 進*

筆者は、学部4年と修士課程の時は電気化学の講座に所属し、博士課程を物理化学の講座で過ごし、その後再び元の電気化学の講座に助手として戻り現在に至っております。その間色々な先生の御指導の御陰により、ようやく人並の実験ができるようになりました。一つの実験を行っていくには当然ながらその計画を綿密に立てて、その上で実際に取り掛かることとなりますが、得てして思惑通りに行かないことが多いものです。悪い方向へと向かってしまい挫折感に浸ることもあれば、思わぬ拾い物をして幸福な気持ちとなることもあります。より完璧な実験計画を立てるためには日頃の地道な勉強が必要であり、実験が計画通りに進行すれば勉強の成果が結果として現れてくることとなります。しかし、思っていたのとは違う結果が現れた時には、その結果が何を語りかけているのか耳を傾けることが重要であるという諸先輩方の忠告がだんだんと分ってくるようになってきました。まだまだ若輩者であり豊富な経験は持ち合せていませんが、これまでの自分自身の研究者としての反省の意味も込めて、実験結果が著者に教えてくれたことを少し披露させていただきます。

冒頭に述べましたように、筆者は博士課程に進学する際に研究室を变りました。そこは金属錯体や生体関連物質を取り扱っている研究室であり、実験方法や考え方が元の所とは随分異なっていたので、たいへん刺激を受けました。そこで与えられたテーマは、「モリブデン-鉄クラ

スターを被覆した電極による水溶液中の小分子の還元反応」というものであり、著者がそれまでに電気化学だけを研究していた状況を考慮して頂いたものでありました。モリブデン-鉄クラスターは還元反応を行う生体の酵素の活性部位のモデル化合物として研究が行われているもので、その還元体は酵素と同様に非常に強い還元力を有しております。そしてアジド、アルキルアジド、あるいはアセチレンなどの小分子を還元できることがすでにわかっておりました。そこでそれらの反応機構を明らかにすることから研究を開始いたしました。ある時、他の分子の還元反応も手掛けてみてはということになり、候補に上がったのが硝酸イオン (NO_3^-) でありました。硝酸イオンは先に述べました分子に比べると水溶液中での安定性はかなり高いものであると考えられており、そのナトリウムやカリウムの塩は電気化学の分野では安定さゆえに支持電解質として用いられ、筆者も修士過程の時にはよく使っていたものでありました。それゆえ、その話を聞くや否や「それは無理では!」という気持ちになり、実際先生にそのようなことを言ったことを記憶しております。しかし、先生の情熱に押されて、取り敢えず実験してみることにしました。当時学部4年の学生と一緒に準備をし、実験を開始してしばらくするとその学生が「アンモニアが出てますよ。」と報告してくれました。硝酸イオンは安定であると信じ込んでいる筆者には簡単にはその事実を認めることができず、実験準備の際に混入したのではないかという疑問を持ち早々にその実験を切り上げて、用心深く器具を洗浄して再度行うことにしました。何度行ってもアンモニアは発生し、それはあたかも「そろそろ先入観をすてたら。」と語りかけているようでありました。さ



*Susumu KUWABATA
1958年5月28日生
昭和59年大阪大学大学院工学研究科応用化学専攻前期課程修了
現在、大阪大学工学部応用化学科、助手、工学博士、電気化学、

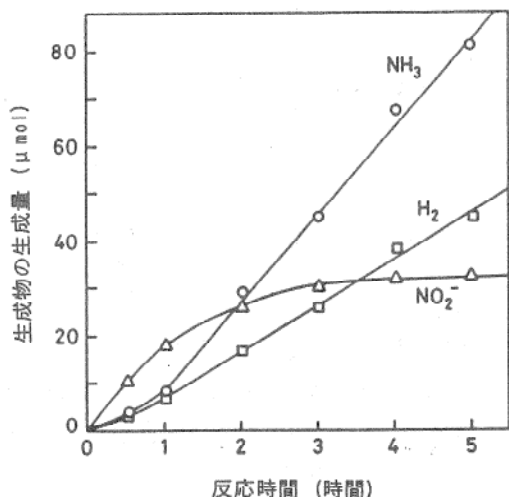


図1 モンブデン-鉄クラスター([Bu₄N]₃[Mo₂Fe₆S₈(SPh)₉])を被覆したグラッシーカーボン電極によるNO₃⁻の電解還元生成物の生成量の経時変化。電解液：50mM NaNO₃を含む0.2M リン酸緩衝水溶液 (pH 10, 30ml)。還元電位：-1.25 V vs. SCE.

すがに認めざるをえない状況となり、真剣にその実験と取り組んだ結果、図1に示すように副反応としてのプロトンの還元による水素発生とともに、硝酸イオンがまず2電子還元されて亜硝酸イオン(NO₂⁻)が中間体として生成し、次いで6電子還元反応によってアンモニアが生成するという、全体で8電子の還元反応が起きている反応機構を明らかにすることができました¹⁾。このことはひとえに筆者が勉強不足であることを物語っているに過ぎないことではありますが、「先入観を捨てる。」という科学者としての基本的な精神をたたき込んでくれる事件でありました。

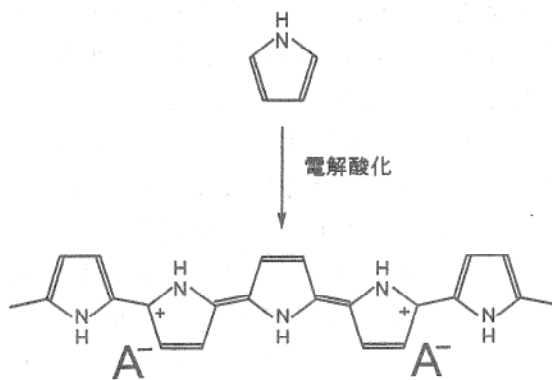


図2 ポリピロールの合成 (A⁻=電解質アニオン)

次は電気化学の講座で助手となって間の無い頃の話であります。電解重合によって合成される導電性高分子の導電性を支配する因子を明らかにしようということになり、まず手始めにポリピロールについて研究を開始しました。ポリピロールは図2に示すようにピロールと支持電解質を溶解した水溶液を電解酸化すると重合し、電極表面に高分子膜として析出いたします。その際に高分子内に正電荷が発生し、その電荷補償のために電解質アニオンが膜中に取り込まれます。そして正電荷が高分子内を自由に動き回ることによって導電性が発現いたします。そこで、高分子膜中に取り込まれた電解質アニオンが高分子の導電性と関係があるのではないかと考え、色々なアニオンを取り込んだポリピロール膜を合成することにしました。それまでは、ClO₄⁻, Cl⁻, BF₄⁻, あるいはPF₆⁻など、おもに無機のアニオンが取り込まれたポリピロールが合成され、研究が行われていましたので、それでは有機のアニオンを入れてやろうと考え、ナフタレンやアントラキノンに1つ、2つ、3つそして4つのスルホン酸イオン基が置換した有機スルホン酸イオンの誘導体とそれに加えて酢酸イオンを取り込んだポリピロール膜の合成を、当時修士課程2年の学生と試してみました。有機スルホン酸のナトリウム塩を支持電解質に用いてピロールの酸化重合を行うと、それぞれのアニオンが取り込まれたポリピロールを合成することができ、それらの電導度を調べると1つの分子により多くのスルホン酸イオン基が置換されたものを取り込ませたポリピロールほど電導度は低下することがわかり、高分子膜中のアニオンの分散の度合いが導電性と関係していることがわかってきました²⁾。いっぽう酢酸ナトリウムを支持電解質に用いてピロールの電解酸化を行うと、はじめは酸化反応が起こり非常に薄いポリピロール膜が電極表面に析出するのですが、その後酸化反応は停止してしまい、どうしても電導度の測定が行えることのできる膜厚のポリピロール膜を合成することはできませんでした。「何故だろう。カルボン酸基が何か悪いことでもしているのかな。」という程度のことはそのとき思ったのでありますが、修士論文

の発表会の日も近付いており、その学生にはとにかく有機スルホン酸イオンを取り込んだポリピロールの研究に専念してもらい、筆者自身も酢酸ナトリウムを用いるとポリピロールが成長しないことは頭から消え去っていました。その研究がある程度一段落したある時、学生たちと強酸、弱酸が関係した研究について話をしている時に、筆者は「弱酸はその共役塩基が正電荷をもつプロトンを強く引き付けてなかなか放さないから弱い酸なのだ。」と高校生でも知っていることを自慢気に話していて、それと同時に先の酢酸ナトリウムとポリピロールの成長の関係も高校生の知識で説明できるのではと思いついたのであります。早速酢酸よりも強い色々なカルボン酸のナトリウム塩を支持電解質に用いてピロールの電解酸化を行ってみると、より強い酸のナトリウム塩を用いる程ピロールが酸化重合されやすくそれぞれのカルボン酸イオンを取り込んだ厚い膜厚のポリピロール膜が成長し、それらの電導度を調べてみると取り込ませたカルボン酸イオンの酸解離定数 (pK_a) との間に

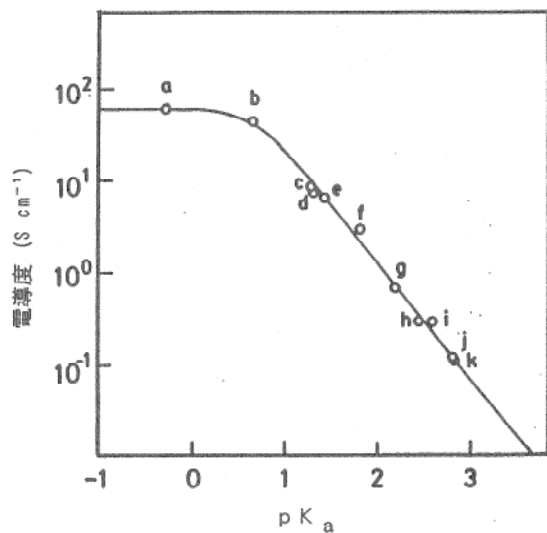


図3 種々のカルボン酸イオンを取り込ませたポリピロールの電導度とカルボン酸の pK_a との関係。

a) トリフルオロ酢酸イオン, b) トリクロロ酢酸イオン, c) ジクロロ酢酸イオン, d) シュウ酸モノイオン, e) 2, 4-ジニトロ安息香酸モノイオン, f) マレイン酸モノイオン, g) オルトニトロ安息香酸イオン, h) シアノ酢酸イオン, i) モノフルオロ酢酸イオン, j) マロン酸モノイオン, k) 3, 5-ジニトロ安息香酸イオン。

図3のような関係があることがわかりました³⁾。つまり pK_a が大きく、よりプロトンを強く引き付けるカルボン酸イオンを取り込ませるとポリピロールの電導度は低下し、カルボン酸イオンがポリピロール中の正電荷を引き付けて動きにくくすることが導電性に影響を及ぼしているのではないかという結論に達することができました。その後、カルボン酸イオンとポリピロールの正電荷との結合・解離平衡反応式を考えることによって図3の電導度の変化を定量的に評価できるようになりました⁴⁾。そしてはじめの酢酸ナトリウムを用いたピロールの電解酸化の場合、酢酸の pK_a が4.7であり、そのイオンが取り込まれたポリピロールは非常に電導度が低く、最初の酸化により絶縁性に近いポリピロールが電極表面に析出するため、その以上電流を流すことができなくなるために連続した高分子の成長が起こらなかつたと考えることができます。今から思えば、ポリピロールが成長しなかつた最初の実験結果がしきりに筆者に導電性に影響する大きな因子を教えてくれようとしていたのに、それを無視していたような気がいたします。

まだ他にも色々な現象と出くわし、喜んだり悲しんだりしつつ実験結果は多くの知識を提供してくれました。後世まで残る雑誌に掲載されることを考慮いたしまして、筆者の勉強不足による恥をさらすだけの経験談は避けて、恥をかきながらも喜べた話だけを紹介するに留めさせて頂きます。喜んだにせよ悲しんだにせよ実験事実と対談が成立した時には知識の増加や場合によっては人間としての成長さえも促してくれますが、語りかけてくれていることに気が付かないことは科学者として最も恥かしいように思います。しかし、そのようなことは今までも多々あったと思いますし、これからもあることでしょう。人の話を聞くのが巧い人がいるように、筆者は実験結果の話を聞くのが巧い研究者になりたいと思っているこの頃であります。

最後になりましたが、本稿の執筆の機会を与えて頂きました本誌編集委員である大阪大学工学部応用化学教室の野村正勝教授に感謝申し上げます。

参 考 文 献

- 1) S. Kuwabata, S. Uezumi, K. Tanaka and T. Tanaka : *Inorg. Chem.*, 25, p. 3018 (1986).
- 2) S. Kuwabata, K. Okamoto and H. Yoneyama : *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1*, 84, p. 2317 (1988).
- 3) S. Kuwabata, J. Nakamura and H. Yoneyama : *J. Chem. Soc., Chem. Comm.*, p. 779 (1988).
- 4) S. Kuwabata, J. Nakamura and H. Yoneyama : *J. Electrochem. Soc.*, 137, p. 1788 (1990).

