

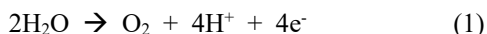


水を酸化する

新潟大学 八木政行

「光合成は、Z スキームと呼ばれる電子の流れで表されます。水の酸化はその流れの第一段階で、光合成系全体に電子を供給する重要な反応です。」これは、私が大学教員になりたての頃、私の学生が学会で研究発表を行ったときの冒頭の一節である。近年では、人工光合成も社会的に認知され、水の酸化触媒の開発がボトルネックであると言及すれば、研究の意義は容易に伝えられるようになったが、当時は聴衆の関心を引くのに四苦八苦したものである。表現は時の流れにつれて変遷するが、現在でも水の酸化が重要だと信念をもって研究に挑んでいるのは、教員になった当時と全く変わらない。おそらく、今後近いうちに、本ニュースレターの続編を執筆させて頂ける機会もあると思うので、今回は、水の酸化の基礎的なことを述べ、続編の布石とさせて頂きたい。

水の酸化反応 (式(1)) は2分子の水が4電子を放出して、1分子の酸素が発生する多電子移動過程である。



水の酸化反応の機構と各反応の標準酸化還元電位 (E°) を別表にまとめた。1電子4段階機構では、水が1電子ずつ酸化される (電子 e^- が奪われる) たびに、中間体が遊離する機構である。この機構では、初めの1電子酸化によるヒドロキシラジカル ($\text{HO}\cdot$) 生成で、2.38 V という大きな E° を必要とする。2電子2段階反応では、中間体としてペルオキシド種 (H_2O_2 または HO_2^-) が遊離される。そのとき必要とされる E° は 1.76 V であり、水の4電子1段階反応で酸素を生成する電位 $E^\circ = 1.23$ V

より 0.53 V 高い。反応に関与する電子数が増加するにつれて最低限必要とする E° が小さくなるのは、反応段階を少なくすることにより、ヒドロキシラジカルやペルオキシド種などの不安定な反応中間体を遊離する必要がなくなることに対応する。しかしながら、不安定な中間体を生成した後の反応の E° は比較的小さいため、自由エネルギーの直線関係が成り立つとすれば、後続反応は比較的速いと考えられる。もし、不安定な中間体が固体表面や分子触媒により安定化されれば、中間体を生成するための活性化エネルギーは低下し、中間体の生成反応が速くなると考えられる。はじめの酸化反応と後続の酸化反応が区別できなくなれば、低い電位であたかも多電子反応により水が酸化されたように見える。この不安定な中間体の安定化が「水の酸化触媒」の効果の本質であり、触媒開発の鍵となるであろう。白金電極を用いて水を電気分解するとき、+1.23 V に少し過電圧を加えた+1.5 V 程度の電圧を白金電極間に印加すると、正極で水の酸化反応が進行し、酸素が発生する。これは、水が4電子酸化される過程で生じる中間体が白金電極上で安定化されるため、4電子1段階機構で反応が進行すると考えられる。白金電極上と同様に、光合成の酸素発生錯体 (OEC) でも4電子1段階機構で水の酸化が進行している。 OEC は、少なくとも5つの酸化状態 ($S_0 \sim S_4$) をとり、これらの遷移を経由して酸素が発生することが知られている (Kok サイクル)。 S_0 から S_4 の遷移に伴い、 OEC を構成しているマンガンイオンの酸化状態を高めると同時に、マンガンクラスターの構造を巧みに変化させてクラスター内のオキシ種を安定化していると推定される。

続編では、水の酸化に魅了された研究者たちの物語を紹介したい。

別表 水からの酸素発生機構と水溶液中における各反応の標準酸化還元電位 (E°) ※

水の酸化機構	E° (vs SHE、pH = 0)
1 電子 4 段階機構 :	
$\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HO}\cdot + \text{H}^+ + \text{e}^-$	$E^\circ = 2.38 \text{ V}$
$\text{HO}\cdot + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}_2 + \text{H}^+ + \text{e}^-$	$E^\circ = 1.14 \text{ V}$
$\text{HO}\cdot + 2\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{HO}_2^- + \text{H}_2\text{O} + \text{e}^-$	$E^\circ = 0.184 \text{ V}$
$\text{H}_2\text{O}_2 + \rightleftharpoons \text{HO}_2\cdot + \text{H}^+ + \text{e}^-$	$E^\circ = 1.44 \text{ V}$
$\text{HO}_2^- + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{O}_2\cdot^- + \text{H}_2\text{O} + \text{e}^-$	$E^\circ = 0.20 \text{ V}$
$\text{HO}_2^- \rightleftharpoons \text{HO}_2\cdot + \text{e}^-$	$E^\circ = -0.744 \text{ V}$
$\text{HO}_2\cdot + \rightleftharpoons \text{O}_2 + \text{H}^+ + \text{e}^-$	$E^\circ = -0.046 \text{ V}$
$\text{O}_2\cdot^- \rightleftharpoons \text{O}_2 + \text{e}^-$	$E^\circ = -0.284 \text{ V}$
2 電子 2 段階機構 :	
$2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$	$E^\circ = 1.763 \text{ V}$
$3\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{HO}_2^- + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^-$	$E^\circ = 0.867 \text{ V}$
$\text{H}_2\text{O}_2 \rightleftharpoons \text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$	$E^\circ = 0.695 \text{ V}$
$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^-$	$E^\circ = 0.076 \text{ V}$
$\text{HO}_2^- + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^-$	$E^\circ = -0.0649 \text{ V}$
3 電子-1 電子 2 段階機構 :	
$2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{HO}_2\cdot + 3\text{H}^+ + 3\text{e}^-$	$E^\circ = 1.65 \text{ V}$
$4\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{O}_2\cdot^- + 2\text{H}_2\text{O} + 3\text{e}^-$	$E^\circ = 0.645 \text{ V}$
4 電子 1 段階機構 :	
$2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$	$E^\circ = 1.229 \text{ V}$
$4\text{OH}^- \rightleftharpoons \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^-$	$E^\circ = 0.401 \text{ V}$

※人工光合成：光エネルギーによる物質変換の化学（三共出版）から引用