

## 天然水、生物中の水における酸化還元 -Sillen の pE 概念がもたらした呪縛からの脱却の道筋- Reduction and oxidation in natural waters and in water in creatures -Breaking the spell of Sillen's pE concept-

中村 光一<sup>1\*</sup>NAKAMURA, Ko-ichi<sup>1\*</sup><sup>1</sup> 産業技術総合研究所<sup>1</sup> National Institute of Advanced Industrial Science and Technology (AIST)

Sillen は滴定によって当量点を求める図解法から pH のアナロジーにおいて pE (electron activity) 概念を生み出し、複雑な水溶液である天然水においても計算機の力を借りて平衡点を求めることができると信じたまま 54 歳で早逝した [1]。Stumm は生涯、天然水の速度論的研究を行いながら熱力学的に構成する aquatic chemistry の体系において、その時点での電子移動論を取り入れて酸化還元の章の改訂を続けつつも最後まで pE 概念にこだわった [2]。pE は電圧で記述される Eh よりも計算になじみやすいことから Geochemical Modeling に使用され、aquatic chemistry の教育において使われている [3]。電気化学においては Sillen が死の直前にほぼ完成させていたモノグラフから pE の解説が出版時に削除され、海水の pE など無意味な概念と切り捨てられ [4]、測定上も天然水の pE あるいは Eh を一意に求めることは不可能であるとされている [5]。Stumm や Butler は 60 年代までの分析化学の考え方を踏襲して一意に定まらない電位を混成電位で現象論的に説明した [6][7]。しかし、混成電位も Stumm が援用した Marcus の電子移動論も複雑な水溶液の中での反応の組み合わせを特定する回答を与えない。これは反応速度論において気体に比して溶液はほとんど進歩がないことと [8]、物理化学の平衡論は複雑な組成の溶液で起こる反応速度の不均一に起因する非線形問題を正面から扱わなかったことに起因する [9]。速度論的研究の必然から天然水における錯イオンを考慮した研究も進められた [10]。それは 1950 年代の Taube の内圏型電子移動反応の提唱以来、配位子効果として知られ、酸化還元電位は陽イオンの配位子の種類によって大きく値を変えるという無機化学の常識 [11] を前提にすれば、平衡論でも避けて通れない問題であった。天然水における錯イオンの研究は複雑な配位子の組み合わせを実験的に扱える手段に乏しいことや有機物が入ってくると site specific な課題 [12] を扱わなければならないので広く受け容れられはしなかったが、最近、熱水ブルーム中の化学種の研究ではリバイバルしている [13]。

一方、Fe の 2 価-3 価など遷移金属イオンの溶液中の酸化還元電位の実測値は最近の量子化学計算では第 2 溶媒和殻まで 18 個の水分子が水和した状態でなければ説明できないことになりつつある [14]。無機金属イオンとしての酸化還元電位の値は同じであるが、反応速度論の中で衝突を考える前提になる有効な水和イオンの大きさが変わる訳であるから、電気化学における分極を排除した微小電極使用の推奨 [15] の進展で起こるかもしれない電位値の見直しと併せて、無機化学自身の世界でも酸化還元反応機構の見方が変わる可能性はある。水素結合で形成されているイオンと水分子の水和クラスターの多様性とその定量化が果たされ、幾何学形態を組み込んだ分子衝突に基づく電子移動論がなければ、水溶液の反応速度論は前進せず、それなしに酸化還元反応理解の深化もない。生物中の水や有機物や微生物を含む天然水における酸化還元反応は、タンパク質の構造が造る電位の不均一や酸化還元電位の変化 [12][16] の詳細を知るためにタンパク質分子の電子状態がもう少し手軽に計算できる時期 [17] を待つ必要があり、Hill [18] が考えたような生化学反応を律する統計力学が分子やイオンの形状と幾何学的配置を埋め込んだ形で建設できて初めて反応の中身が見えてくるのではなからうか？

20 世紀は平衡論で化学の教科書が書かれた時代である。Denbigh は高く評価された非平衡熱力学のコンパクトな教科書を書いた化学反応工学の専門家でありながら、非平衡熱力学は実用的には役に立たないと包括的な平衡論の教科書に書いた [19]。しかし、自然現象を相手にしている地球科学や生物諸科学では平衡になっていないにもかかわらず、頭は平衡論で考えようとしていることによる矛盾を露呈する論文を多々生み出したという弊害もあった。例えば、生物が関与する美しいパターンは kinetics (化学反応速度) が支配すると最初から考えて、その仕組みを解き明かすためには何をすべきかを考える癖をつけるような教育体系に改めていく努力をすべきである。(全般の参考文献 [20][21])

英文の文献は英文要旨に。[7] G Charlot 他著、藤永太郎他訳 (1966, 原著 1959) 『電気化学反応-化学分析の電気化学的方法』石原顕光・太田健一郎 (2006) 『原理からとらえる電気化学』[8] 土屋荘次 (2003) 『はじめての化学反応論』高木秀夫 (2010) 『量子論に基づく無機化学』[17] 柏木浩他著 (2008) 『タンパク質密度汎関数法』[21] R Phillips 他著、笹井理生他訳 (2011, 原著 2009) 『細胞の物理生物学』第 9, 14, 15 章。神谷 律 (2012) 『太古からの 9+2 構造 - 織毛のふしぎ』友田修司 (2007) 『基礎量子化学-軌道概念で化学を考える』高塚和夫 (2007) 『化学結合論入門-量子論の基礎から学ぶ』

キーワード: 酸化還元電位, 混成電位, 水和, 平衡, 化学反応速度論

# Japan Geoscience Union Meeting 2012

(May 20-25 2012 at Makuhari, Chiba, Japan)

©2012. Japan Geoscience Union. All Rights Reserved.



U04-12

会場:303

時間:5月25日 09:45-10:00

Keywords: reduction and oxidation potential, mixed potential, hydration, equilibrium, kinetics