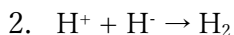
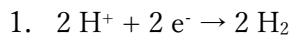


問題4. H₂への道筋と触媒

水素化物イオンと錯体

一般的に、H⁺からH₂を生成する方法は二つある。

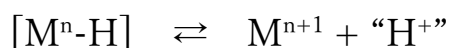
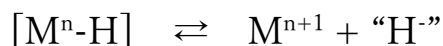


この問題では、水素化物イオン (hydride ion) を用いた二つ目の反応に注目しよう。

第二次世界大戦中、グリーンランドに駐在したアメリカの兵士は、錠剤型の水素化リチウム (LiH) を含んだサバイバルキットを装備していた。水素化リチウムは、水や氷と混ざると水素ガスを発生する、軽量のエネルギー源であったのだ。

4.1 この反応(二つ目の反応)の種類 (酸塩基反応、酸化還元反応、若しくはそれら両方) を述べよ。

今日、水素化物イオンを含む錯体は、水分解を目標とする反応システムにおいて、H₂を生成する直接の前駆体とみなされている。水素化物イオン錯体は、以下の式のよ
うにH⁺の供与体 (酸) /H⁻の供与体という二種類の振る舞いを示す。



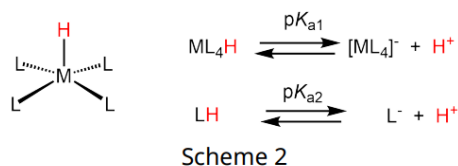
Scheme 1

4.2 反応 $2[\text{M-H}] \rightarrow 2[\text{M}^\circ] + \text{H}_2$ を進行させるために必要な、不均化反応 $2 \text{M}^\circ \rightarrow \text{M}^+ + \text{M}^-$ の化学ポテンシャルを計算せよ。M-H, H₂の結合エネルギーは、それぞれ180 kJ/mol, 432 kJ/molである。

4.3 H₂を生成する機構として、上記のScheme 1に示されたCo-H錯体二分子間における反応が提案されている。この反応でコバルトが最終的にとる酸化数を記せ。(最もとりやすいコバルトの酸化数を考えよう。)

問題4. H₂への道筋と触媒

次のスキームは、正四角錐の水素化物イオン錯体を示している。

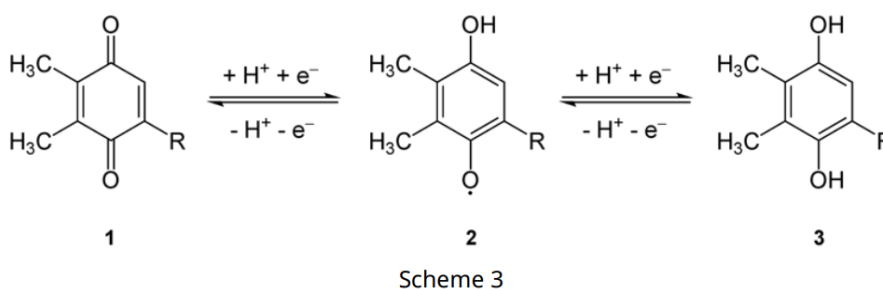


4.4 与えられた反応式から、錯体ML₄HのpK_{a1}と配位子LHのpK_{a2}との関係について、正答を選択せよ。

- pK_{a1}が大きくなると、pK_{a2}は小さくなる。
- pK_{a1}が大きくなると、pK_{a2}は大きくなる。
- pK_{a1}とpK_{a2}との間に相関はない。

光合成では、二つの光化学系 I, II が作用する。光化学系 I は、光エネルギーを用いてNADP⁺に電子を輸送し、NADP⁺をNADPHへと還元する。光化学系 II は、光によって水を電子、プロトン、酸素に変換する。

光化学系 II の一部において、プラストキノン (PQ, **1**) は、下記のスキームのように二度の還元とプロトン化とを受けてH₂PQ (**3**)に変換された後、光化学系 I に輸送される。



4.5 標準還元電位 $\Delta E_{1/2}^\circ$ は殆ど0 Vである。2が1と3に不均化することを考慮して、pH=7における1→3のフロスト図(エネルギー vs 酸化状態)を描け。

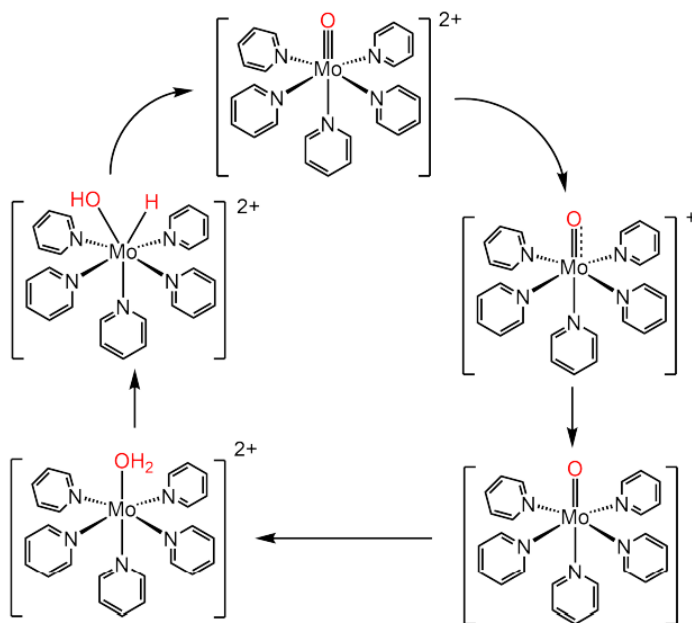
問題4. H₂への道筋と触媒

H₂を生成する他の道筋として、ZnOをZn⁰とO₂へ熱化学的に分解させる手法が挙げられる。Zn⁰とH₂Oとが逆反応を起こすと、H₂とZnOとが得られる。

- 4.6 下記の熱化学データから、反応 $2 \text{ZnO} \rightarrow 2 \text{Zn}^0 + \text{O}_2$ の平衡定数が1となる温度を計算せよ。 $\Delta H_f^\circ(\text{ZnO}) = -348 \text{ kJ/mol}$, $S^\circ(\text{ZnO}) = -43.6$; $S^\circ(\text{O}_2) = 205$
; $S^\circ(\text{Zn}) = 41.6 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$

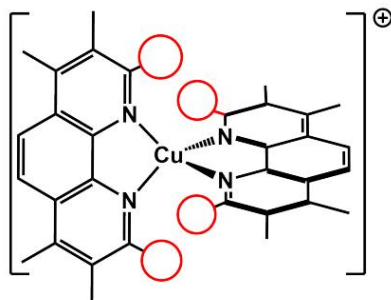
触媒

- 4.7 反応剤（電子やプロトン）と中心金属であるモリブデンの酸化状態とを補い、下記の触媒サイクルを完成させよ。

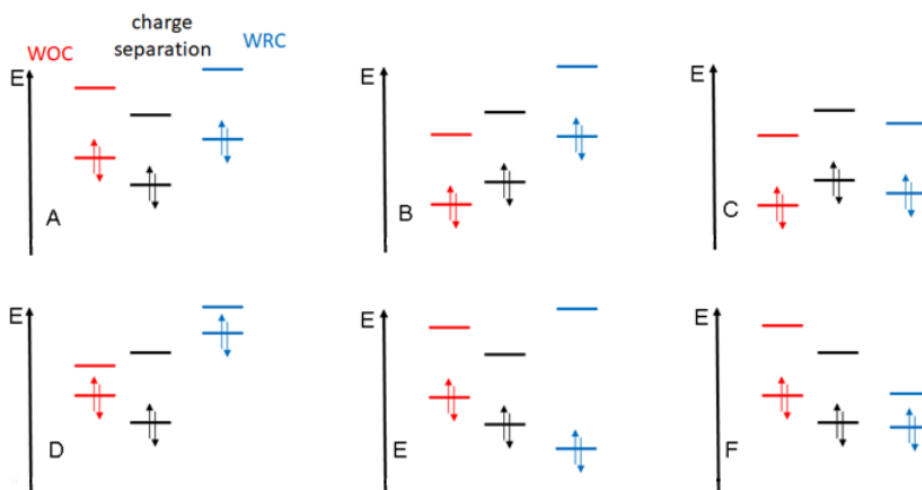


問題4. H₂への道筋と触媒

4.8 銅錯体は、酸化状態が I なら四面体型であり、II なら平面四角形型の構造を取る。四面体-平面四角形の遷移が配位子上の置換基 (○) によって阻害される時、標準還元電位がどのように変化するか述べよ。



4.9 以下の熱化学的配置 (A-F) のうち、完全な水分解を行うことのできるものを選び。WOC=water oxidizing catalyst (水・酸化触媒), WRC=water reducing catalyst (水・還元触媒), 黒=光増感剤。



4.10 光励起と連成反応とを起こした後に、電子が移動する過程を描け。H₂OのHO MOを右側に、LUMOを左側に配置して、スキームを完成させよ。

問題4. H₂への道筋と触媒

4.11 水分解の標準電位は、 $\Delta E^\circ = +1.23$ Vである。この反応を余剰エネルギーなく進行させられる光子の波長を計算せよ。(1 eV = $1.6 \cdot 10^{-19}$ J)

4.12 上記の反応において、入射した500 nmの光子の余剰エネルギーは、熱ではなく光子に変換されたとする。このとき、余剰エネルギーの光子の波長 λ_{ex} を入射波長 λ_{inc} の関数として計算する式を、一般的な場合と500 nmの光子の場合(訳注; $\lambda_{inc} = 500$ nmの場合)とで示せ。