

(山崎賞)

1 2 アルコールとその誘導体の電極上での酸化還元

1. はじめに

電気分解は化学の授業で必ず学習する、よく知られた教科分野である。島田高校化学生物部は、無機化合物である酸化剤や還元剤の電極反応を研究してきたが、有機化学分野にも酸化還元反応が多いことから、有機化合物に研究対象を広げていくことにした。しかし、有機化合物には油性のものが多く、研究には特殊な有機溶媒を用いる必要がある。最初から特殊な溶媒を用いて実験するだけの経験や技術が無いので、水溶性の有機化合物に限定して、電極反応の研究を行うことにした。

2. 研究の方法

電気分解の電極は、陽極と陰極の二極である。しかしながら、二極間に何V（ボルト）の電圧がかけられ、その時何A（アンペア）の電流が流れたかを測定しても、陽極や陰極で起こっている反応を別々に調べることはできない。そこで、通常使用する陰極と陽極に加え、電位を常に一定に保つ事ができる参照電極を用いた三極法による“サイクリック・ボルタンメトリー（CV）”と呼ばれる方法で両極上に起こる変化を別々に調べることにした。

1) 実験装置

実験に使用した装置の概観は図1のようになっている。実際には、以下の各測定器具を図2のように接続して測定がなされる。

作用電極（円盤状）：白金、グラッシーカーボン、ニッケル 対極：白金（コイル状）
参照電極：Ag / AgCl（一般用）、Hg / HgO（強アルカリ用）、飽和カロメル（一般用）
ポテンシオスタット 電位変化：三角波 ADコンバータとパソコン

ポテンシオスタットの市販品はとても高価であるため、簡易型のものを部顧問の先生に組み立てていただいた。電圧は、50 mV / 秒の速さで三角波として変化させられ、このとき陽極と陰極間に流れた電流値は、オペアンプで一度電圧変化に変換した後、ADコンバータによりパソコンに取り込まれている。



図1 測定装置の概観

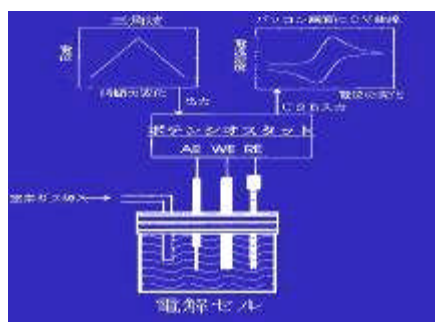


図2 測定装置のブロックダイアグラム

2) 準備した溶液

測定用の水溶液は、濃度が0.01～0.5 mol / Lのものを準備した。無機イオンを取り扱っていたときは、 10^{-5} mol / Lなどとかなり薄い溶液が多かったが、エタノールを試験的に測定してみて、上の濃度範囲が適当と判断した。無機化学反応に比べ有機化学反応の速度は遅いため、かなり高濃度にならなければ測定器が検知できる程度の電流にならないのである。

試料によっては0.5 mol / Lでも信号が検出できず、1 mol / Lまで濃くした。

電気分解測定では、測定する電位領域で分解されることのない電解質（支持電解質）を加えて測定がなされる。目的に応じ様々な支持電解質が用いられるが、今まで使用してきた特に支障の無か



図3 簡易型ポテンシオスタット

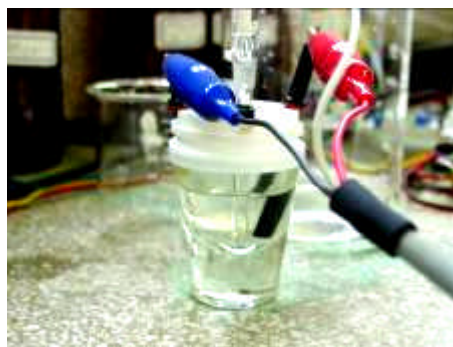


図4 測定用電解セル

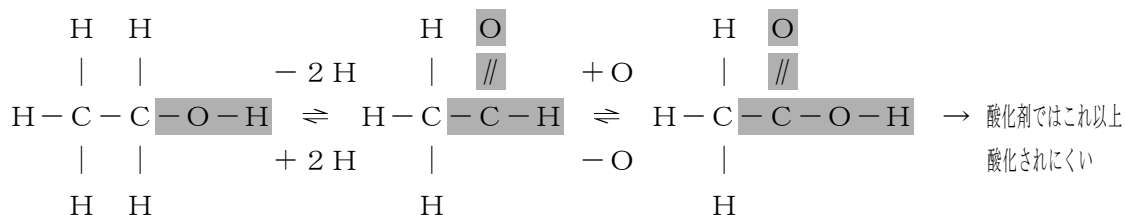
った硫酸ナトリウムを用いることにした。異なる濃さの溶液を作るには、最初に最も高濃度の溶液を必要な質量の溶質に0.2 mol/L 硫酸ナトリウム水溶液を加えて溶かすことにより作り、後は必要に応じて支持電解液で薄めていく。このようにして以下の溶液を準備した。これらの溶液を計測用セルに入れ、図4のように3種類の電極が挿入されて測定準備が完了する。

- a メタノールとその誘導体 メタノール、ホルムアルデヒド、蟻酸
- b エタノールとその誘導体 エタノール、アセトアルデヒド、酢酸
- c C₃アルコールとその誘導体 1-プロパノール、プロパナール、プロピオン酸、2-プロパノール、アセトン
- d C₄アルコールとその誘導体 1-ブタノール、ブチルアルデヒド、(酪酸、) 2-ブタノール、2-メチル-1-プロパノール、2-メチル-2-プロパノール
- e ジオール類 1,2-エタンジオール、1,3-プロパンジオール、1,2-プロパンジオール
- f 糖類 D-グルコース (還元糖)、D-フルクトース (還元糖)、スクロース (非還元糖)
- g ジフェノール類 カテコール、レゾルシノール、ハイドロキノン

電極反応の測定では、溶存酸素を除去することが大切である。測定に先立ち、市販の窒素ガスを測定前に数分間液中に吹き込み、測定中は測定セル内に窒素を満たすようにした。各測定は0.1~0.2秒に一回の割合で行われ、参照電極に対して+1.8V~-1.8Vの範囲で作用電極の電位を変化させた。ADコンバータは12ビット変換の装置を利用し、パソコンへの取り込みは装置付属の「visual Basic」プログラム(測定用に、少しつくり変えた)で行った。取り込まれたデータは、「Excel」グラフ機能を利用し、測定と同時に画面に表示される。

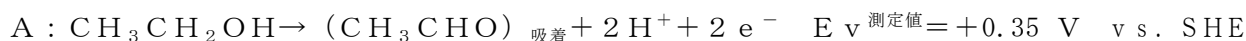
3. 測定結果と考察

- b エタノールとその誘導体



化学の教科書には、エタノールの酸化について上のような酸化がなされると説明されている。さらに、エタノールから生成するアセトアルデヒドは酸化されやすい物質で容易に酸化されるが、この際に相手物質を還元するので、フェーリング反応や銀鏡反応などで検出できる。白金作用電極を用いて測定されたエタノール、アセトアルデヒド、酢酸のCV曲線を以下に示す。

参考文献による測定例を図6に示したが、計測条件が異なる(横軸の電位も vs. SHEに標準化されていない)ものの、上の測定結果によく対応している。正方向スキャン(右向きで増圧)では2つの大きなピーク(電位順にAピーク、Bピーク)が、逆方向スキャン(左向きで減圧)で1つの鋭いピーク(Cピーク)が確認できる。研究者の多くがA、B両ピークを、それぞれ



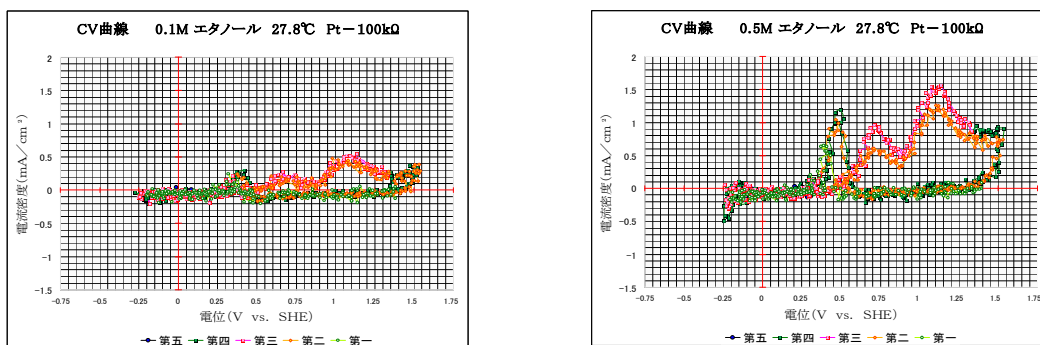


図5 濃度を変えて測定したエタノールのCV曲線

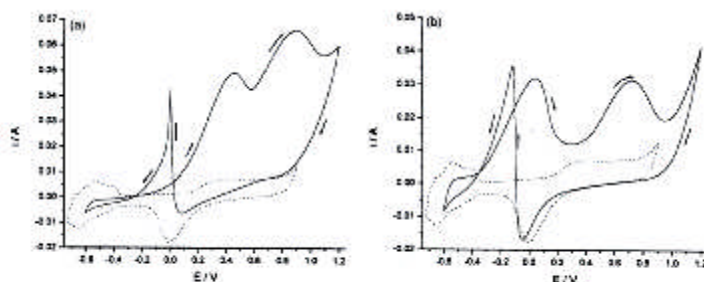
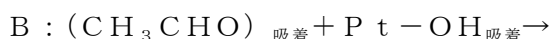


Figure 3. (a) Cyclic voltammogram for carbon supported platinum electrode, scan rate = 50 mV s⁻¹; (—) 1.0 M ethanol in 0.5 M H₂SO₄, and (---) 0.5 M H₂SO₄. (b) Cyclic voltammogram for carbon supported platinum electrode, scan rate = 50 mV s⁻¹; (—) 1.0 M 2-propanol in 0.5 M H₂SO₄, and (---) 0.5 M H₂SO₄.

図6 支持電解質を硫酸としたCV曲線（電極も少し異なる）



の酸化反応が進行していると提唱している。

また、逆方向のCピークでは、電極上に残った反応中間体の再酸化による原料の復旧再生と説明されているが、いくつかの考え方が提案されており、詳しい仕組みは理解できていない。

アセトアルデヒドと酢酸については、図7のように測定されている。

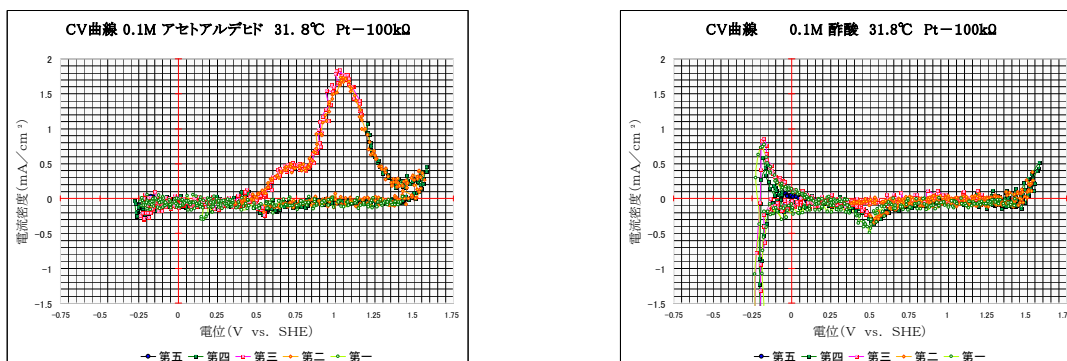


図7 アセトアルデヒドと酢酸のCV曲線

さらに、エタノールとアセトアルデヒド、アセトアルデヒドと酢酸の2つの混合溶液を作り、CV曲線を次の図8のように測定している。この測定は、アセトアルデヒドと酢酸を混ぜればアセトアルデヒド酸化方向の反応と酢酸還元方向の両方向の反応が進行し易いのではないかと推定したためである。反応が可逆的に進行すれば、CV曲線は図9のようになることが知られており、両ピークの平均値としての標準電極電位が求め易くなるからである。Aピークのほうは大きな谷と重なってしまい読みにくいですが、Bピークの方は図9右図より、 $E_{\text{V 測定値}} = +0.8 \text{ V vs. SHE}$ 、と求めることができた。

アセトアルデヒドのCV曲線では、エタノールと同様な2つのピークが見られるが、Bピークの方が明らかに増大している。酢酸では酸化ピークは認められず、+0.5 V vs. SHE 付近に小さな還元ピークがあり、0 V vs. SHEより下の還元の谷は、 $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$ 反応に起因し、逆方向スキンの0 V vs. SHE付近のピークは、逆反応の水素イオン還元反応である。

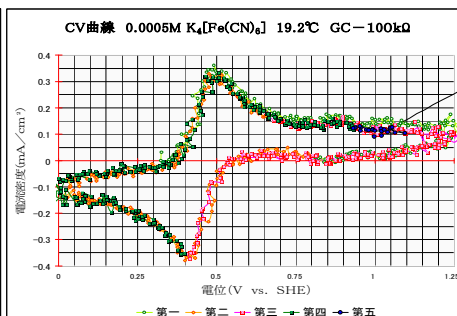
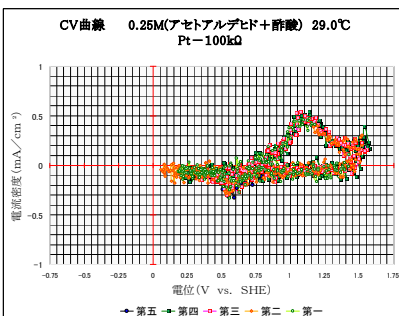
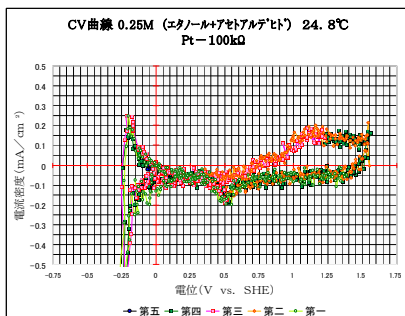
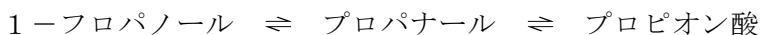


図8 エタノールとアセトアルデヒド、アセトアルデヒドと酢酸混合溶液のCV曲線

図9 可逆反応のCV曲線

2) C₃化合物

プロパノールには1-プロパノールと2-プロパノールの2種類の異性体が存在する。それらの酸化還元においては、教科書には次のような反応が起こると示唆されている。



これらのアルコールと、アルデヒド、カルボン酸、ケトンについてもCV曲線を作成して、電極での酸化還元の様子を比較した。さらに、1-プロパノールとプロパナール、プロパナールとプロ

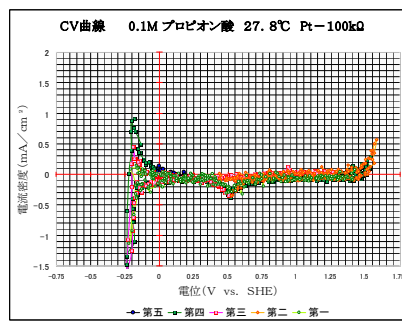
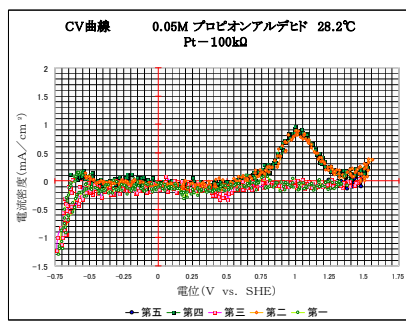
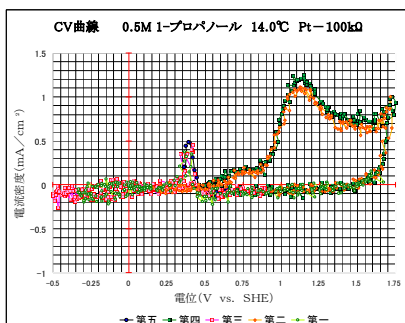
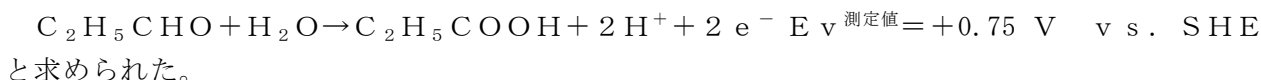
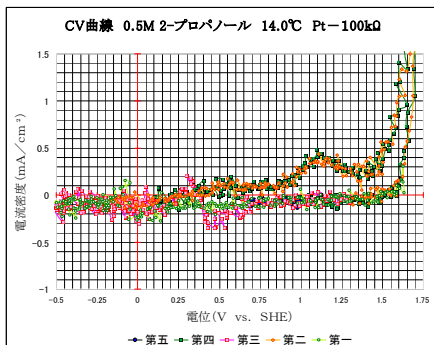


図10 1-プロパノール、プロパナール、プロピオン酸のCV曲線

ピオン酸の混合物についてもCV曲線を作成し、C₂と同様に標準電極電位の推定を試みた。この3種の化合物のCV曲線に現われた山や谷と電極反応の仕組みとの関連付けは、非常に困難な作業に違いない。しかしながら、この3つの化合物のCV曲線と、先に述べたエタノール-アセトアルデヒド-酢酸のCV曲線は、形式的には良く似ている。したがって、上のエタノールの結果を引用して各ピークの意義が推定できる。1-プロパノールでは、Aピークがエタノールに比べ低くなり、Cピークの幅が広がっている。プロパナールとプロピオン酸の混合物のCV曲線から、



一方、二級アルコールである2-プロパノールでは、CV曲線は図11のように測定されている。



同濃度での図10の1-プロパノールのCV曲線と比較すると、Bピークの高さが大きく低下し、Aピーク自体もかなりあいまいになっている。この測定値から二級アルコールは一段階の酸化のみが起こるとは即断することはできないが、上の結果はアルコールの酸化過程に強く関係していることは間違いない。アセトンのCV曲線も測定してみたが、1 mol/Lまでピークらしいピークを検出することができなかった。このことから、アセトンが酸化還元を起こしにくいことは確かめられた。

図11. 2-プロパノール

3) C₄化合物

ブタノールの4種の異性体について、CV曲線を作成して酸化還元の様子を調べることができた。

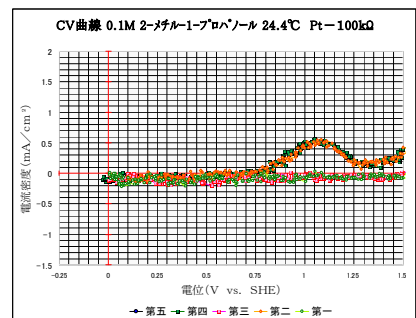
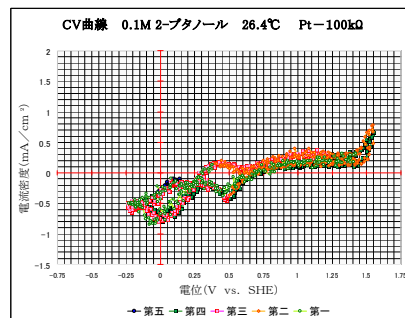
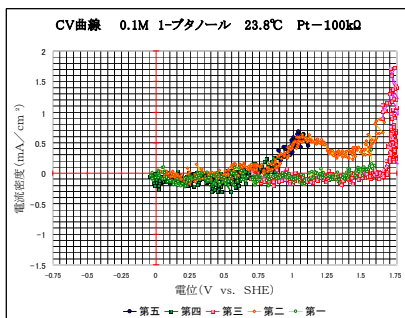


図 1 3 3種のC₄アルコール異性体のCV曲線

1級アルコールである1-ブタノール、2-メチル-1-プロパノールのCV曲線はエタノールのCV曲線の変形したものと考えられることができるが、2級アルコールの2-ブタノールのCV曲線は一転して複雑に見える。さらに、3級アルコールの2-メチル-2-プロパノールでは、酸化や還元の手がかりが0.5 mol/Lの濃度では全く現れなかった。3級アルコールは非常に酸化されにくいことがCV曲線でも確かめられた。

4) ジオール

1,2-エタンジオール、1,3-プロパンジオール、および1,3-プロパンジオールについてCV曲線を作成し、エタノールに良く似たCV曲線を得ている。ただし、Bピークは複雑化している。

5) 糖類

グルコースのCV曲線は、以外にもエタノールに似ていた。フルクトースはやや酸化されにくく、スクロースは酸化されにくいことがCV曲線より明らかである。

6) ジフェノール類

ハイドロキノン写真の現像薬にもなっている通り酸化されやすく、カテコールも同様で、ともにキノン類が生成する。しかしながら、メタ型のレゾルシノールは非常に酸化されにくいことも明らかになった。

4. まとめと今後の課題

アルコール類の酸化においては、大筋では教科書に矛盾しない結果が得られているが、反応式だけでは予想できない細かい反応の仕組みまで考慮しなければならないこともわかった。

1) 1級アルコールでは、アルデヒドを経てカルボン酸にまで酸化されるのでCV曲線に2つのピークが現れるが、逆方向スキャンに反応式には現れない電極表面反応が観察される。2) 2級アルコールでは、一段階の酸化のみが起こり、生成するケトンが酸化されにくい。3) 3級アルコールは酸化されにくい。4) ジオールの酸化はエタノールの酸化に似ているが、二段目の反応は複雑化する。5) 糖類の酸化は以外にもかなり濃い濃度まで観察できないが、酸化と還元の手がかりが確認できた。6) ジフェノールでは、オルト・パラ型は酸化され易いが、メタ型は酸化されにくい。

今後の課題としては、

1) 参考文献が少ないので、可能な限り検索して反応の詳しい仕組みを知るべきとしたい。2) 電極の種類を変えると反応の仕組みが変化することが知られている。今回は白金電極のみの測定だったが、電極を変えて同じ液を測定しなおし、電極による反応性の差を調べてみたい。3) 反応条件を標準化したい。

5. 参考文献

1) 渡辺正 他著、新版 化学I：平成18年検定済教科書、大日本図書(2007) 2) 電気化学学会 編、電気化学測定マニュアル(基礎編)、丸善(2002) 3) 日本化学会 編、電子移動の化学(電気化学入門)、朝倉書店(1996) 4) 井上 徹 他著、電気化学測定法(上・下)、技法堂出版(1984) 5) 電気化学協会 編、電気化学便覧 新版、丸善(1974) 6) グプタら、J. Chem. Sci., 117(4), 337-344(2005) 7) ベルガマスキーら、Ecl. Quim, San Paulo, 28(2), 87(2003)