

過酸化水素に関する4つの課題について



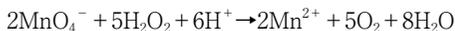
上宮太子高等学校講師
うらべ よしのぶ
ト部 吉庸

[1] 過酸化水素の酸化力

過酸化水素の酸化剤としての働きについては「過酸化水素は通常、酸化剤として働くが、過マンガン酸カリウムのような強い酸化剤と反応するときは、還元剤として働く。」という記述をよく見かける。この説明はともわかりやすいが、本当に正しいのだろうか。

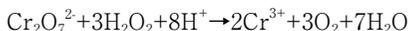
硫酸酸性の KMnO_4 と H_2O_2 の反応において、 KMnO_4 が酸化剤、 H_2O_2 が還元剤として働いたからといって、酸化力が $\text{KMnO}_4 > \text{H}_2\text{O}_2$ であるとは判断できない。なぜなら、この反応では H_2O_2 は酸化剤としては働いていないからである。

KMnO_4 の Mn は +7 の最高酸化数を取り、酸化剤としてしか働けない。一方、 H_2O_2 の O の酸化数は -1 で、この値は O の取りうる中間段階の酸化数であり、酸化剤、還元剤の両方の働きをすることが可能である。酸化還元反応では、反応物質の両方が酸化剤として働くことはできない。一方の物質が酸化剤として働けば、他方の物質が還元剤として働かないと、酸化還元反応は進行しない。酸化剤としてしか働けない KMnO_4 に対して、 H_2O_2 が還元剤として働くことによって、次の酸化還元反応が進行する。



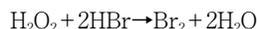
上式の左辺にある酸化剤は MnO_4^- 、右辺にある酸化剤は O_2 であり、上式が右向きに進行したことから、酸化剤としての働き（酸化力）の強さは、 $\text{MnO}_4^- > \text{O}_2$ であるとわかる。

これより H_2O_2 は、自身の酸化生成物の O_2 よりも酸化力の強い物質 (KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, Cl_2 など) に対しては、酸化剤としてではなく、代わりに還元剤として働き、次式のような反応が進行する*1。



一方、 H_2O_2 は、自身の酸化生成物の O_2 よりも酸化

力の弱い物質 (Br_2 , I_2 など) に対しては、還元剤としてではなく、本来の酸化剤として働き、次式のような反応が進行する*1。



酸化剤、還元剤の働きの強弱は、 $[\text{H}^+] = 1\text{mol/L}$ の酸の水溶液中に白金電極を浸し、その表面に 25°C 、 $1.01 \times 10^5\text{Pa}$ の H_2 を接触させた電極（標準水素電極）の電位を 0V（基準）としたとき、各金属と 1mol/L の金属イオン水溶液、または 1mol/L の酸化剤、または還元剤水溶液に浸した白金電極との電位差を、その物質の



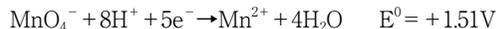
図1 標準電極電位 化学 academia p.113 (実教出版)

標準電極電位 E^0 という。

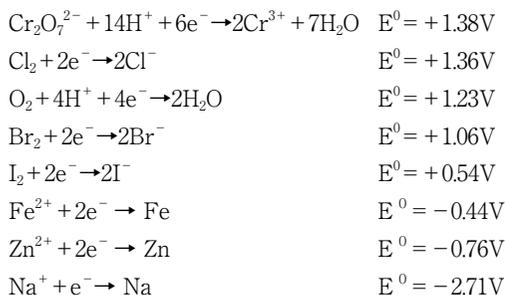
酸化剤の反応を 酸化剤 + $e^- \rightleftharpoons$ 還元剤 という反応式で表すとき、酸化剤が電子を受け取りやすく酸化力が強いほど、上式の平衡が右に偏るから、より強い酸化剤であることを示し、その標準電極電位 E^0 は大きな正の値をとる。一方、その還元剤が電子を放出しやすく還元力が強いほど、上式の平衡が左に偏るから、より強い還元剤であることを示し、その標準電極電位 E^0 は大きな負の値をとる。

すなわち、金属のイオン化列は、各金属の標準電極電位の値が小さいものから大きいものへの順番と一致する。

主な酸化剤・還元剤の標準電極電位 E^0 は次の通り。



*1 芳香族化合物の臭素化で副生する臭化水素は、過酸化水素と反応させて臭素として回収されている。



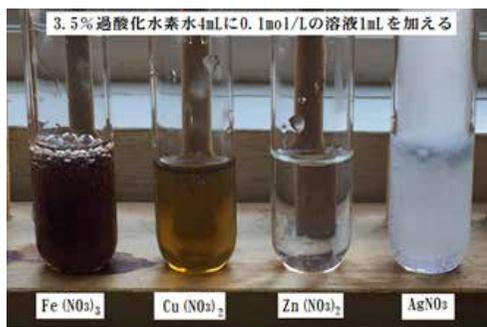
「酸化力が $\text{KMnO}_4 > \text{H}_2\text{O}_2$ であるため、 H_2O_2 は酸化剤ではなく、還元剤として働く。」という説明があるが、上記の E^0 のデータによると、本来の酸化力は $\text{H}_2\text{O}_2 > \text{KMnO}_4$ であるから、この説明は正しいとはいえない。

H_2O_2 が酸化剤として働こうとしても、 KMnO_4 を酸化することはできないため、代わりに、 H_2O_2 は還元剤として働いているに過ぎないのである。

なお、 H_2O_2 が還元剤として働くのは、「 H_2O_2 は、自身の酸化生成物である O_2 よりも酸化力の強い物質、標準電極電位 E^0 が 1.23V 以上の酸化剤 (KMnO_4 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, Cl_2 など) に対しては、還元剤として働く。」というのが正確な記述ということになる。

[2] 均一触媒による過酸化水素の分解反応

教科書によると、「過酸化水素水に鉄(III)イオン Fe^{3+} や酸化マンガン(IV) MnO_2 を加えると、常温でも激しく分解が起こる。 Fe^{3+} のように、反応物と均一に混じり合って働く触媒を均一触媒、 MnO_2 のように、反応物と均一に混じり合わずに働く触媒を不均一触媒という。」と記述されている。このたび、過酸化水素に対する Fe^{3+} の均一触媒作用や、 MnO_2 の不均一触媒作用の仕組みについて、自分なりに理解できたことについて報告する。



* 2 (2) 式より、酸性が強いほど H_2O_2 の酸化剤としての働きは強くなる。

(1) 式より、酸性が強いほど H_2O_2 の還元剤としての働きは弱くなる。

(実験) 3.5% (約 1mol/L) 過酸化水素 H_2O_2 水溶液 4mL に対して、0.1mol/L の $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$, $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2$, AgNO_3 水溶液を 1mL ずつ加え、反応の様子を観察する。

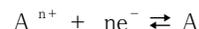
(結果) Fe^{3+} , Ag^+ の水溶液を加えたときは H_2O_2 の分解が激しく起こったが、 Cu^{2+} の水溶液を加えたときは H_2O_2 の分解はわずかにしか起こらなかった。 Zn^{2+} の水溶液を加えたときは H_2O_2 の分解は全く起こらなかった。

(考察) 過酸化水素の分解反応における各金属イオンの触媒作用の有無を、酸化還元電位の値から考えてみよう。

過酸化水素 H_2O_2 の還元剤としての働きと、酸化剤としての働きの酸化還元電位 E^0 は次の通りである*2。



ある金属 A をその金属イオン A^{n+} の水溶液に挿入したとき、金属とその水溶液との間に一定の電位差(電極電位)が発生する。このときの半反応式は次式のように表せる。



この電極電位 E は、標準電極電位を E^0 、気体定数を R 、絶対温度を T 、ファラデー定数を F とすると、ネルンストの式より、次式で表される。

$$E = E^0 - \frac{RT}{nF} \log_e \frac{[\text{A}]}{[\text{A}^{n+}]}$$

ここへ、 $R=8.31\text{J/mol}\cdot\text{K}$, $T=298\text{K}$, $F=9.65 \times 10^4\text{C/mol}$ を代入し、 $\log_{10}e=0.434$ より、自然対数を常用対数に直すと次式が得られる。

$$E = E^0 - \frac{0.059}{n} \log_{10} \frac{[\text{A}]}{[\text{A}^{n+}]}$$

上式の $[\text{A}]$ のように固体の濃度や、 $[\text{H}_2\text{O}]$ のような溶媒の濃度(正確には活量)は、どちらも 1 とおく。また、 $[\text{O}_2]$ は、 O_2 が気体で、溶液中から系外に出ていくので、上式には入れない。

上記の標準電極電位 E^0 の値は、強酸性 ($\text{pH}=0$) のときの値であるから、ネルンストの式を用いて、中性 ($\text{pH}=7$) のときの値に変換すると、次の値となる。

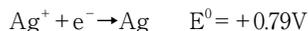
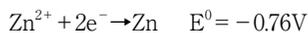
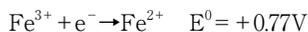


$$\begin{aligned} E &= -0.69 - \frac{0.059}{2} \log_{10} \frac{(10^{-7})^2}{1} \\ &= -0.69 + 0.059 \times 7 = -0.28\text{V} \end{aligned}$$

$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$ $E^0 = +1.76\text{V}$ の場合は、

$$E = +1.76 - \frac{0.059}{2} \log_{10} \frac{1}{(10^{-7})^2}$$
$$= +1.76 - 0.059 \times 7 = +1.35\text{V}$$

また、各金属イオンの標準電極電位 E^0 は次の通りである。



上記の値は各金属イオンの濃度が 1 mol/L のときの値であるが、ネルンストの式を用いて、本実験の金属イオンの濃度約 10^{-2} mol/L のときの値に変換すると、次の値となる。

$\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- \rightarrow \text{Fe}^{2+}$ $E^0 = +0.77\text{V}$ の場合は、

$$E = +0.77 - \frac{0.059}{1} \log_{10} \frac{10^{-2}}{10^{-2}}$$
$$= +0.77 - 0.059 \times 0 = +0.77\text{V}$$

$\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Zn}$ $E^0 = -0.76\text{V}$ の場合は、

$$E = -0.76 - \frac{0.059}{2} \log_{10} \frac{1}{10^{-2}}$$
$$= -0.76 - 0.059 \times 1 = -0.82\text{V}$$

$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$ $E^0 = +0.34\text{V}$ の場合は、

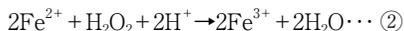
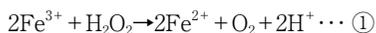
$$E = +0.34 - \frac{0.059}{2} \log_{10} \frac{1}{10^{-2}}$$
$$= +0.34 - 0.059 \times 1 = +0.28\text{V}$$

$\text{Ag}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag}$ $E^0 = +0.79\text{V}$ の場合は、

$$E = +0.79 - \frac{0.059}{1} \log_{10} \frac{1}{10^{-2}}$$
$$= +0.79 - 0.059 \times 2 = +0.67\text{V}$$

Fe³⁺による触媒作用

Fe³⁺ (酸化剤) によって H₂O₂ が酸化される。一方、Fe²⁺ (還元剤) によって H₂O₂ が還元される反応を考えた。



H₂O₂ の分解反応は、H₂O₂ どうしが直接、酸化還元反応を行うのではなく、Fe³⁺ と Fe²⁺ どうしの酸化還元反応が関与することにより、H₂O₂ どうしの酸化還元反応が促進されると考えられる。

式①の酸化還元電位は $-0.28 + 0.77 = +0.49\text{V}$ (正の値) であり、O₂ (気) が発生するので、式①は自発的に進行する。

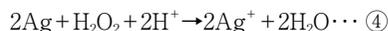
式②の酸化還元電位は $+1.35 - 0.77 = +0.58\text{V}$ (正の値) であり、式②も自発的に進行する。

このように、式①によって、H₂O₂ は Fe³⁺ (酸化剤) によって酸化され、O₂ と H⁺ を生成する。また、式②によって、H₂O₂ は Fe²⁺ (還元剤) によって還元され、H₂O を生成する。

この式①と式②の繰り返しによって、H₂O₂ の分解反応 $2\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$ が進行すると考えられる。

Ag⁺による触媒作用

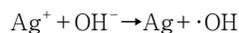
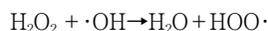
Ag⁺ (酸化剤) によって H₂O₂ が酸化される。一方、H₂O₂ (酸化剤) によって Ag が酸化されて Ag⁺ に戻る反応を考えた。



式③の酸化還元電位は $+0.67 - 0.28 = +0.39\text{V}$ (正の値) であり、O₂ (気) が発生するので、自発的に進行する。

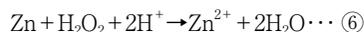
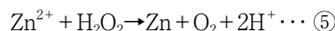
式④の酸化還元電位は $+1.35 - 0.67 = +0.68\text{V}$ (正の値) であり、自発的に進行する。

よって、式③と式④の繰り返しによって、H₂O₂ の分解反応が進行すると考えられる。なお、過酸化水素の分解反応が銀のコロイドによって促進されるという報告¹⁾がある。



Zn²⁺による触媒作用

Zn²⁺ (酸化剤) によって H₂O₂ が酸化される。一方、H₂O₂ (酸化剤) によって Zn が酸化されて Zn²⁺ に戻る反応を考えた。



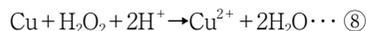
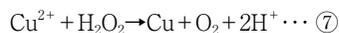
式⑤の酸化還元電位は $-0.82 - 0.28 = -1.10\text{V}$ (負の値) であり、式⑤は自発的に進行しない。

式⑥の酸化還元電位は $+0.82 + 1.35 = +2.17\text{V}$ (正の値) であり、式⑥は自発的に進行する。

Zn²⁺ を加えても過酸化水素の分解が全く起こらないのは、式⑤の反応が全く進行しないためと考えられる。

Cu²⁺による触媒作用

Cu²⁺ (酸化剤) によって H₂O₂ が酸化される。一方、H₂O₂ (酸化剤) によって Cu が酸化されて Cu²⁺ に戻る反応を考えた。



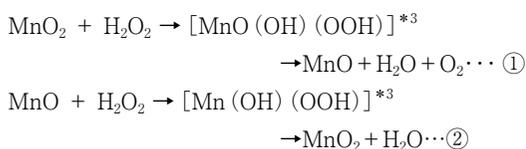
式⑦の酸化還元電位は $+0.28 - 0.28 = 0\text{V}$ であるが、

O₂ (気) が発生するので、式⑦は進行する可能性が高い。
 式⑧の酸化還元電位は $-0.28 + 1.35 = +1.07V$ (正の値) であり、式⑧は自発的に進行する。よって、式⑦がやや進行しにくく、これが律速段階となつて、H₂O₂ の分解反応はわずかにしか進行しないと考えられる。

[3] 不均一触媒による過酸化水素の分解反応

2013年の大阪医科大学(後期)の入試に、酸化マンガガン(IV) MnO₂ を用いた過酸化水素の分解の反応機構に関する問題が出題された。この問題文を参考にして、その触媒作用の反応機構を説明してみたい。

粒状の酸化マンガガン(IV) MnO₂ を過酸化水素水に加えると、酸化マンガガン(IV) の表面において次の2つの反応が連続的に起こる。



式①の反応は次のように説明される。

まず、MnO₂ によって H₂O₂ から水素原子 H[•] が引き抜かれて、ヒドロペルオキシラジカル・OOH が生じる。これが MnO₂ 表面に吸着されて、反応中間体 [MnO(OH)(OOH)] ができる。続いて、[MnO(OH)(OOH)] 上で、OOH から OH への H の移動が起こる。その結果、水 H₂O と酸素 O₂ を生じ、これらは触媒表面から脱離する。一方、MnO₂ 触媒表面の一部は還元されて MnO となる。

式②の反応は次のように説明される。

まず、式①の反応で生じた MnO によって H₂O₂ から水素原子 H[•] が引き抜かれて、ヒドロペルオキシラジカル・OOH が生じる。これが MnO 表面に吸着されて、別の反応中間体 [Mn(OH)(OOH)] ができる。続いて、[Mn(OH)(OOH)] 上で、OH から OOH への H の移動が起こる。その結果、水 H₂O が生じ、これが触媒表面から脱離する。一方、MnO 触媒表面の一部は酸化されて元の MnO₂ に戻る。

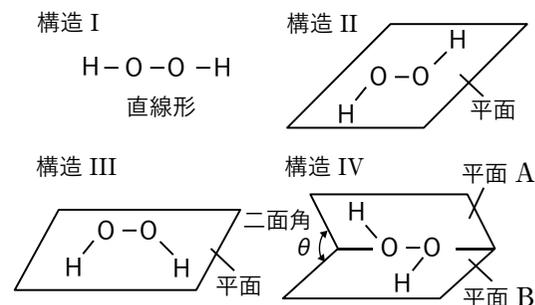
つまり、反応①では MnO₂ が酸化剤として働き、H₂O₂ を酸化しているのに対して、反応②では MnO が還元剤として働き、H₂O₂ を還元している。

過酸化水素水に MnO₂ のような不均一触媒を加え

ると、触媒表面の MnO₂ (酸化剤) と MnO (還元剤) の間において、酸化還元反応を繰り返すことによって、H₂O₂ どうしの酸化還元反応が促進され、H₂O₂ の分解反応 $2\text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$ が進行すると考えられる。

[4] 過酸化水素の分子構造について

過酸化水素 H₂O₂ の分子構造については、構造 I (直線形)、構造 II (平面形、トランス型)、構造 III (平面形、シス型)、構造 IV (折れ曲り形) などが考えられる。

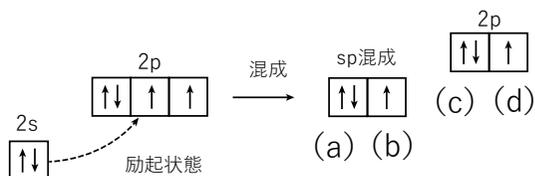


過酸化水素の双極子モーメントは 2.1D (デバイ) であり、水 H₂O (1.85D) よりも大きな値をもつ極性分子である。したがって、双極子モーメントが 0 になると予想される、構造 I と構造 II は除外される。また、O—H 結合の双極子モーメントは 1.5D なので、構造 III における過酸化水素分子の双極子モーメントを計算で求めると、その理論値は 2.5D となり、H₂O₂ の実測値とは約 20% の差がある。

したがって、H₂O₂ 分子をその O—O 結合の部分で回転したとき、構造 II から構造 III に至る途中にできる構造 IV の平面 A と平面 B のなす角 (二面角という) が約 90° になると、過酸化水素分子の双極子モーメントが 2.1D になる可能性がある¹⁾。

以後、構造 IV に基づいて H₂O₂ 分子の構造を考察してみたい。

H₂O₂ 分子の O 原子の電子配置は次の通りである。

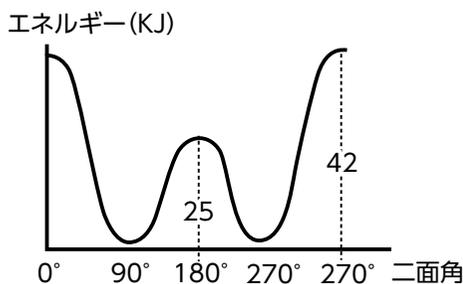


* 3 各反応において、[] の中は反応物が触媒表面に吸着されることで生じる反応中間体である。また、MnO は MnO₂ 触媒の表面の一部が変化して生じたものである。

O原子の2s電子1個が2p_x軌道に昇位し、sp混成軌道をつくったとする。(b)の不对電子を使ってO—O結合をつくり、残った(a)の非共有電子対はO—O結合とは180°離れた方向に延びる。こうして、O原子のもつ非共有電子対の1組をH₂O₂分子から最も遠ざけ、非共有電子対どうしの反発力をできるだけ小さくするようにしている*4。

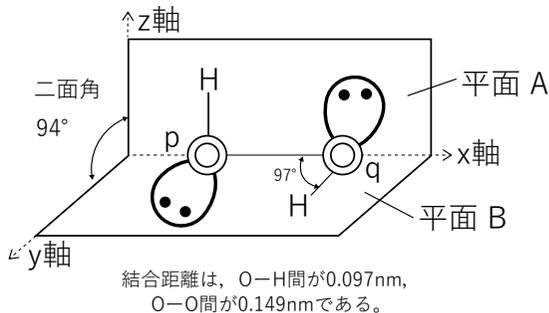
O原子に残った2p_yと2p_z軌道のうち、左側のO原子(p)が(d)の2p_z軌道の不对電子を使ってO—H結合をつくれれば、2p_y軌道には非共有電子対(c)が入り、y軸方向に延びる。一方、右側のO原子(q)が(c)の2p_y軌道の不对電子を使ってO—H結合をつくれれば、2p_z軌道には非共有電子対(d)が入り、z軸方向に延びる。

H₂O₂分子を構成する平面Aと平面Bの二面角 θ と分子のポテンシャルエネルギーの関係は下図のようになる¹⁾。



$\theta = 0^\circ$ と 360° のときH₂O₂分子のポテンシャルエネルギーが最も大きい、このときは構造II(平面形、トランス型)に相当する。また、 $\theta = 180^\circ$ のときH₂O₂分子のポテンシャルエネルギーが次いで大きい、このときは構造III(平面形、シス型)に相当する*5。

また、 $\theta = 90^\circ$ と 270° のとき、すなわちO—H結合の共有電子対と非共有電子対がシス型とトランス型の中間となるねじれ型の構造IVのとき、分子全体の反発力が



最小になることを示している。これはなぜなのだろうか。

実際のH₂O₂分子の構造は、上図の通りである(O原子のsp混成軌道に入った非共有電子対は、O—O結合から最も遠ざかった位置にあり、分子構造には影響を与えないと考えられるので、上図では省略している)。

O—H結合の共有電子対は電気陰性度の大きいO原子側に引き寄せられて、電子密度が低下していると考えられる。一方、O原子の非共有電子対は電子密度が高い状態にあるから、これらが最も接近すると、非共有電子対の π 電子の一部がO—H結合の共有電子対の方に流れ込み、非局在化するという一種の共鳴によって、お互いに反発しあう力が最小となり、かえって、弱く引き合う力が働き、H₂O₂分子のポテンシャルエネルギーが最小になるのではないだろうか²⁾。

参考文献

- 1) 水渡 英二 過酸化水素の分解機構 物理化学の進歩 第10巻3号 p154, 155, 162 (1936)
 - 2) 菊池 修 過酸化物の分子軌道 有機合成化学 第37巻8号 p678, 679 (1979)
- 本文献によると、「O—H結合の共有電子対と2p軌道の非共有電子対との間の超共役的相互作用により、シス型、トランス型よりも、ねじれたskew型が最も安定となる。」としている。

*4 ① O原子がsp³混成軌道をつくった場合、この軌道は正四面体の頂点方向に延び、そのうち2つをO—O結合とO—H結合に使い、あと2つにそれぞれ非共有電子対が入るから、この非共有電子対どうしの反発力はかなり大きいと考えられる。

② O原子がsp²混成軌道をつくった場合、この軌道は正三角形の頂点方向に延び、そのうち2つをO—O結合とO—H結合に使い、あと1つに非共有電子対が入る。この非共有電子対はO—O結合から離れた方向に延びており、非共有電子対どうしの反発を小さくしている。しかし、混成しなかった2p_z軌道には非共有電子対が残るので、この非共有電子対どうしの反発力は大きいと考えられる。

*5 O—H結合がトランス型の構造IIのとき、共有電子対どうしの反発力は小さいが、非共有電子対の配置はシス型となり、その反発力は大きくなる。共有電子対間の反発力よりも非共有電子対間の反発力の方が大きいので、分子全体としての反発力は最大となる。O—H結合がシス型の構造IIIのとき、共有電子対どうしの反発力は大きい、非共有電子対の配置はトランス型となり、その反発力は小さくなり、分子全体としての反発力は構造IIよりも小さくなる。