

「フェーリング液の還元」の これまでとこれから

野口大介

1 はじめに

フェーリング液は古くから一般的な還元糖の検出・定量試薬として用いられ¹⁾、加えて1960年頃からは、アルデヒドの還元性を検出する試薬の用途としても、多くの化学の教科書に記載されてきた²⁾。また、具体的な実験方法を解説する記事^{3~7)}が複数存在することからも、中等教育現場において、多くの教員が実験操作や解説を通じて「フェーリング液の還元」を幅広く教えていると考えられる*。発展的な教育実践・研究活動を展開する事例報告^{8~18)}においては、アルデヒドを検出するための基本的な手段として用いる報告^{8~14)}があるほかに、銅(II)イオンの還元を銅まで行うことで、銅鏡^{3, 15)}や黄銅¹⁶⁾を作成できるとの報告や、酒石酸を他の α -ヒドロキシ酸に代えたり、糖類を β -ジオールに代えても、さらに、有機酸塩を加え忘れてもCu₂Oが沈殿すること¹⁷⁾、ギ酸でも条件によってはフェーリング液を還元する場合があること¹⁸⁾などが、報告されてきた。フェーリング液の還元反応に関し、液中に存在する銅(II)錯イオン化学種の構造を推測した報文も以前より知られており^{19~22)}、銅(II)/酒石酸塩の推定構造として、単核錯体で-COO⁻が2か所、-OHが1か所、そして水分子が3か所配位した歪んだ八面体構造ではないかと推測したもの¹⁹⁾、同じく単核錯体ではあるが、-COO⁻ではなく-OH(ヒドロキッド)が2か所、-O⁻(アルコキシド)が2か所配位した平面構造であると記述したもの²⁰⁾、そして二核錯体である可能性を指摘したもの^{6, 21)}などがあり、長年にわたり、種々の異なった構造を持つ化学種が推定され、現場にとり、混乱した状況が続いてきた²²⁾。フェーリング液に存在する銅(II)錯体の構造(ビス(ジオラト)アニオン)について、2016年に、決定的な論文がHörnerおよびKlüfersによって発表された²³⁾ことを本稿にて紹介し、長年にわたって混乱してきた状況を整理する。さらに、これからの「フェーリング液の還元」について考えてみたい。

2 銅(II)/L-(+)-酒石酸錯イオンの構造とは

そもそもフェーリング液とは、硫酸銅(II)水溶液に水酸

化ナトリウム(水酸化カリウム)水溶液を加えて強いアルカリ性にしたときに生成する水酸化銅(II)の沈殿を防ぐため、酒石酸カリウムナトリウム(ロッシェル塩)が加えられた深青色の水溶液である。酒石酸には分子内に2つの不斉炭素原子があるため、L-(+)体、D-(-)体およびメソ体の3種類の異性体が存在する(図1)。通常フェーリング液に用いられている酒石酸は、安定性の高いL-(+)体である²³⁾。

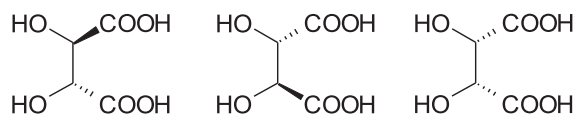


図1 左から、L-(+)-酒石酸、D-(-)-酒石酸、meso-酒石酸

反応式は、次のとおりであるとされる²⁴⁾。



銅(II)イオンとラセミ体の酒石酸との錯体の結晶構造は早くから知られており、2核錯体を含む構造が報告されてきたものの、L-(+)-酒石酸との銅(II)錯体の結晶構造解析は、2016年にHörnerらによって報告されるまで、行われていなかったという²³⁾。

Hörnerらの論文によると、電位差測定、紫外・可視吸収スペクトル測定、溶解度測定、結晶構造解析によって、pHが1.9から12.3の間において、銅(II)/L-(+)-酒石酸(LH₂, tartH₂)の水溶液で、8種類の化学種(Cu, Cu₂L₂, Cu₂L₂H⁻¹, Cu₂L₂H⁻², Cu₂L₂H⁻⁴, CuL₂H⁻⁴, CuLH, Cu₈L₆H⁻¹⁰)が検出された(化学式中の電荷は省略されている)。そのうち、フェーリング液中に相当する強アルカリ性領域で存在する化学種(フェーリング錯体)の構造が、結晶構造解析で詳細に明らかになるとともに、溶存状態でも同じ構造を取っていることが、溶液と固体状態のUV/Visスペクトル測定および密度汎関数法による計算によって確かめられた。Hörnerらによれば、当該化学種の銅(II)錯イオンは単核錯体を形成しており、ビス(ジオラト)型の歪んだ平

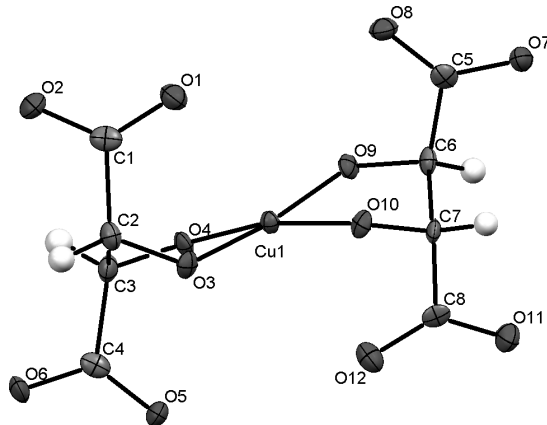


図2 K₂Na₄[Cu(L-tartH⁻²- κ^2 O², O³)₂] \cdot 12H₂Oのアニオン部分の分子構造(水素以外の原子の熱振動楕円体は75%の確率で描いてある)

2018年10月受付

Daisuke NOGUCHI 長崎大学大学院工学研究科教育研究支援部 技術職員
[連絡先] 852-8521 長崎県長崎市文教町1-14(勤務先)

面四配位構造を有し、関連する既報²⁵⁾のラセミ酒石酸との錯イオンである $[\text{Cu}(\text{rac-tartH}_{-2}\text{-}\kappa^2\text{O}^2, \text{O}^3)]_2^{6-}$ に似たものであった(図2)**。

3 「フェーリング液の還元」になお残る課題

フェーリング液の還元反応は化学量論的には進まないことがかねてより指摘されており²⁾, その反応機構の解明を目指した研究が精力的に進められている²⁶⁾。反応中に緑色になることが複数指摘されているが^{6, 12, 18)}, その理由については知る限り示されていない。フェーリング液の還元反応を行う際に見られることのある緑色の化学種が、溶液のpHが低下したことで、Hörnerらによって構造が明らかとなった8核錯体²³⁾などになったのか、あるいは Cu_2O が生成する段階で生成しているカルボン酸塩との錯体が生成しているのだろうか。Hörnerらの論文では、フェーリング液の還元を行う際、糖あるいはアルデヒドが加えられた後や、 Cu_2O が生成した後に残る液中においてカルボン酸イオンが生成しているときの $\text{Cu}(\text{II})$ 化学種については、一切触れられておらず、不明である。なお、本来、フェーリング液を還元しないはずの物質との反応であっても、加熱時間を長くすると赤色沈殿が生成するとの報告⁶⁾や、通常のフェーリング液の還元で生成する沈殿の色は赤色であるが、場合によっては褐色になることもあるという²⁷⁾が、その理由に関しても、明らかにされていない。

4 おわりに

フェーリング液の還元は役に立たないという指摘²⁸⁾や、ベネディクト液に代えるのがよいとの提案²⁹⁾が、過去になされている。しかし、中等教育機関で手軽に機器分析を行うことのできる人的・金銭的環境が整備されるまでは、「フェーリング液の還元」の化学教育における位置づけの重要性は、こうしてフェーリング液中に存在する銅(II)/L-(+)-酒石酸錯イオンの構造が明らかとなったこともあり、これからも依然として色あせることはないものと思われる。最近の高校生が研究した内容を見る限り、「フェーリング液の還元」そのものを研究対象とした研究は、決して多くないようである***。今後、フェーリング液に存在する銅(II)/L-(+)-酒石酸錯イオンの正しい構造に基づく教授がなされ、探究の題材の一つとしても活用されることに期待したい。なお、筆者は最近、フェーリング液と炭素数3以上の第一級アルコール(1-プロパノール, 1-ブタノール, 2-メチル-1-プロパノール)との反応で、水層と有機層界面に単体の銅が生成するという新奇な知見を見出し報告した³⁰⁾。

本稿の執筆にあたり、岡山県立岡山一宮高等学校教諭中尾浩氏、明治学園中学校・高等学校教諭小田裕氏、広島大学大学院教育学研究科准教授網本貴一博士から、有益

な議論を通じて示唆を与えていただきましたことに、感謝します。

参考文献

- 1) 化学大辞典, 第1版, 大木道則, 大沢利昭, 田中元治, 千原秀昭 編, 東京化学同人, 1989, p. 1971.
- 2) 藤谷 健, 化学と教育 1996, 44, 718.
- 3) 榊原喜之, 留目祐光, 化学と教育 1991, 39, 98.
- 4) 志賀祐樹, 化学と教育 2007, 55, 80.
- 5) 清水武夫, 化学と教育 2008, 56, 394.
- 6) 渡辺洋子, 化学と教育 2010, 58, 414.
- 7) 平松茂樹, 化学と教育 2014, 62, 80.
- 8) 奥亮一郎, 化学教育 1977, 25, 406.
- 9) 塚越 博, 化学と教育 1991, 39, 585.
- 10) 山中孝男, 山本 宏, 化学と教育 2000, 48, 687.
- 11) 米沢剛至, 化学と教育 2002, 50, 468.
- 12) 梶山正明, 化学と教育 2003, 51, 32.
- 13) 吉本千秋, 化学と教育 2005, 53, 204.
- 14) 小野寿久, 化学と教育 2007, 55, 170.
- 15) 嶋田利郎, 渡辺範夫, 化学と教育 1989, 37, 184.
- 16) 加藤直樹, 化学と教育 2004, 52, 278.
- 17) 佐藤和良, 化学と教育 2004, 52, 142.
- 18) 井野口弘治, 化学と教育 2007, 55, 198.
- 19) 黒谷寿雄, 化学教育 1970, 18, 226.
- 20) M. Kooti, L. Matouri, *Trans. F: Nanotech.* 2010, 17, 73.
- 21) N. D. Chasteen, R. L. Belford, *Inorg. Chem.* 1970, 9, 169.
- 22) 教育現場からの化学Q & A, 日本化学会 編, 丸善, 2002, p. 187.
- 23) T. G. Hörner, P. Klüfers, *Eur. J. Inorg. Chem.* 2016, 2016, 1798.
- 24) 改訂版 化学, 辰巳 敬, ほかに16名, 数研出版, 2018, p. 316.
- 25) S. Albrecht, P. Klüfers, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 2013, 639, 280.
- 26) 増田泰大, 井上正之, 日本化学会第99春季年会2019, 講演予稿集, 2E4-25.
- 27) 中村宜子, 内川澄雄, 化学教育 1967, 15, 162.
- 28) 渡辺 正, 高分子 2008, 57, 224.
- 29) 東海林恵子, 櫻井 公, 丸山雅雄, 山口勝三, 化学と教育 1989, 37, 418.
- 30) 野口大介, 日本化学会第99春季年会2019, 講演予稿集, 2E4-30.
- 31) 福山 豊, 梶島成治, 古賀雅夫, 樋口精一郎, 星野由雅, 東 幹夫, 陣野信孝, 中西弘樹, 尾崎洋二, 近藤 寛, 山路裕昭, 日本科学教育学会研究会研究報告 2003, 18, 61.
- 32) 山路裕昭, 星野由雅, 福山 豊, 梶島成治, 古賀雅夫, 樋口精一郎, 東 幹夫, 陣野信孝, 中西弘樹, 尾崎洋二, 近藤 寛, 長崎大学教育学部紀要 教科教育学 2004, 42, 15.
- 33) 山路裕昭, 古賀雅夫, 星野由雅, 中西弘樹, 近藤 寛, 長崎大学教育学部紀要 教科教育学 2006, 46, 77.
- 34) 水田千尋, 新谷美波, 木村智志, 化学と生物 2018, 56, 129.

注 釈

- * 高等学校化学実験に関する調査報告³¹⁻³³⁾で、フェーリング液の還元が調査項目に挙げられているが、生徒が実施する形式で行われた割合はかなり低い(生徒実施2人, 教師実施11人, 不明1人, 未実施107人)。
- ** 図2に示した分子構造の図は、The Cambridge Crystallographic Data Centre (<https://www.ccdc.cam.ac.uk/> 2019年6月現在)で公開されている電子データから、フリーソフトMercury 1.4.2を使って筆者が作成した。なお、ほかに、 $\text{Na}_4[\text{Cu}(\text{L-tartH}_{-2}\text{-}\kappa^2\text{O}^2, \text{O}^3)]_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$, $\text{Na}_6[\text{Cu}(\text{L-tartH}_{-2}\text{-}\kappa^2\text{O}^2, \text{O}^3)]_2 \cdot 14\text{H}_2\text{O}$, および $\text{Cs}_4[\text{Cu}(\text{L-tartH}_{-2}\text{-}\kappa^2\text{O}^2, \text{O}^3)]_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ についても単結晶X線構造解析がなされ、同様の分子構造が得られている²³⁾。
- *** 最近、糖類の判別に関する高校生による研究が報告された³⁴⁾。この中で、糖類の判別に先立ちフェーリング液の還元を行った旨が記載されているが、あくまでもフェーリング液の還元では識別できない糖類の識別法の開発に主眼がおかれた内容である。