

## 生徒実験における機器 (IR, VIS) 利用 (II 報)

筑波大学附属駒場高等学校

大 谷 悦 久

## 生徒実験における機器 (IR, VIS) 利用 (II 報)

大 谷 悦 久

### 1. はじめに

54年度も53年度に引き続き、化学Ⅱの指導の中に分光法を取り入れて、生徒実験において実践した。

赤外分光法は原理の講義と共に、赤外分光光度計をエステル(酢酸エチル, 酢酸プロピル, 酢酸ブチル, 酢酸アミル, 酢酸イソアミル), ニトロベンゼン, アニリンの各合成実験(以上1学期), とポリスチレンの熱分解(3学期)の所で直接生徒実験の中に組み込んで指導した。反応物から生成物への形状, 色, 臭等の変化に加えてIRチャートの比較も行った。

可視分光法は定性的には錯イオンの色の所で, また定量的には反応速度の実験の所で, 分光光度計を生徒実験で用いた。

生徒の学習や理解のようすはレポート, テスト, アンケートで調べた。

### 2. 赤外分光法

赤外分光法の原理や分光光度計のしくみ, またエステル等の合成における分光光度計の用い方は53年度とほぼ同様に行った<sup>1,2)</sup>。(ただし, 54年度はアニリンとアセトアニリドの合成は行ったがIRチャートを得るまでは至らなかった。)

また合成の方法や得られたIRチャートも53年度とほぼ同様であった。

本年度は合成の還流中に, 未知化合物を各グループに与えて, 分子式とIRチャートやその状態, 色, 臭, 簡単な定性反応(pH, FeCl<sub>3</sub>の呈色等)を観察させ, 化合物の構造を推定させてみた。

合成実験については文献1) 2)で, またポリスチレンの熱分解については文献4)で発表したので, ここでは未知試料の推定, 生徒のレポート, テストの結果を中心に報告する。

#### 2-1 未知試料の推定

次のa~fの試料を与えて, 以下の点について実験・観察させ, グループ毎に報告させた。

実験・観察

- ①形状 ②色・臭 ③水溶性 ④pH ⑤NaOH 溶液に溶けるか ⑥FeCl<sub>3</sub>による呈色 ⑦IRチャート

報告させた点

①推定構造式 ②推定理由 ③性質表

生徒は未知試料に非常に興味を示し、短時間ではあったが積極的に取組んだ。科学的な思考や態度の育成の一端ができたと考えている。ただ、取上げた試料のうち、エチレングリコールやベンジルアルコールは適当であったが、それ以外は問題点があり検討を要することがわかった。

a. エチレングリコール ( $C_2H_6O_2$ )

無色透明の液体で分子式からはいくつかの構造がかかる。IRチャートやその他の観察から OH の存在が確認でき、C=O や COOH は否定される。(図2)

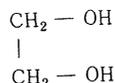


図 1



図 2 エチレングリコール

ただ構造を特定させるためには過酸化物の否定や  $\begin{array}{c} \text{OH} \\ | \\ \text{CH}_3 - \text{C} - \text{H} \\ | \\ \text{OH} \end{array}$  の否定が必要である。

主な吸収をあげれば 3300 cm<sup>-1</sup> (以下波数単位省略) の巾広く強い吸収は会合 OH の伸縮、2940, 2850 はアルキル基 (CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>), 1090, 1040 は C-O, また OH の変角振動は 1410~1310 にでている。

b. ベンジルアルコール ( $C_7H_8O$ )

無色透明の液体で水に難溶である。この pH はユニバーサル試験紙で弱酸にでてしまい混乱した。一級 (純度95%) なので、安息香酸が不純物として含まれているようだ。IRチャート上では、3300 付近に会合 OH, 2920,



図 3

2870 にはアルキル基, 1040 にはアルコール性 C-O が見られる。またベンゼン核は 3100~3000 の数本, 1600 (弱), 1500 (強) から推定できる。さらに 2000~1700 の波状, 750~700 の 2 本の強い吸収はモノ置換を示す。(図4)

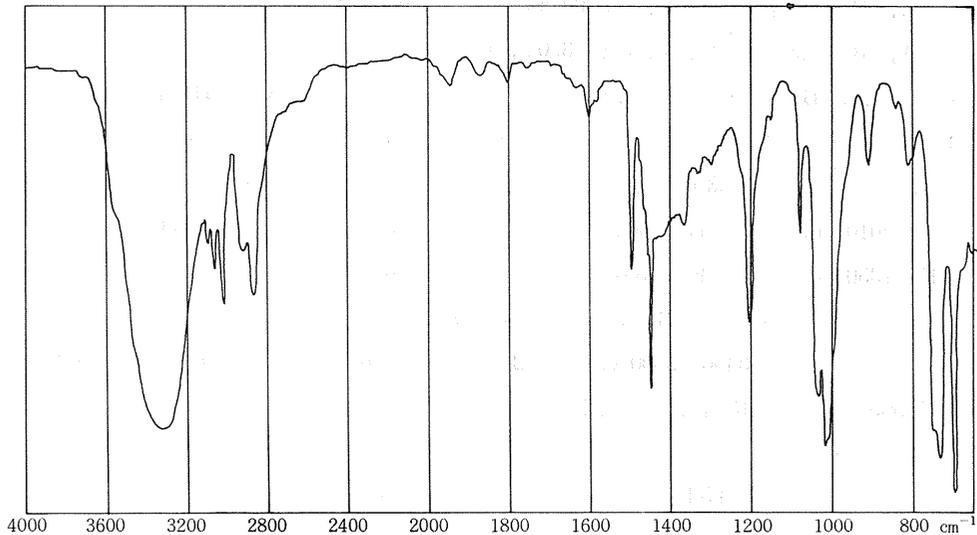


図 4 ベンジルアルコール

c.  $\beta$  ナフトール ( $C_{10}H_8O$ )

固体、かっ色で水に難溶。ベンゼン、アルコールに溶ける。FeCl<sub>3</sub> とはそのままでは反応せず、アルコールに溶かすと反応する。

I R 測定はヌジョール法を用いたがあまりよくなかった。(チャートは略) また  $\alpha$  と  $\beta$  の区別は難しい。

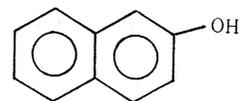


図 5

d. o-クレゾール ( $C_7H_8O$ )

皮フにつけてやけどをする者がでた(注意はしておいたのだが)ため中止した。

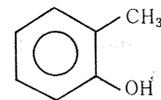


図 6

e. サリチル酸 ( $C_7H_6O_3$ )

固体、針状結晶。やや水溶。弱酸。o, m の区別ができない。(ヌジョール法。チャートは略)

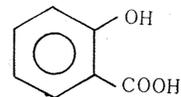


図 7

f. アセチルサリチル酸 ( $C_9H_8O_4$ )

白色結晶。水に不溶。OCOCH<sub>3</sub> の C=O や OH は I R チャートで確認できるが、構造の推定はむづかしい。(ヌジョール法、チャートは略)

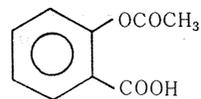


図 8

## 2-2 テ ス ト

期末テストの中に I R に関するものも加えて実施した。全体として 50 分間では問題が多すぎたようであった。

問題と答 (I R に関するものだけ。①~⑦は SP 表作成のための通し番号)

問 1 水 (H<sub>2</sub>O) のチャートについて (チャート略, チャート上には, 吸収部分に A, B の記号あり。)

① A, Bの吸収波数は? (答, 3300 cm<sup>-1</sup> 付近, 1640 cm<sup>-1</sup> 付近)

② A, Bの吸収波長は? (答, 約 3.0 μ, 6.1 μ)

③, ④ A, Bはどのような原子団のどのような吸収か。(答, AはOHの伸縮, Bは変角)

問2 ニトロベンゼンの⑤ベンゼン核による吸収 ⑥ NO<sub>2</sub> による吸収 ⑦モノ置換による吸収は図(チャート省略)のA~Gのどれか。

A (3010 cm<sup>-1</sup>)    B (1600 cm<sup>-1</sup>)    C (1550 cm<sup>-1</sup>)    D (1500cm<sup>-1</sup>)

E (1350 cm<sup>-1</sup>)    F ( 700 cm<sup>-1</sup>)    G ( 680 cm<sup>-1</sup>)

答 ⑤ (A, B, D) ⑥ (C, E) ⑦ (F, G)

問3 アニリンの⑧(3400, 3300 cm<sup>-1</sup> の2本) ⑨(3010) ⑩(1620) ⑪(1600) ⑫(1500) (波数単位省略, 以下同)の吸収はどのような原子団によるものか。(チャート上に⑧~⑫がある。チャート略)

答 ⑧ (NH<sub>2</sub>) ⑨ (フェニル) ⑩ (NH<sub>2</sub>) ⑪ (フェニル) ⑫ (フェニル)

問4 ⑬酸とアルコールからエステルを合成するときの化学構造上の変化とIRチャート上に見られる変化を対応させてかけ。(記述式)

問5 液体化合物 C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O の2つの化合物A, B, の構造を推定せよ。

⑭Aの構造 ⑮推定理由 ⑯Bの構造 ⑰推定理由

A (アセトンチャート) B (アリルアルコールチャート)

生徒全員(106名)をSP処理(IR部分のみ)した結果は表1のようであった。

表 1. SP処理(IRについてのテスト)

問	(1) 波数・波長				(2)ニトロベンゼン			(3) アニリン				(4) エステル	(5)アセトン		(7)アルコール		
	①	②	③	④	⑤	⑥	⑦	⑧	⑨	⑩	⑪	⑫	⑬	⑭	⑮	⑯	⑰
小問番号	①	②	③	④	⑤	⑥	⑦	⑧	⑨	⑩	⑪	⑫	⑬	⑭	⑮	⑯	⑰
正答者(人)	92	88	61	42	43	61	49	90	75	88	81	83	21	26	18	16	12
正答率(%)	87	83	58	40	41	58	46	85	71	83	76	78	20	25	17	15	11
注意係数	0.63	0.95	0.41	0.41	0.35	0.32	0.45	0.34	0.44	0.24	0.08	0.13	0.42	0.35	0.19	0.34	0.33

全体の平均 52.5%    差異係数 0.29

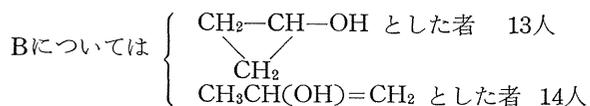
	平均	標準偏差	注意係数平均
生徒	8.9	3.2	0.28
問題	55.6	28.5	0.38

(注) NEC Speedy List μ による。

以下のことがわかった。

① 基本的な事項については理解できている。(①~⑫)

- ② しかし応用的な問は答えられない。(14~17)
- ③ 記述式の問の正答率は悪い。(問題文の表現にも問題があったようだ。)(13を中心に, 15, 17)
- ④ なお問5のA, Bの間違いは以下のものが多かった。
- Aについては,  $\text{CH}_3\text{CHO}$  とした者 40人



### 2-3 レポート

レポートの中でIRチャートがどの程度取り上げられているかを調べると表2のようになる。

表 2 レポートのIRについての記述

	エステル (100人)	ニトロベンゼン(92人)
合成物質の特徴的吸収を指摘している者	64 %	78 %
プリントの純品と似ているとだけ述べた者	27 %	21 %
チャートについて何も書いていない者	9 %	1 %

これから、指導が進むにつれて赤外分光法が次第に定着していくと考えられる。これは、テストの小問④~⑬を見ても、正答率がエステル、ニトロベンゼン、アニリンと順次高くなっていくことからもうなずける。

なお収率は以下のものであった。

酢酸エチル (20~40%)    酢酸プロピル (40~70%)    酢酸ブチル (60~80%)  
 酢酸アミル (50~80%)    酢酸イソアミル (50~70%)    ニトロベンゼン (50~70%)

### 3. 可視分光法

定量的には反応速度実験に可視分光法を用いたので、ここではその結果(速度定数)、および期末テストの結果(SP処理)について述べる。

#### 3-1 メチルバイオレット、マラカイトグリーンの退色速度

メチルバイオレット(図9)、マラカイトグリーン(図10)は、中性ではそれぞれ、590, 610

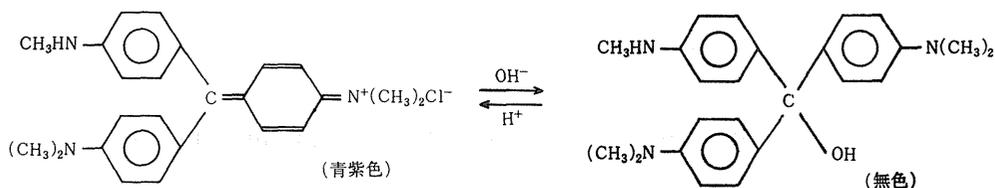


図 9 メチルバイオレット

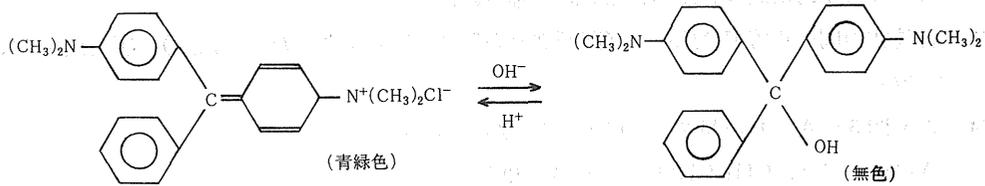


図 10 マラカイトグリーン

nm 付近に吸収をもつが(図11), 強アルカリにするとこの吸収は消える。この退色のし方は1次の速度式に従う。(昨年度はフェノールフタレインで実施したが、文献3)によるとフェノールフタレインは逆反応の速度定数も考えなければならないとしている。)

実験法は53年度と同様に行った。つまり予備実験では、アルカリ(約0.02 N) 5 ml に色素(約 $10^{-5}$ ~ $10^{-6}$ M/l) 1 ml を加えすぐに590 nm (メチルバイオレット) または 610 nm (マラカイトグリーン) で吸光度の時間変化を測定する。別にアルカリの濃度をシュウ酸標準溶液で滴定する。吸光度(Abs)の対数と時間 t (分) は以下のような関係にある。

$$\ln \text{Abs} = K - k [\text{OH}^-] t \quad \dots\dots\dots(1)$$

または,

$$\log \text{Abs} = K' - \frac{k [\text{OH}^-]}{2,303} t \quad \dots\dots\dots(2)$$

K, K': 初濃度と Abs~濃度 に関する定数

k: 速度定数 [OH<sup>-</sup>]: NaOH のモル濃度

予備実験では(1)式に従った。結果は図12および表3に示す。

また生徒実験では、約 0.01N~0.04N の NaOH 5 ml と色素 5 ml ( $10^{-5}$ ~ $10^{-6}$  M/l) を混合して 590 または 610 nm で吸光度の時間変化を測定した。データ(2)式に従って整理した。(図13, 図14, 表4, 表5)

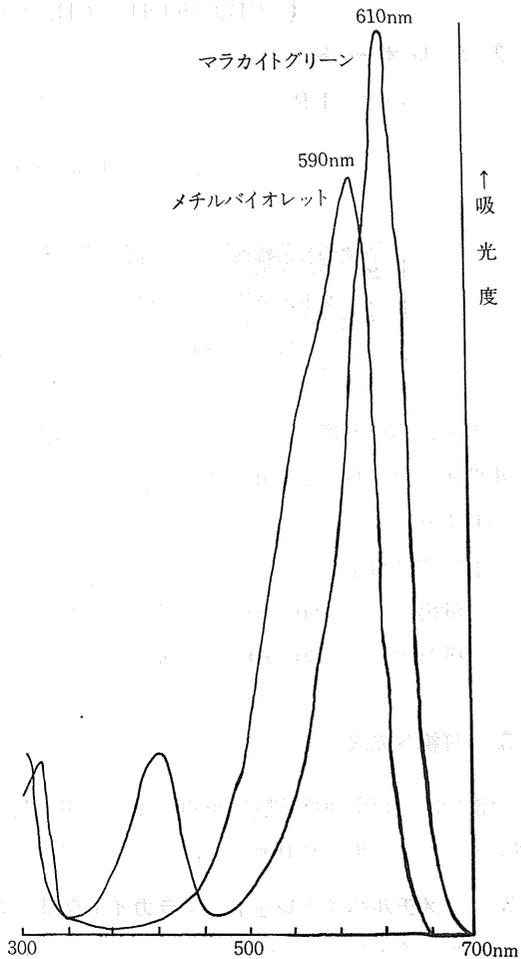


図 10 吸収スペクトル

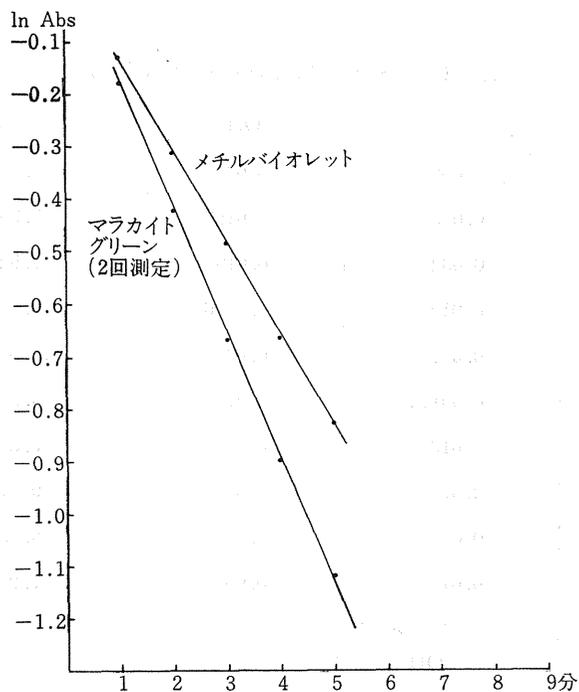


図 12 予 備 実 験

表 3 予 備 実 験 結 果

試 料	傾 き	[OH <sup>-</sup> ]	k 1/min
メチルバイオレット	0.1776	0.01964	9.05
マラカイトグリーン	0.2527	0.01964	77.2
マラカイトグリーン	0.2476	0.01964	75.7

(注)  $k = \frac{\text{傾 き}}{[\text{OH}^-] \times \frac{1}{6}}$

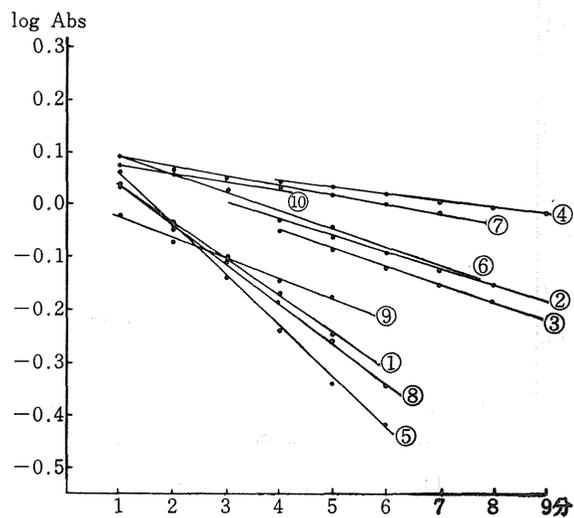
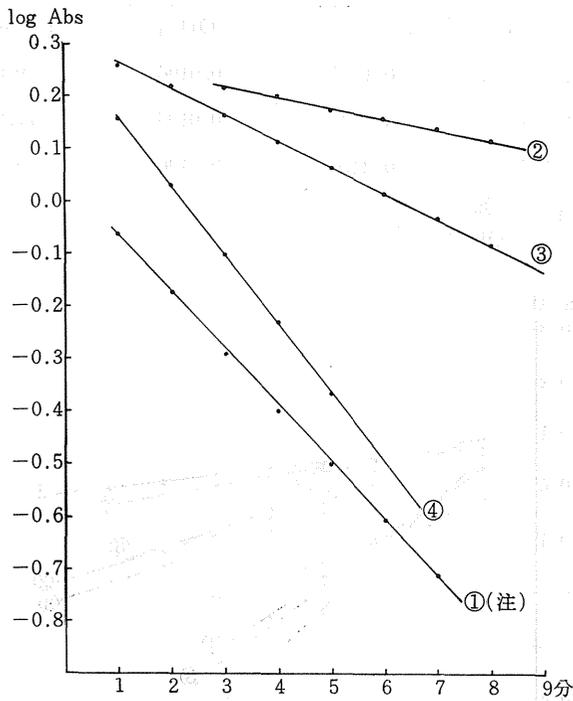


図 13 メチルバイオレット (生徒)

表 4 メチルバイオレットのk (生徒)

	傾き	[OH <sup>-</sup> ]	k 1/min
①	0.0623	0.0374	7.67
②	0.0306	0.0190	7.39
③	0.0327	0.0190	7.92
④	0.012	0.0096	5.8
⑤	0.097	0.038	11.8
⑥	0.00175	0.0175	8.95
⑦	0.01853	0.00965	8.8
⑧	0.076	0.0179	9.81
⑨	0.0383	0.0092	9.59
⑩	0.0147	0.00131	7.24

(注)  $k = \frac{\text{傾き} \times 2.303}{[\text{OH}^-] \times \frac{1}{2}}$



(注) ①は590nm, 他は610nmで測定

図 14 マラカイトグリーン (生徒)

表 5 マラカイトグリーンのk (生徒)

	傾 　　き	[OH <sup>-</sup> ]	k
①	0.109	0.00925	54.2
②	0.022	0.0037	26.7
③	0.05	0.028	8.2*(注)
④	0.13	0.0096	62.4

(注)  $k = \frac{\text{傾き} \times 2.303}{[\text{OH}^-] \times \frac{1}{2}}$  \*はメチルバイオレットのまちがいか?

これらのデータから次のことがわかる。

予備実験では比較的きれいなデータが得られたが、生徒実験ではkにかなりのバラつきが見られる。しかしメチルバイオレットのkはおよそ7~10程度(21~23°C)とでる。

マラカイトグリーンの③は試料をまちがえたものと考えられる。それにしてもマラカイトグリーンのkは予備実験より大分小さくでてくるのはよくわからない。次年度以降に実践的に調べるつもりである。

### 3-2 テ ス ト

期末テストの中に分光法を用いた速度実験の問題(⑰~⑳)を入れた。⑰~⑱はフェノールフタレインの退色速度定数の計算、⑲、⑳は、退色速度における活性化エネルギーの計算である。その他の問題の概要と⑰~⑳は資料に示してある。問題をSP処理することにより次の結果(表5)を得た。

直接実験でやった⑰⑱はよくできているが、少し応用的な⑳あたりになると大分むづかしいようである。

表 6 テストのSP表(\*は分光法に関するもの)

問 題	③	④	①	⑦	⑰*	②	⑬	⑮	⑫	⑱*	⑯	⑧	⑭	⑤	⑲*	⑨	⑪	⑥	⑩	⑳*
正 答 者	102	95	91	91	89	88	88	82	81	75	68	65	65	59	58	51	51	49	44	37
正答率%	98	91	88	88	86	85	85	79	78	72	65	63	63	57	56	49	49	47	42	36
注意係数	0.27	0.42	0.35	0.37	0.21	0.38	0.41	0.68	0.35	0.34	0.52	0.31	0.50	0.37	0.18	0.29	0.37	0.41	0.35	0.24

平均 68.7%

差異係数 0.43

	平 均	標 準 偏 差	注意係数平均
STUDENT	13.7	4.0	0.45
PROBLEM	71.5	18.8	0.37

NEC Speedy List  $\mu$  による。

#### 4. 学習調査

年度の終りに学習調査（アンケート）を行った。このうち分光法に関するものを取り出してみると次のようになる。（アンケート全体については別に発表の予定）

（問）

◦ 次の項目は理解できましたか。

1. 化学反応の速さ（活性化エネルギー，多段階反応，触媒）
2. 化学平衡（平衡に影響をおよぼす因子，電離平衡，変化の方向と乱雑さ）
3. 赤外分光法
4. 紫外可視分光法

◦ 次の実験は興味をもてましたか。

5. エステルの合成と I R
6. ニトロベンゼンの合成と I R
7. アニリンの合成と I R
8. アセトアニリドの合成と I R
9. 反応速度（分光光度計を使用）
10. 化学平衡（同上）
11. ポリスチレンの熱分解と I R

#### 結 果

1～11の集計結果を図15に示す。（53年度の結果<sup>4)</sup>についても示しておいた。）

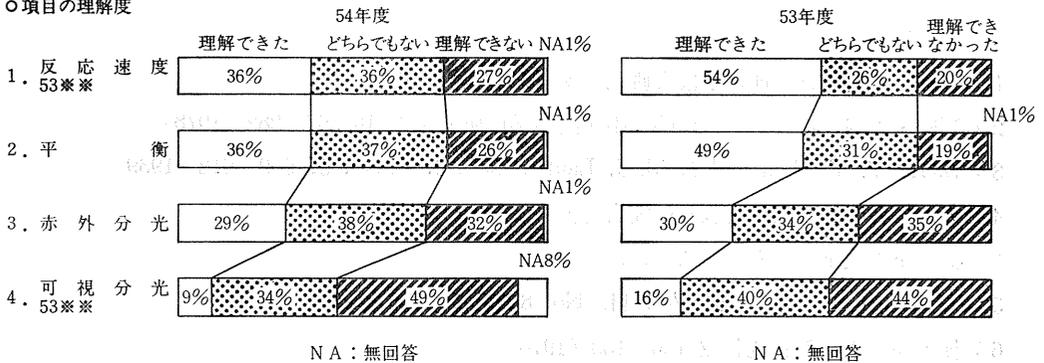
それぞれの年度の単純集計結果を見ると，分光法そのものはかなり難しいと感じているようである。しかし，一方では興味はもっていると考えられる。「面白そうだけれど難しい」というところであろうか。

また54，53年度間について「理解できた」（または「興味あり」）とそれ以外という分類で $\chi^2$ 検定（2×2表）により有意差を求めたところ1の反応速度についてのみ2.5%の危険率で有意差が見られた。これは教える側としては54年度については反省すべき点を考えなければならないが，（54年度は53年度に比べて時間数が少なかった），項目の方から考えると，反応速度は教え方による理解のし方（生徒の印象）が大分違ってくることを示していよう。

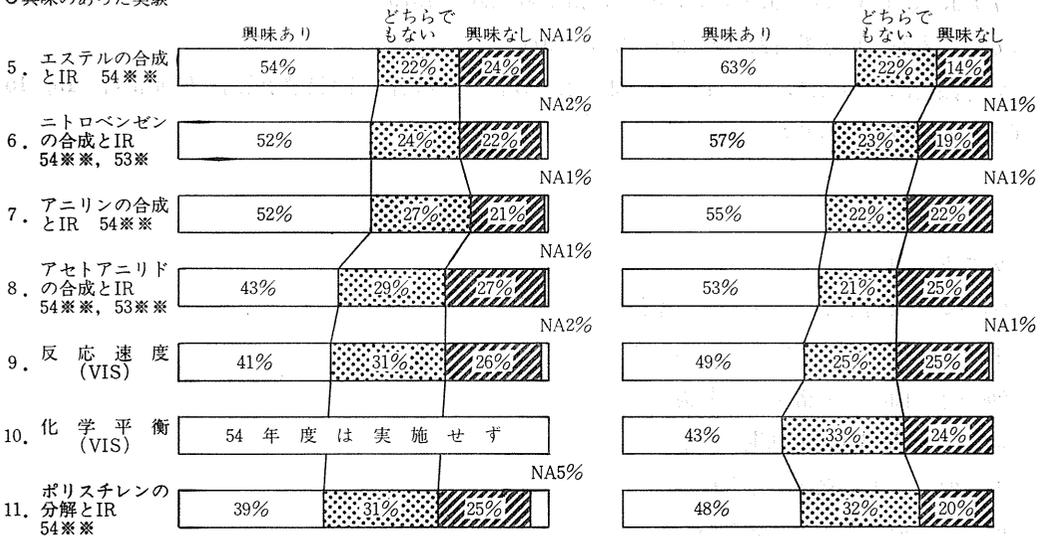
また各年度について成績上位群（54年度20名，53年度40名），下位群（54年度24名，53年度32名）についてやはり同様な集計を行った。この結果図15にも示すように5%以下の危険率で有意差の見られたものは，1. 反応速度（53年度）4. 可視分光法（53），5. エステルの合成と I R（54），6. ニトロベンゼンの合成と I R（54，53），7. アニリンの合成と I R（54），8. アセトアニリドの合成と I R（54，53），11. ポリスチレンの分解と I R（54）であった。これら

は成績下位群が特に不得意とする所とも考えられるし、また意識的な指導も必要と考えられる。

○項目の理解度



○興味のあった実験



5. おわりに

化学Ⅱに分光法(赤外, 可視)を導入して実践してきた。今後は化学ⅠにpHメータの導入, 化学Ⅱに偏光計の導入を行い, 現在のカリキュラムの効果的な指導を探っていくつもりである。

この実践にあたっては, 特に本校卒業生の岡本裕巳君に大きな援助をうけた。特に反応速度の予備実験は彼による。また54年度筑波大学教育実習生井上佳美君, 高原茂君, 原純子さんおよび本校卒業生の教育実習生, 小林正智君, 芝弘孝君が特に赤外分光法において直接の指導を行い, また生徒実験の際は相互に助力し合った。教生諸君がいないとこの実践(特に合成とIR)はもっと困難が伴うことだろう。将来良き教師になるであろうことを願って, 感謝する次第である。

また、化学部の諸君からも助けてもらった。やはり感謝している。

——本研究は昭和54年度文部省科学研究費（B）による。——

## 文 献

- 1) 福岡・大谷 日本理化学協会研究紀要 10 62—63 (1978)
- 2) 福岡・大谷 筑波大学付属駒場中・高等学校研究報告 18 267—282 (1978)
- 3) David T. Y Chen and Keith J. Laidler Can. J. Chem. 37 509—612 (1939)
- 4) 大谷悦久 東京都理科教研究会発表集録 19 (昭和54年度)

この他以下の文献を参考させていただいた。

- 5) 下沢 隆 Jasco Report Vol. 11, No. 8, 1—7 (1974)
- 6) 梅木他 化学教育 24—2 130—133 (1976)
- 7) J. R. Lalanne J. Chem. Educ. 48 266—268 (1979)
- 8) 鳥本他 化学教育27—4 261—265 (1979)

参考図書については、上記1) 2) 4) および、東京教育大学付属駒場高校研究報告 15, 16 (合併), 17集にのせた。

## (資 料)

### テスト問題

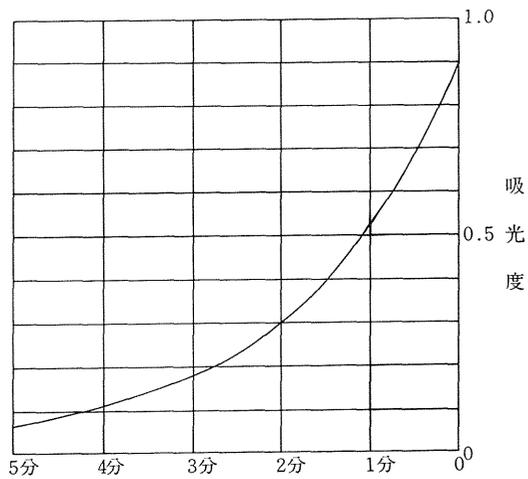
- ①～② 水素原子のエネルギー準位
- ③～⑨ 量子数, 混成軌道について
- ⑩～⑪ 面心立方格子の結晶構造
- ⑫  $\text{Cr} 4 \text{NH}_3 \cdot \text{Cl}_2^+$  の構造
- ⑬～⑭ 分子の立体構造と極性
- ⑮ 極性と電子レンジのしくみ
- ⑯ 活性化エネルギーと触媒
- ⑰ フェノールフタレイン 5 ml と 0.949N-NaOH 5 ml を混合して 560 nm で吸光度の時間変化を測定した。

グラフを次式に従ってかきかえて、これが一次の速度式に従うことを示しなさい。

$$\log \text{Abs} = \log \frac{[A]_0}{K} - \frac{k[\text{OH}^-]}{2.303} t$$

Abs 吸光度 [A]<sub>0</sub> 初濃度 K 定数 k : 速度定数

$$t \text{ 時間 (分)} \quad [\text{OH}^-] = \frac{0.949}{2}$$



⑱ グラフの傾きから  $k$  を求めなさい。単位 (1/モル・分) : 1 分間当り。

⑲ フェノールフタレインの退色速度定数を温度をかえて測ったら次のデータが得られた。

(化学部による)

T(°K)	293	298	303	308
k	0.550	0.643	0.922	1.217
1/T × 10 <sup>3</sup>	3.41	3.36	3.30	3.25
log k	-0.26	-0.19	-0.04	0.09

アレニウスの式に従ってデータを整理してグラフ化しなさい。

$$\log k = a - \frac{b}{T} \quad a = \log A \quad b = \frac{0.4343E}{R} \quad (\text{ただし } R = 1,987 \text{ cal/deg})$$

⑳ グラフから活性化エネルギー  $E$  を計算しなさい。(普通の反応は数 10 kcal だがこの反応は少し小さくてでる)