

高校化学実験における赤外分光光度計の
利用と実践について (Ⅲ報)

福岡 久雄・大谷 悦久

高校化学実験における赤外分光光度計の 利用と実践について (Ⅲ報)

福岡 久雄・大谷 悦久

1. はじめに

本校で赤外分光光度計 (IR) を生徒実験の中に取り入れて3年目になる。一昨年度はエステルの合成実験でIRを用いた^{1,2)}。昨年度は、酢酸エチル、ニトロベンゼン、アニリンの各合成実験で合成物をIRにかけながら合成とIRを同時に指導してきた^{3,4)}。今年度はエステルについてはクラス内の班を分けて、酢酸エチル、酢酸イソプロピル、酢酸ブチル、酢酸アミル、酢酸イソアミルについての合成とIR測定を行った。また連続的な実験としては、ベンゼン→ニトロベンゼン→アニリン→アセトアニリドの合成とIR測定を行った。これらの実験は4週間にわたって行われ、生徒も忙しかったようだが興味をもって学習に取り組んでいた。評価はレポートとテストで行った。昨年度は合成実験の特に精製 (蒸留等) に時間がかかったが、今年度は若干改良して、だいたいどの実験もIRにかけ得る試料が得られ、IR測定を入れても3時間弱で一つのテーマが終了している。

今回全体の指導や精製、またIR測定で改良したり留意した点は以下のようなものである。

- ① IRについては原理よりもチャートの解説に重点をおき、指導には特にOHPを有効に利用した。
- ② エステルの精製は蒸留を行わず脱水の段階までにしたが、OHの吸収が若干でた程度でIR測定には支障がなかった。
- ③ アニリンの精製では水蒸気蒸留を行わず、エーテル抽出、乾燥、エーテルの除去だけであったがIR測定には支障がなかった。ただ着色は残る。またアニリンの収量が低くアセトアニリド合成には市販のアニリンを加えた。
- ④ アセトアニリドは再結晶を行っても若干着色したグループがあったが、IR測定では特に問題となる吸収はなかった。
- ⑤ アセトアニリドはクロロホルム溶液とし、これをNaClセルにぬりつけ、クロロホルムが蒸発したところでIR測定をするという少し変則的な方法をとった。KBr法では時間がかかりまた技術的にも難しいので全部のグループを消化しきれない。本法での吸収は少し小さくなるが吸収の帰属には問題ない。
- ⑥ 評価テストを期末テストとは別に行った。

2. 指導の概要

化学の選択者(約110名, 3クラス)に対して昭和53年5月24日(水)から6月17日(土)までの約4週間, 合成実験とIRを並行して指導した。この間5月29日(月)から6月17日(土)までは筑波大学の教育実習にあたっていたのでこの期間の大部分は教育実習生が指導教官と打合せながら指導することになった。なお, これ以前つまり4月から5月24日までに炭化水素(芳香族は除く), 異性体, 基礎的な官能基の指導は終了している。

5月24日以後の指導の概要は次のとおりである。

- 5月24日(水) エステルの合成とIR測定
- 5月29日(月) 芳香族化合物, IRの理論(1時間)
- 5月31日(水) ニトロベンゼンの合成とIR測定(約3時間)
- 6月5日(月) 芳香族化合物, IRチャートの読み方(1時間)
- 6月7日(水) アニリンの合成とIR測定(約3時間)
- 6月12日(月) IRチャートの読み方, IRと芳香族化合物の演習(1時間)
- 6月14日(水) アセトアニリドの合成とIR測定(約3時間)

(注) 1つのクラス(2の2)は学校行事で授業ができなかったため, 6月17日(土)放課後に実験を行った。

昨年同様約3時間を確保するため, 早朝, 昼休み, 放課後を授業に組み入れた。ただ前述のように精製を簡略化したので昨年よりは短時間に合成とIR測定が終了している。また時間割は昨年とほとんど同じで各クラス月曜に1時間, 水曜に2時間が配当されている。

生徒の指導は主としてプリント, OHP, 黒板で行った。配布したプリントは以下のようなものである。

IRについては

IRの原理, 波長, 波数, 振動のようす, チャートの見方, 特性吸収帯, 機器の概略と操作などを, またチャートは以下のものを配布した。

炭化水素(ヘキサン, ヘプタン, 流動パラフィン, 2,4-ジメチルペンタン, イソオクタン, ベンゼン, トルエン, エチルベンゼン, スチレン, ナフタレン, シクロヘキサン, ポリスチレン)

ハロゲン化物(*p*-ジクロロベンゼン, 1,2-二臭化エタン)

アルコール, フェノール類(水, メチルアルコール, エチルアルコール, イソプロピルアルコール, アミルアルコール, イソアミルアルコール, グリセリン, 石炭酸)

カルボニル化合物(アセトン, メチルエチルケトン, ブチルアルデヒド, 酢酸, 安息香酸, サリチル酸, 無水酢酸)

エステル(酢酸エチル, 酢酸プロピル, 酢酸イソプロピル, 酢酸ブチル, 酢酸アミル, 酢酸イソアミル, ギ酸イソアミル, 安息香酸メチル, サリチル酸メチル)

アミン (アニリン, アセトアミド, アセトアニリド)

その他 (アセチルサリチル酸, ニトロベンゼン, ベンゼンスルホン酸)

合成, 精製法は次のプリントを用意した。

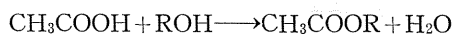
エステル, ニトロベンゼン, アニリン, アセトアニリドの合成, 精製法と分液ロート等の使用上の注意など。

3. 合成と I R

本年度は前述のように精製を簡略にし「I Rにかかる程度」にした。また昨年度よりは一步すすめてアセトアニリドの合成を行った。合成物の I Rはどの班も比較的きれいにとれていた。

3-1 エステル

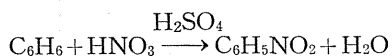
合成方法は昨年と同様である。ただ前述のようにクラス内の班を分けて, 酢酸エチル, 酢酸イソプロピル, 酢酸ブチル, 酢酸アミル, 酢酸イソアミルの合成と I R測定を行った。



相当するアルコール40ml に conc. H_2SO_4 5 ml (酢酸エチルのみ10ml) を加え, さらに CH_3COOH 40ml を入れて15~20分間還流した。生成物を10% NaCl に注ぎ分液ロートでエステル層をとる。これを Na_2CO_3 で中和, また CaCl_2 溶液でアルコールを除き, 水洗し, 無水 CaCl_2 で乾燥した。収量は10~20ml。酢酸アミルと酢酸イソアミルは着色したが I R測定では支障がなかった (図1)。測定は液膜法。たいていの班は 3500cm^{-1} 付近に OH の吸収が少しでた。原料との比較ではこの OH 吸収の相違が特に目立つ。その他主な吸収を1図で指摘すれば以下になる。アルキル基 (3000~2950) カルボニル (1750付近), メチレン基 (1450付近), メチル基 (1380, 枝分れのため分裂) また C-O の結合 (1250) など。

3-2 ニトロベンゼン

合成と I Rは昨年と全く同様に行った。ニトロベンゼンの収量は 10ml 以上ありアニリン合成に利用できた。



ベンゼン 15ml を conc. HNO_3 18ml と conc. H_2SO_4 20ml でニトロ化し水に入れてニトロベンゼンを分離した。さらに Na_2CO_3 で中和し水洗後無水 CaCl_2 で脱水した。I Rの結果はよかった。主な吸収は以下のようなものである。3030付近は不飽和結合 (ベンゼン核), 2000~1600の波状の小さい吸収はベンゼンのモノ置換, 1600と1500はベンゼン核, 1500付近と1370の大きな吸収はニトロ基による。なおベンゼンのモノ置換は 700 付近と 760 付近に一對の吸収がある。

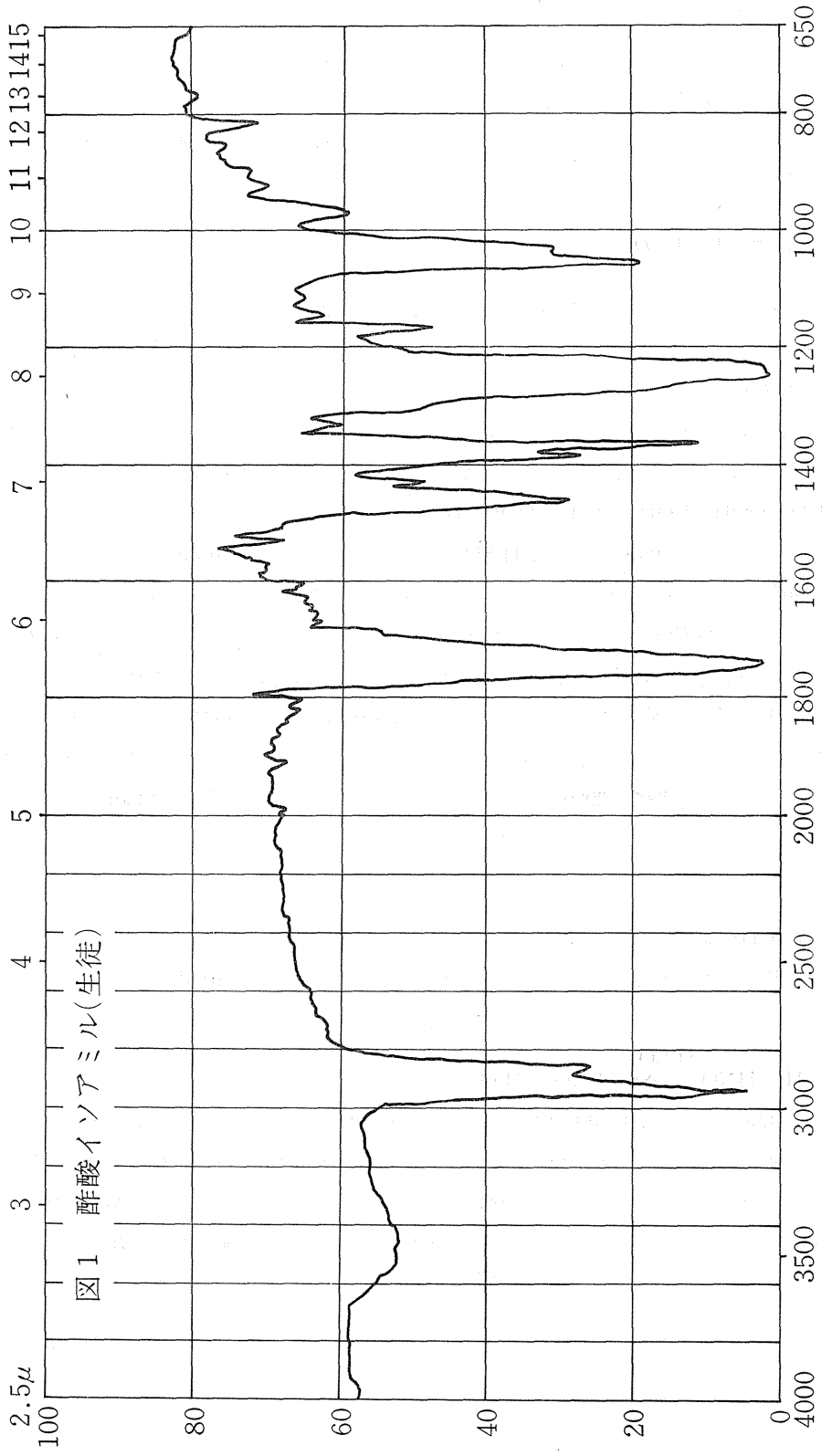


図1 酢酸イソアミル(生徒)

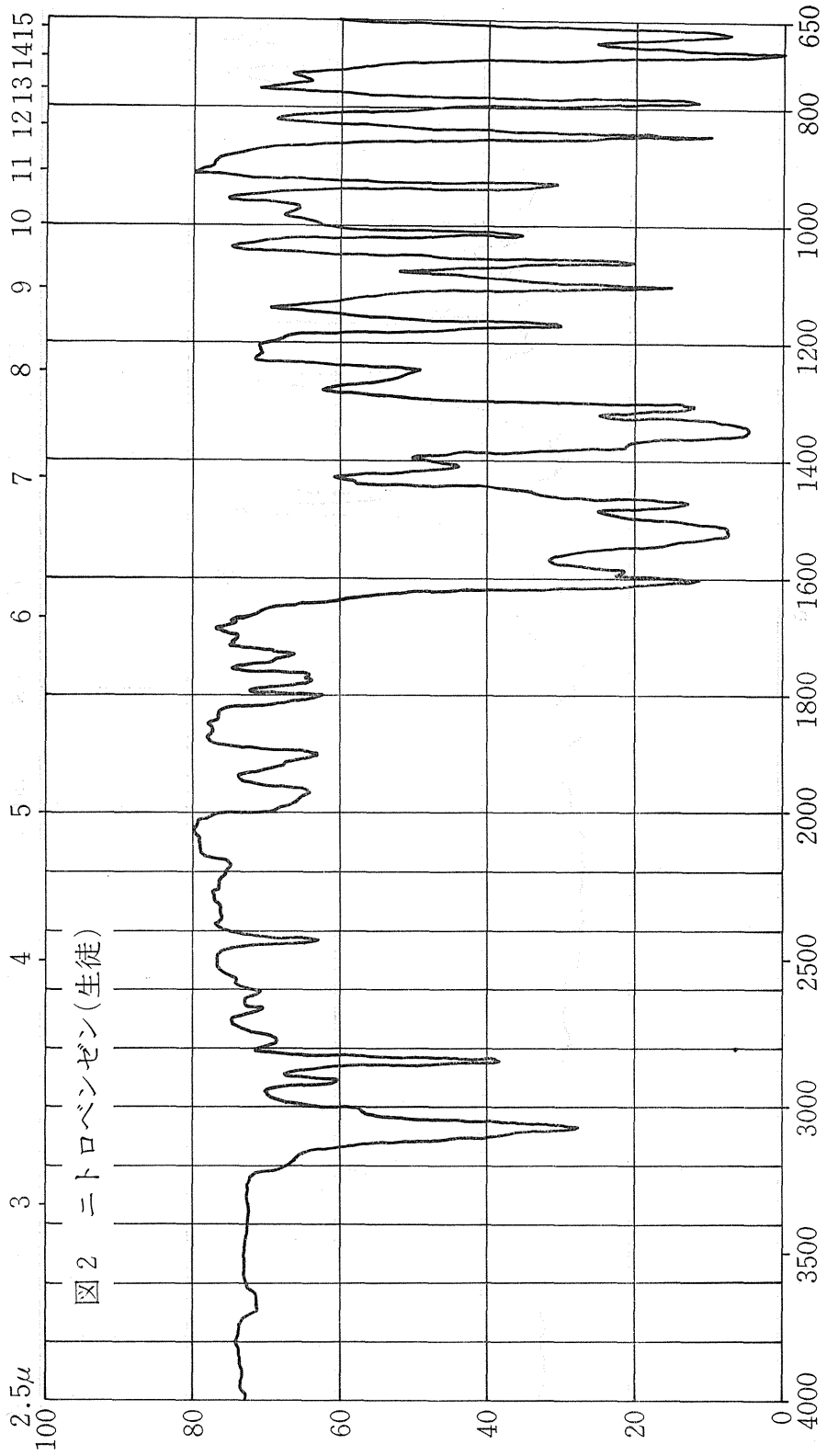


図2 ニトロベンゼン(生徒)

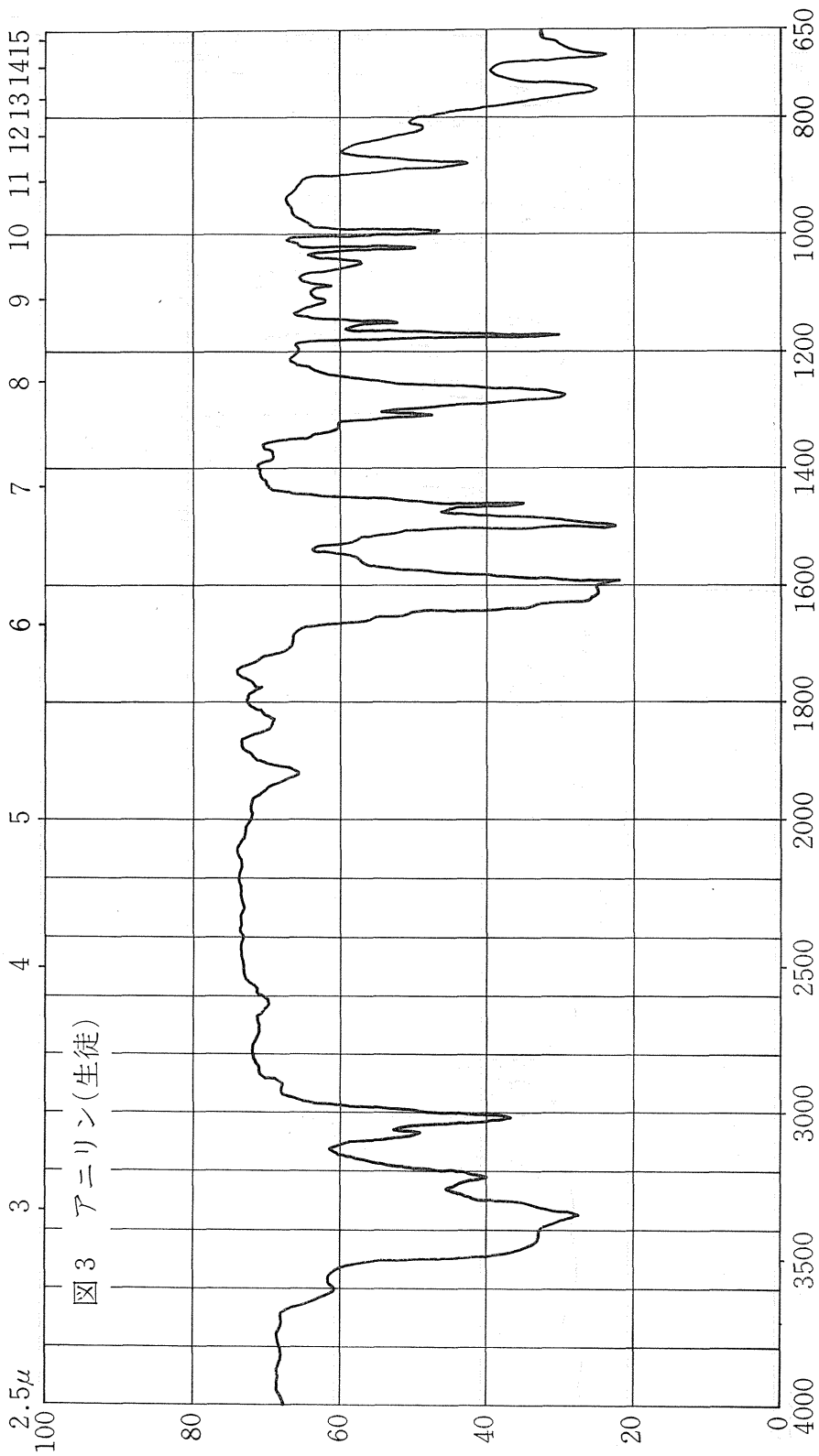


図3 アニリン(生徒)

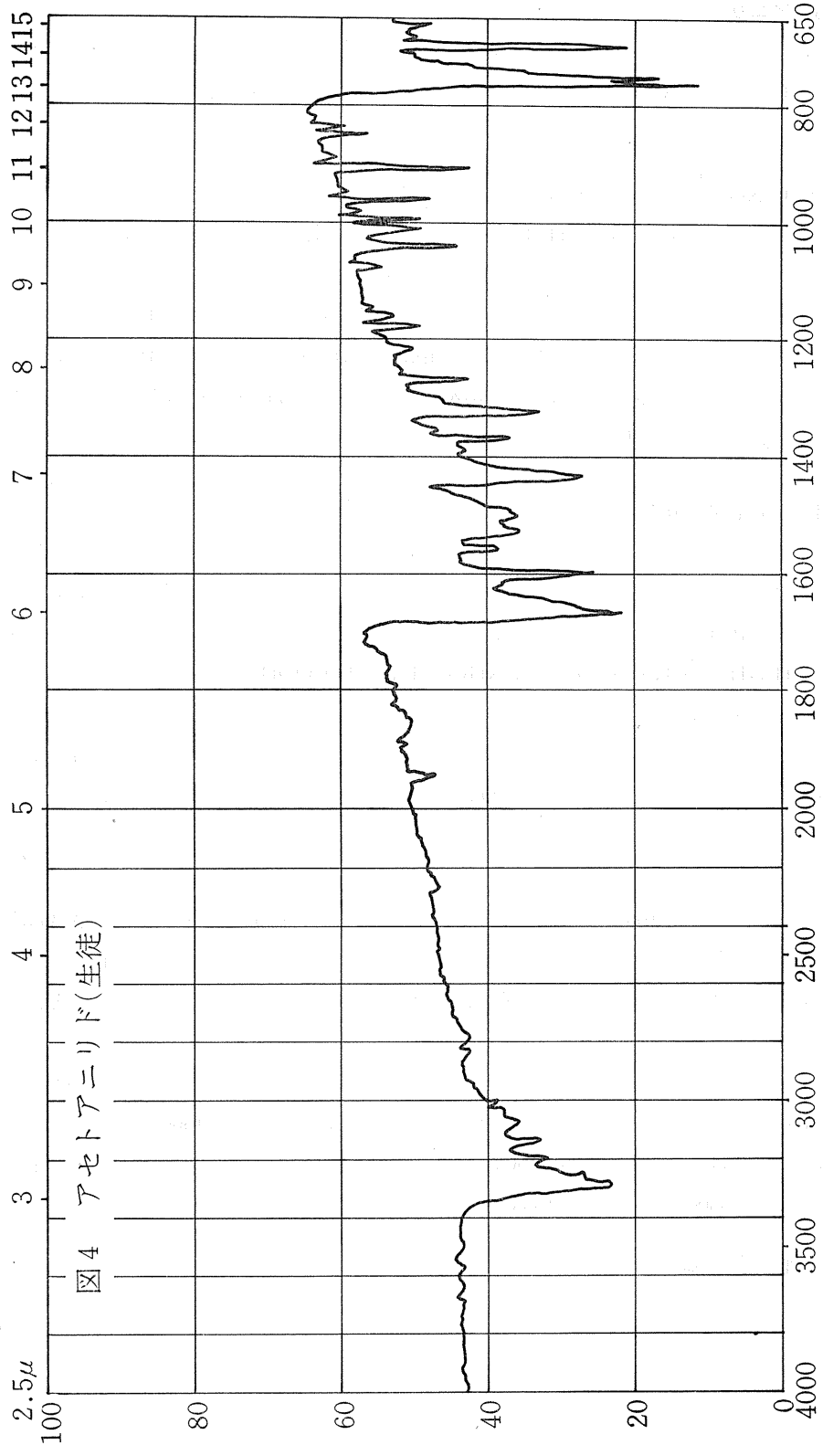
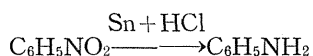


図4 アセトアニリド(生徒)

3-3 アニリン

ニトロベンゼンからアニリンを合成する時は水蒸気蒸留が普通行われる。しかし今回はこれをせずにIR測定を行ったが、アニリンが着色しているにもかかわらず得られたチャートは良好であった。



ニトロベンゼン 9 ml を Sn と HCl で還元し、アルカリ性にしてエーテル抽出を行った。KOH で乾燥後エーテルをとばして（昨年は減圧にしてトラブルが多かったので今回は減圧しなかった）アニリンを得た。収量は 1～3 ml であまり収量は良くなかったが IR 測定には充分であった。ただ次のアセトアニリドを合成する時は市販品を補充した。図 3 の IR チャートからは以下の吸収が読みとれる。3400, 3300 および 1620 はアミノ基, 3030, 1600, 1500 はベンゼン核, 750 690 はモノ置換。またニトロ基の吸収が消え、アミノ基の吸収がでていることがわかる。

3-4 アセトアニリド

アニリンのアセチル化は塩化アセチルを用いると簡単だが、今回は無水酢酸を用いた。再結晶を行ったアセトアニリドをクロロホルムにとかし、溶液をセルにぬりつけクロロホルムが蒸発したところで IR 測定を行った。吸収が小さかったが帰属にはさしつかえなかった。



(合成) …生徒配布のプリントから、

200 ml の丸底フラスコにアニリン 5 ml を入れ無水酢酸と氷酢酸の混合物 (1 : 1) 10 ml を加え、30 分間還流する。反応液を冷水 100 ml にかきまぜながら入れる。粗アセトアニリドが結晶する。これを吸引ろ過し結晶を圧搾して溶液をよく切り、水で洗浄する。

(再結晶) …同上

粗アセトアニリドを 100 ml の三角フラスコに入れ、それに酢酸と水 1 : 2 の溶液 30 ml を加え、バーナーで暖めながらとかす。溶液を熱いうちにろ過する。(ひだおりろ紙を用いる)ろ液が冷えて白色板状結晶が析出したら結晶を吸引ろ過し水で洗浄する。水を充分切ってろ紙上にひろげて風乾する。収量 5 g。

(IR) …合成物はアニリンが着色していたせいか再結晶を行っても少し着色した班があった。生徒の IR チャートは 4 図に示した。これから、3300, 1655, 1550, 1300 の第二アミドによる吸収 (1655 は C=O による), 1600 と 1500 はベンゼン核による吸収などが指摘できる。特にアニリンとの対応では 3300 付近の吸収, 1655 の吸収の相違が明らかであろう。

4. 評価

試料の合成および IR についての評価はテストとレポートによって行った。テストの概要は次のとおりである。

(1) アニリンの合成実験の方法

(2) IRチャートを生徒に示して,

- ① 波数と波長の関係
- ② O—Hの吸収
- ③ IRチャートの解読

アニリンとアセトアニリド, アセトン, ベンジルアルコール
以上のように, IRチャートの解読が主な内容である。

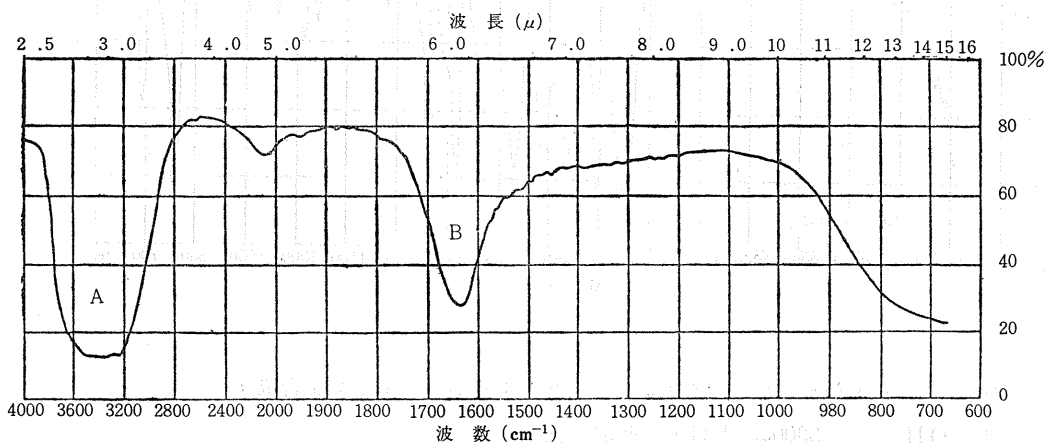
次にその問題を示す。

[テスト用紙と共に生徒に与えておくもの] 主要原子団の基準赤外吸収帯一覧表。

[問題1] ニトロベンゼンからアニリンを合成する実験について

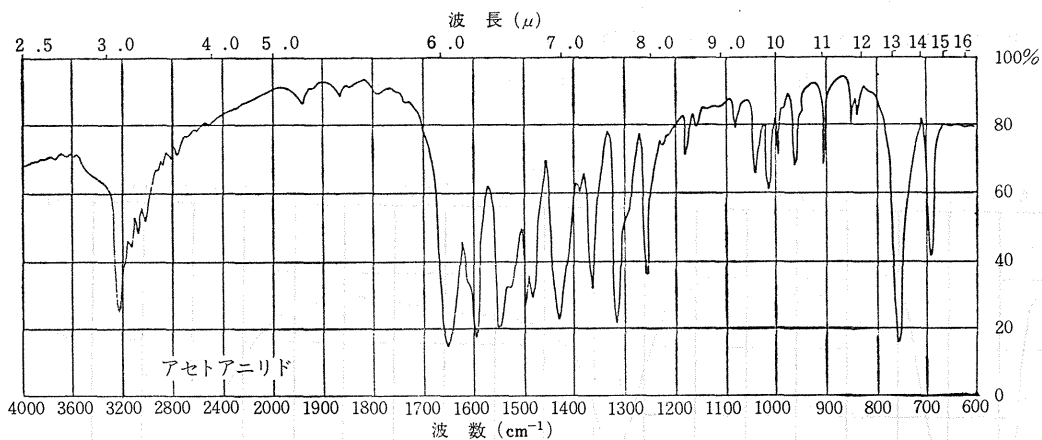
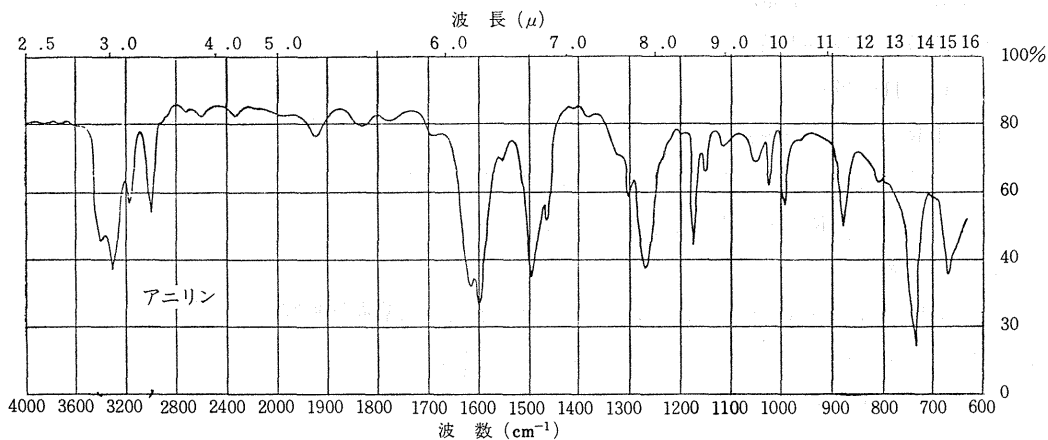
- (1) 化学反応式を示せ。
- (2) 合成装置を図示し, その方法の概略を書け。
- (3) 精製装置を図示し, その方法の概略を書け。

[問題2] 次の水のIRチャートについて, 下の各問いに答えなさい。



- (1) AおよびBの吸収波数を答えよ。
- (2) AおよびBの吸収波数を波長に換算せよ。
- (3) AおよびBの吸収は, どのような原子団による吸収か。また, その原子団のどんな振動(伸縮振動あるいは変角振動)によるものか。

[問題3] アニリンからアセトアニリドを合成するとき, IRチャートに見られる変化を原子団と対応させて簡条書きにしなさい。また, IRチャートに見られる主な吸収で変化を示さないものについても原子団と対応させて書きなさい。書き方は例にならなさい。

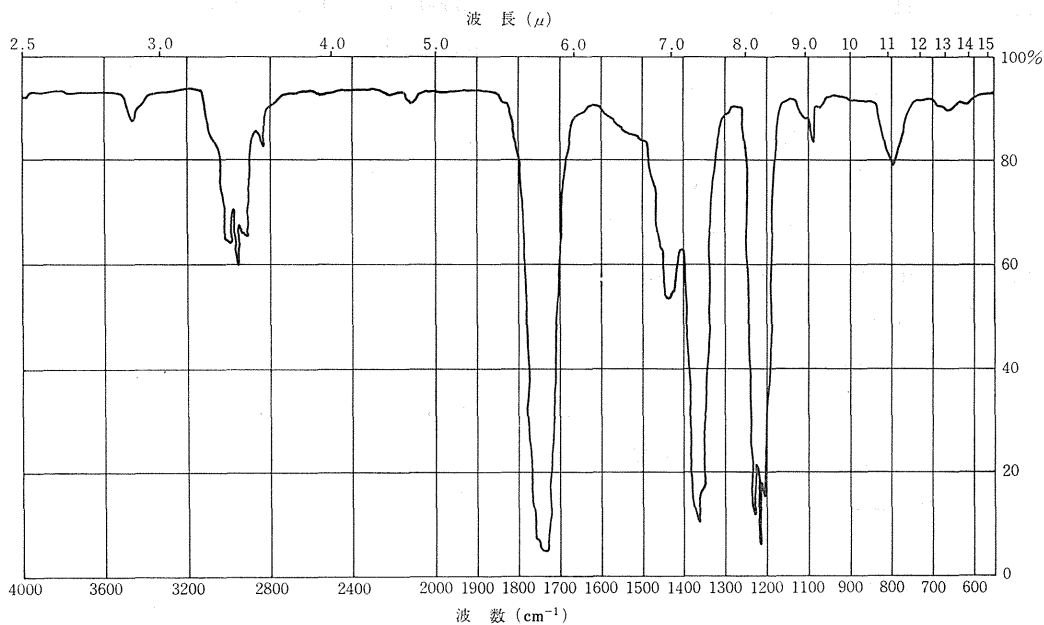


(例) 2プロパノール (イソプロピルアルコール) からアセトン合成する。

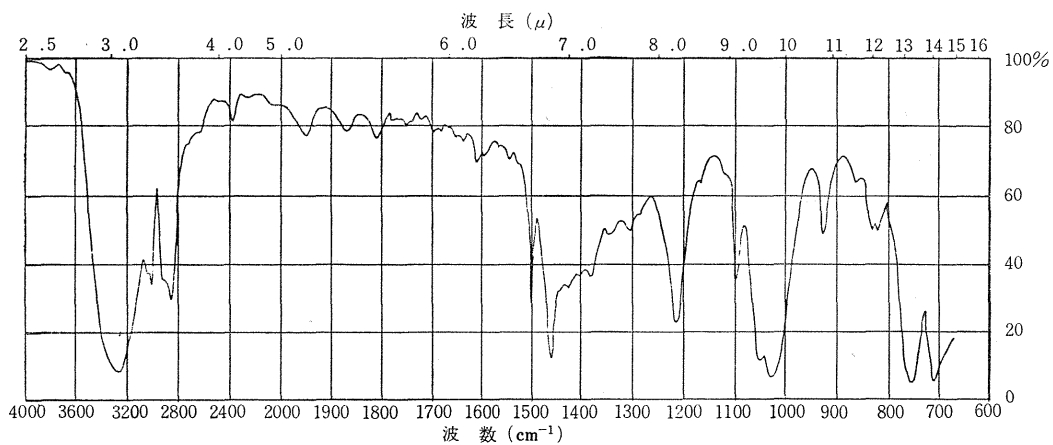
- ① OHによる 3300cm^{-1} 付近の吸収が消える。
- ② —CO— による吸収が 1715cm^{-1} に現れる。
- ③ CH_2 による 2900cm^{-1} , 1420cm^{-1} の吸収は変化しない。
- ④ CH_3 による 1380cm^{-1} の吸収は変化しない。

〔問題4〕 ある液体の物質を分析したら、炭素62.1%、水素10.3%、酸素27.6%の結果が得られた。また、この物質を気体にして 100°C 、1気圧で密度を測定したら 1.90g/l を示した。下に示したこの液体物質のIRチャートを参考にして次の問いに答えなさい。

- (1) この物質の実験式を示せ。
- (2) この物質の分子式を示せ。
- (3) IRチャートを参考にして、この物質の構造式を示せ。
- (4) (3)で答えた構造式は、IRチャートのどのような吸収によって判断したかを簡条書きに示さい。



〔問題5〕 C_7H_8O の分子式をもつ化合物のIRチャートを下に示してある。この化合物の構造式を答えなさい。また、その構造式はIRチャートのどのような吸収によって判断したかを簡条書きにしなさい。



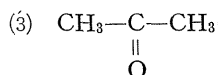
〔解答例〕

1. 略
2. (1) A $3400\sim 3200\text{cm}^{-1}$, B 1630cm^{-1}
 (2) A $2.9\sim 3.1\mu$, B 6.1μ
 (3) A OHの伸縮振動, B OHの変角振動

3. ① NH_2 による 3500cm^{-1} 付近の 2 本の吸収が 3300cm^{-1} の 1 本の吸収に変わる。
 ② 第二アミド $\text{R}-\text{NH}-\text{CO}-$ による吸収が 1655cm^{-1} に現れる。
 ③ $-\text{CH}_3$ による吸収が 1380cm^{-1} に現れる。
 ④ 1600cm^{-1} , 1500cm^{-1} のベンゼンモノ置換体による吸収はそのまま変化しない。
 ⑤ $2000\text{cm}^{-1}\sim 1660\text{cm}^{-1}$ のベンゼンモノ置換体による吸収はそのまま変化しない。

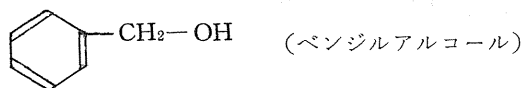
この他に、 1550cm^{-1} の NH による吸収も指摘できる。

4. (1) $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ (2) $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$



- (4) ① 2980cm^{-1} , 1380cm^{-1} に $-\text{CH}_3$, $-\text{CH}_2-$ による吸収がある。
 ② 3300cm^{-1} 付近に $-\text{OH}$ の吸収がないので、アルコールではない。
 ③ 2820cm^{-1} , 2720cm^{-1} にアルデヒド基による 2 本の吸収がないのでアルデヒドではない。
 ④ 1720cm^{-1} に $\text{C}=\text{O}$ の吸収があるので、ケトンである。
 ⑤ 1380cm^{-1} の吸収は $-\text{CH}_2-$ ではなく $-\text{CH}_3$ によるものであるから、この物質はアセトンと考えられる。

5. 構造式



- ① 3300cm^{-1} 付近に $-\text{OH}$ の吸収がある。
 ② 1470cm^{-1} に $-\text{CH}_2-$ の吸収がある。
 ③ 1380cm^{-1} に $-\text{CH}_3$ の吸収がない。
 ④ 1050cm^{-1} に第一アルコールの $\text{C}-\text{O}$ の吸収がある。
 ⑤ 760cm^{-1} , 710cm^{-1} , $2000\sim 1660\text{cm}^{-1}$ の波状吸収はベンゼンのモノ置換体であることからベンジルアルコールであると考えられる。

採点の結果

120 名にこのテストを実施したが、採点と集計に時間がかかりすぎたため 40 名分についての結果を示す。

(1) 各問題の正解率

〔問題 1〕 略 〔問題 2〕 77% 〔問題 3〕 51% 〔問題 4〕 59%
 〔問題 5〕 44%

(2) 解答の傾向

〔問題 2〕 波数の指摘はほぼ全員ができたが、波長の答に単位がないものを減点したので、易しい問題にもかかわらず正解率が低い。伸縮振動と変角振動の判断は、基準吸収帯一覧表があるので容易である。

〔問題3〕 アニリンにはない $C=O$ の 1655cm^{-1} の吸収はよく指摘されていたが、 1380cm^{-1} の CH_3 による吸収の指摘はできが悪い。ベンゼン環による吸収は多くの生徒が、 1500cm^{-1} で指摘していた。

〔問題4〕 ①、②は基本的な分子式を求める問題であるため、ほとんどの生徒が $\text{C}_8\text{H}_6\text{O}$ を答えていた。この分子式から、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{CHO}$ または CH_3COCH_3 と見当をつけて IR チャートを見ると早く解ける。 3300cm^{-1} の特徴のある OH の吸収がないのでアルコールではないことはすぐに指摘できるが、アルデヒドとケトンの区別がつけにくかったようだ。弱い吸収ではあるが 2820cm^{-1} と 2720cm^{-1} の2本の吸収がないことに気付いてほしかった。

〔問題5〕 3300cm^{-1} の吸収によってアルコールであることはほとんどの生徒が指摘できた。 1470cm^{-1} で CH_2 、 CH_3 ありとし、 1380cm^{-1} の微弱な吸収で CH_3 ありとし、クレゾールと答えた人が多かった。 760cm^{-1} 、 710cm^{-1} のベンゼンモノ置換体の吸収には気付いた生徒は少なかった。

レポートについて

生徒の提出したレポートは、合成した物質が多かったのでかなり部厚いものになった。その概要は次のとおりである。

- ① 合成の実験を行うと、生徒は収量にこだわりすぎるようだ。収量が少ないことでみじめな思いをしたという感想が多く見られた。特にアニリンの収量が悪かった。エステルは一般によかった。
- ② IR チャートの考察は昨年と同じようによくできている。プリントの IR 資料をよく利用していることが判った。
- ③ 自分の合成した物質でも市販品と同じようなチャートが得られることについて不思議でもあり感動すらしている生徒がかなりいた。

5. ま と め

今回は IR を組みこむのに適する材料を模索し、できるだけ多くの化合物を合成して IR にかかせてみたので、指導する方だけでなく生徒の負担も大変大きかった。

① 合成実験では、生徒が気にしていたように収率が悪かったが、IR 用のサンプルとしてはどの班も十分な量が得られた。また、精製がうまくいかなかった班（結晶が着色していた）でも、IR チャートは思いのほかよいものがとれた。今回用いた材料はとにかく使いそうだ。ただ、合成と精製にかかる時間を何とか短縮せねばならないと考えている。

② 評価問題はかなり改善せねばならないだろう。今回実施した評価問題についての反省と今後の課題をあげてみる。

- ・ IR チャートの解説に片寄りすぎた。IR 法を教えるのではなく、IR を利用することによって化学変化をよりよく理解できるような方向で進めていきたい。
- ・ 問題の形式を工夫して、生徒が答え易くするとよいだろう。穴うめや選択枝を与える形も考

えたい。

・問題に用いたIRチャートの殆んどは、堀口博著「赤外吸光図説総覧」からとったものだが、生徒にとっては見られないチャートのために解読しにくかったようだ。

6. おわりに

今回の実践も教生諸君の協力がなければ非常に困難だったろう。筑波大学の新井哲夫君、猪股悟君、鈴木真一君、片平克弘君にお礼申し上げますと共に、将来良き教師として成長していくことを願っている。

また本校化学部2年の臼井君、大石君、川合君、藤頼君には予備実験と生徒実験の準備の手伝いをしてもらい大変助けになった。協力を感謝する次第である。

なお本報告は1, 2, 3, 6を大谷が、4, 5, を福岡が担当した。

(参考)

- 1) 日本理化学協会研究紀要第9巻(1977)
- 2) 東京都理化教育研究会紀要(1977)
- 3) 東京教育大学付属駒場中・高等学校研究報告第15・16集(1976)
- 4) 同上第17集(1977)

参考書はI・II報と同じなので省略する。

本稿を書き終った後で、立川高校の梅木氏より「高校化学における赤外分光學」という表題で埼玉大学理工学部化学教室の下沢氏の研究がJasco Report Vol. 11 No. 8, 1974に発表されていることを御指摘いただいた。赤外分光學の歴史、分光光度計の原理など学ぶところの多い研究で、特に高校化学に赤外分光學を導入することについて強い情熱を注がれていることがうかがえた。今までこの研究が発表されていることに気付かなかったことをお詫びするとともに、今後の研究に役立てたいと思っている。