

昭和53年度全国理科教育大会発表資料

化学クラブにおける機器 (IR, UV-VIS)
の利用について

筑波大学附属駒場高等学校

大 谷 悦 久

化学クラブにおける機器 (IR, UV-VIS) の利用について

大 谷 悦 久

1. はじめに

本校における文化系クラブの一般的低迷状態¹⁾の中で化学部も3年ほど前は文化祭の発表に説明員が度々いなくなったり、従来の発表の場を減らしてもまだすき間ができるほど発表が少なくなるような状況となった。このような低迷状態の原因は「文化系の部の魅力が乏しく」(生徒会役員の発言²⁾)、生徒には「知的好奇心の消失、受験勉強の疲れ」(同前)があるのかも知れない。そして「僕も文化系の部なんかやる余裕があったら運動をやった方が精神的にも肉体的にもいいと思う」(同前)というもうなずけないわけではない。しかし本校の化学部はそれ程派手ではないが、常に部員が存在し、文化祭では必ず発表を行ってきた。このことから考えると、化学部に魅力を感じ、また化学部に知的興味や関心をもつ生徒が毎年確実にいることがわかる。生徒の化学的知的興味や関心にすべて答えるのは化学の教師といえども容易なことではないが、「共に学ぶ」という姿勢で筆者は一昨年以來意図的に部活動に関わってきた。同時に一昨年は赤外分光光度計、昨年は紫外可視分光光度計が設置されたので、これらの機器を授業ばかりでなくクラブ活動にも積極的に利用するよう指導した。このような機器は生徒も非常に関心が深く、クラブ活動の積極性、自主性が育ちつつあるように思う。なかには機器を動かしたくて(これだけでは問題だが)化学部に入りたいと希望する生徒も数名でてきている。

本報告は主として本校の文化祭(毎年11月初)で発表された生徒の研究(一昨年・昨年)を中心にまとめている。

なお本校に設置されている赤外分光光度計は日立 215 型、紫外可視分光光度計は島津 UV-200S である。

2. クラブの活動状況

クラブ活動の時間は不定期である。平均して週に1回ぐらい放課後や休み時間、クラブ員が試薬や器具を出して1~2時間実験することが多い。全員がそろっているわけではなく、その時々集まってやっている。普通に授業が行われている時はせいぜい練習実験しかできない。テーマにそった実験は夏、冬、春の各休みに集中的に行われる。

研究テーマは生徒の要望が最大限に生かされるよう顧問教師と相談して決められている。一人が一つのテーマのときもあれば、複数で一つのテーマのときもある。

現在のクラブ員は高3が6名、高2が4名、高1が6名で計16名（高校生徒総数約480名）だが、高3は実質的な活動にはほとんど参加していない。また高2の秋以後はほとんどの生徒がいわゆる受験勉強を始めるのであまりクラブ活動をしなくなる。

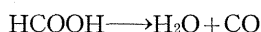
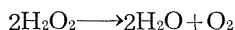
研究発表は本校の文化祭に展示の形で参加する。このとき部誌を発行し見学者に配布する。

なお本校では高1で化学Iを高2で化学（選択）を勉強するので、高1から化学部に入る生徒が多い。

3. 51年度研究テーマ

文化祭で発表された部誌から。

- (1) 化学反応における触媒についての研究 1年 岡本 裕巳



ショ糖の加水分解

以上の反応における触媒（正触媒，負触媒）を研究し反応速度を測定した。

- (2) エステル化，アセチル化とIRによる測定 2年 塩沢 拓也

サリチル酸メチル，アセチルサリチル酸を合成しIRにかけた。

- (3) 相平衡 2年 渡辺 康弘

フェノール-水，メタノール-シクロヘキサン，水-トリエチルアミンの系をそれぞれ種々の割合で混合し封管し，2層が1層になる温度からそれぞれの系の相互溶解度曲線を求めた。

- (4) 錯塩の研究 1年 中谷和弘，大田晃詳

$[\text{Cu}(\text{en})_2]\text{Cl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ を合成しIRにかけた。他に $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ， $[\text{Ni}(\text{en})_4]\text{SO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ， $[\text{Ni}(\text{en})_3]\text{SO}_4$ を合成した。

- (5) 蒸気密度測定 1年 瀬川英生，亀井真一郎

Victor-Meyer 法によりクロロホルム，四塩化炭素の分子量を測定した。

4. 52年度研究テーマ

文化祭での発表を中心にまとめたもの。

- (1) フェノールフタレインの平衡定数測定 2年 岡本 裕巳

フェノールフタレインは，水素イオン濃度によっていくつかの平衡の段階をもつが，一般にpH指示薬として使われる反応は図1の反応であると考えられる。この平衡定数の測定を，緩衝溶液と分光光度計を用いて行なった。

HPP^- は可視光線を吸収しないが， PP^{2-} になると550nm付近に強い吸収をもつようになる。そこで， HPP^- と PP^{2-} が平衡にあるとき，スペクトルの吸収強度から $[\text{PP}^{2-}]$ を測定することができる。更に $[\text{H}^+]$ は pH から，またはじめの $[\text{HPP}^-]$ は，はじめの $[\text{H}_2\text{PP}]$ に等しいものとして，それぞれ求められる。（変色域付近では， H_2PP は HPP^- になっていると考える）

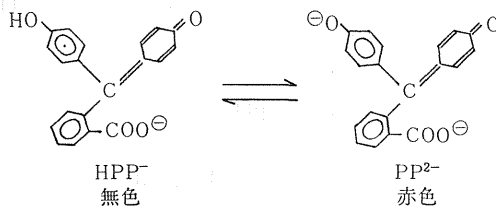


図1 フェノールフタレインの平衡

これから、

$$K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{PP}^{2-}]}{[\text{HPP}^-]}$$

を用いて K_a が計算できる。

実験では、Clark-Lubs による緩衝溶液 (KCl , H_3BO_3 , NaOH) によって $\text{pH}=8.8, 9.2, 9.6, 10.0$ をつくり、これを用いて測定した。また検量線作成のときは、 $\text{pH}=13$ 程度の NaOH 溶液と H_2PP 溶液を混合し、濃度と吸光度の関係をプロットした。波長は 560nm を使った。得られた検量線と結果、及び計算した平衡定数を図2と表1に示す。

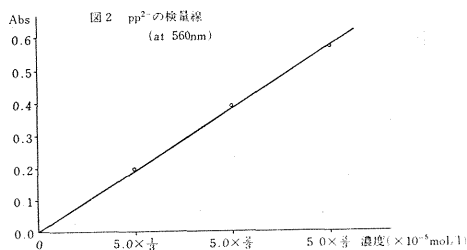
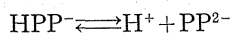


表1 結果及び K_a, K_a'

pH	Abs	1 回目		2 回目		
		K_a	K_a'	Abs	K_a	K_a'
8.8	0.015	4.7×10^{-11}	0.48×10^{-20}	0.018	5.5×10^{-11}	0.55×10^{-20}
9.2	0.046	5.7 "	1.97 "	0.048	6.2 "	1.16 "
9.6	0.134	7.8 "	3.57 "	0.139	4.6 "	3.89 "
10.0	0.185	4.8 "	7.48 "	0.199	5.5 "	8.65 "

ここで平衡定数は、参考のために、 $K_a = \frac{[\text{H}^+][\text{PP}^{2-}]}{[\text{HPP}^-]}$ と仮定したものと、 $K_a' = \frac{[\text{H}^+]^2[\text{PP}^{2-}]}{[\text{H}_2\text{PP}]}$ と仮定したものの二つを並記してある。これから、 K_a' は一定にならないが、 K_a はほぼ一定になっている。従って、平衡は、 H^+ が一つだけは関与した、



であることが確かめられ、その平衡定数は、

$$K_a = 5 \times 10^{-11}$$

ここでこの定数の変色域との関連を考えてみる。変色域の中には、 $[HPP^-]=[PP^{2-}]$ となる点が含まれているから、このとき、

$$K_a = \frac{[H^+][PP^{2-}]}{[HPP^-]} = [H^+] \quad \text{つまり} \quad pK_a = pH$$

一方測定された K_a から、 $pK_a=10.3$ 。つまり、 $pH=10.3$ において、 $[HPP^-]=[PP^{2-}]$ となっていることになり、これは少し変色域 ($pH=8.4\sim 10.0$) とずれる。Lalanne らが決定したところによれば、 $pK_a=9.75\pm 0.05$ で、これは変色域との一致をみている。

誤差の原因としては、まず検量線に問題があったのではないかと考えている。というのは、 PP^{2-} は強いアルカリ中では、ゆっくりではあるが、次第に退色するからである。またこのほかに、 PP^{2-} の発する蛍光が影響を与えている、などの原因も考えられる。

参 考 文 献

- ・緩衝溶液………化学便覧 (P1097)
- ・実験全般………J. R. Lalanne, "Determination of pK_a of Phenolphthalein and its Discoloration Rate", J. Chem. Ednc. (1971), 48, P266~268.

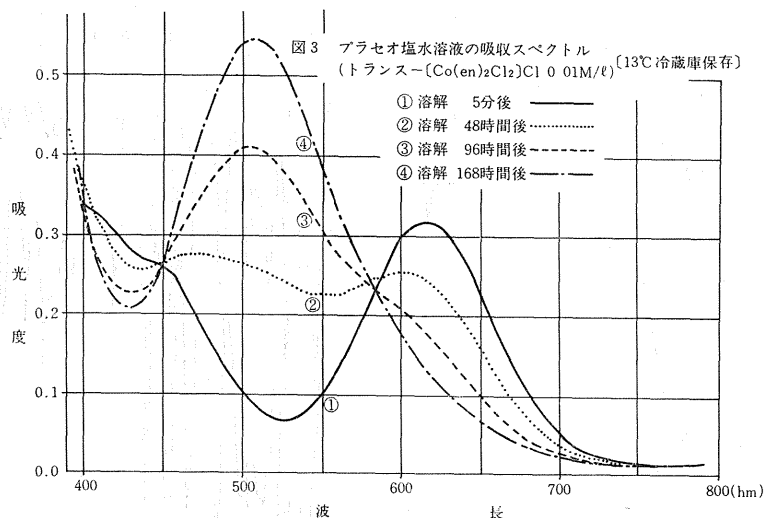
(1) プラセオ塩のアクア化

1年 白井 岳, 藤瀬守正

プラセオ塩が水溶液中でアクア化され、さらに形もトランス型からシス型へと移る変化を可視吸収スペクトルの測定によって追跡した。

とりあげた錯塩は、トランスジクロロビスエチレンジアミンコバルト塩化物で、この塩は溶解直後の鮮緑色から時間の経過とともに灰色をへて紅色になる。この色の変化すなわち可視吸収スペクトルの変化と塩の変化とを関連づけるのが目的であった。この実験は、化学教育24巻2号での岡本氏の報告を参考にさせていただいた。塩は塩化コバルト、エチレンジアミンおよび塩酸より合成し、保存は塩酸塩結晶の状態で行なった。これを実験時に加熱によって脱水、脱塩酸を行ない、用いることにした。特にプラセオ塩のアクア化は塩酸酸性で阻害されるので注意を要し、又温度を上げすぎると分解してしまうので注意を要した。吸収スペクトルは、トランス・ジクロロビスエチレンジアミンコバルト塩化物の13℃と25℃の2種の温度の0.01モル溶液をつくり、それぞれその可視領域(800nm~400nm)について変化を追った。別に塩酸酸性溶液を25℃においたが色の変化は示さなかった。

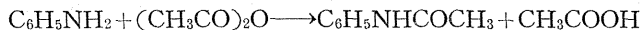
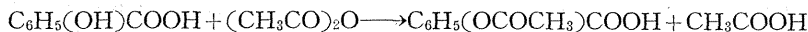
結果は13℃保存のものについて下図に示した通り。25℃保存のものは48時間後には13℃の④のグラフとなった。溶解から時間がたつにつれて、620nmのピークと450~460nm付近に見られるピークが消えて510nm付近の吸光度が増してきている。この後から生じて来たピークは別に作ったシス・ジアクア錯塩の吸収と一致する。溶液から生まれ得る配位子は OH_2 か OH^- であり、トランス塩の特徴である第1吸収帯の分裂が消失すること、また第1吸収帯が短波長側へ移動している等の点からトランス型の塩がシス型にかわり、 Cl^- が分光化学系列で上位の配位子に置きかわったことが考察される。



(3) アセチル化

1年 大石 雅文

無水酢酸や塩化アセチルを用いて、サリチル酸とアニリンをアセチル化し、それぞれアセチルサリチル酸とアセトアニリドを合成した。

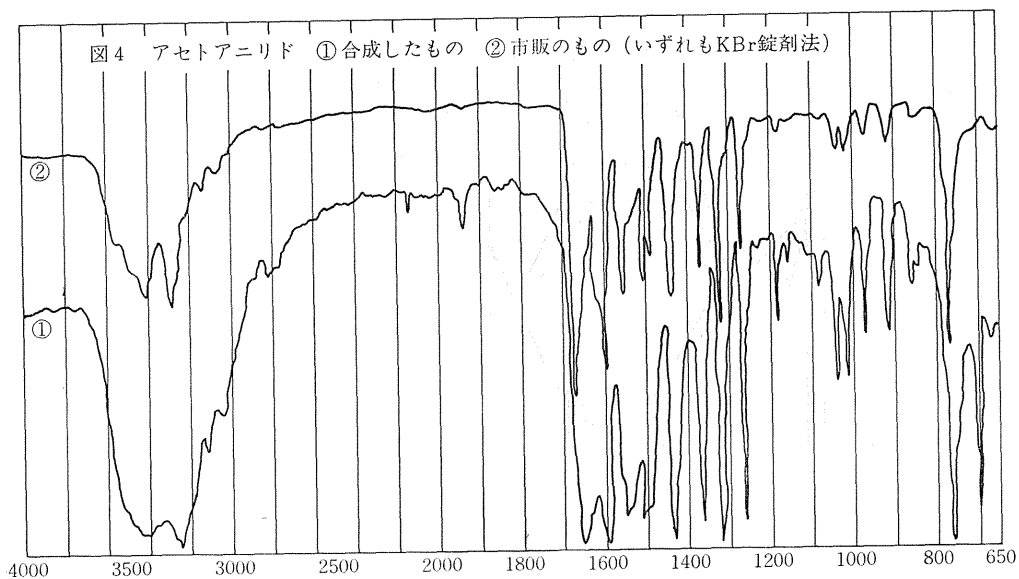


今回は、無水酢酸、塩化アセチルの2方法でアセチルサリチル酸を、また無水酢酸と氷酢酸の混合物、酢酸ナトリウムと無水酢酸の混合物の2方法でアセトアニリドを合成した。この合計4つの方法の中では、塩化アセチルが最も反応が激しく、水溶液を用いる方法が最も手軽にできる。

いずれも1回の実験では満足な収量が得られず、何度かくり返すことにより、次第に操作にも慣れた。

ここでは、塩化アセチルを用いてアセチルサリチル酸を合成する方法を紹介する。この実験は、2回おこなったが、1回目にも比較的うまくいき、収率も比較的よかった。

100 ccの三角フラスコに乾燥したピリジン7 ccを入れ、これにサリチル酸10gを加え溶解する。直ちに塩化アセチル7.5 ccを1 ccずつ徐々によく振りまぜながら、また必要に応じて冷却し50℃~60℃に保ちながら加える。湯浴上で5分間加熱する。冷却してから冷水300 cc中にかきまぜながら徐々に投入する。アセチルサリチル酸が析出する。結晶を吸引濾過して、圧搾して溶液を切る。水洗して圧搾して水を切る。酢酸と水1:1の溶液から再結晶する。結果は、収量9.8 g、収率75.4%であった。製品は、IRによって原料との比較をおこなった。次のIR図参照。



(4) 樹脂について

2年 瀬川英生, 亀井真一郎

二, 三種の木をIRで調べていくうち, 土壌中の腐植酸とよばれる有機酸とIRのチャートが似ているように思われたので, 解析を行った。

2950~2850, 1460, 1380, 720 付近の吸収からメチル基メチレン基に富むアルカンの性格が強い。1600付近からアルケン, 3030~3100において芳香族のC=C結合を有する。また, メチルレッドによって確認もしたが, 2650~2500, 700 付近の吸収によりカルボン酸をかなり有する。1200付近の吸収はエーテル, エステル, アルコール等の酸素含有原子団によると思われる。(結果は腐植酸よりも脂肪族的)

樹脂は高分子であり, 日光などの作用によって簡単に酸化されたりするので, 樹脂は本質的にはアルカン性が強く, カルボキシル基を多く含む高分子化合物ととらえられよう。

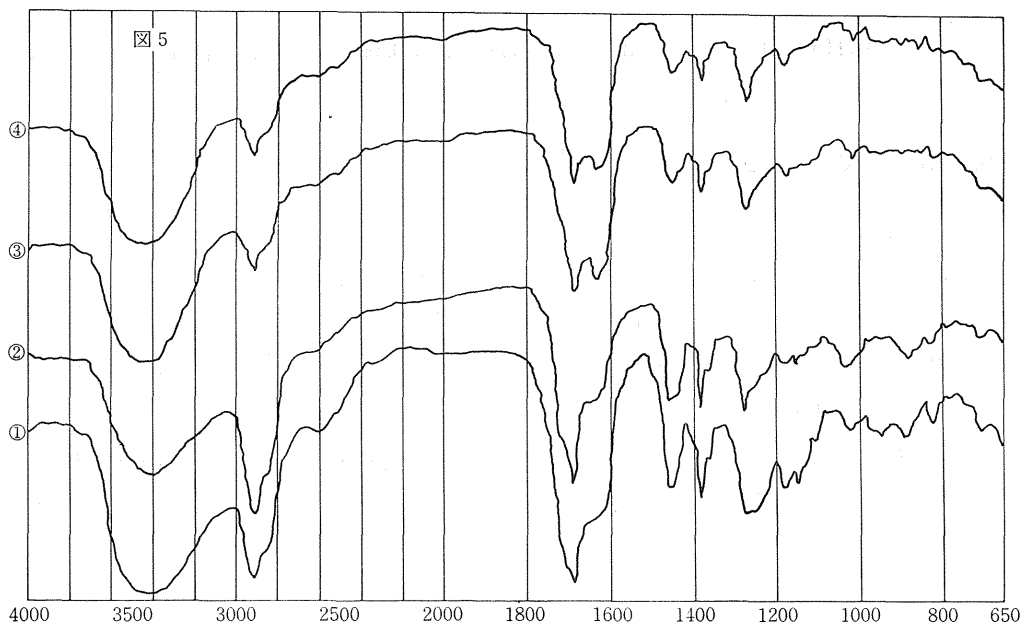
いくつかのIRチャートを図5に示す。

なお図5では, ①松ヤニ (市販) KBr 錠剤

②杉ヤニ (目黒区) 液膜法

③松ヤニ (同前) KBr 錠剤

④松ヤニ (長野県松原湖) KBr 錠剤



(5) メチル化によるアニソールの合成実験

2年 中谷 和弘

メチル化とは一般に ROH や RNH₂ などから ROCH₃ や RNHCH₃ を作る過程であり、メチル化を行なう主要な方法にはウィリアムソン法・硫酸ジメチル法・ハーディー法がある。ウィリアムソン法は、ナトリウムメトキシドとヨウ化メチルを沸とうして反応させる方法であり、その一般式は



とかかれる。硫酸ジメチル法はオキシ化合物 ROH などに水酸化ナトリウムを加え、次に硫酸ジメチルを加えて反応させる方法である。ハーディー法は、酸化銀とヨウ化メチルを加えることにより反応させる方法である。本実験ではウィリアムソン法により、フェノールからアニソールを合成することにした。実験の大筋は以下の通りである。

- (1) メタノール75ccと金属ナトリウム4g程度をフラスコに入れるとナトリウムメキシド溶液となり、さらにフェノール(15g)を加えると、ナトリウムフェノキシドになる。これにヨウ化メチル(11cc)を加え、還流コンデンサーを付して、マントルヒーターで1時間ほど沸とうさせる。
- (2) 次にリービッヒコンデンサーを付して蒸留をし、メタノールを除去する。残留液を冷水に入れて、エーテル抽出を行なう。
- (3) エーテル層を分離して塩化カルシウムを加え乾燥させる。さらにろ液を蒸留フラスコに入れてエーテルを留出させる。その後普通に蒸留を行ない、150℃位の留分をとる。

本実験では、金属ナトリウムを使用するため特に注意を要する。また、フェノールは腐蝕性で

あるため、手にふれたりしないよう注意しなければならない。

アニソール $C_6H_5OCH_3$ は、 $mp-37^{\circ}C$ 、 $bp154^{\circ}C$ 、比重0.99のほぼ無色の液体であり、溶媒として、また香料などの合成原料として利用されている。

5. ま と め

入部してくる生徒と話をしながら生徒にあったテーマを決めていくのは容易なことではない。また実験技術もせいぜい2年くらいの活動期間ではそれ程の上達は望めないだろう。確かに研究的なクラブとして活動していくには困難が多いし、趣味的なクラブ活動になりがちである。しかし特に52年度の研究テーマの中に見られるように活動がいくらかでも活発化し、内容も少しは深みのある方向へと進歩しつつあるように思われる。

教師と生徒が共に学び合いながら、またこのような機器を利用しながらクラブ活動の充実が計ればと考えている。またこのような試みが文化系クラブが低迷から脱する一つの足がかりにもなればと願っている。

(参考)

- 1) 東京教育大学付属駒場中・高等学校研究報告第15・16集(1976)

これ以外の参考は本文中に記した。