

高校化学実験における赤外分光光度計(IR)の
利用と実践について(Ⅱ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 (IR) の 利用と実践について (II報)

福岡久雄, 大谷悦久

1. はじめに

高校化学実験(化学II)にIRを用いることは昨年も試みた。昨年に引き続いて今年も以下の生徒実験にIRを用いることによりIRの教材化と合成物の同定を行った。

1. 酢酸エチルの合成
2. ニトロベンゼンの合成
3. アニリンの合成

各合成実験は普通に教科書で取り上げられているものである。

生徒の反応, 評価はレポート, アンケート, テスト(期末テスト)で行った。

2. 指導の過程

化学の選択者(脚注参照)に対して52年5月25日(水)から6月15日(水)までの3週間に炭素化合物の合成実験とIRを並行して指導した。また5月30日(月)から6月18日(土)までは筑波大学の学生の教育実習にあたっていたのでこの実践の途中から直接には教育実習生が指導し教師の指導は間接的になった。

4月から5月25日までは炭素化合物については, 炭化水素, 異性体, 基礎的な官能基(アルコール, 酸, エステル等)の指導は終了している。5月25日以後の指導の概要を次に示す。

- 5月25日(水) 酢酸エチルの合成と精製(約3時間)
- 5月30日(月) IRの理論, 機械の操作, チャートの読み方(1時間)
- 6月1日(水) ニトロベンゼンの合成と酢酸エチルのIR(約3時間)
- 6月6日(月) チャートの読み方(1時間)
- 6月8日(水) アニリンの合成とニトロベンゼンのIR(約3時間)

(注) 本校では高1で化学I, 生物Iを全員必修に, 高2で化学II, 生物IIのどちらかを選択するようになっている。1学年4クラス(1クラス41~42名)のうち化学IIを選択するのは3クラス分の生徒でクラスは1組全員, 2組全員, 3, 4組それぞれ半数ずつで合併となっている。本年度の化学IIの時間割を示しておく。月曜に1時間, 水曜に2時間があてられている。

時 限	1	2	3	4	5	6
月	2の2		2の1		2の3, 2の4 合併	
水	2の1	2の1	2の2	2の2	2の3, 2の4 合併	2の3, 2の4 合併

6月13日(月) チャートの読み方(1時間)

6月15日(水) アニリンの精製とアニリンのIR(約2時間)

合成物は精製が充分でないとかけられないため2時間で終りそうにない場合は早朝、昼休、放課後を1時間ずつとって授業に入れるという方法をとった。

2-1 IRの理論、チャートの読み方、機械の取扱い

IRについての原理やチャートの読み方は主としてプリントで行った。生徒に配布したプリント(チャートも含めて)の一部を次に示しておく。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、n-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n-ブチル、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、アセチルサリチル酸)

その他(ニトロベンゼン、ベンゼンスルホン酸)

赤外線吸収スペクトル(IR)(生徒に配布資料)

1. 赤外線とは

赤外線は紫外線、可視光線と同様に光(電磁波)の一種である。電磁波を波長の大きさによって分類すると以下ようになる。

電磁波	ガンマ線	X線	紫外線	可視光線	赤外線	マイクロ波
波長 μ	10^{-5}	0.2	UV	0.4 VIS	0.25 IR	1000

cf: $1\mu = 10^{-4}\text{cm}$ $1\text{m}\mu = 10^{-3}\mu = 10\text{\AA} = 1\text{nm}$

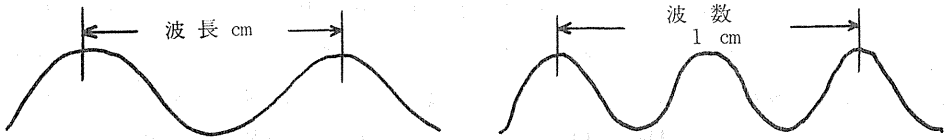
赤外線はさらに3つに分類される。普通、赤外分光の対象になるのはの2.5~25 μ 波長の光である。



2. 波長の単位

赤外吸収スペクトルにおける波長の単位は波長(cm)の逆数(cm^{-1} :カイザー、パーセント、マイナスセンチ)が多く用いられる。波長は波の山から山までの距離を表わすのに対して、波数は

1 cm の中に含まれる波の数を示す。



$$\text{波数 } (\bar{\nu} \text{ cm}^{-1}) = \frac{1}{\text{波長 } (\lambda \text{ cm})}$$

波長 ($\lambda \text{ cm}$)	2.5×10^{-4}	5×10^{-4}	10×10^{-4}	25×10^{-4}
波数 ($\bar{\nu} \text{ cm}^{-1}$)	4000	2000	1000	400

cf 光の速さ $c = \nu \lambda = 3.0 \times 10^{10} \text{ cm/s}$ ν : 振動数

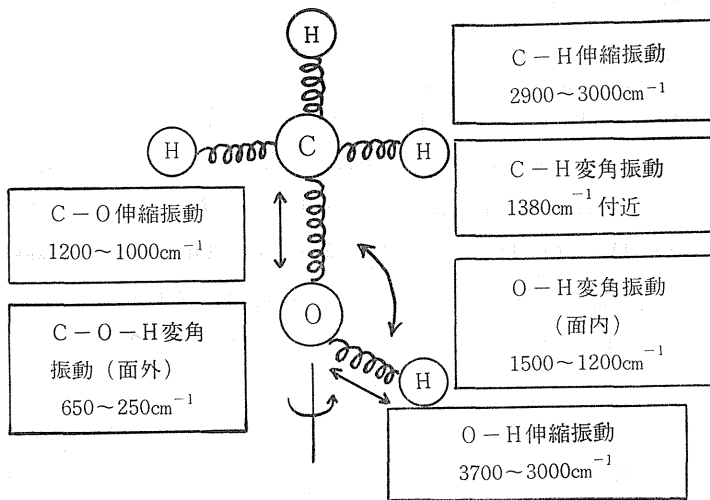
$$\text{エネルギー } \epsilon = h\nu = \frac{c}{\lambda} = hc\bar{\nu} \quad h: \text{プランクの定数}$$

(つまり ϵ は $\bar{\nu}$ に比例する。)

(注) 本校で使用している赤外分光計は $4000 \sim 650 \text{ cm}^{-1}$ の範囲である。機種は日立 215 型。

3. 分子と赤外線

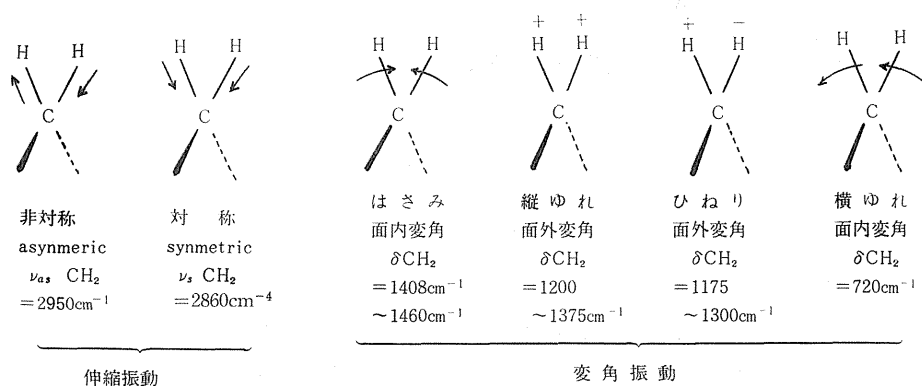
分子を構成する原子の結合のようすは、バネと球にたとえられる。メタノールを例にとると図のようになる。原子の質量の違い、バネの強さの違い、によって分子の中にある原子は固有な振動（基準振動）をする。この振動に相当するエネルギーをもつ赤外線を分子は吸収する。図にはそれぞれの伸縮振動や変角振動に対して吸収される赤外線の波数を示してある。各振動は他の原子団の振動の影響を受けるため必ずしも一定波数の吸収があるわけではないが、特に片方の原子が軽かったり（C-HのH）、バネが強かったり（C≡C など）するとその吸収波数は化合物によらずほぼ一定の波数を示す。（特性吸収帯）



4. 振動の様式

分子の振動はいろいろの形があり、一般に n 原子分子は $3n-6$ (直線状分子は $3n-5$) 個の振動様式がある。この振動がそれぞれ個有の波数の赤外線を吸収して吸収帯を生ずる。ただ、この基準振動の数だけ吸収が現われるのではなく、振動によって双極子能率の変化するものだけが赤外線を吸収する。たとえば、 H_2 や O_2 のような等核 2 原子分子は極性 (電子のかたより) がなく赤外線を吸収しない。(赤外不活性) これに対して異核 2 原子分子 (CO や HCl) は吸収する。(赤外活性)

基準振動は大別すると伸縮振動と変角振動になる。メチレン基 ($-CH_2-$) を例にとると 6 つの振動様式は図のようになる。(振動による吸収波数も示した。一般に伸縮振動は変角振動より高波数にある。)



(注) +- は紙面に対して直角方向手前, 向う側

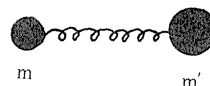
5. 振動様式と波数 (エネルギー)

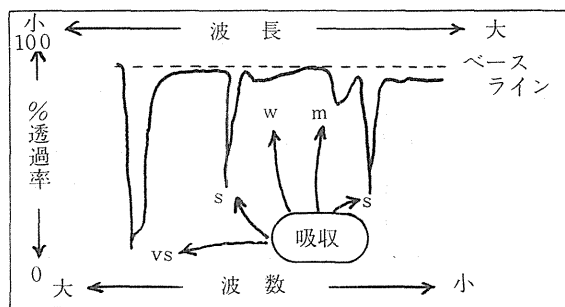
2 原子分子 (CO や HCl など) を考える。質量 m m' の 2 原子分子の伸縮振動に相当する波数は次式で示される。

$$\bar{\nu} = \frac{1}{2\pi c} \sqrt{\frac{f(m+m')}{mm'}}$$

c : 光速度
 f : バネのフック定数

m や m' が大きくなる (原子が重くなる) と波数は低い方 (エネルギー小の方向) へ移動するし、結合のバネの強さが大きくなる (二重結合など) と吸収は高波数 (エネルギー大) に出る。たとえば、化合物中の $O-H$ を $O-D$ にかえると (重水素化) OH の吸収の $3600 cm^{-1}$ は $2630 cm^{-1}$ になる。また二重結合、三重結合は一重結合より高波数に吸収をもつ。原子の質量は原子量からわかるし、あとは f が求まれば結合と吸収波数の計算値と実測値がうまく一致しそうだが、液体や固体は分子間力が働くし、分子の他の部分の影響もあったりしてなかなかむづかしい。(CO や HCl のような気体で単純な分子ならうまくいく。) 実際には既知化合物のデータをつま重ねて原子団と波数の関係が表になっている。これをもとにして未知化合物の構造を推理していく。(グループの特性吸収帯参照)





6. 赤外吸収スペクトル図 (ポリスチレンのチャート参照)

横軸には波長又は波数が目盛ってある。縦軸は%透過率。試料が光を吸収しない時は透過率は100% (又はセルのくもり等によりベースライン上。)

その波長の光をすべて吸収する時は0%となる。グループ(原子団)の吸収の強さ、試料の大小により%透過率は0~100%の間になる。IR図の谷の最も低い所の波数を吸収波数として読む。(定性)

ポリスチレン膜は 3026, 3003, 2924, 1603, 1495, 906 cm^{-1} などに吸収がある。吸収の大きさから定量ができるはずだが実際にはあまり行われていない。定性に利用する時の吸収の強さは見た目の印象程度で、vs (非常に強い) s (強い) m (普通) w (弱い) などと表現する。

一般に 1300~650 cm^{-1} を指紋領域という。これはすべての化合物で異なるからで、この領域をうまく使えば化合物の同定ができる。ただし、この領域の吸収の帰属を決定するのは容易なことではない。

7. 特性吸収帯 (グループ吸収帯)

a. アルカン, アルケン, アルキン, シクロアルカン

- ① 有機化合物はメチル基やメチレン基を含むから 2950~2850 に2本前後の鋭い ν CH 1460 付近 (メチレン, メチルの δ CH) および 1380 (メチルの δ CH) がある。ヌジュール (流動パラフィン) の図が参考になる。
- ② 飽和グループの ν CH は 3000 以下に、不飽和グループ (アルケン, アルキン, 芳香族) の ν CH は 3000 以上にもあるから分子内の不飽和グループの有無のめやすになる。
- ③ イソプロピルなどの枝分れ基では 1380 のメチル ν CH が分裂する。種類の識別は 1150~1250 を利用するが、この付近は他にも多数の吸収の帰属があるから複雑な分子では注意を要する。
- ④ シクロアルカンはポリメチレンともいわれるように、メチレン基が多数集ったものとも見られるから、 CH_2 の吸収がでる。

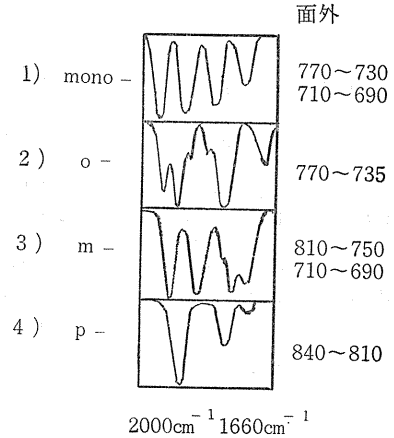
グループ	吸収位置	強度	帰属	備考
—CH ₃	2960 2870 1460 1380	s m m s	ν_{as} CH ν_s CH δ_{as} CH ₃ δ_s CH ₃	• A, -CH ₃ は 2960 が約 30 低波数へずれる。 • 枝分れ基では吸収が分裂する。
—(CH ₂)—	2925 2850 1470 725~720	s s m s	ν_{as} CH ₂ ν_s CH ₂ CH ₂ はさみ CH ₂ 横ゆれ	• シクロヘキサン環では 1450 • n ≥ 4 ジグザグのメチレン鎖だけ
$\begin{array}{l} \text{CH}_3 \\ \diagdown \\ \text{CH} \\ \diagup \\ \text{CH}_3 \end{array}$ —	1170 1145	s m	} 骨 格	• 1170は1380より少し弱い。1380の分裂により枝分れ構造の見当をつけ、基の判定には骨格振動を用いる。1145は1170の肩になる。
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ \text{CH}_3-\text{C}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	1255 1210	s s		
$\begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ -\text{C}- \\ \\ \text{CH}_3 \end{array}$	1215 1195	s s	} 骨 格	• 両吸収とも1380より少し弱い。1195は位置が安定して、1215はその肩となる。
= CH ₂	3080 2975	m m	ν_{as} CH ₂ ν_s CH ₂	• 2975はアルカンの吸収と重なる。
=CH—	3020	m	ν CH	
R CH=CH ₂ 末端ビニル	1645 1420~1410 990 910	m m s s	ν C=C δ CH δ CH	• 面内 (1860~1800に面外変角の倍音(m)あり) • 面外
アセチレン —C≡C—	3300 2140~2100	s s	ν CH	• 鋭い (3300) } ペアである。 末端基の場合

b. 芳香族 (ベンゼン, ナフタレン)

3030 前後と 1600, 1500 の 2 本の吸収によって有無を判定し, 900 以下の強い吸収によって置換様式を判定する。

グループ	吸収位置	強度	帰属	備考
フェニル	3030付近 数本	s	ν CH	• 不飽和結合 • 置換基の型に応じた特有の波状吸収群 (2~6本)。 (注) 参照
	2000~1660 数本	w	δ CH (面内)	
	1600 1500	s s	} ベンガン核	• 1500は一般に1600より強い。
	900~690 数本	s		

(注) ベンゼン核の置換のようすと面内変角 (2000~1660 cm^{-1}) の吸収のようす。面外変角の吸収は各図の右に示してある。



c. アルコール, フェノール (OH をもつもの)

グループ	吸収位置	強度	帰属	備考
会合 OH	3400~3200	vs	ν OH	<ul style="list-style-type: none"> 固体, 液体では巾広い吸収帯が1本あるだけ。水素結合の少ない(うすめたり, 気体)状態では3640~3610に鋭い吸収ができる。 アミンの吸収 ν NH も 3500~3200 にあり判別し難いことがある。 あまり実用価値なし。
	1500~1250	m	δ OH	
C—O	1200~1000	s	ν CO	<ul style="list-style-type: none"> 一級アルコールは1050付近, フェノール性は1200付近にでる。置換基の影響大。

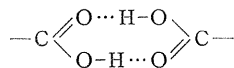
d. アミン

グループ	位置	強度	帰属	備考
—NH ₂	3500 付近	m	ν_{as} NH	} 2本でる
	3400 付近	m	ν_s NH	
	1640~1560	s~m	δ NH	<ul style="list-style-type: none"> 面内変角 CH₂ のはさみに対応。 面外変角 CH₂ のひねりに対応。
	900~ 650	m	δ NH	
C—N	1360~1250	s	ν CN	} A _r -NH ₂ の場合だけで R-NH ₂ は別。あまり実用的でないとする本もある。
	1280~1180	m	ν CN	

e. カルボニル化合物 (ケトン, アルデヒド, カルボン酸, エステル, 他)

カルボニル化合物の ν C=O は 1900~1600 に特有な強い吸収を示す。他のグループによる効果を反映して, ある一定範囲内で位置が変化する。だから, この吸収位置の動きを調べると分子の他のグループの知見が得られるわけで, 有機化学での利用は高い。

グループ	吸収位置	強度	帰属	備考
ケトン—CO—	1715	vs	ν C=O	• 強度も大きく位置も安定した ($\pm 25\text{cm}^{-1}$ 以内) 特徴的な吸収
A_g —CO—	1690	vs	ν C=O	• 他の置換基 (特に OH など) により影響が大
アルデヒド —CHO	2820, 2720 1740~1720	s vs	ν CH ν C=O	
酸 —COOH	3500~3000 1725~1700 1420 1300~1200	vs vs S	ν OH ν C=O ν OH ν C=O	• C=O との会合により巾広い特徴的な吸収になる } • ともに 2 量体のつくる面についての O—H 面内 変角と C—O 伸縮とがカップリングしたもの
A_g —COOH	950~ 900 1690	m vs	ν OH ν C=O	• 2 量体 O—H 面外変角による巾広い吸収。 • 2 量体による。
エステル —CO—O—	1735	vs	ν C=O	• ケトンとカルボキシルの中間の強さ。
A_g —CO—O—	1300~1050 に 2 本	vs	ν C—O	• 高波数 ν_{as} は低波数 ν_s より強くでる。
	1720	vs	ν C=O	
	1300~1250	vs	ν C—O	
	1180~1100	vs		
酸無水物 —CO—O—CO—	1850~1250 1790~1740 1300~1050	vs vs vs	ν C=O ν C—O	• 鎖状無水物についてのみ。環状は少し異なる。 • C—O—C に由来する 1, 2 本の強い吸収



f. 酸アミド

一般に $R-CO-N<$ の酸アミドには、アミド I 吸収帯といわれる $C=O$ の強い吸収があるが、 N の影響により $C=O$ 結合がのびてケトン 比べて著るしく低波数に移動し N の置換基の影響も受ける。

グループ	位置	強度	帰属	備考
第一アミド $-CO-NH_2$	3500	} s	ν NH	} ・2本。非会合（遊離）の場合のみ。以下は会合のみを記す。 ・会合。固体の場合は2本以上でることあり。普通は2本。 ・希薄溶液では1690にでる。 ・アミドII吸収帯。 $C=O$ に近接してでるため判別がむづかしい場合がある。
	3400		ν NH	
	3350~3180	s	ν NH	
	1650	vs	ν $C=O$	
	1650~1620	s	δ NH_2	
	1420~1400	s	δ $C-N$	
第二アミド $-CO-NH-R$	3300	s	ν NH	} ・アミドI吸収帯 ・アミドII吸収帯 アミドIII吸収帯。 ν $C-N$ に δ NH が混合したもの
	3070	s	不明	
	1655	s	ν $C=O$	
	1550	s	δ NH	
	1300	s	混合	

g. その他

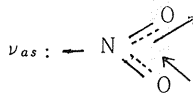
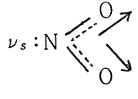
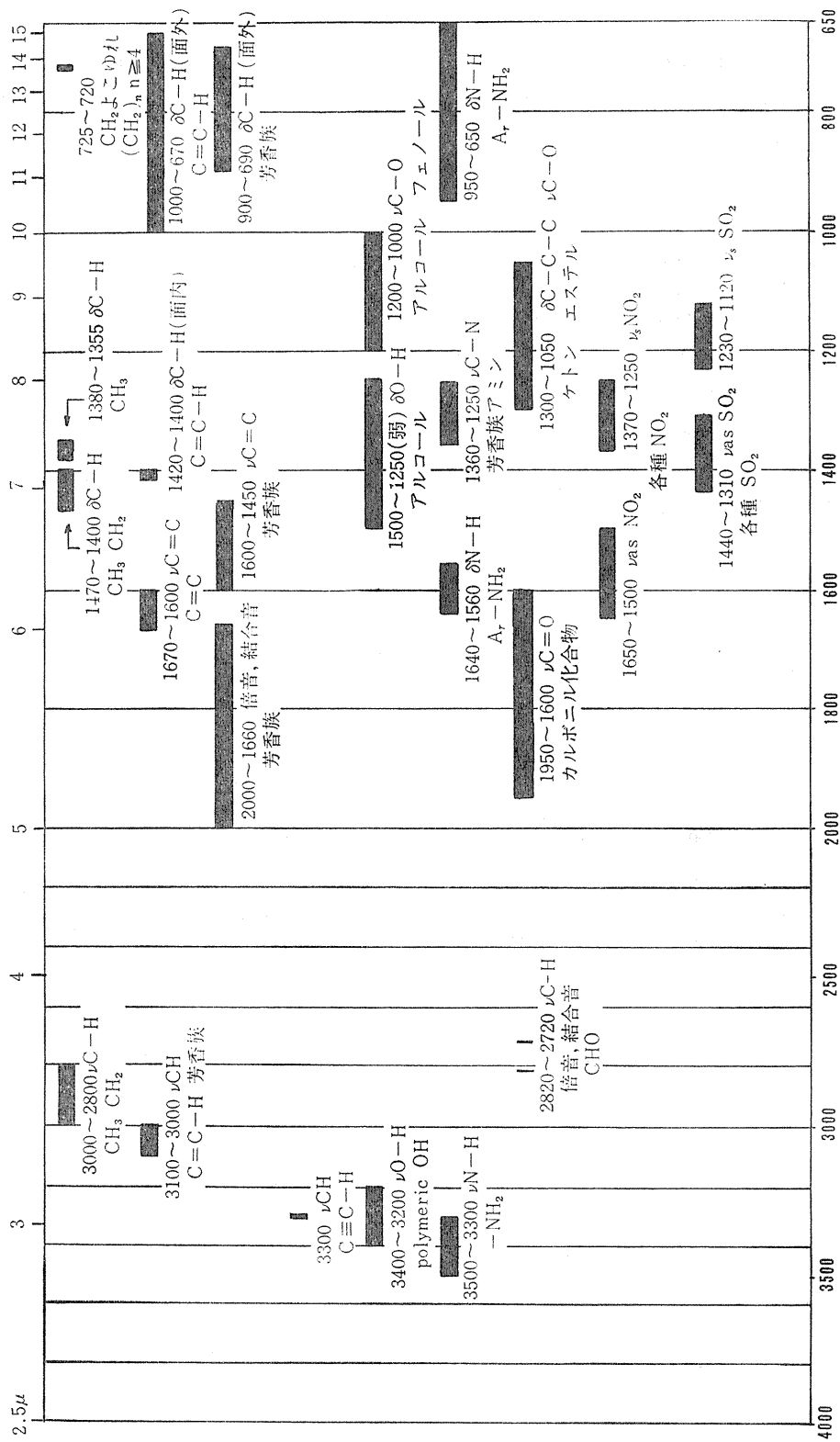
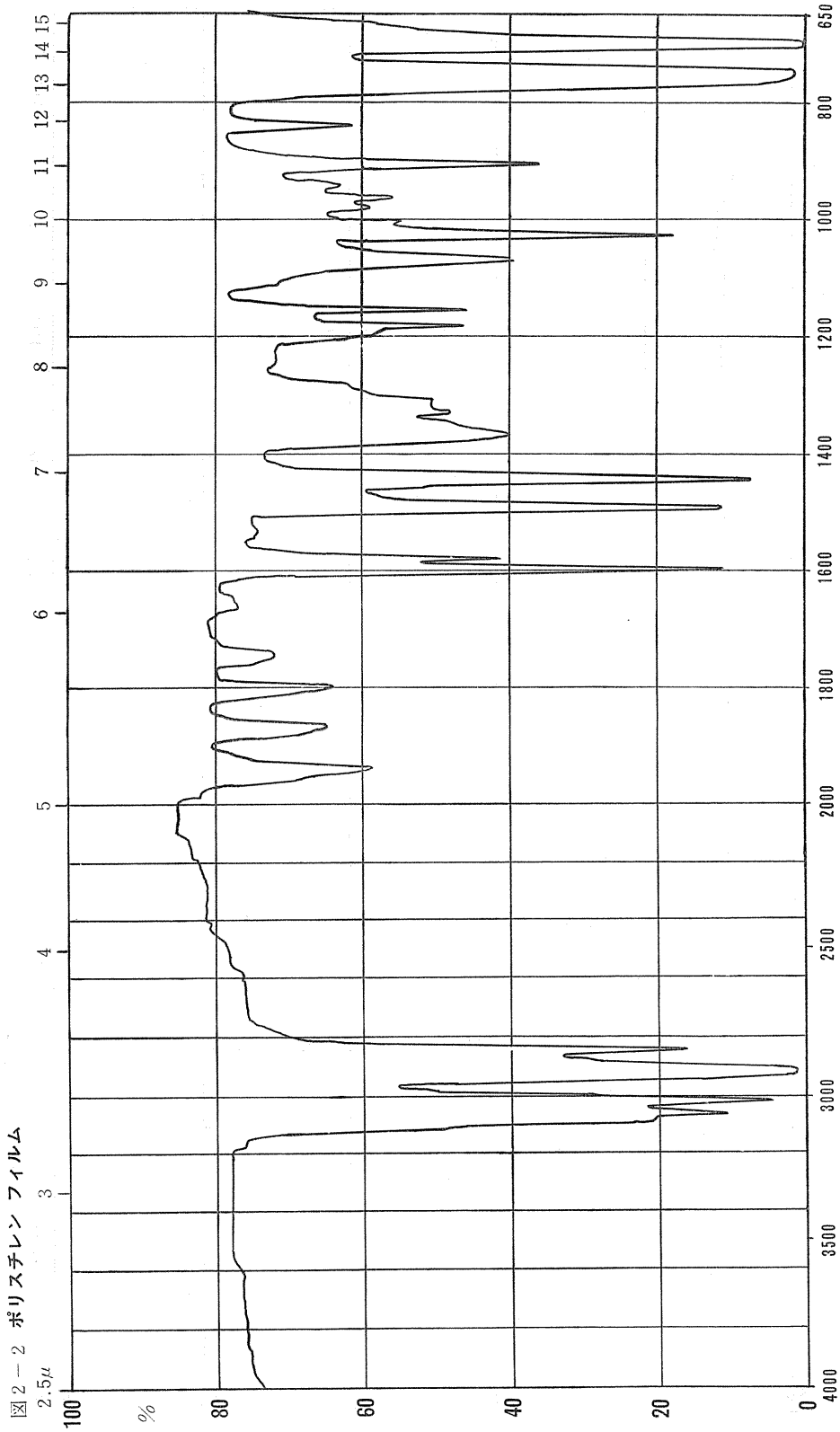
ニトロ基 $C-NO_2$	1570~1500	vs	ν_{as} NO_2	} ・きわめて強い。 	
	1370~1300	vs	ν_s NO_2		
	800以下	vs	ν $C-N$		
スルホン基 $R-SO_2-OH$	1260~1150	s	ν_{as} SO_2	} 塩でも吸収領域は同じ	
	1080~1010	s	ν_s SO_2		
	700~600		ν $S-O$		

図2-1 グループ (原子団) の特性吸収帯





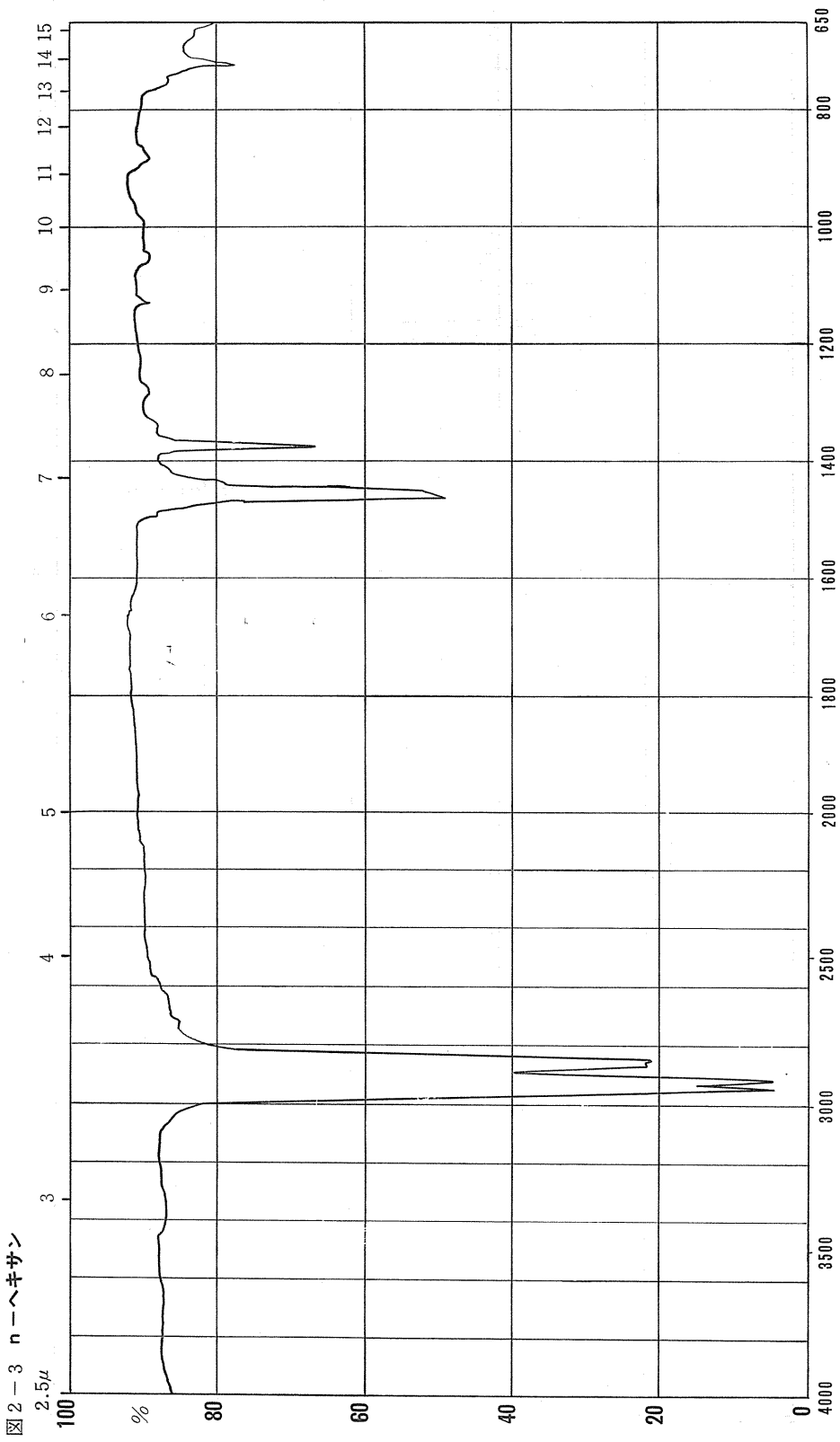
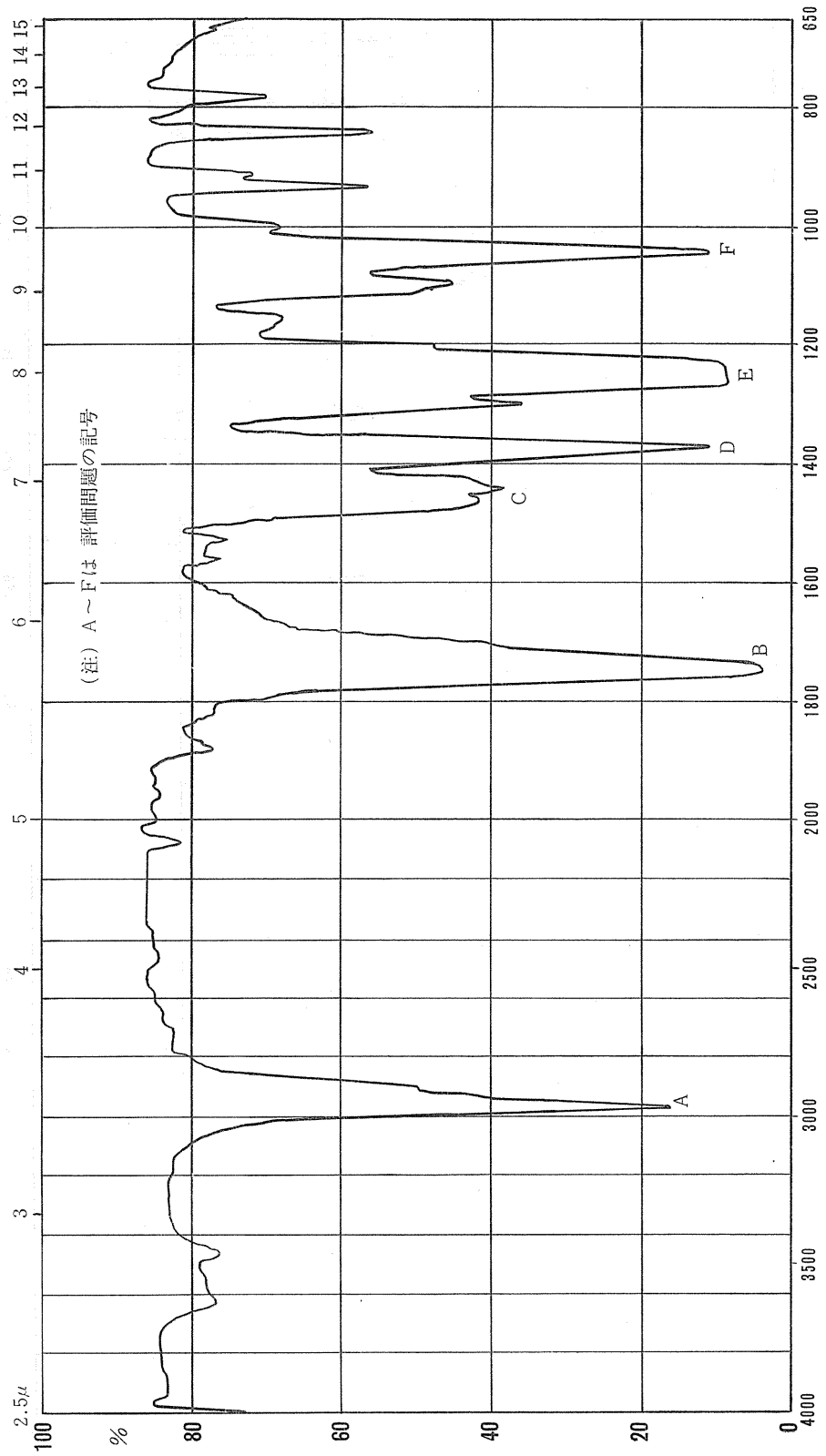


図2-3 n-ヘキサン

図2-4 酢酸エチル



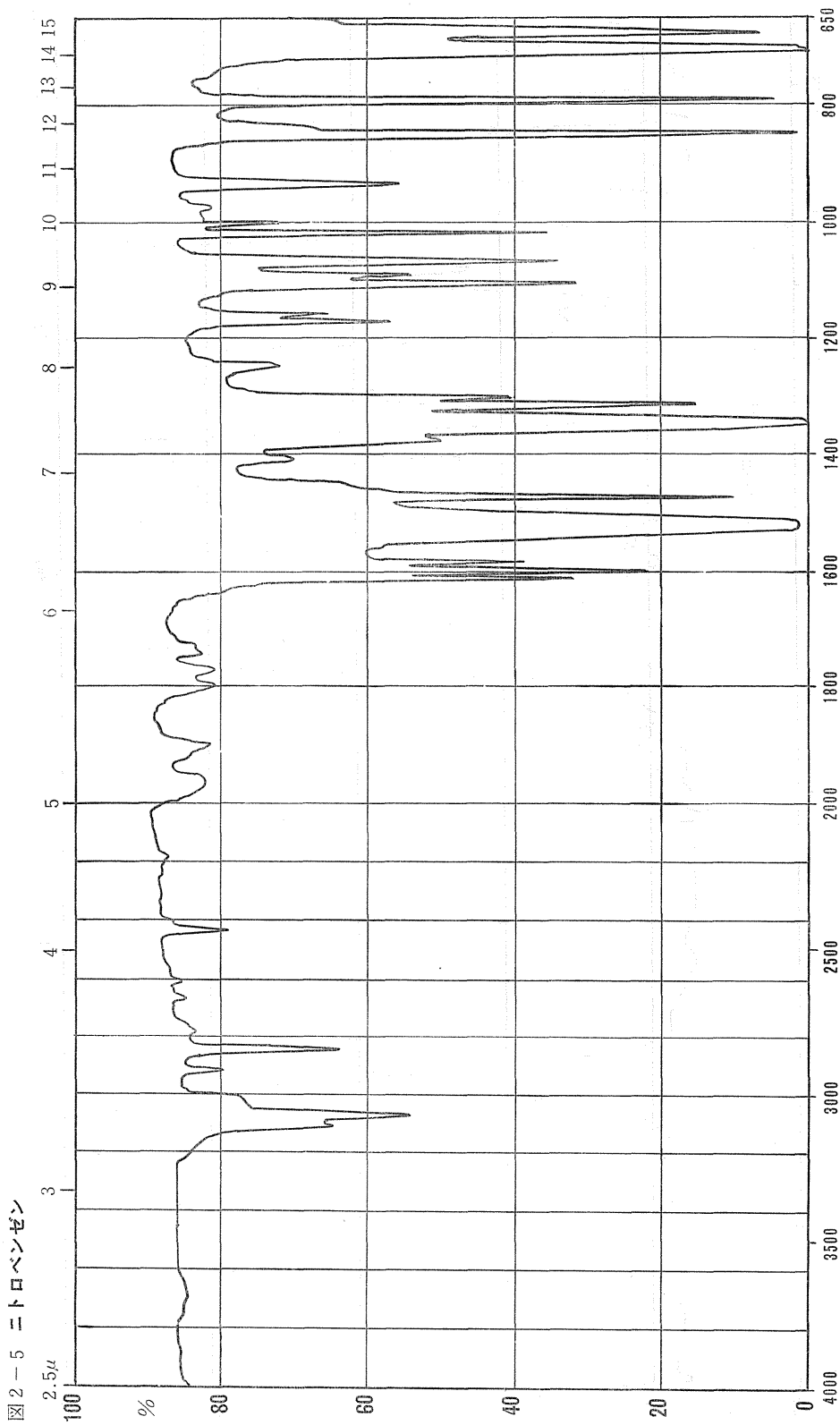


図2-6 アニリン

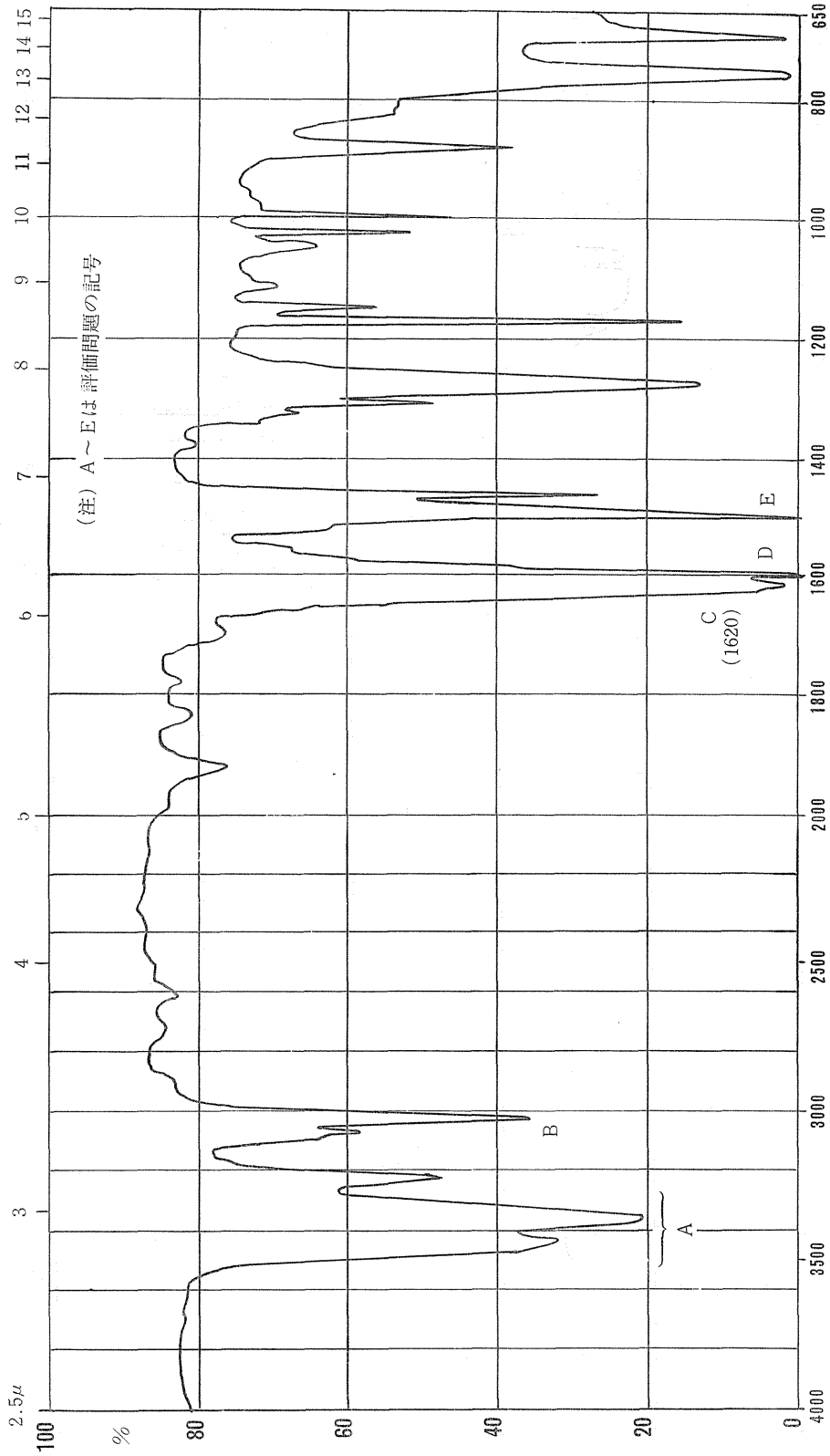
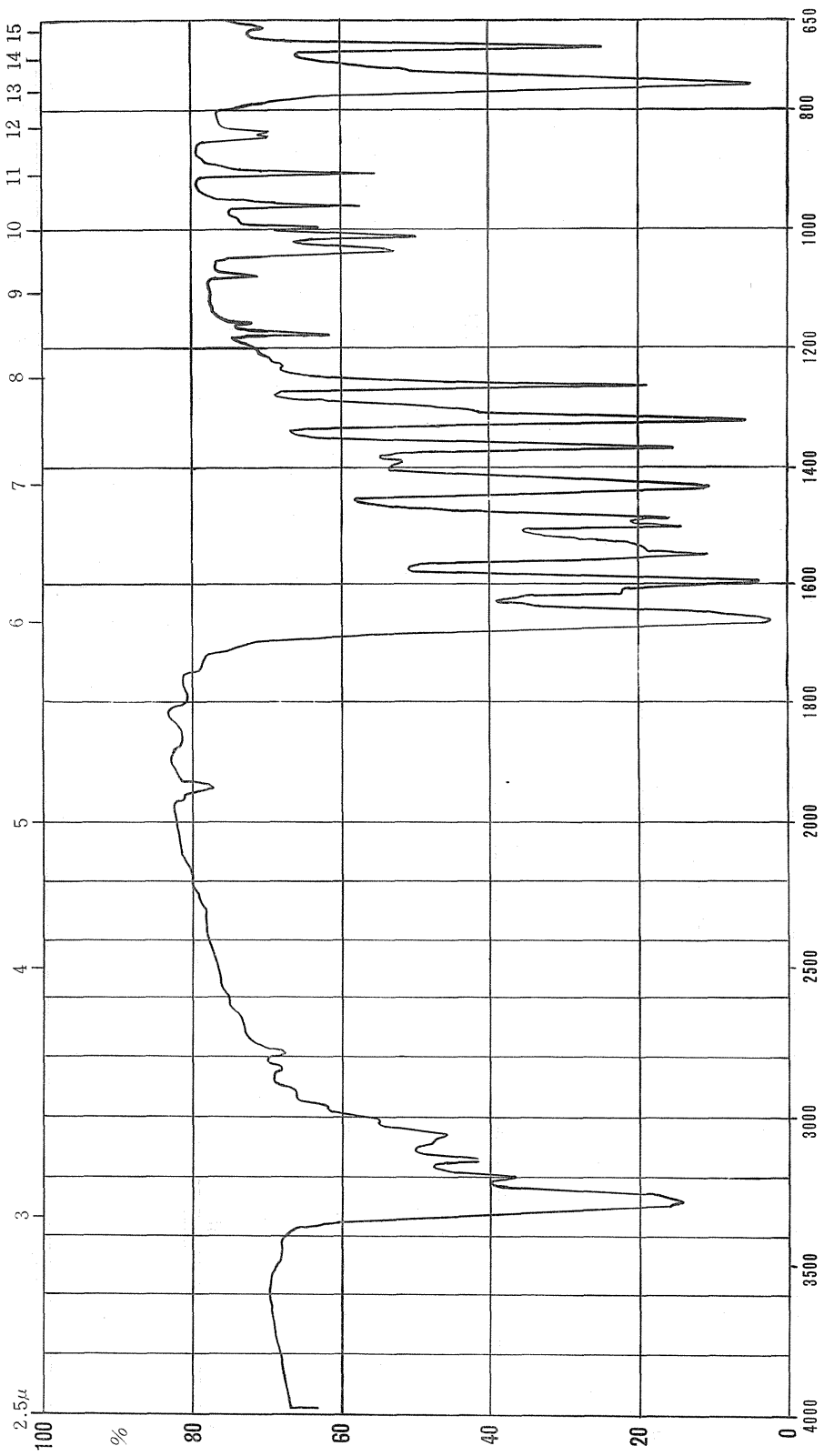


図 2-7 アセトアニリド

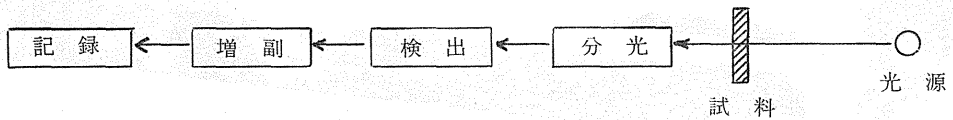


赤外分光光度計 (生徒配布資料)

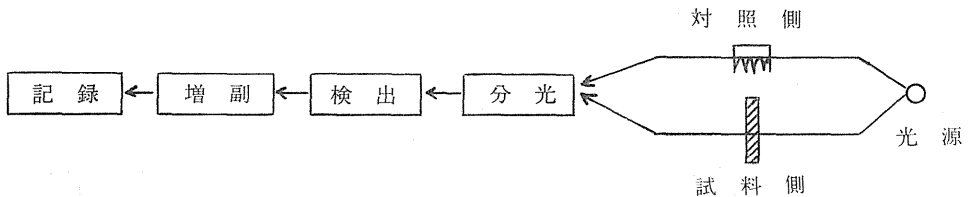
1. 赤外分光光度計

試料に赤外線をあててどの波長の光を吸収するかを調べるもので、吸収波長から分子中の原子団の定性が、吸収強度から定量ができる。

a. 単光束 (シングルビーム) 分光計



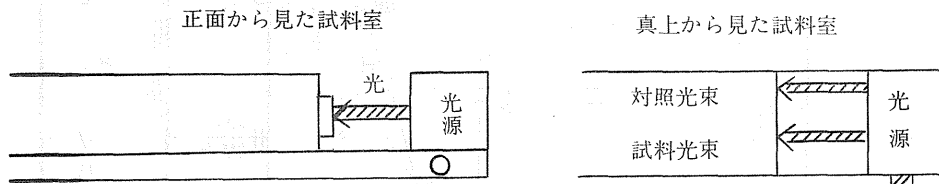
b. 複光束 (ダブルビーム) 分光計

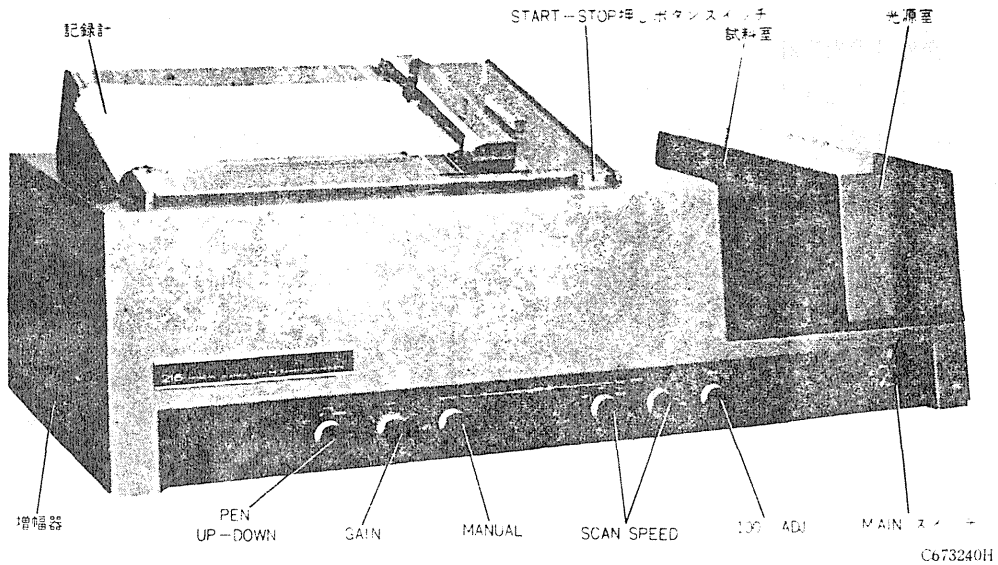


試料側で一定波長の光の吸収があると、対照側が試料側と光量を同じくするようにクシ状しぼりが作動する。このしぼりと記録ペンが連動してしぼった分だけ紙に吸収のようすが記録されるしくみになっている。

2. 分光光度計の外観

外観を下に示す。試料室の部分はあいており、光の通る道に試料がおけるようになっている。

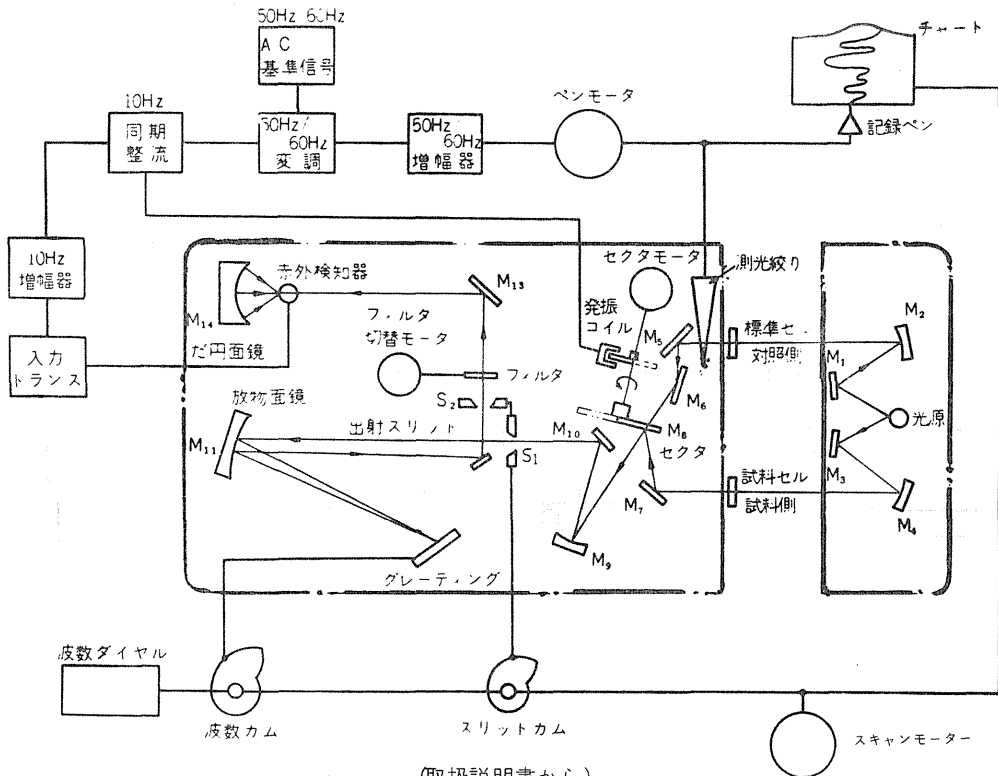




215 形赤外分光光度計

(取扱説明書から)

2. 光学系, 電気系, 機能系



(取扱説明書から)

4. 試料の測定 (透過法)

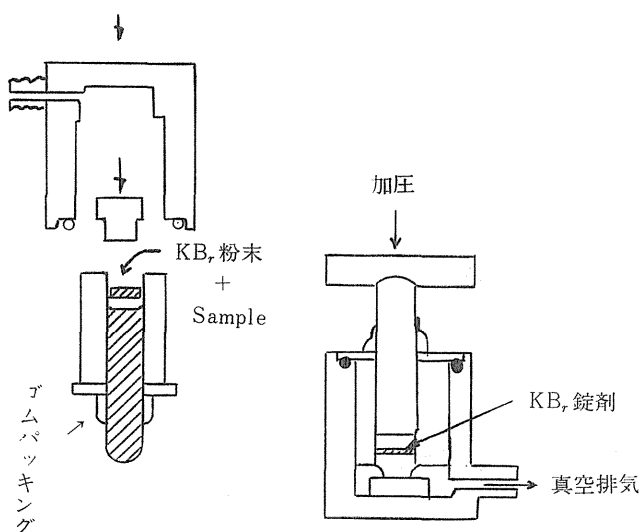
a. KBr錠剤法 (固体試料)

粉末や結晶そのままでは光を散乱してしまい測定できない。

そこで赤外線に吸収がなく圧力を加えると溶けて板状になる KBr と混合して錠剤にして測定する。

(方法)

試料約 1 mg をめのう乳鉢に入れて粉碎する。次に KBr を 200 mg 入れてマイクロスペチュラでよく混合しながら乳棒で粉碎する。粉末を成型器 (下の図) に入れて真空ポンプで30秒間減圧 (10^{-1} mmHg) にし、さらに加圧器を操作して 7 t を 30秒間かける。錠剤を成型器から取り出してセルホルダーに入れそれを試料光束に入れる。



b. ペースト法, ヌジョール法 (固体試料)

(方法)

試料約 10 mg をめのう乳鉢中で粉碎する。これに流動パラフィン (ヌジョール) 1 滴加えて混合しペースト状にして 2 枚の窓板にはさみうすくのばして測定する。

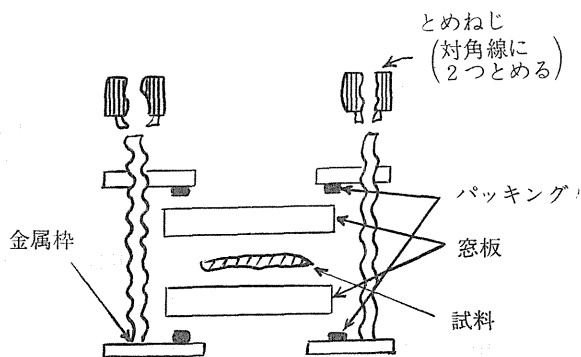
注① 窓板 (セル) は赤外線を吸収しない NaCl を用いている。

② NaCl は潮解性があるから水気は厳禁。NaCl 板を扱う時は指からの湿気を防ぐため指キャップを用いる。

③ 流動パラフィン (IR 図参照) の吸収位置では試料の吸収はわからない。

c. 液膜法 (液体試料)

(方法) 液体試料を直接組立セルに入れてペースト法と同じように測定する。不揮発性の液体試料の測定に便利。



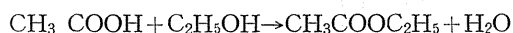
組立セル断面図

d. その他

気体試料用には光路の長い特別な気体セルを用いる。また揮発性液体や固体を溶液にとかして測定する時は液体用固定セルを用いる。窓板はいずれも NaCl 製だから水は厳禁。

2-2 酢酸エチルの合成と IR

酢酸エチルの合成及び精製は次の(合成)で示した。合成から蒸留まで生徒実験を行ったら3時間を要した。収量は比較的よく各班とも 10~40 ml 採取できた。従って IR にかけるには充分な量であり、これはアルカリによる加水分解の試料としても用いることができた。



IR測定は液膜法で波数送りを最も速く(4000~650 cm^{-1} を 1.5 分で)して行った。この測定はニトロベンゼンの合成のとき反応時間に間があるときをみはからって各班1人ずつ残し(残った者は次の班でやる)1班毎に順にIRの測定を行った。各班のIRチャートはコピーして全員にわたるようにした。この方法はニトロベンゼン、アニリンの時も同様にした。IRは全部の班がきわめて良好な結果を得ている。OHの吸収は半数の班にあったが、見本のチャートとは良い一致を示した。

(合成) : 300 ml の丸底フラスコに EtOH 40 ml を入れ、これに conc H_2SO_4 10 ml を3回くらいにわけてよくまぜながら入れる。発熱する。これに CH_3COOH 40 ml を加えて沸石を入れ図のような装置を組立って、スライド抵抗器をはじめは 80 V くらいに、沸とうし始めたら 40~60V くらいに調節して、あまり激しく沸とうしないようにしながら、15~20分間還流する。

(注1)

フラスコをはずして水道水で冷やす。200 ml ビーカーに 80 ml の 10% NaCl 溶液を入れ、これにフラスコの内容物をそそぐ。ガラス棒でよくかき混ぜてから分液ロートに入れて2層に別れたら下層を一度ビーカーにうけてから捨てる。分液ロートに残ったエステルに Na_2CO_3 飽和溶液

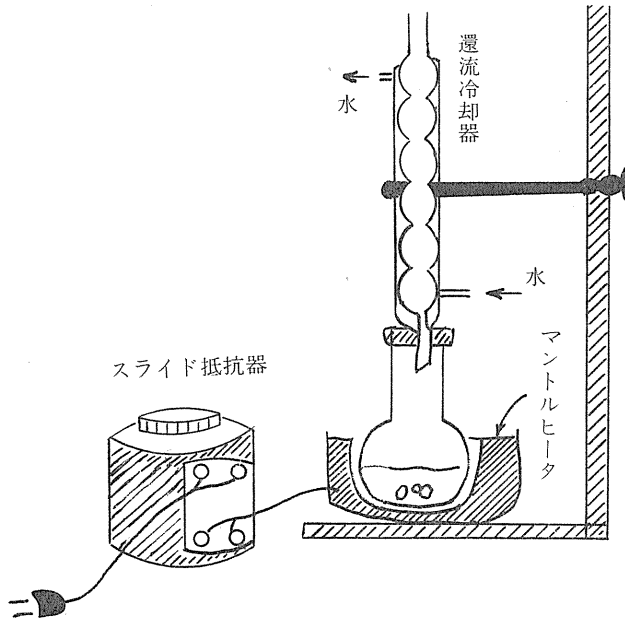


図1

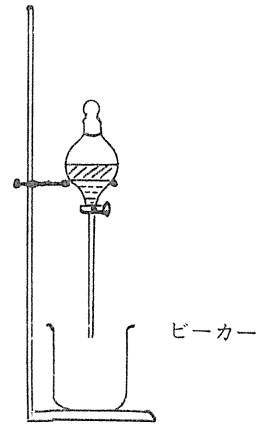


図2

30 ml 加える。気飽の発生がある。<ここから先の操作は分液ロート内の圧が高まりフタがとんで内容物が吹き出すことがある。操作法をよく読むこと。また1人代表者が直接教官から操作法を聞き責任をもって操作すること。> 分液ロートのフタを手で押さえさかさまにしすぐにコックを開いて中のガスを逃がす。コックを閉じコックとフタを手でおさえて軽く1, 2回振りすぐコックを開くと激しく気体が逃げる。これをくり返し気体がほとんど出なくなったら最後に上下に20回ほど振りもう1度コックの開閉をしてから静置して下層をすてる。エステルを蒸留水 10 ml で2回水洗する。操作は、振る→気体を逃がす→静置→下層をビーカーに受けてすてる、の要領である。CaCl₂ 飽和水溶液 10 ml で洗い (アルコールの除去) エステルを 100 ml の三角フラスコに入れて、無水 CaCl₂ を小さじで1~2はい入れて回しながら振る。エステル層は透明にな



図3

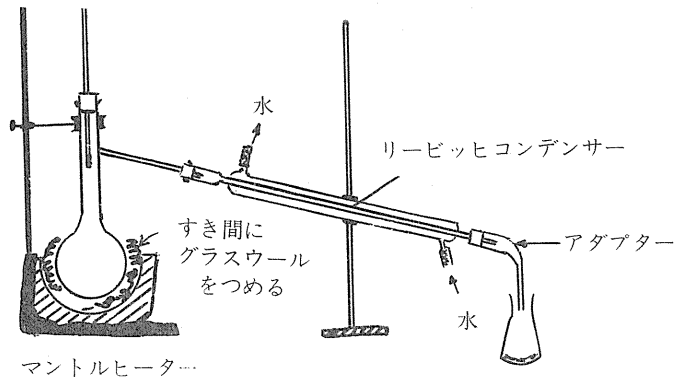


図4

る。これを別な乾いた 100 ml 三角フラスコに入れて、も 1 度無水 CaCl_2 を 1~2 はい加え回して栓をし 15~20 分程放置しておく。これを 100 ml の枝付フラスコにひだつき口紙をつかって口過する。枝の方に口液がいかないよう少しフラスコを傾けるとよい。

蒸留装置を組立てて沸石を入れて蒸留する。前留分 (73°C 以下) 本留分 ($73\sim 78^\circ\text{C}$) をそれぞれ乾いたフラスコにとり収量を測定する。(前もってフラスコの目方を測っておく。) フタをしてラベルを貼り保存する。

(注 1) 冷却器を通す水は出てくる水が滴になるかならないかの程度にごく弱くする。強すぎるとゴム管がはずれて水がとび散ってめんどうなことになる。スライダックにかかるとはなはだ危しい。

(参考) 化学便覧から

化学式	分子量	比重	融点	沸点
CH_3COOH	60.05	1.05	16.6°C	118.5°C
$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$	46.07	0.789	-114.5	78.3
$\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$	88.11	0.901	-83.6	77.1

(質問) 生徒に課したもの

- ① 酢酸エチルの収量を求めよ。
- ② 酢酸エチルはどんな臭いであったか。
- ③ 酢酸エチルの IR 図を市販 (試薬 1 級) と比べよ。また酢酸, エタノール, 酢酸エチルの各 IR 図を比較して議論せよ。

2-3 ニトロベンゼンの合成と IR

ベンゼンを混酸を用いてニトロ化し中和, 洗じょうの後塩化カルシウムで乾燥し IR にかける方法を行った。普通は精製の段階で蒸留するがメタジニトロベンゼンができていて蒸留温度が高くなると危険なので乾燥の段階でとめた。



収量は各班とも約 10 ml くらいずつあり IR に使用した後はアニリンの合成に用いることができた。所用時間は平均は 2 時間くらいだが 3 時間近くかかっている班もあった。

IR 測定はニトロベンゼンがあまり揮発性ではないのでゆっくりと測定できた。チャート送りを全波数 2.5 分又は 5 分かけて行った班もある。得られたチャートは良好であった。

(合成)

- ① 丸底フラスコに濃 HNO_3 18 ml を取り, 冷水中でフラスコを冷やしながら, そしてそっと振りまぜながら, これに徐々に濃 H_2SO_4 20 ml を加えていく。

(5~10 ml ぐらいずつに分けて, ゆっくり行なうこと)

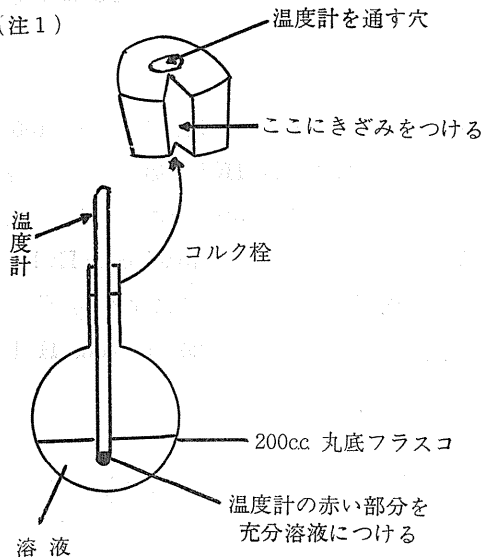
- ② 次に, ベンゼン, 15 ml をきわめてゆっくりと加える。3 ml 位ずつ加えては, よく混ぜ,

また温度計を入れて、温度が45~50°Cになるように注意する。

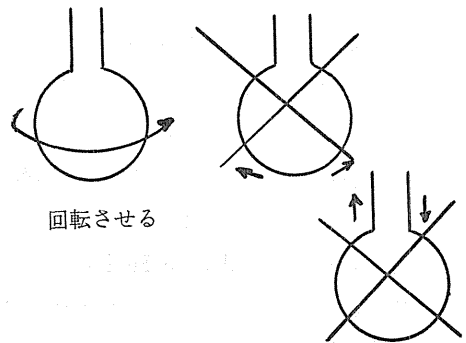
(上がりすぎたら冷水中で冷やすこと)

- ⑧ フラスコに栓をし、きざみを入れて、60°Cにして45分間加熱する。(60°Cを保つという意味) (注1)
この間に、時々フラスコを振ってフラスコの上の方の液と下の方の液がよく混ざるようにする。(注2)
- ④ フラスコ中の反応液を冷水約 150 cc 中にゆっくりと加える。ニトロベンゼンは水より比重が重いから、底に油状に沈む。(ビーカーを用いよ)
- ⑤ よくかき混ぜて、その後、放置してから、上の方の油状でない部分(水層)をビーカーを傾けて流し去る。
- ⑥ 残りを分液ロートに移して、同じ量の水を加え、栓をしてはげしく振りまぜる。その後、静かに放置する。(二層に分かれる)
- ⑦ 油状のニトロベンゼンを分けて取り、再び分液ロートにいれる。これに1 ml 炭酸ナトリウム溶液を加え振り混ぜる。この時 CO₂ が発生してロート内の圧力が高くなるので、栓をゆるめて内部のを外へ逃がす。(酢酸エチルの時と同じ)
- ⑧ 同様に1 mlずつの炭酸ナトリウムを加えては振り混ぜ栓をゆるめる操作をくりかえす。CO₂ が発生しなくなったらやめる。
- ⑨ 静かに放置して二層に分ける。ニトロベンゼンを三角フラスコに取る。
- ⑩ 塩化カルシウム(粒状固体)を加え脱水する。(液が透明になる)

(注1)



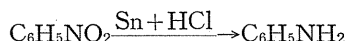
(注2) フラスコのふり方



2-4 アニリンの合成と IR

ニトロベンゼンをスズと塩酸で還元しアニリンとし、さらに水蒸気蒸留、エーテル抽出までの実験を3時間で行ったが苦しかった。早い班は時間内に終了したが遅い班は水蒸気蒸留の途中から教師が乾燥剤(KOH)を入れるところまで手伝ったりした。

次の時間にエーテルをとばすこととIR測定をするためである。なお水蒸気蒸留は2班合同で行った。



収量は非常に悪く2班合同でも1mlに満たない所

が多く、フラスコから取り出せないため少量のエーテルで再び溶かし出すという方法をとった。またアスピレーターでエーテルを吸引してとばしている時に水がフラスコ内に逆流するトラブルが多くトラップの必要性を痛感した。吸引でエーテルをとばすことには問題がありそうである。

IR測定結果そのものは比較的よく、用意したチャート(市販品の)と良い一致を見た。

アニリンからアセトアニリドを合成し、KBr錠剤法でIRをとろうと予定していたがアニリンの収量不足や時間の不足もあって実行できなかった。

(合成)

① ニトロベンゼンの口過

ヒダつき口紙を折り乾燥していたニトロベンゼンを口過する、受器は適接メスシリンダーをもちいる。メスシリンダーがたおれないように注意する。ニトロベンゼンが4.5mlに満たないものは申し出ること。(補充する)

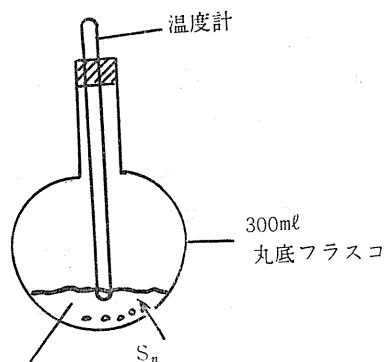
② 反応開始

12.5gの粒状スズと4.5mlニトロベンゼンを300ml丸底フラスコに入れる。この時100°Cの温度計にコルク栓をとりつけておく。次にスポイトで10ml conc HClを加え、温度計をとりつけよくかき混ぜる。反応がはじまると温度が上昇する。温度が60°Cをこえそうな場合には水冷する。よくかき混ぜても温度が55°Cを下まわるようになったら10ml conc HClをスポイトで加えて再びよくかき混ぜる。温度はかならず60°C以下になるようにする50°C以下になったらまた10ml conc HClを加えて同様の操作をおこなう。合計30mlのconc HClを加える(この時期から順番にニトロベンゼンのチャートをとる)

③ 反応終結

HClを加えおわってよくかき混ぜても温度が55°C以下になったら加熱したり冷却したりしながら温度を15分間55°C~60°Cの間に保つ。ここまで終わったら次にうつる前に申し出ること)次に温度計をはずして、還流冷却器をとりつけて沸石を入れてマントルヒータで加熱し15分間沸とうさせる。このとき、ときどき混ぜる。

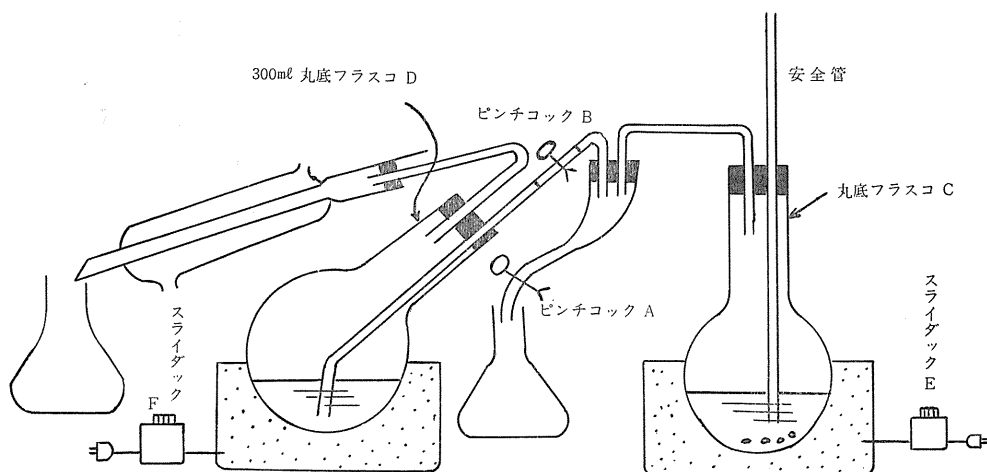
④ 粗アニリンの析出



ニトロベンゼン

リフラスココンデンサーをとりはずし、反応液に 50 ml NaOH 溶液 (40 g/100 ml) をスポイトで 5 ml ずつ加える。(発熱するから注意) 再びコルク栓をつけた温度計を固定し 55°C 以上になれば水冷する。よくかき混ぜること。このとき最初黄白色の沈殿(アニリン, $\text{Sn}(\text{OH})_2$) が次に黒灰色の沈殿が生じる。これを 100 ml 三角フラスコに口過する。

⑤ 水蒸気蒸留



反応に使用した 300 ml 丸底フラスコを水洗して上のような装置を 1, 2 班, 3, 4 班の組みあわせで合同で組み立てる。フラスコ C に水を入れ D に 2 つの班の粗アニリンを入れる。スライダック E を最初 100V に目盛をあわせピンチコック B をとじ A をひらいておく。水が沸とうしはじめたら E を 80V にして、スライダック F を 80V にあわせてピンチコック B を開いて A をとじる。(この順番をまちがえると非常に危険である。) 留出液は最初白濁している。留出液が白濁しなくなるとなお 30 ml ほどとって、蒸留をおわる。ピンチコック A をひらけ。B をとじ、スライダック F を 0V にする。

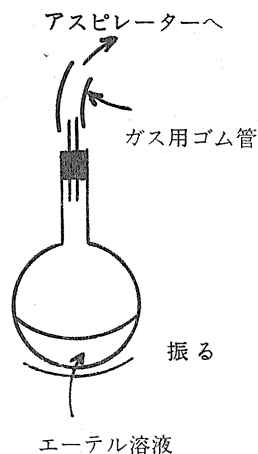
⑥ エーテル抽出

留出物の体積をメスシリンダーではかって (注 4) 100 ml ビーカー中で留出液 1 ml あたり 0.2g の NaCl を加え、よくとかす。(このとき、アニリンが遊離してくる) これを 200 ml 分液ロートに入れ 100 ml ビーカーをエーテルであらう。分液ロートに 40 ml のエーテルを加えてよくふる。(このときエーテルは揮発性が大きいので内圧が大きくなるように 1 ふりごとにコックをひらいてやること) 下層をすて、上層を 100 ml 三角フラスコ (よく乾燥させておく) に入れる。KOH を加えて 1 昼夜放置する。エーテルは引火しやすいので注意。

⑦ エーテルの蒸発

300 ml 丸底フラスコへヒダつき口紙で口過してエーテル溶液をいれる。図のような装置でアスピレーターをもちいて減圧にしよくかきまぜる。エーテルの蒸発熱でフラスコが冷えるの

で、ときどき湯浴であたためる（湯は用意されている）エーテルが全部とぶと液体の粘度がます。蒸発がおわったら、これをIRにかける。



3. 結果

生徒のレポートを評価しながら生徒の出したデータ等の概要をまとめると次のようである。

- ①チャートの考察（酢酸エチル，ニトロベンゼン，アニリン）はきわめてよくできている。吸収の指導は必ずしも充分でなかったと思われるのだが，プリント等を見て考察したものである。これは期末テストの結果ともよく一致している。
- ②IR使用に関する批判的な意見はレポート中には見られない。ただ，感想は初めの酢酸エチルでは書く生徒が多かったが（IRについて）次第に使用するに従って少なくなってきている。IR使用があたり前のこととして定着したのと，レポートを毎週提出するので生徒もいっぱいであつたらしい。
- ③IRチャートをとるとき酢酸エチルは揮発しやすいので測定最中に試料がほとんどなくなってしまふような班がいくつかあつた。
- ④チャートをトレースして重ねて考察するという者が少数あつた。例えば，エタノール，酢酸，酢酸エチルを重ねてOH吸収を議論していた。
- ⑤ニトロベンゼンのチャートはどの班もきわめてきれいにとれている。

酢酸エチルのチャートでは 3500cm^{-1} 付近にOHの吸収がでてしまう班が半分ほどあつた。

(3-1図)

アニリンのチャートも比較的きれいにとれたが， $2800\sim 3000\text{cm}^{-1}$ によくわからないがアルキル基の吸収らしきものが見られる。エーテルでとかし出したためエーテルが残って吸収したのかも知れない。(3-2図)

図 3-2 アニリン (生徒)

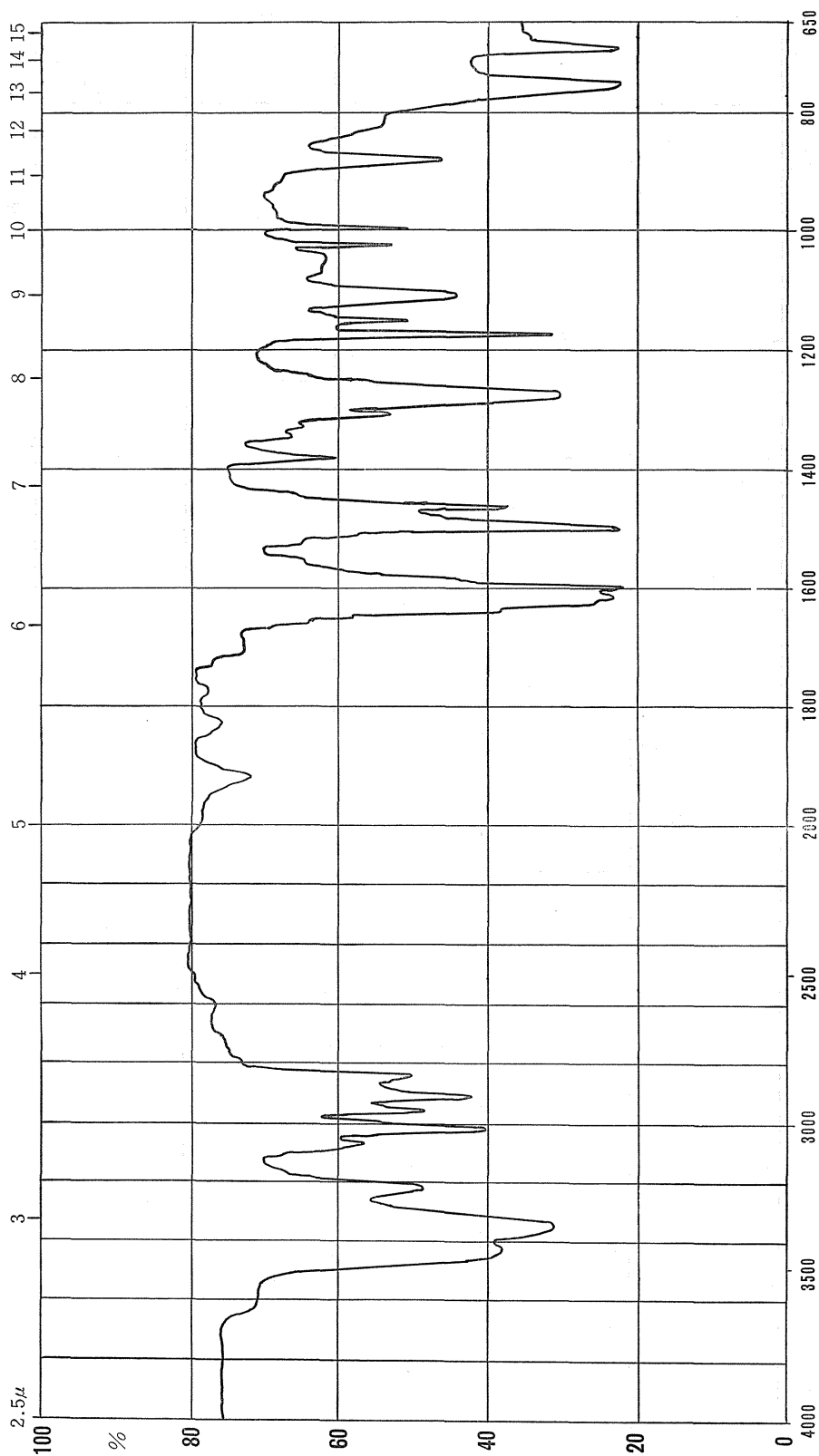
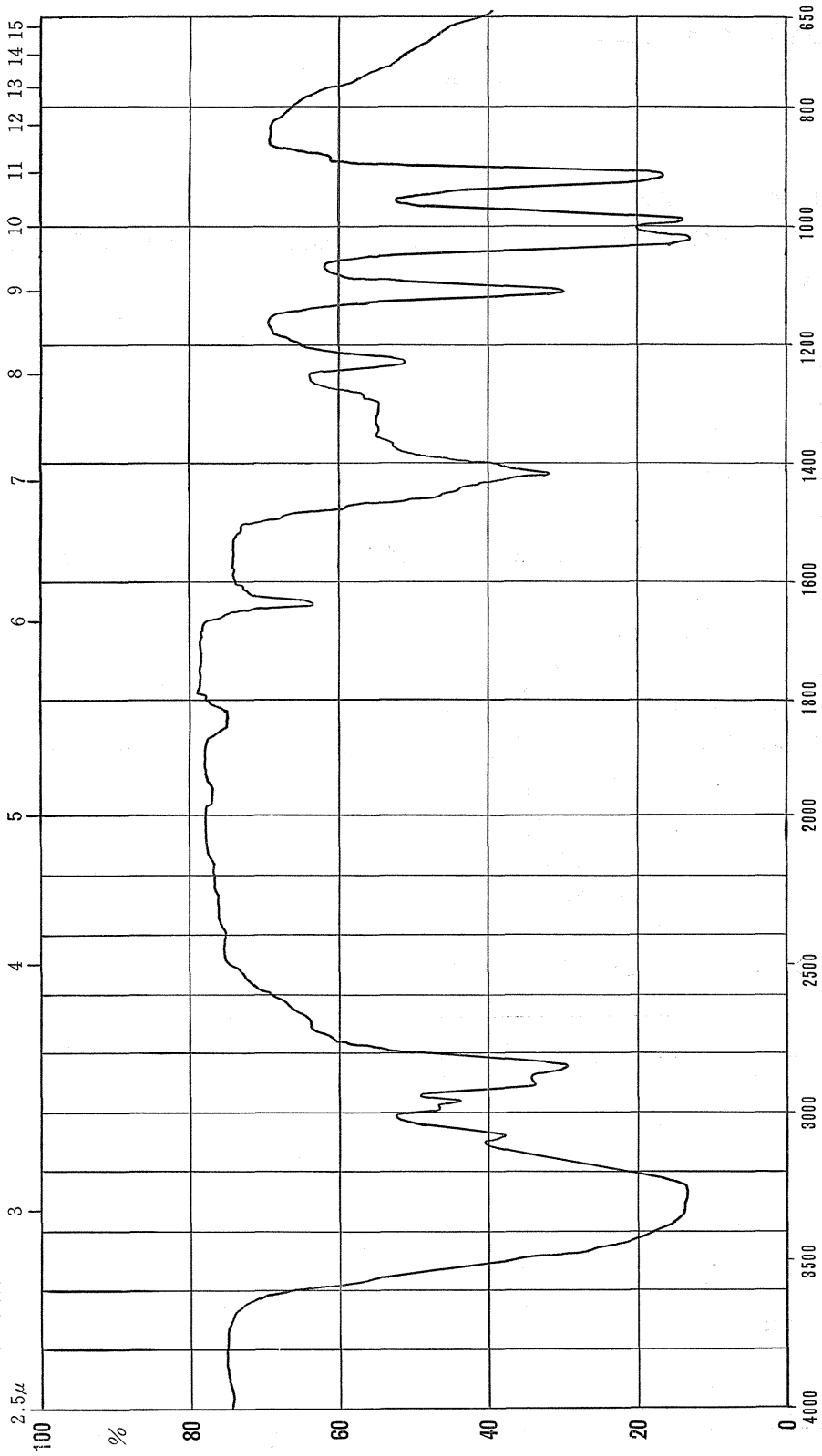


圖 5-1 未知試料



4. 生徒へのアンケート調査

この調査は、教育実習中におこなったIRを中心とする授業に対して、生徒がどんな感想をもっているかを調べたものである。

調査用紙は集計がたやすくできるように工夫した。

4-1 アンケート用紙

下にあげた各項目ア〜クのそれぞれについてA・B・C欄が設けてあります各欄に番号で答えて下さい。

- A欄については、次のうちの該当するものを選んでその番号を記入して下さい。
 1. よく理解できた
 2. まあまあ理解できた
 3. どちらともいえない
 4. よくわからない
 5. まったくわからない
- B欄については、A欄で1または2を選んだ場合だけ回答して下さい。理解できた（またはまあまあ理解できた）のは、
 1. 授業を聞いて理解できた。
 2. 自分で勉強して（プリントや本を読んで）理解できた。
 3. 両方（1と2）を合わせて勉強して理解できた。
- C欄については、A欄で4または5を選んだ場合だけ回答して下さい。まったくわからない（または、よくわからない）のは、
 1. 内容がむずかしすぎるため。
 2. 自分がなまけていたため。
 3. 教師の説明が悪いため。
 4. 授業の進み方が速いため。

（C欄については、2つ以上選んでもよい）

項 目	A	B	C
ア 赤外線とは、どういう光かということについて			
イ 波数という単位について			
ウ ある物体に色がついて見えるのは、可視光線の一部が吸収されるからだということについて			
エ なぜ有機化合物の同定にが使われるのかということについて			
オ スペクトルチャートに現われた各吸収帯がどんな原子グループによるものか決める方法について			
カ IR測定装置の扱い方について			
キ 伸縮振動と変角振動のちがいについて			
ク 結合が強いほどその吸収帯は高波数側に現われるということについて			

4-2 アンケートの集計結果

集計の結果は次のようになった。

(1) A欄について

項 目	1	2	3	4	5	計
ア	11	18	3	0	0	32
イ	14	13	3	1	1	32
ウ	17	13	2	0	0	32
エ	4	12	11	4	1	32
オ	4	9	11	6	4	34
カ	6	13	6	6	3	34
キ	15	11	5	1	1	33
ク	8	8	7	7	3	33

分布の百分率

項 目	1と2	3	4と5
ア	91%	9%	0%
イ	34	9	7
ウ	94	6	0
エ	50	34	16
オ	38	32	30
カ	56	18	26
キ	79	15	6
ク	48	21	31

4-3 考察

(1)のA欄についての分布の百分率を見てわかるように、ほとんどの項目について50%以上の者が理解できたと答えている。項目アとウについては90%を越した。そして、(2)のA欄とB欄との関係から、授業を聞いて理解することができた生徒が多いことは、授業の効果がよく現れたものとみてよいだろう。

項目のオ（スペクトルの帰属について）とク（結合力と吸収帯との関係について）についての理解度があまりよくないのは、教師の指導法にも問題がありそうだ。

この調査は、教師の授業に対する反応が強く現われてしまい、他の単元との比較やIRを用いた授業そのものについての生徒の考えや感想がはっきり現われなかった。これは、アンケートの項目のとり方にも原因があると思う。今後教師による授業について十分な調査をしてみたいと考えている。

5. 評 価

生徒のレポートに加えて以下の評価問題を作成し期末テストの中に含めて実施した。生徒には特性吸収帯の資料および酢酸エチル、アニリン、ニトロベンゼンそれに未知試料のチャートを配

布した。問題および解答用紙と合計すると配布したプリントは9枚になってしまった。

5-1 評価問題, 解答

(問題)

- ① 酢酸エチルの I R 図 (図2-4) の A~E の吸収を帰属させなさい。例えば F……C—O のように答えなさい。
- ② アニリンの I R 図 (図2-6) の A~E の吸収の帰属を①にならって答えなさい。
- ③ ニトロベンゼンの I R 図 (図2-5) について次の(1)~(3)の吸収はどこにあるか波数で答えなさい。1つとは限らない。
 - (1) 不飽和結合 (C=C) の存在を示す吸収。
 - (2) ベンゼン核によると考えられる吸収。
 - (3) ニトロ基によると考えられる吸収。
- ④ ある液体化合物の元素分析結果は C62.1%, H10.3%, O27.6% であった。またこの化合物の 100℃, 1 atm における気体の密度は 1.90 g/l であった。
 - (1) 化合物の実験式 (組成式) をかきなさい。
 - (2) 化合物の分子量を計算しなさい。
 - (3) 化合物の分子式をかきなさい。
 - (4) 分子式とこの化合物の I R 図 (図5-1) から化合物の構造式をかきなさい。
 - (5) 構造をきめた理由 (特に I R 図の吸収) をかきなさい。

(解答)

- ① A, C は CH_2 又は CH_3 による吸収。D は CH_3 の吸収。また B は $\text{C}=\text{O}$, E は $\text{C}-\text{O}$ と考えられる。
- ② A, C は NH_2 , B はベンゼン核 (不飽和結合) による。また D, E はベンゼン核特有の $1500, 1600\text{cm}^{-1}$ の吸収。
- ③ ②と重複した部分以外は NO_2 による 1520 と 1350cm^{-1} が指摘できる。
- ④ 分子式は $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}$ 。I R チャートから主な吸収を考えると, OH (3300cm^{-1} 付近の大きな吸収), CH_2 ($2800\sim 3000\text{cm}^{-1}, 1420\text{cm}^{-1}$) 末端ビニル基 $\text{CH}_2=\text{CH}-$ (990cm^{-1} と 910cm^{-1} に対になってでる) などの存在が考えられる。また 1380cm^{-1} の CH_3 の吸収はないから CH_3 は存在しないであろう。

答えは, $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}_2-\text{OH}$ (アリルアルコール)

5-2 結果

期末テストは問題数や資料が多くて50分間では生徒は充分こなしきれなかったようである。I R についての問題だけを取り出して, 別にテストする方がより充分な調査ができたと思われる。

①~③は合成実験のレポートの中でほぼ全員が吸収の帰属を行つているのでテストでも調べようとした。④は未知化合物の分子式を知ってチャートから試料が何であるかを判定できるかどうかという応用問題である。

①～④についての配点と平均点（3クラス121名分）を次に示す。

	配点	平均点
①	10点	7.3点
②	10点	7.5点
③	10点	6.4点
④	20点	7.2点

①～③は比較的良くできているが④は期待よりかなり悪い。10点満点に換算すると3.6になるから①～③に比べるとかなり低いことになる。④の(1)～(3)でつかえた者も多数いたがチャートを読むことを未知化的にまで適応するのはまだむずかしいのではないと思われる。しかしこの④のチャートの読みではOHの巾広い吸収を指摘できる者は多くいた。逆に言うとそれ以外の吸収はあまり指摘できていない。

6. まとめ（反省、感想）

①今回は合成とIRを同時に実施する形になったので生徒も教師も忙しかったが、精製（蒸留と抽出）の重要性が充分理解できたように思う。ただ全部の実験について精製を行うのは時間的にも無理なのでIRにかかる程度の精製を考えていく必要があるだろう。アニリンの水蒸気蒸留は装置の改善と共に工夫の必要があるように思う。また酢酸エチルの精製も塩化カルシウムでよく洗うと蒸留しなくてもIRに充分かかるように見受けられる。たとえば酢酸アルミでは脱水まででほとんど水酸基の吸収が消えている。（別に報告の予定）

②IRについての講義は教師が行うようになったが、生徒の質問も原理的な点にあってたりしてチャートの解読法はあまり充分でなかったようである。教師と教師の充分な打合せが必要であった。従ってチャートの解読法はあまり生徒に定着しておらずそれが評価での特に応用的な問題の弱さに表われているようである。

③ベンゼン→ニトロベンゼン→アニリン→アセトアニリドと連続的な実験を予定していたができなかった。アニリンの合成が特にむづかしく収率が悪いのと時間がかかるためである。このような連続的な実験は教育的にも望ましいように見えるのでやはり高校段階でこなせるように改善していくとよいだろう。またこのような合成の各段階をIRでチェックしたり、またそのチャートをもとにIRを教えていくのは有効な方法であると思うので今後も続けていきたいと考えている。

④IRを日常的に使用していくためにはIRがどのような点で使えるのかも検討していきたい。（例えばポリスチレンの熱分解からスチレンモノマーを生成する実験があるが、得られたスチレンモノマーと市販品を比べるなど。）

⑤評価問題はもう少し数を多くしてかつ応用的な問題をつけ加えていきたいと思っている。

⑥生徒のレポートは今回は各人に提出させたが見るのが大変である。グループではどうしても各人の理解が不十分になるのでそうしたが、グループでレポートを一つ出させて別に全員に何ら

かのテストを考えてもいいように思う。

⑦生徒のレポートの感想、アンケートは別記してあるので省略する。

7. おわりに

今回の実践は教生の諸君の協力がなければ非常に難しい点が多くあった。筑波大学の教生の荘司隆一君、広瀬宣和君はIRと直接の実験指導に、またアンケートの集計には、岩瀬健吉君、鈴木増太郎君が特に大きな力を出してくれた。お礼を申し上げる。

使用した参考書はI報とほとんど同じである。特に中西氏の本はプリントをつくる時に参考にさせていただいた。

合成については

1. 井上尚人 基礎実験有機化学 (丸善)
2. 漆原義之 有機化学実験 (東大出版会)

IRについては

1. 中西香爾 赤外線吸収スペクトル (南江堂)
2. 堀口 博 赤外吸光図説総覧 (三共出版)
3. クロス 赤外線吸収スペクトル入門 (東京化学同人)
4. J. R. DYER (柿沢 寛訳)
有機化合物への吸収スペクトルの応用 (東京化学同人)
5. 大木道則 赤外線スペクトル (東大出版会)
6. 田中誠之他 赤外吸収スペクトル (広川書店)