

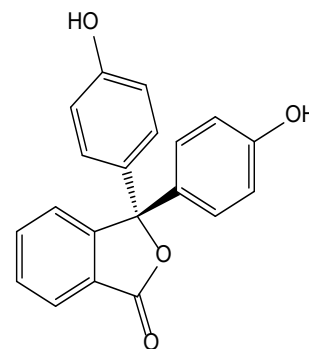
# 高校化学を視野に入れた反応有機化学の研究

農芸化学プログラム 206659Z 櫻井智也

## 1. はじめに

「高等学校学習指導要領」第5 理科 >(4)化学 >(ア)有機化合物の性質には、「官能基をもつ脂肪族化合物に関する実験などを行い、その構造、性質及び反応について理解すること」とある。しかし実際の教育現場では「理解する」よりも「暗記する」に重点をおいた授業が展開されており、問題視されている。そこで本研究では、生徒の学習内容の理解に繋がる教材を開発することを目的とする。

ヒドロキシ基-OH またはアミノ基-NH<sub>2</sub>を持つ複数の物質がアセチル化できることが分かれば、共通点であるヒドロキシ基やアミノ基を持つ化合物はアセチル化できる、ということ帰納的に理解できると考えた。そこで、授業に使用する教材を模索するため、フェノール性ヒドロキシ基を持つ pH 指示薬であるフェノールフタレイン(PP)、チモールブルー (TB)、プロモチモールブルー(BTB)、フェノールレッド(PR)、チモールフタレイン(TP)、ブロムクレゾールパープル(BCP)をアセチル化した。pH 指示薬の性質上、アセチル化前後で pH 指示薬特有の色の変化がなくなると予想されるため、これを授業に活かせると考えた。



PP の構造式(酸性条件下)

## 2. 実験

対象化合物(PP, TB, BTB, PR, TP, BCP)0.30g, 無水酢酸 1mL, ピリジン 1mL をナスフラスコに入れ、常温にて 24 時間程度スターラーで攪拌する。TLC(AcOEt : *n*-hexane=1:1)で出発物質との違いを確認後、氷水にあげて結晶化させる。結晶化するまで薬さじでかき混ぜ、結晶化したら吸引ろ過して風乾する。得られた結晶は、収量計測した後、融点を測定し、適当な溶媒に溶かして NMR で構造を解析する。

## 3. 結果

収率は PP が 79%, TB が 87%, BTB が 82%, PR が 91%, TP が 86%, BCP が 88%だった。

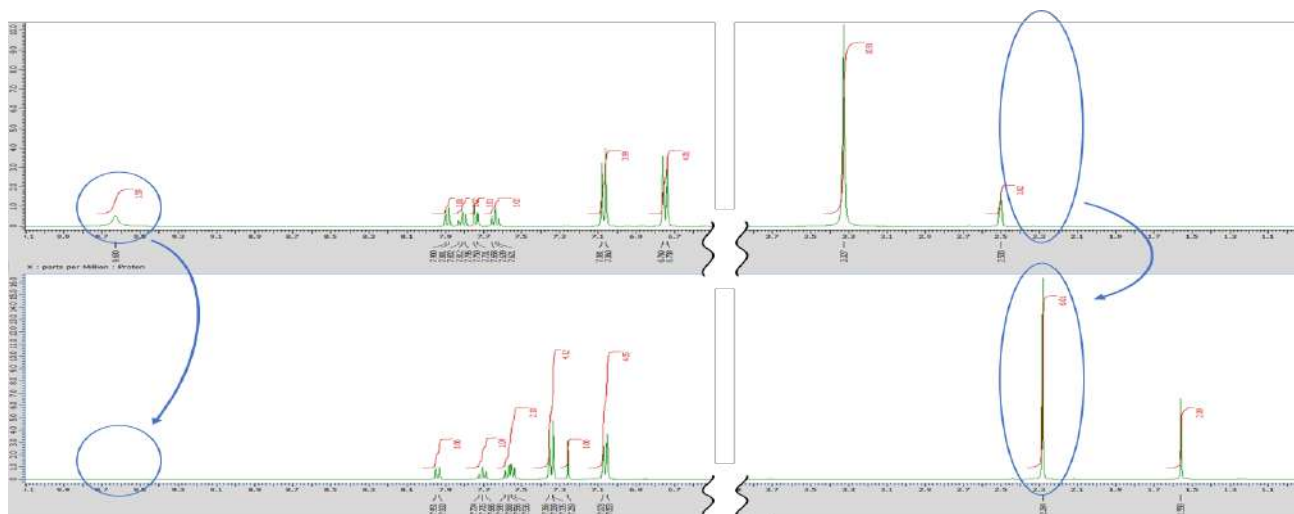


図 1 上:PP の<sup>1</sup>H-NMR(溶媒:DMSO-d<sub>6</sub>) 下:PP-Ac の<sup>1</sup>H-NMR(溶媒:CDCl<sub>3</sub>)

$^1\text{H-NMR}$  では、図 1 より、PP(上)は 9.6ppm 付近に 2 つのヒドロキシ基が見られるが、図 1 下のアセチル化生成物(PP-Ac)では、2.3ppm 付近に新たにアセチル基が出現した。このことから、PP の 2 つのヒドロキシ基はアセチル化されたと考えられる。

次に、指示薬をアセチル化した生成物を実際の授業に使用できるか検討するため、生成物をエタノールに溶かした後水溶液とし、塩酸、水酸化ナトリウム水溶液を用いて、酸性、塩基性下での色を観察した。実験は、今回合成した 6 種類のアセチル化反応生成物と、その出発物質について行った。その中で、NMR において純度が低いと考えられる BTB-Ac, TP-Ac については、分取クロマトグラフィーによって精製した後で実験を行った。BTB, BTB-Ac の結果を図2に示す。



図2. 左から酸性下での BTB-Ac と BTB(黄色)、塩基性下での BTB-Ac と BTB(青色)

BTB-Ac は、図2のように水溶液中で呈色しないことが分かった。一方で、それ以外のアセチル化反応生成物も、同様に水溶液は無色透明と考えられるが、微量に混在する出発物質のため、それぞれの指示薬の色が薄く出てしまった。

#### 4. 考察

結果より、79~100%の収率でアセチル化反応生成物を合成できることが分かった。また、今回用いた 6 種類の pH 指示薬のフェノール性ヒドロキシ基をアセチル化できたことが分かった。このことから、pH 指示薬のアセチル化反応はおおむね進行し、高校化学の教材に応用する際にも簡便な反応として紹介できる可能性がある。

図2の結果より、分取クロマトグラフィーを行った BTB-Ac は、水溶液中で呈色しないことが分かった。一方それ以外の化合物では、出発物質よりも薄い色に呈色した。これは、アセチル化反応生成物の中に微量に残っている、未反応の出発物質による呈色だと考えられる。

#### 5. 今後の方針

今回の研究により、フェノール性ヒドロキシ基を有する6種類の pH 指示薬を出発物質として、簡便にアセチル化出来ることを見出した。

指示薬は、液性によって色が劇的に変わる物質である。そのため、アセチル化によってその色の変化がなくなる事象は生徒の印象に残りやすく、有用な教材になり得ると考える。

なお、アセチル化反応生成物に微量混在する出発物質を取り除くため、分取クロマトグラフィーやその他の簡便な精製方法を検討する必要がある。