

# さまざまな先端化学分析機器を用いた高等学校特設課外授業の実践例

The Case Studies of Extracurricular Activities  
in High School Using the Various Techniques of Chemical Analysis

木村 憲喜

KIMURA Noriyoshi

(和歌山大学教育学部化学教室)

## [抄 録]

近年、化学物質の分子構造はさまざまな研究機器によって分析されている。そして、高等学校の教科書にも発展学習として、測定手段や原理などが掲載されている。本稿では、これまで高等学校で行った化学分析機器を用いた測定や実験の実践例を紹介する。

## [abstract]

In recent years, the molecular structure of a chemical substance is analyzed by various spectrometers. The measurement methods and the principles of these spectrometers are written in the recent textbooks of a high school as development study. In this paper, the case studies of measurements and experiments using some spectrometers performed in the high school for the past ten years are introduced.

キーワード：課外授業、熱分析、可視紫外吸収スペクトル、赤外吸収スペクトル、核磁気共鳴スペクトル

## 1. はじめに

さまざまな化学物質の構造や物理化学的な特性を調べるためには、物質における熱の出入りや光(電磁波)の吸収を精密に測定することが必要である。最近の高等学校の教科書では、化学物質の構造式を決める手段として核磁気共鳴装置(NMR\*)などの機器が写真で紹介されている<sup>1)</sup>。今回、高等学校の特設課外授業において、これらの測定技術や原理を簡単に紹介することを試みた。さらに、測定方法をより良く理解させるために、生徒自身に試料の準備をしてもらった。すでに、<sup>13</sup>C NMR法を用いた有機化合物の構造解析の実践例が文献<sup>2)</sup>にて報告されている。本稿では、上記のNMR法に加えてこれまで行ったさまざまな測定法について述べる。また、実験内容はすべて和歌山県立海南高等学校の特設課外授業で試みた実践例である。

## 2. 実験

### 2. 1. DSC\*\* (示差走査カロリーメトリ) 測定

常圧で固体を加熱すると、ある決まった温度で固体が融けて液体になる。このとき吸収する熱量を融解熱といい、液体が気体に蒸発するのに必要な熱量を蒸発熱という。このような物理変化を相転移というが、今回、まずイオン交換水の融解熱をDSC曲線により求め、さらにFig. 1に示した棒状分子p-アゾキシアニ

ソール(PAA)の相転移の有無や転移熱を調べてみた<sup>3)</sup>。

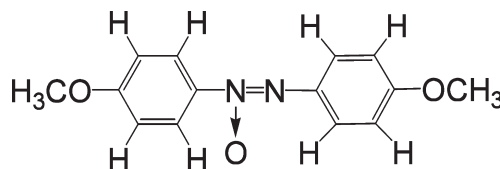


Fig. 1 p-アゾキシアニソール (PAA) の構造<sup>3)</sup>

PAAの結晶を室温から420 Kまで加熱すると、Fig. 2に示したようなDSC曲線が得られ、三つの相I、II、IIIが観測された。文献3によると、I相は液体状態、II相は液晶状態、III相は結晶状態であることが知られ

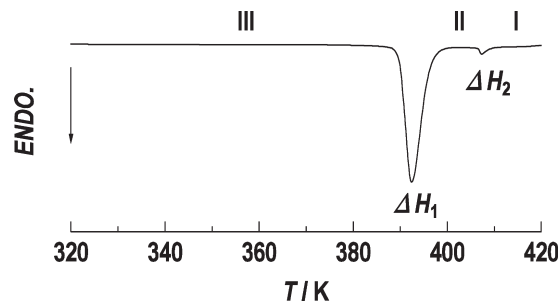


Fig. 2 p-アゾキシアニソール (PAA) のDSC曲線 (測定装置：SII社製DSC 6100)

ている<sup>3)</sup>。IIIからII相への転移過程において大きな熱吸収が観測されたことから、液晶状態は液体にきわめて近い構造であることが示唆された。

## 2. 2. 可視紫外 (UV-Vis) 吸収スペクトルの測定

本項目で取り上げる化学物質 (構造式: Fig. 3、4)<sup>4)</sup> は、金属や金属に結合している有機物 (配位子)、分子の構造などによってさまざまな色に変化する。この色の違いを明確化するために、可視光領域における吸収スペクトルを測定した。構造式 Fig. 3、4 で示した化学物質は金属錯体と呼ばれ、高等学校の教科書では「錯イオンの立体構造と色」というタイトルで発展学習として取り扱われている<sup>1)</sup>。得られた吸収スペクトルを Fig. 5 に示す。

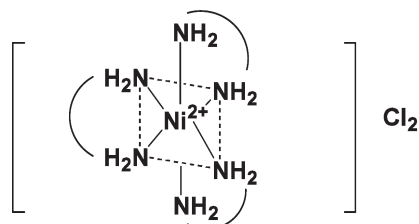


Fig. 3  $[\text{Ni}(\text{en})_3]\text{Cl}_2$  の構造<sup>4)</sup>  
(en: エチレンジアミン ( $\text{NH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-NH}_2$ ))

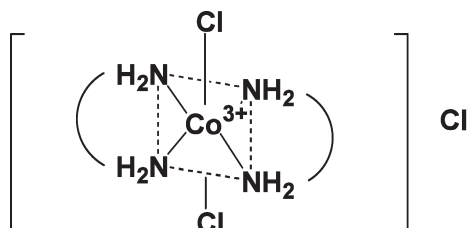


Fig. 4  $\text{trans-}[\text{CoCl}_2(\text{en})_2]\text{Cl}$  の構造<sup>4)</sup>

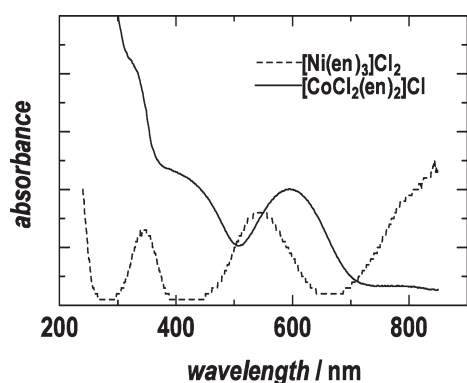


Fig. 5  $[\text{Ni}(\text{en})_3]\text{Cl}_2$  と  $\text{trans-}[\text{CoCl}_2(\text{en})_2]\text{Cl}$  の固体可視紫外吸収スペクトル (測定装置: SHIMADZU社製 UV-2450)

図中の縦軸は吸光度 (absorbance) とよばれ、大きな値ほど多くの光を吸収する。一方、横軸は波長の長さを示す。 $[\text{Ni}(\text{en})_3]\text{Cl}_2$  は紫色の結晶で、 $[\text{CoCl}_2(\text{en})_2]\text{Cl}$  は緑色の結晶である。この色の違いは、Fig. 5 に示したスペクトルで説明される。ニッケル化合物は主に

350と550、700nm (ナノメートル) 以上の波長の光を吸収しているが、コバルト化合物は400以下と600nm付近の可視光を強く吸収する。この吸収波長の違いによって色が大きく異なるのである。

光の波長と色の関係は高等学校の一部の教科書では化学IIで紹介されており<sup>5)</sup>、十分に理解できる内容だと思われる。

次に、身近にある「お茶」の可視紫外吸収スペクトルを測定した。得られたスペクトルを Fig. 6 に示す。

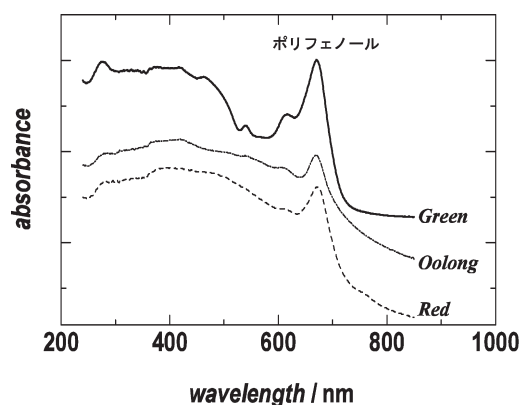


Fig. 6 緑茶 (Green) と ウーロン茶 (Oolong)、紅茶 (Red) の固体可視紫外吸収スペクトル (測定装置: SHIMADZU社製 UV-2450)

緑茶は緑の粉末であり、ウーロン茶や紅茶は茶色の粉末である。図中のスペクトルにおいて、緑茶とウーロン茶、紅茶を比較すると色の違いと同様にスペクトルの形が大きく異なった。このように、化学物質の色の違いを光の吸収スペクトルによって化学的に評価することが可能となる。

## 2. 3. 赤外吸収スペクトルの測定

地球上の元素には、同じ元素であるが、わずかに質量数が異なる原子が存在する。このような原子を同位体と呼ぶ<sup>1)</sup>。今回、異なる同位体を用いた2種類のクロロホルム ( $\text{CHCl}_3$ : クロロホルム;  $\text{C}^2\text{H}(\text{D})\text{Cl}_3$ : 重クロロホルム) における赤外線吸収スペクトルを測定した。得られた吸収スペクトルを Fig. 7 に示す。

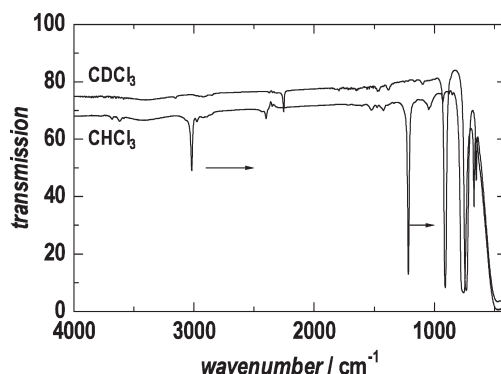


Fig. 7 クロロホルム  $\text{C}^1\text{HCl}_3$  と 重クロロホルム  $\text{C}^2\text{H}(\text{D})\text{Cl}_3$  の赤外吸収スペクトル (測定装置: JASCO社製 FT-IR 6100)

図中の縦軸は、透過率  $T$  (*transmission*) と呼ばれ、以下の式で表される<sup>6)</sup>。

$$T(\%) = \frac{I}{I_0} \times 100$$

$I_0$  は入射光、 $I$  は透過光である。横軸は波数 (*wavenumber*) と呼ばれ、波長の逆数である。波数の値が大きいくほど吸収エネルギーが大きくなる。

得られた2つのスペクトルをみると、軽水素 ( $^1\text{H}$ ) を重水素 ( $^2\text{H}$ ) に置き換えることによって、 $\text{CHCl}_3$  の2本のシグナルが図中の矢印のように低波数側にシフトしていることがわかる。これは、 $\text{C}-^1\text{H}$  の振動エネルギーよりも  $\text{C}-^2\text{H}$  の振動エネルギーが小さいためである。このように、質量の異なる原子が結合すると吸収エネルギーが変化する。この吸収エネルギーの大きさを詳しく解析すると、物質の分子構造や結合の強さなどを決定することが可能となる。このような分析法を赤外分光法と呼ぶ。

## 2. 4. NMR (核磁気共鳴) スペクトルの測定

### 2. 4. 1. $^{13}\text{C}$ NMRスペクトル

身の回りの化学物質には炭素原子を含んでいるものが非常に多い。ここでは、これらの有機化合物の分析方法について解説する。地球上には  $^{12}\text{C}$  (存在比: 98.9%) と  $^{13}\text{C}$  (存在比: 1.1%) の2種類の同位体が存在しているが<sup>1)</sup>、NMR測定に用いるのは、ごく微量に含まれる  $^{13}\text{C}$  の原子核である<sup>6)</sup>。

$^{13}\text{C}$  核はスピン量子数が  $1/2$  であり、NMR測定が可能な核種である<sup>6)</sup>。今回、この  $^{13}\text{C}$  核を利用し、酢酸エチル (示性式: Fig. 8) とエチルベンゼン (構造式: Fig. 9) の測定を行った。

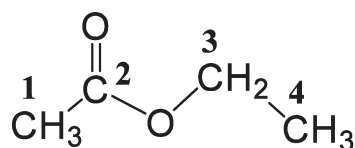


Fig. 8 酢酸エチル (Ethylacetate) の構造

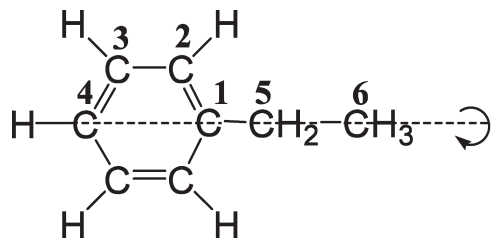


Fig. 9 エチルベンゼン (Ethylbenzene) の構造と対称軸(破線)

$^{13}\text{C}$  NMRスペクトルは、文献2でも触れられているように基本的に各炭素に対応して1本の吸収線を与えるためスペクトルが単純となる。

得られた  $^{13}\text{C}$  NMRスペクトルをそれぞれ Fig. 10、11に示す。

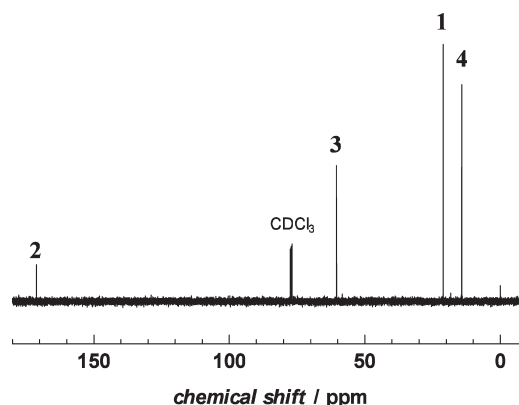


Fig. 10 酢酸エチルの  $^{13}\text{C}$  NMRスペクトル (測定装置: JEOL社製 LA-400)

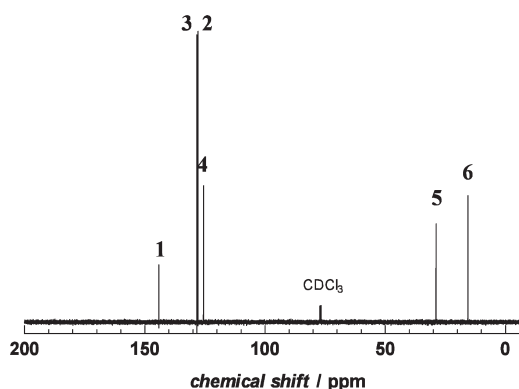


Fig. 11 エチルベンゼンの  $^{13}\text{C}$  NMRスペクトル (測定装置: JEOL社製 LA-400)

横軸はTMS: tetramethylsilane (テトラメチルシラン) を基準物質に用いた値で化学シフトと呼ぶ<sup>5)</sup>。酢酸エチルのスペクトルをみると、0 ppmの標準物質と重クロロホルム ( $\text{CDCl}_3$ ) の3本のシグナル (共鳴線) (77.2, 76.9, 76.6 ppm)<sup>6)</sup>を除いて、4本のシグナルが観測された。この4本のシグナルは、酢酸エチルの炭素数と一致し、これらのシグナルは Fig. 8 の炭素番号に帰属される。一方、エチルベンゼンは Fig. 11 に示したように、全部で6本のシグナルが観測された。しかしながら、エチルベンゼンの炭素数は8個でNMRシグナル数とは矛盾する。これは、エチルベンゼン中のベンゼン環に対称軸があるため、この対称性を考慮すると、6本のNMRシグナルは Fig. 9 で示した炭素番号のように帰属される。



写真1 NMR測定の風景 (2009.12.10)

### 2. 4. 2. 構造異性体の<sup>13</sup>C NMRスペクトル

化学物質の中には、分子量は全く同じであるが、分子の骨格構造が異なるものがある。これらの分子を構造異性体と呼ぶ。今回、1-プロパノールと2-プロパノールの2種 (Fig.12) を取り上げ、<sup>13</sup>C NMRスペクトルの違いについて講義した。

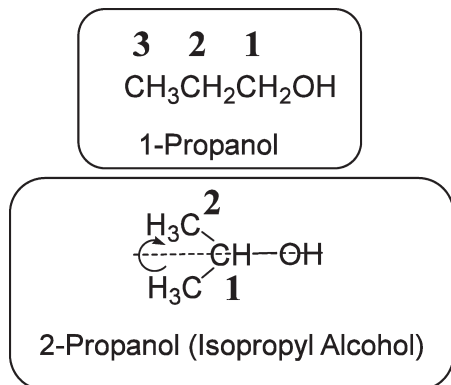


Fig.12 1-プロパノールと2-プロパノールの示性式

1-、および2-プロパノールの分子量と沸点をTable 1に示す。分子量は全く同じで、沸点の違いは15℃程度である。

Table 1 1-および2-プロパノールの分子量と沸点<sup>1,7)</sup>

化合物	分子量	沸点/°C
1-プロパノール	60.1	97
2-プロパノール	60.1	82

次に、各々の<sup>13</sup>C NMRスペクトルをFig.13、14に示す。

1-プロパノールのシグナルはTMSおよび重クロロホルムのシグナルを除いて3本で、2-プロパノールは2本であった。それぞれの化学シフト値はTable 2に示す。1-プロパノールには3つ炭素原子があり、Fig.12の炭素番号のように3本のシグナルを帰属できる。一方、2-プロパノールでは対称軸があり、2つのメチル基が同等であると考えられるため2本のシグナルとなる。このように、非常によく似た物理的な性質をもつ構造異性体であるが、NMRスペクトルを用いることにより明確に区別できる。

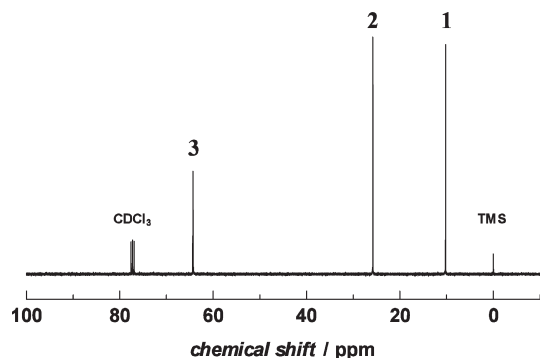


Fig.13 1-プロパノールの<sup>13</sup>C NMRスペクトル (測定装置：JEOL社製 LA-400)

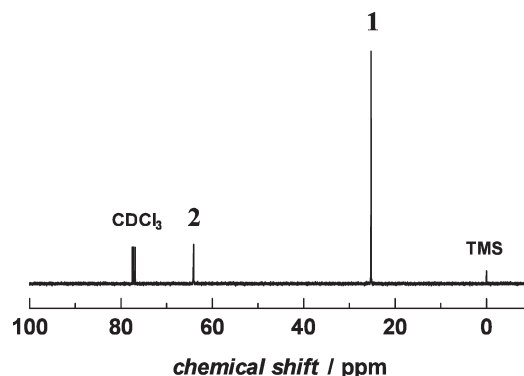


Fig.14 2-プロパノールの<sup>13</sup>C NMRスペクトル (測定装置：JEOL社製 LA-400)

Table 2 プロパノールとアセトンの化学シフト値

化合物	chemical shift (δ)/ppm		
1-プロパノール	10.22	25.82	64.33
2-プロパノール	25.26		64.09

### 2. 4. 3. アルコールとエーテル

最後に、化学的性質の異なる2つの構造異性体、1-ブタノールとジエチルエーテル (示性式：Fig.15) について、いくつかの分析方法を紹介する。

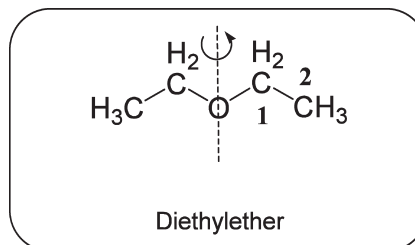
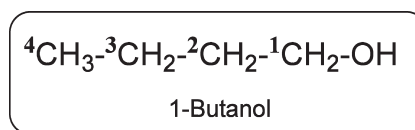


Fig.15 1-ブタノールとジエチルエーテルの示性式  
ジエチルエーテルの対称軸を破線で示す。

まず、1-ブタノールとジエチルエーテルの物理的な性質をTable 3に示す。

Table 3 1-ブタノールとジエチルエーテルの分子量と官能基および沸点<sup>1)</sup>

化合物	分子量	官能基	沸点/°C
1-ブタノール	74.1	-OH	117
ジエチルエーテル	74.1	R-O-R'	34

この表から2種の有機化合物の沸点が先ほどのアルコールと異なり、ずいぶん差が大きいことがわかる。これは、結合の様式 (官能基) が異なるためである。

次に、1-ブタノールとジエチルエーテルの<sup>13</sup>C NMRスペクトルをFig.16に示す。



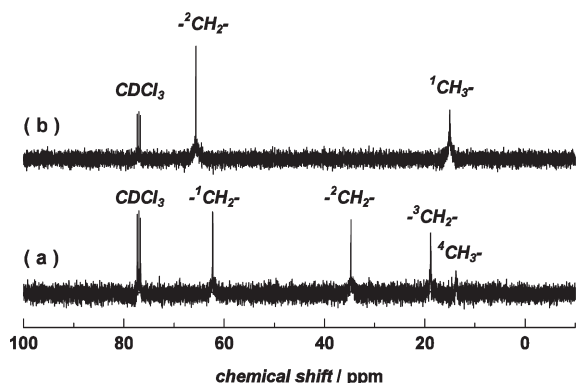


Fig.16 1-ブタノール(a)とジエチルエーテル(b)の $^{13}\text{C}$  NMRスペクトル  
(測定装置：JEOL社製 LA-400)

得られたシグナル数は1-ブタノールでは4本、ジエチルエーテルでは2本であった。化学シフト値はTable 4に示す。このシグナル数の違いは、ジエチルエーテルの構造が酸素原子を挟んで左右対称になっているためである。よって、NMRスペクトルから2つの構造異性体を明確に区別することが可能である。

Table 4 ジエチルエーテルと1-ブタノールの化学シフト値

化合物	chemical shift( $\delta$ )/ppm			
1-ブタノール	13.82	18.85	34.70	62.28
ジエチルエーテル	15.36		66.00	

さらに、1-ブタノールとジエチルエーテルの赤外吸収スペクトルを測定した。得られたスペクトルをFig.17に示す。

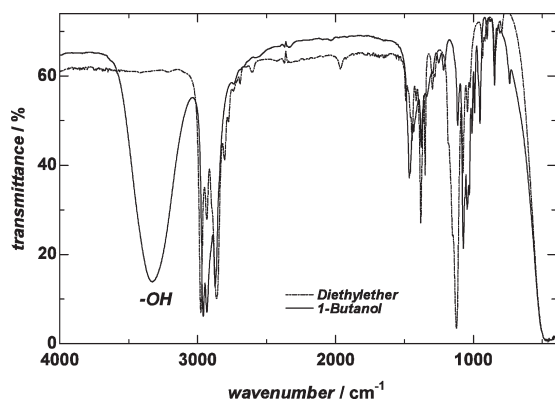


Fig.17 1-ブタノール(実線)とジエチルエーテル(破線)の赤外吸収スペクトル

2種の化合物の得られたスペクトルを比較すると、1-ブタノールにおいて $3300\text{cm}^{-1}$ 付近に幅広いシグナルが観測された。この吸収は、ヒドロキシ基(-OH)に帰属されるシグナルである。このシグナルの有無を考慮することにより、アルコールとエーテルを明確に区別することができる<sup>8)</sup>。

最後に、高等学校の教科書で紹介されているヨード

ホルム反応<sup>9)</sup>を利用し、2種の有機化合物の分析を行った。1-ブタノールとジエチルエーテルに塩基性条件下でヨウ素を作用させると、1-ブタノールのみに黄色のヨードホルムの粉末が析出した。この粉末結晶を同定するために融点を測定した。



写真2 融点測定の風景(2009.12.10)

得られた融点の測定値は文献値 $125^{\circ}\text{C}$ <sup>7)</sup>にほぼ一致し、ヨードホルムであることを確認した。

今回、教科書に載っている実験から先端機器を使った実験など、さまざまな実験と測定を通して1-ブタノールとジエチルエーテルを分析する手法を学んだ。このように、大学で学ぶ化学分析方法は1種類だけでなく、さまざまな測定方法がある。数多くある測定方法の中で、どの測定法を選ぶかは研究者のアイデアであり、科学研究で最も面白い点の1つであろうと思われる。

### 3. まとめ

生徒に実験の感想を聞いてみると、教科書に載っている機器を実際に操作することができ、大変有意義な時間を過ごすことができたとの意見が大多数であった。今回の講義から、教科書では写真のみが掲載されているが、どのようにして分子の構造が決まるのだろうかという疑問に答えることができたと思う。科学の世界では、教科書のみで完全に理解することが難しく、興味も湧かない。実際に自分自身で実験することが大切であり、実験で感じたこと、学んだことを大事にしていく必要があると思われる。

#### 授業を実施した日と実験内容

(対象生徒：海南高等学校教養理学科2年生)

- (1) 2001年3月8日  
水の融解熱を測ってみよう
- (2) 2002年3月8日  
液晶の性質
- (3) 2003年3月14日  
重水素化物の赤外吸収スペクトル
- (4) 2004年3月9日  
金属錯体の可視紫外吸収スペクトル
- (5) 2004年12月7日 (SSH支援事業)

- 金属錯体の可視紫外吸収スペクトル  
(6) 2005年12月20日 (SSH支援事業)  
お茶の可視紫外吸収スペクトル  
(7) 2006年12月12日 (SSH支援事業)  
酢酸エチル、エチルベンゼンの<sup>1</sup>H NMRスペクトル  
(8) 2007年12月12日 (SSH支援事業)  
酢酸エチル、エチルベンゼンの<sup>13</sup>C NMRスペクトル  
(9) 2008年12月18日 (SSH支援事業)  
プロパノールとアセトンの<sup>13</sup>C NMRスペクトル  
(10) 2009年12月10日 (SSH支援事業)  
ジエチルエーテルと1-ブタノールの分析方法

SSH：スーパーサイエンスハイスクールの略

#### 参考文献

- 1) 井口洋夫, 木下實他, 「化学I」, 実教出版 (2008).

- 2) 楠山芳章, 根来武司, 和歌山大学教育学部教育実践研究指導センター紀要, **8**, 157 (1998).  
3) 庄野利之, 脇田久信, 「入門機器分析化学」, 三共出版 (1988).  
4) 日本化学会編, 「第4版実験化学講座17」, 丸善 (1991).  
5) 野村祐次郎, 辰巳敬他, 「化学II」, 数研出版 (2009).  
6) L.M.ハーウッド, T.D.W.クラリッジ, 「有機化合物のスペクトル解析入門」, 化学同人 (1999).  
7) 日本化学会編, 「化学便覧」, 丸善 (2004).  
8) 熊本卓哉, 化学と教育, **58**, 132 (2010).

\*NMR：Nuclear Magnetic Resonance (核磁気共鳴) の略

\*\*DSC：Differential Scanning Calorimetry (示差走査熱量) の略

\*\*\*D：Deuterium (重水素(<sup>2</sup>H)) の略