

8. 一目瞭然有機混合物の分離—官能基の理解を深めるために—

後飯塚 由香里
東京都立新宿高等学校

[要約] 芳香族の有機化合物の混合物を分離確認する操作として、例えばトルエン（中性）、フェノール（弱酸性）、安息香酸（酸性）、アニリン（塩基性）のジエチルエーテル混合溶液から、各有機化合物を分離確認する実験があります。この有機化合物を染料（色素）で置き換えることで、分離されたことを色で確認することができ、安全に生徒実験が行えることを確認したので発表します。

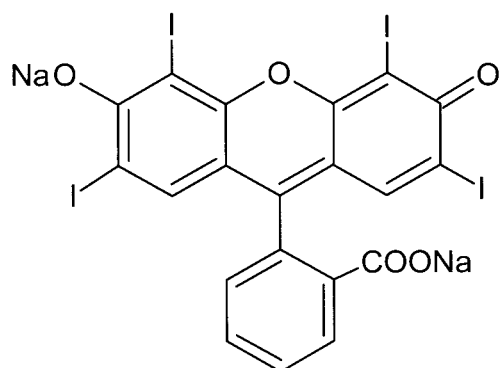
[キーワード] 有機化合物、官能基、酸性染料、塩基性染料、分液ロート

1. はじめに

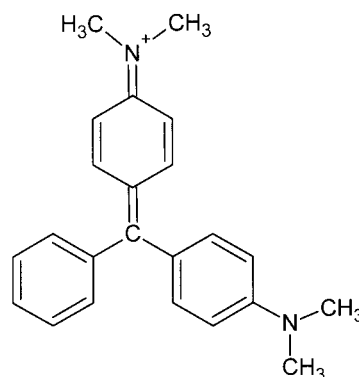
有機化合物の分野では芳香族化合物を混合したジエチルエーテル溶液から、官能基がもつ酸性、中性、塩基性の違いを利用し、各物質を分離する操作が定番の実験とされている。たとえば、トルエン、フェノール、アニリン、安息香酸の分離が扱われている¹⁾。染料として利用されている物質を使つての同じ原理での分離実験は、物質に色の違いがあるので、分離できたことがわかりやすい。p-ヒドロキシアゾベンゼンはセンター試験追試で、芳香族化合物の分離実験として取り上げられている。²⁾ 身近に使われている酸性染料、塩基性染料、p-ヒドロキシアゾベンゼンを使った有機混合物の分離実験を試みたので、その方法と検討した事項を報告する。

2. 使用した物質

①エリスロシン（酸性染料）食用赤色3号
安息香酸と同じ挙動を示す物質

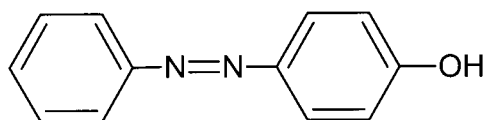


②マラカイトグリーン（塩基性染料）青色
アニリンと同じ挙動を示す物質



構造式 シュウ酸塩を使用した。

③p-ヒドロキシアゾベンゼン
フェノールと同じ挙動を示す物質

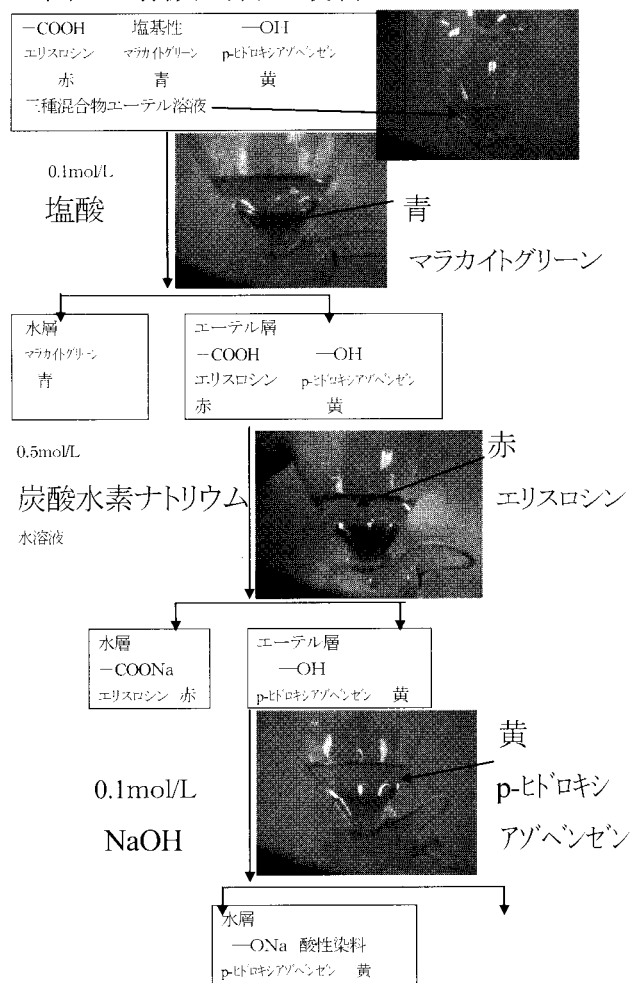


3. 実験概要

(1) 三種類の物質の混ざったエーテル溶液を作った。

- i) エリスロシンの水溶液に酸を、マラカイトグリーンの水溶液に塩基を加え、水に不溶でエーテルに可溶性に変えた。それぞれエーテル抽出し、エーテル溶液を作った。
- ii) p-ヒドロキシアゾベンゼンをエーテルに溶かし、エーテル溶液を作った。
- iii) i)の各溶液とii)の溶液を混合した。
- (2) 分液ロートにエーテル溶液を入れて、塩酸を加えるとマラカイトグリーン(青)が水層に移動したので分離した。
- (3) 残ったエーテル層に炭酸水素ナトリウム水溶液を加えるとエリスロシン(赤)が水層に移動したので分離した。
- (4) 残ったエーテル層に水酸化ナトリウム水溶液を加えるとp-ヒドロキシアゾベンゼン(黄)が水層に移動したので分離した。

図1 有機混合物の分離



4. 実験と結果

実験 I 有機混合物の分離

(1) 色素のエーテル溶液 ($1 \times 10^{-3} \text{ mol/L}$) の作成

i) 次の薬品をそれぞれ $1 \times 10^{-4} \text{ mol}$ を計り取った。

① エリスロシン M=880 5%の食紅赤色3号を $0.088 \times 100/5 = 1.76 \text{ g}$

② マラカイトグリーンシュウ酸塩 M=927 0.0927 g

③ p-ヒドロキシアゾベンゼン M=198 0.020 g

ii) ①を水 50mL に溶かし、0.1mol/L HCl 50mL を混合したところ濁りを生じた。そこにジエチルエーテル 50mL を加えて抽出した。残渣にエーテル 50mL を加えて抽出した。100mL の淡赤色に見えるエーテル溶液を得た。

iii) ②を水 50mL に溶かし、0.1mol/L NaOH 50mL を混合したところ濁りを生じた。そこにエーテル 50mL を加えて抽出した。残渣にエーテル 50mL を加えて抽出した。100mL の淡黄緑に見えるエーテル溶液を得た。

iv) ③をエーテル 100mL に溶かし、淡黄色に見えるエーテル溶液を得た。

(2) 三種類のエーテル溶液の混合
エーテル溶液① 1 mL、② 1 mL、③ 0.5 mL とエーテル 7.5 mL を混合した。紫がかかった橙色の溶液となった。

(3) エーテル溶液を分液ロートに入れ、0.1 mol/L 塩酸 5 mL を加え、全体がよく混ざるように激しく振り混ぜた。水層部分ははっきりした青色になった。水層の部分を試験管に移した。

(4) 残ったエーテル溶液の入った分液ロートに、0.5mol/L 炭酸水素ナトリウム水溶液 5 mL を加え、全体がよく混ざるように激しく振り混ぜた。水層の部分ははっきりした赤色になった。水層の部分を試験管に移した。

(5) 残ったエーテル溶液の入った分液ロートに、蒸留水 5 mL を加え、全体がよく混ざるように激しく振り混ぜ、水層

の部分を試験管に移した。その赤い水溶液は捨てた。

- (6) 残ったエーテル溶液の入った分液ロートに、0.1 mol/L 水酸化ナトリウム水溶液 5 mL を加え、全体がよく混ざるように激しく振り混ぜた。水層ははっきりした黄色になった。水層の部分を試験管に移した。

実験Ⅱ 二酸化炭素による、エリスロシンとp-ヒドロキシアゾベンゼンの分離

- (1) 実験Ⅰの(4)の水層と(6)の水層を1 mL ずつ試験管に入れて混ぜた。橙色溶液となった。
- (2) (1)の試験管にジエチルエーテルを1 mL 加えてよく振ったが、エーテルに色はつかなかった。
- (3) 石灰石を二又試験管のくぼみのある方に入れた。2 mol/L 塩酸を10 mL 反対側に入れ、ゴム管をセットした。
- (4) (2)の試験管の水層部分に二酸化炭素が入るようにセットして、塩酸を石灰石の入った方に傾けて入れ、二酸化炭素を発生させた。充分吹き込むと上層部分(エーテル層)の色は多少黄色になり、水層部分の色は赤色になった。
- (5) ピペットで上層をとって1 mol/L 水酸化ナトリウム水溶液1 mLを加えてみた。下層部分の色が黄色になった。
- (6) 二酸化炭素を吹き込むことによって、③フェノール(黄)は水に不溶の形になりエーテル層に移動したことがわかった。

①分液ロートの使い方 ②エーテルの扱い方 ③エーテル抽出の方法

iii) 内容理解

- ①安息香酸、アニリン、フェノールの構造式と液性
- ②酸塩基を使った分離
- ③炭酸水素ナトリウムを使った分離

iv) 啓発

- ①入試問題に実験が取り上げられていること
- ②食紅、染料、医薬品などへの興味

(3)内容

実験Ⅰ 有機化合物の分離

実験Ⅱ 二酸化炭素による、エリスロシンとp-ヒドロキシアゾベンゼンの分離

(4)時間 演習1時間、実験1時間

(5)結果 時間をしっかりとって全員が必ず、一回はエーテル抽出を行うようにさせた。一クラス二回くらいは、こぼしてしまうものがいた。溶液の色は薄いとその色で分離がよく確認でき、使用する酸塩基も普通の有機混合物の分離と比較³⁾して、10倍以上も薄い溶液で操作することができた。また、フェノールなどを含ないのでこぼしても危険が少なく、生徒に楽しく実験させることができた。演習の時間に問題を簡単なものから難しいものまで6問解かせた。入試問題を3パターン、①炭酸水素ナトリウムで分けるもの②まず、水酸化ナトリウムで水層にしておいて二酸化炭素を吹き込むもの③クロロホルムを用いるので水層が上層になるものを比較、解説を行った。三年生に対する演習を含む実験として、生徒のモチベーションは大変高かった。

5. 生徒実験

プリントを用い、安息香酸、アニリン、フェノールの分離のシュミレーション実験として、エリスロシン、マラカイトグリーン、p-ヒドロキシアゾベンゼンの分離の生徒実験を試みた。

(1)対象 三年生理系化学Ⅱ選択者 40名

(2)目的

- 有機化合物の分離の理解を深める。一二年で習ったことの復習。定着。
- 実験操作の理解

生徒の感想
・以前の授業で説明だけではわかりにくかったですが、実際にやってみたら、割とできたので身につきそうです。
・すごい化学っぽかった。はじめてちゃんと理解して実験した気がする。
・三色の色分けが思いのほかうまくできた。
・操作的に理論的にもわかりやすい実験だったので楽しかった。
・分液ロートを逆さまにして中の液を混ぜると色が変わったのがおもしろかった。
・分液ロートをマスターしました。
・ -COONa と -ONa で二酸化炭素を通じるとなぜ、弱い -ONa の方が反応するのかいまいちつかめない。

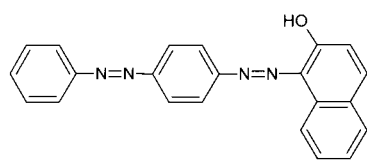
・石灰石と塩酸の反応式を忘れていた。
・テストの中でしか見たことのなかった分液ロートを使うことができ、さらに理解が増したのではないかと思います。
・分液ロートでの有機化合物の分離の仕方がわかった。酸性のものでも酸性の強さによって分けることができました。今日は実際とは違う物質で実験したが、同じ官能基があれば、できることがわかった。
・一年の時習ったけど、わけがわかるようになってよかった。有機化合物のセンターの問題を完璧にしたい。

6. その他の検討事項

(1) ①エリスロシン②マカイトグリーンをエーテルに可溶にするための条件の検討

当初はエリスロシンと似た構造のローズベンガルで検討したが、エリスロシンが食紅で購入できることに気がついたのでエリスロシンを用いた。①エリスロシンは0.01mol/L 塩酸より濃い塩酸で水に不溶、エーテル可溶になった。②マカイトグリーンは0.1mol/L NaOHが適当でそれより濃いものは色が消えたので適さなかった。

(2) 酸や塩基を加えても、水層にいかない物質、＝「トルエンと同じ挙動を示す物質」の検討
油溶性色素として知られているスダンⅢに



について検討してみた。

エーテルに溶けて、水酸化ナトリウムを加えて

も、エーテル層に残った。挙動としてはトルエン同じであり、スダンⅢは橙色で混合すると赤、青、黄、橙で分離可能であった。しかし、構造がフェノール類であるので混乱を招くと考え、混合することはやめた。次にインジゴ、ヘリンドンピンク(赤226号)を検討した。両方ともクロロホルムには溶けたが、ジエチルエーテルには溶けなかったので適さなかった、

(3) エーテル層に行かないもの＝「ベンゼンスルホン酸にあたる物質」の検討：「酸を入れても、塩基を入れても水層にあって、エーテル層に移動しないもの」を混合することも検討した。メチルオレンジにはスルホ基が存在し、色調も橙色で分離可能であった。しかし、普通の分離実験にベンゼンスルホン酸は混合しない

ので、混合することはやめた。

(4) その他の色素の検討

フェノールフタレインはフェノールと同じ挙動を示した。メチルバイオレットとビスマルクブラウンはアニリンと同じ挙動を示した。

(5) クロロホルムでの分離実験

クロロホルムとジエチルエーテルでは溶解性はいくつかの物質で異なった。

色が4色はっきり異なる。という意味で次の物質は分離実験が可能であった。

①エリスロシン(酸性)赤 ②メチルバイオレット(塩基性)緑 ③p-ヒドロキシアゾベンゼン(弱酸性)黄 ④インジゴ(中性)青

7. まとめ

生徒に複雑な構造式を提示して混乱させることは避けたいが、この方法は安全に有機物の分離実験を行えることができる実験である。利点はフェノールなどを利用せず、食紅などの染色液なので安全であること、色の変化が明白で見た目に美しいことが挙げられる。染料はほんの少ししか必要としないので一回の費用は安い。① 食用赤色3号 含量は15% 200円 ② マカイトグリーン 25g 1000円 ③ p-ヒドロキシアゾベンゼン 25g 6500円 染料や食品や化粧品に使われる色素について興味ある話題を導入することもできる。受験に追われている生徒には入試問題演習をセットにして、大変生徒の興味を引くことができた。なにより、生活実感、生活体験のうすい昨今の生徒全員に分液ロートを振らせてやれたという意味で、大変有意義であった。新宿高校で研究授業を行うにあたって、ご協力いただいた新宿高校化学科、都立武蔵高校臼井豊和氏に感謝いたします。

8. 参考文献

- 1) マスター化学I 啓林館
- 2) センター試験 2000年化学IB 追試
- 3) 高等学校化学I 啓林館