



東京理科大学 井上正之*

番場涉**

(業績分担者) 東京理科大学 堤絵美奈***

(業績分担者) 東京理科大学 長崎一樹****

(業績分担者) 東京理科大学 廣瀬彰訓*****

(業績分担者) 東京理科大学 野神沙織*****

目的

エステルは我々の身の回りで広範に利用されている有機化合物である。高等学校の化学ではエステルの合成とけん化を扱うが、エステルの検出法は専ら臭気(芳香)に依存している。しかし高分子量のエステルには芳香がなく、また芳香性の有機化合物はエステルだけではない。我々は、高等学校の実験室でも行える簡便な呈色反応によってエステルを検出・識別する実験の開発を継続的に行ってきました。

概要

エステルの呈色反応として、ヒドロキサム酸鉄(Ⅲ)法が知られている。これは塩基性条件下でエステルをヒドロキシルアミンと反応させてアミドであるヒドロキサム酸へ変換し、鉄(Ⅲ)イオンを加えて錯体による紫色の呈色を観察する方法である。従来から行われている実験法には、特に疎水性が大きいエステルを基質とする場合に高濃度(約5 mol/L)の水酸化ナトリウム水溶液にエタノールを加えて沸点まで加熱しながらヒドロキシルアミンとの反応を行う必要があり、操作上の危険が伴う。今回我々は触媒として第四級アンモニウム塩型陽イオン界面活性剤を添加することで、水酸化ナトリウムの濃度を1 mol/Lまで低下させ、疎水性の大きいエステルでも有機溶媒を添加することなく実験できる方法を開発した(図1)。

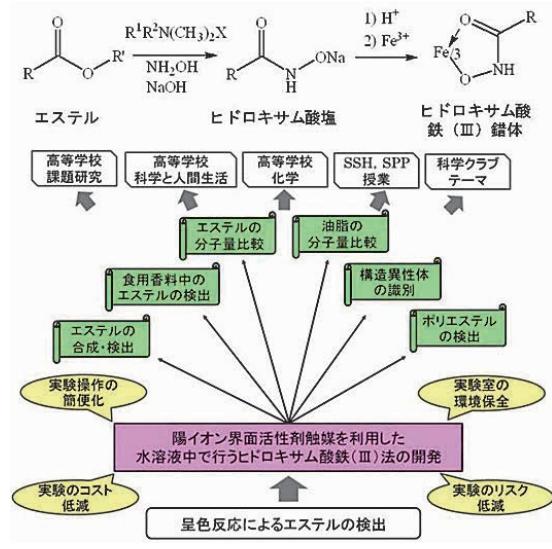


図1 本法の概要と適用

学習指導方法

I. エステル(酢酸ヘキシル)の合成と検出¹⁾

内径18 mmの試験管中で1 mLの酢酸と1 mLの1-ヘキサノールを混合し、濃硫酸を3滴加えて、沸騰水中で振り混ぜながら5分間加熱する。飽和炭酸水素ナトリウム水溶液を加えて中和し、浮かび上がる油滴を含む水相(約0.5 mL)を駒込ピペットで吸い取り、別の試験管中に入れる。ここに反応試薬¹⁾を1 mL加えて、70℃の湯浴中で振り混ぜながら5分間反応させる。2 mol/Lの塩酸または1 mol/Lの硫酸水溶液1 mLを加えて中和した後、0.1 mol/Lの硫酸鉄

* いのうえ まさゆき 東京理科大学理学部 教授 〒162-8601 東京都新宿区神楽坂1-3

☎ (03)5228-8268 E-mail macinoue@rs.kagu.tus.ac.jp

** ばんば わたる

東京理科大学大学院科学教育研究科 大学院生(現 文教大学付属中学・高等学校教諭)

*** つづみ えみな

東京理科大学理学部 学生(現 徳島県鳴門市第二中学校教諭)

**** ながさき かづき

東京理科大学大学院科学教育研究科 大学院生(現 京華中学・高等学校講師)

***** ひろせ あきのり

東京理科大学大学院科学教育研究科 大学院生(現 水戸啓明高等学校教諭)

***** のがみ さおり

東京理科大学大学院科学教育研究科 大学院生

(Ⅲ) アンモニウム水溶液を5滴加えて発色させる。別の3本の試験管に、酢酸、1-ヘキサノール、酢酸ヘキシル（標品）を1滴ずつ取り、上記と同様の操作を行って呈色を比較する。これによって、エステルのみが紫色に発色することがわかる（写真1）。

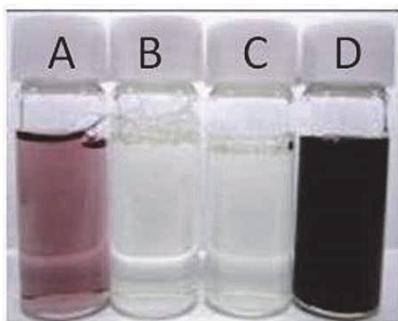


写真1 エステルの合成と検出

左から反応物、酢酸、1-ヘキサノール、
酢酸ヘキシル（標品）

* 1 0.10 mol/L の臭化テトラデシルトリメチルアンモニウム水溶液 30 mL と 1 mol/L の水酸化ナトリウム水溶液 60 mL を混合した後、ヒドロキシルアミン塩酸塩 2.1 g を溶かす。

Ⅱ. 香料中のエステルの検出¹⁾

5種類の果実臭香料（メロン、ストロベリー、オレンジ、バナナ、レモン；発売元 朝岡スパイス）を5本の試験管にパスツールピペットで各々1滴入れ、反応試薬¹ 1 mL を加えて振り混ぜ、室温で3分間静置する。各試験管に2 mol/L の塩酸を1 mL ずつ加えて中和した後、0.1 mol/L の硫酸鉄（Ⅲ）アンモニウム水溶液を5滴加えて発色させると、エステルを含む香料の入った試験管に写真2のような呈色が観察される。

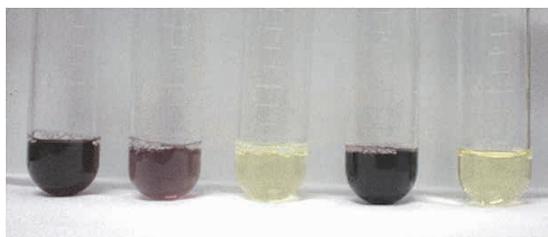


写真2 香料中のエステルの検出

左からメロン、ストロベリー、オレンジ、バナナ、
レモンの各香料

Ⅲ. エステルと油脂の分子量の比較²⁾

1. エステルの分子量の比較

ブタン酸メチル、オクタン酸メチル、ドデカン酸メチルを3本の試験管に各々1滴入れ、反応試薬¹ 1 mL を加えて、70°Cの湯浴中で振り混ぜながら5分

間反応させる。各試験管に2 mol/L の塩酸を1 mL ずつ加えて中和した後、0.1 mol/L の硫酸鉄（Ⅲ）アンモニウム水溶液を5滴加えて発色させる。写真3のように、エステルの分子量が小さいほど濃い呈色が観察される。この濃淡の差は、それぞれのエステルにおける分子間疎水相互作用の違いによって反応速度に差が現れたことによると考えられる。



写真3 三種類のメチルエステルによる呈色

左からブタン酸メチル、オクタン酸メチル、
ドデカン酸メチル

2. 油脂の分子量の比較

平均分子量 MW（けん化法による測定値）の異なるヤシ油（MW=693）、中鎖脂肪酸油（MW=795）、ナタネ油（MW=846）を3本の試験管に各々5滴入れ、反応試薬¹ 1 mL を加えて70°Cの湯浴中で振り混ぜながら、10分間反応させる。各試験管に2 mol/L の塩酸を1 mL ずつ加えて中和した後、0.1 mol/L の硫酸鉄（Ⅲ）アンモニウム水溶液を5滴加えて発色させる。呈色の濃淡はヤシ油>中鎖脂肪酸油>ナタネ油の順になる（写真4）。この濃淡の差は、油脂の疎水相互作用の強弱に起因する。これを決める要因は油脂の平均分子量と不飽和度であるが、この実験の場合には系内に添加する油脂の質量がほぼ等しいため、平均分子量の寄与が相対的に大きくなる。中鎖脂肪酸油（商品名 ヘルシリーセッタ、発売元 日清オイリオ）は、ヤシ油とナタネ油とのエステル交換によって製造されている。1. の実験と併用することで、本実験が油脂の分子量を比較するものであることが理解しやすくなる。

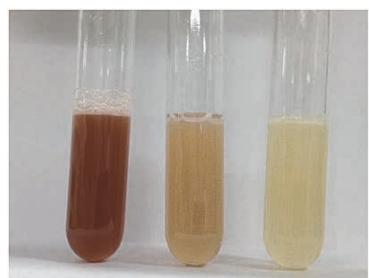


写真4 油脂の分子量の比較

左からヤシ油、中鎖脂肪酸油、ナタネ油

IV. ポリエスチル系プラスチックの識別

ポリエチレンテレフタート（以下 PET）は、無色透明の市販飲料用 PET ボトルをよく洗浄し、ハサミで約 2 mm × 2 mm の正方形に切断したものを用いる。ポリ乳酸（以下 PLA）は、コンビニエンスストアで販売されているサラダ容器をよく洗浄し、ハサミで約 2 mm × 2 mm の正方形に切断したものを用いる。他のプラスチック片（高密度ポリエチレン PE、ポリ塩化ビニル PVC、ポリスチレン PS）も市販品の硬質プラスチック製品をよく洗浄し、ハサミで約 2 mm × 2 mm の正方形に切断したものを用いる。

各プラスチック片を試験管に小さじ 1 杯分入れ、反応溶液^{*2} 2.0 mL を加える。この試験管を沸騰水中で 5 分間加熱する。試験管を流水で冷却した後、1 mol/L の硫酸水溶液 3.0 mL を加える。さらに 0.1 mol/L の硫酸鉄（Ⅲ）アンモニウム水溶液 1 mL を加えて発色させる。写真 5 のように、PLA に濃い紫色、PET に薄い紫色の呈色が観察される。本実験では、ヒドロキシルアミンの硫酸塩と硫酸水溶液を用いている。これは鉄（Ⅲ）イオンのクロロド錯体（黄褐色）ができることによって、PET からの薄紫色の呈色が観察されにくくなることを防ぐためである。さらに図 2 に示すように、種々の検出法を組合わせることで五種類のプラスチックを識別することができる。この方法であれば、異臭が発生する PVC の燃焼試験を回避できる。

*2 0.10 mol/L の塩化ベンジルドデシルジメチルアンモニウム水溶液 30 mL と 1 mol/L の水酸化ナトリウム水溶液 60 mL を混合した水溶液に、ヒドロキシルアミン硫酸塩 2.95 g を溶解する。

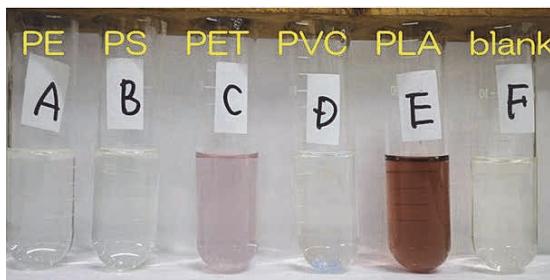


写真 5 ポリエスチル系プラスチックの識別

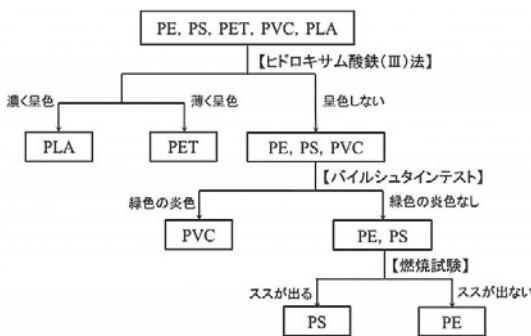


図 2 五種類のプラスチックの識別

V. ペンタン酸メチル構造異性体の識別

ペンタン酸メチル（A）、3-メチルブタン酸メチル（B）、2-メチルブタン酸メチル（C）、2,2-ジメチルブロパン酸メチル（D）のジメトキシエタン（DME）溶液（濃度 3.3 mol/L）を調製する（A～D の構造式を図 3 に示す）。以下のすべての溶液と試験管は、氷浴中で氷冷したものを用いる。

氷浴に浸した 4 本の試験管中に、A～D の各溶液をパストールピペットで 3 滴ずつ滴下する。各試験管に反応溶液^{*3} 1 mL ずつを加えた後、氷浴中で 5 往復振り混ぜて 1 分間静置する。各試験管に 1 mol/L の塩酸を 2 mL ずつ加えて中和した後、0.1 mol/L の硫酸鉄（Ⅲ）アンモニウム水溶液を 5 滴加えて発色させる。写真 6 のように呈色の濃淡は A > B > C > D の順になり、4 つの構造異性体を識別することができる。

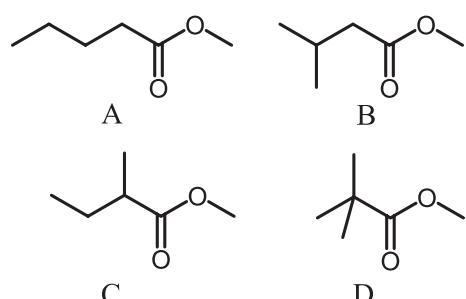


図 3 ペンタン酸メチル構造異性体群

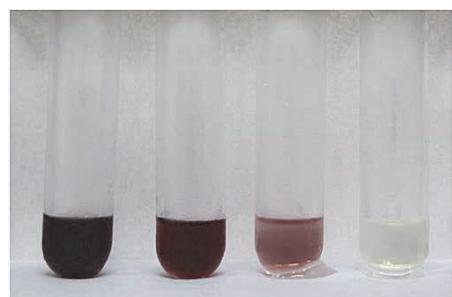


写真 6 ペンタン酸メチル構造異性体の識別

左からエステル A、B、C、D

ヒドロキシルアミンとの反応は、エステル結合の炭素原子上でおこる。このときヒドロキシルアミンイオン NH_2O^- が図 4 の矢印の方向から接近するが、炭化水素基の構造に基づく立体障害によって接近が邪魔される場合がある。図 4 ではこれを、ヒドロキルアミンイオンの接近が容易な順に $\bigcirc > \triangle > \times$ で表した。写真 6 の呈色の濃淡は、この立体障害の相違によって現れる。この実験では、立体障害に起因する初期の反応速度の差を利用した識別を行うので、あえて反応を遅くする必要がある。したがって反応系を氷冷し、さらに陽イオン界面活性剤触媒を含まない反応溶液を用いる。また本実験でエステルを 3.3 mol/L の DME 溶液としたのは、ピペットの扱いに不慣れな実験者が粘性

の低い溶液を1滴分過剰に加えても、濃淡の順番が変わらないように配慮したことによる。

*3 ヒドロキシルアミン塩酸塩 0.53 g を 0.5 mol/L の水酸化ナトリウム水溶液 30 mL に溶解する。

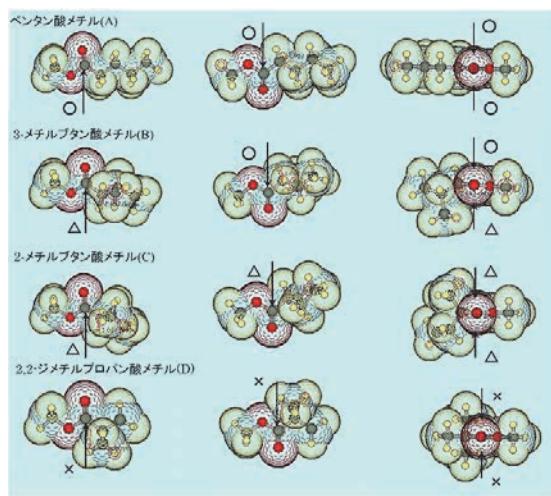


図4 エステル A～D の分子への
ヒドロキシルアミンイオンの接近

各エステルの右端の図は、エステル結合における C=O 結合の O 原子側から眺めたもの

実践効果

I. エステルの合成と検出

現行の教科書に記載されている酢酸エチルの合成のように、反応物の水溶性と生成物の疎水性を利用してエステルの生成を確認できる例は限定されている。酢酸ヘキシルの合成と検出の実験では、果実臭（青リンゴ臭）と一般性があるヒドロキサム酸鉄（Ⅲ）錯体の色とによってエステルが生成したことを確認できる。このように複数の検出法を用意しておくことによって、一方の検出結果が不満足であっても他の検出結果でフォローできる。

II. 香料中のエステルの検出

この実験は「エステルの合成と検出」とセットにして行うと効果的であるが、単独で実施してもよい。操作が簡単で結果が明瞭に現れる上に、扱う果実臭香料は市販のアイスクリームやシャーベットなどに使われているので、生徒達にとって「生活」と「化学」とがリンクした実験になる。

III. エステルと油脂の分子量の比較

高等学校化学では、油脂の分子量の比較をけん化値の部分で扱う。しかし、けん化値を測定する実験を行なうことは困難である。この実験では、呈色の濃淡によって、簡単にエステルや油脂の分子量を比較することができる。

IV. ポリエステル系プラスチックの識別

プラスチックの識別は中学校「理科」、高等学校「科学と人間生活」でも扱われる実験教材である。しかし現行の識別実験には、プラスチックを有機化合物として捉えた官能基による識別法が含まれていない。本法では、プラスチック中のエステル結合という官能基の有無を判別することができる。PLA と PET における呈色の濃淡の差は、エステル結合の反応性の差による。PLA の生分解の初期過程では、反応性が高いエステル結合の加水分解が進行する。この実験では、ポリエステル系プラスチックを判別すると共に、PET と PLA の生分解性についても考察することができる。

V. ベンタン酸メチル構造異性体の識別

この実験の内容は高校生には発展的なものである。したがって本実験を高校生に行わせる場合には、事前のていねいな説明が必要である。

実験の結果は明瞭に現れ、分子の立体的な構造を呈色の濃淡で比較できる。また事前に扱うエステルの構造、立体障害と反応速度の関係について説明を行った後、結果を予測させて実験を行うと実験者の満足度が高まる。この予測の際、分子の空間充填型模型を触らせると効果的である。

その他補遺事項

I. 陽イオン界面活性剤の役割

安息香酸ベンジルを基質とするヒドロキサム酸鉄（Ⅲ）法をモデルとして、陽イオン界面活性剤、陰イオン界面活性剤および界面活性剤を添加しない場合の比較を行った。図5の横軸はアミド化の反応時間、縦軸はヒドロキサム酸鉄（Ⅲ）錯体の極大吸収波長（520 nm）における吸光度である。この比較によって陽イオン界面活性剤の優位性が示された。次に各種陽イオン界面活性剤（第四級アンモニウム塩型）の触媒効果を比較したところ、親油性と親水性のバランスが良い陽イオン界面活性剤の触媒活性が高いことがわかった。また重水（D₂O）を溶媒とする ¹H-NMR を測定した結果、陽イオン界面活性剤 (CH₃(CH₂)₁₃N(CH₃)₃Br = TTMABr) に水酸化ナトリウムとヒドロキシルアミン硫酸塩を添加すると、窒素原子に直接結合した炭素原子上の H の δ 値が顕著にシフトした。これは TTMABr の陽イオンがヒドロキシルアミンイオンとイオン対を形成することを示唆している。以上の結果から陽イオン界面活性剤は、エステルとヒドロキシルアミンイオンとのアミド化において分散能力を有する相間移動触媒として機能していると考えられる（図6）。

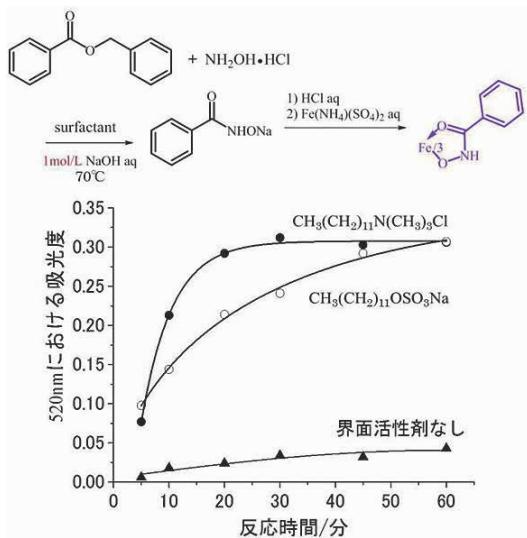


図5 界面活性剤の効果

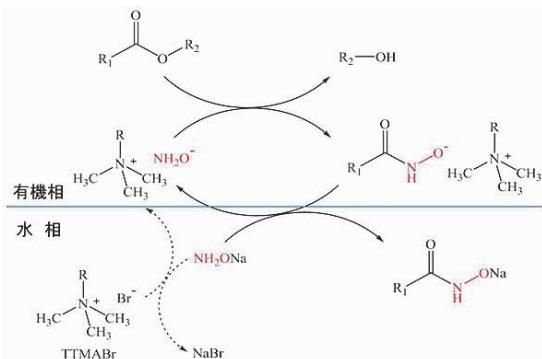


図6 陽イオン界面活性剤触媒の作用機構

II. 反応試薬の保存

反応試薬^{*1}を室温と冷蔵庫内で保存し、安息香酸ベンジルを基質として呈色反応を行った。その結果、室温では28日後には失活するが、冷蔵庫内に保存すれば42日後でも十分に使えることがわかった。

* 本研究は、科学研究費補助金基盤研究(C)（課題番号2450109）によって行われた。

参考文献

- 番場渉, 堤絵美奈, 井上正之: 化学と教育, 60, 124 (2012).
- 長崎一樹, 井上正之: 化学と教育, 61, 312 (2013).