

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 27 年 6 月 3 日現在

機関番号：32660

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2012～2014

課題番号：24501109

研究課題名(和文)人間生活の視点に立った化学実験教材の開発・身近な製品におけるエステルを検出と識別

研究課題名(英文)Development of experiments in chemical education from the view point of human life
: Detection and recognition of esters in various products

研究代表者

井上 正之(Inoue, Masayuki)

東京理科大学・理学部・教授

研究者番号：00453845

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,100,000円

研究成果の概要(和文)：我々は古典的なエステルの検出法であるヒドロキサム酸法に着目し、従来法の問題点であった有機溶媒の添加と高濃度の水酸化ナトリウム水溶液の使用を回避するために、陽イオン界面活性剤の添加が有効であることを見出した。本法を利用して、エステルの合成実験における生成物の検出、食用香料に含まれるエステル結合の検出、プラスチックや繊維におけるエステルの検出、分子量の相違による油脂の識別実験を開発した。さらに立体障害による反応速度の相違を利用し、エステルの構造異性体の識別実験を開発した。

研究成果の概要(英文)：Esters of carboxylic acids are widely used compounds around our life. In our laboratory, the experiment detecting esters in various products around us has been developed as teaching materials. To detect esters utilizing coloring reaction, we used the hydroxamic acid method. In the conventional method, high concentration of sodium hydroxide solution and organic solvent like ethanol must be used to detect hydrophobic esters. We have investigated the improved safe method of hydroxamic acid method to perform all reactions in aqueous media. We found that certain cationic surfactants are able to promote the reaction between esters and hydroxyl amine, in basic aqueous solution. Utilizing this system, we've developed the experiments to detect esters in perfumes, plastics and fibers. Furthermore we have developed the experiment identifying plant oils with different average molecular weight, and structural isomers of esters.

研究分野：科学教育

キーワード：エステル ヒドロキサム酸法 陽イオン界面活性剤

1. 研究開始当初の背景

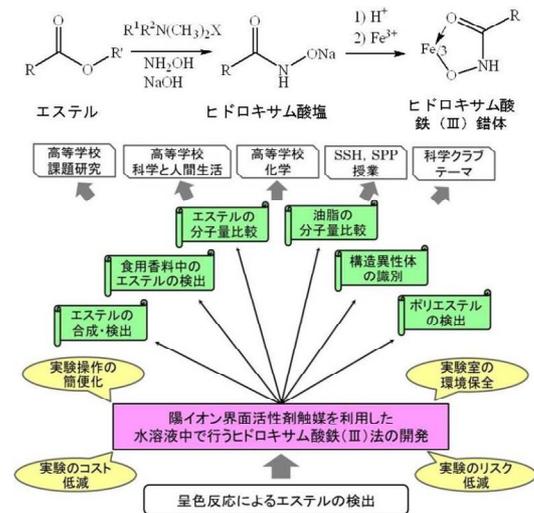
エステルは我々の身の回りで広範に利用されている有機化合物である。高等学校の化学ではエステルの合成とけん化を扱うが、エステルの検出法は水への溶解度を比較する酢酸エチルの場合を除いて、専ら臭気(芳香)に依存している。しかし高分子量のエステルには芳香がなく、また芳香性の有機化合物はエステルだけではない。我々は、高等学校の実験室でも行える簡便な呈色反応によってエステルを検出・識別する実験の開発を継続的に行ってきた。

2. 研究の目的

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。

3. 研究の方法

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)。



4. 研究成果

(1) エステルの合成と検出

酢酸ヘキシルの合成・検出実験を例とする。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 °C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(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(図2)。

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を検出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知ることができる。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。

図2 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)の結果。

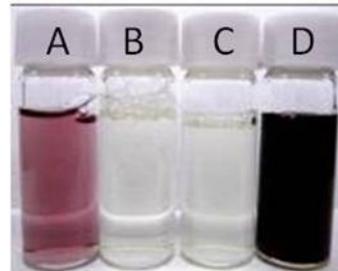


図3 香料中のエステルの検出

左からメロン、ストロベリー、オレンジ、バナナ、レモンの各香料の結果。

*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、塩酸ヒドロキシルアミン2.1 gを溶かす。

(2) 香料中のエステルの検出

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滴ずつ入れ、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



図3 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、レモンの各香料の結果。

色させると、エステルを含む香料の入った試験管に図3のような呈色が観察される。

この実験は「エステルの合成と検出」とセットにして行くと効果的であるが、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。

(3) エステルと油脂の分子量の比較

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()アン

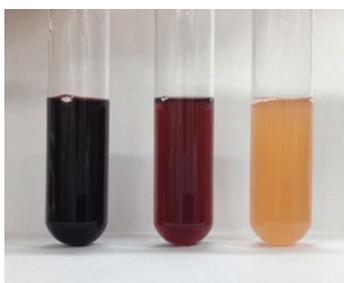


図4 三種類のメチルエステルによる呈色

左からブタン酸メチル、オクタン酸メチル、ドデカン酸メチルの結果。

差に基づく分子間疎水相互作用の強弱によると考えられる。

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()アン



図5 油脂の分子量の比較

左からヤシ油、中鎖脂肪酸油、ナタネ油の結果。

モンニウム水溶液を5滴加えて発色させる。図4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、分子量の

差に基づく分子間疎水相互作用の強弱によると考えられる。

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()アンモンニウム水溶液を5滴加えて発色させる。図6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()イオンのクロリド錯体(黄褐色)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7に示すように、種々の検出法を組み合わせること

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 ヘルシーリセッタ、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。

高等学校化学では、油脂の分子量の比較をけん化価の部分で扱う。しかし、けん化価を測定する実験を実際に行うことは困難である。この実験では、呈色の濃淡によって、簡易にエステルや油脂の分子量を比較することができる。実験講座やSSHにおける授業あるいは2コマ連続の実験が行える場合には、三種類のメチルエステルによる呈色実験を行った後に油脂の分子量比較の実験を行うことが望ましい。これによって実験の意味が明確になる。

(4) ポリエステル系プラスチックの識別

ポリエチレンテレフタレート(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分間加熱しながら反応させる。試験管中の反応溶液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()アンモンニウム水溶液 1 mLを加えて発色させる。図6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()イオンのクロリド錯体(黄褐色)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7に示すように、種々の検出法を組み合わせること

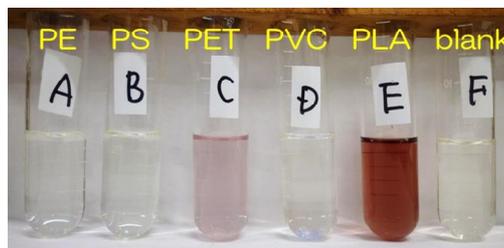


図6 ポリエステル系プラスチックの識別実験

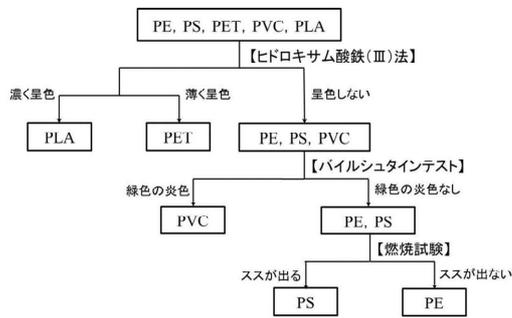


図7 五種類のプラスチックの識別

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。

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。

*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、硫酸ヒドロキシルアンモニウム 2.95 gを溶解する。

(5) ポリエステル系繊維の識別

繊維のサンプルを個別に入手することは困難であるため、木綿、レーヨン、絹、羊毛、アセテート、アクリル、ポリエステル、6-ナイロンを織り込んだ多繊維交織布を用いる。多繊維交織布の横糸（ポリエステル）をはずし、縦糸を分類して約1 cmの長さに切断したものを試料として用いる。

各試料繊維を試験管に入れ、反応溶液*2 2.0 mLを加える。この試験管を沸騰水中で5分間加熱した後、氷冷して反応を停止させる。この時点で黄色に変色したものがアクリル繊維である。各反応溶液を呈色皿に1滴ずつ取り、1 mol/Lの硫酸水溶液を加えた後、0.1 mol/Lの硫酸鉄(Ⅱ)アンモニウム水溶液を滴下すると、アセテートでは濃紫色、ポリエステルでは薄い紫色が観察される。アクリル、アセテート、ポリエステルを除いた5つの試験管を、沸騰水でさらに5分間加熱し、氷冷した後、1 mol/Lの硫酸水溶液 2 mLを加える。さらに0.1 mol/Lの硫酸鉄(Ⅱ)アンモニウム水溶液を滴下すると、絹と羊毛の反応溶液に赤紫色の呈色が現れる。両者を区別するために、酢酸

鉛試験紙に1滴ずつしみ込ませると、羊毛の溶液では硫化鉛(Ⅱ)の生成による褐色の変色が観察される。これは羊毛に多く含まれるシステイン残基による。

繊維の識別は、高等学校「科学と人間生活」や家庭科で扱われる実験である。本法もプラスチックの識別の場合と同様に、官能基に着目した識別法である。アクリル繊維が塩基性水溶液中で着色することは古くから知られており、この実験によって日常生活におけるアクリル繊維の取り扱いにおける注意を喚起できる。またアセテートのエステル結合の反応性はポリエステルよりも大きく、この相違を利用した呈色の濃淡によって両者を識別できる。またペプチド結合の反応性はエステル結合よりも小さいが、ナイロンのアミド結合よりも大きい。この相違と構成アミノ酸の相違を利用して、タンパク質系の繊維である絹と羊毛を識別できる。このようにして単一の実験で、多繊維交織布に含まれる8種類の繊維のうち5種類までを識別することができる。残りの3種類（ナイロン、木綿、レーヨン）の識別法を、さらに検討中である。

(6) 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-ジメチルプロパン酸メチル(D)のジメトキシエタン溶液(濃度 3.3 mol/L)を調製する。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の各溶液をパスツールピペットで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(Ⅱ)アンモニウム水溶液を5滴加えて発色させる。図8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。

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起こる。このときヒドロキシルアミンイオン NH_2O^- が図9の矢印の方向から接近するが、炭化水素基の

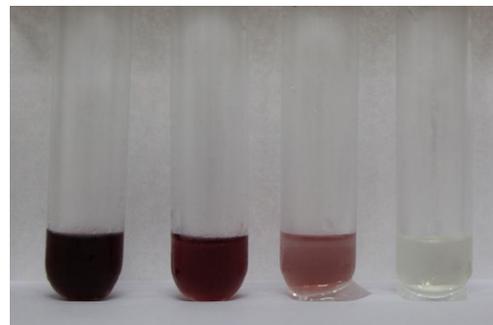


図8 ペンタン酸メチル構造異性体の識別実験

左からエステル A, B, C, D の結果

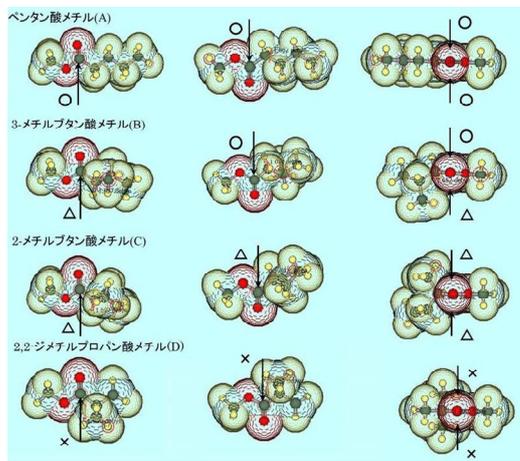


図9 エステル A~D の分子への
ヒドロキシルアミンイオンの接近
各エステルの右端の図は、エステル結合
におけるC=OのO原子側から眺めたもの。

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9ではこれを、ヒドロキシルアミンイオンの接近が容易な順に > > × で表した。図8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た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。

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。

*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。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 2 件：査読有)

- 1) 番場涉, 堤絵美奈, 井上正之, 化学と教育 **2012**, *60*, 124 .
http://ci.nii.ac.jp/els/110009437492.pdf?id=ART0009914745&type=pdf&lang=jp&host=cinii&order_no=&ppv_type=0&lang_sw=&no=1431769224&cp=
- 2) 長崎一樹 井上正之, 化学と教育 **2013**, *61*, 312 .

http://ci.nii.ac.jp/els/110009615715.pdf?id=ART0010081895&type=pdf&lang=jp&host=cinii&order_no=&ppv_type=0&lang_sw=&no=1431769294&cp=

〔学会発表〕(計 6 件)

- 1) ヒドロキサム酸法を用いたポリエステルプラスチックと繊維の検出, 廣瀬彰訓, 井上正之, 日本化学会第 95 春季年会, 日本大学船橋キャンパス, 2015.3.28. .
- 2) ヒドロキサム酸鉄()法によるエステルの構造異性体の識別, 野神沙織, 井上正之, 日本化学会第 95 春季年会, 日本大学船橋キャンパス, 2015.3.26. .
- 3) Detection of polyester plastics by hydroxamic acid method, Hirose A, Inoue M. 248th American Chemical Society National Meeting & Exposition, San Francisco, 2014.8.13. .
- 4) 金属イオンでプラスチックを見分けよう, 井上正之, 第 64 回錯体化学討論会 錯体化学会公開実験講座, 東京都, 中央大学後楽園キャンパス, 2014.9.20. .
- 5) ヒドロキサム酸法を用いたポリエステルプラスチックの識別, 廣瀬彰訓, 井上正之, 日本化学会第 94 春季年会, 名古屋, 名古屋大学東山キャンパス, 2014.3.27. .
- 6) 陽イオン界面活性剤を使った簡便なエステルの呈色反応 - 植物油の構成脂肪酸による識別 - , 長崎一樹, 井上正之, 日本化学会第 93 春季年会, 草津市, 立命館大学草津キャンパス, 2013.3.23. .

〔図書〕(計 1 件)

- 1) Aqueous cationic and anionic surfactants for microscale experiments in organic chemistry teaching laboratories. In *Chemistry Education and Sustainability in the Global Age*; Masayuki Inoue (共著), Chiu, M.-H.; Tuan, H.-L.; Wu, H.-K.; Lin, J.-W.; Chou, C.-C.; Eds.; Springer, pp 279 -291, 2013.

〔産業財産権〕(計 0 件)

該当事項なし

〔その他〕

- 1) <受賞> 井上正之, 呈色反応による多様なエステルの検出と識別, 平成 26 年度東理理科教育賞奨励作, 2015 .
- 2) <ホームページ>
東京理科大学理学部化学科, 井上研究室ホームページ
<http://www.rs.kagu.tus.ac.jp/inolab/>

6. 研究組織

- (1) 研究代表者
井上 正之 (INOUE MASAYUKI)
東京理科大学・理学部・教授
研究者番号：00453845
- (2) 研究分担者
該当事項なし
- (3) 連携研究者

該当事項なし