

フェノール類を用いた指示薬の合成

静岡県立清水東高等学校
自然科学部化学班 2年 船津歌菜 石渡悠 岩瀬玲央

1 動機

フェノールフタレインとは、フェノールと無水フタル酸を酸性条件下で縮合させることで得られる指示薬である。塩基性条件下では、ヒドロキシ基の H^+ が外れ、構造が変化し、単結合と二重結合の繰り返しである共役系という構造が広がる。

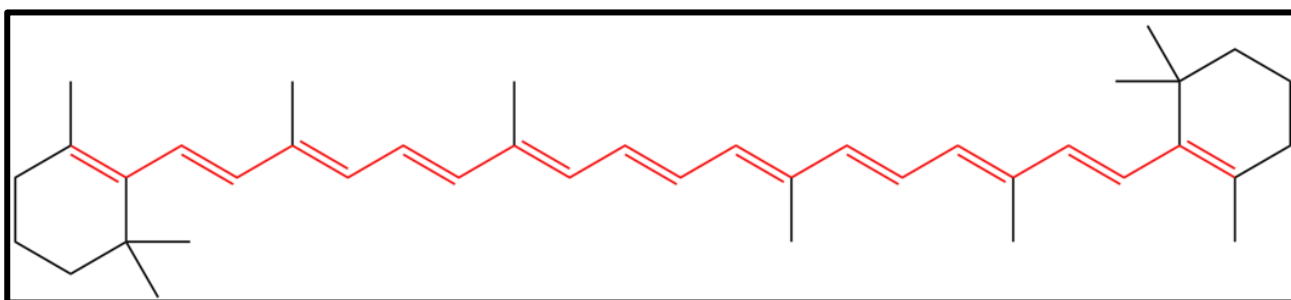


図1 β カロテンに見られる共役系の構造

すると、構造が変化する前よりも、エネルギーの低い光を吸収する、つまり物質の最大吸収波長は長くなり、赤色に呈色する。また強酸性条件下でも、赤橙色に呈色する。そこで、フェノールを別のフェノール類に置き換えて指示薬を合成したとき、呈色の色や変色域にどのような変化が起こるのか興味を持ち、指示薬の性質をより深く調べることを目的として研究を行った。

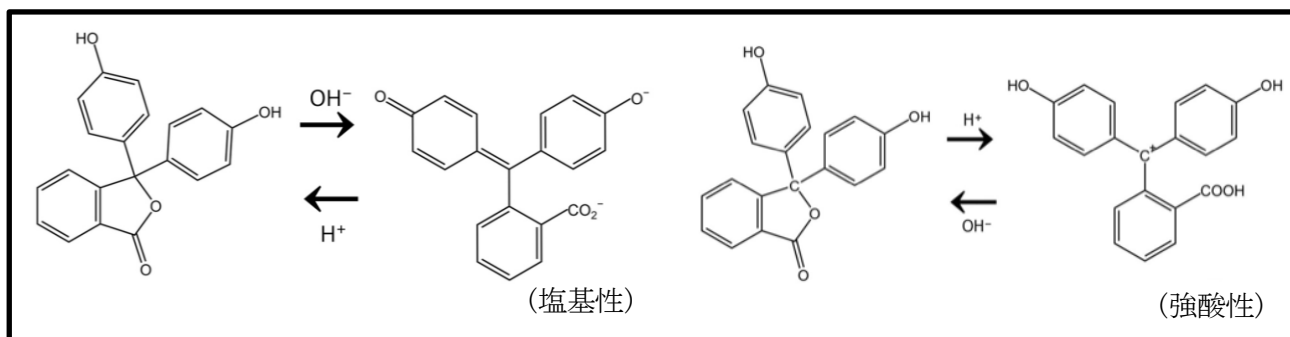


図2 フェノールフタレインの構造 (参考文献1)

2 方法

(1) 実験①

フェノールを用いた一般的なフェノールフタレインを合成し、実験方法が正しいことを確かめる。

ア 方法

試験管にフェノール 0.13g、無水フタル酸 0.10g、濃硫酸3滴(約 0.15mL)を加え、ガスバーナーで1分間加熱し、メタノール4mLで抽出し合成した指示薬に、水酸化ナトリウムを加えpHを上げながら、pH計で変色域を調べた。また合成した指示薬に濃塩酸を加えて色の変化を調べた。

〈写真1〉



〈写真2〉



イ 結果

それぞれ前頁の写真 1、2 のような色を示した。

塩基性条件下での色は写真 1 のように赤色に呈色し、変色域は pH8.3~9.8 となった。強酸性条件下では写真 2 のように赤橙色に呈色し、いずれの結果も一般的なフェノールフタレインの性質とほぼ一致した。

ウ 考察

結果から、実験方法は正しかったといえる。よって、同じ方法でフェノールを別のフェノール類、クレゾール、グアイアコール、サリチル酸、ピロガロールに置き換えて指示薬を合成し比較する。

(2) 仮説

フェノール類に置き換えて合成する前に、それぞれの指示薬の構造式を予想した。(文献②)

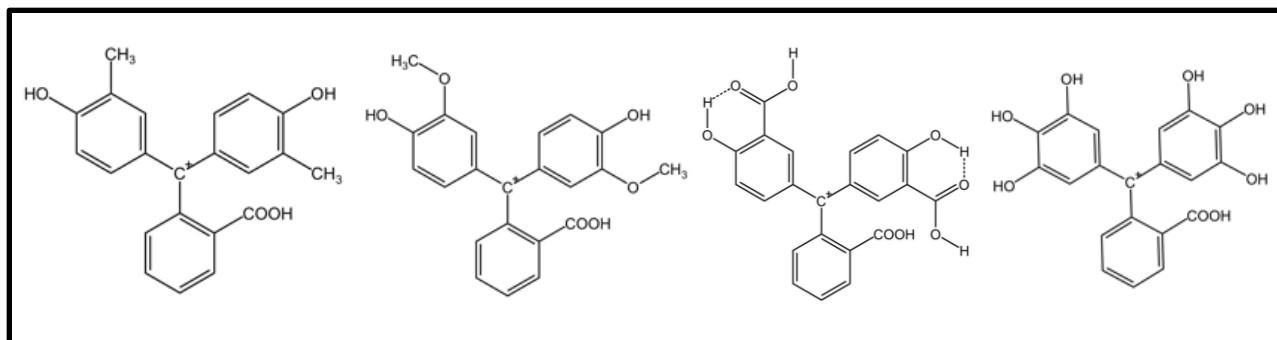


図 3 予想した構造式(塩基性条件下)

左から順に、クレゾール、グアイアコール、サリチル酸、ピロガロールの指示薬

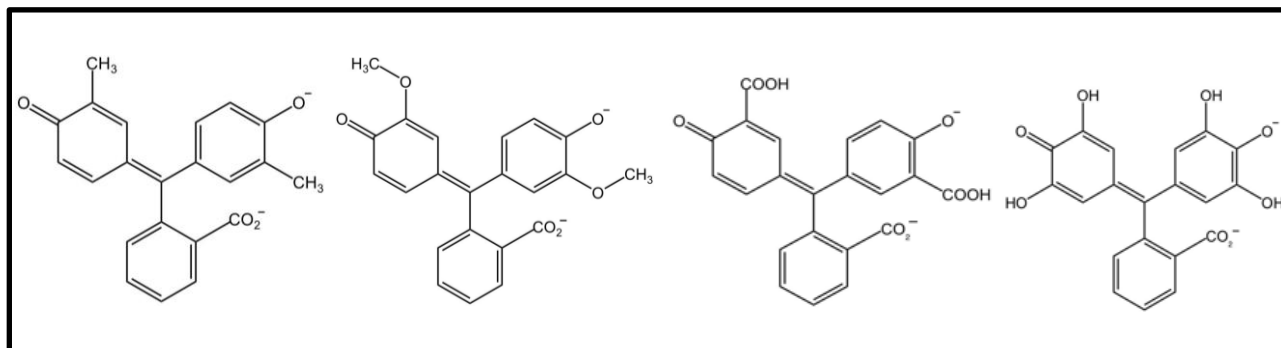


図 4 予想した構造式(強酸性条件下)

左から順に、クレゾール、グアイアコール、サリチル酸、ピロガロールの指示薬

図 3、4 から、塩基性、強酸性条件下両方でクレゾールとグアイアコール、ピロガロールで共役系は広がらない。サリチル酸は、カルボキシ基に二重結合と単結合を持つため共役系は少し広がる。最初に述べたように、共役系が広がると、より長い波長の光を吸収するようになるため、赤橙色や赤色よりも長波長の光の補色である、青や紫などの色に移動する。

また、クレゾールとグアイアコールはフェノールよりも酸性度が低いこと(文献③)、サリチル酸は分子内水素結合を作ることにより、この 3 つはヒドロキシ基から H^+ が外れにくくなり、塩基性条件下での反応が起こりにくくなると考えた。これらのことから、呈色と変色域に対して、

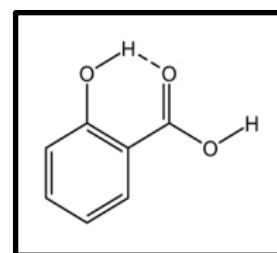


図 5 サリチル酸の
分子内水素結合の様子

- ①サリチル酸の指示薬のみ一般的なフェノールフタレインより青系の色に呈色し、クレゾール、グアイアコール、ピロガロールは色に変化は見られない。
- ②クレゾール、グアイアコール、サリチル酸は一般的なフェノールフタレインよりも塩基性条件下での変色域の pH が高くなる。
- という仮説を立てた。

(3) 実験②

2つの仮説を検証するため、4つのフェノール類、クレゾール、グアイアコール、サリチル酸、ピロガロールをフェノールと置き換えた指示薬を合成し比較する。

ア 方法

全て同じ物質質量になるようにクレゾール 0.15g、グアイアコール 0.17g、サリチル酸 0.20g、ピロガロール 0.17g をフェノールと置き換え実験 1 と同様に指示薬を合成し、塩基性条件下での呈色と変色域、強酸性条件下での呈色を調べ、比較した。

イ 結果

種類	フェノール	クレゾール	グアイアコール	サリチル酸	ピロガロール
塩基性条件下の呈色	赤色	紫色	青色	赤紫色	赤紫色
					
変色域	8.3～9.8	9.5～10	8.7～10	8.9～11	—

表1 塩基性条件下での呈色

塩基性条件下での呈色と変色域は表1のとおりである。ピロガロールは指示薬を合成した時点で色が黒く、変化が分かりにくかったため変色域を調べることができなかった。変色域にも種類ごとに違いが見られ、3つとも変色域は、一般的なフェノールフタレインよりも少しだけ高い結果を示した。強酸性条件下での呈色は表2のようになり、サリチル酸は呈色しなかった。

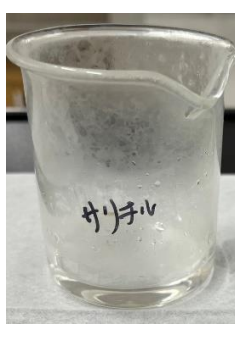
フェノール	クレゾール	グアイアコール	サリチル酸	ピロガロール
赤橙色	赤橙色	淡桃色	—	赤橙色
				

表2 強酸性条件下での呈色

3 結果と考察

実験2から、仮説②は正しいことがわかったが、仮説①とは全く異なる結果が出た。この結果に対して、先行研究（文献⑤）でグアイアコールとクレゾールを用いて指示薬を合成し、塩基性条件下での呈色を調べる実験で、同様の結果が出ていることを報告する。

このことに関して3つの要因が考えられる。

(1) 要因①

参考文献⑥に、「吸収スペクトルは、基底状態と励起状態における結合次数の増減と、その結合の立体障害による回転の自由度の差異に影響される」という旨の記述があった。今回予想した構造式ではフェノールフタレインにさらに置換基がついていることから、立体障害が色の変化に関わった可能性も考えられる。

(2) 要因②

同文献に電子求引性基、電子供与性基と色の変化について記載されている箇所があった。電子求引性基とは電子を引き寄せる置換基であり、逆に電子供与性基とは電子を与えやすい置換基である。そこで、これらの電子求引性基、電子供与性基の影響で予想した構造式からさらに変化が続くのではないかと考えた。

(3) 要因③

そもそも予想した構造式とは異なる形で結合し共役系が広がっていることが考えられる。

また、色調に関わる置換基効果は置換基の位置によっても変わることがあるため、同じフェノール類でもメチル基やメトキシ基の位置によっても色に変化が見られる可能性が高い。（文献⑥）

4 反省と課題

- ・色の評価方法が目視であったため、正確性に欠ける。分光光度計などを用いて正確な吸収スペクトルを求めたい。
- ・グアイアコール（o-メトキシフェノール）をp-メトキシフェノールなどに変えて実験を行い、置換基の位置による影響を調べたい。
- ・使用するフェノール類の種類を増やすことで呈色と変色域の大まかな傾向を掴み、実験2のような結果になった理由を考えたい。

5 参考文献・web

- (1) 野口大介 フェノールフタレインの構造研究の歩み J. technology and Education, Vol.28, No. 2, pp.66-75 (2021)
- (2) 平松茂樹「化学」の授業で色の変化をみる化学と教育 65 巻8号 (2017 年) 398-399
- (3) 環境省 web
<https://www.env.go.jp/chemi/report/h21-01/pdf/chpt1/1-2-2-23.pdf>
<https://www.env.go.jp/chemi/report/h18-12/pdf/chpt1/1-2-2-08.pdf>
<https://www.env.go.jp/chemi/report/h14-05/chap01/03/28.pdf>
- (4) 「フォトサイエンス化学図録」（数研出版、数研出版編集部編、2022 年）
- (5) 「フェノールフタレイン類の合成」（愛知県立明和高等学校 SSH 部化学班）
- (6) 松岡賢 色素の発色メカニズムとその合成への応用 色材、53 [12] 724-739. 1980