

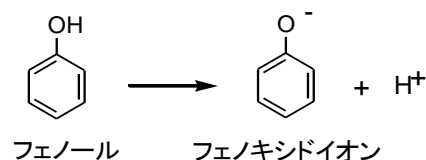
16. フェノールフタレイン類の合成

[目的] 無水フタル酸とフェノール類を濃硫酸存在下で加熱すると、種々の色素が生成することを学ぶ。

[解説]

1. フェノール

歴史的にフェノールは、コールタール（石炭を乾留すると出てくる黒い液体）から初めて見出された。水に溶け、弱酸性を示す。これで生じたフェノキシドイオンが安定なため、ベンゼンに比べて反応性に富む。

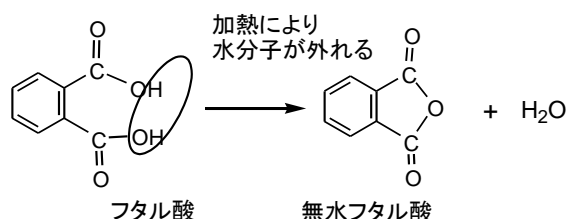


2. フルオレセイン

1871年に独の化学者バイヤー(Baeyer)がフルオレセインを初めて合成した。このバイヤーという人は、有機合成の研究を精力的に行なったが、特にインジゴ（藍の主成分）の全合成に成功したことは有名である。彼は1905年にノーベル化学賞を受賞した。フルオレセインのアルカリ塩は水に溶け、強い黄緑色の蛍光を発する。溶液の濃度を 10^{-5} g/l 程度に薄めても蛍光が見える。

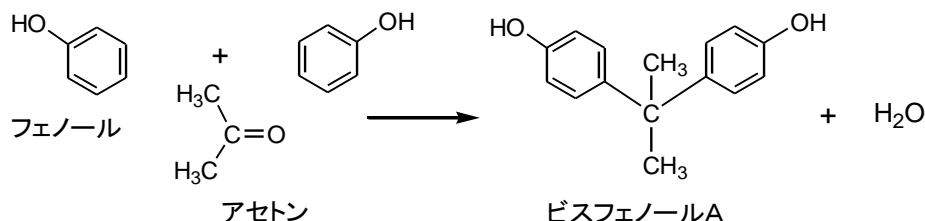
3. 無水フタル酸

フタル酸を加熱して脱水すると酸無水物となる。それを無水フタル酸と呼ぶ。水に溶けるが、フタル酸にもどってしまう。そして、フタル酸は水には溶けにくいいため析出する。



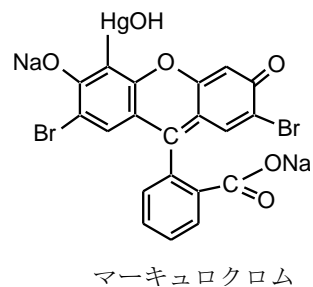
4. 縮合反応

フェノールは無水フタル酸との縮合でフェノールフタレインを生成し、アセトンとの縮合でビスフェノールAを生成する。（ビスフェノールAは環境ホルモンとして疑われている物質である）。



5. マーキュロクロム

ジブロモフルオレセインを酢酸水銀と長時間加熱した後、ナトリウム塩にしたものをマーキュロクロムと呼ぶ。刺激のない温かな消毒薬で持続的な静菌作用をもつ。通常は2%水溶液を皮膚に塗る。

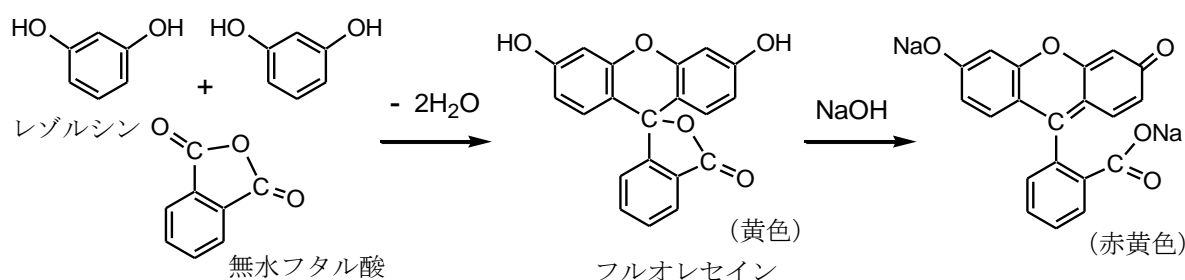


[実験]

① フルオレセインの生成

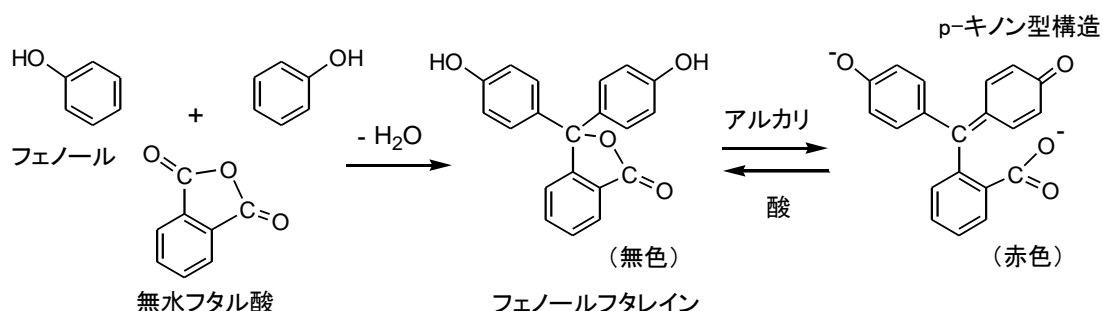
レゾルシン 0.1 g (フレーク 2 片) と、それとほぼ同量 (フレーク 2~3 片) の無水フタル酸を試験管に入れ、振り混ぜたのち濃硫酸 1 滴を加える。¹⁾ 小さい炎の上 2 cm ぐらいの位置にかざして、振りながら 1 分程度おだやかに加熱する。その際融解するが、暗褐色にはなっても黒色を呈するまで熱してはならない。放冷したのち 3M NaOH を加えると、暗褐色の液が得られる。

大型のビーカーに水を満たして、そのアルカリ液 1 滴を落とし、どのような変化があるかを見る。さらに、そのフルオレセインの希釈溶液に、晴れた日なら陽光を当ててみるか、あるいはランプを使って紫外線を照射し、蛍光を観察する。



② フェノールフタレインの生成

フェノール 1 滴²⁾、無水フタル酸 0.1 g (フレーク 2~3 片) および濃硫酸 1 滴を試験管に取り、良く振り混ぜながら、小さい炎で 1 分程度おだやかに加熱する。(無水フタル酸の白いかたまりが溶ければ良い)。放冷したのち 3M NaOH を 2~3 滴加え、ガラス棒でかき混ぜ、さらに加えてはかき混ぜる操作を繰り返すと、深紅色の液が得られる。(これはアルカリ性でのフェノールフタレインの色である)。この試験管に 6M HCl を滴下して無色 (白色~灰色) になることを確認する。³⁾ 再び、3M NaOH を滴下してわずかに紅色の溶液とする。この操作を繰り返し、色の変化が可逆的に起こることを確認する。



[課題]

1. 両方の実験で、反応の際に濃硫酸を加えたのはなぜか。
2. フェノールフタレインは、なぜ pH によって色が変わるのか。

-
- 1) 濃硫酸およびアルカリを使用するので、必ず保護メガネを着用すること。
 - 2) フェノールは皮膚をおかすため、手につけないように注意する。
 - 3) 白色に見えるのは水に難溶のフタル酸が析出したためである。