



令和元年9月17日

報道関係者各位

国立大学法人 弘前大学
国立大学法人 京都大学

酸塩基指示薬の色と分子構造との関係の混乱に終止符

～チモールブルー(TB)およびプロモチモールブルー(BTB)の

溶液の色に応じた分子構造を決定～

研究成果のポイント

- 代表的な酸塩基指示薬であるチモールブルー (TB) およびプロモチモールブルー (BTB) が示す溶液の色に対応した分子構造の決定に成功しました。
- これまでの TB および BTB の色と分子構造の関係に関する混乱に終止符を打ちました。
- プロモチモールブルー (BTB) は、初等・中等教育の理科実験でもたびたび使用される酸塩基指示薬であるため、児童・生徒の科学への興味・関心を引くことが期待されます。

研究成果の概要

弘前大学教育学部の島田 透准教授と京都大学化学研究所の長谷川 健教授らの研究グループは、代表的な酸塩基指示薬^{*1}であるチモールブルー (TB) およびプロモチモールブルー (BTB) の液性 (酸性・中性・アルカリ性) に応じた分子構造の決定に成功しました。

TBが水に溶けたTB溶液は、酸性のとき赤色、中性では黄色、アルカリ性においては青色を示すとされています。また、TB分子中の水素2つが臭素に置き変わったBTB分子は、溶液が酸性のとき黄色、中性では緑色、アルカリ性においては青色を示すとされています。

これらの酸塩基指示薬については、初等・中等教育の理科および化学において学習します。とくにBTB溶液は、小学校6年生、中学校1年生・3年生の理科教科書に実験項目としての記載もあり、多くの人にとってなじみのある酸塩基指示薬の一つです。このため、BTB溶液の色と液性の関係 (酸性：黄色、中性：緑色、アルカリ性：青色) は、広く知られています。ところが、TB溶液も含め、これらの溶液が示すそれぞれの色がTBやBTB分子のどのような構造に由来しているのかに関しては、これまで混乱がみられ明確ではありませんでした。

本研究では可視吸収分光法^{*2}および量子化学計算^{*3}を用いることで、それぞれの色に対応した分子構造を決定することに成功しました。本研究の成果は、学校教育で使用される教科書に記載されるほど広く知られた内容でさえも、完全には解明されていない部分を含むことを示すものであります。このことは、教科書を使用して日々学習する児童・生徒の科学への興味・関心を引くだけでなく、とくに研究者を目指す児童・生徒にとっては大変な刺激となることが期待されます。また、本研究成果はアメリカの7割の大学で採用される代表的な分析化学教科書の内容を書き換えるものでもあります。

なお、本研究成果は、2019年9月17日公開の日本化学会国際誌「Bulletin of the Chemical Society of Japan (BCSJ)」および2017年5月19日公開の科学雑誌「Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy」誌に掲載されました。また、BCSJに公開された論文は BCSJ Vol. 92、No.10における優秀論文 (Selected Paper) に選出されました。



研究の背景

チモールブルー（TB）およびプロモチモールブルー（BTB）は、スルホフタレイン系の色素です（図1）。これらの水溶液は代表的な酸塩基指示薬^{*1}として利用され、酸性・中性・アルカリ性の水溶液において、TBは赤色・黄色・青色を、BTBは黄色・緑色・青色をそれぞれ示すとされています（図2）。

とくにBTB溶液の色変化は、中性のpH7付近を中心に生じるため、小学校6年生の理科「水溶液の性質」においては、水溶液の酸性、中性、アルカリ性を知る方法として、リトマス試験紙と共に用いられています。また、中学校1年生の理科「植物の体のつくりと働き」においては、光合成で二酸化炭素が使われることを確かめる実験（息を吹き込んで酸性にした水にオオカナダモを入れて光を当てる実験）や、中学校3年生の理科「水溶液とイオン」においては、中和反応の進行を確かめる実験（水酸化ナトリウム水溶液に塩酸を少しずつ加えていく実験）でBTB溶液は使われています。このため、BTBが酸性で黄色、中性で緑色、アルカリ性で青色を示すことは広く知られています。

TBおよびBTB溶液の色変化が分子の構造変化に由来することに関しては議論の余地がないものの、溶液が示すそれぞれの色が、いったいどのような分子構造に由来しているのかに関しては混乱がみられ、はっきりとしていませんでした。本研究を開始した時点においても、TB溶液およびBTB溶液の色変化に対し、それぞれ少なくとも4つずつの異なった構造変化モデルが、論文や教科書に散見されていました。

研究内容と成果

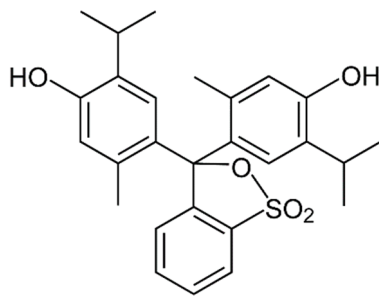
研究グループは、可視吸収分光法^{*2}を用いて、さまざまなpHに調整したTB溶液およびBTB溶液の可視吸収スペクトルの測定を行いました。得られた可視吸収スペクトルをケモメトリックス^{*4}の手法を用いて解析することで、色変化に関与する分子種の数の決定と酸解離定数の決定を行いました。TB溶液で知られる3色の色変化は3種類の分子が関与しているのに対し、BTB溶液で知られる3色の色変化は2種類の分子のみが関与していることを明らかにしました。中性で緑色を示すBTB分子は存在せず、BTB溶液が示す緑色は、黄色を示すBTB分子と青色を示すBTB分子との混合により現われている色であることを確認しました。また、ケモメトリックス法により決定した酸解離定数のイオン強度^{*5}依存性を利用することで、候補となるTBおよびBTB分子構造の絞り込みを行いました。絞り込んだ構造に対する量子化学計算^{*3}と科学的な考察により、それぞれの色を示す分子構造の最終的な決定を行いました（図3）。また、決定した構造の確からしさを確認するため、量子化学計算による可視吸収スペクトルのシミュレーションも行い、実験で得られたスペクトルを定性的に再現する結果を得ました。

今後への期待

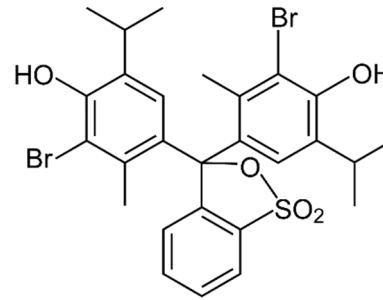
本研究成果は、初等・中等教育で使用される教科書に記載され、既に十分な議論がなされていると思われていた内容にも、まだ議論の余地が残っていたことを示すものであり、児童・生徒の科学への興味・関心を引くことが期待されます。とくに科学系の研究者を目指す児童・生徒にとっては大変な刺激となることが期待されます。また、理科教育において、今後ますます重要になっていくと思われる探究・研究活動の課題選びが、教科書の範囲内でも行える可能性があることを示唆するものでもあります。さらには、本研究成果は、アメリカの7割の大学で採用される代表的な分析化学の教科書「Quantitative Chemical Analysis, 9th ed. (2015)」（日本語版：ハリス分析化学[第9版]、化学同人、2017年発売）の該当箇所を、改訂版（10th ed.）において書き換えさせるものでもあり（予定）、国際的な波及効果も期待されています。



参考図



チモールブルー (TB)

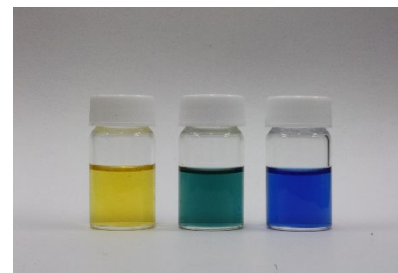


ブロモチモールブルー (BTB)

図1 化学辞典 (第1版第8刷、2007) に記載された分子構造をもとに描いたチモールブルー (TB) とブロモチモールブルー (BTB) の分子構造。



チモールブルー (TB) 溶液



ブロモチモールブルー (BTB) 溶液

図2 チモールブルー (TB) 溶液とブロモチモールブルー (BTB) 溶液の色変化。どちらも左から酸性、中性、アルカリ性の順に並ぶ。

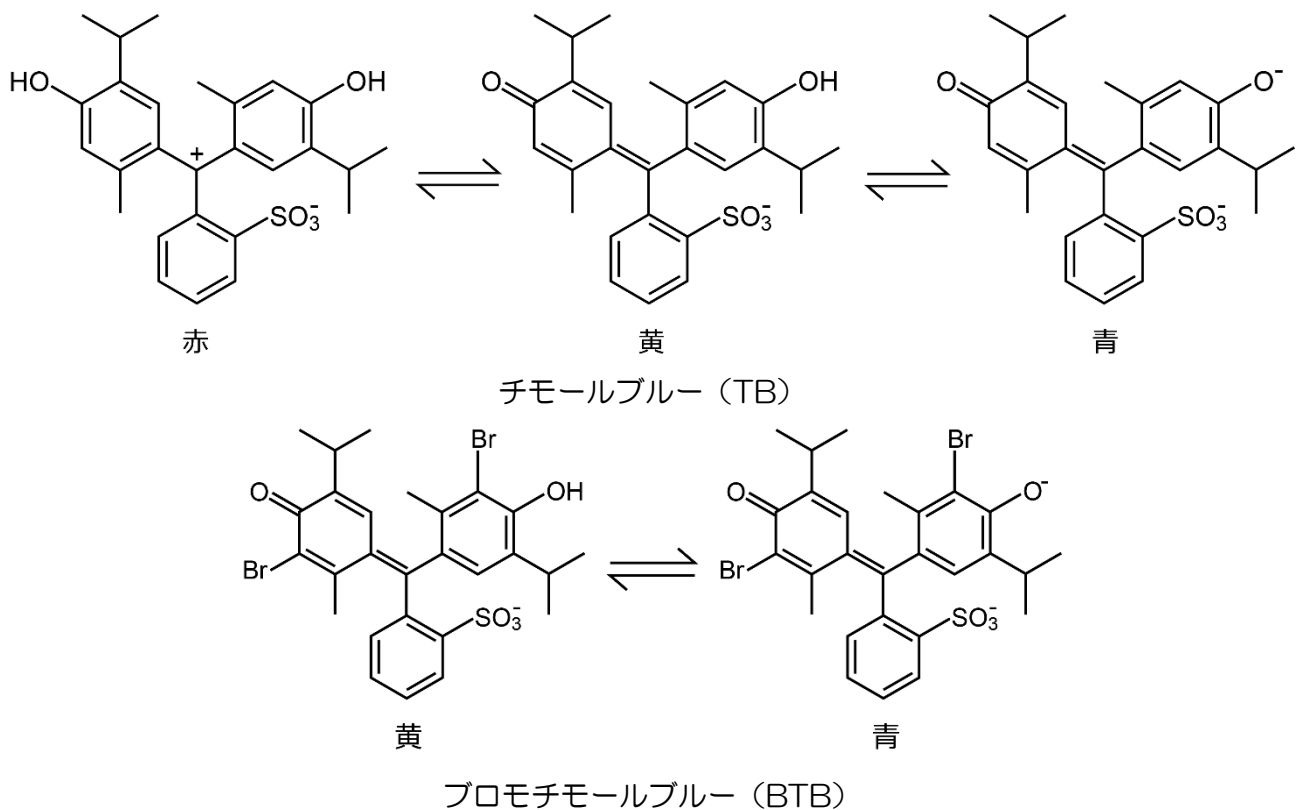


図3 本研究で構造決定したチモールブルー (TB) とブロモチモールブルー (BTB) のそれぞれの色に対応した分子構造。



用語説明

- *1 酸塩基指示薬・・・溶液の水素イオン指数（pH）に応じて色調が変わる物質のこと。
- *2 可視吸収分光法・・・物質に可視光を照射したとき、物質を抜けて透過してきた光を検出することで、物質による光吸収量に関する情報を得る手法。溶液における測定では、吸収される光の波長は物質に依存し、光の吸収量（吸光度）は濃度に比例する。このため、溶液に存在する物質と量に関する情報が得られる。
- *3 量子化学計算・・・量子力学に基づいて原子と電子の振る舞いを計算することで、化学の諸問題を解決する方法。
- *4 ケモメトリックス・・・多変量解析の考え方をスペクトルのような化学に関連したデータ解析に適用し、得られる情報量を最大限にすることを研究する分野。
- *5 イオン強度・・・溶液に含まれるイオンの総濃度のめやす。

掲載論文情報

• TBに関する研究成果

【論文名】 Determination of pH dependent structures of thymol blue revealed by cooperative analytical method of quantum chemistry and multivariate analysis of electronic absorption spectra
(量子化学計算および電子吸収スペクトルに対する多変量解析による水素イオン指数に応じたチモールブルーの分子構造の決定)

【著者名】 Toru Shimada¹, Kurumi Tochinai² and Takeshi Hasegawa³

¹弘前大学教育学部理科教育講座 准教授 島田 透

²弘前大学教育学部理科教育講座 学部生（現：青森オリンパス）榎内胡桃

³京都大学化学研究所分子環境解析化学領域 教授 長谷川 健

【雑誌名】 Bulletin of the Chemical Society of Japan（国際的な一般化学誌）

【DOI】 10.1246/bcsj.20190118

• BTBに関する研究成果

【論文名】 Determination of equilibrium structures of bromothymol blue revealed by using quantum chemistry with an aid of multivariate analysis of electronic absorption spectra
(電子吸収スペクトルに対する多変量解析結果に基づいた量子化学計算によるプロモチモールブルーの平衡構造の決定)

【著者名】 Toru Shimada¹ and Takeshi Hasegawa²

¹弘前大学教育学部理科教育講座 准教授 島田 透

²京都大学化学研究所分子環境解析化学領域 教授 長谷川 健

【雑誌名】 Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy（分光学の専門誌）

【DOI】 10.1016/j.ssa.2017.05.040



弘前大学
HIROSAKI UNIVERSITY



研究サポート

本研究は、JSPS科研費18H01998、16K13619および京都大学化学研究所共同研究（2016-75）の支援により実施しました。また、Gaussian16を用いた量子化学計算には、自然科学研究機構 岡崎共通研究施設 計算科学研究センターを利用しました。

お問い合わせ先

• 研究に関すること

弘前大学 教育学部 理科教育講座
准教授 島田 透（しまだ とおる）
Tel./Fax: 0172-39-3425
E-mail: tshimada@hirosaki-u.ac.jp

京都大学 化学研究所 分子環境解析化学領域
教授 長谷川 健（はせがわ たけし）
Tel.: 0774-38-3070 Fax: 0774-38-3074
E-mail: htakeshi@scl.kyoto-u.ac.jp

• 取材に関すること

弘前大学 教育学部 総務グループ
Tel.: 0172-39-3314 Fax: 0172-39-1478
E-mail: jm3314@hirosaki-u.ac.jp

京都大学 化学研究所 広報室
E-mail: koho@scl.kyoto-u.ac.jp