マイクロスケール実験による
アルコール酸化生成物の検出方法の教材化

田中雄貴[1)]，芝原寛泰[2)]

1）京都教育大学学部学生　yeahmew@gmail.com

2）京都教育大学理学科　h-shiba@helen.ocn.ne.jp

キーワード：マイクロスケール実験，アルコール，高校化学，教材開発，

（受付：2016年2月17）

Ⅰ．はじめに

現行の高等学校学習指導要領解説　理科編　理数編（文部科学省，2009）によると，アルコールの学習は，「化学」の「(4)有機化合物の性質と利用　ア有機化合物　(イ)官能基を持つ化合物」で取り扱われており，「官能基をもつ脂肪族化合物の性質や反応について理解させることがねらいである。官能基をもつ脂肪族化合物については，アルコール，エーテル，カルボニル化合物，カルボン酸，エステルなど代表的な化合物を取り上げ，官能基により性質が特徴付けられることや，これらの化合物相互の関係を反応や構造と関連付けて扱う。」と記述されている。ここでは，実験観察を通した脂肪族化合物の官能基と性質に関する理解が重要視されている。現行の教科書では，官能基を検出する際の変化が明確なアルデヒドの銀鏡反応，アセトンのヨードホルム反応などがよく扱われる。しかし，教科書（例えば，東京書籍 2012）に記載されている実験は，市販のアルデヒドやアセトンを用いて行われている場合が多く，アルコールと酸化生成物の相互の関係が分かりにくいと考えられる。アルデヒドやケトンは，アルコールの酸化生成物であるという相互の関係を意識させるため，アルコールを酸化反応の出発物質として開発を行った。また，有機化学の実験では，性質を確認するだけでなく，化合物の構造を考察することも重要である。よって，本研究では未知級数のアルコールを酸化し，その酸化生成物の官能基を検出することで，その酸化生成物の性質からアルコールの構造と級数を考察できる教材の開発を行った。

マイクロスケール実験は，GSC（グリーンサステイナブルケミストリー）の考え方を反映する方法として注目されている。GSC の理念を理科教育に反映させる実験方法の一つがマイクロスケール実験である。実験のスケールをできる限り小さくして，試薬や廃棄物，それにかかわる経費の削減をはじめとした実験環境の改善が実現できる画期的な実験方法として注目されている。

マイクロスケール実験の特徴としては，

①実験器具のスケールを通常よりも小さくする

②試薬と経費の節減と廃棄物の少量化

③試薬の少量化の伴い，事故防止に役立つ

④実験操作の簡略化による実験時間の短縮

⑤1～2 人の個別実験が可能で，グループ実験とは異なる学習効果

⑥通常の教室でも実施が可能

⑦理科を専門としない教員も指導と準備が容易

などが挙げられる（荻野，2001；芝原，2006；芝原・佐藤，2011）。マイクロスケール実験を教材に適用した場合，グループでない少人数による個別実験と実験時間の短縮などが可能で，新たな授業展開や学習効果が考えられる。また中学校理科学習指導要領解説および高等学校学習指導要領理科編には，廃棄物の処理に関する記述で「マイクロスケール実験など，使用する薬品の量をできる限り少なくした実験の機会を適宜設けることも考えられる」とあり，マイクロスケール実験が推奨されている。

教材開発においては，先行研究（渡辺，2012）を参考に，酸化操作に銅線を用いることを検討した。銀鏡反応（宮田ほか，1985）及びヨードホルム反応（片江，1995）は各先行研究を参考に検討した。

Ⅱ．実験器具

酸化生成物の検出実験に用いる反応容器として，ミニ試験管（φ11×75mm）とZ型試験管立てを採用した（図1）。また，ミニ試験管を湯で加温する際の固定器具として，フローターを用いた（図2）。各試薬を事前に入れておく容器として点眼ビンを用い，反応を観察しながら滴下しやすいようにした（図3）。光で分解する恐れがある試薬には褐色の点眼ビンを用いた。アルコールの酸化反応を確認するために，渡辺（2012）の方法を参考にして，銅線の一方をらせん状に3回巻き，反対側をシリコン栓（φ10mm，φ13mm）に挿し込み，長さ7cm程度のシリコン栓付き銅線を作製した。また，銅線の先端を加熱する器具として，ガスマッチを用いた。



図1 ミニ試験管とZ型試験管立て

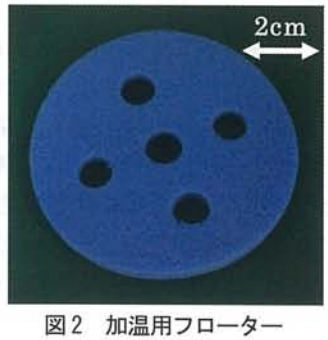


図2 加温用フローター



図3 点眼ビン

Ⅲ．教材実験

1．準備物

【器具】ミニ試験管（φ11×75mm）6本，Z型試験管立て，シリコン栓付き銅線，ガスマッチ，点眼ビン，フローター，200mLビーカー，セラミックヒーター，温度計，蒸留水

【試薬】未知試料としてのアルコール溶液（A：エタノール，B：2-プロパノール，C：2-メチル-2-プロパノール），0.1mol/L硝酸銀水溶液，2mol/Lアンモニア水，1%ヨウ素液，1mol/L水酸化ナトリウム水溶液

2．実験方法

あらかじめ，アルコール 0.5mL，蒸留水 0.5mL を混合したアルコール溶液を 3 種類調剤し，ミニ試験管に入れておく。これを未知試料のアルコール溶液（A，B，C）とする。

1）酸化反応

①シリコン栓付き銅線をガスマッチで加熱し，先端が酸化銅（Ⅱ）の黒色になったら，未知アルコール溶液 A，B，C が入った，各ミニ試験管に差し込む。銅線が液面に近づいた際，銅線の色の変化を観察する（図 4）。

②途中で銅線を出した際，試験管を振り混ぜて酸化生成物を溶液に溶かし込むようにする。ミニ試験管に入れた銅線の色が変化しなくなったら，再びガスマッチで加熱してミニ試験管への出し入れを行う。これを繰り返し 8 回程度行う。



図 4 銅線を加熱している様子

2）銀鏡反応

③別のミニ試験管 3 本に，点眼ビンに入れた 0.1mol/L 硝酸銀水溶液を 10 滴（約 0.5mL）ずつ入れる。そこに 2mol/L アンモニア水を，酸化銀の褐色が消えるまで滴下し，アンモニア性硝酸銀水溶液を調剤する。

④操作①で得られた 3 種類のアルコール酸化生成物の約 9 割をアンモニア性硝酸銀水溶液に加え，ミニ試験管を加温用フローターで固定する。

⑤200mL ビーカーに水 150mL を入れてセラミックヒーターで 70℃程度まで加熱し，ミニ試験管を固定したフローターをビーカーにのせ，湯で加温して約 60℃に保ち，銀鏡反応の有無を観察する（図 5）。



図 5 湯浴での加温の様子

3）ヨードホルム反応

⑥操作④で残った 3 種類のアルコール酸化生成物に，点眼ビンに入れた 1%ヨウ素液 10 滴（約 1.0mL）を加える。

⑦点眼ビンに入れた 1mol/L 水酸化ナトリウム水溶液を，ヨウ素液の色が消えるまで滴下する。静置しながらヨードホルム反応の有無を観察する。

3．実験結果および考察

各反応の実験結果を表１に示す。

表１　実験結果（反応あり：○，反応なし：×）

アルコール名（級数）	酸化反応	銀鏡反応	ヨードホルム反応
エタノール（第１級）	○	○	○
2-プロパノール（第２級）	○	×	○
2-メチル-2-プロパノール（第３級）	×	×	×

１）酸化反応

銅線を近づけると，第１級，第２級アルコールでは，銅線の酸化銅（Ⅱ）の黒色が銅の色に変化した（図6）。加熱した銅線とエタノール，2-プロパノールが反応し，次のようなアルコールの酸化反応が起こり，それぞれアセトアルデヒド，アセトンが生成したことがわかる。

$$CH_3CH_2OH + CuO \rightarrow CH_3CHO + Cu + H_2O$$
$$CH_3CH(CH_3)OH + CuO \rightarrow CH_3COCH_3 + Cu + H_2O$$

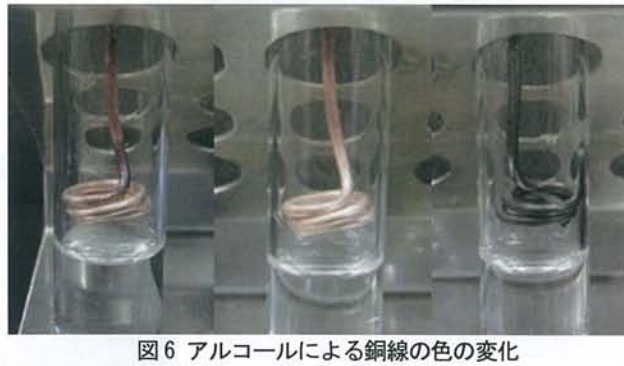


図6 アルコールによる銅線の色の変化
（左から第１級，第２級，第３級）

銅線の色の変化を観察することによって，アルコールの酸化反応が確認できた。このことから，マイクロスケール実験により実験の規模を縮小しても明瞭な結果が得られることがわかった。

２）銀鏡反応

各酸化生成物をアンモニア性硝酸銀水溶液に加えて加熱すると，第１級アルコールの酸化生成物のみ，試験管の側面に銀が析出した（図7）。これはアセトアルデヒドとアンモニア性硝酸銀水溶液が反応し，次のような反応が起こり，銀が析出したためである。

$$CH_3CHO + 2Ag^+ + 3OH^- \rightarrow CH_3COO^- + 2Ag + 2H_2O$$

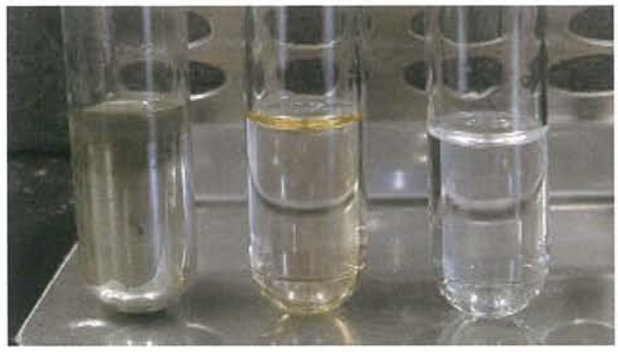


図7 アルコール酸化生成物による銀鏡反応
(左から第1級，第2級，第3級)

銀鏡反応では，試験管の内面に銀が析出することで，酸化生成物のアルデヒド基を検出できた。よって，実験の規模を縮小しても明瞭な結果が得られることがわかった。

3）ヨードホルム反応

各酸化生成物にヨウ素液を加え，水酸化ナトリウム水溶液を滴下すると，第1級，第2級アルコールの溶液は白色沈殿を含む懸濁状態になった（図 8 左)。しばらく静置しておくと，試験管の底に黄色沈殿が観察できた（図 8 右)。アセトアルデヒドやアセトンとヨウ素液，水酸化ナトリウム水溶液が反応し，次のような反応が起こり，ヨードホルムが生成することがわかる。

$$CH_3CHO + 4NaOH + 3I_2 \rightarrow CHI_3 + HCOONa + 3NaI + H_2O$$

$$CH_3COCH_3 + 4NaOH + 3I_2 \rightarrow CHI_3 + CH_3COONa + 3NaI + H_2O$$

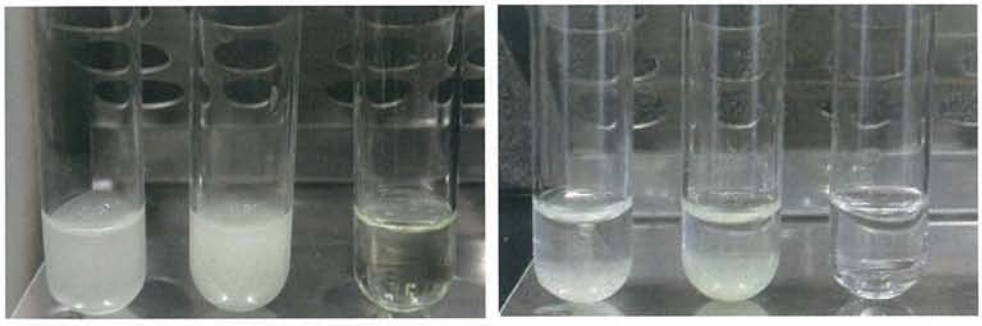


図8 アルコール酸化生成物によるヨードホルム反応(左から第1級，第2級，第3級)
左：反応直後，　右：約20分後

ヨードホルム反応では，試験管の側面に銀が析出することで，酸化生成物のアセチル基を検出できた。よって，実験の規模を縮小しても明瞭な結果が得られることがわかった。



図9 過剰に加熱した銅線を用いた際の銀鏡反応
(左から第2級，第3級)

酸化反応の際に銅線を過剰に加熱して酸化操作を行うと，銀鏡反応の際に第2級，第3級アルコールの酸化生成物を用いた溶液が濁った（図9)。これはアルコールの熱分解によって，第2級，第3級アルコールから第1級アルコールが生成されたためと考えられる。また，この溶液はヨードホルム反応を示さなかったことから，メタノールが生成したのではないかと考えられる。

Ⅳ．まとめ

本研究では，高等学校における有機化学の分野においてアルコールを取り上げ，有機化学分野の学習で大切な化合物相互の関係を，酸化生成物を検出する実験から実感を持って理解でき，さらに考察を深める教材を開発した。本研究の特徴は，アルコールを出発点として酸化生成物の検出を行えることである。マイクロスケール実験の導入によって，実験操作の簡略化だけでなく，試薬量，廃液量の削減による安全性の確保とコスト削減，個別・少人数での実験による理解が可能となった。

実際の学校現場で本研究の教材を活用するには，さらに銅線の加熱条件の検討や，再現性の高い実験方法への改善が必要である。また，高校生を対象にして，本教材実験を探究的に展開できるか確認する必要がある。今後は本教材を用いた授業展開について再検討し，生徒の思考力を育成できる実用的な教材を目指す。

本研究は，科研費（平成26～28年度基盤研究C，課題番号26350233，代表者：芝原寛泰）の助成を受け，実施された。

文献

荻野和子　2001．マイクロスケール実験の広場へのお誘い．化学と教育，49，110.
片江安巳　1995．ヨードホルム反応実験における一考察．化学と教育，43，329-330.
芝原寛泰　2006．中学校理科におけるマイクロスケール実験の活用．中学理科通信秋号，教育出版，8-16.
芝原寛泰・佐藤美子　2011．マイクロスケール実験－環境にやさしい理科実験－．オーム社，2-5.
竹内敬人ほか16名　2013．化学．東京書籍，329-332.
宮田光男・中道淳一　1985．銀鏡のお告げ　-1-プロパノールと2-プロパノールの判別-．化学教育，33，58-59.
文部科学省　2009．高等学校学習指導要領解説　理科編　理数編，68-69.
渡辺洋子　2012．アルコールの酸化の実験．化学と教育，60，432-433.