

有機化学実験のスモールスケール化Ⅱ ーサンプル管ビンを反応容器とした 芳香族エステルとアニリド合成ー

巻本 彰一・藤田 義人*

A Scaling Down of Organic Chemistry Experiments II
ー Aromatic Ester and Anilide Synthesis Using a Sample Bottle
as a Reaction Vessel ー

Shoichi MAKIMOTO and Yoshito FUJITA *

Accepted June 26, 2018

抄録：芳香族エステルおよびアニリドの合成は高等学校化学の有機化学で学ぶが，脂肪族エステルやアミドと比べて反応性や合成の収率が悪いので，教科書記載の通常スケールの実験を行っても生徒実験では失敗しやすい。それゆえ，試料を減らしたスモールスケール実験を行う場合，通常スケールと同様の教育的価値のある実験にしようとすると，実験条件をうまく設定する必要がある。今回はサンプル管ビンを用いた芳香族エステルとアニリド合成を例にして，学部や大学院の授業での実施例を紹介する。

索引語：スモールスケール，マイクロスケール，エステル合成，サンプル管ビン，反応器

Abstract: The synthesis of aromatic esters and anilide studied at high schools has poor reactivity and synthesis yields compared to aliphatic esters and amides. Further, even when the experiments are conducted by students on a normal scale as described in textbooks, they fail to produce the desired results. Therefore, when small-scale experiments with few samples are conducted, it is necessary to set the experimental conditions well to ensure that the experiments have the same educational value as the ones conducted on a normal scale. In this study, we will introduce aromatic ester-synthesis using a sample bottle as an example to undergraduate and postgraduate classes.

Key Words: small scale, micro scale, ester synthesis, sample bottle, reactor

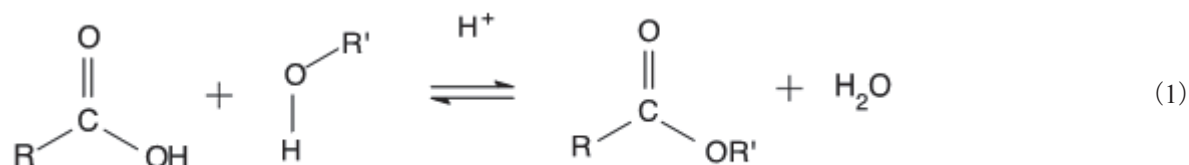
* 和歌山県立橋本高等学校

1. はじめに

現行の高等学校化学における芳香族エステルと芳香族アミド（アニリド）に関する記述は、有機化合物の第4章「芳香族化合物」のなかで、芳香族カルボン酸とそのエステル、およびアニリドが記述されている。いずれの化合物も第5章の「生活と有機化合物」の中の医薬品との関係が深いので、ほとんどの教科書で合成方法や実験例^{1~7)}の記述がなされている。特に解熱鎮痛剤の医薬品合成としてよく実験が行われるアセチルサリチル酸（アスピリン）とアセトアニリドは、生成物が固体で、かつ冷水に対して溶解度が低いため、生成物の融点測定で生成物の確認ができる利点がある。また消炎鎮痛剤や外用塗布剤であるサリチル酸メチルの合成は、生成物は液体であるが、特有のにおいから生成物の確認ができる利点がある。おのおのの物質の示性式を図1に示す。

アセチルサリチル酸とサリチル酸メチルの出発物質であるサリチル酸は、ベンゼン環にカルボキシ基（-COOH）とヒドロキシ基（-OH）を1つずつ持つ化合物であるので、フェノールとカルボン酸としての性質を併せ持つベンゼンの二置換化合物である。アセトアニリドの出発物質であるアニリンはベンゼン環にアミノ基（-NH₂）を1つだけ持つ化合物であるが、染料のジアゾ化合物への出発物質である。これら3つの官能基はいずれも親水性官能基であり、有機化合物を習う時の基本的な官能基である。

エステルは、(1) 式のように、一般的にカルボン酸とアルコールを酸触媒存在下で加熱することで、



縮合反応を起こして得られる。このような反応はエステル化、特に Fischer エステル化反応と呼ばれている。ここで一般には R と R' はアルキル基またはアリール基を表しているのだが、アセチルサリチル酸合成の場合は R-COOH が酢酸、R'-OH がサリチル酸となり、サリチル酸メチル合成の場合は R-COOH がサリチル酸、R'-OH がメタノールを表していることになる。2つの官能基を持つベンゼン誘導体が、反応する相手によって生成物が異なるので、官能基の選択的反応として官能基の性質を理解させる例となっている。

ところで、エステル化反応は、わずかに正に帯電したカルボキシ基のカルボニル炭素にヒドロキシ基の酸素原子の非共有電子が求核攻撃することで起こる⁸⁾。R' に結合しているヒドロキシ基が直接に芳香族炭化水素に結合しているフェノール性ヒドロキシ基の場合は、酸素の非共有電子がベンゼン環の中に取り込まれる共鳴混成体を形成している⁸⁾ ために、酸素原子の電子密度が減少する。また、R

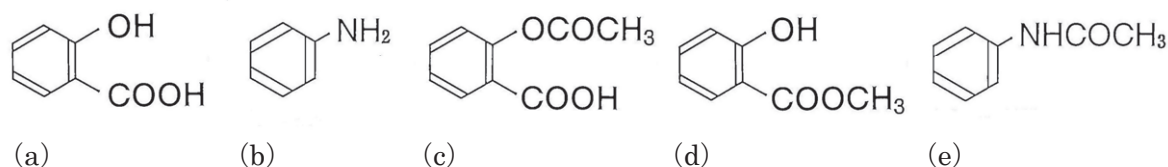


図1. 物質の示性式：(a) サリチル酸、(b) アニリン、(c) アセチルサリチル酸、(d) サリチル酸メチル、(e) アセトアニリド

やR'がベンゼン環の場合は、反応点近くにかさ高いベンゼン環が結合しているため立体的な障害が起こり、さらに反応性が乏しくなる。従って、芳香族エステルを合成する場合は、反応性の減少を補うために、通常カルボン酸の代わりに酸無水物を使用したり、濃硫酸を多く入れたり、反応温度を上げることにより反応性を高めることになる。

合成する物質がサリチル酸メチルの場合は、生成物が消炎鎮痛剤の特有のにおいから生成物の確認ができ、医薬品との関係を気づかせる利点があるため、ほとんどの教科書で合成実験の記述^{3)~7)}がなされている。また、化学が生活の中で役立っているという事実と化学反応の面白さを伝えるよい教材であり、生徒から好まれる実験となっている。ところで、この実験を行う場合、上述したように、試験管で行う通常のスケーラであってもガスバーナーでの加熱や攪拌の程度が初心者には難しい⁹⁾。さらにモジュール化しようとする、反応物の反応性の低さから条件設定が難しくなる。サンプル管ビンやスクリー管ビンを用いた本間順による先行研究¹⁰⁾では、サリチル酸メチルの合成実験で、合成したサリチル酸メチルの確認は行われているが、油滴となって反応容器の底に沈むサリチル酸メチルの様子の確認は行われていない。これは、反応を簡単な攪拌のみで行っていたため、反応が不十分であり、生成物が十分に得られなかったためと考えられる。

以上のように教科書の結果と生徒の行った実験の結果が異なると、生徒が混乱したり、誤解する恐れがある。確実に生徒が学習内容を理解するためには、実験スケールが小さくても、教科書に掲載されている実験結果が得られるようなモジュール化有機化学実験の開発が、実験条件の設定を含めて、必要であると考えられる¹¹⁾。今回は、芳香族エステルとアニリドのサンプル管ビンを用いたモジュール化合成を行い、それらの実験に必要な付属の器具等も併せて開発しシステム化を試みた。その結果、当初の目的を達したと考えられる実験方法と器具が開発できたので紹介する。

2. モジュール化有機合成実験器具の開発とシステム化

本研究では、前報¹²⁾と同様に、ホウ珪酸ガラス製の10mL-サンプル管ビン（高さ45mm、口径15φ、胴径21φ）を反応容器として用いることとした。サンプル管ビンは試験管とは違い自立するが、安全のために針金で作製したサンプル管ビン立てとガラス管を用いた簡易還流管を用いた。

サンプル管ビンは試験管と比べると、高さが低い割に内径がほぼ等しいので、反応液が液体でかつ加熱状態にあるのなら、その時に起こる対流を利用すれば攪拌せずに済むが、反応物の両方、もしくは一方が固体状態である場合、または反応物を混合してから一定時間放置してから加熱操作をしたり、もしくは全く加熱は行わずに冷却操作のみで反応を行う場合は攪拌操作が必要となる。そこで簡単な攪拌棒を図2、3のように作成した。コーヒ等を攪拌するマドラーが100本単位で安く市販されているが、その下部のさじ部分を切断して攪拌棒とした。ポリプロピレン（PP）の材質を用いれば、通常の有機溶媒や100℃程度の加熱には充分耐えられる。また、18cm程度のストローを半分に切断して攪拌棒として使用することも可能である。

実験条件は、まず教科書等に記載されている通常スケールの実験例をサンプル管ビンの容量に合わせて、扱う試薬の量が10mL-サンプル管ビンの容量のおよそ1/3以下となるように設定した。すなわち、反応液全体が約3mL以下になるようにして追試し、その後一般的な合成実験同様の結果が得られるように改良した実験条件・方法を検討した。



図 2. マドラーを用いた攪拌棒



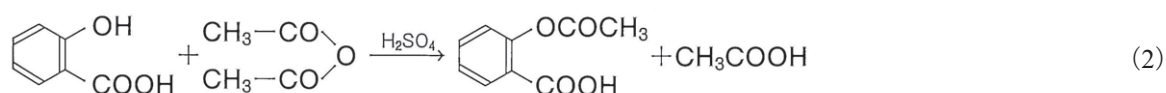
図 3. 冷却をしながらの攪拌操作

3. 芳香族エステルおよびアニリドの合成実験

10mL- サンプル管ビンと簡易還流管，攪拌棒等の実験器具を用いて，以下の有機合成実験のスマールスケール化を検討した。

3・1 アセチルサリチル酸の合成実験

アセチルサリチル酸は，解熱鎮痛剤として風邪薬などに含まれる有機化合物である。この合成実験の反応物であるサリチル酸は，ベンゼン環の 2 個の水素原子がヒドロキシ基とカルボキシ基に置換された化合物であり，フェノール類，カルボン酸の両方の性質を示すことができる。そのため，アセチルサリチル酸は，サリチル酸のフェノールとしての性質を利用して合成することのできる有機化合物である。サリチル酸に無水酢酸を作用させ，(2) 式のように分子構造内にアセチル基 ($\text{CH}_3\text{CO}-$) を導入する反応であるので，このような反応はアセチル化と呼ばれている。



アセチルサリチル酸は教科書にも扱われている化合物であり，その実験例¹⁾を以下に示す。

〈実験方法〉

- ①試験管にサリチル酸 1g，無水酢酸 4mL，濃硫酸数滴を入れよく振り混ぜる。
- ②試験管の内容物を冷水に加え，結晶を析出させる。
- ③ろ過によって結晶を取り出し，冷水で十分に洗う。

である。この実験は，エステル化に無水酢酸を使用しているため，試薬を混合する簡単な操作だけで行うことができる。それゆえ，サンプル管ビンで実験を行っても，スケールを縮小するだけで割合簡単にできると考えられるので，スマールスケール化を検討した。行った実験操作を次に示す。

実験操作：

操作 1) サンプル管ビンにサリチル酸 0.4g を取り，そこに無水酢酸 1mL を注いだ (図 4)。

操作 2) その混合液に，濃硫酸 3 滴を加えて透明になるまでよく攪拌棒で攪拌した (図 5)。ここで



図 4. アセチルサリチル酸一
操作 1



図 5. アセチルサリチル酸一
操作 2

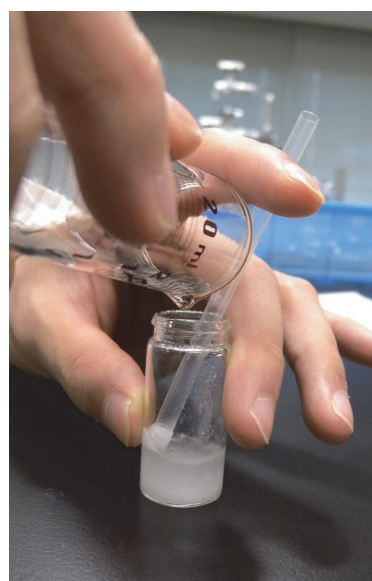


図 6. アセチルサリチル酸一
操作 4

の攪拌棒は半分に切断したストローを利用した。

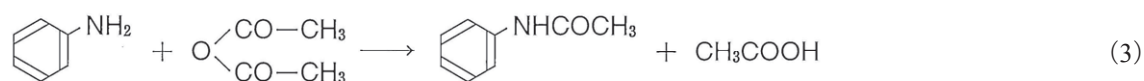
操作 3) 攪拌後、しばらく静置しておくとう白色の結晶が析出した。

操作 4) 蒸留水 2mL を加えて (図 6) 結晶を碎き、ろ過した。

この実験で用いた物質量は、サリチル酸 $2.9 \times 10^{-3} \text{ mol}$ 、無水酢酸 $1.1 \times 10^{-2} \text{ mol}$ であった。実験結果で得られた白色の結晶がアセチルサリチル酸であることを確かめるために、融点測定管を用いて融点を測定した。不純物が混ざっていると試料が溶け始めた温度 T_1 、溶け切った時の温度 T_2 が離れ、純粋な物質に近いほど 2 つの温度が近くなる。アセチルサリチル酸を 3 回合成しておののおのを融点測定した結果、白色結晶は平均 $131.0 \sim 136.1^\circ\text{C}$ の範囲の融点を示した。アセチルサリチル酸の融点の文献値¹³⁾ は 135°C である。反応物であるサリチル酸の融点は教科書に 159.0°C と記載されていて、無水酢酸は常温で液体である。再結晶をしていない粗結晶であるので融点範囲は少し広いが、測定結果が文献値の範囲にあることから、アセチルサリチル酸を合成できたと考えられる。

3・2 アセトアニリドの合成実験

アセトアニリドは、かつて解熱鎮痛剤ではあったが、赤血球を溶解させる副作用が強いため現在では使われていない。しかし、教科書ではアニリンの誘導体、および医薬品の一つとして記載されている有機化合物である。この合成実験の反応物であるアニリンは、ベンゼン環の 1 個の水素原子がアミノ基に置換された化合物であり、塩基性を示す。そのため、アセトアニリドは (3) 式のようにアニリンに無水酢酸を作用させ合成するが、分子構造内にアセチル基 ($\text{CH}_3\text{CO}-$) を導入する反応であるので、



この反応もアセチル化と呼ばれている。

学部の有機・生物化学実験ではアセトアニリドを合成していて、その通常スケール合成実験の実験方法を要約すると以下の通りとなる。

〈実験方法〉

- ①アニリン 1mL と無水酢酸 3mL を、それぞれ乾いた試験管に取り、無水酢酸を少しずつアニリンに加え、その都度よく振る。
- ②全ての無水酢酸を加え終わったら、試験管をよく振り混ぜながらその底部を穏やかに数分温める。
- ③ 50ml ビーカーに冷水 10ml を用意し、その中に反応液をかき混ぜながら徐々に加える。析出した白色結晶を濾取、乾燥する。

そこで、この実験方法を基に、サンプル管ビンを反応容器としたスモールスケール化を検討した。スケールに合わせて改変した実験操作を以下に示す。

実験操作：

操作 1) サンプル管ビンにアニリン 0.5mL をとり、その上からスポイトではかり取った無水酢酸 1.5mL を少しずつアニリンに加え（図 7）、その都度よく振った。

操作 2) 全ての無水酢酸を加え終わったら、サンプル管ビンに簡易還流管を取り付け、ホットプレートを用いて 10 分間、約 80℃で加熱した（図 8）。

操作 3) シャーレ等に氷水を入れ、加熱後のサンプル管ビンは少し放冷してから氷水の入ったシャーレ上に置き、反応液の中に冷水 5 ml をかき混ぜながら徐々に加えた（図 9）。ここでの攪拌棒はマドラーを使用した。析出した白色結晶を濾取、乾燥した。

この実験で用いた物質量は、アニリン $5.5 \times 10^{-3} \text{mol}$ 、無水酢酸 $1.6 \times 10^{-2} \text{mol}$ であった。実験結果で得られた白色の結晶がアセトアニリドであることを確かめるために、融点測定管を用いて融点を測定した。その結果、白色結晶は 111.0 ～ 114.1℃の範囲の融点を示した。教科書にはアセチルサリチル酸の融点が 115℃と記載されているが、文献値¹⁴⁾には 113 ～ 115℃とあった。また反応物であるアニリンと無水酢酸は常温で液体である。再結晶をしていない粗結晶であるので融点範囲は広いが、測定結果がほぼ文献値の範囲にあることから、アセトアニリドを合成できたと考えられる。

実験の注意点であるが、アニリンに無水酢酸を直接混ぜると急激に反応が起こり発熱する。そのため、無水酢酸を氷酢酸で希釈して反応させる例^{15, 16)}もあるが、スモールスケールだと希釈せずに実

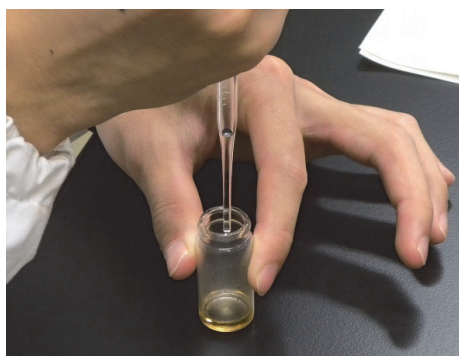


図 7. アセトアニリドー操作 1

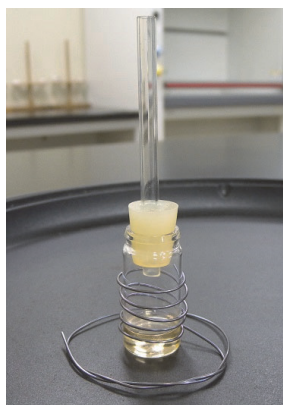


図 8. アセトアニリドー操作 2



図 9. アセトアニリドー操作 3

験が行えることが利点である。また氷水で冷却しながら実験を行う場合は、液面の場所を変えながら一度に加えるといった操作を行っても突沸は起こらない。

操作3)で、かき混ぜながら反応液に冷水を投入するが、軽にかき混ぜる程度で良い。激しくかき混ぜた方が結晶は早く析出するが、小さい結晶が数多くできるので、サンプル管ピンから結晶を掻き出すのに苦労する。全くかき混ぜなかった場合でも、10～15分くらいで結晶は析出する。

アニリンや無水酢酸が古かった場合、かつ加熱時間が短かった場合は、収率が悪い¹⁶⁾。その場合は、ろ過後1日程ろ液を放置すると、ろ液の中にアセトアニリドの平板状結晶¹⁴⁾がたくさん出てくる(図10)。新しい試薬を用いた場合は加熱しなくてもほぼ100%近い収率が得られ、さらに加熱しても収率は上がらないことが報告¹⁶⁾されているが、常にそのようなよい条件で実験ができるとは限らない。今回使用したアニリンは開封後2年経ち、無水酢酸は20年以上経っているのに10分程度加熱したが、上記の実験方法での6回の合成結果の収率は、70～87%であった。

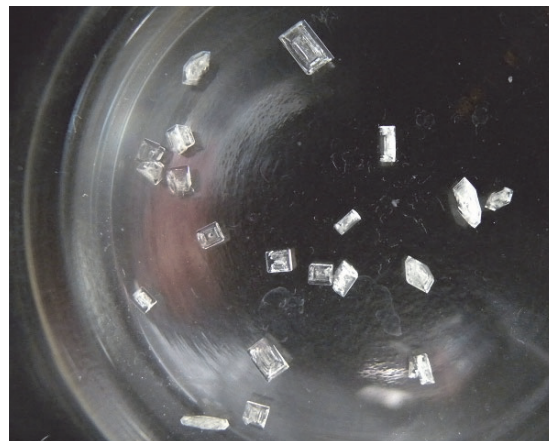
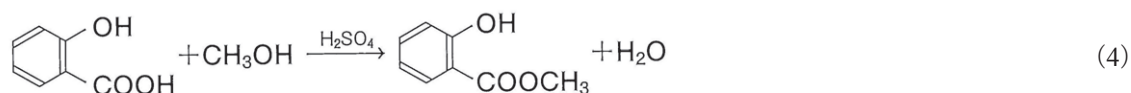


図10. ろ液から析出したアセトアニリドの結晶

3・3 サリチル酸メチルの合成実験

サリチル酸メチルは、消炎・鎮痛作用があり、外用塗布剤として利用されていて特有のにおいを持つ化合物である。実験室的には、サリチル酸とメタノールの2分子を(4)式のように



反応させてエステル化を行うことにより合成し、サリチル酸のカルボン酸としての性質を確認する実験として用いられる。また合成後は、フェノール性ヒドロキシ基が残っていることを塩化鉄(Ⅲ)での呈色反応を行う流れとなっている。

高等学校化学の教科書にサリチル酸メチルの合成実験が記載されているので、一例³⁾を以下に示す。
〈実験方法〉

①乾いた試験管にサリチル酸 1g, メタノール 3mL を取り、濃硫酸 0.5mL を少しずつ加える。

沸騰石を数粒入れて、ゴム栓にガラス管を取り付けたものを試験管の口にさし、数分間、穏やかに加熱する。

②反応物を飽和炭酸水素ナトリウム水溶液 30mL を入れたビーカーに少しずつ注ぐと、底に油状のサリチル酸メチルが遊離する。

この実験方法での問題は、温度と加熱時間に具体的な記載がなく、穏やかに数分間となっていることである。穏やかな加熱という表現は、経験豊富な教師にはよいが、ほとんど合成実験を行った経験のない高校生には具体的にどのように操作をするのか理解できない。また加熱時間については、いつ加熱をやめればいいのかわからず、加熱不足でサリチル酸メチルのにおいはするのだが、油状物質と

なって底に沈んだサリチル酸メチルを観察できないという失敗が起こる。学部の化学基礎実験で通常スケールのサリチル酸メチルの合成実験は行っているが、加熱しすぎてメタノールを試験管から全て蒸発させたり、逆に加熱不足でにおいてはするがわずかの油状物質が水の表面張力で浮いているのが確認できるだけ、という結果が多い。

水間武彦による先行研究⁹⁾では、サリチル酸 1g に対してメタノール 1mL を入れ、加熱して反応液が白濁するところを加熱終了の目安としている。岸田は、この反応液の白濁はエステル化により生じた水に起因し、110 ～ 120℃で起こると報告¹⁷⁾している。また、岸田は、メタノールの量はサリチル酸 1g に対して 1mL が最低量である述べて¹⁷⁾いる。しかし経験が少ない高校生が 110 ～ 120℃という温度管理をガスバーナーの穏やかな加熱で出来るとは思えず、本学の化学基礎実験でも、白濁しないので終了点を見いだせない学生がほとんどであった。

これらの先行研究を参考に、本研究ではサンプル管ビンを用いてサリチル酸メチルの合成実験のモールスケール化を検討した。実験手順は次に示す。

実験操作：

操作 1) サンプル管ビンにサリチル酸 0.5g, メタノール 1mL を取り、そこに濃硫酸 1 滴を加えた。

操作 2) サンプル管ビンに簡易還流管を取り付け、ホットプレートに乗せ、約 100℃で 10 分間加熱した。

操作 3) 加熱後放冷して、蒸留水を 1mL 加え、そこに飽和炭酸水素ナトリウム水溶液 3mL をよく攪拌しながら少しずつ加えた。

操作 4) 飽和炭酸水素ナトリウム水溶液を加えた後、静置しておいを確認した。

この実験ではサリチル酸 $3.62 \times 10^{-3} \text{mol}$, メタノール $2.47 \times 10^{-2} \text{mol}$ として反応させた。その実験の結果、サリチル酸メチルの持つ特有のにおい、湿布のようなにおいを充分に確認することができた。また、実験操作④で反応液をしばらく静置すると、サンプル管ビンのそこに小さな油滴が沈んでいる様子も観察できた(図 11)。サリチル酸メチルの密度は 1.18g/cm^3 であり⁹⁾、油滴が沈むことでもサリチル酸の合成を確認できたと考えられる。

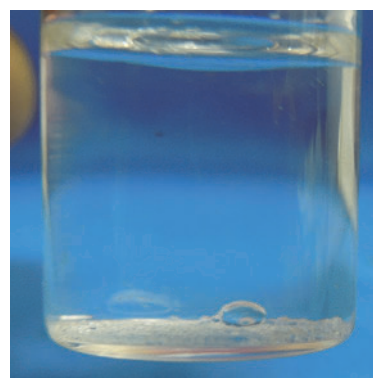


図 11. サリチル酸メチルの油滴

4. 考察

サンプル管ビン、作製した簡易還流管と攪拌棒を各実験で用いることで、実験装置全体のスケールダウンを行うことができたと考えられる。反応容器にサンプル管ビンを用いたことで実際に試薬量がほとんどの実験で、教科書記載の使用量^{1~7)}にもよるが、1/2 ～ 1/3 に削減することができた。また、加熱に関してはホットプレートを用いたので、試薬への引火を気にすることなく安全に行うことができた。

また、スモールスケール化を行った実験器具を用いて、削減した試薬量での実験を行ったが、全て教科書で示されているような実験結果と同様の結果となった。このことから、従来の実験教材に代わるものとしてスモールスケール化実験を用いたとしても、従来の実験教材と同等の教育効果を学習者

に与えることができると考えられる。今回の実験操作におけるモジュール化の利点は、以下の4点だと考えられる。

①攪拌操作の容易さ

試験管を用いる攪拌方法は、手で持つ試験管上部は固定し、試験管底部のみ円を描くように回転させる必要があるが、簡単に見えるがなかなか難しい操作である。学部化学基礎実験で攪拌操作を見ていても、理科領域の学生であっても、正確にできる学生は半数に満たない。モジュールでのサンプル管ビンだと、実験台にサンプル管ビン置いて円を描くように回転させることで十分に攪拌できる。また、反応物が固体状態であっても攪拌棒を使用することにより簡単に攪拌操作ができる。

②温度管理

試験管をガスバーナーで加熱する操作で望みの温度を維持するのは、初心者には非常に難しい。それゆえ、湯浴を使って温度計で確認する実験操作方法が教科書に記載されていることも多いが、ホットプレートでの加熱なら、ほぼ望みの温度を維持することができる。

③操作の自由度が大きい

通常スケールの場合、発熱量や副生成物の生成等から操作の順番が限定される場合があるが、モジュールスケールだと試料の量が少ないので順番を逆にして操作をすることができる場合がある。またスケールが小さいと冷却効果が大きいので、発熱反応を起こす反応液の混合操作でも、攪拌操作が適当に省略できるため、操作の自由度が大きい。

④試料の採取が便利

試験管だと細長いので、生成物が固体であった場合、それを取り出すのは苦勞する。例えば、試験管中で結晶が生成した場合の取り出しや冷水に反応液を投入して結晶を取り出すという操作がそれに対応する。モジュールスケールの場合、高さが3cm程のサンプル管ビンから結晶を掻き出すのは試験管と比べると容易である。また、冷水をサンプル管ビンに入れて結晶を析出させる場合は、試験管の中の反応液をビーカー等に移す操作よりも楽で、かつ収率が悪くなるのを防ぐことができる。

今回の3種類の合成は①～④の利点で容易に合成が行われたと思われる。

5. モジュール化した有機合成実験の活用

作製した実験器具によりモジュール化を行った有機合成実験の活用を目的として、京都教育大学と京都教育大学大学院の授業で授業実践を行った。実験後のアンケート結果について、同様な意見についてはまとめた形にして報告する。

5・1 授業実践

実験は第3章で示した実験操作の手順で行った。実験後、モジュール化を行った実験について操作性や観察のしやすさ、高校生で可能か等のアンケート取った。

(1) 有機・生物化学実験での授業実践

【日時】2017年5月18日(木) 3, 4限目

【対象】京都教育大学 理科領域専攻 4回生 1名

(2) 理科教育教科内容論Ⅱでの授業実践

【日時】2018年1月16, 23日(火) 6限目

【対象】京都教育大学大学院 理科教育専修 1回生 5名

下記の2つの授業実践では脂肪族エステルと同時に行っているが、その部分のアンケート回答は前報に記載した。重複していない芳香族エステルとアニリド部分のみ今回記載する。

(3) 有機・生物化学実験での授業実践

【日時】2014年6月26日(木) 3, 4限目

【対象】京都教育大学 理科領域専攻 2, 3回生 5名

(4) 理科教育実践演習での授業実践

【日時】2014年7月27日(日) 2限目

【対象】京都教育大学大学院 理科教育専修 1回生 5名

保健体育専修 3回生 1名

科目等履修生 1名 合計 7名

〈アンケートの内容と結果〉

質問①：今回行った実験全体を通して、実験操作についてどう思いましたか。また、その理由についても書いてください。

- ・操作はすべて簡単であり、量も少ないということで反応の待ち時間も短く感じられた。
- ・扱いが簡単で操作がスムーズだった。
- ・廃液が少ない。やり直しがきく。

質問②：今回の実験で、サンプル管ビンを反応容器としたことで実験操作や観察はどうでしたか。また、その理由も書いてください。

- ・スムーズに実験が進んだ。実験準備や実験操作が簡素化され、時間短縮になると思う。
- ・反応は見やすいと感じた。小さくて全体が見やすいと思えたから。
- ・班で1つではなく、1人1つでできるかもしれない。
- ・サンプル管ビンに結晶をつくれれば、後で収集しやすいと思う。
- ・サンプル管ビンを用いることで攪拌もしやすく、反応した後にできる生成物の観察も容易であった。

質問③：サンプル管ビンを安定させるために、自作サンプル管ビン立てを用いて行った実験操作についてどう思いましたか。その理由についても書いてください。

- ・サンプル管ビン立てに立てておけば、ストローやマドラーなどの攪拌棒を入れておいても倒れる心配がないので充分利用できると思う。簡易還流管についても、サンプル管ビンにセットするだけで良いので、手軽であるということが良い点である。
- ・火傷の危険があるので、下部を触らないような配慮が必要だと思う。
- ・新しいと思った。確かに倒しやすいビンであるので、とても便利であった。還流管もつくりが簡単で自作しやすい。わざわざ買うとお金がかかるが、自作できるなら、自作の方がコストがおさえられていい。

質問④：今回行った実験を高校生でも上手に行うことができると思いますか。また、その理由も書いてください。

- ・高校生でも上手に行うことは可能であると思う。攪拌操作が単純であり、複雑な操作がないので時間がかかり過ぎるということもなく、安全に行うことが可能であるため。
- ・手法が単純なので充分うまくできると思う。
- ・薬品の取り扱いについてしっかり注意が要ると思う。

質問⑤：サンプル管ビンを用いたモジュール有機化学実験を体験してみて感じた、良かったところや悪かったところ、また、改善点などがあれば自由に書いてください。

- ・サンプル管ビンの口のところが段差状になっているため、生成物を取り出すときに少し残ってしまった。
- ・モジュール実験も優れているが、有機実験では時間をかけて生成させる実験も併せて体験することが大切のように思う。
- ・良い点は、廃液が少なく、収率が良い。悪い点は地味であること。少ないからこそ、安全面に注意が向かない。

質問⑥－１：「実験 1. アセチルサリチル酸の合成」を行って、実験操作や結果の観察についてどう思いましたか。

- ・初めて行っただけで、とても簡単にできてよかった。中学生でもできる簡単さであるとは思った。是非、自分が現場に立ったときにやってみたいと思った。
- ・析出が急だったので驚いた。

質問⑥－２：「実験 2. アセトアニリドの合成」を行って、実験操作や結果の観察についてどう思いましたか。

- ・攪拌にマドラーを用いると、攪拌が簡単に感じられた。液体が触れる面がもう少し小さい方が扱いやすいのではないかなと思う。
- ・十分に生成物が析出したので、満足感が得られた。
- ・色の変化、温度の操作など要素が多いものなので良い題材だと思う。

質問⑥－３：「実験 3. サリチル酸メチルの合成」を行って、実験操作や結果の観察についてどう思いましたか。

- ・小さいサイズで簡単に実験が行えるのでいい。有機の合成実験ができるのがいい。
- ・簡単な器具を使っているので実験しやすかった。冷却にキムワイプを使ったのは準備が簡単そうだった。
- ・ビン立ての針金の先を丸くしておく。モジュールによって試薬の量を減らすことと、対流によって攪拌する必要があるところがすばらしい。
- ・やりやすかった。

アンケートの結果、サンプル管ビンを用いたことで、攪拌や観察が行いやすくなった。

たという意見が多くでた。また、作製したサンプル管ビン立てを用いることで、サンプル管ビンが倒れることなく安定して実験を行えていた。

攪拌棒は、ストローの場合は直径が 3mm 程度なもの、マドラーを使用する場合はさじ部分を切断した方が使いやすいようであった。質問④に関して、実験を行った全員が、操作や後処理が簡単になったこと、観察が行いやすかったことなどから、高校生でもスモールスケール有機合成実験をうまく行うことができると思うと回答した。

一方、サンプル管ビン立ての下部を持つことによる火傷の危険、試料が少量であることによる危険性が目立ちにくい等の安全面に関しては、このようなスモールスケールの実験装置に慣れていないことによるものなので、新たな安全教育が必要である。また今回は反応物同士を混合すると生成物が得られるという一段階反応なので至極簡単であるが、多段階反応をスモールスケールで行うことにより、じっくりと時間をかけて最終生成物を生成させる実験も併せて体験することが大切であろう。

6. 結論

実験で用いる反応容器をサンプル管ビンにすることで、実験器具のスモールスケール化を行った。サンプル管ビンは底が平らになっていて自立するので、実験中や観察をする際、基本的に特別な支持台の必要がなく、試験管を用いて実験操作や観察を行うよりも行いやすくなった。簡易的なサンプル管ビン立て、還流管、攪拌棒を作製し、これらとサンプル管ビンを組み合わせることにより、温度管理や種々の操作等、安定して実験を行うことができるようになった。また、スモールスケール化した実験で反応させる試薬の量を、反応容器であるサンプル管ビンの容量に合わせることで、教科書掲載の実験^{1~7)}の試薬量に比べて約 1/2 ~ 1/3 の量に削減することができた。

サリチル酸メチルの合成実験について、先行研究¹⁰⁾ではエステルを合成したことにより発生する特有の匂いを確認することでのみ、エステルの合成を確認していた。本研究では、加熱還流操作を行うことと、温度管理を適切に行うことで、エステル層の分離も観察できるので、においだけでなく視覚的にもエステル合成を確認することができるようになった。

参考文献

- 1) 山内薫ら『化学』第一学習社，2013，p. 292.
- 2) 竹内敬人ら『化学』東京書籍，2013，p. 395.
- 3) 竹内敬人ら『化学』東京書籍，2013，p. 363.
- 4) 齋藤烈ら『化学』啓林館，2013，pp. 358-359.
- 5) 井口洋夫ら『新版化学』実教出版，2013，p. 229.
- 6) 井口洋夫ら『化学』実教出版，2013，p. 305.
- 7) 竹内敬人ら『新編化学』東京書籍，2013，p. 231.
- 8) P.Q.Brewster, W.E.McEwen『ブルースター有機化学 下』p.665，東京化学同人（1974）.
- 9) 水間武彦「サリチル酸メチルの合成」『化学と教育』，59（3），2011，pp. 140-141.

- 10) 本間順「探究心を育む化学教育～有機マイクロスケール実験～」北海道高等学校教育研究会, 研究紀要, 第 49 号, 2011, pp. 1-4.
- 11) 巻本彰一, 藤田義人「高等学校化学における有機化学実験実施状況アンケート調査」『京都教育大学紀要』, 132, 2018, pp.91-103.
- 12) 巻本彰一, 藤田義人「有機化学実験のモジュール化ーサンプル管ビンを反応容器とした脂肪族エステル合成ー」『京都教育大学紀要』, 133, 2018, pp. 7-19.
- 13) Martha Windholz ら『THE MERCK INDEX AN ENCYCLOPEDIA OF CHEMICALS AND DRUGS NINTH EDITION』 p.114, MERCK & CO., INC (1977).
- 14) 同上, p.6, MERCK & CO., INC (1977).
- 15) 佐々木洋興ら『大学課程 一般化学』オーム社, 1968, pp.277-278.
- 16) 向井知大ら「アセトアニリドの合成の実験条件とアニリンブラック」慶応義塾大学日吉紀要 自然科学, 50, 2011, pp.61-75.
- 17) 岸田功「有機実験改良のための 2,3 のヒントーより速く, 簡単, 確実にー」『化学と教育』, 46 (4), 1998, pp.250-251.

