

有機化学実験のスモールスケール化Ⅲ ーサンプル管ビンを反応容器とした ニトロベンゼンとアニリン合成ー

巻本 彰一・長谷川 晋也*・藤田 義人**

A Scaling Down of Organic Chemistry Experiments III
ー Nitrobenzene and Aniline Synthesis Using a Sample Tube Bottle as a Reaction Vessel ー

Shoichi MAKIMOTO, Shin-ya HASEGAWA *, Yoshito FUJITA **

Accepted November 13, 2018

抄録：ベンゼンからニトロベンゼンを経由したアニリン合成は高等学校化学の有機化学で学ぶが、ニトロベンゼンからアニリンへの還元反応の実験は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、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ベンゼンからアニリンへの合成を例にして、学部や大学院の授業での実施例を紹介する。

索引語：高等学校有機化学，スモールスケール，マイクロスケール，アニリン合成，ニトロベンゼン合成

Abstract: Synthesis of aniline from benzene via nitrobenzene studied by organic chemistry at high schools has poor synthesis yields in the reducing reaction from nitrobenzene to aniline, so even with experiments on a normal scale described in textbooks, it tends to fail in studies conducted by students. Therefore, when small-scale experiments with few samples are conducted, it is necessary to set the experimental conditions well in order to make the experiments to have similar educational value with normal scales. In this example, we will introduce experiments for undergraduate and postgraduate classes, in which aniline is synthesized from benzene using a sample tube bottle as an example.

Key Words: high school organic chemistry, small scale, micro scale, aniline synthesis, nitrobenzene synthesis

* 京都府立嵯峨野高等学校

** 和歌山県立橋本高等学校

1. はじめに

ニトロベンゼンはベンゼンの1つの水素原子とニトロ基を置換した構造をしており、同様にアニリンはベンゼンの1つの水素原子とアミノ基を置換した構造をしている。おのこの物質を示性式にして図1に示す。高等学校化学では前者は芳香族ニトロ化合物、後者は芳香族アミンの代表例として学習する。

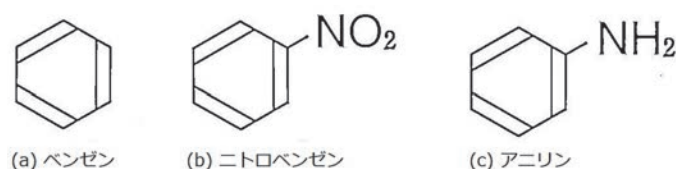


図1 芳香族化合物の示性式

現行の高等学校化学におけるニトロベンゼンとアニリンに関しての記述は、有機化合物の第4章「芳香族化合物」のなかで記述されている。アニリンは第5章の「生活と有機化合物」の中の染料との関係が深いので、ほとんどの教科書で実験例¹⁻⁴⁾や合成方法^{5,6)}の記述がなされている。またニトロベンゼンは、ベンゼンに対する親電子置換反応として、クロロ化、スルホン化、ニトロ化をまとめて例示されるので、それらの反応の生成物としての取り扱いになっている。当然ニトロ化合物なので火薬との関係も記述されているが、ベンゼンからのアニリン合成が、電子密度の高いベンゼン環に電子供与性の強い官能基のアミノ基を直接導入することができないため、電子求引性の強い官能基であるニトロ基をベンゼンに導入してニトロベンゼンを経由して行われていることから、ニトロベンゼンはアニリンとの関係も深い。

高等学校学習指導要領解説理科編⁷⁾での具体的な学習内容を見ると、アニリン合成に関しては、「芳香族化合物（ウ）芳香族化合物」に、「ベンゼン環及び官能基により性質が特徴付けられていることや、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」と記載されている。現行の教科書¹⁻⁴⁾を見てみると、ニトロベンゼンの還元によるアニリンの合成や液性によるアニリンの水への溶解性の違いなど、芳香族化合物相互の関係や分子構造による性質の違いを確かめる実験が記載されており、学習指導要領の内容を受けて教科書でも実験を通した内容の理解を推奨していると考えられる。しかし教科書記載の実験方法では、ニトロベンゼンの合成には濃硫酸と濃硝酸の混酸を用いる必要があり、またアニリン合成にはニトロベンゼンをスズと塩酸で激しく水素を発生させながら還元する操作がある。この欠点を解決するため、様々な実験方法が開発されている。井上⁸⁾はアルギン酸ナトリウムを用いてドライイーストを固定化したビーズ状物質によってニトロベンゼンの還元を試みた。この研究では、穏和な条件下においてアニリンの生成が確認されているが、充分量のアニリンを得るために2日間反応系を30～35℃に保つ必要があり、授業時間内で反応を完結させることはできない。また、伊藤ら⁹⁾はキチンに担持したパラジウム触媒を用いたニトロベンゼンの還元方法を開発した。この研究では、高い収率でアニリンを合成することに成功している一方で、この実験を体験した中学生および高校生から“操作が難しかった”という感想が出るなど、実験装置や操作の簡略化の課題が残っている。

ところで、芳香族化合物の単元においては、実験や観察を通して化合物相互の関係を反応や構造と関連付けて学習することが望ましい。化合物相互の関係を理解するためには多段階での合成実験が有効であると考えられる。しかし、教科書ではベンゼンのニトロ化とニトロベンゼンの還元は分けて実

験例が記載されており、ベンゼンから連続的にアニリンを合成する実験例の記載はない。それは 50 分の授業時間内で行うことが難しいからと思われ、その点を改良するためにベンゼンからニトロベンゼンへは教師が演示実験で示し、ニトロベンゼンは市販試薬を用いてそれからアニリン合成のみを生徒実験で行うという報告¹⁰⁾もなされている。

そこで、ニトロベンゼン合成に関しては、混酸廃液量を減らして観察に必要なニトロベンゼンが合成できること、またアニリン合成に関しては、酸化還元反応に加えて芳香族化合物相互の関係が理解できることを目指し、ベンゼンからの二段階合成実験の教材開発をすることとした。学習者の興味・関心を促すために、すべての生徒を実験操作に参加させることとし、実験のモジュール化を行った。このモジュール化によって試薬量を減少させて安全を確保することができ、また実験時間の短縮化を可能にして授業に実験を取り入れ易くなることが期待できる。

実験方法は、短時間かつ簡易な実験方法を目指し、前報¹¹⁾で報告したサンプル管ビンを用いた反応容器として簡易還流管を用いた合成方法を参考に、アニリン合成実験のモジュール化を検討した。その結果、当初の目的を達したと考えられる実験方法が開発できたので紹介する。

2. モジュール有機合成実験器具の開発とシステム化

本研究では、前報¹¹⁾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。

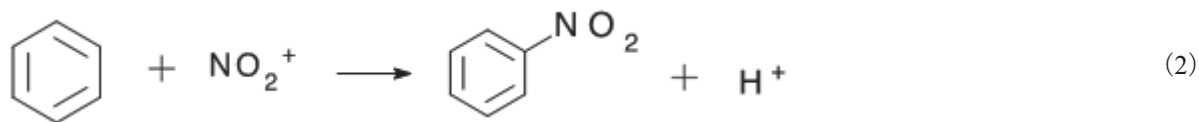
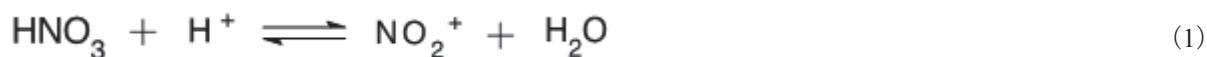
実験条件は、まず教科書等に記載されている通常スケールの実験例をサンプル管ビンの容量に合わせて、扱う試薬の量が 10mL- サンプル管ビンの容量のおよそ 1/3 以下となるように設定して行った。すなわち、反応液全体が約 3mL 以下になるようにして追試し、その後実験条件・方法を検討して一般的な合成実験同様の結果が得られるように改良した。

3. ニトロベンゼンおよびアニリンの合成実験

10mL- サンプル管ビンと簡易還流管の実験器具を用いて、「ベンゼンからニトロベンゼン合成」と「ベンゼンからニトロベンゼンを経由したアニリン合成」の 2 つの有機合成実験のモジュール化を検討した。

(1) ニトロベンゼンの合成実験

ニトロベンゼンは、ベンゼンの水素原子を 1 つニトロ基に置換することで得られる有機化合物である。このニトロ化は硝酸のみを使用して行うこともできるが、通常は濃硝酸と濃硫酸を混合した混酸を使用する。混酸によるニトロ化は、反応式 (1) のように硝酸と硫酸の水素イオンが反応して生成するニトロニウムイオン (NO_2^+) が反応式 (2) のようにベンゼンと反応してニトロベンゼンが合成される。ニトロベンゼンは高等学校化学では、芳香族化合物の置換反応であるニトロ化で得られる化合物の代表例として扱われており、以下に示す実験例¹²⁾も記載されている。



〈実験方法 1〉¹²⁾

- ① 乾いた試験管に濃硝酸 2mL をとり、ビーカーの水で冷やしながら濃硫酸 2mL をすこしずつ加える。
さらに 1 滴ずつベンゼン 1mL を加えて振り混ぜる。
- ② ときどき振り混ぜながら 60℃の温水で 10 分ほど加熱したのち、反応液を 50mL の冷水中に注ぎ込むと、淡黄色で油状のニトロベンゼンが底に沈む。

本間順による先行研究¹³⁾である「探究心を育む化学教材～有機マイクロスケール実験～」において、サンプル管ビンを用いたニトロベンゼンの合成実験が報告されている。この研究では試薬をスクリー管ビンに取り、フタを締め、振りまぜることで反応を起こしている。しかし、この実験ではニトロベンゼンが水に沈む様子は確認できていない。また廃液量を減らすため、井上ら¹⁴⁾は、ホウ酸シリカゲル（ホウ酸を担持させたシリカゲル）と濃硝酸を用いたベンゼンのニトロ化のスケールダウンを行っている。従来の混酸を用いた実験ではニトロ化で消費されない硫酸が廃液として多量に生じていたが、ホウ酸シリカゲルを用いることでこの廃液を削減することに成功している。しかし、後述するようにニトロベンゼンのみを合成するなら、用いる試薬量を削減することでかなり対応できると思われる。そこで、サンプル管ビンを反応容器として実験を行い、ニトロベンゼンが底に沈む形で確認できて、においも確認できるような実験方法を検討した。極少量の試薬の採取のためにピペットを用いることとし、その 1 滴の平均的な量は約 0.05mL である。実験操作は次に示す。

〈実験方法 2〉

- 操作 1) サンプル管にベンゼンを 3 滴、濃硝酸 5 滴を取り、そこに濃硫酸を 5 滴加えた。
- 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て、約 60℃で 2 分間加熱した。この時、時々サンプル管ビンを揺るようにして反応液を攪拌した。
- 操作 3) 加熱後、放冷してから蒸留水を 2mL 加えて、反応液の様子を観察した。(図 2)

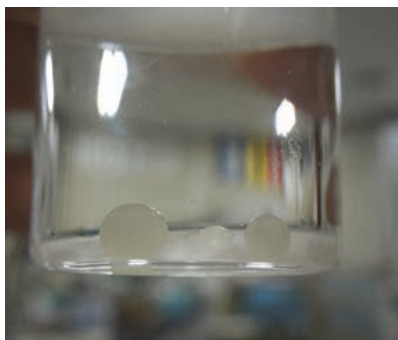


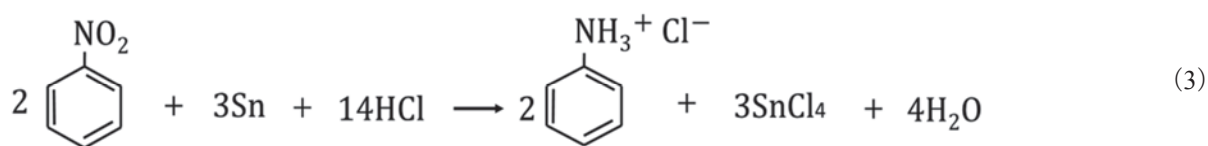
図 2 ニトロベンゼンの油滴

この実験ではベンゼン $1.1 \times 10^{-3} \text{ mol}$, 硝酸 $6.0 \times 10^{-3} \text{ mol}$ として反応させた。ベンゼンは3滴 (0.15mL), 混酸は10滴 (0.5mL) ではあるが, 実験の結果は, 〈実験方法2〉の操作3で蒸留水を加えると淡黄色の油滴がサンプル管ビンの底に沈む様子 (図2), かつ, ニトロベンゼン特有の甘いにおいも確認することができた。このことから, 上記の実験操作で生徒実験をしても, 充分量のニトロベンゼンを合成できると考えられる。

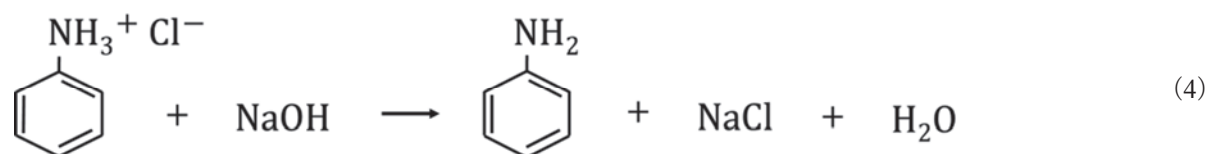
通常スケールの実験でもニトロベンゼンが水に沈まず, 浮いてしまう程度しか合成できないという失敗は起こりやすい。それは, 加熱時によく攪拌出来ていないことが一番の原因¹⁵⁾ であると考えられる。ベンゼンは疎水性, 濃硝酸と濃硫酸は親水性であり, 試薬を加えただけでは2層に分かれてしまい, 反応は試薬が接している界面でしか起こらない。そのため, ニトロベンゼンの合成反応では攪拌が重要になる。本研究では, 試薬量をできるだけ少なくし, 対流での攪拌とサンプル管ビンを揺らす程度の攪拌で合成できるように調節した。そのため, 加熱中は基本的にはホットプレートに置いておくだけ, 1分経過時に1度, 軽く攪拌する程度で合成することができた。その結果, 混酸の使用量は1/8に減少したにも関わらず, 本研究の実験操作で確実に反応を起こすことができ, ニトロベンゼンが沈む様子とにおいを確認できた。また, 実験廃液は大幅に減少できたと思われる。

(2) アニリンの合成実験

ニトロベンゼン合成後に続いて, ニトロベンゼンにスズと濃塩酸を加え加熱すると, (3) 式のようにアニリン塩酸塩を得ることができる。教科書ではニトロ基の還元にはスズと塩酸により生成した原子状水素が有効であると教えているが, この原子状水素は金属表面から離れる時にほとんどが水素分子に変化しているため, ニトロベンゼン層に達するころにはその還元力のほとんどを失っている。しかし, 水素と同時に発生しているスズ(II)イオンは溶液全体に拡がり, ニトロベンゼン層に達したときもその還元力を保持している。実際には, このスズ(II)イオンがニトロ基の還元をしてスズ(IV)イオンになり, 還元反応において重要な役割を担っていると考えられている¹⁶⁾。工業的には, スズの代わりに安価な鉄が用いられており, 教科書でもスズと鉄の両方をニトロ基の還元反応の試薬として記載している。



次に反応式(3)を見てもわかるように, ここまでの合成反応によって得られたアニリン塩酸塩はイオン化しており水溶性である。そのため, (4) 式のように水酸化ナトリウム水溶液を用いて溶液を塩基性条件にすることで, アニリンを遊離させることができる。実験操作では, 水酸化ナトリウム水溶液を加えることで上層にアニリンの油滴が浮くので, そこにジエチルエーテルを少量加え抽出することで最終的にアニリンを得ることができる。



教科書でのニトロベンゼンからアニリンの合成例¹⁾に、合成に必要な量のベンゼンからニトロベンゼン合成部分を加えて以下に示す。

〈実験方法 3〉

- ① 水中に試験管に入れ、濃硫酸・濃硝酸をそれぞれ 1mL 取り、そこにベンゼン 1mL を加える。
- ② 60℃の水浴で 5 分間振り混ぜながら加熱した後、放置する。
- ③ 液相が 2 層に分離した後、下層の液体をピペットで取り除き、残りの上層が入っている試験管にスズ 3g を取る。振り混ぜながら塩酸 5mL を少しずつ加えた後 (図 3)、バーナーの炎を調節しながら 60℃の水浴で熱する。
- ④ 60℃の水浴でニトロベンゼンの油滴がなくなるまで加熱する。
- ⑤ 液相のみを新しい試験管に移し、6mol/L 水酸化ナトリウムを水面に油滴が浮き上がるまで加える。
- ⑥ ジエチルエーテルを 1mL 加えて、試験管を振る。
- ⑦ エーテル層を時計皿に取った後、エーテルを蒸発させる。
- ⑧ 0.1mol/L ニクロム酸カリウムと 2mol/L 硫酸をそれぞれ 2mL ずつ別の試験管に取り、そこに時計皿に残った物質を少量加える。

以上の反応を、スモールスケール化した実験手順を次に示す。なお、ベンゼンのニトロ化に関しては、前述の「3・1 ニトロベンゼン合成」の〈実験方法 2〉を参考にしている。

〈実験方法 4〉

- 操作 1) サンプル管ビンに濃硫酸・濃硝酸をそれぞれ 0.2mL 取り、そこにベンゼン 0.2mL を加えた。
- 操作 2) 簡易還流管を取り付け、ホットプレート (60℃) で 5 分間振り混ぜながら加熱した後、放置した。
- 操作 3) 液相が 2 層に分離した後、下層の液体をパスツールピペットで取り除いた。
- 操作 4) 上層が入っているサンプル管ビンにスズ 0.6g、濃塩酸 1mL を加えた。(図 4)



図 3 試験管での操作



図 4 サンプル管ビンでの操作

- 操作 5) ホットプレートを使い、60℃でニトロベンゼンの油滴がなくなるまで加熱した。
- 操作 6) 液相のみを新しいサンプル管ビンに移し (図 5)、水を入れた 100mL ビーカーに入れ冷却した。
- 操作 7) 冷却しながら、6mol/L 水酸化ナトリウムを水面に油滴が浮き上がるまで加えた。(図 6)

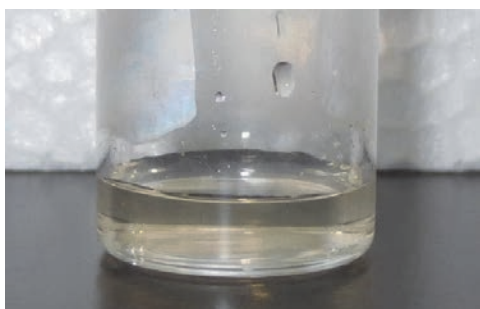


図5 ニトロベンゼン層の消失



図6 アニリンが上層に浮く

操作8) ジエチルエーテルを 0.5mL 加えて、サンプル管ビンを振った。

操作9) エーテル層を時計皿に取った後、エーテルを蒸発させた。(図7)

操作10) 0.1mol/L ニクロム酸カリウムと 2mol/L 硫酸をそれぞれ3滴ずつ時計皿に残った物質に加えた。(図8)

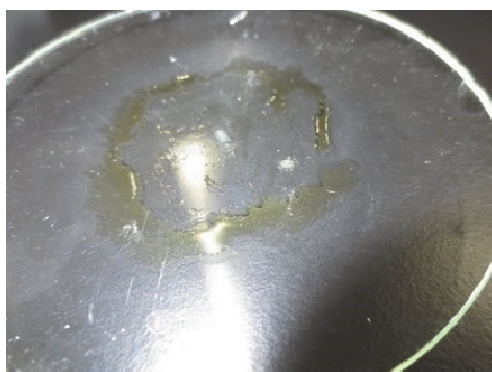


図7 合成したアニリン

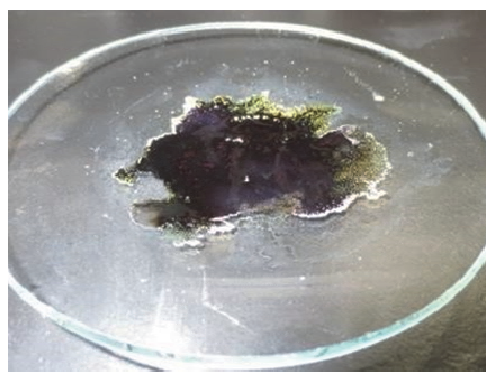


図8 アニリンブラック

アニリンの検出は、硫酸酸性のニクロム酸カリウム水溶液を加えると、アニリンブラックによる黒色の呈色で確認できる。アニリンの検出方法としては、さらし粉による赤紫色の呈色反応もある。しかし、顔料や塗料に用いられるアニリンブラックの方が日常生活との関わりが強いと考え、アニリンの検出方法としてアニリンブラックを採用した。このアニリンブラック生成反応は微量のアニリンでも検出することができる。有機合成実験は反応物が少量の場合、最終生成物を確認できない可能性があるため、できるだけ鋭敏な方が検出反応として適している。

〈実験方法4〉の実験では、ベンゼン $2.2 \times 10^{-3} \text{ mol}$ 、硝酸 $2.6 \times 10^{-3} \text{ mol}$ として反応させている。操作2の反応溶液は、加熱操作によって、ベンゼンが次第に淡黄色に変化していく様子が確認できた。〈実験方法4〉の反応操作では行わないが、途中でニトロベンゼンが合成できていることを確かめるために、操作3の後で反応容器に蒸留水を加えると、図2と同様のニトロベンゼンの油滴が観察できた(図9)。これはベンゼンからニトロベンゼンを一旦合成して、次に還元反応をしてアニリンを合成していることを示す証拠となるので、教師が1つ余分に試料を作って演示するとよいと思われる。



図9 ニトロベンゼンの油滴

また、図3と図4はスズと塩酸によるニトロベンゼンの還元反応であるが、それぞれ教科書に記載されている実験方法（〈実験方法3〉）でアニリン合成を行ったものと〈実験方法4〉の様子を比較したものである。実験に用いる試験管の内径によって差はあるが、教科書の実験方法では濃塩酸の量が多く、スズとニトロベンゼン層がかなり離れている。それに対して、サンプル管ビンを用いた〈実験方法4〉では、最低限の試薬量に抑えているために、試薬の液高が低い。これにより、効率的にニトロベンゼンを還元することができる。実際に、教科書の実験方法ではニトロベンゼンの油滴がなくなるまでに時間がかかり、ベンゼンからアニリンを生成する二段階合成反応を1回の授業時間内で行うことは困難であった。

合成したニトロベンゼンをスズと濃塩酸で還元した後、反応液の液層を取り出すと、有機相と水相の境界線がなくなり一層になっていることが観察できた（図5）。その上から充分量の水酸化ナトリウム水溶液（約5mL）を加えると、水面にアニリンの油滴を観察することができた。本来、アニリンは無色の液体だが、合成過程で酸化され淡黄色に着色していることが多い。

ジエチルエーテルによってアニリンを時計皿に抽出すると、目視でも十分に確認できるほどの油状物質を観察することができた（図7）。ここに硫酸とニクロム酸カリウム水溶液を滴下すると、黒色の呈色を確認できた（図8）。これらの結果から、本研究方法を用いることでベンゼンから充分量のアニリンを合成することができたと考えられる。

4. 考察

サンプル管ビン、簡易還流管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、教科書記載の使用量¹⁻⁷⁾にもよるが、1/3～1/8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、試薬量を削減して実験を行ったが、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。

5. スモールスケール化した有機合成実験の活用

スモールスケール化を行った有機合成実験の活用を目的として、二段階合成であるアニリン合成実験について、実験の操作性や結果の明瞭性を検証するために、京都教育大学・京都教育大学大学院の授業において授業実践を行った。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。

(1) 授業実践 1

有機・生物化学実験での授業実践

【日時】2015年7月9日（木）3, 4限目

【場所】京都教育大学化学共通実験室

【対象】京都教育大学理科領域専攻3回生1名

【実施内容】

通常スケール（教科書実験例〈実験方法3〉）とスモールスケール（〈実験方法4〉）の2つを体験、比較させた。大まかな時間配分は、説明10分、通常スケールでの実験70分、スモールスケールでの実験45分、アンケート10分であった。

アンケート項目と結果

質問①：高等学校でアニリンの合成実験を体験したことはありますか。

回答：ない（全員）

質問②：反応容器としてサンプル管ビンを使ったことで実験操作や観察はどうでしたか。

また、その理由についても書いてください。

- ・水浴しなくてよくて操作しやすかった。
- ・操作が簡単な分（特に加熱）サンプル管の中が観察しやすかった。
- ・量が少なく液相を取り出す操作が難しかった。

質問③：今回の実験は高校生でも行えると思いますか。また、その理由も書いてください。

回答：できる。（全員）（理由は無記入）

質問④：サンプル管ビンを用いたスモールスケール有機化学実験を行ってみて、利点・欠点、また、改善点等あれば自由に書いてください。

- ・少ない試薬量で実験できることはいいことだと思う。

アンケートの結果、サンプル管ビンを反応容器とすることで加熱操作や反応の様子を観察が容易になったという意見が得られた。試験管と違い、サンプル管ビンは底面が平らで自立させることができ、ホットプレートでの加熱が可能になったことが本研究方法の利点の1つであると考えられる。また、実験のスモールスケール化により、使用する試薬量を削減できることに関しても肯定的な意見が得られた。しかし、試薬量のスケールダウンにより、少量の液体試料の扱いに関しては難しいという意見

があり、適切な実験器具の検討が必要であると考えられた。

(2) 授業実践 2

理科教育教科内容論Ⅱ－化学－での授業実践

【日時】2016年12月6日（火）6限目

【場所】京都教育大学化学共通実験室

【対象】京都教育大学大学院理科教育専修1回生2名

【実施内容】

通常スケール（教科書実験例〈実験方法3〉）とスモールスケール（〈実験方法4〉）の2つを体験、比較させた。大まかな時間配分は、説明10分、通常スケール（実験操作⑤まで）での実験30分、スモールスケールでの実験35分、アンケート10分であった。また、前回の実践後のアンケートの意見を受けて、少量の液体試料を扱う混酸の除去操作を駒込ピペットからパスツールピペットに変更した。比較のため、同様に少量の液体試料を扱うエーテルの抽出操作は駒込ピペットで操作させた。

アンケート項目と結果

質問①：高等学校でアニリンの合成実験を体験したことはありますか。

回答：ない（2名とも）

質問②：反応容器としてサンプル管ビンを使ったことで実験操作や観察はどうでしたか。

また、その理由についても書いてください。

- ・試験管で行うよりも少量の試薬で行え、反応もしやすい。
- ・色の変化も見えた。
- ・試験管立てが不要なのが便利だと思った。
- ・最後のエーテル層などは量が少ないので難しい。

質問③：今回の実験は高校生でも行えると思いますか。また、その理由も書いてください。

- ・操作としては特に危ないものや難しいものはない。
- ・操作が簡単になり、攪拌がしやすかった。
- ・試薬量が少量になることで危険な薬品の使用量が減ることはよいと思う。

質問④：サンプル管ビンを用いたスモールスケール有機化学実験を行ってみて、利点・欠点、また、改善点等あれば自由に書いてください。

- ・現場で行えそうだった。
- ・個人での実験もしやすい。
- ・もう少し試薬量が多いと見やすいかもしれない。
- ・反応が小さいので感動に欠けてしまうものがあると思われる。

アンケートの結果、「試験管立てが不要」や「攪拌しやすい」などサンプル管ビンを反応容器としたことによる一部実験操作の簡易化が確認できた。「授業実践1」のアンケート調査を受けて少量の

液体試料を扱う器具としてパスツールピペットを用いたことで、ニトロベンゼン合成終了後の未反応の混酸の除去操作に対する難しいといった意見はなくなったが、前回同様に駒込ピペットを用いたエーテル抽出操作では操作が難しいという意見が得られた。これより、モジュール化したアニリン合成実験の少量液体試料の扱いにはパスツールピペットが適切であると思われる。また、モジュール実験を体験して、高校生でも行うことができ、実際に現場で行えそうという意見が得られた。その理由として、操作自体に問題がなく、危険な試薬の使用量が減るなどがあった。

その一方で、試薬が少量であるために変化が小さく、感動も小さくなってしまう可能性や観察上もう少し試薬量が多い方がいいといった意見があった。本研究に限らず実験のスケールダウンによって観察や迫力などの点で通常スケールに劣ることがある¹⁷⁾。実験内容や実験を行う目的によっては通常スケールでの実施が有効であると考えられるが、今回行ったベンゼンからのアニリン合成実験を通常スケールで行った場合、70分以上の時間が必要になる。高等学校現場での実施を考えられると少なくとも2時間連続授業または、実験途中で中断し別日に実験することになる。授業時間不足が実験を敬遠する要因の1つである現状において、短時間で効果的な実験を計画できることが望ましい。また、モジュール化の目的の1つとして危険な試薬の使用量の削減がある。授業1回で行うことができ、学習者により興味関心をもたせる実験にするために、実際に体験した学生の意見を参考にし適切な試薬量を検討することも考えられる。この実験例のように、多段階反応をモジュ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は大切であると思われる。

6. 結論

サンプル管ビンを反応容器として、簡易還流管を用いることで二段階合成であるベンゼンからのアニリン合成を行うことができた。また、実験のモジュール化により試薬量を教科書の約1/3～1/8に削減することができただけでなく、実験操作の簡略化と実験時間の短縮を図ることができた。授業実践から、一般的な高等学校の授業時間である50分以内でベンゼンからの二段階合成を行ってアニリンを合成できることが確認できた。教科書の通常スケールでは1回の授業時間内で同様の内容を行うことは難しいことも確認した。実験時間の短縮と個別実験を可能とするモジュール実験によって、芳香族化合物相互の関係を理解させる実験教材として、学校現場での活用が期待できるものとなったと考えられる。

本研究では、1回の授業時間内での合成実験を想定しているため、ベンゼンから二段階でアニリン合成までを行ったが、2コマの連続授業や部活動などの課外活動の場合はさらに合成段階を重ねることもできる。例えば、アニリンに氷酢酸を作用させてアセトアニリドを合成する実験や、アニリンの希塩酸溶液と亜硝酸ナトリウム水溶液から塩化ベンゼンジアゾニウムを得るジアゾ化、またそれに続くジアゾカップリングによるアゾ染料合成実験が考えられる。

開発例の少ない多段階合成実験教材を開発できたことは、芳香族化合物の相互関係や代表的な反応を理解するため意義深いと考えられる。今後、異なる種類の反応での実験教材の開発が期待できると思われる。

参考文献

- 1) 山内薫ら『化学』第一学習社, 2013, pp. 328-329.
- 2) 竹内敬人ら『化学』東京書籍, 2013, p. 399.
- 3) 辰巳敬ら『化学』数研出版, 2013, p.330.
- 4) 齋藤烈ら『化学』啓林館, 2013, p. 334.
- 5) 井口洋夫ら『新版化学』実教出版, 2013, p. 231.
- 6) 竹内敬人ら『新編化学』東京書籍, 2013, p. 232.
- 7) 文部科学省「高等学校学習指導要領解説 理科編・理数編」実教出版, 2010.
- 8) 井上正之「バイオ・アニリンの合成ー固定化パン酵母によるニトロベンゼンの還元」『化学と教育』39(5), 1991, pp.572-573.
- 9) 伊藤優一ら「キチンに担持したパラジウム触媒を用いるニトロベンゼンの接触水素還元」『化学と教育』58(10), 2010, pp.486-489.
- 10) 吉田尚幸「ベンゼンからアニリンへの合成反応」『化学と教育』59(12), 2011, pp.606-607.
- 11) 巻本彰一, 藤田義人「有機化学実験のスモールスケ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.
- 12) 竹内敬人ら『化学』東京書籍, 2013, p. 354.
- 13) 本間順「探究心を育む化学教育ー有機マイクロスケール実験ー」『北海道高等学校教育研究会紀要』第49号, 2011, pp. 1-4.
- 14) 井上正之「ベンゼンのマイクロスケールニトロ化」『化学と教育』53(6), 2005, pp.339-342.
- 15) 岸田功「有機実験改良のための2, 3のヒント - より速く, 簡単, 確実に -」『化学と教育』46(4), 1998, pp.250-251.
- 16) ト部吉庸『化学の新研究』三省堂, 2015, p.617.
- 17) 芝原寛泰ら「授業実践等によるマイクロスケール実験の有用性の検討ー理科教育におけるマイクロスケール実験の普及をめざしてー」『京都教育大学教育実践研究紀要』第7号, 2007, pp.31-40.