

有機化学実験のスモールスケール化V ーサンプル管ビンを反応容器とした シクロヘキセン合成ー

巻本 彰一・藤田 義人*

A Scaling Down of Organic Chemistry Experiment V
ー Cyclohexene Synthesis Using a Sample Tube Bottle as a Reaction Vessel ー

Shoichi MAKIMOTO and Yoshito FUJITA *

Accepted December 7, 2018

抄録：シクロヘキサノールを濃硫酸で脱水するシクロヘキセン合成は、シクロヘキセンが液体であるため取り扱いが容易という利点がある一方、反応液の蒸留操作を必要とする。この反応は高等学校化学の有機化学で学べるアルコールからアルケンが合成できる貴重な反応である。そこで、簡易的な蒸留装置を開発して、サンプル管ビンを用いたスモールスケール実験を行うこととした。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、大学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，シクロヘキセン合成，シクロヘキサノール

Abstract: Cyclohexene synthesis, in which cyclohexanol is dehydrated using concentrated sulfuric acid, has advantages in that cyclohexene is liquid and therefore easy to handle however distillation of the reaction solution is required. This is a valuable reaction that can synthesize an alkene from an alcohol, which is learned in high school organic chemistry. Therefore, we developed a simple distillation apparatus and carried out a small-scale experiment using a sample tube bottle. As a result, we have developed an experimental method that is thought to have attained our original purpose, so we are introducing examples of in to undergraduate courses.

Key Words: high school organic chemistry, small scale, micro scale, cyclohexene synthesis, cyclohexanol

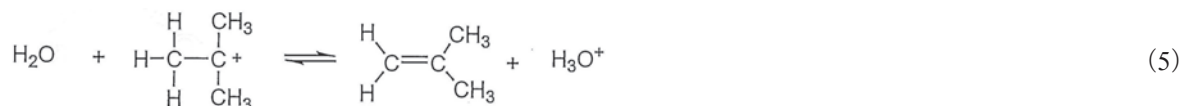
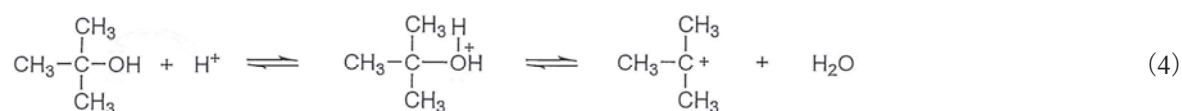
* 和歌山県立橋本高等学校

1. はじめに

アルケン（オレフィン）は炭素－炭素間に二重結合をもつ炭化水素であるが，炭素－炭素間の二重結合は高い反応性をもつため，種々の官能基への変換が可能であり，有機合成の中間体として非常に重要である。「高等学校学習指導要領解説理科編」¹⁾の「ア 有機化合物」の小単元「(ア) 炭化水素」では，アルカンやアルケン，アルキンの合成実験や性質を調べる実験などと，小単元に関連して具体的に行うことが望ましい実験が記載されている。アルケンの合成方法は数多くあるが，高等学校『化学』では，反応式 (1) に示すような，脱離法であるエタノールの分子内脱水からエチレンを得る合成方法が記載されている²⁻⁵⁾。実験方法は，約 170℃に加熱した濃硫酸にエタノールを滴下し，エタノール 1 分子から水 1 分子の脱水（1,2-脱離）を行って，エチレンを得る方法である。旧課程の高等学校『化学 I』では教科書に具体的な操作が記載⁶⁾されていたが，新課程『化学』になってからは実験装置の図が示されている²⁻⁵⁾だけとなった。その理由は，実験装置がかなり大掛かりなことと，濃硫酸を約 170℃の高温に加熱することで生じる危険性であり，高等学校で行う実験には向いていないと考えられる。また，生成物のエチレンが気体であり，発生したエチレンの捕集とその後のアルケンの性質を確かめる実験では，気体は扱いにくいのではないかと，とも考えられる。



アルコールの分子内脱水によるオレフィン合成に関して，アルコールのヒドロキシ基はそのままでは脱離性が弱い，酸によりプロトン付加されると脱離性が強くなる⁷⁾。エタノールのような第一級アルコールは，(2)，(3) 式のように硫酸水素アルキル（エタノールの場合は硫酸水素エチル： $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-O-SO}_3\text{H}$ ）を経由し⁸⁾，その反応は E2（2 分子脱離）機構で進む⁹⁾。一方，第二級アルコールまたは第三級アルコールを濃硫酸でオレフィン合成した場合は，E1（1 分子脱離）機構で進み，2-メチル-2-プロパノールのような第三級アルコールを例にすると (4)，(5) 式のようにカルボカチオン中間体（(4) 式右辺第一項）を経由する。その結果，ヒドロキシ基の反応性は第三級>第二級>第一級アルコールの順となる⁹⁾。それゆえ，第一級アルコールであるエタノールからエチレンを合成するには，約 170℃の高温に濃硫酸を加熱して合成実験を行わなければならないが，第二級や第三級アルコールを用いれば，もっと条件が温和になる可能性がある。



また第一級アルコールの場合は、(2)、(3) 式に示したように、硫酸水素アルキル（エタノールの場合は硫酸水素エチル： $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-O-SO}_3\text{H}$ ）を経由するので、その中間体から硫酸 H_2SO_4 分子が脱離するより早く、さらにもう一分子のエタノールと反応した場合は、反応式 (6) に示すように 2 分子のアルコールから 1 分子のエーテルが生成する¹⁰⁾。これは、E2 機構は $\text{S}_{\text{N}}2$ (2 分子求核置換反応) 機構と常に競争的な反応となっているためである。エタノールからは、濃硫酸の温度が $130 \sim 140^\circ\text{C}$ になると、エチレンよりは優先的にジエチルエーテルが主成分として生成する。一方、第二級アルコールと第三級アルコールの場合においても、E1 機構は $\text{S}_{\text{N}}1$ (1 分子求核置換反応) 機構と常に競争的な反応となっているため、(4) 式でのカルボカチオン中間体にもう一分子のアルコールが結合するとエーテルが生成する。しかし、その反応は、立体障害の大きい第 3 級や第 2 級アルコールに比べて第 1 級アルコールの方が容易¹¹⁾ なので、第一級アルコールから分子内脱水によるオレフィン合成は実験条件の設定が厳しく、かつ色々な副生成物を伴うことになり、オレフィン合成を第 1 級アルコールで行うのは向かないことが判る。



そこで、本研究ではエタノールからのエチレン合成の代替実験として、シクロヘキサノールからのシクロヘキセン合成実験を検討した。シクロヘキセンは、6 個の炭素の環状構造であり、一箇所の C-C 間に二重結合が 1 つある化合物である。シクロヘキサノールは第 2 級アルコールであるので、エタノールよりは温和な条件でのオレフィン合成反応が期待でき、反応物であるシクロヘキサノールと、生成物であるシクロヘキセンは常温で液体であり、気体を扱うよりも生徒にとって扱いやすいと考えられる。そこで、シクロヘキセン合成に関して、実験のモジュール化を行うことで試薬量を減少させ、生成物であるシクロヘキセンを蒸留して取り出すことで安全を確保することを考えた。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も期待した。前報¹²⁻¹⁴⁾で報告したサンプル管ビンを反応容器とした合成方法は、反応液の中に反応物と生成物が混合した状態となっているので、抽出や溶解度の差から反応物と生成物を分けていた。それゆえ、反応容器としたサンプル管ビンに、蒸留により生成物を分離して取り出せる簡易蒸留装置を追加した。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. モジュール化簡易蒸留装置の作製とシステム化

有機化学実験では、反応液の中から目的物である生成物を分離、精製する必要があるが、その方法の一つとして蒸留操作がある。蒸留とは、液体を沸点まで加熱して発生した蒸気を装置内の冷却器で冷却・凝縮させ、沸点の異なる物質同士を分離する操作である。一般的な蒸留装置は、図 1 に示すように、枝付きの丸底フラスコにリービッヒ冷却器等から組み立てられ、このような装置は、高等学校化学の教科書にもよく掲載されている。図 1 の装置を実際に組み立てると約 20 分程度の時間が必要であり、現場で生徒に組み立てさせるのは授業時間を考えると難しく、また、これらの器具を必要数揃えるのも難しいと考えられる。

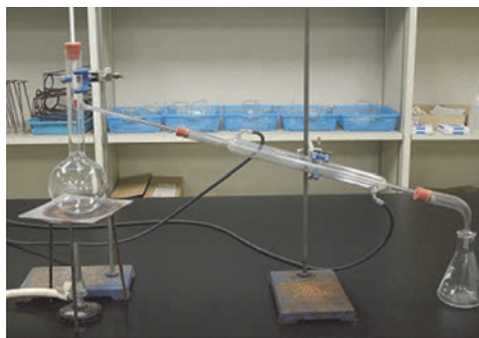


図1 一般の蒸留装置

そこで器具のスモールスケール化を計ることとした。スモールスケール化として、丸底フラスコの代わりに枝付き試験管で合成する方法も考えられるが、さらに各試薬量を約 1/10 ~ 1/20 に削減することができるサンプル管ビン（反応容器）とすることにした。サンプル管ビンは、前報¹²⁻¹⁴⁾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 15 φ, 胴径 21 φ）を用いることとした。サンプル管ビンに合わせて、簡易的な蒸留装置（図 2, 3）をシリコン栓、ガラス管、シリコンチューブを用いて作製した。サンプル管ビンは試験管とは違い自立するが、ガラス管やシリコンチューブのために不安定になるので、安全のために針金で作製したサンプル管ビン立てを用いた。この作製した簡易蒸留装置を用い蒸留実験を行った場合、シリコンチューブの形状によってはサンプル管ビンが浮き上がる場合があるので、浮き上がり防止用に簡単なおもりを約 5mm 角の活字合金を利用して作成した（図 4）。図 3 の簡易蒸留装置は、20 × 20cm のスペースがあれば装置を組み立てて、実験を行うことができる。



図2 作成した簡易蒸留装置



図3 簡易蒸留装置の組み立て図



図4 活字合金で作成したおもり

3. シクロヘキセンの合成実験

エタノールの分子内脱水から反応式 (1) に示すようなエチレンを得る合成方法は、1,2- 脱離の脱水方法である。それと同様に、(7) 式に示すように、シクロヘキサノールから脱水を行うとシクロヘキセンが合成できる。シクロヘキサノールは 6 個の炭素原子をもつ環状アルコールで、その沸点は 161℃¹⁵⁾ である。生成物であるシクロヘキセンは、同じく 6 個の炭素の環状構造であり、一ヶ所の C-C 間に二重結合がある沸点 83℃¹⁶⁾ の化合物である。それゆえ、反応物であるシクロヘキサノールも、

生成物であるシクロヘキセンも常温で液体であり、気体を扱うよりも生徒にとって扱いやすいと考えられる。



シクロヘキセンの合成実験は、実験化学講座の実験操作⁷⁾での 500mL 丸底フラスコにシクロヘキサノール 400g と濃硫酸 12mL を入れ、油浴中で 130℃～150℃に加熱する、という操作方法を参考にして約 1/250 にスケールダウンをした。モジュール化をした具体的な実験操作を以下に示す。

<実験操作>

操作 1：サンプル管にシクロヘキサノール 1.5mL を取り、そこに濃硫酸を 1 滴加えた。

操作 2：サンプル管ビンに簡易蒸留装置（図 2）を取り付け、約 140℃のホットプレート上で加熱した（図 5）。蒸留装置のシリコン栓の先は、もう一つのサンプル管ビンに挿しておいて、留分を集めた（図 6）。

操作 3：サンプル管ビン内の反応液が少なくなると（約 20 分後）、急激に着色が始まるので、反応液を乾固させないように 0.5mL 程度残して加熱を終了した。

操作 4：反応によって得られた約 1mL の留出成分に過マンガン酸カリウム水溶液や臭素水を加えて変化を観察した。



図 5 ホットプレート上での加熱



図 6 シクロヘキセン合成の留分

この実験ではシクロヘキサノール $1.4 \times 10^{-2} \text{mol}$ として反応させた。実験の結果、無色透明の留分約 1mL が得られた。この留分の二重結合を検出するために、過マンガン酸カリウム水溶液 (KMnO_4aq) と臭素水を留分に加えて変化を観察した。なお、この実験では得られた留分を 2 分割せずに、同じ実験操作 1～3 を繰り返して同量の留分を取り出している。2 分割すると約 0.5mL ずつとなるので、検出反応の画像が少し見にくくなるためである。

<過マンガン酸カリウム水溶液による検出反応>

KMnO_4aq を約 5 滴加えた時は水溶液は赤紫色をしていたが（図 7 左）、攪拌すると直ちに赤紫色が消え、褐色の沈殿を生じた（図 7 右）。これは過マンガン酸イオン (MnO_4^-) が還元されて赤紫色が

消え、褐色の酸化マンガン (IV) (MnO_2) を生じたことがわかる。反応の変化は非常に早いことから、還元力を持つ二重結合が留分の化合物にあることがわかり、また生成物の特有のにおいからもシクロヘキセンの合成を確認できたと考える。

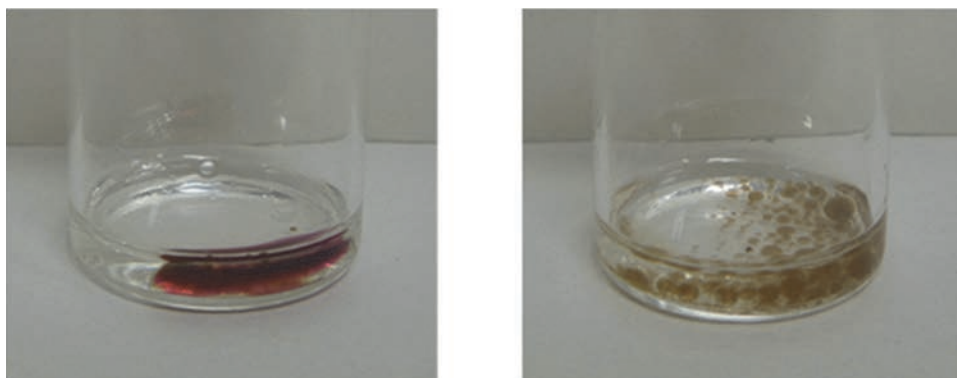


図7 過マンガン酸カリウム水溶液の色の变化 (左：滴下直後、右：攪拌後)

<臭素水による検出反応>

留分約 1mL に臭素水を 5 滴滴下し、攪拌すると臭素の褐色は完全に脱色された。(図 8)。

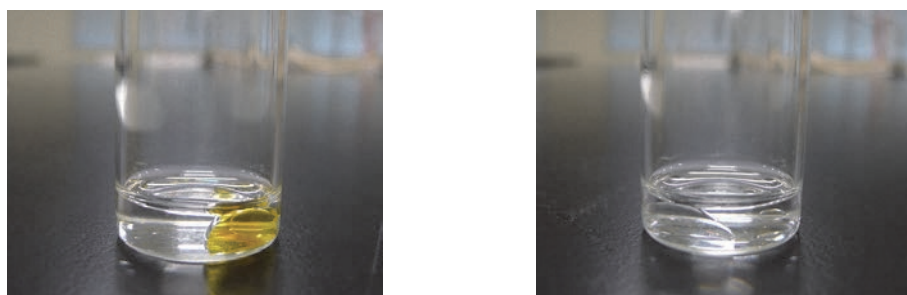


図8 臭素水の色の变化 (左：滴下直後、右：攪拌後)

この反応の変化も非常に早く、攪拌せずにサンプル管ビンの反応液を放置していても界面で反応して徐々に退色が進んでいくのが判る。これは、付加反応が起こり、臭素がシクロヘキセンの二重結合に付加し、臭素の褐色が消えたと考えられる。このとき、臭素が付加したシクロヘキセンは 1,2-ジブロモシクロヘキサンを生成する。この色の变化から、不飽和結合で起こる付加反応を観察することができ、シクロヘキセンの性質を確認できたと考えられる。

4. 考察

作製した簡易蒸留装置を用いたスモールスケールの実験で、シクロヘキサノールからシクロヘキセンを合成したところ、特有のにおいや過マンガン酸カリウムと臭素水による不飽和結合の検出反応が陽性であったので、シクロヘキセンが合成できたと考えられる。主生成物を取り出す蒸留操作では、反応液からそれぞれの化合物の沸点の違いでシクロヘキセンを分離している。シクロヘキサノールは沸点 161°C ¹⁵⁾ であり、シクロヘキセンは沸点 83°C ¹⁶⁾ である。加熱温度は約 140°C のため、反応液の

加熱によりシクロヘキセンのみが主留分として得られたと考えられる。また、第二級アルコールや第三級アルコールを濃硫酸と反応させると、脱水してオレフィンになる反応が優先し、縮合反応はほとんど起こらない¹¹⁾ことが知られている。二分子のシクロヘキサノール間での脱水縮合により生成するジシクロヘキシルエーテルは、沸点 242.5°C ¹⁷⁾である。それゆえ、仮にこの副生成物が生成していたとしても、今回の実験温度約 140°C では蒸発して留分に混ざることには考えにくい。沸点からも、主留分がシクロヘキセンと考えられる。

試薬の使用量については、サンプル管ビンを反応容器としたことで、実験書の記載量⁷⁾では、500mL 丸底フラスコにシクロヘキサノール 400g と濃硫酸 12mL の使用量となっていたが、それと比較した場合は、シクロヘキサノールと濃硫酸とも約 1/250 の削減となった。

また教科書に記載⁶⁾されていたエタノールからのエチレン合成と比較すると、教科書では濃硫酸 30g を丸底フラスコで約 170°C に加熱しながら滴下漏斗でエタノール 5g を滴下するという操作方法であった。この実験は高校生にとっては(教師が演示実験で行うとしても)危険な実験と思われるが、モジュール化したシクロヘキサノールからのシクロヘキセン合成では、加熱温度は約 140°C に下がり、かつ濃硫酸の使用量は 1 滴 (0.05mL) となって非常に安全な実験となったと思われる。特に使用する濃硫酸の量は 30mL が 0.05mL となり、削減率は 1/600 となるので、非常に環境に優しくなったと考えられる。その結果、モジュール化したシクロヘキサノールからのシクロヘキセン合成では、通常スケールでのエタノールからのエチレン合成と比較して、試薬量の削減も行え、安全性の向上やにおいの軽減も実現できたと考えられる。また、反応液が少ないため、加熱時に対流によって反応液が混ざることによって攪拌する手間が省け、攪拌操作の出来が結果を左右しにくくなったことも利点と思われる。

今回使用した簡易蒸留装置は、一般的な実験装置と作製した実験装置を対応させながらスケールダウンさせているので、図 9 に示したように、生徒は作製した実験装置の各部分の役割と、蒸留の原理やその操作を行う意味などを考えさせることができる。

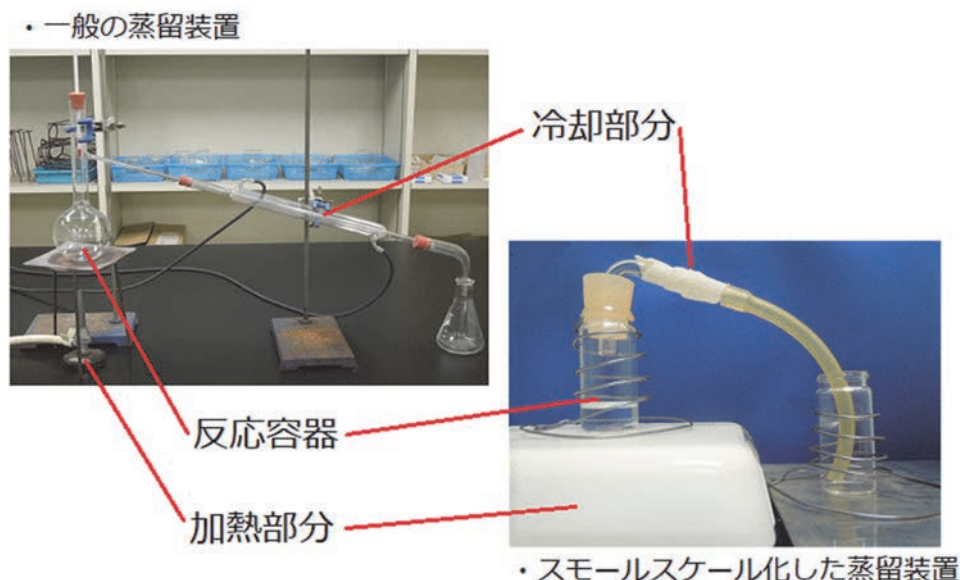


図 9 一般の蒸留装置とスモールスケール簡易蒸留装置との比較図

実験装置のスケールダウンにより、装置自体の組み立て時間の短縮が可能となった。一般的な実験装置の組み立てには、慣れていても 10 分、慣れていない生徒ならば 20 分以上かかる。しかし、作製した実験装置なら 5 分程度で組み立てることができるので、限られた時間内の実験でも取り入れやすい。

スモールスケール化してシクロヘキセンの合成実験を行い、合成後のシクロヘキセンの不飽和二重結合の検出反応を過マンガン酸カリウムと臭素水の滴下で行った。両方の検出結果とも教科書で示されている不飽和二重結合の検出反応の実験結果と同様な結果であった。このことから、「エタノールを濃硫酸で脱水してエチレンを作る」という従来の実験教材の代替実験として「シクロヘキサノールからシクロヘキセンの合成」は用いることができ、その実験をスモールスケール化したとしても、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、シクロヘキセン合成実験の操作性や結果の明瞭性を検証するために、京都教育大学の授業において授業実践を行った。

(1) 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 回生 5 名

この実践では、「脂肪族エステル合成実験」、「サリチル酸エチルの合成実験」、「シクロヘキセンの合成実験」の 3 種類の実験を個別実験で行った。それゆえ、回答の内容からシクロヘキセン合成と判断できるアンケート結果をまとめた形にして報告する。また、この授業実践の時には、サンプル管ビンの保持はサンプル管ビン立てのみで行っていて、図 4 のおもりは使用していない。

全体的な意見としては、「操作が簡単なうえ、各自に配って実験ができるので良いと思った。」や「簡単なのに、蒸留もしっかりできていて良かった。」、また「スモールスケールによって試薬の量を減らすことと、蒸留が簡単にできること、対流によって攪拌する必要がないところがすばらしい。」であった。

しかし、「(サンプル管ビン立てが) 針金なので変形と強度に少し不安を感じるが、おおむね安定していたのでよかった。蒸留のとき斜めになっていて、もう少し安定性があれば完璧だと思った。」という回答があった。この受講生は、シクロヘキセンの合成実験でうまく合成ができなかったが、これは蒸留装置を組み立てた際にサンプル管ビンが少し傾き、うまく加熱できていなかった。サンプル管ビン立ては、その場で受講生が各自で針金を巻いて製作しているので、非常に出来にばらつきがあった。それゆえ、安定性を高めるために簡易蒸留管とバランスがとれるような図 4 に示すおもりを作成したので、それ以後の授業では問題は起こっていない。

もう一点「ただ、リービッヒ冷却器などは入試などに出やすいので、実験で確認しても良いかと思う。」という回答があった。確かに、入試で実験器具についての問題は出題されるときがある。この場合は図 9 の比較図を用いて、各実験器具の名称と役割を理解させる必要があると思われる。

アンケートの結果をまとめると、サンプル管ビンを反応容器として用いたことで、攪拌や観察が行いやすくなっ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簡易蒸留装置として用いることで、サンプル管ビンが倒れることなく安定して実験を行っていたが、少し不安定だったという意見も出た。反応装置を安定させるためにおもりを作成したが、これについてはさらに簡便な方法で反応容器の安定性を向上させることが必要であると考えられる。ここでは接続に 1mm 厚のシリコンチューブを用いているが、もう少し薄いシリコンチューブか、もしくは黒ゴム管の方が柔らかいので、それらに取り換えるのもよいと思われる。最後に、実験を行った学生 5 人全員が、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、高校生でもモジュール化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。

6. 結論

作成した簡易的な蒸留装置により、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。反応液量は、シクロヘキサノール 1.5mL と濃硫酸 1 滴 (0.05mL) のため、実験書記載の使用量⁷⁾ではシクロヘキサノール 400g と濃硫酸 12mL であったので、比較すると約 1/250 の削減となった。また教科書に記載⁶⁾されていたエタノールからのエチレン合成と比較すると、濃硫酸 30g とエタノール 5g の使用量であったのが、濃硫酸は 0.05mL の使用となり、削減率は 1/600 となるので、非常に環境に優しくなったと考えられる。生成物のアルケン検出反応では、過マンガン酸カリウム水溶液による酸化反応や臭素水による臭素付加反応とも教科書に示されているようなエチレンによるアルケン検出反応の実験結果と同様の結果となった。このことから、従来のエチレン合成の実験教材に代わるものとしてモジュール化したシクロヘキサノールからのシクロヘキセン合成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。

今回開発した簡易蒸留装置は反応物が高等学校でよく扱う液体同士の反応であるが、一方が固体で他方が液体の場合においても対応でき、得たい主生成物の状態が常温で液体であり、反応物と生成物が混和することを念頭に置いて開発したものである。今回は試薬を反応させる時の温度を、ホットプレートでの加熱で反応させたが、得たい主生成物の沸点が反応温度より低く常温以上であれば、簡易蒸留装置は問題なく使用できる。それゆえ、これにより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) 文部科学省『高等学校学習指導要領解説 理科編・数理編』実教出版 2010.
- 2) 山内薫ら『化学』第一学習社, 2013, p. 256.
- 3) 竹内敬人ら『化学』東京書籍, 2013, p. 311.
- 4) 辰巳敬ら『化学』数研出版, 2013, p. 287.
- 5) 竹内敬人ら『新編化学』東京書籍, 2013, p. 196.
- 6) 野村祐次郎ら『化学 I』数研出版, 2002, p. 185.

- 7) 日本化学会編、『第4版実験化学講座 19 有機合成 I 炭化水素・ハロゲン化合物』丸善株式会社, 1992, pp. 194-195
- 8) 齋藤烈ら『化学』啓林館, 2013, p. 286.
- 9) R.J.Fessenden ら著, 成田吉徳訳『基礎有機化学』化学同人, 2000, p. 233.
- 10) 齋藤烈ら『化学』啓林館, 2013, p. 298.
- 11) 大野惇吉『大学生の有機化学』三共出版, 2008, p. 71.
- 12) 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用いた脂肪酸エステル合成ー」『京都教育大学紀要』133, 2018, pp. 7-19.
- 13) 巻本彰一, 藤田義人「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用いた芳香族エステル合成ー」『京都教育大学紀要』133, 2018, pp. 21-33.
- 14) 巻本彰一ら「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用いたニトロベンゼンとアニリン合成ー」『京都教育大学紀要』134, 2019, pp. 1-12.
- 15) 長倉三郎ら編『第5版 岩波理化学辞典』岩波書店, 1998.
- 16) 辰巳敬ら『化学』数研出版, 2013, p. 289.
- 17) U.S.National Library of Medicine HP,<https://chem.nlm.nih.gov/chemidplus/rn/4645-15-2#physical>. (2018年3月15日アクセス)