

サンプル管ビンを用いた有機化学実験のスモールスケール化 -酸化による C-C 開裂反応の教材化-

小林 翼¹⁾, 巻本彰一²⁾

1) 京都教育大学教育学部 rik61188@kyokyo-u.ac.jp

2) 京都教育大学理学科 makimoto@kyokyo-u.ac.jp

キーワード：スモールスケール実験，C-C 開裂反応，酸化反応，アジピン酸

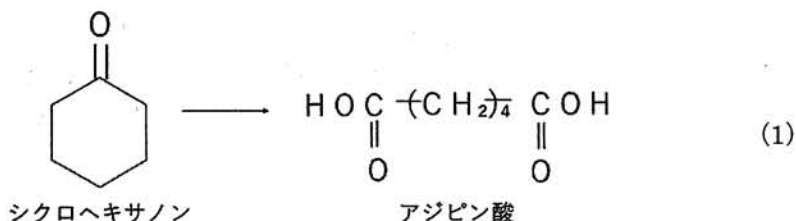
(受付：2020 年 2 月 3 日)

I. はじめに

有機化学は炭素骨格と官能基の化学であるが、「どのようにして基本的な炭化水素骨格は形成されるのか」ということを示す実験は、高等学校化学では非常に数が少ない。本来ならば有機化学を学ぶ最初の単元において必ず必要となる重要な実験と思われるが、実際には炭化水素自体の反応性の低さのために、炭化水素から同族体を作るような実験は高等学校では難しく（特にアルカン）、酢酸ナトリウムと水酸化ナトリウムからのメタン合成や炭化カルシウム (CaC_2) と水を反応させて合成するアセチレンのように特定の化合物のみを作る合成法が主体である。一方、酸化に伴う C-C 開裂により新たな炭素骨格を形成する反応については、シクロアルカンの開環、アルケンの酸化分解やアルカンの過酸化物形成による分解反応等、数例の記載がある。

ところで、高等学校化学の有機化学では、性質や反応について観察や実験を通して探究することや理解することが明記されており（文部科学省，2009），座学だけでなく実験等による理解の深まりが重要であることが示されている。しかし、実際の学校現場では、実験時間の長さ、使用される試薬の量、安全性等のために、それほど有機化学に関する実験が行われてはいない。その結果、板書と口頭説明のみで理解を促すことがほとんどとなり、学習指導要領で示される実験や観察等に関する事項をあまり達成できていないと思われる。

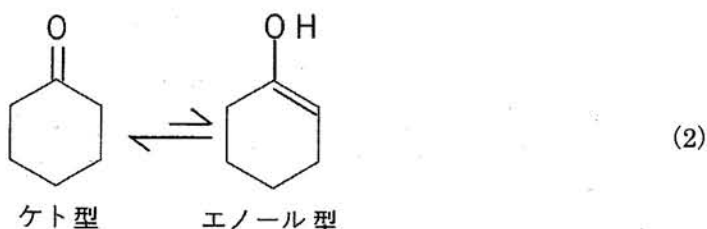
そこで、本報告では新たな炭素骨格を形成する反応として、酸化に伴う C-C 開裂によるカルボン酸生成反応の、シクロヘキサノンからアジピン酸を合成する実験を取り



扱った。反応式を(1)式に示す。この反応により、工業的にナイロン66の原料であるアジピン酸が合成されている。今回は、試薬量を減少させて安全性を向上させることを目的に、サンプル管ビンを用いたスモールスケール合成を行った。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。

II. 実験方法

(1) 式の反応において、シクロヘキサノン(2)式左辺の構造以外に(2)式右辺のエノール型の構造をもち、両者はケト-エノール互変異性の関係にある。それゆえ、過マンガン酸カリウム等の酸化剤によって、エノール型を有する二重結合を酸化反応により開裂することができ、シクロヘキサノンはアジピン酸に酸化される。このような反応は、高等学校化学の教科書でもアルケンの開裂反応などが類似の反応として掲載されている。



ところで、シクロヘキサノンの酸化開裂反応によるアジピン酸の合成方法は古くから実験書等にあるが、通常の有機合成の実験書の内容は大学の授業での実験を想定している場合が多く、数時間かかる場合もあり、記載された実験方法のまま高等学校で行うことは難しい。そこで、試薬量を減少させ、反応時間を短く設定することにより、実験時間と使用試薬量の削減を行うスモールスケール化を試みることにした。

実験は有機化学実験(フィーザーほか, 1997)を1/10スケールに改良して京都教育大学で使用している実験の手引き(有機生物化学実験, 2018)を、通常スケールとした。内容通りに実験を行った後、結果を踏まえてさらに1/5にスケールダウンしたものをスモールスケールとした。上記の実験書は酸化剤に過マンガン酸カリウムを用いているが、硝酸による酸化を記載している実験書(ウィリアムソン, 1990)もある。今回は、より安全と思われる方法を採用した。なお、温度管理に関しては、surpeer社のIR5D非接触赤外線温度計(-50℃~550℃)を用いて反応容器の温度を確認した。

1. 通常スケールでの実験方法および結果

<使用器具・試薬>

100mL三角フラスコ、ガスバーナー、薬さじ、薬包紙、こまごめピペット、ろ紙、ガラス棒、吸引ろ過器、50mLビーカー、pH試験紙、時計皿、蒸留水、過マンガン酸カリウム、シクロヘキサノン、10%水酸化ナトリウム水溶液、濃塩酸、沸騰石、活性炭

<実験操作>

- ①100mL 三角フラスコに過マンガン酸カリウム 3.1g を入れ、さらに水 25mL を加えて溶かした。
- ②シクロヘキサノン 1g を加え、ガスバーナーで少し加熱して 30℃にした。
- ③10%水酸化ナトリウム水溶液 0.2mL を 25 分かけてゆっくり加えた (図 1 左)。
- ④混ぜながらガスバーナーで加熱し、80℃で反応を完結させた (図 1 右)。
- ⑤液をろ紙に付けてスポットテストを行い、過マンガン酸カリウムの赤紫色が出ないことを確認した。
- ⑥反応液を吸引ろ過し、茶褐色の沈殿をよく洗浄した (図 2)。
- ⑦ろ液を 50mL ビーカーに移し、沸騰石を 2 個加えて、ガスバーナーで 7mL に加熱濃縮した。
- ⑧⑦を室温まで冷やし、さらに氷水で冷やしながら濃塩酸を pH1~2 になるまでゆっくり加えた (図 3 左)。
- ⑨生成した固体を吸引ろ過で濾別し、水でよく洗浄した。
- ⑩できた固体を時計皿に移した (図 3 右)。

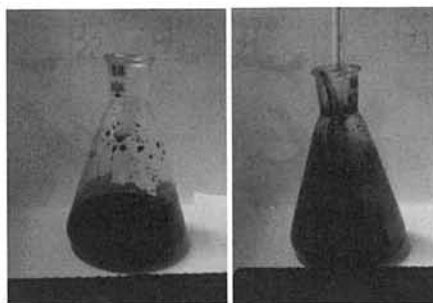


図 1 酸化反応での変化

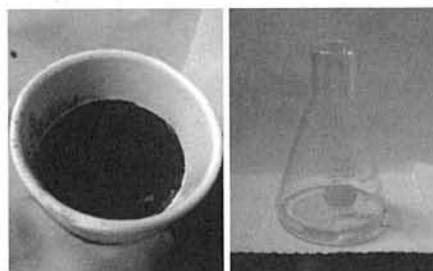


図 2 ろ過とろ液の様子



図 3 析出した固体

<結果>

- ・操作④では、酸化反応が完結し、反応液の色が赤紫色から褐色に変化した。
- ・操作⑥では、ろ過後の液は透明であった。また、ろ紙上には二酸化マンガンを残っていた。
- ・操作⑧では、濃塩酸を加え、白色の固体が析出した。
- ・実験の時間は 138 分だった。また、得られた固体で融点測定を行ってみたところ、 $151\pm1^{\circ}\text{C}$ で融解した。アジピン酸の融点は 151°C であるので、目的物が合成できたと思われる。

2. スモールスケールでの実験方法および結果

本報告では有機化学実験を主に高等学校で取り扱うことができるように、サンプル管ピンを反応容器として用いることでスモールスケール化を図った。用いたサンプル管ピンは、前報 (巻本ほか, 2018) と同様に、ホウ珪酸ガラス製の 10mL-サンプル管ピン (高さ 45mm, 口径 15φ, 胴径 21φ) である。サンプル管ピンは自立するが、安定性に欠けるため針金で作成したサンプル管ピン立てを使用した。サンプル管ピン

立ての作成方法は（巻本ほか，2018）で紹介しているが，針金を螺旋状に巻くことによって作製できる。

サンプル管ビンは物質の保存の他，少量の物質を反応させる反応容器としても高い有用性を示す。また，自立することも試験管等と比較して有用である。加熱器具にはホットプレートを使用した。簡単に手に入るだけでなく，引火の心配がないこと，ガスバーナーに比べて温度管理が容易であること等が利点として挙げられる。

冷却は内径 90φ のシャーレに氷を入れて行うので非常にコンパクトである。実験を行う時は常に，サンプル管ビンはこのビン立てに立てて実験操作を行った。それにより，氷での冷却時の浮き上がり防止等でサンプル管ビンの安定性が増し，安全に実験操作を行うことができるようになった。

試薬の使用量は，上述した通常スケールでの試薬量をすべて 1/5 にして行った。その際，実験器具について先述したサンプル管ビンとホットプレートの使用の他，試薬量が少ないため吸引ろ過を自然ろ過に変更した。また，濃塩酸の代わりに希塩酸（6M）を使用し，それに伴って加熱濃縮の量を調節した。

2. 1 実験操作および結果

<使用器具・試薬>

10mL サンプル管ビン，ホットプレート，薬さじ，薬包紙，こまごめピペット，ろ紙，ガラス棒，漏斗，pH 試験紙，時計皿，温度計，蒸留水，過マンガン酸カリウム，シクロヘキサノン，10%水酸化ナトリウム水溶液，6M 塩酸，沸騰石，活性炭

<実験操作>

- ①10mL サンプル管ビンに過マンガン酸カリウム 0.6g を入れ，さらに水 5mL を加えて溶かした。
- ②シクロヘキサノン 0.2g を加え，ホットプレートで数秒温めた（図 4 左）。
- ③10%水酸化ナトリウム水溶液を 1 滴加え，5 分放置した。
- ④混ぜながらホットプレートで加熱し，80℃で反応を完結させた（図 4 右）。
- ⑤液をろ紙に付けてスポットテストを行い，過マンガン酸カリウムの赤紫色が出ないことを確認した。
- ⑥反応液を自然ろ過し，茶褐色の沈殿をよく洗浄した（図 5）。
- ⑦⑥のろ液に沸騰石を 1 ～2 個加えて，ホットプレートで 1.0mL に加熱濃縮した。
- ⑧⑦を室温まで冷やし，さらに氷水で冷やししながら 6M 塩酸を pH1～2 になるまでゆっくり加えた（図 6 左）。

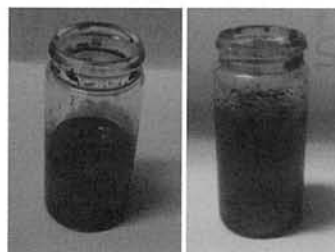


図 4 酸化反応での変化

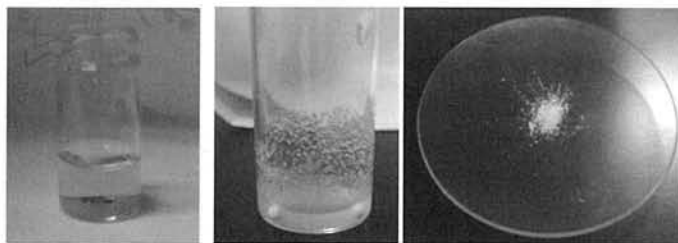


図 5 ろ液

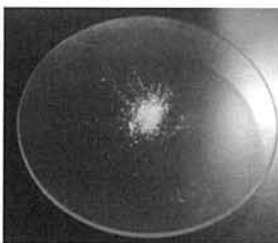


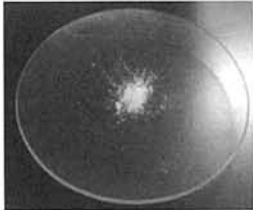
図 6 析出した固体

- ⑨生成した固体を自然ろ過で濾別した。
 ⑩できた固体を時計皿に移した (図 6 右)。

<結果>

- ・操作④で酸化反応が完結し、反応液の色が赤紫色から褐色に変化した。
- ・操作⑥について、ろ過後の液は透明であった。また、ろ紙上には二酸化マンガンを残っていた。
- ・操作⑧で濃塩酸を加え、白色の固体が析出した。
- ・実験の時間は 65 分だった。また、得られた固体で融点測定を行ってみたところ、 $150\pm 1^{\circ}\text{C}$ で融解したアジピン酸の融点は 151°C であるので、目的物が合成できたと思われる。実験結果は表 1 にまとめた。

表 1 通常スケールとスモールスケールでの実験結果

	通常スケール	スモールスケール
得られた固体		
融点測定 ($^{\circ}\text{C}$)	151 ± 1	150 ± 1
実験時間 (分)	138	65

2. 2 考察

実験結果より、スモールスケール化を図った実験でも通常スケールと同様の実験結果が得られることがわかった。一方、実験時間は約 70 分の大幅な時間短縮であった。特に、操作③で水酸化ナトリウム水溶液を加えた後の放置時間が 25 分から 5 分になったことや、反応液の減少によって操作⑦で濃縮する液量が少なく済んだことによる時間短縮が大きな要因と考えられる。

スモールスケール化での実験操作の変更についてであるが、試薬量が $1/5$ のために吸引ろ過から自然ろ過にしたことについては、吸引ろ過で使用される水の使用を抑えることにつながった。また、ドラフトの設置がなくても実験が可能のように、濃塩酸の使用を 6M 塩酸にしたことについては、より安全に実験を行うことができた。高等学校での授業を見据えたときに、生徒の移動を少なくすることは、実験時間の短縮や生徒同士の接触を防ぐこと等につながる。以上のことから、スモールスケール化を行った実験の有用性を示すことができたと考えられる。

Ⅲ. まとめ

本報告では、シクロヘキサノンからのアジピン酸合成実験のモジュール化を行った。それにより、通常スケールと比べて、使用する試薬の量を 1/5 に減らすことができ、それに伴って反応時間の削減を行うことができた。さらに、ホットプレートの使用や希塩酸の使用等で、より安全かつ簡単に実験を行うことができるようになった。全体的な実験時間は、通常スケールで 138 分だったものが 65 分で済むようになったことで、高等学校の授業に置き換えたときに、2 時間の構成で実験を行うことができる。以上のことから、本報告でのモジュール化の有用性を示すことができたと考えられる。

実験は、教科書に示される内容をさらに深く理解することができる重要なものである。学校現場で行うことが難しい実験が多数存在する中、それらのスケールを縮小した教材を開発することで少しでも学校現場で導入しやすくなる。本報告で取り扱った実験に限らず、様々な実験についてモジュール化による教材化の可能性があると考えている。

文献

- ウィリアムソン 1990. マイクロスケール有機化学実験. 丸善, 214-217.
化学辞典編集委員会 1957. 化学辞典. 丸善株式会社, p.8.
京都教育大学有機生物化学実験 2018. アジピン酸の合成.
フィーザー・ウィリアムソン 1997. 有機化学実験 原書 6 版. 丸善, 176-177.
巻本彰一・藤田義人 2018. 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, 7-19.
文部科学省 2009. 高等学校学習指導要領, p.56.