

サンプル管ビンを用いた有機化学実験のモジュール化 ー芳香族アルデヒドの酸化反応の教材化ー

織田 晃¹⁾, 巻本 彰一²⁾

1) 京都教育大学大学院教育学研究科 di205024@kyokyo-u.ac.jp

2) 京都教育大学理学科 makimoto@kyokyo-u.ac.jp

キーワード：モジュール実験，アルデヒド，酸化反応，安息香酸

(受付：2021年2月20日)

I. はじめに

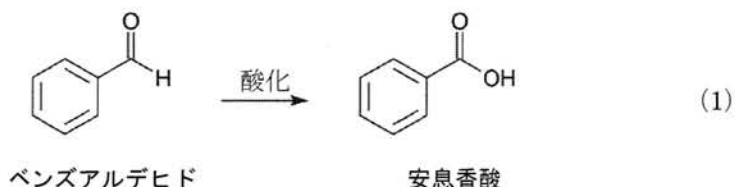
脂肪族炭化水素を1つのみ側鎖としても芳香族化合物は、側鎖の炭素数に関わらず、過マンガン酸カリウムで酸化されると安息香酸になる。このことは、そもそも炭化水素自体が安定であるが、芳香環はさらに安定であることを示しており、脂肪族側鎖と芳香環の安定性の差を実感できるので実験的に非常に興味深い。しかし、実験でこのことを確かめようとする、長時間の加熱操作が必要なため教材化には難があった。小林(2020)は攪拌効率のよいモジュール実験でトルエンの酸化により安息香酸を得ているが、実験操作中に約80分の加熱時間を要し、「高等学校の授業内で行う実験としては扱いが難しい」と課題を呈している。そこでトルエンから安息香酸への酸化反応の中間体であるベンズアルデヒドから安息香酸への酸化段階を先に教材化することとした。またこの過程は、通常では行いにくい脂肪族アルデヒドからカルボン酸への酸化反応の代替実験となるので、さらに興味深いと思われる。

高等学校『化学』の教科書では、酸素を含む有機化合物の一つとして、アルデヒドが取り上げられている。アルデヒドはカルボニル基に水素原子が1つ結合したアルデヒド基を有する化合物であり、第一級アルコールを酸化することで得られる。このアルデヒドをさらに酸化するとカルボン酸が生じる。『化学改訂版』(齋藤ほか, 2017)では、加熱した銅線をメタノールの液面に近づけることでメタノールの酸化を起こし、ホルムアルデヒドの気体を生じさせる実験例を挙げている。一方、アルデヒドの酸化については、銀鏡反応やフェーリング液の還元というアルデヒドの性質についての記述はあるものの、酸の合成を目的とする具体的な実験例の記載はない。教科書で扱われているホルムアルデヒドは常温では気体、アセトアルデヒドは沸点がおよそ20℃であり、両者とも臭いがきつく、かつ劇物であること。また両者の酸化により得られる生成物のギ酸や酢酸は、水溶性なので反応溶液中から生成物が分離せず、生成物の確認がしづらいことから高等学校の実験では扱いにくいと考えられる。

そこで、芳香族アルデヒドであるベンズアルデヒドを出発物質とし、安息香酸を合成するモジュール実験を検討した。また、今回は実験時間の短縮を図るとともに、高等学校で扱える実験として教材化を試みた。さらに、大学院の授業において、開発した実験を扱った授業実践を行ったので紹介する。

Ⅱ. 実験および結果

ベンズアルデヒドは過マンガン酸カリウムを用いて酸化することで、(1) 式に示す



ように側鎖のアルデヒド基がカルボキシ基へと酸化され、安息香酸が得られる。過マンガン酸カリウムは酸性条件下で使う方が酸化力は強いが、塩基性条件下で用いると、マンガンイオンは二酸化マンガンとして反応系から簡単に除外することができるので、塩基性条件下で用いることとした。

実験は「サンプル管ビンを用いた有機化学実験のモジュール化～酸化によるカルボン酸生成反応の教材化～」(小林, 2020) より、トルエンの酸化実験を参考に、反応物をベンズアルデヒドとして行った。なお、温度管理については、surpeer 社の IR5D 非接触赤外線温度計 (−50℃～550℃) を用いた。

1. スモールスケール実験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、サンプル管ビン反応容器として用いたスモールスケール実験を採用した。用いたサンプル管ビンは、前報(巻本ほか, 2018)と同様に、ホウ珪酸ガラス製の 10mL サンプル管ビン(高さ 45mm, 口径 15φ, 胴径 21φ)である。本来、サンプル管ビンは物質の保存に用いられるが、少量の物質を反応させる反応容器として扱うことも可能である。

サンプル管ビンは自立するが、安定性に欠けるために針金で作成したサンプル管ビン立てを併用した。サンプル管ビン立ての作成方法は(巻本ほか, 2018)で紹介しているが、針金をらせん状に巻くことで作製できる。実験では、加熱や攪拌などの操作があり、サンプル管ビンが倒れる危険性もあるので、サンプル管ビン立てを使用することで安定性が増すと思われる。

加熱についてはホットプレートを使用した。ガスバーナーのように直接炎で加熱しないので、引火の心配がない。また、ガスバーナーに比べて温度管理が簡単に行えるという利点がある。攪拌にはガラス棒の代わりに細いストロー(口径 4mm, 材質 PP)を半分の長さに切断したもの(長さ 65mm)を用いた。攪拌にストローを用いることで、サンプル管ビンに入れておくことができ、随時攪拌することが可能である。

試薬の使用量は、上述のトルエンの酸化実験と同スケールとし、ベンズアルデヒドの量を 0.25mL, 0.30mL, 0.35mL, 0.40mL と変化させて実験を行った。

1.1 実験操作および結果

<使用器具・試薬>

10mL サンプル管ビン, サンプル管ビン立て, ホットプレート, 薬さじ, 薬包紙,

駒込ピペット、ストロー、非接触赤外線温度計、ろ紙、ろうと、ろうと台、pH 試験紙、ピンセット、シャーレ、スパチュラ、蒸留水、氷、ベンズアルデヒド、飽和過マンガン酸カリウム水溶液、炭酸ナトリウム、濃塩酸

<実験操作>

- ①10mL サンプル管ビンに炭酸ナトリウム 0.2g を入れ、飽和過マンガン酸カリウム水溶液 4.0mL を加えた。

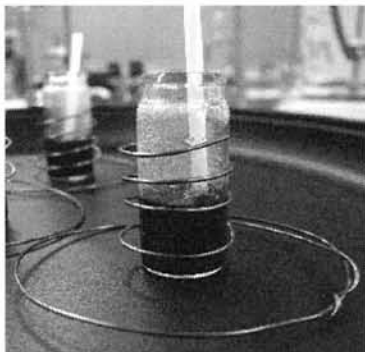


図1 酸化反応の様子

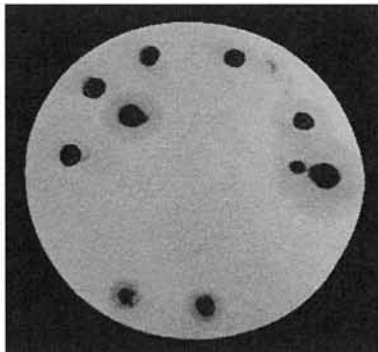


図2 スポットテスト

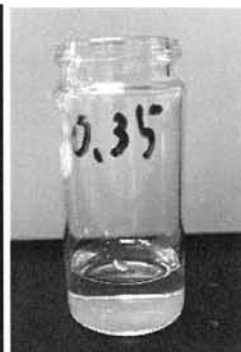


図3 ろ液

- ②さらにベンズアルデヒド (0.25mL, 0.30mL, 0.35mL, 0.40mL のいずれかの体積) を加え、ストローで攪拌した。
- ③サンプル管ビンホットプレートに乗せ、約 80℃で加熱し、反応を完結させた (図 1)。
- ④反応液をろ紙に付けてスポットテストを行い (図 2)、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。
- ⑤反応液を自然ろ過した (図 3)。
- ⑥pH が 3 以下になるまで、ろ液に濃塩酸を滴加した (図 4 左)。この操作はドラフトで行った。
- ⑦シャーレにサンプル管ビンを入れ、氷水を張って約 5 分間冷却した。
- ⑧生成した固体を自然ろ過で濾別した。
- ⑨⑧のろ物を、ろ紙ごと別のろ紙に乗せ、ホットプレートで加熱して水分を飛ばした。この操作はドラフトで行った。
- ⑩生成物を別のサンプル管ビンに入れ (図 4 右)、そこに飽和炭酸水素ナトリウム水溶液を加え、様子を観察した。

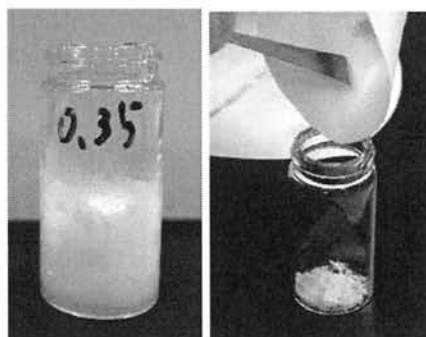


図4 析出した固体

<結果>

操作③では、反応が進むにつれて反応液の色が赤紫色から茶褐色に変化した。

操作⑤により、ろ紙上には二酸化マンガンが残った。得られたろ液は、図 3 で示すように無色透明であった。

操作⑥でろ液に濃塩酸を加えると、図 4 左のように、反応液から発泡する様子が見られた。さらに濃塩酸を加えていくと、白色の固体が析出した。

操作⑩で生成物に飽和炭酸水素ナトリウム水溶液を加えると、生成物がわずかに発泡しながら溶けていく様子が観察できた。

実験時間は約 50 分だった。ベンズアルデヒドの各量における加熱時間、収量、収率、融点は表 1 に示す。

表 1 ベンズアルデヒドの酸化実験結果

ベンズアルデヒド (mL)	加熱時間 (分)	収量 (g)	収率 (%)	融点 (°C)
0.25	35	0.0626	20.8	122.0~123.0
0.30	25	0.0840	23.2	121.0~122.3
0.35	20	0.0748	17.8	119.0~120.5
0.40	20	0.0674	13.5	119.1~120.0

1.2 考察

市販の安息香酸の融点を測定すると、121.5°C~122.8°Cであった。表 1 で示したそれぞれの融点とほとんど一致することから、実験により安息香酸が合成できたと考えられる。トルエンの酸化実験に比べて、加熱時間を 40 分以上短縮することができ、実験全体の時間も 1 時間ほどに収まった。反応物をトルエンからベンズアルデヒドにしたことにより、ベンゼン環に結合している炭素の酸化数が増え、酸化に要する時間が減少したことが要因だと考えられる。

高等学校で実際に実験を行う場合は、加熱時間が短く、かつ収率が良いベンズアルデヒド 0.35mL の条件を用いることが望ましいと思われる。通常の実験よりスケールは小さいものの、生成物の確認は十分に可能であり、生成物の合成に対する実感が得られる。1 時間授業で行うことは厳しいが、2 時間連続の授業であれば、時間内に実験を行うことは十分可能であり、説明や振り返りの時間も確保できる。また、サイエンスクラブのようなクラブ活動での実施も期待できる。

Ⅲ. 授業実践

検討した実験の授業実践を京都教育大学大学院の授業で行った。実験は第 2 章で示した実験操作の手順をベンズアルデヒド 0.35mL で行った。実験後、スモールスケール実験の操作性や観察のしやすさ、高校生で可能かどうか等のアンケートを取った。アンケート結果については、同様の意見はまとめた形にして報告する。

・理科教育教科内容論Ⅱでの授業実践

【日時】2021 年 2 月 2 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

<アンケートの内容と結果>

質問①：今回行った実験の、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。

- ・有機合成の実験として考えると、試薬の量も少なくとても容易だと感じた。
- ・工程が少し多く、難しく感じた。
- ・スポットテストでの色の見分けが難しかった。

質問②：今回の実験で、反応の様子や生成物を観察すること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。

- ・反応の進行や生成物の確認は簡単で、生成物の変化を実感できた。
- ・スモールスケールでなければどのような反応になるのか知りたい。
- ・反応の様子と生成物の確認が説明不足。

質問③：今回の実験で、ベンゼン環の側鎖の酸化についての理解は深まりましたか。また、その理由についても書いてください。

- ・急激な酸化ではなく、ゆるやかな酸化について大変興味をもてた。
- ・反応機構を調べることで操作についてより深く理解できた。
- ・教科書レベルの理解はできた。酸化剤の役割をもう少し聞きたかった。
- ・化学が苦手で、実験はできたものの酸化については深まりづらかった。

質問④：今回行った実験を、高校生でも行えると思いますか。また、その理由についても書いてください。

- ・この実験で何を学べるかをしっかりおさえる必要性は感じたが、できると思う。
- ・操作が簡単でつまずく箇所がなく、考察する知識があると思うからできる。
- ・2時間連続 100 分間の授業時間でできる。
- ・20 分の加熱やろ過の操作を工夫すればできる。

質問⑤：サンプル管ピンを用いたスモールスケール実験を行って感じたこと（良かった点、悪かった点、改善点など）を自由に書いてください。

- ・量が少なく取り扱いが容易で、短時間で行うことができ、反応の全貌が知れる。
- ・ホットプレートで加熱できるので、有機溶媒に引火する危険性がない。
- ・攪拌や試料の調製、中身を取り出すのが難しい。また、反応が一気に起こってあふれ出しそうだったのが気になる。
- ・反応の大きさが成功度の大きさにもつながるタイプなので、達成感はやや低いと思った。

授業実践から、アンケートを実施した全員が高校生でも本実験は可能だと回答していたことから、本実験を実験教材として授業で用いることは可能だと考える。

一方、改善点としては以下の点があげられる。

実験操作については、スポットテストでの判断が難しかったという意見があった。これは実験の説明時に事前にスポットテストを行ったろ紙を例示することで、判断がつきやすくなると考えられる。また、ストローをより細いものにするすることで、スポットテストの際に出ていく試料を少なくでき、生成物の収率をよくすることができる。

反応の様子や生成物の確認については、安息香酸と炭酸水素ナトリウム水溶液との反応について触れておく必要がある。今回の授業実践は大学院生を対象に行ったが、高校生の場合、実験操作の意図を明確に伝えなければ実験内容を深めることができないので、実験の振り返りや考察ができるように、教員がサポートをする必要があると感じた。また、20 分間の加熱時間を有効活用する必要がある。例えば実験の補足説明や、関連するテーマについて授業するなどの工夫が考えられる。

IV. 結論

ベンズアルデヒドを用いたアルデヒドの酸化反応として、スモールスケール実験を検討し、安息香酸を合成することができた。また、先行研究で行われたトルエンの酸化による安息香酸合成での加熱時間 80 分と比べて、ベンズアルデヒドからの安息香酸合成は 20 分と 1/4 の時間で反応が完結できることがわかった。以上のことから、本報告でのスモールスケール化の有用性は示すことができたと考えられる。

また授業実践から、本実験は高校生でも可能だと考えられる。とはいえスポットテストの判断の明確化や実験の説明の充実、加熱による待ち時間の有効活用など、改善点は多い。しかし高等学校の授業では、実験に先だってその内容に関する知識は得ているはずである。大学での実験授業のように、講義では時間の関係で割愛した内容を実験の前に時間を取って説明し、実験と同時に実験のバックグラウンドに関する知識をも理解させるということは行わない。従って、高校生には実験前や途中で主に実験操作に関して説明の充実を行えばよいと思われる。一方、大学生以上には、さらに実験のバックグラウンドに関する知識を加える必要がある。このように説明の充実については、校種によって内容を精査する必要があると考えられる。

スモールスケール化の利点は、試薬が少量なので安全であり、熱交換がやりやすく、攪拌効率もよい。器具等が小さいため、操作には少しだけ慣れが必要だが、慣れれば操作が簡単なので、よりよい実験になるよう改善していきたい。

教科書に記載されている内容を学習するうえで、単調な暗記になるのは避けたいものである。実感を伴うことでより学びが深まるので、実験は重要な教材である。スモールスケール化を行うことで、教員と生徒それぞれの実験に対する敷居が下がり、実感を伴う学びができる機会が増えることが期待できると考えている。

文献

- 小林 翼 2020. 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～酸化によるカルボン酸生成反応の教材化～. 京都教育大学卒業論文 (MS), 18-21.
- 齋藤 烈ほか 20 名 2017. 化学 改訂版. 東京書籍, 304pp.
- 巻本彰一・藤田義人 2018. 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.
- 松岡雅忠 2008. ベンジルアルコールの過マンガン酸カリウムによる酸化. 化学と教育, 56 (2), 76-77.