



## 有機化学学生実験における一考察

メタデータ	言語: jpn 出版者: 公開日: 2013-11-12 キーワード (Ja): キーワード (En): 作成者: 林, 伸光, 伊藤, 詣二, 田中, 義光, 光井, 信二 メールアドレス: 所属:
URL	<a href="https://doi.org/10.24729/00007970">https://doi.org/10.24729/00007970</a>

# 有機化学学生実験における一考察

## A Study of the Experiments of Organic Chemistry for students.

林 伸光\*, 伊藤 詣二\*, 田中 義光\*, 光井 信二\*  
Nobuaki HAYASHI\*, Keiji ITO\*, Yoshimitsu TANAKA\*, Shinji MITSUI\*

(昭和60年4月10日受理)

### あらまし

有機化学学生実験において、従来より一般に行なわれている常量法に対し、試薬量を少なくした少量法の適用を試みた。機器分析装置の利用により、少量でも物質の定性・定量が容易に行なえるということ、また試薬の減量、反応装置・器具の簡略化による経費の節減、火災・爆発などの災害が最少限にできるという安全性、特に環境保全の立場から廃液処理の困難な試薬の使用をさけることによる、あと処理の容易さ、などの点から、いくつかのテーマで少量法による実験を検討した。ここではシクロヘキサノンおよび、シクロヘキセンについての検討結果と、学生実験への適用結果を報告する。

### 1. 緒 論

有機化学を学ぶには、基礎理論、化学構造と反応性、合成方法、物性などを教科書・参考書で学ぶだけでは不十分で、実験を行なうことにより、原料試薬、反応条件、各種の操作、生成物の物性など多くの事を総合的に理解することができる。したがって本校でも4年生に対し、有機化学実験を課している。ところが従来の有機化学学生実験、特に合成実験では、数十グラム以上の試薬を使用する通常の実験室の方法（以下常量法という）が多く実施されている。それでは、試薬、器具の経費も高くつき、実験時間も長くなり、学生の操作未熟による有機溶剤の火災・爆発などの発生も少なくない。さらに廃液・副生成物も多量にでき、環境保全が強く求められている今日では、そのあと処理も困難である。

常量法に対して、数グラム程度の原料薬品を使用する<sup>1)</sup>(以下少量法という)有機合成実験は

- (1) 実験に用いる薬品の量がわずかである。
- (2) 実験に要する時間が短い。
- (3) 火災・爆発による災害が最少限でくい止められる。
- (4) 実験の場所をとらない。
- (5) 試験管か、せいぜい共栓付試験管程度の安価な器具でよい。
- (6) 実験廃液が少ない。

などの利点があるため、学生の練習実験には好都合と考えられる。しかし生成物が少量であるため、初心者が手ぎわよく実験できるか否かの懸念があった。そこで種々の工夫を行ない、収

---

\*工業化学科 (Department of Industrial Chemistry)

率の向上，操作の選択について検討し，学生実験に適用可能な条件を見出した。ここでは，シクロヘキサノンおよびシクロヘキセンの合成について報告する。

また昭和59年度は，分析機器を用いる事により，反応過程の追跡，未反応物質・生成物の定量や同定を学生に課してみた。すでにガスクロマトグラフ分析，赤外線吸収スペクトル分析，核磁気共鳴スペクトル分析，分光分析については，5年生の機器分析実験で課せられている。そこでは未知物質を機器を用いてどのように構造決定していくかについて学ぶ。一方，4年生の有機化学実験においては，実際に合成実験の中でどのように機器を使用するかを，より生きたものとして体験させられると考えた。そしてできるだけ早くから分析機器に接する事の教育効果は大であると考えた。

## 2. シクロヘキサノンの合成

### 1) はじめに

クロムの有害性については，前世紀(1827年)から潰瘍を起こすことは知られていて，こんにちまで多くの報告がある。クロムによる肺がんの最初の報告も，今から半世紀以上も前の1912年にされており，その後世界中で百数十例が報告されている。わが国でも，あらゆる産業医学に関する教科書にそのことは書かれており，皮膚の潰瘍，鼻中隔穿孔，気管支がんの原因となる古典的な有害物質として知られている<sup>2)</sup>。

昭和58年度まで，本校有機合成化学実験において課してきた“シクロヘキサノンの合成”では，二クロム酸( $\text{H}_2\text{C}_{\text{r}_2}\text{O}_7$ )を用いてきた。 $\text{H}_2\text{C}_{\text{r}_2}\text{O}_7$ は，第二級アルコールを収量よくケトンに酸化し，副反応もあまり起こらないために，有機合成化学上重要である。しかし $\text{H}_2\text{C}_{\text{r}_2}\text{O}_7$ を用いての酸化反応は，クロム廃液が多量に生成し，処理も困難なため，クロム酸酸化に代わる酸化剤として，過マンガン酸カリウム( $\text{KMnO}_4$ )による酸化について着目<sup>3)</sup>検討した。マンガンはクロムに比べて有害性も少なく，本校実験廃水処理施設でも十分に処理が可能である。また，用いる薬品の少量化とスペクトル分析をどこでどのように学生に課せるかということについても検討した。

### 2) 予備実験

**実験-1** 500ml 三角フラスコに，0.5g (5.0mmol) のシクロヘキサノールと，150ml の酢酸溶液を作り，75ml の1M- $\text{KMnO}_4$ と酢酸 75ml の混合物を加えた。その後，室温にて5時間放置，反応終了後，水 600ml で希釈，200ml のエーテルで抽出，水洗，10%炭酸ナトリウム溶液 50ml で洗浄，さらに水 50ml で2回洗浄，無水硫酸ナトリウムで乾燥，溶媒留去後，180mg (収率36.7%) のシクロヘキサノンを得た。

**実験-2** 同上の条件で，反応温度を 60°C，反応時間を 3時間として，同様の処理を行ない。34mg (収率6.9%) のシクロヘキサノンを得た。

**実験-3** **実験-1**と同様の条件で反応を行ない，処理として，希釈水の量を3倍，エーテルを1.5倍にして同様に処理を行なったが，シクロヘキサノンは得られなかった。

○以上の結果より，これらの方法では収率が低かった。その原因として，生成したシクロヘキサノンの水に対する溶解度(水10°C, 150g/l; 30°C, 50g/l)が大きいため，また，酢酸を多量に用いるために，分液操作で，エーテル層と水層とを分離するには，どうしても多量の水が必要で，シクロヘキサノンがエーテル層に移りにくくなっているものと考えられた。このことは，**実験-3**で，水の量を増やすことによって，収率が低下した結果からもわかる。そこで

酢酸の量を減らし、さらに  $\text{KMnO}_4$  の濃度を高くすることによって、収率が向上すると推測し、以下のように実験を行なった。

**実験-4** 100ml の三角フラスコに、60°C の 5 M- $\text{KMnO}_4$  溶液 15ml と、酢酸 15ml の混合物を加え、さらに、シクロヘキサノール 0.5g (5.0mmol) を 30ml 酢酸に溶解したものを、よくふりまぜながら加えた。60°C で 3 時間放置、反応終了後、冷却、水 100ml で希釈、エーテル 100ml で抽出、さらに水層を 50ml のエーテルで抽出、エーテル層を合わせ、10%炭酸ナトリウム溶液で洗浄、50ml の水で 2 回洗浄、無水硫酸ナトリウムで乾燥、溶媒留去後、224.1 mg (収率46.4%) のシクロヘキサノンを得た。

ここで、5 M- $\text{KMnO}_4$  溶液は、**実験-1～3** の 5 倍濃度である、さらに酢酸の量は**実験-1～3** にくらべ大幅に減少させた。温度を 60°C にしたのは、 $\text{KMnO}_4$  の水に対する溶解度を高めるためである。結果、予期したように収率46.4%と向上した。さらに収率の向上を目的に、以下のような条件で実験を行なった。**実験-5～7** では、さらに酢酸を減らし、代わりにベンゼンを加えた。また反応は有機層、水層の不均一系であるために、機械的かきまぜ機により強く撹拌した。

**実験-5** 200ml の三角フラスコで、4.74g (3.0mmol) の  $\text{KMnO}_4$  と水 20ml、酢酸 20ml の混合物を 60°C に加熱し、そこにシクロヘキサノール 1.0g (10.0mmol) とベンゼン 30ml の溶液を加え、60°C で 3 時間強く撹拌した。その後、室温まで冷却、分液、下層をさらに 100 ml ベンゼンで抽出、ベンゼン層を合わせ、10ml の 10%水酸化ナトリウム溶液、飽和塩化ナトリウム溶液で 2 回洗浄、無水硫酸ナトリウムで乾燥、溶媒留去後、696.9mg (収率71.1%) のシクロヘキサノンを得た。

**実験-6** **実験-5** と同様の実験を行ない、反応混合物について、簡易水蒸気蒸留を行ない、ベンゼン抽出、分液、乾燥、溶媒留去した後、578.9(収率59.1%) のシクロヘキサノンを得た。

**実験-7** **実験-6** と同様の実験を、50°C で 3 時間行なった。514.2mg (収率52.5%) のシクロヘキサノンを得た。

○以上の結果から**実験-5** の方法では 71.1% の高収率でシクロヘキサノンが生成することが明らかとなった。

### 3) 機器分析

これまでの予備実験においては、用いる薬品の少量化により、シクロヘキサノンの生成量が 1g 以下であった。その構造などを決定する手段として、ガスクロマトグラフ分析、赤外線吸収スペクトル分析、核磁気共鳴スペクトル分析、屈折率の測定を行なった。それらの結果を下に示す。

○ガスクロマトグラフィー (GC)：島津製作所 GC-4CPF 型ガスクロマトグラフを使用した。(カラム；ガラスカラム 4 mm×1 m, 充填剤；Silicone SE 30, 10% Chromosorb 60～80メッシュ) 検知器；FID-4 C, 試料注入温度 330°C, カラム温度 80～250°C (昇温), キャリヤーガス；窒素, 流量；40ml/min。

○赤外線吸収スペクトル (IR)：島津製作所 IR-27G 型分光光度計を使用した。

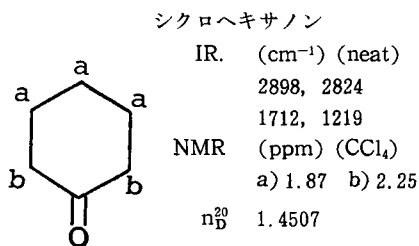
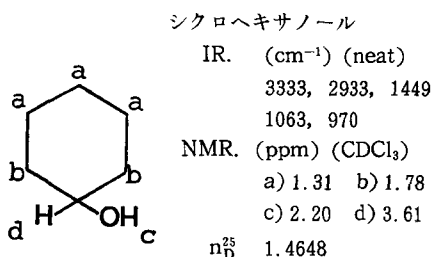
○ $^1\text{H}$ -核磁気共鳴スペクトル (NMR)：日立 R24 型スペクトロメーターを使用した。(内部標準物質；テトラメチルシラン)

○屈折計：アタゴ社製を用いた。

○融点：微量融点測定器を用いた。

：学生実験については、硫酸バスとキャピラリーを用いて行なった。

## ◎スペクトルデーター



## 4) 新しい実験法

以上の結果より、昭和59年度、有機化学実験テーマ“シクロヘキサノンの合成”では、予備実験(実験-5)を基本とし、下記の方法で行なった。学生実験における生成物の同定・確認法としては、1.屈折率の測定、2.IR スペクトル分析、3.ケトン誘導体(2,4ジニトロフェニルヒドラゾンまたは、セミカルバゾン)を生成し、その融点を測定することによって行なった。

## Cyclohexanone

A 300ml/ Erlenmeyer flask is fitted with a mercury sealed mechanical stirrer. In the flask are placed 1 g of cyclohexanol, 30 ml/ of benzene, 5 g of potassium permanganate in 20 ml/ of hot water and 20 ml/ of acetic acid. The mixture is stirred for 2 hours at 50°C, and then cooled to room temperature. The mixture is separated in a separatory funnel. The lower aqueous layer is extracted with two 30 ml/ portions of benzene. Then, wash the benzene layer with 30 ml/ of 10%-NaOH aqueous soln and 30 ml/ of saturated sodium chloride aqueous soln, and dry with anhydrous sodium sulfate. The solvent is evaporated to give the crude cyclohexanone. To judge if the crude cyclohexanone is suitable for such use, prepare a carbonyl derivative such as the oxime, or 2,4-dinitrophenylhydrazone, or semicarbazone.

## 5) 実施結果

○昭和58年度、二クロム酸を用いて行なった時のデーター

文献値 収率 56.1~63.7% 学生実験平均収率 48.0%

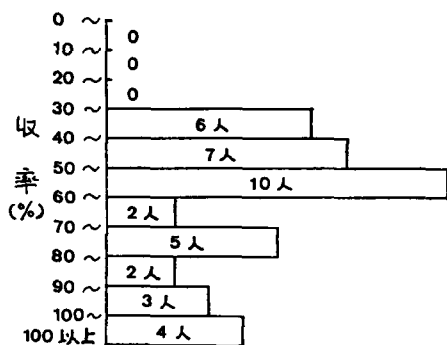


図-1 収率分布(シクロヘキサノン)

○昭和59年度、過マンガン酸カリウムを用いた時のデーター 学生実験平均収率 44.7%

○m.p (2,4ジニトロフェニルヒドラゾン)

文献値 162°C

粗製結晶クラス平均 148.3°C

精製結晶クラス平均 153.5°C

○m.p (セミカルバゾン)

文献値 166~167°C

粗製結晶クラス平均 163.1°C

精製結晶クラス平均 163.6°C

## 6) 考察および反省点

昭和59年度“シクロヘキサノンの合成”では、従来使われてきた有害物質、ニクロム酸を用いる事なく、比較的安価で、害の少ない、過マンガン酸を用いる事により、シクロヘキサノンが得られた。しかしまだまだ改良すべき種々の問題点が提起された。

(1) 図-1 からわかるように、各人それぞれに収率・収量のばらつきが大きかった。この原因として、反応終了後のあと処理に問題があるのではないかと考えた。本実験では、あと処理として、分液、抽出という操作により、目的物(シクロヘキサノン)と、他の副生成物、その他の物質を分離しているが、反応させた過マンガン酸溶液が高濃度であるために、反応終了後の水溶液もかなりの二酸化マンガンやその他の物質が含まれ、色も黒く、粘性も大きいため水層と有機層(ベンゼン層)の分離面がみにくく、収率に差異が生じたと考察される。今後の改良として、再現性のある、あと処理を検討する必要がある。

(2) 反応生成物誘導體(2.4 ジニトロフェニルヒドラゾン、セミカルバゾン)の融点が、文献値より、かなり低い結果が得られた。この原因は、反応で得られた目的物に多くの不純物が含まれるためによるものであるが、この点についても、あと処理で水洗や、アルカリ洗浄を増やすこと、またケトン誘導體の再結晶をくり返す事により改善されると考えられる。

## 3. シクロヘキセンの合成

### 1) はじめに

“シクロヘキセンの合成”は、文献記載<sup>4)</sup>の方法を少量で行うべく、検討を行なった。文献記載の方法では、原料薬品として、20.0gのシクロヘキサノール、および5mlの85%リン酸を用い、目的物(シクロヘキセン)13.2g(収率80.5%)を得ている。本実験では、文献記載の1/4倍スケール、すなわち、5.0gのシクロヘキサノール、および1.25mlの85%-リン酸を用い、シクロヘキセンを得る事を目的として種々の方法を検討した。

### 2) 予備実験

#### ① 反応・実験装置の検討

原料薬品、生成物の量が少量であるために、器具はできるだけ小さいものを、また安価に入手しうる試験管を主体に用いた。図-2

図-2では、はじめAの試験管を加熱する事により、シクロヘキサノールとリン酸が反応し、さらに熱を加える事により、低沸点である、シクロヘキセンが留出するものである。

以上のように、反応器具、および蒸留器具を一つにする事で、操作上のロスが少なくなるよう工夫した。

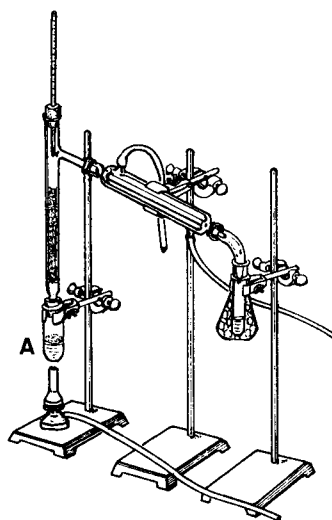


図-2 装置図

## ② 抽出・分液操作の検討

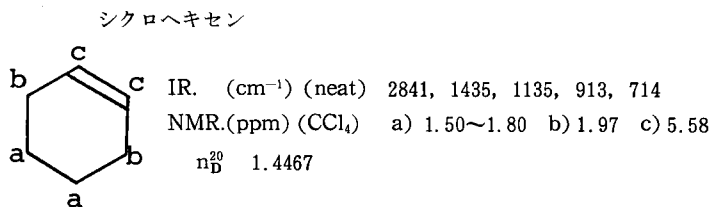
図-2で留出したシクロヘキセンは、多くの不純物を含むので、分液操作により洗浄する。しかし、今回の少量法では、内容物が4 ml、またはそれ以下となるので、分液ロートに移すと器壁に付着して損失が多くなるので、受器用試験管からスポイトを用いて分ける方法を用いた。

すなわち、2層に分かれている液体から、必要に応じて、上層または下層をスポイトで注意して、吸い上げて分離する方法である。

## 3) 機器分析

2)-②のようにして得られた、粗製シクロヘキセンは、無水硫酸ナトリウムで乾燥し、蒸留する事によって精製する。またシクロヘキセンのように、常圧で沸点83.19°Cという物理的性質を持つものは、その沸点の読みから生成物ができたことを確認できるが、少量法では十分に一定の沸点をさし示さないのので、生成物ができたことを確認する他の手段として、①不飽和性試験、②GC分析、③屈折率の測定、④IRの測定を行なった。結果を下に示す。

## ◎スペクトルデータ



## 4) 新しい実験法

以上のように予備実験を行ない、3.3g (収率85.5%)のシクロヘキセンを得た。そこで昭和59年度、有機化学実験では、少量法によるシクロヘキセンの合成を下記の方法で課してみた。

**Cyclohexene**

Introduce 5 g of cyclohexanol, 1.25 ml of 85% phosphoric acid, and a boiling stone into a 30 ml test tube and shake to mix the layers. Use the arrangement for fractional distillation shown in Fig. Note the initial effect of heating the mixture, and then distil until the residue in the flask has a volume of 1-2 ml and very little distillate is being formed; note the temperature range. Then let the assembly cool a little, remove the thermometer briefly, and pour 5 ml of technical xylene into the top of the column through a long-stemmed funnel. Note the amount of the upper layer in the boiling flask and distil again until the volume of the layer has been reduced by about half. Pour the contents of the test tube into a small separatory funnel and rinse with a little chaser solvent; use this solvent for rinsing in subsequent operations. Wash the mixture with an equal volume of saturated sodium chloride solution, separate the water layer, run the upper layer into a clean flask, and add 1 g of anhydrous sodium sulfate to dry it. Before the final distillation note the barometric pressure, apply any thermometer corrections necessary, and determine the reading expected for a boiling point of 83°. Dry the boiling flask, column, and condenser,

decant the dried liquid into the flask through a stemless funnel plugged with a bit of cotton, and fractionally distil, with all precautions against evaporation losses. The rim of condensate should rise very slowly as it approaches the top of the fractionating column in order that the thermometer may record the true boiling point soon after distillation starts. Record both the corrected boiling point of the bulk of the cyclohexene fraction and the temperature range, which should not be more than 2°. Yiled. 3.2 g.

## 5) 実施結果

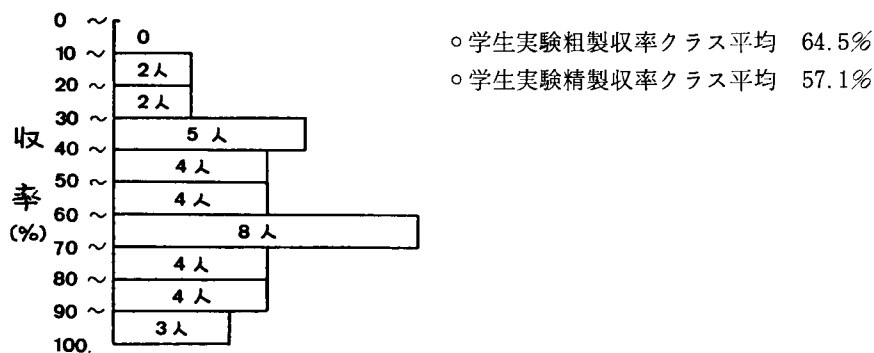


図-3 収率分布 (シクロヘキセン)

## 6) 考察および反省点

“シクロヘキセンの合成”における予備実験では、従来行なわれてきた、実験室的スケールの1/4倍量でも、実験装置の改造、あと処理の簡易化、科学機器の使用により目的物であるシクロヘキセンの構造決定および物理的、化学的物性を知るために十分な量のシクロヘキセンを得る事ができた。また同様の実験を学生に課し、多少収率にばらつきがみられるが、十分少スケールでシクロヘキセンを合成することができるということが明らかになり、教育上にも十分な効果があったと思われる。

## 参考文献

- 1) 高田善之, 松田敏雄, 「少量法による有機化合物合成法」, 共立出版株式会社, 昭和38年5月。
- 2) 加須屋 実, 「環境毒性学」, 日刊工業新聞社, 昭和52年12月。
- 3) R. E. Marker and E. Rohrmann, J. Am. Chem. Soc., **62**, 516 (1940)
- 4) L. F. Fieser and K. L. Williamson, “Organic Experiments” D. C. Heath and Company, (1975)