

機関番号：32660

研究種目：基盤研究 (C)

研究期間：2008 ~ 2010

課題番号：20500787

研究課題名 (和文) 環境調和型反応を利用したマイクロスケール有機化学実験の開発

研究課題名 (英文) Development of microscale organic experiments in laboratory utilizing environment benign reactions

研究代表者 井上 正之 (MASAYUKI INOUE)

東京理科大学理学部・准教授

研究者番号：00453845

研究成果の概要 (和文)：陰イオン界面活性剤と陰イオン界面活性剤を活用し、水溶媒中で進行する環境調和型の有機化学反応を検討した。得られた知見をもとに、芳香のあるアルデヒドが生成するアルコールの酸化、ベンゼンの臭素化、安息香酸ベンジルのけん化に関する実験教材を開発した。

研究成果の概要 (英文)：Utilizing anionic or cationic surfactants, we've examined environmental benign organic reactions in aqueous media. Based on obtained knowledge, we developed some experiments for chemical education in laboratory about oxidation of alcohols to obtain aldehydes with fragrance, bromination of benzene and saponification of benzyl benzoate.

交付決定額

(金額単位：円)

	直接経費	間接経費	合計
2008 年度	1,200,000	360,000	1,560,000
2009 年度	1,100,000	330,000	1,430,000
2010 年度	1,100,000	330,000	1,430,000
年度			
年度			
総計	3,400,000	1,020,000	4,420,000

研究分野：総合領域

科研費の分科・細目：科学教育・教育工学 科学教育

キーワード：有機化学実験, 界面活性剤, マイクロスケール実験

## 1. 研究開始当初の背景

化学教育における実験のマイクロスケール化は、必要な試薬を購入する際あるいは廃液処理を行う際のコスト、実験室環境の保全あるいは実験の安全性などの観点から高く評価され、世界各国で導入が進んでいる。わが国でも、主に大学における学生実験においてその導入が行われてきた。従来のマイクロスケール実験に関する研究は、セルプレートの実用や専用の実験キットの開発など、“ハード面”からのアプローチが主流であった。

## 2. 研究の目的

化学反応のスケールを小さくした場合、一般に反応速度が遅い有機化合物の反応では、時間内に得られる生成物の量が少なくなり、その観察や検出・同定が困難になる。したがって、反応を有効に加速する触媒や微量生成物の分離・検出法など“ソフト面”からの研究開発が同時に行われなければならない。また実験室環境や実験者の安全を確保するという観点から、反応あるいは分離操作に有機溶媒を多用することも回避しなければならない。

このような観点から我々は、水溶媒中で進

行する以下の三つの反応の検討を行い、得られた知見をもとに、主に高等学校の授業で扱える有機化学分野の実験教材を開発した。

- (1) 陰イオン界面活性剤一体型酸化マンガ  
ン(IV)によるベンジルアルコールあるいは  
ケイ皮アルコールの酸化
- (2) 陽イオン界面活性剤によって加速される  
ベンゼンの臭素化
- (3) 陽イオン界面活性剤によって加速される  
エステルのけん化

### 3. 研究の方法

上記(1)~(3)の各テーマについて、まず各反応のための最適な試薬あるいは触媒を探索し、反応条件の検討を行った。次に高等学校の授業実験として用いることを前提に、実験器具、目的生成物の分離法と教育的な効果の高い検出法を検討した。

### 4. 研究成果

- (1) 陰イオン界面活性剤一体型酸化マンガ  
ン(IV)によるベンジルアルコールあるいは  
ケイ皮アルコールの酸化

高等学校の有機化学分野で扱われてきたアルコールの酸化の実験教材として、硫酸酸性の二クロム酸カリウムを用いるエタノールの酸化と銅線の表面に生成した酸化銅(II)を用いるメタノールの酸化が一般的に用いられてきた。しかし、生成するアルデヒドあるいは酸化剤が有害あるいは有毒であり、悪臭を伴うなどの問題点があった。

報告者は、芳香を伴うアルデヒドの合成を行えば悪臭に伴う有機化学実験の負のイメージを克服でき、さらに芳香による生成物の確認を銀鏡反応などの視覚的なインパクトの強い実験と組み合わせることで、実験者の興味・関心を引き出す実験教材にすることができると考えた。そこでこのようなアルデヒドとして、ベンズアルデヒド(扁桃臭)とシンナムアルデヒド(シナモン臭)を選定し、各々に対応するアルコールであるベンジルアルコールとケイ皮アルコールの酸化を検討した。

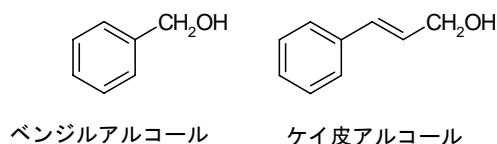


図1 ベンジルアルコールとケイ皮アルコール

これらのアルコールを効率よくアルデヒドに酸化する試薬として、酸化マンガ  
ン(IV)  $MnO_2$ が知られている。しかしこの試薬を用いる酸化法を実験教材とするには、有機溶媒を用いること、大過剰の酸化剤が必要であることなどの問題点がある。そこで我々は、水溶

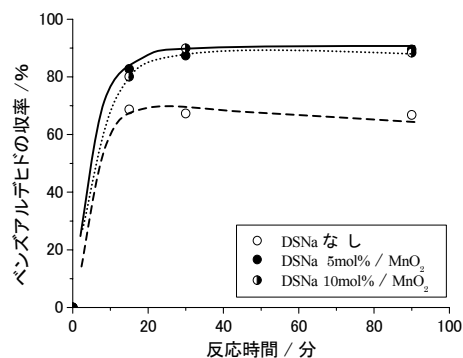


図2 DSNaの効果

液中で過マンガ  
ン酸塩と硫酸マンガ  
ン(II)を反応させて活性 $MnO_2$ を調製する際に、陰イオン界面活性剤を共存させることで、粒子表面に疎水反応場を構築することを考えた。実際、図2のグラフに示すように、生成する $MnO_2$ に対して5~10%molのドデシル硫酸ナトリウムDSNaを共存させるだけで、水溶媒中でのベンジルアルコールの酸化における顕著なアルデヒドの収率の向上が見られた。また、系内で調製する $MnO_2$ の物質量は、ベンジルアルコールに対して2倍mol量で十分であった。

一方、ケイ皮アルコールの酸化ではDSNaの添加量を $MnO_2$ に対して10%molに設定しないと、生成するシンナムアルデヒドの収率が高くならなかった(表1)。

表1 ケイ皮アルコールの酸化

	DSNa / $MnO_2$ (mol 比)	シンナムアルデヒド の収率 / %
1	0	34
2	0.050	41
3	0.10	68

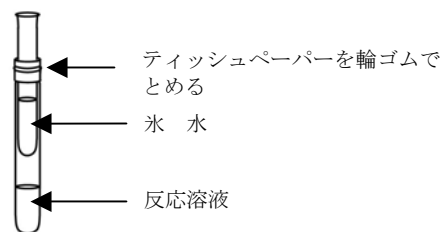


図3 実験装置

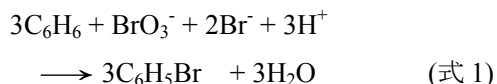
本反応の生徒実験には、図3のような装置を用いた。二重にした試験管のうち、大きい試験管内に反応溶液を、小さい試験管内には氷水を入れる。小さい試験管には折りたたん

だティッシュペーパーを輪ゴムで巻き付け固定する。装置全体を加熱して反応させると、生成物であるアルデヒドが水と共沸して、小さい試験管の底部にアルデヒドを含む水滴がつく。これを別の清浄な試験管中に取り、銀鏡反応でアルデヒドの存在を確認する。この際に、アルデヒドの芳香をあわせて確認する。本実験における基質アルコールの量は、パスツールピペット3～5滴で十分である。協力校で実際に生徒実験を行い、アンケート調査を行ったところ、生徒にはアルデヒドの芳香が強いインパクトを与え、興味・関心を引くことがわかった。

## (2) 陽イオン界面活性剤によって加速されるベンゼンの臭素化

ベンゼンのハロゲン化は、高等学校で学習する重要な反応である。気体である塩素は取り扱いが極めて難しいので、従来は液体の臭素と鉄粉を用いる実験が、大学の学生実験などで行われてきた。しかし近年、ベンゼンの発がん性や血液毒性が問題視され、毒性の強い臭素の取り扱いの困難さ、副生する臭化水素の処理などの問題点から、この実験を実施することが困難になっている。また高等学校の教科書にも、本実験は教材として取り上げられていない。

我々は硫酸酸性水溶液中で臭素酸カリウム $\text{KBrO}_3$ と臭化カリウム $\text{KBr}$ とを反応させることにより、臭素を発生させるシステムを採用した。さらに臭化水素を発生させないように臭素酸カリウムの量を調節し、式1に従ったベンゼンの臭素化を検討した。



添加剤を加えない場合に  $70^\circ\text{C}$ 、20 分間の反応で得られるプロモベンゼンの収率は56%であった( $\text{KBrO}_3$  1.0 mmol,  $\text{KBr}$  2.0 mmol, ベンゼン 1.0 mL, プロモベンゼンの収率は $\text{KBrO}_3$ を基準に算出)。そこで反応系を均一に近くするために、陰イオン界面活性剤であるドデシル硫酸ナトリウム(SDS), 陽イオン界面活性剤である臭化ドデシルトリメチルアンモニウム(DTMABr), 非イオン界面活性剤であるポリオキシエチレンドデシルエーテル(POED: 平均分子量  $1.2 \times 10^3$ )を添加したところ, DTMABrの添加によって, プロモベンゼンの収率が顕著に上昇した。

そこで種々のアルキルトリメチルアンモニウム塩を, 添加量を変えながら加え, プロモベンゼンの収率の変化を調べたところ, 塩化ドデシルトリメチルアンモニウムの触媒活性が最も高いことがわかった(図4, 5)。本反応では, 窒素原子上の正電荷が反応の促進のために重要な役割を果たしている。

生徒実験では $\text{KBrO}_3$ と $\text{KBr}$ を, 予め物質質量比1:2で均一に混合した「合剤」を用意し,

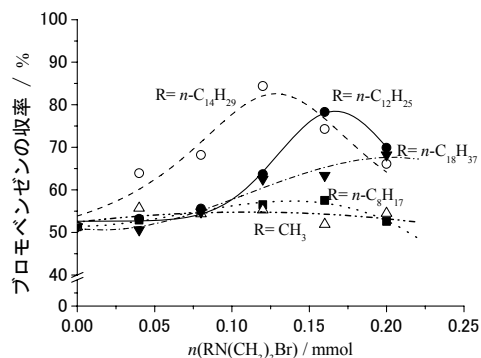


図4 臭化アルキルトリメチルアンモニウムの効果

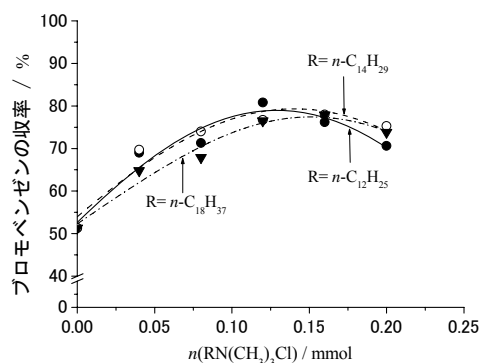


図5 塩化アルキルトリメチルアンモニウムの効果

これをミクロスパーテルでとることで, マイクロスケールの質量測定 of 困難さを回避した。ベンゼンの量はパスツールピペット5滴分で十分である。また実験装置は, 図3と同様のものを用いた。しかしこの場合は生成物を共沸することはせず, 反応後の溶液に亜硫酸ナトリウム水溶液を加えて残留臭素を除去した後, 市販の「顔用脂取りフィルム (ポリプロピレン製マイクロポーラスフィルム)」を半分の大きさにカットしたものを挿入し, 生成物であるプロモベンゼンを吸収させた。このフィルムを強熱した銅線に接触させ, ガスバーナーの外炎に挿入すると, 青緑色の炎色を観察することができる (パイルシユタインテストによる有機ハロゲン化合物の検出)。これによって, 揮発性の有機溶媒を用いる抽出操作を回避することができる。

## (3) 陽イオン界面活性剤によって加速されるエステルのかん化

上記のように, 陽イオン界面活性剤が有機触媒となることがわかったので, 次に我々は陽イオン界面活性剤を有機触媒とするエステルのけん化を検討した。この場合の基質として安息香酸ベンジル $\text{C}_6\text{H}_5\text{COOCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ を採用した。一見, 複雑な構造をもつこのエステ

ルを基質として選んだのは、以下の理由による。

- このエステルが難分解性であり、触媒の効果が顕著に現れやすい。
- 反応前のエステルは液体であるが、反応後に得られるカルボン酸（安息香酸）は無色の結晶であり、視覚的な変化により化学反応の進行が実感できる。また安息香酸のろ過という分離操作が体験できる。
- 生成するベンジルアルコールは水に難溶であり、水相中の安息香酸ナトリウムとの分離操作が体験できる。
- 分離後のベンジルアルコールを酸化すれば、生成物であるベンズアルデヒドの芳香による確認ができる。

まず、陽イオン界面活性剤の検討を行ったところ、塩化テトラデシルベンジルジメチルアンモニウム TDBDMACl と臭化ジドデシルジメチルアンモニウム DDDMABr (図6) に顕著な触媒活性が見られた。これらの陽イオン界面活性剤の触媒効果が優れている理由として、疎水性と親水性のバランスがとれていること、塩基性条件下でホフマン分解を受けにくいこと、の二点が考えられる。なおこれらの触媒活性は、安息香酸ベンジルのけん化によって生成するベンジルアルコールの収率によって比較した。

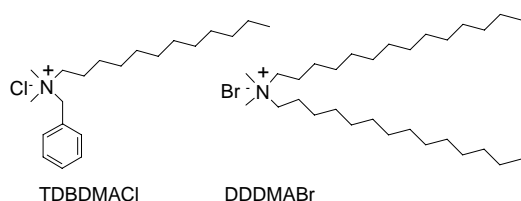


図6 TDBDMACl と DDDMABr

そこで安息香酸ベンジル 0.50 mmol, 水酸化ナトリウム 2.0 mmol の量関係で、この2種類の陽イオン界面活性剤の添加量と、反応温度を変えて、ベンジルアルコールの収率を比較した(表2)。この比較から、生徒実験用の触媒として TDBDMACl を採用することにした。

表2 陽イオン界面活性剤の量と反応温度

	界面活性剤 /mmol	反応温度 /℃	ベンジルアルコールの 収率 / %	
			TDBDMACl	DDDMABr
1	0.30	70	75	70
2	0.20	70	45	42
3	0.10	70	33	33
4	0.10	95	73~100	47

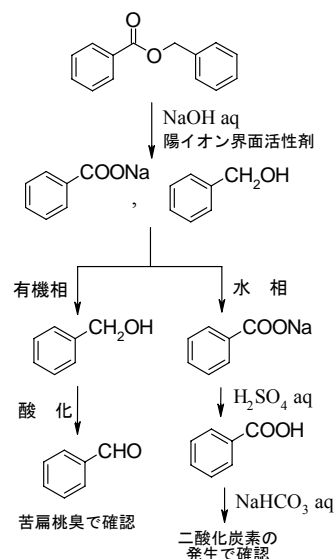


図7 生徒実験の行程

生徒実験では、パスツールピペット2滴分の安息香酸ベンジルを用いる。0.5 mol/Lの水酸化ナトリウム水溶液と約 10 mg の TDBDMACl を加え、加熱して3分間反応させる。反応後の溶液に「顔用脂取りフィルム」を半分の大きさにカットしたものを挿入し、ベンジルアルコールを吸収させる。(1)で述べた陰イオン界面活性剤一体型酸化マンガガン(IV)を別途調製し、このフィルムを入れて短時間加熱すると、フィルム上のベンジルアルコールがベンズアルデヒドに酸化され、扁桃臭が確認できる。続いて反応水溶液に希硫酸を加えると、安息香酸の結晶が析出する。以上の行程を、図7にまとめる。

またこの実験は、触媒の効果あるいは性能の比較という発展的な内容での取り扱いも可能である。触媒の性能の比較は、析出する安息香酸の量から定性的に行うことができる(図8)。

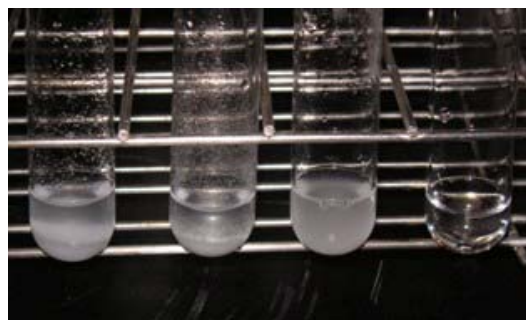


図8 触媒性能の比較実験の例

向かって左から、TDBDMACl, DDDMABr, DTMABr を添加、触媒なし。

5. 主な発表論文等  
(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計2件)

- ① 井上正之, 上口恵美, 芳香のあるアルデヒドの合成 —陰イオン界面活性剤一体型酸化マンガン (IV) によるアルコールの酸化—, 化学と教育, 査読有, 58 巻, 2010, 380-383
- ② 井上正之, 陽イオン界面活性剤によって加速されるベンゼンの臭素化, 化学と教育, 査読有, 57 巻, 2009, 394-397

[学会発表] (計4件)

- ① 上口恵美, 井上正之, 芳香のあるアルデヒドの合成, 日本化学会第 89 春季年会, 2009
- ② 加藤祐子, 井上正之, 陽イオン界面活性剤によって加速されるエステルのけん化, 日本化学会第 89 春季年会, 2009
- ③ 加藤祐子, 井上正之, 陽イオン界面活性剤によって加速されるエステルのけん化, 日本理科教育学会第 59 回全国大会, 2009
- ④ Masayuki Inoue, Yuko Kato, Emi Joguti and Wataru Banba, Microscale experiments in organic chemistry utilizing cationic or anionic surfactants, 21<sup>th</sup> International Conference on Chemical Education, 2010

[図書] (計0件)

[産業財産権]

- 出願状況 (計0件)

[その他]

- (1) 東京理科大学理学部化学科, 井上研究室ホームページ  
<http://www.rs.kagu.tus.ac.jp/inolab/>
- (2) 現職教員対象の実験講習会による普及活動
  - ① 教員免状更新講習会 (理科・化学), 東京理科大学, 2009 年 8 月
  - ② 化学実験講座, 国立科学博物館, 2008 年, 10 月
  - ③ 科学実技講習会, 神奈川県高校教科研究会理科部会, 2009 年 10 月
  - ④ 理科教員のためのリカレントセミナー (化学), 山口東京理科大学, 2010 年 10 月

6. 研究組織

(1) 研究代表者

井上 正之 (INOUE MASAYUKI)  
東京理科大学・理学部・准教授  
研究者番号: 00453845

(2) 研究分担者 なし

(3) 連携研究者 なし

