

有機合成化学実験における水可視化ガラス器具の製作・検証

○金丸慎太郎、井料良輔、正入木未来、安井賢太郎

宮崎大学 工学部教育研究支援技術センター

概要

本学工学部環境応用化学科の学生実験で『カルボン酸とアルコールの脱水反応によるエステル合成』が行われている。この実験では、モレキュラーシーブス（以下、MS）を使用して反応中に生成される水分子を吸着分離させて反応効率を高めているが、水の生成量を視覚的に確認することはできない。そこで、MSを使用せずに生成された水を視覚的に確認しながら分離できる水可視化ガラス器具を提案・製作し、学生実験に適用できるかの検証を行った。

1. はじめに

筆者らは、工学部内の教育研究の中で使用するガラス器具の修理と製作依頼に対応している。一方で、本学工学部環境応用化学科の学生実験において実験装置・器具の取り扱いや実験方法の指導などの教育支援も行っている。複数ある実験テーマの中で有機合成実験は、化学反応が目に見える形で進行しないため、特に学生の理解度が低い実験となっている。そこで、学生の理解度をより高めるため、実験に用いるガラス器具を新たに提案・製作し、実験に適用できるか検証したので報告する。

2. 学生実験（エステル合成実験）の概要

一般にアルコールまたはフェノールと酸とが脱水縮合した形の化合物のことをエステル (ester) と呼称し、エステル合成における原料の酸には、酢酸や安息香酸などのカルボン酸を含む有機酸、硫酸や硝酸などの無機酸が用いられる。

本学の学生実験では、未知の原料を用いてエステル化反応・精製を行い、生成物の核磁気共鳴 (NMR) スペクトルを解析することにより生成物の構造解析および使用した原料の推定もあわせて行うことを目的としている。例年学生実験で実施しているエステル化反応を図1に、合成装置を図2に示す。

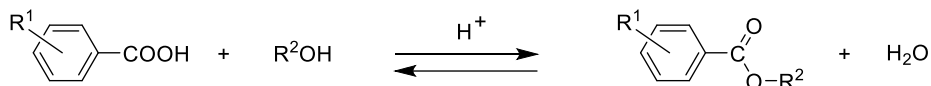


図1. エステル化反応スキーム

図1に示すように、原料として安息香酸誘導体（無置換体、*o*-メチル置換体、*p*-メチル置換体のいずれか）及び溶媒を兼ねた過剰のアルコール（エタノール、1-プロパノール、イソブチルアルコールのいずれか）を用い、触媒として濃硫酸を少量加えて反応を開始する。学生にはいずれかの原料を使用するとだけ事前説明しており、反応終了後の後処理（蒸留操作）にて過剰溶媒を留去する際の蒸気温度（≒沸点）を計測することでアルコールを推測させ、かつ生成物の NMR スペクトル解析により原料を推定させる。

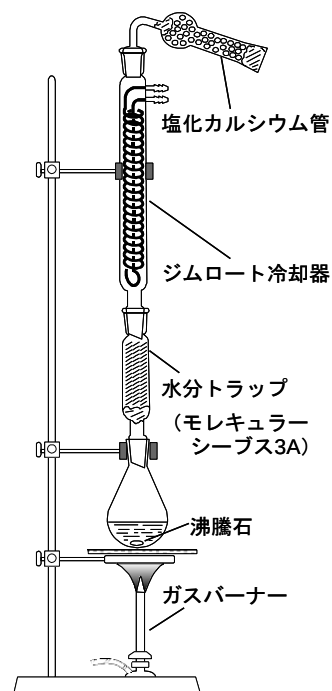


図2. 合成装置（従来）

3. 水可視化ガラス器具の製作・検証

3.1. 製作に至った経緯

図 1 に示すように、エステル化反応は可逆反応であり、目的生成物であるエステルの収率を上げるために様々な工夫をしている。その一例として、反応の進行とともに生成する水を反応系から除去することである。図 2 のように水分トラップ (MS) 部を反応器と冷却器の間に設けることで、反応器で加熱されたアルコールと水の蒸気は冷却部で凝縮し反応器に還流する際、分子ふるいである MS によって水分子だけを吸着分離する仕組みとなっている。しかしながら、実際に水分子の吸着は目には見えないため、学生実験中に学生から「水が本当に吸着されているのか」といったような質問がでることがある。合成実験において、水のトラップは MS ではなくディーン・スターク管* (図 3) を使用する場合が多いが、予算の限られた学生実験で高価なガラス器具を一式揃えることは難しく、また既存の合成装置に合ったサイズも市販されていないのが現状である。そこで、学生の疑問を解決し、合成実験に対する理解度をより向上させるため、既存の合成装置に合ったサイズの水可視化ガラス器具 (以下、水可視化器具) を製作することを検討し、ガラス加工のスキルアップを兼ねて水可視化器具の製作を行い、製作した器具が学生実験に適用できるかを検証することにした。

*反応中に溶媒を還流する際、還流液を一時的に側管に捕集し、溶媒と共に捕集された水を比重差により溶媒と分離し、上層の溶媒のみ反応器に戻し、下層の水を捕集・除去するための器具であり、水の生成を目視で確認することができる。

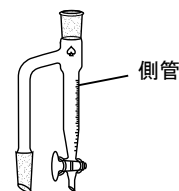


図 3. ディーン・スターク管

3.2. 製作

水可視化器具を製作するにあたり、以下の条件を満たす器具を設計・製作することにした。なお、基本構造はディーン・スターク管と同様で、ガラス管はパイレックス製の中肉管 A を使用した。

- ① トラップした水とアルコールが相分離すること。
- ② 反応中に蒸気温度を測定できること (温度計ホルダ用のジョイントを取付ける)。
- ③ 過剰分のアルコールを留去するための蒸留操作にも併用可能であること。

試作器具 A (図 4-A)

主管を $\phi 25\text{mm}$ 、側管を $\phi 19\text{mm}$ のガラス管で製作し、これらを $\phi 13\text{mm}$ ガラス管 (枝管) で接続した。また、フラスコ (反応器)、温度計ホルダ及びジムロート冷却器に接続するため TS15/25 のテーパージョイントを 3 ヶ所に取り付け、アルコールと水を分離するため活栓を取り付けた。器具の大きさは高さ約 210mm×幅約 90mm である。

試作器具 B (図 4-B)

主管を $\phi 25\text{mm}$ 、側管を外管 $\phi 30\text{mm}$ ・内管 $\phi 13\text{mm}$ の 2 重管構造 (ウォータージャケット) で製作し、これらを枝管 $\phi 13\text{mm}$ で接続した。また、TS15/25 テーパージョイント (3 ヶ所) 及び活栓を取り付けた。器具の大きさは高さ約 420mm×幅約 120mm である。

試作器具 C (図 4-C)

主管を $\phi 25\text{mm}$ 、側管を $\phi 19\text{mm}$ で製作し、これらを枝管 $\phi 13\text{mm}$ で接続した。さらに側管の液溜め部を外管 $\phi 20\text{mm}$ ・内管 $\phi 8\text{mm}$ の 2 重管構造 (ウォータージャケット) で製作し、また、TS15/25 テーパージョイン

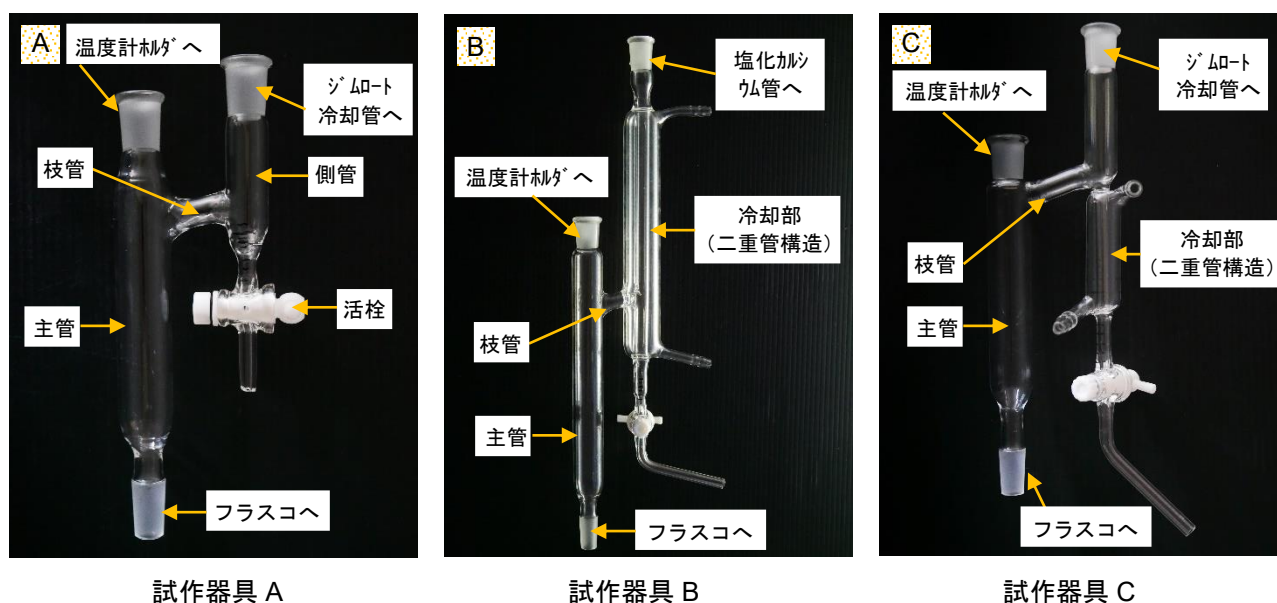


図 4. 製作した水可視化器具

ト（3ヵ所）及び活栓を取り付けた。器具の大きさは高さ約 300mm×幅約 120mm である。

3.3. 検証実験

原料として安息香酸及びイソブチルアルコールを使用してエステル合成実験（反応時間：2 時間）を行った。一般的にエステル合成においてディーン・スターク管を使用して水をトラップする際、溶媒は水と相分離性の良い難水溶性の有機溶媒を使用するが、本実験においては溶媒として反応基質でもある微溶性または可溶性のアルコールを兼用しているため相分離性の問題が発生する。そこで、水とアルコールの相分離性を中心に検証し、蒸気の温度計測及び合成後の蒸留操作の可否についても検証した。さらに、既存器具と試作器具におけるエステル合成収率についても比較を行い、学生実験に適用できるか検証した。

3.4. 検証結果

検証実験の結果を表 1 に示す。以下、器具ごとに検証結果を考察した。

表 1. 検証実験結果

器具	相分離	温度計測	蒸留操作	収率(%)
A	○	○	×	90.6
B	×	○	○	-
C	○ ¹⁾	○	○	89.2
既存器具	-	×	×	90.0

¹⁾ 空冷(約25℃)時の結果



図 5. 水の生成確認（器具 A）

試作器具 A

試作器具の中で最も相分離性が良く、水の生成が目視で確認できた（図 5）が、活栓出口が反応器に近いいため蒸留操作が困難であった。また、液溜め部が太く短いため液温が高温になることが課題として挙げられた。

試作器具 B

器具 A の課題を解決すべく冷却部を兼ねてウォータージャケットを付け、活栓出口を反応器から遠ざけるように曲げて製作した。その結果、蒸留操作を可能にし、液溜め部の液温を下げることはできたが、冷却部

にて還流液が乳化してしまい、相分離性が最も悪い結果となった。また、冷却部を本器具に組み込むことで実験装置を全体的に縮小しようと試みたが、製作の手間と相分離性の悪さに加え、洗浄の不便さや破損後の修理のリスクを考慮すると冷却部は分離したほうがよいと考えられる。

試作器具 C

器具 A 及び B の検証結果を考慮し、液溜め部を細長くした上でウォータージャケットを付けて製作した。液溜め部を水冷（約 15℃）しながら行った検証実験では、還流液中の水が一時的にアルコール層を液滴として通過するのが確認できたが、水の生成が進むにつれ界面が白濁し、乳化してしまった（図 6-a）。その一方で、水冷せずに空冷（液温約 25℃）しながら実験を行った結果、相分離性は良好であった（図 6-b）。一般的に還流液の液温が高くなると水とアルコールの相溶性が高まるため、相分離性は悪くなると予想して冷却部を設けたが、検証結果より、相分離性は液温が低いと悪くなり、液温が高い方が良くなることが分かった。



(a) 水冷時（約 15℃） (b) 空冷時（約 25℃）

図 6. 液温による相分離性の比較（器具 C）

検証まとめ

今回製作した水可視化器具はいずれもリアルタイムでの蒸気温度計測が可能となったため、これまで反応終了後の後処理（蒸留操作）で行っていた使用アルコールの推測が合成段階で可能となった。さらに器具 B 及び C については、反応終了後の蒸留操作も連続して実施可能となったため、実験を効率的に進めることが可能となった。最後に、相分離性が良好であった器具 A、C 及び既存器具のエステル合成収率を比較した結果、どれも収率にほとんど差がなかったため、問題なく学生実験に適用可能であることが確認できた。以上より、器具 C のウォータージャケットを省いたものが学生実験に最適であると考えられる。

4. 今後の課題

今回、水可視化器具を使用した検証実験において、イソブチルアルコールは水と相分離できたため合成実験に使用できることが分かった。しかしながら、その他のアルコールについては未検証であるため、溶媒種類の検討を含め、今後検証する必要がある。

謝辞

水可視化器具の製作にあたり、大阪府立大学工学域生産技術センターの渡辺一功氏に技術指導を賜りました。また、検証実験にあたり、工学部環境応用化学科の菅本和寛准教授にアドバイスを賜りました。ここに記してお礼申し上げます。