

学生の有機合成実験における“機器分析”導入の試み IV

橋 本 久 穂*・笹 村 泰 昭**

The use of “The Instrumental Analysis” for the students on the Organic Chemical Experiments IV.

Hisaho HASHIMOTO and Yasuaki SASAMURA

要 旨

筆者らは本校三年時の有機化学実験において合成工程の中に機器分析の操作を取り入れることを試みてきた。本報ではプロピルアルコールを臭化ナトリウムと硫酸で臭素化し、臭化プロピルを得る反応にガスクロマトグラフィーを導入した。これにより、反応生成物の確認、不純物の除去の確認、最終生成物の純度の決定を学生自身に行なわせることができ、反応の様相や実験操作の意味を一層明らかに説明することが可能になった。

Abstract

We tried to use the Analytical Instruments to Experiments on Organic Chemistry for students. Propylalcohol was brominated to propyl bromide with sodium bromide and sulfuric acid. In this synthesis, gas chromatography analysis was used. It was able to identified the reaction products and to determined the impurity content. The use of gas chromatography was possible to explain the mode of reactions and significance of experimental works.

1. 緒 言

本校三年時の有機合成実験ではプロピルアルコールを臭素化して臭化プロピルを合成し、この臭化プロピルからマロン酸エステル合成法により吉草酸の合成を行なっている。これまでわれわれは、本校の有機合成実験に“機器分析”の操作を取り入れることを試みてきた。¹⁾²⁾³⁾ 本報告ではプロピルアルコールの臭素化による臭化プロピルの合成の際にガスクロマトグラフィーの操作を取り入れることを試みた。

2. 実 験

実験方法は既存の学生実験法を参照した。⁴⁾ ただし、プロピルアルコール、臭化ナトリウム、硫

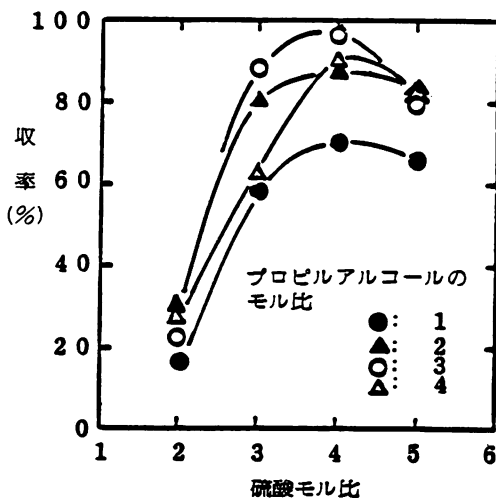


図-1 臭化プロピルの収率と試薬との関係

酸等の試薬の量は、反応条件を変えて検討した。結果を図-1に示した。

この図から臭化ナトリウムを1モルとした時、

* 助 手 工業化学科

** 助教授 工業化学科

プロピルアルコールが3モル、硫酸が4モルの時に最も良い収率を与えることがわかった。したがって学生実験の実施にあたっては、プロピルアルコールと硫酸を過剰に使用した。

実施例は以下の通りである。

(1) 還流冷却器を備えた100 mlの丸底フラスコに臭化ナトリウム10.3 g (0.1 mol) をとり、水11.4 mlを加えて溶解した。プロピルアルコール21.5 ml, 次いで濃硫酸22.2 mlを加え、沸石を入れ、石綿金網上、バーナーの弱火で20~30分、加熱還流した。冷却後蒸留装置と切りかえた。

(2) 油状物が留出しなくなるまで蒸留した。留出液を分液ロートに入れ、有機相を分離し、これをガスクロマトグラフィーで分析を行なった。

(3) この有機相を水洗し、ガスクロマトグラフィーで分析した。

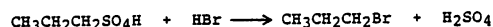
(4) さらに有機相を濃硫酸洗浄し、ガスクロマトグラフィーにて分析した。

(5) 塩化カルシウムを3~5粒入れ脱水し、蒸留を行なった。

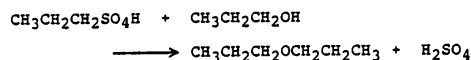
(6) 沸点と収量を求め収率を算出した。

3. 結果と考察

反応スキームを下に示す。



反応系には上述した様に硫酸とプロピルアルコールが過剰に存在するので次の副反応も考えられる。



反応終了後、蒸留して得られた粗反応生成物中には、(1)未反応のプロピルアルコール、(2)目的生成物の臭化プロピル、(3)副反応生成物であるジプロピルエーテルが存在する。したがってガスクロマトグラフィーの分析では、この三成分を分離、同定できる条件を必要とした。

ガスクロマトグラフィーの分析条件は次の通りである。

ガスクロマトグラフィー分析条件

島津 GC-7A型

カラム: EGS 2.1 m

キャリアガス: N_2 20 ml/min

検出器: FID H_2 0.8 kg/cm²

Air 0.5 kg/cm²

温度: カラム 100℃

注入口 120℃

プロピルアルコール、臭化プロピル、ジプロピルエーテルの三成分の等モル混合物のガスクロマトグラムを図-2に示した。

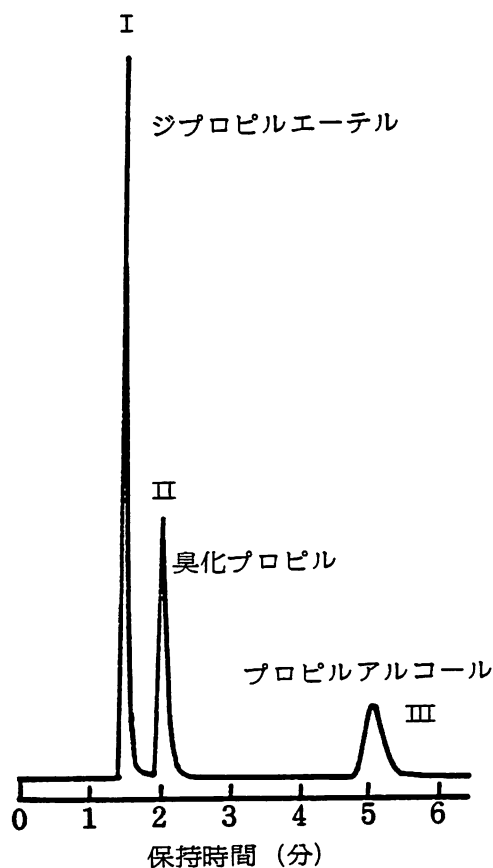


図-2 等モル混合物の標準ガスクロマトグラム

ピークIがジプロピルエーテル、ピークIIが臭化プロピル、ピークIIIがプロピルアルコールである。分析時間は約六分と短時間で分析でき、学生実験に充分採用できるものである。このガスクロマトグラフィー分析条件で上述の粗反応生成物を

分析した結果が図-3(a)のクロマトグラムである。

副反応生成物であるジブロピルエーテルがわずかではあるが確認できる。さらに未反応のプロピルアルコールがかなり存在することもわかる。

学生実験の実施にあたっては、まず図-2の等モル混合物の標準ガスクロマトグラムを学生に与え、各ピークの面積を半値巾法で求めさせ、これより相対モル感度を算出させた。(相対モル感度：ジブロピルエーテル=2.22, 臭化プロピル=1.00, プロピルアルコール=0.80) 次に学生が自ら合成して得られた粗反応生成物のガスクロマトグラフィー分析の結果から各成分の面積を求めた後、相対モル感度を用いて各成分のモル比を算出させた。これにより学生にガスクロマトグラフィー分析における定量的な扱いを習得させた。

次にこの粗反応生成物中の未反応のプロピルアルコールを除去するために水洗いを行なわせた。従来の学生実験法⁴⁾ではプロピルアルコールの除去を確認せず、そのまま次の操作に移る。しかし、われわれは実験操作一つ一つの充分なる理解を学生におこなわせるため、水洗後、ガスクロマトグラフィーにより分析を学生に行なわせた。このクロマトグラムを図-3(b)に示した。水洗後、確かに未反応のプロピルアルコールが除去できていることがわかる。さらに副反応生成物のジブロピルエーテルを除くため濃硫酸洗浄を行ない、この後ガスクロマトグラフィーによる分析を実施した。結果は図-3(c)に示した通りで副生成物のジブロ

表-1 学生実験の結果¹⁾

		mol%
粗反応生成物	ジブロピルエーテル	0.9
	臭化プロピル	89.0
	プロピルアルコール	10.2
水洗後	ジブロピルエーテル	1.5
	臭化プロピル	98.0
	プロピルアルコール	0.9
濃硫酸洗浄後	ジブロピルエーテル	0.9
	臭化プロピル	99.3
	プロピルアルコール	0.1

1) 21グループの平均値

臭化プロピルの平均収量 7.6g
平均収率 62%

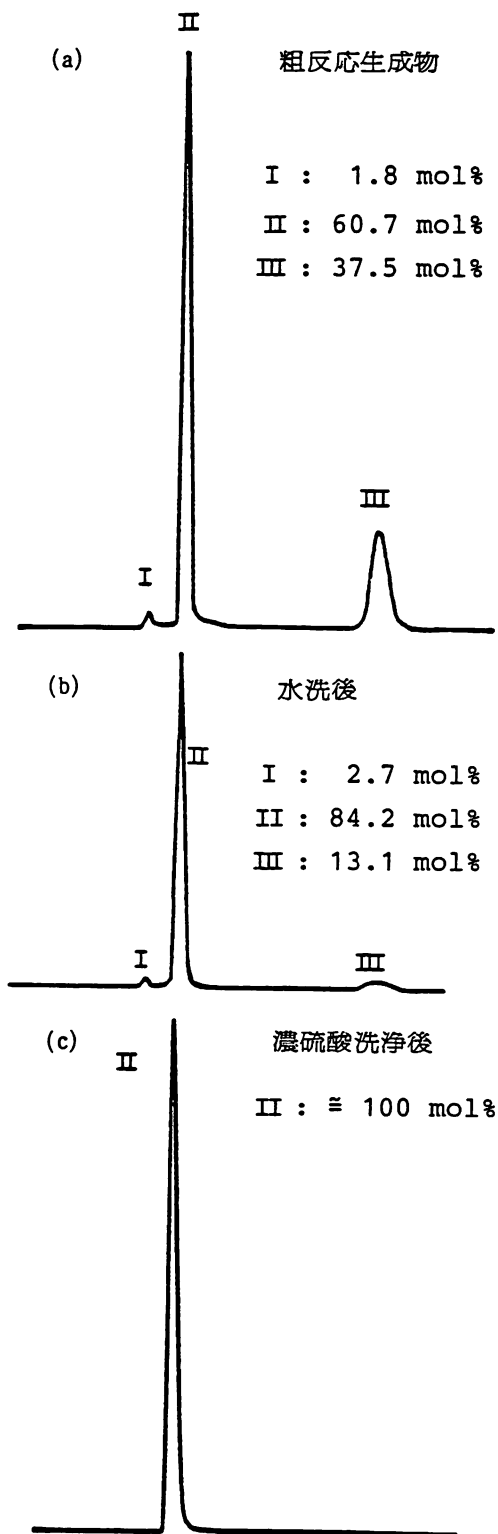


図-3 ガスクロマトグラム

ピルエーテル、未反応のプロピルアルコールとも完全に除去され、高純度の臭化プロピルが得られた。

以上のガスクロマトグラフィー分析による定量的扱いをともなう有機合成実験を本校三年時の学生実験で実施した結果が表-1である。表-1では21グループの平均値を示した。粗反応生成物のジプロピルエーテルは0.9モル%および未反応のプロピルアルコールは10.2モル%存在するが、これが水洗いにより未反応プロピルアルコールは0.9モル%まで減じ、さらに濃硫酸洗浄すると副反応生成物のジプロピルエーテル0.9モル%、未反応プロピルアルコール0.1モル%で臭化プロピルの純度は99.3モル%に達している。平均値はこの様な値であるが、いくつかのグループでは純度100モル%にまでなっている。

4. ま と め

この様に有機合成実験に“機器分析”の操作を取り入れることは、(1)有機合成反応そのものの理解に機器分析の結果が利用できる。(2)実験操作の意味が直接、目にみえる結果となって現われる。(3)どのような場合にどのような機器を用い、その機器でどのような情報が得られるか?の判断が身に付く。(4)機器分析の原理を実際に利用する者として理解できる。などの長所に富む。

今後さらに有機合成実験への機器分析の導入について検討したいと考えている。

本研究は1985年北海道地区化学教育研究協議会にて報告したものである。

参 考 文 献

- 1) 笹村泰昭, 森田修吾, 苫小牧高専紀要第14号, 83 (1979)
- 2) 笹村泰昭, 森田修吾, 苫小牧高専紀要第14号, 91 (1979)
- 3) 笹村泰昭, 森田修吾, 昭和58年度東北地区化学教育研究協議会要旨集, p 14
- 4) 例えば岡田功, 基本有機化学反応(理論と実験), p 11 産業図書(昭和38年)

(昭和60年10月31日受理)