

学生実験におけるクロム廃液を出さない 有機合成実験への改良

Improvements to organic synthesis without discharging
liquid waste containing chromium(III) ion in student experiments

大塩 智史・森 崇理*・梅澤 洋史*

福島工業高等専門学校・モノづくり教育研究支援センター
*福島工業高等専門学校 化学・バイオ工学科

OSHIO Satoshi, MORI Takamichi* and UMEZAWA Hirohito*

National Institute of Technology, Fukushima College, Manufacturing Support Center for Education and Research

* National Institute of Technology, Fukushima College, Department of Applied Chemistry and Biochemistry

(2022年9月2日受理)

1. はじめに

福島高専化学・バイオ工学科では3年生の学生実験において有機化学実験を行っている。内容はガラス細工や再結晶などの基本操作や安息香酸メチル・シクロヘキセンなどの有機化合物の合成およびNMR・FT-IRのような機器による解析である。そのなかで今回取り上げるテーマが「アジピン酸の合成」である。これまではシクロヘキサノールを二クロム酸ナトリウムにより酸化してシクロヘキサノンとし、さらに過マンガン酸酸化してアジピン酸にする方法で行っていたり。この方法は、シクロヘキサノン合成過程および水蒸気蒸留装置の洗浄で多量のクロム(III)廃液が排出される。クロム(III)は、水生環境急性有害性が区分1に指定されており、水生生物に対し非常に強い毒性をもつ物質である²⁾³⁾。現在、SDGsの目標12「つくる責任 つかう責任」から廃棄物削減が掲げられており、そのなかで化学物質や有害廃棄物の削減が求められている⁴⁾。一方、二クロム酸ナトリウムに替わる酸化剤として酸性条件下で過マンガン酸カリウムを用いる方法がある。過マンガン酸カリウムは米国で浄水処理・下水処理に用いられるなど環境分野で広く使用されており、有害性は低く、蒸留操作がなくなることで廃液量削減にもつながる⁵⁾。そこで、上記実験に対し、クロムを使用せず廃液量を減らした実験⁶⁾⁷⁾への変更を行った。この改良は、2方法での廃液量の比較、シクロヘキサノールからアジピン酸の合成までの一連の流れでクロム廃液を排出しないこと、最適合成条件として示された方法⁷⁾中のベンゼンが特定化学物質となっておりより有害性の低いトルエンへの代替、以上の点から新規性があるため本論文でその結果について報告する。

2. 実験

Fig.1 に示す合成経路によりシクロヘキサノンおよびアジピン酸の合成を行った。

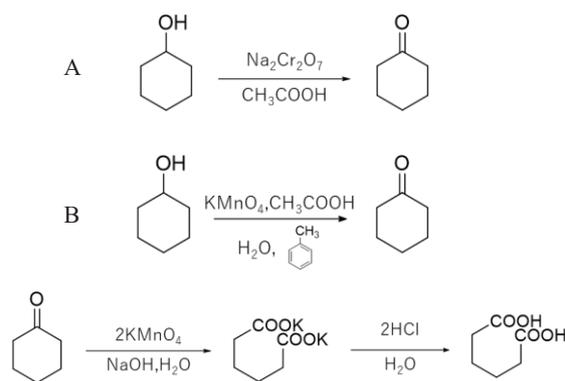


Fig.1 Synthetic procedure of cyclohexanone
(A: current method B: improved method)
and adipic acid

<シクロヘキサノンの合成>

○現行方法(A)

- ①100 ml 三角フラスコに二クロム酸ナトリウム二水和物 7.5 g、酢酸 12.5 ml を入れ、ホットプレート上で加熱しながら溶かし、15 °Cまで氷冷した。
- ②別の 100 ml 三角フラスコにシクロヘキサノール 7.5 g と酢酸 5 ml を入れ、15 °Cになるよう氷冷した。
- ③②に①を注いだ。少量の酢酸で洗浄した。
- ④60 °Cで 15 分間 60 °Cに保ちながらかき混ぜた。溶液の色が緑色に変化した。

- ⑤1 L の水を丸底フラスコに入れ加熱することにより水蒸気蒸留の準備をした。④を下層が 40 ml になるまで水蒸気蒸留した。蒸留が終わったら 50 ml の水で装置内を 3 回循環洗浄した。
- ⑥⑤に 0.2 g/ml の食塩を入れて溶かし、分液ロートに入れた。そこにジエチルエーテル 15 ml を加えて振り混ぜ、水層を取り除いた。
- ⑦残った有機層を 3 M 水酸化ナトリウム水溶液 20 ml で洗って酢酸を除いた。このとき、洗液が塩基性を示すことを確認した。
- ⑧有機層に等容積の飽和食塩水を加え振り混ぜて、水層を取り除いた。
- ⑨乾燥した三角フラスコに有機層を入れ、無水硫酸ナトリウム 5.0 g を加え 5 分間乾燥させた。
- ⑩無水硫酸ナトリウムを自然ろ過で取り除き、ロータリーエバポレーターで溶媒を取り除いた。
- ⑪収量を測定した。

○改良方法(B)

- ①300 ml 三角フラスコに過マンガン酸カリウム 4.7 g、酢酸 20 ml、水 20 ml を入れ、70 °C に設定した恒温槽で加熱し、三角フラスコを軽く振り混ぜながら過マンガン酸カリウムを溶かした。
- ②別の 100 ml 三角フラスコにシクロヘキサノール 1.0 g とトルエン 30 ml を入れ、軽く振り混ぜた。
- ③②を①の中へ注ぎ入れて、50~70 °C になるよう温度を確認しながら数分間振り混ぜた。
- ④温度上昇が落ち着くまで室温で振り混ぜた後、この混合液を頻りに振り混ぜながら 70 °C 設定の恒温槽で 1 時間加熱した。
- ⑤反応開始 40 分後、反応混合物の上澄み液をキャピラリーで一部取り出し、TLC にて反応の進行状態を確認した。
- ⑥加熱して振り混ぜた後、室温まで冷やし、反応混合物を自然ろ過し、有機層の大部分を取り出した。ろ過後は、ろ液を 200 ml の分液ロートへ移し、水層を 100 ml ビーカーへ取り出した。
- ⑦残った有機層に 10 % 水酸化ナトリウム水溶液を 10 ml 加え、有機層を洗浄し、水層を取り出す操作を 2 回行った。
- ⑧有機層に飽和食塩水を 10 ml 程度加え振り混ぜて、水層を取り除いた。
- ⑨乾燥した三角フラスコに有機層を入れ、無水硫酸ナトリウムを薬さじで 2~3 杯程度加え 5 分間乾燥させ

た。

- ⑩無水硫酸ナトリウムを自然ろ過で取り除き、ロータリーエバポレーターで溶媒を取り除いた。

- ⑪収量を測定した。

<アジピン酸の合成>

- ①300 ml 三角フラスコにシクロヘキサノン 5.0 g、過マンガン酸カリウム 15 g、水 125 ml を加え、ホットプレートで加熱し、温度を 30 °C に調節した。
- ②発熱に注意しながら 3 M 水酸化ナトリウム水溶液を 1 ml 加え、温度の上昇を確認しながら、45 °C に達するまで三角フラスコをかき混ぜた。
- ③温度が 45 °C に達したら、ホットプレートで加熱・氷浴で水冷を繰り返しながら 20 分間 45 °C に保った。
- ④③をホットプレート上でかき混ぜながら加熱して酸化を完結させた。
- ⑤④をブフナーロートで吸引ろ過し、茶色の沈殿物を少量の水で洗った。
- ⑥ろ液を 500 ml ビーカーに移し、薬さじ 1 杯の活性炭、沸騰石を入れガスバーナーで 35 ml になるまで濃縮した。
- ⑦⑥の溶液を吸引ろ過し、ろ液を 100 ml ビーカーに移し、そこに濃塩酸を加えて pH1~2 にした。さらに濃塩酸を 5 ml 加えて氷浴内で静置し結晶化させた。
- ⑧⑦の溶液を吸引ろ過し、結晶をろ紙上にかき出し、デシケーターで乾燥後、収量を測定した。

3. 結果と考察

改良方法により合成したシクロヘキサノンを Fig.2 に示す。生成物は無色透明の液体として得られた。



Fig.2 Synthesized cyclohexanone by improved method

出発物質であるシクロヘキサノールと改良方法により合成したシクロヘキサノンの ¹H NMR スペクトル、¹³C

NMR スペクトルをそれぞれ Fig.3-6 に示す。

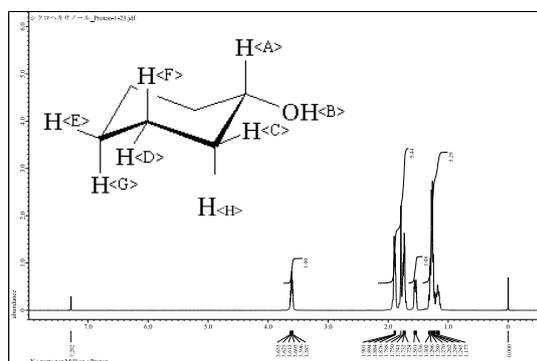


Fig.3 ^1H NMR spectrum of cyclohexanol

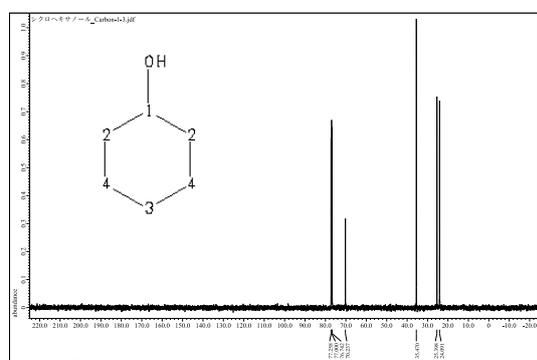


Fig.4 ^{13}C NMR spectrum of cyclohexanol

^1H NMR (500 MHz, rt, CDCl_3), δ 1.18-1.30 (H<F>, H<G>, H<H>:m, 5 H), 1.54 (H<E>:m, 1 H), 1.72-1.90 (H<C>, H<D>:m, 4 H), 3.61 (H<A>:tt, 13.3, 4.5 Hz, 1 H); ^{13}C NMR (125 MHz, rt, CDCl_3): δ 24.1(C<4>), 25.4(C<3>), 35.5(C<2>), 70.2(C<1>).

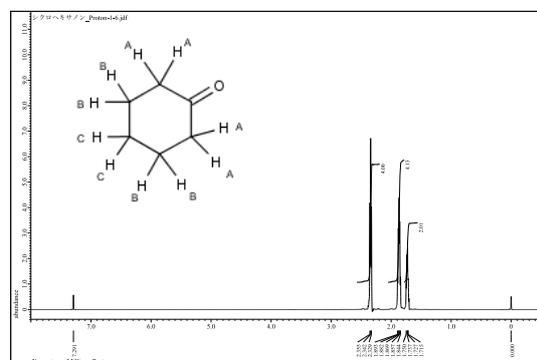


Fig.5 ^1H NMR spectrum of synthesized cyclohexanone (improved method)

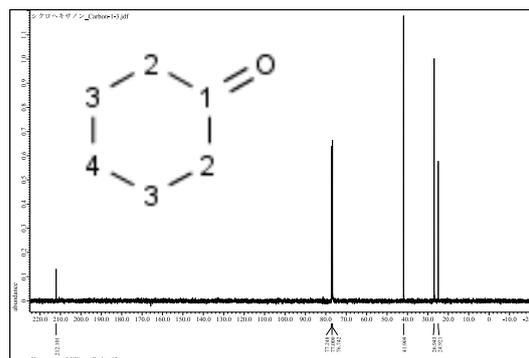


Fig.6 ^{13}C NMR spectrum of synthesized cyclohexanone (improved method)

^1H NMR (500 MHz, rt, CDCl_3), δ 1.73 (H<C>:m, 2 H), 1.87 (H:m, 4 H), 2.34 (H<A>:m, 4 H); ^{13}C NMR (125 MHz, rt, CDCl_3), δ 24.9(C<4>), 26.9(C<3>), 41.9(C<2>), 212.1(C<1>).

Fig.3 と Fig.5 から原料であるシクロヘキサノールの特徴的なピークである δ 3.61 (H<A>:m, 1 H) が反応後になくなってしまったことがわかった。また、Fig.4 と Fig.6 から生成物であるシクロヘキサノンの特徴的なピークであるカルボニル炭素の δ 212.1(C<1>) が反応後に発現していることがわかった。以上の解析結果より、改良した実験方法においてシクロヘキサノールからシクロヘキサノンが合成できることが確認された。

現行方法と改良方法で合成したシクロヘキサノンの収率を Table 1 に示す。なお、このとき使用したデータは 7 回分の学生実験データを用い、平均を算出した。

Table 1 Yields of cyclohexanone synthesized by current and improved methods

	シクロヘキサノン収率(%)							
	実験①	実験②	実験③	実験④	実験⑤	実験⑥	実験⑦	平均
現行方法	69.8	68.4	64.9	78.3	66.8	80.1	63.1	70.2
改良方法	74.1	85.3	51.2	55.6	76.9	49.1	59.1	64.5

以上の結果より、改良した実験方法においても現行方法と同等程度の収率でシクロヘキサノンが得られることが確認された。

現行方法と改良方法でシクロヘキサノンを合成する際に発生する 1 班あたりの廃液量について Table 2 に示す。このとき、フラスコ等の洗液で 50 ml 程度イオン交換水

を用いることとした。

Table 2 The amount of liquid waste generated per group when synthesizing cyclohexanone by current and improved methods

	クロム廃液量(ml)	マンガン廃液量(ml)
現行方法	1290	0
改良方法	0	260

以上の結果より、改良した実験方法では現行方法と比べ、廃液種類の有害性を下げ、1 班あたりの廃液量もおよそ 8 割削減できることが確認された。

改良方法は現行方法と比べ、得られるシクロヘキサノンの収率は平均すると現行方法同等ではあったが、平均を大きく下回る低収率の結果も見られており、これが改良方法の課題と考える。この原因について考察していく。今回、原料が入っている有機層と過マンガン酸カリウム水溶液の水層が 2 層に分離するため界面での反応進行となる。攪拌は、界面での反応を促すために手動で激しく振り混ぜて行った。収率低下の要因は、反応進行中に二酸化マンガンやその他物質が生成されることにより粘性が大きくなることや黒色であるため攪拌状況が見にくいこと、手動で混ぜているため人によって攪拌の強さにばらつきが生じることなどで攪拌が不十分となり、酸化反応が十分に進行しなかったことが考えられる。対策としては、メカニカルスターラーの活用が考えられる。手動で攪拌している部分を機械化することにより、人為的なばらつきを抑えながら激しい攪拌を行うことができ、酸化反応の十分な進行につながり、収率の向上になると考えられる。ただ、適切な攪拌翼の選定や反応進行への攪拌速度の確認などが必要となり、班数分のスターラーの

調達に大きくコストがかかることが見込まれるため、この方法とは別に低コストで攪拌できる方法を考えていく予定である。

4. まとめ

学生実験「アジピン酸の合成」において、酸化剤をニクロム酸ナトリウムから過マンガン酸カリウムに変更することでクロム廃液を排出しないシクロヘキサノンの合成を行うことが出来た。その際、現行方法と比べ収率は同等程度、廃液種類の有害性が下がり、1 班あたりの廃液量はおよそ 8 割削減された。

参考文献

- 1) 小城武彦 フィーザー/ウィリアムソン 有機化学実験 原書 8 版 丸善株式会社 平成 12 年(2000)
- 2) 厚生労働省 職場のあんぜんサイト
<https://www.mhlw.go.jp/shingi/2002/12/dl/s1219-5g.pdf>
- 3) 厚生労働省 職場のあんぜんサイト
https://anzeninfo.mhlw.go.jp/user/anzen/kag/ghs_class.html
- 4) Unicef SDGs CLUB
<https://www.unicef.or.jp/kodomo/sdgs/17goals/12-responsible/>
- 5) 阿部康弘 過マンガン酸カリウムの環境分野への適用
https://www.nippon-chem.co.jp/dcms_media/other/cre2002-6.pdf
- 6) 熊本卓哉 アジピン酸の工業的合成とその利用 化学と教育 60 巻 6 号 p266-269 平成 24 年(2012)
- 7) 林 伸光, 伊藤 詣二, 田中 義光, 光井 信二 有機化学学生実験における一考察 大阪府立高専研究紀要 第 19 巻 昭和 60 年(1985)