

化学教育におけるマイクロスケール実験教材の開発

— 過マンガン酸カリウムによるアルキルベンゼン類の酸化を中心に —

井上正之

(2004年9月30日受理)

Development of Micro-scale Experimental Material in Chemical Education
— With a Focus on the Oxidation of Alkylbenzenes by Potassium Permanganate —

Masayuki Inoue

In this paper, a new micro-scale experimental material for the oxidation of toluene and *p*-xylene was reported. In the oxidation of these compounds by potassium permanganate, the suspension of manganese oxide (IV) prepared in the presence of sodium dodecylbenzenesulfonate was found to be an effective catalyst.

Key words : Micro-scale Experimental Material, Potassium permanganate, Manganese oxide (IV), Dodecylbenzenesulfonate

I. はじめに

20世紀の物質文明の発展に化学が行った貢献は、農業、工業、医学分野など極めて多岐にわたっており、人口の増加や平均寿命、GDPの伸びなどに見ることができる。一方で、残留有機物や重金属廃棄物などの化学物質が引き起こす長期的かつ広域的な環境汚染の問題は、こうした貢献の「負の遺産」として解決しなければならない課題の一つとなっている。さらに今後は、こうした負の遺産を残さないような技術の開発が求められている。

このような反省から科学教育では近年、STS教育などのように科学を技術や社会と相互に関連づける必要性が叫ばれている。また化学の分野でも、「グリーンケミストリー」という概念に基づいて、地球環境に負担をかけない反応や試薬の開発が盛んに行われている。次世代を担う人々に対する化学教育あるいは化学啓蒙活動においても、旧来の教材を再検討し、安全か

つクリーンな教材への置換を計っていかなければならない。具体的な動きとしては、人間や自然環境に有害な重金属化合物や、強酸あるいは強塩基を用いない新しい実験教材の開発が行われ、また実験スケールの小規模化による試薬や廃棄物の軽減が図られている。例えばアメリカの大学の有機化学分野では、1980年代からマイクロスケール実験が組織的に導入され始めた。我が国では2001年より、日本化学会の刊行する「化学と教育」誌に「マイクロスケールの広場」というコーナーが設けられ、この目的にかなった実験教材、実験器具の開発報告や紹介がなされている。¹⁾

一方では、野依らによって報告された過酸化水素によるシクロヘキセンからアジピン酸の合成反応²⁾のように、従来は重金属試薬を用いて行われてきた反応をクリーンな代替試薬を用いて行う実験も、教材として積極的に取り入れられようとしている。³⁾このような取り組みもグリーンケミストリーの概念に基づくアプローチの一つである。

本論文では、グリーンケミストリーを志向するマイクロスケール実験教材として、過マンガン酸カリウムによる芳香族炭化水素の酸化の実験教材開発について述べる。^{4,5)}

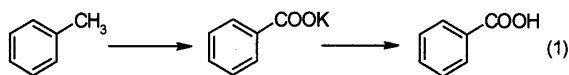
本論文は、課程博士候補論文を構成する論文の一部として、以下の審査委員により審査を受けた。

審査委員：田中春彦（主任指導教員）、古川義宏、柴一実、古賀信吉

II. 過マンガン酸カリウムによるトルエンの酸化

1 従来法の問題点^{6,7)}

過マンガン酸カリウムによってトルエンを酸化して安息香酸を得る反応(式1)は、有機合成における重要な反応であり、教育的な意義があるにもかかわらず、これを実験教材としている教科書はない。



その理由として、以下のようなものが考えられる。

- ①反応に時間がかかり、加熱・還流などの煩雑な操作が必要になる。
- ②強力な酸化剤である過マンガン酸カリウムが多量に必要となり、それに伴って多量の酸化マンガン(IV)が廃棄物として生じる。

これらの問題点を解決するためには、反応のスケールを小さくして試薬と廃棄物の量を減らすことが必要である。一方で反応のスケールを小さくした場合に反応の収率が低いと、生成物の観察と同定が困難になる。したがって単に実験のスケールダウンを検討するだけでなく、反応を加速し、短時間で収率を上げることができると触媒の開発が必要になる。そこで、まず過マンガン酸カリウムによるトルエンの酸化反応の触媒の開発から着手することにした。

2. 条件検討の反応

生徒実験としてトルエンの酸化反応を小スケールで行う場合の加熱方法には、反応容器である試験管をバーナーの炎で直接加熱する方法と湯浴に浸して間接的に加熱する方法がある。加熱の効率は前者の方が良いが、トルエンの量と蒸気圧を考慮すると、加熱が激しすぎるとトルエンが系外に出て実験者が吸入するおそれや、収率が低下する可能性がある。そこで湯浴で反応系を加熱するという方向で、実験条件を考えることにした。

条件検討の実験は、図1のフローチャートに従って行うことにした。この実験では溶媒として有機化合物を使用しないように、生成物である安息香酸の抽出による分離は行わず、反応後の試験管内容物をろ過したろ液に濃塩酸を加えて酸性にした後、塩化ナトリウムを溶かして安息香酸の析出を促進する方法をとった。ここで、室温(20°C)において、塩化ナトリウムを溶かす前の飽和安息香酸水溶液(10.0ml)の濃度と、塩化ナトリウム2.0gを溶かしてさらに析出した安息香酸析出させた上澄み溶液中の安息香酸の濃度を、水

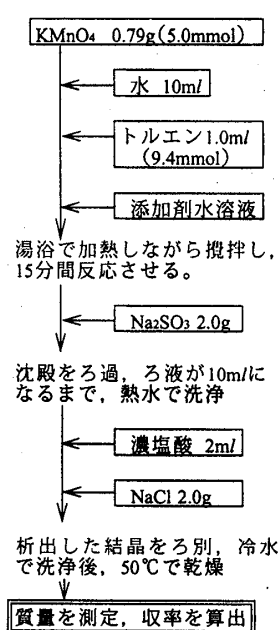


図1. 条件検討の実験法

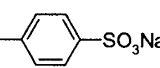
Na₂SO₃は、未反応のKMnO₄を選元して除去するために加えた。

酸化ナトリウム標準水溶液による中和滴定で比較した。その結果、2.0gの塩化ナトリウムの溶解によって、飽和水溶液10.0mlに溶けていた安息香酸の60%が析出することが明らかになった。またこの条件検討の反応は、85°Cの湯浴中で過マンガン酸カリウムに対してトルエン過剰の条件下で行い、得られた安息香酸の結晶を冷水で十分洗浄した後に50°Cのオープン中で乾燥させ、過マンガン酸カリウムに対する安息香酸の単離収率を比較した。

3. 触媒の検討(1)

この酸化反応では、過マンガン酸カリウム水溶液とトルエンを混合して加熱するので、反応系が不均一になる。本反応の進行が遅い理由の1つに、この反応系の不均一性があると考えられる。そこで反応系を均一に近い状態にするために、まず相間移動触媒である臭化テトラブチルアンモニウム(C₄H₉)₄NBrを添加し、水相中の過マンガン酸イオンを、有機相に誘導することを考えた。⁸⁾また同様の効果をねらって陽イオン界面活性剤である塩化ドデシルトリメチルアンモニウムC₁₂H₂₅N(CH₃)₃Clを添加した。しかし、これらの添加剤による安息香酸の収率の上昇は、わずかであった(表1: 1~3)。次にステアリン酸ナトリウムCH₃(CH₂)₁₆COONaを添加したが、やはり低収率で

表1. 触媒の検討(相間移動触媒と界面活性剤)

触媒 ^{*1}	安息香酸の収率 / % ^{*2}
1 none	6
2 (C ₄ H ₉) ₄ NBr	11
3 CH ₃ (CH ₂) ₁₁ N(CH ₃) ₃ Cl	8
4 CH ₃ (CH ₂) ₁₆ COONa	8
5 CH ₃ (CH ₂) ₁₁ OSO ₃ Na	16
6 CH ₃ (CH ₂) ₁₁ -  -SO ₃ Na	26

*1 2mol% to KMnO₄ *2 based on KMnO₄

あった(表1:4)。そこで陰イオン界面活性剤であるドデシル硫酸ナトリウム $C_{12}H_{25}OSO_3Na$ 、ドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム $C_{12}H_{25}-C_6H_4-SO_3Na$ (以下、DBSNaと記す)を添加したところ、DBSNaを添加した場合に、顕著な収率の上昇がみられた(表1:5,6)。なおこれらの添加剤は、過マンガン酸カリウムに対して2mol%の量を添加した。

さて、過マンガン酸カリウムを酸化剤とする酸化還元反応では、マンガン(II)イオンが触媒になることがある。たとえば、酸化還元滴定で利用される硫酸酸性条件下での過マンガン酸カリウムとシュウ酸 $(COOH)_2$ との反応では、生成物であるマンガン(II)イオンが反応を促進するので、あらかじめ硫酸マンガ(II)を反応系に添加しておく、滴定が円滑に進行する。⁹⁾そこでトルエンの酸化反応でもマンガン(II)塩が触媒になるのではないかと考えて、表2のような各種マンガン(II)塩を添加した。ステアリン酸マンガ(II)、ドデシル硫酸マンガ(II)およびドデシルベンゼンスルホン酸マンガ(II)(以下、DBSMnと記す)は、それぞれ対応するナトリウム塩水溶液と硫酸マンガ(II)水溶液を混合して調製した。このときステアリン酸マンガ(II)とDBSMnの一部は沈殿したので、反応時には溶液をよく振って、サスペンション状態にして添加した。なおマンガ(II)塩は、過マンガン酸カリウムの1mol%量になるように添加した。検討の結果、表2に示すようにDBSMnを加えた場合に、最も高い収率で安息香酸が得られた。

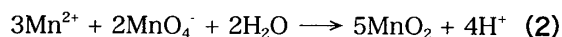
表2. 触媒の検討: マンガン(II)塩

触媒 ¹⁾	安息香酸の収率/% ²⁾
1 $MnSO_4$	6
2 $[CH_3(CH_2)_{16}COO]_2Mn$	14
3 $[CH_3(CH_2)_{11}OSO_3]_2Mn$	19
4 $[CH_3(CH_2)_{11}-\text{C}_6\text{H}_4-SO_3]_2Mn$	31

*1 1mol% to $KMnO_4$ *2 based on $KMnO_4$

4. 触媒の検討(2)

反応の様子をよく観察すると、過マンガン酸カリウム水溶液中にDBSMnサスペンションを加えたとき、直ちに褐色物質が生成していた。これは、過マンガン酸イオンとDBSMn中のマンガン(II)イオンが式2のように反応して、酸化マンガ(IV)が生成するためと考えられる。



この反応で生じた酸化マンガ(IV)はコロイド状になり、分離・沈殿しなかった。そこで比較のために、硫酸マンガ(II)水溶液と過マンガン酸カリウム水溶液とを反応させたところ酸化マンガ(IV)は生成したが、まもなく沈殿した。なおこれは、活性酸化マンガ(IV)の調製法の1つである。¹⁰⁾この結果から、ドデシルベンゼンスルホン酸イオンの存在下で生じるコロイド状の酸化マンガ(IV)が過マンガン酸カリウムによるトルエンの酸化における触媒活性種ではないかと考えた。そこで、以下の各方法で酸化マンガ(IV)触媒を調製した。

A法:市販の酸化マンガ(IV)粉末0.09gをドデシルベンゼンスルホン酸ナトリウム水溶液(DBSNa0.70gを、水10mlに溶解したもの)に加え、80°Cで1時間攪拌した後、水を加えて全体積を20mlにする。

B法:市販の酸化マンガ(IV)粉末0.09gをドデシル硫酸ナトリウム水溶液(ドデシル硫酸ナトリウム0.55gを、水10mlに溶解したもの)に加え、80°Cで1時間攪拌した後、水を加えて全体積を20mlにする。

A, B法で調製した酸化マンガ(IV)触媒液あるいはDBSMn触媒液を加え、75°C, 85°Cおよび95°Cの各温度でトルエンの酸化反応を行った(マンガ(II)イオンの量は過マンガン酸カリウムに対して1mol%, 反応時間15分)。あわせて触媒を加えない条件でも、これらの温度で反応を行った。その結果、図2のグラフのように、A法で調製された酸化マンガ(IV)触媒の活性はDBSMnに匹敵することがわかった。一方でB法による触媒液は調製後まもなく分離し、コロイド状態を持続させることができなかった。そのためか、B法による触媒の活性はA法による触媒液やDBSMnの場合より低かった。

さらに85°Cの温度でA法による酸化マンガ(IV)触媒液添加、DBSMn添加、DBSNa添加、ドデシル硫酸ナトリウム添加および触媒なしの各条件下、反応時間を15分から30分、60分および120分に延長して、

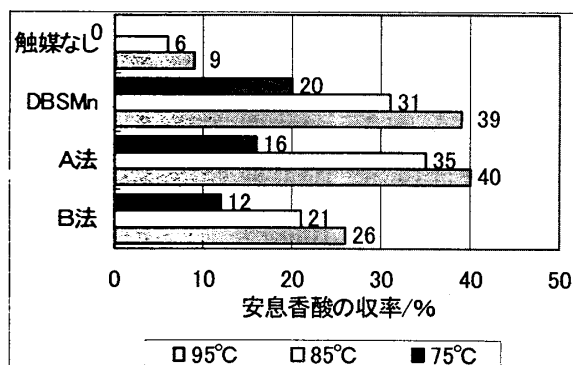


図2. 触媒活性の反応温度依存性

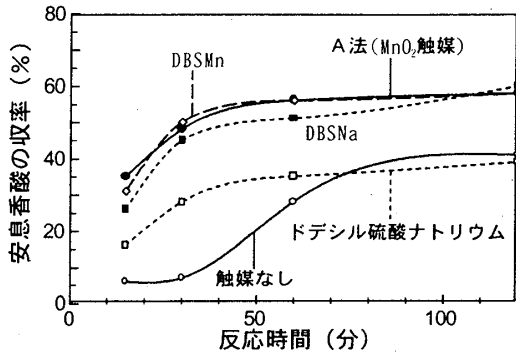


図3. 触媒活性の反応時間依存性

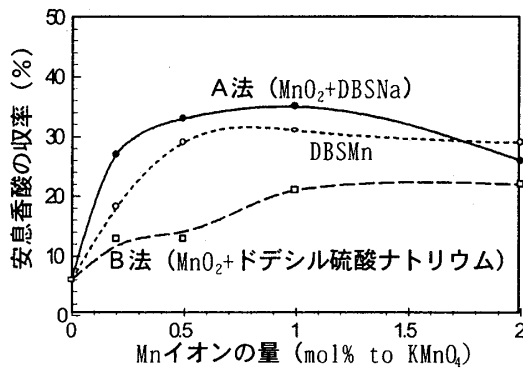


図4. 触媒活性の添加量による比較

安息香酸の収率を比較した(図3)。この場合もA法で調製した酸化マンガン(IV)触媒液の活性は、DBSMnに匹敵した。以上の結果から、本反応の触媒活性種は、ドデシルベンゼンスルホン酸イオンの存在下で発生した酸化マンガン(IV)であると判断できる。またマンガン(II)イオンや酸化マンガン(IV)をあらかじめ加えることなくDBSNaだけを添加した場合でも、安息香酸の収率はかなり高くなった。この傾向は、反応時間が長くなると特に顕著であった。しかし、ドデシル硫酸ナトリウムを添加した場合には、収率はあまり高くならなかった。

ここで、触媒の添加量の検討を行った。A法およびB法で調製した二種類の酸化マンガン(IV)触媒液と、DBSMnの3種類の添加剤を用いて、マンガンイオンの量を過マンガン酸カリウムに対して0.25mol%、0.50mol%、1.0mol%および2.0mol%と変えて酸化反応を行った(図4)。その結果、A法で調製した酸化マンガン(IV)触媒とDBSMnの場合は、添加量を2.0mol%まで増やすと、安息香酸の収率がかえって低下することが判明した。これはドデシルベンゼンスルホン酸イオンのベンゼン環の側鎖アルキル基が、過マンガン酸カリウムによって酸化されることにより、過マンガン酸イオンが余分に消費されるためと考えられる。これは、ベンゼン環をもたないドデシル硫酸イ

オンを用いたB法による触媒液を添加した場合には、このような収率の低下が見られないことから明らかである。

III. 生徒実験への適用

1. マイクロスケールの生徒実験(1)

ここまでの検討で、ドデシルベンゼンスルホン酸イオンの存在下で調製した酸化マンガン(IV)触媒液が、過マンガン酸カリウムによるトルエンの酸化反応を有効に加速することがわかった。ここで本反応を生徒実験教材として、実際に用いてみることにした。

先述のように、本反応が生徒実験の教材として用いられない理由の1つに、過マンガン酸カリウムを多量

に用いることと、それに伴って酸化マンガン(IV)が多量に廃棄物として生じることがあると考えられる。触媒として使用した酸化マンガン(IV)を回収して有効利用することも可能であるが¹¹⁾、生徒実験では反応のスケールをマイクロスケールに近いレベルまで小さくすることを前提とした。この場合、酸化反応を行う実験装置が第一の問題になる。そこで、図5に示

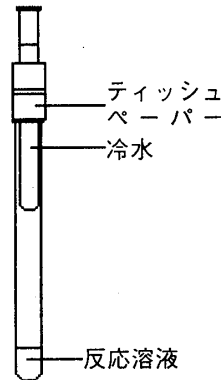


図5. 生徒実験用の実験装置

すような簡易装置を用いることにした。すなわち、通常の内径18mmの試験管を反応に使い、トルエンが反応中に系外に出ることを防ぐために、内径15mmの試験管にティッシュペーパーを巻き付けて輪ゴムでとめ、これに冷水を入れたものをコールドフィンガーとして挿入した。このコールドフィンガーは、ティッシュペーパーの部分で反応を行う試験管の口に固定され、あわせて反応容器の内圧の上昇も防ぐことができる。この実験装置を用いて、図6に示すようなフローチャートに従って生徒実験を計画した。

条件検討の段階では、触媒の活性を比較するために85°Cの湯浴中で酸化反応を行ったが、生徒実験では反応の効率を優先して沸騰水による湯浴中で反応を行うことにした。また生徒実験では、揮発性の濃塩酸の使用は避け、6 mol/lの硫酸水溶液を用いることで安息香酸の析出を行った。生成した安息香酸の検出には、適切な呈色反応が教科書に記載されていないので、析出した結晶をろ別した後、冷水で十分に洗浄し、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液を加えて、気体

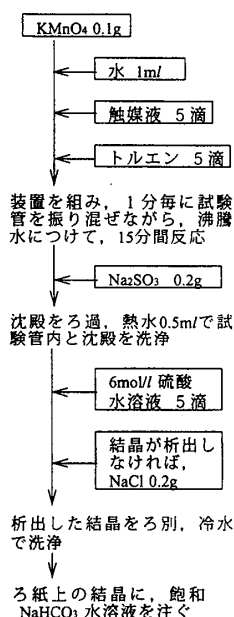


図6. 生徒実験の操作

(二酸化炭素)の発生を伴って結晶が溶解する様子を観察させた。なお反応後の試験管には酸化マンガン(IV)が付着して、洗浄が困難になる場合があったが、安息香酸の結晶をろ別したろ液で洗浄すると、亜硫酸の還元作用によって、きれいに洗浄できた。

この実験は高等学校3年生の生徒61名(文科系1クラス22名、理科系1クラス39名)を対象に、化学I B「芳香族化合物」の単元で2004年5月に実施した(以下の生徒実験は、すべてこの単元で実施)。

さらに課題研究的要素を含める意味で、添加剤としてA法で調製した酸化マンガン(IV)触媒液とDBSMnの2つを用い、以下の2点について観察した結果を比較させた。

- ①安息香酸の結晶が析出したのは塩化ナトリウムを加える前か、加えた後か?
- ②炭酸水素ナトリウムを加えたときの変化は?
 - ・気体が発生して、結晶が溶解した。
 - ・気体の発生だけが、確認できた。
 - ・気体の発生も、結晶の溶解も観察できなかった。

観察の結果は、上記の2項目についてアンケート形式のレポートで報告させた。2つの実験を並行して行うという内容であったが、後片づけまで含めて授業時間(50分)以内で終了させることができた。生徒から報告された結果を、図7のグラフにまとめた。2種類の触媒の結果を比較すると、A法で調製した酸化マンガン(IV)触媒液の方が、安息香酸の析出、炭酸水素ナトリウム水溶液との反応の両面で、良好な結果を与えていた。

このようにトルエン5滴、過マンガン酸カリウム0.1gというきわめて小さなスケールで酸化反応を行い、生成した安息香酸の検出反応まで行えることが明らかとなった。

2. 触媒の検討(3)

以上のように、ドデシルベンゼンスルホン酸イオン存在下で調製した酸化マンガン(IV)触媒液を用いることで、過マンガン酸カリウムによるトルエンの酸化

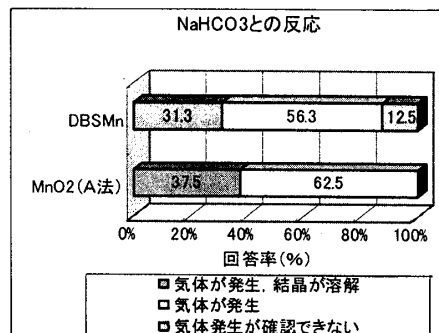
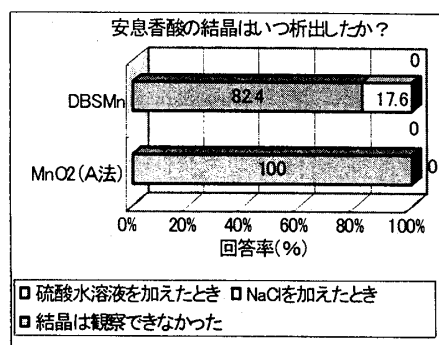


図7. 生徒実験の結果(1)

反応のマイクロスケール生徒実験を行うことができることが明らかとなった。しかしこの反応を実験教材として高等学校の現場に普及させるためには、まだ残された問題点がある。学校現場における理科教育の実情や教員の職務事情を考えると、実験準備に十分な時間を確保することができず、酸化マンガン(IV)触媒液をその都度調製して、この実験を実施することは困難であろう。本実験の普及のためには、触媒液の長期保存が可能であるか、さらに簡易な操作で実験を実施できる方法が必要であると考えられる。

そこでまず、触媒液の長期保存の可能性を検討することにした。A法で調製した酸化マンガン(IV)触媒液を約3ヶ月間放置し、これを用いて85℃と95℃で酸化反応を行った。安息香酸の単離収率を、調製直後の触媒液を用いた結果と比較した。その結果、図8のグラフのように約3ヶ月放置した触媒液を用いた場合の収率は、調製直後のものよりやや低下することがわかった。この結果から、触媒液の年単位での長期保存は困難であると判断した。

先述のように図4のグラフから、触媒液中のドデシルベンゼンスルホン酸イオンが過マンガン酸カリウムと反応することがわかる。このことから過マンガン酸カリウムとDBSNaをあらかじめ混合・反応して、系内で酸化マンガン(IV)を発生させ、触媒として用いることができるのではないかと考えられる。そこで過マンガン酸カリウム水溶液(KMnO₄ 0.79g/水10ml)にDBSNa水溶液(DBSNa 0.70g/水溶液20ml) 1ml

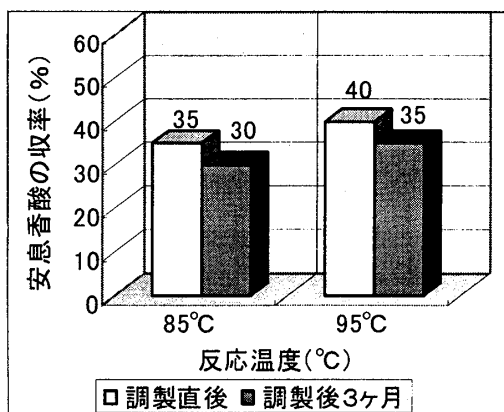
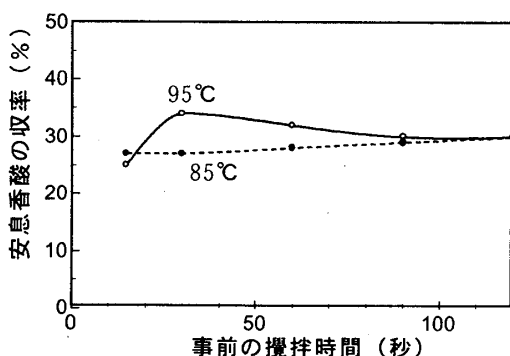


図8. 触媒の長期保存による活性の変化

を添加し、85°Cあるいは95°Cの湯浴中で攪拌した後、トルエンを添加して酸化反応を試みた。なおこの酸化反応は触媒効果の差が出やすいように、15分間行うことにした。トルエンを添加する前の攪拌時間と安息香酸の収率の比較の結果を、図9のグラフに示す。こ

図9. MnO₂触媒調製の条件

の結果から、酸化マンガン(IV)触媒生成のための事前攪拌は95°C、30秒間が適当であると判断した。

ここで、DBSNaと過マンガン酸カリウムとの反応で生じる酸化マンガン(IV)の触媒活性を調べるために、以下のC~Eの各方法で酸化マンガン(IV)を調製し、トルエンの酸化反応の触媒として使ってみた。
C法: 0.70gのDBSNaを、95°Cの湯浴中で水7mlに攪拌しながら溶かした。0.13g (0.58mmol)の硫酸マンガン(II)四水和物を水5mlに溶かし、この溶液に加えて5分間攪拌した。ここに0.61g (0.39mmol)の過マンガン酸カリウムを加え、95°Cで10分間攪拌し、室温まで冷却した後、水を加えて全体積を20mlとした。

D法: 過マンガン酸カリウム水溶液(KMnO₄ 0.79g/水10ml)にDBSNa水溶液(DBSNa 0.70g/水溶液20ml)1mlを添加し、95°Cの湯浴につけて30秒間反応させ、酸化マンガン(IV)を生成させた(D法では、

これにトルエンを添加して引き続き酸化反応を行った。)

E法: 過マンガン酸カリウム0.16g (1.0mmol)に水5mlを加え、95°Cで攪拌して溶かした。この溶液にDBSNa水溶液(DBSNa 0.70gを水8mlに溶かした水溶液)を加え、95°Cで1時間攪拌した。この時点で過マンガン酸イオンによる赤紫色が消失したので、水を加えて全体積を20mlにした。こうして得られた酸化マンガン(IV)は約10分で分離・沈殿したので、これをよく振ってサスペンションにしてから、酸化反応に用いた。

このC、D、E法による触媒液を、酸化マンガン(IV)の量が過マンガン酸イオンの1.0mol%になるように加えて、反応温度85°Cで、反応時間を変えながらトルエンの酸化反応を行った。得られた安息香酸の収率をA法で調製した酸化マンガン(IV)触媒液を用いた場合と比較した結果を、図10のグラフに示す。さ

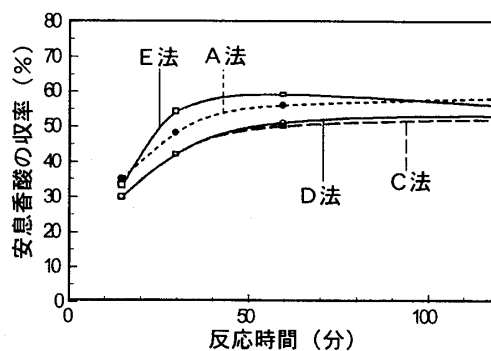


図10. 触媒活性の反応時間依存性 (反応温度85°C)

らに反応時間を15分に固定し、酸化反応を75°C、85°Cおよび95°Cの各温度で行った。得られた安息香酸の収率を、A法で調製した酸化マンガン(IV)触媒液を用いた場合と比較した結果を図11のグラフに示す。

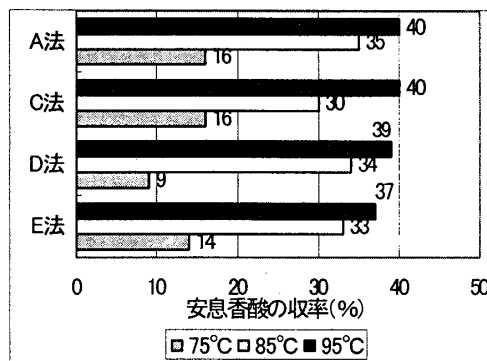


図11. 触媒活性の反応温度依存性 (反応時間15分)

図10のグラフからは、E法で調製された酸化マンガン(IV)の触媒活性が、A法による酸化マンガン

わち、過マンガン酸カリウム10.0gと水100mlを混合し、超音波洗浄機による超音波を照射して溶かし、得られた溶液を1mlとって、各実験に用いた。

②この過マンガン酸カリウム水溶液1mlに、DBSNa水溶液を5滴加え、沸騰水中で30秒間振り混ぜて、酸化マンガン(IV)を生成させ、ここに基質を加える、という手順で実験を行った。

③反応基質としてトルエン(5滴)と*p*-キシレン(3滴)を用い、2種類の酸化を並行して行った。

まず最初に、高等学校3年生の文科系の生徒1クラス20名を対象に2004年5月に実験を実施した。評価は1.の実施例と同様の観点で行い、結果をアンケート形式のレポートで報告させた。その結果、後処理の過程で酸化マンガン(IV)をろ別する際に生成物を含むろ液がろ紙に吸収されて十分に得られず、生成物の結晶の観察ができなかったという報告例が現れた。さらに調査すると、これはろ過の準備の際に、ろ紙を十分に濡らすことなくろうとに入れたためであった。ここが技術的な指導のポイントの1つであると考えて、次に高校3年生の理科系の生徒3クラス合計120名を対象に、ろ過の際にろ紙を漏斗に入れて水道水で十分に濡らすように指導を行った後、同じ実験を2004年7月に実施した。以上2回の実施結果の比較を、図14のグラフに示す。

安息香酸の結晶が析出するタイミングについて理科系の方では、硫酸水溶液を入れた時点で析出した割合が少なくなった。これはろ紙を十分に濡らしていたので、ろ液中の生成物の濃度が小さくなったためと考えられる。しかし理科系では、ろ液が出なかったグループはなかった。一方、塩化ナトリウムを加えることによって安息香酸が析出した割合は、理科系の方がはるかに多く、それに伴って結晶が析出しないグループの割合が大きく減少した。これに対して*p*-キシレンの酸化で得られるテレフタル酸は水に溶解しないので、文科系でも理科系でも全グループで、結晶が硫酸水溶液を加えるだけで析出した。

次に炭酸水素ナトリウム水溶液との反応の結果について考察する。トルエンの酸化では安息香酸の結晶を観察できた割合は理科系の方が多いにもかかわらず、「気体の発生も結晶の溶解も観察できなかった」という回答が文科系でも理科系でも、ほぼ同じ割合であった。そこで理科系の生徒から寄せられた実験の感想や気付きを検討すると、安息香酸の結晶の析出は観察できたが、ろ過すると少量である上にろ紙と同じ色なので観察しにくい、という意見が目についた(色つきのろ紙が欲しい、という意見もあった)。この実験で析出する安息香酸の結晶は針状で透明度が高く、白い紙上で反応を観察するのは確かに困難であり、この点が最大の原因であると考えられる。したがってトルエンの酸化反応をこの方法で行うには、安息香酸の結晶の観察について、事前に注意深い観察を指導する必要がある。これに対してテレフタル酸は粉末状であり透明度が低いため、ろ紙上での観察が容易である。*p*-キシレンの酸化の実験では「気体の発生も結晶の溶解も観察できなかった」という回答が理科系で0%であるのは、テレフタル酸の観察のしやすさのために、ろ過法の指導により回収量が多くなった効果が顕著に現れたと考えられる。

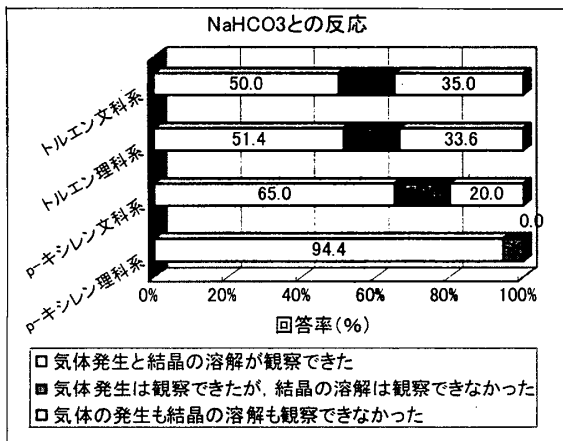
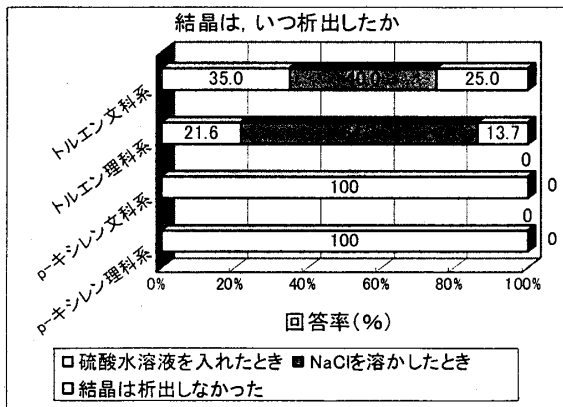


図14. 生徒実験の結果 (2)

IV. おわりに

本論文では、従来高等学校の現場で扱われることが少なかった過マンガン酸カリウムによるトルエンや*p*-キシレンの酸化反応の実験を、マイクロスケールで実施する方法の開発と、その授業実践の結果を述べた。触媒となる酸化マンガン(IV)を反応系内で調製する簡易法では、*p*-キシレンの酸化では良好な結果が得られたが、トルエンの酸化では十分に満足いく結果が得られたとは言い難い。この問題点の解決のためには、さらなる検討が必要であろう。

【参考文献】

- 1) 日本化学会化学教育研究協議会, 関東支部編, 「マイクロスケール実験の広場」(日本化学会), 2003.
- 2) K.Sato, M.Aoki and R.Noyori, *science*, **281**, 1646 (1998).
- 3) 伊藤繁和, 岩本武明, 化学と教育, **50**, 4331 (2002).
- 4) 井上正之, 日本化学会中・四国支部化学教育研究発表会講演要旨集, 2003年8月8日, 広島大学, p.17.
- 5) 井上正之, 平成15年度東レ理科教育賞作品集, p.23 (2004).
- 6) A.R.Katrisky, O.Meth-Cohn, C.W.Ress “Methods for the Oxidation of Organic Compounds” ed. by Alan H. Haines, p.64. Academic Press, London, 1985.
- 7) 綿拔邦彦, 武田一美編, 「実験をとおして知る物質の性質」(講談社), p.277 (1984).
- 8) 日本化学会編, 実験で学ぶ化学の世界3 —有機・高分子化合物の世界— (丸善), p.25 (1996).
- 9) 竹島重雄, 化学教育, **17**, 147 (1969).
- 10) 日本化学会編, 「第4版 実験化学講座」(丸善), **28**, p.14, p.28 (1991).
- 11) 田中春彦, 日本化学会中・四国支部化学教育研究発表会講演要旨集, 2003年8月8日, 広島大学, p.5.

(主任指導教員 田中春彦)