

マイクロスケール実験の広場（その5）

アメリカナショナルマイクロスケールケミストリーセンターの 有機化学ワークショップ

Workshop in Organic Chemistry at National Microscale Chemistry Center in Merrimack College U.S.A.

はじめに

筆者は1999年6月に、ボストン近郊のMerrimack Collegeに設置されているアメリカナショナルマイクロスケールケミストリーセンター(NMC²)を訪れ、有機化学実験のワークショップに参加する機会を得た。センターの活動と一般化学のワークショップについては荻野教授が前号の本広場に紹介された通りである。ここでは有機化学のマイクロスケール実験に用いる器具と実験のテクニックを中心に紹介する。

1. 実験器具・装置

ガラス器具は市販のキット(Ace Glass, Basic Kit II)を使用した。キットのうち主なものを図1に示す。

バイアルは3mLと5mLがあり、これらはフラスコともなり、分液漏斗ともなる。リーピッヒ冷却器は長さが約13cm、太さは2cmの大きさである。Hickman-Hinkl stillは長さ11cmほどあり、バイアルや小さな丸底フラスコに接続して用いる。Craig tubeは再結晶に用いる。攪拌子はバイアルの形に合わせて三角形になっている。その他塩化カルシウム管、蒸留の際に温度計を保持したり、ガラスフィルター付きの漏斗を装着して吸引ろ過に使用できる多目的アダプター、Y字管、10mLの丸底フラスコがある。

ガラス器具同志の接続は14/10のすり合わせジョイントによる。雌のジョイントの頭部にはねじが切ってある。我が国でよく用いられている似たサイズのジョイント15/25と比べて、太い方の外径は1mmしかちがわないものの、長さが15mmも短いため組み上がりがコンパクトになる。

雄のジョイントには、まず、ねじ付きのキャップを通して、ついでOリングをはめ込む(図2)。このねじとOリングで二つのジョイントはしっかりと固定され、接続した器具がはずれて落ちてしまう心配がない。何種類かの器具を接続したものを片手に持つこともできるし、クランプでスタンドに固定するのも一ヵ所で十分なので使い勝手が極めて良い。マイクロスケール

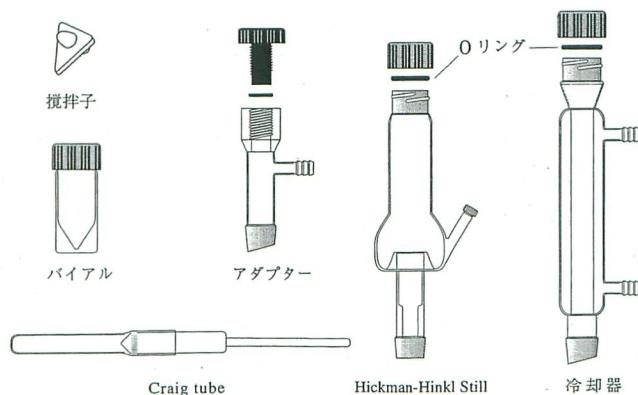


図1 Basic Kit II の主な器具。

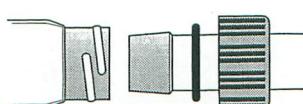


図2 すり合わせの接続。

実験では、扱う量が少量なのでグリースによる汚染を嫌い、すり合わせにグリースは塗らないのが普通だが、上に述べた接続には、グリースなしでも漏れを防ぐことができる利点もある。

以上主なガラス器具について説明したが、これらの器具の他に、パストールピペットを材料に自作した沸点測定用のベルも用いた。

ガラス器具の他、ホットプレート付き小型のマグネチックスターラー(マイクロスケール実験用、ホットプレートは熱伝導の良いアルミニウムでできている)。サンドバス(結晶皿に砂を入れたもの)、マイクロバーナー、小型真空ポンプが各自の実験台上にあった。液体の薬品を量り取る容量可変型のマイクロピペットはドラフトで、電子天秤、融点測定装置(キャビラリーを使用、マイクロベルによる沸点の測定にも使用)、屈折計、遠心分離器、ガスクロマトグラフ、IRは共通の実験台で使用した。

2. 有機実験のテクニック

ワークショップで使われていた実験のテクニックの一部を以下に紹介する。

・抽出(図3)：分液漏斗の代わりにバイアルを用いる。分離した層を分け取るのに、先端にごく少量の脱脂綿をつめたパストールピペットを用いる。実験台上には脱脂綿を詰めるための銅線が用意されていた。脱脂綿は適度の抵抗となり、沸点の低い溶媒でも、吸い上げた途端に内圧が上がって漏れてしまうことはない。バイアルは先細になっているので、下層を必要とする場合は、そのまま下層を吸い取ればよいが、上層が必要なときは、一旦上層、下層ともにパストールピペットに吸い上げた後、下層をバイアルに戻す。抽出でエマルジョンになったときは、有機層と水層の分離をよくするのに遠心分離器を用いた。

・再結晶：Craig tubeを用いて5mgから100mg程度の再結晶ができる。ガラスの試験管部で飽和溶液をつくりテフロンの栓をして放冷する。結晶が析出したらテフロン栓ごと逆さまにして遠心分離器にかけると、粗く摺ってあるガラスとテフロン栓のわずかなすき間から溶媒のみが流出し、結晶はテフロン栓上に残る。

パストールピペットを利用したつぎのような再結晶法もある。ピペットの先の細い部分に少量の脱脂綿を詰め、先端を封じたパストールピペットを再結晶の容器とする。この中に結晶を赤外ランプで溶媒に加熱溶解した後、先端を折り取り、脱脂

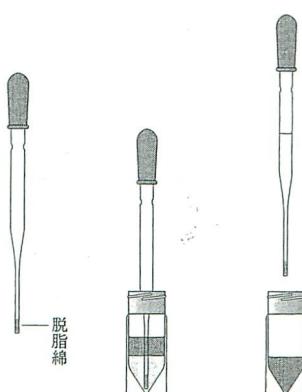


図3 抽出。

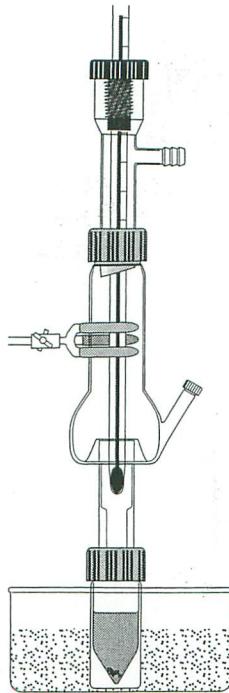


図4 蒸留。

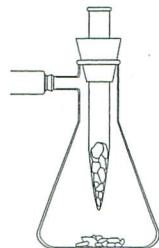


図5 昇華。

綿でろ過された液をバイアルに受けて再結晶を行う。

・蒸留(図4)：Hickman-Hinkle still に小さな丸底フラスコかバイアルを接続し、上部に温度計を接続すると蒸留装置が出来上がる。蒸気は still の上部で冷やされて液体となり下部のくぼみに貯まる。貯まった液体は側管からパストールピペットで取り出す。キットには含まれていないが、still の脚部とバイアルの部分に挿入する長さ 6 cm のテフロン製スピニングバンドが別売りで入手でき、マグネットスターラーで回転させることによりセミクロスケールでの効率のよい分留(理論段数約6段)ができる。

・昇華(図5)：Ace Glass から昇華に用いるアダプターが市販されているが、用いたキットには含まれていなかった。ワークショップでは、氷を入れた遠心分離管をコールドフィンガーとして、ろ過用のゴム製アダプターで 25 ml の吸引瓶にはめ込み簡易昇華装置として用いた。

・分取ガスクロマトグラフィー：フラクションを捕集するトラップと、分取した液体をバイアルに移すところに工夫がある。使用した Gow-Mac 製のコンパクトなガスクロマトグラフは、

キャリアガスの出口のねじに合わせた金属製アダプターがあり、これには 5/5 のテーパーがついていて、雄のジョイントのついたトラップを O リングとねじ付きキャップでガラス器具同志と同様に接続できるようになっている。こんなところにも工夫が行き届いていた。トラップは中央部に二つの球がついたガラス管で、捕集された液体は、小さなバイアルに接続し遠心分離器を用いて回収する。

3. 実験テーマ

以下の実験が日替わりで用意されていて、その日のテーマから適宜選んで実験した。ここには実験のスケールも合わせて示しておいた。これらの実験はすべて Mayo らのテキストに記載されている。なお、得られた化合物は、融点、沸点、屈折率、IR スペクトルを測定した。

Hickman-Hinkl still を用いた酢酸エチル (bp 69°C) とトルエン (bp 111°C) の混合物(各 1 ml) の分留、スピニングバンドを用いる 2-メチルペンタン (bp 60.3°C) とシクロヘキサン (bp 80.7°C) 混合物(各 1 ml) の分留；ジクロロメタンによる安息香酸の抽出(安息香酸 50 mg, ジクロロメタン 600 μl, 水と 10% NaHCO₃ の水溶液それぞれ 600 μl, 塩基の有無により抽出される量のちがいを見る)；ガスクロマトグラフィーによるヘプタナール (bp 153°C) とシクロヘキサン (bp 160°C) の混合物から各成分の分取(1:1, 全量 25 μl); NaBH₄ によるシクロヘキサン (100 μl) の還元 (CH₂Cl₂ 1.5 ml による抽出)；1,2-ジベンゾイルエチレン (75 mg) の cis-trans 光異性化；HCrO₄⁻ を保持させた陰イオン交換樹脂 (Amberlyst) を用いるフルオレノール (100 mg) の酸化；紅茶 (1 g) からカフェインの単離 (CH₂Cl₂ 2 ml による抽出、昇華)；無水硝酸による α -ジクロロベンゼン (38 mg) のニトロ化；イソペンチルアルコール (800 μl) と酢酸 (1.5 ml) からのイソペンチルアセテートの合成(硫酸触媒、脱水剤としてシリカゲルを用いる、生成物を蒸留し単離する)。

以上、ナショナルマイクロケミストリーセンターでの有機化学実験の概要を述べた。デザイン、使い勝手ともにすぐれた器具を開発された方々の熱意に敬意を表したい。

マイクロスケールの実験室では実験台が広く感じられた。これは、器具が小さく場所をとらないことの他に、試薬も小さな瓶を共通としてドラフトにまとめて置くことで済み、各実験台の試薬棚に数多くの試薬びんが並ぶことがないためである。最後に、実験で出る廃液の量は極めてすくないことを実感した。ワークショップの終わる頃には数 ml の廃液でも多く感じるようになっていた。

謝 辞

NMC² のワークショップ調査は文部省科学研究費基盤研究(C) 11695054 (代表者 東北大学医療技術短期大学部 萩野和子) により行ったものである。

文 献

- 1) 萩野和子, 化学と教育, 49, 110 (2001).
- 2) D. W. Mayo, R. M. Pike, and P. K. Trumper, *Microscale Organic Laboratory* (Third Edition), Wiley, 1994 (764 p).

甲 國信 KABUTO Kuninobu

(東北大学大学院理学研究科)

[連絡先] 980-8578 仙台市青葉区荒巻字青葉(勤務先)。