

<b>Title</b>	ガラス工作：依頼する楽しみ
<b>Author</b>	岡田, 恵次
<b>Citation</b>	Fabrica. 29 巻, p.20-22.
<b>Issue Date</b>	2017
<b>ISSN</b>	
<b>Type</b>	Article
<b>Textversion</b>	Publisher
<b>Publisher</b>	大阪市立大学工作技術センター
<b>Description</b>	

Placed on: Osaka City University Repository

## ガラス工作：依頼する楽しみ

岡田 恵次 (おかだ けいじ)

所属：複合先端研究機構

専門分野：有機化学（物性有機化学）

趣味：犬の散歩、下手の横好きで囲碁



退職にあたり、ガラス工作センターの堀井さんからファブリカ「談話室」の執筆依頼を受けた。ガラス工作室には、真空ラインをはじめ、いろんなガラス器具（機器）を依頼したためだと思い、引き受けることにした。ガラス工作室への依頼は、もちろん市販品の修理も多いが、一番の楽しみは目的に合った新しい器具を自分でデザインしてそれを依頼しうまく機能した時である。ここではそんな中から三つの簡単な器具を紹介する。

まずは、簡易型 Dean Stark 装置を紹介したい。Dean Stark 装置といえば、図 1 に示す脱水反応装置であり、A 部に温度計、B 部に蛇管コンデンサーを取り付け、C 部に脱水反応を起こす溶液が入った反応フラスコを取り付け、加熱前に点線の部分まで溶媒を入れておき、加熱することにより、水を D 部に分離することができる装置である。難点は水より重い溶媒中からの脱水反応には使用できない点であり、スケールの小さな反応にもあまり適していないだろう。そこで水よりも重い溶媒に適用できる装置はできないだろうかと考えてみた。それが図 2 に示す装置で、溶媒が塩化メチレンやクロロホルム等に適用できる。加熱前に点線の部分まで溶媒を入れておき、加熱により D 部に水が溜まる仕掛けである。しかし、どうして

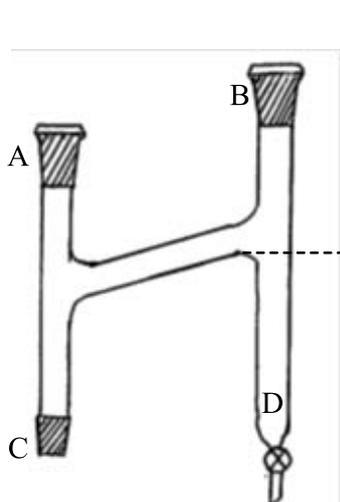


図 1 . Dean-Stark 装置

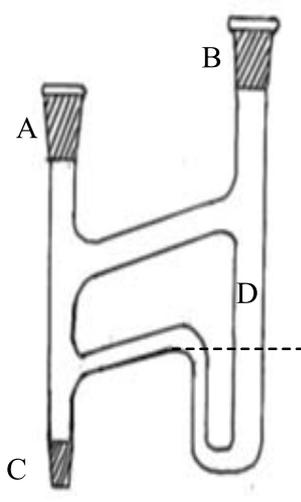


図 2 . 比重が 1 以上の溶媒中の脱水装置

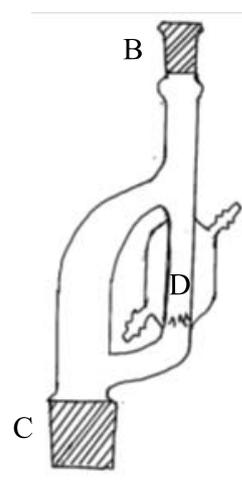


図 3 . 簡易型脱水装置

もハロゲン系溶媒を用いなければならぬ脱水反応は数少ないことや、器具の形状が少し不安定な形をしているためか、学生の使用頻度はいまひとつであった。そこでよりコンパクトな図3の装置を考案した。D部には活性化した Molecular Sieves を入れて脱水している。この装置は溶媒の比重やスケールが小さくとも使用でき学生の評価も良く頻繁に使用されている。

当研究室では不安定な化合物も時々取り扱うことがあり、図4に示すように通常のクロマト用カラムに冷却管を取り付け、冷媒を循環させる低温カラムを作成した。カラムの外側から冷媒を循環させ冷却する。A,B部には市販の中圧カラム用のポンプで圧力をかけて溶媒を流出させるため、カラムは肉厚のものを作成した。この装置を用いると 0 °C 以下で分離を行えるわけであるが、流出速度が遅くなる、セットアップに時間がかかる等の理由で、なかなか学生に使ってもらうことができなかった。そこで温度はそれほど低温にはできないが簡単に使用できる図5に示すカラムを作成した。このカラムは通常のカラムであるが、C部に氷水を入れ冷却する。氷がなくなりそうになったら醬油チュルチュルを用いて、水を抜いて氷を足すことができる。こちらはなかなか好評で、多くの学生に使用していただいた。ドライアイスエタノールで冷却すれば 0 °C 以下でも使用できるが、すぐに温度が上がってしまうので、氷水で冷却し、室温では少し不安定程度の化合物の分離にお勧めである。

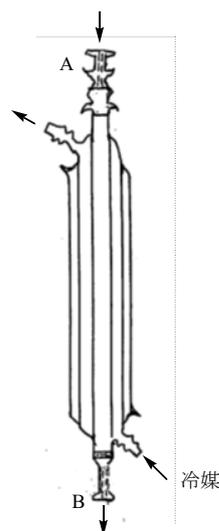


図4. 低温カラム

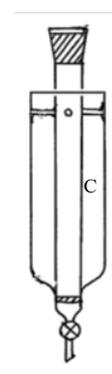


図5. 簡易型低温カラム

次いで酸化や還元を吸収スペクトルで追跡し、適時反応を止め、いろんな目的に使用できる簡易型ガラス装置について紹介する。ただし、吸収スペクトルの変化を測定するだけの目的には、最近では薄層セルを用いて吸収スペクトルを測れる電解装置が市販されているのでそちらを使用した方がきれいなスペクトル変化が測定可能である。ある特定の化学種で反応を止めて、ESR スペクトルや NMR スペクトルを測定したりするには、ここで紹介する装置は有効と思われる。真空ライン等と併用して用いるので、真空ラインの取り扱いに慣れる必要があり、初めての学生には難しいかもしれない。装置の概略図を図6に示す。A部に 2 mm の UV-vis 吸収スペクトル測定用のセルを取り付ける。B部には NMR や ESR 測定用のセルを取り付ける。D部には Na や

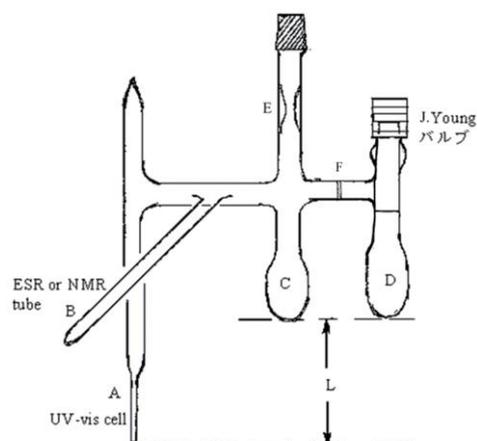


図6. 酸化還元種のスペクトル測定装置

Na--アマルガム還元剤や酸化銀や酸化鉛等の酸化剤を入れておく。C 部には試料を適当なドライ溶媒に溶かし、入れておく。L の長さは吸収スペクトルを測定する機器に合わせて設計する必要がある。そういう意味では少しガラス細工も少しマスターしておく必要がある。F 部は荒い（# 1 程度）のガラスフィルターを入れておく。装置全体を真空ラインに取り付け液体窒素で冷やし freeze-thaw cycles により脱気し、E 部を封じ切る。C 部の溶液を D 部に移し、振りながら、還元または酸化を行う。D 部から C 部に移し A に反応移し吸収スペクトルを測定する。適当な時間反応させた後、望むところで B 部に一部移し NMR や ESR を測定する。B 部は測定用に封じ切るため、実際には予め適当な角度を持たせておく必要がある。

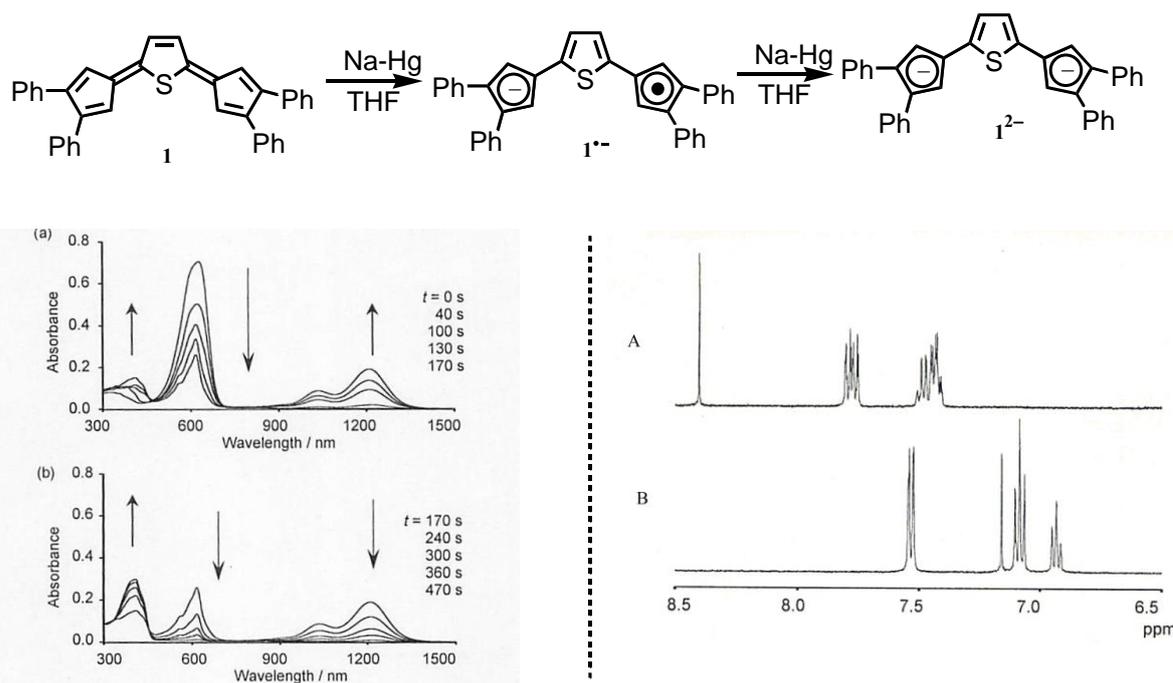


図7. 図6のガラス器具を用いて測定した化合物1の還元反応（上段反応式）、吸収スペクトルの変化（下段左上（a）: 1 → 1(radical anion)、下段左下（b）: 1(radical anion) → 1(dianion)）、およびNMRのスペクトル変化（下段右上（A）: 1（還元前）、下段右下（B）: 1(dianion)）、M. Kozaki, A. Isoyama, K. Akita, K. Okada, *Org. Lett.*, **2005**, 7, 115-118.

そのようにして測定したのが図7上段に示す反応であり、図7下段に吸収スペクトル変化とジアニオンのNMRスペクトルを示した。

今となっては懐かしい思い出である。

感謝。