

超音波を利用したニトロベンゼンの還元
—アニリン合成のマイクロスケール実験—
Reduction of Nitrobenzene with Ultrasonic Wave
—Micro Scale Experiment on Synthesis of Aniline—

1 はじめに

ニトロベンゼンを還元してアニリンを合成する反応は、高等学校の有機化学における重要な反応の1つである。その実験方法としては、塩酸中でスズを還元剤とする方法が一般的である。現行の教科書に記載されている実験方法を調べてみると、多くの教科書で、用いるニトロベンゼンは1 ml (1.2 g)、塩酸は濃塩酸 (12 mol/l) を3~5 ml 用い、粒状のスズ3 gを加えてバーナーの弱火で加熱する方法が記載されている (70°Cの湯中で加熱する方法を記載しているものもある²⁾)。反応後は溶液を過剰量の水酸化ナトリウム水溶液 (濃度は6 mol/lが多い) でアルカリ性とした後、ジエチルエーテルで抽出している。またアニリンの確認は、ジエチルエーテルを蒸発させた後、さらし粉水溶液による呈色を行う方法が一般的である。

この方法によって生徒実験を行った場合、塩化水素とニトロベンゼン蒸気の発生による実験室の環境汚染や、強酸性水溶液の加熱、高濃度の水酸化ナトリウム水溶液の使用、引火性のジエチルエーテルの使用による操作上の危険性が伴う。また反応の完了はニトロベンゼンの油滴が消失することによって確認するが、この状態の実現には時間がかかり、さらに反応後のアニリン塩酸塩を含む水溶液が副生成物によって濃黄色になることが多い。

今回筆者は還元反応の際に超音波洗浄機を用いることにより、希塩酸中で加熱操作を伴うことなく比較的短時間でニトロベンゼンを還元し、さらし粉による呈色、アニリンブラックの生成および2種類のアゾ染料の合成に至る一連の実験 (図1) のマイクロスケール化を試みたので、以下に報告する。

2 実験

2.1 ニトロベンゼンの還元

2.1.1 試薬

ニトロベンゼン、粒状スズは市販の試薬 (片山化学工業) を用いた。2 mol/l 塩酸は市販の濃塩酸 (片山化学工業) から調製した。

2.1.2 実験操作

内径15 mmの試験管に、粒状スズ1粒 (約0.1 g) を入れパスツールピペットでニトロベンゼン1滴 (0.02 g)

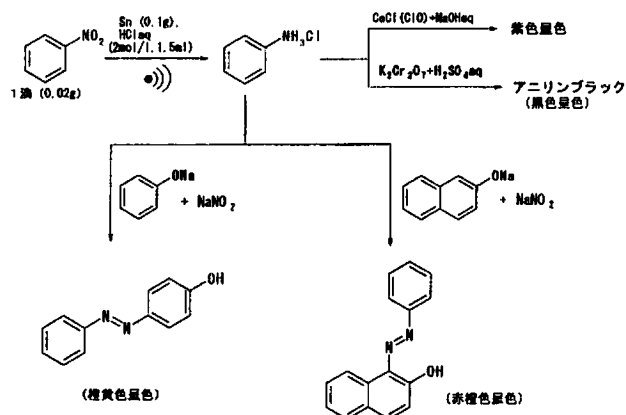


図1 実験の流れ。

と2 mol/l 塩酸1.5 mlを加えた。実験器具洗浄用の超音波発生器 (ケニス超音波洗浄機7500: 周波数42 kHz, 容量3.8 l) に常温の水を標線まで入れ、試験管を浸してスタンドとクランプで固定した。超音波を照射するとニトロベンゼンがエマルジョン化した。10~15分でエマルジョンによる濁りが消えて溶液部分は完全に均一化し、わずかに着色したアニリン塩酸塩水溶液が得られた。

2.2 アニリンの確認反応

2.2.1 試薬

さらし粉、二クロム酸カリウム、フェノール、2-ナフトール、水酸化ナトリウム、硫酸 (濃硫酸) は市販の試薬 (片山化学工業) を用いた。これらの試薬を用いて、溶液を以下のように調製した。

・塩基性さらし粉水溶液

飽和さらし粉水溶液5 mlに、2 mol/l 水酸化ナトリウム水溶液5 mlを加えた。溶液は水酸化カルシウムによって白濁するが、これを沈殿させることなくそのまま用いた。

・硫酸酸性二クロム酸カリウム水溶液

5%二クロム酸カリウム水溶液5 mlに、2 mol/l 硫酸水溶液1 mlを加えた。

・亜硝酸ナトリウム・ナトリウムフェノキシド混合水溶液

フェノール0.25 gを2 mol/l 水酸化ナトリウム水溶液10 mlに溶かした後、さらに亜硝酸ナトリウム0.40 gを加えて溶かした。

・亜硝酸ナトリウム・ナトリウム-2-ナフトキシド混合水

溶液

2-ナフトール0.25 gを2 mol/l 水酸化ナトリウム水溶液10 mlに溶かした後、さらに亜硝酸ナトリウム0.40 gを加えて溶かした。

2.2.2 実験操作

以下の溶液の滴下には、パスツールピペットを用いた。2.1.2の還元反応によって得られたアニリン塩酸塩水溶液をろ紙(直径11 cm)上の4カ所(便宜上A~Dとする)に、3滴ずつしみこませた。Aの部分に塩基性さらし粉水溶液5滴を滴下すると、ゆっくりと紫色の呈色が現れた。次にBの部分に硫酸酸性二クロム酸カリウム水溶液3滴を滴下すると、数分でアニリンブラックが生成し、黒色を呈した。さらにCの部分に亜硝酸ナトリウム・ナトリウムフェノキシド混合水溶液を3滴、Dの部分に亜硝酸ナトリウム・ナトリウム-2-ナフトキシド混合水溶液を3滴滴下すると、直ちにジアゾ化とカップリングが同時に進行して、Cは橙黄色、Dは赤橙色に呈色した。

3 結果と考察

3.1 還元反応の結果

2.1のように超音波洗浄機を用いて反応を行うことにより、濃塩酸を用いずに加熱操作を伴うことなくニトロベンゼンの還元反応が進行した。このとき消費されるスズは、概ね0.03 gであり、これはほぼ理論量(スズ(IV)イオンが生じると考えて)に相当した。

この還元反応で得られたアニリン塩酸塩水溶液に、過剰量の水酸化ナトリウムを加えて塩基性とし、ジエチルエーテルで抽出し、無水硫酸ナトリウムでエーテル層を乾燥した。このエーテル溶液をガスクロマトグラフィー(島津ガスクロマトグラフGC4B, カラム: siliconSE-32, 長さ2 m, キャリアガス: He 40 ml/min, 温度: 80~150°C, 10 K/minで昇温)を用いて分析したところ、ニトロベンゼンのピークは全く観察されず、還元反応が完全に進行していることがわかった。一方、同じ反応条件(室温, 10分間反応)で超音波洗浄機を用いることなくマグネティックスターラーにより攪拌して還元反応を行い、同様の処理を行ってガスクロマトグラフィーによる分析を行った。この場合のエーテル溶液に含まれるアニリンとニトロベンゼンの物質比を、ピークの面積から求めると13:87であった。このように、超音波の照射によって反応が円滑に進行することが明らかになった。

反応時間は、スズの粒径などによって異なる。新しい粒状スズを用いた場合は、15分以内に反応が完結した。しかし一度使用したスズを再利用すると、反応が速くなり、10分前後で完結した。これは一度使用したスズの表面には多数の穿孔が生じているため、反応表面積が大きくなる

ことが原因と考えている。

3.2 確認反応の結果

この方法では還元反応のスケールが小さいため、通常の試験管を用いるスケールでの呈色反応が困難である。そこで2.2のように、ろ紙上で呈色反応を行うことにした。これらの反応は、いずれもスズ塩の存在下でも進行し、スズ塩を除去する操作は必要なかった。

今回試みた4種の検出反応のうち、さらし粉水溶液による呈色のみが塩基性条件下でないと発色しない。そこでさらし粉水溶液を、あらかじめ水酸化ナトリウム水溶液によって塩基性にして用いた。またナトリウムフェノキシドおよびナトリウム-2-ナフトキシド水溶液中に、あらかじめ亜硝酸ナトリウムを溶解することにより、氷冷することなくジアゾ化とカップリングを同時に行うことができ、ろ紙上での反応が可能になった。なおジアゾ化とカップリングを同時に行う方法は、すでに片江がアニリン塩酸塩とカップラー(ナトリウムフェノキシドやナトリウム-2-ナフトキシドなど)をあらかじめ混合しておき、これに亜硝酸ナトリウム水溶液を滴下する方法を報告している³⁾。従来法のように氷冷下でジアゾ化を行った後にカップリングを行う方法は、ジアゾ化の方法およびジアゾニウム塩の不安定さを経験する意味で意義深いだが、本法には操作を簡略化し、時間を節約できるというメリットがある。

4 おわりに

今回筆者が検討したマイクロスケール法によって、有害なニトロベンゼンの使用量および重金属廃液の量を大幅に減少させることができた。また塩酸の濃度を低下して加熱操作を行わないことで、有害な塩化水素やニトロベンゼン蒸気の発生を抑制することができ、実験が安全でクリーンなものになった。さらにアニリンの検出・確認のための呈色についても、反応溶液の中和、ジエチルエーテルによるアニリンの抽出、ジアゾ化反応の温度制御などの煩雑な操作を伴うことなく、ろ紙一枚で4種類の呈色反応までの操作を簡便に行うことができることがわかった。

参考文献

- 1) 藤原鎮男, 冨永健, ほか8名, 詳説化学IB改訂版(三省堂), p 280 (2001) など。
- 2) 小林正光, 野村裕次郎, ほか6名, 改訂版高等学校化学IB(数研出版), p 273 (2001)。
- 3) 片江安巳, 平成6年度全国理科教育大会論文集(日本理化学協会), p 215 (1994)。

井上正之 Masayuki Inoue

(広島学院中・高等学校 教諭)

[連絡先] 733-0875 広島市西区古江上1-630(勤務先)。

電話 082-271-0241