

ベンゼンのマイクロスケールニトロ化

Nitration of Benzene in Microscale



1 はじめに

ベンゼンのニトロ化は、高等学校の教科書の多くに実験教材として記載されている重要な反応である¹⁾。その実験法は例外なく、濃硫酸と濃硝酸の混合物である混酸とベンゼン (1 mL) を用いる方法である。しかしこの方法によって生徒実験を行うと、濃硫酸や濃硝酸を扱うことによる環境面・安全面での問題点に加えて、血液毒性と発ガン性があり、取り扱いや排出の制限が厳しいベンゼンを mL 単位で扱うという問題点も伴う。ベンゼンの使用は反応基質である以上避けることはできないが、実験をマイクロスケール化することによって、その危険性は軽減できる。

すでに筆者は、クロマトグラフィー用シリカゲルの粒子表面に酸化ホウ素を担持させた脱水反応試薬「ホウ酸シリカゲル」*1 と金属硝酸塩水和物を混合した試薬を用いるベンゼンのニトロ化を報告している²⁾。しかしこの反応は速度が遅いため、マイクロスケール実験には不向きである。そこで今回筆者は、ホウ酸シリカゲルと濃硝酸の組み合わせによるマイクロスケールのベンゼンのニトロ化実験を検討した。なおこれは、前報²⁾ で報告した結果の一部を、マイクロスケール実験用に再検討したものである。

2 実験

2.1 ホウ酸シリカゲルの調製

ホウ酸シリカゲルは、筆者がすでに報告した方法によって調製したものをを用いた²⁾。

2.2 ベンゼンのニトロ化 (生徒実験用)

以下の実験における液体試薬の滴下には、バスターレットを用いた。

乾燥した内径 15 mm の試験管にホウ酸シリカゲル 0.10 g を入れ、濃硝酸 (米山薬品工業：試薬 1 級、濃度 61% wt) を 5 滴 (110 ~ 120 mg) 加えた。ガスバーナー (プロパンガス) の炎の長さを約 3 cm に調節し、その先端で試験管底部を 10 秒間加熱して活性化した。ここにベンゼン (米山薬品工業：試薬 1 級) を 2 滴 (20 ~ 25 mg) 加えた後、試験管にゴム栓をして 70℃ の湯浴に 5 分間つけて反応させた。試験管内に水を 5 mL 加え、ガラス棒で固相を注意深く砕いて静置したところ、試験管の底部 (ホウ酸シリカゲ

ル粉末上) にニトロベンゼンによる黄色の油滴²⁾ が観察できた (図 1)。

ベンゼンを含む廃液は、有害である。したがって実験終了後は、試験管の内容物をドラフト中に置いた容器に回収し、決して流しに捨てないようにする。また濃硝酸は第 6 類危険物 (酸化性液体) に分類され、皮膚に対する腐食性が強い (場合によっては重度の皮膚薬傷をおこすこともある)。さらに濃硝酸は強酸性であり刺激臭があるので、ドラフト中で扱い、可能であればビニール製の手袋を装着することが望ましい。

2.3 ベンゼンのニトロ化 (条件検討用)

最適な反応条件を探索するために、ホウ酸シリカゲルの質量、活性化時間、硝酸とベンゼンの物質量の比、反応時間および反応温度を検討した。以下に、基準となる実験例を示す。

乾燥した内径 15 mm の試験管にホウ酸シリカゲル 0.10 g を入れ、濃硝酸を 5 滴 (120 mg) 加えた。ガスバーナーの炎の長さを約 3 cm に調節し、その先端部で試験管を 10 秒間加熱して活性化した。これを放冷後、ベンゼンを 2 滴 (20 mg) 加えて試験管にゴム栓をし、70℃ の湯浴に 5 分間つけて反応させた。試験管内に水を 5 mL 加え、ガラス棒で固相をよく砕いて静置した。ここにジエチルエーテル 2 mL を加えてよく振り混ぜて静置した後、エーテル層を分取し、硫酸ナトリウム無水塩を約 1 g 加えて乾燥させた。得られたエーテル溶液をガスクロマトグラフィー (島津 GC-4 B, キャリアガス：ヘリウム 40 mL min⁻¹, カラム：Silicon SE-30 20%; 長さ 2 m, カラム初期温度 80℃, 最終

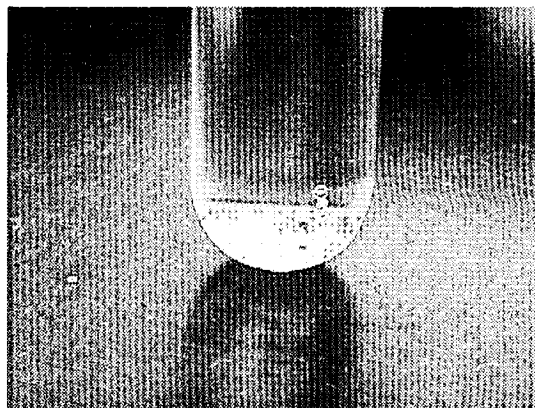


図 1 ニトロベンゼンの油滴。

*1 粒子表面の酸化ホウ素の一部は、メタホウ酸になっていると考えられる。

温度 150℃ : 10 K min⁻¹ で自動昇温) で分析し、ピークの面積から溶液中に含まれるニトロベンゼンとベンゼンの物質量の比を求めた。

3 結果と考察

3.1 ホウ酸シリカゲルと硝酸の量の検討

この反応におけるホウ酸シリカゲルの役割は、硝酸を活性化して活性種であるニトロニウムイオンを円滑に発生させることにある。したがってホウ酸シリカゲルの添加量とニトロベンゼンの生成量の間には、高い相関があると考えられる。そこで他の条件は 2.3 と同じにして、ホウ酸シリカゲルの質量を変化させ、反応後のニトロベンゼンとベンゼンの物質量の比を比較した。予期したとおり図 2 のように、ホウ酸シリカゲルの質量とニトロベンゼンの生成量の間には密接な関係があり、ホウ酸シリカゲルの量が少ないと、ニトロベンゼンの生成量が低下した。しかしホウ酸シリカゲルの添加量を 0.1 g より多くしても、ニトロベンゼンの生成量は大きく変化しなかった。

次に反応前に添加する濃硝酸の量を変えて実験を行い、反応前のベンゼンと硝酸の物質量の比と、反応後のニトロベンゼンとベンゼンの物質量の比の関係を調べた。その結果、図 3 のようにベンゼンと硝酸の物質量の比 1 : 4 付近に極大が見られた。濃硝酸の量が多くなるとニトロベンゼンの生成量がやや低下するのは、濃硝酸に含まれる水によってホウ酸シリカゲルの活性が低下するためと考えている。ベンゼンとニトロベンゼンを種々の物質比で混合し、30 mL ビーカー中に入れた水 10 mL に滴下するという実験を行ったところ、ニトロベンゼンの油滴が水底に沈む現象は、ニトロベンゼンとベンゼンの物質量の比が 2 : 1 以上であれば十分に観察できることがわかった。このことを考慮すると、反応前の硝酸とベンゼンの物質量の比は 1.5 : 1 (ベンゼン 2 滴に対して濃硝酸 2 滴に相当、このとき生成物中のニトロベンゼンとベンゼンの物質量の比が約 3 : 1 になる) でも、本実験の目的である水に沈むニトロベンゼンの油滴の観察は行うことができる。2.2 に示したマイクロスケール生徒実験では、ニトロベンゼンの量が極大となるように、反応前の硝酸とベンゼンの物質量の比を約 4 : 1 (ベンゼン 2 滴に対して濃硝酸 5 滴) としたが、使用する硝酸

の量を減らしたいときには、加える濃硝酸の量を上記の量まで減少させてもよい。

3.2 活性化時間と反応時間の検討

本反応では、ホウ酸シリカゲルと濃硝酸を混合した後に、バーナーの小炎で活性化し、ベンゼンを添加した。この活性化の時間を、活性化なし (0 秒)、5 秒、10 秒、20 秒の 4 段階で比較した。その結果、図 4 のように、活性化時間 10 秒で、最も多くのニトロベンゼンが得られた。この操作の際に試験管内で激しい蒸気の発生が観察されたが、試験管内に硝酸の熱分解生成物である二酸化窒素による赤褐色は、観察されなかった。したがって、活性化時間を 10 秒から 20 秒まで延長したときにニトロベンゼンの生成量が減少する理由は、硝酸の熱分解のためとは考えがたい。現在のところ、この理由は不明である。

次に 70℃ の湯浴につけてニトロ化を行う反応時間を、0 分 (活性化後、ベンゼンを滴下した後にすぐに水を加え、反応を停止) から 6 分まで変化させた。結果を、図 5 に示す。この場合は、反応時間が長いほどニトロベンゼンの生成量が多くなった。特に 3 分から 5 分の間の伸びが大きかったので、生徒実験では反応時間を 5 分に設定した。

3.3 反応温度の検討

さらにバーナーの小炎で 10 秒間活性化した後に、5 分間の反応を行う湯浴の温度を 50℃、60℃、70℃ および 80℃ の 4 段階で比較した。結果を、図 6 に示す。この比較では 70℃ で反応を行った場合に、最も多くのニトロベンゼンが生成していた。50℃ から 70℃ の範囲では、温度の上昇に伴って反応が速くなるためにニトロベンゼンの生成量が増加すると解釈できるが、80℃ になるとニトロベンゼンの生成量が少なくなるという結果は、これと矛盾している。これは 80℃ という温度がベンゼンの沸点に近いので、ここまで温度を上げると気相中のベンゼンが急激に増加するためと考えられる。このニトロ化はホウ酸シリカゲル上でおこるので、気相中にベンゼンが移動するとニトロ化の進行が妨げられる。

3.4 生徒実験の結果

以上の知見をもとに、勤務校の高等学校 3 年生理科系の生徒 120 名を対象に、本実験を生徒実験として実施した。この実験では課題研究的な要素を含める意味で、全体を 3

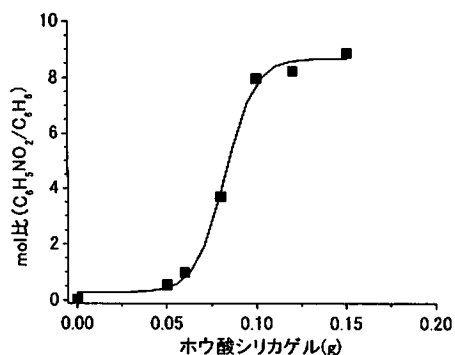


図 2 ホウ酸シリカゲルの量の検討。

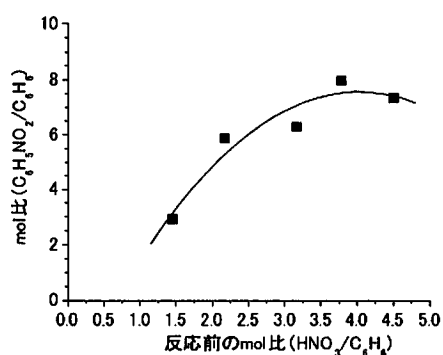


図 3 硝酸の添加量の検討。

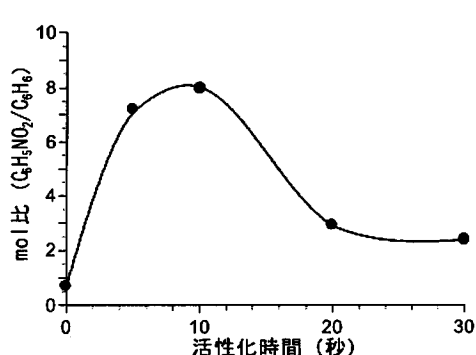


図 4 活性化時間の検討。

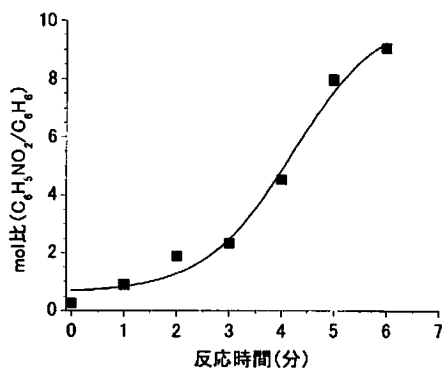


図5 反応時間の検討。

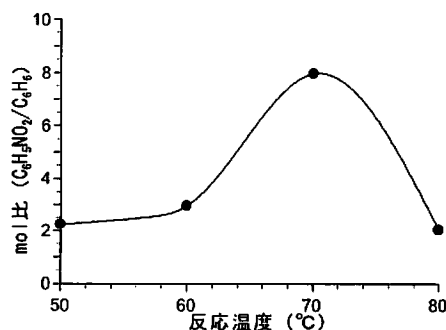


図6 反応温度の検討。

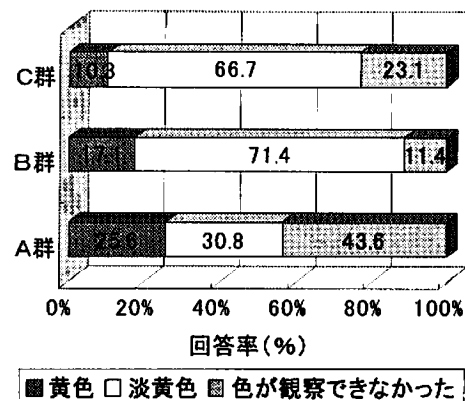


図7 生徒実験の結果 (1)。

つのグループに分け、他の条件は2.2と同じにしてホウ酸シリカゲルの量を変えさせた。すなわち最初のグループには、スーパーテルの小さじ1杯分(約0.05g)のホウ酸シリカゲルを加えるように指示した(これをA群とする)。2番目のグループには小さじ2杯分(約0.1g)のホウ酸シリカゲルを加えるように指示した(これをB群とする)。3番目のグループには、「ホウ酸シリカゲルの量が実験の成否を分けるらしい」と伝えた上で、小さじ2杯以上のホウ酸シリカゲルを加えるように指示した(これをC群とする)。アンケート形式のレポートを課して、反応後に観察された油滴の色と油滴が試験管の底に沈んだか否かを報告させた。油滴の色については図7のように、ニトロベンゼンの色である黄色～淡黄色が観察できたと答えた割合は、A群で56.4%、B群で88.5%、C群で77.0%であった。またニトロベンゼンの油滴が水底に沈んでいる様子が観察できたと答えた割合は図8のように、A群で17.9%、B群で54.3%、C群で87.2%であった。このように、この生徒実験では3.1の結果と同じく、添加するホウ酸シリカゲルの量が多いほど好結果が得られた。

4 おわりに

本法におけるホウ酸シリカゲルの効果を調べるために、ホウ酸シリカゲルの代わりに酸化ホウ素を担持していないシリカゲルを用いて2.2と同様な条件で実験を行ったところ、ニトロベンゼンとベンゼンの物質量の比は0.02:1であった。この結果から、シリカゲルに担持された酸化ホウ素の効果を確認することができた。またホウ酸シリカゲルを用いることなく、濃硝酸5滴(120mg)と濃硫酸(試薬1級、片山化学工業、濃度96%wt)4滴(80mg)を混合した混酸を用いて同様な条件でベンゼンのニトロ化を行ったところ、ニトロベンゼンとベンゼンの物質量の比は35.6:1であり、混酸を用いる方が反応は速く、ニトロベンゼンの生成量が多かった。しかし混酸を用いた場合には、ニトロ化反応によって濃硫酸は全く消費されず、結果的に強酸性の廃液が多量に生じることになる。この点と実験上の安全性を考慮すると、濃硫酸の代わりにホウ酸シリカゲルを

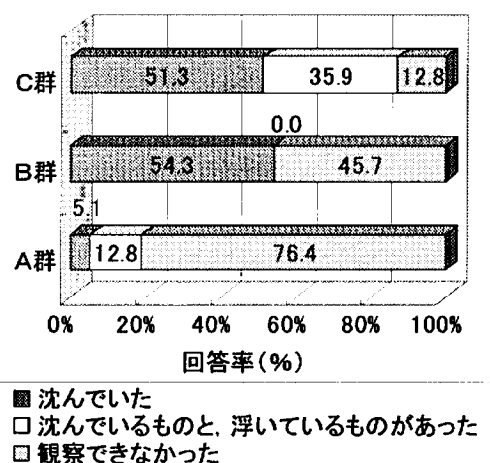


図8 生徒実験の結果 (2)。

用いる本法には大きなメリットがあると考えられる。

なお酸化物型のホウ素化合物をルイス酸として用いる分子間脱水縮合の例は既知³⁾である。またシリカゲル系の触媒を用いた液相ニトロ化として、「結晶性シリカ分子ふるい」を触媒に用いた硝酸水溶液による液相ニトロ化⁴⁾などが既知である。

本研究を進めるにあたり、筆者の所属する広島大学大学院教育学研究科教授 田中春彦博士、古川義宏博士、同助教授 古賀信吉博士に、有益なご指導とご助言をいただいた。ここに記して、感謝の意を表したい。

参考文献

- 坪村 宏, 他10名, 高等学校化学1 (啓林館), p224 (2002) など.
- 井上正之, 化学と教育, 41, 832 (1993).
- K. Ishihara, S. Ohhara, and H. Yamamoto, *J. Org. Chem.*, 61, 4196 (1996).
- 古谷方彦, 中島 齊, 公開特許公報, 昭64-9960 (1989).

井上 正之 Masayuki INOUE
(広島学院中・高等学校 理学修士,
広島大学大学院教育学研究科
文化教育開発専攻博士課程後期在籍)

[連絡先] 733-0875 広島市西区吉江上1丁目630 (勤務先)。