

有機化学実験のスモールスケール化Ⅷ —サンプル管ビンを用いた反応容器としたスルホン酸合成—

巻本 彰一・藤田 義人*

A Scaling Down Organic Chemistry Experiment Ⅷ: Sulfonic Acid Synthesis Using a Sample Tube Bottle as a Reaction Vessel

Shoichi MAKIMOTO and Yoshito FUJITA *

Accepted June 21, 2021

抄録：ベンゼンの求電子置換反応は、高等学校の有機化学分野における基本的かつ重要な反応である。しかし、ベンゼンには血液毒性があるためスケールダウン化が求められていた。そこで、サンプル管ビンを用いたスモールスケール実験を行い、極力、発生した気体の封じ込めを行うことにした。その結果、当初の目的を達したと考えられる実験方法が開発できたので、学部と大学院授業での実施例を紹介する。

索引語：高等学校有機化学，スモールスケール，スルホン酸合成，サンプル管ビン

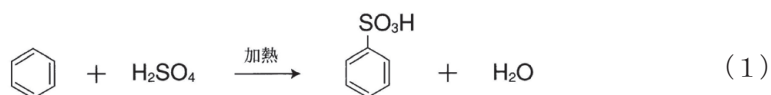
Abstract: The electrophilic substitution reaction of benzene is a basic and important reaction in the field of high school organic chemistry. However, it needs to be scaled down because of its effect on blood toxicity. We performed a small-scale experiment using a sample tube bottle that sealed in as much gas as possible. As a result, we were able to develop an experimental method that appeared to have achieved the original purpose. The sample was introduced to the department and a graduate school class.

Key Words: organic chemistry, small scale, sulfonic acid synthesis, sample bottle

1. はじめに

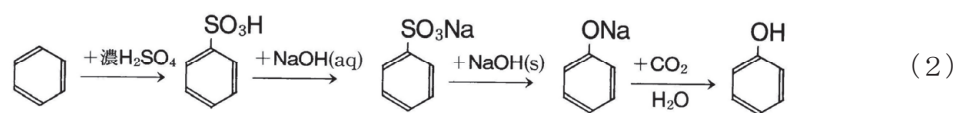
芳香族炭化水素の特徴的な反応として親電子置換反応があり、高等学校化学の教科書にはその例としてハロゲン化、ニトロ化、スルホン化の反応例が必ず記載されているほど基本的かつ重要な反応である。ここで、ベンゼンを反応物としたときのスルホン化の反応式を(1)式に示す。

* 和歌山県立向陽高等学校



しかし、その親電子置換反応の例として記載されている実験はニトロ化が主体であり、有害な気体を反応させる塩素化（ハロゲン化）の実験例は皆無であり、またスルホン化は結果の写真を 1 社¹⁾のみ掲載しているだけで具体的な実験操作は書かれていない。これら 3 つの反応例のうち、ニトロ化のみが実験例として記載されている理由としては、ベンゼンを出発物質としたとき、ベンゼンは無色透明で比重が水より小さいので水に浮き、一方、生成物であるニトロベンゼンは黄色で特徴的な杏仁豆腐のような臭いを発することや比重が水よりも重いので水に沈むことから、生成物の確認がしやすいことによるものと思われる。一方、スルホン化の生成物であるベンゼンスルホン酸は強酸性でかつ吸湿性のために通常ナトリウム塩として取り出される。また、ベンゼンスルホン酸やそのナトリウム塩は両者とも無臭の白色固体であり、ニトロ化を行った場合のニトロベンゼンに比べて生成物を得たときのインパクトが小さいことが理由だと思われる。

ところで、ベンゼンスルホン酸ナトリウムは、(2) 式のように、アルカリ融解を行うことによってナトリウムフェノキシドとなり、二酸化炭素を吹き込むことでフェノールを生成できる。



高等学校学習指導要領解説理科編²⁾の「化学」の中に「(4) 有機化合物の性質」があり、その中の「ア 有機化合物」の「(ウ) 芳香族化合物」の小単位では、芳香族化合物の構造、性質及び反応について理解することとある。具体的には、「芳香族化合物については、芳香族炭化水素、フェノール類、芳香族カルボン酸、芳香族アミンの代表的な化合物を取り上げ、ベンゼン環及び官能基により性質が特徴付けられることや、これらの化合物の相互の関係を反応や構造と関連付けて扱う。」とあるので、ベンゼンのスルホン化の反応はそれを経由してフェノールへの合成ルートとして必ず記載されている。

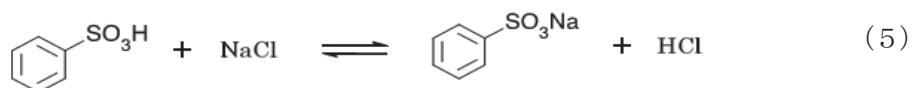
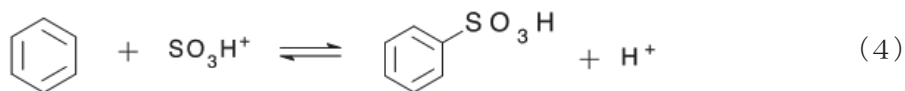
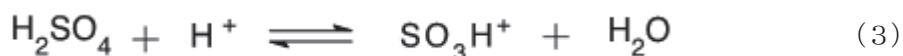
ベンゼンスルホン酸の実験書等に記載されている合成方法は、試験管を反応容器として使うためにベンゼンを数 mL 使用する例³⁻⁶⁾が多い。しかし、ベンゼンは、医薬用外劇物には指定されていないが、血液毒性があるため、通常スケールよりもできるだけスケールを小さくしたスモールスケール化が望まれている。先行研究として、試験管を用いた反応容器に発煙硫酸を発生させた実験例が報告⁷⁾されている。この実験例では、試料のベンゼンは 25mg と少量ではあるが、高校生に発煙硫酸を扱わせることは難しいと思われる。通常、スルホン化には濃硫酸を使用して 100℃程度の加熱で充分である。また上述したようにベンゼンスルホン酸は強酸性でかつ吸湿性であるためナトリウム塩として取り出すが、スルホ基はベンゼン環から外れやすい⁸⁾ので、ベンゼンに比べ過剰に濃硫酸を使用する実験例が多い。濃硫酸は触媒であると同時に (1) 式に示すように反応で生成した水を吸収する役割もあるため、反応時に水分を吸って硫酸の濃度が 78%以下になるとスルホン化が停止する⁸⁾。ところがベンゼンスルホン酸をナトリウム塩にする (2) 式の第二段階では、過剰の濃硫酸をアルカリで中和することになるので、通

常スケールでは中和反応で発生する熱を逃がす操作が危険、かつその操作にかなりの時間を使ってしまう問題点があった。

そこで、スルホン酸合成に関して、実験のモジュール化を行うことで試薬量を減少させ、濃硫酸の使用で安全を確保することを考えた。また少量の反応なので、実験時間の短縮化を可能にして授業に実験を取り入れ易くなることも期待した。その結果、前報⁹⁻¹¹⁾で報告したサンプル管ビンを用いた反応容器とした合成方法で当初の目的を達したと考えられる実験方法が開発できたので紹介する。また、ベンゼンに比べてトルエンはベンゼン環にメチル基が結合しているため親電子置換反応が起こりやすく、水への溶解度も低いためスルホン化の実験が行いやすいと思われるので、トルエンを出発物質とした *p*-トルエンスルホン酸の合成についても紹介する。

2. 実験と結果

親電子置換反応である (1) 式で示したスルホン化は、(3) 式のように陽イオンと水を生成する反応と (4) 式のように陽イオンがベンゼン環の π 電子に対して攻撃する 2 段階からなっている。生成したベンゼンスルホン酸をナトリウム塩にして取り出す方法は、(5) 式のように強電解質がイオン交換する平衡反応を含む、飽和食塩水による塩析を利用した。



反応容器は、サンプル管ビンを用い、前報⁹⁻¹¹⁾と同様に、ホウ珪酸ガラス製の 10mL サンプル管ビン（高さ 45mm、口径 15φ、胴径 21φ）を用いることとした。また、反応時には前報⁹⁻¹¹⁾で用いたサンプル管立てと簡易冷却管を使用した。サンプル管立ての使用で攪拌時や加熱時の転倒防止を行うことで安全性を増した。サンプル管ビン中の試料の攪拌や取り出しには図 1 のガラス製攪拌棒を使用した。これは市販のガラス製毛细管（2φ、10cm 長）をマイクロバーナーで先端 3mm の所で曲げたものである。これは分光光度計で用いられている 1cm 角セル内で少量の溶液を攪拌するときに使われているものと同じもので、マイクロバーナーさえあれば簡単に製作できるものである。

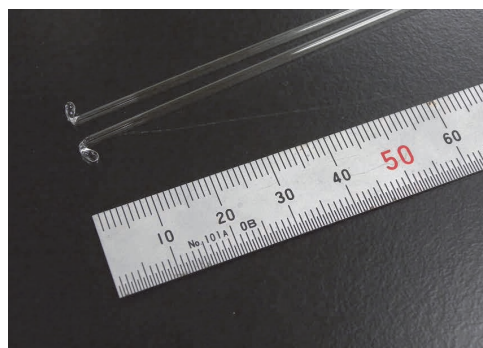


図 1 ガラス製攪拌棒

実験条件は、まず教科書や実験書等に記載されている通常スケールの実験例をサンプル管ビンの容量に合わせて、扱う試薬量が 10mL サンプル管ビンの容量のおよそ 1/3 以下となるよう

に設定して行った。すなわち、反応液全体が約 3mL 以下、実験操作終了時には 1/2 以下になるようにして追試し、その後実験条件・方法を検討して一般的な合成実験同様の結果が得られるように改良した。

(1) ベンゼンスルホン酸の合成

1) スモールスケール化実験 (実験 1-1)

先行研究として、井上正之らによる「ベンゼンのマイクロスケールスルホン化」⁷⁾で、高等学校で行うことのできる実験教材が報告されている。この教材では濃硫酸を加熱し、発煙硫酸にしてベンゼンと反応させているが、高校生に発煙硫酸を扱わせるのは危険であると感じたので、今回は、大学教養レベルの実験書⁵⁾を参考に、サンプル管ビンを用いた実験のスモールスケール化を検討した。実験操作は以下に示す。

(使用する器具)

サンプル管ビン、ピペット、ホットプレート、簡易サンプル管ビン立て、簡易還流管

<実験操作>

- ①サンプル管にベンゼン 0.1mL を取り、そこに濃硫酸を 0.3mL 加えた。
- ②サンプル管ビンを実験台上で回転させて攪拌させると上層のベンゼンが濁り反応が開始した (図 2)。サンプル管ビンに簡易還流管を取り付け、サンプル管立てごとホットプレートに乗せて、約 80℃～90℃で約 10 分間加熱した。
- ③液体のベンゼンが加熱により還流している状態で反応を継続させ、操作②では 2 層に分かれていた混合液が 1 層になった所で加熱を終了した。このとき、溶液は淡黄色となっていた。
- ④加熱終了後、まだ熱い状態でベンゼンスルホン酸の入ったサンプル管ビンに飽和塩化ナトリウム水溶液 2mL を少量ずつ滴下しながら加えると激しく泡立ち、塩酸の刺激臭が発生した。反応が終結 (図 3、図 4) してからろ過をすると光沢のある小板状結晶が得られた。



図 2 反応液の混合直後



図 3 塩析結果

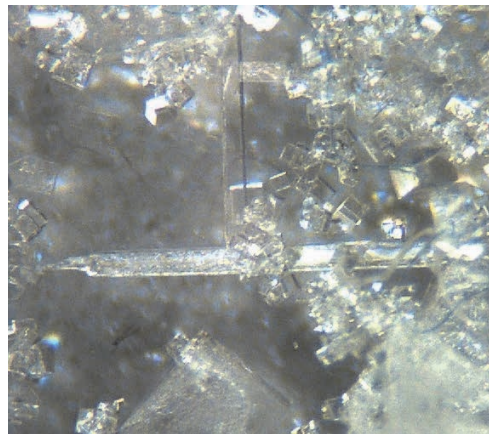


図 4 塩析状態での小板状結晶

実験の注意点であるが、操作③でもともとベンゼン層は 0.1mL しかないので、慣れないとベンゼン層はメニスカスにしか見えないかもしれない。初めて実験する場合は試薬量を 2 倍にし

て実験を行うことをおすすめする。1層になる寸前では、水面上に油が浮いている状態となり、浮いている油は小さくなっていくので、打ち切り時は判断できると思う。また反応開始時には、サンプル管ビンに硫酸層とベンゼン層の2つのメニスカスが見えるが、反応が進行すると両者のメニスカスが近づいてくるので、ときどきサンプル管ビンを少し傾斜させるとベンゼン層の残りが判りやすい。もし、わずかにベンゼンが未反応で残っていてもその後の操作には影響しない。

この実験ではベンゼン $1.12 \times 10^{-3} \text{ mol}$ 、硫酸 $5.63 \times 10^{-3} \text{ mol}$ として反応させているので、硫酸の物質量はベンゼンの約5倍過剰である。

ベンゼンスルホン酸は強酸性の物質であり、実験操作④で飽和塩化ナトリウム水溶液を注ぐと、(5)式のように平衡が成り立つ¹²⁾。このとき、ベンゼンスルホン酸ナトリウムは飽和塩化ナトリウム水溶液にはほとんど溶けないので、固体となって析出する。また、(5)式で発生する塩酸は強酸なので飽和塩化ナトリウム水溶液において電離し塩化物イオンとなる。もともと飽和塩化ナトリウム水溶液はナトリウムイオンと塩化物イオンが水溶液中に飽和している状態にあるので、そこに塩化物イオンができると共通イオン効果によって塩化ナトリウムが析出する。図4において長方形の板状結晶以外の多くは塩化ナトリウムの結晶である。この塩化ナトリウムの結晶析出は実験スケールに関係なく、スルホン酸を直接飽和塩化ナトリウム水溶液でスルホン酸ナトリウムとした場合、免れることはできない。操作④でのろ過する前の結晶は塩化ナトリウムの結晶が混じった微粉状であり、ろ過しても粉体状である。もし、大きな結晶を得たいときには、ろ過する前にサンプル管ビンごともう一度ホットプレートの上にのせて温めて一旦微結晶を溶解して透明な溶液とし、静かに放置すると大きな結晶が得られる(図5)。図5には白色の板状の結晶以外に小さく透明な結晶も見受けられるが、それらの多くは塩化ナトリウムの結晶である。

上記に述べたように、実験スケールに関係なく、(5)式で示したように溶液は強酸性である。従って、ろ過にガラスウール等を利用せずに、ろ紙を用いて結晶を取り出そうとするときは注意が必要で、吸引ろ過をする場合はできるだけデカンテーションで上澄みを取り除いてから吸引ろ過をしないとろ紙が破れることがある。またろ紙をブフナー漏斗から剥がしたり、ろ紙上の結晶をかき集めたりするときに金属製のスパチュラ等を使うとステンレスでも錆びてしまう。ろ紙は乾燥した状態でも強酸性なので、素手で扱わないことである。



図5 ベンゼンスルホン酸ナトリウムの結晶

操作④では生成したベンゼンスルホン酸以外に未反応の濃硫酸にも飽和塩化ナトリウム水溶液を注ぐことになり、かなりの発熱を伴う。教科書や実験書等の通常スケールでは濃硫酸を数mLと本実験の20倍程度使用しているため、通常スケールでのこの操作はかなりの危険を伴う。この操作を筆者らは実際に行ってみたが、反応が激しくてとても高校生が行える操作とは思えなかった。

2) スモールスケール化実験 1-1 の改良 (実験 1-2)

上記 (実験 1-1) の方法は 2 点の問題点があった。1 つはベンゼンスルホン酸ナトリウムができることを示すことはできるが、その結晶以外に多量の塩化ナトリウムの結晶との混合物となること。2 つめは溶液が強酸性のためろ過等の操作がやりにくく、析出した結晶が扱いづらいことである。そこで、ベンゼンに対して硫酸を僅かな過剰にし、炭酸ナトリウムで中和を行ってから、飽和塩化ナトリウム水溶液で塩析を行うこととした。p-トルエンスルホン酸での実験例¹³⁾を参考にスモールスケール化して以下の実験を行った。必要な実験器具は実験 1-1 と同じである。

<実験操作>

- ①サンプル管にベンゼン 0.6mL を取り、そこに濃硫酸を 0.4mL 加えた。
- ②サンプル管ビンにサンプル管立てを入れ、実験台上で回転させて攪拌させると上層のベンゼン層が濁り反応が開始した (図 6)。サンプル管ビンに簡易還流管を取り付け、サンプル管立てごとホットプレートに乗せて、約 90℃～100℃で約 10 分間加熱した。
- ③液体のベンゼンが加熱により還流している状態で反応を継続させ、操作①では 2 層に分かれていた混合液が 1 層になった所で加熱を終了した。このとき、溶液は透明で淡黄色となっていた。
- ④加熱終了後、熱い状態で③のサンプル管ビンに 1.5mL の水を加え攪拌した (図 7)。そこに 0.8g の無水炭酸ナトリウムの粉末を、激しく泡立つので、少量ずつよくかき混ぜながら注意深く加えた。加え終わると反応液は透明になった。
- ⑤反応液に、飽和塩化ナトリウム水溶液 4mL を少量ずつ滴下しながら加えると、溶液中にきらきらとした鱗片のような結晶が析出した (図 8、9)。そのまま静置すると、ベンゼンスルホン酸ナトリウムの光沢のある小板状結晶が得られた (図 10)。



図 6 反応液の混合直後



図 7 水投入



図 8 結晶析出



図9 結晶析出（上方から）

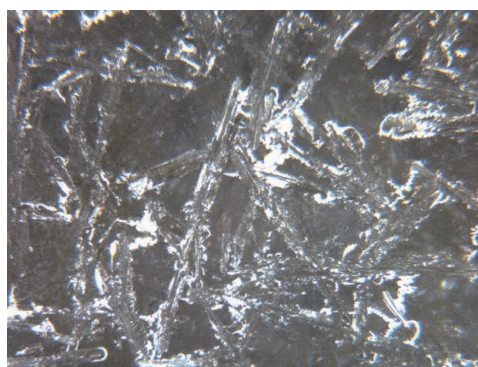


図10 析出結晶の拡大

この実験では、ベンゼン $6.72 \times 10^{-3} \text{ mol}$ 、硫酸 $7.51 \times 10^{-3} \text{ mol}$ 、炭酸ナトリウム $7.55 \times 10^{-3} \text{ mol}$ として反応させた。先に水を加えてからベンゼンスルホン酸を炭酸ナトリウムで中和しているので、そのあと飽和塩化ナトリウム水溶液を加えても塩化ナトリウムの濃度は飽和ではない。それゆえ、飽和塩化ナトリウム水溶液は（5）式の反応は行わず、単に塩析のみの役割しか行わない。また、飽和塩化ナトリウム水溶液を加えても塩酸は発生しないため、仮に続けてろ過の操作を行ってもろ紙が極端な酸性にはならない。従ってこの方法は、結晶化の際に塩化ナトリウムの結晶ができない点、溶液が中性に近くなっている点、塩化水素が発生しない点が長所と考えられる。一方、無水炭酸ナトリウムの粉末を加えるときに二酸化炭素が発生するため、最初は激しく泡立つので注意が必要である。

(2) p-トルエンスルホン酸の合成

1) スモールスケール化実験（実験 2-1）

使用した器具は上記のベンゼンスルホン酸の合成（実験 1-1）と同様である。

<実験操作>

- ①サンプル管にトルエン 0.1mL を取り、そこに濃硫酸を 0.3mL 加えた。
- ②サンプル管ビンをサンプル管立てに入れ、実験台上で回転させて攪拌させると上層のトルエン層が濁り反応が開始した（図 11）。サンプル管ビンに簡易還流管を取り付け、サンプル管立てごとホットプレートに乗せて、約 110°C ～ 120°C で約 10 分間加熱した。
- ③液体のトルエンが加熱により還流している状態で反応を継続させ、操作②で 2 層に分かれていた混合液が 1 層になった所で加熱を終了した。このとき、溶液は微黄色であった。
- ④加熱終了後、③のサンプル管ビンに飽和塩化ナトリウム水溶液 2mL を少量ずつ滴下しながら加えると激しく泡立ち、塩酸の刺激臭が発生した（図 12）。反応が終結してからろ過をすると光沢のある小板状結晶が得られた（図 13）。

実験操作は、実験 1-1 でのベンゼンの代わりにトルエンを使用した以外にはほとんど差異はないが、トルエンを加熱還流させるために温度はベンゼンの時よりも高く設定した。この実験ではトルエン $0.941 \times 10^{-3} \text{ mol}$ 、硫酸 $5.63 \times 10^{-3} \text{ mol}$ として反応させた。その結果、塩化ナトリウムの結晶とともにトルエンスルホン酸ナトリウムの白色結晶が得られた。トルエンスルホン酸



図 11 反応液の混合直後



図 12 塩析結果

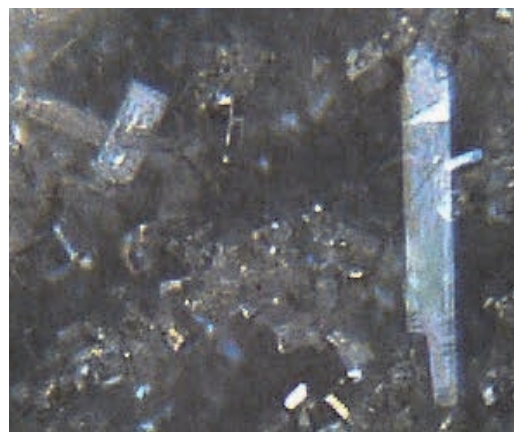


図 13 トルエンスルホン酸ナトリウム結晶

も強酸性の物質であり、実験操作⑤で飽和塩化ナトリウム水溶液を注ぐと、トルエンスルホン酸ナトリウムは飽和塩化ナトリウム水溶液にはほとんど溶けないので、固体となって析出した。

この実験でもベンゼンスルホン酸の合成（実験 1-1）と同様に溶液は強酸性である。従って、ろ過にガラスウール等を利用せずに、ろ紙を用いて結晶を取り出そうとするときは注意が必要で、ろ紙は乾燥した状態でも強酸性なので、素手で扱わないことである。また塩化ナトリウムの結晶が混入するのは避けられない。

2) スモールスケール化実験 2-1 の改良（実験 2-2）

上記（実験 2-1）の方法は、実験 1-1 と同様、2 点の問題点があった。1 つはトルエンスルホン酸ナトリウムができることを示すことはできるが、その結晶以外に多量の塩化ナトリウムの結晶との混合物となること。2 つめは溶液が強酸性のためろ過等の操作がやりにくく、析出した結晶が扱いづらいことである。そこで、トルエンに対して硫酸を僅かな過剰にし、炭酸ナトリウムで中和を行ってから、飽和塩化ナトリウム水溶液で塩析を行うこととした。

そこで、実験 1-2 と同様な方法で、実験 2-1 を改良して以下の実験を行った。必要な実験器具は実験 1-2 と同じである。

<実験操作>

- ①サンプル管にトルエン 0.6mL を取り、そこに濃硫酸を 0.4mL 加えた。
- ②サンプル管ビンをサンプル管立てに入れ、実験台上で回転させて攪拌させると上層のトルエン層が濁り反応が開始した（図 14）。サンプル管ビンに簡易還流管を取り付け、サンプル管立てごとホットプレートに乗せて、約 110℃～120℃で約 10 分間加熱した。
- ③液体のトルエンが加熱により還流している状態で反応を継続させ、操作②では 2 層に分かれていた混合液が 1 層になった所で加熱を終了した（図 15）。このとき、溶液は微黄色であった。
- ④加熱終了後、熱い状態で③のサンプル管ビンに 2.0mL の水を加え攪拌した（図 16）。そこに 0.8g の無水炭酸ナトリウムの粉末を、激しく泡立つので、少量ずつよくかき混ぜながら注意深く加えた。加え終わると反応液は透明になった。

⑤反応液に、飽和塩化ナトリウム水溶液 3mL を少量ずつ滴下しながら加えると、溶液中にきらきらとした鱗片のような結晶が析出した（図 17）。そのまま静置すると、トルエンスルホン酸ナトリウムの光沢のある小板状結晶が得られた（図 18）。



図 14 反応開始直後



図 15 反応終了時



図 16 水投入



図 17 結晶析出

実験 1-2 と比べて、実験操作②で加熱温度が高いのは加熱還流させるためのベンゼンとトルエンの沸点の差であり、操作④で加える水の体積が多いのは生成物の水への溶解度の差である。

この実験ではトルエン $5.65 \times 10^{-3} \text{ mol}$ 、硫酸 $7.51 \times 10^{-3} \text{ mol}$ 、炭酸ナトリウム $7.55 \times 10^{-3} \text{ mol}$ として反応させた。

実験 2-1 と比べての長所は、実験 1-2 で述べたことと同様であり、結晶化の際に塩化ナトリウムの結晶ができない点、溶液が中性に近くなっている点、塩化水素が発生しない点が長所と考えられる。一方、無水炭酸ナトリウムの粉末を加えるときに二酸化炭素が発生するため、激しく泡立つので注意が必要である。

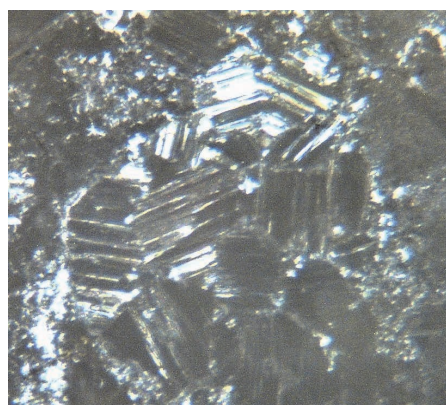


図 18 トルエンスルホン酸ナトリウム結晶

3. 考察

(1) 実験結果について

1) 実験 1-1 および実験 2-1

この 2 つの実験では、ベンゼンもしくはトルエンからスルホン化を行いベンゼンスルホン酸もしくはトルエンスルホン酸を合成したのち、飽和塩化ナトリウム水溶液に投入することでベンゼンスルホン酸ナトリウムの結晶もしくはトルエンスルホン酸ナトリウムの結晶を析出させた。これらの実験方法は、通常スケールの実験³⁻⁶⁾をスケールダウンしたものだが、反応容器にサンプル管ビンを用いたことで、ベンゼンもしくはトルエンを 2mL 程度使用して試験管を用いる通常スケール実験と比較すると、ベンゼンもしくはトルエンや濃硫酸の使用量は、1/10 ～

1/20 に削減することが可能となった。

1 章で述べたように、(1) 式の反応は可逆的なので、ベンゼンに比べ過剰に濃硫酸を使用しているが、ベンゼンスルホン酸をナトリウム塩にする (2) 式の第二段階では、過剰の濃硫酸をアルカリで中和することになる。通常スケールでは、中和反応で発生する熱を逃がす操作が危険かつその操作にかなりの時間を使ってしまう問題点があった。スモールスケール化することは、単に試薬量の削減のみならず安全性の向上や実験時間の削減にも効力があると考えられる。

しかし実験 1-1 と実験 2-1 の方法は、通常スケールであろうとスモールスケールであろうと、実験スケールに関わらず 2 点の問題点がある。1 つはベンゼンスルホン酸ナトリウムもしくはトルエンスルホン酸ナトリウムができることを実験者に示すことはできるが、その結晶は多量の塩化ナトリウムの結晶との混合物となること。2 つめは溶液が強酸性のためろ過等の操作がやりにくく、析出した結晶が扱いづらいことである。特に 1 つめの結晶析出に関しては、スルホン酸に飽和塩化ナトリウム水溶液を投入すると白色結晶が多量に析出するが、多くが塩化ナトリウムの結晶なので、実験者がそれをスルホン酸ナトリウムの結晶だと誤解する恐れがある。

塩析に関しては、実験書に塩析に用いる塩化ナトリウム水溶液の濃度を 20% より大きくしても、ベンゼンスルホン酸ナトリウムの結晶の収量は変わらず混入する塩化ナトリウムの結晶量が増加するという記載¹⁴⁾があったので、実験 1-1 で塩化ナトリウム水溶液の濃度を 20%、22%、24%、と変化させてみた。その結果は、20% ではスルホン酸ナトリウムの結晶が析出せず、22%、24% では結晶が析出した。しかし、確かに混入する塩化ナトリウムの結晶は減少するが、ベンゼンスルホン酸ナトリウムの結晶も減少した。もともと得られる生成物量が少ないスモールスケール実験では、1 回毎の実験条件が振れやすいので、塩析に用いる塩化ナトリウムの濃度を変えることで混入する塩化ナトリウムの結晶量を減らすのは難しいのかもしれない。

ところで、ベンゼンの親電子置換反応では置換基が複数入る多置換体ができる場合がある。このスルホン化の実験では、ベンゼンもしくはトルエンに対して約 3 倍量の硫酸を使用しているが、スルホ基は電子吸引性の置換基であるので、置換基が入る毎にベンゼン環の π 電子密度は減少する。それゆえ、ベンゼン環にスルホ基が 2 つもしくは 3 つ入る多置換体は形成されにくくなる。ジスルホン酸は 100% 濃硫酸を使用して 50 ~ 100℃ に加熱で 10 時間反応させる実験例⁸⁾が報告されているが、(1) 式で示したように反応の進行とともに濃硫酸は脱水した水で薄まっていく。それゆえ、今回の実験条件のように、10 分程度の加熱ではジスルホン酸の生成は無視できると考えられる。

2) 実験 1-2 および実験 2-2

この 2 つの実験では、ベンゼンスルホン酸もしくはトルエンスルホン酸を合成したのち、無水炭酸ナトリウムで中和してから飽和塩化ナトリウム水溶液で塩析を行ってベンゼンスルホン酸ナトリウムの結晶もしくはトルエンスルホン酸ナトリウムの結晶を析出させた。これらの実験方法は、ベンゼンもしくはトルエンに対して硫酸を僅かな過剰にし、炭酸ナトリウムで中和を行ってから、飽和塩化ナトリウム水溶液で塩析を行っている。その結果、塩析での結晶化の際に塩化ナトリウムの結晶が混入しない点、溶液が中性に近くなっている点、塩化水素が発生しない点が長所と考えられる。一方、実験操作が少し増加した点と無水炭酸ナトリウムの粉末を加えるときに二酸化炭素が発生するため、最初は激しく泡立つので少量ずつ区切って粉末を

加えなければならない点が短所である。

試薬の削減量においては、反応容器にサンプル管ビンを用いたことで、ベンゼンもしくはトルエンを 2mL 程度使用して試験管を用いる通常スケール実験³⁻⁶⁾と比較すると、ベンゼンもしくはトルエンや濃硫酸の使用量は、1/3 ~ 1/10 に削減することが可能となった。

(2) モジュール化した有機合成実験の活用

モジュール化を行った有機合成実験の活用を目的として、実験 1-1 のベンゼンスルホン酸合成実験について、実験の操作性や結果の明瞭性を検証するために、京都教育大学学部の化学実験および大学院の理科教育教科内容論Ⅱ－化学－の授業において授業実践を毎年行っている。時間短縮のために、実験操作④で飽和塩化ナトリウム水溶液 2mL を加えて塩析したあとろ過をして、ろ紙上の食塩結晶の中にベンゼンスルホン酸ナトリウムの光沢のある小板状結晶が存在することを指摘して実験終了としている。

実験後のアンケート結果について、同様な意見についてはまとめた形にして報告する。

- ・操作③で、①では 2 層に分かれていた混合液が 1 層になった所で加熱を終了する、というタイミングが判りづらい、という意見が多かった。確かに上層と下層とのメニスカスが時間とともに接近していくが、上層がなくなった、という判断には個人差がある。少しサンプル管ビンを傾けても上層と下層と 2 つのメニスカスがでなければ加熱終了とか、仮に上層が少しくらい残っていても次の操作に進んでよいと言うと問題なく進めるようだ。
- ・操作④で、サンプル管ビンに飽和塩化ナトリウム水溶液 2mL を少量ずつ滴下しながら加えると激しく泡立つ点に驚くようだ。そこで、その後、ベンゼンを 2mL 用いる通常スケールの実験を行わせたところ、飽和塩化ナトリウム水溶液の投入では身の危険を感じ、この操作をとても高校生ができるとは思えない、と通常スケール実験での感想を述べていた。

授業実践から、サンプル管ビンを用いたベンゼンスルホン酸合成のモジュール有機合成実験は、従来の実験に比べて操作が簡単である、安全に行うことができるという意見が多く出た。また、今回の対象は学部生と大学院生であったが、アンケートやレポートで高校生でもうまく行うことができる回答していたので、高校生を対象にしても実験教材として活用可能であると考えられる。

6. 結論

実験結果から、サンプル管ビンを反応容器として用いて、ベンゼンスルホン酸ナトリウムと p-トルエンスルホン酸の合成を行うことができたと考えられる。また試薬量は通常スケールの実験と比べて、1/3 ~ 1/20 に削減することができた。さらに、ベンゼンスルホン酸ナトリウムと p-トルエンスルホン酸ナトリウムの塩析は、試薬量の削減の効果もあり実験は安全に行うことができた。

ベンゼンもしくはトルエンに対して硫酸を僅かな過剰にし、炭酸ナトリウムで中和を行ってから、飽和塩化ナトリウム水溶液で塩析を行う方法では、塩析での結晶化の際に塩化ナトリウムの結晶が混入しない点、溶液が中性に近づいている点、塩化水素が発生しない点が長所であっ

た。従来法であるスルホン酸を中和せず直接飽和塩化ナトリウム水溶液でスルホン酸ナトリウムとした場合は、多量の塩化ナトリウムの白色結晶を含んだ状態で析出するが、それらが全てスルホン酸ナトリウムの結晶と誤解している例が多い。本実験の方法では最初にスルホン酸ナトリウムのふわっとした鱗片状の結晶が析出してくるので、結晶析出時の印象は随分と異なる。

試薬量を削減して実験を行ったが、実験結果から、従来の実験教材に代わるものとしてスモールスケール化実験を用いたとしても、従来の実験教材と同等の教育効果を学習者に与えることができると考えられる。

今回のベンゼンスルホン酸ナトリウムと *p*-トルエンスルホン酸ナトリウムの合成実験により、ベンゼンもしくはトルエンを出発物質としてフェノールもしくは *p*-クレゾールを合成する経路の前半部分がスモールスケール化できた。今後は、ベンゼンスルホン酸ナトリウムもしくは *p*-トルエンスルホン酸ナトリウムを水酸化ナトリウムと加熱融解して、フェノールもしくは *p*-クレゾールを合成するという後半部分の完成が期待される。

参考文献

- 1) 竹内敬人ら『化学』東京書籍, 2013, p. 353.
- 2) 文部科学省「高等学校学習指導要領解説 理科編・数理編」2018.
- 3) 化学教育研究会編『授業に役立つ化学実験のくふう』大日本図書, 1992, p. 156.
- 4) 黒田春雄ら『改訂版 新編化学 I B』数研出版, 1999, p. 368.
- 5) 井上尚人ら『改訂 2 版 基礎実験有機化学』丸善, 1994, p. 115.
- 6) <http://www.osaka-kyoiku.ac.jp/~hiroakio/2008/08ko-079.html>.
- 7) 井上正之, 古賀信吉「ベンゼンのマイクロスケールスルホン化」『化学と教育』2006, 54 (9), pp. 496-499.
- 8) 岡田功『基本有機化学反応 理論と実験』産業図書, 2008, p. 77.
- 9) 巻本彰一, 藤田義人「有機化学実験のスモールスケール化Ⅰ—サンプル管ビンを反応容器とした脂肪族エステル合成—」『京都教育大学紀要』133, 2018, pp. 7-19.
- 10) 巻本彰一, 藤田義人「有機化学実験のスモールスケール化Ⅱ—サンプル管ビンを反応容器とした芳香族エステル合成—」『京都教育大学紀要』133, 2018, pp. 21-33.
- 11) 巻本彰一他「有機化学実験のスモールスケール化Ⅲ—サンプル管ビンを反応容器としたニトロベンゼンとアニリン合成—」『京都教育大学紀要』134, 2019, pp. 1-12.
- 12) P.Q.Brewster, W.E.McEwen『ブルースター有機化学 下』東京化学同人, 1980, p. 583.
- 13) I. F. Fieser, K. L. Williamson "Organic Experiments, 3rd Ed." D. C. Heath and Comp. 1975.
- 14) 山本大二郎『増訂化学実験辞典』講談社, 1973, pp. 605-607.