



硫酸シリカゲルを用いる ベンゼンのスルホン化

東京理科大学 理学部第一部 化学科 教授 いの うえ まさ ゆき 井上 正之

ベンゼンのスルホン化は、代表的な芳香族求電子置換反応である。この反応はベンゼンと濃硫酸とを振り混ぜながら加熱することで進行するが¹⁾、ベンゼンには発ガン性と血液毒性があり、多量を実験に用いると危険である。また濃硫酸は密度が大きい液体であり、液だれに伴う皮膚の薬傷や衣服の損傷の危険がある。ここではパストゥールピペット2滴分のベンゼンと、濃硫酸をシリカゲルに含浸させた固体試薬（以下、硫酸シリカゲルと記す）を用いるベンゼンのスルホン化と、生成したベンゼンスルホン酸の検出実験を紹介する²⁾。

1. 器具の準備

試験管（内径18 mm、内径15 mm）、三角フラスコ（200 mL）、2 mL 駒込ピペット、パストゥールピペット、ガラス棒、プラスチック製薬さじ、ろ紙、ガラスろうと、脱脂綿、ティッシュペーパー、輪ゴム、試験管ばさみ、褐色ガラス製スクリー管、シリカゲルデシケーター、窒素スプレー缶、ガスバーナー、安全メガネ、保護手袋、マスク、pH メーター

2. 試薬の準備

クロマトグラフィー用シリカゲル（和光純薬 C-100）、濃硫酸（96 wt%）、ベンゼン、1 mol/L 水酸化ナトリウム水溶液、2.5 mmol/L ベンゼンスルホン酸ナトリウム（以下SBS）水溶液、0.1 mol/L 酢酸ナトリウム水溶液、1 mol/L 塩酸、0.05% エチルバイオレット水溶液、トルエン

3. 実験手順

(1) 硫酸シリカゲル（40%）の調製

クロマトグラフィー用シリカゲルを110℃に設定した乾燥機で十分に乾燥させた後、シリカゲルデシケーター中で放冷する。褐色スクリー管中で乾燥させたシリカゲル3.0 gと濃硫酸2.0 gを混合し、固体がサラサラになるまでガラス棒で攪拌する。これを110℃に設定した乾燥機中に3時間静置した後にシリカゲル

デシケーター中で放冷し、窒素を吹き込んで密閉する。この容器をシリカゲルデシケーター中に保存する。

(2) 緩衝溶液（pH3.2）の調製

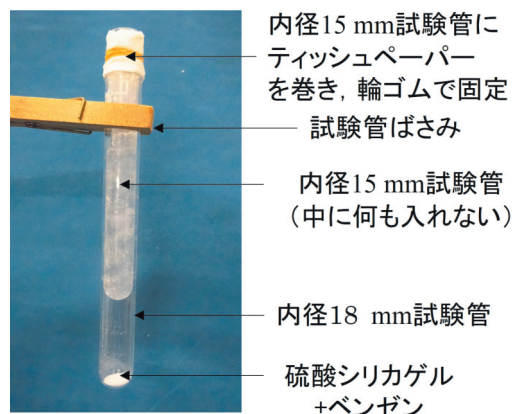
0.1 mol/L の酢酸ナトリウム水溶液に、pH が3.2 になるまで1.0 mol/L の塩酸を少量ずつ加える。

(3) ベンゼンのスルホン化

内径18 mm の試験管に硫酸シリカゲル0.4 gを秤量し、【図1】の装置を組み立てる（内径15 mm 試験管には何も入れない）。ガスバーナーの炎を約3 cm の長さに調節し、炎の先端で装置の底部を30秒間加熱した後、30秒間放冷する（硫酸シリカゲルの活性化）。内側の試験管を外し、パストゥールピペットを用いてベンゼン2滴を加え、再度内側の試験管を装着して余熱で5分間反応させる。反応終了後、内側の試験管を外し、1 mol/L の水酸化ナトリウム水溶液3.5 mLを加えて中和する。外側の試験管を軽く振り混ぜ、綿栓ろ過でシリカゲルを除き、ろ液を100 mL 三角フラスコに入れる。試験管をイオン交換水で洗浄し、綿栓ろ過しながら洗液を全て三角フラスコ内に集める。三角フラスコに100 mL の線までイオン交換水を入れ、攪拌する。これを試料溶液とする。

(4) ベンゼンスルホン酸の検出

内径18 mm の試験管3本にイオン交換水、2.5 mmol/L のSBS水溶液および試料溶液を2.0 mL ず



【図1】スルホン化の装置

つ入れる。各試験管に緩衝溶液 0.50 mL、エチルバイオレット水溶液 2 滴、トルエン 2.0 mL を加えて 10 秒間激しく振り混ぜた後、静置して有機相（上相）の色調を観察する。

4. 実験を行う際の注意

硫酸シリカゲルは、プラスチック製の薬さじではかり取る。実験中は保護メガネと活性炭入りのマスクを着用する。ガスバーナーによる加熱時以外は、ビニール製またはゴム製の保護手袋を着用する。トルエンの蒸気は有害なので、ドラフト内または換気の良い場所で扱う。実験で生じる廃液と廃固形物は、それぞれ所定の容器に回収し、事後に業者に処理を委託する。

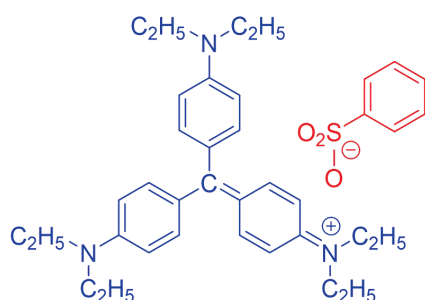
5. 結果と理解すべき内容

(1) ベンゼンスルホン酸の検出法

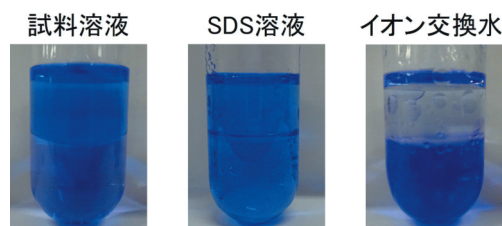
SBS もエチルバイオレットも水溶性であるが、両者を混合すると SBS に含まれるベンゼンスルホン酸イオンとエチルバイオレットに含まれる陽イオンが結合したイオン対を形成する【図 2】。このイオン対は電荷が中和されているため、親水性が失われてトルエンなどの有機溶媒に溶ける。したがってベンゼンスルホン酸イオンが含まれる試料水溶液にエチルバイオレット水溶液を加えて反応させた後、トルエンを加えて振り混ぜると、イオン対がトルエン相（上層）に抽出されて、上層が青色に着色する。一方、エチルバイオレット水溶液をイオン交換水に加えた水溶液にトルエンを加えて振り混ぜても、トルエン相に着色は見られない【図 3】。陽イオン性色素としてメチレンブルー、有機溶媒としてクロロホルムを用いる同様な方法は、合成洗剤などに含まれる陰イオン界面活性剤の検出法として使われる³⁾。

(2) 硫酸シリカゲルを使うメリット

固体試薬である硫酸シリカゲルには濃硫酸のような液だれの危険がない。一方、ガスバーナーによる加熱



【図 2】イオン対



【図 3】 SDS の検出

entry	スルホン化試薬	活性化時間 (放冷時間) / 秒	反応温度 / °C		
1	硫酸シリカゲル	30 (40)	170 → r.t.	79%	< 1%
2	濃硫酸	30 (0)	170 → r.t.	40%	14%

【表 1】硫酸シリカゲルと濃硫酸の比較

によって「硫酸ミスト」が発生するので、試験管を二重にした装置内で活性化後に、余熱でスルホン化を行う。これによって、ベンゼン蒸気の漏出が抑制できる。このように硫酸シリカゲルを使うことで、安全に実験を行うことができる。

硫酸シリカゲルを用いるスルホン化の最適条件では SBS の収率は 79%（ベンゼン基準）であったが、同様の条件で濃硫酸を用いると SBS が 40%、スルホン化がベンゼン分子内の二か所で進行した 1,3-ベンゼンジスルホン酸ジナトリウムが 14% の収率で生成した【表 1】。硫酸シリカゲルを用いた場合に 1,3-ベンゼンジスルホン酸が痕跡量しか生成しなかった理由は、シリカゲル表面のシラノール基 (Si-OH) に、生成物であるベンゼンスルホン酸とスルホン化の活性種 (HSO_3^+) が水素結合によって固定され、両者が接触しにくいと考えられる。一方、炭化水素であるベンゼンはシリカゲルに吸着されにくく、反応系内を移動して活性種と接触しやすい。これによってベンゼンスルホン酸が優先的に生成したと考えられる。

参考文献

- 1) 授業に役立つ化学実験のくふう、化学教育研究会編、大日本図書、1992、156.
- 2) 栗城鮎美、井上正之、化学と教育 2019、67、500.
- 3) 新版 界面活性剤分析法、界面活性剤分析研究会編、幸書房、1975、p15.