

## ニトロベンゼンの還元

森 下 浩 史\*

(平成2年2月28日受理)

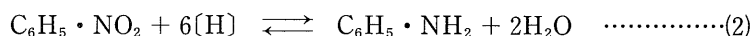
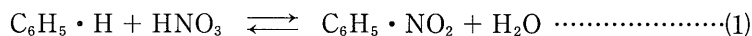
A Study on the Reduction of Nitrobenzene  
in Chemical Education

Hirofumi MORISHITA

(Received February 28, 1990)

## 1. はじめに

著者の一人は本学部において理科専攻の3年生を対象に有機化学実験を担当している。この授業ではまず最初にベンゼンのニトロ化を行ない、そしてこれに引き続きニトロベンゼンの還元（アニリンの合成）実験を行なっている。これらの化学反応式は



で表わされる。

化学では複雑な反応式を憶えるのが大変だとか、 $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ の甲を見るのも嫌だとかいうことをよく耳にする。 $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ の甲を含んでいる(1)式や(2)式を見て、複雑だとか嫌だとか思う人が多いのであろう。だが、これらの化学反応式をよく見て欲しい。反応の前後で芳香環が保存されている。些細な事柄ではあるが、この様な点を化学教育実践の場で大切にすれば化学の授業はもっともっと楽しくなるのではないだろうか。

上に示した $\text{C}_6\text{H}_5\text{NO}_2$ の甲をもつ化合物は、いろいろな生活必需品や染料などの原料として大変重要である。ポリウレタンを知らない人は居ないだろう。ポリウレタンフォームとしてクッション材、保温材と身近に用いられているので目に触れる機会も多いが、この原料はアニリンである。では、アニリンからどのようにしてポリウレタンが作られるのだろうか。4-4'ジアミノジフェニルメタンを経て4-4'ジフェニルメタンジイソシアネートとし、これを重合させて作られる。これらの化学反応も“些細な事柄”で化学反応式を用いて説明できる。化学反応式は化学反応を合理的に理解するために大変重要な役割を担う。しかし、化学反応式を憶えさせることが化学教育の最終目的ではない。現著者はつねづね化学教育における主たる学習対象は物であると考えている。即ち、物に触れさせ物の実在を感じさせる教育こそ最も大切な事柄であると考えている。

\*長崎大学教育学部理科教室

ニトロベンゼンからアニリン生成の実験に関して、高校化学担当の複数の教師から、生徒実験がうまくいかなかったということを、これまでに何度か聞いている。ついでながら述べると、本学部の授業で実施した実験はこれまで全て良い結果が得られている。そこで本報では、この実験を高校化学の授業の中で実施するという立場から、アニリンが高収率で得られる条件を見出すことを目的として、反応時間、反応温度、および還元剤の種類や使用量について検討した。

ニトロベンゼンの還元によってアニリンを合成する方法は、一般に、加温下、金属として鉄またはスズを用い、これらに塩酸を加えて発生する水素でニトロベンゼンを還元する方法が採られる。今回は塩酸に替えて有機酸の酢酸やL-アスコルビン酸(ビタミンC)を用いた場合についても検討した。これらの場合において、ニトロベンゼンからアニリンを高収率で得ることができる条件を見出したので以下報告する。

## 2. 実 験

### 2-1 試 料

本研究で用いた試薬等を下にまとめて示した。なお、ベンゼンおよびニトロベンゼンは市販の試薬特級を一度蒸留して使用した。そして、これらの試薬は表Iに示したガスクロマトグラフィーの測定条件下で、単一のピークを示すことを確認した。

ニトロベンゼン(石津製, 特級), ベンゼン(キシダ製, 特級), 塩酸(キシダ製, 一級), 酢酸(石津製), L-アスコルビン酸(キシダ製, 特級) 鉄粉末(キシダ製, 80メッシュ), スズ粉末(キシダ製, 200メッシュ), マグネシウム粉末(和光製), 水酸化ナトリウム(キシダ製, 特級), ユニバーサル指示薬(東京ろし K. K.)

表I ガスクロマトグラフィー(島津 GC-8AIT)の測定条件

|              |  |
|--------------|--|
| 充てん剤         | Fluoxylate-K 5% (max. temp. 230°C)<br>Support, Uniport-R 60/80mesh |
| カラム          | ガラスカラム (内径2.6mm)   |
| 試料気化室/検出器 温度 | 200°C  |
| カラム温度        | 180°C  |
| 電流値(検出器)     | 80mA (TCD)   |
| Attenuation  | 4又は8   |
| キャリアーガス(ガス圧) | He (1.0 kg/cm <sup>2</sup> )                                       |

### 2-2 実験方法

i) 鉄(又はスズ)粉末の所定量に、ニトロベンゼン0.5mℓを加え、60°Cの恒温槽(東京製作所 K. K., P型)中に放置した。

ii) i)の反応液に塩酸を所定量加え、60°Cの下、10分間反応させた。最初の1分間は激しく覚拌し、その後放置した。

iii) 反応容器を直ちに氷水で冷却し、同時に40%水酸化ナトリウム溶液を加え反応液を

アルカリ性にした。指示薬としてユニバーサル pH 試験紙を使用し、色変化で確認した。

iv) iii) の反応液にベンゼン約15mlを加えアニリンの抽出を行なった。この操作を3回繰り返した。その後抽出液にベンゼンを加えて全量を50mlとし、これらの抽出液を試料として以下のガスクロマトグラフィーによる分析を行なった。

### 2-3 ガスクロマトグラフィーによる分析

アニリンの定性的な検出は、一般にさらし粉による呈色反応が用いられる。本研究ではガスクロマトグラフィー（島津 GC-8AIT）により定性および定量分析を行なった。ガスクロマトグラフィーの測定条件を表 I にまとめて示した。試料は5  $\mu$ l用のマイクロシリンジを用いて5  $\mu$ l 注入した。図1にガスクロマトグラム例を示したが、本実験を通して図に示した3本のピーク以外は認められなかった\*。保持時間から3本のそれぞれのピークはベンゼン (7.5sec)、アニリン (17.5sec)、ニトロベンゼン (21.7sec) に容易に同定された。定量は予め検量線を作成しておき、これに基づいて算出した。なお、ピーク面積は重量法によった。即ち、ガスクロマトグラムチャート紙上に良質のケント紙を重ね、これに各ピークを写し取り、これを鉄で切り取ったものを天秤により秤量した。

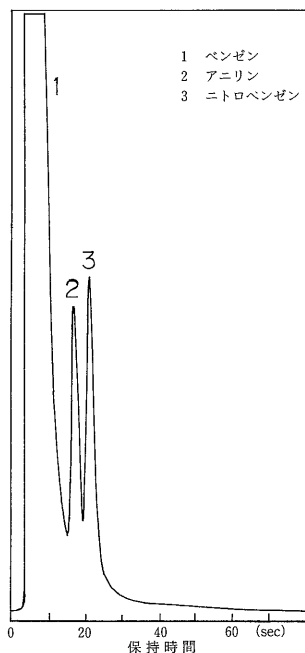


図1 反応生成物のガスクロマトグラム例

## 3. 実験結果および考察

### 3-1 酸として塩酸を用いた場合のアニリンの収率

#### (1) 鉄（又はスズ）粉末の重量変化

鉄粉末あるいはスズ粉末の実験使用量をそれぞれ0.05g, 0.1g, 0.2g, 0.5g および1.0g とした時に、濃塩酸 (12規定) 2.0mlを反応させた場合の結果を図2に示した。

#### (2) 塩酸の濃度変化

鉄粉末あるいはスズ粉末を1.0g 使用し、塩酸の濃度を12規定, 6 規定, 3 規定および1.5 規定とした場合の結果を図3に示した。なお、塩酸はそれぞれ4 mlを用いた。

#### (3) 塩酸（6 規定）の容量変化

鉄粉末あるいはスズ粉末を1.0g 使用し、6 規定塩酸を2.0ml, 4.0ml, 8.0ml および15.0ml

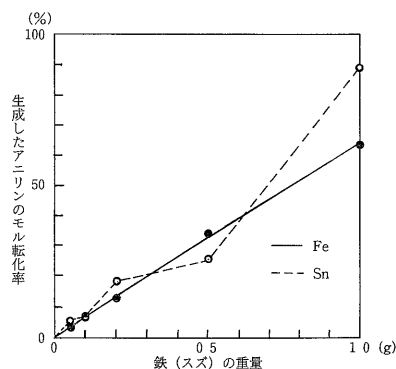


図2 使用した金属の量と収率

\* PEG6000, および DEGS-H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 充填剤でも他の物質に由来するピークは検出されなかった。

用いた場合の結果を図4に示した。

#### (4) 反応時間の変化

鉄粉末あるいはスズ粉末を1.0g使用し、6規定塩酸を15ml用いた場合、反応時間1分、2分、5分および10分後の結果を図5に示した。

#### (5) 反応温度の変化

(4)と同一条件で、反応時間のみ全ての場合において10分と限定し、反応温度を20°C、30°C、40°C、50°Cおよび60°Cとした場合の結果を図6に示した。

図2, 3, 4, 5および6において、鉄粉末を用いた場合の結果は実線で、スズ粉末からの結果は破線でそれぞれ示した。鉄粉末からの結果は何れの場合においても、与えられた条件に比例してアニリンの収率(図に示したようにニトロベンゼンからアニリンへのモル転化率で示した。)は増加する傾向を示した。図5および図6の結果から、ニトロベンゼン0.5mlに鉄粉末1.0g、6規定塩酸15mlを加え、反応温度50~60°C、反応時間5~10分間の条件下で、ニトロベンゼンからアニリンへのモル転化率は90%以上になることを示した。他方、スズ粉末を触媒に用いた場合では、図2~図6からも明らかのように一定の傾向を示さなかった。また、これらの結果は再現

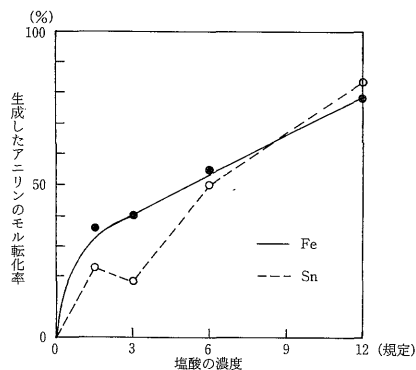


図3 塩酸の濃度と収率

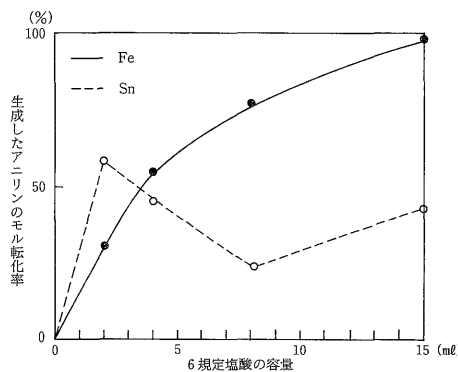


図4 塩酸の容量と収率

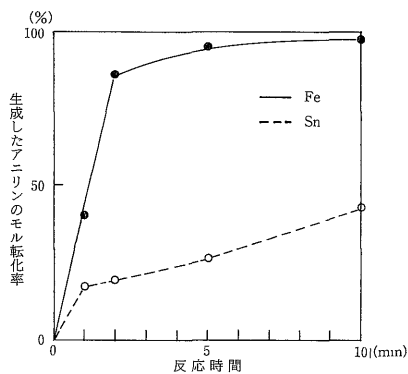


図5 反応時間と収率

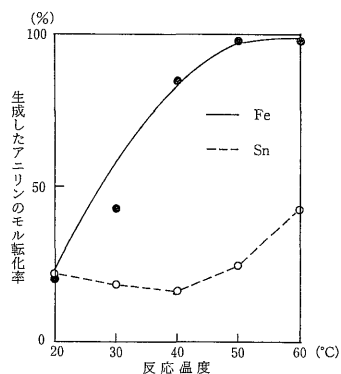


図6 反応温度と収率

性が乏しかった。スズ粉末とニトロベンゼンの混合物に塩酸を加えた時、反応液中でスズの凝縮現象が観察された。特に塩酸の量が多くなった時に顕著であった。この時の凝集状態が一定でないことが、上の結果を生じた原因であると考えられる。また、鉄に比べてスズの場合にアニリンの収率が一般に低い値を示した理由としても、スズ粉末の凝集によりスズの表面積が小さくなり、塩酸との反応が抑えられたためであると考えられる。

### 3-2 酸として酢酸を用いた場合のアニリンの収率

3-1の結果において、スズ粉末を用いた場合の実験結果の再現性が疑問視されるので、触媒として鉄粉末を用いた場合の実験結果についてのみ検討した。

#### (1) 鉄粉末の重量変化

塩酸の代りに99%酢酸(17規定)および49.5%酢酸を用いて、鉄粉末の重量をそれぞれ変化させた場合の結果を図7に示した。なお、実験に用いた酢酸の容量はそれぞれ5mlであった。実線は99%酢酸、破線は49.5%酢酸の場合を示した。鉄の各使用量に対して全ての各点で、酸として49.5%酢酸を用いた場合高いアニリンの収率を示した。

#### (2) 酢酸の濃度変化

鉄粉末の使用量を1.0gとし、酢酸の濃度を99%、90%、75%、49.5%、24.8%、12.4%および3%とした時の結果を図8に示した。図からも明らかなように、酢酸の90%、75%、49.5%、24.8%および12.4%濃度を用いた場合の結果が、それぞれ99%酢酸の場合よりも高い収率を示した。

#### (3) 酢酸(49.5%)の容量変化

鉄粉末の使用量を1.0gとし、49.5%酢酸の容量を5ml、10ml、15mlおよび20mlとした場合の結果を図9に示した。図9に示されるように用いた酢酸の容量が10ml以上では、アニリンの収率はほぼ100%を示した。

#### (4) 反応時間の変化

鉄粉末の使用量を1.0gとし、49.5%酢酸の容量を15ml用いた場合において、反応時間1分、2分、5分および10分後の結果を図10に示した。図10に示されるように反応時間5分でアニリンの収率はほぼ100%を示した。

#### (5) 反応温度の変化

(4)と同一条件で、反応時間を10分とし、反応温度を20°C、30°C、40°C、50°Cおよび60°Cとした時の結果を図11に示した。図11に示されるように反応温度40°C以上でアニリンの収

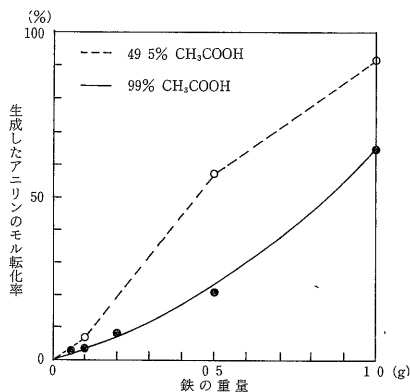


図7 鉄の量と収率

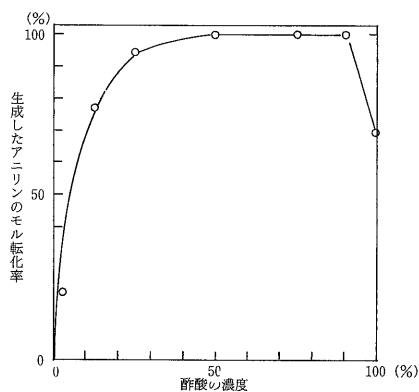


図8 酢酸の濃度と収率

率はほぼ100%に近い値を示した。

酢酸を用いた時の図9～図11の結果は、何れの場合も与えられた条件に比例してアニリンの収率は増加する傾向を示した。しかし、図7および図8において示されているように、99%酢酸を用いた場合には上の傾向に反して、アニリンの収率が低下する結果が得られた。99%酢酸を用いたこれらの実験において、反応液からの水素の発生量はわずかであった。しかしこの状態の反応液に、少量の水をさらに加えると水素の発生が盛んになった。従ってこれらの結果は、水が酢酸の酸としての働きを活発にすることを示す。酸として酢酸を用いた場合、ニトロベンゼン0.5mlに鉄粉末1.0g、49.5%酢酸15mlを加え、反応温度50～60°C、反応時間5～10分間で、ニトロベンゼンからアニリンへのモル転化率としてほぼ100%の収率が得られることが分った。

### 3-3 酸としてL-アスコルビン酸を用いた場合のアニリンの収率

#### (1) 鉄（又はマグネシウム）粉末の重量変化

鉄粉末あるいはマグネシウム粉末の実験使用量をそれぞれ0.05g、0.1g、0.2g、0.5gおよび1.0gとした場合において、塩酸の代わりに1.0mol/l L-アスコルビン酸10mlを反応させた時の実験結果を図12に示した。マグネシウム粉末にL-アスコルビン酸水溶液を加えた場合、鉄粉末を用いた場合よりも水素ガスが激しく発生する様子が観察された。しかしながら、図12に示されるように実験に用いたマグネシウムの重量を増してもニトロベンゼンからアニリンのモル転化率は増加傾向を示さなかった。この理由としてこれらの反応の場合水素分子の発生が主となり、発生期状態の水素によるニトロベンゼンの還元が起り難く、アニリンの収率が鉄の場合に比べて上がらなかったものと考えている。

#### (2) L-アスコルビン酸の濃度変化

鉄粉末の使用量を1.0gとし、L-アスコル

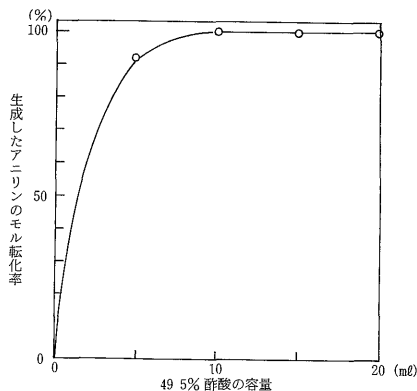


図9 酢酸の容量と収率

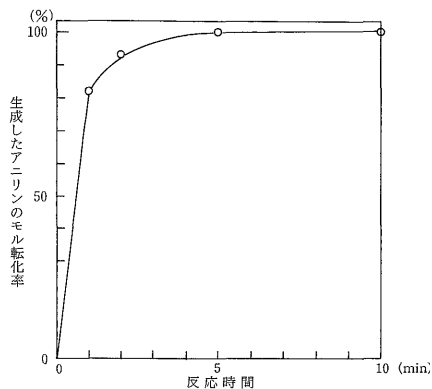


図10 反応時間と収率

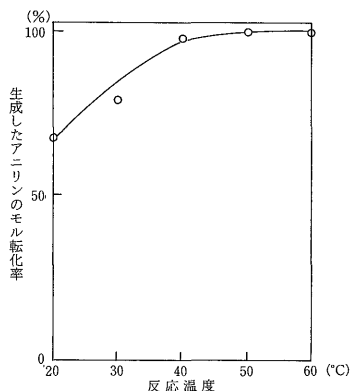


図11 反応温度と収率

ビン酸の濃度を0.25mol, 0.5mol, 1.0mol および1.5mol とした場合のニトロベンゼンの還元の結果を図13に示した。なお、L-アスコルビン酸水溶液はそれぞれ10mlを用いた。

(3) L-アスコルビン酸 (1.0mol) の容量変化

鉄粉末の使用量を1.0g とし、1.0mol L-アスコルビン酸水溶液をそれぞれ5.0ml, 10.0ml, 15.0ml および20.0mlを用いた場合の結果を図14に示した。

(4) 反応時間の変化

鉄粉末の使用量を1.0g とし、1.0mol L-アスコルビン酸水溶液を15ml用いた場合、反応時間1分, 2分, 5分および10分後における結果を図15に示した。

(5) 反応温度の変化

(4)と同一条件で、反応時間を10分とし、反応温度をそれぞれ20°C, 30°C, 40°C, 50°C および60°Cとした時の結果を図16に示した。

図12～図16で明らかなように、L-アスコルビン酸水溶液を酸として用いた場合においてもニトロベンゼンからアニリンが生成され

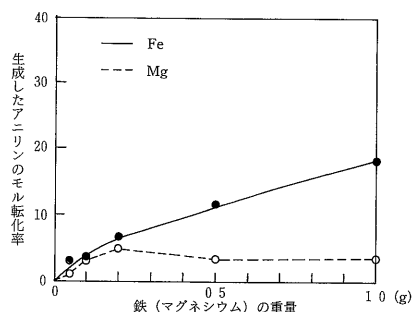


図12 金属の量と収率

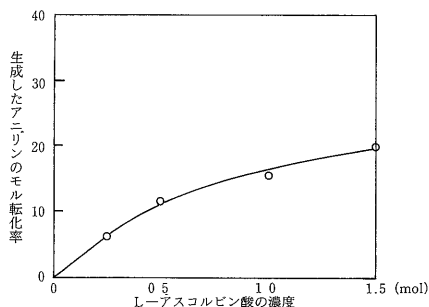


図13 L-アスコルビン酸と収率

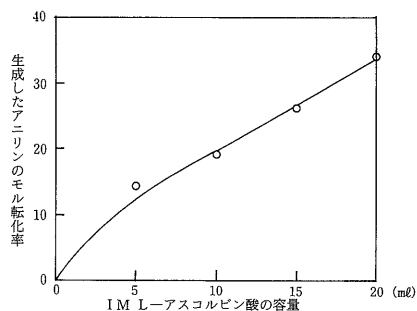


図14 L-アスコルビン酸の容量と収率

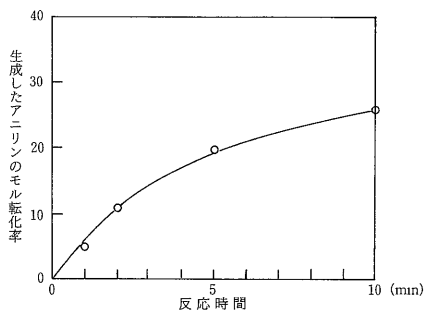


図15 反応時間と収率

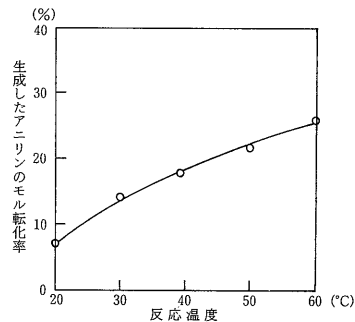


図16 反応温度と収率

ることが分った。また、鉄粉末を触媒として用いた場合、何れの場合も与えられた条件に比例して、アニリンの収率は増加する傾向を示した。そこで、アニリンの収率をさらに上げる目的で下の(6)および(7)の実験を試みた。

(6) 鉄粉末1.5g における L-アスコルビン酸 (1.0mol) の容量変化

反応温度60°C, 反応時間10分間において, 1.0mol L-アスコルビン酸水溶液10ml, 15ml および20mlを用いた場合の結果を図17に示した。触媒の鉄粉末を1.0g から1.5g に増加し, L-アスコルビン酸水溶液20mlを用いた場合, ニトロベンゼンからアニリンへのモル転化率は58.8%まで上昇した。

(7) 鉄粉末1.5g における L-アスコルビン酸の濃度変化

(6)と同一条件で, L-アスコルビン酸水溶液の濃度をそれぞれ1.0mol, 1.5mol および2.0mol とした場合の結果を図18に示した。なお, 用いたL-アスコルビン酸の容量は全て20mlとした。これらの条件下で2.0mol 濃度のL-アスコルビン酸を用いた場合アニリンの収率は84.5%まで上昇することが分った。また, 図17および図18の結果は, L-アスコルビン酸水溶液の濃度を高めたり容量を増加するならばアニリンの収率をさらに上げることが可能であることを示している。

本報告の結果から注意すべき点を以下にまとめる。酸として塩酸を, 金属としてスズを用いる場合はスズ自身の凝集という現象に注意を払う必要がある。酢酸を用いる場合, 高濃度 (例えば99%) の酢酸ではアニリンの収率が極端に低下することに注意しなければならない。3%の酢酸 (酢) でも20.5%のアニリンの収率があったことは注目に値する。実験条件により, 弱酸である酢酸やL-アスコルビン酸からも塩酸と同様高収率でアニリンを容易に生成する。

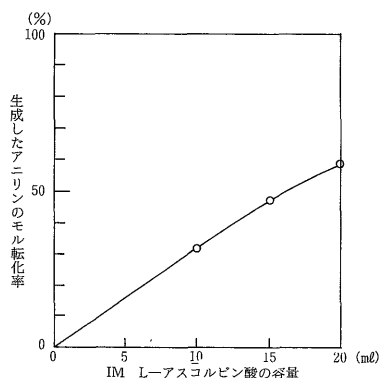


図17 L-アスコルビン酸の容量と収率

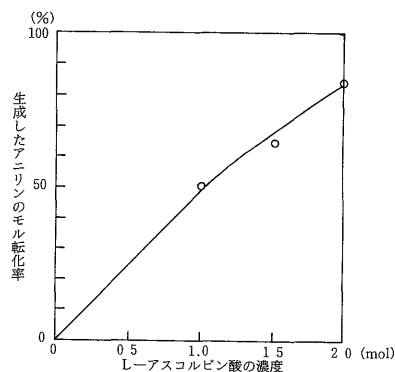


図18 L-アスコルビン酸の濃度と収率

### おわりに

本実験を実施するに当たって, 弱酸である酢酸やL-アスコルビン酸から, ニトロベンゼンの還元によりアニリンを高収率で得ることができるとは思いもしなかった。また, 酸としてL-アスコルビン酸を用いた場合, 金属としてマグネシウムを使って実験を行った理由は, 実験計画の段階でアニリンの生成率を低く見積ったことに起因する。そこで, イオン化傾向の高い金属を用いることによりアニリンの収率を上げることを目ざらためである。(図12)。結果として, 上の2つの予想は全く当らなかった。つまり, 弱酸においても



ニトロベンゼンの還元が活発に起った。そして、イオン化傾向の高い金属がニトロベンゼンの還元に対して必ずしも効果的であるとは言えないことが実験結果から分った。これらの結果は、実験を行なってみて初めて分ったことである。実験の重要性がこの点にあることを強調しておく。

本研究は、高校化学の授業で教材として使用する場合を考慮して反応時間10分まで、反応温度は室温から60°Cまでという制限のほか、できるだけ簡単な器具を用い、簡単な操作で実験を実施するという条件の下で行なった。用いた金属の種類や量、酸として塩酸以外に酢酸や、有機の固体の酸であるL-アスコルビン酸を用いた場合の諸条件を検討した。高校化学教材「ニトロベンゼンの還元によるアニリンの生成」に対する基礎資料として、十分に活用できると確信している。

今後は、本実験の教育実践の場での活用面における諸問題、および酢酸の高濃度域(90%~100%)におけるアニリンの収率の変化について詳細に検討していきたい。

かく筆に臨み本稿の実験にご協力をいただいた中嶋利彦氏に深謝の意を表します。

#### 参考資料

井上正之, 日本化学会第58春季年会予稿集, 282 (1989)

井上正之, 化学と教育, 38, 212 (1990)