

令和 3 年 8 月 26 日現在

機関番号：32660

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2018～2020

課題番号：18K02962

研究課題名(和文)ハイリスクな試薬を安全に扱う実験教材の開発 - シリカゲル担持硫酸を用いる化学実験 -

研究課題名(英文) Development of experimental teaching materials utilizing high-risk reagents safely

研究代表者

井上 正之 (Ioue, Masayuki)

東京理科大学・理学部第一部化学科・教授

研究者番号：00453845

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,400,000円

研究成果の概要(和文)：本研究ではシリカゲルに担持した硫酸(硫酸シリカゲル)を反応試薬または酸触媒として利用する化学実験教材の開発を行った。反応試薬としての利用では、塩化水素の発生、臭素あるいはヨウ素の発生、銅との反応、ベンゼンのスルホン化などを検討した。またドデシルベンゼンのスルホン化、高級アルコールのモノ硫酸エステル化、ポリスチレンのスルホン化などを継続的に検討している。酸触媒としての利用では、セルロースなどの多糖の加水分解によるセルロース系繊維の識別実験、酢酸からエステルの合成などを検討した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

濃硫酸は高等学校における化学実験で頻りに用いられる試薬である。しかし濃硫酸は密度が大きい液体であるため取り扱いが難しく、実験における事故の原因となるハイリスクな試薬である。本研究では、濃硫酸をクロマトグラフィー用シリカゲルに吸収させることで粉末化し、取り扱いが容易な実験用試薬とすることを目的とした。これによって従来は回避されがちであった無機化学分野あるいは有機化学分野の実験を、安全に行うことができるようになる。

研究成果の概要(英文)：In this study, we developed experimental teaching material in chemistry, using sulfuric acid supported on silica gel (sulfuric silica gel) as reagents or acid catalysts. For its use as reaction reagents, the generation of hydrogen chloride, the generation of bromine or iodine, the reaction with copper, the sulfonation of aromatic compounds such as benzene, dodecylbenzene, polystyrene, and the mono sulfate esterification of higher alcohols have been investigated. For use as acid catalysts, hydrolysis of polysaccharides such as cellulose, synthesis of esters from acetic acid have been investigated.

研究分野：科学教育

キーワード：硫酸シリカゲル 安全な実験試薬 ハロゲン化水素の発生 ハロゲン単体の発生 スルホン化 ニトロ化 エステル化 加水分解

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

1. 研究開始当初の背景

濃硫酸は高等学校の化学実験において頻りに用いられる試薬であるが、高密度の液体であるために取り扱いが難しく、ピペットからの液だれによる皮膚の薬傷や衣服の損傷などの事故を引き起こしていた。このため濃硫酸を用いる化学実験は、学校現場で回避される傾向が強い教材であった。

2. 研究の目的

本研究ではハイリクナ試薬である濃硫酸を、シリカゲルに担持することで固体試薬化し、これを化学実験に供することで安全で扱いやすい試薬にすることを目的とした。以下、この試薬を硫酸シリカゲルと記す。シリカゲルとジクロロ硫酸とを反応させることで硫酸をシリカゲルに担持させた試薬は文献既知であるが¹⁾、高等学校の現場でこの試薬を調製することは困難である。またシリカゲル粉末に濃硫酸を含浸させる方法で調製された硫酸シリカゲルは市販されているが、高価であり高等学校で購入して実験に使用することは難しい。今回我々は、乾燥させたクロマトグラフィー用シリカゲルと濃硫酸を質量比 1 : 1 で混合する方法で安価に硫酸シリカゲルを調製し(50wt% ; 以下、特に記述しない限りこの混合比で調製した硫酸シリカゲルを用いる)と記す²⁾、これを用いる無機化学および有機化学分野の実験教材を開発した。なおこの硫酸シリカゲルでは、シリカゲル表面のシラノール基との水素結合によって硫酸が担持されていると考えられる(図 1)。この硫酸シリカゲルをろ紙上に置いておる紙の炭化が進行せず、濃硫酸に比べて取り扱いが容易な試薬である。

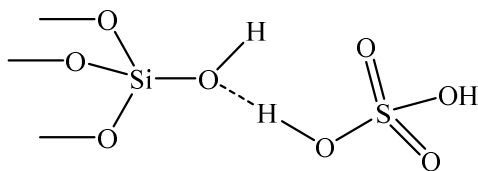


図 1 硫酸シリカゲルの構造

3. 研究の方法

硫酸シリカゲルを用いる実験教材として、以下のものの検討結果を報告する。

- 硫酸を反応試薬として用いる実験
- ・塩化水素の発生 ・臭素とヨウ素の発生 ・銅との反応
 - ・ベンゼンのスルホン化
- 硫酸を酸触媒として用いる実験
- ・セルロース、デンプンの加水分解 ・酢酸のエステル化

4. 研究成果

4.1. 硫酸を反応試薬として用いる実験

4.1.1 塩化水素の発生



図 2 塩化水素の検出
左から pH 試験紙, 硝酸銀水溶液,
濃アンモニア水との接触

試験管中における硫酸シリカゲルと塩化ナトリウムとの反応による塩化水素の発生実験を検討した。塩化水素の効率よい発生のためには、微量の水を添加する必要があった。沸騰水による加熱を行いながら (>95 °C) 反応を行い、最適な条件における塩化水素の収率は塩化ナトリウムの質量を基準として約 30%であった。生徒実験として行う場合には、試験管内で発生した気体を、駒込ピペットを用いて吸引・採取し、これを湿らせた pH 試験紙、別の試験管中に入れた硝酸銀水溶液の表面、濃アンモニア水をつけたガラス棒に接触させることで確認できた(図 2)。

4.1.2 臭素とヨウ素の発生

硫酸シリカゲル、酸化マンガン(IV) MnO_2 、臭化カリウムまたはヨウ化カリウムを用いて、試験管中で臭素 Br_2 またはヨウ素 I_2 を発生させる実験を検討した。これらの場合にも微量の水を添加することが必要であった。臭素の発生は 70 °C の湯浴による加熱によって進行し、最適条件における臭素の収率は MnO_2 の質量を基準として約 70%であった。

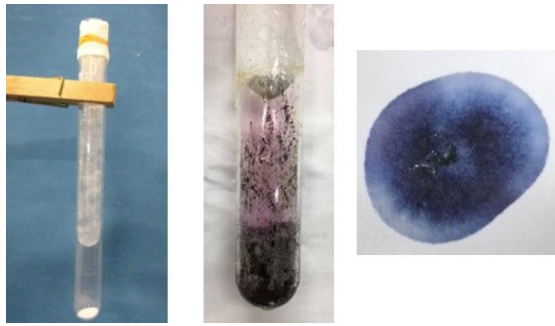


図3 ヨウ素発生の実験

左から装置全体，反応の様子，ヨウ素デンプン反応

ン反応)が観察された(図3右側の写真)。現在，基質をコンブ灰や輸入品のヨウ素サプリメント，ヨウ素配合食塩に変えた実験を継続的に検討している。

4.1.3 銅との反応

試験管中における硫酸シリカゲルと銅との反応による二酸化硫黄の発生および銅()イオンの生成を確認する実験を検討した。この実験では，銅片として市販の銅製タワシを5mmの長さに切断したものをを用いた。砂皿を用いてガスバーナーで加熱することで反応を進行させた(反応温度：約450℃)。最適な条件で発生した二酸化硫黄は，銅片の質量を基準として12%であった(加熱時間5分)。生徒実験として行う場合には，試験管内で発生した気体を，駒込ピペットを用いて吸引・採取し，これを希薄なヨウ素 - ヨウ化カリウム水溶液に通じるとヨウ素の退色が観察された。また硫化水素の飽和水溶液に通じると，硫黄の生成による白濁が観察された。反応後の試験管を室温まで放冷した後に水とアンモニア水を加えて振り混ぜると，テトラアンミン銅()イオンの生成による深青色が観察される。これによって銅()イオンが生成していることが確認できた。

4.1.4 ベンゼンのスルホン化

この実験では硫酸含有率が40wt%の硫酸シリカゲルを用いた。反応装置には，図3左側の写真に示した試験管を二重に装着したものをを用いた(但し，内部の試験管には何も入れない)。外側の試験管内に硫酸シリカゲルを入れた後，これをガスバーナーで30秒間加熱すると白煙(硫酸ミスト)が発生する。内側の試験管を取り出してベンゼンを滴下し，再び内側の試験管を装着して室温で10分間静置した(反応温度170℃→25℃)。最適条件でのベンゼンスルホン酸の収率はベンゼンの質量を基準として79%であった。一方，同じ条件で濃硫酸を用いてベンゼンのスルホン化を行うと，ベンゼンスルホン酸の収率は40%，1,3-ベンゼンジスルホン酸の収率は14%であった。このように硫酸シリカゲルを用いるベンゼンのスルホン化は，濃硫酸を用いる方法に比べて収率と選択性の面で優れていた。

生徒実験におけるベンゼンスルホン酸の検出では，ベンゼンスルホン酸ナトリウムとカチオン性染料であるエチルバイオレットとがイオン対を形成する性質を利用した。反応後の混合物を，水酸化ナトリウム水溶液を用いて中和し(pH8程度まで)，試料溶液とする。試料溶液の一部を採取してpH3.2緩衝溶液(酢酸ナトリウム水溶液+塩酸)，0.05wt%エチルバイオレット水溶液，トルエンを加えて振り混ぜて静置すると，有機層に青色が観察された。また試料溶液の一部を採取してpH3.2緩衝溶液， α -シクロデキストリン水溶液，エチルバイオレット水溶液，ソフトタイプのPVCシート(厚さ0.15mmを1.0cm×3.5cmに切断したものを)を1枚入れ，約50℃

	イオン交換水	標準溶液	試料溶液
トルエン抽出法			
PVCシート染色法			

図4 ベンゼンスルホン酸の検出

ヨウ素の発生では，反応容器である試験管に，氷水を入れた径の小さい試験管を挿入した装置を用いた(図3左側の写真)。この装置を用いることで，発生したヨウ素の蒸気の色を観察すると共に，ヨウ素の昇華と凝華を観察することができる。ヨウ素の発生は70の湯浴による加熱で定量的に進行した。図3中央の写真のように，反応中に紫色の気体が発生し，内部の試験管底部に黒紫色の結晶が付着した。この結晶の一部をろ紙上にとり，デンプン水溶液を滴下すると濃青色の呈色(ヨウ素デンプン

反応)が観察された(図3右側の写真)。現在，基質をコンブ灰や輸入品のヨウ素サプリメント，ヨウ素配合食塩に変えた実験を継続的に検討している。

の湯浴中で10分間加熱した。シートを取り出して水洗し，ろ紙上で水分をふき取り，PVCシートの染色を観察すると青色の着色が観察された。検出実験の結果を図4に示す。カチオン性染料を用いる芳香族スルホン酸塩の検出反応は高等学校では学習しないので，イオン交換水(ブランク)と標準溶液としてベンゼンスルホン酸ナトリウム水溶液を用いる実験を併行して行う。現在，この反応を応用してドデシルベンゼンのスルホン化(陰イオン界面活性剤の合成)，ポリスチレンのスルホン化による陽イオン交換樹脂の製造と性能評価の実験，1-ドデカノールのモノ硫酸エ

ステル化（陰イオン界面活性剤の合成）を継続的に検討中である。

4.2 硫酸シリカゲルを酸触媒として用いる実験

4.2.1 セルロースの加水分解

酸触媒として硫酸シリカゲルを用いるセルロースの加水分解実験を検討した。あわせて、反応性が異なるセルロース繊維（綿とレーヨン）の加水分解されやすさを比較する実験を検討した。

加水分解実験の条件検討には市販試薬のセルロース粉末（コットンリンター）を用いた。内径 18 mm の試験管にセルロース粉末、硫酸シリカゲルを入れ、ガラス棒で 1 分間撹拌した。これに水を加え、95 °C のウォーターバス中で加熱した。氷浴で冷却した後、水酸化ナトリウム 1 粒を加えて中和した。ここにフェーリング液を加え、95 °C のウォーターバスで加熱した。このとき生成した酸化銅（ Cu_2O ）の量を比べることで加水分解によって生成するグルコースなどの還元糖の量がわかるので、これによって反応の進行の程度を調べた。セルロースの加水分解はこの条件で円滑に進行することがわかった。次に市販の多織交織布から採取した綿糸とビスコースレーヨン糸を用いて、同様に加水分解を行った。図 5 の写真のように、レーヨン糸と綿糸から生成する酸化銅（ Cu_2O ）の量に明確な差が見られ、加水分解の難易によって綿とレーヨンを判別できることがわかった。綿とレーヨンは共にセルロースからなる繊維であるが、平均重合度、結晶領域の割合および結晶構造が異なる。レーヨンの方が加水分解されやすいのは、主に結晶化度の差によるものと考えられる。

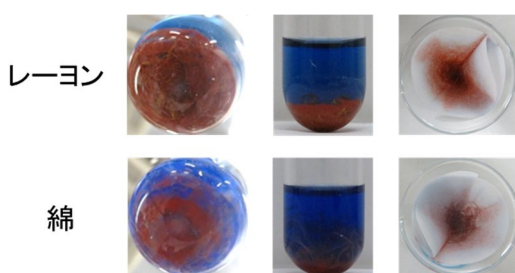


図 5 綿とレーヨンの加水分解

さらに硫酸シリカゲルを用いてセルロース粉末および可溶性デンプンを基質とする加水分解されやすさの比較を行った。この場合も生成する酸化銅（ Cu_2O ）の量に明確な差が見られ、硫酸シリカゲルを用いる方法でもセルロースとデンプンにおける加水分解されやすさの相違を示すことができた。

4.2.2 酢酸のエステル化

酢酸とアルコールとの縮合によるエステル合成を検討した。反応条件の検討には、1 - ヘキサノールを用いた。一般にカルボン酸とアルコールの縮合によるエステル合成では、カルボン酸またはアルコールの一方を過剰に添加するが、本検討では試験管中で等物質量（10 mmol）の酢酸と 1 - ヘキサノールに 6 mol% 相当量の硫酸を含む硫酸シリカゲル（50% wt）を混合して、沸騰水浴で加熱した。反応開始後 10 分で平衡状態となり、70% の収率で酢酸ヘキシルが生成した。なおエステルの収率はガスクロマトグラフィーによる分析によって求めた。

アルコールを変えて同様の条件で反応を行い、各種酢酸エステルの収率を求めた（図 6）。第一級アルコールの場合には酢酸ヘキシルと同等またはやや低い収率で対応するエステルが生成したが、1 - ヘキサノールの構造異性体である第二級アルコール 2 - ヘキサノールではエステルの収率が大きく低下した。さらに第三級アルコール 2 - メチル - 2 - ペンタノールを用いると、

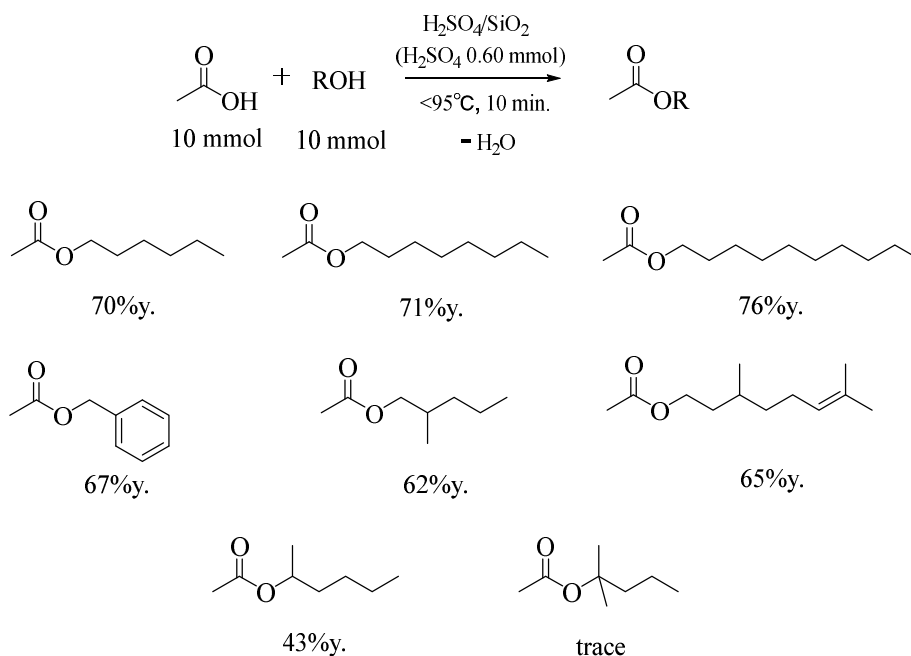


図 6 酢酸エステルの合成

エステルは痕跡量しか生成しなかった。これはアルコールの分子内脱水によるアルケンが原因と考えられる。

生徒実験における反応用の装置には、図 3 に示した試験管を二重に装着したものをを用いる。反応混合物をピペットでビーカー内に 1 滴分採取し、水で希釈することで各エステルに特有の香気を嗅ぐことができる。現在、この反応をカラム内で行う実験法についても継続的に検討を行っている。

(引用文献)

- 1) A.R.Hajipour, Bi Bi F. Mirjalili, Amin Zarei, Leila Khazdooz, A. E. Ruoho, *Tetrahedron* **2004**, *45*, 6607.
- 2) 富士フイルム和光純薬工業株式会社 , <https://astamuse.com/ja/published/JP/No/2009280453>
(2021 年 8 月確認)

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 栗城鮎美, 井上正之	4. 巻 67
2. 論文標題 硫酸シリカゲルを用いるベンゼンのスルホン化	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 化学と教育	6. 最初と最後の頁 500-503
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.20665/kakyoshi.67.10_500	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている(また、その予定である)	国際共著 -

1. 著者名 吉川翔吾, 井上正之	4. 巻 67
2. 論文標題 安全なセルロースの加水分解実験 - シリカゲルに含浸させた硫酸の利用 -	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 化学と教育	6. 最初と最後の頁 564-567
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.20665/kakyoshi.67.11_564	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている(また、その予定である)	国際共著 -

〔学会発表〕 計7件（うち招待講演 0件/うち国際学会 0件）

1. 発表者名 四元一輝, 井上正之
2. 発表標題 硫酸鉄(III)水和物を用いたヨウ素の発生実験の開発
3. 学会等名 日本化学会第100春季年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 小笠原千尋, 井上正之
2. 発表標題 硫酸シリカゲルを用いたバッチ型エステル化反応
3. 学会等名 日本化学会第100春季年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 森遼介, 井上正之
2. 発表標題 硫酸シリカゲルを用いたカラム内エステル化反応
3. 学会等名 日本化学会第100春季年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 中山聖斗, 井上正之
2. 発表標題 硫酸シリカゲルを用いたベンゼンからアゾ染料を合成するマイクロスケール実験
3. 学会等名 日本化学会第100春季年会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 栗城鮎美, 井上正之
2. 発表標題 硫酸シリカゲルを用いた合成洗剤の製造実験
3. 学会等名 日本化学会第99春季年会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 笠井優花, 井上正之
2. 発表標題 硫酸シリカゲルを用いた無機化学実験の開発
3. 学会等名 日本化学会第99春季年会
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 中山聖斗, 井上正之
2. 発表標題 硫酸シリカゲルを用いてベンゼンからアゾ染料を合成するマイクロスケール実験
3. 学会等名 日本化学会第99春季年会
4. 発表年 2019年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
---------------------------	-----------------------	----

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------