

シリカゲルを触媒とした新しいエステルの合成法

31期 H.N.

1. はじめに

本校化学部では、気相中で、シリカゲルがカルボン酸とアルコールのエステル化を触媒することを見つけた。しかし、気相中の反応では、生成したエステルがシリカゲルに吸着され、また抽出しようとしてもエステルが加水分解してしまうため、生成量などを評価することはできなかった。そこで、カルボン酸とアルコールに直接シリカゲルを入れ、生成したエステルを蒸留により取り出せないか（以下、この方法を蒸留法と呼ぶ）、検討した。

2. 研究内容

① 蒸留法の確立

図1のような装置を組み立て、大型試験管(外径 30 mm)に青色シリカゲル(中粒)10.00 g、98%ギ酸 10.00 mL、メタノール 10.00 mL、を入れ、シリコン栓付き誘導管を取り付けて 55 °C の湯浴で1時間加熱した。流出物を試験管に集め、その質量を測った。得られた生成物の密度を測定したところ、ほぼギ酸メチルと一致した。ギ酸メチルの沸点がメタノールとギ酸に

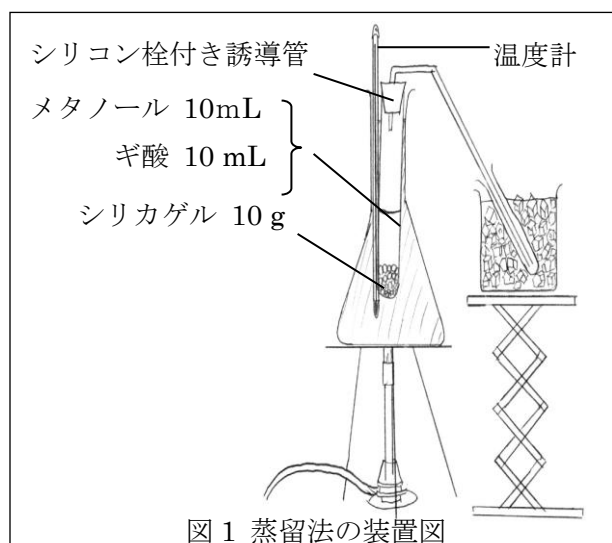


図1 蒸留法の装置図

比十分に低かったため、高純度のギ酸メチルを得ることができたと考えられる。ギ酸メチルが十分に得られたため、これ以降の実験は、特に記述が無い限りすべて蒸留法で行った。

② シリカゲルの種類

市販のシリカゲルには、青色シリカゲル(CoCl_2 含有)と白色シリカゲルがある。そこで、両者で、収率に違いがあるかどうかを調べた。

結果は、表1のようになった。青色シリカゲルを入れたときの方が収率は高くなった。このことから、シリカゲルの他にコバルト(II)イオンも触媒として作用しているのではないかと考えられる。そこで、他の金属イオンも触媒として作用するものがあるかもしれないと考え、白色シリカゲルに金属塩を加えて検討した。

表1 シリカゲルの種類での収率の違い

シリカゲル	生成量(g)	収率(%)
白色	10.255	67.5
青色	10.506	69.2

シリカゲルに金属塩を加えて検討した。

③ 金属イオンの触媒能

表2 金属塩を加えた場合の収率

②の仮説を確かめるために、白色シリカゲルに、9種類の金属イオンを加えてエステルの生成量を調べた。なお、金属塩は、2 mmolになるように加えた。コバルト(Ⅱ)イオンのみならず、他の金属イオンにおいても、収率が向上したものが多かった。特にアルミニウムイオンと鉄(Ⅲ)イオンのときに収率が高くなった。

触媒	生成量(g)	収率(%)	触媒	生成量	収率
NaCl	10.219	68.9	CoCl ₂	11.048	74.4
MgCl	10.466	70.5	NiCl ₂	10.942	73.7
AlCl ₃	11.270	75.9	CuCl ₂	11.006	74.2
FeCl ₃	11.116	74.9	ZnCl ₂	10.676	71.9
FeSO ₄	9.512	64.1	SnCl ₄	10.767	72.6

④ アルコールとカルボン酸の混合比

エステルの生成反応は、可逆反応であることが知られており、アルコールまたはカルボン酸の割合を変化させれば、エステルの生成量も変化すると考えられる。そこで、収率を向上させるために、加えるアルコールまたは、カルボン酸の割合を変えて調べた。なお、この実験では、金属イオンを加えずに行った。

その結果、メタノールとギ酸を2:1の割合で混合して反応させたとき、収率は88.6%まで向上させることができた。

表3 ギ酸 10 mL に加えたメタノールの体積

表4 メタノール 10 mL に加えたギ酸の体積

加えたメタノールの体積(mL)	総質量(g)	収率(%)
1.00	0.010	0.7
2.00	0.017	0.6
5.00	2.016	26.5
8.00	7.425	61.1
10.00	10.183	67.0

加えたギ酸の体積(mL)	総質量(g)	収率(%)
1.00	0.031	2.0
2.00	0.994	31.9
5.00	6.905	88.6
8.00	8.845	70.9
10.00	10.183	67.0

3. まとめと今後の展望

以上のことから、メタノールとギ酸にシリカゲルを加えて55℃、1時間加熱すると、高純度でギ酸メチルが得られることが分かった。さらに、アルミニウムイオンや鉄(Ⅲ)イオンを加えると収率が向上し、メタノールとギ酸の割合を変えることで、88.6%の収率でエステルが得られた。これらの結果を踏まえ、メタノールとギ酸を2:1、白色シリカゲルと塩化鉄(Ⅲ)を加え、95%もの収率でギ酸メチルを得ることができた。今後は、塩化鉄(Ⅲ)以外の金属イオンを加えてギ酸とメタノールの量を変化させて調べて行く。