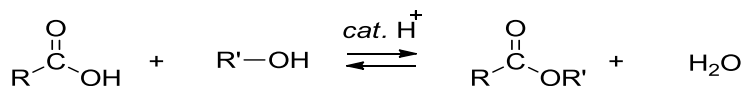


シリカゲルを酸触媒とした有機合成

31 期 H.W.

1.はじめに

高校の実験室でエステルを合成するときは、濃硫酸を触媒としてカルボン酸とアルコールを反応させる。この方法はフィッシャーエステル化と呼ばれる反応が式(1)で可逆的に変化するが、炭素数の大きいアルコールや級数の高いアルコール、フェノール類を用いたエステルの合成は難しいことが知られている。



式 I エステルの可逆反応

本校化学部では、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。このときギ酸とメタノールを使うと、蒸留により高い収率でギ酸メチルが得られることがわかっている。

そこで本研究では、

(1). 様々なエステルの合成と評価

- ①アルコールの級数とエステルの生成速度
- ②アルコールの炭素数とエステルの生成速度
- ③フェノールのエステル化

(2). シリカゲルを酸触媒とした有機合成反応

- ①アルコールの酸触媒脱水反応
- ②アセトアニリドの合成

について検討した。ここでは(1). ①と(2). ①について紹介する。

2.研究内容

(1). ① アルコールの級数とエステルの生成速度

級数の違いによる反応性を調べるためには、炭素数が4以上のアルコールを用いる必要があるが、得られるエステルの沸点が高いため、蒸留によって取り出すことはできない。そこでカルボン酸の炭素数を増やし、固体のカルボン酸が反応開始から溶け残りが消えるまでに要する時間で評価できないかと考えた。

方法

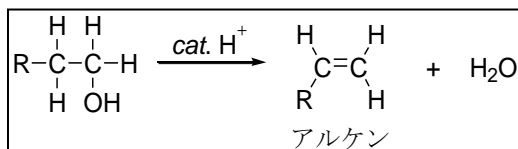
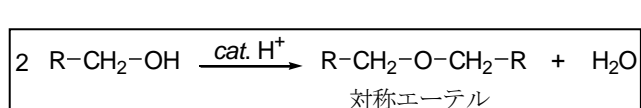
試験管に、青色シリカゲル 1.00 g、安息香酸、C₄H₉OH 3.00 mL を加え、50 °C で2時間反応させた。安息香酸については、安息香酸の C₄H₉OH(*n*-C₄H₉OH, *i*-C₄H₉OH, *sec*-C₄H₉OH, *tert*-C₄H₉OH)に対する溶解度を調べて溶解度曲線を作成し、その溶解度曲線より求めた 50 °C での溶解度にさらに 0.50 g を加えた。

結果

$i-C_4H_9OH > n-C_4H_9OH > tert-C_4H_9OH > sec-C_4H_9OH$ の順で安息香酸が減っていった。したがって、反応速度は級数ごとに見ると、1級 > 3級 > 2級の順番に速くなっている。よって、フィッシャーエステル化では合成困難な級数の大きいアルコールについても、シリカゲルを使えば合成できることがわかった。

(2). ① アルコールの酸触媒脱水反応

アルコールは酸触媒とともに加熱すると脱水反応が起こり、低温ではエーテルが生成し(式II)、高温ではアルケンが生成する(式III)。この反応をシリカゲルを用いて行えないかと考えた。



式II 低温下でのアルコールの酸触媒脱水反応

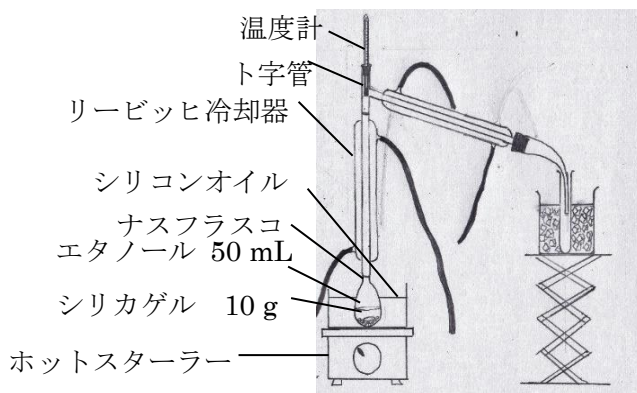
方法

図Iのように装置を組み立て、蒸気の温度を確認しながら流出物を5 mL ずつ試験管にとり、流出物の密度を測った。

結果

流出時の温度と流出物の密度は表Iのようになった。流出物はシリコンオイルを200℃以上に加熱したため、エタノールが主成分となっていることがわかるが、流出時の温度が69℃までは密度がエタノールより低いため、流出物にジエチルエーテルが含まれていると考えられる。また、69℃を超えるとエタノールの密度に近づいていることから、ジエチルエーテルの量が減ってエチレンが増えていると考えられる。各流出物に臭素水を2 mL ずつ加えたところ、臭素水の色が薄くなった。このことから流出物にエチレンが含まれていたことがわかった。

式III 高温下でのアルコールの酸触媒脱水反応



図I 装置図

表I 得られた流出物の密度と蒸気の温度の関係

流出時の温度(℃)	流出物の密度(g/cm ³)			
	1回目	2回目	3回目	平均
① 60~68	0.781	0.781	0.787	0.783
② 68~69	0.775	0.778	0.776	0.776
③ 69~70	0.793	0.791	0.786	0.790

エタノールの密度 : 0.787 g/cm³

ジエチルエーテルの密度 : 0.710 g/cm³

3.まとめと今後の展望

本研究でシリカゲルを酸触媒として用いれば、フィッシャーエステル化では合成困難なエステルの合成や、アルコールの酸触媒脱水反応やアミド化も起こることがわかった。生成量や収率を評価することができなかつたので、今後どのように評価するか検討してゆきたい。