

プロトンタイプ Y 型ゼオライトを用いた安全なエステル化反応の確立

石川 海音、竹俣 楓、大貫 礼乃、木村 温佳、高橋 剛*

茨城県立日立第一高等学校 化学部 〒317-0063 茨城県日立市若葉町 3-15-1

(2021 年 7 月 12 日 受付 ; 2021 年 10 月 6 日 受理)

Abstract

一般に、エステル化反応において濃硫酸が酸触媒・脱水触媒として用いられているが、人体への危険性が極めて高い。一方、プロトンタイプ Y 型ゼオライト “H-FAU” は安全な結晶酸化物であり、酸触媒・脱水触媒としての働きを有する。そこで本研究では、この H-FAU を用いた安全なエステル化反応の確立を目的とした。

長軸の長さ (長径) の異なる 3 種類のエステルとして、サリチル酸メチル、プロピオン酸エチル、プロピオン酸プロピルの合成を試みた。長径の大きいサリチル酸メチルは合成されなかったが、プロピオン酸エチル及びプロピオン酸プロピルは合成されたことが分かった。これらの結果から反応物の長軸の長さ (長径) が、ゼオライトの細孔径以下である場合、エステル化反応においてプロトンタイプ Y 型ゼオライトを触媒として用いることが可能であると示唆された。

Introduction

エステル化反応とは、カルボン酸とアルコールの脱水縮合によってエステルが合成される可逆反応であり、サリチル酸とメタノールの反応により生じるサリチル酸メチルが知られている¹⁻³⁾。生成物であるエステルは特有のにおいを持ち化学変化が判断しやすいため、高校化学における化学実験として頻繁に利用されている。一般にエステル化反応では、酸触媒作用と脱水作用を持つ濃硫酸が用いられている。しかし、濃硫酸は人体への危険性が極めて高いという問題点がある。

ゼオライトは洗剤や沸石などに用いられている物質である。主にケイ素、酸素及びアルミニウムからなる結晶酸化物であり、三次元の規則的な立体構造を形成している。図 1 にプロトンタイプ Y 型ゼオライト “H-FAU” の構造を示した⁴⁾。

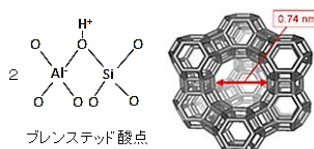


図 1 プロトンタイプ Y 型ゼオライト “H-FAU” の構造

図 1 から、H-FAU はその構造上、アルミニウムとケイ素が互いに酸素を共有するため、ケイ素の周りでは中性になる。アルミニウム付近は負に帯電するため、水素イオンが骨格内に組み込まれ、酸触媒としての働きを有する。また、構造中に 0.74 nm の細孔を持つため、そこに水分子を取り込むことで、脱水作用も有する。したがって、“H-FAU” は濃硫酸と同様に酸触媒作用と脱水作用を持つが、固体であるため「触れる酸」「丈

夫な酸」としての利点がある³⁾。

そこで本研究では、酸触媒・脱水触媒として濃硫酸の代わりにプロトンタイプ Y 型ゼオライト “H-FAU” を用いた安全なエステル化反応の確立を目的とした。

サリチル酸メチルの合成

高校化学では有名なエステル化反応による生成物であるサリチル酸メチルの合成を、触媒として濃硫酸^{5,6)} 及びプロトンタイプ Y 型ゼオライト “H-FAU” を用いて行った。

Experimental

試薬

エタノール (関東化学 鹿一級)、サリチル酸 (関東化学 鹿一級)、濃硫酸 (関東化学 鹿一級)、氷酢酸 (関東化学 鹿一級)、プロトンタイプ Y 型ゼオライト (HS-320 富士フィルム和光純薬株式会社)、プロピオン酸 (関東化学 鹿一級)、プロパノール (関東化学 鹿一級)、ヘキサン (関東化学 鹿一級)、無水硫酸ナトリウム (関東化学 鹿一級)、メタノール (関東化学 鹿一級)

実験器具

温度計、攪拌子、アリーン冷却器、ガラス棒、スタンド、1000 mL ビーカー、超音波洗浄機、100 mL ビーカー、分液漏斗、ホットプレートスターラー、丸底フラスコ、薬さじ、薬包紙、ろ紙、漏斗

実験操作

I. 濃硫酸触媒を用いた合成実験

- ① メタノールに硫酸ナトリウムを十分に加え、脱水処理を行った。

* Corresponding author. e-mail address: tsuyoshi.cndct@***.***

*** = gmail.com

Present address : 茨城県立海洋高等学校

〒311-1214 茨城県ひたちなか市和田町 3 丁目 1-26

- ② サリチル酸 2.0 g、脱水処理したメタノール 10 mL、濃硫酸 3 mL を測り取り、丸底フラスコに加え、40 分間加熱還流した。その実験の様子を図 2 及び図 3 に示した。
- ③ ②により生成した生成物の匂いを確認した。

II. プロトンタイプ Y 型ゼオライト触媒を用いた合成実験

- ① プロトンタイプ Y 型ゼオライト “H-FAU” に 5 分間マイクロ波を照射し、水を取り除いた。
- ② メタノールに硫酸ナトリウムを十分にに加え、脱水処理を行った。
- ③ サリチル酸 2.0 g、①及び②で処理した H-FAU 0.50 g、及びメタノール 10 mL を丸底フラスコに加え、40 分間加熱還流した。
- ④ ③により生成した生成物の匂いを確認した。

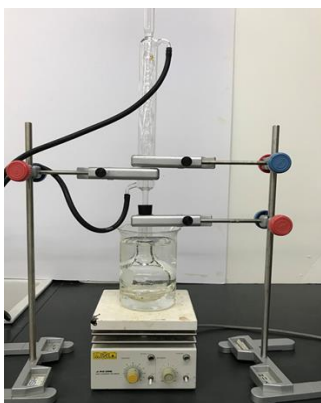


図 2 加熱還流装置



図 3 加熱還流の様子

Results and Discussion

濃硫酸を触媒として用いた場合、サリチル酸メチル特有の鎮痛塗布薬の匂いと油状の液体が確認できたため、サリチル酸メチルが合成されたと考えられる。一方、プロトンタイプ Y 型ゼオライト “H-FAU” を触媒

として用いた場合、特有の匂いと油状の液体は確認できなかった。

図 4 にサリチル酸及びメタノールの構造と、表 1 にサリチル酸及びメタノールの長軸の長さ（長径）を示した。図 4 及び表 1 から、サリチル酸の長軸は H-FAU の細孔径よりも大きいことがわかった。したがって、本実験で用いた H-FAU の細孔内にサリチル酸が入ることができずメタノールとのエステル化反応が起こらなかったと考えた。

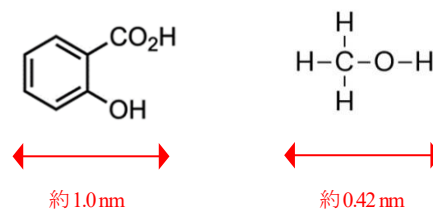


図 4 サリチル酸及びメタノールの構造

表 1 H-FAU の細孔径、サリチル酸及びメタノールの長さ
H-FAU の細孔径は 0.74 nm である。

物質名	長径 (nm)
サリチル酸	1.00
メタノール	0.42

プロピオン酸エチルおよびプロピオン酸プロピルの合成

プロトンタイプ Y 型ゼオライト “H-FAU” を用いたエステル化反応において、H-FAU の細孔径と反応物及び生成物の大きさとの関係进行评估するため、H-FAU の細孔径よりも小さな長軸構造のプロピオン酸エチル及びプロピオン酸プロピルの合成を行った。試薬及び実験器具は、サリチル酸メチルの合成実験と同様である。ただし、ガスクロマトグラフ質量分析計 “GC-MS”（島津製作所 GCMS-QP5050A）を用い、生成物の有無を評価した。

Experimental

I. 濃硫酸触媒を用いた合成実験

- ① 各種カルボン酸 10 mL、各種アルコール 20 mL、濃硫酸 3.0 mL を測り取り、丸底フラスコに加え、図 2 及び図 3 に示したように 40 分間加熱還流した。
- ② ①の溶液を常温になるまで放置した。
- ③ ②の溶液に 10 %炭酸水素ナトリウム水溶液を十分にに加え、濃硫酸を中和した。
- ④ ③のろ液にヘキサンを加えて、生成物と未反応物を抽出した。

- ⑤ 生成物と未反応物のヘキサン溶液を GC-MS で測定を行った。測定条件は、カラム温度 100 °C、気化室温度 150 °C、及び測定量 2 μ L とした。

II. プロトンタイプ Y 型ゼオライト触媒を用いた合成実験

- ① プロトンタイプ Y 型ゼオライト “H-FAU” に 5 分間マイクロ波を照射し、水を取り除いた。
- ② 各種カルボン酸を 10 mL、各アルコール 20 mL を測り取り、及び①で処理した H-FAU 0.50 g を丸底フラスコに加え、図 2 及び図 3 に示したように 40 分間加熱還流した。
- ③ ②の溶液を常温になるまで放置した後、超音波洗浄機にかけ、H-FAU の細孔内から生成物と未反応物を分離した。
- ④ ③の溶液をろ過し、H-FAU をろ別した。
- ⑤ ④のろ液にヘキサンを加えて、生成物と未反応物を抽出した。
- ⑥ 生成物と未反応物のヘキサン溶液を GC-MS で測定を行った。測定条件は、カラム温度 100 °C、気化室温度 150 °C、及び測定量 2 μ L とした。

Results and Discussion

図 5 に、プロピオン酸エチル合成実験における反応溶液の GC-MS 測定結果を示した。図 5(A)及び(B)はそれぞれ、濃硫酸及びプロトンタイプ Y 型ゼオライト “H-FAU” を触媒として用いた結果である。図の横軸は分子量、縦軸はピーク強度を表している。図 5(A)及び(B)ともに分子量が 102 においてプロピオン酸エチルのピークが確認できた。よって、プロピオン酸エチルはどちらの触媒を用いた場合でも合成されることが分かった。

図 6 にプロピオン酸プロピル合成実験から得られた反応溶液の GC-MS 測定結果を示した。図 6(A) 及び(B) は濃硫酸及びプロトンタイプ Y 型ゼオライト “H-FAU” を触媒として用いた結果である。図 6(A)及び(B)ともに分子量が 117 においてプロピオン酸プロピルのピークが確認できた。よって、濃硫酸、H-FAU を触媒として用いた場合のどちらでもプロピオン酸プロピルが合成されることが分かった。

表 2 にプロピオン酸エチル及びプロピオン酸プロピルの合成実験で用いた各反応物、合成された各生成物の分子の長軸の長さ(長径)を示した。表 2 より、本実験で用いた反応物及び得られた生成物は全て H-FAU の細孔径よりも小さいことが分かる。サリチル酸メチルの合成実験では H-FAU を触媒として用いた場合、エステル合成に必要なサリチル酸は H-FAU の長径よりも大きい、反応場である細孔内に入ることができずエステルは合成されなかった。図 5 及び図 6 に

示したように、反応物の長径が H-FAU の細孔径よりも小さい場合は、プロピオン酸エチル及びプロピオ

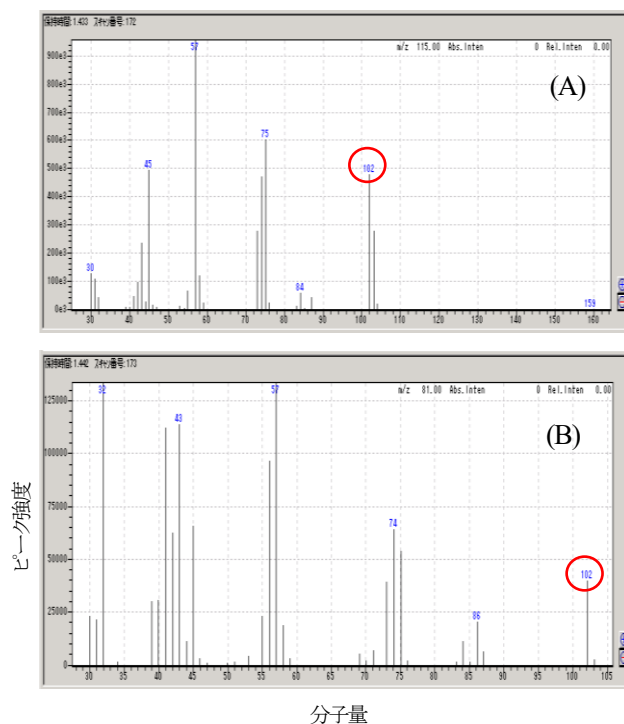


図 5 プロピオン酸エチル合成実験から得られた反応溶液の GC-MS 測定結果 (A)濃硫酸触媒及び(B) プロトンタイプ Y 型ゼオライト “H-FAU” 触媒

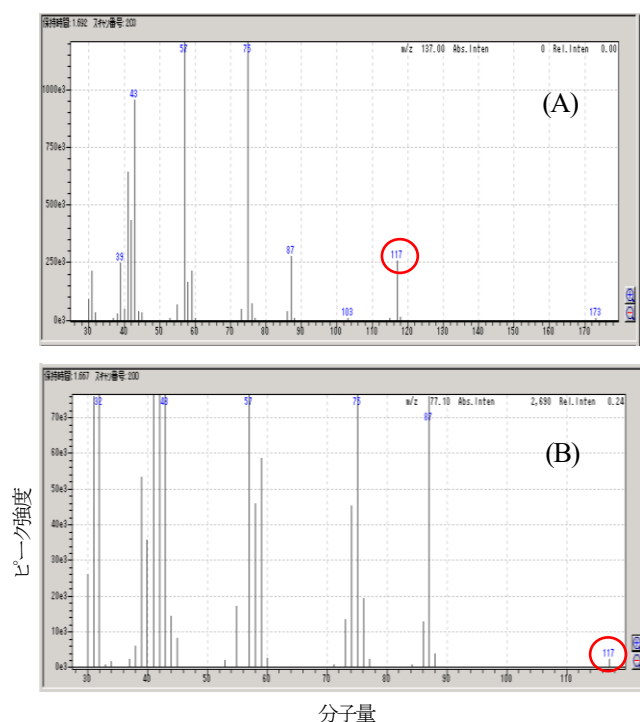


図 6 プロピオン酸プロピル合成実験から得られた反応溶液の GC-MS 測定結果 (A)濃硫酸触媒及び(B) プロトンタイプ Y 型ゼオライト “H-FAU” 触媒

表2 プロピオン酸エチル及びプロピオン酸プロピルの合成
実験で用いた各反応物、及び合成された各生成物の分子の長
軸の長さ(長径) H-FAU の細孔径は 0.74 nm である。

物質名	長さ (nm)
プロピオン酸	0.54
プロパノール	0.54
エタノール	0.45
プロピオン酸エチル	0.54
プロピオン酸プロピル	0.63

ン酸プロピルが合成された。本実験から、H-FAU の細孔径以下の長径をもつ反応物であれば、H-FAU 触媒によってエステルが合成されることが確認できた。また生成物であるエステルの長径も H-FAU の細孔径よりも小さいため、H-FAU の細孔から取り出すことが可能であると考えられる。したがって、H-FAU の細孔径と反応物及び生成物の大きさは深く関係していることが示唆された。

Conclusions

本研究から、プロトンタイプ Y 型ゼオライト “H-FAU” を触媒として用いたエステル化反応において、H-FAU の細孔径以下の長径である反応物であれば、エステルを合成できることが分かった。したがって、触媒として、濃硫酸の代わりにプロトンタイプ Y 型ゼオライト “H-FAU” を用いた安全なエステル化反応における条件を明らかにできた。

References

- 1) 松本 洋介 “スクエア 最新図説化学” 第一学習社 (2018)
- 2) 戸塚 雄式 “サイエンスビュー 化学総合資料” 実数出版株式会社 (2018).
- 3) 浜島 晃 “ニューステージ 新化学図表” 株式会社浜島書店(2017).
- 4) 東京工業大学 理学院 化学系 小松研究室の HP : <http://www.chemistry.titech.ac.jp/~komatsu/pages/zeolite.html>
- 5) 桑原 峻一郎 小林 宣 藤崎 元晴、『エステル合成における酸触媒の比較』
- 6) 村山 泰暉, 山口 悟, “サリチル酸/メタノール系における安全なサリチル酸メチルの合成” *student chemistry* (2021), **1**, 54-57.

Acknowledgement

今回、GC-MS 測定にあたって、茨城大学工学部物質科学工学科、福元 博基教授にご協力いただきました。この場をお借りして御礼申し上げます。