

# 硫酸を使わないエステル合成 —固体酸ナフィオン<sup>®</sup>の活用

SUDA Mitsuhiro

須田光広

金沢大学大学院自然科学研究科  
助教

HONDA Mitsunori

本田光典

金沢大学大学院自然科学研究科  
准教授

KUNIMOTO Ko-Ki

国本浩喜

金沢大学大学院自然科学研究科  
教授

高校や大学で行われている化学実験では、エステル合成の触媒として濃硫酸を用いるのが一般的である。しかし、硫酸は腐食性が強く皮膚につけると火傷や炎症をおこすため、取扱いには充分な注意が必要である。また、生成物との分離操作や使用後の廃酸処理などにおいても労力を要する。そこで、硫酸より安全で環境にも優しい触媒として、同じスルホ基をもつ固体酸のナフィオンに着目した。ここでは、エステル合成における固体酸ナフィオンの触媒としての可能性を紹介する。

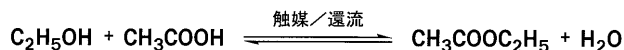
## 1 はじめに

アルコールとカルボン酸によるエステル合成は、もっとも親しまれた化学実験のひとつであり、私たちの大学も学生実験に取り入れている。大抵の教科書や実験書には、エステル合成の触媒として無機酸の硫酸が挙げられており<sup>1,2)</sup>、私たちの学生実験でも硫酸を使っている。しかし、触媒としての性能はともかく、劇薬である硫酸は、安全衛生や環境負荷の面からはあまり好ましい試薬とは言い難い。一方、アルミナなどの固体酸を用いたエタノールの脱水によるエチレン生成が本誌に報告されている<sup>3)</sup>。エステル合成についても、固体酸<sup>4)</sup>ナフィオンが触媒として有効であることが示されている<sup>4)</sup>。そこで、硫酸の代替触媒としての、固体酸ナフィオンの性能や取り扱いを検討した。

## 2 エステル合成

エステル合成は、アルコールとカルボン酸が脱水縮合してエステル結合を形成する反応である。反応を促進する触媒としては強酸を使用し、主に濃硫酸が用いられている。硫酸は反応系から水を取り除く脱水剤として、また、硫酸由来の水素イオンがカルボン酸のカルボニル酸素をプロトン化する酸触媒として働く。しかし、一度触媒として使用した硫酸を反応溶液から分離することは容易でなく、繰り返しの利用もできない。また、使用して残った硫酸は廃棄することになる。この廃酸処理の手間も厄介である。

今回の実験では、図1のようにアルコールとしてエタノール、カルボン酸として酢酸を使用し、エステルである酢酸エチルを合成した。この反応は平衡反応なので、反応が酢酸エチル生成側に傾くよう、酢酸 0.02 mol (1.14 mL) に対し 3 当量のエタノール 0.06 mol (3.50 mL) を用いた。



触媒: 硫酸 or ナフィオン

図1 酢酸エチルの合成。

触媒量の濃硫酸 0.05 mL またはナフィオン 0.5 g を加え、沸騰石代わりの攪拌子と共にこの混合液を冷却器、塩化カルシウム管を付したナス形フラスコに入れ、エタノール還流温度に加熱しマグネチックスターラーで激しく攪拌して反応を行った(図2)。生成した酢酸エチルはガスクロマトグラフィーにて内部標準 2 点検量法で定量し、収率を評価した。

今回硫酸の代替触媒として検討したナフィオンが硫酸と大きく違う点は固体酸であることである。固体であるため、反応後に生成物から分離・回収も濾過により容易にでき、繰り返し使用することもできる。ナフィオンは炭素-フッ素骨格の主鎖とスルホ基を持つパーフルオロアルキル側鎖から構成される高分子材料であり、図3のような構造をしている。私たちが今回使用したナフィオンはアルドリッチ社製の SAC-13 であり、図4のようなアモルファスシリカ上にナフィオンを被覆させた長さ 2~8 mm、平均直径 0.8~1.0 mm の白い棒状の固体である。

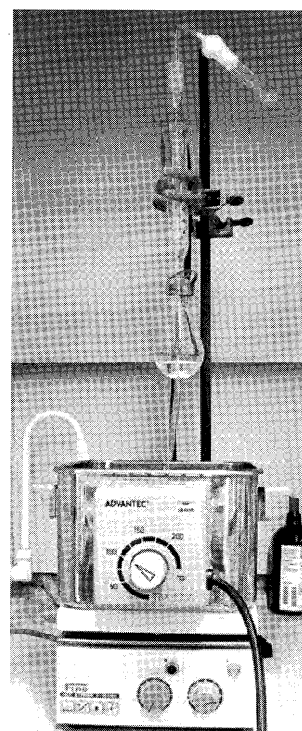


図2 還流装置。

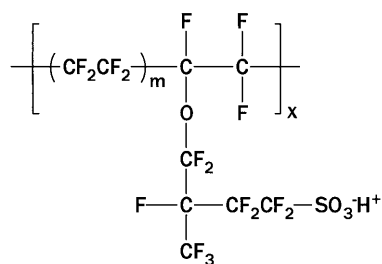


図3 ナフィオンの構造式。



図4 ナフィオンの写真。

### 3 触媒活性の比較実験

まず、硫酸とナフィオンの触媒活性<sup>\*2</sup>を比較した。硫酸とナフィオンそれぞれを触媒として用いたエステル合成の収率の経時変化を図5に示した。硫酸では、反応時間10分で早くも平衡に達し、収率は84.7%を示した。速やかな反応の進行から、硫酸の触媒活性の高さが分かり、触媒としての優秀さを確認できた。一方のナフィオンでは、反応が平衡に達するのに180分かかり、収率は74.0%であった。ゆっくりとした反応進行で触媒活性は硫酸に劣る結果となった。ナフィオンが不均一系触媒<sup>\*3</sup>である点、また硫酸には触媒としての働きのほかに反応系中から水を取り除く脱水作用もあり、このような差が出た原因であると考えられる。

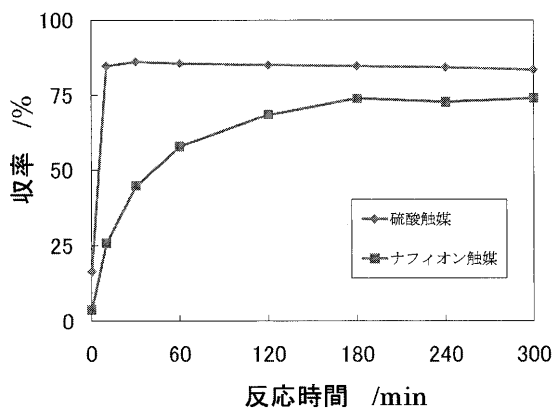


図5 触媒による酢酸エチルの合成反応の進行。

### 4 ナフィオンの繰り返し利用

次にナフィオンの繰り返し利用について検討した。反応後に混合液を濾過してナフィオンを回収し、十分に水ですすぎ、120℃で15分間乾燥して再利用を行った。8回の繰り返し利用を試みた結果、図6のようにいずれの回でも反応の進行に変化はなく、ナフィオンは繰り返し利用できると分かった。

またアルコールをエタノールから1-ブタノールに変更

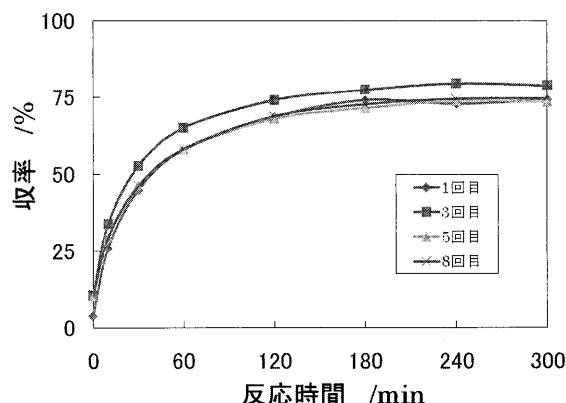


図6 ナフィオンの繰り返し利用効果。

して酢酸ブチルの合成実験も行ったが同様の結果を与えた。

以上のことから、ナフィオンは触媒活性では硫酸に劣るものの、繰り返し利用することができることから、コストや環境負荷の面では優れていることが判明した。

### 5 おわりに

従来のエステル合成実験には濃硫酸を触媒として用いることが一般的であり、そのことに疑問を挟む余地はなかった。昨今の安全衛生や環境への関心の高まりにより、より安全でリスクの少ない試薬が望まれている。今回、固体酸ナフィオンがエステル合成の触媒活性は硫酸に及ばないものの、繰り返し利用できるという利点を見出した。今後も継続して、優れた代替触媒を提案していきたい。

#### 参考文献

- 1) 清水かおり, 丸山雅雄, 化学と教育 1997, 45, 527.
- 2) 長谷川正, 今瀬慎宏, 山崎裕子, 化学と教育 1997, 45, 43.
- 3) 妻木貴雄, 化学と教育 1994, 42, 42.
- 4) W. Li, G.L. Zheng, P. Lu, *Chinese Chemical Letters*, 2005, 16, 23.

#### 用語解説

- \*1 固体酸：固体でありながら酸の特性を示す物質。  
 \*2 触媒活性：反応に対する触媒の働きの強さ。  
 \*3 不均一系触媒：反応物質と異なる相に存在する触媒。

#### すだ・みつひろ

筆者紹介 [経歴] 2003年9月岐阜大学大学院工学研究科博士後期課程物質工学専攻修了。2003年11月より大学院自然科学研究科助教。[専門] 有機化学, 高分子化学。[趣味] 読書, ジョギング, 温泉。[連絡先] 920-1192 金沢市角間町 (勤務先)。

#### ほんだ・みつり

筆者紹介 [経歴] 1992年3月金沢大学大学院工学研究科修士課程修了。2010年3月より大学院自然科学研究科准教授。[専門] 有機合成化学。[趣味] Mac。[連絡先] 920-1192 金沢市角間町 (勤務先)。

#### くにもと・こうき

筆者紹介 [経歴] 1980年9月京都大学大学院薬学研究科博士課程修了。2002年3月より大学院自然化学研究科教授。[専門] 生物有機化学, 分子分光学。[趣味] クラシック音楽鑑賞。[連絡先] 920-1192 金沢市角間町 (勤務先)。