

高校化学「エステルの合成」に関する教材研究（第2報）

－サリチル酸メチルおよび安息香酸メチルの合成－

山本 祥子*・島田 秀昭

Studies on the synthesis of ester used in high school chemistry (II): Synthesis of methyl salicylate and methyl benzoate

Shoko Yamamoto and Hideaki Shimada

(Received September 29, 2017)

The synthesis of ester is used as a teaching material in high school chemistry. Previously, we reported that the suitable conditions for the synthesis of ethyl acetate in safely and short time. In the present study, to obtain the suitable conditions for the synthesis the other esters such as methyl salicylate and methyl benzoate, we examined the effects of reaction temperature, reaction time and amount of saturated sodium hydrogen carbonate solution. Experimental conditions for the saponification reaction of methyl benzoate were also examined.

Key words : synthesis of ester, methyl salicylate, methyl benzoate, teaching material, high school chemistry

はじめに

高等学校化学「有機化合物の性質と利用」では、実験として、アルコールの性質を調べる実験やエステルの合成と加水分解に関する実験などが挙げられている¹⁾。ここで扱われるアルコール、カルボン酸およびエステルなどの官能基をもつ化合物は、多くの日用品に含まれており、日常生活に深く関わっているため、生徒の興味・関心をより高めることができると考えられる。

化学の教科書におけるエステル合成の実験例としては、主に酢酸エチルが取り上げられている²⁻⁵⁾。一方、サリチル酸メチルや安息香酸メチルは教科書や資料集ではあまり紹介されていないが、湿布薬や香水などの身近なものに含まれており、生徒が日常生活と結びつけて考えることが期待できる。また、固体酸（サリチル酸、安息香酸など）を用いて合成したエステルをけん化した場合、再び固体酸が現れるため、けん化が行われたことを視覚的に確認することができる。したがって、固体酸を用いてエステルを合成し、合成したエステルを用いてけん化反応を行う一連の実験は、実験教材として有用であると考えられる。

前報において、我々は酢酸エチルの合成を簡便かつ

安全で短時間に行うことができ、使用する濃硫酸を可能な限り少なくした実験条件を設定した⁶⁾。

本研究では、固体酸から合成するエステルとしてサリチル酸メチルおよび安息香酸メチルに着目し、これらのエステルの合成に及ぼす反応温度および反応時間の影響について検討した。また、実験廃液を少なくすることを目的として、エステルの合成に及ぼす飽和炭酸水素ナトリウム水溶液量の影響について検討した。さらに、合成した安息香酸メチルを用いたけん化反応の実験条件についても検討を加えた。

実験方法

1. 実験材料

サリチル酸、安息香酸、硫酸、メタノール、水酸化ナトリウムおよび炭酸水素ナトリウムは和光純薬社製、塩酸はシグマアルドリッチ社製のものを使用した。

2. エステル合成における実験条件の検討

1) 反応温度および反応時間の検討

サリチル酸 1.0 g、メタノール 1.0 mL をガラス試験管（φ 18 x 180 mm）に入れ混合した。さらに濃硫酸

* 熊本大学大学院教育学研究科

を 0.2 mL 加えてよく振り混ぜ、試験管にガラス管 (φ 7.0 x 300 mm) をゴム栓で装着し、電気水浴器で反応させた。反応温度は 70, 75 または 80°C, 反応時間は 3, 5, 7, 10 または 15 分で行った。反応終了後、試験管を流水で室温まで冷却し、反応液を飽和炭酸水素ナトリウム水溶液 50 mL の入った 100 mL ビーカーに加えて、得られた油滴の様子を観察し、臭いを確認した。生成したエステルの評価は、○, 油滴が確認された; △, 浮遊した油が確認された; ×, 何も確認されなかった、の 3 段階で行った。すべての実験は 3 回ずつ行った。

また、サリチル酸の代わりに安息香酸を用いて同様に実験を行った。

2) 飽和炭酸水素ナトリウム水溶液量の検討

サリチル酸 1.0 g, メタノール 1.0 mL を試験管に入れ混合した。さらに濃硫酸を 0.2 mL 加えてよく振り混ぜ、試験管にガラス管をゴム栓で装着し、80°C で 7 分間反応させた。反応終了後、試験管を流水で室温まで冷却し、反応液を飽和炭酸水素ナトリウム水溶液 20, 30, 40 または 50 mL の入ったビーカーに加え、油滴の様子を観察した。

また、サリチル酸の代わりに安息香酸を用いて同様に実験を行った。

3. 安息香酸メチルのけん化における実験条件の検討

合成した安息香酸メチル 0.5 mL, メタノール (0.4, 0.6 または 0.8 mL), 水酸化ナトリウム水溶液 (1.0, 2.0, 3.0, 4.0, 5.0 または 6.0 mol/L) 1.5 mL をガラス試験管に入れて混合した。試験管にガラス管をゴム栓で装着し、沸騰水浴中で 5 分間反応させた。反応終了後、試験管を流水で室温まで冷却し、反応液に塩酸 (1.0, 2.0, 3.0, 4.0, 5.0 または 6.0 mol/L) 1.5 mL を加え 2 分間静置した後、試験管内の様子を観察した。

結果と考察

1. サリチル酸メチルの合成における実験条件の検討

1) 反応温度および反応時間の検討

サリチル酸 1.0 g とメタノール 1.0 mL に濃硫酸 0.2 mL を加えて反応させたときのサリチル酸メチルの生成に及ぼす反応温度および反応時間の影響について検討した (表 1)。その結果、すべての実験条件においてエステル臭が確認された。70°C の場合、10 分では油滴は確認されず、15 分では少量の浮遊した油が確認された。75°C の場合、7 分では油滴は確認されず、10 分および 15 分では浮遊した油が確認された。80°C

の場合、3 分では浮遊した油が、また 5 分では浮遊した油と油滴の両方が確認された。しかし、反応時間が 7 分以上になると油滴のみが確認された。油滴を駒込ピペットで採取したところ、80°C で 7 分以上反応させると約 0.2 ~ 0.3 mL のサリチル酸メチルが生成していることがわかった。

以上の結果から、次の実験では 80°C, 7 分間で行うこととした。

表1 サリチル酸メチルの合成に及ぼす反応温度および反応時間の検討

時間 (分)	油滴の有無		
	70 °C	75 °C	80 °C
1	—	—	—
3	—	—	△ (△△△) 芳香○
5	—	—	○ (○△○) 芳香○
7	—	× (△×○) 芳香○	○ (○○○) 芳香○
10	× (×○○) 芳香△	○ (○○△) 芳香○	○ (○○○) 芳香○
15	○ (△○○) 芳香○	○ (○○○) 芳香○	○ (○○○) 芳香○

2) 飽和炭酸水素ナトリウム水溶液量の検討

廃液の少量化を目的として、サリチル酸メチルの合成に及ぼす飽和炭酸水素ナトリウム水溶液量の影響について検討した。飽和炭酸水素ナトリウム水溶液量が 30, 40 および 50 mL の場合では、未反応のサリチル酸はすべて溶解し、完全に溶解するまでの時間に顕著な差は見られなかった。しかし、20 mL の場合では、未反応のサリチル酸が油滴に混入し、白濁する様子が観察された。

以上の結果から、効率良くサリチル酸メチルを合成

表2 サリチル酸メチルの合成に及ぼす飽和炭酸水素ナトリウム水溶液量の影響

NaHCO ₃ (mL)	油滴の様子
20	白濁
30	無色
40	無色
50	無色

するためには、サリチル酸 1.0 g にメタノール 1.0 mL、濃硫酸 0.2 mL を加え、80℃で7分間反応させた後、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液 30 mL で中和反応を行えば良いことがわかった。

2. 安息香酸メチルの合成における実験条件の検討

1) 反応温度および反応時間の検討

安息香酸 1.0 g とメタノール 1.0 mL に濃硫酸 0.2 mL を加えて反応させたときの安息香酸メチルの生成に及ぼす反応温度および反応時間の影響について検討した(表3)。その結果、すべての実験条件においてエステル臭が確認された。70℃の場合、7分では油滴は確認されず、10分では油滴が確認されたりされなかったり結果にバラつきが生じた。15分では油滴は観察されたが、生成した量は少なかった。75℃の場合、7分では油滴は確認されず、10分では油滴が確認されたりされなかったり結果にバラつきが生じた。しかし、15分では油滴が確認された。80℃の場合、反応時間が7分以上になると油滴が確認された。油滴を駒込ピペットで採取したところ、80℃で7分以上反応させると 0.5 mL 以上の安息香酸メチルが生成していることがわかった。

以上の結果から、次の実験は 80℃、7分間で行うこととした。

2) 飽和炭酸水素ナトリウム水溶液量の検討

安息香酸メチルの合成に及ぼす飽和炭酸水素ナトリウム水溶液量の影響について検討した。飽和炭酸水素

表3 安息香酸メチルの合成に及ぼす反応温度および反応時間の検討

時間 (分)	油滴の有無		
	70℃	75℃	80℃
1	—	—	× (△××) 芳香○
3	—	—	○ (○○△) 芳香○
5	—	—	○ (○○○) 芳香○
7	△ (△×△) 芳香○	△ (△△△) 芳香○	○ (○○○) 芳香○
10	○ (△○○) 芳香○	○ (○△○) 芳香○	○ (○○○) 芳香○
15	○ (○○○) 芳香○	○ (○○○) 芳香○	○ (○○○) 芳香○

ナトリウム水溶液量が 20, 30, 40 および 50 mL の場合では、未反応の安息香酸はすべて溶解し、完全に溶解するまでの時間に顕著な差は見られなかった。しかし、10 mL の場合では、未反応の安息香酸が残存し白濁する様子が観察された。

以上の結果から、効率良く安息香酸メチルを合成するためには、安息香酸 1.0 g にメタノール 1.0 mL、濃硫酸 0.2 mL を加え、80℃で7分間反応させた後、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液 20 mL で中和反応を行えば良いことがわかった。

表4 安息香酸メチルの合成に及ぼす飽和炭酸水素ナトリウム水溶液量の影響

NaHCO ₃ (mL)	油滴の様子
10	白濁
20	無色
30	無色
40	無色
50	無色

3. 安息香酸メチルのけん化における実験条件の検討

1) 水酸化ナトリウム水溶液の濃度の検討

安息香酸メチルのけん化における水酸化ナトリウム水溶液濃度の影響について検討した。前項において合成した安息香酸メチル 0.5 mL にメタノール 0.8 mL および各種濃度の水酸化ナトリウム水溶液を加え反応させた。その結果、水酸化ナトリウム水溶液濃度が 3.0, 4.0, 5.0 および 6.0 mol/L の場合では、加熱すると反応液は透明になり、塩酸を加えると白色沈殿が生じた。しかし、2.0 mol/L の場合では、加熱後に油滴が観察され、1.0 mol/L の場合では、加熱後も反応液は白濁していた。

表5 安息香酸メチルのけん化に及ぼす水酸化ナトリウム水溶液濃度の影響

NaOH (mol/L)	混合液の様子		
	加熱前	加熱後	HCl
1.0	分離	白濁	白色沈殿
2.0	白濁	無色 (油滴有)	白色沈殿
3.0	白濁	無色	白色沈殿
4.0	白濁	無色	白色沈殿
5.0	白濁	無色	白色沈殿
6.0	白濁	無色	白色沈殿

2) メタノール量の検討

次に、水酸化ナトリウム水溶液濃度を 3.0 mol/L に固定して、安息香酸メチルのけん化におけるメタノール量の影響について検討した。メタノール量が 0.6 および 0.8 mL の場合では、加熱すると反応液は透明になり、塩酸を加えると白色沈殿が生じた。しかし、0.4 mL の場合では、加熱後に油滴が観察された。

表6 安息香酸メチルのけん化に及ぼすメタノール量の影響

メタノール (mL)	混合液の様子		
	加熱前	加熱後	HCl
0.4	白濁	無色 (油滴有)	白色沈殿
0.6	白濁	無色	白色沈殿
0.8	白濁	無色	白色沈殿

3) 塩酸の濃度の検討

次に、水酸化ナトリウム水溶液濃度を 3.0 mol/L、メタノール量を 0.6 mL に固定して、安息香酸メチルのけん化における塩酸濃度の影響について検討した。塩酸濃度が 2.0, 3.0, 4.0, 5.0 および 6.0 mol/L の場合では白色沈殿が生じた。しかし、1.0 mol/L の場合では、試験管の壁面に白色結晶が見られたものの、他の条件に比べて著しく少量であった。

表7 安息香酸メチルのけん化に及ぼす塩酸濃度の影響

HCl (mol/L)	混合液の様子
1.0	無色
2.0	白色沈殿
3.0	白色沈殿
4.0	白色沈殿
5.0	白色沈殿
6.0	白色沈殿

以上の結果から、効率良く安息香酸メチルのけん化を行うためには、合成した安息香酸メチル 0.5 mL にメタノール 0.6 mL および 3.0 M 水酸化ナトリウム水溶液 1.5 mL を加えて反応させ、その後 2.0 M 塩酸 1.5 mL を加えるとよいことがわかった。

おわりに

本研究では、2種類のエステルの合成実験について、短時間で効率良く行うことができ、実験廃液を可能な限り少なくした条件を確立した。今回設定した実験条件は、1回の授業でエステル合成からけん化まで連続して行うことができるため、実験時間の限られる高校化学の授業において有用であると考えられる。

参考文献

- 1) 文部科学省：高等学校学習指導要領解説 理科編 理数編，実教出版，pp. 69-70，2009.
- 2) 井口洋大 他. 化学，2013，実教出版.
- 3) 竹内敬人 他. 化学，2013，東京書籍.
- 4) 齋藤烈 他. 化学，2013，啓林館.
- 5) 山内薫 他. 化学，2013，第一学習社.
- 6) 山本祥子，島田秀昭. 高校化学「エステルの合成」に関する教材研究. 熊本大学教育学部紀要 65, 251-254 (2016).