

「実験」と「実験ごっこ」(その1)

酢酸エステル合成を通じて

岸田 功(元都立戸山高校)

◆ SCN東京1月例会の内容

私のくふう

硫酸水素ナトリウム-水和物を触媒にした 酢酸エチルの合成

岩田 雅弘, 内田 浩司

1 はじめに

エタノールと酢酸から酢酸エチルを合成する場合、触媒として濃硫酸を用いる方法が定番となっている。濃硫酸は取り扱いに注意を要する試薬であるだけでなく、反応系の攪拌が足りないと局部的な脱水が起こり、炭化を引き起こすなどの欠点ももっている。筆者は、硫酸水素ナトリウム-水和物が濃硫酸に代わる安全で確実なエステル合成の触媒として使用できることを確認したので報告する。

2 実験

かわいた試験管に、エタノール 3 mL、酢酸 3 mL、硫酸水素ナトリウム-水和物 1~1.5 g を入れ、環流冷却管(約 60 cm のガラス管)をつけて、約 80~85℃ の湯浴中で 5~10 分間反応させる(図1)。

反応終了後、適当量の水(約 10 mL)と反応生成物を混合し、酢酸エチルが上層に分離することを確認する(図2)。

※ 沸騰石は硫酸水素ナトリウム-水和物がその役割を果たすので必要ない。また、温度が低いと反応に時間がかかる。

3 考察

シリカゲルにホウ酸を担持させたものに、硫酸水素ナトリウム-水和物を混合したエステル化剤を用いると、極めて高い収率でエステルが生成するという報告¹⁾があるが、硫酸水素ナトリウム-水和物単独でも十分エステル化が可能であることを確認した。

この方法は、触媒の計量が簡単であることや、濃硫酸のように危険試薬ではないこと、そしてほぼ濃硫酸の場合と同等の結果が得られることなどから、生徒実験に適している方法であると思う。実際に、生徒実験にこの方法を用いたところ、すべての班で酢酸エチルを分離確認することができた。

この方法では、水の上層に平均約 2.5 mL 程度が分離する(図3)。この分離層には、生成物の酢酸エチルの他、未反応の酢酸やエタノールなども含まれているものと予想される。酢酸エチルの精製は行わないので、収率等を考察することは難しいが、エステルのおいみや水層からの分離を確認する程度の生徒実験としては十分な方法である。

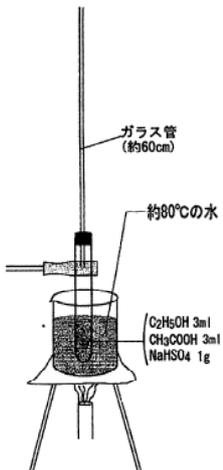


図1

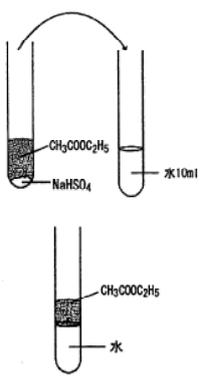


図2

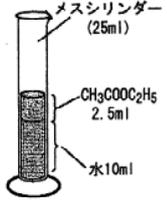


図3

4 おわりに

硫酸水素ナトリウム-水和物は固体であり、反応液に溶解しない(不均一系触媒)。したがって、エステル化反応は、硫酸水素ナトリウム-水和物の固体表面上で起こるものと推察するが、そのメカニズムはよくわからない。この方面に知見を有する方からご指導を賜ることができれば幸いです。

参考文献

1) 井上正之, 化学と教育, 43, 799 (1995)

発展実験；他のアルコール（ブタノール、アミルアルコール、イソアミルアルコール？）によるエステル合成。

● どこが「実験ごっこ」？

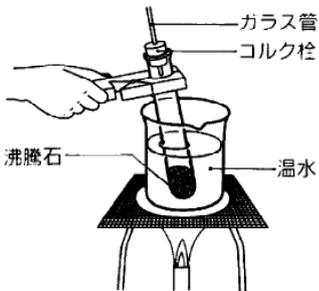
1 酢酸エチル合成法の検討

A 新版化学 I (大日本 1989) の合成法

目的 ……酢酸エチルを合成し、さらにエステルのかん化反応を調べる。

操作 ① 酢酸 4 m/ とエタノール 4 m/ を乾いた試験管に入れてよく混合した後、においを調べる。これに濃硫酸 0.5 m/ を加え、右図のように、ガラス管をつけたコルク栓をして約 80 °C の温水中で約 10 分間熱する。その後、試験管を冷水で冷やし、水 10 m/ を少しずつ加えて放置する。

② 液が二層に分離したら、上層を駒込ピペットで試験管にとり、色とにおいを調べる。さらに水 5 m/ を加えて、水に対する溶解性と、水より重いか軽いかを調べる。



■ 考 察

- (1) なぜ空冷管を使うのだろうか？
- (2) 湯浴温度が約 80 °C に設定されているのはなぜだろう？

◆ 実験 1 啓林館の方法で酢酸エチルを合成しよう。

試薬の量 酢酸、エタノール 2 mL
濃硫酸 0.5 mL
加える水 5 mL

● 実験結果



- (3) 失敗対策を考えよう。

◆ 実験2 右の合成を試みよう。

◎ 濃硫酸は次の濃度を使う。

A班 18mol/L H₂SO₄

B班 12mol/L H₂SO₄

● 実験結果

(a) 5分間合成はできたか？

(b) 1分間合成はできたか？

(a) 5分間合成法

試験管に氷酢酸 2 ml、エタノール 2 ml 濃硫酸 0.5 ml をとり、振り混ぜた後静置する。3～5分後に水 5 ml を加える。

(所要時間 4～6分)

(b) 1分間合成法

(a)と同量の混合液に沸騰石を加え、バーナーで加熱する。沸騰がはじまったら加熱をやめ、30秒程後に水 5 ml を加える。

(所要時間 1～2分)

■ 考察

(a)の結果が出た原因を探り、対策を考えよう。

(b)の結果が出た原因を探り、対策を立てよう。

◆ 実験3 次の(c)、(d)の操作をする。

(c) 酢酸エチル 1.5mL、エタノール 0.5mL、酢酸 0.5mL、純水 6.5mL を試験管にとり、よく混ぜてから静置する。

(d) (c)にエタノール 0.25mL、酢酸 0.25mL を追加し、よく混ぜてから静置する。

◎ 1月例会・・・何が「ごっこ」だったのか。

◎ 「ごっこ」でなくすために。

- 1, 思い込みをなくそう
- 2, 常識の再点検
- 3, 失敗はチャンス!
- 4, 複線思考を!!

アルコールとエステルの沸点

アルコール	bp/°C	エステル	bp/°C
メタノール	65	酢酸メチル	57
エタノール	78	酢酸エチル	77
プロパノール	97	酢酸プロピル	97
ブタノール	117	酢酸ブチル	126
1-ペンタノール (アミルアルコール)	138	酢酸ペンチル (酢酸アミル)	149
3-メチル-1-ブタノール (イソアミルアルコール)	131	酢酸イソアミル	142
ヘキサノール	157	酢酸ヘキシル	169

有機合成実験改良のための2、3のヒント

— より確実に、速く、簡単に —

東京都立保谷高等学校 岸田 功
東京都立府中東高等学校 西川 堯文

1. はじめに

生徒実験を行なっていると、全員が同じような操作をしているにもかかわらず、班によって結果がまちまちになることがよくある。ある班は実験に成功し、ある班は失敗する。実験を慎重に進める生徒達の方が、かえって失敗するという例も意外に多い。このような生徒の中には実験に対する興味を失ったり、化学に対する自信を失う者もでてくる。同じような操作をしているにもかかわらず、失敗の憂き目を見るのだから当然かもしれない。何よりいけないのは、失敗の原因がどこにあるかわからないことである。生徒だけでなく教師にもその原因がわからないことがよくある。わからない故に、生徒達は自分の能力を疑ってしまうということもあるだろう。このようなことが起きないようにするために、失敗の原因を探り、より確実な実験法の開発を試みた。

今回とりあげたのは、ベンゼンのニトロ化、酢酸エチルの合成、サリチル酸メチルの合成、の3つである。実験を重ねて行くうちに、これらのいずれも数十秒から数分という極めて短い時間で確実に合成できることがわかった。従来の方法との比較検討を混えながら、それらの方法を報告する。

2. ベンゼンのニトロ化

1分間合法

試験管に濃硝酸 2 ml、ベンゼン 1 ml をとる。これに濃硫酸 2 ml を少量ずつ加えてはよく振る。濃硫酸を加え終わったら、反応液をビーカーの水に注ぐ。

(所要時間 1～2分)

— 実験のポイント —

ベンゼンのニトロ化において大切なのは、反応温度もさることながら、ベンゼンと混酸がよく触れあうことにある。ベンゼンは典型的な親油性物質であるから、親水性の強い混酸とは混和せず浮いてしまう。これでは反応の起こりようがない。そこで試験管をよく振って、混酸とベンゼンを触れあわせるのである。混酸の生成とニトロ化はいずれも発熱反応である。本法ではその両者を一度に行うことになるが、液温は 80℃程度までしか上昇せず突沸の恐れはない。

但しベンゼンの量が 2 ml 近くになると突沸が起こることもある。生徒実験では液量を間違えることも考えられるので、本法では濃硫酸を少量ずつ加え、様子を見ながらニトロ化を進める方法をとったが、液量に間違いがなければ、濃硫酸を一度に加えた方が操作が簡単で時間も短縮できる。反応液が高温にさらされる時間が短くなるという利点もある。NO₂の発生が見られたらすぐ水に注げばよい。

— 従来の方法について —

従来の方法では、生成した混酸を冷やし、これにベンゼンを注意深く加え、次に 60℃位の湯に 5～10分浸している。生徒実験で、このような煩雑な操作を行う必要があるのだろうか。慎重な生徒ほど反応液を冷やし過ぎたり、60℃の湯を作ることや反応時間を守ることに神経を使い、肝腎な振りまぜが疎かになってしまう。結果として、反応があまりすすまず、水に注いだ時に油状物質が水面に広がってしまい、実験は失敗におわる。

この実験で大切なことは、ベンゼンと混酸が触れあうとニトロ化が起こることを知り、生成したニトロベンゼンを、水に沈むことで確認することにある。振りまぜを十分に行えば、時間もかけず、湯も用意せず、確実に水に沈むニト

ロベンゼン合成を行える。尚本法で、反応温度がやや高いために、ジニトロベンゼン等ができていたとしても、生徒実験上何ら支障はないと考える。

3. 酢酸エチルの合成

(a) 5分間合法

試験管に水酢酸 2 ml、エタノール 2 ml 濃硫酸 0.5 ml をとり、振りまぜた後静置する。3～5分後に水 5 ml を加える。

(所要時間 4～6分)

(b) 1分間合法

(a)と同量の混合液に沸騰石を加え、バーナーで加熱する。沸騰がはじまったら加熱をやめ、30秒程後に水 5 ml を加える。

(所要時間 1～2分)

— 実験のポイント —

酢酸エチルの合成で大切な要因は温度と時間である。温度管理は通常湯浴を用いて行うが、生徒にとってはむずかしい操作である。生成した酢酸エチルは、匂いと、水を加えた時に上層に分離することで行う。ところが酢酸エチルの芳香はするのに、水を加えても分離しないということがよくある。「匂いはすれども姿は見えず」では実験は半ば失敗であろう。匂いだけの時と姿も見えた時とは、生徒の反応は全然違うのは当然である。この実験では、酢酸エチルを確実に分離させることが大切なのである。

— 従来の方法について —

従来の方法の多くは、液量については問題ない。それでは失敗の原因はどこにあるのか。少し長くなるが、原因追求の過程にふれながら、問題点を明らかにしたい。

主なる失敗の原因として2つのことが考えられる。1つは酢酸エチルの生成が不十分な場合である。この場合には、相対的に未反応酢酸やエタノールが多くなるので、生成した酢酸エチルが、それらの働きで水に溶解してしまうと考えられる。このことを確かめるために、酢酸エチルの水に対する溶解性に及ぼす酢酸とエタノールの影響を調べてみた。

○実験(1) 水 3 ml、酢酸エチル 1 ml を入れた試験管に、酢酸、エタノール、両者の混合液を加えては振る。

○結果 いずれも約 1 ml 加えると酢酸エチルは溶解する。

この結果より、酢酸エチルの生成が不十分な場合、水を加えても分離しないことが起り得ることがわかる。

もう1つの原因として考えられるのは、酢酸エチルの生成は十分なのに、それが蒸発してしまった場合である。この可能性を検討するために図1の装置で酢酸エチルの留出を行い、液温の変化、留出量と時間の関係について調べてみた。

○実験(2)

酢酸 2 ml
エタノール 2 ml
濃硫酸 0.5 ml
沸騰石



図 1

○結果 反応液の沸騰は約 73℃で始まる。沸騰後しばらくは試験管上部で還流されるが、上部まで暖まると酢酸エチルの留出は速やかに起こり、1～2分で 1.5～2 ml の留出量が得られる。留出中の液温は 80℃程度である。

以上の結果より、70℃～80℃の温度で酢酸エチルの生成はかなり速やかに進み平衡に達していることが推定される。それでは、従来の湯浴を用いる方法ではどうなのか、湯浴の温度を変え、酢酸エチルの生成量と時間の関係を調べてみた。

○実験(3) 液量は実験(2)と同量とし、一定温度の湯浴で一定時間加熱の後、水 10 ml を加え、分離した酢酸エチル層の量を測る。

○結果 図 2

実験(2)の結果から予測していたことではあるが、湯浴を用いても 2～3分で酢酸エチル層の量は限界に達し、それ以上加熱を続けても増えないことが確かめられた。

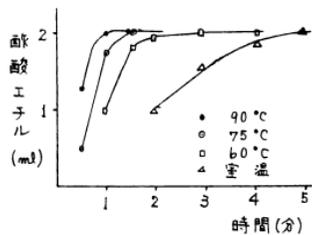


図 2

これらのことから考えると、失敗の原因が、酢酸エチル生成が不十分のためということ、まずあり得ない。加熱し過ぎにより酢酸エチルが蒸発したためと見る方が妥当であろう。従来の方法の問題点は、加熱時間が長すぎることにある。この実験で酢酸エチル層を確実に分離させるには、加熱を短時間にするか、加熱をせずに混合しただけで静置する方法がよい。

尚、他の条件についても調べてみたが、濃硫酸は 0.5～1 ml の範囲が最適であること、加える水の量が少ないほど、酢酸エチル層が多く分離することがわかった。本法(b)により酢酸エチルを生成し、水の量の影響を調べた結果を次に記す。

水の量	3ml	5ml	10ml
エステル層	3ml	2.5ml	2ml

4. サリチル酸メチルの合成

2分間合法

試験管にサリチル酸 1 g、メタノール 1 ml、濃硫酸 1 ml、沸騰石を入れパーナーで加熱する。反応液が白濁したら加熱をやめる。しばらくして反応液が透明になったらビーカーの水に注ぐ。(所要時間 2～3分)

—実験のポイント—

酢酸エチルの項で述べたように、匂いだけでなく、水に注いだ時にサリチル酸メチルが油状物質として沈むことが大切である。確実に油状のサリチル酸メチルを得るためには、加熱をど

の時点でやめるかが重要なポイントである。既知のことかもしれないが、反応液が白濁し、次いで透明になった時に水に注ぐと油状サリチル酸メチルが得られる。白濁中及び白濁以前に水に注ぐと、サリチル酸の結晶が析出し、透明になった後、加熱をしすぎると少量のサリチル酸メチルしか得られない。

—従来の方法について—

従来の方法では、サリチル酸 1 g に対してメタノール 4～5 ml を加えているものが多い。

しかし、 $C_6H_4(OH)COOH + CH_3OH$



から考えると、サリチル酸 1 g に対して必要なメタノールの量は 0.23 g (約 0.3 ml) でよい。

なぜこのように多量のメタノールを加えているのだろうか。それを探るために、メタノールや硫酸の量、加熱条件等を変え種々の実験をおこなった。その結果次のことがわかった。

(1) メタノールや硫酸の量にかかわらず、白濁は 110～120℃ で起こる。

(2) 得られた油状サリチル酸メチルの量や外観は、メタノールや硫酸の量にあまり関係がない。

以上のことからメタノールは少なくともよいことがわかる。メタノールが多いと、加熱しても液温はなかなか白濁温度に達しない。メタノールが蒸発し、液量が減少して始めて白濁が起こる。このことは、還流冷却器を用い、メタノールが蒸発しにくい条件で加熱をしてみるとよくわかる。一方、メタノールの量が少なすぎると、液温が急に上がりすぎ、前述した加熱しすぎの状態になりやすい。本法の 1 ml という量はほぼ最低量である。生徒実験では、白濁前に水に注いで失敗する例が多い。

5. おわりに

我々はどうしても常識にとらわれやすい。ありふれた実験ほど、既知の実験法を疑うということをしな。本報は、そのようなありふれた実験に考察を加えたものである。実験を考える上でのヒントとして頂ければ幸いである。

有機合成実験改良のための2,3のヒント（その4）

——エステル合成実験の工夫——

都立戸山高校 岸田 功
都立第三商業高校(定) 三池田 修

〔要約〕 エステルは、1分ほどの時間で、触媒として希硫酸を用いても合成できる。酢酸エチルの合成では、1～3 M 硫酸を用いても、蒸留すれば生成を容易に確認できる。酢酸イソアミルでは、6 M 硫酸を用いても、濃硫酸の場合とほぼ同量の生成が確認され、しかも生成物は無色である。加熱操作には 21mm φ以上の試験管を用いると、反応液の噴き出しが防止できて安全である。

〔キーワード〕 エステル、合成、酢酸エチル、酢酸イソアミル、硫酸触媒、蒸留

1. はじめに

生徒実験の成功は、生徒の化学への興味関心を高めるための重要なポイントになる。実験の指導では、生徒の実験操作の熟練の程度や実験時間等を十分に考慮して、実験方法を工夫する必要がある。

今回は、その一例としてエステル（酢酸エチルと酢酸イソアミル）の合成を取りあげ、生徒が安全・確実に合成、確認できるための実験の工夫を考察した。

その結果、酢酸エチルは、1分ほどの合成時間で1 M 希硫酸を用いても生成し、蒸留すると生成の確認が容易にできることがわかった。一方、酢酸イソアミルは、6 M 硫酸を用いれば、蒸留なしに十分生成を確認できることがわかった。

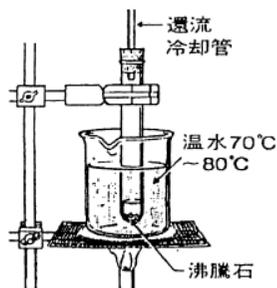


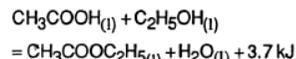
図1. 従来の加熱操作の例

2. 酢酸エチル生成の実験の問題点

酢酸エチルは、酢酸とエタノールとを硫酸触媒のもとに反応させ、合成する。教科書には、濃硫酸を触媒として加え、たとえば図1のように空冷用ガラス管をつけて温浴する方法がとられている場合が多い。

岸田と西川 によると、もし空冷管を用いなければ、10分間も温浴すると、生成した酢酸エチルの大部分が試験管から蒸発し、生成が確認されなくなってしまう。そのため、空冷管が必要なのである。また、10分間も温浴しなくても、反応液を数十秒加熱するだけで、酢酸エチルが十分生成する方法も示している。この方法によれば、わずか1分程度で合成が完了する。

酢酸エチル生成の化学反応は、つぎのように表される。



$$K = \frac{[\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5][\text{H}_2\text{O}]}{[\text{CH}_3\text{COOH}][\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}]} = 13.3$$

(熱力学データは文献2から計算。25℃のとき)

生成は発熱反応で、いったん反応が始まれば、加熱をやめてもある程度は自然に反応が継続する。

従来の合成方法では、反応の触媒に濃硫酸を用いてきた。しかし、反応は、濃硫酸を用いたとしても、本来可逆的であり100%進む

わけではない。硫酸はあくまでも触媒である。したがって、希硫酸を用いても酢酸エチルが合成できるのではないだろうか。

また、酢酸エチルの生成は、一般に水を加えたのちの油層を確認している。ところが、酢酸エチルが少量のエタノールまたは酢酸と共存すると、水を加えても一層に分離しない。反応は可逆的なため、ある程度の酢酸やエタノールが残ることは避けられない。したがって、酢酸エチル生成量を増やし、かつ酢酸エチルの検出を確実にするには、系から酢酸エチルを蒸留して分離するといのではないだろうか。蒸留により、化学平衡を右に移動させ、酢酸エチルと反応物が共存するのを防ぐことが期待できる。

この2点について検討した。

3. 酢酸エチルの生成に及ぼす硫酸の濃度の影響

3-1. 実験方法

試験管に酢酸 2 ml、エタノール 2 ml、硫酸（濃度を 1 M ~ 18 M (= 濃硫酸) で変える) 1 ml、沸騰石 1 粒を入れ、図 2A のように噴き出し防止のガラス直管をつける。沸騰したら加熱をすぐに止め、その 30 秒後、試験管に水を 5 ml 加える。試料が二層に分離したとき、酢酸エチル層の体積を目盛りつき試験管 (16.5 mm φ) で読みとる。

3-2. 実験結果

実験結果を図3に示す。この実験方法では、硫酸の濃度が9 M より薄いときには、酢酸エチル層がごくわずかしか認められない。しかし、硫酸の濃度が1 M でも酢酸エチル臭は確

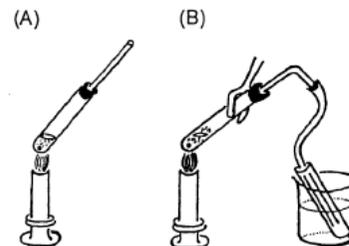


図2. エステル合成の加熱操作

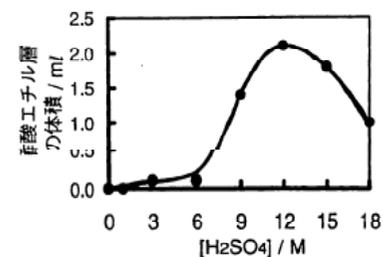


図3. 硫酸濃度と酢酸エチル層の体積との関係

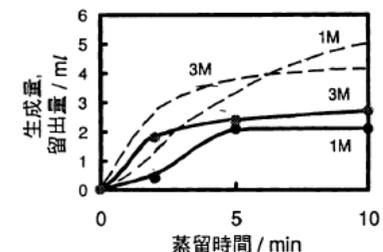


図4. 蒸留時間と酢酸エチル生成量、留出量との関係
実線…生成量、点線…留出量
1 M, 3 M は硫酸の濃度を表す。

認された。硫酸の濃度が薄いときには、酢酸エチルがある程度生成していても、未反応の反応物が比較的多く存在するため、二層に分離しなかった可能性がある。

4. 酢酸エチルを蒸留して確認する実験

4-1. 実験方法

加熱までの操作を3-1と同様に行ったのち、図2Bのように管をつけ替えて、同じ大きさの炎で、2～10分間蒸留した。留出液に水を5 ml 加えて、酢酸エチル層の体積を調べた。

4-2. 実験結果

蒸留時間と酢酸エチル生成量との関係を図4に示す。1 M 硫酸を用いても、留出物に酢

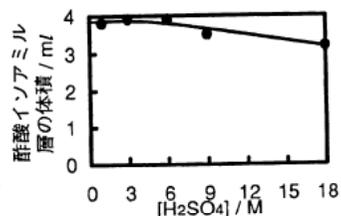


図 5. 硫酸の濃度と酢酸イソアミルの体積との関係

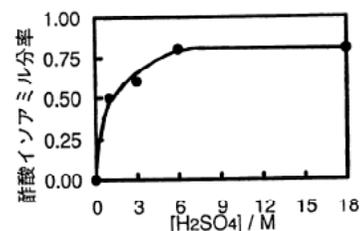


図 6. 酢酸イソアミル層中の酢酸イソアミル分率と硫酸濃度との関係

酸エチル臭を確認でき、水を加えて酢酸エチル層を分離することができた。蒸留時間は 5 分程度でよいことがわかった。

3 M 硫酸を用いたときの留出液を、ガスクロマトグラフで分析した結果、酢酸エチル層にはエタノールが 40%程度混ざっていたが、水と酢酸は認められなかった。エタノールが共存するのは、酢酸エチルとエタノールの沸点がともに 77~78℃と近く、かつ分子の形も似ているためと考えられる。

5. 安全に加熱するための試験管径

加熱操作では、通常 16.5mm φ または 18 mm φ の試験管を用いることが多い。反応では、加熱するとある温度（反応開始と思われる）で急激に沸騰がおこるので、このとき溶液が管外に噴き出さないように注意しなければならない。

試験管径を 16.5 mm φ ~ 24 mm φ に変えて加熱を試みた結果、径が太いほど沸騰にともなう噴き出しは小さく、21 mm φ 以上では、管外への噴き出しの心配がほとんどないことがわかった。

太い試験管を用いれば、始めから試験管に図 2B のように蒸留器具を取り付け、合成と蒸留とを連続してできる。器具の付け替えがないので、操作がより簡便になる。

6. 酢酸イソアミルの生成の実験

酢酸イソアミルの生成実験で、触媒として濃硫酸を用いると、反応後、試料が褐色を帯びることがある。エステル合成以外の反応がおきている可能性がある。

酢酸エチルの生成の例から、触媒として濃硫酸ではなく濃度の薄い硫酸を用いても、酢酸イソアミルを生成できるのではないかとと思われる。そこで、安楽らの方法³⁾に準じ、硫酸の濃度を変えて酢酸イソアミルの生成量を調べた。

6-1. 実験方法

エタノールに代えて、イソアミルアルコールを用いるほかは、3-1 の実験方法と同様にした。

6-2. 実験結果

実験結果を図 5 に示す。酢酸イソアミル層の体積は、硫酸濃度によらずほぼ一定であった。酢酸イソアミル臭は 1 M 硫酸でも確認された。

酢酸イソアミルとイソアミルアルコールは水に溶けにくい。よって、反応を確認するため水を加えても、酢酸イソアミル層には未反応のイソアミルアルコールも共存するので、この層の体積を測ったのでは、真の酢酸イソアミル生成量はわからない。そこで生成量を確かめるため、酢酸イソアミル層の液体をガスクロマトグラフで分析した。硫酸濃度と、酢酸イソアミル層中の酢酸イソアミル分率との関係を、図 6 に示す。硫酸濃度が 3 M 以下では、酢酸イソアミル層中に相当量のイソアミルアルコールが残っていたが、6 M 硫酸または濃硫酸を用いた場合、イソアミルアルコールの共存量はわずかであった。

これより、酢酸イソアミルの合成では、

6M 硫酸を用いると、十分な量生成し、しかも無色である点で、濃硫酸を用いる方法より優れていることがわかる。

7. まとめ

エステルの生成反応では、従来、触媒として濃硫酸が用いられてきた。しかし、酢酸エチルの合成は、硫酸の濃度が 1~3 M のように薄くても、蒸留により容易に確認できることがわかった。蒸留することによって、化学平衡をエステル生成の向きに移動させ、合成を進ませることができる。また、エステルの生成を、水を加えて油層として分離する方法で確かめる場合、酢酸が共存して分離が困難になることを防ぐこともできる。

酢酸イソアミルでは、6 M 硫酸を用いれば、蒸留操作なしに濃硫酸の場合とほぼ同量の生成が確認され、しかも生成物は無色であった。

また、加熱操作では、21 mm φ 以上の太めの試験管を用いると、反応開始の際におこる反応液の噴き出しを防ぐことができ、安全に実験できる。

<参考文献>

- 1) 岸田, 西川, 都高理科研研究発表集録, 22, 52-54 (1982)
- 2) 日本化学会編, 化学便覧基礎編 II 改訂 3 版, 丸善 (1984)
- 3) 安楽ほか, 都高理科研研究発表集録, 23, 52-53 (1983)
- 4) 岸田, 三池田, 都高理科研研究発表集録, 34, 24-25 (1994)

●探究活動 16 エステルの合成

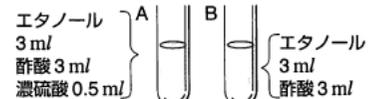
(→ p.245)

目標 エステルを合成し、その性質を理解する。

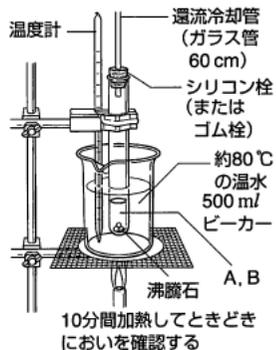
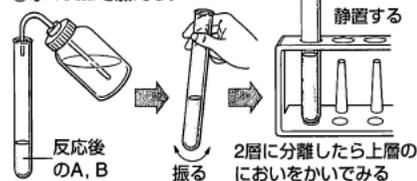
仮説 エタノールと酢酸を濃硫酸の存在下で反応させると、エステル化反応により酢酸エチルが合成できる。

操作

①試験管A, Bに次の試薬を入れる。



②水 10 mLを加える。



検証・考察

- 試験管 A では、芳香のある化合物が生成したが、B では変化がみられなかった。エステル化反応での硫酸の役割について述べよ。
- 試験管 A でおこった化学変化を化学反応式でかけ。
- ②で水を加えるとエステルが分離することがわかる。このことから、エステルのどのような性質がわかるか。
- A での生成物は溶媒として利用されている。A の生成物を布につけて、油性マジックで下書きなどにかいた字を消してみよう。

発展

香料として食品に使われているエステルについて、インターネットを利用して調べ、班ごとに発表してみよう。



Web ページ例

実験 & 観察 16 エステルの合成とけん化

目標 アルコールとカルボン酸の性質を比較する。また、エステルを合成し、得られたエステルをけん化する。

実験 ① 酢酸とエタノールの比較

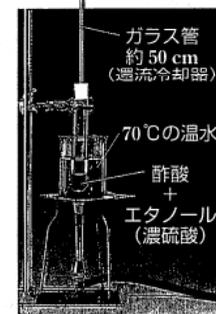
- 試験瓶中の酢酸とエタノールのにおいを調べる。
- 酢酸とエタノールを 1 滴ずつ別々の試験管にとり、水道水を 2 mL ずつ加えて水溶性を調べる。
- さらにそれぞれの試験管に BTB 溶液を加え、液性を調べる。

② 酢酸エチルの合成と性質

- 乾いた試験管に、酢酸 2 mL とエタノール 2 mL を加え、さらに濃硫酸を 5 滴加えて振り混ぜた後、約 70°C の温水で約 10 分間温める。
- (1) の液に水道水を加え、合成された酢酸エチルのにおいと水溶性を調べる。

③ 酢酸エチルのけん化

- ②で合成した酢酸エチル 1 mL をこまごめピペットで試験管にとり、水酸化ナトリウム水溶液 5 mL を加え、ゴム栓をして押さえながら激しく振り混ぜ、変化を観察する。
- (1) の反応液を蒸発皿に移し、ガスバーナーで加熱する。固形物ができたら、冷やしてから濃硫酸を数滴加え、変化を観察する。



結果と考察

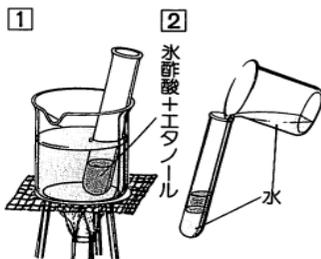
- 酢酸・エタノール・酢酸エチルについて、におい・水溶性・液性を比較してまとめよ。
- 酢酸・エタノール・酢酸エチルの水溶性のちがいを、分子の構造から説明せよ。
- 酢酸とエタノールから酢酸エチルができる反応を、化学反応式で表せ。
- 酢酸エチルを水酸化ナトリウムによってけん化する反応を、化学反応式で表せ。
- ③-(2)で得られた固形物は何か。また、この固形物と硫酸の反応を、化学反応式で表せ。

探究活動 23 エステル 本文 p.260

課題 カルボン酸とアルコールからエステルを合成し、その性質を調べる。

準備 スポイト、水酢酸、エタノール、濃硫酸、2 mol/l 水酸化ナトリウム水溶液

操作 ① 乾いた試験管に水酢酸とエタノールを約 2 cm³ ずつ取り、よく振ってから濃硫酸 1 滴を加える。これを右図のように、沸騰しないようにして数分間加熱する。



② 冷却後、この試験管の半分まで水を加え、においをかぐ。

③ 試験管の上層に分離した溶液をスポイトで少量取り、別の試験管に移す。これに水酸化ナトリウム水溶液を約 2 cm³ 加え、よく混合するまで振りながら加熱する。冷却後、においをかぐ。

考察 ① 操作①の変化を化学反応式で表せ。また、濃硫酸の役割を答えよ。

② 操作②の変化を、化学反応式で表し、反応の名称を答えよ。

● 酢酸エチル合成の平衡定数 ●

表 5 CH₃COOH + C₂H₅OH ⇌ CH₃COOC₂H₅ + H₂O の平衡状態

初めの状態		平衡状態		K
酢酸の物質量(mol)	エタノールの物質量(mol)	酢酸の物質量(mol)	酢酸エチルの物質量(mol)	
0.80	2.00	0.10	0.70	3.8
1.20	2.00	0.23	0.97	4.0
1.60	2.00	0.42	1.18	4.0
2.00	2.00	0.67	1.33	3.9

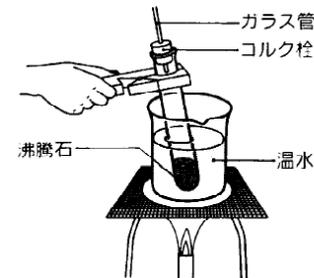
新版化学 II (大日本 2007)

(温度は? 25℃?)

18 エステルの生成とけん化反応 (本文 p.239)

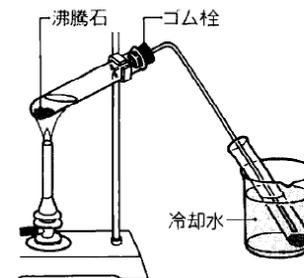
目的 ……酢酸エチルを合成し、さらにエステルのけん化反応を調べる。

操作 ① 酢酸 4 ml とエタノール 4 ml を乾いた試験管に入れてよく混合した後、においを調べる。これに濃硫酸 0.5 ml を加え、右図のように、ガラス管をつけたコルク栓をして約 80℃ の温水中で約 10 分間熱する。その後、試験管を冷水で冷やし、水 10 ml を少しずつ加えて放置する。



② 液が二層に分離したら、上層を駒込ピペットで試験管にとり、色とにおいを調べる。さらに水 5 ml を加えて、水に対する溶解性と、水より重いか軽いかを調べる。

③ 酢酸エチル 1 ml と 6 mol/l 水酸化ナトリウム水溶液 3 ml を試験管に入れ、①のようにガラス管をつけたコルク栓をし、約 80℃ の温水中でときどき振り混ぜて約 10 分間熱する。次に、右図のように蒸留する。



④ 試験管内に留出液が約 2 ml できたら、その中にヨウ素ヨウ化カリウム水溶液 2 ml を加え、約 70℃ の温水中で数分間温める。これに希水酸化ナトリウム水溶液 2 ml を加えて振り混ぜ、冷却する。

結果考察

① ①および③で起こる反応をそれぞれ化学反応式で表せ。
② ④の留出液に含まれている物質は何か。また、蒸留残液に硫酸を加えるとどんなにおいがするか。

実験 12 エステルの生成とけん化

(本文 p.181)

目的 アルコールとカルボン酸を反応させる
と何が出来るだろうか。また、酢酸エチルをアルカリと反応させたらどうなるだろうか。

準備

メタノール、エタノール、酢酸、サリチル酸、濃硫酸、希硫酸、希水酸化ナトリウム水溶液、炭酸水素ナトリウム飽和水溶液、気体誘導管、沸騰石

操作

—A—酢酸エチルの合成

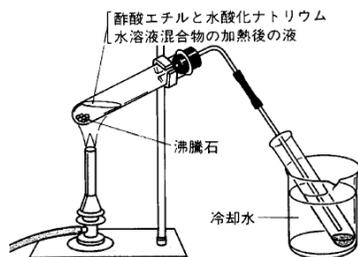
- ① 乾いた3本の試験管(ア)、(イ)、(ウ)にエタノール 2 ml、酢酸 2 ml をそれぞれ入れて混合し、(イ)、(ウ)にはさらに濃硫酸 0.5 ml ずつを加える。
- ② (ア)、(イ)のおいを、混合直後および10分後に調べる。10分後、それぞれに水 2 ml を加える。
- ③ (ウ)に沸騰石を入れ、ガスバーナーの小さな炎で約10秒煮沸する(試験管の上部を手でもち、熱くならないうちに加熱をやめる)。液のにおいを調べた後、水 2 ml を加える。

—B—サリチル酸メチルの合成と分離

- ④ 乾いた試験管にサリチル酸 1 g、メタノール 1 ml、濃硫酸 0.5 ml と沸騰石を入れた後、ガスバーナーの弱い炎でおだやかに加熱する。
- ⑤ サリチル酸がすべて溶けた後、しばらくすると(約30秒~1分)液が一瞬白濁する。これを観察したら加熱はやめる(見逃しても1分以上加熱する必要はない。加熱をやめたとき、液が2層に分かれればよい)。
- ⑥ 中の液が冷えたら、液を炭酸水素ナトリウム飽和水溶液 50 ml を入れたビーカーに少しずつ注ぎ入れる。気体が発生しなくなったら、ビーカーの底に沈んでいる油滴を観察する。

—C—酢酸エチルのけん化

- ⑦ 試験管に酢酸エチル 0.5 ml と希水酸化ナトリウム水溶液 2 ml をとる。
- ⑧ 試験管をガスバーナーの弱い炎で5~10秒温めた後、炎の外で激しく振り混ぜ、油層と水層が混ざり合うようにする(反応を60~70°Cで行うための加熱であるので、加熱し過ぎないようにする。試験管の上部を手でもち、熱くならない範囲で実験する)。
- ⑨ 温度をほぼ一定に保ちながら、液が均一になるまで⑧の操作を繰り返す。
- ⑩ 液が均一になったら、図のような装置で蒸留を行う。留出液を 0.5 ml ほど得てからそのにおいを調べ、エタノールののにおいと比較する。



- ⑪ 蒸留されずに残った液に希硫酸 3 ml を加え、温めてからそのにおいをかく。

レポート

- (1) Aの(イ)では酢酸エチルができたか。エステル合成における濃硫酸のはたらきを考えよう。
- (2) 酢酸エチルとサリチル酸メチルが生成する反応を化学反応式で表してみよう。サリチル酸メチル合成のとき、液が一瞬白濁するのはなぜだろうか。
- (3) 酢酸エチルのけん化反応で、試験管をよく振り混ぜるのはなぜだろうか。

探究活動 16 エステルの生成 (本文 p.138)

Research

目的 いろいろなエステルをつくり、それらが身近な物質に含まれていることを確かめる。

仮説の設定

酢酸エチルを合成するときに濃硫酸を用いるが、化学反応式で考えると、濃硫酸がなくてもエステルが合成できるはずだ。

実験の計画

- ① p.137の表⑧以外にどんなエステルがあり、それらがどんな物質に含まれるかを調べる。
- ② 酢酸エチルを合成する。…………… [実験A]
- ③ 濃硫酸ぬきで実験Aを行う。…………… [実験B]
- ④ サリチル酸メチルを合成する。…………… [実験C]

準備

サリチル酸、安息香酸、酢酸、メタノール、エタノール、濃硫酸、炭酸水素ナトリウム飽和水溶液、沸騰石、駒込ピペット、時計皿、ビーカー (100 ml)

方法

[実験A] 酢酸エチルの合成

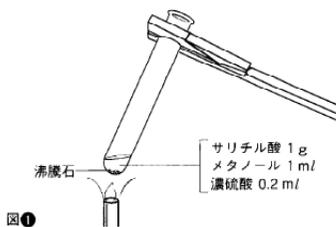
- (1) 乾いた試験管にエタノール 2 ml、酢酸 2 ml を入れて混合する。濃硫酸 0.2 ml と沸騰石を入れた後、ガスバーナーの弱い炎で約10秒煮沸する(③注意：試験管の上部を手でもち、熱くならないうちに加熱をやめる)。
- (2) 試験管を流水で冷やした後、水 2 ml を加えてよく振ってから静置する。
- (3) 液が2層に分かれたら、上層を駒込ピペットで時計皿にとり出し、においを調べる。

[実験B] 酢酸エチルの合成

- (4) 濃硫酸ぬきで実験Aを行う。

[実験C] サリチル酸メチルの合成

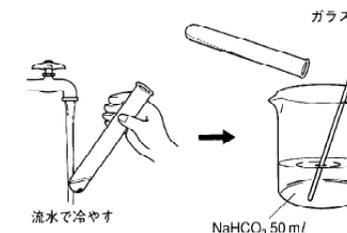
- (5) 乾いた試験管にサリチル酸 1 g、メタノール 1 ml、濃硫酸 0.2 ml と沸騰石を入れ、ガスバーナーの弱い炎で熱する(図①)。
- (6) サリチル酸がすべて溶けた後、しばらく加熱を続けると(約30~60秒)、液が一瞬白濁する。



図①

それを観察したら、加熱をやめる(見のがしても1分以上は加熱しない)。加熱をやめたとき、液が2層に分かれていればよい。

- (7) 試験管を流水で冷やした後、液を炭酸水素ナトリウム飽和水溶液 50 ml を入れたビーカーに少しずつ注ぎ入れる(図②)。



図②

- (8) 気体が発生しなくなったら、ガラス棒でかき混ぜてから静置する。
- (9) ビーカーの底に沈んだ油滴を駒込ピペットで時計皿にとり出し、においを調べる。

結果・考察

- ① それぞれの反応を化学反応式で表してみよう。
- ② (6)で、液が一瞬白濁するのはなぜだろうか。
- ③ 実験の結果から、仮説が正しかったかどうかを確かめよう。

まとめ

p.156を参照して、実験内容を報告書にまとめ、発表しよう。

目的 カルボン酸とアルコールからエステルを合成する。また、エステルを水酸化ナトリウム水溶液でけん化する。

酢酸エチル $C_2H_5OCOCH_3$ の合成

(1) 静置法 (10分合成) と H_2SO_4 の働き

(ア) 2本の試験管にエタノール C_2H_5OH 1ml と氷酢酸 CH_3COOH 1ml とをそれぞれとり、このうち 1本にはさらに $12M-H_2SO_4$ 0.5ml を加えて振り混ぜる。

(試験管の底部に手を触れてみよう)

(イ) (ア) の試験管を 10~20分程度放置した後、試験管内のにおいを比べる。次に純水 2ml を加えてよく振ったのち静置する。

		$C_2H_5OH + CH_3COOH$	$C_2H_5OH + CH_3COOH + H_2SO_4$
(ア) 混ぜたとき			
(イ)	におい		
	+水		

(2) 蒸留法

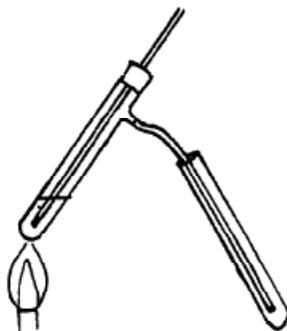
(ア) C_2H_5OH 2ml、 CH_3COOH 2ml、 $12M-H_2SO_4$ 1ml を入れた試験管に気体誘導管を接続し、図のように蒸留する (沸騰石)。

(イ) 留出液が 1ml 程たまったら加熱をやめ、留出液のにおいをかぐ。次に純水 3ml を加え、よく振った後静置する。

<考察>

(a) (ア) でエタノールと氷酢酸を混ぜたものに反応は起こったか。濃硫酸を入れたものには反応が起こるだろう。それは何から分かるか、2つ上げよ。

(b) (1) と (2) の反応生成物は同じものである。それは何から分かるか。



(c) この反応生成物の示性式は $C_2H_5OCOCH_3$ である。ここで起こった反応を示性式を用いた化学反応式で表わせ。この反応は何反応か。

(d) この反応における濃硫酸の働きを言え。

酢酸イソアミル $(CH_3)_2CHCH_2CH_2OCOCH_3$ の合成

(1) 乾いた試験管に酢酸 1ml、イソアミルアルコール $(CH_3)_2CHCH_2CH_2OH$ 1ml、 $12M-H_2SO_4$ 5~6滴を加え、よく混ぜた後おだやかに加熱する (沸騰石)。液が沸騰したら、直ちに加熱をやめ静置する。じきに液が白濁した後 2層に分かれるだろう。

(2) 液が冷えたら水 4ml を加えた後、試験管内のにおいをかいでみよう。これが酢酸イソアミルのにおいである。

<考察>

(a) 変化を化学反応式で表わせ。

(b) 水を加えて分離しても、この場合は酢酸イソアミルが生成したとはいえない。なぜか。

酢酸エチルのけん化 (アルカリの加水分解)

(1) 試験管に蒸留法で合成した酢酸エチル 0.5ml と $6M-NaOH$ 2ml をとり、よく振り混ぜた後静置する。両者は混ざりあうか。

(2) (1) の試験管を激しく振り混ぜながら、短時間ガスバーナーで加熱、沸騰させる (試験管の上部を手で持ち、熱くない程度に)。液は分かれたままか。

(3) (2) の試験管に気体誘導管をつけて蒸留し、留出液が 0.5ml 程たまったら、ヨードホルム反応の有無を調べる (I_2-KI aq 10滴, $1M-Na_2CO_3$ 水溶液 1ml を加え、温めて I_2 の褐色が消えた後冷却する)。また、試験管に残った蒸留液には $12M-H_2SO_4$ 1 ml を加えた後、臭いをかぐ。

<結果と考察>

(a) 酢酸エチルは水に溶けるか。

(b) (2) では次の反応が起こっている。それを示す事実にはどんなことがあるか。液が均一になったのはなぜか。 $C_2H_5OCOCH_3 + NaOH \rightarrow C_2H_5OH + CH_3COONa$

————— サリチル酸メチル $C_6H_4(OH)COOCH_3$ の合成 —————

(ア) 試験管に次の3種の試薬と沸騰石を入れ、穏やかに加熱する。

1) サリチル酸 1g 2) メタノール 1.5ml 3) 濃硫酸 1ml

(イ) 反応液が一瞬白濁してから10数秒後に、加熱をやめ、試験管を静置する。

(ウ) 反応液が透明な2層の液に分かれたら、ビーカーの水(約50ml)に注いで緩やかにかき混ぜてから、静置する。

(エ) (ウ)で得られた油滴の内部に白色結晶が見られるようなら、油滴部分を試験管にとり、駒込ピペットで油滴以外の水をできるだけ捨て去ってから、 $NaHCO_3$ の飽和水溶液を少しずつ加え、かき混ぜる(気泡が発生しなくなるまで)。

得られた油滴の様子を調べよ。

<考察>

(a) 得られた油滴はサリチル酸メチル $C_6H_4(OH)COOCH_3$ である。生成反応を化学反応式で表そう。

(b) この反応は何反応か。 $C_6H_4(OH)COOCH_3$ はどんな種類の物質か。

(c) (ウ)で $NaHCO_3$ を入れると発生する気体は何だろう。また、白色結晶がなくなるのはなぜだろう。化学反応式を書きながら、理由を考えよう。

————— アセチルサリチル酸 $C_6H_4(OCOCH_3)COOH$ の合成 —————

(ア) 試験管に次の試薬を入れ、よく振り混ぜる。

1) サリチル酸 1g 2) 無水酢酸 $(CH_3CO)_2O$ 1ml

(イ) これに濃硫酸を数滴滴下してしばらく様子を見る。

<考察>

(a) 新しくできた結晶はアセチルサリチル酸 $C_6H_4(OCOCH_3)COOH$ である。これはどんな種類の物質だろうか。

(b) $C_6H_4(OCOCH_3)COOH$ が生成する反応を化学反応式で表そう。

(c) この反応をエステル化といってよいだろうか。

————— サリチル酸メチルのけん化 —————

(ア) けん化 得られたサリチル酸メチル $C_6H_4(OH)COOCH_3$ 0.5mlに、2M-NaOH 2mlを加えて温める(沸騰石)。

(イ) 溶液が均一になったら加熱をやめ、静置する。溶液の臭いを調べる。

(ウ) 溶液が冷えたら、このなかに2M-HClを少しずつ加える(3~4ml)。

<考察>

(a) (ア)の反応を化学反応式で表そう。この反応を何といったらうか。

(b) (ウ)で起こる反応を化学反応式で表す。得られた白色結晶は何だろう。