

10. 酢酸エステル類の合成(果物の香り)

[目的] アルコールと無水酢酸との反応により、酢酸エステルが生成すること(エステル化反応)を学ぶ。

[解説]

1. カルボン酸のエステル化

アルコール ROH とカルボン酸 R'COOH とを反応させて脱水縮合すると、エステル R'COOR が得られる。ここで、R や R' はアルキル基などの置換基を表す。一般にエステルは特有の芳香を持ち、果実の香気成分に含まれ、これまでに多くの化合物が知られている。また、合成香料としても広く用いられている。

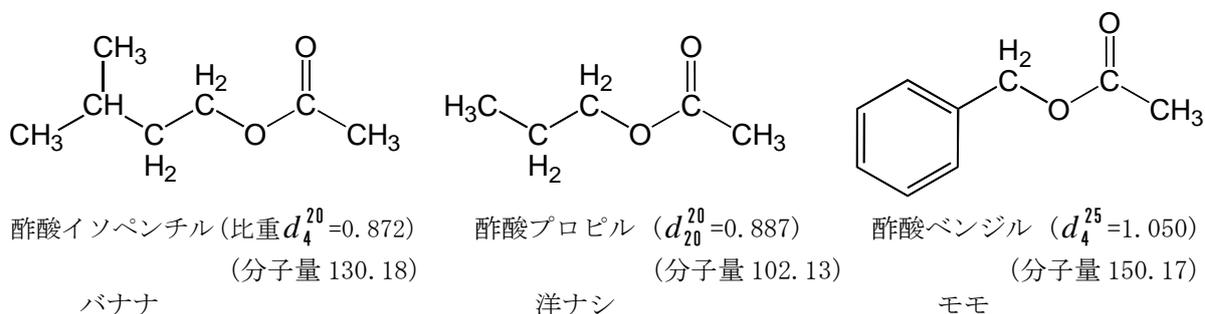
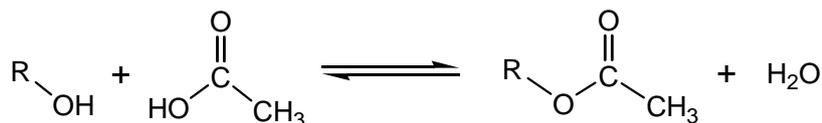


図1. 酢酸エステル類の香り

2. 化学平衡

アルコールと酢酸が反応して酢酸エステルが生成するが、その一方で逆にエステルが加水分解して元にもどる反応も同時に起こる。反応時間を十分に長くすると、生成反応と分解反応とがつり合い、一見何も変化が起こっていないような状態に達する。これを平衡状態という。

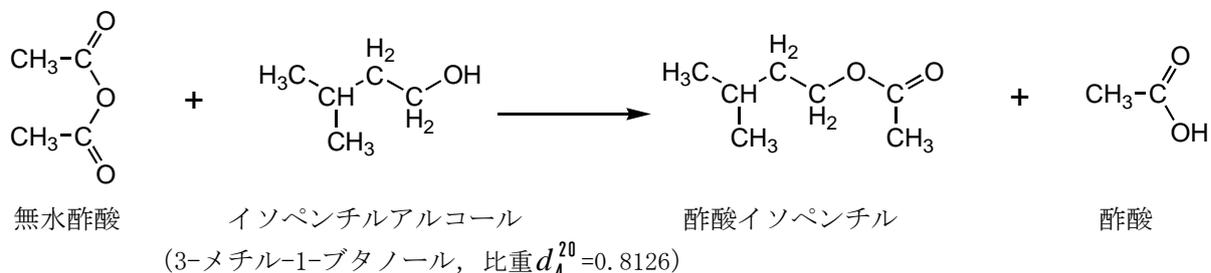


反応の収率(エステルの理論収量に対する実際の収量の割合)を上げるためには、水分を除去することによって逆反応を抑えればよい。このため、反応の触媒(脱水剤)として硫酸が用いられる。本実験では、酢酸のかわりに無水酢酸を用いる。無水酢酸ならば、アルコールと反応しても水は生じない。

3. 分配

アルコールと無水酢酸を十分に反応させた後、水を加えることによって無水酢酸を処理し、また有機層(酢酸エステル)を水層から分離させる。このとき問題になるのが原料のアルコールと酢酸である。これらは水層にも有機層にも溶解し得るからである。そこで、分液ロートを使って、飽和炭酸水素ナトリウム水溶液で有機層を何回かゆすぎ、これらの不純物を除去する操作が必要となる。さらに酢酸エステルの純品を得るためには、脱水剤(無水 MgSO_4 など)を用いて完全に水分を除去しなければならない。このようにして調製した酢酸イソペンチルおよび酢酸プロピルは、NMR(核磁気共鳴)スペクトルの測定の結果、純粋な化合物が得られることが確認できている。

[実験] 乾燥した 100 ml ナス型フラスコに、ドラフト内で無水酢酸 22 ml を入れ、これにアルコール、[1-プロパノール (分子量 60.09) もしくは 3-メチル-1-ブタノール (分子量 88.15)], を 8 ml 加えフラスコを軽く振って混合する。沸騰石を 1~2 個入れ、図のように還流冷却器を取り付けて、スライダック (電圧コントローラー) の目盛りを S と A の中間にセットし、マントルヒーターで約 20 分間加熱還流する。(沸騰開始まで 6~7 分程度要するが、沸騰開始確認後 10 分間そのまま保持する)。この操作によって、次のようなエステル化反応が徐々に進行する。



加熱終了後、マントルヒーターの電源をコンセントから外し、そのまましばらく放冷する (加熱終了後も 5 分程度沸騰が続く)。沸騰がおさまり、フラスコと冷却器の接続部分を手で持てる程度に十分さました後、フラスコを冷却器やマントルヒーターからはずし、フラスコ内に水道水 40 ml を少しずつ加える。それを振り混ぜた後、沸騰石を入れないように注意しながら、分液ロートの中に反応液を入れる。このとき、生成した粗酢酸エステルは比重が 1 以下の場合には上層に、水および酢酸等は下層に分離するので、しばらく静置した後、上層が流出しない程度まで下層を捨てる。再度水道水 40 ml を分液ロートに注ぎ、よく振り混ぜて静置し、下層を捨てる。(激しく振りすぎると二層に分かれるのに時間がかかるので、適度に振ること)。

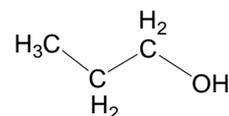
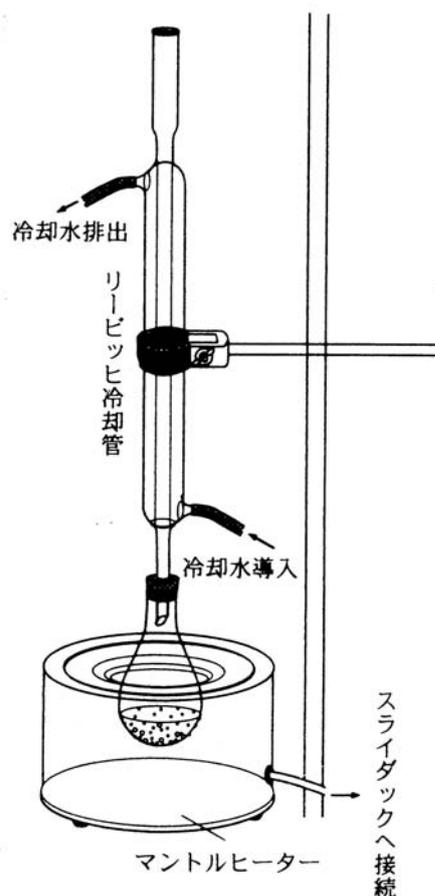
約 10 ml の飽和炭酸水素ナトリウム水溶液を分液ロートに注ぎ、気体の発生がおさまってから栓をして (空気穴に注意) 逆さにし、直ちにガス抜きをする。何度か振り混ぜガス抜きをした後、ガスが出なくなったら、ロートを静置し、上栓の空気穴を開放する。2 層が分離したら下層を捨てる。この操作を 4~5 回繰り返す。

最後に、約 10 ml の飽和食塩水を加えて振り混ぜ (有機層から水分を除去し)、下層を捨てる。エステル (上層) を、あらかじめ重量を測定しておいた乾いた 50ml ビーカーで受け、得られた粗エステルの重量を求める。

[課題] 次の反応の化学式を書きなさい。

(ただし、1 と 2 については有機化合物を構造式で示すこと)。

1. 無水酢酸と 1-プロパノールとの反応で、酢酸プロピルが生成する。
2. 無水酢酸は水と反応して、酢酸になる。
3. 炭酸水素ナトリウム NaHCO_3 と酢酸が反応して、二酸化炭素が発生する。



プロピルアルコール
(1-プロパノール, $d_4^{15}=0.8075$)