

実験 5。 酢酸エチルの合成

実験日 2002年12月18日

学籍番号 0244017

工学部 電子情報工学科

氏名 伊藤 友基

共同実験者 伊藤 雄馬

1. 目的

有機化合物の多くは成分元素として C,H,N,O の 4 つを持つにすぎない。しかし、構造によって性質が違ってくるため、反応の数は極めて多い。したがって、多くの操作を臨機応変に組み合わせなければならぬ。本実験では、有機化合物の取り扱いに慣れ、化合物を生成する過程において必要な基本操作技術を学習することを目的とする。

2. 理論

酢酸とエタノールが縮合することにより酢酸エチルが合成され、水が生成する。この反応では触媒として少量の濃硫酸を使用する。硫酸から生じる H^+ が触媒として働くとともに、生成する水が濃硫酸に水和して反応系から除かれるので、平衡がより右へ進められる。たエステル収率を高めるために、エタノールまたは酢酸のいずれかを過剰に用いることが多い

	酢酸 CH_3COOH	エタノール C_2H_5OH	H_2SO_4	酢酸エチル $CH_3COOC_2H_5$	水 H_2O
反応前 (モル数)	0.2	0.2		0	0
平衡後	$0.2 \times \frac{1}{3}$	$0.2 \times \frac{1}{3}$		$0.2 \times \frac{2}{3}$	$0.2 \times \frac{2}{3}$

反応式は上記の通りである。したがって、理論収量は、

$$0.2 \times \frac{2}{3} \times 88.10 = 11.74666667 \approx 11.7(g)$$

である。

3. 方法

①所要器具、薬品

スタンド、クランプ (2)

アリーン型還流管 (1)

リービッヒ冷却管 (1)

50ml 丸底フラスコ (1)

50ml 枝付フラスコ (1)

50ml ビーカー (1)

30ml 共栓三角フラスコ (1)

100ml 三角フラスコ (1)

500ml ビーカー (1)

三脚 (1)

金網 (1)

L 字管 (1)

温度計 (1)

メスシリンダー (1)

駒込ピペット (1)

炭酸

沸石 (3 粒)

塩化カルシウム

エタノール

濃硫酸

無水炭酸カリウム

②実験準備

まず 100ml 三角フラスコ、50ml ビーカー、50ml 丸底フラスコを洗剤で洗った。その後、すべてを乾燥機に移した。メスシリンダー、駒込ピペット、アリーン型還流管はアセトンで洗った。

また、

$$x(\text{ml}) \times \text{比重} \times \frac{\text{純度}(\%)}{100} = \text{分子量} \times 0.2(\text{mol})$$

よりエタノールと酢酸の 0.2mol の体積を求めた。計算過程は以下のようである。

エタノール

$$x \times 0.789 \times 0.995 = 46.07 \times 0.2 \quad x = 11.7367573 = 11.7(\text{ml})$$

酢酸

$$y \times 1.049 \times 0.99 = 60.05 \times 0.2 \quad x = 11.5646455 = 11.6(\text{ml})$$

エチルアルコール 0.2mol、酢酸 0.2mol を三角フラスコ (容量 100ml) にとり、容器を冷やしながら濃硫酸 5ml を徐々に加えた。2 液層にならないようによく混ぜ合わせ、約 50ml の丸底フラスコに溶液を移しかえ、突沸を避けるため沸石を 1 粒入れ、全体を図 1 のように固定してから水浴上で加熱した。その後、静かに還流を約 1 時間続けた。

図 1

図 2

還流の間、30ml 三角フラスコ×2、フラスコの栓×2、50ml ビーカー、50ml 枝付フラスコを洗剤で洗い、乾燥機に移した。またリービッヒ冷却管、L 字管をアセトンで共洗いした。

還流ののち、火を消し、アリーン型還流管をはずし、図2のような装置を組み立て、沸石を1粒追加してから生成物および未反応物を留出させ、30mlの共栓付三角フラスコに受けた。この場合もビーカーを湯浴として使用し、留出液が完全に出なくなるまで加熱を続けた。

留出液にそれぞれ小さじ2杯の無水炭酸カリウムと塩化カルシウムを加え、栓をしてときどき振りながら10分以上放置した。その後デカンテーションによってエステルを50mlの枝付フラスコに移し、沸石1粒を入れてから温度計を取り付けた。温度計の球部は蒸留フラスコの枝管のわずかに下の位置にくるように、また球部が管の中央にあって、ガラス壁に接触しないように注意した。

図3のように、蒸留フラスコおよびリービッヒ冷却管を固定後、湯浴で蒸留フラスコを熱し、沸騰させて蒸留を行った。蒸留の速さは1~2秒に1滴ぐらい留出するように加熱を調節した。

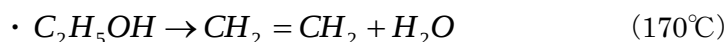
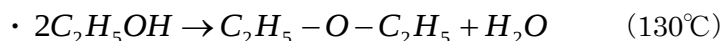
図3

あらかじめ重量を測っておいた30ml共栓付三角フラスコに、一定範囲の沸点の留分を30ml共栓三角フラスコに集めた。実際には水、エチルアルコールは充分除去できないで、酢酸エチルと共沸混合物をつくるため、72~77℃の留分を30ml共栓三角フラスコに集めて、純粋の酢酸エチルとみなして収率を計算した。

4. 報告事項

(i)濃硫酸を冷やしながら加えるのはなぜか。臭いの変化も調べる。

急激に温度が上昇すると、突沸が起きたり、容器が割れたりして、人体に危害が加わる場合もあるので、それを防止するために濃硫酸を加えるときは容器を冷やしながら行う。また溶液の温度が上昇すると、エタノールの副反応が起きてしまうので容器を冷やしながら行なう必要がある。



上記の副反応が起こると、エタノールが減少し、さらに水が増加する。したがって、理論に記した式の平衡は右に移動し収率は悪くなってしまう。この二つの理由が考えられる。

・臭いの変化

入れる前 酢の臭い

入れた後 ボンドのような臭い

(ii) 還流の目的

本実験における反応は、常温で反応させると 1~2 日かかってしまう。そのため反応速度を上げなければならない。反応速度を上げるには温度を上げるのがよいが揮発性のエタノール、酢酸エチルはすぐに揮散してしまう。そこで、還流を行い、蒸気を再び回収する。加熱により反応速度を高め、反応容器にコルク栓を付けたガラス管を立てて、反応で生成した揮発性の酢酸エチルを逃がさないようにすることが理由といえよう。

また実験で使った二つの還流管（冷却管）の特徴を記す。

- ・アリーン型・・・蒸気を冷やす面積が大 きい
- ・リービッヒ型・・・斜めに設置して留分を 回収するのに適す

(iii) 図 1-2 の操作により得られる留分

まず、本実験中にでてきた化合物の沸点は、

エタノール 78. 5℃

酢酸 118℃

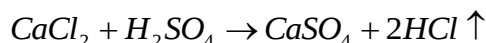
水 100℃

酢酸エチル 77℃

濃硫酸 338℃

である。三角フラスコ内にたまるのは沸点が 100℃以下のものである。よって、エタノール、酢酸エチル、水であり、これらは分留液に含まれる。しかし、酢酸は揮発性で、しかも共沸現象によって、沸点に達しなくてもその蒸気が出てくるため分留液の中に含まれる。結果的に、濃硫酸を除いたことになる。ここで、分留を行った目的=濃硫酸の除いた理由を考えてみる。

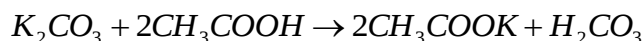
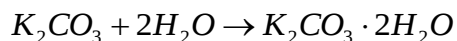
濃硫酸が残っていると、次に行なう脱水のときに用いる塩化カルシウムと濃硫酸とが反応して、有毒な気体である塩化水素を発生してしまうからである。反応式は以下の通りである。



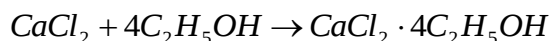
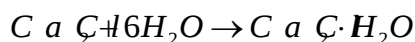
(iv) 無水炭酸カリウムと塩化カルシウムを加えた理由

上記のように分留液には酢酸エチルの他にも物質が含まれている。それらを取り除き、純粋な酢酸エチルを得るために 2 種の脱水剤を加える。

無水炭酸カリウム：水と酢酸を除去する。



塩化カルシウム：水とエタノールを除去する。



したがって理論的には残るものは酢酸エチルだけである。

上記 2 種の脱水剤を溶液に加え、放置した後の状態の観察。

放置した後、ビーカーの下に白い沈殿物が生じ、溶液が白く濁った。脱水剤を入れる前には液層と油層の二層ができていたが、脱水後は層の違いはなくなっていた。

(v)収率の考察

沸点 72~77°C の留分を純粋な酢酸エチルと考える。

30ml 共栓付三角フラスコの重さ 31.50 (g)

蒸留後の酢酸エチルを含む 30ml 共栓付三角フラスコの重さ 36.00 (g)

72~77°C の留分の重量 4.50 (g)

$$\text{収率 (\%)} = \frac{72\sim 77^\circ\text{C の留分の質量}}{0.2 \times \frac{2}{3} \times \text{酢酸エチル}} \times 100 \text{ より、}$$

収率は 38.3% であった。

<収率が低かった理由>

- ・ 操作過程で余分な水が混入してしまった可能性がある。考えられる場面としてアリーン型還流管・リービッヒ冷却管は、冷却中は器具のまわりに大量の水滴がついていた。これがゴム栓による密閉が不十分だったフラスコ内に入ってしまった可能性がある。
- ・ 沸騰の始まった温度が 30~40°C 付近であったが、この時沸騰していたのは沸点が 34.5°C のジエチルエーテルであると考えられる。存在しないはずのジエチルエーテルがここにある理由は報告事項(i)における副反応が原因であると考えてよいだろう。つまり、濃硫酸を加えるスピードが速すぎて副反応が起きてしまったのだ。
- ・ 蒸留したあと、ビーカーと三角フラスコの臭いを比べたら、同じ臭いがした。これはデカンテーションした後、溶液に酢酸エチルの他に酢酸、エタノール、水、が含まれており、それを加熱することによって共沸現象が起きて、72°C 以下でも酢酸エチルが出ていたと考えられる。
- ・ まず、0.2mol のエタノールや酢酸をはかりとるとき、はかりとった量に誤差があった。容器から容器へとうつつす時に、すべて完全に移しきれなかった。デカンテーションで過剰に流してしまった。

5. 研究問題

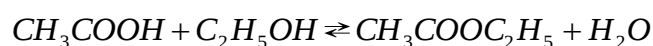
(i) 突沸現象の説明と沸石の効果

「突沸」とは、液体を熱して沸点に達しても沸騰しない場合、更に熱すると外部からの衝撃または異物の混入により突発的に起きる激しい沸騰のことである。そもそも、沸騰は溶液が沸点以上の温度になり、さらに外部から何らかの衝撃がなければ起こらない。したがって溶液が純粋なほど、フラスコ内壁が平滑なほど、さらに沸点が低いものほど、温度が上昇し続ける。この状態を過熱現象という。この状態で外部からの衝撃または異物の混入があったとき、爆発的に沸騰することがあるのだ。

沸石はこの突沸を避ける役目をしている。詳しく記すと、沸石は少しずつ空気の小泡を放出するので、その中へ液体が蒸発して連続的に沸騰が起こるのを助ける役割を果たす。すなわち、沸石中に含まれる空気が蒸気発生の核として利用されているわけである。使用済みの沸石中には空気ではなく水が含まれてしまっており役に立たないが、よく乾燥すると再び利用できるようになる。よって、沸点に近い領域まで加熱する場合、必ずれて沸騰石をいれておくなど突沸を防止する対策をする必要がある。

(ii) エステル化反応の際、添加した濃硫酸の役割について

濃硫酸から生じる H^+ が触媒として働く。濃硫酸から生じたプロトンは有機酸と付加生成物をつくり、これがエステル化しようとする酸自身よりもアルコールと速く反応するのだ。さらに、生成する水が濃硫酸に水和して反応系から除かれるので、下式の平衡がルシャトリエの原理より右へ進められる。濃硫酸の代わりに塩化水素ガスを用いてもよいが、希塩酸や希硝酸を用いた場合は含まれている水分によって上式の平衡が左に戻されてしまうので、生成するエステルの収率が悪くなる。



(iii) 液体物質の乾燥法のまとめと、乾燥剤を用いる場合の選択法の検討

I. 蒸発・蒸留による乾燥

乾燥しようとする液体が非常に揮発しにくい場合は、蒸発または蒸留すれば水分だけが優先的に除かれる。この方法は水と共沸混合物を作らないものに限られ、多量の水分を含む場合には能力が良い。

II. 共沸蒸留による乾燥

これは水を含むアルコールがベンゼンとの3成分最低共沸混合物を作ることを利用したもので、脱水しようとするアルコールにベンゼンを加えて蒸留し、沸点が純アルコールのそれを示すようになったら捕集すればよい。この際の初留分は繰り返し次の脱水に使用することもできる。

III. 乾燥した気体または液体による乾燥

十分乾いた気体や液体は湿気をよく吸収するので、逆に他の物質を乾燥することができる。乾燥すべき物質は難揮発性であることが必要で、固体乾燥剤などが用いられない場合に適用される。乾燥すべき液体物質を入れたフラスコを加熱、徐々に還流させながらガス吹き込み口から十分乾燥した気体を送り込む。気体は液体の湿気を奪って冷却器先端に付けた乾燥管から放出される。

IV. 凍結による乾燥

希薄水溶液の予備的濃縮法である。炭化水素などを取り扱う場合、少量の水分が含まれていてうまく分離できない場合は、あらかじめ寒剤で深冷して脱水処理する方が効果的なことも多い。

V. 乾燥剤による乾燥

液体物質の乾燥に最も広く使われるのは乾燥剤を用いる方法である。乾燥剤とは自ら水分を吸収する性質を持つ物質で普通は向き物質が多く使われる。これらの吸湿性物質には結晶水の形で水と可逆的に結合するものと水と反応して新物質を生ずるものがある。最も広く行われるのは乾燥剤を直接液体物質と接触させるもので、固体などの乾燥と異なり多くの問題に気を使わなくてはならない。

乾燥剤には個体のもの・液体のもの、酸性物質・塩基性物質・中性物質および金属・金属水素化合物など各種のものがある。乾燥剤を選ぶときはその使い方について一応の基準に従うのが良い。液体物質の性質により大略の区分けとして、酸性物質の乾燥には酸性の乾燥剤が、塩基性物質には塩基性の、また中性物質には中性の乾燥剤が用いられると考えてよいが、これらの場合液体物質と乾燥剤とが化学的に反応しないものでなければならない。

(iv) 共沸現象について

ある種の溶液を一定圧力のもとで蒸留するとき、一定の温度で組成を変えないで沸騰する現象を共沸という。その組成の溶液を共沸混合物、その沸点を共沸点という。本実験の場合、酢酸エチルと水とエタノール、酢酸が含まれていた。この溶液を加熱すると、酢酸エチルと水、酢酸エチルとエタノール、酢酸エチルと水とエタノールが共沸混合物をつくり、一緒になって蒸発してしまう。この蒸発する沸点はその単体よりも共沸混合物の沸点のほうが低くなる。この実験では酢酸エチルを収集するので共沸混合物をつくられると不都合なので乾燥剤を使って水とエタノールを除去した。72℃から酢酸エチルを集めたのは、3つの共沸混合物の中で最も沸点が高いのが酢酸エチルと水の 71.8℃であり、後の 2 つはそれよりも低いので 72℃から集めれば純粋な酢酸エチルを集められということになる。

(v) エステルの構造および命名法、天然に存在するエステルの性質および反応性について

(a) エステルを命名するには、まず、酸の語尾を次のように変えて種類名を作る。

-ic acid 酸 → -ate アート

-ous acid 亜～酸 → -ite イット

-oic acid 酸 → -oate オアート

-carboxylic acid カルボン酸 → -carboxylate カルボキシラート

-sulfonic acid スルホン酸 → -sulfonate スルホナート

-sulfinic acid スルフィン酸 → -sulfinatate スルフィナート

注：tartaric acid 酒石酸からは例外的に tartrate タルトラートとする (tartarate ではない)。

エステルは、上の種類名の前に基の名称を添えて命名する。基名と種類名の間には字間を挿む。CAS はこれを非倒置名として用いる。

しかし索引などの目的で、酸の名称の後に、基名および種類名 ester エステルを添えて命名することもある。

CAS の索引名は基本的にこの方式による。この場合、「基名 + ester」は修飾句に記される。

CH₃CO₂CH₂CH₃

Ethyl acetate [IUPAC/CAS]

酢酸エチル

Acetic acid ethyl ester [CAS 索引名]

酢酸エチルエステル

注：酢酸エチルの CAS 索引名は Acetic acid の項目から独立した一つの見出しである。

CH₃CO₂CH₂CF₃

2,2,2-Trifluoroethyl acetate [IUPAC/CAS]

酢酸=2,2,2-トリフルオロエチル

Ethanol, 2,2,2-Trifluoro-, acetate [CAS 索引名]

エタノール, 2,2,2-トリフルオロ-, アセタート

注：酢酸はクラス I の酸であり、2,2,2-トリフルオロエタノールはクラス II のアルコールであるから、CAS 索引名ではアルコールを見出しとする。

(b) 天然から得られるエステル～脂肪、脂肪油およびロウ～

脂質は動植物から得られるエステルを中心とした物質であり、大まかに言うと、かたい個体の場合はロウ、やわらかい固体の場合は脂肪、液体の場合は脂肪油と呼ばれている。すべての脂質は水に不溶であるが、多くの有機溶媒に溶ける。炭水化物、タンパク質、脂質は動物の主な食物である。特に、脂質は動物が必要な場合に相当期間使うことができる貯蔵エネルギー源として体内に蓄えられてい

る。それに対して、植物は貯蔵エネルギーとしてデンプンを蓄える。バター、ラード、マーガリンはすべて脂質であり、3 価アルコールであるグリセリン $\text{CH}_2\text{OH}\cdot\text{CHOH}\cdot\text{CH}_2\text{OH}$ と多種類のカルボン酸とのエステルからできている。グリセリンから誘導された油脂はグリセリドと呼ばれる。大部分の油脂はアルカリ、酸または酵素により加水分解すると、グリセリンとカルボン酸の混合物を与える。天然から得られる脂肪やロウのあるものは 1 価のアルコールのエステルである。

<ミツロウ>

ミリシルアルコール $\text{C}_{30}\text{H}_{61}\text{OH}$ とパルミチン酸 $\text{C}_{15}\text{H}_{31}\text{COOH}$ のエステルである。
ロウは脂肪より固く、つや出しとしての用途を持つ。

<酢酸ベンジル>

ジャスミン、ヒヤシンス、ガーデニアの花精油の主成分。
ジャスミン様に強い芳香を有する無色の液体。
沸点 216°C 、水に微溶

<酢酸ボルニル>

榎松、蝦夷松など針葉樹の葉油中に含まれる。
松葉様の強い芳香を有し、光学活性体は結晶性である。
沸点 $224\sim 227^\circ\text{C}$ 、エタノールの 3 溶に可溶

6. 感想

本実験では、上記の通り収率が極端に悪かった。考えられる理由は報告事項に書いたが、水が入ってしまったことや、濃硫酸を早く入れすぎてしまったことなど、集中力の欠けていることによることも多くあった。一年生における実験はこれが最後であるが、来年度からも精密な回路などを実験に使っていくので、今年こなしえていった実験の反省を糧にしてさらに意欲的に学んでいくつもりである。

7. 参考文献

<http://homepage1.nifty.com/nomenclator/text/ester.htm#i>

化学実験法 畑 一夫他編 東京化学同人