

酢酸エチルの合成およびけん化に関する教材研究

山本祥子*・島田秀昭**

【要旨】本研究では、高校化学で用いる酢酸エチルの合成実験について、より安全に短時間で行うことができる実験条件を設定するために、酢酸エチルの合成に及ぼす反応温度、反応時間および試薬量の影響について検討した。さらに、合成した酢酸エチルを用いたけん化反応についても検討を加えた。

【キーワード】 エステル合成, 酢酸エチル, けん化, 実験条件, 高校化学

はじめに

高等学校化学では「有機化合物の性質と利用」について学習する¹⁾。その目標として「有機化合物の性質や反応を観察、実験などを通して探究し、有機化合物の分類と特徴を理解させるとともに、それらを日常生活や社会と関連付けて考察できるようにする」と記されている¹⁾。本単元の項目の一つである「官能基をもつ化合物」の内容の取扱いとして、「アルコール、エーテル、カルボニル化合物、カルボン酸、エステルなどを取り上げ、それらの性質は炭素骨格および官能基により特徴付けられることを扱うこと」と記されており、官能基をもつ化合物については、「官能基をもつ脂肪族化合物の性質や反応について理解させること」をねらいとしている¹⁾。これらの目標を達成するための方法としては、日常生活や社会と関連付けて、油脂やセッケンなどに触れることや、実験としては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。

高等学校「化学」の教科書における「エステル合

成」の実験としては、主に酢酸エチルが取り上げられている²⁻⁵⁾。また、資料集などにおいても酢酸エチルの合成が実験教材として掲載されている^{6,7)}。これらの書籍の中で紹介されているエステル合成の実験装置は次の二つである。一つは試験管に冷却器を取り付けてガスバーナーで直接加熱するもの⁷⁾、もう一つは試験管に還流用ガラス管を付けて水浴で加熱するものである²⁻⁶⁾。ガスバーナーで直接加熱する場合は、火加減が難しく突沸する恐れがあることや、引火の可能性も考えられる。水浴の場合それらの問題は解決されるが、ガラス管や冷却器を使うので装置が大きくなり準備に手間がかかる。また、文献によって反応温度や時間、濃硫酸の使用量の割合が異なっており、それぞれの実験条件によって収量がどれほど変化するのか不明である。さらに、エステル合成で使用する濃硫酸は、劇物に指定されている強酸性の薬品であり、実験の安全性や廃液を考慮すると使用する濃硫酸の少量化についても検討の余地があると考えられる。

最近、濃硫酸の代わりに硫酸水素ナトリウムを用いた酢酸エチルの合成方法が報告されている⁸⁾。この方法では劇物である濃硫酸を使用しないため実験における危険性が少なく、安全にエステル合成を行うことができると思われる。この実験では、還流用として60 cmのガラス管を用いること、使用する試薬量が教科書や資料集で紹介されている方法と比較して多いことなどから、実験の安全性や操作性などを考慮すると使用する試薬量やガラス管の長さなど

* 熊本大学大学院教育学研究科

** 熊本大学教育学部

についてさらに検討の余地があると考えられる。

そこで本研究では、酢酸エチルの合成実験について、触媒として濃硫酸または硫酸水素ナトリウムを用い、本エステルの合成に及ぼす反応温度、反応時間および試薬量の影響について検討した。さらに、合成した酢酸エチルを用いたけん化反応についても検討を加えた。

実験方法

1. 実験材料

エタノール、酢酸、硫酸、硫酸水素ナトリウム一水和物、水酸化ナトリウムおよび塩酸は和光純薬工業(株)のものを使用した。食用色素は(株)井上清助商店のものを使用した。

2. 硫酸を用いた酢酸エチル合成の実験条件の検討

1) 濃硫酸の量、反応温度および反応時間の検討

酢酸 2.0 mL, エタノール 2.0 mL を目盛り付プラスチック遠沈管 (15 mL) に入れ混合した。さらに濃硫酸を 0.25, 0.50 または 1.0 mL 加えてよく振り混ぜた後、蓋を締めて電気水浴器で反応させた。反応温度は 50, 60, 70 または 80°C, 反応時間は 1~10 分で行った。反応終了後、遠沈管を水が入ったビーカーに浸して室温まで冷却した。その後、精製水 2.0 mL 加えて得られた油層の量を測定し、臭いを確認した。また、油層と水層との境界の見え方の評価は、○, 油層と水層の境界がはっきりと見えた; △, 薄く見えた; ×, 全く見えなかった, の3段階で行った。すべての実験は3回ずつ繰り返し行い、データは平均 ± 標準偏差で示した。

2) ガスバーナーを用いた実験条件の検討

300 mL ビーカーに約 200 mL の水を入れ、ガスバーナーで 70°C になるまで加熱した。温度が 70°C に到達したところでガスバーナーの火を消し、酢酸 2.0 mL とエタノール 2.0 mL をガラス試験管 (φ 18 x 180 mm) に入れて混合し、さらに濃硫酸 0.50 mL を加えて混合した後、ビーカーの熱水に浸して 1 分間反応させた。反応終了後、試験管を水が入ったビーカーに浸して室温まで冷却し、水 8.0 mL を加えて得られた油層と臭いを確認した。

3) 色素を用いたエステルの明瞭化の検討

試験管に酢酸 2.0 mL, エタノール 2.0 mL を混合し、さらに濃硫酸 0.50 mL を加えて混合した。60°C にセットした電気水浴器で 1 分間反応させ、反応終了後に水が入った 300 mL ビーカーに浸して室温まで冷却した。試験管に水 4.0 mL を加えた後に各種色素水 4.0 mL を加え、油層と水層の境界の見え方を比較した。色素溶液は、色素 0.050 g を水 25 mL に溶かして調製した。

3. 硫酸水素ナトリウムを用いた酢酸エチル合成の実験条件の検討

1) 反応温度および反応時間の検討

酢酸 3.0 mL, エタノール 3.0 mL を試験管に入れ混合した後、硫酸水素ナトリウム 1.5 g を加えてよく振り混ぜた。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 1, 3, 5 または 10 分で行った。反応終了後、試験管を水が入ったビーカーに浸して室温まで冷却した。その後、精製水 10 mL 加えて得られた油層の量を測定し、臭いを確認した。

2) 反応温度および触媒量の検討

酢酸 3.0 mL, エタノール 3.0 mL を試験管に入れ混合した後、硫酸水素ナトリウムを 0.10, 0.20, 0.30, 0.40, 0.50, 1.0 または 1.5 g 加えてよく振り混ぜた。試験管にガラス管 (φ 7.0 x 300 mm) を付け、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 10 分で行った。反応終了後、試験管を水が入ったビーカーに浸して室温まで冷却した。その後、精製水 10 mL 加えて得られた油層の量を測定し、臭いを確認した。

4. けん化の実験条件の検討

合成した酢酸エチル 1.0 mL と 1.0, 2.0, 3.0, 4.0 または 5.0 M 水酸化ナトリウム水溶液 5.0 mL を試験管に入れ混合した。試験管にガラス管 (φ 7.0 x 200 mm) を付け、電気水浴器で 75°C, 5 分間反応させた。反応終了後、試験管を水が入ったビーカーに浸して室温まで冷却し、6.0 M 塩酸を 5.0 mL 加え 2 分間静置した後、臭いを確認した。また、塩酸濃度を 1.0~5.0 M に下げた場合についても検討した。

結果と考察

1. 硫酸を用いた酢酸エチル合成の実験条件の検討

1) 濃硫酸の量, 反応温度および反応時間の検討

酢酸 2.0 mL とエタノール 2.0 mL に濃硫酸 1.0 mL を加えて反応させたときの酢酸エチルの収量(油層)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約 0.3~0.6 mL の油層が認められ, エステル臭が確認された. さらに, 同量の試薬を用いて室温で実験を行ったところ, 加熱した場合と同様に油層とエステル臭が確認された(データ未掲載). したがって, 酢酸 2.0 mL, エタノール 2.0 mL 及び濃硫酸 1.0 mL を用いた場合では, 加熱の必要がないことが分かった.

本実験条件では水浴で加熱する必要がないため簡便ではあるが, 濃硫酸 1.0 mL を加えた瞬間に遠沈管が高温になるため危険であると考えられた. また, 得られた油層の量が 0.3~0.6 mL と少なく, 目視で確認することが難しいと思われた.

表1 酢酸エチルの合成に及ぼす反応温度および反応時間の影響
「濃硫酸 1.0 mL の場合」

時間 (分)	油層の量 (mL)			
	50°C	60°C	70°C	80°C
1	○(○○○) 0.3±0.0	○(○△○) 0.4±0.0	○(△○○) 0.3±0.0	○(△○○) 0.5±0.3
2	○(○○○) 0.4±0.0	○(○○○) 0.4±0.1	○(△○○) 0.4±0.0	○(○○○) 0.3±0.1
3	○(○○○) 0.4±0.0	○(○○○) 0.4±0.1	○(○○△) 0.5±0.0	○(△○○) 0.5±0.0
4	○(○○○) 0.4±0.1	○(○○○) 0.5±0.1	○(△○○) 0.6±0.1	○(○○○) 0.3±0.0
5	○(○△○) 0.4±0.1	○(○○○) 0.5±0.1	○(△○○) 0.5±0.0	○(○○○) 0.4±0.1
6	○(○○○) 0.5±0.0	○(○○○) 0.4±0.1	○(○△○) 0.4±0.0	△(△△○) 0.4±0.1
7	○(○○○) 0.4±0.1	○(○○○) 0.5±0.4	○(○○△) 0.6±0.1	○(△○○) 0.4±0.1
8	○(○○○) 0.4±0.0	○(○○○) 0.4±0.1	○(○○△) 0.5±0.1	○(○○○) 0.4±0.0
9	○(○○○) 0.4±0.1	○(○○○) 0.4±0.1	○(△○○) 0.5±0.1	○(○○○) 0.4±0.0
10	○(○○△) 0.4±0.1	○(○○○) 0.5±0.1	△(△△○) 0.5±0.0	△(△△△) 0.6±0.3

エステル層と水層の境界: ○, はっきりと見えた; △, 薄く見えた; ×, 全く見えなかった.

次に, 濃硫酸を 0.50 mL に減量したときの酢酸エチルの収量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 2). 反応温度が 50°C の場合, 1~6 分では油層はぼんやりとして確認されにくく, 7~10 分では油層の確認にバラつきが生じた. 60°C の場合, 1~7 分では油層が確認されたが, 8~10 分では油層は確認されるものの, 水層との境界がぼんやりと見える場合があった. 70°C の場合, 1~9 分では油層が確認されたが, 10 分では油層と水層との境界がぼんやりと見える場合があった. 80°C の場合, 1~3 分では油層が確認されたが, 4~10 分では油層と水層との境界がぼんやりと見える場合が多かった.

本実験条件で得られた油層の量は約 2.0~3.1 mL と, 濃硫酸 1.0 mL のときよりも著しく増加し, 油層と水層との境界も見やすくなった. また, 行ったすべての条件においてエステル臭が確認された. 濃硫酸 0.50 mL を加えたときの発熱は, 1.0 mL の場合と比較して手に持てる程度にまで大きく緩和された.

したがって, 濃硫酸 0.50 mL の場合, 反応温度は 60°C, 反応時間は 1~7 分で十分な量のエステルが得

表2 酢酸エチルの合成に及ぼす反応温度および反応時間の影響
「濃硫酸0.5 mL の場合」

時間 (分)	油層の量 (mL)			
	50°C	60°C	70°C	80°C
1	×(△×△) 1.8±1.3	○(○○○) 2.8±0.2	○(○○○) 3.0±0.0	○(○○○) 2.9±0.1
2	△(△○△) 2.8±0.2	○(○○○) 2.7±0.2	○(○○○) 3.0±0.0	○(○○○) 2.6±0.4
3	△(△○△) 2.8±0.2	○(○○○) 2.8±0.2	○(○○○) 2.9±0.1	○(○○○) 2.7±0.5
4	×(×○○) 2.0±1.4	○(○○○) 2.8±0.2	○(○○○) 3.0±0.0	○(△○○) 3.1±0.1
5	○(△○○) 3.0±0.0	○(○○○) 2.9±0.1	○(○○○) 3.0±0.0	△(△△○) 2.4±0.4
6	×(×○○) 2.0±1.4	○(○○○) 2.7±0.2	○(○○○) 2.2±0.8	△(△△△) 2.0±0.7
7	○(○○○) 3.0±0.0	○(○○○) 2.7±0.2	○(○○○) 2.8±0.2	△(△△△) 2.0±0.4
8	○(○△○) 2.3±0.2	○(△○○) 2.8±0.2	○(○○○) 2.4±0.8	△(△△△) 1.7±0.4
9	○(△○○) 2.7±0.2	○(○○○) 2.7±0.2	○(○○○) 2.8±0.2	△(△△○) 2.3±0.5
10	○(○○○) 2.8±0.2	○(○○○) 2.6±0.1	○(○○△) 3.1±0.1	○(△○○) 2.7±0.5

エステル層と水層の境界: ○, はっきりと見えた; △, 薄く見えた; ×, 全く見えなかった.

られることがわかった。

次に、濃硫酸を 0.25 mL に減量したときの酢酸エチルの収量に及ぼす反応温度および時間の影響について検討した(表 3)。濃硫酸が 0.50 mL の場合、50°C の反応温度では油層ははっきりと確認されなかったため、本実験では 60、70 および 80°C で行った。

60°C の場合、1 分では油層が確認されず、また 2~4 分では油層は確認されたが、水層との境界がぼんやりと見えた。しかし、5~15 分では油層が確認され、水層との境界も明確になった。70°C の場合、1 分では油層は確認されなかったが、2 分以上ではほとんどすべての場合において油層が確認された。80°C の場合、1 分では油層は確認されなかったが、2 分以上ではすべての場合において油層が確認された。

本実験条件で得られた油層の量は約 3.2~3.7 mL であり、濃硫酸 0.50 mL のときよりも増加した。しかし、すべての条件において反応終了後の油層から酢酸臭が確認されたため、増加した油層には未反応のエタノールや酢酸が混入している可能性が考えられた。ろ紙に油層を染み込ませて臭いを調べた場合、すべての条件でエステル臭が確認された。

したがって、60°C では 5 分、70°C では 2 分以上でエステルを合成することができたが、これらの実験条件では生成物から酢酸臭が認められたため、反応としては不十分であると考えられた。

以上の結果から、効率良く酢酸エチルを合成するためには、濃硫酸 0.50 mL、反応温度 60~70°C、反応時間 1 分間で行えばよいことがわかった。

2) ガスバーナーを用いた実験方法の検討

前述の実験では加熱手段として電気水浴器を用いて検討を行った。しかし、電気水浴等の加熱器具は高価であり、これらを備えている学校はかなり少ないと思われる。そこで、ガスバーナーとビーカーを用いたエステルの実験方法について検討した。

前述の実験で最も効率良くエステルを合成することができた条件、すなわち濃硫酸 0.50 mL、反応温度 60~70°C、反応時間 1 分の条件になるようガスバーナーを用いて行った。その結果、ガスバーナーを用いた場合でも、電気水浴器を用いた場合と同様に油層とエステル臭が確認され、ガラス試験管 (18 x 180 mm) を用いたときの油層の量は約 1.1 cm であった(データ未掲載)。

表3 酢酸エチルの合成に及ぼす反応温度および反応時間の影響
「濃硫酸0.25 mLの場合」

時間 (分)	油層の量(mL)		
	60°C	70°C	80°C
1	×(○△×) 2.6±1.8	×(××○) 1.2±1.6	×(○××) 1.2±1.7
2	○(○△○) 3.7±1.2	○(○○○) 3.4±0.2	○(○○○) 3.5±0.0
3	○(○○○) 3.5±0.4	○(○○○) 3.4±0.2	○(○○○) 3.4±0.1
4	○(○△○) 3.6±0.1	○(○○○) 3.3±0.2	○(○○○) 3.4±0.1
5	○(○○○) 3.5±0.0	○(○○○) 3.4±0.1	○(○△○) 3.4±0.1
6	○(○○○) 3.5±0.0	○(○○○) 3.4±0.1	○(○○○) 3.3±0.2
7	○(○○○) 3.5±0.0	○(○○○) 3.4±0.1	○(○△○) 3.5±0.1
8	○(○○○) 3.5±0.0	○(○○○) 3.3±0.2	○(○○○) 3.4±0.2
9	○(○○○) 3.5±0.0	○(○○○) 3.3±0.2	○(○○○) 3.4±0.1
10	○(○○○) 3.5±0.0	○(○○○) 3.4±0.1	○(○△○) 3.5±0.3

エステル層と水層の境界: ○, はっきりと見えた; △, 薄く見えた; ×, 全く見えなかった。

本実験条件は、ガスバーナーの火を消した後にエステル反応を行うため、揮発した薬品が引火するのを防ぐことができ、安全に実験を行うことができると考えられる。

3) 色素を用いたエステルの明瞭化の検討

酢酸エチルの合成実験において、生成したエステル(油層)と水層の境界が確認しにくいという問題があった。そこで、水溶性の高い食用色素(緑, 赤, 黄)を用いて油層と水層の境界を見やすくする検討を行った。その結果、水層のみが着色し、油層と水層の境界が明瞭になった(図 1)。また、食用色素は無臭であるため、酢酸エチルの臭いを確認することができた。

2. 硫酸水素ナトリウムを用いた酢酸エチル合成の実験条件の検討

1) 反応温度および反応時間の検討

酢酸 3.0 mL とエタノール 3.0 mL に硫酸水素ナトリウム 1.5 g を加えて反応させたときの酢酸エチルの



図1 色素を用いたエステルの明瞭化

収量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。本実験において、試験管に還流用ガラス管を装着しなかった場合、すべての条件において油層は確認されなかった（データ未掲載）。そこで、試験管に 30 cm ガラス管をゴム栓で装着し実験を行った（表4）。反応時間が5分以下の場合、すべての温度において油層は確認されないか、あるいは結果にバラつきが生じた。一方、反応時間が10分の場合では、すべての温度において油層が確認された。

表4 酢酸エチルの合成に及ぼす反応温度および反応時間の影響
「硫酸水素ナトリウムの場合」

時間 (分)	油層の量 (cm)		
	70°C	75°C	80°C
1	×(×××) 0.0±0.0	×(×××) 0.0±0.0	×(×××) 0.0±0.0
3	×(×××) 0.0±0.0	×(×××) 0.0±0.0	×(△××) 0.4±0.6
5	×(×××) 0.0±0.0	×(×××) 0.0±0.0	×(○×△) 1.0±0.7
10	○(○○○) 1.9±0.3	○(○○○) 1.9±0.1	○(○○○) 2.1±0.0

エステル層と水層の境界: ○, はっきりと見えた; △, 薄く見えた; ×, 全く見えなかった。

2) 反応温度および硫酸水素ナトリウム量の検討

反応温度を10分に固定し、酢酸エチルの収量に及ぼす反応温度および硫酸水素ナトリウム量の影響について検討した（表5）。70°Cの場合、硫酸水素ナトリウム量が1.0 g以上において、また75°Cおよび80°Cの場合では、硫酸水素ナトリウム量がそれぞれ0.50 gおよび0.40 gにおいて十分量の油層が確認された。

以上の結果から、硫酸水素ナトリウムを用いて酢酸エチルを合成する場合、酢酸 3.0 mL とエタノール

3.0 mL に硫酸水素ナトリウム 0.50 g を加え、30 cm ガラス管を装着して75°Cで10分間反応させるとよいことがわかった。また、酢酸 2.0 mL とエタノール 2.0 mL に硫酸水素ナトリウムを0.40 gを加えて75°Cで10分間反応させても同様に酢酸エチルを合成できることがわかった。この場合、ガラス管の長さは20 cmで行うことができた（データ未掲載）。

表5 酢酸エチルの合成に及ぼす反応温度および硫酸水素ナトリウム量の影響

NaHSO ₄ (g)	油層の量 (cm)		
	70°C	75°C	80°C
0.1	—	—	×(×××) 0.0±0.0
0.2	—	×(×××) 0.0±0.0	○(○○○) 0.5±0.1
0.3	×(×××) 0.0±0.0	△(○△△) 0.9±0.1	○(○○○) 1.1±0.1
0.4	○(○○○) 0.5±0.1	○(○○○) 1.2±0.1	○(○○○) 1.5±0.1
0.5	○(○○○) 1.2±0.1	○(○○○) 1.6±0.1	○(○○○) 1.8±0.1
1.0	○(○○○) 1.7±0.0	○(○○○) 2.1±0.1	○(○○○) 1.9±0.0
1.5	○(○○○) 1.9±0.3	○(○○○) 1.9±0.1	○(○○○) 2.1±0.0

エステル層と水層の境界: ○, はっきりと見えた; △, 薄く見えた; ×, 全く見えなかった。

3. けん化の実験条件の検討

合成した酢酸エチルを用いてけん化時の水酸化ナトリウム水溶液濃度について検討した（表6）。濃度が1.0 Mの場合では、反応後に油滴が見られ、エステル臭が確認された。しかし、濃度が2.0 M以上では、反応後において油層は消失し、エステル臭は確認されなかった。したがって、けん化に用いる水酸化ナトリウム水溶液濃度は2.0 Mで十分であることがわかった。また、このときの塩酸濃度は2.0 M濃度で行えることがわかった（データ未掲載）。

表6 酢酸エ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

NaOH (mol/L)	混合液の様子	
	加熱前	加熱後
1.0	分離・エステル臭	油滴・エステル臭
2.0	分離・エステル臭	均一・エタノール臭
3.0	分離・エステル臭	均一・エタノール臭
4.0	分離・エステル臭	均一・エタノール臭
5.0	分離・エステル臭	均一・エタノール臭

おわりに

本研究では、酢酸エチルの合成実験について、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。

また、色素を用いることで合成したエステルを明瞭化することができた。さらに、触媒に硫酸水素ナトリウムを用いた実験についても、より簡便で廃液量を少なくした条件を設定することができた。

今後は、様々なエステル合成の実験条件について検討を行いたい。

補記

本論文は、熊本大学教育学部紀要(第 65 号, 2016)に掲載された論文に新しくデータを追加し、さらに査読を経て掲載されるものである。

参考文献

- 1) 文部科学省. 高等学校学習指導要領(平成 21 年 12 月)解説—理科編 理数編—, pp. 68-69, 2009, 実教出版.
- 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) 星野泰也 他. 改訂版フォトサイエンス 化学図録, 2010, 数研出版.
- 7) 松本洋介 他. スクエア 最新図説化学, 2010, 第一学習社.
- 8) 岩田雅弘 他. 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, 化学と教育, 52, 546, 2004.