



エステルの合成と呈色反応による検出

東京理科大学 理学部第一部 化学科 教授 井上 正之
いのうえ まさゆき

はじめに

高等学校「化学」の教科書には、濃硫酸を用いるカルボン酸とアルコールとの縮合によってカルボン酸エステル（以下、エステル）を合成する反応が掲載されている。酢酸とエタノールから酢酸エチルを合成する実験では反応混合物を水中に投げると、酢酸エチルが油

層になる。これは反応物である酢酸とエタノールが共に水溶性であるため、生成したエステルを観察できる珍しい例である。他のエステルの合成実験では、芳香によってエステルの生成を確認する方法が一般的である。本稿では、濃硫酸を用いないエステル化と呈色反応によってエステルを検出する実験を紹介する¹⁾。

1. 器具の準備

試験管（内径 15 mm、18 mm）、乳鉢、乳棒、磁製蒸発皿、葉さじ、ガラス棒、パストゥールピペット（また

は 1 mL 駒込ピペット）、300 mL ビーカー（湯浴用）、金網、三脚、ガスバーナー、安全メガネ、保護手袋、マスク

2. 試薬の準備

クロマトグラフィー用シリカゲル、ホウ酸、硫酸水素ナトリウム一水和物、酢酸、1-ヘキサノール、臭化テトラデシルトリメチルアンモニウム（TTMABr）、

6 mol/L⁻¹塩酸、1 mol/L⁻¹水酸化ナトリウム水溶液、0.10 mol/L⁻¹硫酸アンモニウム鉄(III)水溶液、塩酸ヒドロキシルアミン、酢酸、1-ヘキサノール、イオン交換水

3. 実験手順

(1) エステル化用固体酸の調製²⁾

乳鉢と乳棒を使ってクロマトグラフィー用シリカゲルとホウ酸を質量比 3 : 2 で混合し、磁製蒸発皿に入れてガラス棒でかきまぜながら水蒸気の発生がなくなるまで加熱し、シリカゲルデシケーター中で放冷する（ホウ酸シリカゲル）。乳鉢と乳棒を使ってホウ酸シリカゲルと硫酸水素ナトリウム一水和物を質量比 5 : 1 で混合し、磁製蒸発皿中で同様に加熱し、シリカゲルデシケーター中で放冷する。得られた硫酸水素ナトリウム担持ホウ酸シリカゲル（以下、固体酸）は、ガラスビンに入れ、密栓をしてシリカゲルデシケーター中で保存する。水蒸気を吸収すると塊状になるが、磁製蒸発皿中でかきまぜながら加熱すると粉末状になり、引き続き利用できる。

(2) ヒドロキシルアミン溶液の調製

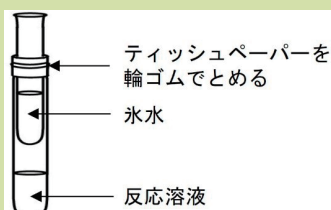
0.50 g の TTMABr をイオン交換水 15 mL に溶かした水溶液に 1.5 g のヒドロキシルアミン塩酸塩を溶かした後、1 mol/L の水酸化ナトリウム水溶液 75 mL を加える。この試薬は、冷蔵庫中で少なくとも 40 日間保存できる。

(3) エステル化

内径 18 mm の試験管（乾燥しているもの）に固体酸を葉さじ（小）で 3 杯入れ、酢酸をパストゥールピペットで 10 滴加え、振り混ぜながらバーナーの遠火で 1 分間加熱する。放冷後、1-ヘキサノールをパストゥールピペットで 5 滴加えて振り混ぜる。氷水を入れた内径 15 mm の試験管にティッシュペーパーを輪ゴムで巻き付けたコールドフィンガー【図 1】を挿入し、振り混ぜながらバーナーの遠火で 5 分間加熱する。

(4) エステルの検出

(3) の試験管を放冷し、水を 5 mL 加えて振り混ぜると油滴が水面に浮かぶ。これを駒込ピペットで水相と一緒に約 0.5 mL 採取し、試験管 A に入れる。このときにピペットについたエステルの臭い（青リンゴ臭）



【図 1】 コールドフィンガー

を嗅ぐ。試験管 B に酢酸 1 滴、C に 1-ヘキサノール 1 滴、D に標品の酢酸ヘキシル 1 滴をとる。試験管 A ~D に上記の混合試薬を 1 mL 加えて 70 °C の湯浴に浸し、振り混ぜながら 5 分間加熱する。各試験管を

流水で冷却し、6 mol/L の塩酸 0.5 mL、0.1 mol/L 硫酸アンモニウム鉄 (III) 水溶液を 5 滴加えて観察する。呈色が濃い場合には、水を加えて希釈する。

4. 実験を行う際の注意

実験中はマスクと安全メガネ、保護手袋を着用する。試験管をガスバーナーの炎で加熱する際に突沸するおそれがあるので、遠火で穏やかに加熱しながら、よく

振り混ぜる。加熱に際しては火傷に注意する。実験後の廃液は、所定の容器内に回収する。ヒドロキシルアミンには毒性があるので、これを含む溶液を皮膚につけないように注意する。

5. 結果と理解すべき内容

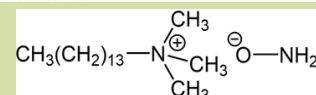
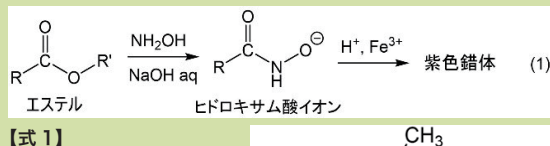
この実験では安全にエステル化を行うために、筆者が開発した固体酸を用いる。硫酸水素ナトリウムは酸として機能し、酸化ホウ素は水を除去する。

A~D の試験管内の溶液の呈色 (サンプル管内で発色させたもの) を【図 2】に示す。赤紫色の呈色は反応溶液 (A) と酢酸ヘキシル (D) に見られ、反応物である酢酸 (C) と 1-ヘキサノールには見られない。この検出法はヒドロキサム酸鉄 (III) 法と呼ばれ、塩基性条件でエステルとヒドロキシルアミンを反応させ、生成するヒドロキサム酸イオンと鉄 (III) イオンとの錯体によって呈色する【式 1】。分子内の炭素原子数が多く疎水性が大きいエステルでは、水溶液中で反応が進行しにくいのでエタノールなどの有機溶媒と高濃度 (約

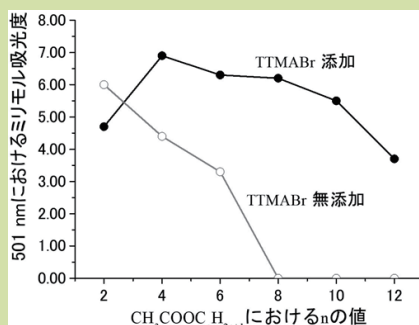
以下、ミリモル吸光度) に換算した【図 4】。その結果、酢酸エチル (n=2) を例外として、TTMABr を添加した方がミリモル吸光度の値が大きくなった。TTMABr を添加しない場合には $n \geq 8$ の炭素数のエステルでは呈色が見られなかったが、TTMABr を添加した場合には検討したすべての酢酸エステルで呈色が観察された。また炭素数 2~7 の直鎖カルボン酸 $C_nH_{2n+1}COOCH_3$ のメチルエステルを用いて、同様にミリモル吸光度の比較を行った【図 5】。この場合は、プロピオン酸メチル (n=2) を例外として、TTMABr の添加によって呈色が濃くなり、明瞭に観察できた。このように TTMABr を用いることで、反応条件が温和になると共に、広範囲のエステルで呈色を観察できる。



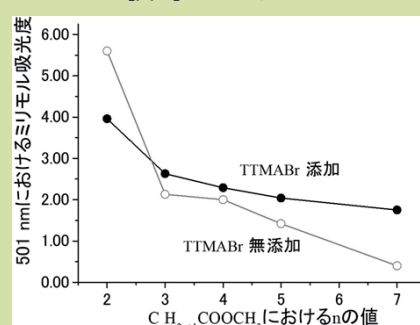
【図 2】 呈色の結果



【図 3】 イオン対



【図 4】 酢酸エステルによる呈色



【図 5】 メチルエステルによる呈色

6 mol/L⁻¹) の水酸化ナトリウム水溶液を用いていた^{3,4)}。本実験では陽イオン界面活性剤である TTMABr を用いることで、温和な条件で実験を行える。塩基性水溶液中では TTMABr に含まれる陽イオンとヒドロキシルアミンの陰イオンとがイオン対【図 3】を形成し、相関移動触媒となる。直鎖のアルキル基をもつ酢酸エステル $CH_3COOC_nH_{2n+1}$ 6 種類を用い、TTMABr を添加した場合としない場合について各々ヒドロキサム酸鉄 (III) 法を行い、501 nm における吸光度を測定し、測定値をエステル 1 mmol あたりの吸光度

参考文献

- 1) 番場渉、堤絵美奈、井上正之、化学と教育 2012、60、124。
- 2) 井上正之、化学と教育 1995、43、799。
- 3) David Davidson, J. Chem. Educ. 1941, 17, 81.
- 4) L.F.Fieser 著、後藤俊夫 他訳、フィーザー有機化学実験 原著 4 版、丸善、1980、32。