



# 化学実験 レポート

## 酢酸エチルの合成

2008 年度前期、木曜  
学部・学科 00A00000 シュナッペル

担当: ●●先生、■□先生

実験日: 200Y 年 M 月 DD 日 天候: 雨、室温 23°C、湿度 67%

レポート提出: 200Y 年 M 月 DD 日

共同実験者: ●● ▲▲

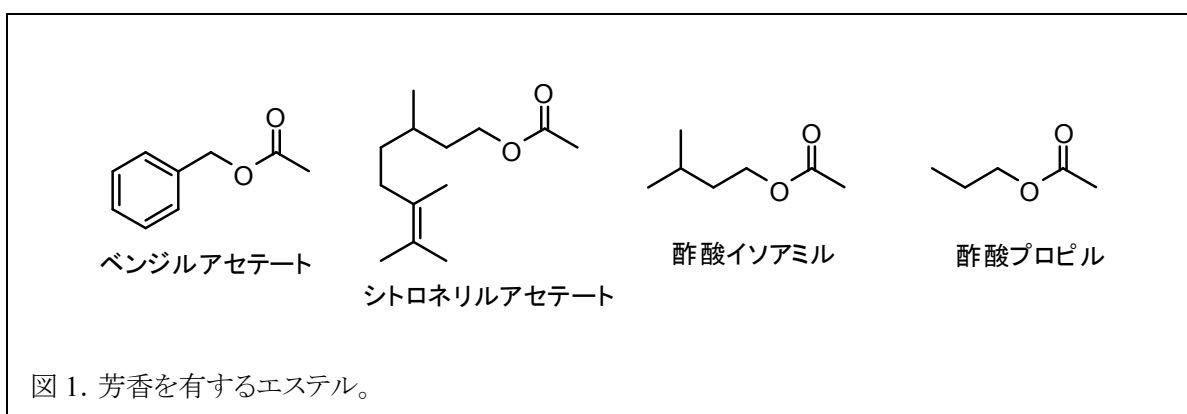
アルコールとカルボン酸を脱水縮合すると、エステルが得られる。エステルは分子を構成するアルキル基に依存した特有の芳香を持つ。本実験ではフィッシャー法によりエタノールと酢酸から酢酸エチルを合成した。60mL エタノールと 30mL 酢酸から反応を開始し、不純物を取り除いて蒸留精製した後の酢酸エチルは 30.8g で収率は 61.8%であった。

## 初めに

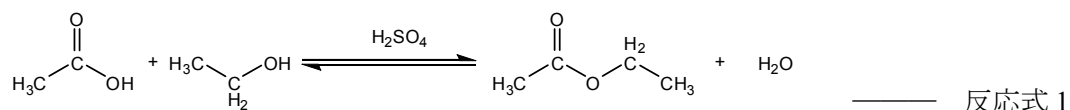
アルコールとカルボン酸の脱水縮合によりエステルが得られる。



ここで R と R' はアルキル基などの置換基である。エステルは一般的に特徴的な芳香を持ち、天然由来のエステルは香水にも使われる。ベンジルアセテートはジャスミン様の香りを有し、シトロネリルアセテートはセラニウムオイルの主成分でバラ様の香りを有する(文献 1)。果実の芳香を持つものも多く、酢酸イソアミルはバナナの香り、酢酸プロピルは梨の香りを持つ(文献 2、p889、p1348)。このようなエステルは人工的に合成され香水や食料品への添加物として利用されている。



酢酸エチルは酢酸とエタノールから合成されるエステルである。すぐれた有機溶媒で接着剤や塗料の溶剤として使われている。本実験ではフィッシャー法により酢酸エチルを合成した(文献 3)。



この反応の平衡定数は 4 程度であるので(文献 3)、反応生成物には酢酸、エタノールおよび水が含まれる。本実験では炭酸ナトリウムにより酢酸の除去を、塩化カルシウムのよりエタノールの除去を、硫酸ナトリウムにより水の除去をおこなった後、再度の蒸留操作を加え酢酸エチルの精製をおこなった。

## 実験と結果

200mL ナス型フラスコに酢酸 30.0mL とエタノール 60.0mL を入れ、攪拌しながら濃硫酸 5.0mL を徐々に加えた。ナス型フラスコに沸騰石三粒を入れた後、ジムロート冷却器を取り付け、湯浴上で 23 分間加熱還流した。このときの湯温は加熱当初 78℃、8 分後に 80℃、19 分後には 86℃であった。ジムロート冷却器を枝付き連結管に変え、その枝にリービッヒ冷却器を取り付け、分枝部分で温度を記録しながら(図 2)、40 分間蒸留をおこなった。このときの湯浴の温度は 91-92℃であった。この粗蒸留物の質量は 58.8g で、ガスクロマトグラフィーによる抽出のプロファイルは図 3 の通りであった。酢酸エチルの純度は 69.4%であった。

粗蒸留物を分液ロートに入れ、5%炭酸ナトリウム水溶液を 15mL 加えた。発生した二酸化炭素を数回抜いた後、激しく振った。3 分間静置した後に下層を捨てた。

分液ロートに約 50%(w/v)の塩化カルシウム溶液を約 20mL 加え激しく振り、1-2 分間静置した後に下層を捨てた。この操作を合計 5 回おこなった。

酢酸エチルの相を 100mL の三角フラスコに移した後、スパチュラ大さじ 2 杯の無水酢酸ナトリウムを加え攪拌し、約 15 分間静置した。濾紙で濾過し、濾液を 100mL のナス型フラスコに移した。初めの蒸留と同様にして蒸留をおこない、蒸留温度も同様に記録した(図 2)。ナス型フラスコを湯浴に入れてから 9 分 20 秒までの精製蒸留物をサンプル瓶 1 に、それ以降から精製液体がすべて気体となった 15 分までの精製蒸留物をサンプル瓶 2 に回収した。それぞれの精製蒸留物をガスクロマトグラフィーにかけて酢酸エチルの純度を計測した(図 4)。

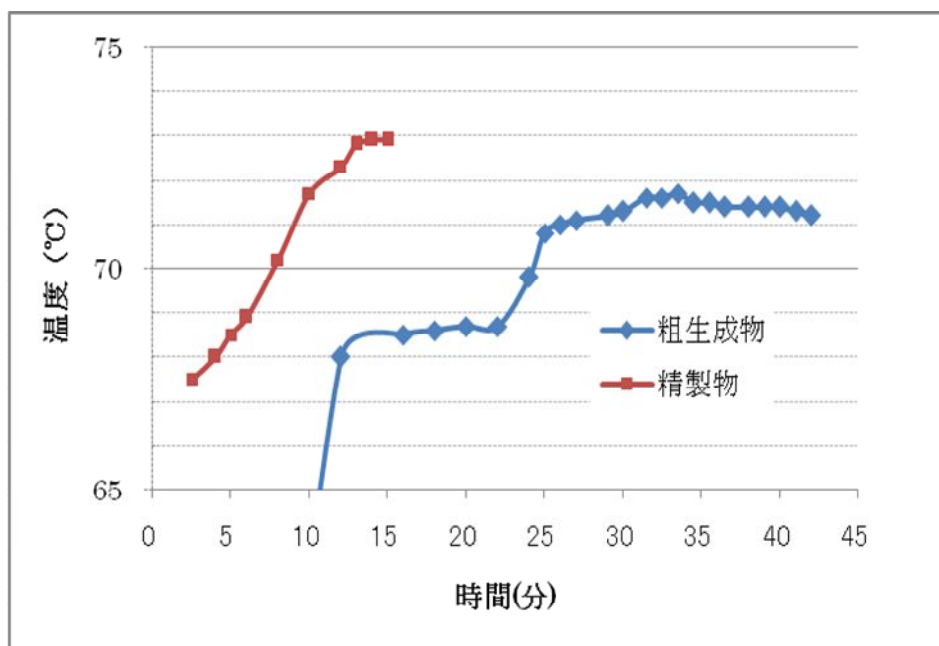
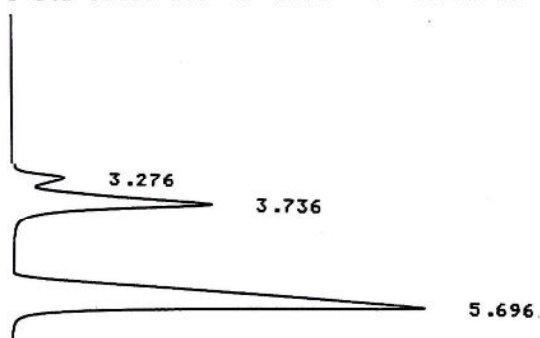


図 2. 蒸留時の温度変化

●:粗生成物蒸留時の蒸気の温度。■:精製物蒸留時の蒸気の温度。粗生成物蒸留時に 22 分に温度の急激な上昇があるが、ナス型フラスコを湯浴に更に深く沈めたため。

CH. 1 C.S 10.00 ATT 5 OFFS 0 00/00/00 01:37



D-2500

00/00/00 01:37

METHOD: TAG: 5 CH: 1

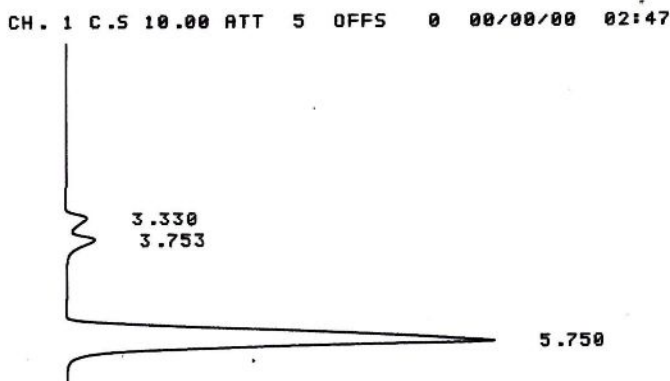
FILE: 0 CALC-METHOD: AREA% TABLE: 0 CONC: AREA

NO.	RT	AREA	CONC	BC
1	3.276	24682	5.110	BU
2	3.736	122925	25.449	UB
3	5.696	335411	69.441	BB
TOTAL				
PEAK REJ :		483018	100.000	
		0		

図 3. 粗蒸留物のガスクロマトグラフィーのプロファイル。

時間 3.276、3.736、5.696 のピークはそれぞれ水、エタノール、酢酸エチル。

A)



D-2500 00/00/00 02:47

METHOD: TAG: 8 CH: 1

FILE: 0 CALC-METHOD: AREA% TABLE: 0 CONC: AREA

NO.	RT	AREA	CONC	BC
1	3.330	12326	3.564	BU
2	3.753	16735	4.839	UB
3	5.750	316741	91.596	BB
TOTAL		345802	100.000	
PEAK REJ :		0		



B)

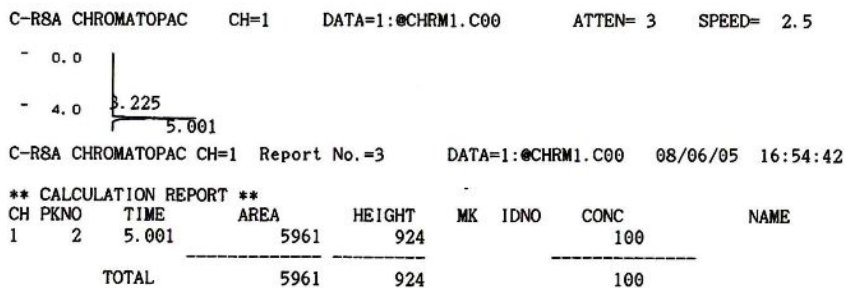


図 4. 精製蒸留物のガスクロマトグラフィーのプロファイル。

A) サンプル瓶 1。時間 3.330、3.753、5.750 のピークはそれぞれ水、エタノール、酢酸エチル。B) サンプル瓶 2。時間 5.001 のピークが酢酸エチル。時間 3.225 のピークが水かエタノールかは、サンプル瓶 1 とサンプル瓶 2 で使用したカラムが異なるので判断できない。

## 考察と結論

本実験でおこなった、フィッシャー法によるエタノールと酢酸の脱水縮合では、酢酸エチルの生成が予想される。本実験で得られた無色透明の液体は、酢酸エチル特有の臭気を有していた。従って、生成物は酢酸エチルと結論づけられる。

今回おこなった合成反応の平衡定数を 4 として、理論上生成しうる酢酸エチルの物質量を計算する。酢酸とエチルアルコールの密度と分子量はそれぞれ  $1.049\text{g/cm}^3$ 、 $0.789\text{g/cm}^3$  と 60.05、46.07 である(文献 2)。出発原料の酢酸 30.0mL とエタノール 60.0mL はそれぞれ 0.524mol と 1.03mol である。反応式 1 により生成する酢酸エチルの物質量を  $x$  mol とし、このときの体積を  $V$  mL とすれば

$$4 = \frac{\frac{x}{V} \times \frac{x}{V}}{\frac{(0.524 - x)}{V} \times \frac{(1.03 - x)}{V}}$$

となり、この方程式を解くと  $x=0.441$  (mol)となる。よって、理論上最大得られる収率は  $0.441/0.524=84.1\%$  となる。

粗蒸留物の質量は 58.8g であったが、図 3 のカラムプロファイルの分画の面積から酢酸エチルの純度を 69.4%として得られた酢酸エチルを見積もると 0.439 mol である。ほぼ理論通りの収率が得られていた。

炭酸ナトリウムを加えた精製操作は、蒸留物に含まれている酢酸をナトリウム塩として酢酸エチル相から水相に分離し除去するためである。塩化カルシウム水溶液による洗浄は、エタノールを塩化カルシウムと錯体形成させ、それを除去するためである。硫酸ナトリウムによる洗浄は、無水硫酸ナトリウムが水分と結合する性質を利用し水分を除去するためである。粗生成物の酢酸エチル純度 69.4%(図 3)が精製操作によって 91.6%(サンプル瓶 1、図 4 の A)に上昇した。それでもエタノールは 4.8%残っていて、これは塩化カルシウム水溶液を分液ロートの下端から捨てるたびに毎回少量体積が残ったためと考える。

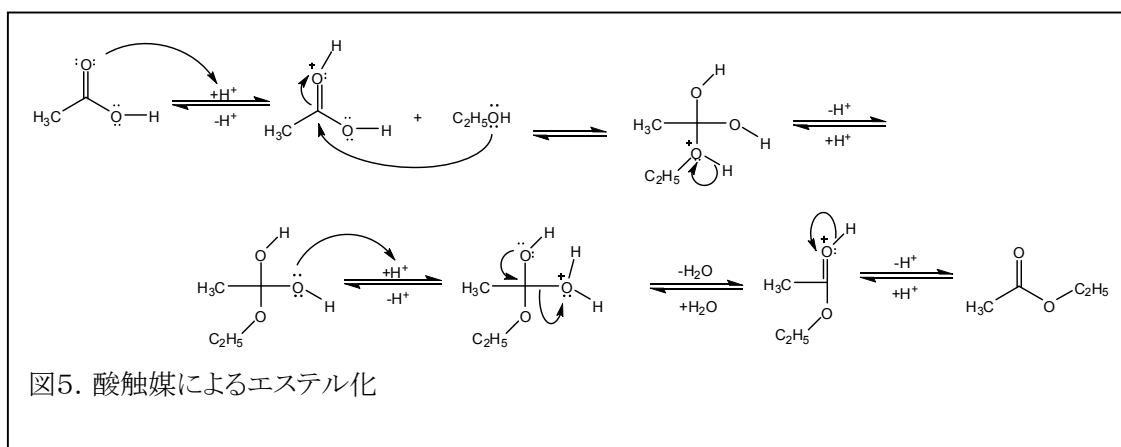
サンプル瓶 1 に回収した精製蒸留物は 23.8g であるから酢酸エチルの純度を 92.5%として計算すると(図 4)酢酸エチルは 0.248 mol 含まれていた。サンプル瓶 2 に回収した精製蒸留物は 6.69g であったので純度を 100%として計算すると(図 4)酢酸エチルは 0.0759 mol であった。その合計は 0.324 mol となり、精製した酢酸エチルの収率は  $0.324/0.524=61.8\%$ であった。

酢酸エチルは精製操作によって減少したが、これは炭酸ナトリウム水溶液および塩化カルシウム水溶液による洗浄操作において、水相に酢酸エチルが溶解していたからである。温度  $25^\circ\text{C}$ において 1mL の酢酸エチルが 10mL の水に溶ける(文献 2、p644)。洗浄操作において約 115 mL の水溶液を使用したから、酢酸エチル約 11.5 mL、約 0.14mol は洗浄により失われていることになる。

酢酸エチルの沸点は  $77^\circ\text{C}$ であるが(文献 2、p644)、粗成生物の蒸留における蒸気の温度範囲は  $71^\circ\text{C}$ から  $72^\circ\text{C}$ であった。これは、水、エチルアルコールと酢酸エチルが共沸混合物を形成し沸点が下がっているためである。精製物の蒸留において、サンプル瓶 1 を回収したときの蒸気の温度は  $70.2^\circ\text{C}$ 以下で、この試料には精製操作によって取り除かれなかった水とエタノールが含まれるため温度が低い。水とアルコールが先に気体として取り除かれ、酢酸エチルの濃度が上昇すると、蒸

気の温度は酢酸エチルの沸点に近づくために上がる。その結果、精製物を蒸留したときの蒸気の温度は上昇している(図 2)。サンプル瓶2の酢酸エチルの純度が 100%となったのも(図 4、B)それを裏付ける。

酢酸とエタノールの脱水反応は図 5 の通り。エタノールの酸素がカルボキシル基の炭素を攻撃した後、水が離脱し酢酸エチルとなる。



## 文献

- (1) 精油の化学, デイビッド・G・ウィリアムズ著、川口健夫訳、p57、フレグランスジャーナル社、2000
- (2) Merck Index (14<sup>th</sup>), O'Neil et. al. ed., Merck & Co., 2006.
- (3) Fischer, E., Speier, A., *Ber.*, **28**, 3252, (1895)

