

知識24 エステル化 と エステルの加水分解

□と□を混合し、□を加えて加熱すると、カルボン酸とアルコールが□して、□(エステル結合をもつ化合物)が生じる。エステルが生成する反応を□という。エステル化は□であり、一定の条件下で十分に時間が経過すると、□に到達する。

【エステル化】

エステル化の逆反応を□といい、特に、□の存在下での加水分解は□と呼ばれる。

【酸触媒下における加水分解】

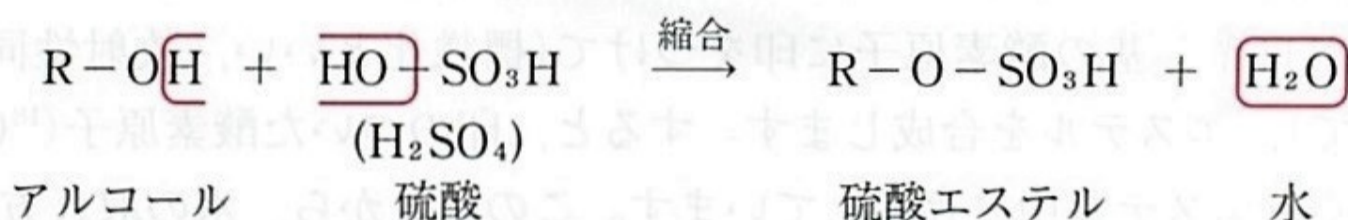
【強塩基存在下における加水分解(けん化)】

ただし、□や□とアルコールが縮合して生成する化合物も、エステル(□, □)と呼ばれます。

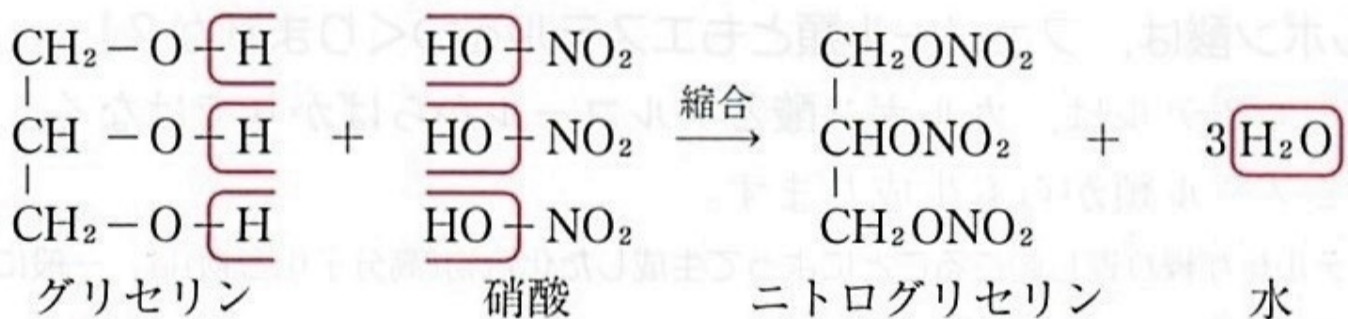
知識24;補足① 【種々のエステル】

ニトログリセリンもエステル！って、本当？

☺ 実は、カルボン酸とアルコール(または、フェノール類)が縮合してできる化合物だけがエステルではないのです。広義には、硝酸や硫酸がアルコールと縮合(脱水縮合)してできる化合物もエステルで、それぞれ、**硝酸エステル**、**硫酸エステル**とよばれます。



たとえば、グリセリンに濃硝酸と濃硫酸の混合液(混酸)を作用させると、爆薬の原料や狭心症の薬として利用される、ニトログリセリンが生成します。ニトログリセリンはグリセリンの硝酸エステルです。



☹ ということは、ニトログリセリンは、実は“ニトロ化合物”ではなく、“エステル(硝酸エステル)”だということですか？

☺ はい、その通りです。たとえば、正誤判定問題で、“グリセリンからニトログリセリンを合成する反応はニトロ化である”という文があったら、『誤り！(正しくは、エステル化、または、硝酸エステル化)』と即答してくださいね。

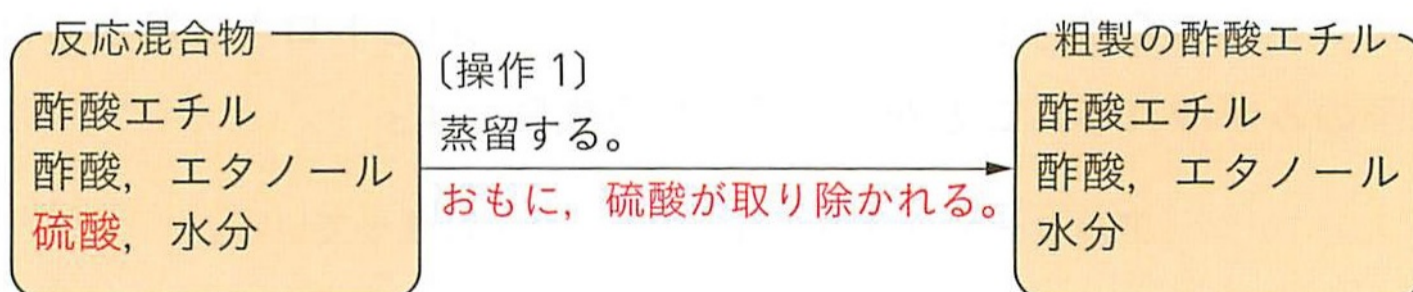
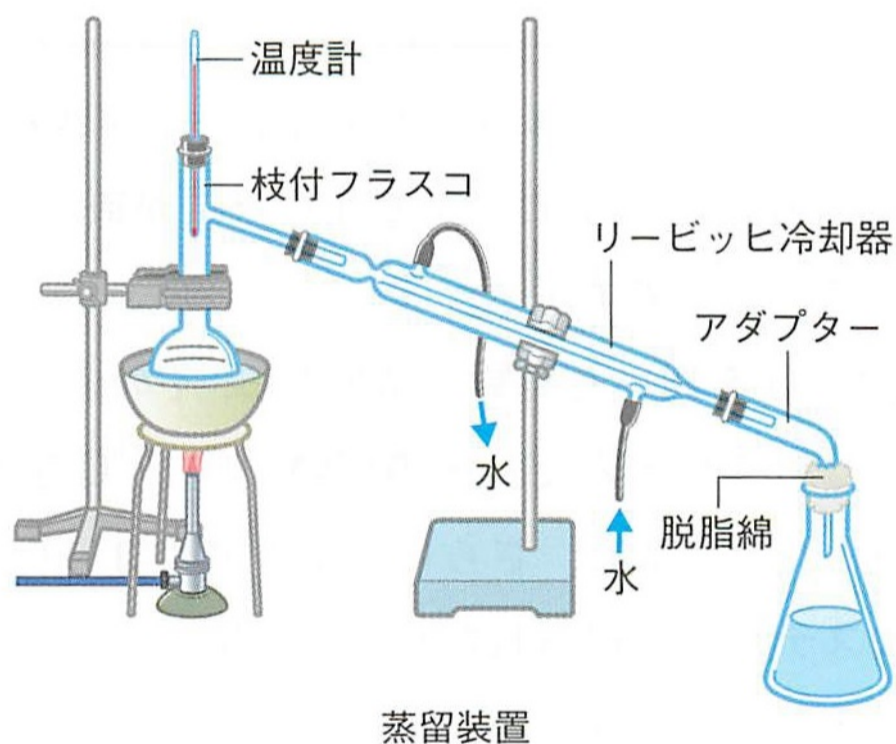
また、1-ドデカノール $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{OH}$ に濃硫酸 H_2SO_4 を作用させると、合成洗剤の製造に利用される、硫酸水素ドデシル $\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{11}\text{OSO}_3\text{H}$ が生成します。硫酸水素ドデシルは1-ドデカノールの硫酸エステルです。

知識24;補足② 【エステルの精製】

エステル化反応は可逆反応で、時間が十分に経過した後、平衡状態に達します。すなわち、反応液中には、目的のエステル（例：酢酸エチル）以外に、その他の生成物（水）や未反応の反応物（例：酢酸、エタノール）、触媒（硫酸）、場合によっては、副生成物（例：ジエチルエーテル）などが含まれています。よって、純度の高いエステルを回収するためには、エステルを精製する（その他の物質を取り除く）必要があります。ここでは、エステルの精製法について、酢酸エチルを例に、その一例を述べてみたいと思います。

〔操作1〕 蒸留を行って、硫酸を取り除く。

エステル化を行った反応容器（試験管またはフラスコ）内の反応液を、蒸留装置の枝付きフラスコ内に移します。さらに、枝付きフラスコ内に新しい沸騰石を加えてから、蒸留を行い、留出液を回収します。硫酸は、不揮発性ですから、留出液（粗製の酢酸エチル）内には残っていないと考えていいでしょう。

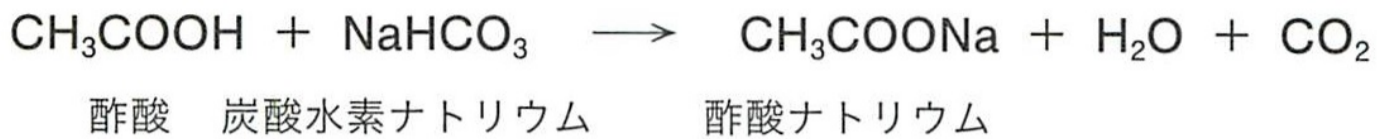


生徒 『沸騰石は新しいものでないといけないのですか？』

先生 『沸騰石は、素焼き板や軽石などの気泡を生じやすい物質の小片で、突沸を防ぐためのものだ。そして、その使用は1回限りだよ』

〔操作2〕 炭酸水素ナトリウム水溶液との反応を利用して、酢酸を取り除く。

回収した粗製の酢酸エチルを分液漏斗に移し、炭酸水素ナトリウム水溶液を加えて、よく振り混ぜます。しばらく静置して、2層（上層は有機層、下層は水溶液層）に分かれたら、下層を除去します。粗製の酢酸エチルに含まれていた酢酸（酸成分）は、

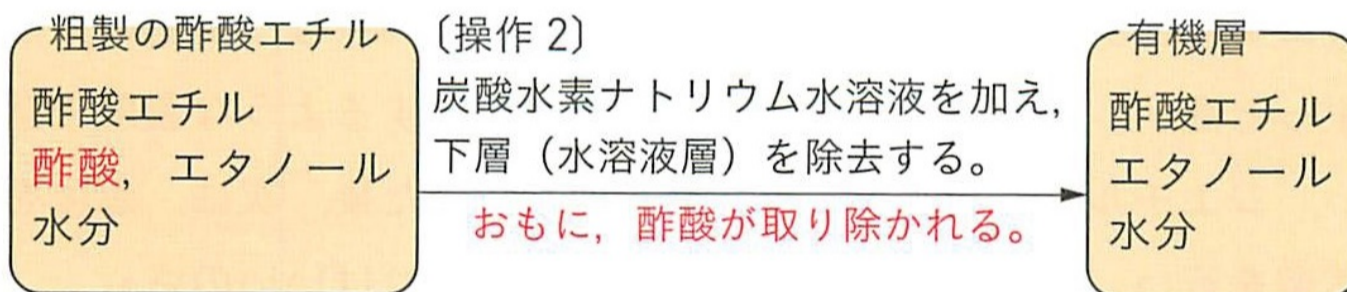


という反応で水溶性の酢酸ナトリウムに変わり、水溶液層（炭酸水素ナトリウム水溶液）に移って、有機層（酢酸エチル）から取り除かれます。



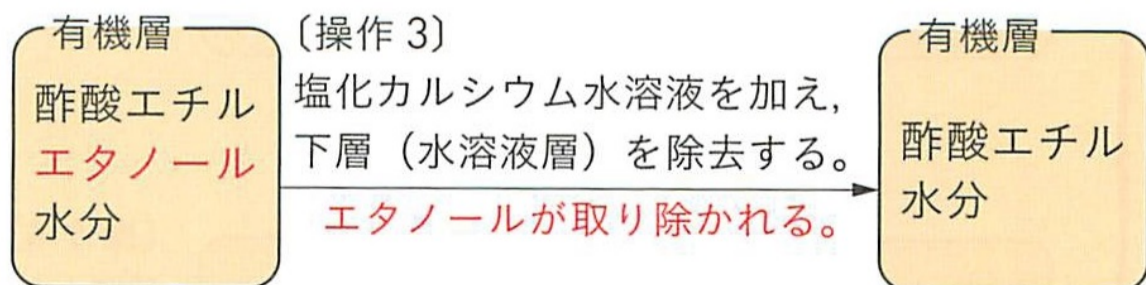
生徒 『発生する二酸化炭素の取り扱いは？』

先生 『ときどき、発生したガスを排出（ガス抜き）しなければいけないね。分液漏斗は栓やコックをしっかりと押さえて振る。ガス抜きをするときには、栓をしっかりと押さえ、分液漏斗を倒立させてコックを開こう』



〔操作3〕 塩化カルシウムとの親和性を利用して、エタノールを取り除く。

有機層が残っている分液漏斗に、塩化カルシウムの飽和水溶液を加えて、よく振り混ぜます。しばらく静置して、2層（上層は有機層、下層は水溶液層）に分かれたら、下層を除去します（この操作を数回繰り返す）。ここでは、塩化カルシウムの飽和水溶液は、エタノールを塩化カルシウム水溶液に引き込む働きをします。すなわち、エタノールが有機層（酢酸エチル）から取り除かれるわけです。

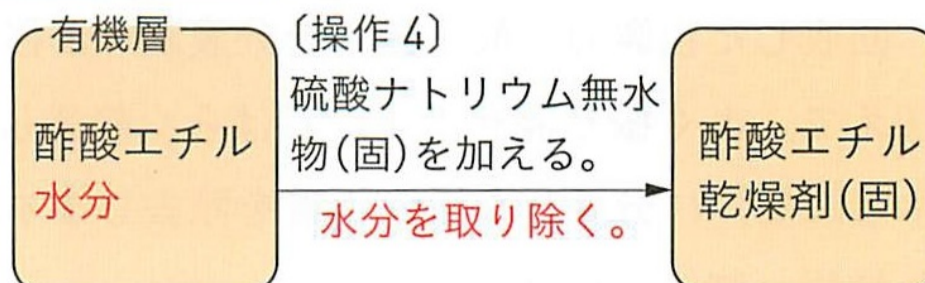


生徒 『塩化カルシウムの飽和水溶液が、エタノールを引き込むのはなぜ？』

先生 『塩化カルシウム CaCl_2 には、エタノール $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ との間で $\text{CaCl}_2 \cdot 4\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ という物質（付加物）をつくる性質があるからだよ』

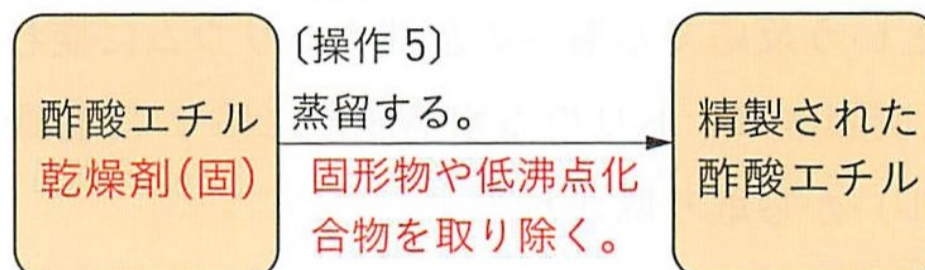
〔操作4〕 乾燥剤を用いて、水分を取り除く。

有機層（酢酸エチル）に硫酸ナトリウム無水物（固）（または塩化カルシウム無水物（固））を加えてしばらく放置します。これによって、酢酸エチル中から水分が取り除かれます。



〔操作5〕 蒸留を行って、精製された酢酸エチルを回収する。

乾燥剤（固体）を除去した後、蒸留を行い、留分（精製された酢酸エチル）を回収します。

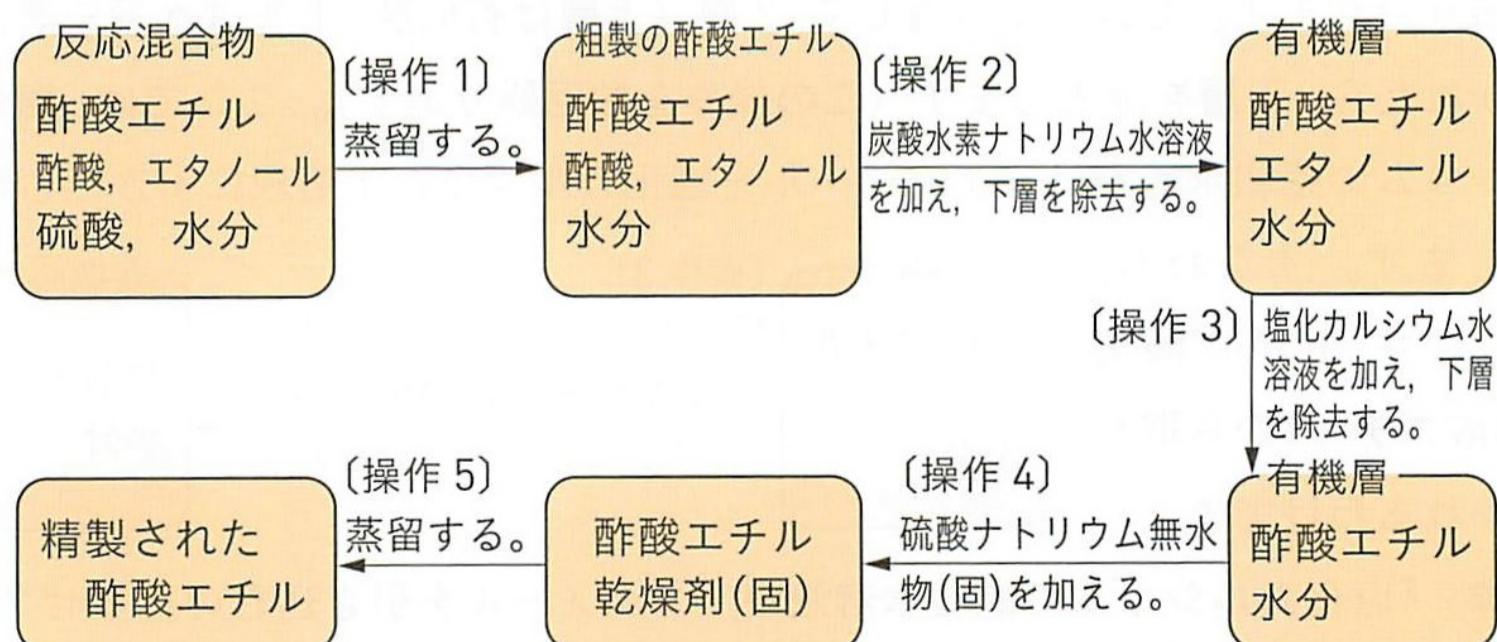


これで、精製は完了です。

生徒 『エステル合成実験を高温で行った場合、エタノールの分子間脱水によってジエチルエーテルが生成し、それが反応混合物に含まれていることはありませんか？』

先生 『仮にあったとしたら、それは、〔操作5〕を工夫すれば取り除けるよ。酢酸エチルとジエチルエーテルでは、それらの沸点は、前者の方が沸点がずっと高い。だから、まず、後者のみが留出するような温度で蒸留を行い、ジエチルエーテルを留出させて取り除いた後、次に、温度を上げて蒸留を行い、酢酸エチルを留出させて回収すればいいのさ』

酢酸エチルを精製する手順の一例は？



反応混合物にジエチルエーテルが含まれる場合、操作5で除去可能！

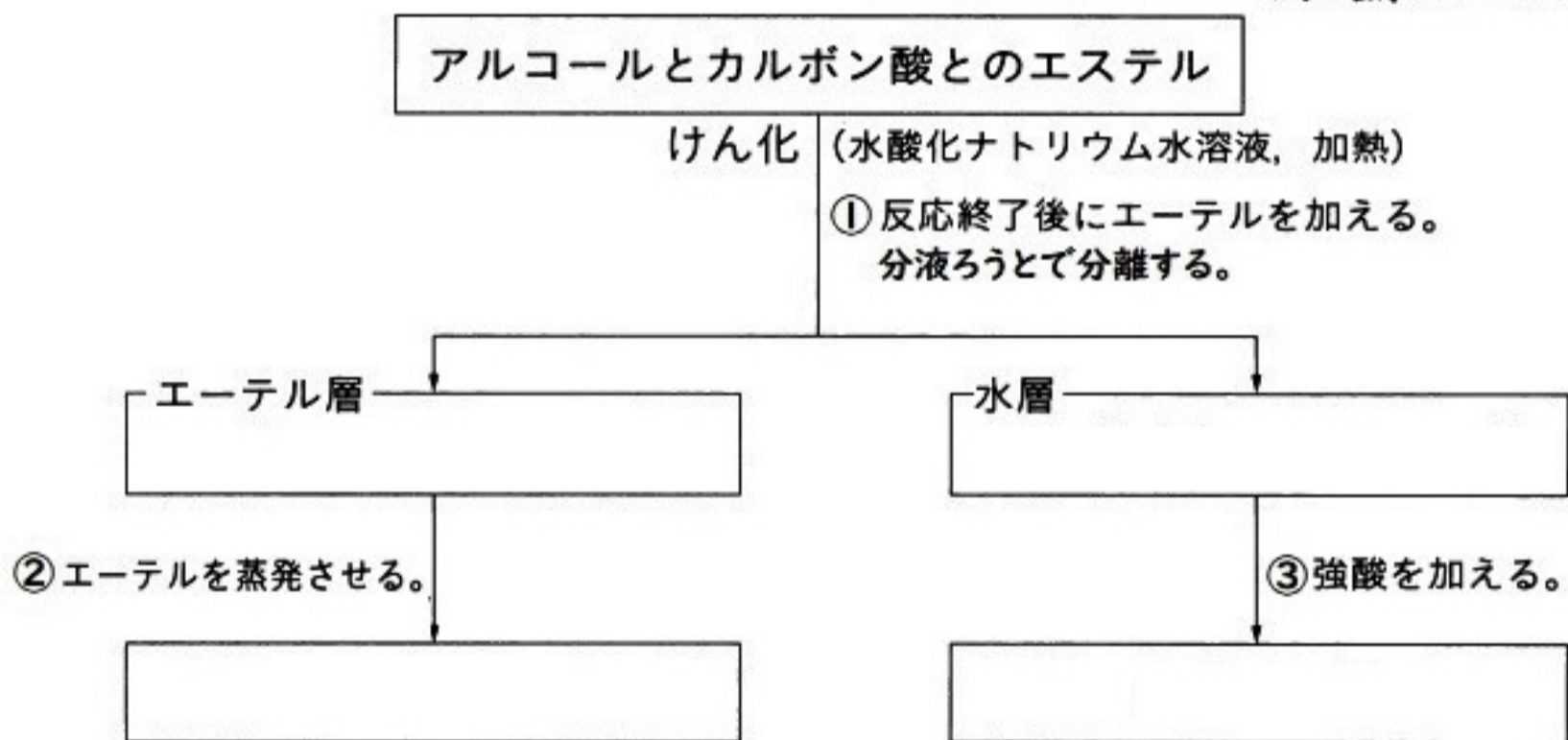
知識25 エステルの加水分解(けん化)生成物の分離

けん化による加水分解生成物の回収方法は次の通りである。

アルコールとカルボン酸とのエステルに水酸化ナトリウム水溶液を加え、加熱して十分にけん化した後、

- ① を加えを用いてととを分離する。
- ② エーテル層からところ物質が得られたとすれば、その物質はエステルを構成するである。
- ③ また、水層にと得られる物質は、エステルを構成するである。

注：フェノール類とカルボン酸とのエステルについては、知識43を参照。

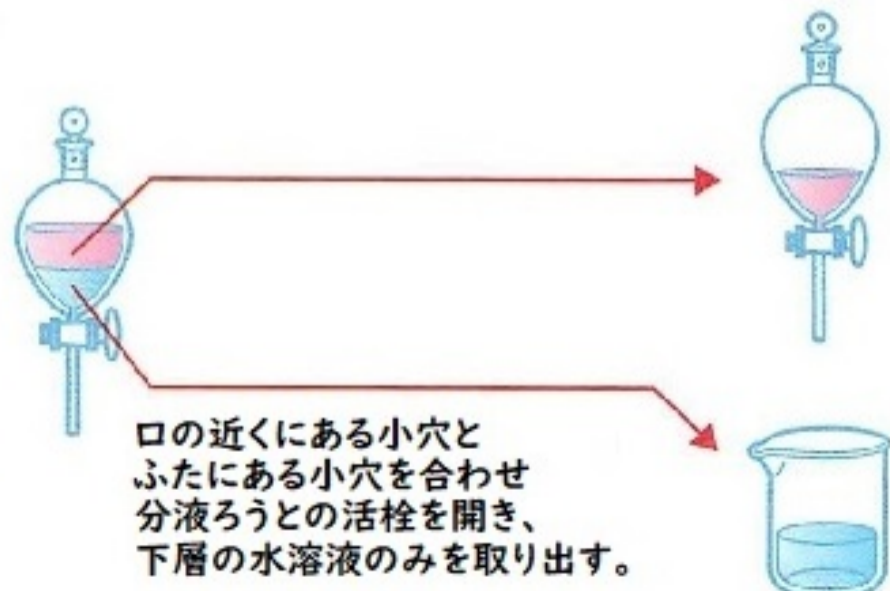


● 分液ろうと

エーテル溶液 水溶液



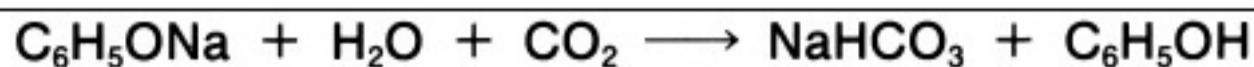
ふたを閉じ、時折ガス抜きをしつつ、よく振り混ぜた後、静置する。



口の近くにある小穴とふたにある小穴を合わせ分液ろうとの活栓を開き、下層の水溶液のみを取り出す。

知識26 弱酸の中和と遊離(エーテル層-水層間の移動)

に を作用させると、 が遊離(析出)する。例えば、 の水溶液に を通じると、 が遊離する。

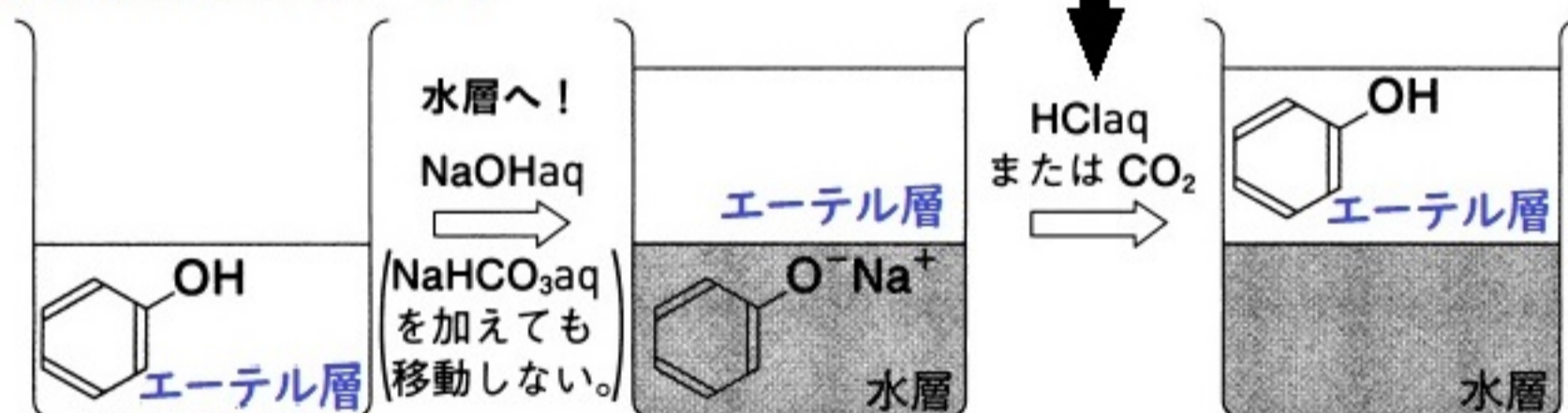


という弱い酸と

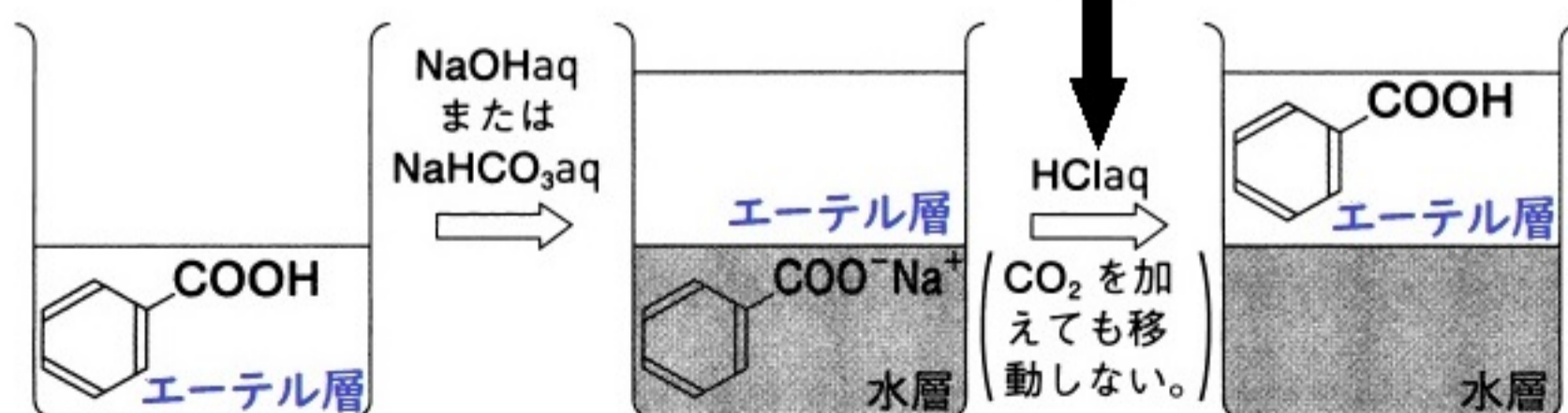
という強塩基との中和反応

によって生成した塩(と の塩)

【実験操作上のイメージ】



の水溶液に を加えると、 が析出する。



- フェノールと安息香酸の混合エーテル溶液から両者を分離するには?
- フェノールのNa塩と安息香酸のNa塩の混合水溶液から両者を分離するには?