

# 高校化学「エステルの合成」に関する教材研究

山本 祥子\*・島田 秀昭

## Studies on the synthesis of ester used in high school chemistry

Shoko YAMAMOTO and Hideaki SHIMADA

(Received September 30, 2016)

The synthesis of ester is used as a teaching material in high school chemistry. In the text book, most case of the synthesis is ethyl acetate using ethanol, acetic acid and sulfuric acid. Thus, in the present study, to obtain the suitable conditions for the synthesis of ester (ethyl acetate) that considered safe and simple experiment, we examined the effects of reaction temperature, reaction time and amount of sulfuric acid. In addition, to make clear a border of the ester layer and aqueous layer, a method of using pigments are also examined.

**Key words :** synthesis of ester, teaching material, experimental condition, high school chemistry

### 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<sup>1)</sup>。本単元の項目の一つである「官能基をもつ化合物」では、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<sup>1)</sup>。また、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づ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<sup>1)</sup>。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<sup>1)</sup>。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。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。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2種に大別される。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<sup>2)</sup>、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<sup>3,4)</sup>。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。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、皮膚などに付着すると炎症をおこすため学校の実験で用いる試薬の中でも特に注意を要するものの一つである。実験の安全性や環境への配慮という観点から、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。

そこで本研究では、エステル合成の実験教材について、より安全で簡便かつ環境に配慮した実験条件の確立を試みた。

### 実験方法

#### 1. 実験材料

硫酸、エタノールおよび酢酸は和光純薬工業(株)のものを使用した。食用色素は(株)井上清助商店の

\*熊本大学大学院教育学研究科

ものを使用した。

## 2. 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 15 mL 遠沈管に入れ混合した。さらに濃硫酸を 0.1, 0.25, 0.5 または 1.0 mL 加えてよく振り混ぜ、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 を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。

## 3. ガスバーナーを用いた実験方法の検討

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、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た。酢酸 2.0 mL とエタノール 2.0 mL を試験管に入れて混合し、さらに濃硫酸 0.5 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 mL を加えて得られた油層と臭いを確認した。

## 4. 色素を用いた油層の明瞭化の検討

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 0.5 mL を加えて混合した。60°C にセットした電気水浴器で 1 分間反応させた後、水が入ったビーカーに浸して室温まで冷却した。試験管に水 4 mL を加えた後、各種色素溶液 (緑, 赤, 黄) 4 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 0.05 g を水 25 mL に溶かして調製した。

## 結果と考察

### 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。また、反応温度および時間を変化させてもエステルの収量はほとんど変わらなかった。

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 (データ未記載)。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 を用いた場合には、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

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

濃硫酸, 1.0mL.

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 0.5 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

での条件においてエステル臭が確認された。濃硫酸0.5 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。

以上の結果から、濃硫酸0.5 mLの場合、反応温度は60℃、反応時間は1～7分で十分な量のエステルが得られることがわかった。

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

時間 (分)	油層の量 (mL)			
	50℃	60℃	70℃	80℃
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

濃硫酸、0.5mL。  
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0.25 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0.5 mLの場合、50℃の反応温度では油層ははっきりと確認されず、反応温度が低すぎたことによるものと考えられた。したがって、本実験では反応を60、70および80℃で行った。

60℃の場合、1分では油層は確認されず、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る場合があった。しかし、5～10分では油層が確認され、水層との境界も明瞭になった。70℃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℃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0.5 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。

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

時間 (分)	油層の量 (mL)		
	60℃	70℃	80℃
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

濃硫酸、0.25mL。  
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。

以上の結果から、濃硫酸0.25 mLの場合、60℃では5分間、70℃では2分以上でエステルを合成することができた。しかし、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。

濃硫酸をさらに0.1 mLまで減量したとき、得られる油層の収量を比較した(表4)。

60℃の場合、すべての反応時間において油層は確認されなかった。70℃の場合でも、油層の確認にバラつきが生じた。しかし、80℃の場合では、5～8分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3.5～4.0 mLであった。濃硫酸0.25 mLの場合と同様にすべての条件において反応終了後の油層から強い酢酸臭が確認された。しかし、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。

以上の結果から、濃硫酸0.1 mLの場合、すべての実験条件において生成物からの酢酸臭が強く、実験としては用いることはできないと考えられた。

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

時間 (分)	油層の量 (mL)		
	60℃	70℃	80℃
1	× (×××) 0.0±0.0	× (×××) 0.0±0.0	× (×××) 0.0±0.0
2	× (×××) 0.0±0.0	× (×××) 0.0±0.0	× (×××) 0.0±0.0
3	× (×××) 0.0±0.0	× (×××) 0.0±0.0	× (×××) 0.0±0.0
4	× (×××) 0.0±0.0	× (×××) 0.0±0.0	× (×××) 0.0±0.0
5	× (×××) 0.0±0.0	× (×○×) 1.2±1.6	○ (○△○) 4.0±0.0
6	× (×××) 0.0±0.0	× (×××) 0.0±0.0	○ (○○○) 3.5±0.4
7	× (×××) 0.0±0.0	△ (△○△) 3.5±0.0	○ (○○○) 3.8±0.2
8	× (×××) 0.0±0.0	× (×○△) 2.4±1.7	○ (○○○) 3.5±0.0
9	× (×××) 0.0±0.0	× (×○△) 2.3±1.6	△ (△○△) 3.5±0.0
10	× (△××) 1.3±1.9	△ (△○△) 3.7±1.2	× (△○×) 2.5±0.8

濃硫酸, 0.1mL.

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. 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、電気水浴等の加熱機器は高価であり、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 0.5 mL, 反応温度 60~70℃, 反応時間 1 分の条件に近くなるようガスバーナーを用いて行った。水を入れたビーカーをガスバーナーで加熱し、70℃になったところで加熱を止め、試験管をビーカーに入れて反応させた。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 × 180 mm) を用いたときの油層の量は約 1.1 cm であった (データ未記載)。

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

前述の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、3色とも水層のみが着色し、油層と水層の境界が明瞭になった (図 1)。また、食用色素自体は無臭であるため、酢酸エチルの臭いを確認することができた。

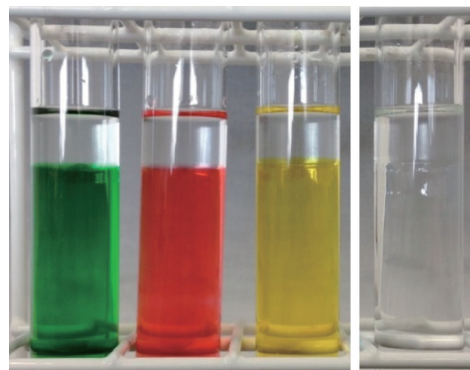


図 1 色素を用いた油層と水層の明瞭化

## おわりに

本研究では、エステルの合成実験について、安全かつ短時間で行うことができ、さらに使用する濃硫酸を可能な限り少なくした実験条件を確立した。今回設定した実験条件は、教科書等に記載されているものよりも短時間で行うことができ、実験装置も簡便である。さらに、色素を用いることでエステルを明瞭化することができた。

今後は、濃硫酸の代わりとなる酸触媒の検討を行い、より安全で環境に配慮したエステル合成を目指したい。

## 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 -, 実教出版, pp. 68-69 (2009).
- 2) 松本洋介 他. スクエア 最新図説化学, 第一学習社 (2010).
- 3) 星野泰也 他. 改訂版フォトサイエンス化学図録, 数研出版 (2010).
- 4) 竹中敬人 他. 新編化学, 東京書籍 (2013).