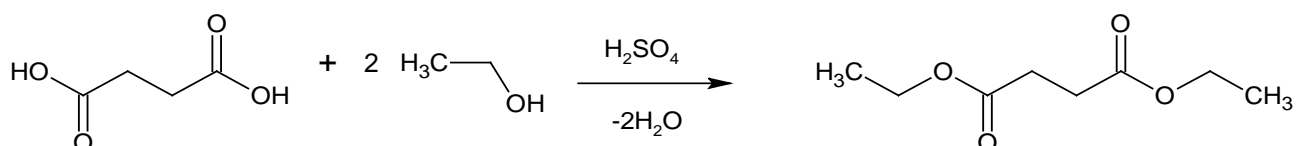


問題 32. コハク酸のジエチルエステルの合成

エステル化合物は自然界に広く存在する。特に、花、果物、ベリー類の実の芳しい香りは、エステル化合物がもとになっている。低分子量のエステルは低沸点の引火性液体であり、ニス剤や塗装の溶媒の他、食品添加物である香料などに用いられている。炭素数が多い 1 価のカルボン酸と炭素数が多いアルコール（高級アルコール）からなるエステルはワックスと呼ばれる。生命活動の維持において極めて重要な貯蔵化合物である脂肪や植物油は、多価アルコールであるグリセロールと高級カルボン酸のエステルである。

エステル合成にはいくつかの方法がある。酸触媒によるカルボン酸とアルコールのエステル化は、研究室レベルでの実験で最も用いられる手法である。この反応は可逆的であるため、エステルが生成する方向に平衡を偏らせるように特に注意が必要である。この平衡の偏りは、反応溶液中に脱水剤を添加したり、生成したエステルと水のいずれかまたは両方を反応溶液から取り除くことで達成される。出発化合物の沸点が比較的低い場合には、水の共沸除去が可能となる。本課題では、この水の共沸除去によるエステル合成を行なう。



試薬類:

- コハク酸, 18 g
- エタノール (無水), 55 mL
- トルエン (脱水), 24 mL
- 濃硫酸, 0.5 mL
- 炭酸カリウム (か焼), 25 g

物質	名前	状態	GHS(化学品の分類および表示に関する世界調和システム) 危険有害性情報
C ₄ H ₆ O ₄	コハク酸	固体	H319
C ₂ H ₅ OH	エタノール	液体	H315, H320, H335,

			H401
C_7H_8	トルエン	液体	H225, H304, H336, H361, H373, H401
H_2SO_4	硫酸	水溶液	H302, H314, H332, H351
K_2CO_3	炭酸カリウム	固体	H315, H319, H335, H336

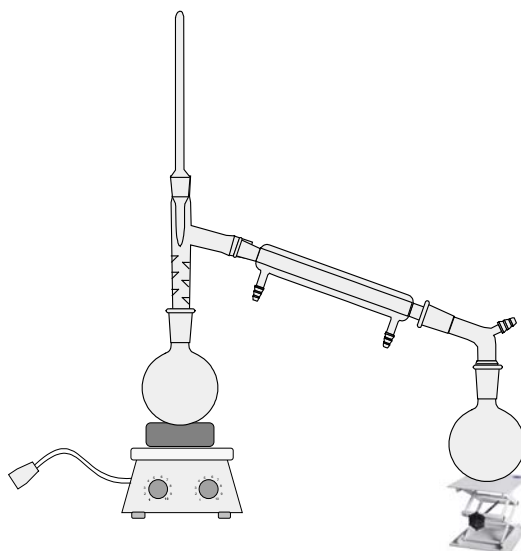
設備とガラス器具:

- メスシリンダー, 5 mL と 50 mL
- 丸底フラス, 250 mL
- 下向きに冷却器が付いた長いビグリュウ蒸留カラム
- 真空アダプター
- 冷却器のためのホース
- ガラスキャピラリーもしくは沸騰石
- 蒸留液受け用フラスコ, 100 mL
- ジョイント付き温度計
- 加熱機能もしくはホットプレート付き攪拌器
- 下向きに冷却器が付いたクライゼンフラスコ (150 mL)
- クライゼンフラスコ用のキャピラリー
- 濾紙もしくはガラス濾過器
- ビーカー, 100 mL
- 三又真空アダプター
- 蒸留液受け用フラスコ, 50 mL (3つ)
- 水流ポンプ
- 圧力計
- 化学天秤 (± 0.001 g)
- 屈折計
- ガラス器具継ぎ手用テフロンスリーブもしくは真空グリース
- スパチュラ
- 沸点換算図表

手順

A. 器具の組み立て

下図のように器具を組み立てる。すべての接合部にはテフロンスリーブを用いるか、真空グリースを塗る。



注意: 温度計の先端は冷却器へつながる枝管よりもわずかに下にセットする。

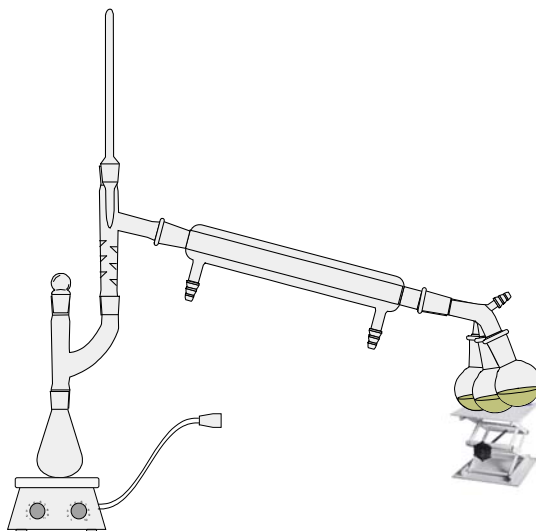
B. 試薬の準備と目的化合物の合成

コハク酸 (18 g) , 無水エタノール (55 mL) , トルエン (24 mL) , 濃硫酸 (0.5 mL) の必要量を計り分ける。250 mL の丸底フラスコに全ての試薬を入れる。

温度を常時観察しながら反応溶液を加熱する。アルコール, 水およびトルエンの共沸混合物では, 74°Cから 80°Cで留分の回収が始まる。100 mL フラスコに留分を回収し, 蒸留を終了する (加熱プレートを止め, 分取した蒸留物が入ったフラスコを取り外す)。25 g のか焼炭酸カリウムをフラスコへ加え, 蒸留物を乾燥させる。フラスコを振り, 1 時間静置する。“設備とガラス器具”の項に記載されているいずれかの濾過器を用いて濾過して乾燥剤を除き, 液体を得る。乾燥させた蒸留物を丸底フラスコ中の反応混合液へ戻し, 加熱をはじめ, アルコール, 水およびトルエンの共沸混合物から 80°Cで蒸留される留分を再び回収する。

C. 残留分の減圧蒸留

50 mL の空の蒸留液受け用フラスコについて全て重さを計り, それぞれラベルをする。丸底フラスコ内の残留分をクライゼンフラスコに移し, ガラスキャピラリーもしくは沸騰石を加える。下図に示されるように減圧蒸留の器具を組み立てる。すべての接合部をテフロンスリーブでつなぐ。もしくは真空グリースを塗ってつなぐ。真空アダプターに真空ラインを接続する。



水流ポンプを用いて減圧下で残留分を蒸留する。留分をフラスコに分取する。蒸留物が1秒間に約1-2滴となるように蒸留速度を保つ。15 mmHgで温度計の読み取り値が103°Cに達したら、初留分の10滴を最初のフラスコへ回収した後、アダプターを回転させて次のフラスコへ替える。15 mmHgで107°Cまで分取する。続いて3番目のフラスコへ替え、加熱を止める。蒸留装置を冷やしてから、真空ラインを取り外して常圧に戻す。

注意：圧力計で15 mmHg以外の圧力が観察された場合は、沸点換算図表を使用して沸点を再計算しなさい。

蒸留の圧力と温度を記録しなさい。

重要注意！

平底フラスコを蒸留液受け用フラスコとして絶対に使用しない！

減圧蒸留を行なうときは、必ず保護メガネとマスクを着用しなさい！

D. 生成物の分析

蒸留物を分取したフラスコの重さを計り、(空のフラスコの重さを差し引いて) 生成物の重さを算出する。収率を計算する。

屈折計を用いて生成物の屈折率 n_D^{20} を測定しなさい。異なる温度で測定を行なう場合は、得られた値を20度での値に換算する。

設問

1. 上記の実験におけるトルエンの役割は何か答えなさい？
2. 反応機構を書きなさい。
3. 無標識のエチルアルコールの代わりに、 ^{18}O で標識したエチルアルコールと ^{18}O で標識した *tert*-ブチルアルコールを反応に用いる場合を考える。標識されたアルコールとの反応が終了したとき、どんな化合物（一種類なのか複数種類なのかは考えて欲しい）に ^{18}O 原子が見いだされるだろうか？理由と共に答えなさい。