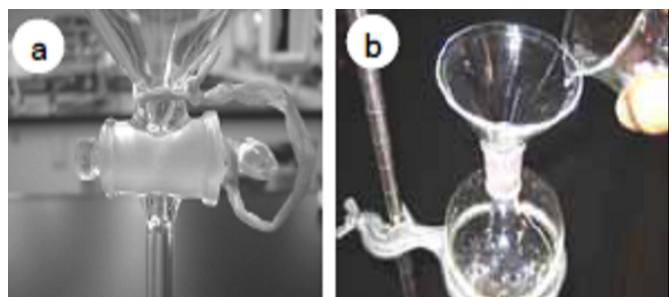


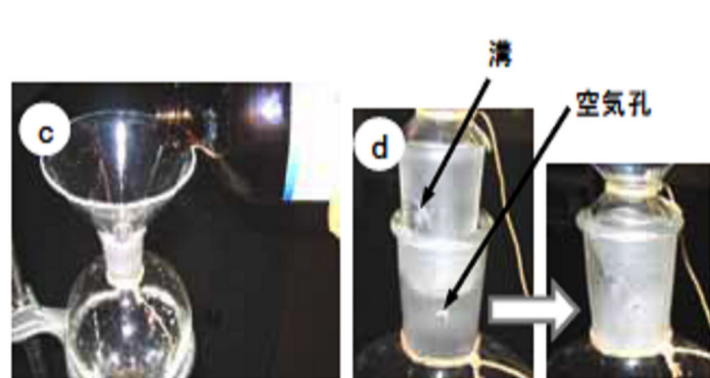
分液漏斗 安全な取扱い方

① ロート台(スタンド)に立て、下の活栓を閉じ、ロートを用いて液を注ぐ。(図 a, b)

※ 分液漏斗の液量は、液量が多いと液が漏れ出てくることもあるため、半分以下とする。



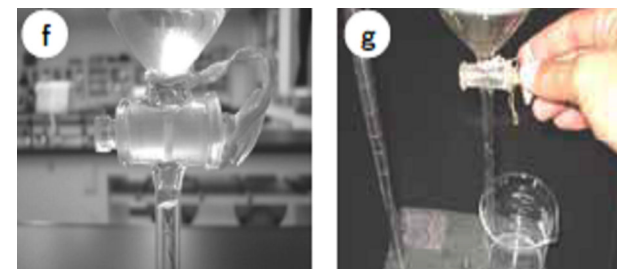
② エーテルなどの抽出溶媒を入れ、上の栓をした後、上の栓の空気孔と栓の溝を空気が漏れないようにずらす。(図 c, d)



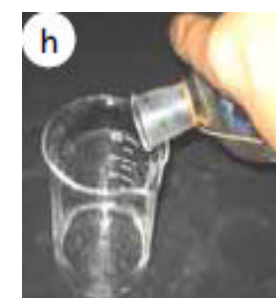
③ 左手で上の栓を押さえ、右手で活栓を押さえて、分液漏斗をしばらく振り、倒立した状態で活栓を開け、気化した溶媒の蒸気を抜く。これを数回繰り返す。(図 e)



④ ロート台に立て、下の活栓を閉じたまま、上の栓の空気孔と栓の溝を合わせて空気が通るようにして、しばらく静置する。その後、下層の液を下から流出させる。(図 f, g)



⑤ 空気抜き穴から液がこぼれないように注意して、上層の液を上から取り出す。(図 h)



注意事項

- (ア) エーテルなどの引火性溶媒を使うことが多いので、火気に十分注意し、換気をよくする。
- (イ) 抽出溶媒として、蒸気圧の大きいジエチルエーテルを用いる場合は、特に内圧が高まるので、たびたび蒸気を抜く。
- (ウ) 振り混ぜた溶液を静置する時、空気孔を溝に合わせておかないと栓が飛ぶことがある。
- (エ) 上の栓や下の活栓にシリコングリースを塗るときは、空気孔などの穴がふさがらないように注意する。
- (オ) 次に使用する時、活栓が取れなくなならないように、すりガラスの活栓に紙などはさんでおくといよい。



活栓のしまい方

カルボン酸 carboxylic acid

カルボキシル基 -COOH をもつ有機化合物の総称で一般式 RCOOH で表される。カルボキシル基が 1 個のものをモノカルボン酸，2 個のものをジカルボン酸，3 個のものをトリカルボン酸と呼ぶ。

また，炭化水素基 R の種類によって，脂肪族カルボン酸，芳香族カルボン酸とか飽和カルボン酸，不飽和カルボン酸などという。

分子内に環式構造をもたない鎖式のモノカルボン酸を脂肪酸という。

カルボキシル基以外に水酸基 -OH，アミノ基 -NH₂，カルボニル基 C=O 等をもつものをそれぞれヒドロキシ酸(オキシカルボン酸，オキシ酸ともいう)，アミノ酸，ケト酸などと呼ぶ。

カルボン酸のなかには古くから知られているものが多いために，ギ(蟻)酸，酢酸，安息香酸と慣用名で呼ばれるものが多いが，複雑なものについては組織的命名法である国際命名法(IUPAC 命名法)が用いられている。

その一つは，カルボキシル基の代わりにメチル基を入れた炭化水素を考え，その炭化水素名の後に〈酸 - oic acid〉をつける。

たとえば，酢酸 CH₃COOH はエタン酸 ethanoic acid，コハク酸 HOOCCH₂CH₂COOH はブタン二酸 butanedioic acid という。

もう一つは，炭化水素残基 R の名称の後に〈カルボン酸 - carboxylic acid〉をつける。この方法によれば，酢酸 CH₃COOH はメタンカルボン酸 methane - carboxylic acid と命名される。

天然には，遊離の酸，またはエステルや塩として動植物界に広く存在する。

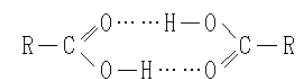
とくに，飽和および不飽和高級脂肪酸はグリセリンエステルの形で油脂中に存在し，高級一価アルコールとのエステルは駐として存在する。

〔性質〕

低級脂肪酸は無色の液体で酢酸に似た刺激臭をもつが，炭素数 6 前後の中級脂肪酸は不快な腐敗臭をもつ液体である。

高級脂肪酸やジカルボン酸，芳香族カルボン酸は固体で，ほとんど無臭である。炭素数 3 以下のカルボン酸は水によく溶けるが，炭素数が大きくなるにつれて溶解度は低くなる。水溶液は弱い酸性を示し，脂肪酸は一般に pKa = 4.2 ~ 4.9，芳香族カルボン酸は pKa = 4.0 ~ 4.2 で少し酸性が強い。しかし，カルボキシル基の近くに電子吸引性基がつくと酸として強くなる。

たとえば，トリクロロ酢酸(pKa = 0.65)，トリフルオロ酢酸(pKa = 0.30)は無機酸に近い強酸性を示す。脂肪酸は無極性の溶媒中では下記のような水素結合による二量体として存在している。



カルボン酸は無機酸と同様にアルカリで中和されて金属塩をつくる。

カルボン酸のアルカリ金属塩は水に可溶である。

このためカルボン酸は炭酸水素ナトリウムの水溶液によく溶ける。

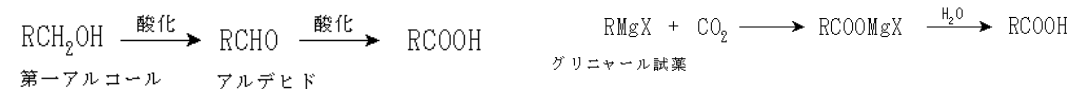
また，アルコールやフェノールとの脱水縮合反応によりエステルをつくる。

五塩化リン PCl₅ や塩化チオニル SOCl₂ の作用により反応性の高い酸塩化物 RCOCl をつくり，アシル化剤として有機合成に用いられている。

また，五酸化リン P₂O₅ などの脱水剤の作用で酸無水物 (RCO)₂O を生じる。

〔製法・用途〕

カルボン酸の合成方法としては，油脂などの天然に産出するエステルの加水分解，ニトリルの加水分解，第一アルコールやアルデヒドの酸化等があり，芳香族カルボン酸は側鎖の酸化(トルエンからの安息香酸の合成)や芳香環の部分的酸化開裂(ナフタリンからのフタル酸の合成)などの方法で合成される。実験室的合成法としては，グリニャール試薬に二酸化炭素を反応させ，生成物を希酸で処理する方法もよく用いられている。



ほとんどのカルボン酸は有機合成の原料として用いられているが，ギ酸や酢酸のような低級カルボン酸は溶剤としての用途が大きい。

また，エステルの形で香料に利用されたり，可塑剤に使われるものも多い。

動植物の体内でカルボン酸の果たす役割は大きい。

ギ酸(蟻酸) formic acid

最も簡単なカルボン酸で，アリやハチなどの毒腺中に含まれていることからその名がある(ラテン語 formica はアリの意)。

また，イラクサ，マツなど多くの植物中にも含まれる。

イラクサに触れるとひりひりするの，このギ酸によると考えられている。

化学式 HCOOH，沸点 100.8 °C，融点 8.4 °C，比重 1.2202。

無色で刺激臭のある液体で，水と任意の割合で混合し，エチルアルコール，エーテルともよく混じり合う。

強い酸味を呈し，皮膚に触れると水ぶくれを生じる。

酢酸よりはるかに強い酸である(pKa = 3.77)。

アルデヒド基をもつため還元性を示し，銀鏡反応を呈する。

硫酸とともに熱すると容易に分解して一酸化炭素を生じる。

この反応は実験室で一酸化炭素を発生させるのに適している。

また，密閉器中で沸点以上に加熱すると分解して二酸化炭素と水を生じる。

種々のアルコールとエステルをつくり，いろいろな金属と水溶性の塩をつくる。

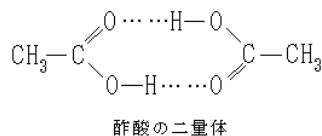
工業的には，高圧下で苛性ソーダと一酸化炭素を加熱してできるギ酸ナトリウムを硫酸で分解するか，一酸化炭素と水蒸気を直接高圧下(2000atm)で反応させて製造する。

合成化学において還元剤として用いられるほか，種々の有機化合物の合成原料として利用される。そのほか，染色助剤，腐食剤，殺菌剤，めっき薬品，ゴム凝固剤，溶剤等としての用途は広い。また，皮なめしにも用いられている。

酢酸 acetic acid

脂肪酸の一種で、エタン酸 ethanoic acid ともいう。
化学式 CH_3COOH 遊離の酸およびエステルとして天然に広く存在する。
たとえば、アルコール性飲料を放置すると発酵して生じる食酢は古代から知られていたが、これにはその酸味の主成分として酢酸が3～5%含まれている。
また、低級アルコールとのエステルは芳香成分としていろいろな果実に含まれている(酢酸エステル)。生体内では、糖、アミノ酸、脂肪などの代謝によって生成され、生化学的に重要な化合物である。
ちなみに acetic および acid の語は、ともにラテン語の acer(すっぱい)から派生した acetum(酢)、acidus(すっぱい)に由来する。

【性質】強い刺激臭をもつ無色の液体で、融点 $16.635\text{ }^\circ\text{C}$ 、沸点 $117.8\text{ }^\circ\text{C}$ 、比重 $1.0492(20\text{ }^\circ\text{C})$ 。
水を含まないもの、および少量(1%以下)しか水を含まない純粋に近いものは冬季に氷結するので、とくに氷酢酸 glacial acetic acid と呼ばれる。



液体状態やベンゼンなどの非プロトン性溶媒中ではふつう、水素結合によって分子間会合した二量体として存在している。
水、エチルアルコール、エーテルなどに任意の割合で溶けるが、石油エーテルや二硫化炭素などには不溶である。水溶液は弱酸性を示す($25\text{ }^\circ\text{C}$ における酸解離指数 $\text{pK}_a = 4.757$)。多くの金属と安定な塩をつくり、そのほとんどは水溶性である。
酢酸塩のうちには酢酸カリウムのように潮解性のものもある。
酢酸は通常の化学酸化の最終生成物であるため、酸化剤に対しては安定で、過マンガン酸塩を脱色しないが、空気中で燃焼すると青い炎を出して燃え二酸化炭素と水を生じる。

種々のアルコールやフェノールとの間で脱水縮合してエステルを生成し、塩化チオニルや五塩化リンなどの塩素化剤と反応させると有機試薬として有用な塩化アセチルを生成する。



氷酢酸は皮膚をおかし、付着したまま放置すると水ぶくれを生じる。

【製法, 用途】 古くは、木材の乾留によって得られる木酢(約5%含有)を精製する方法や、アルコールや糖類の酢酸発酵によって得られる食酢からつくる方法が用いられていたが、これらの方法は精製に多量の薬品が必要であり、かつ手間がかかるなどの難点があるため、現在では純粋な酢酸を得る方法としてはほとんど用いられていない。現在では、(1)プロパンやブタンなどの石油ガスの気相酸化、(2)硫酸水銀を触媒としてアセチレンに水を付加させてアセトアルデヒドを合成し、これを酢酸マンガンを酢酸セリウムを触媒として空気中の酸素で酸化する方法、(3)ニッケルやコバルトを触媒としてメチルアルコールと一酸化炭素を反応させる方法などで製造されている。

食酢として食用に供され、日常生活に密接な関係をもつだけでなく、工業的には酢酸ビニル、アセチルセルロース、無水酢酸や種々の酢酸エステルの製造に大量に使用されている。また、医薬品、染料、殺虫剤などの合成原料として利用されるほか、写真の定着液、捺染助剤、ラテックス凝固剤としても用いられている。

酢酸エステル acetic ester

酢酸とアルコール ROH から生成するエステル CH_3COOR の総称。
アセテート acetate と呼ばれる。一般に無色、中性の液体で芳香をもち、天然植物の香気成分として存在するものが多い。エステルの一般的製法に従って、アルコールと酢酸を強酸の存在下で反応させることにより得られる。
無水酢酸にアルコールを作用させても合成できる。

【酢酸エチル ethyl acetate】

酢酸とエチルアルコールから得られるエステル。化学式 $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ パイナップルなど天然の果実油に含まれ、強い果実様の香気をもつ。
沸点 $76.82\text{ }^\circ\text{C}$ の液体で、たいいていの有機溶媒に溶ける。水にも可溶。
香料として果汁、リキュール、菓子などに添加される。
溶剤としても広く利用される。

【酢酸イソアミル isoamyle acetate】

酢酸とイソアミルアルコールとのエステル。酢酸イソペンチルともいう。
化学式 $\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$ 沸点 $142\text{ }^\circ\text{C}$ の液体で、ナシの果実香を有する。
アミルアルコールまたはフーゼル油から工業的につくられる製品は、
n-アミル $[-\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3]$ 、イソアミル $[-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2]$ 、および活性アミル $[-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2\text{CH}_3]$ の各異性体の混合物で、酢酸アミル amyl acetate と呼ばれ、溶剤、染色などに大量に用いられている。

【酢酸ビニル vinyl acetate】

酢酸とビニルアルコールとのエステル。化学式 $\text{CH}_3\text{COOCH}=\text{CH}_2$
ビニルアルコールはアセトアルデヒドの互変異性体としてきわめて微量にしか存在しないため、エステルの一般的な製法を適用することができない。
酢酸亜鉛を主体とする触媒を用い、酢酸を気相でアセチレンに付加させることにより工業的に合成される。
パラジウム触媒により、エチレン、酢酸、酸素を反応させる製法も行われている。
ポリビニルアルコールとポリ酢酸ビニル樹脂の製造原料として重要な化学製品である。

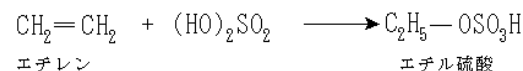
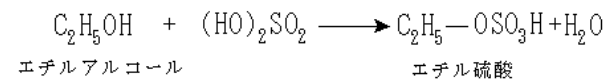
炭酸エステル carbonic acid ester

二塩基酸である炭酸 $\text{CO}(\text{OH})_2$ の2個の水素原子のうち、一つあるいは二つを炭化水素基で置換した化合物の総称。一つだけ置換したモノエステル $\text{RO}-\text{CO}-\text{OH}$ は非常に不安定で、容易にアルコールと二酸化炭素に分解するが、金属水酸化物のアルコール溶液または金属アルコキシドに二酸化炭素を反応させることにより、金属塩として安定にとりだすことができる。
二置換体であるジエステル $\text{RO}-\text{CO}-\text{OR}$ はエーテル様の香気をもつ液体で、カルボン酸エステルと同様に種々の置換反応を受ける。たとえば、炭酸エステルを異種アルコール中で熱するとエステル交換反応が起こる。アンモニアとの反応では、まずウレタン H_2NCOOR が生成し、さらにもう1モルのアンモニアが求核的に付加して尿素 $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$ となる。炭酸エステルは、ホスゲンまたはクロロギ酸エステルにアルコールを作用させることにより合成される。



硫酸エステル sulfuric ester

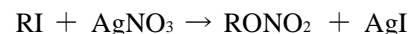
二塩基酸である硫酸 $(\text{HO})_2\text{SO}_2$ の水素原子 1 個または 2 個が炭化水素基 R で置換された化合物の総称。酸性エステル(モノエステル) $\text{RO}-\text{SO}_2-\text{OH}$ と中性エステル(ジエステル) $\text{RO}-\text{SO}_2-\text{OR}$ の 2 種類が存在する。酸性エステルはアルコールに濃硫酸または発煙硫酸を作用させると生成する。また、アルケンに硫酸を付加しても得られる。



酸性エステルは粘稠な液体で蒸留できない。水に溶解、加熱すると加水分解されてアルコールとなる。この反応はアルコールの実験室的製法として利用できる。遊離エステルはかなり不安定であるが、金属 M との塩(アルキル硫酸塩) $\text{RO}-\text{SO}_2-\text{OM}$ は安定で界面活性剤として用いられる。カルシウム塩やバリウム塩も硫酸塩と異なり水に溶解する。中性エステルは過剰のアルケンを硫酸と反応させることにより工業的に製造される。重い油状の液体で、水には溶解しにくい徐々に加水分解される。ジメチルエーテルと SO_3 から工業的につくられる硫酸ジメチル dimethyl sulfate $(\text{CH}_3\text{O})_2\text{SO}_2$ (融点 -31.4°C 、沸点 187.5°C) は、水酸基 $-\text{OH}$ やアミノ基 $-\text{NH}_2$ をメトキシ基 $-\text{OCH}_3$ またはメチルアミノ基 $-\text{NHCH}_3$ に導くメチル化試薬としてよく用いられる。ただし猛毒で、皮膚からも吸収されるので取扱いには注意を要する。

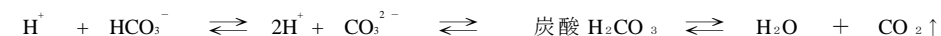
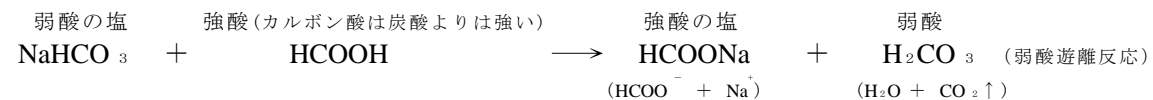
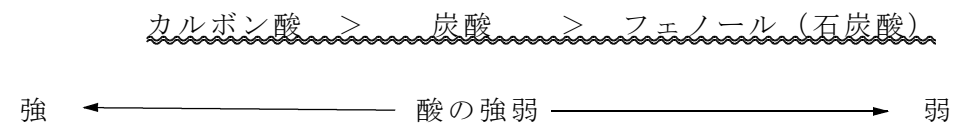
硝酸エステル [nitric ester]

一般式 RONO_2 (R はアルキル基) で表わされる化合物。このうち硝酸メチル (methyl nitrate, $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$) は沸点 64.6°C 、硝酸エチル (ethyl nitrate, $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$) は沸点 87.2°C (762Torr)、比重 = 1.106。いずれも快香のある中性の動きやすい液体。水に難溶、有機溶媒に易溶で、揮発性。過熱するとはげしく爆発する。一般にアルコールに濃硝酸を作用させるか、ハロゲン化アルキルと硝酸銀との複分解



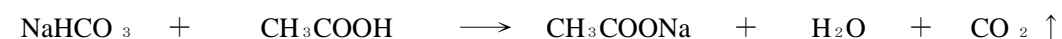
で生成する。グリセリンエステル(三硝酸グリセリン)、グリコールエステル(二硝酸グリコール)、セルロースエステルは、ふつう慣用名で ニトログリセリン、ニトログリコール、ニトロセルロースとよばれている。そのほか ペントリット(ペンタエリトリトールテトラニトラーテ)などがある。

1. b) (2)

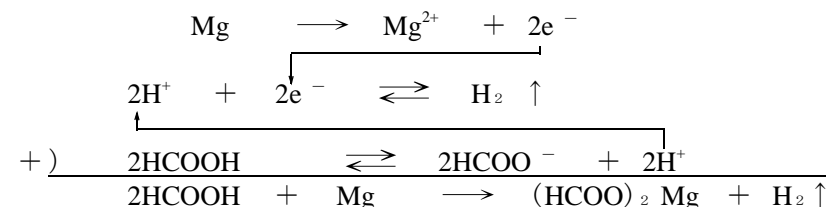


上記の酸の強弱は、相対的な強弱である。(カルボン酸 > 炭酸 > フェノール)

炭酸水素ナトリウムと酢酸の反応



1. b) (3)



酢酸とマグネシウムの反応



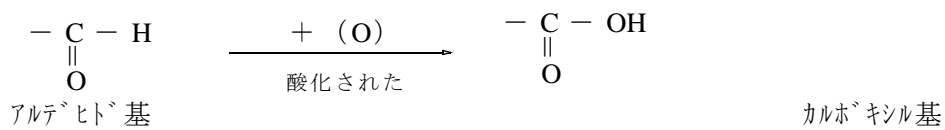
ギ酸と酢酸では、どちらが酸性が強い?

ギ酸 (HCOOH) の方が、酢酸 (CH_3COOH) より酸性が強い。

ギ酸の $\text{pK}_a = 3.55$, 酢酸の $\text{pK}_a = 4.56$ (25°C , 0.1 mol/d)

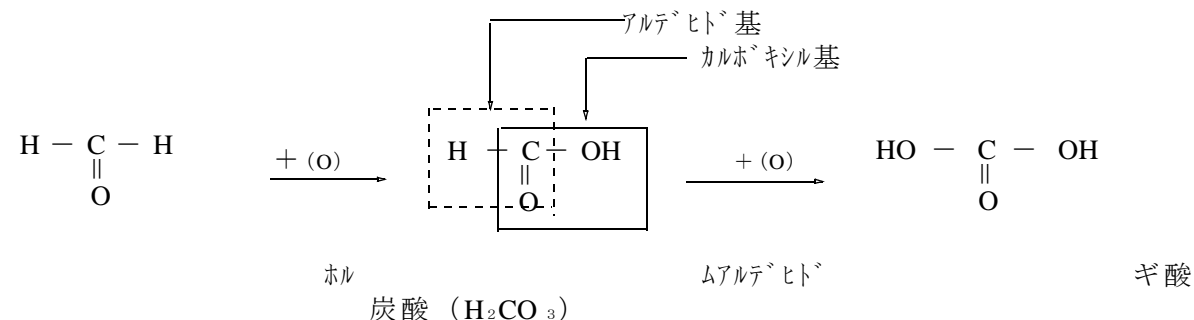
d:デシ=1/10 よって、d = 100 l

1. c)



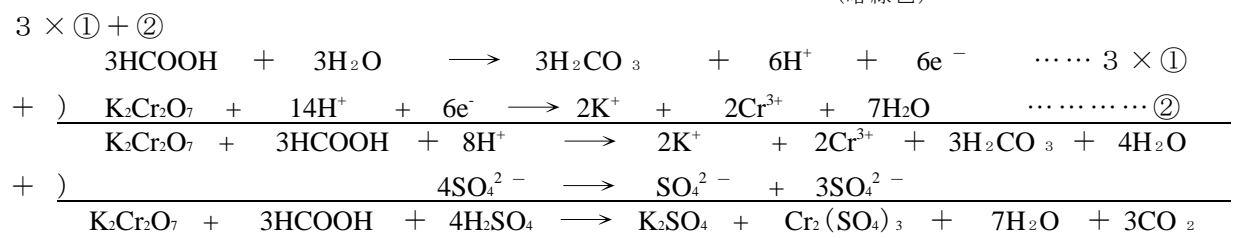
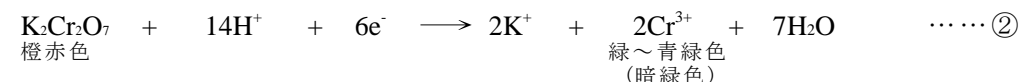
ギ酸 (HCOOH) は酸化されるが、酢酸 (CH₃COOH) は酸化されない。

↑ アルデヒド基をもっていない



ギ酸は、アルデヒドであると同時にカルボン酸である。

ギ酸と二クロム酸カリウム (硫酸酸性) の酸化還元反応

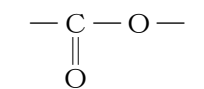
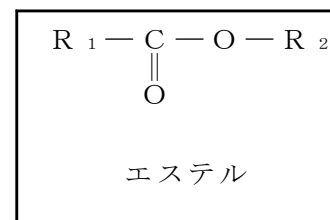


ギ酸は、銀鏡反応は示すが、フェーリング反応は示さない。

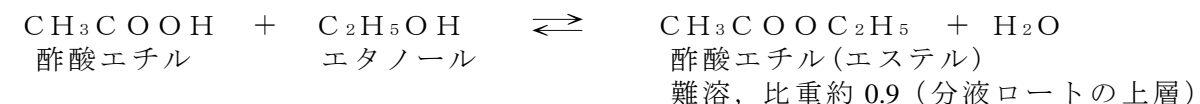
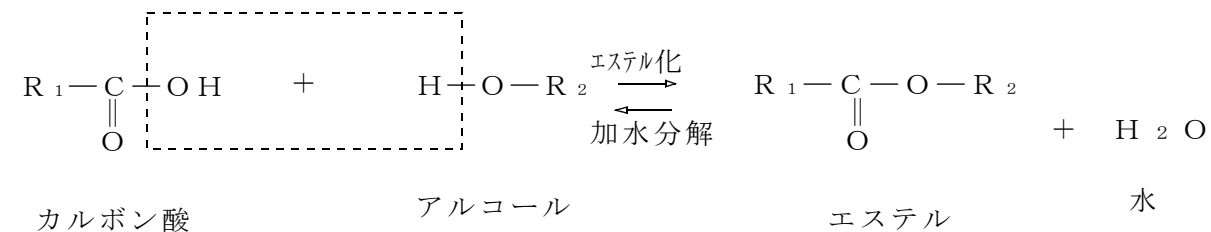
なぜか?

HCOO⁻とCu²⁺とで、キレート錯体を形成する。錯体の中でCu²⁺が還元されてCu⁺になっても(Cu²⁺ → Cu⁺ + e⁻)、ギ酸の銅(I)錯塩がある程度安定であるため。

エステル



エステル結合

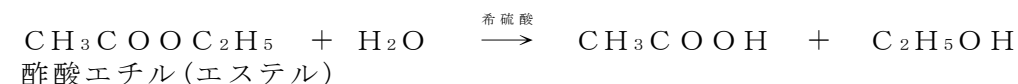


エステル化 (縮合)

カルボン酸とアルコールに少量の濃硫酸を加えて加熱する。

エステルの加水分解

エステルに酸 (希塩酸、希硫酸) を加え加熱すると、エステル化の逆反応が起こりカルボン酸とアルコールになる。



酢酸エチルは水に溶けるの？ 溶けないの？

酢酸エチルは分離し、水の上に浮かぶが、溶解度は 8.7 (20 °C) である。
量的なものを考慮すれば『水に可溶』の表現が適切であるが……。

(自由実験)

溶解(溶けたことが)を確認できるくらい水を加え、その量(水の量)もメモする。

【問題】

水の比重を 1.0, 酢酸エチルの比重を 0.90 として、酢酸エチル 1 ml を溶かすのに何 ml の水が必要か求めなさい。
また、混合液(酢酸エチルと水)の密度はいくらになるか 求めなさい。
ただし、酢酸エチルの溶解度は 8.7 (20 °C) とし、混合による体積変化はないものとする。

$$\left(\frac{\text{酢酸エチル}}{\text{水}} \right) = \frac{8.7 \text{ g}}{\text{水} 100 \text{ g}} = \left[\frac{\frac{0.90 \text{ g}}{1} \times V_{\text{エステル}} ()}{\frac{1 \text{ g}}{1} \times V_{\text{水}} ()} \right] = \frac{0.90 \text{ g/} \times 1}{1 \text{ g/} \times V}$$

$$\therefore V = \frac{0.90 \times 100}{8.7} \approx 10.34 \approx 10.3 ()$$

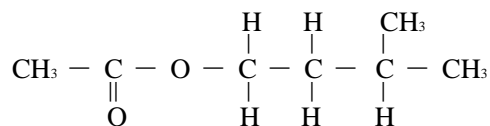
混合液(酢酸エチルと水)の密度は、

$$\frac{(0.90 + 10.3) \text{ g}}{(1 + 10.3)} \approx 0.9911 \approx 0.99 (\text{g/})$$

エステル名称(命名)

エステル名称 ⇨ (カルボン酸 + アルキル基)
カルボン酸名にアルキル基をプラス

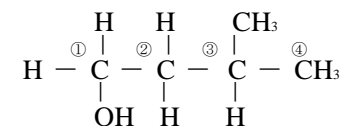
例) CH3COO(CH2)2CH(CH3)2 CH2CH2CH(CH3)CH3
CH3COOCH2CH2CH(CH3)CH3 イソアミル基



酢酸イソアミル(isoamyl acetate)
酢酸イソペンチル
酢酸-3-メチル-1-ブチル (3-Methyl 1-butyl acetate)
酢酸-3-メチルブチル (3-Methyl butyl acetate)

分子量 130.18、凝固点(融点) -78.5 °C、沸点 142 °C、比重 0.876 (15 °C) のバナナ・メロン・梨などのような果実臭のする無色の液体。一般の有機溶媒には可溶で、水にもわずかに溶ける。香料や有機溶媒として用いられる。日本酒の芳香成分の一つでもある。

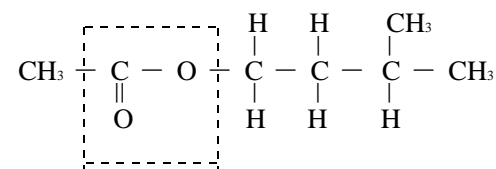
アルコールの名称



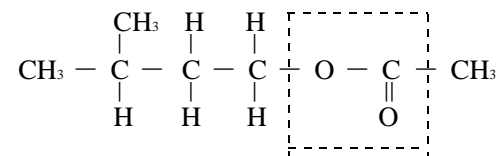
イソアミルアルコール
イソペンチルアルコール
3-メチル-1-ブチルアルコール
3-メチル-1-ブタノール
3-メチルブタノール

エステルの名称と示性式

① CH3COOCH2CH2CH(CH3)CH3 ←カルボン酸が前の時



② (CH3)2CHCH2CH2OC(=O)CH3 ←アルコールが前の時



R1COOH (カルボン酸) R2OH (アルコール)

① R1COOR2 酸 (エステル) アルコールのアルキル基

② R2OCOR1 ←名称と示性式が一致しない

エステルの示性式は、なるべく ① のように書くようにすること。