高校化学 L01 第 152 講 エステルとエステル化

この講でできるようになること

- エステルの構造を見て、カルボン酸部分とアルコール由来部分の対応を説明できる。
- カルボン酸とアルコールからエステルができるエステル化の反応を、可逆反応として説明できる。
- エステルの加水分解について、酸触媒条件と塩基条件で生成物の違いを説明できる。
- エステルの構造から、反応物や生成物を逆向きに読み取れる。

エステルとは何か

カルボン酸とアルコールからできる有機化合物の一つにエステルがある。エステルは、カルボン酸の $-COOH$ の一部が変化し、$C(=O)-O-C$ という結合を持つ構造をしている。

エステルの一般式は$\mathrm{R-C(=O)-O-R'}$

で表される。本講では R' はアルキル基、R は水素原子またはアルキル基として扱う。

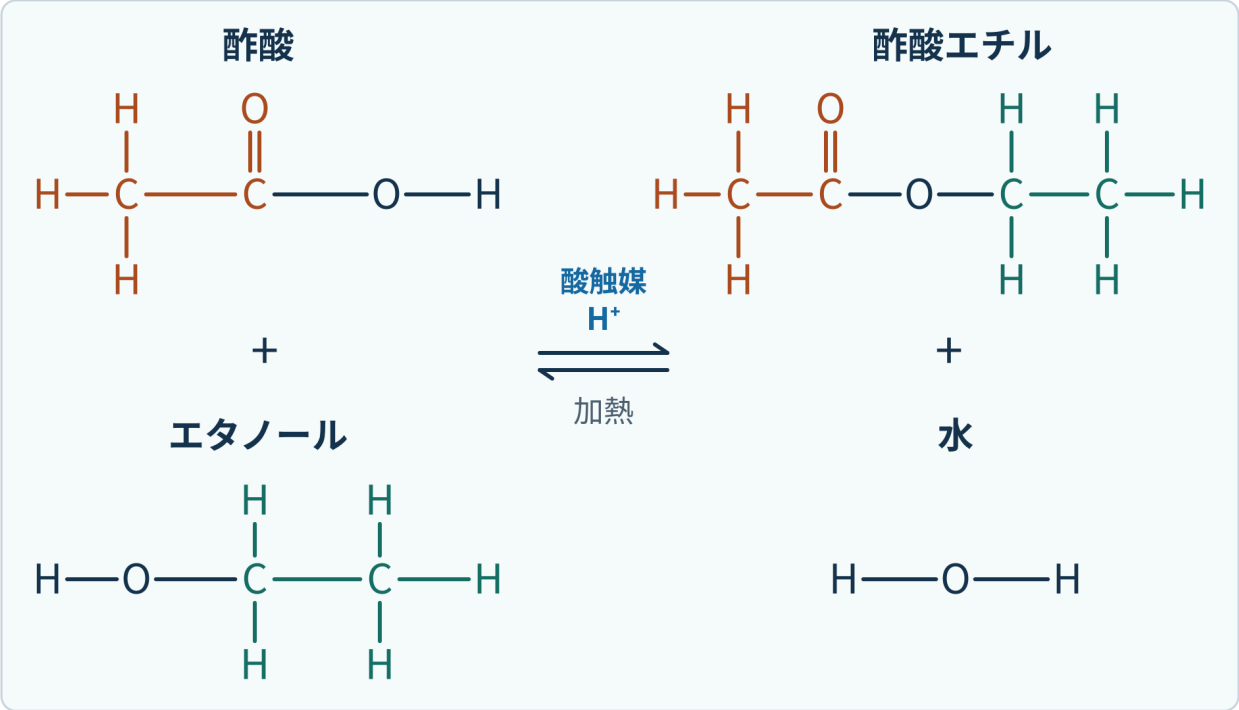
エステルを見るときは、中央の $C(=O)-O-C$ の部分を見つけることが重要である。カルボン酸の $-COOH$ と混同せず、結合の順番を確認する。

©ミライコーチング

エステルの構造とエステル化

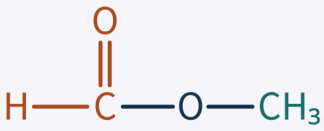
エステルに共通する結合：−C(=O)−O−C−

橙：酸のアシル部分　　**緑：アルコールのアルキル部分**



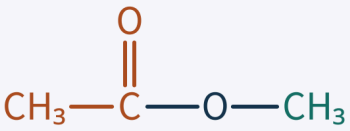
名前と構造を対応させよう

ギ酸メチル



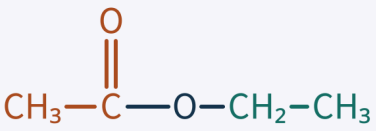
$HCOOCH_3$

酢酸メチル



CH_3COOCH_3

酢酸エチル



$CH_3COOCH_2CH_3$

色は部分構造の対応を示す。酸素原子の由来を証明する図ではない

全体では水が生じるが、図は反応の素過程を表していない

図 1　酸側とアルコール側を結び付け、エステルの結合と名称を読む。

代表的なエステルには次のようなものがある。

エステル	構造	読み取り
ギ酸メチル	$\mathrm{H-C(=O)-O-CH_3}$	酸部分がギ酸、アルコール由来部分がメチル
酢酸メチル	$\mathrm{CH_3-C(=O)-O-CH_3}$	酸部分が酢酸、アルコール由来部分がメチル
酢酸エチル	$\mathrm{CH_3-C(=O)-O-CH_2-CH_3}$	酸部分が酢酸、アルコール由来部分がエチル

エステルの名称では、「○○酸」がカルボン酸側、「メチル」「エチル」などがアルコール側に対応する。構造から名称を読むときは、炭素数が保存されているかを確認するとよい。

エステル化

カルボン酸とアルコールを反応させると、エステルと水が生成する。この反応をエステル化という。

例えば、酢酸とエタノールから酢酸エチルができる。

$$\mathrm{CH_3COOH + C_2H_5OH \rightleftharpoons CH_3COOC_2H_5 + H_2O}$$

この反応は酸触媒の存在下で加熱して行われる。酸触媒として濃硫酸を用いる例があるが、ここで重要なのは酸触媒として反応を速める働きである。

エステル化は可逆反応であり、生成したエステルと水から再びカルボン酸とアルコールができる。そのため、反応は完全に一方向へ進むわけではなく、反応物と生成物が同時に存在する平衡状態になる。

酸触媒は正反応だけでなく逆反応も速めるため、平衡に達するまでの時間を短くする。ただし、触媒が平衡組成そのものを変えるわけではない。

生成物を取り除いたり、反応物の一方を過剰に用いたりすると、条件によって生成物側へ反応を進めやすくなる。

エステルの構造から反応を読む

エステルは、カルボン酸部分とアルコール部分に分けて考えることができる。

例えば酢酸エチル

$\mathrm{CH_3-C(=O)-O-CH_2-CH_3}$

では、$CH_3-C(=O)-$ が酢酸由来、$-O-CH_2-CH_3$ がエタノール由来の部分である。

このように構造を分けることで、エステルからも元のカルボン酸とアルコールを考えることができる。ただし、構造上の対応を読み取る方法であり、実際の反応で原子が単純にそのまま移動したことを証明するものではない。

エステルの加水分解

エステルに水を反応させると、カルボン酸とアルコールが生成する。この反応を加水分解という。

酸を触媒として加熱すると、エステル化の逆反応として進む。

$$\mathrm{CH_3COOC_2H_5 + H_2O \rightleftharpoons CH_3COOH + C_2H_5OH}$$

酸触媒加水分解では、水が加わることでエステル結合が切れ、カルボン酸とアルコールが得られる。

©ミライコーチング

一方、塩基水溶液中で加熱すると、反応は次のように進む。

$$CH_3COOC_2H_5 + NaOH \rightarrow CH_3COONa + C_2H_5OH$$

この場合、生成物はカルボン酸ではなくカルボン酸塩になる。NaOH は触媒ではなく、反応物として消費される。

エステルの加水分解

酸ではカルボン酸、塩基ではカルボン酸塩になる

酸触媒での加水分解

酸触媒 H^+・加熱（水を加える）

$$CH_3COOCH_2CH_3 + H_2O \rightleftharpoons CH_3COOH + CH_3CH_2OH$$

酢酸エチル ＋ 水 ⇌ 酢酸 ＋ エタノール

係数はすべて 1（反応・生成量の比は 1：1：1：1）

H^+ は触媒：正味の反応では消費されない

塩基による加水分解（けん化）

NaOH 水溶液・加熱

$$CH_3COOCH_2CH_3 + NaOH \rightarrow [CH_3COO]^- + Na^+ + CH_3CH_2OH$$

酢酸エチル ＋ NaOH → 酢酸ナトリウム ＋ エタノール

係数はすべて 1（塩としては 1：1：1：1）

NaOH は反応物：エステル 1 mol に 1 mol を消費

酸触媒の加水分解は、エステル化の逆反応

酢酸ナトリウムは Na^+ と $[CH_3COO]^-$ からなる塩

−1 は酢酸イオン全体の電荷。Na と O の共有結合は描かない

図 2　加水分解の条件から、カルボン酸とカルボン酸塩を区別する。

塩基加水分解では、酸に対応する生成物はカルボン酸塩として存在するため、同じ塩基条件ではエステル化へ戻りにくく、実質的に一方向の反応として扱う。

酢酸エチルの場合、生成する酢酸ナトリウムは$Na^+ + CH_3COO^-$

として存在する。ナトリウムと酸素が共有結合した構造を描かない。

このような塩基によるエステルの加水分解は、けん化と呼ばれることがある。ただし、本講では名称の確認にとどめ、油脂や石けんの詳しい内容は後で扱う。

©ミライコーチング

反応量を考えるときの基本

1 分子中にエステル結合が 1 つだけある場合、エステルと NaOH は 1:1 の物質量比で反応する。

エステルの構造を切り分けるときは、アルコール側の酸素を失ったと考えず、加水分解後にアルコールの $-OH$ につながることを意識する。

エステルの反応では、構造、反応条件、生成物の種類を合わせて判断することが重要である。酸触媒条件では、エステルと水からなる側と、カルボン酸とアルコールからなる側との間で可逆反応が起こり、塩基条件ではカルボン酸塩とアルコールが生成するという違いを区別する。

©ミライコーチング

例題

酸条件は酸触媒・加熱、塩基条件は十分な NaOH 水溶液を用い加熱する。扱う物質はエステル結合 1 個をもつ。

例題 1

次のエステルについて、構造からもとのカルボン酸とアルコールを答えよ。

ギ酸メチル：$\mathrm{H-C(=O)-O-CH_3}$

酢酸メチル：$\mathrm{CH_3-C(=O)-O-CH_3}$

酢酸エチル：$\mathrm{CH_3-C(=O)-O-CH_2-CH_3}$

(1) それぞれのエステルが、どのカルボン酸とアルコールからできるか答えよ。

(2) 酢酸エチルについて、エステル結合を $C(=O)-O-C$ の部分として示し、分子式を炭素数・水素数・酸素数から確認せよ。

解答・解説

(1) エステルは $\mathrm{R-C(=O)-O-R'}$ の形であり、カルボニル炭素を含む $R-C(=O)-$ がカルボン酸由来、$-O-R'$ がアルコール由来の部分である。

エステル	カルボン酸由来	アルコール由来
$\mathrm{H-C(=O)-O-CH_3}$	ギ酸 HCOOH	メタノール $\mathrm{CH_3OH}$
$\mathrm{CH_3-C(=O)-O-CH_3}$	酢酸 $\mathrm{CH_3COOH}$	メタノール $\mathrm{CH_3OH}$
$\mathrm{CH_3-C(=O)-O-CH_2-CH_3}$	酢酸 $\mathrm{CH_3COOH}$	エタノール $\mathrm{C_2H_5OH}$

(2) 酢酸エチルの構造は$\mathrm{CH_3-C(=O)-O-CH_2-CH_3}$である。エステル結合は中央の

$\mathrm{C(=O)-O-C}$

の部分である。

原子数を数えると、炭素原子は 4 個、水素原子は 8 個、酸素原子は 2 個であるため、分子式は $\mathrm{C_4H_8O_2}$ となる。

例題 2

プロピオン酸 CH_3CH_2COOH とメタノール CH_3OH を反応させる。

(1) 生成するエステルの構造、名称、反応式を示せ。

(2) 生成したエステルを NaOH 水溶液で加水分解した場合の生成物と反応式を示せ。また、酸触媒で水と反応させた場合との違いを説明せよ。

解答・解説

(1) カルボン酸側の $-OH$ とアルコール側を対応させると、生成するエステルは$CH_3CH_2-C(=O)-O-CH_3$である。

名称は、酸部分がプロピオン酸、アルコール由来部分がメチルであるため、**プロピオン酸メチル**となる。

反応式は

$$CH_3CH_2COOH + CH_3OH \rightleftharpoons CH_3CH_2COOCH_3 + H_2O$$

である。

(2) プロピオン酸メチルを NaOH で加水分解すると、カルボン酸ではなくカルボン酸塩が生成する。

$$CH_3CH_2COOCH_3 + NaOH \rightarrow CH_3CH_2COONa + CH_3OH$$

生成物は

- プロピオン酸ナトリウム CH_3CH_2COONa
- メタノール CH_3OHである。

一方、酸触媒で水と反応させる場合はエステル化の逆反応となり、

$$CH_3CH_2COOCH_3 + H_2O \rightleftharpoons CH_3CH_2COOH + CH_3OH$$

となる。

酸条件ではプロピオン酸、塩基条件ではプロピオン酸ナトリウムを得る点が違いである。NaOH は反応を速める触媒ではなく、プロピオン酸塩をつくるために消費される反応物である。

例題 3

原子量を C = 12、H = 1、O = 16 とする。

純粋な酢酸エチル $CH_3COOC_2H_5$ 8.80 g を十分な NaOH 水溶液で完全に加水分解した。

(1) 反応に必要な NaOH の物質量を求めよ。

(2) 生成するエタノールの質量を求めよ。

解答・解説

酢酸エチルの加水分解は

$$CH_3COOC_2H_5 + NaOH \rightarrow CH_3COONa + C_2H_5OH$$

であり、酢酸エチルと NaOH、エタノールの物質量比は

酢酸エチル：NaOH：**エタノール** = 1 : 1 : 1である。

(1) 酢酸エチルのモル質量は$M = 12 \times 4 + 1 \times 8 + 16 \times 2 = 88\,\mathrm{g\,mol^{-1}}$

したがって、酢酸エチルの物質量は

$$n = \frac{8.80}{88} = 0.100\,\mathrm{mol}$$

である。

物質量比が 1:1 なので、必要な NaOH の物質量も

$n(\mathrm{NaOH}) = 0.100\,\mathrm{mol}$となる。

(2) 生成するエタノールも物質量比 1:1 より

$n(C_2H_5OH) = 0.100\,\mathrm{mol}$である。

エタノールのモル質量は$M = 12 \times 2 + 1 \times 6 + 16 = 46\,\mathrm{g\,mol^{-1}}$だから、質量は$m = 0.100 \times 46 = 4.60\,\mathrm{g}$となる。

したがって、生成するエタノールの質量は 4.60 g である。

演習問題

酸触媒加水分解は水中の H^+ を触媒として加熱し、NaOH 加水分解は水溶液中で加熱して完全反応するものとして扱う。

演習 1

次の物質について答えよ。

- 酢酸メチル：$CH_3-C(=O)-O-CH_3$
- エタノール：CH_3CH_2OH
- ジメチルエーテル：CH_3OCH_3
- 酢酸：CH_3COOH

(1) 4 つの物質のうちエステルに分類されるものを 1 つ選び、その構造上の理由を説明せよ。

(2) (1)で選んだエステルをつくるカルボン酸とアルコールについて、それぞれ名称と構造を答えよ。

演習 2

ギ酸 HCOOH とエタノール C_2H_5OH を反応させた。

(1) 生成するエステルの名称と構造を示し、反応式を書け。

(2) 生成したエステルについて、酸触媒加水分解の場合と NaOH 加水分解の場合の反応式を書き、それぞれの生成物の違いを説明せよ。

演習 3

次の 2 種類のエステルについて考える。

- 酢酸エチル：$CH_3COOCH_2CH_3$
- プロピオン酸メチル：$CH_3CH_2COOCH_3$

(1) それぞれの分子式を求め、2 つの物質の関係を述べよ。

(2) それぞれを NaOH で加水分解したときに生じるアルコールについて、名称と構造を答えよ。

演習 4

酢酸 CH_3COOH とエタノール C_2H_5OH のエステル化について考える。

(1) 温度は一定とし、酸触媒の添加が組成に及ぼす影響は無視して触媒作用だけを考える。「酸触媒を追加すると、平衡時に必ずエステルの量が増加する」という説明を訂正し、酸触媒の役割を説明せよ。

(2) 生成する水を系外へ取り除く場合と、エタノールを過剰に用いる場合について、それぞれ平衡がどちら向きへ移動しやすくなるか、理由とともに説明せよ。

演習 5

原子量を C = 12、H = 1、O = 16 とする。

酢酸メチル CH_3COOCH_3 7.40 g を十分な NaOH 水溶液で完全に加水分解した。

(1) 消費される NaOH の物質量を求めよ。

(2) 生成するメタノール CH_3OH の質量を求めよ。

演習 6

あるエステルを NaOH で加水分解すると、酢酸ナトリウム CH_3COONa とメタノール CH_3OH が生成した。

(1) 元のエステルの構造式と名称を推定し、なぜ塩基条件では酢酸 CH_3COOH とメタノールがそのまま生成物になるとはいえないか説明せよ。

©ミライコーチング

演習問題の解答・解説

解答 1

(1) エステルに分類されるのは酢酸メチル $\mathrm{CH_3-C(=O)-O-CH_3}$ である。

エステルは $\mathrm{R-C(=O)-O-R'}$ の構造をもち、カルボニル炭素に酸素原子を介してアルキル基が結合した $\mathrm{C(=O)-O-C}$ の部分をもつ。

物質	構造	分類
酢酸メチル	$\mathrm{CH_3-C(=O)-O-CH_3}$	エステル
エタノール	$\mathrm{CH_3CH_2OH}$	アルコール
ジメチルエーテル	$\mathrm{CH_3OCH_3}$	エーテル
酢酸	$\mathrm{CH_3COOH}$	カルボン酸

(2) 酢酸メチルは酢酸とメタノールから生成する。

部分	対応する物質
$\mathrm{CH_3-C(=O)-}$	酢酸 $\mathrm{CH_3COOH}$
$\mathrm{-O-CH_3}$	メタノール $\mathrm{CH_3OH}$

したがって、組合せは$\mathrm{CH_3COOH + CH_3OH \rightleftharpoons CH_3COOCH_3 + H_2O}$である。

解答 2

(1) ギ酸 HCOOH とエタノール $\mathrm{C_2H_5OH}$ から生成するエステルはギ酸エチルである。

構造は$\mathrm{H-C(=O)-O-C_2H_5}$である。

反応式は

$$\mathrm{HCOOH + C_2H_5OH \rightleftharpoons HCOOC_2H_5 + H_2O}$$

となる。

(2) 酸触媒加水分解では、エステル化の逆反応としてカルボン酸とアルコールが生成する。

$$\mathrm{HCOOC_2H_5 + H_2O \rightleftharpoons HCOOH + C_2H_5OH}$$

生成物はギ酸とエタノールである。

一方、NaOH 加水分解では、カルボン酸に対応する生成物はカルボン酸塩として存在する。

$$\mathrm{HCOOC_2H_5 + NaOH \rightarrow HCOONa + C_2H_5OH}$$

生成物はギ酸ナトリウムとエタノールである。

条件	カルボン酸側の生成物
酸触媒加水分解	ギ酸 HCOOH
NaOH 加水分解	ギ酸ナトリウム HCOONa

©ミライコーチング

解答 3

(1) 酢酸エチルは$CH_3COOCH_2CH_3$であり、炭素 4 個、水素 8 個、酸素 2 個をもつ。

$C_4H_8O_2$

プロピオン酸メチルは$CH_3CH_2COOCH_3$であり、同じく炭素 4 個、水素 8 個、酸素 2 個をもつ。

$C_4H_8O_2$

したがって、2 つは分子式が同じで構造が異なる構造異性体である。

(2) NaOH 加水分解では、エステルのアルコール側の部分がアルコールとして生成する。

エステル	NaOH 加水分解で生成するアルコール
$CH_3COOCH_2CH_3$	エタノール C_2H_5OH
$CH_3CH_2COOCH_3$	メタノール CH_3OH

解答 4

(1) 「酸触媒を追加すると平衡時のエステル量が必ず増える」という説明は誤りである。

酸触媒は正反応と逆反応の両方を速め、平衡に到達する時間を短くする。しかし、平衡位置や平衡時のエステル量そのものは変化させない。

(2) エステル化

$$CH_3COOH + C_2H_5OH \rightleftharpoons CH_3COOC_2H_5 + H_2O$$

では、生成物を系外へ取り除くと、取り除かれた生成物を補う方向へ平衡が移動する。

したがって、水を除去すると右向きへ移動し、エステル生成が有利になる。

また、エタノールを過剰にすると反応物が増えるため、消費する方向である右向きへ平衡が移動しやすい。

ただし、温度を上げれば必ず右へ移動するとはいえず、温度変化による平衡移動は反応の熱の出入りによって判断する必要がある。

©ミライコーチング

解答 5

酢酸メチルの加水分解は

$$\mathrm{CH_3COOCH_3 + NaOH \rightarrow CH_3COONa + CH_3OH}$$

であり、酢酸メチルと NaOH、メタノールの物質量比は1 : 1 : 1である。

酢酸メチルのモル質量は$M = 12 \times 3 + 1 \times 6 + 16 \times 2 = 74\,\mathrm{g\,mol^{-1}}$

したがって、酢酸メチルの物質量は

$$n = \frac{7.40}{74} = 0.100\,\mathrm{mol}$$

である。

(1) 物質量比より、消費される NaOH は$n(\mathrm{NaOH}) = 0.100\,\mathrm{mol}$である。

(2) 生成するメタノールも

$n(\mathrm{CH_3OH}) = 0.100\,\mathrm{mol}$である。

メタノールのモル質量は$M = 12 + 1 \times 4 + 16 = 32\,\mathrm{g\,mol^{-1}}$

したがって質量は$m = 0.100 \times 32 = 3.20\,\mathrm{g}$となる。

解答 6

(1) 生成物が酢酸ナトリウム $\mathrm{CH_3COONa}$ とメタノール $\mathrm{CH_3OH}$ であることから、元のエステルは酢酸メチルである。

構造は$\mathrm{CH_3 - C(=O) - O - CH_3}$であり、名称は酢酸メチルである。

NaOH 加水分解の反応式は

$$\mathrm{CH_3COOCH_3 + NaOH \rightarrow CH_3COONa + CH_3OH}$$

となる。

塩基条件では、酢酸 $\mathrm{CH_3COOH}$ は NaOH と中和するため、酸に対応する生成物は酢酸ナトリウムとして存在する。

$$\mathrm{CH_3COOH + NaOH \rightarrow CH_3COONa + H_2O}$$

そのため、NaOH 加水分解の最終的な生成物として酢酸をそのまま扱わない。