

エステル化と酸化還元反応によるにおいの変化

3513 菊地真歌 3518 杉浦文音 3638 安田夢未

要旨

不快なにおいを良いにおいに変化させることを目的とする。においを変化させる方法としてエステル化と酸化還元反応の2種類を行った。エステル化では、カルボン酸を固定し反応させるアルコールによって、においに共通点がみられた。酸化還元反応では第一級アルコールを酸化させてにおいを変化させたが、十分に反応しなかった。しかし、リモネンを酸化させ別の物質にすると、においに変化したことから、酸化反応によってにおいが変わることが確認できた。日常にある不快なにおいを良いにおいに変えることが今後の課題である。

1. 目的

岐阜大学の化学講座で行った、酸化反応によって虫よけのにおいがするシトロネラルをバラのにおいのするシトロネロールに変化させる実験に興味をもった。そこで、他の物質で酸化還元反応や、エステル化を用いてにおいを変化させることを目的とした。

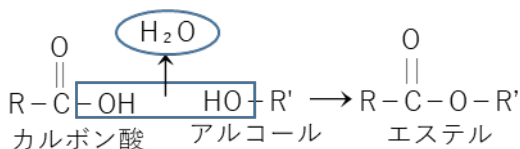
2. 仮説

エステル化と酸化還元反応を用いることで、不快なにおいから良いにおいに変えることができる。

3. 実験・結果・考察

においについて調べてみると、においを合成する方法には主に2種類あることがわかった。

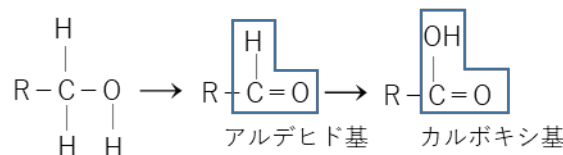
① エステル化



カルボン酸とアルコールに濃硫酸を用いて脱水すると、エステルが合成される。

エステルは、市販の香料に使用されている。

② 酸化還元反応（第一級アルコール）



酸化すると、第一級アルコール→アルデヒド基をもつ物質→カルボキシ基をもつ物質に変化する。

また、逆に還元すると、カルボキシ基をもつ物質→アルデヒド基をもつ物質→第一級アルコールに変化する。

なお、良いにおいを花臭や果実臭と定義し、研究を行うこととした。

<実験1>エステル化①

エステルを良いにおいと仮定し、実際に合成してにおいを確かめた。

使用した器具

試験管、湯せん用ビーカー、熱湯

手順

今回は4つの実験を行った。

(ア) バナナのにおいを作る(酢酸イソアミル)

①酢酸 1.0mL、イソアミルアルコール 2.0mL、濃硫酸 0.50mL を試験管に入れ、2～3分

間振り混ぜた。

②できたにおいを確認した。

(イ) ナシのにおいを作る (酢酸アミル)

①ペンタノール 2.0mL、酢酸 2.0mL、濃硫酸 0.5mL を試験管に入れ、2～3 分間振り混ぜた。

②湯せんで試験管を温めた。

③できたにおいを確認した。

(ウ) リンゴのにおいを作る (酢酸エチル)

①エタノール 2.0mL、酢酸 2.0mL、濃硫酸 0.50mL を試験管に入れ、2～3 分間振り混ぜた。

②湯せんで試験管を温めた。

③できたにおいを確認した。

(エ) 加水分解

(イ)、(ウ) でできた液体に塩酸 1.0mL を加え、できたにおいを確認した。

結果

(ア) 振り混ぜた始めはイソアミルアルコールのにおいが強かったが、だんだんとバナナのにおいに変化した。

(イ) 洋ナシのにおいがした。

(ウ) 酸のにおいが強かった。

(エ) (イ) (ウ) の液体どちらも酢のにおいが強くなった。

考察

(ア) (イ) エステル化によって良いにおいを合成することに成功した。

(ウ) エステル化によって酢酸エチルができたが、においは濃度の問題でうまく合成できなかった。

(エ) 加水分解によって再び酢酸ができた。

<実験2>酸化還元反応

第一級アルコールを不快なにおいと仮定し、酸化をしてにおいがどのように変わるかを確かめた。

使用した器具

試験管 2 本、湯せん用ビーカー、熱湯

メタノール、エタノール、

0.1mol/L 過マンガン酸カリウム水溶液、

0.1mol/L 希硫酸、硝酸銀水溶液

手順

今回は3つの実験を行った。

(ア) ギ酸の合成

① 試験管にメタノール 2.0mL と過マンガン酸カリウムと希硫酸を入れ混ぜた。

② 湯せんで試験管を温めた。

(イ) 酢酸の合成

① 試験管にエタノール 2.0mL と過マンガン酸カリウムと希硫酸を入れ混ぜた。

② 湯せんで試験管を温めた。

(ウ) 銀鏡反応

① (ア) (イ) でできた液体に硝酸銀を加えた。

② 湯せんで試験管を温めた。

結果

(ア) 甘いカラメルのようなにおいになった。

(イ) (ア) よりも濃いにおいになった。

(ウ) (ア) (イ) どちらも茶色になり、反応があった。

考察

(ア) 発生したにおいがホルムアルデヒドに一致した。ただし、良いにおいではない。

(イ) 発生したにおいがアセトアルデヒドに一致した。ただし、良いにおいではない。

(ウ) 時間が短かったため銀鏡はできなかったが、わずかに反応があったため、(ア) (イ) の液体はアルデヒドであることが特定できた。

このことから、アルコールは酸まで変化せず、アルデヒドまでしか変化しなかったことが確認できた。

＜実験 3＞エステル化②

カルボン酸を不快なにおいと仮定して、エステルがどのようなにおいに変化するか確かめた。

使用した器具

試験管各 9 本、湯せん用ビーカー、熱湯、濃硫酸、メタノール、エタノール、1-プロパノール、2-プロパノール、1-ブタノール、2-ブタノール、イソブタノール、エチレングリコール、グリセリン、酢酸、ギ酸、シュウ酸、クエン酸、プロピオン酸、酪酸、乳酸

手順

- ① アルコール 2.0mL とカルボン酸 2.0mL をそれぞれ 1 種類ずつ試験管に入れた。
- ② ①に濃硫酸 0.50mL を入れた。
- ③ ビーカーに熱湯を入れ②の試験管を温めた。

結果

合成された物質のにおいを私たち 2 人、先生 2 人、周囲の 4～5 人で具体的に例えてまとめた。

表 1 結果前半

	酢酸 (a)	ギ酸 (b)	シュウ酸 (c)
メタノール (A)	ナシ	酢	無臭
エタノール (B)	ナシ	黒酢	無臭
1-プロパノール (C)	ナシ	フルーツ	プロパンガス
2-プロパノール (D)	ナシ	燃やしたプラスチック	プロパンガス
1-ブタノール (E)	リンゴ	刺激臭	ガソリン
2-ブタノール (F)	ガソリン	ナシ	プロパンガス
イソブタノール (G)	焼いたマヨネーズ	プロパンガス	プロパンガス
エチレングリコール (H)	カラメル	酢	ニス
グリセリン (I)	酢酸	酢	無臭

表 2 結果後半

	クエン酸 (d)	プロピオン酸 (e)	酪酸 (f)	乳酸 (g)
(A)	リンゴ	ナシ	リンゴ	甘い
(B)	リンゴ	ナシ	パイナップル	酸
(C)	アルコール消毒	ナシ	リンゴ パイナップル	燃やしたプラスチック
(D)	酒	ガソリン	プロパンガス	燃やしたプラスチック
(E)	ガソリン	パイナップル	ガソリン	マジックペン
(F)	酢	鉄	ガソリン	プロパンガス
(G)	ガソリン	ガス	ガソリン	プロパンガス
(H)	土	酢	酢	酒
(I)	粉薬	酢	酢	無臭

考察

カルボン酸にかかわらず、アルコールによって次の 3 種類に分かれた。

- ・ A B C フルーツの良においが作られた。
- ・ D E F G ガス、ガソリンの不快なにおいが作られた。
- ・ H I 酢のにおいが作られた。

＜実験 4＞リモネンの酸化

リモネンを酸化することで別の物質に変化するかを調べた。

使用した器具

(ア) リモネン、アセトン、二クロム酸カリウム、塩酸、エーテル、マグネチックスターラー、ろ紙、ロータリーエバポレーター、湯せん用ビーカー、熱湯

(イ) 酢酸エチル、ヘキサン、エタノール、薄層プレート、UV ライト、蓋付きガラス瓶

手順

(ア) リモネンの酸化

- ① リモネン 0.5g にアセトン 20mL を加えた。
- ② スターラーで攪拌しよく溶かした。
- ③ ニクロム酸カリウムをリモネン：ニクロム酸カリウム=1:1.5になるよう 3.3g 量り、10g の水に溶かした。
- ④ 反応条件を強めるための 6.0 mol/L 塩酸を、ニクロム酸カリウム：塩酸=1:8 となるよう 9.25mL 量った。
- ⑤ ③と④をよく混ぜ、全てを混ぜ一日攪拌した。
- ⑥ 攪拌を止め、ろ過して不溶な固体を取り除いた後、ロータリーエバポレーターを使ってアセトンを減圧留去した。
- ⑦ 残液をエーテルで3回抽出しエーテルをとばした。

(イ) できた物質の判定

薄層クロマトグラフィーの展開溶媒を、

- ①酢酸エチルとヘキサンを 1:1 で混合したもの、
 - ②酢酸エチルのみ、③エタノールのみ
- の3種類にして行い、左からリモネン、酸化した物質（誤差を減らすため2列で行った。）をスポットティングし、UV ライトを当てて比較した。

結果

(ア) イソジンのような、リモネンではない別のにおいに変わった。

(イ) 図1のように、薄層クロマトグラフィーに3つの層ができた。

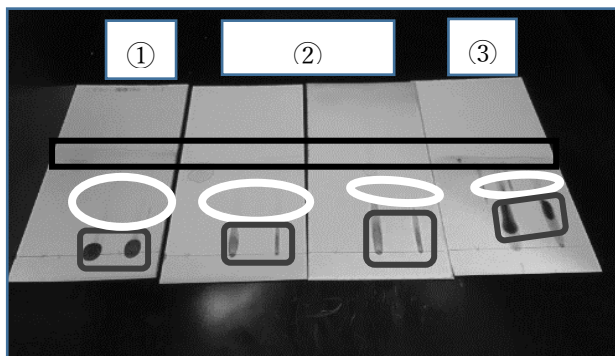


図1 UV ライトを当てた様子

考察

(ア) リモネンが酸化されることによってにおいが変わった。

(イ) 展開された色より生成された物質を検討したところ、ニクロム酸カリウム、クロム(Ⅲ)イオンの化合物、リモネンの変化によってできた物質の3つあると考えられる。

<実験5> 吉草酸のエステル化

汗のにおいのする吉草酸を不快なおいと仮定し、エステル化によって良いにおいに変化するのかを調べた。

使用した器具

試験管各9本、湯せん用ビーカー、熱湯、濃硫酸、吉草酸、
実験3で使用したアルコール9種類

手順

- ① 各アルコール 2.0mL と吉草酸 2.0mL をそれぞれ試験管に入れた。
- ② ①に濃硫酸 0.50mL を入れた。
- ③ ビーカーに熱湯を入れ②の試験管を温めた。

結果

実験3と同様に、合成された物質のにおいを私たち2人、先生2人、周囲の4~5人で具体的に例えてまとめた。

表3 結果

アルコール	
(A) × 吉草酸	リンゴ
(B) × 吉草酸	リンゴ
(C) × 吉草酸	ナシ
(D) × 吉草酸	発酵臭
(E) × 吉草酸	発酵臭
(F) × 吉草酸	ガス
(G) × 吉草酸	ガス
(H) × 吉草酸	ガス
(I) × 吉草酸	酢

考察

- ・ A B C フルーツの良いにおいが作られた。
- ・ D E F G H 発酵臭、ガスのにおいなどの不快なにおいが作られた。
- ・ I 酢のにおいが作られた。

＜実験6＞吉草酸の還元

汗のにおいのする吉草酸を不快なにおいと仮定し、還元反応によって良いにおいに変化するのかを調べた。今回は、還元剤として過酸化水素とチオ硫酸ナトリウムの2種類を使用した。

また、実験後、チオ硫酸ナトリウムがアルコールまで変化したのか分からなかったため、還元してできるはずのイソアミルアルコールとにおいを比べ、判定を行った。

また、実際に衣類についた汗のにおいを変えると仮定して、生成された化合物が、衣類に触れた場合に影響があるかを調べた。

使用した器具

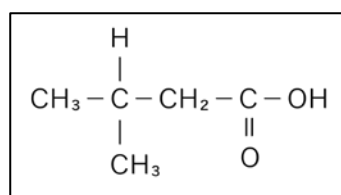
- (ア) 試験管 2 本、吉草酸、過酸化水素 (H_2O_2)、チオ硫酸ナトリウム ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$)
- (イ) (ア) で生成された 2 種類の化合物、イソアミルアルコール
- (ウ) (ア) で生成された 2 種類の化合物、布 (綿)

手順

- (ア) ①吉草酸 2.0mL と、過酸化水素 2.0mL、またチオ硫酸ナトリウム 2.0mL をそれぞれ試験管に入れ、混ぜた。
- ②アンモニア性硝酸銀水溶液を加え、銀鏡反応を行った。
- (イ) (ア) で生成された 2 種類の化合物と、イソアミルアルコールとにおいをそれぞれ比べた。
- (ウ) 綿の布に (ア) で生成された 2 種類の化合物を塗り、反応をみた。

【(ア) で行う反応】

(I)

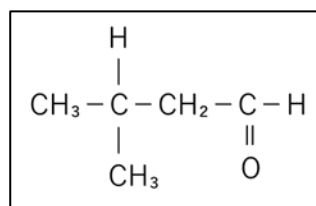


イソ吉草酸



還元

(II)

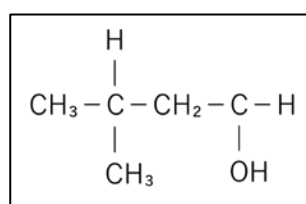


イソアミルアルデヒド



還元

(III)



イソアミルアルコール

結果

(ア) 表 4 結果

	チオ硫酸ナトリウム	過酸化水素
① 還元後	強い刺激臭	弱い刺激臭
② 銀鏡反応	白く濁った。	茶色に変色した。

(イ) においが異なった。

(ウ) 両方とも変色等しなかった。

考察

(ア) 銀鏡反応による色の変化から、過酸化水素はアルデヒド (II の状態) であり、チオ硫酸ナトリウムは過酸化水素よりも反応が進んだと考えられる。

(イ) アルコール (III の状態) までは変化せず、アルデヒド (II の状態) であると考えられる。

(ウ) 衣服に付けても問題はないのではないかと
考えられる。

4. 結論

酸化還元反応では、においを変化させることはできたが、私たちが定義する良いにおいは生成されなかった。それに対し、カルボン酸を不快なにおいと仮定し、エステル化を行うことで、できたエステルはアルコールの種類によって、フルーツの良いにおい、嫌なにおい、酢のにおいという3種類に分けられるという共通点を見つけることができた。

5. 参考文献

- ・平成 18 年度 岐阜県立恵那高等学校
課題研究サイエンスリサーチⅡ
「香りの研究」
永治彩香 安江英