

Title	酢酸エステル類の合成の実験条件
Author	小畠, りか(Oyata, Rika) 向井, 知大(Mukai, Tomohiro) 大場, 茂(Oba, Shigeru)
Publisher	慶應義塾大学日吉紀要刊行委員会
Jtitle	慶應義塾大学日吉紀要. 自然科学 (The Hiyoshi review of the natural science). No.51 (2012. 3) ,p.31- 42
Abstract	慶應義塾大学日吉キャンパスにおける文系学生を対象とした化学実験のテーマの一つに, 酢酸エステル類の合成の実験がある。無水酢酸を用いてイソペンチルアルコールなどをエステル化する反応である。しかし, 反応条件 (加熱還流の強さや時間など) について不明確な点があった。そこで加熱条件を変えて合成を行ってみた。その結果, 加熱は必要ではあるが, 収量は加熱の強さや沸騰の継続時間にはほとんど依存しないことがわかった。生成した粗エステルについてNMR測定を行い, 目的のエステルが得られていることを確認した。ただし, 分離操作が不十分だと, 酢酸塩が2割程度も混入してしまうことがわかった。合成したエステルの収率を計算する上で, 水分の影響についても考察した。
Genre	Departmental Bulletin Paper
URL	http://koara.lib.keio.ac.jp/xoonips/modules/xoonips/detail.php?koara_id=AN10079809-20120331-0031

酢酸エステル類の合成の実験条件

小島りか・向井知大・大場 茂

Experimental Condition of the Synthesis of Acetic Esters

Rika OBATA, Tomohiro MUKAI and Shigeru OHBA

概要

慶應義塾大学日吉キャンパスにおける文系学生を対象とした化学実験のテーマの一つに、酢酸エステル類の合成の実験がある。無水酢酸を用いてイソペンチルアルコールなどをエステル化する反応である。しかし、反応条件（加熱還流の強さや時間など）について不明確な点があった。そこで加熱条件を変えて合成を行ってみた。その結果、加熱は必要ではあるが、収量は加熱の強さや沸騰の継続時間にはほとんど依存しないことがわかった。生成した粗エステルについてNMR測定を行い、目的のエステルが得られていることを確認した。ただし、分離操作が不十分だと、酢酸塩が2割程度も混入してしまうことがわかった。合成したエステルの収率を計算する上で、水分の影響についても考察した。

1. はじめに

エステル化反応は、有機合成に関する典型的な実験テーマの一つである。我々のところでは、かつて「サリチル酸メチルの合成」の実験が行われていた。しかし、サリチル酸などのフェノール類は環境への配慮から、下水への排出が厳しく規制されているため、それに代わるものとして2004年に「酢酸エステル類の合成」の実験を導入した。その際に、日本化学会主催、夢・化学-21で行なわれた実験を参考にした。¹⁾ エステル類は花や果物の香り成分であることから、それに関係付けると学生の興味を引き出しやすい。人間は古代エジプト時代から、植物などが

慶應義塾大学自然科学研究教育センター（〒223-8521 横浜市港北区日吉4-1-1）：Research and Education Center for Natural Sciences, Keio University, Hiyoshi 4-1-1, Kohoku-ku, Yokohama 223-8521, Japan. [Received Aug. 10, 2011]

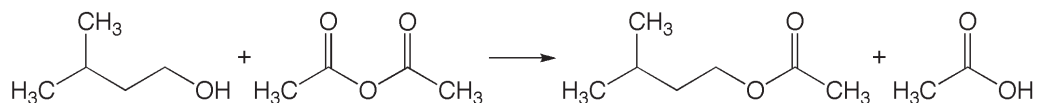


図1. イソペンチルアルコールと無水酢酸によるエステル化反応。なお、イソペンチルアルコールは、3-メチル-1-ブタノール、あるいはアミルアルコールとも呼ばれる。

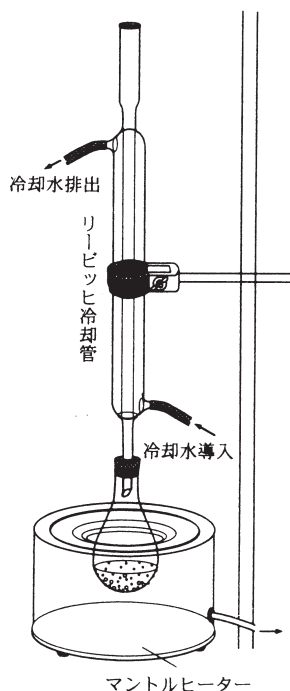


図2. 加熱還流のための実験器具

らとれる香料を調合し利用してきた。鼻の中で嗅細胞が、におい物質を感知する仕組みも最近解明されつつある。²⁾ なお、後述するように合成条件を多少改良し、イソペンチルアルコール（または1-プロピルアルコール）に無水酢酸を加え、加熱還流する方法をとることにした（図1，図2）。マントルヒーターの制御には、簡易型の電力調節器を用いた。しかし、その回転式ダイヤル位置は、角度と電力が比例せず、S字カーブを描いて変化するため、少し角度が違うだけで電力が相当変わってしまう。³⁾ また、「アセトアニリドの合成」の実験でも、反応液を加熱還流させていたが、アニリンと無水酢酸を反応させただけで急激な発熱が起こって反応が進むため、外部からの加熱はまったく必要ないことが最近わかった。⁴⁾ そこで、エステル合成についても、加熱条件によってどれだけ結果が変わるのかを調べ、反応条件を再検討することにした。

2. 実験操作と反応の条件

2-1. 実験テーマ導入時の検討

この実験テーマは、2003年に日本化学会主催、夢・化学-21で行なわれた実験をベースにしている。¹⁾ ここでは、合成するエステルとして、①酢酸イソペンチル (バナナ臭)、②酢酸プロピル (洋ナシ)、③酢酸ベンジル (モモ)、④酢酸ゲラニル (バラ) の4種類が挙げられていたが、④の原料となるゲラニオールは高価なのでまず除外した。ちなみに、この4種類のエステルの中で、強くてわかりやすい香りのするものは、①のバナナだけとのことである。③の酢酸ベンジル (比重1.05) について予備実験をしたところ、抽出の際に水層と分離しにくいことがわかった。そこで、合成対象を①と②にしぼった。また、エステルの精製や抽出には、分液ロートを使うことにした。このため、原料のアルコールを2 ml から8 ml に、無水酢酸を8 ml から22 ml に増やした (100 ml ナス型フラスコを使用するので、容積はその1/3が限度である)。予備実験で得られたエステルを脱水処理してからNMR測定を行い、二種類のエステル①②とも純品であることを確認した。そして、酢酸エステル類の合成の実験テーマを2004年から開始した。

2-2. 実験操作

これまでに行ってきた実験操作は以下の通りである。乾燥した100 ml ナス型フラスコに、無水酢酸22 ml を入れ、これにイソペンチルアルコールもしくは1-プロピルアルコールを8.0 ml 加え、軽く振って混合する。沸騰石を1~2個入れ、還流冷却器を取り付ける。冷却水を流し、電力調節器の目盛りを指定された位置にセットし、マントルヒーターで加熱する。沸騰が始まるのを確認してから、10分間以上加熱還流を続ける。次に、マントルヒーターの電源を切り、そのまま余熱を利用して反応させる。沸騰がおさまり、フラスコと冷却器の接続部分を手で持てる程度に十分さました後、フラスコを冷却器やマントルヒーターからはずし、フラスコ内に水道水40 ml を少しずつ加える。それを振り混ぜた後、沸騰石を入れないように注意しながら、分液ロートの中に反応液を入れる。このとき、生成した粗酢酸エステルは比重が1以下の場合には上層に、水および酢酸等は下層に分離するので、しばらく静置した後、上層が流出しない程度まで下層を捨てる。再度水道水40 ml を分液ロートに注ぎ、よく振り混ぜて静置し、下層を捨てる。約10 ml の飽和炭酸水素ナトリウム水溶液を分液ロートに注ぎ、気体の発生がおさまってから栓をして逆さにし、直ちにガス抜きをする。何度か振り混ぜガス抜きをした後、ガスが出なくなったら、ロートを静置し、上栓の空気穴を開放する。2層が分離したら下層を捨てる。この操作を4~5回繰り返す。最後に、約10 ml の飽和食塩水を加えて振り混ぜ、下層を捨てる。エステル (上層) を、あらかじめ重量を測定しておいた乾いた50 ml ビーカーで受け、得られた粗エステルの重量を求める。

表1. 原料のアルコールとその酢酸エステルの物性

化合物	沸点 (°C) ⁶⁾	比重 (20°C) ^{5, 6)}	水に対する溶解度 (20°C) ^{7, 8)}
イソペンチルアルコール	131.6	0.813	25 g/L
1-プロピルアルコール	97.2	0.804	任意の割合で混合
酢酸イソペンチル	142.0	0.872	2.12 g/L
酢酸プロピル*	101.6	0.887	21.2 g/L (2.3 wt%)

* 酢酸プロピルに対する水の溶解度は、2.9 wt% (20°C)⁸⁾。

2-3. 理論収量

原料として、イソペンチルアルコール ($C_5H_{12}O=88.15$) あるいは1-プロピルアルコール ($C_3H_8O=60.09$) を8.0 ml用いる。20°Cにおけるそれらの比重(表1)をもとに、生成するエステルの理論収量を計算すると、酢酸イソペンチル ($C_7H_{14}O_2=130.18$) が9.6 g, 酢酸プロピル ($C_5H_{10}O_2=102.13$) が10.9 gとなる。なお、アルコールの物質量は0.074 molないしは0.11 molである。用いる無水酢酸 ($C_4H_6O_3=102.09$, $d=1.08$) は22 mlであるので0.23 molであり、原料アルコールに対して2~3倍であり、過剰な条件となっている。

3. 実験条件の検討

3-1. 加熱の強さ

酢酸イソペンチルの合成において、加熱還流のときの電力と時間が収率にどれだけ影響するかを調べた(表2)。マントルヒーターは規格が180 Wのものを使用し、8, 16, あるいは32 Wになるように電力調節ダイヤルの位置を合わせた。実験の結果、同じ16 Wで沸騰継続時間を変えても(表2, エントリー c, d, e), 収量にほとんど影響しないことがわかった。ただし、まったく加熱しないと、反応が進まないことがわかった(エントリー a)。加熱継続時間10分という条件で、ヒーターの電力が8, 16, 32 Wと違っても(エントリー b, d, f), 収量にはあまり影響しない。32 Wのときの粗エステルの収量が他に比べて明らかに多くなっているが、これは後述するように、酢酸塩が残留していたためである。以上の結果から、加熱操作は必要であるが、沸騰させ続ける必要はないことが明らかとなった。

次に酢酸プロピルの合成についても、加熱条件を変えて実験してみた(表3)。原料の1-プロピルアルコールは水に可溶であるため、まったく加熱しないと反応液に水を加えても二層に分離しない(水層の上には有機層が生じない)ことから、エステルが生成していないことがわかった(表3, エントリー g)。また、同じ16 Wで沸騰継続時間を変えても(エントリー h, i), 収量にほとんど影響しないことがわかった。

表 2. 酢酸イソペンチル合成時の加熱条件と粗収量 (室温23°C)^{*1)}

エントリー	ヒーターの電力 (W)	ヒーターによる加熱の経過時間			粗生成物	
		通電して沸騰するまで	さらに通電 ^{*2)}	電源切断から沸騰停止まで	収量 (g)	収率 (%)
a	0	—	—	—	4.65 ^{*3)}	—
b	8	約13分	10分	約3分	7.13	74
c	16	約6～9分	0	約3～5分	7.10	74
d			10分		6.33	66
e			20分		6.98	73
f	32	約5分	10分	約7分	9.29 ^{*4)}	—

*1) 無水酢酸は実験直前に新品の試薬びんを開封して使用した。

*2) 沸騰が始まってからのヒーターによる加熱継続時間。

*3) 通常の操作後では12.55 gであった。しかし、強い酢酸臭が残っていたため、約10 ml 飽和炭酸水素ナトリウム水溶液での洗浄をさらに5回行った。NMR 測定の結果、加熱しないと原料のアルコールが主に回収されることがわかった (表5 参照)。

*4) 収量が他に比べて多いのは、酢酸塩が混入していたためと推定される (表5 参照)。

表 3. 酢酸プロピル合成時の加熱条件と粗収量 (室温23°C)

エントリー	ヒーターの電力 (W)	ヒーターによる加熱の経過時間			粗生成物	
		通電して沸騰するまで	さらに通電	電源切断から沸騰停止まで	収量 (g)	収率 (%)
g	0	—	—	—	0	—
h	16	約10分	0	約5分	7.88	72
i			10分		8.65	79

3-2. 粗酢酸イソペンチルの¹H NMR 測定

¹H NMR は、本大学理工学部中央試験所の JEOL 400 α (400 MHz, 溶媒 CDCl₃) を用いて測定した。表 2 (a) ~ (f) の各生成物に無水硫酸ナトリウムを事前に添加して、水分を除去した。原料アルコールと生成物エステルとでは、酸素に隣接するメチレンのピークの位置がアルコールでは3.60 ppm, エステルでは4.05 ppm に観測されることから区別できる (図 3, 表 4)。酢酸およびアセチル基のメチルのピーク位置は、それぞれ2.00 ppm と1.96 ppm であり、近接している。酢酸の COOH の水素が存在すれば、通常12 ppm 付近に現れるはずだが今回は観測されなかった。分液操作の段階で炭酸水素ナトリウムで中和していることから、Na 塩になっているはずである。NMR のピーク積分強度から混合物のモル比を概算して表 5 に示した。エントリー a のサンプルは、原料のアルコールと酢酸塩の 2 : 1 の割合の混合物であった。原料のアルコールに対して 1/10 程度ではあったが、微量ながら目的物であるエステルのピークも観測された。エントリー f は粗エステルの収量が他に比べて多かった (表 2)。しかし、

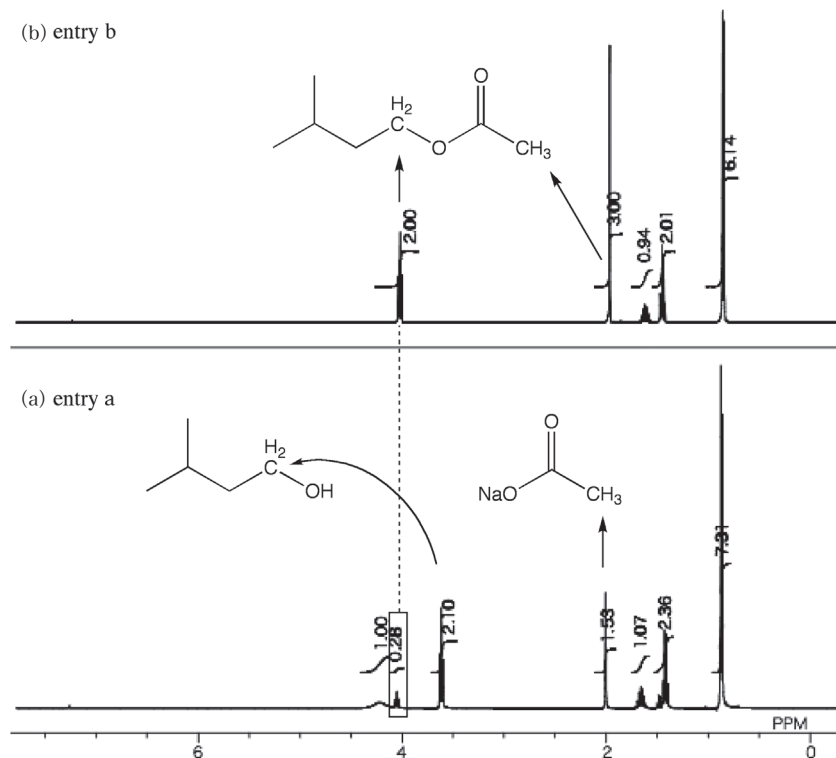


図3. 粗酢酸イソペンチルの¹H NMRスペクトル, (a) 加熱しないとき, (b) 加熱し沸騰させたとき。各ピークの近くに示してある数値は、スケージング後のピークの積分値であり、測定溶液中の各分子の水素原子数に対応する。積分値のリファレンスとしたピークとその値は、aでは原料アルコールの水酸基を1H分とし、bでは生成したエステルのメチレンを2H分とした。0.88 ppmに観測されているジメチルのピークの積分値は、aでは原料アルコールと生成物のエステルが重なって合算された値になっている。

表4. 原料及び生成物の¹H NMRスペクトルデータ [σ (ppm), 積分値, 分裂, カップリング]*

	(CH ₃) ₂ CH(CH ₂) ₂ OH	CH ₃ COONa	(CH ₃) ₂ CH(CH ₂) ₂ OCOCH ₃
(CH ₃) ₂	0.88, 6H, d, J=6.0 Hz		0.88, 6H, d, J=6.0 Hz
-CH ₂ -	1.43, 2H, q, J=6.8 Hz		1.45, 2H, q, J=6.8 Hz
>CH-	1.67, 1H, m		1.67, 1H, m
CH ₃ CO-		2.00 3H, s	1.96, 3H, s
-CH ₂ -O-	3.60, 2H, t, J=6.8 Hz		4.05, 2H, t, J=6.8 Hz
-OH	4.23, 1H, br.s		

* 分裂に関する略号は次の通り。

s: singlet, d: doublet, t: triplet, q: quartet, m: multiplet, br. s: broad singlet

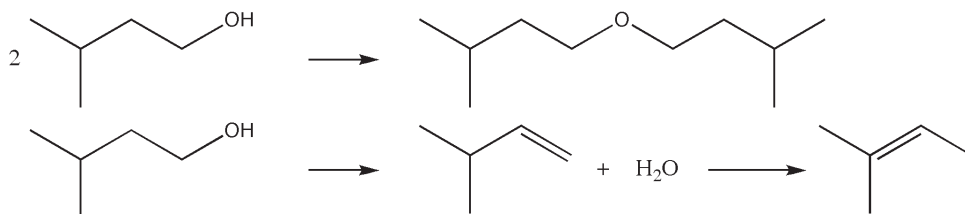


図4. 原料のイソペンチルアルコールから生じる副反応生成物。ただし、NMRでは検出されなかった。

表5. NMRの積分値から換算した、それぞれの物質の混合モル比
(主となる物質を1とした時の他の物質の割合)

エントリー	$(\text{CH}_3)_2\text{CH}(\text{CH}_2)_2\text{OH}$	CH_3COONa	$(\text{CH}_3)_2\text{CH}(\text{CH}_2)_2\text{OCOCH}_3$
a	1	0.5	0.1
b	—	—	1
c	—	—	1
d	—	—	1
e	—	—	1
f	—	0.2	1

これは酢酸が後処理で除ききれずに2割程混入していたため、重量が見かけ上増えていたと考えられる。他のエントリーb～eでは、生成物のエステルピークのみが観測された。

ちなみに副生成物の可能性として、アルコールが脱水縮合したエーテル、アルコールの水酸基の脱水によるアルケン、あるいはその二重結合の転移物などが考えられるが(図4)、NMRのデータからはそれらの副生成物のピークは観測されなかった。

4. 考察

4-1. 酢酸エステル類の合成法



アルコールと酢酸から酸触媒等を用いて酢酸エステル類を合成する場合(式1)、平衡定数を約10として、⁹⁾アルコールと酢酸を1:1の割合で用いると、目的のエステルが最大で76%の収率でしか得られない。比率を1:3の割合にすると、収率は最大で約96%となる。本実験では、収率を向上させるために酢酸ではなく、無水酢酸を用いている(式2)。この場合、エステルとともに生じる生成物は水ではなく酢酸となり、酢酸から無水酢酸への逆反応はほぼおこらないと見なせるために、エステル生成の方向に反応が進行する。同じ理由で、アセトア

ニリドの合成でも酢酸ではなく、無水酢酸を用いている。いずれも無水酢酸のカルボニル炭素に求核剤が攻撃することで反応が起こるが、アミンに比べてアルコールの方が求核性が低いことが知られている。

酢酸エステル類を合成する際に、加熱が必要であるが、ある程度沸騰させてしまえば、あとは加熱をいくら続けても収量はほとんど増えないことがわかった。試薬の沸点は、無水酢酸が140.0°Cであるのに対して、イソペンチルアルコールが131.6°C、1-プロピルアルコールが97.2°Cである。ただし、酢酸の沸点が117.8°Cなので、フラスコ内で還流しているときの温度は約100~120°Cと推定される。NMR測定から、沸騰直後に加熱を止めたエントリーcの生成物に、原料のイソペンチルアルコールは全く認められなかった(表5)。よって、沸騰と放冷に要した時間計20~30分で、原料アルコールは全て反応しきっていると推定される。しかし、収率は約7割にとどまっている。この理由として、分液ロート内に付着したためのロスの外に、分液操作(特に初期段階)で酢酸を含む水層にエステルが多少移行した可能性も考えられる。

酢酸プロピルの場合は、原料アルコールが未反応で残っていたとしても、水に非常に溶けやすいため、回収した粗エステル中には混入しない。今回NMR測定は行っていないが、酢酸プロピルについても沸騰持続時間の長さにかかわらず、収率はほぼ同じであった(表3)。なお、メチルアルコールやエチルアルコールといった低級アルコールは、水と任意に混じりあう。1-プロピルアルコールも水に溶解するが(表1)、エーテルの様な非極性溶媒にも溶ける両親媒性を示す。さらに炭素数が多い1-ブチルアルコールは、水と一部混ざるが分離する。水と油が分離するのは、一般に、炭化水素鎖の疎水性や親油性といわれる性質のためであるが、疎水結合や疎水力という用語には疑問を呈する人も多い。すなわち、炭化水素の様な疎水性分子を水中に入れると、炭素鎖の周囲を水分子が取り巻くが、この安定な構造形成によって水分子は動きにくくなり、水分子のエントロピーが減少すると考えられる。そこで、エントロピーの減少を補うために、疎水性分子同士が近づいて、疎水性分子表面に接する水分子数を減らすと説明されている。¹⁰⁾

4-2. エステルの精製

粗エステルには酢酸塩の他に水分も混入している可能性がある。表1の溶解度のデータをもとにすると、粗エステルから酢酸が十分除去されているとして、約10gのエステルに溶ける水の量は酢酸イソペンチルで0.1g以下、酢酸プロピルでは0.3g程度と推定される。よって、飽和食塩水による乾燥操作がうまくいっていないとしても、水分は数パーセント程度なので、収率を計算する上でほぼ無視する。粗エステルに溶けている水分よりも、最後に分液ロートで水層を確実に分離する操作が重要といえる。

粗エステル中にモル比で約2割もの酢酸塩が残っていたケースがみられた(表5, エントリーf)。その原因として、分液ロート内の水層を捨てる際に、有機層との境界面ぎりぎりまで捨てずに余裕をもたせていたことが考えられる。生成した粗エステルに飽和炭酸水素ナトリウム10mlを加えて1回洗浄したときの酢酸(あるいは酢酸ナトリウム)の比率を仮に0.5とする

と、洗浄を5回くり返すことにより、エステル中の酢酸の濃度は、 $(0.5)^5=0.03$ 、つまり初期濃度の3%まで下がることになる。ところが、酢酸を除去する効率が悪く、たとえば比率が0.7になると、5回洗浄しても、 $(0.7)^5=0.17$ 、つまり初濃度の17%も残ってしまうことになる。

酢酸イソペンチルの合成において、まったく加熱しなかった場合に、炭酸水素ナトリウムで10回処理しても、酢酸が除去しきれなかった(表5, エントリー a)。この理由は、酢酸の初期濃度が非常に高かったこともあるが、エステルに比べてイソペンチルアルコールに対する酢酸イオンの分配係数が高いためと推定される。

4-3. 香りの成分

合成した酢酸イソペンチルはバナナの香りがするが、本当に天然のバナナの中に入っているのだろうか。バナナの揮発性成分として、実は約250種類もの有機化合物が同定されている。¹¹⁾それらはエステル、アルコール、酸、そしてカルボニルなどに分類される。匂いに一番重要なのはエステルであり、そのうち特に、酢酸イソペンチルと酢酸イソブチルの寄与が大きいことが知られている(図5)。¹¹⁾つまり、酢酸イソペンチルは本物のバナナの香り成分なのである。ただし、その濃度は約75 ppmで、知覚限界は2 ppbということなので、純粋な試薬の匂いを嗅ぐときは、相当薄める必要がある。酢酸プロピルの方は、洋ナシの気品のある香りには程遠く、どちらかというとな接着剤のような嫌な匂いである。しかし、実際の洋ナシの香りにも、マ

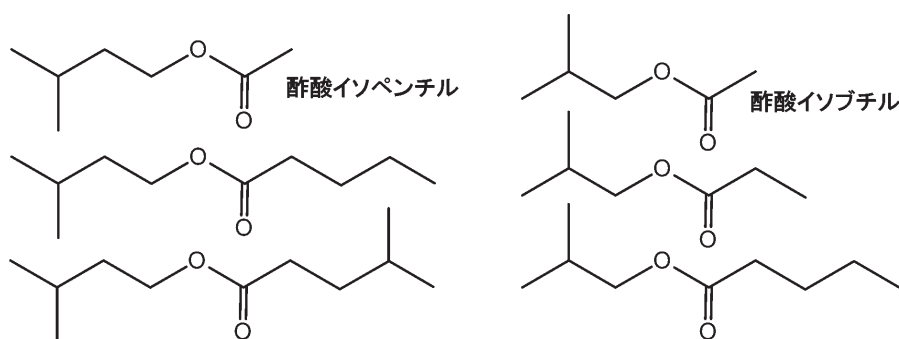


図5. 天然のバナナの香りの代表的な成分。香りに対して酢酸イソペンチルと酢酸イソブチルの寄与が大きい。^{11), 12)}

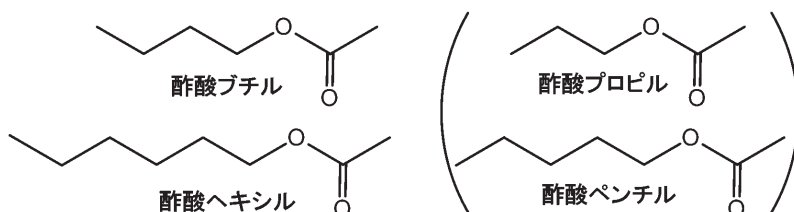


図6. 天然の洋ナシの香りの代表的な成分。香りに対して酢酸ブチルと酢酸ヘキシルは寄与が大きい。その他に、寄与が比較的低い成分として酢酸プロピルや酢酸ペンチルなどが含まれている。^{13), 14)}

イナーな成分の一つとして酢酸プロピルが含まれている (図6)。¹³⁾ バナナの香りには酢酸エステル他、プロピオン酸や酪酸のエステルも混ざっているが、洋ナシの方はほぼすべて酢酸エステルであるという特徴がある。また、洋ナシにはラ・フランスを始めとして色々な種類があるが、その品種によって香り成分の比率が異なり、それが香りの違いを引き出している。¹³⁾

では、果物中で、どのようにして香氣成分が生成されるのだろうか。果物が成熟する過程で、酵素によってエステルが生成されることがわかっている。未成熟のバナナを低酸素状態で保存すると、本来の香りが弱くなってしまふ。これは酸素がないと、酢酸エステル類の生成反応が阻害されるためである。¹⁵⁾ 光合成で生成された炭水化物は、植物中で代謝される。その二次代謝物として、脂肪族アミノ酸および α -ケト酸も生じる。 α -ケト酸がピルビン酸デカルボキシラーゼによってアルデヒドとなり、それが別の酵素によって酸化あるいは還元されて、カルボン酸やアルコールへ変化する。アシル CoA トランスフェラーゼという酵素によって、カルボン酸の酸残基部分がアルコールへ転移して、エステルが形成される。イソペンチル基は、アミノ酸の一種であるロイシンに由来している。¹⁶⁾

5. 学生実験への対応

5-1. 実験条件の修正

これまでは、マントルヒーターで10分間加熱還流していたが、ナス型フラスコの中で沸騰がはじまったら加熱するのをやめることにした。あとは、そのまま余熱を利用して反応させ、熱がさめたら次のステップにうつることにした。なお、無水酢酸の鮮度が重要である。空気中の湿気を吸って活性が落ちてしまうため、無水酢酸は極力、空気に触れさせないようにする。ビーカーに無水酢酸を入れて空気中に1日放置しておく、アルコールとの反応後に水を加えてもエステルがあまり分離せず、また収量が3g程度と低くなってしまふ。

5-2. 実験指導上の注意

酢酸や無水酢酸の蒸気は強烈に目にしみるため、学生に特に保護めがねの着用をうながす。ナス型フラスコは必ず乾いているものを使用する。また、沸石の入れ忘れに注意し、加熱還流が開始するのを確認させる。マントルヒーターの底にナス型フラスコを密着させていないと、沸騰してこない。また、生成後のエステルの匂いは、直接鼻を近づけて嗅がないように注意を促す (匂いが強すぎて頭が痛くなる危険性がある)。使用済みの沸石およびエステルをこぼしたときにふき取った紙などは回収する。そうしないと、翌日まで実験室にバナナの香りが充満してしまふ。

分液ロートを操作するときは、ふたを指ではなく手のひらで抑え、またこまめにガス抜きを行うように指導する。ふたの抑えが甘いと逆さまにした瞬間に内圧が上がってフタから吹き出し、液を撒き散らしてしまう危険性がある。また、コックを回すときは、両手でおさえながら

回さないとコックがゆるんで液がもれてしまう。分液時に上層（有機層）から酢酸をいかにして除去するかがカギとなる。そのためには、下層を注意深くできるだけ捨てる必要がある。酢酸イソペンチルはバナナの強いにおいがして、酢酸プロピルは洋ナシ様の弱いにおいである。一度バナナ用に使用した分液ロートはよく洗ってもにおいがなかなか取れない。継続して実験を行う場合には、「バナナ用」と「洋なし用」に分けて分液ロートを使った方がよい（「洋なし」のにおいがバナナのにおいに負けてしまう）。

謝辞

ここで報告した酢酸エステル類の合成に関する実験の改良は、慶應義塾大学調整費および文部科学省「大学教育推進プログラム（平成22年度採択）科学的思考力を育む文系学生の実験の開発」からの助成金を用いて行われた。2003年に予備実験をしていただいた当時助手の福山勝也氏と鈴木麻珠三氏、および今回の予備実験に協力してくれた学生諸君に感謝する。

参考文献

- (1) 日本化学会主催、夢・化学-21実験テキスト「果物の香りをつくろう」（大阪市立大学大学院理学研究科、館祥光、2003年）。
- (2) 「におい かおり（実践的な知識と技術）」（堀内哲嗣郎著、フレグランスジャーナル社、2006年）、pp.15, 37-48.
- (3) 向井知大、大橋淳史、大場茂「アルコール蒸留の実験条件」慶應義塾大学日吉紀要、自然科学 No.47, pp.41-61 (2010年)。
- (4) 向井知大、小島りか、大場茂「アセトアニリドの合成の実験条件とアニリンブラック」慶應義塾大学日吉紀要、自然科学 No.50, pp.61-75 (2011年)。
- (5) 「理化学辞典」（長倉三郎他編集、第5版、岩波書店、1998年）。
- (6) 「化学大辞典」（大木道則他編集、第1版、東京化学同人、1989年）。
- (7) <http://www.merk-chemicals.com/japan/>
- (8) <http://www.daicelco.jp/gouseihin/product/>
- (9) Lee, D.G., Yan, Y. & Chandler, W.D. (1994). "Measurement of equilibrium constants for the formation of esters from aliphatic carboxylic acids and alcohols," *Anal. Chem.* **66**, 32-34.
- (10) 「有機化学のための分子間力入門」（西尾元宏著、講談社、2008年）、pp. 4-9.
- (11) Mayr, D., Märk, T., Lindinger, W., Brevard, H. & Yeretzyan, C. (2003). "Breath-by-breath analysis of banana aroma by proton transfer reaction mass spectrometry," *Int. J. Mass Spectrom.* **223-224**, 743-756.
- (12) Thaiphanit, S. & Anprung, P. (2010). "Physicochemical and flavor changes of fragrant banana (*Musa acuminata* AAA Group) during ripening," *J. Food Process.*

Pres. **34**, 366-382.

- (13) 飛塚幸喜「ラ・フランスの香気成分と西洋ナシ香気パターンの品種間比較」日本農芸化学会誌77, 762-767 (2003年).
- (14) Chervin, C., Speirs, J., Loveys, B. & Patterson, B.D. (2000). "Influence of low oxygen storage on aroma compounds of whole pears and crushed pear flesh," *Postharvest Biol. Technol.* **19**, 279-285.
- (15) Wendakoon, S.K., Ueda, Y., Imahori, Y. & Ishimaru, M. (2004). "Inhibition of acetate ester biosynthesis in banana (*Musa sapientum* L.) fruit pulp under anaerobic conditions," *J. Agric. Food Chem.* **52**, 1615-1620.
- (16) 「香り (それはどのようにして生成されるのか)」(蟹沢恒好著, フレグランスジャーナル社, 2010年), pp.20-22.