

マロン酸エステルの水への溶解度

笹 村 泰 昭*

森 田 修 吾**

The Solubility of the Malonic Esters in Water

Yasuaki SASAMURA

Shūgo MORITA

要 旨

13種のアルキルマロン酸ジエステルについて、水への溶解度を直接水溶液をガスクロマトグラフの水素炎検出器(F. I. D.)を利用して分析し測定した。その結果、溶解度(モル/ℓ)の対数と、エステルの置換アルキル基のC数との間に直線関係が成り立ち、両者の間に密接な関係があることがわかった。

Synopsis

The solubility of 13 alkylmalonic esters in water was determined by the Flame Ion Detector of Gas chromatography.

The solubility was closely related in chemical structure of esters.

1. 緒 言

マロン酸エステル類の水に対する溶解度については、マロン酸ジエチル(diethyl malonate $\text{H}_2\text{C}(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$)についてのH.Sobotka¹⁾らのSudan IVを使用し滴定によって測定している例があるのみで、その他のマロン酸エステルの溶解度は見あたらなかった。

著者らは各種のアルキル置換マロン酸エステルの水溶液中でのケン化分解反応の速度定数を求める研究を行う目的でこれらのエステルの水への溶解度を求めることに意義を認め測定した。屈折率、比重の測定をも加えて、2, 3の知見を得たので報告する。

2. 試 料

測定に供した13種のマロン酸エステルのうち、マロン酸ジエチルは、和光純薬特級品を無水硫酸ナトリウムで脱水後、蒸留し、bp92~94°C/18.5~

20mmHg(文献値89°C/13mmHg)の留分を採取し、他のアルキル置換マロン酸エステル合成にもこの試料を使用した。他のエステルは、いわゆるマロン酸エステル合成法のアルキル化の方法にて合成し、モノアルキルマロン酸ジエチル($\text{R} \cdot \text{CH}(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$)については、 $\text{C}_2\text{H}_5\text{ONa}$ による活性化のときにマロン酸ジエチルに対するNaの比を小さくし極力ジアルキル化物の生成を抑制し次いで未反応のマロン酸ジエチルをアルカリ水溶液にて選択的にケン化分解し水層へ移行させ、モノアルキル化エステルを油層として得る方法で得た。

ジアルキル化物($\text{R}_2\text{C}(\text{COOC}_2\text{H}_5)_2$)については、Naの比を大きくしてジアルキル化合物の生成を促進しモノアルキル化エステルをアルカリ水溶液中でケン化除去する方法にてほぼ純粋なアルキル置換マロン酸エステルを得ることができた。相当するハロゲン化物は試薬の臭化物をそのまま使用した。

蒸留時の沸点を下に示した。(文献値)
ジエチルマロン酸ジエチル

……69~70°C/3mmHg (100°C/12mmHg)

* 助手 工業化学科

** 教授 工業化学科

プロピルマロン酸ジエチル
 ……110~111°C/15~18mmHg (193.5~194.5°C/330mmHg)
 ジブチルマロン酸ジエチル
 ……129~130°C/19~20mmHg (125~6/12mmHg)
 iso-ブチルマロン酸ジエチル
 ……79.5~81/6mmHg
 ジブチルマロン酸ジエチル
 ……102°C/3mmHg
 sec-ブチルマロン酸ジエチル

……79~80°C/6mmHg
 マロン酸ジブチル
 ……99°C/4mmHg (140°C/18mmHg)

その他のメチルマロン酸ジエチル (和光試薬級), エチルマロン酸ジエチル (東京化成 E.P.), ブチルマロン酸ジエチル (東京化成 G.R.), マロン酸ジメチル (和光一級), マロン酸ジブチル (東京化成 E.P.) は市販品をそのまま使用した。

以上のマロン酸エステルの GC データ, 比重, 屈折率は表 1 に示す通りである。

表 1 マロン酸エステルの物性値

malonates 分子式=分子量	GC データ			d ₄ ²⁰ (文献値 ¹⁾)	n _D ²⁰ (文献値 ¹⁾)
	純度	相対保持時間	相対感度		
1 diethyl malonate H ₂ C(COOC ₂ H ₅) ₂ =160	99.3	1.00 ²⁾	1.00	1.0547 (1.0550)	1.4140 (1.4143)
2 diethyl methylmalonate CH ₃ CH(COOC ₂ H ₅) ₂ =174	99.4	1.09	0.85	1.0183 (1.018)	1.4136 (n _D ^{18.7} 1.4137)
3 diethyl ethylmalonate C ₂ H ₅ CH(COOC ₂ H ₅) ₂ =188	99.1	1.45	1.61	1.0069 (d ₁₈ ¹⁸ 1.008)	1.4172
4 diethyl diethylmalonate (C ₂ H ₅) ₂ C(COOC ₂ H ₅) ₂ =216	99.7	2.25	2.06	0.9829 (0.985~90)	1.4250 (n _D ¹⁷ 1.4252)
5 diethyl propylmalonate C ₃ H ₇ CH(COOC ₂ H ₅) ₂ =202	98.6	2.05	1.91	0.9889 (d ₁₅ ¹⁵ 0.9931)	1.4203
6 diethyl dipropylmalonate (C ₃ H ₇) ₂ C(COOC ₂ H ₅) ₂ =244	99.4	3.98	2.76	0.9626	1.4289
7 diethyl iso-propylmalonate CH ₃ CHCH(COOC ₂ H ₅) ₂ =202	99.4	1.76	2.11	0.9948 (d ₂₀ ²⁰ 0.997 ³⁾)	1.4204
8 diethyl butylmalonate C ₄ H ₉ CH(COOC ₂ H ₅) ₂ =216	99.3	3.00	2.47	0.9751	1.4250 (1.4250)
9 diethyl dibutylmalonate (C ₄ H ₉) ₂ C(COOC ₂ H ₅) ₂ =272	99.5	7.85	3.06	0.9461	1.4346
10 diethyl sec-butylmalonate CH ₃ CHC ₂ H ₅ CH(COOC ₂ H ₅) ₂ =216	99.5	2.59	2.32	0.9781	1.4274
11 dimethyl malonate H ₂ C(COOCH ₃) ₂ =132	99.5	0.62	0.33	1.1552 (1.1544)	1.4140 (n _D ¹⁷ 1.4149)
12 dipropyl malonate H ₂ C(COOC ₃ H ₇) ₂ =188	99.5	2.13	1.23	1.0125 (d ₂₀ ²⁰ 1.0088)	1.4213 (1.4206)
13 dibutyl malonate H ₂ C(COOC ₄ H ₉) ₂ =216	95.9	4.84	1.41	0.9818 (d ₂₀ ²⁰ 0.9810)	1.4268 (1.4214)

1) Heilbron 「Dictionary of Organic Compounds」 丸善

2) 1.15~1.22min

3) M. Conrad., et al Ann. **1880**, 204, p202.

3. 溶解度の測定方法と結果

深野²⁾は水への溶解度がPPm オーダーと著しく小さいフタル酸エステルについてその微量のエステルをn-ヘキサンで抽出後濃縮して、ガスクロマトグラフ(G.C)にて分析し、既知濃度のn-ヘキサン溶液とのピーク面積の比較によって溶解度を求めている。著者らはこの方法を参考にマロン酸エステルの溶解度を次のようにして求めた。

すなわち、一定量の蒸留水の入った分液ロートに既知量のマロン酸エステルを注意深く採る。この時、明らかに完全に溶けている溶液(溶解液)とその数倍量のエステルを採り溶けないで濁りの認められる溶液(飽和溶液)の2種用意し、次いでこれを5～8時間攪拌浸透する(イワキ製, KM 万能シェーカーを使用し、攪拌時間はマロン酸ジエチルでは、30分以下で完全飽和状態になることが認められたが、溶解度が小さい試料もあるので深野らの方法と同様とした。)攪拌浸透後三角フラスコに移し変え20℃のウォーターバスに一晩静置する。溶解度測定は一定温度で行わなければならないが、昼間は室温が20±2℃付近に保たれているので、夜間に試料を静置する以外は室温で試料を取り扱った。

一夜静置後、分離が明らかでない場合には円心分離し、比重が水より大きいエステルについてはその上澄液を、小さいエステルについては、浮上しているエステルの大部分を、駒込ピペットで出来るだけ取り除き、再び新しい分液ロートに移し変え、しばらく静置後下層を、抽出濃縮は特に行わずに直接GCへ注入した。

溶解度は

溶解度＝

$$(\text{溶解液のエステル濃度}) \times \frac{(\text{飽和溶液の面積})}{(\text{溶解液の面積})}$$

より求めた。

ガスクロマトグラフは島津4BIF型を使用した。分析条件は、

カラム…10%シリコン DC-550 (担体シマライト W 60～80 メッシュ) 3 mm×3 m

温度…カラム 160℃, 注入口 220℃, 検出器 200℃

検出器…FID

流量…N₂2.0kg/cm², H₂, 空気 1.0kg/cm²

試料注入量…5μl

である。

ピーク面積の測定は島津データ処理装置クロマトパックE1Aを使用した。

表2 マロン酸エステルの水への溶解度

malonate	溶 解 度		
	g/100ml 水	(mol/l) × 10 ⁻³	log(mol/l)
1 diethyl malonate	2.40	150	-0.824
2 diethyl methylmalonate	0.739	42	-1.38
3 diethyl ethylmalonate	0.318	16.9	-1.78
4 diethyl diethylmalonate	0.062	2.87	-2.54
5 diethyl propylmalonate	0.116	5.74	-2.24
6 diethyl dipropylmalonate	0.010	0.41	-3.39
7 diethyl iso-propylmalonate	0.138	6.83	-2.17
8 diethyl butylmalonate	0.028	1.30	-2.89
9 diethyl dibutylmalonate	0.0014	0.05	-4.30
10 diethyl sec-butylmalonate	0.094	4.35	-2.36
11 dimethyl malonate	14.41	1092	0.03
12 dipropyl malonate	0.274	14.6	-1.84
13 dibutyl malonate	0.030	1.39	-2.86
malonic acid	150 ¹⁾	1442	1.16

1) 「化学便覧」丸善

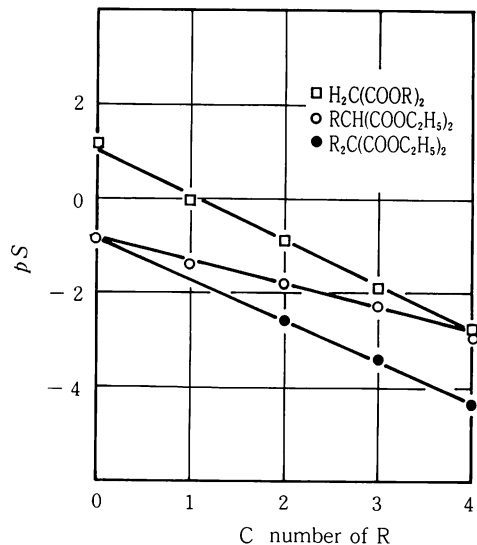


Fig. Plot of pS vs C number of R

以上の様にして求めた結果が表2である。溶解度をmol/lで表しその対数pSと置換アルキル基のC数との間にはFig.の様な直線関係が成り立ち、H. Sobotkaらのモノカルボン酸エチル、ジカルボン酸ジエチルのメチレン基の数について示しているのと類似の関係が得られ溶解度が置換アルキル基の構造と関係が深いことがわかった。

4. ま と め

13種のマロン酸エステルについてGCの保持時間、相対モル感度、 d_4^{20} 、 n_D^{20} 、の物性値と水に対する溶解度を測定した結果、

1. 保持時間はアルキル基が増すと長くなる
2. モル感度はメチルマロン酸ジエチルがマロン酸ジエチルよりも小さくなっている以外はアルキル基が増すと大きくなる。
3. アルキル基が大きくなると比重が小さくなる。
4. 屈折率はアルキル基が大きくなると大きくなる傾向がある。
5. 水に対する溶解度は置換アルキル基のC数が多くなると、小さくなり、溶解度をモル/lで表わしその対数をC数に対してプロットすると、

おおむね直線関係が成り立ちマロン酸エステルの水に対する溶解度が置換アルキル基に左右される。

ことなどがわかった。

本研究にあたり、特に比重、屈折率の測定にお手伝いいただいた本校五年生齊藤麻夜子さんに感謝の意を表します。

文 献

- 1) H. Sobotka, J. Kahn, J. Am. Chem. Soc., **53**, 2935~2938 ('31)
- 2) 深野彥生, 小畑義捷, プラスチックス, **27**(7), 48~49 ('76)

(昭和52年11月30日受理)