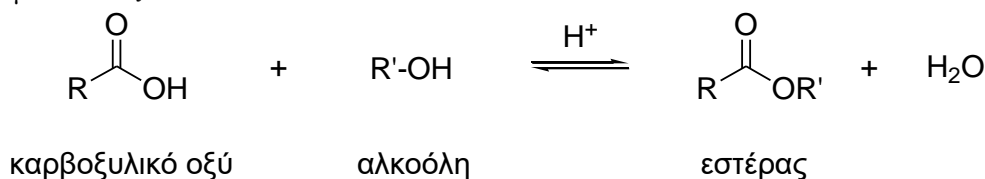


ΠΕΙΡΑΜΑ 8 ΑΝΤΙΔΡΑΣΗ ΕΣΤΕΡΟΠΟΙΗΣΗΣ

Το πείραμα που περιγράφεται παρακάτω δείχνει την παρασκευή ενός οργανικού εστέρα από την αντίδραση ενός καρβοξυλικού οξέος με μια αλκοόλη, παρουσία ενός όξινου καταλύτη. Η εστεροποίηση είναι μια από τις σπουδαιότερες αντιδράσεις στην Οργανική Χημεία και έχει μελετηθεί εκτενώς.



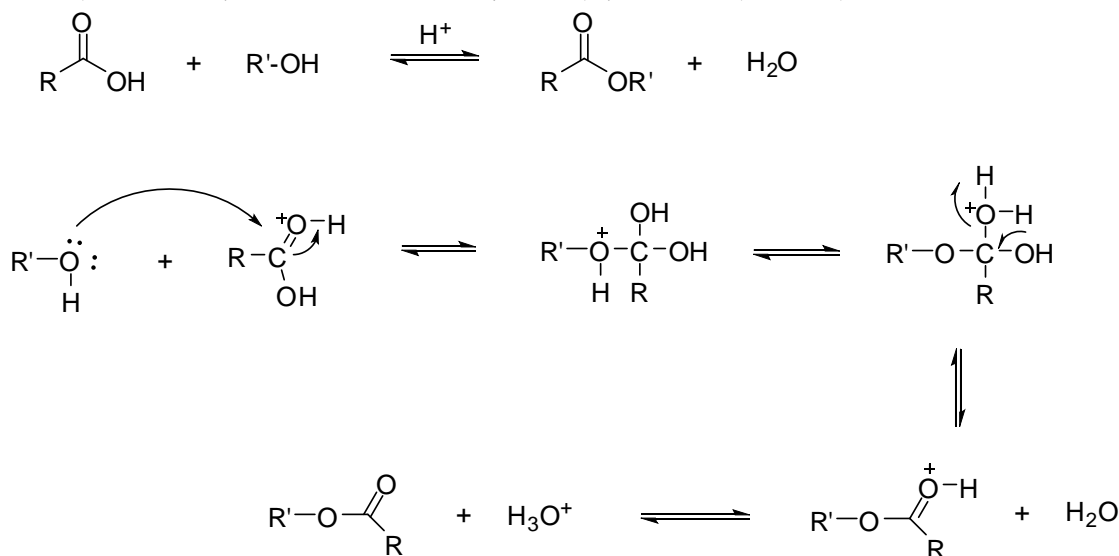
Οι εστέρες αποτελούν μια σημαντική κατηγορία ουσιών σαν χημικά ενδιάμεσα στην οργανική σύνθεση και έχουν μεγάλη βιομηχανική χρήση (βαφές, φάρμακα, χρώματα κλπ). Απαντώνται ευρέως σαν φυσικά προϊόντα, υπό μορφή λιπαρών εστέρων, κηρών και λαδιών.

Υπάρχουν 4 κύριες πορείες εστεροποίησης:

1. Απευθείας εστεροποίηση ενός καρβοξυλικού οξέος με μια αλκοόλη παρουσία όξινου καταλύτη.
2. Αντίδραση αλκοόλης με χλωρίδια οξέων, ανυδρίτες ή νιτρίλια.
3. Αντίδραση ενός άλατος καρβοξυλικού οξέος με ένα αλκυλαλογονίδιο.
4. Αντίδραση μετεστεροποίησης.

Ο πρώτος τύπος αντίδρασης καλείται εστεροποίηση Fischer και θα πραγματοποιηθεί στο εργαστήριο.

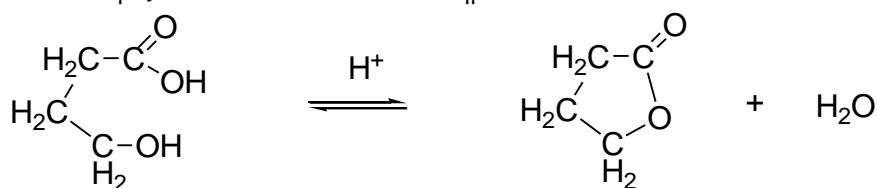
Ο μηχανισμός προχωρεί με πυρηνόφιλη προσβολή της αλκοόλης πάνω στο πρωτονιωμένο καρβονύλιο του οξέος, οπότε σχηματίζεται ένα τετραεδρικό ενδιάμεσο. Μεταφορά ενός πρωτονίου από ένα οξυγόνο σε άλλο σχηματίζει ένα δεύτερο τετραεδρικό ενδιάμεσο και μετατρέπει το υδροξύλιο σε καλή αποχωρούσα ομάδα. Απώλεια νερού δίνει ένα πρωτονιωμένο εστέρα. Απώλεια ενός πρωτονίου αναγεννά τον όξινο καταλύτη και παράγει τον εστέρα και νερό.



Αυτή η μέθοδος παρασκευής εστέρων είναι μια αντίδραση ισορροπίας, γι' αυτό πρέπει να μετατοπίζεται προς τα δεξιά για να λαμβάνεται καλή απόδοση σε εστέρα. Αυτό επιτυγχάνεται με πολλούς τρόπους. Εάν η αλκοόλη είναι φθηνή, όπως μεθανόλη ή αιθανόλη, τότε χρησιμοποιείται σε περίσσεια για την μετατόπιση της ισορροπίας. Αλλιώς χρησιμοποιείται περίσσεια οξέος. Μια τρίτη επιλογή είναι να απομακρύνεται ο παραγόμενος εστέρας ή το νερό συνεχώς με απόσταξη (αρχή του Lecatelier).

Συνήθως ο όξινος καταλύτης είναι αέριο ξηρό HCl, πυκνό H₂SO₄ ή παρατολουολοσουλφονικό οξύ. Το H⁺ αυξάνει τον ηλεκτρονιόφιλο χαρακτήρα του άνθρακα του καρβοξυλίου με αποτέλεσμα να γίνεται ευκολότερα η προσβολή από το πυρηνόφιλο (αλκοόλη). Επίσης το υδροξύλιο γίνεται καλύτερη αποχωρούσα ομάδα φεύγοντας από το ενδιάμεσο καρβοκατιόν σαν νερό.

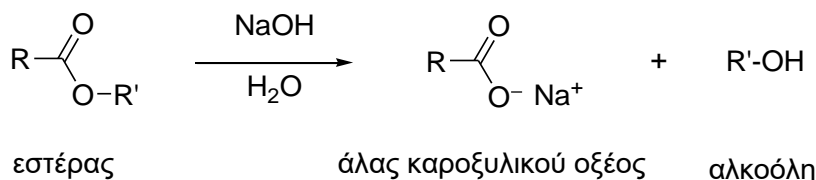
Όταν το καρβοξυλικό οξύ και οι υδροξυλομάδες περιέχονται στο ίδιο μόριο, τότε μπορεί να σχηματισθεί ένας κυκλικός εστέρας, που καλείται λακτόνη. Αυτό γίνεται συνήθως για τον σχηματισμό πεντα- ή εξακυκλικών δακτυλικών συστημάτων.



Η μέθοδος εστεροποίησης Fischer είναι αντίδραση ισορροπίας. Επομένως θέρμανση ενός εστέρα παρουσία ενός όξινου καταλύτη με νερό ξαναδημιουργεί το αντίστοιχο καρβοξυλικό οξύ και την αλκοόλη. Αυτή η αντίδραση καλείται όξινη υδρόλυση ενός εστέρα. Το προσδιορίζον την ταχύτητα της αντίδρασης στάδιο στην εστεροποίηση και στη υδρόλυση είναι ο σχηματισμός του τετραεδρικού ενδιάμεσου. Επομένως η ταχύτητα εξαρτάται από την ευκολία του πυρηνόφιλου (αλκοόλη στην εστεροποίηση και νερό στην υδρόλυση) να πλησιάσει την καρβonyλομάδα. Στερεοχημικοί και ηλεκτρονικοί παράγοντες παίζουν μεγάλο ρόλο στην ταχύτητα. Αύξηση του όγκου των υποκατάστατων στην α ή β θέση του καρβοξυλικού οξέος ή εστέρα ελαττώνει την ταχύτητα.

Ομάδες ηλεκτρονιοδεκτές (-R, -I), κοντά στην καρβonyλομάδα, αυξάνουν τη ταχύτητα γιατί αυξάνουν τον ηλεκτρονιόφιλο χαρακτήρα του άνθρακα του καρβonyλίου. Αντίστροφα, ομάδες ηλεκτρονιοδότες ελαττώνουν την ταχύτητα.

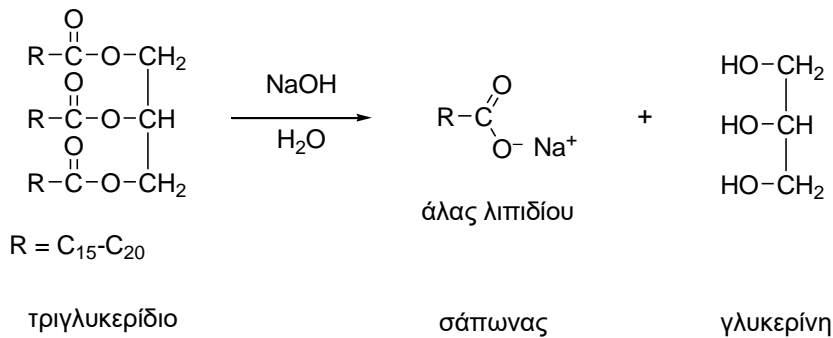
Εάν η υδρόλυση ενός εστέρα γίνεται παρουσία βάσης, η αντίδραση καλείται σαπωνοποίηση.



Το π. θειικό οξύ παίζει καθοριστικό ρόλο στην επίτευξη της αντίδρασης. Εάν δεν υπήρχε δεν θα γινόταν η αντίδραση

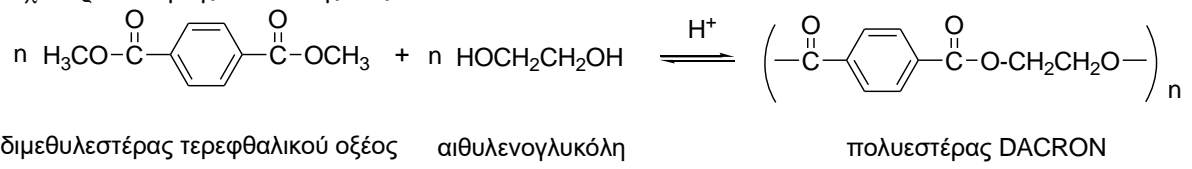
1. Με την πρωτονίωση του καρβonyλίου το μετατρέπουν σε ισχυρό ηλεκτρονιόφιλο
2. Πρωτονιώνει το OH στο ενδιάμεσο και το μετατρέπει στην καλή αποχωρούσα ομάδα H₂O.
3. Συνεισφέρει στην αύξηση της απόδοσης δεσμεύοντας νερό

Η σαπωνοποίηση είναι μη αντιστρεπτή αντίδραση στην οποία παράγεται ανιόν καρβοξυλικού οξέος που σταθεροποιείται με δομές συντονισμού (με μορφή άλατος οξέος) και μία αλκοόλη (ασθενές πυρηνόφιλο). Όταν η σαπωνοποίηση γίνεται σε ένα λίπος ή έλαιο που ανήκει στην ομάδα των λιπιδίων, λαμβάνεται ένας σάπωνας. Τα λίπη και έλαια είναι εστέρες γλυκερίνης με καρβοξυλικά οξέα με μακρά αλυσίδα (C₁₅-C₂₀). Οι κηροί είναι εστέρες μακρών αλυσίδων καρβοξυλικών οξέων με πρωτοταγείς αλκοόλες μακράς αλυσίδας.

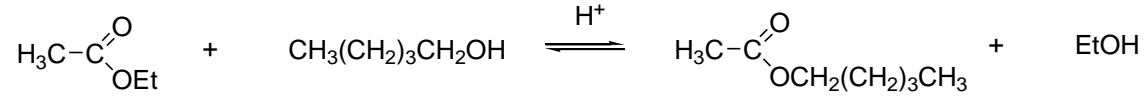


Η συμπύκνωση δικαρβοξυλικών εστέρων με διαλκοόλες, με τη χρήση της μετεστεροποίησης οδηγεί σε σύνθεση πολυεστέρων.

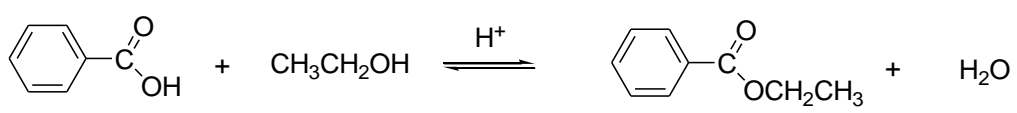
Π.χ. παρασκευή της συνθετικής ίνας DACRON:



Η μετεστεροποίηση καταλύεται με οξύ και χρησιμοποιείται για την μετατροπή ενός εστέρα σε διαφορετικό, με θέρμανση παρουσία περίσσειας μιας αλκοόλης ή καρβοξυλικού οξέος.



ΠΑΡΑΣΚΕΥΗ ΒΕΝΖΟΪΚΟΥ ΑΙΘΥΛΕΣΤΕΡΑ



Πειραματικό μέρος: Χρόνος ολοκλήρωσης του πειράματος: δυο εργαστηριακές μέρες.
 Φυσικές Ιδιότητες Αντιδρώντων και Προϊόντων

Ένωση	M.B.	Βάρος ή Όγκος	mmol	Σ.ζ. (°C)	σ.τ. (°C)	d
Βενζοϊκό οξύ	122,12	1 g	8,19	249	122,5	
Αιθανόλη	46	8 ml	137,4	78		0,79
π. H ₂ SO ₄ 98%	98,08	1 ml				1,840
Βενζοϊκός αιθυλεστέρας	150			203		1,09

1. Σε καθαρή και στεγνή σφαιρική φιάλη των 25 ml που περιέχει μαγνητάκι μεταφέρονται 1 gr βενζοϊκού οξέος. Στην συνέχεια προστίθενται 8 ml αιθανόλης, το μίγμα ανακινείται ελαφρώ για την διαλυτοποίηση του βενζοϊκού.

2. Στην συνέχεια προστίθενται 1,0 ml πυκνού θεικού οξέος με προσοχή όπως φαίνεται στην διπλανή εικόνα



3. Κατόπιν η σφαιρική φιάλη εμβαπτίζεται σε υδατόλουτρο στηριζόμενη σταθερά από τον λαιμό και προσαρμόζεται κάθετος ψυκτήρας. Η θέρμανση είναι στην αρχή στο 4-5 και μόλις αρχίσει ο βρασμός κατεβαίνει στο 3. Η ανάδευση κανονικά. Το σύστημα αφήνεται για βρασμό για 70 λεπτά

4. Μετά το πέρας της θέρμανσης το μίγμα της αντίδρασης μεταφέρεται σε ποτήρι ζέσης. Στην συνέχεια σε αυτό προστίθενται 30 ml νερό αφού πρώτα τα περάσουμε από την σφαιρική της αντίδρασης. Το ποτήρι με το μίγμα κατόπιν ψύχεται με παγόλουτρο.

5. Στην συνέχεια μεταφέρεται σε διαχωριστική χοάνη στην οποία προστίθενται επίσης 20 ml διαιθυλαιθέρα ο οποίος περνάει πρώτα από την σφαιρική της αντίδρασης
Ανακίνηση- Διαχωρισμός των 2 φάσεων.
Η οργανική φάση συλλέγεται σε ποτήρι ζέσης και η υδατική τοποθετείται ξανά στην χοάνη μαζί με άλλα 15 ml αιθέρα για μια 2^η εκχύλιση
Οι οργανικές φάσεις συνενώνονται.

6. Τι υπήρχε στο μίγμα της αντίδρασης;

1. PhCOOCH₂CH₃, 2. H₂O, 3. PhCOOH, 4. H₂SO₄, 5. CH₃CH₂OH (πολύ)

Από αυτά το 1 και 3 έχουν πάει ποσοτικά στον αιθέρα, το 4 κυρίως στην υδατική φάση και το 5 κατανέμεται και στα δύο

7. Στην συνέχεια επεξεργαζόμαστε την οργανική φάση. Στο ποτήρι ζέσης με την οργανική φάση 20 ml Na₂CO₃ 10% w/v με σκοπό την απομάκρυνση των οξέων PhCOOH και θειικό οξύ. Ανάδευση με προσοχή αργά με υάλινη ράβδο (έκλυση φυσαλίδων)

8. Κατόπιν τοποθετούμε το μίγμα σε διαχωριστική χοάνη όπου διαχωρίζονται οι δύο φάσεις. Η κάτω φάση είναι η υδατική η οποία πηγαίνει στα απόβλητα. Στην συνέχεια τοποθετούμε στην διαχωριστική άλλα 15 ml Na₂CO₃ 10% w/v και προχωράμε σε 2^η εκχύλιση. Πάλι η υδατική πηγαίνει στα απόβλητα

9. Στην συνέχεια η οργανική φάση εκχυλίζεται 3 φορές από 20 ml νερό κάθε φορά. Σκοπός είναι η απομάκρυνση της αιθανόλης που όπως είπαμε στην αρχή κατανέμεται και στις δύο φάσεις. Απομακρύνεται λοιπόν με αρκετές εκχυλίσεις με νερό.

10. Η οργανική φάση μεταφέρεται με προσοχή (να μην περάσει νερό από την χοάνη) σε στεγνή κωνική των 250 ml όπου προστίθενται 5 gr Na₂SO₄. Η κωνική κλείνει με αλουμινόχαρτο και αφήνεται στην απαγωγή προς ξήρανση για 10 min

11. Η οργανική φάση στην συνέχεια διηθείται σε προζυγισμένη σφαιρική φιάλη των 50 ml με μαγνητάκι. Η κωνική και ο ηθμός εκπλένονται με 5 ml καθαρό διαιθυλαιθέρα
Ο διαλύτης αποστάζεται σε περιστροφικό εξατμιστήρα. Η σφαιρική ζυγίζεται για να βρεθεί το βάρος του εστέρα και στην συνέχεια ο εστέρας μεταφέρεται σε δοχείο προς φύλαξη για το επόμενο πείραμα της υδρόλυσης. Στο δοχείο προσθέτουμε επίσης 5 ml διαλύματος NaOH 3M.



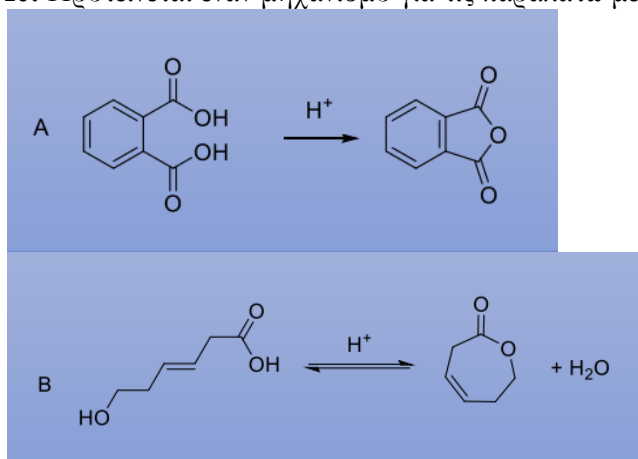
ΕΡΩΤΗΣΕΙΣ

1. Γιατί κατά την εξουδετέρωση του H₂SO₄ και του βενζοϊκού οξέος προσθέσαμε διάλυμα Na₂CO₃ και όχι διάλυμα NaOH;

2. Ποιος ο ρόλος του H₂SO₄ στην εστεροποίηση;

3. Εξηγήστε γιατί η αλκαλική υδρόλυση των εστέρων δεν είναι αντιστρεπτή, ενώ η όξινη υδρόλυση είναι αντιστρεπτή.
4. Εάν στο 5-υδροξυπεντανοϊκό οξύ προστεθεί όξινος καταλύτης, συμβαίνει μια ενδομοριακή εστεροποίηση. Ποια είναι η δομή του προϊόντος; Γράψτε την αντίδραση.
5. Γράψτε τον μηχανισμό όξινης υδρόλυσης του βενζοϊκού μεθυλεστέρα (ακριβώς το αντίστροφο της εστεροποίησης).
6. Πραγματοποιούνται δύο αντιδράσεις εστεροποίησης, στην πρώτη περιέχονται αιθανικό οξύ και μεθανόλη, ενώ στην δεύτερη περιέχονται χλωρο αιθανικό οξύ και μεθανόλη. Σε ποια από τις δύο αντιδράσεις θα παρατηρήσετε μεγαλύτερη ταχύτητα κάτω από ίδιες συνθήκες και γιατί.
7. Τοποθετούνται 4 g βενζοϊκού μεθυλεστέρα σε διάλυμα 40 ml NaOH 10% w/v. Να βρεθούν τα g άλατος του οξέος που θα παραχθούν εάν η αντίδραση θεωρηθεί μονόδρομη. Επίσης να υπολογιστούν τα ml διαλύματος HCl 37 % w/w με πυκνότητα 1.19 g/ml που απαιτούνται για την εξουδετέρωση του παραπάνω διαλύματος.
8. Σε ένα δοχείο που περιέχει 1 mol HCOOH και 3 mol CH₃COOH προστίθενται 2,5 mol CH₃OH οπότε αποκαθίσταται ισορροπία.
 α) Να υπολογίσετε την σύσταση σε mol του μίγματος ισορροπίας
 β) Να υπολογίσετε την απόδοση της αντίδρασης σχηματισμού του κάθε εστέρα
 K_c=4 σε κάθε περίπτωση
9. Έχουμε 3 mol PhCOOH, πόσα mol CH₃OH πρέπει να προσθέσουμε για να έχουμε απόδοση 95% παρουσία H₂SO₄; Δίνεται ότι K_c=4

10. Προτείνεται έναν μηχανισμό για τις παρακάτω μετατροπές.



11. Κατατάξτε τις παρακάτω ενώσεις κατά σειρά αυξημένης ταχύτητας σε αντίδραση εστεροποίησης με διαλύτη CH₃OH παρουσία H₂SO₄. Αιτιολογήστε.

