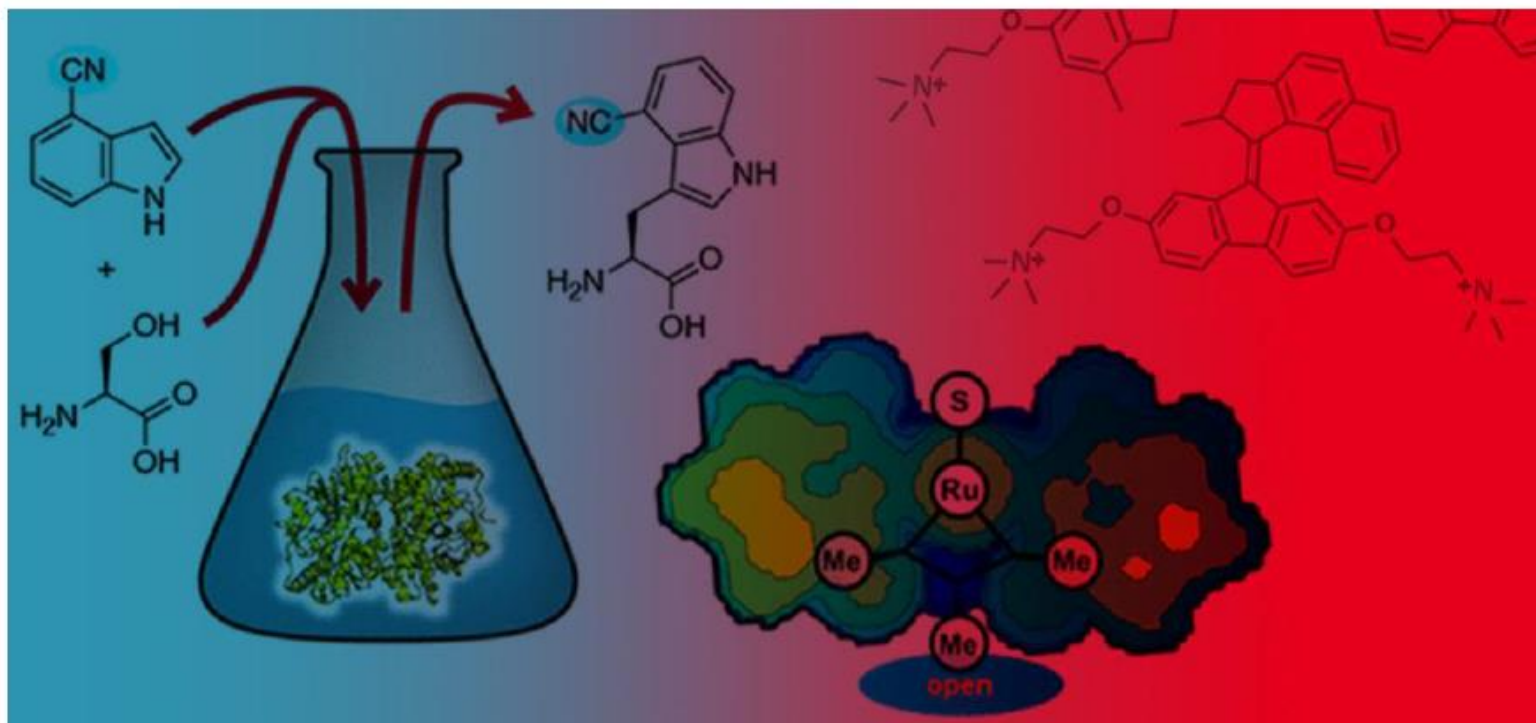


# Εργαστήριο Οργανικής Χημείας II

## ΕΡΓΑΣΤΗΡΙΑΚΗ ΑΣΚΗΣΗ 8

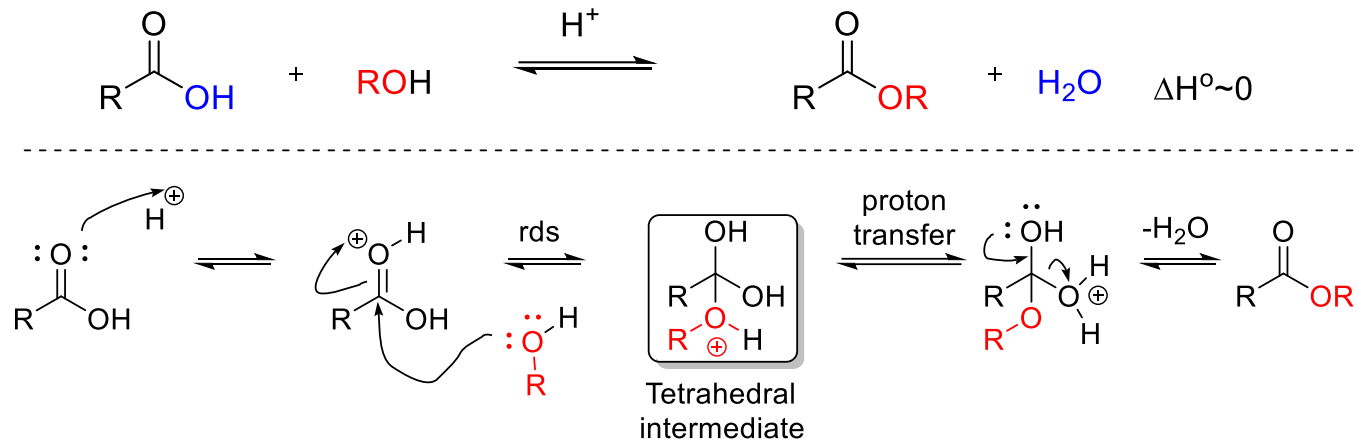


ΑΝΤΙΔΡΑΣΗ ΕΣΤΕΡΟΠΟΙΗΣΗ FISCHER

# Αντίδραση Εστεροποίησης

Υπό όξινες συνθήκες είναι γνωστή ως εστεροποίηση κατά Fischer.

- i) Αντίδραση πυρηνόφιλης άκυλο υποκατάστασης.
- ii) Πυρηνόφιλο είναι η αλκοόλη και αποχωρούσα ομάδα είναι το  $-\text{OH}$ , το οποίο αποχωρεί υπό μορφή  $\text{H}_2\text{O}$ .
- iii) Η εστεροποίηση Fischer είναι αντίδραση ισορροπίας.

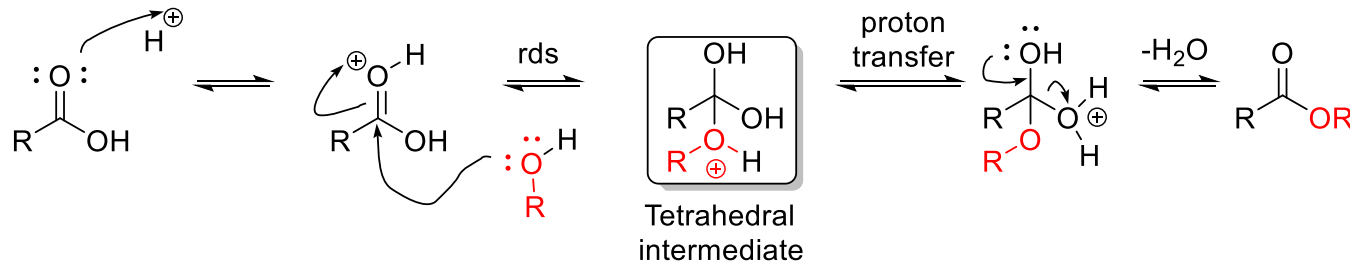


Απουσία καταλύτη η αντίδραση δεν λαμβάνει χώρα, καθώς η ομάδα  $-\text{COOH}$  δεν υφίσταται πυρηνόφιλη προσβολή (ο C του οξέος είναι μη δραστικό ηλεκτρονιόφιλο).

Η πρωτονίωση όμως του καρβονυλίου:

- i) Αυξάνει τον ηλεκτρονιόφιλο χαρακτήρα του C του καρβονυλίου, συντελώντας στην γρηγορότερη προσβολή του από την πυρηνόφιλη αλκοόλη.
- ii) συντελεί στην μετατροπή του  $-\text{OH}$  σε πρωτονιωμένο  $\text{H}_2\text{O}$  που είναι καλύτερη αποχωρούσα ομάδα.

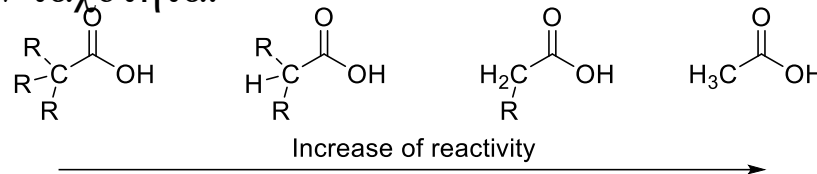
# Ταχύτητα Αντίδρασης Εστεροποίησης



Το καθορίζον την ταχύτητα της αντίδρασης στάδιο (rds, αργό) είναι η πυρηνόφιλη προσβολή της αλκοόλης προς σχηματισμό του τετραεδρικού ενδιάμεσου.

Παράγοντες που διευκολύνουν τον σχηματισμό του ενδιάμεσου, συντελούν στην αύξηση της ταχύτητας.

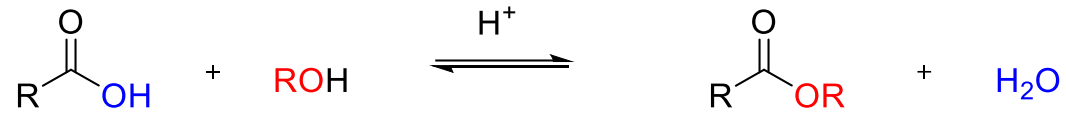
i) **Στερεοχημικός παράγοντας:** Αύξηση της στερεοχημικής παρεμπόδισης δυσχεραίνει την προσέγγιση του πυρηνόφιλου άρα ελαττώνει την ταχύτητα.



ii) **Ηλεκτρονιακός παράγοντας:** ομάδες δέκτες ηλεκτρονιακής πυκνότητας (EWGs) αυξάνουν τον ηλεκτρονιόφιλο χαρακτήρα της καρβonyλομάδας άρα επιταχύνουν την πυρηνόφιλη προσβολή από την αλκοόλη.



## Αντίδραση Εστεροποίησης



|             |        |        |        |        |
|-------------|--------|--------|--------|--------|
| Αρχικά      | X mol  | X mol  |        |        |
| Αντ./παραγ. | -y mol | -y mol | +y mol | +y mol |
| Τελικά      | X-y    | X-y    | y      | y      |

$$K_c = \frac{[\text{RCO}_2\text{R}]x[\text{H}_2\text{O}]}{[\text{RCOOH}]x[\text{ROH}]} = 4, \quad \frac{y}{x} = \frac{2}{3} \quad \text{Απόδοση} \sim 66.7\%$$

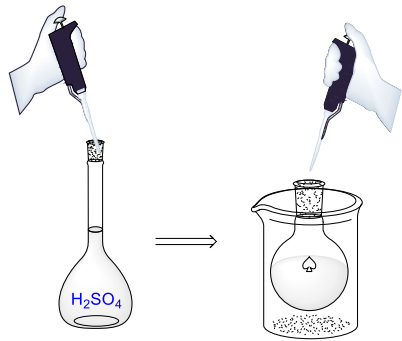
Η απόδοση της αντίδρασης μπορεί να αυξηθεί αν:

- i) Αυξήσουμε την συγκέντρωση του οξέος.
- ii) Αυξήσουμε την συγκέντρωση της αλκοόλης.
- iii) Απομακρύνουμε ένα από τα δύο προϊόντα.

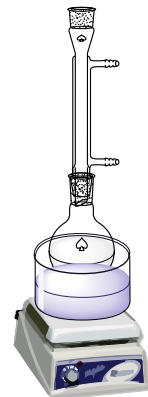
# ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ

1. Σε **στεγνή** σφαιρική φιάλη των 50 mL, εφοδιασμένη με μαγνητικό αναδευτήρα, προστίθενται 4 gr PhCOOH.
2. Ακολουθεί η προσθήκη 20 mL EtOH και το σύστημα ανακινείται ελαφρά για την διάλυση του οξέος.

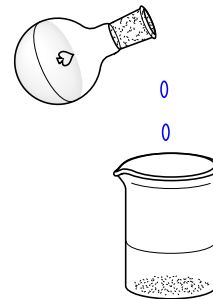
3. Ακολουθεί η προσθήκη 1.5 mL π. H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> **με προσοχή!**



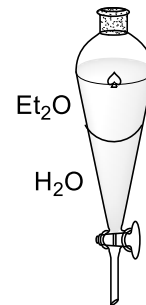
4. Το μείγμα μεταφέρεται σε ελαιόλουτρο και προσαρμόζεται κάθετος ψυκτήρας. Θέρμανση αρχικά στο 4-5 και όταν αρχίσει ο βρασμός ρυθμίζεται στο 3. Ανάδευση/θέρμανση για 1 h



5. Το μείγμα μεταφέρεται σε ποτήρι ζέσεως. Η σφαιρική εκπλένεται με 40 mL H<sub>2</sub>O τα οποία προστίθενται στο ποτήρι ζέσεως. Ψύξη σε παγόλουτρο.



6. Το περιεχόμενο από το π.ζ. μεταφέρεται σε διαχωριστική χοάνη. Προστίθενται 30 mL Et<sub>2</sub>O (αφού προστεθούν στην σφαιρική για να συλλέξετε τυχόν υπολείμματα). Συλλέγετε την ποσότητα Et<sub>2</sub>O σε ποτήρι ζέσεως, και στην υδατική κάνετε ακόμη μια εκχύλιση με 30 mL Et<sub>2</sub>O.



# ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ: Αιθερική φάση



Et<sub>2</sub>O

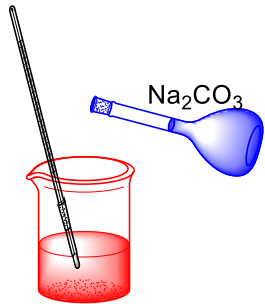
PhCO<sub>2</sub>Et; PhCOOH; EtOH; H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

7. Προστίθενται 30mL Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 10% w/v. Αναδεύστε με γυάλινη ράβδο αργά.

8. Το περιεχόμενο από το π.ζ. προστίθεται σε διαχωριστική χοάνη. Ακολουθεί ανακίνηση. Η υδατική συλλέγεται και πετάγεται στα απόβλητα. Στην αιθερική προστίθενται ακόμα 20 mL Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 10% w/v.

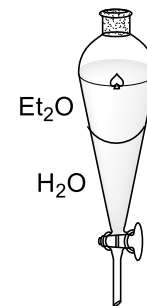
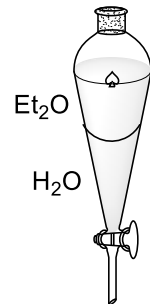
9. Η αιθερική φάση εκχυλίζεται εκ νέου με H<sub>2</sub>O (x3). Στόχος είναι η απομάκρυνση της Et<sub>2</sub>OH η οποία κατανέμεται και στις 2 φάσεις.

10. Η αιθερική φάση μεταφέρεται σε **στεγνή** κωνική (προσοχή: μην συλλέξετε υδατική φάση) των 250 mL και προστίθενται 7gr Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Κλείστε με αλομουνινόχαρτο και αφήστε για 10min.



Et<sub>2</sub>O

PhCO<sub>2</sub>Et; PhCOOH; EtOH; H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

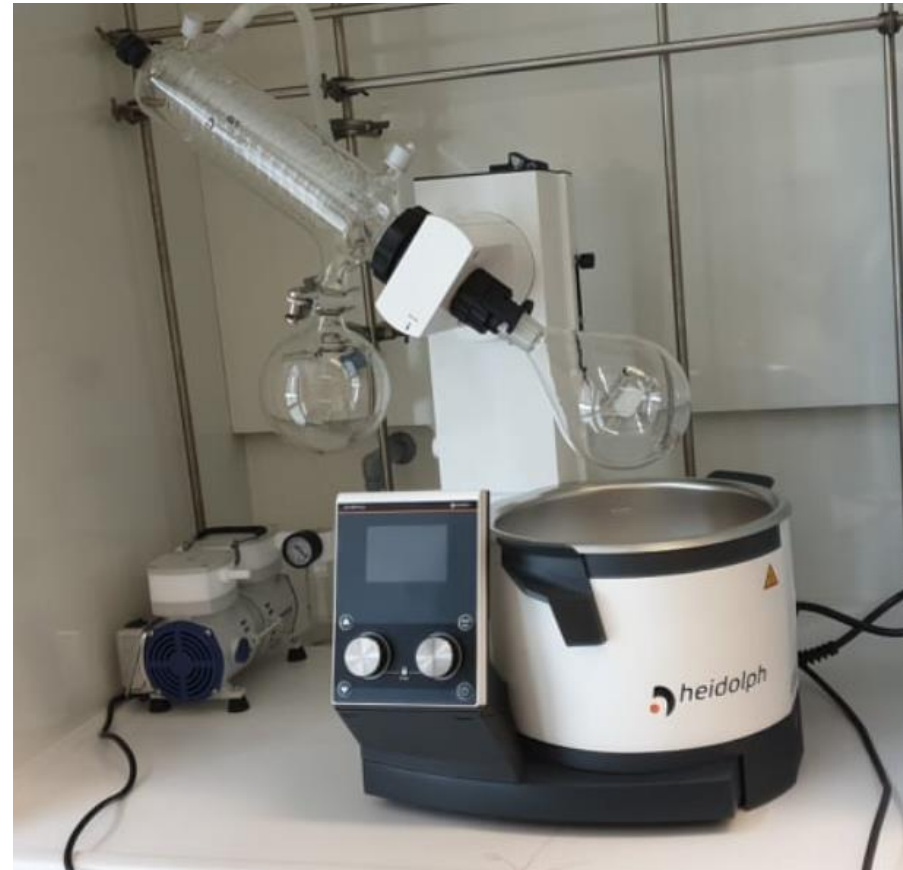


# ΠΕΙΡΑΜΑΤΙΚΗ ΔΙΑΔΙΚΑΣΙΑ: Οργανική φάση

11. Σε προζυγισμένη σφαιρική φιάλη, εφοδιασμένη με χωνί, αποχύνουμε το αιθερικά διάλυμα.



12. Απόσταξη.

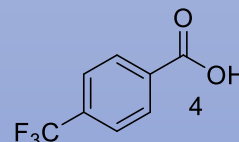
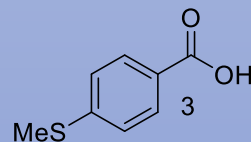
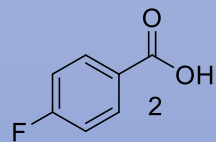
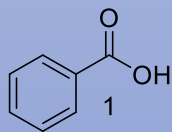


1. A) Ποιος είναι ο ρόλος του  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ?
- B) Θα ήταν καλή ιδέα να χρησιμοποιήσετε  $\text{HCl}_{(\text{aq})}$  ή  $\text{HCl}_{(\text{gas})}$  αντί  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ?
- C) Γιατί δεν χρησιμοποιήσατε  $\text{CH}_3\text{OH}$  που είναι φθηνότερη;
- D) Γιατί πραγματοποιήσατε εκχύλιση με  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ? Γιατί δεν επιλέξατε  $\text{NaOH}$ ?
- E) Εάν υπό ίδιες συνθήκες αντί για  $\text{PhCOOH}$  προσθέτατε  $\text{CF}_3\text{COOH}$  η ταχύτητα εστεροποίησης θα άλλαζε; Αιτιολογήστε.

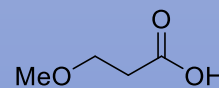
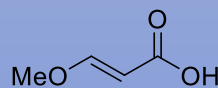
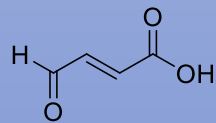
2. Κατατάξτε τις παρακάτω ενώσεις κατά σειρά αυξημένης ταχύτητας σε αντίδραση εστεροποίησης με διαλύτη  $\text{CH}_3\text{OH}$  παρουσία  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Αιτιολογήστε.

a)  $\text{CH}_3\text{COOH}$   $\text{CFH}_2\text{COOH}$   $\text{CF}_2\text{HCOOH}$   $\text{CF}_3\text{COOH}$

b)



c)





3. Πόσα mol  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$  πρέπει να προστεθούν σε 4 mol  $\text{PhCOOH}$  παρουσία  $\text{H}_2\text{SO}_4$  για να παραχθεί εστέρας με απόδοση 90%? Δίνεται ότι  $K_c = 4$ .

4. Προτείνεται έναν μηχανισμό για τις παρακάτω μετατροπές.

