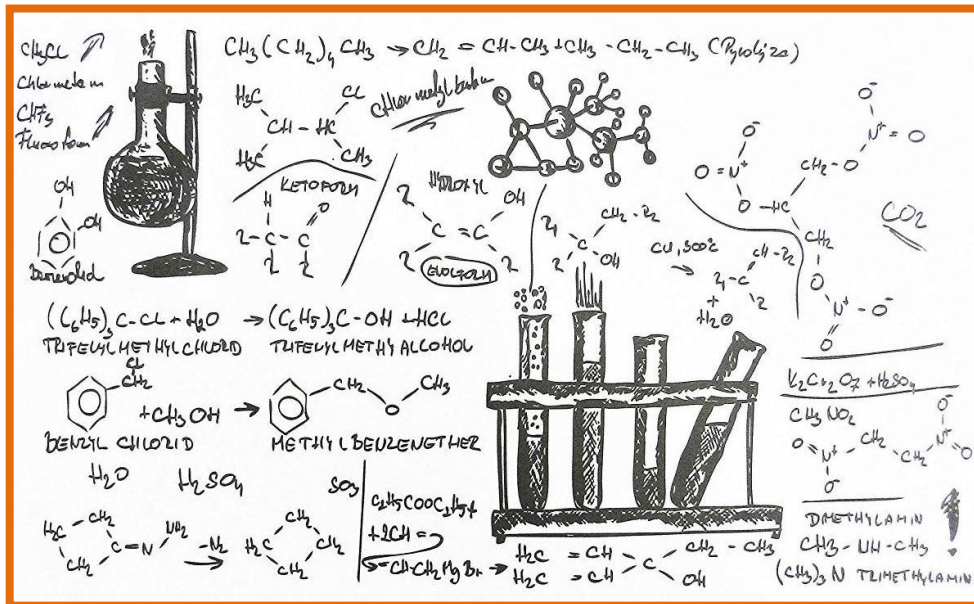


Εργαστήριο Οργανικής Χημείας II

Εαρινό εξάμηνο 2020-2021



Εργαστηριακή άσκηση 9:
 Βασική υδρόλυση εστέρα
 Αριθμός σαπωνοποίησης λιπαρών υλών

Δομή της παρουσίασης

1. Πειραματική διαδικασία 1^ο μέρος: Υδρόλυση εστέρα
 - α. Σχεδιασμός πειραματικής διάταξης
 - β. Επεξεργασία μίγματος αντίδρασης
2. Πειραματική διαδικασία 2^ο μέρος: Αριθμός σαπωνοποίησης
 - α. Σχεδιασμός πειραματικής διάταξης
 - β. Επεξεργασία μίγματος αντίδρασης
3. Γενικά για την αντίδραση
4. Ασκήσεις αναφοράς

1. Πειραματική διαδικασία 1^ο μέρος: Σχεδιασμός πειραματικής διάταξης



Σε καθαρή και στεγνή σφαιρική φιάλη των 100 ml που περιέχει μαγνητάκι μεταφέρεται το μίγμα του βενζοϊκού αιθυλεστέρα – NaOH που υπήρχε στο δοχείο φύλαξης.

Προστίθεται επιπλέον διάλυμα NaOH 3M έτσι ώστε να βρίσκεται σε αναλογία 12 ml διαλύματος για κάθε gr του εστέρα

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 1 hr

E1: Χρησιμοποιείται σχετικά πυκνό διάλυμα NaOH γιατί γίνεται αυτό;

1. Πειραματική διαδικασία 1^ο μέρος: Επεξεργασία μίγματος αντίδρασης

A1: Με το OH⁻ στο νερό ή άλλους πρωτικούς διαλύτες ως πυρηνόφιλο χρησιμοποιούνται πάντα πυκνά διαλύματα εξαιτίας της αδρανοποίησης του;

Μετά το πέρας της θέρμανσης το μίγμα της αντίδρασης μεταφέρεται σε ποτήρι ζέσης των 250 ml.

Η σφαιρική φιάλη εκπλένεται 2 x 7 ml νερό και οι εκπλύσεις μεταφέρονται επίσης στο ποτήρι ζέσης.

Στην συνέχεια προστίθεται διάλυμα HCl 20% w/v σε αναλογία 6 ml HCl για κάθε 10 ml διαλύματος NaOH 3M.

Αυτό γίνεται για την εξουδετέρωση του PhCOONa που έχει παραχθεί κατά την υδρόλυση με αποτέλεσμα να σχηματίζεται ίζημα βενζοϊκού οξέος.



Το διάλυμα ψύχεται υδατόλουτρο (αν χρειαστεί) και στην συνέχεια με παγόλουτρο

Με την προσθήκη του HCl εξουδετερώνεται και το NaOH που έχει μείνει. Συνολικά τα mmol του HCl που απαιτούνται είναι όσα mmol του NaOH που είχαν αρχικά εισαχθεί

1. Πειραματική διαδικασία 1^ο μέρος: Επεξεργασία μίγματος αντίδρασης

E2: Πόσα mmol HCl 20% w/v απαιτούνται για την εξουδετέρωση 10 ml από το διάλυμα NaOH 3 M;

Στην συνέχεια γίνεται διήθηση υπό κενό.

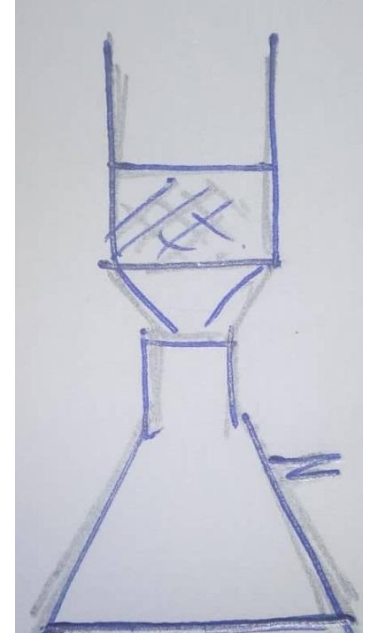
Έλεγχος του διηθήματος με πεχαμετρικό χαρτί ώστε το διάλυμα να είναι όξινο (ή με προσθήκη λίγων ml HCl και έλεγχο εάν πέφτει ίζημα)

Κατόπιν γίνονται 3 εκπλύσεις με κρύο νερό για την απομάκρυνση των αλάτων και παραμονή στο κενό για 5 min για ξήρανση του στερεού

Οι εκπλύσεις συνεχίστηκαν με κρύο πετρελαϊκό αιθέρα και παραμονή στο κενό για 5 min

Χρησιμοποιείται επίσης διηθητικό χαρτί για προσρόφηση της υγρασίας και ξήρανση στον φούρνο μέχρι σταθερού βάρους

Παράδοση σε φάκελο



2. Πειραματική διαδικασία 2^ο μέρος: Σχεδιασμός πειραματικής διάταξης

Σε καθαρή και στεγνή σφαιρική φιάλη των 100 ml που περιέχει μαγνητάκι προστίθενται 1,5 gr λαδιού.
Μεταφέρονται επίσης 25 ml αλκοολικού διαλύματος KOH 0,52 M μετρημένα με ακρίβεια με προχοίδα.

Κατόπιν η σφαιρική φιάλη εμβαπτίζεται σε υδατόλουτρο στηριζόμενη σταθερά από τον λαιμό και προσαρμόζεται κάθετος ψυκτήρας.
Η θέρμανση είναι στην αρχή στο 5 και μόλις αρχίσει ο βρασμός κατεβαίνει στο 3 και ρυθμίζεται ανάλογα ώστε να υπάρχει διαρκώς βρασμός
Η ανάδευση να λειτουργεί κανονικά
Το σύστημα αφήνεται για βρασμό για 1 hr



E3: Γιατί χρησιμοποιούμε αλκοολικό διάλυμα;

E4: Γιατί χρησιμοποιούμε KOH και όχι NaOH

2. Πειραματική διαδικασία 2^ο μέρος: Επεξεργασία μίγματος αντίδρασης

A3: Χρειαζόμαστε αιθανόλη και όχι νερό ως διαλύτη για να υπάρχει 1 φάση και να προχωρήσει η αντίδραση πιο γρήγορα. Πχ η παρασκευή σαπουνιού που γίνεται σε νερό απαιτεί τουλάχιστον 2 ημερες;

A4: Το NaOH δεν διαλύεται στην αιθανόλη γιατί έχει ισχυρότερες δυνάμεις πλέγματος από το KOH

Μετά το πέρας της θέρμανσης στο θερμό διάλυμα προστέθηκαν 3 στυ φαينوλοφθαλείνης και το διάλυμα αντίδρασης ογκομετρήθηκε με πρότυπο διάλυμα HCl 0,5 M μέχρι αλλαγής χρώματος.

Από τον όγκο του διαλύματος HCl προσδιορίζουμε την ποσότητα του KOH που δεν έχει αντιδράσει.

Αφαιρώντας στην συνέχεια από την αρχική ποσότητα βρίσκουμε αυτό που αντέδρασε το οποίο μας χρειάζεται για τον προσδιορισμό του αριθμού σαπωνοποίησης.



3. Γενικά για την αντίδραση

Η αντίδραση της σαπωνοποίησης χαρακτηρίζεται από μικρή ταχύτητα. Για να ευνοηθεί η αντίδραση από αριστερά προς τα δεξιά και να αυξηθεί και η ταχύτητα πρέπει :

1. Να χρησιμοποιηθεί περίσσεια βάσεως,
2. Υψηλή θερμοκρασία και
3. Η λιπαρή ύλη να διαλύεται σε κάποιο οργανικό διαλύτη ώστε η αντίδραση να γίνει σε ομογενή φάση.

3. Γενικά για την αντίδραση

Συγκρίνοντας τα δύο πειράματα

α. Υδρόλυση εστέρας

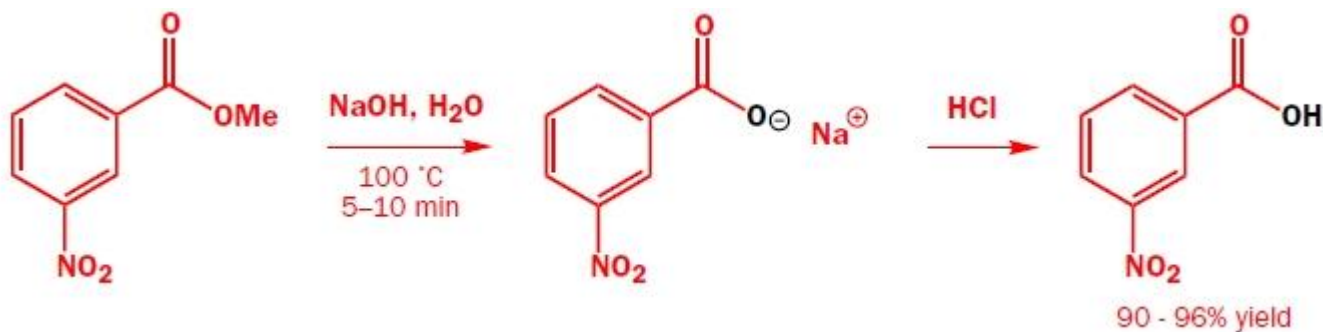
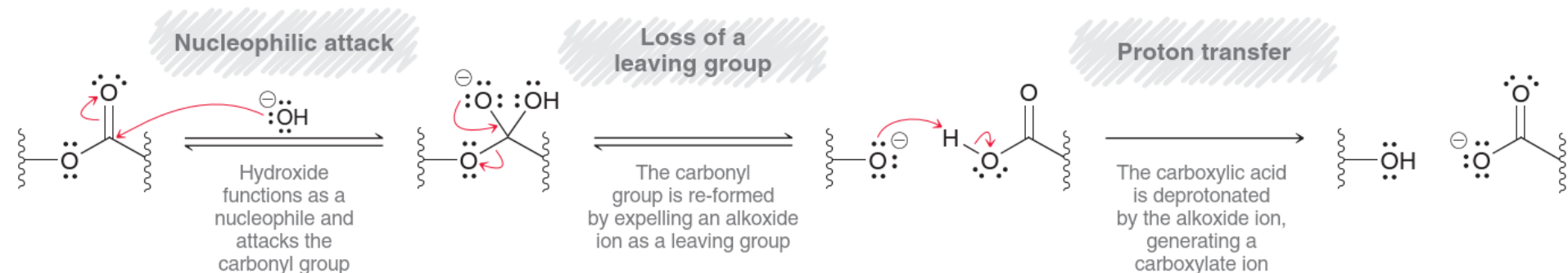
- ❑ Χρησιμοποιήθηκε NaOH , το Na^+ σταθεροποιεί στην μεταβατική κατάσταση το τετραεδρικό ανιόν καλύτερα με αποτέλεσμα να σχηματίζεται ευκολότερα
- ❑ Η χρήση ως διαλύτη του νερού μας δίνει την δυνατότητα να έχουμε πυκνά διαλύματα βάσης
- ❑ Επίσης επειδή το νερό έχει σχετικά υψηλό σημείο βρασμού η αντίδραση γίνεται σε υψηλότερη θερμοκρασία
- ❑ Πρόβλημα είναι ότι το σύστημα έχει αρχικά 2 φάσεις μια και δεν διαλύεται ο εστέρας στο υδατικό διάλυμα

β. Υδρόλυση ελαίου

- ❑ Χρησιμοποιείται ως διαλύτης η αιθανόλη με αποτέλεσμα το μίγμα να είναι σε μια φάση (ομογενές) και η αντίδραση να επιταχύνεται.
- ❑ Έχουμε χαμηλότερο σημείο βρασμού και άρα χαμηλότερη θερμοκρασία για την αντίδραση
- ❑ Πρέπει να έχουμε ως βάση το KOH που μπορεί να διαλυθεί κάπως ικανοποιητικά στην αιθανόλη δεν επιτυγχάνουμε όμως αρκετά υψηλές συγκεντρώσεις
- ❑ Τέλος το K^+ δεν σταθεροποιεί όσο το Na^+ την μεταβατική κατάσταση

3. Γενικά για την αντίδραση

Πυρηνόφιλη άκυλο υποκατάσταση



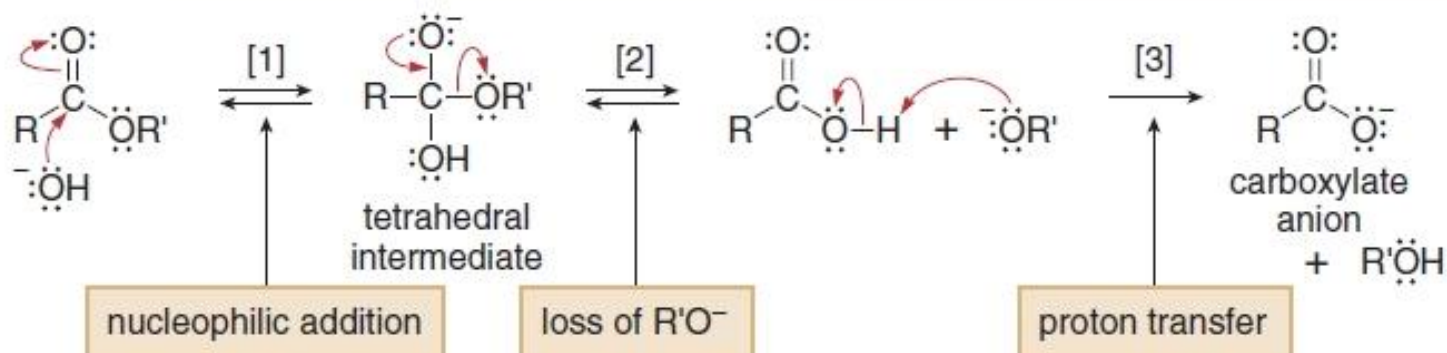
Δεν είναι εφικτό να παρασκευασθεί εστέρας σε βασικές συνθήκες γιατί η βάση αποπρωτονιώνει το καρβοξυλικό οξύ.

Γίνεται όμως η ανάποδη αντίδραση στις συνθήκες αυτές, ο σχηματισμός του καρβοξυλικού άλατος και της αλκοόλης

E5: Στην βασική υδρόλυση εστέρα περιμένουμε μεγάλη απόδοση, η αντίδραση θεωρείται πρακτικά μονόδρομη, γιατί;

3. Γενικά για την αντίδραση

Ο εστέρας δεν είναι πρωτονιωμένος (ώστε να αυξηθεί ο ηλεκτρονιόφιλος χαρακτήρας του) όμως αρκεί η ηλεκτρονιοφιλία που έχει ήδη ο καρβονυλικός άνθρακας μια και τώρα το πυρηνόφιλο είναι αρκετά δραστικό OH^- .

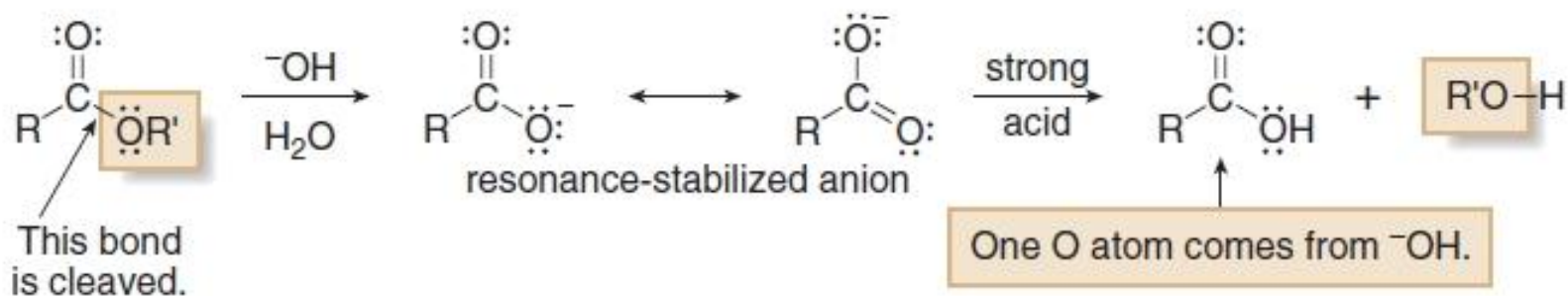


Το τετραεδρικό ενδιάμεσο που σχηματίζεται μπορεί να κινηθεί είτε δεξιά, είτε αριστερά. Όμως χωρίς την παρουσία ενός όξινου καταλύτη η αλκοόλη δεν μπορεί να αντιδράσει εύκολα με το καρβοξυλικό οξύ.

Η υδρόλυση θεωρείται αντίδραση προωθούμενη από βάση (base promoted) και όχι καταλυόμενη από βάση (base catalyzed) λόγω του ότι το πυρηνόφιλο προστίθεται στον εστέρα και παραμένει μέρος του προϊόντος. Συμμετέχει δηλαδή στην αντίδραση και δεν αναγεννάτε στην πορεία.

3. Γενικά για την αντίδραση

Το καρβοξυλικό ανιόν που σχηματίζεται σταθεροποιείται μέσω δομών συντονισμού με αποτέλεσμα να οδηγείται η ισορροπία προς τα δεξιά. Μόλις σχηματισθεί το καρβοξυλικό ανιόν μπορεί να πρωτονιωθεί με ένα ισχυρο οξύ και να σχηματίσει το καρβοξυλικό οξύ.



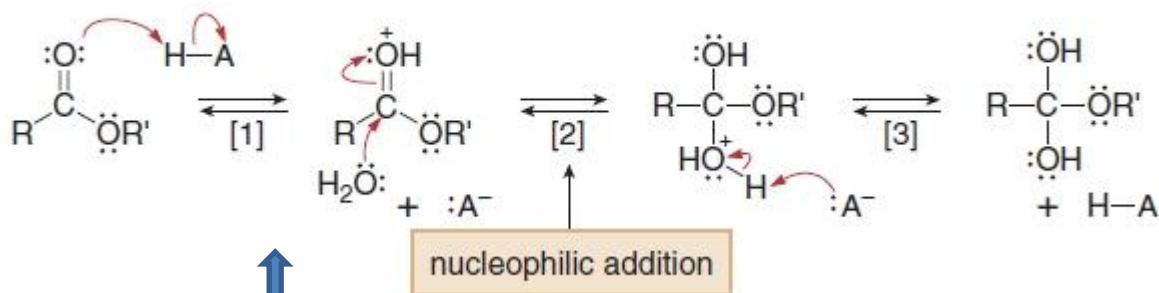
Στην ερώτηση από πού προέρχονται τα άτομα του οξυγόνου στο παραγόμενο οξύ επειδή σπάει ο εστερικός δεσμός το οξυγόνο της RO ομάδας πηγαίνει στην αλκοόλη, ενώ το οξύ δέχεται το O από το πυρηνόφιλο OH^{-} .

- A5:**
- α. Σταθεροποίηση του παραγόμενου καρβοξυλικού ανιόντος
 - β. Αδυναμία της παραγόμενης αλκοόλης να δράσει ως πυρηνόφιλο
- απουσία όξινου καταλύτη

3. Γενικά για την αντίδραση

Μηχανισμός όξινης υδρόλυσης εστέρα

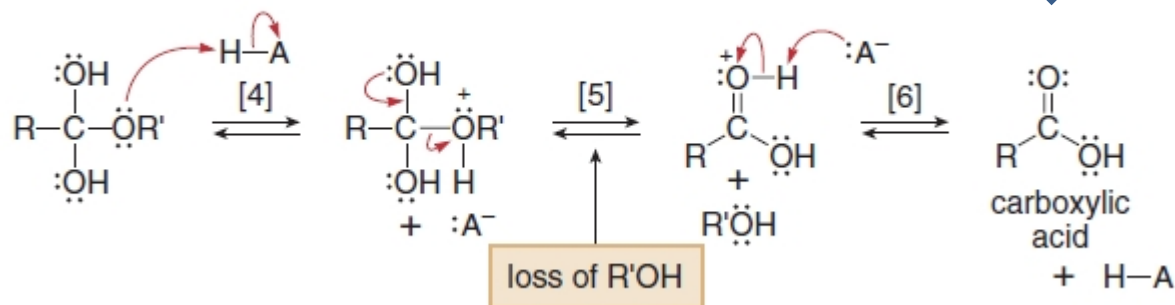
Part [1] Addition of the nucleophile H₂O



- **Protonation** in Step [1] makes the carbonyl group more electrophilic.
- **Nucleophilic addition of H₂O** forms a tetrahedral intermediate, and loss of a proton forms the neutral addition product (Steps [2]–[3]).

- Protonation of the OR' group in Step [4] forms a **good leaving group (R'OH)** that is **eliminated** in Step [5].
- Loss of a proton in Step [6] forms the carboxylic acid.

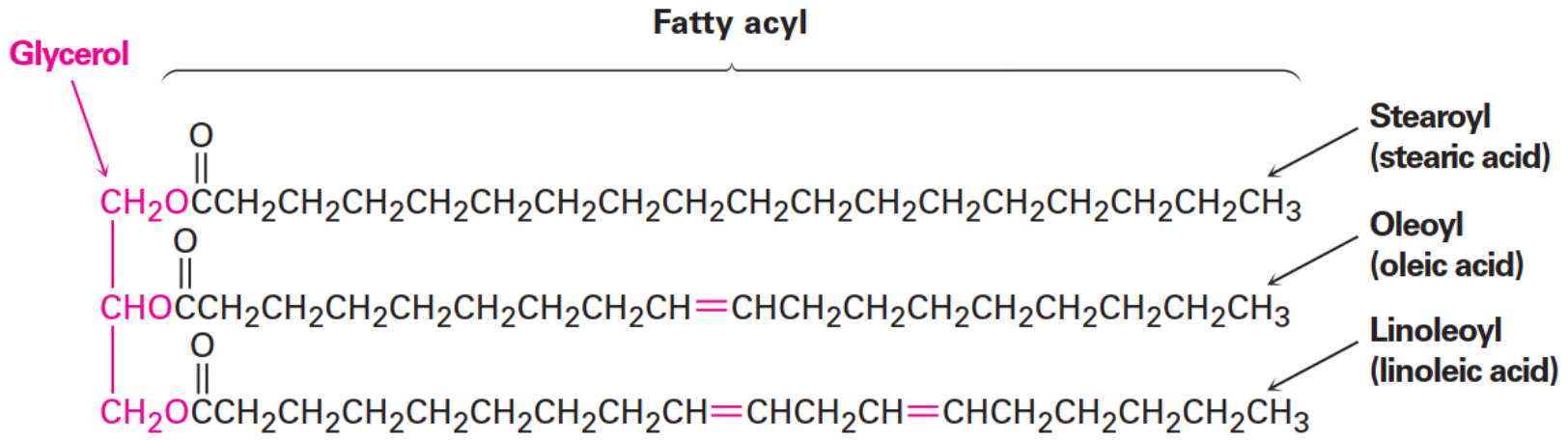
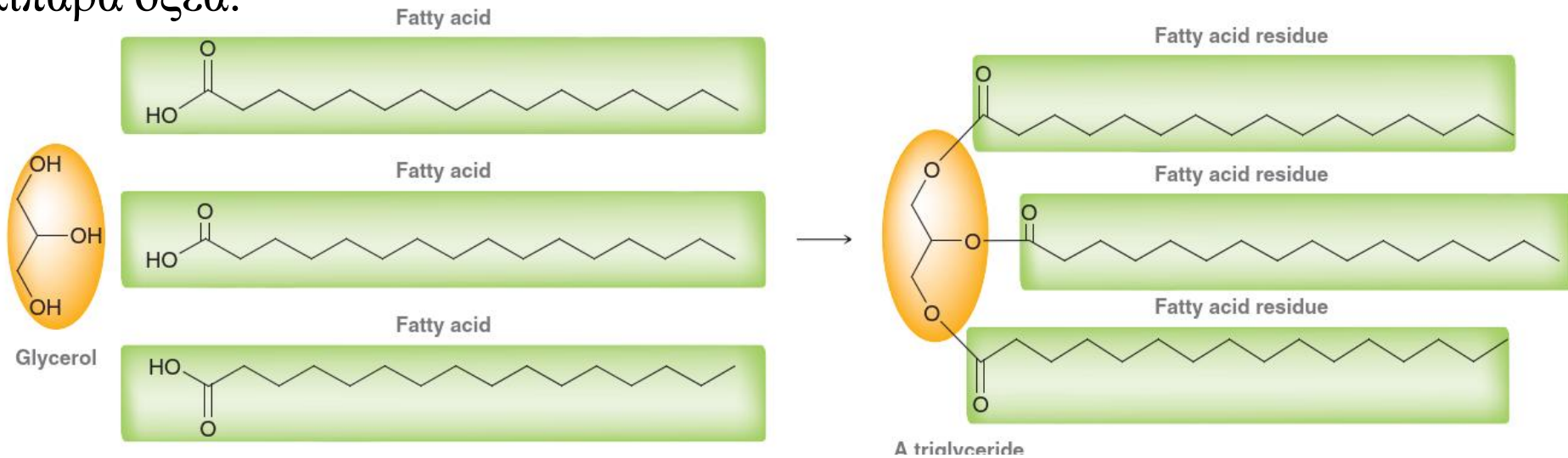
Part [2] Elimination of the leaving group R'OH



3. Γενικά για την αντίδραση

Στα λίπη και έλαια τα λιπαρά οξέα βρίσκονται κυρίως με την μορφή των γλυκεριδίων δηλαδή εστεροποιημένα με γλυκερίνη.

Επειδή τα γλυκερίδια υδρολύονται για διάφορους λόγους σε μικρότερο ή μεγαλύτερο βαθμό, πάντοτε στα φυσικά λίπη και λάδια υπάρχουν και ελεύθερα λιπαρά οξέα.



3. Γενικά για την αντίδραση

Αριθμός σαπωνοποίησης: Η συνολική ποσότητα των λιπαρών οξέων

Αριθμός οξύτητας: Η ποσότητα των ελευθέρων λιπαρών οξέων

Αριθμός εστέρων: Η ποσότητα των εστεροποιημένων οξέων

Ο αριθμός σαπωνοποίησης και ο αριθμός οξύτητας προσδιορίζονται, με χημική ανάλυση ενώ ο αριθμός εστέρων υπολογίζεται από τη σχέση :

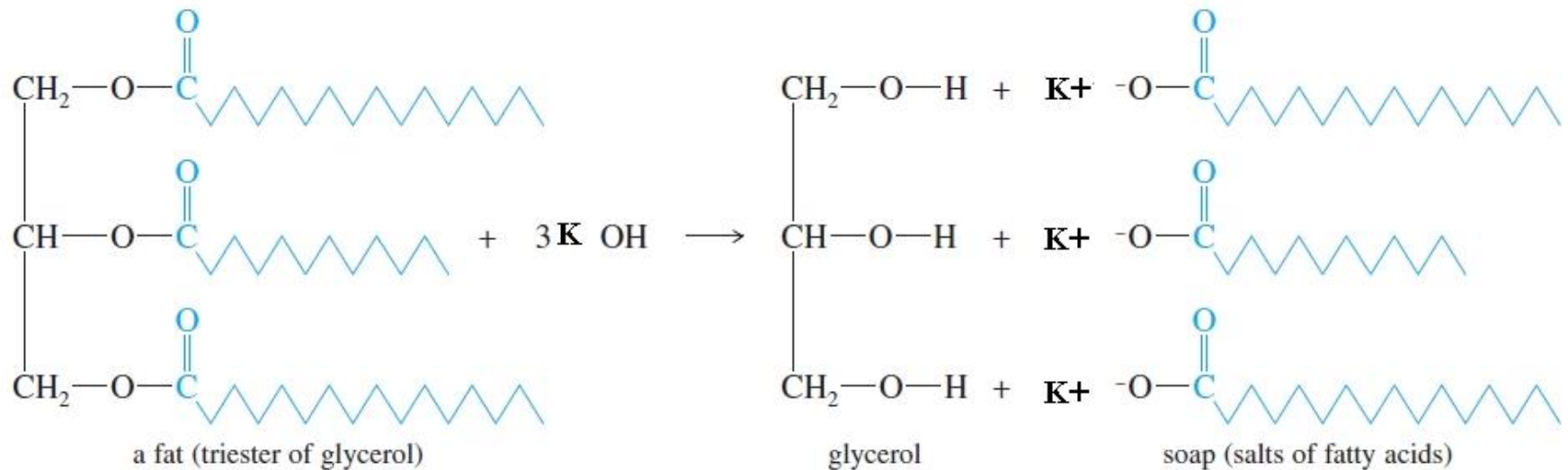
Αριθμός Εστέρων = Αριθμός Σαπωνοποίησης – Αριθμός Οξύτητας .

Για καθαρά Λιπαρά Οξέα ισχύει η σχέση :

Αριθμός Σαπωνοποίησης (Α.Σ.) = Αριθμός Οξύτητας (Α.Ο.)

3. Γενικά για την αντίδραση

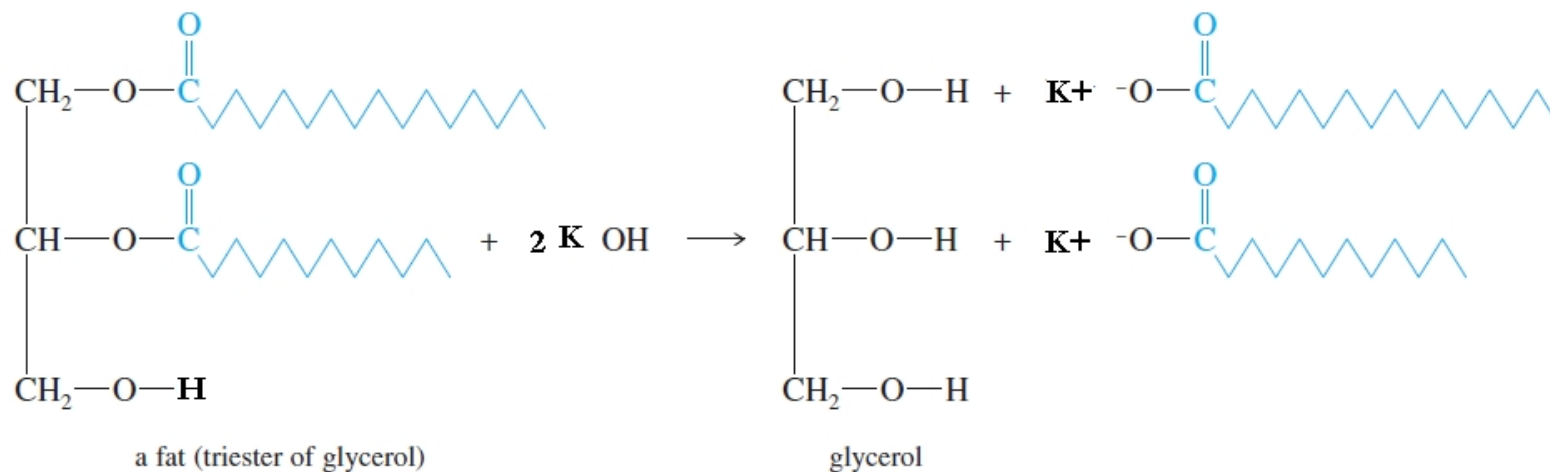
Αριθμός σαπωνοποίησης: είναι ο αριθμός των χλιοστογράμμων υδροξειδίου του Καλίου που απαιτούνται για τη σαπωνοποίηση ενός γραμμαρίου λιπαρής ύλης



Ποσότητα δείγματος λιπαρής ύλης διαλύεται σε ένα οργανικό διαλύτη, συνήθως αιθανόλη, και σαπωνοποιείται με επίδραση περίσσειας αιθανολικού διαλύματος, KOH η οποία και προσδιορίζεται. Με βάση αυτή υπολογίζεται ο αριθμός σαπωνοποίησης.

3. Γενικά για την αντίδραση

Έχουμε ένα α,β-διγλυκερίδιο κορεσμένου μονοκαρβοξυλικού οξέος με MB 176 ποιος είναι ο αριθμός σαπωνοποίησης του (MB KOH 56);



Με βάση τον ορισμό και την στοιχειομετρία της αντίδρασης έχουμε:
1 mol διγλυκεριδίου απαιτεί για πλήρη αντίδραση ένα 2 mol KOH
Το MB του διγλυκεριδίου είναι 408 επομένως:

Τα 408 gr οξέος απαιτούν 112 gr KOH

Το 1 gr οξέος απαιτεί x gr KOH

$\Rightarrow x = 112/408 = 0,275 \text{ gr} \text{ } \delta\lambda\delta \text{ } 275 \text{ mg}$

Ο αριθμός σαπωνοποίησης είναι **275**

3. Γενικά για την αντίδραση

Έχουμε κορεσμένο μονοκαρβοξυλικό οξύ με αριθμό σαπωνοποίησης 483 ποιο είναι το MB;



Με βάση τον ορισμό και την στοιχειομετρία της αντίδρασης έχουμε:

1 mol οξέος απαιτεί για πλήρη αντίδραση ένα mol KOH

Επίσης 1 gr οξέος απαιτεί 483 mgr KOH ή 0,483 gr

Άρα:

Τα MB gr οξέος απαιτούν 56 gr KOH

Το 1 gr οξέος απαιτεί 0,483 gr KOH

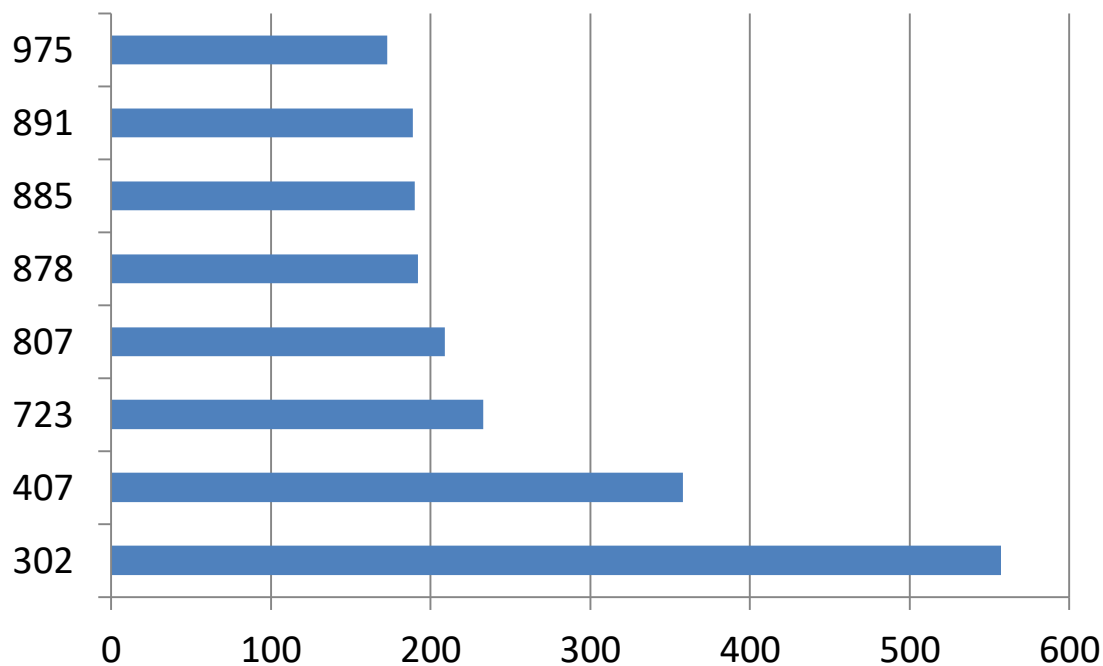
$$\Rightarrow MB = 56 / 0,483 = 116$$

Άρα $MB = 14v + 46 = 116 \Rightarrow v = 5$, άρα το οξύ είναι **$C_5H_{11}COOH$**

3. Γενικά για την αντίδραση

Πίνακας 1. Αριθμός Σαπωνοποίησης Ορισμένων Γλυκεριδίων.

Γλυκερίδιο	Μορ.βάρους	Α.Σ	Γλυκερίδιο	Μορ.βάρους	Α.Σ
Βουτυρίνη	302	557	Στεατίνη	891	189
Καπρυλίνη	407	358	Αραχιδίνη	975	173
Μυριστίνη	723	233	Ελαΐνη	885	190
Παλμιτίνη	807	209	Λινελαΐνη	878	192

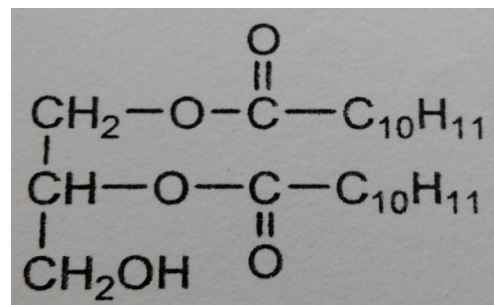


4. Ασκήσεις για αναφορά

1. Η άσκηση 7 του εργαστηριακού οδηγού στην σελίδα 47

2. Έχουμε ένα α,β-διγλυκερίδιο κορεσμένου μονοκαρβοξυλικού οξέος (ίδιο οξύ) με αριθμό σαπωνοποίησης A.Σ.=550. Να προσδιορισθεί ο συντακτικός τύπος του διγλυκεριδίου

3. Έχουμε το παρακάτω διγλυκερίδιο. Ποιος είναι ο αριθμός σαπωνοποίησης του MB KOH=56;



4. Δώστε τα προϊόντα που παράγονται από την επίδραση των παρακάτω αντιδραστηρίων σε τριγλυκερίδιο του ελαικού οξέος

(a) Excess Br₂ in CH₂Cl₂

(b) H₂/Pd

(c) NaOH/H₂O

(d) O₃, then Zn/CH₃CO₂H

(e) LiAlH₄, then H₃O⁺

(f) CH₃MgBr, then H₃O⁺

Βιβλιογραφία

Σχήματα, διαγράμματα ή εικόνες έχουν χρησιμοποιηθεί από τα παρακάτω συγγράμματα για καθαρά εκπαιδευτικούς σκοπούς

1. Organic Chemistry, L . G . WADE , JR 8th Edition Pearson 2013
2. Organic Chemistry, David Klein, 2nd Edition Wiley 2015
3. Organic Chemistry, Janice Gorzynski Smith, 3rd Edition Mc Graw Hill