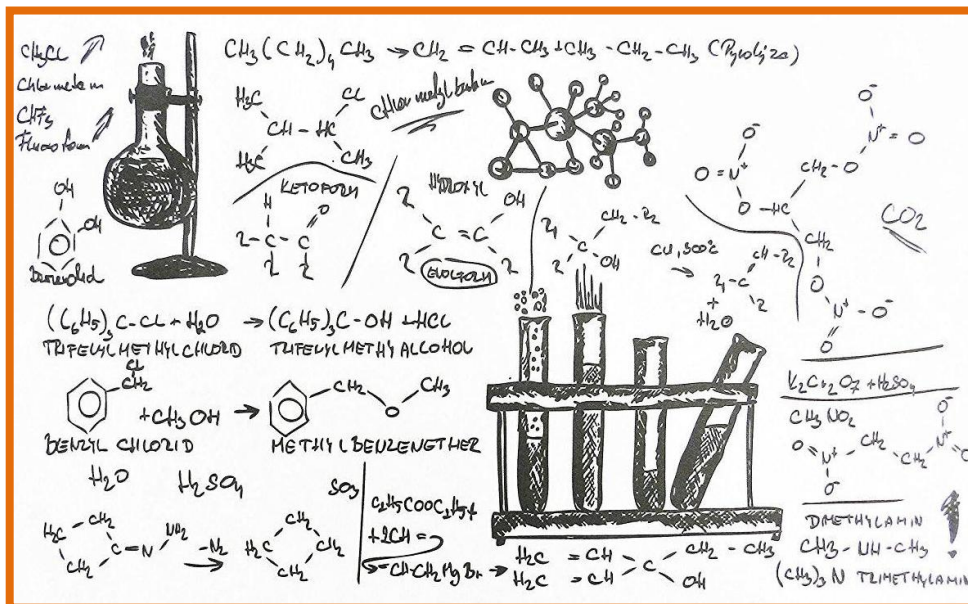


Εργαστήριο Οργανικής Χημείας II

Εαρινό εξάμηνο 2019-2020



Εργαστηριακή Άσκηση 8

Αντίδραση Εστεροποίησης

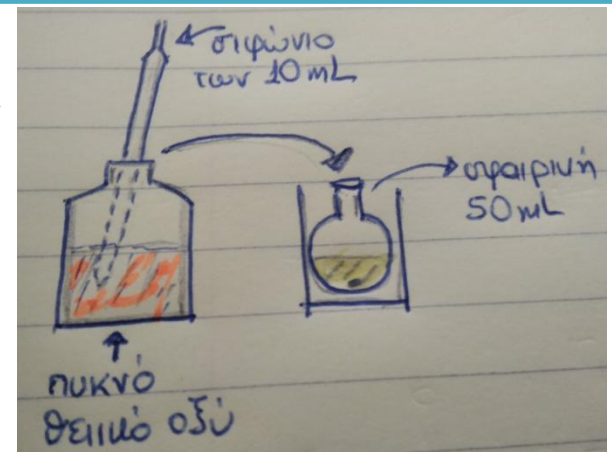
Δομή της παρουσίασης

1. Πειραματική διαδικασία
 - α. Σχεδιασμός πειραματικής διάταξης
 - β. Επεξεργασία μίγματος αντίδρασης
2. Σχήμα αντίδρασης μηχανισμός
3. Γενικά για την αντίδραση Εστεροποίησης
4. Ασκήσεις αναφοράς

1. Πειραματική διαδικασία: 1α. Σχεδιασμός πειραματικής διάταξης

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

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



4. 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 μιν



1. Πειραματική διαδικασία: 1β. Επεξεργασία μίγματος αντίδρασης

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.

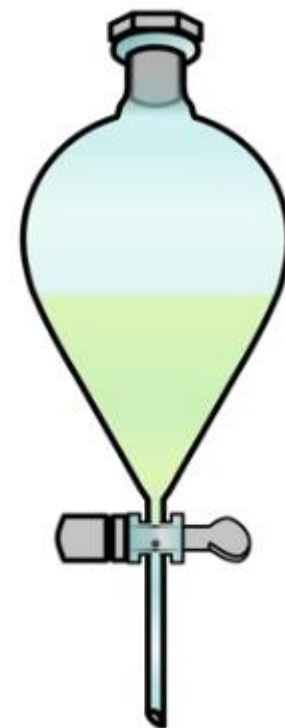
Το ποτήρι με το μίγμα κατόπιν ψύχεται με παγόλουτρο

Στην συνέχεια μεταφέρεται σε διαχωριστική χοάνη στην οποία προστίθενται επίσης 20 ml διαιθυλαιθέρα (από εκχύλιση) 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.



Τι υπήρχε στο μίγμα της αντίδρασης:

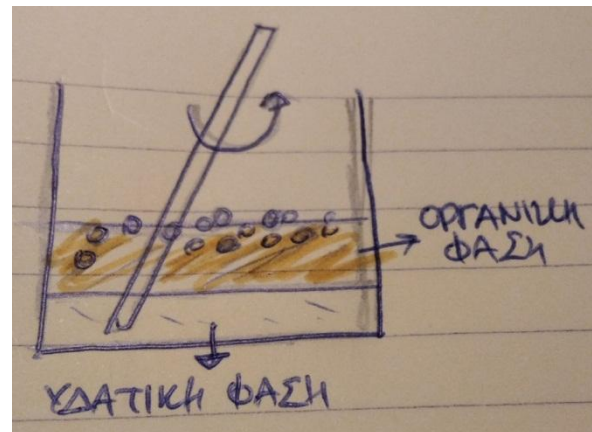
1. $\text{PhCOOCH}_2\text{CH}_3$, 2. H_2O , 3. PhCOOH , 4. H_2SO_4 , 5. $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ (πολύ)

Από αυτά το 1 και 3 έχουν πάει ποσοτικά στον αιθέρα, το 4 κυρίως στο νερό και το 5 κατανέμεται και στα δύο

1. Πειραματική διαδικασία: 1β. Επεξεργασία μίγματος αντίδρασης

Στην συνέχεια επεξεργαζόμαστε την οργανική φάση.

Στο ποτήρι ζέσης με την οργανική φάση 20 ml Na_2CO_3 10% w/v με σκοπό την απομάκρυνση των οξέων PhCOOH και θειικό οξύ. Ανάδευση με προσοχή αργά με υάλινη ράβδο (έκλυση φυσαλίδων)



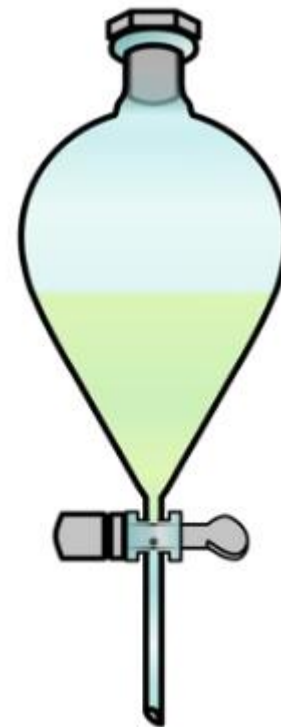
E1. Τι είδους αέριο είναι αυτό που εκλύεται;

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 Na_2CO_3 10% w/v και προχωράμε σε 2^η εκχύλιση. Πάλι η υδατική πηγαίνει στα απόβλητα

E2. Θα μπορούσε η εξουδετέρωση των οξέων να γίνει με την χρήση διαλύματος NaOH ;



1. Πειραματική διαδικασία: 1β. Επεξεργασία μίγματος αντίδρασης

A1. Είναι το CO_2 , παράγεται κατά την αντίδραση των οξέων με το Na_2CO_3
 $2\text{PhCOOH} + \text{Na}_2\text{CO}_3 \rightarrow 2\text{PhCOONa} + 2\text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$

$\text{H}_2\text{SO}_4 + \text{Na}_2\text{CO}_3 \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{CO}_2 + 2\text{H}_2\text{O}$

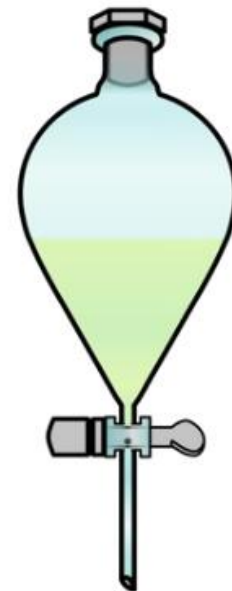
A2. Όχι γιατί το NaOH θα προκαλούσε υδρόλυση του σχηματισθέντος εστέρα

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

E3. Θα μπορούσε η αιθανόλη να απομακρυνθεί εξ αρχής από το μίγμα της αντίδρασης με απόσταξη;



Η οργανική φάση μεταφέρεται με προσοχή (να μην περάσει νερό από την χοάνη) σε στεγνή κωνική των 250 ml όπου προστίθενται 5 gr Na_2SO_4 . Η κωνική κλείνει με αλουμινόχαρτο και αφήνεται στην απαγωγό προς ξήρανση για 10 min.

1. Πειραματική διαδικασία: 1β. Επεξεργασία μίγματος αντίδρασης

A3. Παρότι περιορίζει πολύ την πολυπλοκότητα της επεξεργασίας, απομάκρυνση από το μίγμα της αντίδρασης της αιθανόλης θα μετατοπίσει την ισορροπία αριστερά και θα περιορίσει την απόδοση του εστέρα

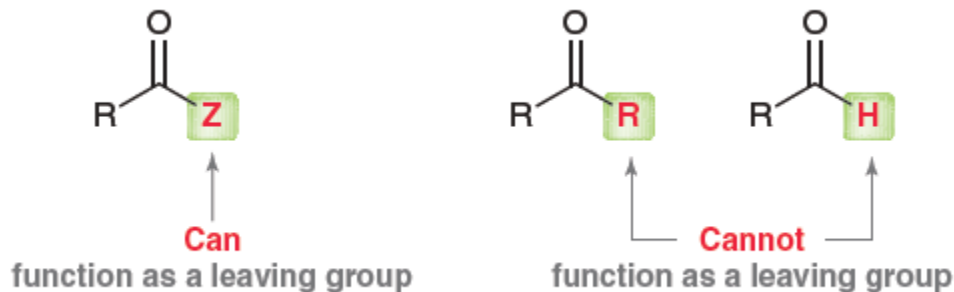
Η οργανική φάση στην συνέχεια διηθείται σε προζυγισμένη σφαιρική φιάλη των 50 ml με μαγνητάκι. Η κωνική και ο ηθμός εκπλένονται με 5 ml καθαρό διαιθυλαιθέρα



Ο διαλύτης αποστάζεται σε περιστροφικό εξατμιστήρα και η σφαιρική ζυγίζεται για την εύρεση του παραγόμενου εστέρα

Στην συνέχεια προστίθενται στην σφαιρική φιάλη 5ml διαλύματος NaOH 3M και το διάλυμα φυλάσσεται για το επόμενο πείραμα.

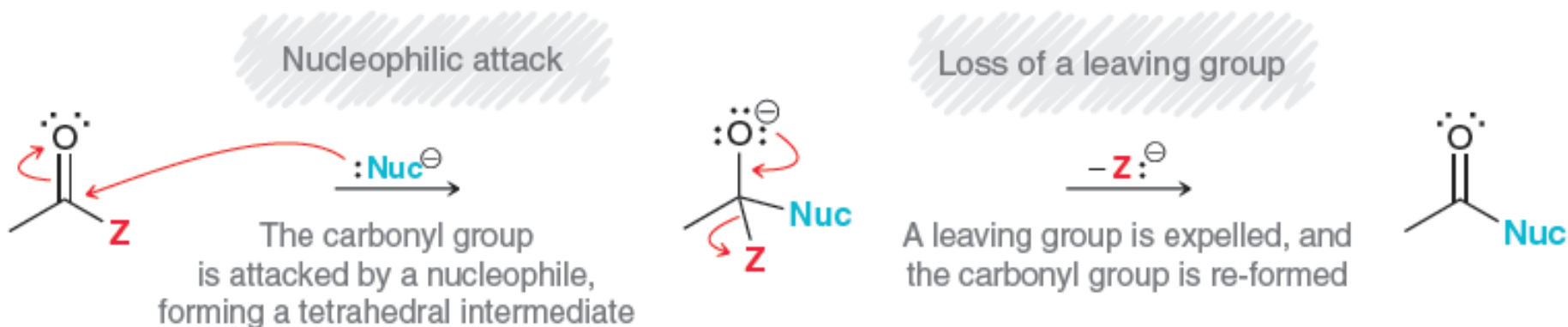
2. Θεωρητικό μέρος: Εστεροποίηση



Πυρηνόφιλη άκυλο υποκατάσταση

Υπό όξινες συνθήκες είναι γνωστή ως εστεροποίηση κατά Fischer.

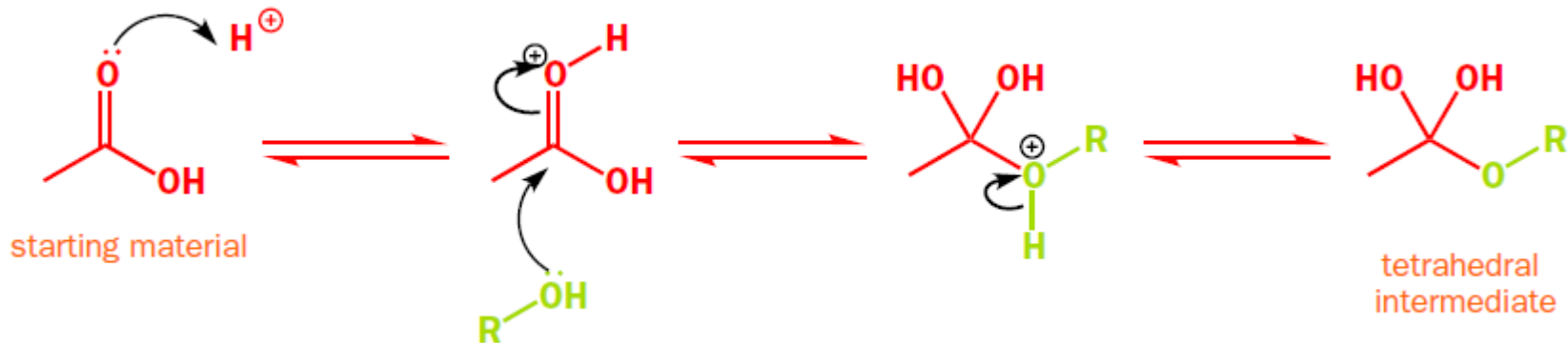
- Αντίδραση πυρηνόφιλης άκυλο υποκατάστασης.
- Πυρηνόφιλο είναι η αλκοόλη και αποχωρούσα ομάδα είναι το $-OH$, το οποίο αποχωρεί υπό μορφή H_2O .
- Η εστεροποίηση Fischer είναι αντίδραση ισορροπίας.



2. Θεωρητικό μέρος: Εστεροποίηση

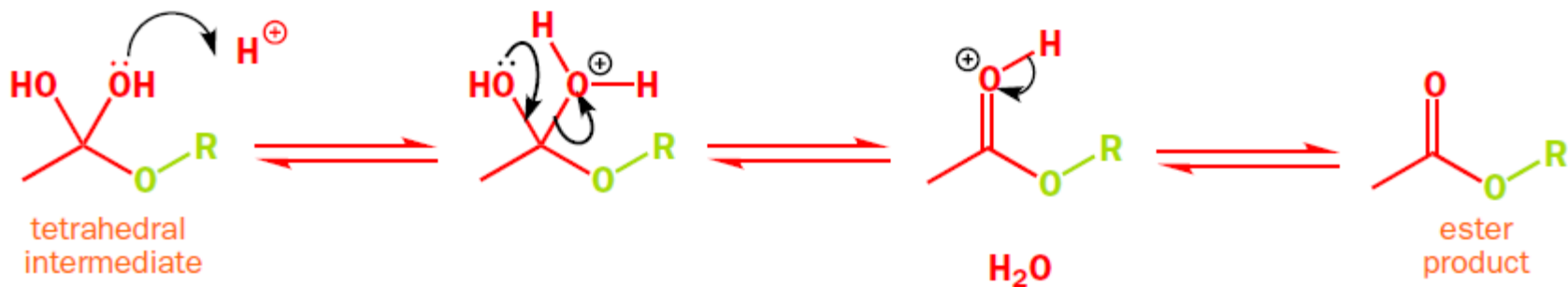
1. Πρωτονίωση του καρβονυλίου το μετατρέπει σε ισχυρό ηλεκτρονιόφιλο

acid-catalysed ester formation: forming the tetrahedral intermediate



2. Σχηματίζεται ένα τετραεδρικό ενδιάμεσο που είναι ιδιαίτερα ασταθές

acid-catalysed ester formation (continued)

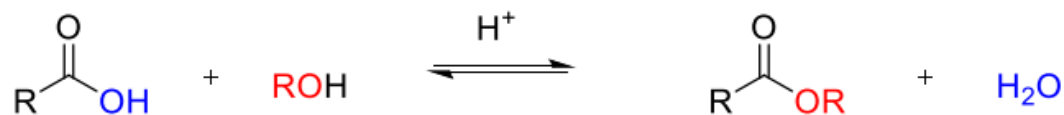


Πρωτονίωση του ενδιάμεσου μπορεί να γίνει σε οποιοδήποτε από τα οξυγόνα. Αν γίνει σε OH οδηγούμαστε στον εστέρα, αν γίνει στο RO οδηγούμαστε στα αρχικά αντιδραστήρια

E5. Η αντίδραση θα μπορούσε να γίνει εάν δεν προσθέταμε π. θειικό οξύ;

2. Θεωρητικό μέρος: Εστεροποίηση

Η αντίδραση είναι αμφίδρομη όπως είδαμε και οδηγείται σε ισορροπία. Παράλληλα είναι ελάχιστα εξώθερμη με αποτέλεσμα η K_c να είναι ουσιαστικά ανεξάρτητη από την θερμοκρασία. Πρακτικά για μεγάλο αριθμό αντιδράσεων έχει την τιμή 4



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

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

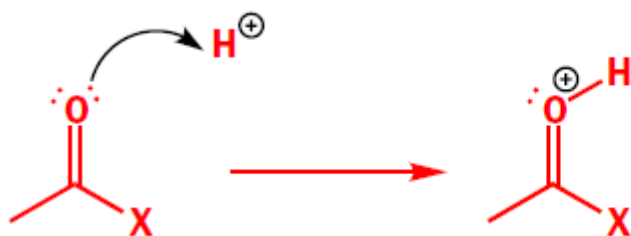
Για την αύξηση της απόδοσης: 1. Προσθήκη περίσσειας από ένα αντιδραστήριο, 2 Απομάκρυνση ενός από τα προϊόντα

Η μετατόπιση της ισορροπίας δεξιά στο σημερινό πείραμα γίνεται κυρίως με την χρησιμοποίηση αυξημένης ποσότητας αιθανόλης

2. Θεωρητικό μέρος: Εστεροποίηση

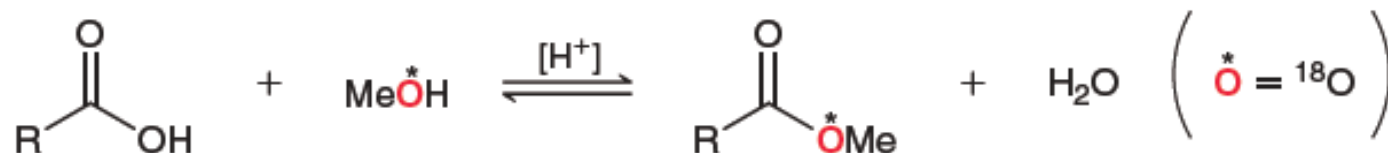
A5. Το π. θειικό οξύ παίζει καθοριστικό ρόλο. Εάν δεν υπήρχε δεν θα γινόταν η αντίδραση

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



protonated carbonyl group is a powerful electrophile

Επιβεβαίωση της μηχανιστικής πορείας



2. Θεωρητικό μέρος: Εστεροποίηση

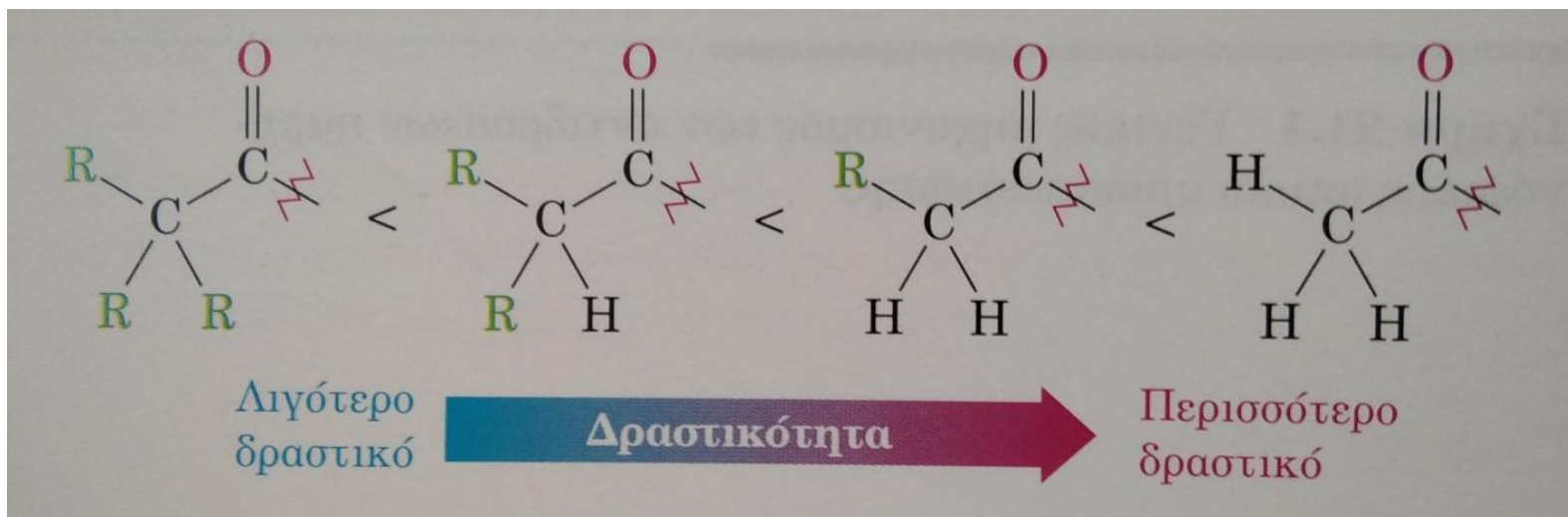
Δραστικότητα κατά την πυρηνόφιλη άκυλο υποκατάσταση

Το σημαντικό για την ταχύτητα της αντίδρασης στάδιο στην εστεροποίηση είναι ο σχηματισμός του τετραεδρικού ενδιάμεσου. Δηλαδή η ταχύτητα εξαρτάται από την ευκολία του πυρηνόφιλου να πλησιάσει τον ηλεκτρονιόφιλο άνθρακα στην καρβonyλομάδα.

Σε αυτό παίζουν μεγάλο ρόλο στερεοχημικοί και ηλεκτρονικοί παράγοντες.

1. Στερεοχημικοί λόγοι

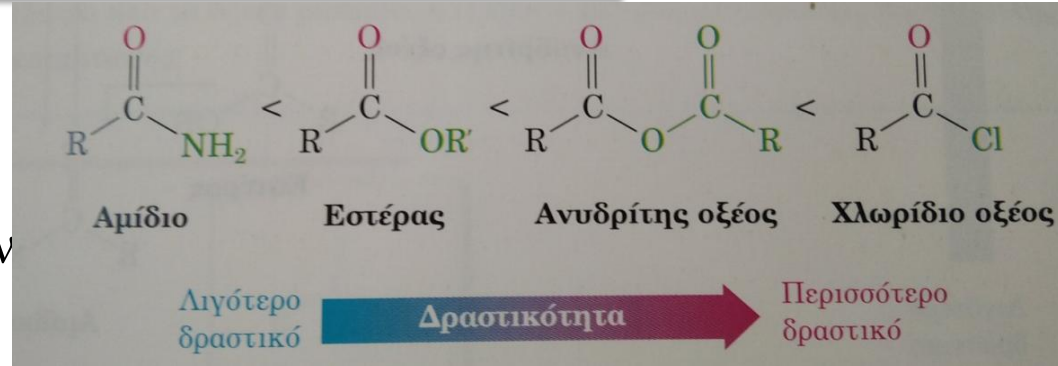
Αύξηση του όγκου των υποκατάστατων ελαττώνει την ταχύτητα



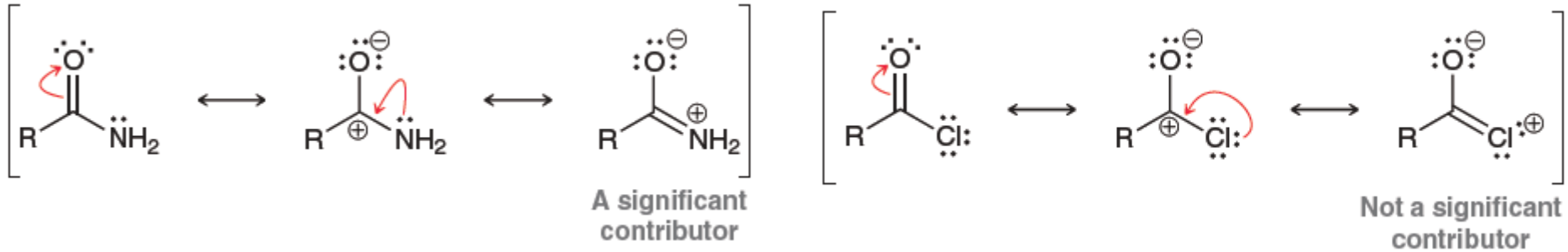
2. Θεωρητικό μέρος: Εστεροποίηση

Δραστικότητα κατά την πυρηνόφιλη άκυλο υποκατάσταση:

2. Ηλεκτρονικοί παράγοντες
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.



$U_1 \gg U_2$

1. Αυξημένη στερεοχημική παρεμπόδιση, 2. -I ηλεκτρονικό φαινόμενο από το Cl

4. Ασκήσεις για αναφορά

1. Σε ένα δοχείο που περιέχει 1 mol HCOOH και 3 mol CH_3COOH προστίθενται 2,5 mol CH_3OH 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

2. Εάν στο 5-υδροξυπεντανοϊκό οξύ προστεθεί όξινος καταλύτης, συμβαίνει μια ενδομοριακή εστεροποίηση. Ποια είναι η δομή του προϊόντος; Γράψτε την αντίδραση.

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