

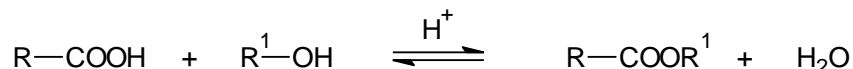


Estryfikacja

Symbol	Nazwa otrzymywanego preparatu	strona
	Estryfikacja – część teoretyczna	2
E1	Octan butylu	4
E2	Octan etylu	5
E3	Mrówczan etylu	6
E4	<i>p</i> -nitrobenzoesan etylu	7
E5	<i>p</i> -hydroksybenzoesan metylu	8

Estryfikacja

Estry stanowią jedną z najbardziej rozpowszechnionych w przyrodzie klas związków. Zaliczamy do nich woski, stanowiące estry wyższych alkoholi monowodorotlenowych i wyższych kwasów tłuszczowych), tłuszcze będące estrami glicerolu i kwasów tłuszczowych, fosfolipidy oraz związki zapachowe, odpowiedzialne za zapach wielu kwiatów i owoców. Związki te otrzymujemy w reakcji kondensacji, nazywanej w tym przypadku reakcją estryfikacji (patrz rozdział „Kondensacja”).



Metody otrzymywania estrów:

Podstawową metodą otrzymywania estrów jest reakcja Fischera, w której ester powstaje w wyniku reakcji kwasu karboksylowego z alkoholem w obecności katalitycznych ilości kwasu nieorganicznego. Ponieważ reakcja estryfikacji jest reakcją odwracalną, w celu zwiększenia wydajności reakcji stosuje się techniki pozwalające na usuwanie ze środowiska reakcji powstającej wody lub organicznego produktu reakcji. Można to osiągnąć poprzez dodatek do reakcji kwasu siarkowego(VI), który poza działaniem katalizującym reakcję estryfikacji, wiąże również wodę, przesuując stan równowagi w stronę tworzenia produktów reakcji. Usuwanie wody ze środowiska reakcji można również osiągnąć poprzez stosowanie bezwodnych soli nieorganicznych np. chlorku wapnia. Z kolei w celu usunięcia z reakcji powstającego estru można wykorzystać destylację.

Estry można również uzyskać na drodze:

- reakcji soli kwasów organicznych z halogenkami alkilowym,
- acylowania alkoholi lub fenoli za pomocą bezwodników lub chlorków kwasowych (patrz rozdział „Acyłacja”),
- transestryfikacji, polegającej na wymianie grup alkoksylowych (-OR¹) między estrem a alkoholem, w wyniku czego powstaje nowy ester i inny alkohol,
- działania kwasów organicznych na węglowodory nienasycone,
- reakcji addycji alkoholi do ketenów,
- działania alkoholu na nityl w obecności stężonego kwasu siarkowego(VI),
- estryfikacji kwasu diazometanem.

Estry bardzo łatwo ulegają reakcji hydrolizy, zarówno w środowisku kwaśnym jak i zasadowym (reakcja zmydlania, saponifikacji). Estry w reakcji z amoniakiem lub aminami ulegają przekształceniu w amid (reakcja aminolizy). Z kolei w reakcjach ze związkami Grignarda uzyskuje się alkohole III-rzędowe, a w przypadku mrówczanów II-rzędowe.

Uwagi bezpieczeństwa

Reakcje estryfikacji często wymagają ogrzewania do wrzenia lotnych, łatwopalnych i toksycznych substancji, takich jak etanol i metanol, dlatego należy zwrócić szczególną uwagę na prawidłowy montaż chłodnic zwrotnych i destylacyjnych, a także odpowiedni przepływ wody w chłodnicach, aby pary rozpuszczalników nie ulatniały się z aparatury. Stężony kwas siarkowy(VI) stosowany do estryfikacji jest silnie żrący i może powodować poważne oparzenia i uszkodzenia wzroku, dlatego należy zachować szczególną ostrożność przy odmierzaniu, dodawaniu i ogrzewaniu mieszanin, które go zawierają.

Komentarz do preparatów

Zebrane preparaty stanowią przykłady estryfikacji metodą Fischera, w której kwas karboksylowy reaguje z alkoholem wskutek ogrzewania ze stężonym kwasem siarkowym(VI) (preparaty E1, E2, E4 i E5) lub innym czynnikiem usuwającym wodę ze środowiska reakcji, takim jak bezwodny chlorek wapnia używany w syntezie mrówczanu etylu (E3). Należy zwrócić uwagę na przyczynę zastosowania w tej syntezie bezwodnego chlorku wapnia, zamiast stężonego kwasu siarkowego. Substrat tej reakcji, kwas mrówkowy, jest bardzo podatny na utlenianie, któremu może ulegać pod wpływem stężonego H_2SO_4 .

Octan butylu (preparat E1) to przykład estru, który jest znacząco gorzej rozpuszczalny w wodzie niż substraty, z których powstaje i dzięki temu można go łatwo oczyścić przez ekstrakcję, bez konieczności destylacji.

W syntezie octanu etylu (E2) i mrówczanu etylu (E3) do oczyszczania produktu wykorzystuje się niską temperaturę wrzenia tych estrów, które są oddestylowywane z mieszaniny reakcyjnej jeszcze w czasie trwania reakcji. Usuwanie produktu z mieszaniny reakcyjnej przez destylację pozwala na przesunięcie równowagi chemicznej i całkowite przereagowanie substratów.

Procedura oczyszczania octanu etylu (preparat E2) pokazuje, jak nieprzereagowany etanol można usunąć przez ekstrakcję stężonym wodnym roztworem chlorku wapnia, natomiast w przypadku mrówczanu etylu (E3) do oczyszczania estru wykorzystuje się destylację z nad bezwodnego węgla potasu, co poprawia czystość uzyskiwanego destylatu (węglan potasu wiąże zarówno nieprzereagowany kwas mrówkowy, wodę, jak i etanol).

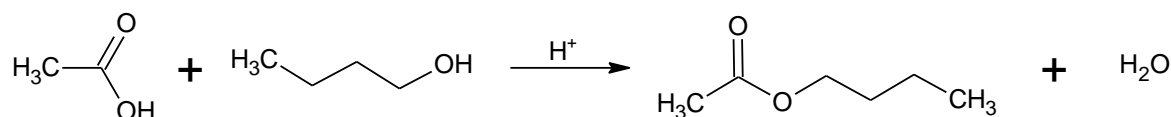
Dwa ostatnie preparaty – *p*-nitrobenzoesan etylu (E4) i *p*-hydroksybenzoesan etylu (E5) to przykłady estrów kwasów aromatycznych, które w odróżnieniu od wcześniejszych związków są ciałami stałymi. Dzięki temu estry te można wytrącić w zimnej wodzie, a następnie oczyszczać przez krystalizację. Należy jednak pamiętać o łatwo przebiegających reakcjach hydrolizy i transestryfikacji w związku z czym oczyszczanie należy przeprowadzać w możliwie krótkim czasie.

Estryfikacja

Octan butylu

[wg IUPC - octan butylu]

E1



Odczynniki do reakcji		Oczyszczanie
Butan-1-ol	15 cm ³	* Wodorowęglan sodu (roztwór nasycony) – 10 cm ³ * Siarczan(VI) magnezu bezwodny do suszenia
Kwas octowy lodowaty	20 cm ³	
Kwas siarkowy(VI) stężony	0,3 cm ³	

Zalecenia

Dla otrzymanego produktu po dokładnym wysuszeniu należy zmierzyć temperaturę wrzenia.

Dla otrzymanego związku należy zinterpretować widma spektroskopowe otrzymane od asystenta.

BHP

1. Pary alkoholu butylowego drażnią błony śluzowe.
2. Kwas octowy jest substancją łatwo palną; w kontakcie ze skórą powoduje poważne oparzenia. Pary kwasu octowego drażnią błony śluzowe.
3. Kwas siarkowy(VI) stężony jest substancją żrącą, powodującą oparzenia.

Synteza

W celu prawidłowego wykonania ćwiczenia, **należy używać suchego szkła.**

Do kolby okrągłodennej o pojemności 100 cm³ wprowadza się, przy jednoczesnym mieszaniu, 15 cm³ butan-1-olu, 20 cm³ lodowatego kwasu octowego zadanego 0,3 cm³ stężonym kwasem siarkowym(VI) oraz kamyczki wrzenne. Kolbę zaopatruje się w chłodnicę zwrotną i ogrzewa do łagodnego wrzenia mieszaniny reakcyjnej przez 2 godziny.

Izolacja produktu reakcji i oczyszczanie

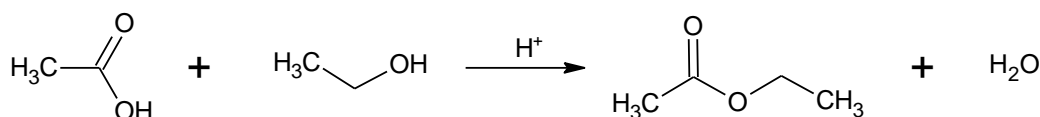
Po 2 godzinach grzania mieszaniny, płaszcz grzejny należy usunąć i dopiero po ochłodzeniu (do temperatury bliskiej pokojowej) można zdemontować chłodnicę i przenieść zawartość kolby do rozdzielacza, w którym znajduje się 80 cm³ zimnej wody. Mieszaninę wytrząsa się i oddziela dolną warstwę wodną. Pozostały w rozdzielaczu octan butylu przemywa się kolejno, najpierw 30 cm³ wody, a następnie 10 cm³ nasyconym roztworem wodorowęglanu sodu (w celu pozbycia się resztek nieprzereagowanego kwasu octowego). Dodanie wodorowęglanu powoduje wydzielenie się dwutlenku węgla, który należy systematycznie uwalniać z rozdzielacza poprzez uchylanie korka (**bardzo ostrożnie przy wstrząsaniu!**). Wytrząsanie z wodorowęglanem prowadzi się do momentu, gdy CO₂ nie będzie się już wydzielał. Na koniec warstwę estrową należy przepłukać 20 cm³ wody. Surowy octan butylu suszy się za pomocą bezwodnego siarczanu(VI) magnezu. Uzyskaną mieszaninę należy delikatnie zdekantować do **suchego** cylindra w celu zmierzenia objętości.

Estryfikacja

Octan etylu

[wg IUPC – octan etylu]

E2



Odczynniki do reakcji		Oczyszczanie
Etanol	55 cm ³	* Chlorek wapnia (bezwodny) 15 g * Siarczan(VI) magnezu bezwodny do suszenia * Węglan sodu 2%
Kwas octowy lodowaty	30 cm ³	
Kwas siarkowy(VI) stężony	5,5 cm ³	

Zalecenia

Dla otrzymanego produktu po dokładnym wysuszeniu należy zmierzyć temperaturę wrzenia.

Dla otrzymanego związku należy zinterpretować widma spektroskopowe otrzymane od asystenta.

BHP

1. Kwas octowy jest substancją łatwo palną; w kontakcie ze skórą powoduje poważne oparzenia. Pary kwasu octowego drażnią błony śluzowe.
2. Kwas siarkowy(VI) stężony jest substancją żrącą, powodującą oparzenia.
3. Octan etylu jest łatwo palny i drażniący. Pary mogą wywoływać uczucie senności i zawroty głowy.
4. Etanol jest substancją wysoce łatwo palną.

Synteza

W celu prawidłowego wykonania ćwiczenia, **należy używać suchego szkła**

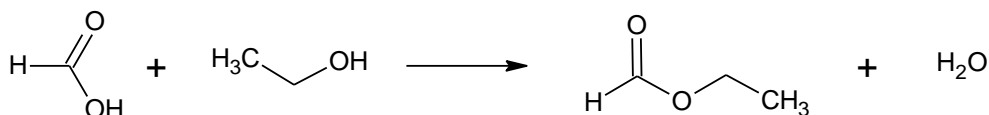
Do dwuszyjnej kolby okrągłodennej o pojemności 250 cm³ wlewa się 8 cm³ etanolu i chłodząc kolbę wodą, dodaje powoli 5,5 cm³ stężonego kwasu siarkowego(VI). Do kolby wrzuca się kamyczki wrzenne, a następnie montuje się w kolbie wkraplacz i chłodnicę destylacyjną. Termometr umieszczony w chłodnicy powinien być zamontowany w taki sposób, aby sięgał pod powierzchnię cieczy w kolbie. Całość ogrzewa się w elektrycznym płaszczu grzejnym. Po osiągnięciu temperatury 120°C wkrapla się mieszaninę sporządzoną z 30 cm³ kwasu octowego i 47 cm³ etanolu z szybkością równą szybkości oddestylowania estru, stale utrzymując temperaturę 120°C (w wyższej temperaturze powstaje także eter dietylowy). Odbieralnik (kolbka stożkowa z wąską szyją zabezpieczona zwitkiem waty) powinien być umieszczony w naczyniu z wodą i lodem aby nie dopuścić do parowania dość lotnego estru. Reakcja trwa około 2 godzin.

Izolacja produktu reakcji i oczyszczanie

Destylat oprócz octanu etylu zawiera nie zmieniony kwas octowy i etanol. Dla usunięcia kwasu octowego zubożniona się destylat w rozdzielaczu 2% roztworem węglanu sodu, tak żeby warstwa estrowa wykazała odczyn obojętny wobec papierka wskaźnikowego. Warstwę wodną oddziela się i odrzuca, a warstwę estrową wytrząsa z wodnym roztworem chlorku wapnia (15 g CaCl₂ w 20 cm³ wody) dla usunięcia etanolu. Ester oddziela się starannie od roztworu CaCl₂ i suszy w zamkniętej kolbce stożkowej nad bezwodnym siarczanem(VI) magnezu. Uzyskaną mieszaninę dekantuje się do suchego cylindra w celu zmierzenia objętości. W celu podwyższenia czystości można dodatkowo otrzymany produkt przedestylować.

Estryfikacja

Mrówczan etylu [wg IUPC – mrówczan etylu] E3



Odczynniki do reakcji		Oczyszczanie
Etanol	11,7 cm ³	* Węglan potasu bezwodny 1,7 g
Kwas mrówkowy 85%	9 cm ³	
Chlorek wapnia bezwodny	2 g	

Zalecenia

Dla otrzymanego produktu po dokładnym wysuszeniu należy zmierzyć temperaturę wrzenia.
Dla otrzymanego związku należy zinterpretować widma spektroskopowe otrzymane od asystenta.

BHP

1. Kwas mrówkowy powoduje podrażnienie skóry i śluzówki, w większych stężeniach poważne poparzenia.
2. Etanol jest substancją wysoce łatwo palną.

Synteza

W celu prawidłowego wykonania ćwiczenia, **należy używać suchego szkła.**

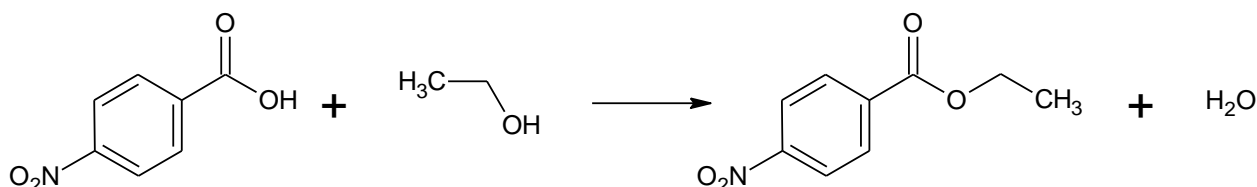
W kolbie okrągłodennej o pojemności 100 cm³ zaopatrzonej w deflegmator typu Vigreux, połączony z chłodnicą destylacyjną, umieszcza się 11,7 cm³ etanolu, 9 cm³ 85% roztworu kwasu mrówkowego i 2 g chlorku wapnia. Do kolby dodaje się kamyczki wrzenne i kolbę ogrzewa się powoli na łaźni wodnej. Destylację prowadzi się w temperaturze wrzenia łaźni wodnej, zbierając frakcję o temperaturze 50-55°C. Należy utrzymywać niewielką szybkość destylacji, aby z estrem nie destylował alkohol etylowy (szybkość destylacji reguluje się temperaturą łaźni). Orientacyjny czas wycieku destylatu to 1 godzina. Odbieralnik (kolbka stożkowa z wąską szyją zabezpieczona zwitkiem waty) powinien być umieszczony w naczyniu z wodą i lodem aby nie dopuścić do parowania dość lotnego estru. Uzyskany produkt należy przelać do suchego cylindra w celu zmierzenia jego objętości.

Izolacja produktu reakcji i oczyszczanie

Ester można oczyścić się przez destylację nad bezwodnego węglanu potasu. W tym celu do kolby okrągłodennej o pojemności 100 cm³ zaopatrzonej w chłodnicę Liebiga wprowadza się surowy ester, do którego dodaje się 1,7 g bezwodnego węglanu potasu, a także parę kuleczek wrzennych. Mieszaninę ogrzewa się w łaźni wodnej i destyluje. Mrówczan etylu zbiera się w przedziale temperaturowym 53 - 54°C do kolby stożkowej umieszczonej w naczyniu z lodem.

Estryfikacja

p-Nitrobenzoesan etylu [wg IUPC - 4-nitrobenzoesan etylu] **E4**



Odczynniki do reakcji		Oczyszczanie
Kwas <i>p</i> -nitrobenzoesowy	2,5 g	* Węglan sodu 5% 10 cm ³ * Etanol
Etanol	15 cm ³	
Kwas siarkowy(VI) stężony	5,5 cm ³	

Zalecenia

Dla otrzymanego produktu po dokładnym wysuszeniu należy zmierzyć temperaturę topnienia.
Dla otrzymanego związku należy zinterpretować widma spektroskopowe otrzymane od asystenta.

BHP

1. Kwas siarkowy(VI) stężony jest substancją żrącą, powodującą oparzenia.
2. Etanol jest substancją wysoce łatwo palną.
3. Przesącz po krystalizacji zlać do butelki z napisem „Zlewki etanolowe”.

Synteza

W celu prawidłowego wykonania ćwiczenia, **należy używać suchego szkła.**

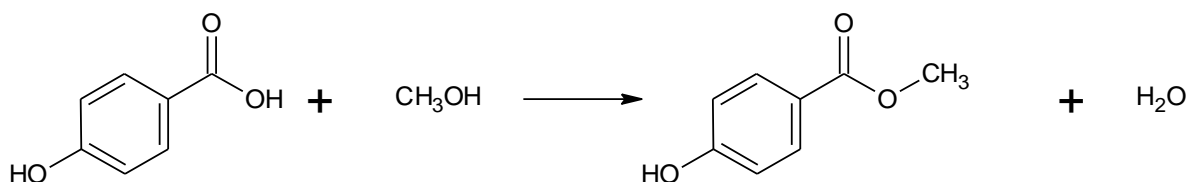
W kolbie okrągłodennej, o pojemności 100 cm³, umieszcza się 2,5 g kwasu *p*-nitrobenzoesowego, 15 cm³ etanolu i 5,5 cm³ stężonego H₂SO₄ oraz kilka kamyczków wrzennych. Kolbę zaopatruje się w chłodnicę zwrotną, umieszcza nieco nad płaszczem grzewczym (mieszanina łatwo ulega zwęgleniu) i ogrzewa w przez 0,5 godziny utrzymując stan łagodnego wrzenia. Po wyjęciu z płaszcza grzejjego, zaraz po ustaniu wrzenia, produkt reakcji wlewa się do zlewki o pojemności 200 cm³, zawierającej 20 cm³ wody odlanej spod lodu (należy odmierzyć ok. 40 cm³ zimnej wody, wrzucić do niej kilka kawałków pokruszonego lodu, mieszać przez 2-3 minuty, tak aby całość miała temperaturę ok. 0°C i odlać tak ochłodzoną wodę). Wydzielony ester odsącza się na lejku Büchnera i przemywa małą ilością zimnej (przygotowanej jak wyżej) wody.

Izolacja produktu reakcji i oczyszczanie

W celu oczyszczenia otrzymanego estru, w zlewce o pojemności 100 cm³ najpierw rozciera się osad z 10 cm³ 5% roztworu Na₂CO₃ i ponownie odsącza na lejku Büchnera, przemywając **zimną** wodą. Jeszcze wilgotny surowy produkt rozpuszcza się w temperaturze wrzenia, pod chłodnicą zwrotną, w jak najmniejszej ilości etanolu, dodaje przez chłodnicę wodę do lekkiego zmętnienia, a następnie usuwa zmętnienie kilkoma kroplami etanolu. Roztwór sączy się przez lejek z sączkiem karbowanym. Przesącz chłodzi w mieszaninie oziębiającej (lód + woda). Otrzymany osad odsącza się na lejku Büchnera i suszy.

Estryfikacja

p-hydroksybenzoesan metylu [wg IUPC - *p*-hydroksybenzoesan metylu] **E5**



Odczynniki do reakcji		Oczyszczanie
Metanol	5 cm ³	* Etanol
Kwas <i>p</i> -hydroksybenzoesowy	3,5 g	
Kwas siarkowy(VI) stężony	1,5 cm ³	

Zalecenia

Dla otrzymanego produktu po dokładnym wysuszeniu należy zmierzyć temperaturę topnienia.
Dla otrzymanego związku należy zinterpretować widma spektroskopowe otrzymane od asystenta.

BHP

1. Kwas siarkowy(VI) stężony jest substancją żrącą, powodującą oparzenia.
2. Metanol jest silną trucizną.
3. Przesącz po krystalizacji zlać do butelki z napisem „Zlewki etanolowe”.

Synteza

W celu prawidłowego wykonania ćwiczenia, **należy używać suchego szkła**.

3,5 g kwasu *p*-hydroksybenzoesowego, 5 cm³ metanolu i 1,5 cm³ stężonego H₂SO₄ ogrzewa się w kolbie okrągłodennej o pojemności 50 cm³ pod chłodnicą zwrotną przez 2 godziny w temperaturze wrzenia.

Izolacja produktu reakcji i oczyszczanie

Otrzymany roztwór przenosi się do zlewki i ochładza najpierw w zimnej wodzie, potem dodaje się do mieszaniny reakcyjnej 15 cm³ wody spod lodu (należy odmierzyć ok. 20 cm³ zimnej wody, wrzucić do niej kilka kawałków pokruszonego lodu, mieszać przez 2-3 minuty, tak aby całość miała temperaturę ok. 0°C i odlać tak ochłodzoną wodę), a następnie całość ochładza się w mieszaninie oziębiającej (lód + NaCl). Wydzielony osad odsącza się na lejku Büchnera, przenosi do zlewki i rozciera z 20 cm³ wody. Osad ponownie dokładnie odsącza się na lejku Büchnera i oczyszcza się przez krystalizację prowadzoną w następujący sposób: surowy wilgotny produkt umieszcza się w kolbie okrągłodennej o pojemności 100 cm³ i rozpuszcza się pod chłodnicą zwrotną na gorąco, w jak najmniejszej ilości wrzącego etanolu, dodaje wody (przez chłodnicę) do lekkiego zmętnienia i usuwa zmętnienie niewielką ilością etanolu, a następnie sączy przez sączek karbowany. Przesącz chłodzi się w lodzie, mieszając dla uniknięcia zbijania się osadu w grudki.