

Zajęcia nr 6

Synteza mrówczanu etylu.

1. Zakres materiału:

- struktura i nazewnictwo estrów.
- metody otrzymywania estrów: estryfikacja Fischera, acylowanie alkoholi halogenkami kwasowymi, bezwodnikami kwasowymi.
- mechanizm reakcji: estryfikacji Fischera, jako przykład reakcji S_N2 katalizowanej kwasem, otrzymywania mrówczanu etylu.
- właściwości chemiczne estrów (hydroliza zasadowa i kwasowa, transestryfikacja, aminoliza),
- podstawowe techniki laboratoryjne: destylacja frakcyjna – podstawy teoretyczne, aparatura, ekstrakcja ciecz-ciecz, metody osuszania substancji organicznych, środki suszące stosowane w preparatyce organicznej

2. Literatura:

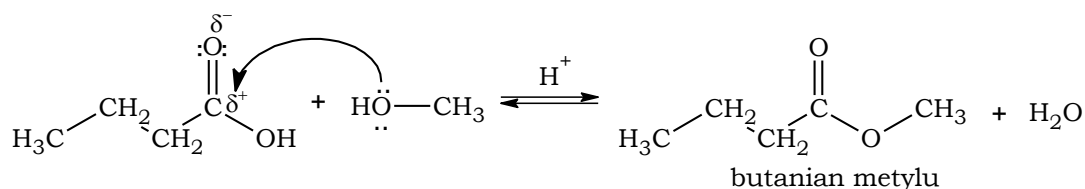
- John McMurry, *Chemia Organiczna* (Wydawnictwo Naukowe PWN, 2005),
- Przemysław Mastalerz, *Chemia Organiczna* (PWN, 1986)
- Piotr Kowalski, *Laboratorium chemii organicznej, Techniki pracy i przepisy BHP*, (Wydawnictwo Naukowo-Techniczne, 2004)
- Harold Hart, *Chemia organiczna. Krótki kurs*, (Wydawnictwo Lekarskie PZWL, 2008)

3. Teoria

Metody otrzymywania estrów.

Estry to związki będące pochodnymi kwasów karboksylowych i alkoholi, stanowiące dość liczną i różnorodną grupę związków organicznych rozpowszechnionych w przyrodzie. Proste estry są cieczami o dość dużej lotności i bardzo przyjemnym kwiatowo-owocowym zapachu.

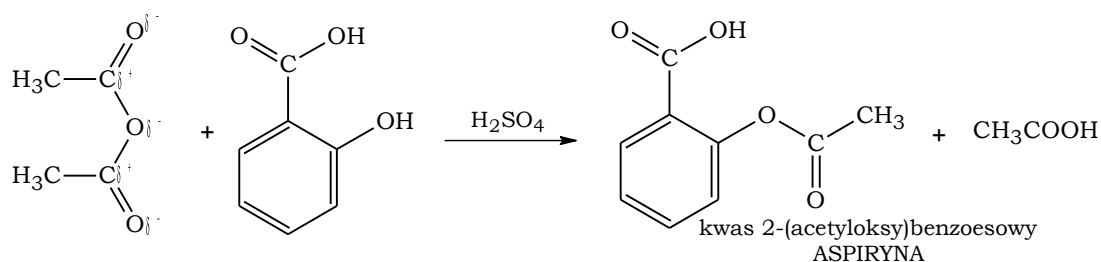
Najczęściej stosowaną metodą otrzymywania estrów jest estryfikacja Fischera, w której alkohol poddawany jest bezpośrednio działaniu kwasu karboksylowego w obecności stężonego kwasu nieorganicznego (H_2SO_4 , gazowy HCl).



Metoda ta pozwala z dość dobrymi wydajnościami uzyskać estry alkoholi pierwszo- i drugorzędowych, jednakże nie nadaje się do otrzymywania estrów fenoli. Nie można jej stosować, gdy jeden z substratów ulega reakcjom ubocznym w środowisku kwaśnym.

Ponieważ bezpośrednia estryfikacja Fischera jest procesem odwracalnym, trudno uzyskać całkowite przereagowanie reagentów. Lepsze wydajności uzyskuje się działając na alkohol lub fenol:

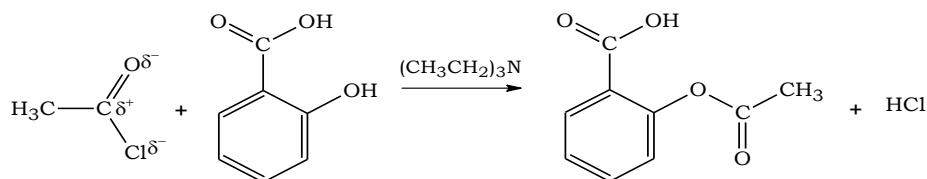
- a) bezwodnikiem kwasowym w obecności mocnego kwasu jako katalizatora reakcji,



Projekt „Przedmioty przyrodnicze – kluczem do zawodów przyszłości”. Wyższa jakość kształcenia przedmiotów chemiczno-biologicznych w I LO w Białymstoku dzięki nauczaniu poprzez eksperyment i współpracy z jednostką naukowo-badawczą”

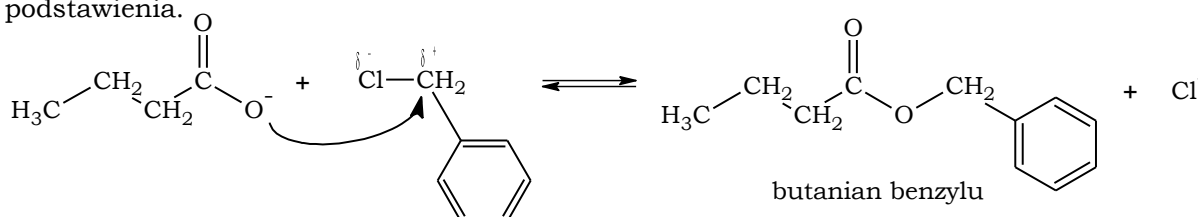
współfinansowany ze środków Unii Europejskiej w ramach Regionalnego Programu Operacyjnego Województwa Podlaskiego na lata 2014-2020

- b) chlorkiem kwasowym w obecności zasady wiążącej wydzielający się HCl (z reguły aminy trzeciorzędowej, użytej w ilości stechiometrycznej).

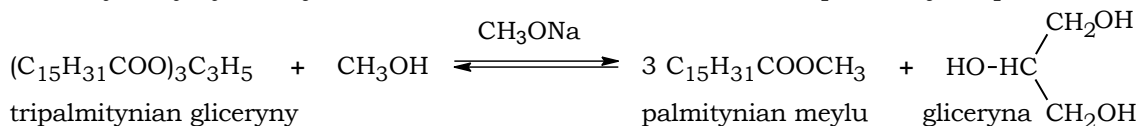


W przeciwieństwie do tradycyjnej estryfikacji Fischera, zastosowanie bezwodnika lub chlorku kwasowego sprawia, że reakcja przebiega w sposób nieodwracalny.

Z dobrą wydajnością można uzyskać estry w reakcji soli kwasów karboksylowych z pierwszorzędowymi halogenkami alkilowymi. Metoda ta stosowana jest głównie w przypadku dość aktywnych halogenków alkilowych, takich jak chlorki/bromki benzylowe lub alilowe. Natomiast nie można w tej metodzie użyć halogenków alkilowych trzeciorzędowych (bromek t-butyłowy), gdyż w warunkach reakcji halogenki te ulegają reakcji eliminacji, a nie podstawienia.



Inną metodą otrzymywania estrów jest transestryfikacja, czyli alkoholiza estrów katalizowana kwasami albo zasadami. Reakcja ta odgrywa znaczącą rolę w naturalnych procesach biochemicznych. W chemii stosowana jest głównie w przypadkach, gdy zachodzi potrzeba przekształcenia łatwo dostępnych estrów w estry innych alkoholi, np. metanoliza tłuszczów wykorzystywana jest w analizie składu tłuszczów oraz w produkcji biopaliw.



Transestryfikacja jest procesem odwracalnym, stąd w celu zwiększenia wydajności stosuje się nadmiar alkoholu, albo w sposób ciągły oddestylowuje jeden z produktów.

Reakcję estryfikacji można uznać za katalizowaną kwasem reakcję podstawienia nukleofilowego (S_N) przy acylowym atomie węgla cząsteczki kwasu karboksylowego. W przypadku estryfikacji z udziałem halogenków acylowych reakcja może przebiegać wg mechanizmu S_N1 z wytworzeniem karbokationu acylowego, jak również wg mechanizmu S_N2 (tzw. tetraedycznego). W przypadku reakcji jonów karboksylanowych z halogenkami alkilowymi mamy do czynienia z typową substytucją nukleofilową (S_N2) zachodzącą na alkilowym atomie węgla.

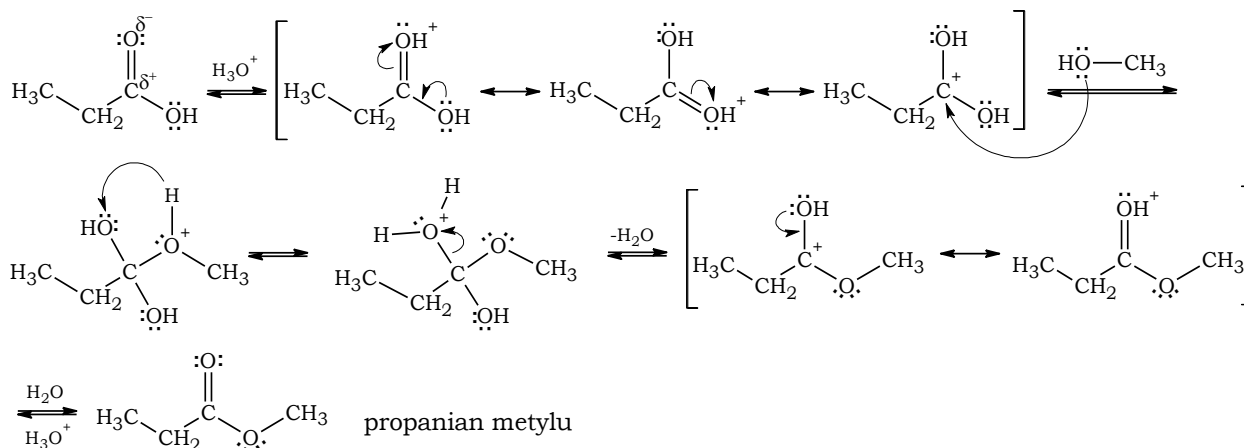
Mechanizm estryfikacji Fischera jest mechanizmem S_N2 i obejmuje dwa zasadnicze etapy: addycję czynnika nukleofilowego (grupa hydroksylowa alkoholu) do acylowego atomu węgla (wykazującego charakter elektrofilowy), a następnie eliminację nukleofilowej grupy łatwo odchodzącej (cząsteczka wody albo anion karboksylanowy).

Warto zwrócić uwagę na fakt, że gdy czynnikiem acylującym jest kwas karboksylowy lub jego bezwodnik, to reakcja estryfikacji wymaga użycia katalizatora (stężony kwas siarkowy, octowy). Elektrofilowy charakter acylowego atomu węgla jest potęgowany poprzez protonowanie karbonylowego atomu tlenu w cząsteczce kwasu karboksylowego, co ułatwia przyłączenie grupy nukleofilowej ($-OH$). W halogenkach kwasowych obecność silnie elektroujemnego atomu chlorowca wystarczająco zmniejsza gęstość elektronową na acylowym atomie węgla tak, by mógł on być aktywnym elektrofilem. Dlatego nie stosuje się dodatku kwasu jako katalizatora, wręcz przeciwnie, usuwa się powstający HCl.

Addycja nukleofilowego atomu tlenu grupy hydroksylowej alkoholu do acylowego atomu węgla prowadzi do powstania produktu przejściowego; jednocześnie następuje zmiana

hybrydyzacji acylowego atomu węgla z trygonalnej sp^2 na tetragonalną sp^3 . Oddziaływania przestrzenne podstawników powodują, że tetragonalny produkt przejściowy jest mało stabilny, dlatego szybko następuje odłączenie grupy odchodzącej i odtworzenie płaskiego układu trygonalnego w nowo utworzonym karbokationie (również stabilizowanym przez rezonans). Odłączenie protonu od karbokationu ostatecznie daje cząsteczkę estru.

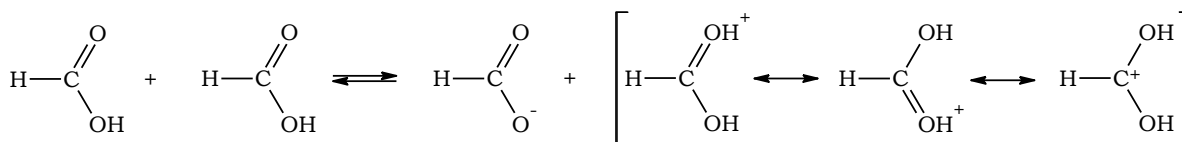
Mechanizm estryfikacji Fischera na przykładzie propanianu metylu



Bezpośrednia reakcja między kwasem i alkoholem prowadząca do powstania estru jest procesem odwracalnym i przebiega bardzo powoli, stan równowagi może zostać osiągnięty po kilkudniowym ogrzewaniu mieszaniny w temperaturze wrzenia składników. Dodanie stężonego kwasu siarkowego albo gazowego chlorowodoru pozwala osiągnąć stan równowagi po kilku godzinach. Przy zastosowaniu równomolowych ilości kwasu i alkoholu wydajność procesu wynosi ok. 2/3 wydajności teoretycznej. Zgodnie z prawem działania mas można przesunąć równowagę reakcji estryfikacji Fischera w kierunku powstawania większych ilości estru stosując nadmiar jednego z reagentów, przeważnie alkoholu. Podobny efekt można uzyskać poprzez:

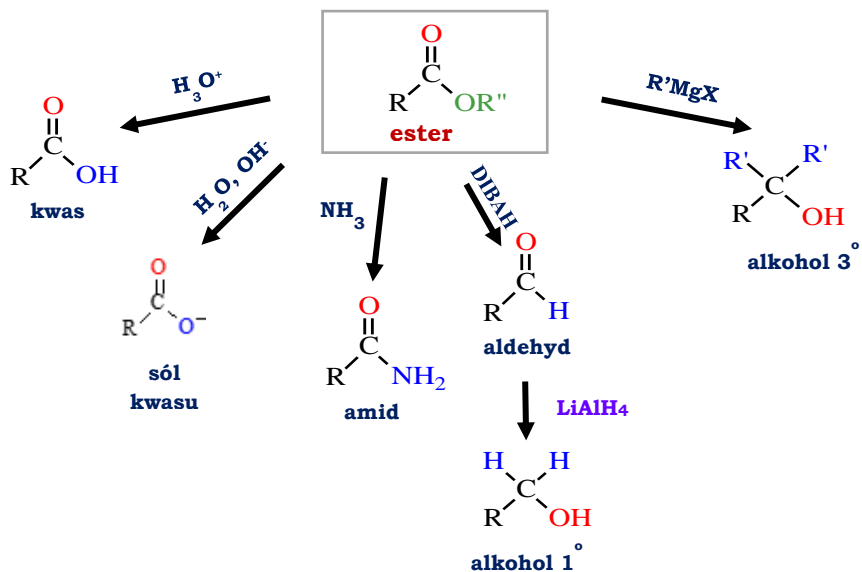
- oddestylowywanie estru ze środowiska reakcji,
- azeotropowe usuwanie powstającej wody (reakcję estryfikacji prowadzi się w takim rozpuszczalniku jak benzen lub toluen i azeotropowo oddestylowuje się wodę).

Estry kwasu mrówkowego otrzymuje się bezpośrednio w reakcji alkoholu z nadmiarem kwasu mrówkowego. Reakcja estryfikacji z udziałem kwasu mrówkowego nie wymaga dodawania kwasu mineralnego jako katalizatora, szczególnie kwasu siarkowego, gdyż rozkłada on kwas mrówkowy do tlenku węgla i wody. Zamiast tego, w celu związania powstającej wody, do mieszaniny reakcyjnej można dodać środka suszającego, np. $CaCl_2$. Kwas mrówkowy jest kwasem stosunkowo mocnym i prawdopodobnie sam może katalizować przebieg reakcji (autokataliza):

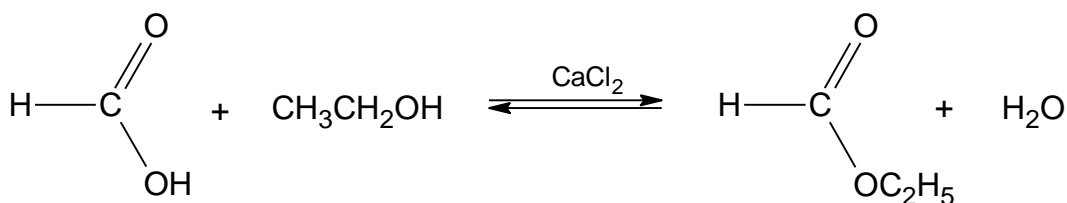


Mrówczan etylu ($HCOOCH_2CH_3$, $M=74.08\text{g/mol}$) jest bezbarwną lotną cieczą ($d=0.91\text{g/mL}$) o zapachu rumu, łatwopalną (temp. zapłonu wynosi ok. 20°C). Wrze w temperaturze 54.1°C . Słabo rozpuszcza się w wodzie ($11\text{g}/100\text{g H}_2\text{O}$) i CCl_4 , dobrze rozpuszcza się w acetonie, w sposób nieograniczony miesza się z etanolem i eterem dietylowym. Występuje naturalnie w wielu owocach. W przemyśle stosowany jest jako rozpuszczalnik octanu i azotanu celulozy, w przemyśle spożywczym i perfumeryjnym jako środek zapachowy w aromatach owocowych (jabłkowym, ananasowym, bananowym, brzoskwiniowym).

Właściwości chemiczne estrów



Mrówczan etylu Instrukcja wykonania ćwiczenia



Uwaga: Reaktywność kwasu mrówkowego pozwala przeprowadzić estryfikację bez udziału katalitycznych ilości kwasów nieorganicznych. Poza tym, kwas mrówkowy w obecności H_2SO_4 ulega rozkładowi.

Odczynniki: (*) – odczynnik tylko pod dygestorium

1. Alkohol etylowy ($\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$) – **27 cm³** [21.33 g, 0.46 mola]
M = 46.07 g/mol; d = 0.79 g/cm³
2. Kwas mrówkowy 80% (HCOOH) **(*)** – **22 cm³** [21.47g, 0.46 mola]
M = 46.03 g/mol, d = 1.22 g/cm³
3. Chlorek wapniowy bezwodny (CaCl_2 bezw.) – **5 g**
4. Nasycony roztwór chlorku sodu (NaCl)
5. Bezwodny siarczan sodu (Na_2SO_4 bezw.)
6. Węglan potasowy bezwodny (K_2CO_3 bezw.) – **4 g**

Wykonanie:

Do kolby kulistej o pojemności 100 cm³ wsypać 5 g chlorku wapnia, wlać 27 cm³ alkoholu etylowego oraz 22 cm³ kwasu mrówkowego. Wrzucić **kamyki wrzenne**. Zmontować zestaw do destylacji frakcyjnej.

Mieszaninę ogrzewać w płaszczu grzewczym, regulując temperaturę tak, aby zapewnić powolną i równomierną destylację estru (mrówczan etylu zbiera się w temperaturze 53-55°C). Surowy ester przenieść do rozdzielacza i przemyć nasyconym roztworem chlorku sodu (ok. 30 cm³). Frakcję organiczną przenieść do kolby stożkowej i osuszyć za pomocą bezwodnego siarczanu sodu, a następnie przedestylować znad 4 g bezwodnego węglanu potasu zbierając frakcję wrzącą w temperaturze około 53°C.

W suchym cylindrze zmierzyć objętość otrzymanego preparatu i obliczyć wydajność reakcji.

Mrówczan etylu: $\text{C}_3\text{H}_6\text{O}_2$, M = 74.08 g/mol, d = 0.92 g/cm³, t.w. = 54°C

Uwagi BHP:

- * **Alkohol etylowy** jest wysoce łatwopalną cieczą; ma wysoce łatwopalne pary.
- * **Kwas mrówkowy stężony** jest cieczą łatwopalną; ma łatwopalne pary; działa szkodliwie w następstwie wdychania; powoduje poważne oparzenia skóry oraz uszkodzenia oczu.
- * **Mrówczan etylu** jest cieczą wysoce łatwopalną; ma wysoce łatwopalne pary; przy wdychaniu par podrażnia błony śluzowe, mogą wystąpić duszności, kaszel; uszkadza nerki i wątrobę; przy kontakcie ze skórą i oczami występują podrażnienia.

Pytania sprawdzające

1. Napisz mechanizm reakcji otrzymywania mrówczanu etylu.
2. Napisz równania reakcji otrzymywania octanu etylu wszystkimi możliwymi metodami. Podaj niezbędne katalizatory lub odczynniki dodatkowe.
3. Przedstaw i scharakteryzuj mechanizm reakcji metanolu z bezwodnikiem propanowym.
4. Zaproponuj mechanizm otrzymywania dowolnego estru z chlorku kwasowego.
5. Ile mL etanolu ($d=0.78 \text{ g/mL}$) należy użyć do otrzymania 20 mL mrówczanu etylu przy wydajności reakcji 75%?
6. Ile gramów aspiryny otrzymano, jeżeli do reakcji o wydajności 75% użyto 9 g kwasu salicylowego oraz 4.5 cm^3 chlorku acetylu o gęstości 1.1 g/cm^3 ?
7. Opisz krótko postępowanie za pomocą, którego można rozdzielić składniki:
 - a) aceton i woda
 - b) chloroform i woda
 - c) aceton i octan etylu
 - d) barwnie zanieczyszczony acetanilid
 - e) piasek i kwas salicylowy
 - f) *p*-nitroanilina i *m*-nitroanilina
 - g) lizyna i glicyna
 - h) *D*-leucyna i *L*-leucyna
 - i) wyizolować karoten z marchwi
 - j) wyizolować limonen ze skórki cytrynowej
 - k) wyizolować eugenol z goździków
 - l) naftalen i węgiel aktywny
 - m) wydzielić kryształy kwasu benzoowego z roztworu benzoetanu sodu