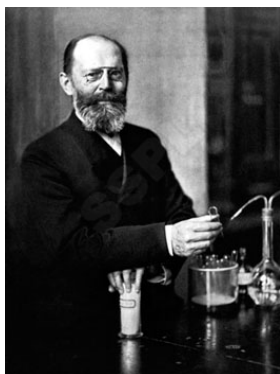


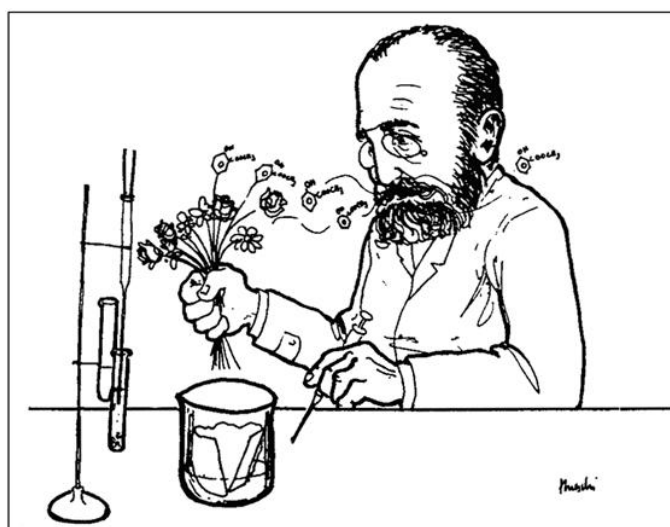
## Πείραμα 5.12 - Παρασκευή αιθανικού αιθυλεστέρα



**Emil Fischer (1852-1919):** Γερμανός Χημικός και μαθητής του Baeyer, ο Fisher έκανε την πρώτη αξιόλογη ανακάλυψή του στο Στρασβούργο, συνθέτοντας τη φαινυλδραζίνη, μια αζωτούχο ένωση με πολλές ομοιότητες με την ανιλίνη. Η ανακάλυψη ήταν τυχαία, αλλά σε λίγο θα γινόταν στα χέρια του Fisher, το πιο χρήσιμο εργαλείο για τη διερεύνηση της δομής των σακχάρων. Επίσης έκανε και πολλές πρόσθετες μελέτες πάνω στα αμινοξέα, τις πρωτεΐνες, τις πουρίνες και τα ινδόλια. Κέρδισε βραβείο Νόμπελ (για τη χημεία) το 1902, για την εργασία του για τη σύνθεση σακχάρων και πουρινών.

Οι συχνές διακοπές του Fisher στο Μέλανα Δρυμό, τον οδήγησαν σε ένα νέο πεδίο μελετών. Τα δέντρα του δάσους ήταν συνήθως καλυμμένα με λειχήνες και αυτοί του κίνησαν την περιέργεια ως προς τις ουσίες που περιέχουν. Δεν άργησε να βρει ότι ένα από τα συστατικά τους είναι πολυεστέρες αρωματικών οξέων. Ανάλογη δομή απέδειξε ότι έχουν και οι ταννίνες, φυσικές ενώσεις που χρησιμοποιούνται στη βυρσοδεψία, με τη μορφή εκχυλίσματος από φύλλα βελανιδιάς. Οι ταννίνες είναι πολύ διαδεδομένες στο φυτικό κόσμο, για παράδειγμα αποτελούν συστατικό των σταφυλιών και η παρουσία τους στα κόκκινα κρασιά θεωρείται ευεργετική για την υγεία.

Ο Fisher είχε την πεποίθηση ότι όλα τα φυσικά προϊόντα ήταν δυνατόν να παρασκευαστούν στο εργαστήριο.



## Σύντομη περιγραφή του πειράματος

Σύνθεση του οξικού αιθυλεστέρα σε μικρή και μεγάλη κλίμακα, με τη μέθοδο εστεροποίησης κατά Fisher, από οξικό οξύ και αιθυλική αλκοόλη, σε όξινο περιβάλλον με θειικό οξύ. Στη μεγάλη κλίμακα το προϊόν παραλαμβάνεται με απόσταξη καθαρίζεται και ταυτοποιείται από τη χαρακτηριστική μυρωδιά του ξυδιού.

## Λιδακτικοί στόχοι του πειράματος

Στο τέλος αυτού του πειράματος θα πρέπει ο μαθητής:

- Να περιγράφει τον τρόπο και τις συνθήκες παρασκευής εστέρων και πιο συγκεκριμένα του αιθανικού αιθυλεστέρα.
- Να αναγνωρίζει τους διάφορους παράγοντες που επηρεάζουν την ταχύτητα (η ύπαρξη ή όχι καταλύτη).
- Να αναγνωρίζει τους διάφορους παράγοντες που επηρεάζουν την απόδοση της αμφίδρομης αντίδρασης εστεροποίησης (ποσότητα αντιδρώντων παρουσία αφυδατικού, απομάκρυνση εστέρα που παράγεται).
- Να αποκτήσει την ικανότητα χειρισμού εργαστηριακών οργάνων και συσκευών (συσκευή απόσταξης).
- Να κατανοεί και να εξηγεί ότι οι μυρωδιές διαφόρων φυσικών προϊόντων της καθημερινής μας ζωής (π.χ φρούτων), οφείλονται στην ύπαρξη χημικών ενώσεων στα προϊόντα αυτά.

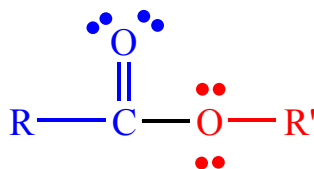
## Βασικές γνώσεις - Αντιδράσεις



Πολλές από τις οσμές προϊόντων της καθημερινής μας ζωής οφείλονται σε χημικές ενώσεις γνωστές ως εστέρες. Για παράδειγμα η πλούσια μυρωδιά του φρέσκου καφέ οφείλεται σε ένα συνδυασμό εστέρων. Συγκεκριμένα, μέχρι σήμερα έχουν προσδιοριστεί πάνω από 200 διαφορετικοί εστέρες ως συστατικών του καφέ.

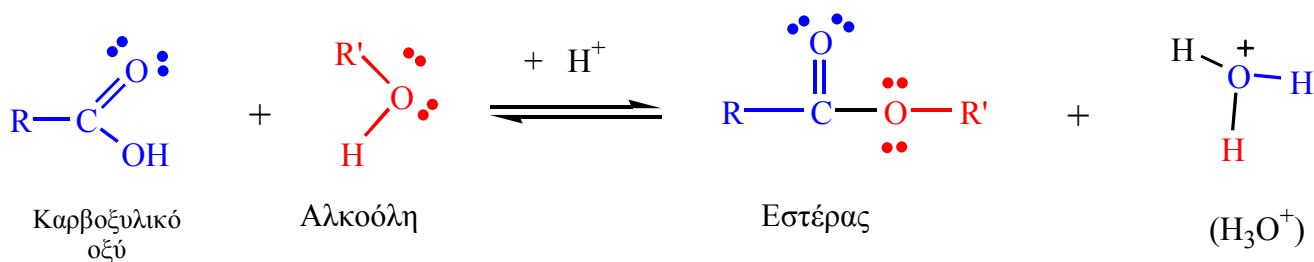
Τα βασικά συστατικά των αιθέριων ελαίων, των φρούτων και ορισμένων φυτών είναι εστέρες, στην ύπαρξη των οποίων οφείλεται η χαρακτηριστική οσμή τους.

Οι εστέρες είναι άφθονοι, εύκολα συνθέτονται και έχουν όλοι την ίδια δομή:



Εντούτοις, μερικοί εστέρες αναγνωρίζονται εύκολα από την πολύ χαρακτηριστική γεύση ή τη μυρωδιά τους.

Οι εστέρες είναι παράγωγα των καρβοξυλικών οξέων, και παρασκευάζονται κυρίως με τη μέθοδο της εστεροποίησης (esterification) ενός καρβοξυλικού οξέος με μια αλκοόλη (Esterification Fischer) με όξινη κατάλυση.



**Εστεροποίηση Fischer:** Αντίδραση σχηματισμού εστέρα από ένα καρβοξυλικό οξύ και μία αλκοόλη

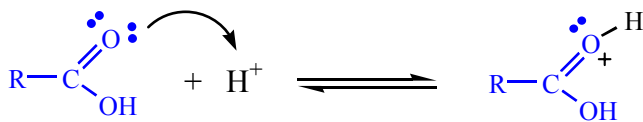
Η αντίδραση της εστεροποίησης έχει πολλαπλό θεωρητικό και εργαστηριακό ενδιαφέρον. Πρόκειται για μία μοριακή, αργή αντίδραση και άρα απαιτείται η χρήση καταλύτη για την αύξηση της ταχύτητάς της. Η αντίδραση καταλύεται από την

παρουσία κατιόντων υδρογόνου ( $H^+$ ) τα οποία προέρχονται από ένα ανόργανο οξύ π.χ. το θειικό οξύ.

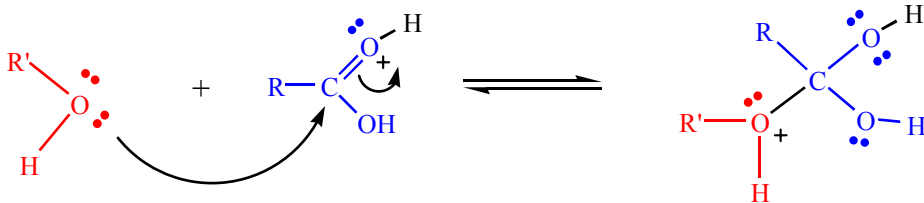
Επίσης, η αντίδραση μια και είναι αμφίδρομη, πρέπει να αυξήσουμε την απόδοσή της:

- 1) Με την αυξημένη συγκέντρωση ενός από τα αντιδρώντα.
- 2) Με την άμεση απομάκρυνση του προϊόντος εστέρα (όταν εστέρας έχει μικρότερο σημείο ζέσεως από το οξύ). Αν η αντίδραση εξελίσσεται σε θερμοκρασία υψηλότερη του σ.ζ. του εστέρα, αυτός θα αποστάζει συνεχώς και η αντίδραση θα έχει μεγάλη απόδοση.
- 3) Με την προσθήκη αφυδατικού. Το ρόλο του αφυδατικού μπορεί να παίξει το θειικό οξύ πέρα από την καταλυτική του δράση.

Παρακάτω ακολουθεί ο μηχανισμός αντίδρασης εστεροποίησης κατά Fisher:

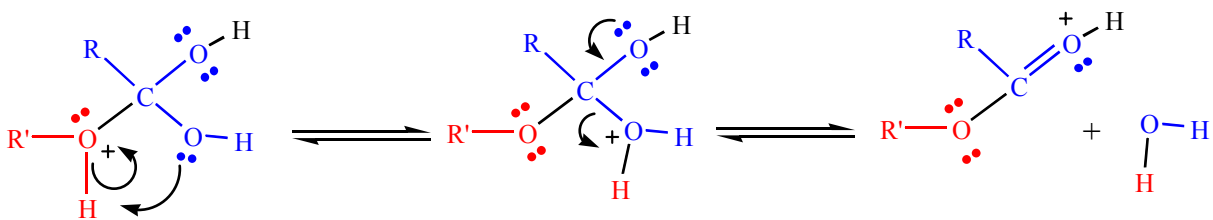


Καρβοξυλικό οξύ

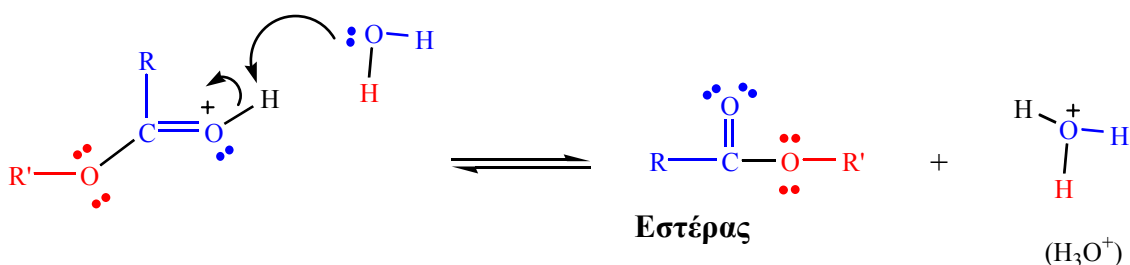


Αλκοόλη  
Νουκλεόφιλο αντιδραστήριο

Τετραεδρικό ενδιάμεσο



Μεταφορά πρωτονίων



Εστέρας

( $H_3O^+$ )

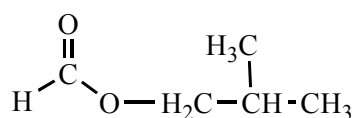
Μηχανισμός αντίδρασης εστεροποίησης κατά Fischer σε όξινο περιβάλλον

Στον παρακάτω πίνακα (Πίνακας Ι) δίνονται διάφορα παραδείγματα εστεροποίησης κατά Fischer καθώς και τα προϊόντα που παράγονται από την εστεροποίηση.

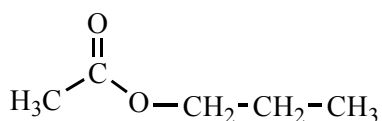
Εστέρας	Δομή	Άρωμα/γεύση	Καρβοξυλικό οξύ	Αλκοόλη
Μυρμηκικός ισοβουτυλεστέρας	$\text{HCOOCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	Σμέουρων	Μυρμηκικό οξύ	Ισοβουτανόλη
Οξικός προπυλεστέρας	$\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	Αχλαδιών	οξικό οξύ	1-προπανόλη
Οξικός ισοπεντυλεστέρας	$\text{CH}_3\text{COO}(\text{CH}_2)_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	Μπανανών	οξικό οξύ	3-μεθυλο-1-βουτανόλη
Οξικός οκτυλεστέρας	$\text{CH}_3\text{COOCH}_2(\text{CH}_2)_6\text{CH}_3$	Πορτοκαλιών	οξικό οξύ	1-οκτανόλη
Οξικός βενζυλεστέρας	$\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$	Ροδάκινων	οξικό οξύ	Βενζυλική αλκοόλη
Προπανικός ισοβουτυλεστέρας	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOCH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	Ρουμιού	προπιονικό οξύ	Ισοβουτυλική αλκοόλη
Βουτανικός αιθυλεστέρας	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOCH}_2\text{CH}_3$	Ανανά	βουτυρικό οξύ	αιθανόλη
Βουτανικός μεθυλεστέρας	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOCH}_3$	Σαν μήλων	βουτυρικό οξύ	μεθανόλη
Βουτανικός ισοπεντυλεστέρας	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COO}(\text{CH}_2)_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	Βερίκοκων	βουτυρικό οξύ	3-μεθυλο-1-βουτανόλη
Πεντανικός ισοπεντυλεστέρας	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{COO}(\text{CH}_2)_2\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	Μήλων	Βαλερικό οξύ	3-μεθυλο-1-βουτανόλη
Ανθρανυλικός μεθυλεστέρας	$\text{H}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{COOCH}_3$	Grape φρούτων	ανθρανυλικό οξύ	μεθανόλη
Σαλικυλικός μεθυλεστέρας	$\text{HOC}_6\text{H}_4\text{COOCH}_3$	Γωλθερία	Σαλικυλικό οξύ	μεθανόλη

**Πίνακας Ι: Παραδείγματα εστέρων με τα χαρακτηριστικά αρώματά τους**

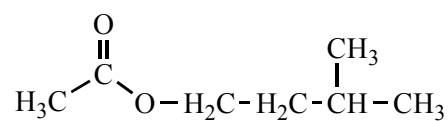
Στον παρακάτω πίνακα (Πίνακας II) δίνονται οι συντακτικοί τύποι των παραπάνω εστέρων:



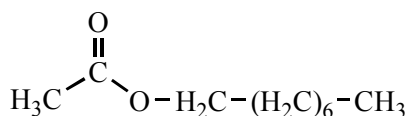
Άρωμα σμέουρων



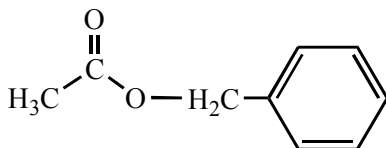
Άρωμα αχλαδιών



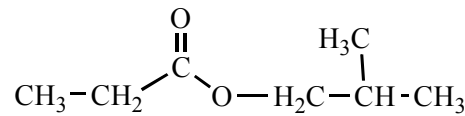
Άρωμα μπανάνας



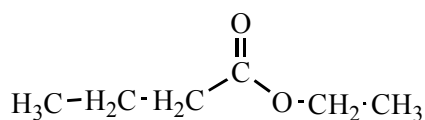
Άρωμα πορτοκαλιού



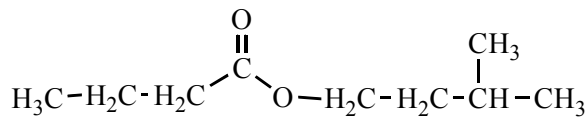
Άρωμα ροδάκινου



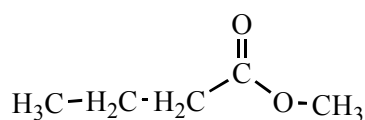
Άρωμα ρουμιού



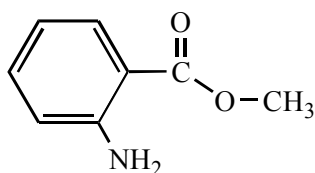
Άρωμα Αχλαδόμηλου



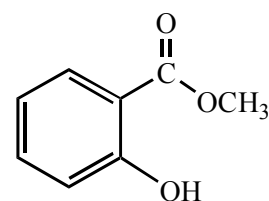
Άρωμα βερίκοκου



Άρωμα μήλου



Άρωμα grape φρούτων



Άρωμα Γωλθερίας

**Πίνακας II: Συντακτικοί τύποι εστέρων φρούτων**

**Απαιτούμενα Σκεύη - Όργανα - Αντιδραστήρια**



Σκεύη - Όργανα	Αντιδραστήρια
Συσκευή κλασματικής απόσταξης των 250 mL	Πυκνόθειικό οξύ $H_2SO_4$
Ογκομετρικός κύλινδρος των 10 mL	Καθαρή αιθανόλη $CH_3CH_2OH$
Μεγάλος δοκιμαστικός σωλήνας	Καθαρό οξικό οξύ $CH_3COOH$
Θερμαντική συσκευή σχήματος σφαιρικής φιάλης	Διάλυμα ανθρακικού νατρίου $Na_2CO_3$ 5% w/v
Θερμόμετρο, λύχνος Bunsen, τρίποδας, πλέγμα κεραμικό	Χλωριούχο ασβέστιο $CaCl_2$
Ποτήρι ζέσεως των 100 mL	
Ελαφρόπετρα βρασμού	
Εσφυρισμένη διαχωριστική χοάνη των 100 mL	

**Συστάσεις ασφαλείας**

**Θειικό οξύ  $H_2SO_4$ :** (CAS No.7664-93-9). Είναι υγρό, άχρωμο και άοσμο. Το πυκνό θειικό οξύ είναι ιδιαίτερα διαβρωτικό. Προκαλεί σοβαρά εγκαύματα. Φορέστε γάντια και την κατάλληλη προστασία ματιών κατά τη χρησιμοποίηση αυτής της ουσίας. Αποφύγετε την επαφή με το δέρμα ή τα ενδύματα.

**Αιθανόλη  $CH_3CH_2OH$ :** (CAS No.64-17-5). Είναι υγρό, άχρωμο με οσμή χαρακτηριστική των αλκοολών. Η αιθανόλη είναι δηλητηριώδης και η τοξικότητά της αυξάνεται από την παρουσία των ουσιών που προστίθενται στην εργαστηριακή αιθανόλη προκειμένου να μειωθεί η παράνομη κατανάλωσή της, γι' αυτό και απαιτείται χρήση καθαρής αιθανόλης. Οι υψηλές συγκεντρώσεις των ατμών της αιθανόλης μπορούν να είναι επικίνδυνες. Ιδιαίτερα εύφλεκτη.

**Οξικό οξύ  $CH_3COOH$ :** (CAS No.64-19-7). Είναι υγρό, άχρωμο με διαπεραστική οσμή. Είναι εύφλεκτο και προκαλεί σοβαρά εγκαύματα. Το καθαρό οξικό οξύ είναι δηλητηριώδες εάν καταπίνεται. Και το υγρό και οι ατμοί του είναι ερεθιστικά για το δέρμα και τα μάτια και μπορούν να προκαλέσουν σοβαρά εγκαύματα. Είναι εύφλεκτο.

**Ανθρακικό νάτριο  $Na_2CO_3$ :** (CAS No.497-19-8). Είναι στερεό, λευκό, άοσμο. Το ανθρακικό άλας νατρίου είναι ελαφρώς βασικό, αλλά δεν δημιουργεί οποιαδήποτε συγκεκριμένα προβλήματα ασφαλείας. Κατά την προσθήκη του θα αντιδράσει με το οξύ προς παραγωγή αερίου διοξειδίου του άνθρακα.

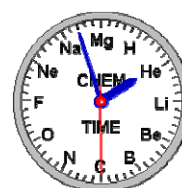
**Χλωριούχο ασβέστιο  $CaCl_2$ :** (CAS No.10043-52-4). Είναι στερεό, λευκό, άοσμο. Το χλωριούχο ασβέστιο είναι ερεθιστικό και αφυδατικό.

Οι πρόσθετες πληροφορίες σχετικά με τους πιθανούς κινδύνους στο χειρισμό αυτών των χημικών ουσιών μπορούν να ληφθούν από τα φύλλα δεδομένων ασφαλείας υλικών που είναι διαθέσιμα στο εργαστήριο.

**Ιδιότητες**

Χημική ένωση	$M_r$	Σ.τ.(°C)	Σ.ζ.(°C)	Πυκνότητα ( g/mL )
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (Θειικό οξύ)	98,08	3	335	1,84
CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> OH (Αιθανόλη)	46,07	-117	78	0,805-0,8
CH <sub>3</sub> COOH (Οξικό οξύ)	60,05	17	116-118	1,05
Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> (Ανθρακικό νάτριο)	105,99	854	1600	2,53
CaCl <sub>2</sub> (Χλωριούχο ασβέστιο)	110,99	772	>1600	2,15




**Απαιτούμενος χρόνος για το πείραμα : 45 Λεπτά**



**Πειραματική διαδικασία**



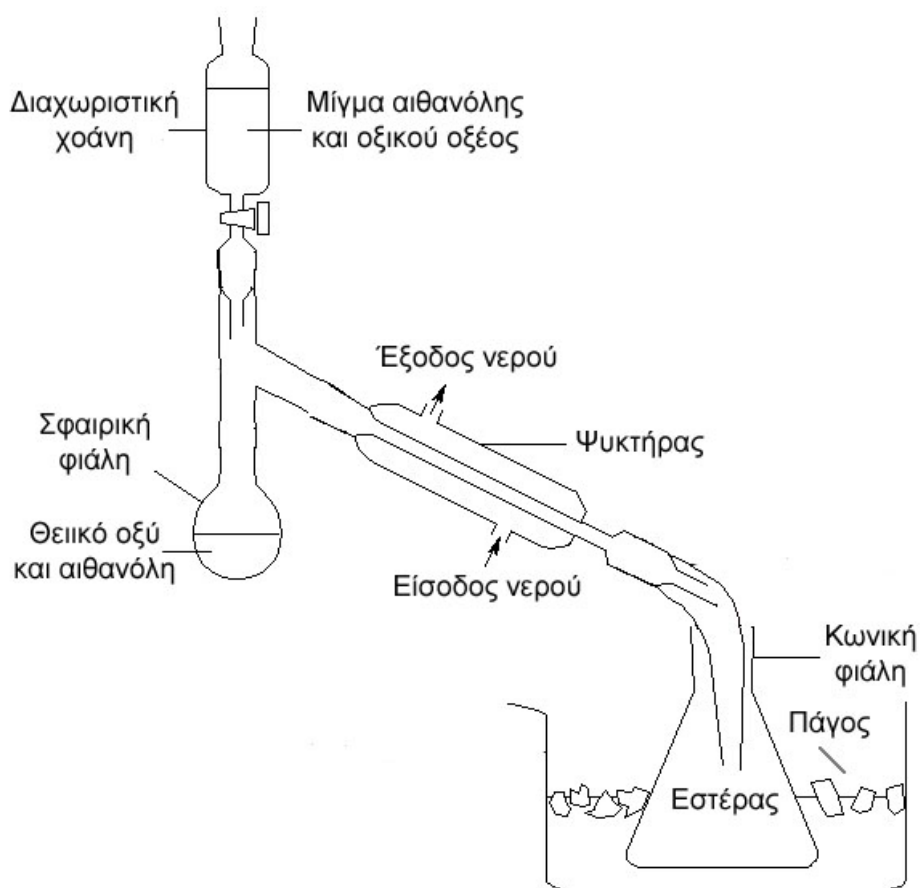
**Μέρος I (Παρασκευή μικρής κλίμακας):**

-  Σε μεγάλο δοκιμαστικό σωλήνα προσθέτουμε 3 mL καθαρής αιθανόλης και 2 mL καθαρού οξικού οξέος.
-  Στην συνέχεια προσθέτουμε 5-6 σταγόνες πυκνού θειικού οξέος, πωματίζουμε το δοκιμαστικό σωλήνα και ανακινούμε προσεκτικά.
-  Θερμαίνουμε το δοκιμαστικό σωλήνα με μεγάλη προσοχή σε υδατόλουτρο θερμοκρασίας 60-70°C για 5 min περίπου, οπότε μια ευχάριστη οσμή φρούτων αποδεικνύει την παραγωγή του αιθανικού αιθυλεστέρα. Ωστόσο πρέπει να αποφεύγεται η παρατεταμένη θέρμανση. (Ρίχνοντας το μίγμα του δοκιμαστικού σωλήνα σε λίγο κρύο νερό ή σε διάλυμα Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 5% w/v, που έχουμε σε ποτήρι ζέσεως των 100 mL, η οσμή γίνεται πιο αισθητή. Η διάλυση του περιεχομένου του δοκιμαστικού σωλήνα στο νερό ή στο διάλυμα του ανθρακικού νατρίου γίνεται για να συγκρατηθεί η περίσσεια του οξέος ή της αλκοόλης που με την οσμή τους επηρεάζουν την αντίχνευση του εστέρα).








## Μέρος II (Παρασκευή μεγάλης κλίμακας):

🐼 Στη σφαιρική φιάλη των 250 mL της συσκευής της κλασματική απόσταξης εισάγουμε 10 mL καθαρής αιθανόλης και 10 mL πυκνού θειικού οξέος καθώς και 1-2 κομματάκια ελαφρόπετρας ώστε ο βρασμός που θα ακολουθήσει να γίνει ομαλότερος αποφεύγοντας έτσι τις εκτινάξεις σταγονιδίων.



**Προσοχή στη χρήση του πυκνού θειικού οξέος. Με την παραπάνω ανάμειξη παράγεται μεγάλο ποσό θερμότητας. Ισχυρά εξώθερμο φαινόμενο.**

🐼 Συνδέουμε το όλο σύστημα της αποστακτικής συσκευής καθώς και τη διαχωριστική χοάνη στην οποία εισάγονται 20 mL καθαρής αιθανόλης και 20 mL καθαρού οξικού οξέος.

-  Θερμαίνουμε τη σφαιρική φιάλη της αποστακτικής συσκευής με τη βοήθεια της θερμαντικής συσκευής στους 150 περίπου °C, ενώ ταυτόχρονα προσθέτουμε σιγά-σιγά μίγμα από τη διαχωριστική χοάνη στη σφαιρική φιάλη της αποστακτικής συσκευής. Έτσι ο εστέρας αποστάζει και συλλέγεται.
-  Επειδή ο εστέρας που παράγεται δεν είναι καθαρός γιατί περιέχει προσμίξεις από το οξύ και την αλκοόλη, καθαρίζεται με ανάμειξη του αρχικά με διάλυμα ανθρακικού νατρίου. Το διάλυμα αυτό, το οποίο και προσθέτουμε για την εξουδετέρωση της περίσσειας του οξέος, συνεχίζουμε να το προσθέτουμε μέχρις ότου πάψει να ελευθερώνεται αέριο διοξείδιο του άνθρακα.
-  Διαχωρίζουμε τη στιβάδα του εστέρα από την υδατοδιαλυτή στιβάδα απομονώνοντας έτσι τον εστέρα.
-  Στη συνέχεια, στη στιβάδα του εστέρα που απομονώθηκε, προσθέτουμε στερεό γλωριούχο ασβέστιο με σκοπό την απομάκρυνση της υγρασίας.
-  Το διάλυμα αποστάζεται ξανά και έτσι λαμβάνεται καθαρός αιθανικός αιθυλεστέρας που είναι σώμα υγρό, άχρωμο, αδιάλυτο στο νερό, με χαρακτηριστική μυρωδιά ξυδιού.