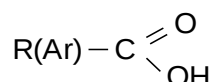


ĆWICZENIE 3

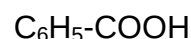
Kwasy karboksylowe, estryfikacja

Kwasy karboksylowe są to związki organiczne zawierające w swoich cząsteczkach grupę karboksylową połączoną z grupą alifatyczną lub aromatyczną o wzorze ogólnym



(wyjątkiem jest cząsteczka kwasu mrówkowego H-COOH).

Dla kwasów karboksylowych najczęściej stosuje się nazwy zwyczajowe. Nazwy nomenklaturowe, wg systemu IUPAC, tworzy się przez dodanie końcówki –owy do nazwy węglowodoru macierzystego poprzedzając tak utworzoną nazwę słowem kwas. Alternatywne nazwy można utworzyć traktując kwasy jako karboksylowe pochodne węglowodorów, np.



kwas masłowy

kwas malonowy

kwas benzoesowy

kwas butanowy

kwas propanodiowy

kwas

kwas

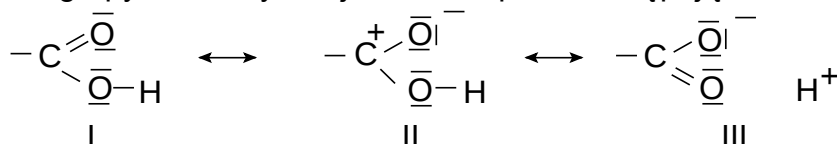
kwas metanodikarboksylowy

benzenokarboksylowy

propanokarboksylowy

Grupa karboksylowa składa się z grupy karbonylowej i hydroksylowej. Jednak, ze względu na bliskie sąsiedztwo obu tych grup i ich wzajemne oddziaływanie, grupa karbonylowa jak i grupa hydroksylowa w kwasach karboksylowych odbiegają od typowych własności tych grup w ketonach i aldehydach oraz alkoholach.

Dla grupy karboksylowej można napisać następujące struktury:



Udział struktur II i III jest stosunkowo niewielki, ale wystarczająco duży, aby wpływać na przebieg reakcji kwasów organicznych, bowiem najbardziej typowe reakcje w obrębie grupy -COOH prowadzą do rozerwania wiązania tlen – wodór oraz węgiel - tlen (grupy -OH).

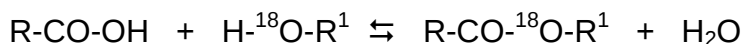
W pierwszym przypadku, w wyniku heterolitycznego rozerwania wiązania tlen - wodór w grupie -OH , powstaje anion karboksylanowy i kation wodorowy. Takie rozerwanie wiązania jest odpowiedzialne za zdolność do dysocjacji kwasów karboksylowych oraz za tworzenie soli tych kwasów w reakcjach np. z zasadami.

W drugim przypadku, na skutek ataku odczynnika nukleofilowego na dodatnio naładowany atom węgla grupy karbonylowej, ma miejsce rozerwanie wiązania między atomem węgla i tlenem grupy hydroksylowej. Taka substytucja nukleofilowa ma miejsce między innymi w reakcjach tworzenia estrów, chlorków kwasowych, bezwodników kwasowych i amidów kwasowych.



Estryfikacja

Reakcją estryfikacji zwykło się nazywać reakcję pomiędzy kwasem organicznym lub nieorganicznym i alkoholem, w wyniku której powstaje ester i woda. Reakcję katalizują jony H^+ .



Wykorzystanie metody atomów znaczonych, w tym przypadku przez wprowadzenie izotopu tlenu ^{18}O do cząsteczki alkoholu, jednoznacznie potwierdza, iż estry są pochodnymi kwasów karboksylowych, w których grupa $-OH$ z grupy karboksylowej została podstawiona grupą alkoholową $-OR^1$.

Reakcja estryfikacji jest reakcją odwracalną, co oznacza, że nigdy nie przebiega do końca, tylko w pewnym momencie w danej temperaturze wytwarza się stan równowagi dynamicznej między substratami a produktami, tzn. w jednostce czasu tworzy się tyle samo cząsteczek estru i wody, ile rozpada się na kwas i alkohol. Dla takiej reakcji odwracalnej można zatem, zgodnie z prawem działania mas, wyznaczyć wartość stałej równowagi reakcji według wzoru:

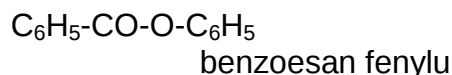
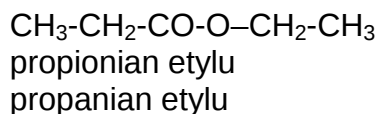
$$K = \frac{[R-CO-OR^1] \cdot [H_2O]}{[R-CO-OH] \cdot [R^1OH]} \quad T=const$$

gdzie wyrazy zawarte w klamrach oznaczają stężenie danych produktów i substratów wyrażone w mol/dm^3 . Z powyższego wzoru widać, że można zwiększyć wydajność estryfikacji przez użycie nadmiaru kwasu lub alkoholu, wględnie usuwając ze środowiska reakcji wodę np. poprzez dodatek stężonego kwasu siarkowego (VI). Zwiększenie wydajności reakcji można również uzyskać przez podwyższenie temperatury lub odprowadzenie ze środowiska reakcji estru. O wyborze sposobu decydują własności fizyczne i chemiczne powstającego estru.

Otrzymywanie estrów alkoholi przez bezpośrednią reakcję z kwasami karboksylowymi jest często zastępowane przez reakcję alkoholi lub alkoholów z pochodnymi kwasów karboksylowych takimi jak bezwodniki kwasowe lub chlorki kwasowe. W takich reakcjach uzyskuje się na ogół znacznie wyższe wydajności reakcji.

W podobny sposób, z wykorzystaniem pochodnych kwasów karboksylowych, otrzymuje się estry fenoli.

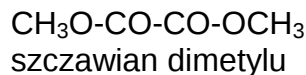
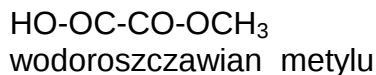
Nazwy zwyczajowe i systematyczne estrów ($RCOOR^1$) są dwuczłonowe i wywodzą się z nazw zwyczajowych i systematycznych kwasów karboksylowych i alkoholi (fenoli). Pierwszy człon dotyczy (ugrupowania $RCOO$ estru) i jest identyczny jak nazwa anionu danego kwasu karboksylowego (np. octan, benzoesan), drugi człon podaje nazwę grupy R^1 w dopełniaczu. Np.



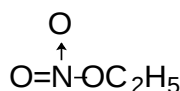
Powszechnie używa się zwyczajowych nazw estrów.



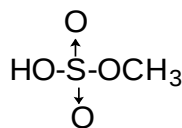
Kwasy zawierające więcej niż jedną grupę karboksylową mogą tworzyć wodoroestry (estry kwaśne) lub obojętne (podobnie jak to ma miejsce u soli tych kwasów), np.



W podobny sposób jak dla kwasów karboksylowych, tworzy się nazwy estrów kwasów nieorganicznych, co ilustrują poniższe przykłady:



azotan(V) etylu



wodorosiarczan(VI) metylu

Wybrane reakcje kwasów karboksylowych

Doświadczenie 1. Badanie odczynu kwasów

Kwas etanowy, kwas propanowy, kwas stearynowy, kwas benzoesowy.

W ponumerowanych probówkach umieścić po ok. 0.5 g badanych kwasów. Do każdej probówki dodać 2cm³ wody destylowanej, zawartość probówki wstrząsnąć i papierkiem uniwersalnym sprawdzić odczyn roztworu.

Doświadczenie 2. Reakcja kwasu benzoesowego z wodorotlenkiem sodu

5% roztwór wodorotlenku sodu, 5% alkoholowy roztwór kwasu benzoesowego, roztwór fenoloftaleiny.

Nalać do probówki ok. 0.5 cm³ roztworu wodorotlenku sodu i dodać 2 krople roztworu fenoloftaleiny. Następnie kroplami dodawać alkoholowy roztwór kwasu benzoesowego aż do odbarwienia zawartości probówki.

Doświadczenie 3. Reakcja kwasu stearynowego z metalicznym sodem

Kwas stearynowy, sól metaliczny.

Stopić w suchej probówce ok. 1 g kwasu stearynowego i dodać do niego kawałek sodu metalicznego wielkości ziarnka pszenicy, zbadać palność powstającego gazu.

Doświadczenie 4. Reakcja kwasu stearynowego z tlenkiem miedzi (II)

Kwas stearynowy, tlenek miedzi(II).

Stopić w suchej probówce ok. 5 g kwasu stearynowego i dodać do niego szczyptę tlenku miedzi(II). Obserwować zmianę zabarwienia zawartości probówki na zieloną.

Doświadczenie 5. Otrzymywanie octanu etylu

Sprzęt

Kolba okrągłodenna 100 cm³ szlif
Erlenmajerk 100 cm³
2 Menzurki 10 i 25 cm³

Odczynniki

Kwas octowy stężony
Alkohol etylowy
H₂SO₄ stężony



Chłodnica Lebiega Wkraplacz 50 cm³

Po zmontowaniu zestawu do destylacji w szyjce kolbki w miejsce termometru umieszcza się wkraplacz. Do kolbki wlewa się 7,5 cm³ etanolu, 7,5 cm³ stężonego H₂SO₄ i dodaje 2-3 kamyczki wrzenne. Po zamontowaniu wkraplacza napełnia się go 20 cm³ stężonego kwasu octowego ($d = 1,371 \text{ g/cm}^3$) i 20 cm³ etanolu (zawartość wkraplacza należy wymieszać). Po zważeniu erlenmajerki i podłączeniu wody do chłodnicy, rozpoczyna się ogrzewanie kolbki małym płomieniem palnika do momentu rozpoczęcia wrzenia cieczy. Gdy ciecz zawarta w kolbce zacznie wrzeć, należy natychmiast zacząć dodawać mieszaninę z wkraplacza. Szybkość wkraplania reguluje się tak, aby była równa szybkości oddestylowywania estru zbieranego do odbieralnika. Gdy z wkraplacza doda się całą ilość cieczy, należy przerwać ogrzewanie. Po zakończeniu reakcji waży się otrzymany produkt i oblicza wydajność reakcji.

UWAGA: W przypadku, gdy dodawanie mieszaniny z wkraplacza jest zbyt wolne istnieje możliwość tworzenia się eteru.