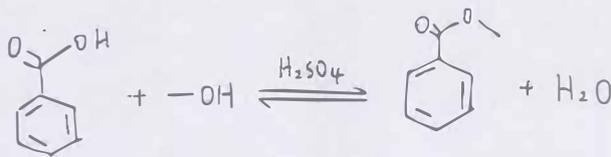
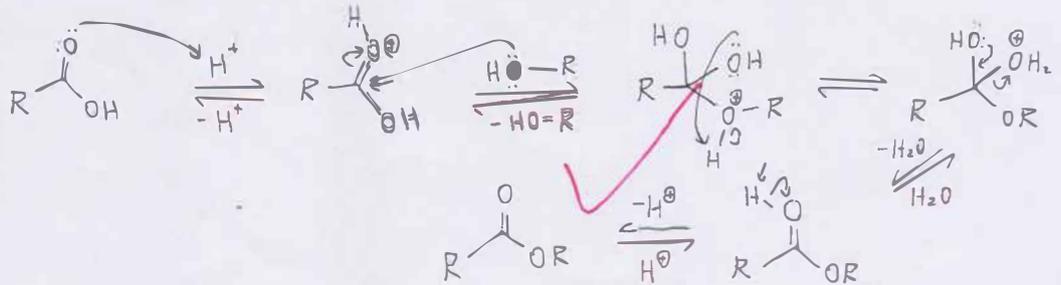


一. 實驗名稱: 費希爾的酯化反應

二. 實驗方程式:



反應機構:



三. 實驗原理:

1. 酯類的性質:

- ① 酯類是極性物質, 但因為沒有H接在電負度高的原子(氧)上, 因此無法形成分子間氫鍵, 如同丙酮和丙酮。(沸點較同樣分量的羧酸、醇類低) \hookrightarrow 加上沸點低, 易揮發
- ② 低分子量的酯類多具有芳香氣味或水果味, 因此常做為人工香精。

2. 酯類的反應:

- ① 與羧酸衍生物一樣行親核性加成後消除。
- ② 皂化反應 (酯 + 強鹼)。

3. 酯類製備:

- (1) 縮合反應 (羧酸 + 醇 $\xrightarrow{\text{H}^+}$ 酯 + 水): ① 需強酸催化, 否則反應很慢 ② 這是一種可逆反應, 平衡後酯類不再增多 ③ 可以移除水或增加反應物提高產率。
- (2) 酰氯類 ($\text{R}'\text{COCl}$) + 醇 \rightarrow 酯 + HCl : ① Cl 是更好的離去基, 反應快 ② 不用催化 ③ 加入鹼 (N) 可去除 HCl 。
- (3) 酸酐類 ($\text{R}'\text{CO}_2\text{R}'$) + 醇: ① 不用催化 ② 環酸酐可製備成同時有酯和羧酸的化合物。
- (4) 2-methylpropene (L) + 羧酸。
- (5) 鋁鹽類 ($\text{R}'\text{CO}_2\text{Al}$) + 鹵烴類。

四. 注意事項:

- 加入 conc. H_2SO_4 時要冰浴, 且小心的加入。
- 羧酸與醇的特性 (沸點和密度)

酸	結構	沸點	密度	醇	結構	沸點	密度
甲酸	$\text{H}-\text{C}(=\text{O})-\text{OH}$	100.5 °C	1.220 g/ml	甲醇	$\text{HO}-\text{CH}_3$	64.7 °C	0.796 g/ml
乙酸	$\text{CH}_3-\text{C}(=\text{O})-\text{OH}$	118 °C (mp=16.7 °C)	1.053 g/ml (液態)	乙醇	$\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	78.15 °C	0.810 g/ml
乙酸酐	$(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$	139 °C	1.080 g/ml	1-丙醇	$\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_3$	97.2 °C	0.805 g/ml
丙酸	$\text{CH}_3\text{CH}_2-\text{C}(=\text{O})-\text{OH}$	141.1 °C	0.993 g/ml	異丁醇	$\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	108 °C	0.806 g/ml
丁酸	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{C}(=\text{O})-\text{OH}$	163.5 °C	0.959 g/ml	異戊醇	$\text{HO}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{CH}_3)_2$	155 °C	0.813 g/ml
水楊酸	$\text{C}_6\text{H}_4(\text{OH})_2$	mp=158 °C	1.440 g/cm ³	苯甲醇	$\text{C}_6\text{H}_5-\text{CH}_2-\text{OH}$	204.7 °C	1.042 g/ml
				1-辛醇	$\text{HO}-\text{CH}_2-(\text{CH}_2)_6-\text{CH}_3$	194.5 °C	0.829 g/ml

五. 實驗步驟與觀察：

① 加入大約 0.05 mole 的羧酸和 0.05 mole 的醇在一個乾淨的圓底燒瓶中，接著在冰浴的條件下加入 1.5 ml conc. H_2SO_4 ，充分混合。

· 我們這次的目標酯類是 n-Propyl acetate (乙酸正丙酯 $CH_3COOCH_2CH_2CH_3$) 因此使用的羧酸是乙酸 (冰醋酸)，醇是正丙醇。

· 即 2.5 ml acetic acid + 7 ml n-propanol + 1.5 ml conc. H_2SO_4 。

(為量取方便，醋酸為 0.044 mole，而正丙醇有 0.094 mole，醇更多是為了使醋酸充分反應)

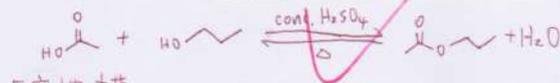
$$\begin{cases} \text{醋酸: } 2.5 \text{ ml} \times 1.05 \frac{\%}{\text{ml}} \times \frac{1}{60.05 \frac{\%}{\text{mole}}} = 0.044 \text{ mole} \\ \text{正丙醇: } 7 \text{ ml} \times 0.8053 \frac{\%}{\text{ml}} \times \frac{1}{60.10 \frac{\%}{\text{mole}}} = 0.094 \text{ mole} \end{cases}$$

(而 H_2SO_4 是催化劑)

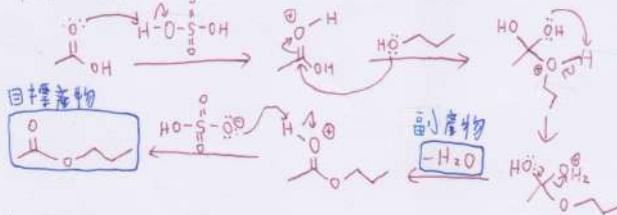
② 調配完成後，架設回流裝置和分水器(如圖)，煮沸至產生蒸氣環於回流管冷卻水入口處後，繼續加熱 20 min。

· 酯化反應速率很慢，需要長時間加熱，此外分水器可以藉由移除水來增加產率。

· n-Propyl acetate 的製備：



反應機構：



③ 抬起裝置冷卻，之後將所有液體倒入分液漏斗中，與 10 ml NaCl 飽和溶液混合，分層後萃取出有機層(留於分液漏斗中)。

· 目的是去水，以及其它可能的水溶性物質。

· 顏色可能來自於硫酸的脫水或是其它副產物可蒸餾去除 (n-Propyl acetate bp = 101.7°C, 收集該溫度的蒸餾液即可)

① 配置溶液(反應物+催化劑)



加入沸石

② 加熱(反應)



(請注意，這各處紅色) (主要挑紅色)

(完成後產物)

③ 萃取(飽和食鹽水)



靜置
有機層
水層

④ 萃取 (鹼鹵中和)

④ 加入 10 ml 的 5% Na_2CO_3 水溶液和產物混合, 需注意氣體產生的情況避免噴濺, 並不得加蓋, 需讓氣體得以離去。

· 目的是將硫酸中和。

· Na_2CO_3 和 H_2SO_4 反應會產生大量的 CO_2 氣體, 可觀察到氣泡產生, 當加入更多 Na_2CO_3 溶液卻沒有看到氣泡時代表所有的 H_2SO_4 都已經中和。

· 此外也會產生 H_2O 和 Na_2SO_4 (硫酸鈉, 溶於水)。



⑤ 收集有機層, 之後可以再以 10 ml 的飽和食鹽水沖洗 → 萃取。完成後將有機層倒入燒杯中, 以無水硫酸鎂去水。

· 此時可以再去進行蒸餾以提高純度。

· 產物 (n-Propyl acetate) 應在稀釋後具有近似梨 (Pear) 的氣味。

⑥ 測量產物體積、重量, 計算密度, 並記錄其氣味 (沾於紙上, 聞其揮發氣味)。

· 可能由於純度因素 (未蒸餾), 具有啤酒色, 和刺激性氣味 (類似多數有機溶劑), 梨子的氣味有, 但是不明顯 (被掩蓋)。

⑤.⑥ 去水、測量

!! (以無水硫酸鎂去水)



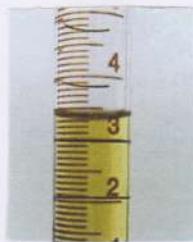
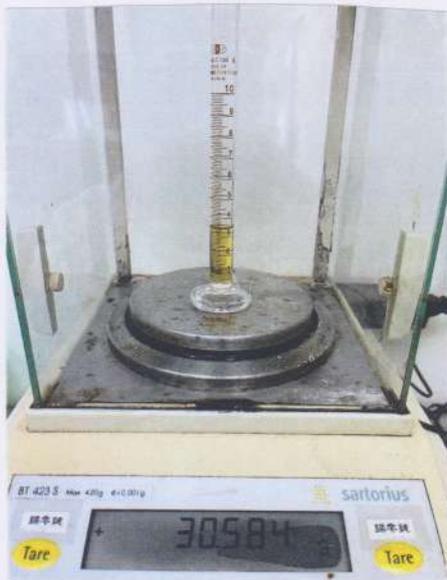
啤酒般的黃色

六. 結果:

特徵: 刺鼻氣味, 略有果香, 黃色透明液體。

體積: 3.4 ml

重量: 2.784 g



- 空重 27800 g = 2.784 g

理論值:

醋酸 0.044 mol → 0.044 mol n-propyl acetate

$0.044 \text{ mol} \times 102.132 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 4.4932 \text{ g}$

$4.4932 \text{ g} \times \frac{1}{0.876 \frac{\text{g}}{\text{ml}}} = 5.1292 \text{ ml}$

(密度 = $0.876 \frac{\text{g}}{\text{ml}}$)

實際值:

產率 (體積): 65.17%

產率 (重量): 62.00%

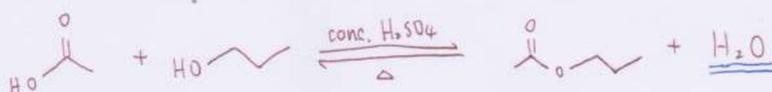
密度: $0.814 \frac{\text{g}}{\text{ml}}$

七. 討論:

1. 分水器的使用, 和提高產率的原理:

在本次實驗中主要進行的是醇與羧酸的酯化反應, 其反應速率很慢, 因此需要使用回流裝置, 來確保在長時間的加熱中不會導致醇類的散失 (正丙醇 bp = 97.2°C)。

然而另一個理由是要使用分水器去除反應中產生的水。



可以發現, 這是一種可逆反應, 會在達成平衡時不再產出更多的酯類。此時 (在不干涉下), 酯類的產率大約只有 60%。然而根據勒沙特列原理, 只要移除 (降低) 產物的量, 反應式就會傾向 \rightarrow , 產生更多的產物來達成平衡, 其中並不需要同時移除所有的產物就能達成該效果。

因此在本次實驗的設計中我們選擇以分水器移除水, 來促使酯類的產生, 並盡可能的使羧酸 (醋酸) 完全反應。

實際畫面:

> 將分水器接於回流管下方:



水(留下)



由於醇類密度普遍低於水, 因此多數酸催化酯化反應都能以加裝分水器的回流裝置來增加產率 (同時其它有類似情型的可逆反應都適用)。

至於我們本次較低的產率 (65.17%), 可能是由於在轉移產物的過程中造成的損失 (例如忘記測量量筒重量, 結果只能測量另一量筒, 並轉移至該量筒中), 同時純度較低 (n-Propyl acetate 正常密度為 0.836 g/mL, 但我們的產物為 0.784 g/mL) 也有可能是因為這個, 或是沒有蒸餾的關係 (至少確定含有顏色的雜質, 和帶來刺鼻氣味的物質, 因為其應為無色的水果味液體)。
↳ 即便在充分稀釋後

2. 自然環境中的香氣與合成香氣:

在天然界中, 水果和食物的香芬來源多為 酯類、萜類、酸類 等容易揮發的化合物, 它們大多結構簡單, 容易合成, 但如果要實際運用卻非常困難。

主要的原因在於這些自然界中的物質在種類上極其繁多, 比例各異, 然而我們其實不需要完美的仿造出一模一樣的成份。

例如在咖啡中含有上千種揮發物, 推測就是咖啡所有複



丁二酮 (奶油香氣與味道的主要來源)

雜氣味的由來，但大約只有少數幾十種能被一般人發覺，而真正構成咖啡味的只有幾種而已。

不過只要在這幾種物質上的比例出現差異，味道就會截然不同。

有些氣味的形成必須包含多項化合物，例如草莓的氣味是無法從任何單一化合物取得，因為那是一種由於人類嗅覺難以對超過一定劑量和種類的芳香物質進行辨識，從而在神經層面上將這些氣味視為一種單一的氣味。

草莓味是由 3-甲基丁酸、丁酸甲酯、丁酸乙酯、己酸甲酯、吡喃酮、癸內酯 同時存在時產生的 合成氣味，若將上述成分分開就沒有草莓味了（同時存在和分開後嗅聞，其刺激的神經元完全不同）。

除了芳香物質之外，水、空氣等基質和如溫度、溼氣的條件也會影響嗅覺，例如我們的酯類產物在不同濃度時的氣味表現皆有些微不同，絕非只是濃淡變化而已（尤其是有多種成分時，因每個氣味的嗅覺閾值各不相同）。

因此，假如我們各組製成的酯類純度足夠，沒有異味，可以嘗試互相混合，應能產生更多獨特的氣味。

93

酯化反應 實驗報告

學系：食科2B 姓名：董于澤 學號：S10620236 組別：第五組 日期：2022/12/7

數據及結果：

反應物名稱	結構式	分子量	用量	莫耳數
(酸) 乙酸	<chem>CC(=O)O</chem>	60.05 g/mol	2.5 ml	0.044 mol
(醇) 正丙醇	<chem>CCCO</chem>	60.1 g/mol	7 ml	0.094 mol

產物	結構式	分子量	理論莫耳數	理論值
乙酸正丙酯	<chem>CCC(=O)OC</chem>	102.132 g/mol	0.044 mol	4.49 g 5.39 ml
n-Propyl acetate	顏色	沸點	比重	實際值
	金黃色透明 (應該更無色)	101.7°C	0.836 g/ml	2.784 g 3.5 ml

*味道：梨(帶有刺鼻味)

實際：0.784 g/ml

*產率 = 實際值 ÷ 理論值 × 100% = 62.6517%