

Aromatiske estre

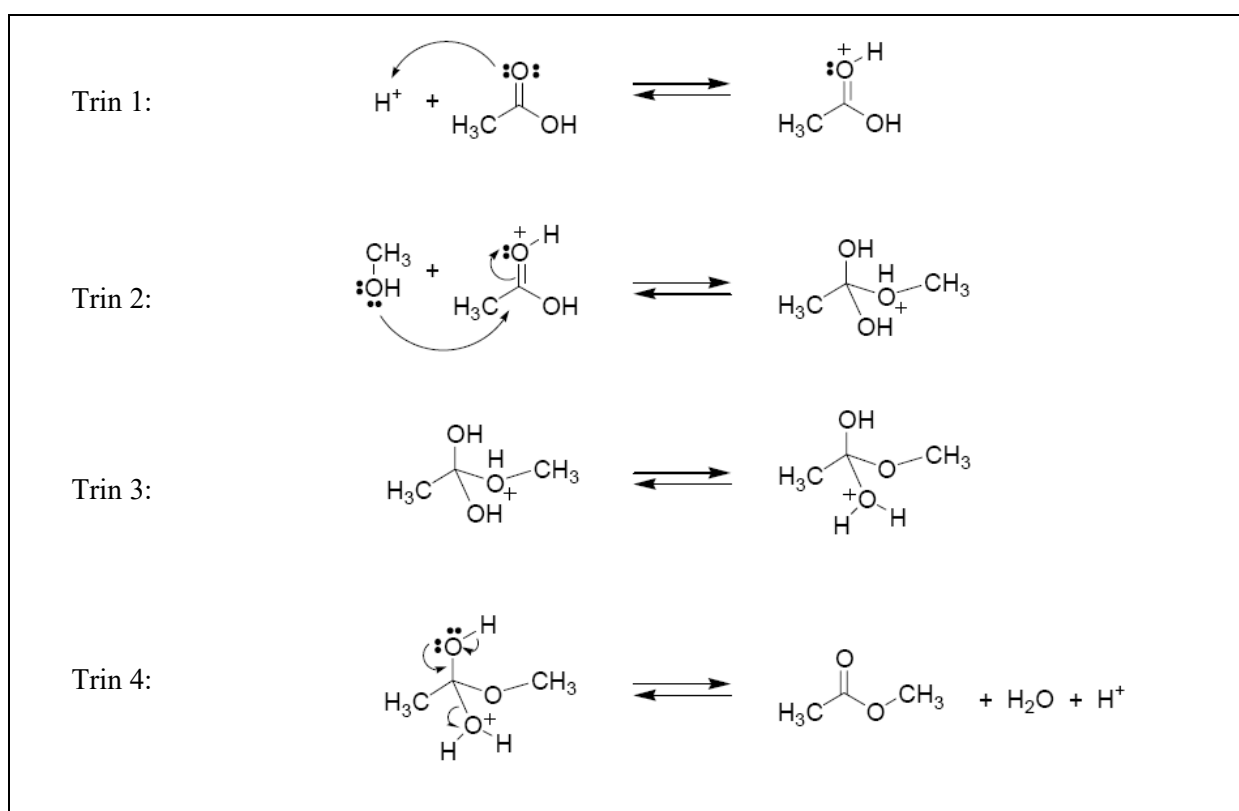
Introduktion

Aromaen af frugter som æbler, bananer og pærer indeholder en kompleks blanding af aromastoffer. Aromastofferne kan fx være aldehyder, alkoholer og estre som de mest almindelige. Karakteristisk for aromaen af frugter er det markante bidrag fra estrene hvor mange af dem har en frugtagtig duft. Derfor kaldes de også for frugtestre. Frugt er dog ikke det eneste sted, hvor vi møder aromatiske estre. Tyggegummi, rom og marcipan er nogle få eksempler. Estrene udvindes både af de naturlige råvarer men fremstilles også syntetisk.

Denne øvelse er delt i to dele. I den første del skal I fremstille små portioner af estre og bestemme duften af dem. I den anden del får I udleveret en portion ester, der skal oprenses – dvs. skilles fra udgangsstoffer og andre reaktionsprodukter, og derefter gøres klar til NMR-analyse. NMR-analysen vil give os den kemiske struktur af den pågældende ester og eventuelle urenheder, og resultatet af analysen vil være et spektrum, der skal tydes. Spektret vil give en indikation af produktets renhed. Alternativt bestemmes smeltepunkt af en ester, da det også er en metode til bestemmelse af renheden af et synteseprodukt.

Teori

I skal i denne øvelse fremstille forskellige estere og derefter beskrive deres dufte. Selve reaktionen er en kondensationsreaktion, hvor en carboxylsyre og en alkohol reagerer og danner en ester. Se reaktionsskemaet i Figur 1.



Figur 1: Reaktionsmekanisme for fremstilling af estre. Reaktionen foregår i fire trin.

Koncentreret svovlsyre tilsættes som katalysator, hvor den påvirker reaktionen på to måder. I trin 1 ved at levere protoner, der bindes til carbonylgruppen og danner et positivt ladet molekyle. Dette er tilgængeligt for nucleofilt angreb af en alkohol på carbonylgruppen, hvilket sker i trin 2. I trin 3 og 4 sker der omlægninger i molekylet, og til slut fraspaltes vand. Den vandsugende svovlsyre absorberer dette vand og driver dermed ligevægten, så der dannes mere ester.

Alkoholerne tilsættes i overskud i forhold til syrerne, derved fungerer de også som opløsningsmiddel.

Den færdige ester skal skilles fra udgangsstoffer og reagenser ved at udryste den med dichlormethan. Den færdige ester er bedre opløselig i dichlormethan end i vand, og vi kan dermed fjerne den fra de andre stoffer ved at opløse den i det organiske opløsningsmiddel. Som et sidste trin fjernes opløsningsmidlet ved at inddampe prøven – dvs. at vi koger dichlormethan væk og får esteren opkoncentreret. Den er nu klar til måling i NMR-apparatet.

Udstyr og kemikalier – Del 1.

SIKKERHED:

Alt arbejde skal foregå i stinkskaab. Pas på ikke at komme til at røre ved kemikalierne, specielt den koncentrerede svovlsyre, **brug handsker**. Når stofferne forekommer i frugter som duft eller aromastoffer er de til stede i en meget stor fortynding. Her i øvelsen er der tale om de koncentrerede stoffer som man skal undgå at komme i berøring med.

Udstyr	Kemikalier	
Reagensglas m. stativ Spatel til at omrøre Bægerglas (vandbad) Varmeplade Termometer 1 mL engangspipette eller lille spatel til udtagning af syrer og alkoholer	Syrer: - Salicylsyre - Eddikesyre - Propansyre - Butansyre - Myresyre - Koncentreret svovlsyre	Alkoholer: - Methanol - 3-methylbutan-1-ol - Heptanol - 2-methylpropan-1-ol - Benzylalkohol - ethanol Destilleret vand

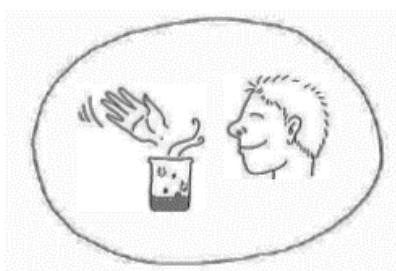
Øvelsens udførelse – Del 1.

Mulige estre:

Nummer	Alkohol	Syre	Produkt (ester)	Duftbeskrivelse
1	Methanol	Salicylsyre	Methylsalicylat	
2	3-Methyl-1-butanol	Eddikesyre	Isopentylethanoat	
3	Heptanol	Eddikesyre	Heptylethanoat	
4	2-Methylpropan-1-ol	Propansyre	Isobutylpropanoat	
5	Benzylalkohol	Myresyre	Benzylmethanoat	
6	Ethanol	Butansyre	Ethylbutanoat	
7	2-Methylpropan-1-ol	Salicylsyre	Isobutylsalicylat	

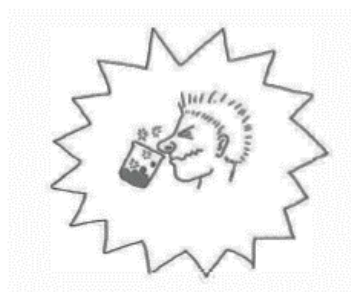
Øvelsen udføres i topersonersgrupper. Hvert stinkskab i laboratoriet er mærket med et nummer, og hver gruppe laver den tilsvarende ester.

- Lav et vandbad ved at anbringe bægerglasset på varmepladen, fyld destilleret vand i (fra sprøjteflaske), til det dækker det nederste af det lille reagensglas (ca. 15 mL).
- Anbring termometeret i vandbadet (eller mål temperaturen fra tid til anden, hvis du vurderer, at dit bægerglas vælter, hvis du lader termometeret stå). Tænd varmepladen og sæt temperaturen til 120 grader (eller mellem trin 4-5) til at starte med, når den ønskede temperatur på 70 grader er nået, skrues der lidt ned.
- Mens vandet varmer op, klargøres reaktionsblandingen: I et lille reagensglas tilsættes syren i form af to dråber eller en lille spatelfuld, og derefter tilsættes seks dråber af alkoholen, de to stoffer blandes ved at rotere spatlen nede i opløsningen. En dråbe koncentreret svovlsyre tilsættes og der blandes igen. Undgå at dråberne sidder på kanten af reagensglasset.
- Anbring reagensglasset i vandbadet, når temperaturen har nået 70 grader, og lad det stå i 10 minutter. Tag derefter vandbadet af varmen og sluk for varmepladen.
- Efter en kort nedkøling er esteren klar til duftbestemmelse: Tag glasset op og duft forsigtigt til reagensglasset på denne måde:



Hold glasset væk fra dit ansigt og skub med din hånd forsigtigt noget luft imod din næse.

Stik IKKE din næse ned i glasset. Det lugter (sandsynligvis) grim og kan være farligt.



- Beskriv duften. Gå nu rundt til de andre grupper og bestem duften af de estre, du ikke selv har fremstillet.
- Skriv dine observationer ind i skemaet herover og på tavlen i lab. Alle samles derefter og sammenligner resultaterne.

Udstyr og kemikalier – Del 2.

SIKKERHED:

Reaktionsblandingen indeholder rester af koncentreret svovlsyre (ca $\frac{1}{4}$ af væsken) og er derfor stærkt ætsende. Udover svovlsyre, indeholder blandingen også methanol.

HUSK: Brug handsker, når du håndterer blandingen og diverse kemikalier og ikke på andre tidspunkter. Alle handsker smides ud i posen i stinkskalet.

Arbejdet skal foregå i stinkskalet. Methylsalicylat har en stærk duft, der ikke skal udbredes til hele laboratoriet.

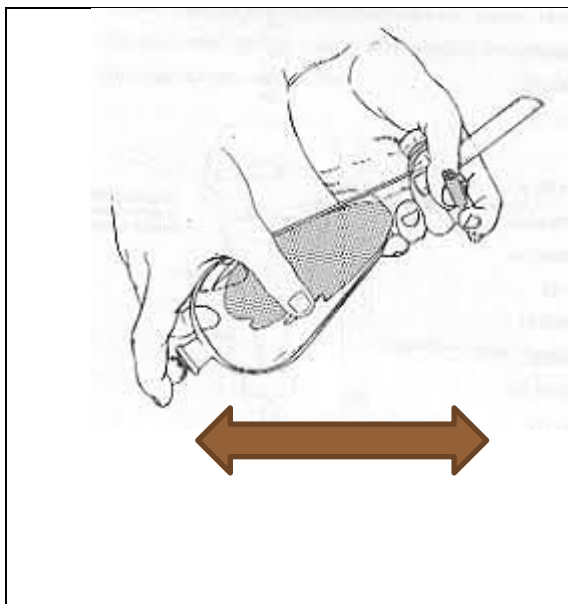
Brugen af skilletragt vil blive demonstreret og er illustreret kort herunder. Det er ikke sikkert, at skilletragts prop og hane er helt tætte. Man holder omkring proppen, så den ikke falder af, når man vender bunden i vejret på skilletragten – Se Figur 2. De opløsningsmidler, man bruger til ekstraktion, har et højt damptryk. Der opstår derfor overtryk i skilletragten, når man udryster med organiske opløsningsmidler. Skilletragten skal derfor udluftes undervejs. Udluftning foretages ved at vende skilletragten lidt opad og åbne forsigtigt for hanen (mens stilken vender bort fra en) og lade overtrykket slippe ud – Se figur 3.

Udstyr	Kemikalier
Stativ med ringformet holder 100 eller 250 mL skilletragt 3 X 25 mL måleglas 3 X 75-125 mL konisk kolbe Stort bægerglas (til affald) Tragt med filterpapir 100 mL bægerglas (til inddampning) Varmeplade	Dichlormethan Destilleret vand 5 % Na_2CO_3 -opl. Vandfrit Na_2SO_4 Kogesten NMR: CDCl_3 (deutereret chloroform) Smeltepunkt: Acetylsalicylsyre

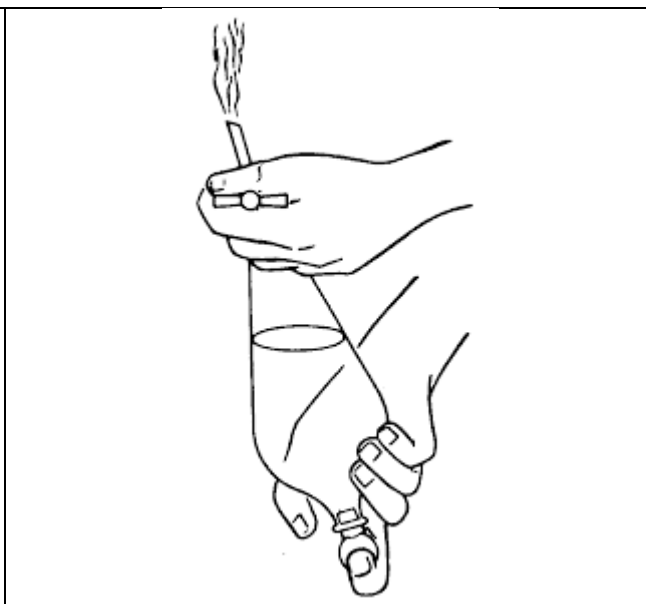
De koniske kolber er mærket med (1), (2) og (3), men I skal selv holde styr på målekolber og andet glasudstyr. Aftal et system med din makker.

Alle kemikalier, pipetter og filterpapir står på "fællesbakker" i laboratoriet og skal bringes tilbage, når man har lånt dem, så de næste kan få glæde af dem.

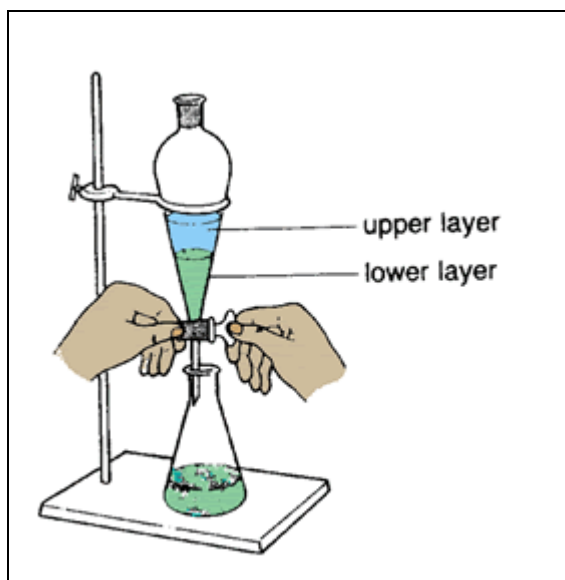
Oprensningen foretages ved at "vaske" reaktionsblandingen med forskellige opløsninger i en skilletragt. Man sikrer sig, at skilletragtens hane er lukket, før man overfører væske til den.



Figur 2: Udrystning/vask i skilletragt foregår med tragten holdt i den viste stilling. Man ryster/vipper derefter tragten et par gange, hvorefter man foretager udluftning. Derefter rystes igen, indtil der ikke forekommer overtryk mere.



Figur 3: Udluftning af skilletragt foretages ved at holde tragten i den viste stilling – vær sikker på, at spidsen peger væk fra dig selv og andre. Hanen åbnes et øjeblik for at lade gassen slippe ud. Derefter lukkes hanen igen.



Figur 4: Aftapning fra skilletragten foregår ved at placere tragten i stativet. Fjern proppen og placer den ønskede beholder under tragten. Åben forsigtigt for hanen, så du kan kontrollere aftapningshastigheden. Når den første fase er aftappet, lukkes for hanen. Beholderen skiftes evt., hvis tragten skal tømmes helt.

Øvelsens udførelse – Del 2.

Der udleveres en portion reaktionsblanding med Methylsalicylat (20 mL), og nedenstående flowskema følges.

Overfør Methylsalicylat til en skilletragt, monteret i stativ.



Tilsæt 25 mL dichlormethan og 20 mL vand. Sæt proppen på.



Udrist ved at vippe skilletragten forsigtigt frem og tilbage, husk at udlufte undervejs (Figur 2 + 3).



Tap den nederste fase (dichlormethan) ned i en 100 mL konisk kolbe (1), og gem dette (Figur 4).



Tilsæt igen 25 mL dichlormethan til skilletragten og udrist igen.



Aftap igen den nederste fase over i konisk kolbe (1). Den øverste vandfase aftappes i et separat affaldsglas.



Overfør den samlede dichlormethanfase fra den koniske kolbe (1) til skilletragten igen og udryst med 25 mL vand.



Aftap dichlormethanfasen i en ren 100 mL konisk kolbe (2) og aftap vandfasen til affaldsglasset



Overfør den samlede dichlormethanfase fra den koniske kolbe (2) til skilletragten igen og vask to gange med 25 mL 5% natriumcarbonatopløsning. Mellem hver vask tappes dichlormethanfasen over i konisk kolbe (2) og vandfasen tappes over i affaldsglasset.

! Husk at udlufte skilletragten, da der dannes gas, når natriumcarbonaten reagerer med rester af svovlsyren. !



Til sidst: Overfør dichlormethanfasen til en konisk kolbe (3) og tilsæt en teskefuld vandfrit Na_2SO_4 . "Swirl" kolben nogle gange.

For at fjerne rester af vand bruges vandfrit Na_2SO_4 , idet vandet i dichlormethanopløsningen bindes som krystalvand.



Sæt filterpapir i tragten og placer den i 100 mL bægerglas. Filtrer blandingen fra den koniske kolbe (3) ned i det. Skyl evt. kolben med 10 mL dichlormetan til sidst. Tilsæt et par kogesten, og inddamp opløsningen ved at placere den på varmepladen (ca. 75 °C). HUSK at bægerglasset bliver varmt, så du skal være forsigtig, når du fjerner det igen.

Mens I venter på, at væsken damper ind, kan I rydde lidt op 😊.

Methylsalicylat har et kogepunkt, som ligger langt over dichlormethans, der ligger på ca. 42 grader, og vil derfor være tilbage efter afddampningen af dichlormethan.

NMR-analyse:

Tilbage i bægerglasset efter inddampningen er nu den rene ester, og den kan derefter overføres til et NMR-rør (specielt glastrør) og opløses i deutereret chloroform. Prøverne afleveres til NMR-analyse, og spektrene analyseres til dagen efter. Alternativt udføres analyserne af eleverne i Apparatlabor ved brug af "Susie".

Der skal udfyldes en rekvisition for hvert hold.

Smeltepunkt:

Den rene ester tager lang tid at udkrystallisere, så derfor bestemmes smeltepunktet på en anden ester – Acetylsalicylsyre. Esteren er syntetiseret på SDU, og smeltepunktet kan bruges til at vurdere renheden af produktet. Jo tættere smeltepunktet er på det teoretiske smeltepunkt, jo renere er produktet.

Det teoretiske smeltepunkt af Acetylsalicylsyre er: 135 °C

Bestemmelse af smeltepunkt

Der fremstilles – eller trækkes – et smeltepunktsrør (instruktør viser hvordan), og der overføres nok acetylsalicylsyre til røret, så det dækker ca. 1 cm nederst i røret.

Røret placeres i smeltepunktsapparatet og instruktionerne på apparatet følges. Hvis det er muligt, sættes "Ramp" til 130 °C.

Noter produktets smeltepunkt: _____

Oprydning

Alle glasvarer fra begge øvelser samt tragt og spatel skylles med

1. Acetone
2. Sprit (Ethanol)
3. Vand

Alle tre skyllevæsker findes i sprøjteflasker. Brug affaldsbægerglasset til at samle væskerne op i, og stil det skyllede udstyr til tørre i stinkskalet. (Ved særlige lejligheder samles opvasken i kasser i et stinkskalet).

Affaldsposen i stinkskalet tages ud, der bindes knude på, og posen kastes i papkassen med den sorte sæk, der befinder sig under et af stinkskaletene nær døren til laboratoriet. En ny pose hænges op.

Husk at kontrollere, om I har slukket for varmepladen.