

實驗十一 酯化反應

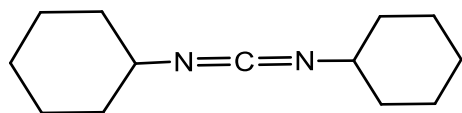
一、目的：

學習酯化反應 (esterification) 的操作技術。

二、原理：

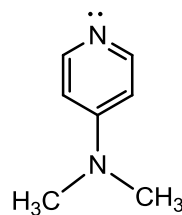
羧酸酯的用途相當廣泛，可當香料、溶劑、塗料、醫藥等。在過去，酯的合成主要是採用一些經典的方法，如酸或鹼催化。但隨著新型的催化劑的發明與對有機反應機制的研究，酯類合成有許多新方法，如 Mitsunobu 反應、Steglich 酯化法、 Me_3SiCl 催化法、DBU 催化法等等。本實驗介紹 Steglich 酯化法。

Steglich esterification 是 1978 年，由德國化學家 W. Steglich 所發表的一種酯化方法，使用 DCC (N,N-dicyclohexylcarbodiimide) (圖 11-1) 作為除水劑 (dehydration agent) 或偶合劑 (coupling reagent)、DMAP (4-dimethylaminopyridine) (圖 11-2) 為催化劑，可減低副反應的發生，對於立體障礙大、活性低的醇類之酯化反應的催化尤其顯著，使困難的反應得以進行或使產率變高。其通式如式 11-1 所示。此類反應可在室溫下進行，通常選用低介電常數的溶劑如 CH_2Cl_2 或 chloroform 作為溶劑以減少副反應。由於反應條件溫和，許多困難的酯化反應得以經由此反應而達成。缺點是 DCC 和 DMAP 皆有毒，對眼部、皮膚與呼吸系統刺激或引起過敏反應，且此反應多少含有些許副產物難以除去。



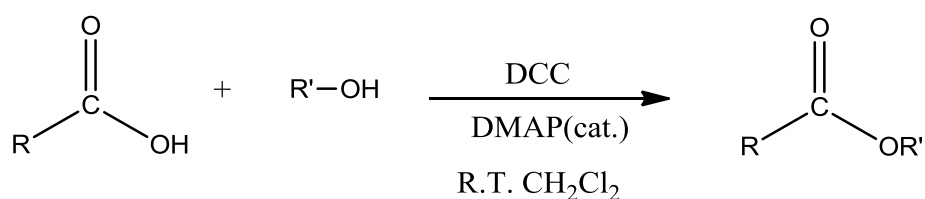
DCC(N,N-dicyclohexylcarbodiimide)

圖 11-1 DCC 之結構



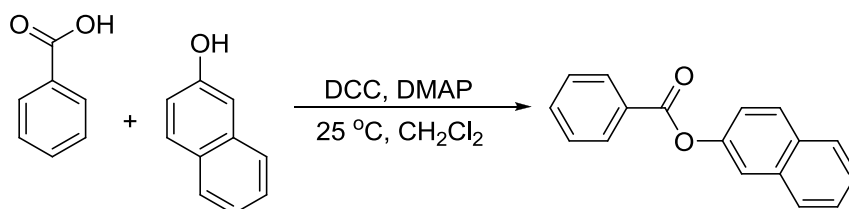
DMAP(4-dimethylaminopyridine)

圖 11-2 DMAP 之結構



式 11-1 Steglich esterification 的酯化反應通式

本實驗利用苯甲酸和 β -萘酚來做為學習酯化反應的操作訓練，如式 11-2。



式 11-2 苯甲酸和 β -萘酚之 Steglich 酯化反應

三、藥品：

苯甲酸 (Benzoic acid)、 β -萘酚 (β -Naphthol)、N,N'-二環己基碳醯亞胺 (N,N'-dicyclohexylcarbodiimide, DCC)、4-二甲氨基吡啶 (4-dimethylamino pyridine, DMAP)、二氯甲烷、鹽酸 (Hydrochloric acid)、碳酸氫鈉 (Sodium bicarbonate)、無水硫酸鎂。

四、器材：

100 mL 圓底燒瓶、抽氣過濾裝置、分液漏斗、減壓濃縮機。

五、實驗步驟：

1. 秤取 0.5 g 苯甲酸、0.6 g β -萘酚、0.93 g N,N'-二環己基碳醯亞胺(DCC)與 0.05 g 4-二甲胺基吡啶(DMAP)置於圓底燒瓶中。(當量比，酸:醇: DCC: DMAP = 1: 1: 1: 0.1)
2. 在冰浴下加入 20 mL 二氯甲烷於反應瓶中。反應混合物攪拌 5 分鐘後，使反應混合物在室溫下繼續反應 30 分鐘。
3. 反應完全後，利用抽氣過濾將白色沉澱物(副產物)移除，並以二氯甲烷清洗沉澱物。
4. 將濾液倒入分液漏斗中，分別以 25 mL 1N HCl_(aq)及 25 mL 5%NaHCO_{3(aq)}進行萃取，取有機層。
5. 最後有機層以無水硫酸鎂(MgSO₄)除水，重力過濾除去硫酸鎂，濾液以減壓濃縮除去溶劑，便可得到產物，並計算其產率。

六、注意事項：

DCC、DMAP、二氯甲烷皆含有毒性，使用時須佩戴手套。

七、問題與討論：

1. 為何加入 DMAP 可有效的使反應進行?請從 DMAP 的結構與其在反應機制中的角色來討論。
2. DCU 為本實驗的副產物，請依據所學過的知識設計一個純化的方法。

八、参考文献：

1. Neises, B.; Steglich, W. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1978**, *17*, 522; *Angew. Chem.* **1978**, *90*, 556.
2. Inanaga, J.; Hirata, K.; Saeki, H.; Katsuki, T.; Yamaguchi, M.; *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1979**, *52*, 1989; Kawanami, Y.; Dainobu, Y.; Inanaga, J.; Katsuki, T.; Yamaguchi, M. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1981**, *54*, 943.

實驗十一 酯化反應

一、實驗紀錄：

1. 圓底燒瓶空重：_____g。
2. Benzoic acid：_____g。
3. β -Naphthol：_____g。
4. DCC：_____ g。
5. DMAP：_____ g。
6. 濾紙重：_____g。
7. 濾紙+錶玻璃重：_____g。
8. 濾紙+錶玻璃重+產物重：_____g。
9. 產物重：_____g。
10. 產物外觀及顏色：_____。

★產率計算(須列計算過程)：