

分子立體障礙對於反應速率之研究

高中教師組化學第一名

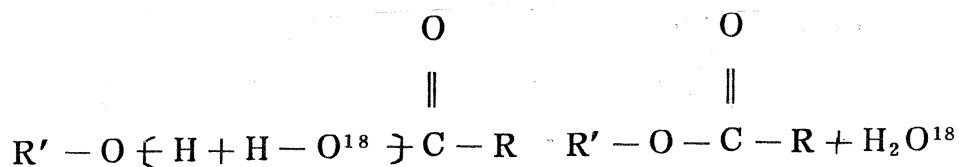
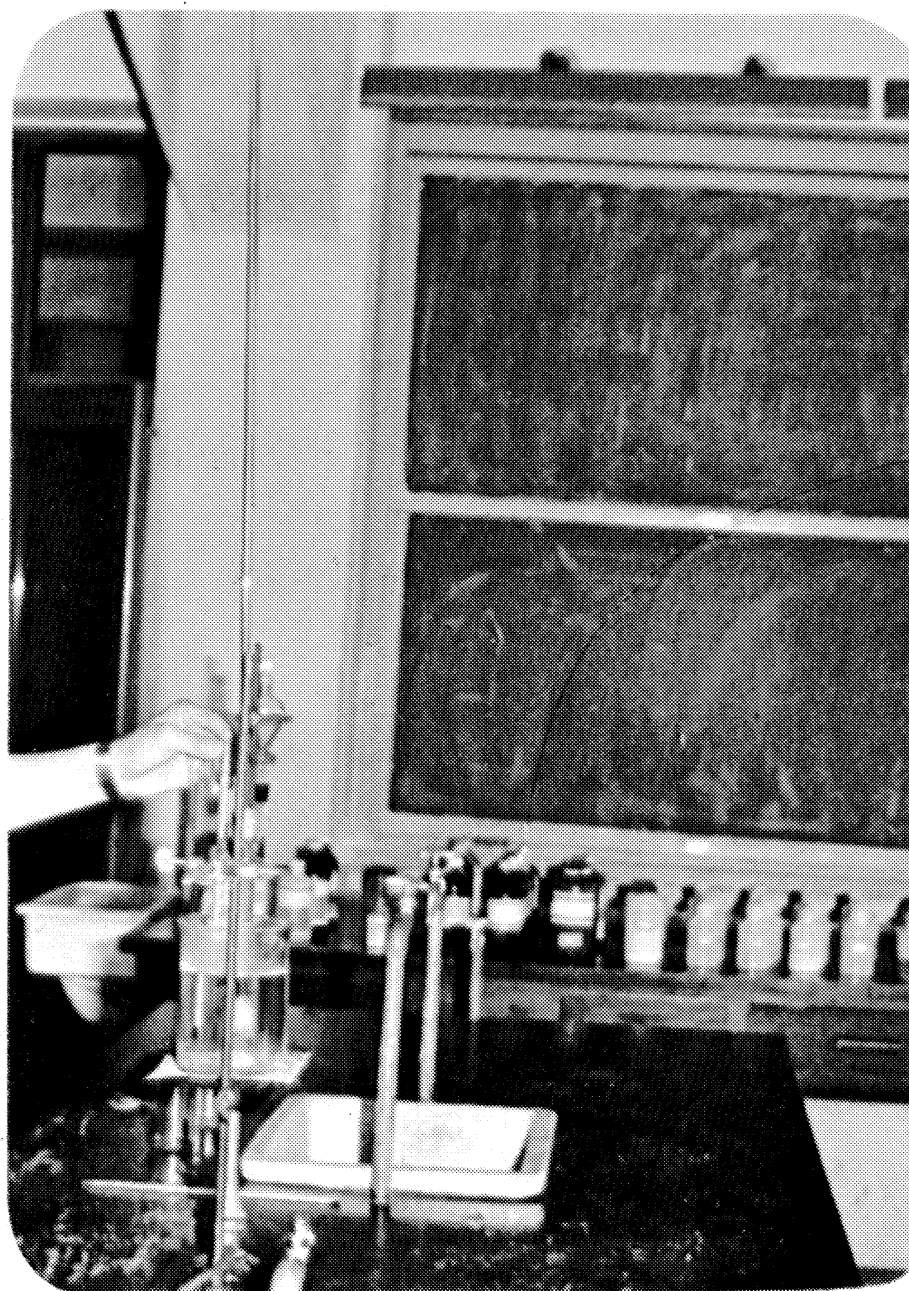
台北市立建國高級中學

作者：鄭武勇

一、動機：

在化學教材內曾提到各級醇對於金屬鈉、氫鹵酸之反應速率快慢，同時在下冊又提到酯化反應時，化學鍵所斷裂之情形（已用同位素 O^{18} 追蹤，並經質譜儀證明）說明如下：

：



若依化學鍵斷裂所示，酯化速率似乎只與兩個因素有關係，即
 (一)醇類中 $O - H$ 鍵之強弱：鍵愈強，反應速率愈慢，反之愈快。
 (二)羧酸類中 $C - O$ 鍵之強弱：鍵愈強，反應速率愈慢，反之愈快

吾人在教學過程中，爲了更深入了解酯化反應速率是否真的如上述所推斷的理論結果，還是存在著其他更重要之因素，如羧酸之 K_A ，官能基之誘導效應(**inductive effect of functional groups**)及分子之立體障礙(**steric hindrance of molecules**)等，乃引起我探究的興趣。

二、目的：

把酯化反應控制在相同的條件下，以便探討每單位時間內酯類之生成量，和分子之立體障礙因素及官能基誘導效應之間的關係，並尋求其規則。

三、步驟：

(一)取 10ml 之酯與 12ml 之羧酸互相混合，置於 25×200 mm 之試管，再加入 10 滴 $18M H_2SO_4$ 配裝用鋁箔包好的單孔軟木塞，將 60cm ~ 70cm 長，直徑 10mm 的玻璃管插入軟木塞，作爲迴流冷凝管之用。

(二)把裝配好的試管放在 $90^\circ C$ 之熱水浴內，加熱 15 分鐘。

(三)每次加入少量，約 2ml 的碳酸鈉飽和溶液至混合液中，用分液漏斗萃取出酯類，稱其重量。

四、結果與數據：

(一)醇類與醋酸之反應：

	CH_3OH	C_2H_5OH	$(CH_3)_2CHOH$	$(CH_3)_3COH$
酯類之生成量 (克)	10.54	9.18	6.80	1.35
酯類之生成莫耳數 (mole)	1.42×10^{-1}	1.04×10^{-1}	6.67×10^{-2}	1.16×10^{-2}
酯類之生成速率 (mole · min ⁻¹)	9.47×10^{-3}	7.00×10^{-3}	4.45×10^{-3}	7.73×10^{-4}
相對速率之比	1230	906	576	100
產率(yields %)	67.62 %	60.12 %	46.64 %	10.84 %

(一) 異丙醇與羧酸之反應：

	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCOOH}$	$(\text{CH}_3)_3\text{CCOOH}$
酯類之生成量 (克)	6.17	5.82	4.78
酯類之生成莫耳數 (mole)	5.32×10^{-2}	4.47×10^{-2}	3.32×10^{-2}
酯類之生成速率 (mole · min ⁻¹)	3.55×10^{-3}	2.98×10^{-3}	2.21×10^{-3}
相對速率之比	161	135	100
產率 (yields %)	39.55 %	34.66 %	36.09 %

(二) 2-甲基-2-丙醇羧酸之反應：

	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOH}$	$(\text{CH}_3)_2\text{CHCOOH}$	$(\text{CH}_3)_3\text{CCOOH}$
酯類之生成量 (克)	1.50	1.40	0.98
酯類之生成莫耳數 (mole)	1.15×10^{-2}	9.70×10^{-3}	6.20×10^{-3}
酯類之生成速率 (mole · min ⁻¹)	7.67×10^{-4}	6.47×10^{-4}	4.13×10^{-4}
相對速率	186	157	100
產率 (yields %)	7.19 %	9.07 %	6.73 %

(四) 異丙醇與直鏈羧酸之反應：

	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{COOH}$	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$
酯類之生成量 (克)	7.68	1.09	0.72
酯類之生成莫耳數 (mole)	5.90×10^{-2}	7.60×10^{-3}	4.60×10^{-3}
酯類之生成速率 (mole · min ⁻¹)	3.93×10^{-3}	5.06×10^{-4}	3.06×10^{-4}
相對速率	1280	165	100
產率(yields%)	45.04 %	6.83 %	4.75 %

(五) 2-甲基-2-丙醇與直鏈羧酸之反應：

	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{COOH}$	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$
酯類之生成量 (克)	6.25	3.70	2.46
酯類之生成莫耳數 (mole)	4.34×10^{-2}	2.34×10^{-2}	1.43×10^{-2}
酯類之生成速率 (mole · min ⁻¹)	2.90×10^{-3}	1.56×10^{-3}	9.35×10^{-4}
相對速率	310	167	100
產率(yields%)	40.56 %	21.87 %	14.88 %

(六) 異丙醇與支鏈六碳羧酸之反應：

	酯類之生成量 (克)	酯類之生成莫耳數 (mole)	酯類之生成速率 (mole · min ⁻¹)	相對 速率	產率 %
CH ₃ CH ₂ (CH ₃)CCOOH	9.85	6.25 × 10 ⁻²	4.17 × 10 ⁻³	122	45.62
(CH ₃) ₂ CHCH ₂ CH ₂ COOH	8.09	5.12 × 10 ⁻²	3.41 × 10 ⁻³	100	53.38
CH ₃ (CH ₂) ₂ CHCH ₂ COOH	10.79	6.83 × 10 ⁻²	4.55 × 10 ⁻³	145	71.18
(CH ₃) ₃ CCH ₂ COOH	13.73	8.70 × 10 ⁻²	5.80 × 10 ⁻³	184	90.56

(七) 2-甲基-2-丙醇與支鏈六碳羧酸之反應：

	酯類之生成量 (克)	酯類之生成莫耳數 (mole)	酯類之生成速率 (mole · min ⁻¹)	相對 速率	產率 %
C ₂ H ₅ (CH ₃) ₂ CCOOH	5.97	3.47 × 10 ⁻²	2.31 × 10 ⁻³	100	32.45
(CH ₃) ₂ CHCH ₂ CH ₂ COOH	6.82	3.96 × 10 ⁻¹	2.64 × 10 ⁻³	114	41.28
CH ₃ (CH ₂) ₂ CHCH ₂ COOH	8.77	5.10 × 10 ⁻¹	5.55 × 10 ⁻³	240	53.12
(CH ₃) ₃ CCH ₂ COOH	9.97	5.79 × 10 ⁻¹	5.78 × 10 ⁻³	250	60.36

(八) 2-甲基-2-丙醇與氯苯甲酸之反應：

	對氯苯甲酸	間氯苯甲酸	鄰氯苯甲酸
酯類之生成量(克)	21.10	19.46	17.25
酯類之生成莫耳數(mole)	9.93×10^{-2}	9.16×10^{-2}	8.12×10^{-2}
酯類之生成速率 (mole · min ⁻¹)	6.62×10^{-3}	6.11×10^{-3}	5.41×10^{-3}
相對速率	115	123	100
產率 (yields %)	92.80%	85.59%	75.89%

(九) 異丙醇與氯苯甲酸之反應：

	對氯苯甲酸	間氯苯甲酸	鄰氯苯甲酸
酯類之生成量(克)	23.00	21.60	19.45
酯類之生成莫耳數(mole)	1.16×10^{-1}	1.06×10^{-1}	9.80×10^{-1}
酯類之生成速率 (mole · min ⁻¹)	7.73×10^{-3}	7.07×10^{-3}	6.01×10^{-3}
相對速率	129	118	100
產率 (yields %)	98.31%	92.41%	83.05%

(十) 異丙醇與甲苯酸之反應：

	對氯苯甲酸	間氯苯甲酸	鄰氯苯甲酸
酯類之生成量(克)	14.91	14.13	11.69
酯類之生成莫耳數(mole)	8.38×10^{-2}	7.94×10^{-2}	6.57×10^{-2}
酯類之生成速率 (mole · min ⁻¹)	5.59×10^{-3}	5.29×10^{-3}	4.38×10^{-3}
相對速率	128	122	100
產率 (yields %)	92.36%	85.37%	70.12%

(二) 2-丁醇與甲苯酸之反應：

	對 甲 苯 酸	間 甲 苯 酸	鄰 甲 苯 酸
酯類之生成量(克)	13.95	12.72	7.72
酯類之生成莫耳數(mole)	7.27×10^{-2}	6.63×10^{-2}	4.02×10^{-2}
酯類之生成速率(mole·min ⁻¹)	4.85×10^{-3}	4.42×10^{-3}	2.68×10^{-3}
相對速率	181	165	100
產率 (yields %)	80.12 %	71.28 %	42.77 %

(三) 2-甲基-2-丙醇與甲苯酸之反應：

	對 甲 苯 酸	間 甲 苯 酸	鄰 甲 苯 酸
酯類之生成量(克)	10.87	6.29	1.19
酯類之生成莫耳數(mole)	5.66×10^{-2}	3.28×10^{-2}	6.20×10^{-3}
酯類之生成速率 (mole · min ⁻¹)	3.77×10^{-3}	2.19×10^{-3}	4.13×10^{-4}
相對速率	913	530	100
產率 (yields %)	62.4 %	35.26 %	6.60%

(四) 醇類與苯甲酸之反應：

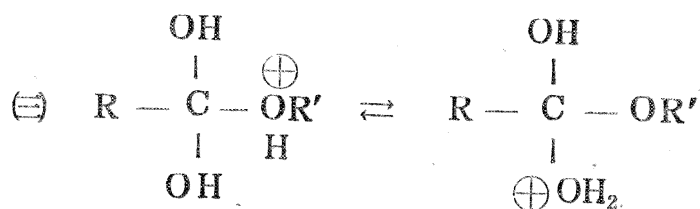
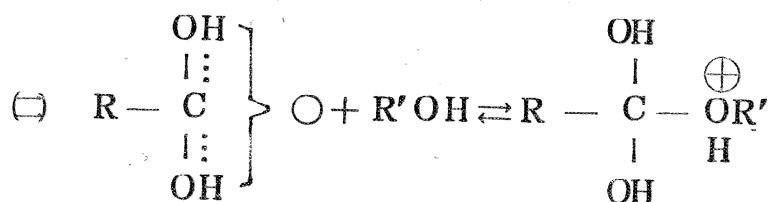
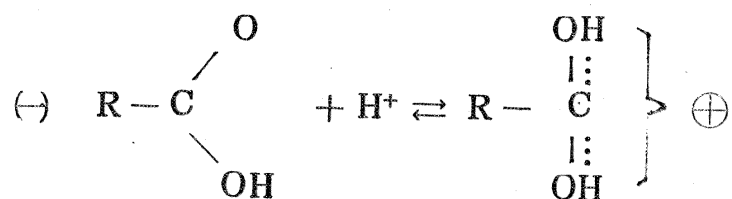
	(CH ₃) ₃ COH	CH ₃ CH ₂ - -CHOHCH ₃	CH ₃ - -CHOHCH ₃
酯類之生成量(克)	0.45	0.19	1.35
酯類之生成莫耳數(mole)	2.60×10^{-3}	1.04×10^{-2}	8.20×10^{-3}
酯類之生成速率 (mole · min ⁻¹)	1.73×10^{-4}	7.00×10^{-4}	5.46×10^{-4}
相對速率	100	405	316
產率 (yields %)	2.43 %	9.54 %	6.56 %

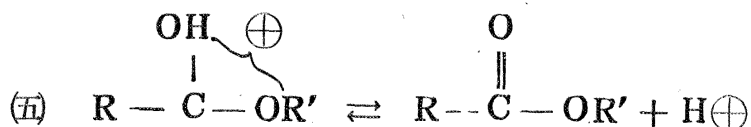
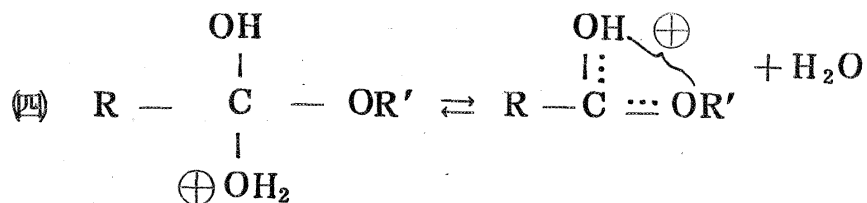
(四) 醇類與苯乙酸之反應：

	$(\text{CH}_3)_3\text{COH}$	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{-CHOHCH}_3$	$\text{CH}_3\text{CHOHCH}_3$
酯類之生成量(克)	7.55	10.95	8.19
酯類之生成莫耳數 (mole)	3.90×10^{-2}	5.70×10^{-2}	4.60×10^{-2}
酯類之生成速率 (mole · min ⁻¹)	2.60×10^{-3}	2.96×10^{-3}	3.07×10^{-3}
相對速率	100	114	118
產率(yields %)	36.45%	52.78%	42.59%

五、討論：

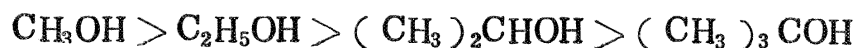
酯化反應機構如下說明：





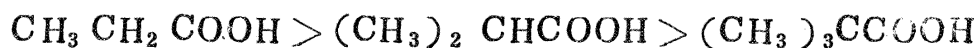
因第二步機構為速率決定步驟，故酯化反應速率與分子之立體障礙因素有密切關係，今分別討論如下：

1 依數據表(1)知：醇類與醋酸之酯化反應速率為：



因分子障礙因素 (molecular steric hindrance factor) 影響兩分子間之碰撞所致。

2 依數據表(2)(3)知：異丙醇，2-甲基-2-丙醇分別與不同羧酸之酯化反應速率為：



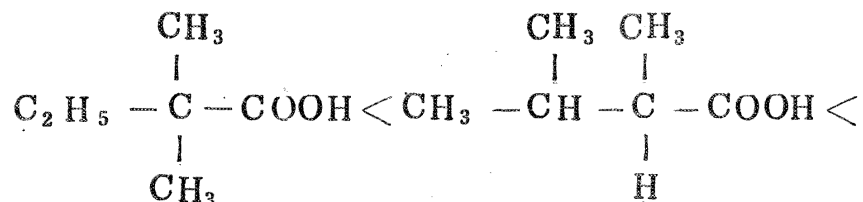
因各種羧酸之分子障礙因素影響兩分子間之碰撞所致。

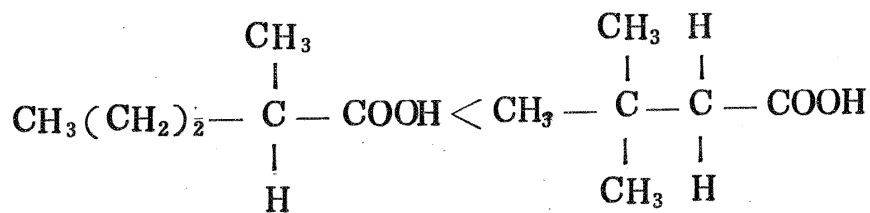
3 依數據表(4)(5)知：異丙醇，2-甲基-2-丙醇分別與不同碳數之直鏈羧酸的酯化反應速率為：



因碳數較多之羧酸，其分子之障礙較大，故反應速率較慢。

4 依數據表(6)(7)知：異丙醇，2-甲基-2-丙醇分別與六碳支鏈羧酸之酯化速率為：





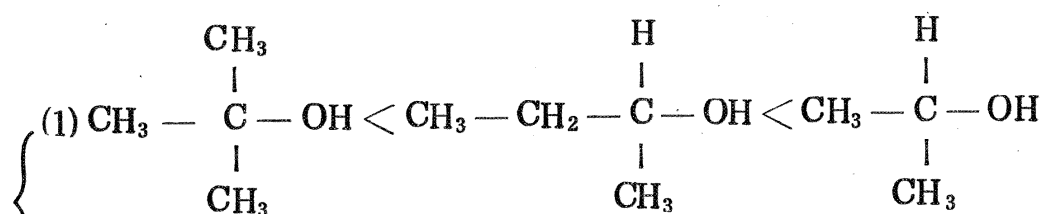
5. 依數據表(9)(10)(11)及(12)知：2—甲基—2—丙醇、異丙醇分別與氯苯甲酸之酯化反應速率為：

(1) 對氯苯甲酸 > 間氯苯甲酸 > 鄰氯苯甲酸

(2) 對甲苯酸 > 間甲苯酸 > 鄰甲苯酸

因對位分子之障礙因素最小，鄰位分子之障礙因素最大。

6. 依數據表(13)(14)知：醇類與苯甲酸、苯乙酸之酯化反應速率為



(2) 相同之醇類與苯甲酸、苯乙酸之酯化速率為：

苯甲酸 < 苯乙酸

因苯甲酸分子之障礙因素較苯乙酸為大。

六、結論：

在相同之條件下，酯化反應速率之快慢與 R O H 中之 O—H 鍵或 RCOOH 中之 C—O 鍵是否易斷毫無關係，更與 RCOOH 之 K_A 無關。而最主要之因素是分子立體障礙的影響。

吾人獲得如下伍個結論：

1. $\text{CH}_3\text{OH} > 1^\circ \text{ alc} > 2^\circ \text{ alc} > 3^\circ \text{ alc}$

2. $\text{CH}_3\text{COOH} > \text{RCH}_2\text{COOH} > \text{R}_2\text{CHCOOH} > \text{R}_3\text{CCOOH}$

3. $\text{CH}_3\text{COOH} > \text{CH}_3(\text{CH}_2)\text{COOH} > \text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{COOH} > \text{CH}_3(\text{CH}_2)_3\text{COOH} > \text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$

4. 對位 > 間位 > 鄰位

5. $\text{CH}_3\text{COOH} > \text{ArCH}_2\text{COOH} > \text{ArCOOH}$

七、參考文獻：

Morrison and Boyd "Organic Chemistry"
2nd Edition 1966 P603,678.