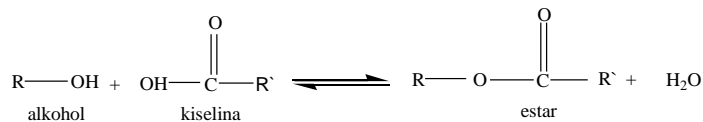


A. REAKCIJA ESTERIFIKACIJE

Esterifikacija je reakcija koja se vrši između alkohola ili fenola s jedne strane, i kiseline s druge strane, a kao proizvod ove reakcije nastaju estar i voda. Esterifikacija se odvija prema opštoj jednačini:



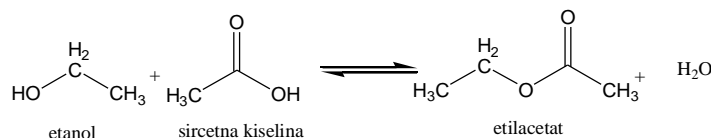
Esterifikacija je tipična reverzibilna reakcija, koja se odvija malom brzinom, zbog čega se na nju mogu primeniti principi hemijske kinetike.

Kako je na običnoj temperaturi brzina reakcije esterifikacije neznatna, to se ona izvodi na povišenoj temperaturi, jer prema *Vant Hof-ovom pravilu* pri povišenju temperature reagujućeg sistema za svakih 10°C brzina reakcije se povećava 2-3 puta. Zbog reverzibilnosti reakcije esterifikacije (suprotna reakcija je hidroliza nastalog estra) u reagujućem sistemu nastaje stanje hemijske ravnoteže, za koje može da se primeni zakon o dejstvu masa, tj. može da se napiše jednačina izoterme:

$$K = \frac{[\text{estar}] * [\text{voda}]}{[\text{alkohol}] * [\text{kiselina}]}$$

Zbog stanja dinamičke ravnoteže reakcije esterifikacije ne dobija se zadovoljavajući prinos estra i zbog toga reakcija mora da se pomeri u desno, tj. u korist reakcije esterifikacije. Prema Le Šeteljevom principu pomeranja ravnoteže ovo može da se postigne smanjenjem koncentracije vode. Za eliminisanje vode iz reagujućeg sistema služi koncentrovana sumporna kiselina (H₂SO₄) koja veže vodu. Osim vezivanja vode i s tim u vezi pomeranja ravnoteže u smeru reakcije esterifikacije, H₂SO₄ ili, tačnije njeni H⁺ - joni, igraju ulogu katalizatora. Prisutan katalizator, pored povišene temperature, znatno povećava brzinu reakcije i nastajanja stanja hemijske ravnoteže. Esterifikacija se može takođe smatrati i reakcijom acilovanja, jer se u njoj vrši zamena H – atoma hidroksilne grupe alkohola ostatkom molekula kiseline, tj. acil grupom, R₁ – CO-.

Etil-acetat nastaje uzajamnim dejstvom etanola i sirćetne kiseline u prisustvu koncentrovane sumporne kiseline kao sredstva za vezivanje vode i kao katalizatora:



Gore navedena reakcija praktično ide do kraja u jednom smeru, s leva na desno, jer se ravnoteža stalno remeti kako uklanjanjem vode pomoću sumporne kiseline, tako i uklanjanjem nastalog etilacetata, koji se u toku procesa destiluje, jer je lako isparljiv. Pod ovakvim uslovima izvođenja sinteze omogućuje se maksimalan prinos etil-acetata.

Reagensi:

Etanol (96%, 45 ml)

CH₃COOH (glacijalna, 30 ml)H₂SO₄ (konc., 15 ml)Na₂CO₃ (10 % rastvor)CaCl₂ (50 % rastvor)CaCl₂ (bezvodni)**Pribor:**

Aparatura za običnu destilaciju

Levak za kapanje

Levak za odvajanje

Erlenmajer-ov balon od 100 ml

Balon za destilaciju od 100 ml I 250 ml

Postupak:

U balon za destilaciju zapremine 250 ml sipati 15 ml etanola i pažljivo i uz mućkanje dodati 15 ml koncentrovane sumporne kiseline. U ovu smesu ubaciti nekoliko komadića ‘porculana za ključanje’. Bočnu odvodnu cev balona za destilaciju, koji u isto vreme služi i kao reakcioni balon, povezati sa Libigovim kondenzatorom. Na gornji otvor destilacionog balona namestiti levak za kapanje tako, da donji kraj njegove ispusne cevi bude uronjen u tečnu smesu koja se nalazi u balonu.

U levak za kapanje sipati smesu od 30 ml etanola i 30 ml glacijalne sirćetne kiseline. Sada reakcioni balon zagrevati na uljanom kupatilu na 140 °C. Ukoliko se zagrevanje vrši na mrežici sa azbestom pomoću plamenika, potrebno je da se na gornji otvor reakcionog balona namesti termometar pored levka za kapanje, čiji se rezervoar sa živom uroni u reakcionu tečnost. Reakcionu smesu zagrevati na 110-120°C.

Iz levka za kapanje dodavati u reakcioni balon postepeno, kap po kap, smesu etanola i sirćetne kiseline. Brzina dodavanja ove smese mora da bude približno jednaka brzini destilacije etil-acetata nastalog u toku reakcije, što se vidi po tome da nivo reakcione smese u balonu ostaje približno konstantan. Kad se sva smesa u levku za kapanje utoši, nastaviti sa destilacijom još nekoliko minuta, a onda prekinuti destilaciju.

Destilat iz prijemnika preručiti u levak za odvajanje i pomešati ga sa rastvorom natrijum-karbonata radi neutralizacije neizreagovane sirćetne kiseline. Da bi se izbeglo jako penušanje (CO_2) smese u levku za odvajanje, rastvor natrijum-karbonata se dodaje postepeno. Tečnost u levku za odvajanje razdvaja se u dva sloja. Donji vodeni sloj ispustiti, a etilacetat (gornji sloj) izmućkati u levku sa 15 ml 50% rastvora kalcijum-hlorida radi uklanjanja eventualno neizreagovanog etanola, jer etanol gradi sa kalcijum-hloridom adicijom jedinjenje. Nakon toga, donji vodeni sloj ispustiti, a gornji sloj, tj. etil-acetat preručiti iz levka za odvajanje u suvi manji Erlenmajerov balon i osušiti ga ili sa nekoliko komadića bezvodnog kalcijum-hlorida ili bezvodnim natrijum-sulfatom. Osušeni etil-acetat presipati u manji balon za destilaciju, gde se uz dodatak nekoliko komadića "porculana za ključanje" predestiluje na vodenom kupatilu. U prijemniku treba sakupljati frakciju destilata sa t_k 74-79°C.

Prinos: oko 30 g. Etil-acetat je bezbojna tečnost, sa mirisom koji podseća na miris jabuke, t_k 77°C.

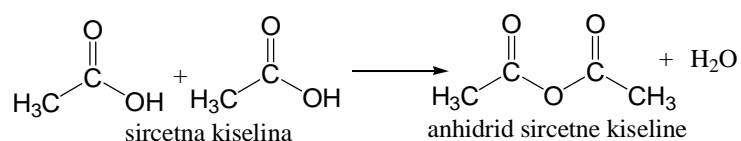
PITANJA:

1. Šta predstavlja reakcija esterifikacije?
2. Na koji način se povećava brzina reakcije esterifikacije, objasniti?
3. Napisati reakciju nastajanja etil-acetata.
4. Na koji način se povećava prinos etil-acetata?

A. REAKCIJA ACILOVANJA

Acilovanje je reakcija supstitucije H-atoma u molekulu organskog jedinjenja ostatkom molekula karboksilne kiseline ili acil-grupom: R-CO-. Tako je acil-grupa sirćetne kiseline acetil-grupa: CH₃-CO-.

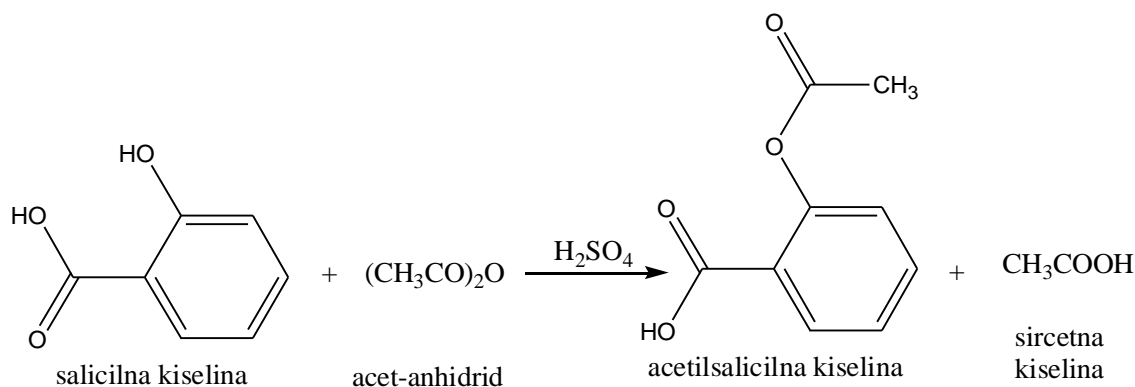
Acilovanje može da se vrši ili pomoću anhidrida ili pomoću hlorida karboksilnih kiselina. Anhidridi kiselina su jedinjenja, koja nastaju oduzimanjem molekula vode iz dva molekula monokarboksilne kiseline, ili oduzimanjem molekula vode iz jednog istog molekula izvesnih dikarboksilnih kiselina (npr. ćilibarne, ili glutarne kiseline). Nastajanje anhidrida monokarboksilnih (sirćetne) kiselina vrši se prema jednačini:



Salicilna kiselina spada u grupu fenol-karboksilnih kiselina, čiji sastav i struktura odgovara formuli prikazanoj u nastavku:



Acetilsalicilna kiselina se dobija zamenom H-atoma hidroksilne fenolne grupe acetil-grupom. Ova zamena može da se izvede ili reakcijom esterifikacije salicilne kiseline sirćetnom kiselinom ili, što je lakše izvodljivo, reakcijom acilovanja salicilne kiseline anhidridom sirćetne kiseline. Reakcija acilovanja salicilne kiseline anhidridom sirćetne kiseline odvija se prema sledećoj jednačini:



Reakcija se izvodi u prisustvu male količine koncentrovane sumporne kiseline, koja igra ulogu katalizatora. Kao što se vidi, za razliku od reakcije esterifikacije reakcija acetilovanja nije reverzibilna i zbog toga je mnogo praktičnija.

Reagensi:

Pribor:

Salicilna kiselina (suva; 10 g)

Erlenmajerov balon od 250 ml

Anhidrid sirćetne kiseline (15 g; 14 ml)

Čaša od 200 ml

Koncentrovana sumporna kiselina

Termometar

Etanol ili benzene

Vodeno kupatilo

Aparatura za filtriranje u vakuumu

Postupak:

U Erlenmajerov balon sipati 10 g suve salicilne kiseline i 15 g (14 ml) anhidrida sirćetne kiseline i dodati 5 kapi koncentrovane sumporne kiseline. Smesu dobro promućkati i nakon toga zagrevati na vodenom kupatilu na oko 50-60°C, mešajući termometrom umesto mešalice, oko 15 minuta. Smesa se ostavi da se ohladi, uz povremeno mešanje, na sobnu temperature. Ohlađenoj smesi dodati 150 ml vode, dobro promešati i filtrirati na Bihnerovom levku uz pomoć vodene vacuum-pumpe. Na filter se nalazi acetilsalicilna kiselina.

Sirovu acetilsalicilnu kiselinu prekrystalisati u čaši iz smese jednakih zapremina koncentrovane sirćetne kiseline i vode. Takođe, prekrystalizacija može da se izvrši i u benzenu, samo je u ovom slučaju potrebno da se sirova acetilsalicilna kiselina prethodno osuši na vazduhu. Čista acetilsalicilna kiselina izdvaja se u obliku lepih igličastih kristalica.

Prinos: 13 g. acetilsalicilna kiselina se razlaže pri zagrevanju i zbog toga njena t_k nije tačno određena: 128°C do 135°C.

PITANJA

1. Objasniti šta predstavlja reakcija acilovanja?
2. Kako se dobija acetilsalicilna kiselina?