



FKITMCMXIX

Sveučilište u Zagrebu
Fakultet kemijskog
inženjerstva i tehnologije



ORGANSKA KEMIJA II

Interna skripta za laboratorijske vježbe

Milena Mlakić, mag. appl. chem.

Vilma Lovrinčević, mag. appl. chem.

ak. god. 2021./2022.

Sadržaj

| | |
|--|----|
| 1. Osobna zaštita | 3 |
| 1.1. Uvod | 3 |
| 1.1.1. Sigurnosne mjere | 3 |
| 1.1.2. Problemi specifični za određene vježbe | 6 |
| 2. Prethodna priprema za rad u laboratoriju, smjernice za pisanje referata i izračun iskorištenja | 9 |
| 3. Elektrofilna aromatska supstitucija | 10 |
| 3.1. Elektrofilna aromatska supstitucija na benzenu | 10 |
| 3.1.1. Reakcije elektrofilne aromatske supstitucije benzena | 11 |
| 3.2. Laboratorijska vježba 1 | 13 |
| 4. Kolonska kromatografija | 15 |
| 4.1. Laboratorijska vježba 2 | 17 |
| 5. Diazo-spajanje | 19 |
| 5.1. Laboratorijska vježba 3 | 20 |
| 6. Adicijske reakcije karbonilnih spojeva | 23 |
| 6.1. Laboratorijska vježba 4 | 25 |
| 6.2. Laboratorijska vježba 5 | 28 |
| 7. Derivati karboksilnih kiselina | 31 |
| 7.1. Laboratorijska vježba 6 | 33 |
| 8. Literatura | 36 |

1. Osobna zaštita

Osobna zaštitna oprema namijenjena je zaštititi studenta u laboratoriju od ozbiljnih ozljeda na radnom mjestu ili bolesti koje nastaju zbog kontakta s kemijskim, radiološkim, fizičkim, električnim, mehaničkim ili drugim rizicima na radnom mjestu. Uz zaštitne naočale, sigurnosnu zatvorenu obuću, potrebno je nositi zaštitnu laboratorijsku kutu i rukavice. Prilikom izvođenja bilo kakvih eksperimenata studenti moraju biti pod nadzorom odgovorne osobe odnosno asistenta.¹

1.1. Uvod

Prilikom izvođenja laboratorijskih vježbi, posebnu pozornost obratiti na sljedeće stavke:

- Priroda opasnosti i izvođenja eksperimenta
- Pravilno rukovanje korištenim kemikalijama, uključujući koncentraciju i količinu
- Opasnost koju predstavljaju kemikalije
- Put izlaganja kemikalijama
- Brzina prodiranja i razgradnje koje će specifične kemikalije imati na materijalima
- Vrijeme izlaganja štetnim kemikalijama¹

1.1.1. Sigurnosne mjere

Laboratorij za organsku kemiju može biti vrlo opasan. Zbog toga je izuzetno važno da se pridržavate svih sigurnosnih smjernica kada ste u laboratoriju. Kao etički student kemijskog laboratorija morate biti sigurni da razumijete i slijedite svu sigurnost i mjere opreza. Zanemarivanje sigurnosnih mjera može dovesti do ozbiljne ozljede Vas ili drugog studenta. Svaki student koji radi na nesiguran način predstavlja opasnost za druge studente i od njega će se tražiti da napusti laboratorij.¹ Uvijek se pridržavajte sljedećih nabrojanih sigurnosnih smjernica.

1.1.1.1. Zaštita za oči

Kemikalije mogu uzrokovati ozbiljna oštećenja očiju, uključujući sljepoću. Kako biste spriječili da kemikalije i druge opasne tvari dođu u kontakt s vašim očima, zaštitne naočale ili naočale morate nositi uvijek kada Vi ili netko drugi radi u laboratoriju. Ukoliko trebate prilagoditi ili očistiti zaštitu za oči, izađite iz laboratorija da to učinite. Naočale nude najbolju zaštitu i kod njih se posebno preporučuje zaštita od prskanja i eksplozija.

1.1.1.2. Prikladna odjeća za laboratorij

Laboratorijska kuta je OBAVEZAN dio zaštitne odjeće. Preporučuju se nošenje stare odjeće i obuće. Također je potrebno nositi odjeću i obuću koja najmanje izlaže vašu kožu vanjskim štetnim utjecajima. Sandale nisu dopuštene u laboratoriju jer izlažu vaše nožne prste i stopala proljevanju kemikalija i razbijenom staklenom posuđu. Cipele moraju biti pripijene i nuditi najbolju zaštitu kada su izrađeni od neporoznog materijala. Izbjegavajte široku odjeću i dodatke kao što su šalovi, kravate, duge ogrlice i ostalo. Kosa koja je duža od ramena mora biti vezana unatrag.²

1.1.1.3. Zaštitne rukavice

Rukavice su potrebne u svakom trenutku kada rukujete kemikalijama i predmetima koji su bili izloženi kemikalijama. Imajte na umu da različite rukavice štite protiv različitih vrsta kemikalija. Međutim, kada imate rukavice, to ne znači da slobodno možete dirati sve! Primjerice, ne želite trljati oči rukavicom nakon što ste rukovali kemikalijama. Dobro pravilo je da ništa ne dodirujete svojim rukavicama na kojima su potencijalno opasne kemikalije. Nabavite novi par rukavica ako se pojave poderotine ili rupice.

1.1.1.4. Održavanje laboratorija čistim i urednim

Izbjegavajte pretrpavanje laboratorijskog stola i okruženja. Nered može dovesti do izlivanja, stoga odmah vratite predmete na njihova prava mjesta. Ne stavljajte osobne predmete, kao što su torbe i ruksaci, na pod jer mogu uzrokovati da se drugi spotaknu. Odmah obavijestiti laboratorijskog tehničara ili asistenta kod bilo kakvih izlivanja i očistite ih prema uputama. Proljevanje se mora očistiti čim prije moguće te spriječiti druge da budu izloženi prolivenoj kemikaliji. Obavijestiti laboratorijskog tehničara ili asistenta kod bilo kojih uvjeta koji se čine nesigurnima.

1.1.1.5. Izvođenje samo vježbi iz ove skripte

Neovlašteno eksperimentiranje može vas izložiti i vaše laboratorijske kolege na nepredviđene opasnosti.

1.1.1.6. Ne raditi sami bez nadzora

U laboratoriju uvijek imate nekog tko zna što treba raditi u slučaju izvanredne situacije.

1.1.1.7. Svi laboratorijski reagensi su opasni

Često nisu poznate sve opasnosti o kemikaliji s kojom možda radite, stoga uvijek koristite maksimalne mjere opreza. Ako prolijete kemikalije po koži, odmah je isperite vodom, a zatim obavijestite laboratorijskog tehničara ili asistenta.

Prije napuštanja laboratorija uvijek dobro operite ruke sapunom ili deterdžentom, čak i ako nosite rukavice. Odgovarajuće naljepnice na bocama s reagensom često će označavati posebne opasnosti.²

1.1.1.8. Laboratorijske reagense pohranite i zbrinite prema uputama

Obratite pozornost na laboratorijsku skriptu i odgovornu osobu u laboratoriju o tome kako pohraniti i odložiti reagense. Primjerice, neki reagensi su izuzetno zapaljivi i moraju se čuvati u zapaljivom ormariću kada se ne koriste. Ostali reagensi se moraju držati podalje od kemikalija s kojima su nekompatibilni. Mnogi reagensi ne mogu se baciti u odvod jer mogu biti otrovni za okoliš. Ako ste dobili upute za korištenje spremnika za otpad za odlaganje reagensa, potrebno je osigurati da je spremnik za otpad zatvoren nakon što završite kako biste spriječili izlaganje štetnim parama. Odmah obavijestite voditelje vježbi za bilo kakva izlivanja i očistite ih prema uputama. Prolivanje se mora očistiti što je prije moguće kako bi se spriječilo da drugi budu izloženi prolivenoj kemikaliji.

1.1.1.9. Znati kako sigurno transportirati kemikalije

Ako morate transportirati kemikaliju izvan laboratorija, kemikalija mora biti u zatvorenom spremniku. Osim toga, velike boce i posebno opasne kemikalije moraju se transportirati u sigurnosnom nosaču.

1.1.1.10. Ne unosite i ne konzumirajte hranu, piće ili kozmetiku u laboratorij

Hrana, piće ili nanošenje kozmetike u laboratoriju može unijeti otrovne ili korozivne kemikalije u vaš organizam. Osobito izbjegavajte bilo kakvu kontaminaciju vaših usta ili očiju.

1.1.1.11. Sve nepravilnosti odmah prijavite voditeljima vježbi

Incident je svaka ozljeda ili situacija koja može dovesti do ozljede. Voditelj vježbi će najbolje znati kako postupiti u toj situaciji.²

1.1.1.12. Znati na kojem mjestu se nalazi sigurnosna oprema

Svi laboratoriji imaju čistu vodu za ispiranje povrijeđenog dijela tijela, ventilaciju, aparat za gašenje požara i nosač za siguran transport kemikalije. Također znajte mjesto najbližeg alarma za hitne slučajeve.

1.1.1.13. Obavezno prije početka vježbe upoznajte se s vježbom koju izvodite

Obratite posebnu pozornost na proceduru izvođenja vježbe koju taj dan radite.

Naučite opasnosti koje su povezane s kemikalijama koje ćete koristiti tražeći i čitajući njihove sigurnosne materijale (tehnički list). Osim toga, budite svjesni mjera opreza koje treba poduzeti s bilo kojim posebnim opremama koje možda koristite.²

1.1.1.14. Obavijestite svoje voditelje vježbi o svojim zdravstvenim stanjima

Ako imate zdravstveno stanje koje može utjecati na izvođenje laboratorijskih vježbi (primjerice alergije) ili nešto što može utjecati na sigurno izvođenje laboratorijskog rada (primjerice poremećaji napadaja), odmah obavijestite voditelje vježbi.

Dodatno, studentice ukoliko sumnjaju na trudnoću ili su dojlje moraju obavijestiti voditelje vježbi. Kemikalije koje se koriste u laboratoriju mogu biti posebno štetne za razvoj fetusa i dojenčadi.

1.1.1.15. Znajte što učiniti u slučaju nužde

Brza reakcija na incident može učiniti razliku između manje ozljede i trajne ozljede. Trebali biste biti upoznati s radnjama koje treba poduzeti u slučaju incidenta, kao i s lokacijom najbližeg Doma zdravlja. U slučaju nužde možete kontaktirati hitnu pomoć ili policiju.

1.1.2. Problemi specifični za određene vježbe

Ovisno o konkretnoj vježbi koju ćete izvoditi, možda ćete morati poduzeti dodatne sigurnosne mjere. Sljedeći su uobičajeni problemi specifični za vježbu koje trebate biti svjesni:

1.1.2.1. Nikad nemojte pipetirati na usta

Mnoge organske kemikalije su otrovne ili korozivne i iznimno su opasne za vaš organizam.

1.1.2.2. Pažljivo pregledajte stakleno posuđe

Slomljeno stakleno posuđe može uzrokovati posjekotine, a okrnjeno ili napuklo stakleno posuđe može se neočekivano razbiti i proliti svoj sadržaj.²

1.1.2.3. Budite oprezni pri reakcijama zagrijavanja

Izbjegavajte otvoreni plamen kad god je to moguće. Osigurajte dovoljnu udaljenost od gorućeg plamena. Nabijanje može uzrokovati vruća tekućina za raspršivanje iz tikive. Zatvoreni sustav se ne smije zagrijavati jer nastali povećani tlak može uzrokovati eksploziju koja pokreće reagense ili komadiće stakla. Osigurajte stalni otvor prilikom zagrijavanja reakcije. Nemojte zagrijavati lonac za destilaciju suhoće jer bi pregrijavanje moglo uzrokovati detonaciju preostalog ostatka.²

1.1.2.4. Oprezno rukujte vrućim predmetima

Vruće staklo, metal ili pijesak često se ne razlikuje od hladnog stakla, metala ili pijeska vizualno. Prije rukovanja oprezno dodirujte zagrijane predmete. Obavijestite druge studente ukoliko zajedno koristite neke od navedenih predmeta.

1.1.2.5. Razuman odgovor na incidente u studentskom laboratoriju

Osim što morate slijediti sve gore navedene sigurnosne mjere, morate biti upoznati s načinom upravljanja određenim incidentom u laboratoriju i biti voljni pružiti pomoć drugima u hitnim slučajevima. Ako ste prvi primijetili opasnost u laboratoriju, trebali biste odmah upozoriti svoje voditelje vježbi kako bismo izbjegli potencijalnu opasnost.

Incident koji se čini manjim može puno ozbiljniji biti nego što mislite, a vaši voditelji vježbi su najbolje osobe za procjenu situacije i pružanje pomoći. Dalje u tekstu su navedeni incidenti s kojima se možete susresti u laboratoriju za organsku kemiju.

1.1.2.6. Opasnost od plina

Prije paljenja plamenika provjeriti osjetite li bilo kakav miris koji podsjeća na miris plina, ukoliko je sve u redu spojite cijev od plamenika na ventil i pažljivo otvorite dotok plina. Po završetku rada plamenikom provjerite jesu li svi ventili zatvoreni.

1.1.2.7. Kemijska prolijevanja

U slučaju izlijevanja reagensa odmah obavijestite voditelje vježbi i osobe koje rade u vašoj blizini. Odgovarajući koraci koje treba poduzeti, razlikovat će se ovisno o količini i identitetu reagensa. Ako je prolivena kemikalija zapaljiva, uklonite sve izvore topline i opremu koja bi mogla proizvesti iskrpu. Ako izlijevanje stvara veliku količinu isparavanja, vaši će vas voditelji vježbi uputiti na pravilan postupak za evakuaciju iz laboratorija.

1.1.2.8. Kemikalije u očima

Osobi kojoj je reagens upao u oči trebat će pomoć. Ako vam se to dogodi zamolite svoje kolege da vam pomognu doći do vode za ispiranje očiju i uspostavite protok vode dok držite otvorene kapke. Ako nosite kontaktne leće, uklonite ih pod strujom vode. Pobrinite se da protok vode stigne do cijele površine oka unutar 15 minuta. Obavezno obavijestite svoje voditelje vježbi i javite se za pregled od strane zdravstvenog djelatnika.²

1.1.2.9. Vatra

Mnoga otapala i kemikalije koje se koriste u laboratoriju za organsku kemiju su vrlo visoko zapaljive i mogu uzrokovati požar u laboratoriju.

Ako dođe do požara, odmaknite se od vatre, a zatim odmah obavijestite voditelje vježbi i sve koji rade u vašoj blizini. Odmaknite zapaljive materijale i isključite opremu ili je uklonite iz blizine vatre. Zatvorite sve plinske vodove koji mogu biti otvoreni u prostoriji. Ako je moguće, ograničite male požare stavljanjem satnog stakalca ili čaše iznad plamena. Neki mali požari, poput alkoholnih požara su manje opasni. Ako se požar proširi na veću površinu stola ili laboratorija, osobe odgovorne za sigurnost u laboratoriju uputit će vas na evakuaciju iz laboratorija i zgrade.²



Piktogram GHS01
Simbol:
eksplozirajuća
bomba



Piktogram GH S02
Simbol: plamen



Piktogram GH S03
Simbol: plamen
iznad prstena



Piktogram GHS04
Simbol: plinska
boca



Piktogram GH S05
Simbol: nagrizanje



Piktogram GH S06
Simbol: mrtvačka
glava s prekrštenim
kostima



Piktogram GHS07
Simbol: uskličnik



Piktogram GH S08
Simbol: opasnost
za zdravlje



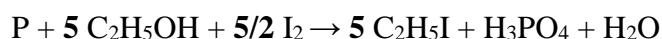
Piktogram GH S09
Simbol: okoliš

2. Prethodna priprema za rad u laboratoriju, smjernice za pisanje referata i izračun iskorištenja

Svaki student prije izvođenja laboratorijske vježbe mora položiti ulazni kolokvij koji sadržava gradivo vježbe koja se taj dan odrađuje. Nakon što je uspješno položio ulazni kolokvij pristupa izradi laboratorijske vježbe s odgovarajućom sigurnosnom opremom (kuta, naočale, rukavice). Nakon uspješno odrađene laboratorijske vježbe, student je dužan napisati referat za svaku odrađenu vježbu. Koncept referata se nalazi na stranicama kolegija, kao i dokument s naljepnicama za kemikalije. U navedenom referatu, svaka laboratorijska vježba nužno mora sadržavati matematički izračun.

Primjer matematičkog izračuna:

Izračunajte iskorištenje reakcije ako je za eksperiment korišteno 4.4 g fosfora ($M_r = 31 \text{ g/mol}$), 35 ml etanola ($M_r = 46 \text{ g/mol}$, $\varphi = 96\%$, $\rho = 0.801 \text{ g/ml}$) i 63.5 g joda ($M_r (\text{I}_2) = 254 \text{ g/mol}$). U reakciji je dobiveno 60 g etil-jodida ($M_r = 156 \text{ g/mol}$). Reakcija se odvija prema jednadžbi:



Računanje mjerodavnog reaktanta:

$$n(\text{P}) = \frac{m(\text{P})}{M_r(\text{P})} = \frac{4.4 \text{ g}}{31 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} = 0.142 \text{ mol}$$

$$m(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = \rho \times V \times \varphi = 0.801 \frac{\text{g}}{\text{ml}} \times 35 \text{ ml} \times 0.96 = 26.91 \text{ g}$$

$$n(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = \frac{m(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})}{M_r(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH})} = \frac{26.91 \text{ g}}{46 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} = 0.585 \text{ mol}$$

$$n(\text{I}_2) = \frac{m(\text{I}_2)}{M_r(\text{I}_2)} = \frac{63.5 \text{ g}}{254 \frac{\text{g}}{\text{mol}}} = 0.250 \text{ mol}$$

$$n(\text{C}_2\text{H}_5\text{I}):n(\text{P}) = 5:1; n(\text{C}_2\text{H}_5\text{I}) = 5 \times n(\text{P}) = 5 \times 0.142 \text{ mol} = 0.71 \text{ mol}$$

$$n(\text{C}_2\text{H}_5\text{I}):n(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 5:5; n(\text{C}_2\text{H}_5\text{I}) = n(\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}) = 0.59 \text{ mol}$$

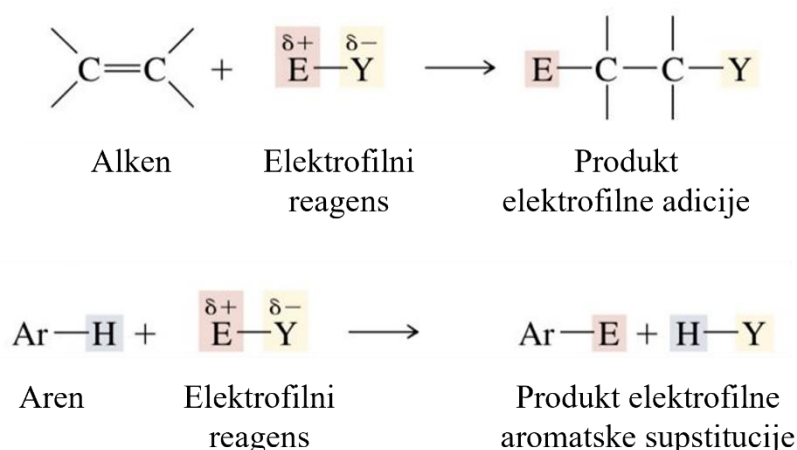
$$n(\text{C}_2\text{H}_5\text{I}):n(\text{I}_2) = 5:\frac{5}{2}; n(\text{C}_2\text{H}_5\text{I}) = 2 \times n(\text{I}_2) = 0.50 \text{ mol}$$

$$m(\text{C}_2\text{H}_5\text{I}) = 0.50 \text{ mol} \times 156 \frac{\text{g}}{\text{mol}} = 78 \text{ g}$$

$$\eta = \frac{m_{\text{stvarna}}}{m_{\text{teorijska}}} = \frac{60 \text{ g}}{78 \text{ g}} = 0.7692; 76.92\%$$

3. Elektrofилна aromatska supstitucija

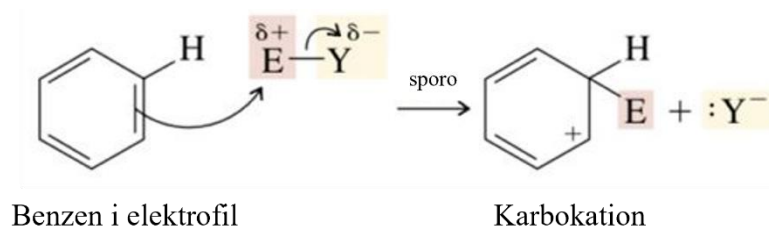
Reagensi koji reagiraju s aromatskim prstenom benzena i njegovim derivatima su **elektrofili**. Prvenstveno, zgodno je usporediti reakcije alkena s elektrofilnim reagensima i one aromatskih spojeva. U takvim reakcijama elektrofilni reagensi se adiraju na alkene. Međutim, kada elektrofilni reagiraju s arenima prvenstveno se odvija supstitucija. Na shemi 1 su prikazane reakcije alkena i arena s elektrofilnim reagensima. Elektrofилна aromatska supstitucija je jedna od fundamentalnih reakcija unutar organske kemije.³



Shema 1. Reakcija alkena i arena s elektrofilnim reagensima.

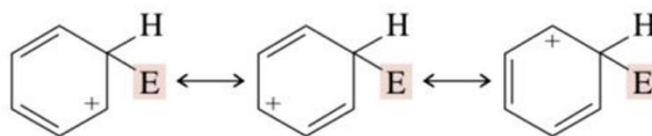
3.1. Elektrofилна aromatska supstitucija na benzenu

Prvi korak elektrofilne aromatske supstitucije na benzenu je reakcija benzena s elektrofilnim reagensom. Elektrofил prihvaća elektronski par π sustava benzena te nastaje karbokation prikazan na shemi 2.³



Shema 2. Nastajanje karbokationa elektrofilnom aromatskom supstitucijom.

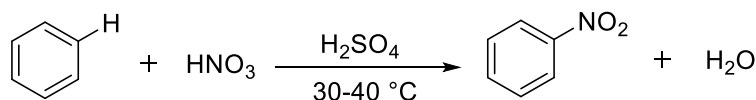
Nastali karbokation (arenijev ion) je stabiliziran rezonancijom koja je prikazana na shemi 3.



Shema 3. Rezonantne strukture karbokationa.

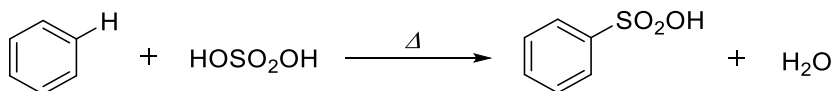
3.1.1. Reakcije elektrofilne aromatske supstitucije benzena

Nitriranje. Zagrijavanjem benzena u smjesi s dušičnom i sumpornom kiselinom nastaje nitrobenzen. Nitro-skupina ($-\text{NO}_2$) zamjenjuje jedan od vodika iz prstena (shema 4).³



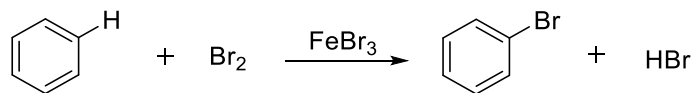
Shema 4. Reakcija nitriranja benzena.

Sulfoniranje. Izlaganje benzena vrućoj, koncentriranoj sumpornoj kiselini daje benzensulfonsku kiselinu. Skupina sulfonske kiseline ($-\text{SO}_2\text{OH}$) zamjenjuje jedan od vodika iz prstena (shema 5).³



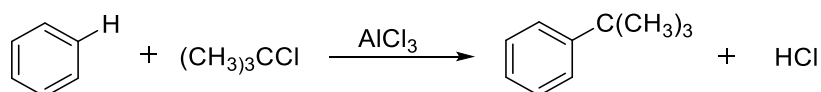
Shema 5. Reakcija sulfoniranja benzena.

Halogeniranje. Brom reagira s benzenom u prisutnosti željezova(III)-bromida koji služi kao katalizator, dajući brombenzen (shema 6). Klor reagira slično s benzenom u prisutnosti željezovog(III)-klorida dajući klorbenzen.³



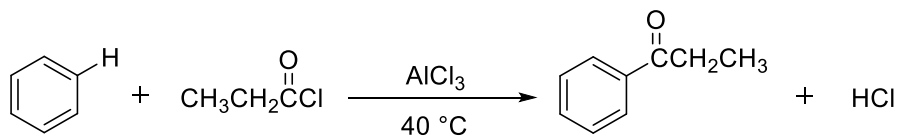
Shema 6. Reakcija halogeniranja benzena.

Friedel-Craftsovo alkiliranje. Alkil-halogenidi reagiraju s benzenom u prisutnosti aluminijevog klorida te nastaju alkil-benzeni (shema 7).³



Shema 7. Reakcija Friedel-Craftsovog alkiliranja benzena.

Friedel-Craftsovo aciliranje. Analogna reakcija prethodnoj kada acilni-halogenidi reagiraju s benzenom u prisutnosti aluminijevog klorida. Nastali produkti su acil-benzeni (shema 8).³

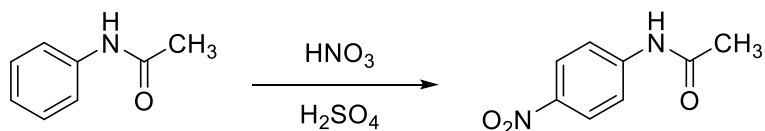


Shema 8. Reakcija Friedel-Craftsovog aciliranja benzena.

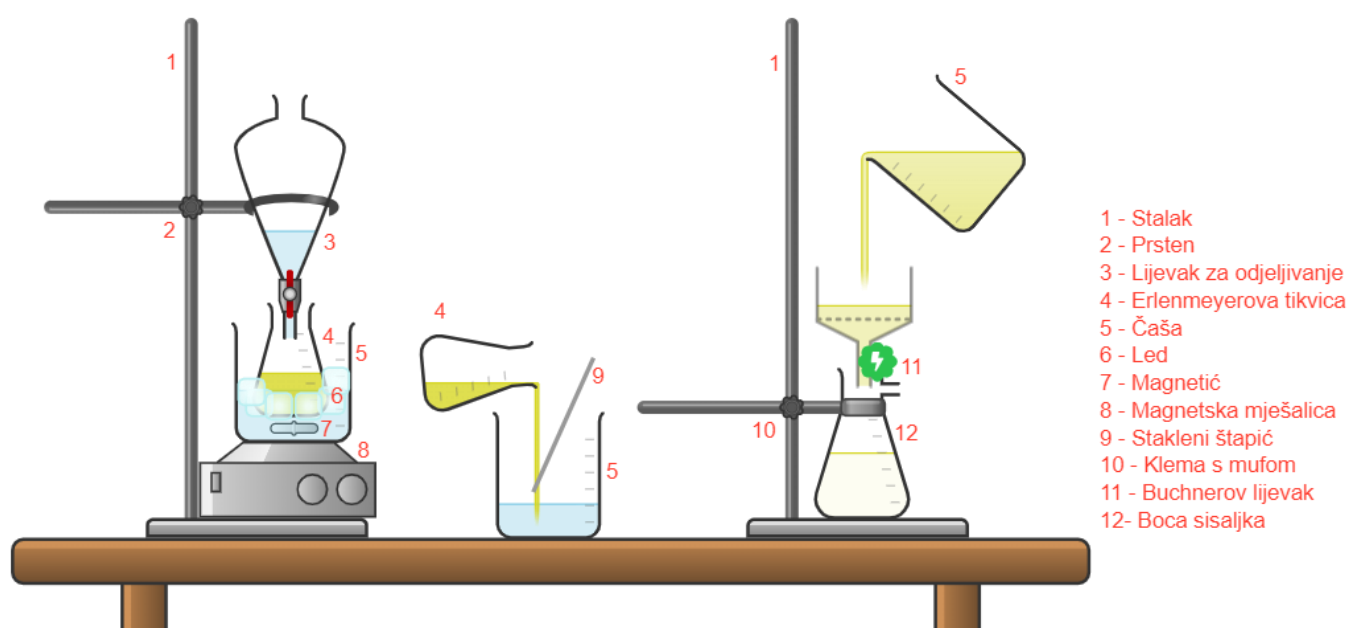
3.2. Laboratorijska vježba 1

Priprava *para*-nitroacetanilida reakcijom elektrofilne aromatske supstitucije

Kemijska reakcija



Aparatura



Slika 1. Prikaz aparature za pripravu *para*-nitroacetanilida.

Kemikalije

| | |
|--|---|
| Acetanilid | 4.2 g |
| CH ₃ COOH (ledena) | 4.2 mL ($\rho = 1.05 \text{ g/cm}^3$; $\omega = 99\%$) |
| H ₂ SO ₄ (konc.) | 9.5 mL ($\rho = 1.84 \text{ g/cm}^3$; $\omega = 96\%$) |
| HNO ₃ (konc.) | 2.0 mL ($\rho = 1.41 \text{ g/cm}^3$; $\omega = 69\%$) |

Postupak

U Erlenmeyerovoj tikvici od 100 mL otopi se 4.2 g acetanilida u 4.2 mL octene kiseline te se doda veći magnetič. Reakcijska smjesa se zatim stavi miješati na magnetskoj mješalici i polako se doda 7.5 mL koncentrirane sumporne kiseline, (OPREZ! Preparativna bočica sadrži 9.5 mL koncentrirane sumporne kiseline.) pri čemu se reakcijska smjesa zagrije i razbistri.

Ukoliko se reakcijska smjesa ne razbistri treba je malo zagrijati (na magnetskoj mješalici staviti grijanje na 60 °C). Reakcijsku smjesu je zatim potrebno ohladiti na 0 – 2 °C uz pomoć ledene kupelji. Ledena kupelj se pripravi u čaši od 800 mL u kojoj se doda usitnjeni led u visini od 5 cm. Temperatura se prati uz pomoć termometra, koji se uroni u reakcijsku smjesu, pri čemu se pazi da magnetič ne udara o termometar. Dok se reakcijska smjesa hladi na 0 – 2 °C, pripravi se ostali dio aparature prema slici 1. U lijevku za dokapavanje (u ovom slučaju lijevak za odjeljivanje) pripravi se smjesa od 2 mL koncentrirane dušične i 2 mL koncentrirane sumporne kiseline, koja se nakon postignute temperature od 0 – 2 °C, krene dokapavati. Prilikom dokapavanja potrebno je jako paziti da temperatura ne prijeđe 20 °C. Kada je dodana sva smjesa kiselina, reakcijska smjesa se ostavi miješati na sobnoj temperaturi 1 h. Zatim se izlije u čašu od 250 mL u 100 mL ledene vode (uvijek KUV nikad VUK!!!), pri čemu se produkt počinje taložiti. Sirova smjesa se ostavi taložiti 10-ak minuta, istodobno se priprema aparatura za filtraciju uz pomoć Büchnerovog lijevka. Prilikom filtracije potrebno je dobro isprati talog s hladnom vodom kako bi se uklonila kiselina. Gotovi talog ostaviti u stolu kako bi se osušio i s odgovarajućom naljepnicom u sljedećem terminu predati tehničarima.

Napomene

- Reakcija nitriranja acetanilida je egzotermna reakcija zbog čega je potrebno kontrolirati temperaturu hlađenjem, miješanjem i polaganim dokapavanjem smjese kiselina.
- Ukoliko temperatura prilikom dokapavanja reaktanata prijeđe 20 °C, dolazi do nastanka disupstituiranog produkta.
- Miješanjem reakcijske smjese duže od 1 h dolazi do nastanka *ortho*-nitro-supstituiranog produkta.
- Dobiven sirovi talog se na kraju ispiri s hladnom vodom kako bi se uklonio višak kiseline koji može katalizirati hidrolizu amida u *para*-nitroanilin.

4. Kolonska kromatografija

Kolonska kromatografija ili kromatografija na stupcu opisana je kao korisna tehnika kojom se tvari izoliraju i prikazuju na najvišoj točki kolone napunjene adsorbentom koji predstavlja stacionarnu fazu. Tvari prolaze kroz kolonu različitim brzinama koje se oslanjaju na afinitet vezivanja svake tvari za adsorbens i otapalo ili smjesu otapala i obično se skupljaju u otopini kao frakcije dok izlaze sa kolone u različitim vremenima. Dva najčešća primjera stacionarnih faza za kolonsku kromatografiju su silika-gel i aluminijev-oksidi, dok se organska otapala najčešće smatraju mobilnim fazama. Glavni princip kolonske kromatografije je adsorpcija otopljenih tvari otopine uz pomoć stacionarne faze i nakon toga odvajanje smjese na neovisne komponente. U trenutku kada se mobilna faza, zajedno sa smjesom koju je potrebno izolirati unese s vrha kolone, kretanje pojedinih komponenti smjese provodi se različitim brzinama. Komponente s nižom adsorpcijom i afinitetom prema stacionarnoj fazi brže izlaze u usporedbi s komponentama s većom adsorpcijom i afinitetom prema stacionarnoj fazi. Komponente koje se brže kreću prve izlaze, a komponente koje se kreću sporije eluiraju posljednje. Adsorpcija molekula otopljene tvari na stupcu događa se reverzibilno. Tempo kretanja komponenti prenosi se na sljedeći način: R_f je prijeđeni put otopljene tvari kroz udaljenost prijeđenog puta otapala. Gdje se R_f naziva faktorom retardacije. Komponente tipičnog kromatografskog sustava koji koristi plinovitu ili tekuću mobilnu fazu uključuju: Stacionarnu fazu – općenito čvrst materijal s dobrim svojstvom adsorpcije koji bi trebao biti prikladan za razdvajanje analita. Ne bi trebao uzrokovati nikakve smetnje u protoku mobilne faze; Mobilnu fazu i sustav isporuke – ovu fazu čine otapala koja nadopunjuju stacionarnu fazu.⁴

Mobilna faza djeluje kao otapalo, sredstvo za razvijanje (pospješuje odvajanje komponenti u uzorku u obliku prstenova ili traka) i sredstvo za eluiranje (za uklanjanje komponenti iz kolone koje su odvojene tijekom eksperimenta).

Vrste kolonske kromatografije

- Adsorpcijska kolonska kromatografija

Tehnika razdvajanja u kojoj se spojevi odvajaju, zadržavaju ili adsorbiraju na površini adsorbensa (stacionarna faza).

- Kromatografija na razdjelnoj koloni

Temelji se na razlici u koeficijentu raspodjele pojedinačnih komponenti smjese, gdje su stacionarna i mobilna faza u tekućem stanju.

- Kromatografija na gel koloni

Odvajanje komponenti se provodi kroz kolonu napunjenu gelom i posjeduje poroznu stacionarnu fazu.

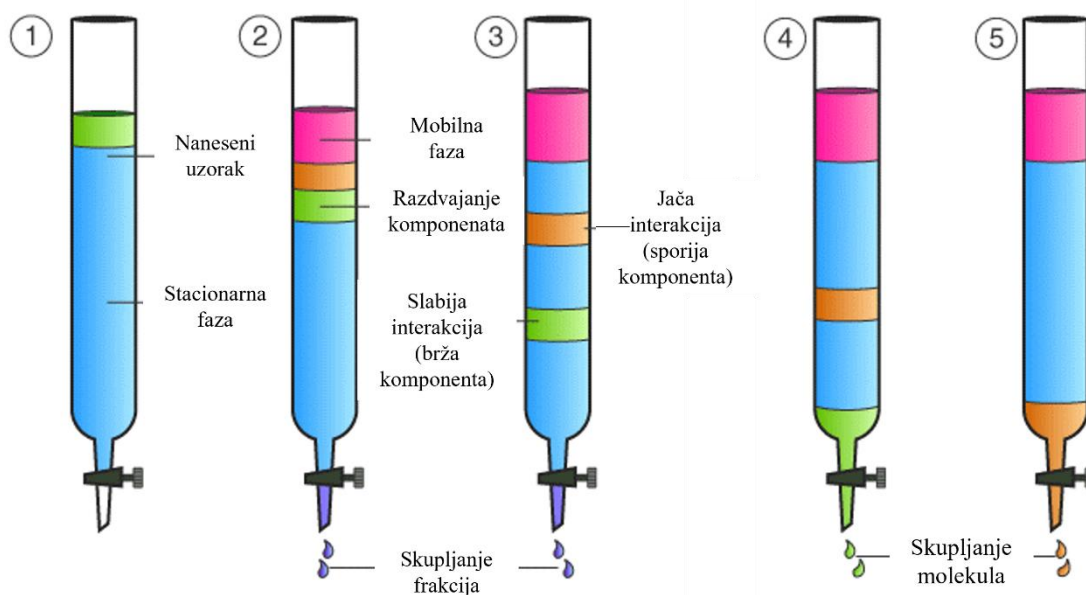
- Kromatografija na stupcu ionske izmjene

Osnova se oslanja na naboj molekula. Razdvajanje se vrši kada se molekule privlače suprotno nabijenoj stacionarnoj fazi.

- Plinska kromatografija

- Tekućinska kromatografija visoke djelotvornosti⁴

Na slici 2 prikazana je kolona napunjena silikagelom i uzorak nanesen na silikagel (1). Neposredno nakon dodavanja mobilne faze (dolijevanjem pogodnih otapala različite polarnosti) takvoj koloni, dolazi do razdvajanja zelene i narančaste komponente (2), nakon čega se komponente potpuno odjeljuju i putuju različitim brzinama zbog svoje kemijske prirode i utjecaja otapala (3). „Brža“, zelena komponenta silazi s kolone u prvim frakcijama i skuplja se u predložak (4), a slijedi je i „sporija“, narančasta komponenta silazeći s kolone u posljednjim frakcijama. (5).

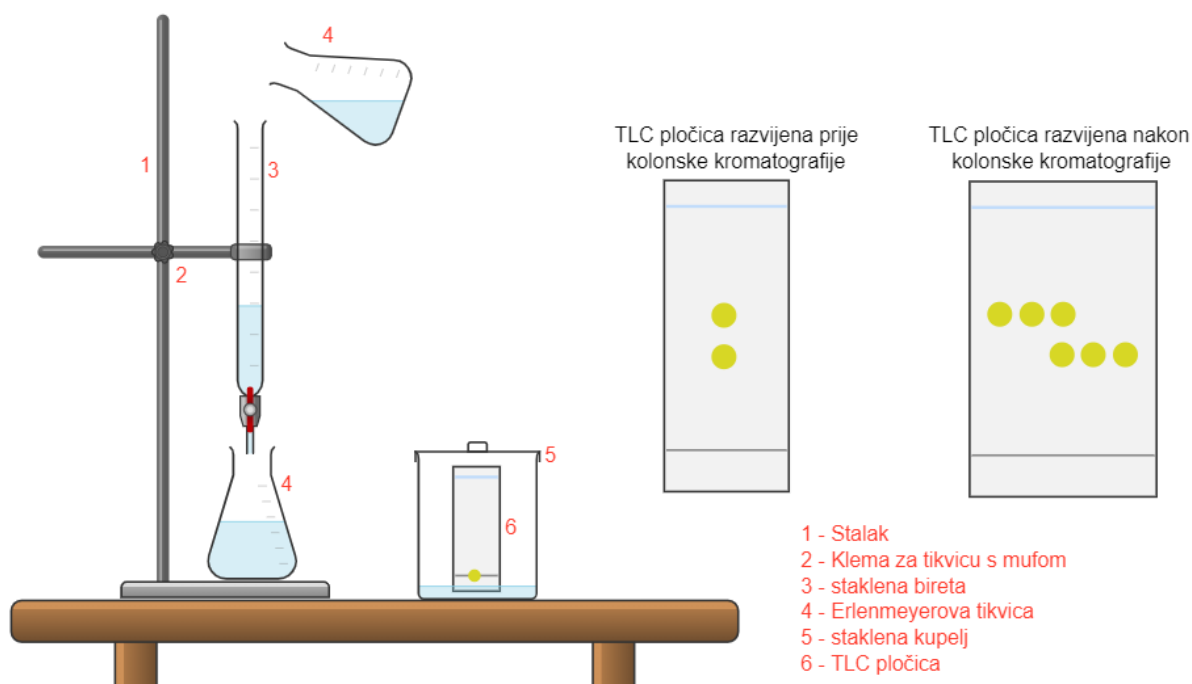


Slika 2. Prikaz separacije dviju komponenata kolonskom kromatografijom.

4.1. Laboratorijska vježba 2

Metoda razdvajanja *ortho*-nitroacetanilida od *para*-nitroacetanilida kolonskom kromatografijom

Aparatura



Slika 3. Aparatura za kolonsku kromatografiju.

Kemikalije

| | |
|-----------------|--------|
| Nitro-acetanild | 200 mg |
| Silikagel | 10 g |
| Diklormetan | 120 ml |
| Metanol | 20 ml |

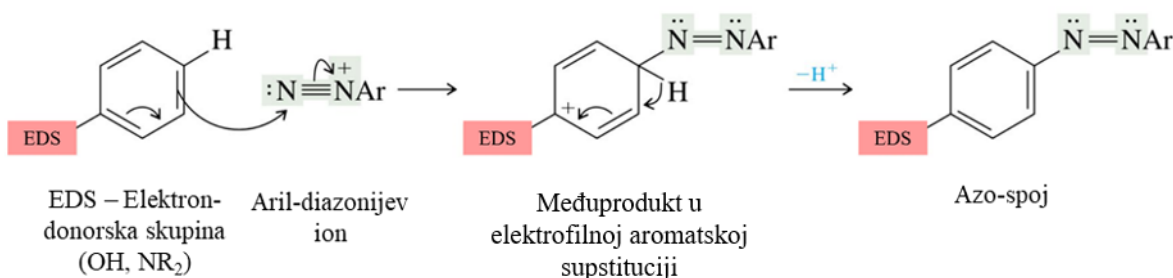
Postupak

Smjesa *para*-nitroacetanilida i *ortho*-nitroacetanilida se otopi u metanolu, te se doda 1g silikagela u otopljenu smjesu i stavi se na uparivač kako bi otapalo otparilo. Kolona se zatvori malim komadićem vate i pridrži dugim staklenim štapićem za vrijeme punjenja. Kolona se zatim napuni s 10 grama silikagela otopljenog u diklometanu i nanese na kolonu. Nakon čega se nanese kruti, upareni spoj iz tikvice.

Kolona se eluira prvobitno čistim diklormetanom (100 ml) nakon čega silazi *ortho*-nitroacetanilid, a zatim smjesom diklometana i metanola (1:1) (40 ml) nakon čega s kolone silazi i *para*-nitroacetanilid u zadnjim frakcijama. Potrebno je na kraju eksperimenta razviti TLC pločicu u sustavu otapala diklormetan i petroleter (1:1).

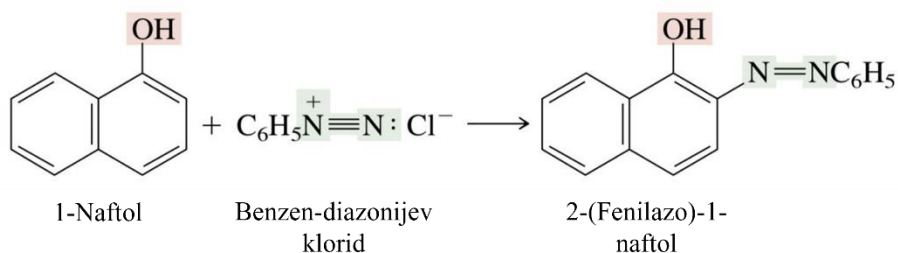
5. Diazo-spajanje

Važna reakcija arendiazonijevih iona je njihovo prevođenje u fenole pomoću hidrolize. Smatra se da je to jedna općenita metoda pripreme fenola. Jednostavno se provodi, pomoću vodene otopine kiseline u kojoj se diazonijeva sol pripravlja zagrijavanjem dajući izravno fenole. Nastaje arilni kation kojeg hvata voda oponašajući nukleofil. Sumporna kiselina se koristi radije nego klorovodična kiselina prilikom diazotiranja kako bi se smanjila njena kompeticija s vodom za "hvatanje" kationskog međuprodukta. Hidrogen sulfatni ion, HSO_4^- je manje nukleofilan od kloridnog. Neke od reakcija diazotiranja su i reakcije aril diazonijevih soli s natrijevim jodidom kao standardna metoda pripreme aril-jodida. Također, kemija diazonijevih soli omogućava principijalne sintetske metode za pripravu arilnih fluorida poznatijih još kao Schiemannova reakcija. Reakcija arendiazonijevih soli koja ne uključuje gubitak dušika odvija se u reakcijama fenola i arilamina. Arendiazonijevi ioni su relativno slabi elektrofilni, ali imaju dovoljnu reaktivnost da napadnu snažno aktivirane aromatske prstenove. Poznata reakcija je diazo-spajanje dvije arilne skupine spojene zajedno pomoću azo ($-\text{N}=\text{N}-$) funkcije (shema 9).³



Shema 9. Reakcija diazo-spajanja.

Azo-spojevi su najčešće jako obojeni i mnogi od njih se koriste kao bojila. Boje azo-spojeva ovise o prirodni arilne skupine, o njenim supstituentima i pH. Supstituenti također utječu na topljivost azo-boja u vodi i na njihovu sposobnost vezivanja za određenu tkaninu. Ispitane su brojne kombinacije diazonijevih soli i aromatskih supstrata s ciljem dobivanja azo-boja prikladnih za određenu primjenu. Na shemi 10 prikazana je jedna vrsta azo-spojeva.³

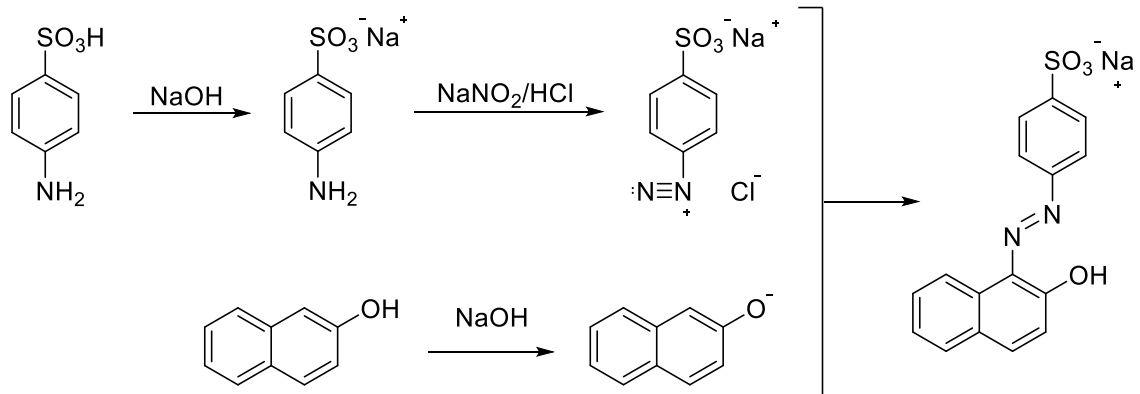


Shema 10. Nastajanje 2-(fenilazo)-1-naftola.

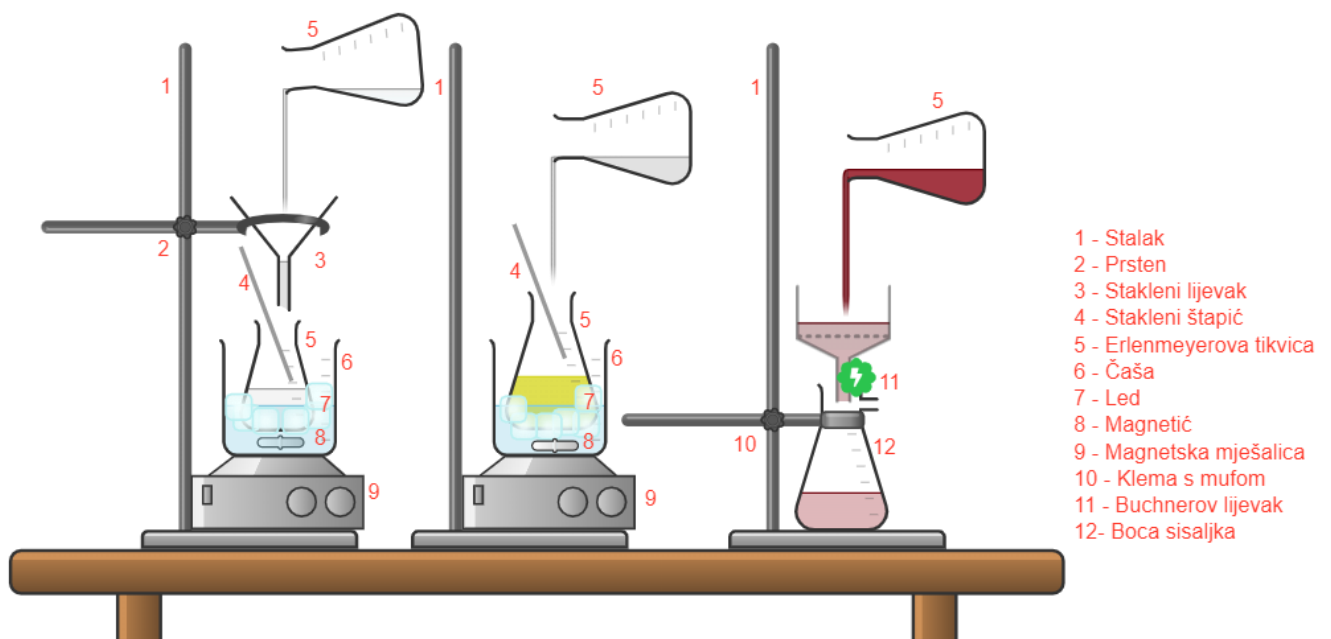
5.1. Laboratorijska vježba 3

Priprava β -naftoloranža

Kemijska reakcija



Aparatura



Slika 4. Prikaz aparature za pripravu β -naftoloranža.

Kemikalije

| | |
|---------------------|--|
| Sulfanilna kiselina | 2.5 g |
| NaOH | 37.5 mL ($\rho = 1.11 \text{ g/cm}^3$; $\omega = 10\%$) |
| NaNO ₂ | 1.0 g |
| HCl (konc.) | 6.0 mL ($\rho = 1.18 \text{ g/cm}^3$; $\omega = 36\%$) |
| β -Naftol | 1.0 g |

Postupak

Reakcija diazotiranje

U Erlenmeyerovu tikvicu od 100 mL doda se 2.5 g sulfanilne kiseline u 12.5 mL 10%-tne vodene otopine NaOH. Reakcijskoj smjesi se doda veći magnetič te se stavi miješati na magnetskoj miješalici uz blago zagrijavanje na 60 °C, sve dok se sva sulfanilna kiselina ne otopi, pri čemu nastaje natrijeva sol. Zatim se reakcijska smjesa stavi hladiti u ledenoj kupelji, a temperatura se prati uz pomoć termometra. Kada je postignuta temperatura od 15 °C, doda se vodena otopina NaNO₂ koja se prethodno pripremi tako da se 1 g NaNO₂ otopi u 10 mL destilirane vode. Smjesa se nastavi hladiti dok ne postignemo temperaturu od 5 °C te se dokapa 6 mL koncentrirane klorovodične kiseline uz neprestano miješanje. Za vrijeme dokapavanja temperatura se mora održavati na 5 – 10 °C. Nakon što se dokapa sva količina kiseline, tikvica se ukloni s miješalice i ostavi 30 min u ledenoj kupelji, pri čemu se izlučuju kristali diazonijeve soli.

Reakcija kopuliranja

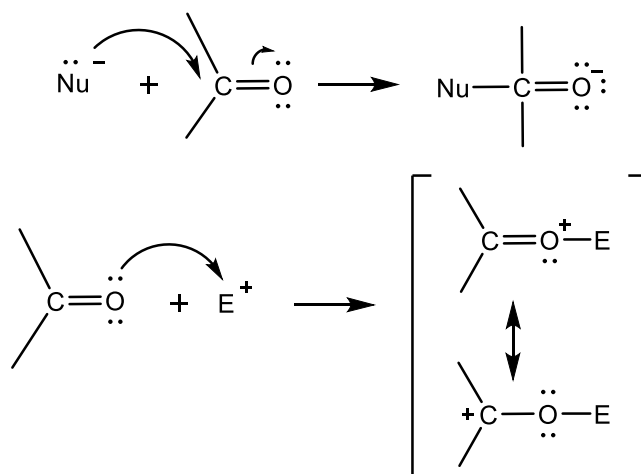
Dok se diazonijeve sol hladi u ledenoj kupelji sa strane, na magnetskoj miješalici u Erlenmeyerovoj tikvici od 250 mL doda se manji magnetič i u njoj se otopi 1.0 g β -naftola u 25 mL 10%-tne vodene otopine NaOH. Zatim se reakcijska smjesa β -naftola ohladi u ledenoj kupelji na 5 °C i polako se doda suspenzija diazonijeve soli (reakcijska smjesa u Erlenmeyerovoj tikvici od 100 mL) pri čemu se prati temperatura koja ne smije biti viša od 8 °C. Reakcijska smjesa se ostavi miješati na 5 °C 30 min, pri čemu dolazi do stvaranja tamnocrvenog produkta u obliku paste. Dobiveni talog se profiltrira preko Büchenerovog lijevka i suši na zraku. Gotovi talog ostaviti u stolu kako bi se osušio i s odgovarajućom naljepnicom u sljedećem terminu predati tehničarima.

Napomene

- Sulfanilna kiselina je jaka kiselina koja nije topiva u vodi ili kiselinama, već u alkalnom mediju.
- β -naftol je slabo topiv u ledenoj vodi, ali u vodenoj otopini NaOH dolazi do nastajanja soli fenolnog iona koji je bolje topljiv u vodi. Također dobiveni fenolni ion brže reagira u reakciji kondenzacije s diazonijevom soli.
- Diazonijske soli se uvijek drže u vodi i na hladnom jer su pri temperaturama većim od 5 -10 °C nestabilne, a ukoliko se nalaze u suhim uvjetima mogu biti i eksplozivne. Diazonijska sol koja je dobivena diazotacijom sulfinilne kiseline je jako stabilna, pa se može čuvati satima u ledenoj vodi.

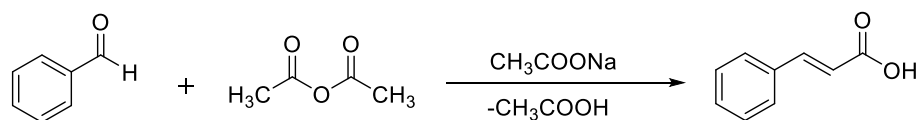
6. Adicijske reakcije karbonilnih spojeva

Najčešće vrste organskih spojeva koji sadržavaju karbonilnu skupinu su aldehidi i ketoni. Komercijalno su dostupni, međutim mogu se pripremiti i u laboratoriju reakcijama oksidacije ili u nekim posebnim slučajevima reakcijama redukcije. Aldehidi se dobivaju oksidacijom primarnih alkohola, dok ketoni nastaju oksidacijom sekundarnih alkohola. Prilikom pripreme aldehida potrebno je pripaziti na izbor reagensa zbog vrlo moguće oksidacije aldehida u karboksilne kiseline. Kromovi spojevi su najrašireniji oksidansi za pripremu karbonilnih spojeva. Karbonilna skupina posjeduje pozitivniji ugljikov atom i negativniji kisikov atom. Ugljikov atom karbonilne skupine je elektronima siromašniji (elektrofil) i može lako reagirati s nukleofilima, dok je kisikov atom elektronima bogatiji (nukleofil) te reagira s elektrofilima. Oba navedena načina predstavljaju put adicije nukleofila odnosno elektrofila na dvostruku vezu ugljik-kisik. Ugljikov atom karbonilne skupine djeluje kao Lewisova kiselina, a kisikov atom karbonilne skupine djeluje kao Lewisova baza. Nukleofilna i elektrofilna adicija na karbonilnu skupinu prikazane su na shemi 11.⁵



Shema 11. Nukleofilna i elektrofilna adicija na karbonilnu skupinu.

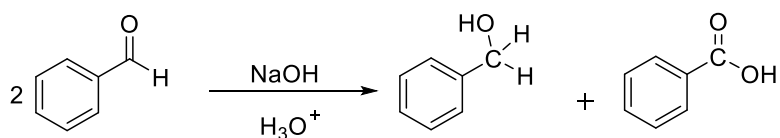
Adicijskim reakcijama karbonilnih spojeva pripadaju Perkinova reakcija kondenzacije i Cannizzarova reakcija disproporcioniranja. Perkinova reakcija kondenzacije uključuje kondenzaciju anhidrida karboksilne kiseline i aldehida u prisutnosti slabe baze najčešće natrijeve ili kalijeve soli kiseline ili trietilamina kako bi nastale nezasićene karboksilne kiseline. Prvi primjer Perkinove reakcije uključuje sintezu kumarina iz 1868. godine koja je provedena zagrijavanjem natrijeve soli salicilaldehida s anhidridom octene kiseline. Reakcija je općenito primjenjiva samo na aromatske aldehide i osobito je korisna za pripremu supstituiranih cimetnih kiselina (shema 12).⁵



Shema 12. Perkinova reakcija kondenzacije.

Cannizzarova reakcija je prvi put izvedena 1853. godine kada je znanstvenik Cannizzaro sintetizirao benzilni alkohol i kalijev benzoat polazeći od benzaldehida i kalijevog karbonata. Reakcija uključuje nukleofilnu supstituciju na aldehidu pri čemu odlazeća skupina istodobno napada drugi aldehid u drugom koraku, dok u prvom koraku hidroksilna skupina napada karbonilnu skupinu aldehida.⁵

Rezultirajući tetraedarski međuprodukt daje karbonilnu skupinu prebacivajući hidrid za napad na karbonilnu skupinu drugog aldehida. U zadnjem koraku reakcije, nastali kiselinski, alkoksidni ion izmjenjuje proton. U prisutnosti vrlo visoke koncentracije baze, aldehid prvo tvori dvostruko nabijeni anion iz kojeg se hidridni ion prenosi na drugu molekulu aldehida kako bi nastao karboksilatni i alkoksidni ion. Nakon toga alkoksidni ion prima proton iz otapala (shema 13).⁵

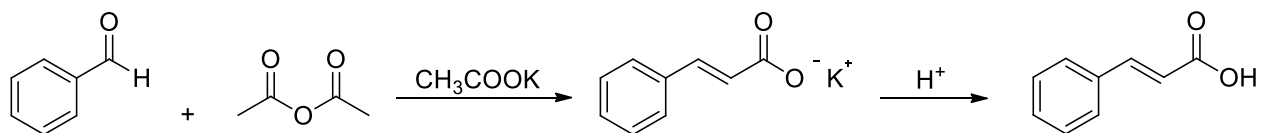


Shema 13. Cannizzarova reakcija disproporcioniranja.

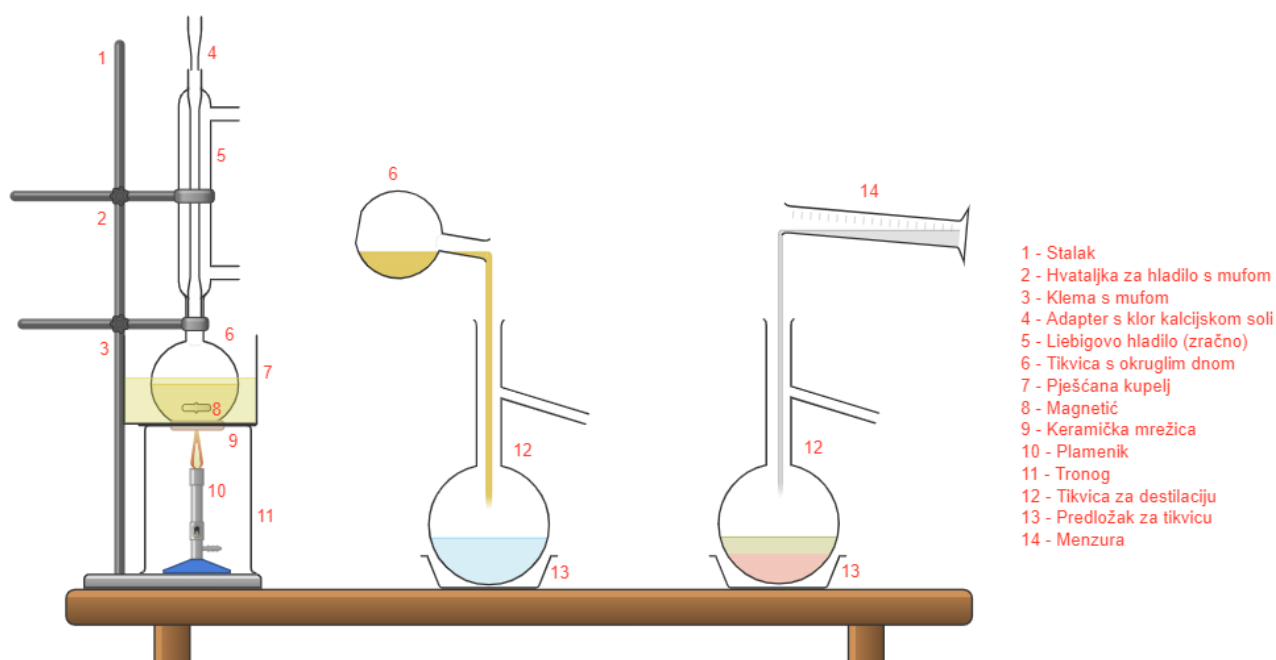
6.1. Laboratorijska vježba 4

Priprava cimetine kiseline

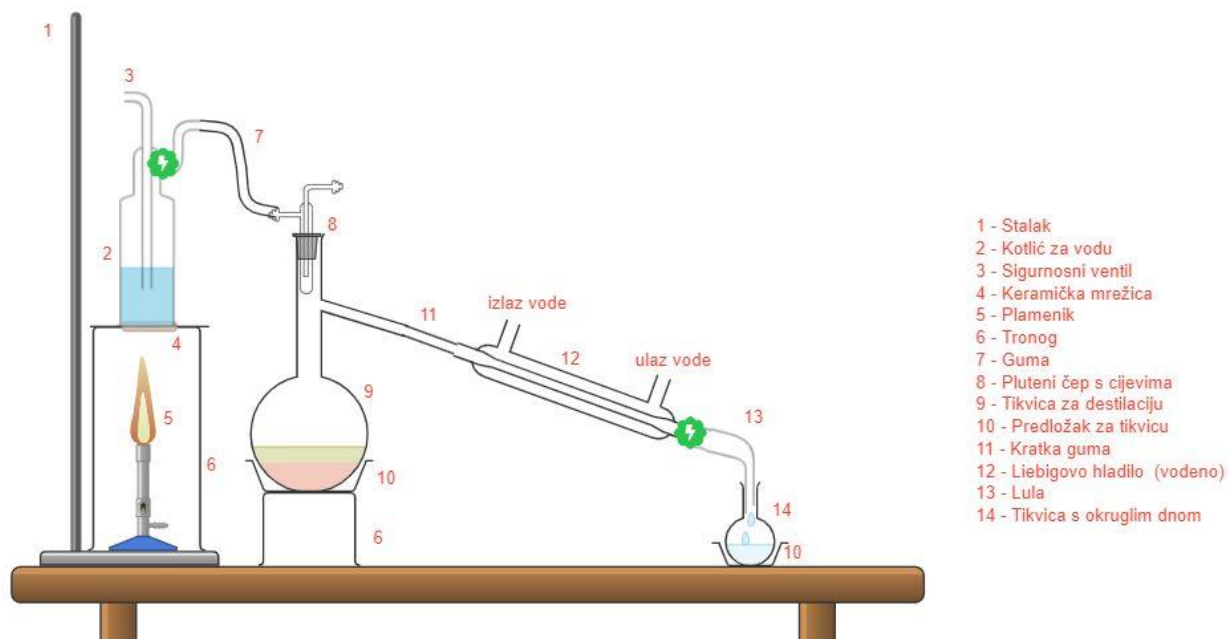
Kemijska reakcija



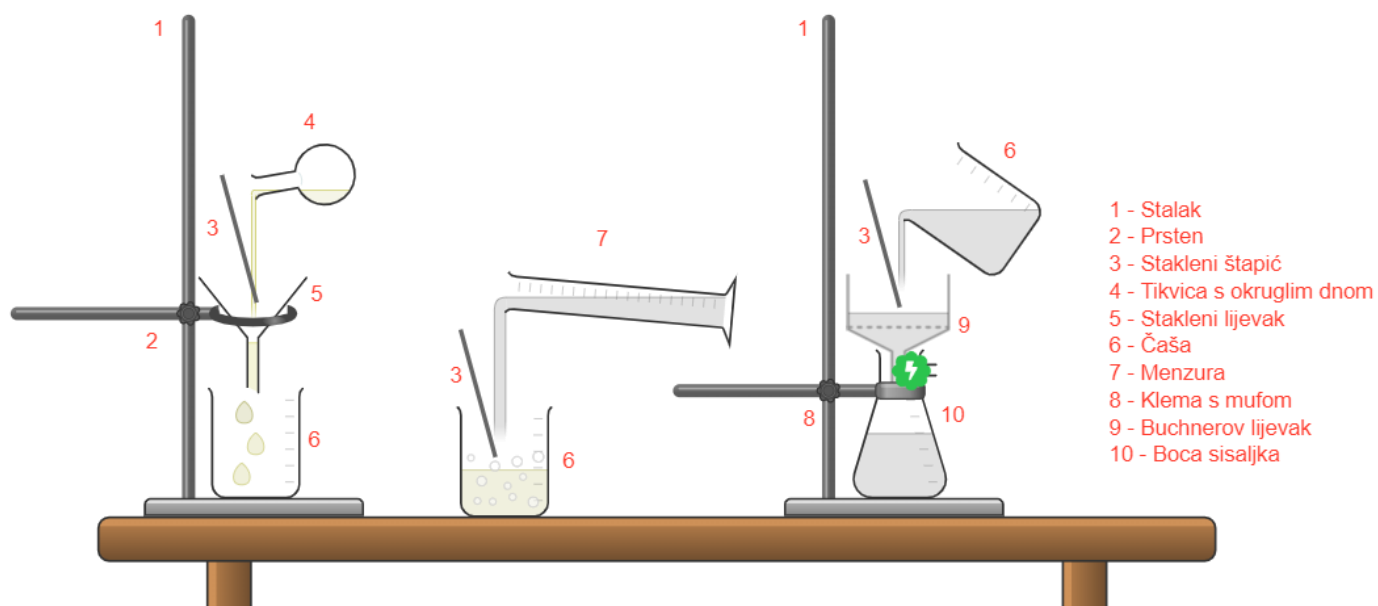
Aparatura



Slika 5a. Prikaz aparature za pripravu cimetine kiseline – sinteza .



Slika 5b. Prikaz aparature za pripravu cimetine kiseline – destilacija vodenom parom.



Slika 5c. Prikaz aparature za pripravu cimetine kiseline - filtriranje.

Kemikalije

| | |
|---------------------------------|--|
| Benzaldehid | 10.0 mL (10.5 g) |
| Acetanhidrid | 14.0 mL (15.1 g) |
| CH ₃ COOK (bezvodni) | 6.0 g |
| HCl (konc.) | 45.0 mL ($\rho = 1.18 \text{ g/cm}^3$; $\omega = 36\%$) |

Postupak

Pripravi se aparatura za refluksiranje prema slici 5a, te se u okrugloj tikvici od 100 mL (ŠLIF 29) pomiješaju 10 mL benzaldehida, 14 mL acetanhidrida i 6 g kalijevog acetata te se dodaju kamenčići za vrenje. Reakcijska smjesa se zagrije na 170-180 °C pri čemu se ta temperatura održava 2 h. Nakon 2 h, reakcijska tikvica se podigne iz pješčane kupelj i kad se malo ohladi (80-100 °C) prelije se u okruglu tikvicu s dugim grlom u kojoj se nalazi 50 mL destilirane vode. Zatim se reakcijska smjesa zaluži s zasićenom otopinom natrijeva karbonata pri čemu se pH vrijednost prati indikator-papirom.

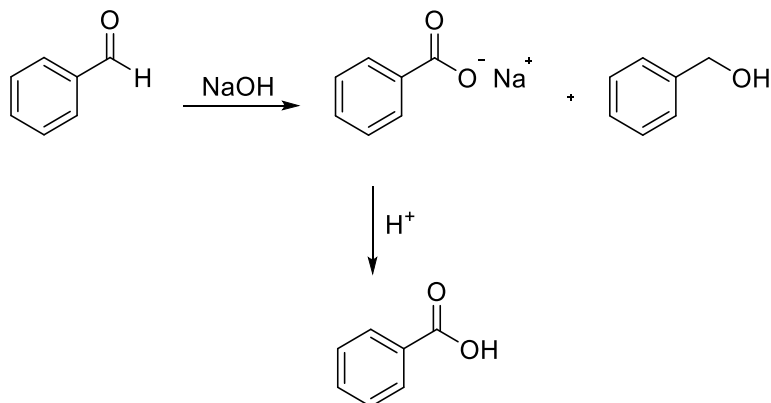
Pripravi se aparatura za destilaciju vodenom parom prema slici 5b. Prije nego što se krene s destilacijom i pripravom aparature potrebno je 1/3 vodenog kotlića napuniti vodom i staviti zagrijavati. Gumene cijevi vodenog kotlića potrebno je staviti u vodovodni izljev zbog isparavanja vodene pare (OPREZ! Cijevi su jako vruće!). Nakon što se pripravi aparatura za vodenu destilaciju i kad iz gumenih cijevi kotlića krene para, potrebno je spojiti kotić na cijev koja se nalazi na čepu okrugle tikvice s dugim grlom. Prilikom spajanja potrebno je pažljivo rukovati zbog visokih temperatura.

Destilacija se prekida kad destilat postane bistar, odnosno prestanu izlaziti bijele kapi. Ostatak u okrugloj tikvici s dugim grlom se hladi do sobne temperature (uz pomoć mokrih krpa i mlazom vodovodne vode). Zatim se produkt filtrira u čaši od 800 mL i filtrat se zakiseljava dodavanjem klorovodične kiseline uz neprestano miješanje dok se ne prestane razvijati ugljikov dioksid. Sirova reakcijska smjesa se odsiše uz pomoć Büchnerovog lijevka i suši na zraku. Gotovi talog ostaviti u stolu kako bi se osušio i s odgovarajućom naljepnicom u sljedećem terminu predati tehničarima.

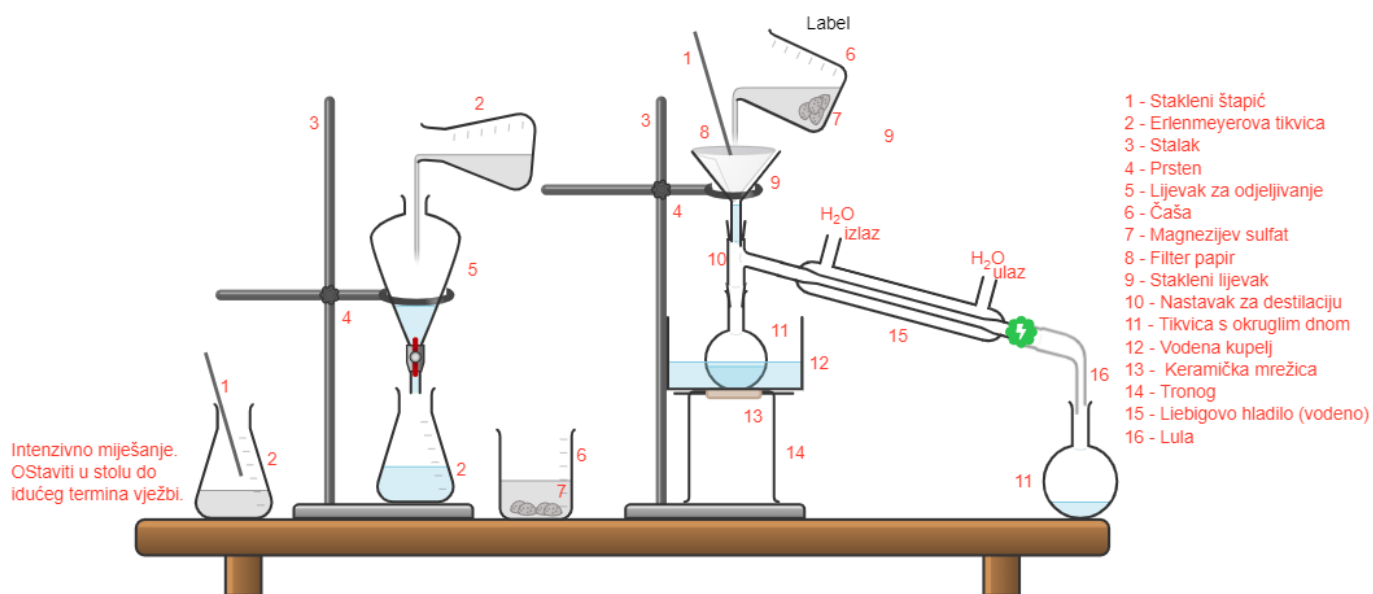
6.2. Laboratorijska vježba 5

Priprava benzilnog alkohola i benzojeve kiseline

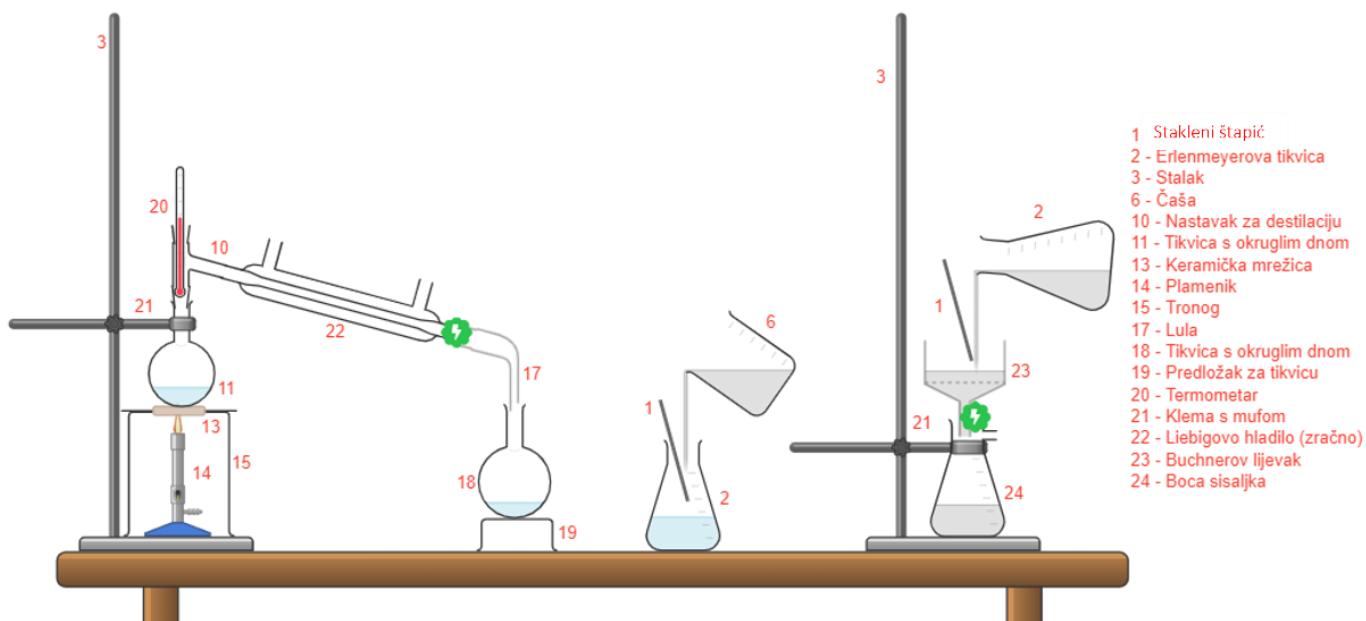
Kemijska reakcija



Aparatura



Slika 6a. Prikaz aparature za pripravu benzilnog alkohola i benzojeve kiseline – sinteza i destilacija.



Slika 6b. Prikaz aparature za pripravu benzilnog alkohola i benzojeve kiseline – destilacija i filtriranje.

Kemikalije

| | |
|-------------------|--|
| benzaldehyd | 9.5 mL (9.88 g) |
| NaOH | 8.0 g |
| MgSO ₄ | 3.0 g |
| HCl (konc.) | 20 mL ($\rho = 1.18 \text{ g/cm}^3$; $\omega = 36\%$) |
| Eter | 50 mL |

Postupak

U Erlenmeyerovoj tikvici od 100 mL otopi se 8 g NaOH u 8 mL destilirane vode te se doda 9.5 mL benzaldehida uz intenzivno miješanje. Reakcijska smjesa se ostavi tako stajati do sljedećeg termina vježbi.

Na sljedećem terminu, reakcijskoj smjesi se doda voda (30 - 40 mL) kako bi se otopila sol nastalog narijeva benzoata. Dobivena otopina se prelije u lijevak za odijeljivanje, te se doda 1/3 dobivene količine etera. Smjesa se izmućka i slojevi se odijele. Vodeni sloj se još dva puta estrahira s eterom, a spojeni organski slojevi se skupljaju. Nakon ekstrakcije se vodni sloj sačuva za izolaciju benzojeve kiseline, dok se organski sloj, koji sadrži benzilni alkohol suši iznad bezvodnog MgSO₄. Pripravi se aparatura za destilaciju prema slici 6a.

Nakon što se pripravi aparatura, organski sloj se profiltrira kako bi se uklonio MgSO_4 . Prvo se provodi destilacija kako bi se uklonio eter iz organskog sloja, pri čemu se koristi vodeno hladilo i tikvica zagrijana uz pomoć vodene kupelji. Vodena kupelj se direktno ne zagrijava, već se prethodno zagrije u čaši od 250 mL oko 60 °C. Nakon što se eter izdestilira u okruglu tikvicu, stavi se preparativna bočica i vodeno hladilo se zamijeni sa zračnim. Također se ukloni vodena kupelj i tikvica se nastavi zagrijavati plamenikom preko keramičke mrežice, pri čemu se hvata frakcija s vrelištem 200 – 207 °C. Gotov destilat s odgovarajućom naljepnicom predati tehničarima.

Izdvojenom vodenom sloju uz intenzivno miješanje dodaje se koncentrirana klorovodična kiselina, HCl do pH 1 – 2, pri čemu se taloži benzojeva kiselina. Talog se profiltrira uz pomoć Büchnerog lijevka i dobro se ispere hladnom vodom kako bi se uklonila kiselina. Gotovi talog ostaviti u stolu kako bi se osušio i s odgovarajućom naljepnicom u sljedećem terminu predati tehničarima.

Napomene

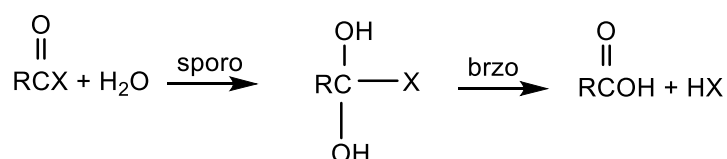
- Vrijeme potrebno da bi benzaldehid izreagirao je dugo, zbog čega se reakcijska smjesa ostavi stajati do sljedećeg termina.
- Dobivene produkte benzil-alkohol i natrijev-benzoat je lako izolirati ekstrakcijom zbog njihove topljivosti. Benzilni-alkohol je lako topljiv u eteru, dok je sol natrijeva benzoata topljivija u vodi.
- Eter je zapaljiv zbog čega je potrebno vodenu kupelj zagrijavati ODVOJENO od aparature za destilaciju. Kada se zagrijava vodena kupelj potrebno je paziti na temperaturu vode kako ne bi bila previsoka, te da ne bi došlo do burnog vrenja.
- Eter ima nisku temperaturu vrelišta (35 °C), dok benzilni alkohol ima visoku temperaturu vrelišta (205 °C). Zbog toga se koriste različite vrste hladila i načini zagrijavanja.

7. Derivati karboksilnih kiselina

Svi derivati karboksilnih kiselina (osim nitrila) posjeduju u svojoj strukturi acilnu skupinu vezanu na elektronegativnom atomu.

| | |
|---------------------------|---|
| Acil kloridi | $\text{RCOCl} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{RCOOH} + \text{HCl}$ |
| Anhidridi octene kiseline | $\text{RCOCOR} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{RCOOH}$ |
| Tioesteri | $\text{RCOSR}' + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{RCOOH}$ |
| Esteri | $\text{RCOOR}' + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{RCOOH} + \text{R}'\text{OH}$ |
| Amidi | $\text{RCONR}'_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{RCOOH} + \text{R}'_2\text{NH} \rightarrow \text{RCOO}^- \text{R}'_2\text{NH}_2^+$ |
| Nitrili | $\text{RC} \equiv \text{N} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{RCOOH} + \text{NH}_3 \rightarrow \text{RCOO}^- \text{NH}_4^+$ |

Hidroliza derivata karboksilnih kiselina je jedan od primjera nukleofilne acilne supstitucije. Svi derivati karboksilnih kiselina podliježu dvo-stupanjskom mehanizmu. Prvi korak je hidroliza derivata karboksilnih kiselina nukleofilnom adicijom na karbonilnu skupinu kako bi nastao tetraedarski međuprodukt. Drugi stupanj je disocijacija tetraedarskog međuprodukta na produkte (shema 14).³

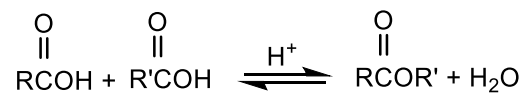


Shema 14. Hidroliza derivata karboksilnih kiselina.

Najistraženija reakcija nukleofilne acilne supstitucije je reakcija hidrolize estera. Esteri su stabilni u neutralnim vodenim otopinama, međutim ukoliko se zagrijavaju s vodom u prisutnosti jakih kiselina ili baza dolazi do promjene njihove stabilnosti. Hidroliza estera u zasićenoj otopini kiseline je obrnuta reakcija Fisherove esterifikacije (shema 15). Fisherova esterifikacija je acil-katalizirana kondenzacija alkohola i karboksilne kiseline koja vodi do nastajanja estera i vode (shema 16). Reverzibilna je reakcija i ravnoteža reakcije je pomaknuta prema nastajanju produkata ukoliko se za reakciju koriste jednostavni alkoholi i karboksilne kiseline. Ovakva reakcija je primjer primjene Le Châtelierovog principa u organskoj sintezi.³



Shema 15. Hidroliza estera.

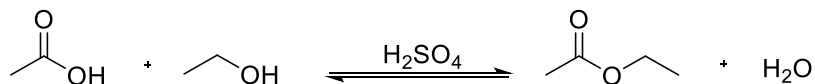


Shema 16. Fisherova esterifikacija.

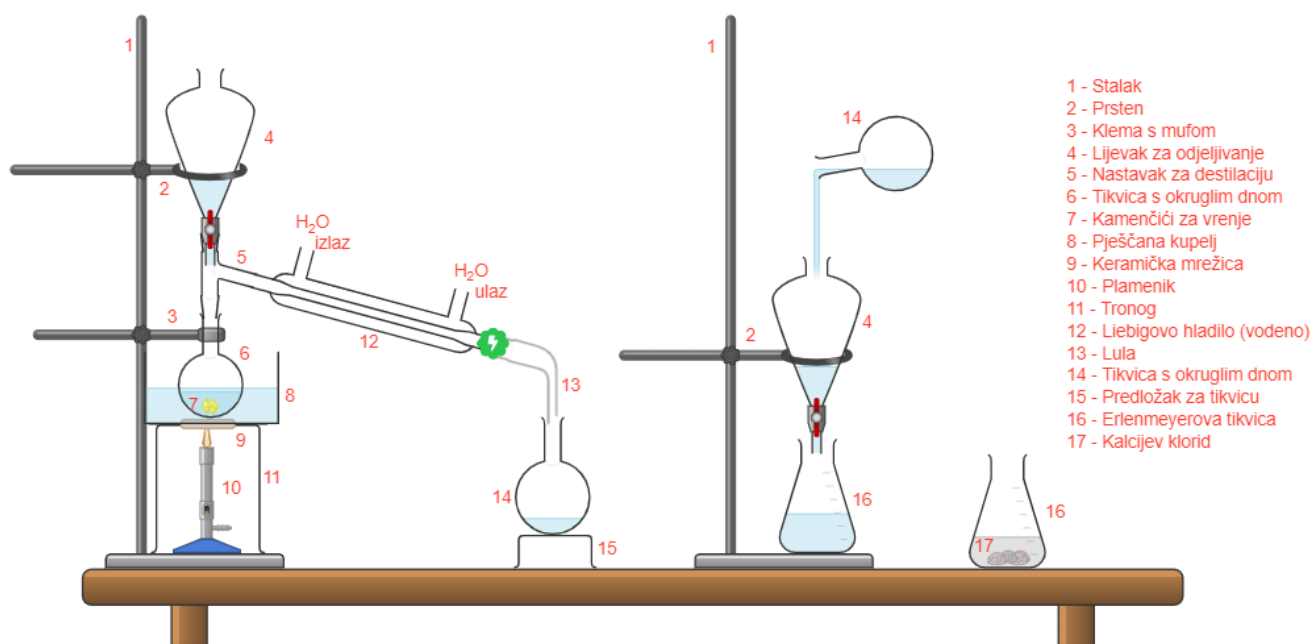
7.1. Laboratorijska vježba 6

Priprava etil-acetata

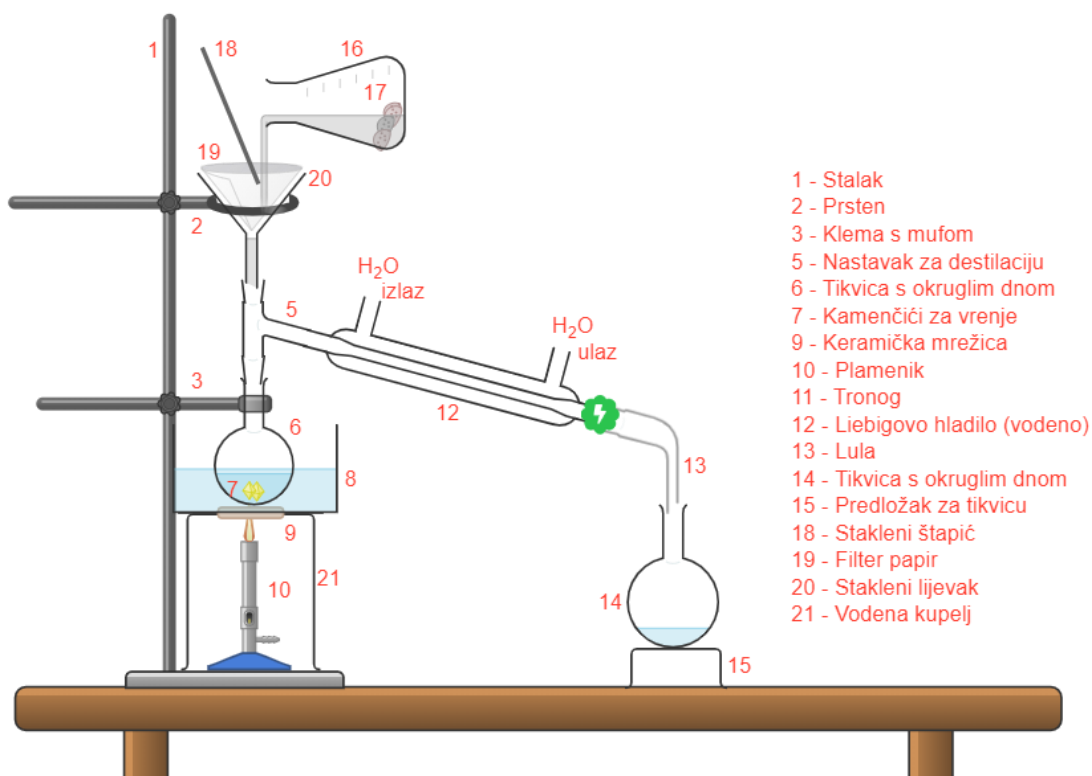
Kemijska reakcija



Aparatura



Slika 7a. Prikaz aparature za priprava etil-acetata – sinteza i ekstrakcija.



Slika 7b. Prikaz aparature za pripravu etil-acetata – destilacija.

Kemikalije

| | |
|---|-------------------|
| EtOH | 16 mL (12.56 g) |
| CH ₃ COOH | 13.5 mL (14.19 g) |
| H ₂ SO ₄ | 2.0 mL |
| CaCl ₂ (ω = 50 %) | 10.0 mL |
| Na ₂ CO ₃ (ω = 5 %) | 10.0 mL |
| CaCl ₂ (bezvodni) | 2.0 g |

Postupak

Sastavi se aparatura za destilaciju prema slici 7, pri čemu se na nastavku za destilaciju umjesto termometra stavlja lijevak za odjeljivanje. U tikvicu od 50 mL (ŠLIF 29) ulije se 2.5 mL etanola (PAZITI na količine), 2 mL koncentrirane sumporne kiseline te se dodaju kamenčići za vrenje.

Reakcijska smjesa se zagrijava uz pomoć pješčane kupelji preko plamenika, te kada se postigne temperatura od 140 °C (uz kamenčiće za vrenje počinju se stvarati mjehurići) počinje se dokapavati ranije pripremljena smjesa 13.5 mL octene kiseline i 13.5 mL etanola i to brzinom kojom destilira produkt. Zagrijavanje se prekine 5 minuta nakon što je zadnja kap kapnula u okruglu tikvicu od 100 mL. Destilat se ispire s 10 mL zasićene otopine natrijeva karbonata te se odijele slojevi. Gornji (organski) sloj se ponovno ispire s 10 mL otopine kalcijeva klorida ($\omega = 50\%$), nakon čega se gornji (organski) sloj suši iznad bezvodnog MgSO_4 , dok se sastavlja aparatura za destilaciju. Nakon što se sastavi aparatura ester se destilira uz hladilo na vodu u vodenoj kupelji pri čemu se hvata frakcija između 74 - 79 °C. Gotov destilat s odgovarajućom naljepnicom predati tehničarima.

Napomene

- Destilat sadrži vodu i etanol jer etil-acetat s vodom stvara ternarni azeotrop s minimalnim vrelištem od 70 °C. Osim toga sadrži i neizreagiranu octenu kiselinu.
- Ekstrakcijom se uklanjaju neizreagirani reaktanti. Dodatkom natrijeva karbonata octena kiselina se prevodi u natrijevu sol topljivu u vodi, dok etanol sa Ca^{2+} stvara kompleks koji je dobro topljiv u vodi.

8. Literatura

1. Hill, R. H.; Finster, D. C.; Laboratory Safety for Chemistry Students; John Wiley & Sons, Inc., Hoboken, 2010.
2. Lehman, J. W.; The Student's Lab Companion: Laboratory Techniques for Organic Chemistry, 2nd ed.; Prentice Hall: Upper Saddle River, 2008.
3. Carey, A. F.; Organic chemistry, 5th ed.; Mc Graw Hill, University of Virginia, 2003.
4. Vivic, D. A.; Fundamentals, Comprehensive Organometallic Chemistry III, 2007.
5. Wade, G. L.; Organska kemija, 1. izdanje; Školska knjiga, Zagreb, 2017