Derivati karboksilnih kiselina i sinteza mirisnih estera

Šibila, Lara

Undergraduate thesis / Završni rad

2017

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **Josip Juraj Strossmayer University of Osijek, Department of Chemistry / Sveučilište Josipa Jurja Strossmayera u Osijeku, Odjel za kemiju**

Permanent link / Trajna poveznica: https://urn.nsk.hr/urn:nbn:hr:182:533070

Rights / Prava: In copyright / Zaštićeno autorskim pravom.

Download date / Datum preuzimanja: **2024-04-20**

Repository / Repozitorij:

Repository of the Department of Chemistry, Osijek

Sveučilište J.J. Strossmayera u Osijeku
Odjel za kemiju
Preddiplomski studij kemije

Lara Šibila

DERIVATI KARBOKSILNIH KISELINA I SINTEZA MIRISNIH ESTERA

Završni rad

Mentor: doc. dr. sc. Aleksandar Sečenji

Komentor: doc. dr. sc. Dajana Gašo- Sokač

Osijek, godina 2017

SAŽETAK

Derivati karboksilnih kiselina su organske molekule koje se jednostavnom hidrolizom mogu prevesti u karboksilne kiseline. Svi derivati karboksilnih kiselina sadrže karboksilnu skupinu, osim nitrila koji sadrže nitrilnu skupinu. Derivati karboksilnih kiselina su podijeljeni na kiselinske kloride, anhidride, estere, nitrile i amide. Najreaktivniji derivati karboksilnih kiselina su kiselinski kloridi, a najmanje reaktivni derivati su amidi. Reakcijekojimapodliježu derivati karboksilnih kiselina sureakcijenukleofilneacilnesupstitucije. Nukleofilnom acilnom supstitucijom dolazi do zamijene skupine s nukleofilom. Esteri nastaju posebnom vrstom nukleofilne acilne supstitucije koja se naziva Fischer-ova esterifikacija, to je reakcija karboksilne kiseline i alkohola u prisutnosti jake kiseline kao katalizatora. Esteri su izrazito hlapivi derivati karboksilnih kiselina, intenzivnog mirisa. Zbog svog intenzivnog mirisa estere su lako prepoznatljivi prirodni spojevi, npr. droge poput kokaina hidroliziraju dajući ester intenzivna mirisa, koji se osjeti i u malim količinama. Mnogi esteri daju specifičnu aromu i prepoznatljiv miris voću. Zasluga za aromu vina se pripisuje esterima, koji su nastali pri samoj fermentaciji ili dugim stajanjem vina.

KLJUČNE RIJEČI:Kiselinski kloridi, Anhidridi, Esteri, Nitrili, Amidi, Karboksilne kiseline, Nukleofilna acilna supstitucija, Esterifikacija

ABSTRACT

Derivatives of carboxylic acids are organic compounds which can be converted into carboxylic acids by simple hydrolysis. All derivatives contain carbonyl group, all except nitrils which contain nitrile group. Derivatives of carboxylic acids are divided on acid chlorides, anhydrides, esters, nitriles and amides. Most reactive derivatives are acid chlorides, and least reactive are amids because they contain bad leaving group. Derivatives of carboxylic acids undergo reaction called nucleophilic acyl substitution. In nucleophilic acyl substitution a good leaving group is substituted by nucleophile. Esters are formed by specific nucleophilic acyl substitution called Fischer esterification, reaction between carboxylic acid and alcohol in presence of strong acid.Ester are extremely volatile with very intense smell. They are easily recognized because of their strong intensive smell, when drugs like cocaine in contact with water a strong smelling ester is formed and it makes it easy to recognisable even in small concentrations. Many esters are responsible for aroma and smell of fruits. Aroma of wine is thanks to presence of esters, which can be formed during fermentation or by aging wine.

KEY WORDS:Acid chlorides, Anhydrides, Esters, Nitriles, Amids, Carboxylic acid, Nucleophilic acyl substitution, Esterification

Sadržaj

1. UVOD 5

2. Derivati karboksilnih kiselina 6

2.1. Kiselinski kloridi 7

2.2. Anhidridi karboksilnih kieslina 9

2.3. Nitrili 10

2.4. Amidi 12

2.5. Esteri 14

3. Nukleofilna acilna supstitucija 15

3.1. Esterifikacija 16

4. Mirisni esteri 19

5. SINTEZA MIRISNIH ESTERA 21

5.1. Sinteze mirisnih estera 21

5.2. Sintezaetil-acetata 23

5.3. Sintezametil-benzoata 25

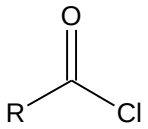
1. UVOD

Priroda se sastoji od mnogo različitih organskih i anorganskih molekula, među kojima pronalazimo i različite derivate karboksilnih kiselina. Derivati karboksilnih kiselina su kiselinski kloridi, anhidridi, esteri, amidi i nitrili. Kiselinskikloridisu vrlo reaktivni i mogu se primijeniti za pripremu ostalih derivata karboksilnih kiselina. Anhidridisadrže dvije karbonilne skupine povezane jednim kisikovim atomom, esteri sadrže alkoksidnu skupinu na mjestu hidroksilne skupine, amidi sadrže amino skupinu, a nitrili su jedini derivati karboksilnih kiselina koji ne sadrže karbonilnu skupinu nego nitrilnu skupinu u kojoj je ugljik trostrukom vezom povezan s dušikovim atomom, i u obliku amida koji se odlikuju svojom izrazitom stabilnošću, što ih čini pogodnim za izgradnju značajnih biomolekula poput proteina. Derivati karboksilnih kiselina podliježu specifičnoj vrsti reakcija koja se naziva nukleofilna acilna supstitucija. U reakciji nukleofilne acilne supstitucije dolazi do zamijene dobre odlazne skupine s odgovarajućim nukleofilom. Mirisne molekule proučavane u daljnjem tekstu nastaju specifičnom vrstom nukleofilne acilne supstitucije pod nazivom Fischer-ova esterifikacija u kojoj dolazi do reakcije između karboksilne kiseline i alkohola. Mnoge tvari u prirodi imaju svoju specifičnu aromu i miris po kojima se znatno razlikuju. Razni mirisi biljaka omogućuju njihov opstanak, ugodan miris cvijeća privlači kukce koji ih potom oprašuju, dok biljke neugodnog mirisa odbijaju svoje predatore i omogućuje svoj opstanak. Za miris biljaka pretežno voća zaslužna je smjesa molekula, iako u mirisu biljke prevladava miris estera. Esteri daju voću snažan i specifičan miris koji se većinom sastoji od nekoliko raznih vrsta estera. Ovaj rad se bavi proučavanjem derivata karboksilnih kiselina i sintezom mirisnih estera koji nose karakterističan mirisa prema kojem se mogu prepoznati.

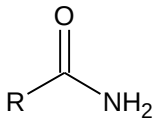
2. Derivati karboksilnih kiselina

Karboksilne kiseline su organske molekule koje sadrže karboksilnu skupinu, koja se sastoji od karbonilne skupine vezane na alkilnu skupinu s jedne strane i hidroksilnu skupinu na drugoj strani. Karboksilna skupina može otpustiti proton iz hidroksilne skupine zbog čega je prema definiciji Bronsted-Lowryevakiselina.Deprotoniranjem karboksilne kiseline nastaje rezonancijski stabiliziran karboksilatni anion. Zbog postojanja rezonancijskih struktura, koje pravilno raspršuje elektronsku gustoću između dva kisikova atoma, karboksilatni anion može biti protoniran na dva mjesta. Ugljik u karboksilnoj skupini se nalazi u oksidacijskom stanju +3. Karboksilne kiseline mogu poslužiti za pripremu spojeva slične strukture pod nazivom derivati karboksilnih kiselina. Derivati karboksilnih kiselina su skupina spojeva koji se mogu pretvoriti u karboksilnu kiselinu jednostavnom kiselom ili bazičnom hidrolizom[3]..Mnogi derivati karboksilnih kiselina su strukturno slični karboksilnim kiselinama, tj. sadrže karbonilnu skupinu na koju je vezan jedan izrazito elektronegativan atom, poput kisika (O), dušika (N) ili klora (Cl). Iako se nitrili strukturno razlikuju od karboksilnih kiselina, ubrajamo ih u derivate karboksilnih kiselina pošto se ugljik u nitrilnoj skupini, CN^-, nalazi u istim oksidacijskom stanju kao i ugljik u acilnoj skupini. Derivati karboksilnih kiselina imaju važnu biološku ulogu, od esterakoji pridonose mirisu biljaka omogućavajući njihovo razmnožavanje, do amida koji izgrađuju biološke makromolekule, proteine. Podjela derivata karboksilnihkiselina dana je u Tablica 1., zajedno s njihovim strukturama.

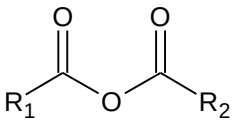
TABLICA 1. Derivati karboksilnih kiselina i njihove strukture



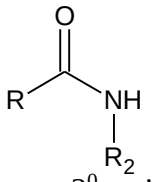
Kiselinski klorid



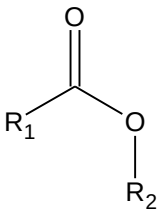
1^0 amid



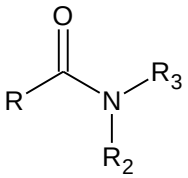
Anhidrid



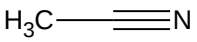
2^0 amid



Ester



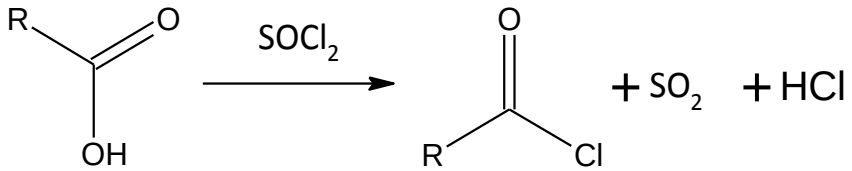
3^0 amid



Nitril

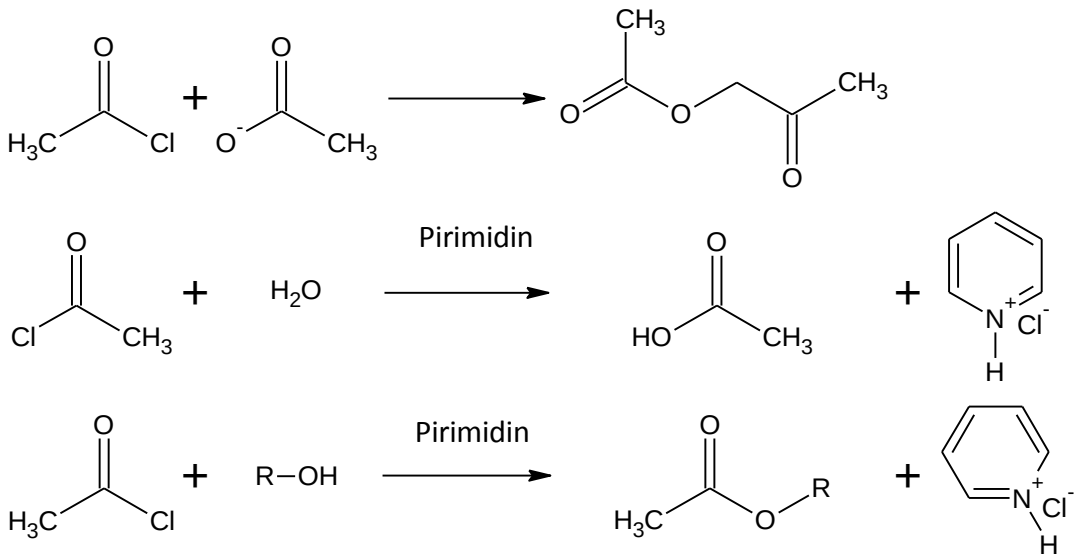
2.1. Kiselinski kloridi

Kiselinski kloridi su derivati karboksilnih kiselina koji na karbonilnoj skupinu uz alkilnu skupinu s jedne strane imaju vezan atom klora s druge strane.Kiselinski kloridi nemaju mogućnost međusobnog vezanja vodikovim vezama pošto ne sadrže kiseli vodik, ali kratkolančasti kiselinski kloridi s polarnimotapalima mogu stvarati dipol-dipol interakcije zbog prisutnosti elektrofilne karbonilne skupine i elektronegativnog atoma klora. Zbog nemogućnosti stvaranja vodikovih veza kiselinski kloridi imaju niska tališta i vrelišta. Kiselinski kloridi se ne mogu pripremiti iz karboksilnih kiselina jednostavnom nukleofilnom acilnom supstitucijom s Cl^-. Kiselinski kloridi se mogu prirediti koristeći tiolni klorid $SOCl_2$ kao što je vidljivo iz slike 1[1].



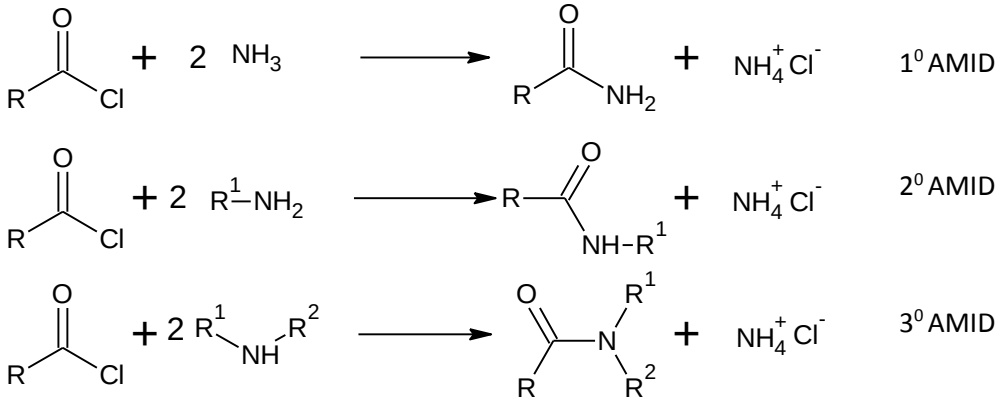
SLIKA 1. Reakcija pripreme kiselinskih klorida iz karboksilnih kiselina

Kiselinski kloridi sadrže Clkoji je vrlo slaba baza i samim time dobra odlazna skupina, što ih čini vrloreaktivnim. Čisti kiselinski kloridi su ne topivi u vodi, pošto burno reagiraju čak i s vodenom parom iz zraka dajući karboksilnu kiselinu[2]. Zbog svoje izrazito velike reaktivnosti,kiselinski kloridi se koriste za pripravu ostalih derivata karboksilnih kiselina. U nukleofilnim reakcijama reagiraju s nukleofilom, dajući HCl kao nusprodukt. U reakcijuse dodaje slaba baza poput piridina kako bi se uklonio kiseli H^+, pošto bi prisutnost kiselog vodika pomaknula ravnotežu reakcije u suprotnom smjeru[1]. Reakcije kiselinskih klorida koji se koriste u pripravi karboksilnih kiselina i njihovih derivata prikazane su na slici 2.



SLIKA 2. Priprema karboksilnih kiselina i njihovih derivata iz kiselinskih klorida

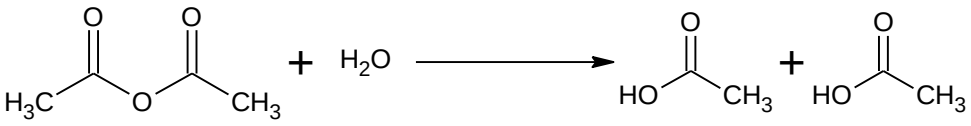
Kiselinski kloridi također mogu reagirati s NH_3 , 1^0 i 2^0 aminima dajući 1^0, 2^0 i 3^0 amide. U ovoj vrsti reakcija dodaju se dva ekvivalenta NH_3 pri tome jedan ekvivalent služi kao nukleofil, a drugi služi za uklanjanje Cl^- iz reakcijske smijese,stvaranjem amonijeva klorida koji jenusprodukt u reakciji[1]. Postupak nastanka amina reakcijom kiselinskih klorida s amonijakom i aminima prikazan je na slici 3.



SLIKA 3. Reakcija kiselinskih klorida s NH_3 , 1^0 i 2^0 aminima

2.2. Anhidridi karboksilnih kiselina

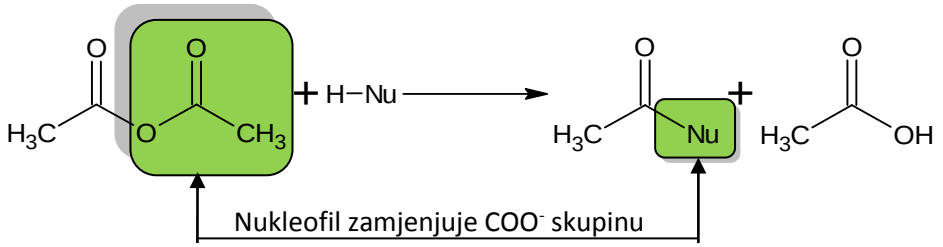
Anhidridi sadrže dvije karbonilne skupine međusobno spojene jednim kisikovim atomom. S obzirom na alkilne skupine vezane za karbonilnu skupinu, anhidridi mogu biti razvrstani na simetrične i asimetrične. Simetrični anhidridi sadrže dvije jednake alkilne skupine vezane na karbonilni ugljik, dok asimetrični sadrže dvije različite skupine, u prirodi se također pronalazimo i ciklički anhidridi kao što je anhidrida maleinske kiseline[1]. Ime anhidrid znači bez vode što ukazuje na podrijetlo anhidrida, anhidridi nastaju u reakciji dvije karboksilne skupine uz gubitak jedne molekule vode, H_2O. Kada se anhidrid nađe u prisustvu vode dolazi do hidrolize dvaju karbonilnih skupina te nastaju dvije karboksilnekiseline[3].Reakcija hidrolize anhidrida je prikazana na slici 4.



Anhidrid Voda 2 molekule kiseline

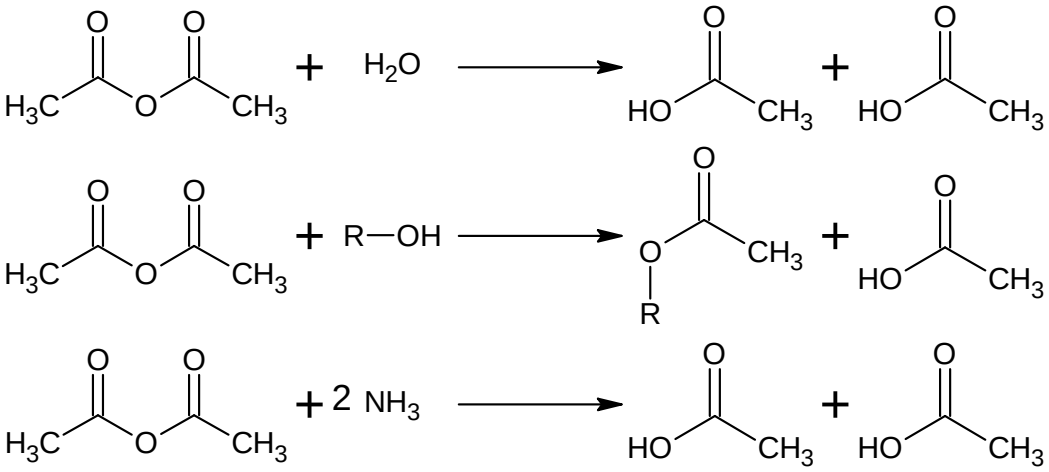
SLIKA 4. Hidroliza anhidrida

Za razliku od kiselinskih klorida, koji dobruodlaznu skupinu, anhidridi sadrže skupinu koja odlazi u obliku karboksilatnog aniona. Iako su slabije reaktivni od kiselinskih klorida ipakreagiraju s većinom nukleofila dajućisupstitucijske produkte. U nukleofilnim acilnim supstitucijama nukleofil napada jednu karboksilnu skupinu dok druga postaje dio odlazneskupine, opći prikaz reakcije je prikazana na slici 5[1]..



SLIKA 5. Opća reakcija nukleofilne acilne supstitucije na

Anhidridi mogu služitiza pripremu svih derivata karboksilnih kiselina osim kiselinskih klorida, s obzirom daje $RCOO^-$jačinukleofilod Cl^- i samim time lošija odlazna skupina.U reakcijama s vodom i alkoholima anhidridi daju karboksline kiseline i estere, a u reakcijama s NH_3 , 1^0 i 2^0 aminima daju 1^0, 2^0 i 3^0 amide. Poput kiselinskih klorida reagiraju s dva ekvivalenta amonijaka ili amina gdje jedan ekvivalent koristi kao nukleofil, a drugi za neutralizaciju odlazne skupine kao što je prikazano na Slici 6[1].

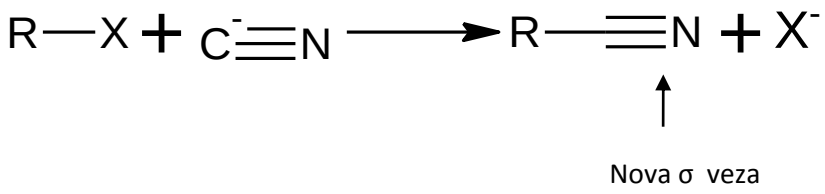


SLIKA 6. Reakcija nukleofila s anhidridom

2.3. Nitrili

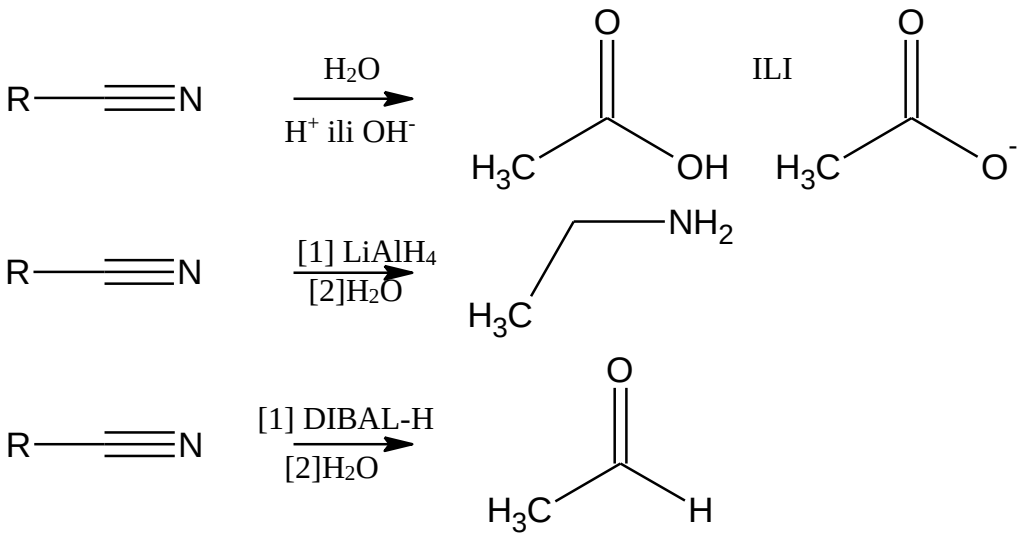
Nitrili ne sadrže acilnu (karbonilnu) skupinu, oni sadrže cijano skupinu (-CN) vezanu za alkilnu skupinu. S obzirom da ne sadrže acilnu skupinu nitrili se strukturno znatno se razlikuju od karboksilnih kiselina i njihovih derivata. Ugljik cijano skupine u nitrilu se nalazi

u istom oksidacijskom stanju kao ugljik u karboksilnoj skupini (+3), zbog te činjenice nitrili imaju slična kemijska svojstva kao ostali derivati karboksilnih kiselina, što znači da lako hidroliziraju dajući karboksilnu kiselinu[1]. Nitrili se često pripremaju S_N2 supstitucijskom reakcijom sterički nezaklonjenog 1^0 alkil halogenida i cijanidnog aniona, CN^-, ovom reakcijom se polaznom spoju dodaje novi ugljikov atom i tako nastaje nova σ, ugljik-ugljik veza[2].Reakcija nastanka nitrila prikazana je na slici 7



SLIKA 7. Reakcija nitrilne skupine s nukleofilom

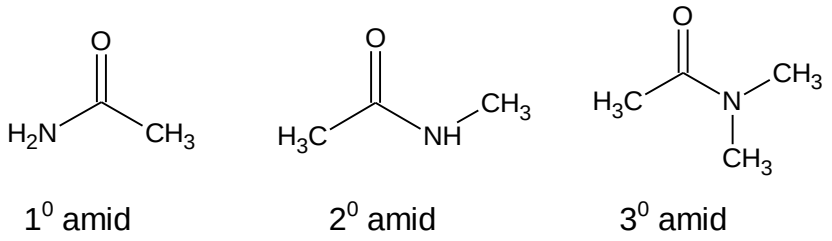
Nitrili ne posjeduju odlaznu skupinu te ne mogu reagiratinukleofilnomacilnom supstitucijama poput ostalih derivata karboksilnih kiselina. Iako nemaju odlaznu skupinu nitrili mogu reagirati s nukleofilima koji napadaju elektrofilni ugljik i dolazi do adicijske reakcije, što znači da dolazi do redukcije nitrila. Hidroliza nitrila se može odvijati u kiselom ili alkalnom (bazičnom) mediju, ako se reakcija odvija u kiselom mediju kao produkt nastaje karboksilna kiselina, a ukoliko se reakcija odvija u alkalnom mediju nastaje alkoksid kao što je vidljivo iz slike 8[1].



SLIKA 8. Reakcije nitrila

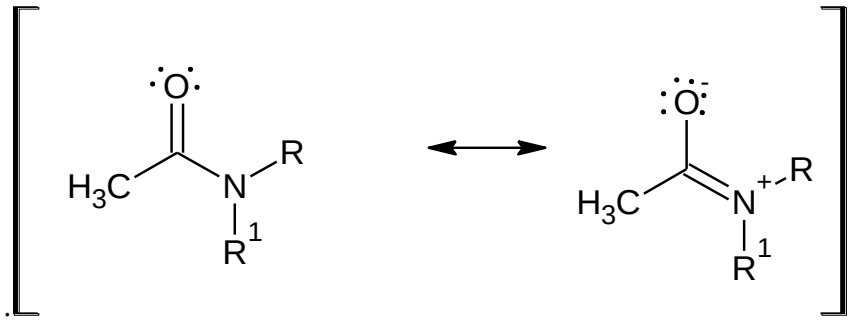
2.4. Amidi

Amide možemo podijeliti na 1^0, 2^0 i 3^0 ovisno o broju ugljikovih atoma vezanih direktno za dušikov atom u amidnoj skupini[3].. Podjela amida u ovisnosti o broju alkilnih skupina vezanih nadušik prikazana je na slici 9.



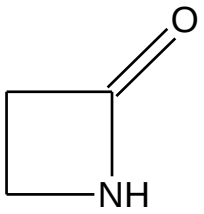
SLIKA 9.Podijela amida prema broju alkilnih skupina vezanih za dušikov atom

Primarni i sekundarni amidi imaju mogućnost vezanja vodikovim vezama jer sadrže jedan ili dva vodikova atoma vezana na dušik, takvi amidi imaju višu točku tališta i vrelišta. Iako amid sadrži nevezujući elektronski par na dušiku, on se ne ponaša kao baza i potrebna je izrazito jaka kiselina kako bi došlo do protoniranjadušika. Nebazičnost dušika se može objasniti njegovom rezonancijskom strukturom, koja ga čini izrazito stabilnim. Rezonancijske strukture amida u sebeuključuju nespareni elektronski par s dušika unutar amidne skupine[2].Rezonancijska struktura amida prikazana je na slici 10.



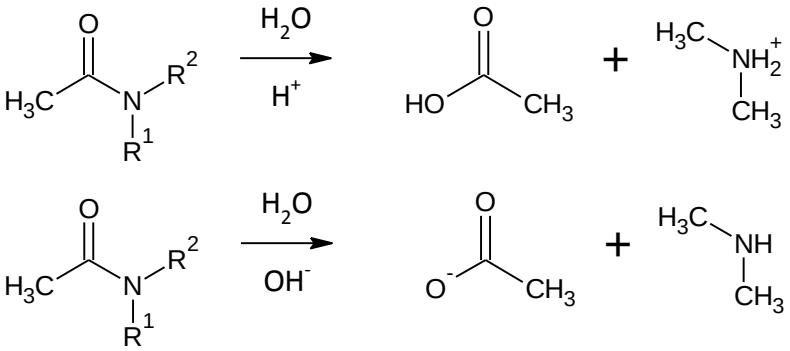
SLIKA 10. Rezonancijske strukture amida

U prirodi se javljaju ciklički amidi koji se nazivaju laktami, oni nastaju kada karboksilna i amino skupina jedne amino kiseline međusobno reagiraju[1]. Primjer laktama dan je na primjeruβ-propiolaktama koji je prikazan je na slici 11.



SLIKA 11.β-propiolaktam

Amidi sadrže najlošiju odlaznu skupinu (-NH_2) što ih čini manje reaktivnim nego ostale derivati karboksilnih kiselina, te zbog toga podliježu manjem broju nukleofilnih supstitucija. Amidi podliježu hidrolizi samo u jako kiselom ili jako alkalnom mediju, dajući karboksilnu kiselinu ili alkoksid ovisno o uvjetima reakcije[1]. Reakcije hidrolize amida dane su na slici 12.

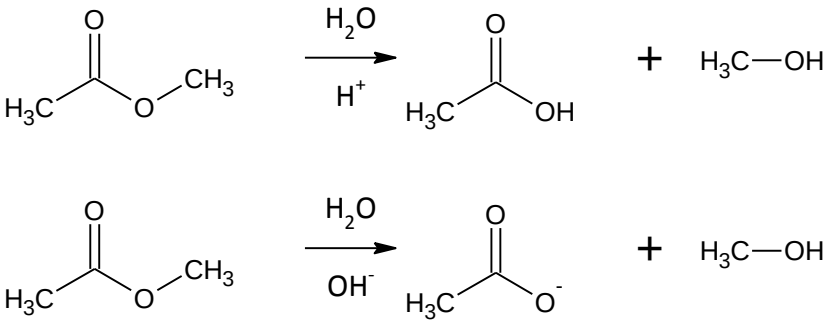


SLIKA 12. Hidroliza amida u kiselom mediju (H^+) i lužnatom mediju

Amidi u biološkom organizmu nastaju tvorbom peptidne(amidne) veze između dvije aminokiseline, amidna veza je izrazito neaktivna što omogućuje izrazitu stabilnost proteina u vodenim otopinama[2]. Amide možemo pronaći u penicilinu u aktivnom obliku kao β-laktam i u inaktivnim oblicima kao bočni lanci polipeptida. Penicilin reagira nukleofilnom acilnom supstitucijom s kapsulom bakterije onemogućujući njezinu sintezu i na taj način ubijabakteriju[1].

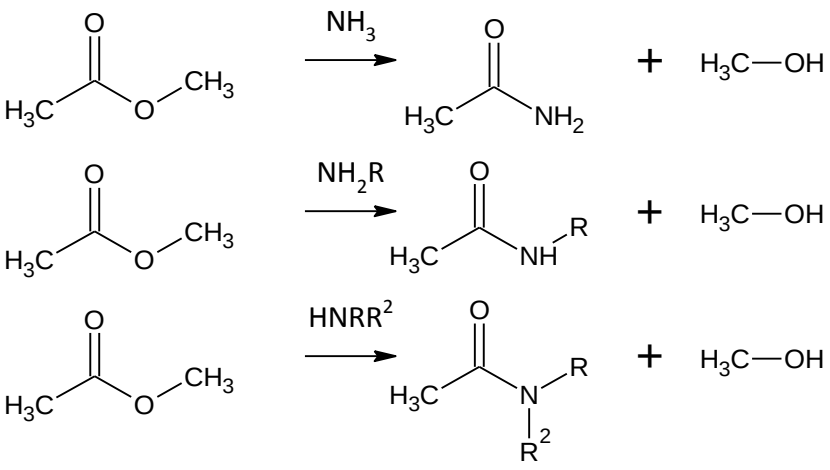
2.5. Esteri

Esteri su derivati karboksilnih kiselina u kojima je hidroksilna skupina (-OH) zamijenjena alkoksidnom skupinom (-OR). Esteri nastaju u reakciji alkohola s karboksilnom kiselinom uz oslobađanje jedne molekule vode[1]. Imena estera se sastoje od dvije riječi koje ukazuju na podrijetlo estera, prva riječ je izvedena iz imena alkohola, a druga riječ iz imena karboksilne kiseline[2]. Ciklički esteri se nazivaju laktonima, nastaju iz ravnolančaste hidroksi-karboksilne kiseline, kada hidroksilna skupina reagira s kiselom karboksilnom skupinom. Esteri su izrazito polarne molekule zbog postojanja dva kisikova atoma vezana za ugljikove atome, iako su esteri polarne molekule oni nemaju mogućnost međusobnog vezanja vodikovim vezama pošto ne sadrže kiseli vodik. Kao rezultat ne mogućnosti vezanja vodikovim vezama esteri imaju niske točke vrelišta i tališta u usporedbi s alkoholima i karboksilnim kiselinama sličnih molekulskih masa. Esteri podliježu reakcijama hidroliza u kiselom i bazičnom mediju dajući karboksilnu kiselinu i karboksilatni anion ovisno o uvjetima reakcije[1]. Reakcije hidrolize estera dane su na slici 12.



SLIKA 12. Hidroliza estera

Također esteri mogu reagirati s NH_3 i s aminima tvoreći 1^0, 2^0 i 3^0 amide. Reakcije estera s aminima i NH_3 prikazane su na slici 13.

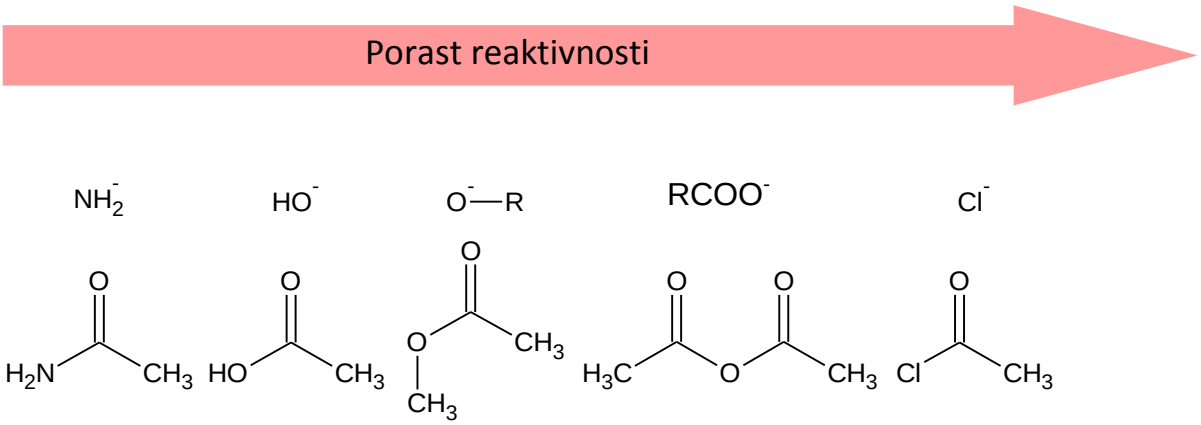


SLIKA 13. Sinteza amida iz estera

Hidroliza estera se primjenjuje za pripremu masnih kiselina iz masti i ulja, najčešće iz triacilglicerola. triacilglicerolisu triesteri koji se sastoje od glicerola i tri masne kiseline koje mogu biti zasićene i nezasićene (sadrže najmanje jednu dvostruku vezu). Zasićene masne kiseline prevladavaju umasti u kojima živa bića dugoročno pohranjuju energiju, masti također služe za toplinsku izolaciju organizma od vanjskih uvjeta, dok nezasićene kiseline prevladavaju u uljima koja se dobivaju iz biljaka[1].

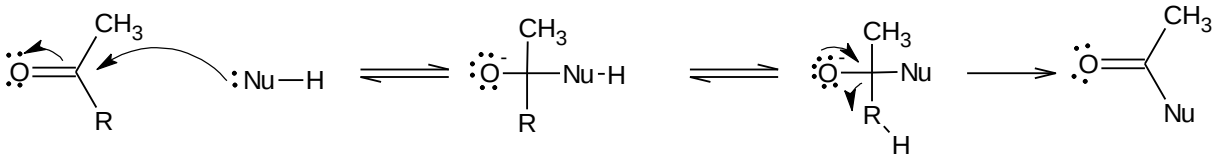
3. Nukleofilna acilna supstitucija

Derivati karboksilnih kiselina međusobno se razlikuju po svojojreaktivnosti u ovisnosti o različitim nukleofilima, na primjer kiselinski kloridi reagiraju s vlagom iz zraka, dok acilamid ostaje stabilan i u kipućoj vodi, pošto amidi s vodom reagiraju samo u prisutnosti jake baze ili jake kiseline. Reaktivnost derivata karboksilnih kiselina ovisi o njihovoj odlaznoj skupini, ukoliko derivat karboksilne kiseline sadrži dobru odlaznu skupinu on je jako reaktivan. Dobra odlazna skupina je svaka skupina koja po svom odlasku iz spoja postaje slaba baza [1]. Relativna reaktivnost derivata karboksilnih kiselina prikazana je na slici 14.



SLIKA 14. Relativna reaktivnost derivata karboksilnih kiselina

Izrazito reaktivni derivati karboksilnih kiselina poput kiselinskih klorida se mogu pretvoriti u manje reaktivne poput amida, ali obrnuto nije uvijek moguće. Do nukleofilne acilne supstitucije dolazi ukoliko je odlaznaskupina slabijinukleofil od nukleofila koji napada karbonilni ugljik. Mehanizam nukleofilne acilne supstitucije se većinom sastoji od dva koraka, napada nukleofila na elektrofilni ugljik i odlaska odlazne skupine[2]. Opći prikaz reakcije nukleofilne acilne supstitucije prikazan je na slici 15.

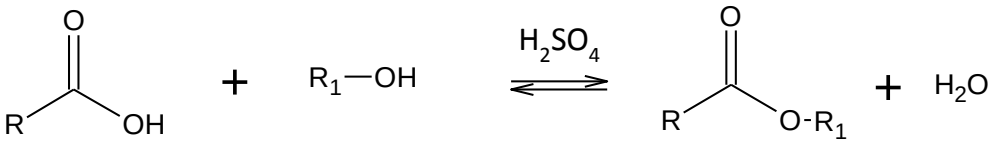


SLIKA 15. Opći prikaz nukleofilne acilne supstitucije

3.1. Esterifikacija

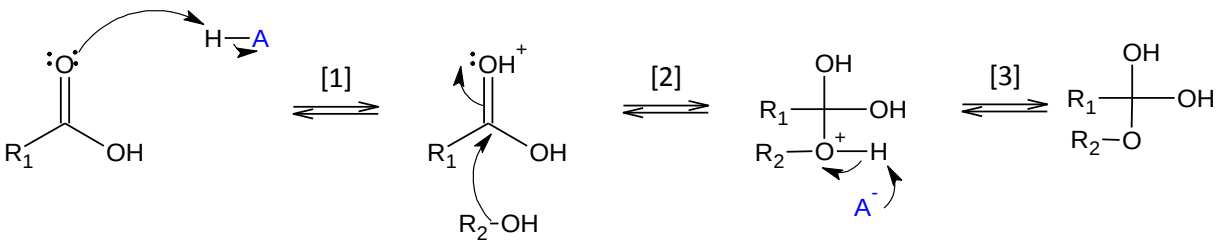
Esterifikacija je nukleofilna acilna supstitucija hidroksilne skupine (-OH) karboksilne kiseline alkoksidnom skupinom (-OR) iz alkohola, reakcija se odvija u kiselom mediju uz konstantno zagrijavanje, jer se bez prisustva kiseline reakcija odvija izrazito sporo. Nukleofilna acilna supstitucije pri kojoj nastaju esteri naziva se Fischer-ova esterifikacija. Reakcija se nalazi u stalnoj ravnoteži, te će prisutnost male količine vode u reakcijskoj smjesi potaknuti sintezu kiseline tj. hidrolizu estera, a suvišak alkohola će pomjeriti ravnotežureakcijeprema desno

prema nastanu estera zbog La Chatelier-ovog principa[1]. Reakcija Fischer-ove esterifikacije prikazana je na slici 16.



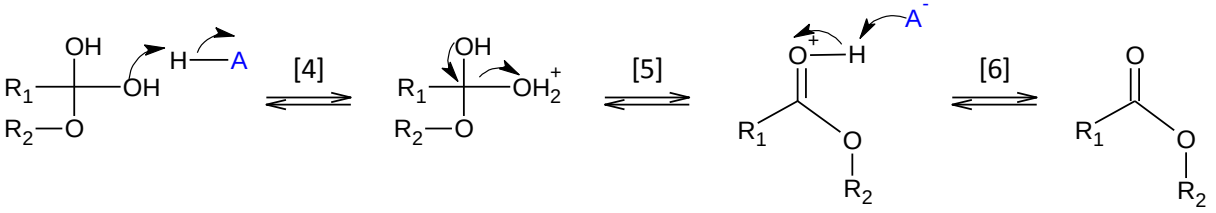
SLIKA 16. Reakcija Fischerove esterifikacije

Mehanizam Fischer-ove esterifikacije se uvijek odvija u dvakoraka , napada nukleofila i odlaska odlazne skupine, ali pošto je reakcija katalizirana kiselinom u mehanizam su integrirani dodatni koraci protoniranja i deprotoniranja. Mehanizam Fischer-ove esterifikacije se sastoji od ukupno 6 koraka. Mehanizam je podijeljen u dva dijela u prvom djelu dolazi do nastanka stabilnog tetraedarskog intermedijera nakon adicije alkohola koji ima ulogu nukleofila[1]. Prvi dio esterifikacije, nukleofilna adicija alkohola na elektrofilnu karbonilnu skupinu prikazan je na slici 17.



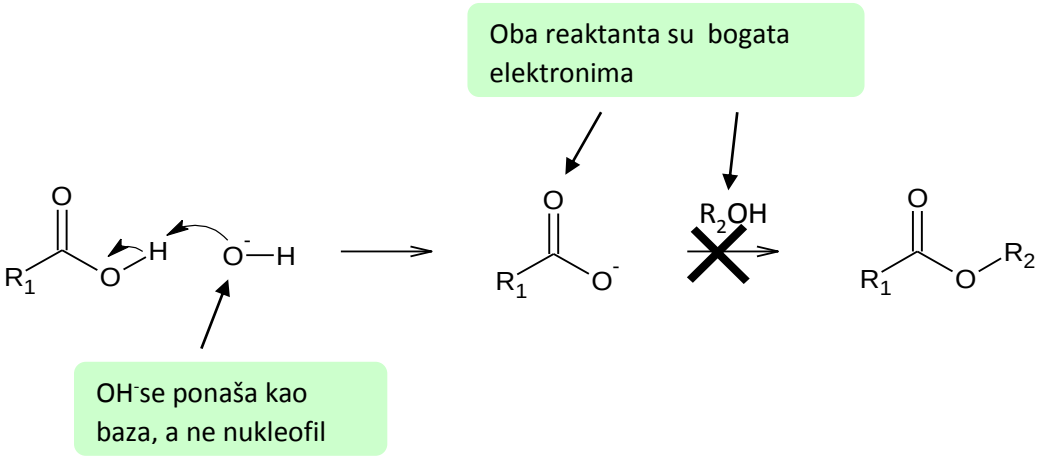
SLIKA 17. Adicija nukleofila na elektrofilnu karbonilnu skupinu

Prvi korak u reakcijskom mehanizmu esterifikacije se sastoji od protoniranja kisika, iz karbonilne skupine, jakom kiselinompoputsumpornekiseline. Zatim u drugom koraku dolazi do adicije alkohola, koji u reakciji ima ulogu nukleofila. Kada nastanetetraedarski adicijski produkt dolazi do deprotonacije alkoholna koja je sadržana u trećem koraku mehanizma, te nastaje stabilni, neutralni, tetraedarski intermedijer [1]. Drugi dio esterifikacije se sastoji od odlaska dobre odlazne skupine i nastanka estera. U četvrtom koraku reakcije dolazi do protoniranja jedne hidroksilne skupine kako bi nastala dobra odlazna skupina H_2O, peti korak se sastoji od odlaska vode i ponovnog formiranja sp^2 hibridiziranog ugljika. U šestom koraku dolazi do deprotonacije formiranja željenog estera. Kationi nastali u koracima 1 i 5 su rezonancijski stabilizirani. Drugi dio reakcijskog mehanizma nastanka estera prikazan je na slici 18.



SLIKA 18. Formiranje estera odlaskom hidroksilne skupine u obliku

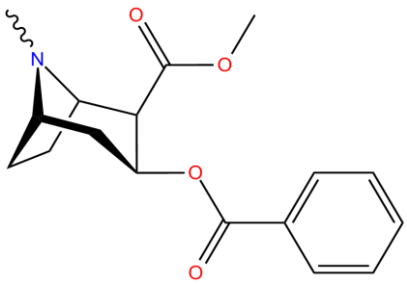
Pošto je reakcija esterifikacije u stalnoj ravnoteži kako bi se potakla njezina veća iskoristivost dodaje se jedan od reaktanata u suvišku, za vrijeme reakcije konstantno se odvodi voda kako ne bi došlo do hidrolize estera. Iskorištenje esterifikacije također ovisi o steričkim faktorima, ukoliko u reakciji sudjeluju 3^0 alkoholi dolazi do znatnog usporavanja reakcije, te će lakše doći do eliminacije tercijarnih alkohola, jer je reakcija pogodnija i brža[1]. Estere tercijarnih alkohola se može prirediti na druge načine, na primjer koristeći kiselinske kloride[3]. Esterifikacija se može odvijati samo u prisutnosti kiseline koja protonira kisik na karbonilnoj skupini i potiče početak reakcijekarboksilnekiseline s alkoholom, u prisutnosti baze dolazi do deprotoniranja hidroksilne skupine na karboksilnoj kiselini, te nastaje karboksilatni anion koji je rezonancijski stabiliziran, što znači da je izrazito stabilan, i zbog svoje stabilnosti ne ide dalje u reakciju s alkoholima. U reakciji alkoksida i alkohola ne dolazi do nukleofilne supstitucije jer su oba reaktanta bogata elektronima[1]. Reakcija karboksilne kiseline i alkohola prikazana je na slici 19.



SLIKA 19. Reakcija karboksilne kiseline i alkohola u bazičnom mediju

4. Mirisni esteri

Esteri su derivati karboksilnih kiselina u kojima je hidroksilna skupina (-OH) zamijenjena s alkoksidnom skupinom (-OR). Estere karakteriziraju specifični mirisi po kojima ih možemo razlikovati i prepoznavati. Karboksilne kiseline koje tvore estere imaju neugodan miris, dok esteri koji nastaju iz njih većinom imaju ugodan i intenzivan miris. Ugodan miris estera podsjeća na voćne mirise, i kao takvi su vrlo česta pojava u prirodi. Esteri su lako hlapive molekule pošto nemaju mogućnost povezivanja vodikovim vezama, molekule estera se međusobno mogu povezivati samo slabim Van der Waalsovim silama. Slabe međumolekulske interakcije prisutne kod estera su uzrok niskog vrelišta estera, te molekule lakše napuštaju svoju tekuću fazu, te zbog svoje lake hlapivosti njihove pare lako dolaze do osjetila mirisa u nosu, mogućnost estera da dođu do osjetila mirisa pripada isključivo esterima malih molekulskih masa. Molekule estera nakon isparavanja velikom brzinom dolaze do osjetilnih organa bez prethodne reakcije sa zrakom. Esteri upotpunosti nepromijenjeni dolaze do receptora mirisa, dok mnogi spojevi na putu kroz zrak postaju znatno kompleksniji i gube svoj karakterističan miris[4].Sastav raznih mirisa je znatno kompleksniji nego što se na prvu da naslutiti, mirisi raznog voća uz karakteristične estere sadrže mirisne aldehide i ketone, čiji miris je komplementaran mirisu glavnog estera. U prirodnim mirisnim aromamaspecifičniester dominira,pošto su esteri baza svakog prirodnog mirisa zbog svog intenzivne arome i mirisa. Kokain je opojna droga koja nastaje iz lista biljka koka, kokain u svojoj strukturi sadrži dvije esterske skupine. U čistom stanju kokain ima izrazito jak, ali ugodan miris[1]. Pri hidrolizi kokaina nastaje jednostavni mirisni ester metil-benzoat, koji je u narednoj vježbi sintetiziran. Struktura molekule kokaina je prikazana na slici 20.



SLIKA 20. Strukturna formula molekule kokaina

Mnogi karakteristični voćni mirisi u biljkama su prisutni zahvaljujući esterima, koji služe kao baza mirisa.Kroz naredne sinteze jednostavnih estera, koje su opisane u nastavku rada, uočena je povezanost karakterističnog mirisa određenog voća i danog estera. Na slici 21 prikazani su esteri i njihovi karakteristični mirisi.

SLIKA 21. Prikaz raznih estera i njihovih karakterističnih mirisa

https://jameskennedymonash.wordpress.com/2013/12/13/infographic-table-of-esters-and-their-smells

Estere u prirodi nalazimo u voću i raznim mirisnim biljkama, te se zbog njihovog mirisa primjenjuju u parfemima, kozmetičkim proizvodima te kao dodatak u hranu.Estere također možemo pronaći u raznim alkoholnim pićima kao što su viski, vino i mnogi drugi. Podrijetlo arome u vinu se pripisuje spontanoj esterifikaciji između kiseline i alkohola u vinu. Do esterifikacije u vinu može doći pri fermentaciji u prisutnosti kvasca, također do nastanka estera može doći stajanjem vina jer dolazi do spontane reakcije alkohola i kiseline u vinu.

Dužim stajanjem vina reakcija esterifikacije postiže ravnotežno stanje što znači da su udjeli estera i kiseline konstantni, iza te činjenice se krije objašnjenje zašto vino ima jednu aromu na samom svom nastanku, a potpuno različitu aromu nakon određenog perioda stajanja[5]. U industriji parfema upotrebljavaju se razni voćni i cvjetni mirisi koji proizlaze iz karakterističnog estera. Karakteristični mirisni esteri raznih biljaka kao što su voće i cvijeće se mogu sintetizirati jednostavnom reakcijom esterifikacije i u takvom čistom obliku se upotrebljavati u parfemima, pošto ih je jako teško izolirati iz određenih biljaka[4].Za karakterističan miris banane zaslužan je izoamil-acetat poznat još pod nazivom izopentil acetat. Izopentil-acetat nastaje reakcijom izopentilnog alkohola i octene kiseline. Iako je za karakterističan miris banane zaslužan izoamil- acetat, njega možemo pronaći i u drugom voću kao što su breskve. Breskva sadrži izoamil-acetat, ali uz njega sadrži pentil-butanoat, benzil-oktanoat, etil-heptanoat itd. Za karakterističan miris breskve zaslužna je smjesa svih estera koje ona sadrži, a ne miris pojedinačnog estera. Zbog činjenice da je za miris voća zaslužna smjesa estera, a ne pojedinačni ester, u prirodi pronalazimo mnoge tvari sličnog sastava, a različite arome i mirisa.

5. SINTEZA MIRISNIH ESTERA

5.1. Sinteze mirisnih estera

Kako bismo pokazali da su esteri doista zaslužni za mirise mnogih biljaka, jednostavnom esterifikacijom smo sintetizirali nekoliko različitih estera, te smo određivali njihove mirise.

VJEŽBA 1:

Potrebne kemikalije:10 kapi oktilnog-alkohola,

30 kapi ledene octene kiseline

2 kapi koncentrirane sumpornekiseline

Postupak i opažanja:

U suhu epruvetu se doda 10 kapi oktilnog alkohola, 30 kapi ledene octene kiseline i 2 kapi koncentrirane sumpornekiseline. Laganim protresanjem epruvete se smjesa pomiješa, te se

stavi na vodenu kupelj i zagrijava se 5 minuta. Nakon završetka reakcije nastali produkt se prelije u odmjerenu tikvicu od 120 mL, te se doda 50 mL hladne vode. Voda mora biti hladna kako bi se trenutno zaustavila reakcije kako bismo mogli definirati nastali miris. Pri zagrijavanju reakcijska smijese je prešla u ružičastu boju. Nastali ester oktil-acetat je imao karakterističan miris naranče.

VJEŽBA 2:

Potrebne kemikalije:10 kapi amilnog-alkohola

30 kapi ledene octene kiseline

2 kapi koncentrirane sumpornekiseline

Postupak i opažanja:

U suhu epruvetu se ulije 10 kapi amilnog alkohola, 30 kapi ledene octene kiseline i 2 kapi koncentrirane sumporne kiseline. Nastalu smjesu se pomiješa laganim protresanjem epruvete, te epruvetu stavimo u vodenu kupelj i zagrijavamo 5 minuta. Pri zagrijavanju reakcijskasmijese prelazi u ljubičastu boju. Nakon 5 minuta se nastali amil-acetat prebaci u odmjerenu tikvicu od 120 mL i doda joj se 50 mL vode. Nastali produkt amil-acetat je imao miris karakterističan za većinu šumskog voća kao što su maline, borovnice itd.

VJEŽBA 3:

Potrebne kemikalije:10 kapi izoproilnog-alkohola

30 kapi ledene octene kiseline

2 kapi koncentrirane sumpornekiseline

Postupak i opažanja:

U suhu epruvetu se ulije 10kapi izopropilnog-alkohola, 30 kapi ledene octene kiseline i 2 kapi koncentrirane sumporne kiseline, te se nastala smjesa pomiješa laganim protresanjem epruvete. Reakcijska smijese se stavi u vodenu kupelj te se zagrijava 5 minuta, za vrijeme zagrijavanja smijese poprima blago žutu boju. Nakon 5 minuta se nastali produkt prebaci u

odmjerenu tikvicu od 120 mL i doda mu se 50 mL vode. Nastali izopropil-acetat poprima neodređeni miris koji podsjeća na različito voće kao što su kruške, jabuke, banane itd.

5.2. Pripremaetil-acetata

Etil-acetat je prozirni tekući ester slatkog mirisa, formule $CH_3COOCH_2CH_3$. Etil-acetat se koristi u raznim ljepilima, za uklanjanje laka za nokte, upotrebljava se kao dezinficijens, a najčešća uporaba etila acetata je kao organsko otapalo. Etil-acetat također pronalazimo u kavama, čajevima gdje služi za uklanjanje kofeina. Etil-acetat je najzastupljeniji ester u vinu pošto je produkt octene kiseline i etilnog alkohola, njegova aroma se potpuno osjeti u mladim vinima. U prirodi se pronalazi u ranom voću i mnogim živim bićima, ima izrazito malu toksičnost, ako je osoba izložena većim količinama etil-acetata može doći do iritacije očiju i nosa[6].

KEMIKALIJE: ledena octena kiselina – 8,3 g

apsolutni etanol – 9 mL

konc. H_2SO_4 – 1,0 mL

5%-ni $CaCl_2$ – 10 mL

1%-ni Na_2CO_3 – 4 mL

bezvodni Na_2SO_4 – za sušenje produkta

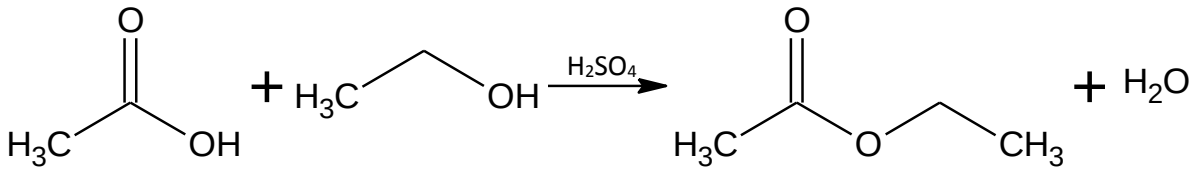
PRIBOR: klor-kalcijeva cijev, tikvice s okruglim dnom od 20 i 50 mL, Liebigovo hladilo, lijevak za dokapavanje, nastavak za destilaciju, posuda za uljnu kupelj, termometar, lijevak, vakuum-lula, obična lula, Erlenmeyerova tikvica od 25 mL, kamenčići za vrenje

POSTUPAK:

U destilirku se ulije 1 mL etanola i 1 mL koncentrirane sumporne kiseline, koja će poslužiti kao katalizator reakcije. Na destilirku se spoji lijevak za dokapavanje u koji se usipa 8 mL apsolutnog etanola i 8 mL ledene octene kiseline, te se tikvica uroni u uljnu kupelj. Potom se smjesa u tikvici zagrije na 140 ^{o}C preko uljne kupelji, te se pri toj temperaturu počinje dokapavati smijese iz lijevka za dokapavanje. Pri dokapavanju smjese etanola i octene kiseline moramo paziti da se smjesa dokapava istom brzinom kojom se nastali etil-acetat destilira. Nakon što se doda cijela smijese iz lijevka za dokapavanje, reakcijska smijese se zagrijava još 5 minuta, kako bi se potpuno destilirao nastali etil-acetat. Nakon destilacije se

nastali produkt presipa u lijevak za odjeljivanje i izmućkujese s 4 mL otopine natrijevog karbonata. Pri izmućkivanju se mora otvarati pipac na lijevku kako bi se izjednačio tlak unutra lijevka s atmosferskim tlakom, pošto se za vrijeme izmućkivanja oslobađa CO_2. Izmućkivanje s otopinom natrijevog karbonata se izvodi kako bi se uklonio suvišak kiseline nastao reakcijom. Nakon odvajanja slojeva donji vodeni sloj se odbaci,a gornji esterski sloj se izmućkuje s 5 mL kalcijeva klorida, izmućkivanje s kalcijevim kloridom se izvodi kako bi se uklonio suvišak etanola zaostao u reakcijskoj smijesi, pošto je etanol dobro topiv u kalcijevom kloridu. Donji vodeni sloj se otpusti, a gornji esterski sloj se ponovno izmućkuje s još 5 mL kalcijeva klorida. Nakon odvajanja slojeva donji vodeni sloj se otpusti, a gornji esterski sloj se presipa u Erlenmeyerovu tikvicu, te se potom suše s bezvodnim natrijevim sulfatom otprilike 20 minuta. Suhi etil-acetat se filtrira preko naboranog filter papirom u suhu tikvicu s okruglim dnom, te se potom etil-acetat destilira preko vodene kupelji. Pomoću destilacije određeno je vrelište koje se nalazilo u temperaturnom intervalu između 73 – 76°C, te je potom računato iskorištenje reakcije.

JEDNADŽBA REAKCIJE:



EKSPERIMENTALNI PODATCI:

m(octene kiseline)= 8,3 g

m(etil-acetata)$_{exp}$=5,02 g

M(octene kiseline)= 60,05 g mol^{-1}

M(etil-acetata)= 88,1 g mol^{-1}

n(octena kiselina)=$\frac{m}{M}$

n(octena kiselina)=$\frac{8,3\ \mathrm{g}}{60,05\mathrm{g\ mol^{-1}}}$

n(octena kiselina)= 0,1382 mol

n(octena kiselina):*n*(etil-acetat)=1:1

n(etil-acetat)= 0,1382 mol

$m(\text{etil-acetat})_{teor} = n*M$

$m(\text{etil-acetat})_{teor}$= 0,1382 mol * 88,1 g mol^{-1}

$m(\text{etil-acetat})_{teor}$=12,18 g

$$\eta = \frac{m_{exp}}{m_{teor}}$$

$$\eta = \frac{5{,}02g}{12{,}18g}$$

$$\eta = 0{,}4123 = 41{,}23\%$$

Destilacijom je dobiven čisti etil-acetat kojem je određeno vrelište u temperaturnom području 73–76°C, te je ustanovljeno da je dobiveni produkt zaista etil-acetat čije literaturno vrelište se nalazi u temperaturnom intervalu 74 - 77 ^{o}C. Nakon određivanja vrelišta dobivenog produkta računato je iskorištenje reakcije, iz mase octene kiseline (8,3 grama)dobivena je teorijska masa etil-acetata koja je iznosila 12,18 grama, iskorištenje provedene esterifikacije octene kiseline i etanola iznosilo je 41,23%.

5.3. Priprema metil-benzoata

Metil-benzoat je prozirna tekućina, jakog i ugodnog mirisa, ne topiv je u vodi, ali se dobro miješa s organskim otapalima. Zbog svog ugodnog miris upotrebljava se u industriji parfema, koristi se u pesticidima, kao miris za mamljenje kukaca.[7] Kada mala količina kokaina dospije u kontakt sa vlagom iz zraka nastaje metil-benzoat, psi tragači su istrenirani da osjete minimalnu koncentraciju metil-benzoata, koji i u malim količinama ima specifičan i intenzivan miris[1].

KEMIKALIJE:benzojeva kiselina - 6,1g

metanol – 12,5 mL

konc. H_2SO_4 – 1.5 mL

dietil-eter – 15 mL

5%-ni $NaHCO_3$ – 15 mL

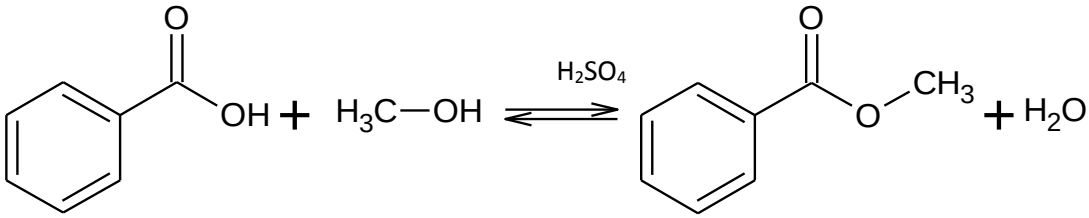
bezvodniNa_2SO_4 – za sušenje produkta

PRIBOR:tikvica s okruglim dnomod 100 mL, Liebigovo hladilo, lijevak za odjeljivanje, Erlenmeyerova tikvica od 100 mL sa čepom, posuda za vodenu kupelj, termometar, okrugla tikvica od 50 mL, za destilaciju.

POSTUPAK:

U tikvicu s okruglim dnom usipana je benzojeva kiselina kojoj je potom dodan metanol, metanol se dodaje u suvišku kako bi se reakcija pomaknula prema većem nastanku produkta. U reakcijsku smjesu se dodaje koncentrirana sumporna kiselina (H_2SO_4) , H_2SO_4 se upotrebljava kao katalizator koji potiče početak reakcije protoniranjem hidroksilne skupine na benzojevoj kiselini. U tikvicu je stavljen kamenčić za vrenje, a na tikvicu je spojeno povratno Liebigovo hladilo. Složena aparatura uronjena je u vodenu kupelj koja se nalazi na rešou. Reakcijska smjesa se zagrijavala na vodenoj kupelji tako da pare ne prelaze $^1/_3$ hladila. Smjesa se zagrijavala tako da lagano vrije kroz 45 minuta. Po završetku zagrijavanja rekacijska smjesa se ohladi i ispire s 25 mL hladne vode, potom se nastala smijese premjesti u lijevak za odjeljivanje. U lijevku za odjeljivanje se smjesa nastalog estera i vode ispire s 15 mL dietil-etera, nakon izmučkivanja vodeni sloj se odbaci, a eterski sloj se ispere s 15 mL vode nakon čega se vodeni sloj ponovo odbaci. U eterski sloj se potom dodaje 15 mL 5%-ne otopine $NaHCO_3$, izmučkivanje se izvodi uz često izjednačavanje vanjskog tlaka s tlakom unutar lijevka zbog oslobađanja velike količine CO_2. Otopina se izmučkuje do prestanka izlučivanja CO_2 nakon čega se vodeni sloj ponovo odbaci, a eterski sloj se premjesti u suhu tikvicu s čepom u kojoj se suši s Na_2SO_4 u vremenu između 15 i 30 minuta. Nakon 30 minuta otopina estera u dietil-eteru se filtrira kako bi se uklonio Na_2SO_4, filtrat se premješta u okruglu tikvicu i stavlja na rotacijsku vodenu kupelj. Na rotacijskoj vodenoj kupelji se otpari sav dietil-eter koji se nalazio u smjesi, a čisti ester se premješta u suhu tikvicu gdje se destilira. Destilacijom je utvrđeno vrelište nastalog estera koje je iznosilo 180^0 – 195^0 C, čime je ustanovljeno da je zaista dobiven metil-benzoat kao produkt reakcije esterifikacije između benzojeve kiseline i metanola. Metil-benzoat se pri destilaciji skuplja u izvaganu bočicu, koja se nakon destilacije ponovo važe i računa se iskorištenje reakcije.

JEDNADŽBA REAKCIJE:



EKSPERIMENTALNI PODATCI:

m(benzojeve kiseline)= 6,11 g

m(metil-benzoata)$_{exp}$=2,34 g

M(benzojeve kiseline)= 112,18 g mol^{-1}

M(metil-benzoata)= 136,144 g mol^{-1}

n(benzojeva kiselina)=$\frac{m}{M}$

n(benzojeva kiselina)=$\frac{6{,}11\ \mathrm{g}}{112{,}18\ \mathrm{g\ mol^{-1}}}$

n(benzojeva kiselina)=0,05003 mol

n(benzojeva kiselina):*n*(metil-benzoat)=1:1

n(metil-benzoat)=0,05003 mol

m(metil-benzoata)$_{teor}$= *n*M*

m(metil-benzoat)$_{teor}$= 0,05003 mol * 136,144 g mol^{-1}

m(metil-benzoata)$_{teor}$=6,81 g

$\eta=\frac{m_{exp}}{m_{teor}}$

$\eta=\frac{2{,}34\ \mathrm{g}}{6{,}81\ g}$

$\eta=0{,}3435=34{,}35\%$

Iz destilacije je dobiveni čisti produkt, kojem je određeno vrelište između 180^0 i 195^0 C. Prema vrelištu je ustanovljeno da je dobiveni produkt metil-benzoat koji ima teorijsko vrelište oko 199^0 C. Iz mase benzojeve kiseline izračunata je teorijska masa metil-benzoata koja

iznosi 6,81 g, nakon toga računato je iskorištenje reakcije iz podataka o eksperimentalnojmasi (2,34 g) i teorijskoj masi. Iskorištenje reakcije esterifikacije između bezojeve kiseline i metanola iznosilo je 34,35%.

6. ZAKLJUČAK

Derivati karboksilnih kiselina su izrazito zastupljeni spojevi u prirodi koji imaju važne biološke uloge. U derivate karboksilnih kiselina ubrojeni su spojevi koji se jednostavnom kiselom ili bazičnom hidrolizom mogu pretvoriti u karboksilne kiseline. Kiselinski kloridi su najreaktivniji derivati karboksilnih kiselina, u industriji se oni primjenjuju za pripremu ostalih derivata karboksilnih kiselina. U prirodi su česta pojava anhidridi molekule koje sadrže dvije karbonilne skupine međusobno povezane kisikovim atomom, anhidridi nastaju reakcijom dvaju karboksilnih kiselina uz izdvajanje jedne molekule vode. Nitrili su specifična vrsta derivata karboksilnih kiselina koji se strukturno razlikuju od karboksilnih kiselina pošto ne sadrže karbonilnu skupinu, te zbog toga ne mogu reagirati nukleofilnom acilnom supstitucijom oni reagiraju samo reakcijama nukleofilne adicije, ali u derivate karboksilnih kiselina se ubrajaju pošto se ugljik nitrilne skupine nalazi u istom oksidacijskom stanju i kao ugljik u karboksilnoj skupini. Amidi su najstabilniji derivati karboksilnih kiselina, koji su čak u vodenim otopinama izrazito stabilni i jako rijetko hidroliziraju. Esteri su derivati karboksilnih kiselina koji sadrže alkoksidnu skupinu na mjestu hidroksilne skupine kod karboksilnih kiselina, estere karakteriziraju specifični mirisi, koji se mogu pronaći na raznim mjestima u prirodi. Mirisni esteri imaju ulogu pri razmnožavanju biljaka te služe za njihovu zaštitu. Pošto je izolacija mirisa iz biljaka teška u industriji se za pripremu parfema, otapala, vina, umjetnih bojila i sladila za hranu, se upotrebljava sinteza estera. Sinteza estera se odvija nukleofilnom acilnom supstitucijom pod nazivom Fischer-ova esterifikacija, Fischer-ova esterifikacija je reakcija između karboksilne kiseline i alkohola u prisutnosti jake kiseline kao katalizatora. Laboratorijski su izvedene dvije sinteze mirisnih estera etil-acetata i metil-benzoata, sinteze su se odvijale mehanizmom Fischer-ove esterifikacije između odgovarajućih kiselina i alkohola uz prisutnost koncentrirane sumporne kiseline kao katalizatora. Te su izvedene sinteze jednostavnih estera koji su nosači mirisa u mnogim biljkama. Iz sintetiziranih spojeva ustanovljeno je da esteri zaista sadrže intenzivan miris, koji je specifičan za svaki ester. Kako bi se utvrdilo koji produkt je dobiven u reakciji, dobivenim produktima se određivalo vrelište koje je odgovaralo literaturnim podatcima. Iz eksperimentalnih podataka dobivena su iskorištenja obiju reakcija kako bi se ustanovila njihova primjenjivost.

7. Literatura

[1] J.G. Smith, Organic chemistry; third edition, McGraw-Hill, New York, 2011

[2]T.W.G. Solomons, C.B. Fryhle, S.A. Snyder, Organic chemistry, 11th edition, John Wiley & Sons, Inc. ,United States of America, 2014

[3] L.G. Wade, JR, Organic chemistry,8th edition Pearson Education, Inc., United States of America, 2013

[4] https://jameskennedymonash.wordpress.com/2013/12/13/infographic-table-of-esters-and-their-smells/ (29.12.2016)

[5] https://en.wikipedia.org/wiki/Aroma_of_wine (29.12.2017)

[6]https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/ethyl_acetate#section=Top (05.01.2017)

[7] https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/methyl_benzoate (05.01.2017)

/