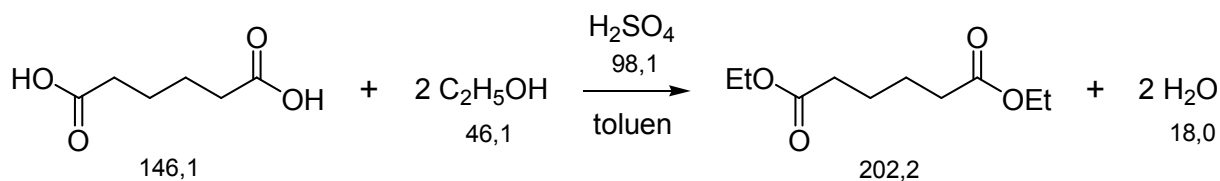


## DIETHYL-ADIPÁT



Chemikálie:

kyselina adipová	0,17 mol
ethanol	0,51 mol ( $\rho = 0,79 \text{ g.cm}^{-3}$ )
kyselina sírová (konc.)	0,20 mol ( $\rho = 1,84 \text{ g.cm}^{-3}$ )
toluen	70 ml
síran hořečnatý (bezdvodý)	

Pracovní postup:

Ve 250 ml kulaté baňce NZ29, opatřené Y nástavcem s přikapávací nálevkou a zpětným (Dimrothovým) chladičem, připravíme suspenzi kyseliny adipové v ethanolu a 30 ml toluenu. Pomalu během 5 min přidáme po kapkách konc. kyselinu sírovou a potom reakční směs zahříváme k varu pomocí elektrického topného hnízda po dobu 30 min.

Ochlazenou reakční směs nalijeme do dělicí nálevky, spodní vrstvu (fázi) oddělíme a horní toluenovou vrstvu uschováme. Spodní vrstvu nalijeme zpět do dělicí nálevky a extrahujeme 2 x 20 ml toluenu (po každé extrakci obě vrstvy oddělíme!). Spojené (tři) organické vrstvy promyjeme v děličce 50 ml vody, vysušíme síranem hořečnatým a přefiltrujeme přes skládaný filtr do 250 ml kulaté baňky (**sušení i destilaci provádíme v suchých baňkách/aparatuře!**). Toluén následně odstraníme pomocí rotační vakuové odparky.

Surový produkt převedeme do 100 ml kulaté baňky NZ14 opatřené mikrochladičem (magnetické míchání, olejová lázeň) a frakčně destilujeme za sníženého tlaku (10–20 mmHg, měřeno manometrem připojeným k destilační aparatuře, bod varu za daného tlaku predikujeme pomocí nomogramu). U všech frakcí zaznamenáme pozorované rozmezí teploty varu a tlak. Čistotu produktu ověříme pomocí plynové chromatografie (teplota kolony 200 °C).

Diethyl-adipát je bezbarvá kapalina, b. v. 251 °C/760 mmHg.

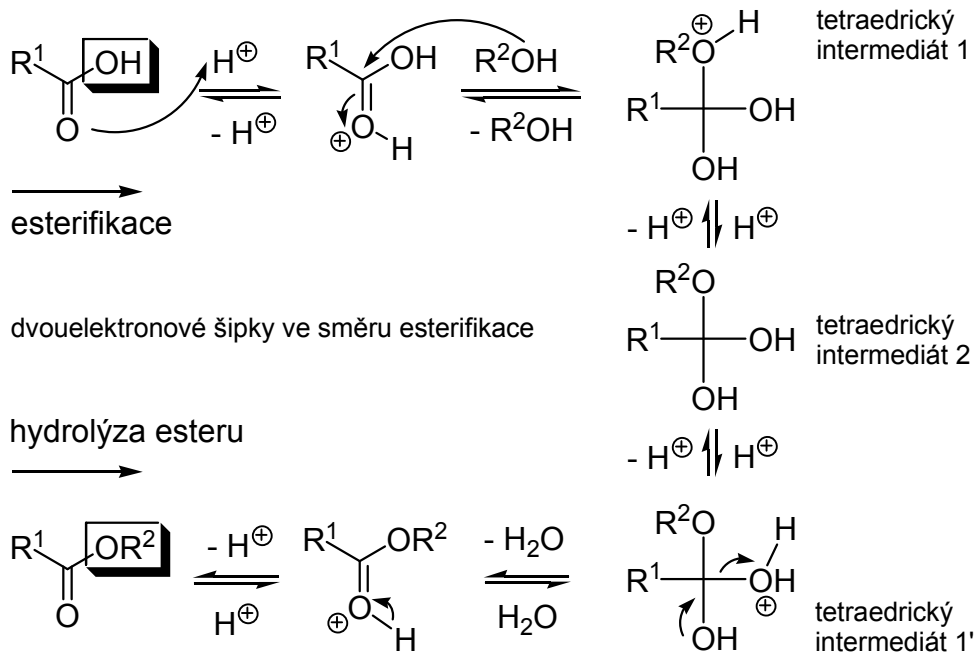
Orientační časový rozvrh:

příprava aparatury 0,5 h; provedení reakce 1 h; izolace produktu (extrakce, sušení, destilace) 5 h; celkem 6,5 h

## KOMENTÁŘ:

Syntéza diethyl-adipátu je příkladem tzv. Fischerovy esterifikace karboxylové kyseliny alkoholem za přítomnosti kyselého katalyzátoru. Všechny kroky této *acylové nukleofilní substituce*  $S_NAc$  jsou vratné, jako celek je tedy tato reakce *vratná* (McMurry str. 781–2) a její zpětná reakce představuje *kyselou hydrolyzu esteru* (McMurry str. 793) – srovnajte s nevratností  $S_NAc$  při přípravě acetanilidu.

Alkohol (ve zpětném směru voda) je slabý nukleofil a jeho adice na karbonylovou skupinu kyseliny (ve zpětném směru esteru) je možná až po její vratné protonaci kyselým katalyzátorem. Vzniká tetraedrický intermediát 1 nesoucí formální kladný náboj na atomu O pocházejícím z alkoholu (ve zpětném směru z vody), takže právě připojená skupina je zároveň dobře odstupující skupinou a krok je vratný. Společný pro oba směry je neprotonovaný tetraedrický intermediát 2, jehož protonace může probíhat na kterémkoliv z jeho atomů O. Jak je patrné z reakčního mechanismu, proton je na začátku spotřebován a na konci uvolněn, jeho role je tedy katalytická. V našem případě je kyselá katalýza umožněna přítomností  $H_2SO_4$ .



Vzhledem k rovnovážnému charakteru esterifikační reakce je pro dosažení dostatečného výtěžku nutné odstraňovat jeden z produktů, aby byla minimalizována zpětná reakce (pro tento přístup se obvykle používá ne zcela správný termín *posouvání rovnováhy*). Vznikající vodu je možné odstranit absorpcí do účinného sušidla přidaného přímo do reakční směsi (např. molekulová síta) nebo azeotropickou destilací se vhodným rozpouštědlem (např. benzen). V naší syntéze je ale využíván tzv. *extraktivní postup*, při kterém je relativně nepolární ester přímo v reakční baňce extrahován do toluenu, ve kterém se voda prakticky nerozpouští. Oba produkty jsou tedy od sebe odděleny a nemohou podstoupit zpětnou hydrolytickou reakci.

Cílem promývání toluenového roztoku produktu vodou je odstranění zbytků  $H_2SO_4$ . Po vysušení je toluen odpařen a produkt nakonec oddestilován.