

organizma vezano uz stalnu unutarnju temperaturu. Svako povišenje ili sniženje temperature uzrokuje neugodan osjećaj i povećanje umora. Osjet ugodne, odnosno neugodne klime ovisi o temperaturi i relativnoj vlazi. U tabl. 3 dane su temperature pro-

Tablica 3

TEMPERATURA PROSTORIJE ZA UGODAN RAD (uz 50% vlage)

Vrsta rada	Temperatura °C
lagani sjedeći uredski rad	20...21
lagani stojeći rad	18
teški rad	17
vrlo teški rad	15

storija za različito teške radove, pri kojima se uz relativnu vlagu 50% postiže ugodan osjećaj klime.

U pojedinim tehnološkim postrojenjima često je potrebno raditi i pri višim temperaturama okoline. Tada rad mora biti vremenski ograničen zbog naglih promjena ritma životnih funkcija. Kao mjera za dopušteno trajanje rada na povišenim temperaturama okoline, uzima se frekvencija pulsa (najviše 125 udara u minuti) i temperatura tijela (najviše 38,5°C, rektalno). Dopušteno trajanje određeno je visinom temperature okoline i relativnom vlagom zraka. U tabl. 4 dano je krajnje dopustivo trajanje fizičkog rada na nekim temperaturama okoline pri niskoj i visokoj relativnoj vlažnosti zraka.

Tablica 4

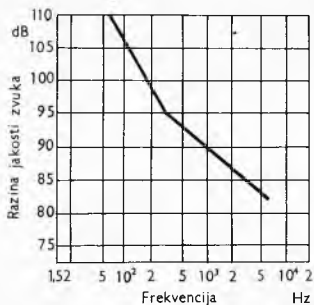
TRAJANJE BORAVKA PRI POVIŠENIM TEMPERATURAMA OKOLINE

Temperatura okoline °C	Trajanje boravka min	
	uz vlažnost 15...20%	uz vlažnost 70...75%
40	> 240	120...240
50	30...90	15...60
60	20...60	10...30
70	10...35	5...20

Izmjena zraka potrebnog za normalno disanje u radnoj prostoriji ovisi o broju osoba u prostoriji, težini rada i zagađivanju zraka u radnom postupku. Za disanje treba izmjenjivati pri laganom radu 45 m<sup>3</sup>/h po osobi, a za težak rad dvostruko više. Štetno ili neugodno djelovanje plinova, para, prašine ili dima mora se spriječiti provjetravanjem prostorija, odvođenjem ovih nepoželjnih nusprodukata s mjesta nastanka, zaštitnim odijelom, naočalima, maskama. I pored zaštite treba na takvim radnim mjestima ograničiti radno vrijeme.

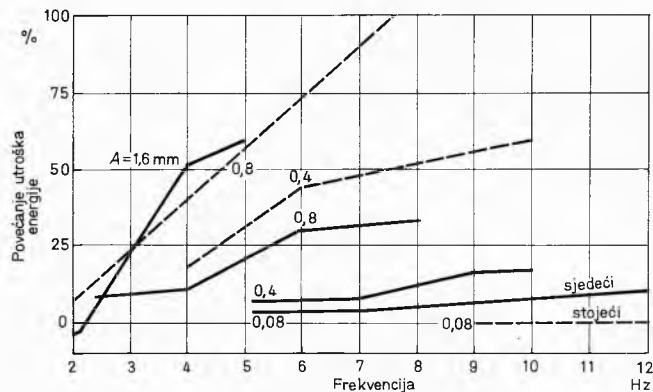
Buka i vibracije uzrokuju različite objektivne i subjektivne fiziološke smetnje. Za nesmetani rad buka ne smije prelaziti 65 dB, a štetna je ako prelazi 90 dB (v. *Akustika*, TE 1, str. 68; v. i *Elektroakustika*, TE 4, str. 301). Stupanj podnošljive, odnosno maksimalno dopustive buke ovisan je o frekvenciji. Što je god frekvencija viša to buka izaziva veće smetnje. Maksimalno dopustiva jakost buke u ovisnosti o frekvenciji prema podacima ISO dana je grafički na sl. 8. Vidi se da dopustiva jakost buke naglo opada s porastom frekvencije. Jakost buke umanjuje se promjenom smjera širenja zvuka, prigušivanjem rezonantnih titranja, smanjenjem broja elemenata koji mogu titrati, slabljenjem refleksije zvuka na zidovima prostorije, oklopljavanjem izvora buke. Za individualnu zaštitu upotrebljavaju se čepovi ili klopcepi za uši i zaštitni šljemovi.

Vibracije također utječu vrlo nepovoljno na radni učinak. Osim subjektivnog osjećaja neugodnosti, one u organizmu iza-



Sl. 8. Maksimalno dopustiva jakost buke u ovisnosti o frekvenciji (prema podacima ISO)

zivaju organske i funkcionalne promjene. Posebno su nepovoljne vibracije u području frekvencija između 35 i 250 Hz. Povećanje utroška energije u organizmu izloženom utjecaju vibracije, u ovisnosti o frekvenciji, za nekoliko amplituda vibracija, pokazano je grafički na sl. 9. Vidi se da se taj utrošak naglo povećava povišenjem frekvencije i amplitude vibracija, i to jače u stojećem nego u sjedećem položaju. Nepovoljno djelovanje vibracija na organizam sprečava se prigušivanjem vibracija na izvoru, slabljenjem prenošenja vibracija na čovjeka mekanim podlogama, zaštitnim ručicama ili rukavicama.



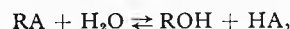
Sl. 9. Povećanje utroška energije u organizmu pod utjecajem vibracija, u ovisnosti o frekvenciji i amplitudi vibracija A (u mm), pri radu u sjedećem i stojećem položaju

**Tendencija daljeg razvoja ergonomije.** Područje problema koje obuhvaća ergonomija postaje svakim danom sve šire. Od proučavanja neposrednih čimbenika koji utječu na rad, radnog mjesta, metoda rada i radne okoline prelazi se na proučavanje širih uvjeta, doprinosa teorijskih znanja radnika, iskustva, kao i ponašanja radnika u toku radnog postupka, promjene njegove pažnje, umora itd. Zato se očekuje da će spoznaje do kojih dolazi ergonomija i u budućnosti biti važan čimbenik povećavanja učinka uz sve manje ulaganja ljudskog rada, te na taj način doprinijeti humanizaciji rada.

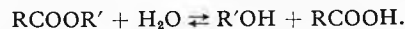
LIT.: Z. Bujas, B. Petz, Psihofiziologija rada, Zagreb 1956. — D. Domainko, Znanstvena organizacija rada i njen razvoj, Zagreb 1956. — R. M. Barnes, Motion and time study, New York 1963. — Grupa autora, Kako prilagoditi rad čovjeku, Zagreb 1964. — K. F. H. Murrell, Ergonomics, London 1965. — J. Scherrer, Physiologie du travail (ergonomie) I i II, Paris 1967. — Claude S. George, jr., The history of management thought, Englewood Cliffs, 1968. — G. Kaminsky, Praktikum der Arbeitswissenschaft, München 1971. — D. Taboršak, Studij rada, Zagreb 1971. — Эргономика (prevod s poljskog), Москва 1971. — REFA, Methodenlehre des Arbeitsstudiums, München 1972. — S. Marjanović, Organizacija i ergonomija, Beograd 1973. — Referati međunarodnog simpozija «Sistem čovjek, mašina i okruženje», Beograd 1973. — Kirchner, Rohmert, Ergonomische Leitregeln zur menschengerechten Arbeitsgestaltung, München 1974. — H. Schmidtke, Ergonomie, Bd. 1, 2, München 1974. — Referati znanstveno-stručnog skupa «Ergonomija u Jugoslaviji», Zagreb 1974.

D. Taboršak

**ESTERI** su spojevi iz kojih hidrolizom nastaju alkoholi i kiseline (ili fenoli i kiseline) prema općenitoj jednadžbi



gdje R predstavlja neki organski, najčešće ugljikovodični, radikal, a A anion neke kiseline, anorganske ili organske. Ako je kiselina karbonska, ta reakcija prikazuje se ovako:



(R i R' predstavljaju radikale koji mogu biti jednaki ili različiti.) Navedena je reakcija reverzibilna; zdesna nalijevo ona predstavlja uobičajenu metodu za proizvodnju esterâ i poznata je pod nazivom *esterifikacija*. (Taj pojam ima, međutim, i šire značenje, vidi u nastavku.)

Ranije su se esteri uspoređivali sa solima. To se činilo zbog sličnosti formula i, naizgled, metoda pripreme. Međutim, reakcije kojima nastaju esteri nisu ionske kao što su reakcije formiranja soli.

Broj i tip kiselina i hidroksispojjeva koji mogu jedni s drugima reagirati uz nastanak estera vrlo je velik, pa postoji i velik broj estera. To izaziva prilične poteškoće pri sistematiziranju. Na ovom mjestu riječ je uglavnom o esterima jednostavnih karbonskih kiselina i monoalkohola. Mnogi drugi esteri opisuju se u

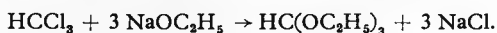
drugim člancima u ovoj enciklopediji. Npr. esteri glicerola s višim masnim kiselinama, tzv. gliceridi, opisuju se u članku o mas-tima i uljima, esteri celuloze u člancima *Celulozni derivati* i *Eks-plozivi*, itd.

Uz masti i voskove, koji su prirodni esteri, u trgovini se na-laze pretežno sintetski proizvedeni esteri. Ostali esteri koji do-laze u prirodi vrlo su brojni. To su pretežno formijati i/ili acetati etilalkohola (etanola), amilalkohola, geraniola, citronelola, ter-pineola, borneola, mentola, benzil alkohola i drugih alkohola, ali među njima ima i benzoata, salicilata, cinamata, itd. Oni su obično sastojci voćnih sokova i eteričnih ulja.

**Nomenklatura.** Esteri su se ranije nazivali eterima ili eter-skim solima. (Taj naziv još se i danas upotrebljava npr. u ruskom i francuskom jeziku.) Današnja nomenklatura esterâ posljedica je prividne analogije sa solima. Oni se imenuju kao da su soli hidroksispojewa i kiselina koji nastaju njihovom hidrolizom. Tako se npr. ester etanola i octene kiseline naziva etilacetatom. U takvom sistemu naziva potrebna je pažnja da se u imenu i formuli estera ispravno istakne koji dijelovi njegove molekule potječu od alkohola a koji od kiseline, naročito kad se radi o sažetim for-mulama. U tome se postiže veća sigurnost ako se karbonilna skupina estera piše uvijek CO, bez obzira na to da li je u formuli ispred ili iza alkilnog ostatka kiseline, a alkilni ostatak alkohola piše uz drugi atom kisika. Tako, ako se piše  $(\text{CH}_3)_2\text{CHOCOCH}_2\text{CH}_3$ , ili  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{COOCH}(\text{CH}_3)_2$  nesumnjivo je da se radi o izopropil-propionatu, a ne o etilizobutiratu.

Esteri složenih hidrokispojewa katkada se nazivaju imenima koja su dobivena tako da se kiselinski ostatak (acil) stavi kao pre-fiks. Tako se npr. acetati celuloze nazivaju acetilcelulozom. Mnogi tehnički važni esteri dušične kiseline nazivaju se često nesiste-matskim imenima s prefiksom »nitro«, npr. nitroglicerol, nitro-celuloza. Pravilna imena tih spojewa jesu glicerilnitrat, nitrat celuloze.

*Orto-esteri* predstavljaju posebnu skupinu esterâ. To su uglav-nom esteri orto-karbonskih kiselina opće formule  $\text{RC}(\text{OH})_3$ , koje su vrlo nepostojane, pa nisu poznate u slobodnom stanju. Međutim, njihovi esteri mogu se dobiti sintezom iz trihalogenskih spojewa, poput kloroforma, i alkoksida alkalijska, kao npr. kod uo-bičajene sinteze etilortoformijata:



Kako u molekulama ortoestera nema karbonilne skupine, njihova svojstva, posebno kemijska, dosta se razlikuju od svoj-stava ostalih estera. Oni npr. ne podliježu hidrolizi s alkalijama, ili joj podliježu teško. S druge strane, hidroliziraju se brzo i ire-verzibilno razrijeđenim kiselinama. Proizvodi su takvih hidroliza odgovarajući normalni ester i alkoholi.

**Svojstva esterâ.** Esteri alkohola i kiselina s kratkim lancem ugljikovih atoma bezbojne su i hlapljive tekućine, ugodnog mi-risa koji se obično opisuje kao voćni. Oni su slabije topljivi u vodi nego što bi se moglo očekivati s obzirom na sastav njihovih molekula. Najveći broj monoestera viših zasićenih masnih ki-selina bezbojne su, bezmirisne i kristalne čvrste tvari. Esteri ki-selinâ i alkohola s vrlo dugim lancima ugljikovih atoma poznati su kao voskovi i imaju određenu konzistenciju. Prirodni voskovi su smjese takvih spojewa.

Općenito su tališta estera masnih kiselina niža nego tališta samih masnih kiselina. Jednak je slučaj i sa vrelištima nižih es-tera, ali s dužinom lanca alkoholne komponente estera njegovo vrelište raste pa konačno postaje mnogo više od vrelišta pripadne masne kiseline.

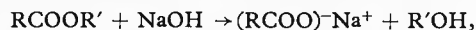
Esteri se otapaju u različitim organskim otapalima. Nisko-molekularni esteri, opet, dobra su otapala za niz organskih spojewa, kao što su npr. lipidi (masti i mastima slične tvari). Posebno su takvi esteri tehnički važna otapala nitrata celuloze.

Po sklonosti za reakciju s vodom (hidrolizu) esteri stoje iz-među eterâ, koji se hidroliziraju teže, i anhidridâ kiselina, koji se hidroliziraju lakše od njih. Niži esteri spontano se polako hi-droliziraju u vodi, a podizanje temperature, prisustvo alkalijska, kiselina i različitih katalizatora ubrzava taj proces. Sklonost es-terâ hidrolizi opada s porastom molekularne težine u njihovim nizovima. Zato se hidroliza viših estera može provesti brzo samo na povišenoj temperaturi i/ili uz prisustvo alkalijska ili nekih po-

godnih katalizatora. Hidroliza estera alkalijama naziva se često i *saponifikacijom*.

Termin »saponifikacija«, koji znači »pretvaranje u sapun«, vrlo je star, jer je njime označena jedna od najduže poznatih kemijskih reakcija uopće. Već su stari Rimljani i Gali umjeli proizvoditi sapunicu saponifikacijom masti s pomoću pepela koji su dobivali spaljivanjem drva. Taj su proces objasnili tek Scheele (1799) i Chevreul (1813—1823). Danas se izraz »saponifikacija« upotrebljava i u širem smislu, ne samo za hidrolizu esterâ alkalijama uz postana-k sapuna, nego za svaku hidrolizu esterâ.

Hidroliza esterâ kiselim katalizatorima odvija se do uspostav-ljanja neke ravnoteže; njihova alkalna hidroliza, pak, koja se naj-češće zbiva po jednadžbi



teče, zbog nastajanja soli, dokraja slijeva nadesno i za nju se utroše ekvivalentne količine lužine. U savremenoj proizvodnji sapuna saponifikacija masti vrši se hidroksidima alkalijâ, najčešće kaustič-  
nom sodom, tj. natrijum-hidroksidom (v. *Sapun*), a upotrebljava se količina lužine koja je nešto malo veća od ekvivalentne.

Osim obične alkalne hidrolize danas je poznata i katalitička hidroliza masti alkalijama. Kao katalizatori za to služe oksidi kalcijuma, magnezijuma, barijuma i olova, a proces se provodi pod apsolutnim tlakom od 8·10 at.

Hidroliza masti vodom bez prisustva kiselina ili lužina pro-vediva je pod razmjerno visokim tlakom i na temperaturama od 185 do 300 °C. Ova reakcija postaje sve važnija za industriju sapuna i srodne joj industrije jer pruža mnoge prednosti u uspo-redbi s alkalnom saponifikacijom.

Osim kemijskih poznate su i biokemijske metode hidrolize masti. One su danas od manjeg značenja za industriju.

**Esterifikacija.** Izraz esterifikacija upotrebljava se u širem smislu za proizvodnju esterâ općenito. Osim reakcijama između organskih kiselina i alkohola (esterifikacijom u užem smislu) koje zovu i *izravnom esterifikacijom*, esteri se mogu proizvesti i raz-ličitim metodama »neizravne esterifikacije«. Tako se esteri mogu proizvesti iz alkohola u reakcijama s anhidridima ili halogeni-dima kiselina, s amidima ili nitridima, nadalje iz samih alkohola u uslovima dehidrogenacije, a također reakcijama u kojima ne sudjeluju alkoholi, kao npr. reakcijama kiselina s alkenima i al-kinima, zatim reakcijama u kojima ne sudjeluju ni alkoholi ni kiseline, npr. oksidoredukcijom aldehida, itd.

*Izravna esterifikacija.* Brzina i iscrpak izravne esterifikacije (reakcije između kiseline i alkohola) zavise od strukture reaktanata. Općenito se unutar pojedinih nizova alkohola i karbonskih ki-selina najbrže i najpotpunije esterificiraju njihovi niži homolozi, a brzina reakcije opada s porastom dužine lanca ugljikovih atoma. Drugi je važan činilac brzine izravne esterifikacije položaj hi-droksilne skupine u molekuli alkohola. Među izomerima nekog alkohola najbrže i najpotpunije se esterificira onaj čija se hidroksilna skupina nalazi na krajnjem ugljikovom atomu, tj. primarni alkohol, a najteže i uz najniži iscrpak tercijarni. Izravnu esterifi-kaciju usporava i razgranatost lanca ugljikovih atoma kako al-koholâ tako i kiselina. Dvostruke i trostruke veze između uglji-kovih atoma u molekulama reaktanata također usporuju izravnu esterifikaciju. Aromatske kiseline esterificiraju se s alkoholima sporo, ali je obično iscrpak takvih reakcija visok. Međutim, po-znata su i odstupanja od tih uopćenja. Tako u nekim slučajevima brzina izravne esterifikacije može rasti s dužinom lanca uglji-kovih atoma alkohola, a tercijarni alkoholi mogu se esterificirati brže od izomernih sekundarnih, npr. ako se esterifikacija vrši trikloroocetnom kiselinom.

Na izravnu esterifikaciju cikličkih alkohola utječu priroda i položaj supstituenata. Isto vrijedi i za aromatske kiseline. Kod njih najjače učinke na brzinu i potpunost esterifikacije vrše sup-stituenti u orto-položaju (tj. u susjedstvu karboksilne skupine).

S obzirom na to da je reakcija kiseline s alkoholom, odn. es-tera s vodom (izravna esterifikacija odn. hidroliza estera) rever-zibilna reakcija, sastav reakcijske smjese nakon uspostave rav-notežnog stanja određen je konstantom ravnoteže. Konstanta rav-noteže izravne esterifikacije, odn. hidrolize estera, prema gor-njoj je jednadžbi

$$K_E = \frac{[\text{RCOOR}'] [\text{H}_2\text{O}]}{[\text{RCOOH}] [\text{R}'\text{OH}]},$$

gdje formule u uglatim zagradama znače koncentracije dotičnih tvari u ravnotežnoj smjesi.

Kako je općenito toplina reakcije izravne esterifikacije, odn. hidrolize estera, mala, konstanta  $K_E$  praktički je nezavisna od temperature. Povišenje temperature i katalizatori utječu uglavnom samo na brzinu uspostavljanja ravnoteže. Postoji jedno grubo pravilo prema kojemu bi trebalo da se brzina izravne esterifikacije udvostručava ili utrostručava kad se temperatura povisi za 10 °C.

Konstanta ravnoteže  $K_E$  i time iscrpak izravne esterifikacije zavisni su od tlaka samo kad se reakcijom mijenja volumen reakcijske smjese. To je u osjetljivoj mjeri slučaj kad su na temperaturi reakcije jedan ili oba reaktanta plinovi. Povećanje tlaka tada ne samo povećava iscrpak nego i ubrzava postizanje ravnoteže.

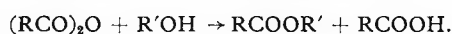
Kako proizlazi iz jednadžbe za konstantu ravnoteže  $K_E$ , iscrpak izravne esterifikacije može se povećati povišenjem koncentracije jednog od reaktanata ili uklanjanjem vode iz reakcijske smjese. Oboje se koristi u tehnici. Prvo dolazi u obzir kad je jedan od reaktanata jeftiniji, za drugo najčešće se upotrebljavaju različiti postupci azeotropne destilacije. Pri tome se za vrijeme procesa neprekidno uklanja reakcijska voda ili u obliku binarne azeotropne smjese s jednim od sastojaka reakcijske smjese, najčešće s alkoholom a katkad i s esterom, ili u obliku ternarne smjese s alkoholom i esterom. Pare tih azeotropnih smjesa onda se kondenziraju izvan reakcijskih posuda, iz njih se uklanjaju proizvodi, a nereagirali reaktanti, redovito alkoholi, vraćaju se u proces.

Kada se voda s ostalim sastojcima takvih azeotropnih smjesa u tekućem stanju ne miješa nikako ili se miješa samo u neznatnoj mjeri, ona se uklanja iz procesa jednostavno ispuštanjem po razdvajanju slojeva. Kad su voda i koji od sastojaka azeotropne smjese (npr. niži alkoholi) u tekućem stanju uzajamno topljivi, esterifikacija se provodi u prisutnosti inertnih otapala. Za tu svrhu najčešće služe benzen, toluen, heksan, cikloheksan, ili neki klorirani ugljikovodik kao što je tetraklorometan ili kloroform.

U rijetkim slučajevima, kad zbog osjetljivosti proizvoda ne dolazi u obzir primjena katalizatora, voda se iz reakcijske smjese izravne esterifikacije uklanja kemijskom reakcijom s pogodnim dodacima. Kao takva sredstva spominju se kalcijum-karbid i aktivirani boksit, poznat pod nazivom florit.

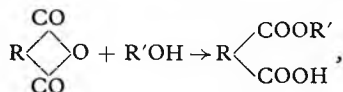
Katalizator za provedbu izravne esterifikacije u laboratoriju najčešće je klorovodik ili klorovodična kiselina, ali se u proizvodnji, zbog agresivnosti prema konstrukcijskim materijalima, izbjegava njegova upotreba. Tu se najčešće primjenjuje sumporna kiselina, a u rijetkim slučajevima i fosforna, mada joj je katalitičko djelovanje slabo. Izravnu esterifikaciju ubrzava niz drugih spojeva, kao što su ostale halogenovodične kiseline, oksokiseline halogenā, arilsulfonske i klorsulfonska kiselina, zatim halogenidi metalā, i to naročito kloridi aluminijuma, željeza, magnezijuma, cinka i kalaja. Vrlo zanimljive katalizatore za izravnu esterifikaciju predstavljaju i neki kationski izmjenjivači.

*Esterifikacija anhidridima kiselina.* Kad se izravna esterifikacija ne može provesti ili se provodi vrlo teško, kao kad se radi o tercijskim alkoholima, ili polialkoholima, ili nezasićenim alkoholima, ili alkoholima s dugim lancem ugljikovih atoma, ili o fenolima, umjesto kiselina upotrebljavaju se za esterifikaciju njihovi anhidridi. Esterifikacije alkohola anhidridima jednobaznih kiselina odvijaju se po općoj jednadžbi:



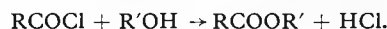
Prednosti ovog postupka očigledne su, jer se među proizvodima ne nalazi voda koja bi mogla hidrolizirati ester, te su takve reakcije mnogo potpunije. Ove su reakcije važne u proizvodnji acetilceluloze i aspirina. Katalizatori kao što su sumporna, perklorna i fosforna kiselina, fosforni pentaoksid, cink-klorid, natrijum-acetat jako ih ubrzavaju. U nekim se slučajevima dodaju neke baze, kao npr. tercijski amini ili piridin. To također ubrzava reakciju i povećava iscrpak estera.

U tehnički važnim reakcijama anhidrida dvobaznih kiselina sa monoalkoholima nastaju najprije kiseli monoestri po općoj jednadžbi

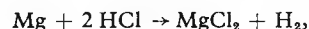


a ti na povišenoj temperaturi u prisustvu katalizatora reagiraju dalje s viškom alkohola dajući diestere i vodu. Na taj način proizvode se falati alifatskih mono- i polialkohola, koji se široko primjenjuju u proizvodnji umjetnih smola, plastičnih masa i umjetnih vlakana.

*Dobivanje estera reakcijama s kloridima, amidima i nitrilima kiselina.* Od anhidridā kiselina još su reaktivniji prema alkoholima kloridi kiselina. Zato se postupci esterifikacije s tim spojevima primjenjuju tamo gdje zakazuju metode izravne esterifikacije i esterifikacije anhidridima kiselina, npr. kad se radi o nekim tercijskim alkoholima ili fenolima. Reakcije s kloridima kiselina odvijaju se po općoj jednadžbi

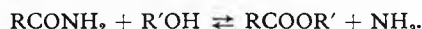


Za ubrzavanje reakcija fenola s kloridima kiselina najbolje služe halogenidi aluminijuma u bezvodnom sumpornom dioksidu i u drugim razrjeđivačima, kao što su benzen, toluen ili ksilen. Na reakciju s tercijskim alkoholima najpovoljnije djeluje prisustvo magnezijuma, budući da iz reakcijske smjese uklanja klorovodik prema jednadžbi



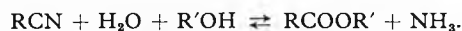
a ispoljuje i druga povoljna svojstva.

Isamidā se esteri mogu dobiti po ovoj općoj jednadžbi:



Poput izravne esterifikacije, i ova je reakcija reverzibilna, a proces suprotan dobivanju estera iz amidā i alkohola naziva se amonolizom estera. (V. reakcije amonijaka u članku *Dušik*, TE 3, str. 492). Amonolizi estera pripisuje se sličan mehanizam kao i baznoj hidrolizi (saponifikaciji).

U reakciji koja služi za dobivanje esterā iz nitrilā i alkohola također se pojavljuje amonijak kao drugi proizvod:



Zbog toga se kod dobivanja estera kako iz amida tako i iz nitrila upotrebljava klorovodik; on pri tom služi ne samo kao katalizator već on i sprečava amonolizu estera time što veže amonijak.

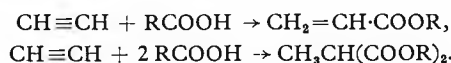
*Dobivanje estera dehidrogeniranjem alkohola* jednostavna je metoda za priređivanje niskomolekularnih estera kao što su etilacetat i butilacetat. Vršiti se po sumarnoj reakciji



uz prisustvo prikladnog priređenog precipitata bakra, u parnoj fazi, na 200–300 °C i pod normalnim tlakom. Međuproizvodi pri tom su aldehidi, a prema drugim gledištima i odgovarajuće kiseline.

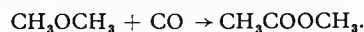
*Dobivanje esterā iz alkenā i kiselina* vrši se adicijom kiselina na dvostruku vezu. Za ove procese potrebni su prilično oštri uvjeti kad se radi o nižim homolozima alkenskog reda. U prvom redu potreban je velik suvišak jednog od reaktanata, po pravilu alkena, jer su alkeni jeftini s obzirom na to da stoje na raspoloženju u velikim količinama kao otpadni proizvodi rafinacije zemnog ulja. Osim toga potrebne su i velike količine katalizatora, kao što je smjesa bor-fluorida i fluorovodične kiseline, i dosta visoka temperatura. Takve adicije provode se općenito to lakše što je lanac ugljikovih atoma alkena duži. Ovim procesima najčešće se koriste za proizvodnju esterā iz alkenā sa 4 ili 5 ugljikovih atoma u lancu. Ti su esteri vrlo važna otapala za lakove.

*Dobivanje esterā adicijom kiselina na acetilen* odvijaju se po općim jednadžbama



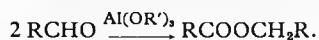
Ta je metoda posebno važna u industriji plastičnih masa, npr. u proizvodnji polivinilacetata.

*Dobivanje esterā iz eterā i iz aldehidā.* Esteri se mogu iz eterā dobiti obradom (reakcijom) s ugljik-monoksidom, kao npr. u slučaju dobivanja metilacetata iz metiletera:

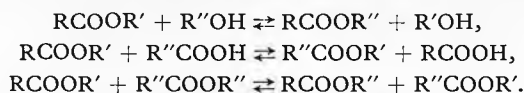


Adicija monoksida zbiva se u prisutnosti katalizatora kao što su alkoholi ili formijati alkalijski.

Esteri se mogu lako dobiti i kondenzacijom aldehida, također u prisutnosti alkoholata, npr. aluminijum-etilata.



**Interesterifikacija.** Pod stanovitim uvjetima esteri mogu izmijeniti svoju alkoksi-skupinu ili acilnu skupinu reakcijom s nekim alkoholom, odnosno kiselino.n, ili pak drugim esterom. Ti procesi, analogni hidrolizi i amonolizi, nazivaju se alkoholizom, acidolizom, odn. interesterifikacijom (preesterifikacijom) u užem smislu. Pod interesterifikacijom u širem smislu razumijevaju se sve te tri skupine procesa. Opće njihove jednadžbe jesu:

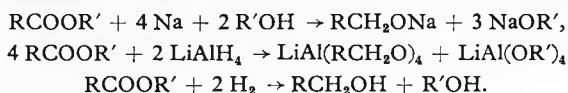


To su, dakle, reverzibilne i zato nepotpune reakcije. S obzirom na to da su spore, obično se provode katalitički.

Najbolji katalizatori za alkoholizu su alkalijski alkoholati s onom alkoksilnom skupinom koja se uvodi u molekulu estera. Za postizanje praktički primjenljivih brzina acidolize upotrebljavaju se kiseli katalizatori, bor-fluorid i živa-sulfat. Interesterifikaciju u užem smislu najbolje kataliziraju oni isti katalizatori koji najbolje kataliziraju alkoholizu.

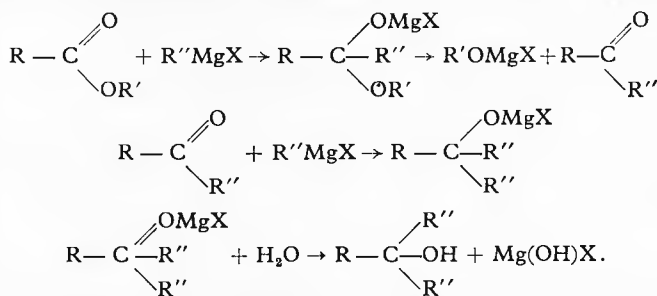
Primjena interesterifikacije u industriji dobiva sve veći značaj. Jedna je od najvažnijih primjena alkoholize u industriji proizvodnja monoglicerida i diglicerida kao emulgatora za prehrambene proizvode i kao međuproizvoda u proizvodnji alkidnih smola. Acidoliza ima važnu ulogu u proizvodnji ugušćenih ulja za industriju naliča. Interesterifikacija u užem smislu također je važna u industriji naliča i u industriji ulja i masti za ljudsku hranu. Primjenjuje se za podešavanje njihovih svojstava uspostavljanjem statističke raspodjele pojedinih masnih kiselina među trigliceridima prirodnih sirovina tih industrija.

**Ostale reakcije esterâ.** Esterska skupina može se reducirati natrijumom i alkoholom ili s pomoću metalnih hidrida (npr. litijum-aluminijum-hidridom), pri čemu nastaju alkoholi, odnosno alkoksidi, ili pak katalitičkom hidrogenacijom, poznatom još i pod nazivom hidrogenoliza. Te se reakcije odvijaju prema ovim općim jednadžbama:



Najznačajnija je industrijska primjena hidrogenolize u proizvodnji decil- i lauril-alkohola iz kokosovog ulja za dalju preradu u detergente. Takve i slične hidrogenolize obično se provode s katalizatorima od smjese oksida bakra i kroma, na temperaturama od ~ 200 °C i pod tlakom od 200 at.

Esteri reagiraju s Grignardovim reagensima slično kao ketoni. Konačni su proizvodi tih reakcija tercijarni alkoholi, osim kad se radi o formijatima, iz kojih se dobivaju sekundarni alkoholi. Reakcije teku preko više stupnjeva:



Ove reakcije upotrebljavaju se i za priređivanje visokomolekularnih alkohola.

**Neki tehnički važni esteri i njihova upotreba.** U skupini esterâ mravlje kiseline najvažniji su metilformijat, etilformijat i odgovarajući ortoformijati. Njihove osnovne karakteristike prikazane su u tablici 1.

U skupini esterâ octene kiseline važni su acetati nižih homologa iz niza normalnih zasićenih alifatskih alkohola i to prven-

stveno njihovih primarnih izomera, a i acetati nekoliko viših alkohola. Njihove osnovne karakteristike prikazane su u tablici 2. Osim ovih važan je u ovoj skupini estera i benzilacetat.

Tablica 1  
NAJVAŽNIJI ESTERI MRAVLJE KISELINE

Naziv	Molekularna težina	Talište °C	Vrelište °C	Gustoća g/cm <sup>3</sup>
Metilformijat	60,05	-99,8	31,8	0,981 <sup>1)</sup>
Trimetilortoformijat	106,12		104,0	0,871 <sup>1)</sup>
Etilformijat	74,08	-80,5	54,3	0,924 <sup>2)</sup>
Trietilortoformijat	148,20	-76,1	145,9	0,895 <sup>2)</sup>

<sup>1)</sup> na 4 °C; <sup>2)</sup> na 20 °C

Od ostalih estera zasićenih alifatskih kiselina važni su metil-esteri i etilesteri propionske, maslačne i stearinske kiseline i k tomu butilstearat. Njihove osnovne karakteristike prikazane su u tablici 3.

Tablica 2  
NAJVAŽNIJI ESTERI OCTENE KISELINE

Naziv	Molekularna težina	Talište °C	Vrelište °C	Gustoća na 4 °C g/cm <sup>3</sup>
Metilacetat	74,08	-98,5	57,2	0,933
Etilacetat	88,10	-82,4	77,1	0,902
n-Propilacetat	102,13	-92,5	101,6	0,887
Izopropilacetat	102,13	-69,3	89,0	0,877
n-Butilacetat	116,16	-76,8	126,5	0,882
Izoamilacetat	130,18	-78,5	142,5	0,870
2-Etilbutilacetat	144,21		162,4	0,880
2-Etilheksilacetat	172,26	~80	198,6	0,873

Metil- i etilformijat upotrebljavaju se kao insekticidi. Prvi se upotrebljava i za obradu duhana, sušenog voća, žitarica itd., a drugi još i u sintezi vitamina B<sub>1</sub> i za priređivanje sintetskih mirisa. Trimetil- i trietilortoformijati također se upotrebljavaju u sintezama važnih organskih spojeva. Posebno je važan posljednji kao ishodni materijal za međuproizvode u sintezi vitaminâ B-kompleksa, visokomolekularnih smola i bojila i dr.

Tablica 3  
NAJVAŽNIJI ESTERI PROPIONSKE, MASLAČNE I STEARINSKE KISELINE

Naziv	Molekularna težina	Talište °C	Vrelište °C	Gustoća na 4 °C g/cm <sup>3</sup>
Metilpropionat	88,10	-87,0	79,7	0,915
Etilpropionat	102,13	-73,9	99,1	0,896
Metilbutirat	102,13	-95,0	102,3	0,898
Etilbutirat	116,16	-93,3	121,3	0,879
Metilstearat	298,50	39,1	215,0	
Etilstearat	312,52	33,9	214 <sup>1)</sup>	
Butilstearat	340,58	27,5	225 <sup>2)</sup>	0,860

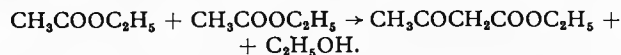
<sup>1)</sup> na 15 mmHg; <sup>2)</sup> na 26 mmHg

Upotreba navedenih acetata alifatskih kiselina prvenstveno se zasniva na njihovom svojstvu da su dobra otapala za nitrare i acetate celuloze i mnoge smole i ulja. Zato se najviše troše u proizvodnji naliča i srodnim industrijama. Etilacetat je osim toga važan kao kemikalija u proizvodnji sintetskih bojila, međuproizvoda za lijekove, etilacetacetata, itd. Propilacetat upotrebljava se i u proizvodnji mirisnih preparata. Osim kao otapala u industriji naliča, izopropilacetat, a naročito butil-, izoamil-, 2-etilbutil- i 2-etilheksilacetat, služe i za poboljšavanje osobina proizvoda te industrije.

Benzilacetat se upotrebljava u parfumeriji a najviše u mirisnim preparatima za sapun. Metil- i etilbutirat također se upotrebljavaju u parfumeriji, ali više za proizvodnju esencija, npr. za umjetni rum, miris ananasa, itd.

Metil-, etil- i butilstearat upotrebljavaju se u proizvodnji maziva, naliča, farmaceutskih i kozmetičkih preparata.

Posebno su tehnički značajni esteri acetocetene kiseline. To je na prvom mjestu etilacetoacetat,  $\text{CH}_3\text{COCH}_2\text{COOCH}_2\text{CH}_3$ , bezbojna tekućina ugodnog mirisa, t. t.  $-44^\circ\text{C}$ , t. k.  $180,4^\circ\text{C}$ ,  $d_4^{20}$  1,028. Prisustvo karbonilne i esterske skupine u njegovoj molekuli, a među njima snažno aktivirane metilenske skupine, čine ovaj spoj izvanredno reaktivnim. Stoga je on jedna od najvažnijih supstancija u sintezi organskih spojeva. Najčešće se priređuje kondenzacijom etilacetata, obično pod utjecajem natrijuma ili natrijum-alkoksida, prema jednadžbi:

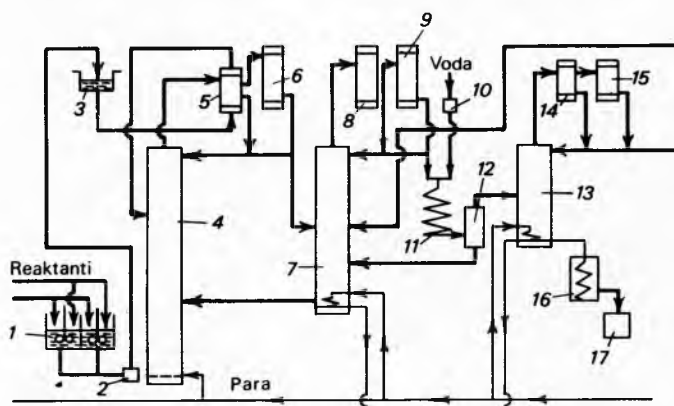


Najvažnija su područja primjene etilacetoacetata sinteze azobojila i lijekova kao što su antipirin, aminopirin, itd.

Na sličan način mogu se dobiti i drugi alkil- i arilacetoacetati. Alkilaranjem metilne skupine ispred i metilenske skupine iza karbonilne skupine etil-acetoacetata dobiva se niz njegovih homologa koji su također važni za razne sinteze, kao što je priređivanje viših ketona i karboksilnih kiselina.

**Postupci industrijske proizvodnje esterâ** odabiraju se u svakom pojedinom slučaju prema prirodi reaktanata i proizvoda, a i prema količinama koje treba proizvoditi. Kapacitet je obično odlučujući čimbenik kad pri izboru postupka treba odlučiti da li da se primijeni šaržni ili kontinuelni postupak. U velikoj proizvodnji kontinuelni postupak ima dakako prednost.

U slici 1 prikazana je shema jednog kontinuelnog postupka za proizvodnju etilacetata. On je predviđen za esterifikaciju uz upotrebu etanola u suvišku od  $\sim 95\%$ . Alkohol, octena i sumporna



Sl. 1 Shema kontinuelnog postupka proizvodnje etilacetata. 1 Reakcijska posuda, 2 i 10 crpke, 3 prihvatna posuda, 4 reakcijska kolona, 5, 8 i 14 povratni kondenzatori, 6, 9 i 15 glavni kondenzatori, 7 i 13 kolone za odjeljivanje, 11 spirala za miješanje, 12 separator, 16 hladnjak, 17 prihvatna posuda za proizvod

kiselina miješaju se u jednoj komori reakcijske posude 1, dok se dalje prerađuje već ranije priređena smjesa iz druge. Kada se dosegne ravnoteža u reakcijskoj smjesi, ona se siše pumpom 2 i tiska u prihvatnu posudu 3, a odatle se ispušta u reakcijsku kolonu 4, preko povratnog kondenzatora 5 u kojem služi kao rashladni medij i istovremeno se predgrijava. Na taj način kondenzator 5 djeluje i kao predgrijač. Reakcijska je kolona 4 tipa s tavanima i zvonima. Na dnu kolone utiskuje se izravna para koja služi za održavanje potrebne temperature. Suvišna voda i sumporna kiselina kontinuelno istječu iz dna kolone. Zbog suviška alkohola u reakcijskoj zoni, octena kiselina potpuno se utroši. Pare koje napuštaju kolonu 4 sastoje se od etanola, etilacetata i vode. One se djelomično kondenziraju u povratnom kondenzatoru-predgrijaču 5, a potpuno u glavnom hladilu 6. Dio dobivenog kondenzata služi za refluks reakcijske kolone, a ostatak se rektificira u koloni 7. Sa dna ove kolone ispušta se smjesa etanola i vode i vraća u reakcijsku kolonu, gdje služi za održavanje visoke koncentracije alkohola. Pare koje napuštaju kolonu 7 azeotropna su smjesa koja sadrži sav ester uz nešto vode i etanola. One se kondenziraju u sustavu kondenzatora 8 i 9; dio kondenzata se vraća kao refluks u kolonu a ostatak se miješa u spirali 11 s dovoljnom količinom vode za stvaranje smjese dviju faza od kojih je lakša bogata etilacetatom. U separatoru 12 smjesa se netop-

ljivih tekućina razdvaja, donji sloj iz tog aparata vraća se u kolonu 7, a gornji se ponovo rektificira u koloni 13. Pare koje napuštaju kolonu 13 opet su spomenuti azeotrop. One dijelom služe za refluks, a ostatak se vraća u kolonu 7. Sa dna ove kolone ispušta se proizvod čija se čistoća kreće od 95 do 100%; on se hladi u hladilu 16 i hvata u posudu 17.

Uz postupke proizvodnje estera izravnom esterifikacijom u tekućoj fazi, perspektivni su postupci esterifikacije u parnoj fazi jer omogućuju više iscrpke.

LIT.: C. E. Leyes, Esterification, E. W. Eckey, Ester interchange, T. E. Jordan, D. Stern, Esters, organic, u djelu R. E. Kirk, D. F. Othmer (edit.), Encyclopedia of Chemical Technology, vol. 5, New York 1950. — C. R. Noller, Chemistry of organic compounds, Philadelphia 1965. Na hrvatskosrpski prevedeno je 2. izdanje tog djela (1957) pod naslovom: Kemija organskih spojeva, Zagreb 1967.

Ž. Viličić

**ETERI** su spojevi tipa  $\text{R}-\text{O}-\text{R}'$  gdje su R i R' neki ugljikovodični radikali. Kada su R i R' jednaki, govori se o simetričnim, a kada to nisu, o nesimetričnim eterima. Najjednostavniji eteri, gdje su R i R' alkili, imaju opću formulu  $\text{C}_n\text{H}_{2n+2}\text{O}$ , dakle izomerni su sa zasićenim alkoholima s istim brojem atoma ugljika. Zbog toga, a i zbog metoda priređivanja, u kojima najčešće kao sirovine služe alkoholi, eteri se često smatraju njihovim funkcionalnim derivatima.

Postoje i spojevi sa više eterskih skupina. To su *dieteri*, *trieteri* itd., općenito *polieteri*. Dieteri opće formule  $\text{RCH}(\text{OR})_2$ , ili  $\text{R}_2\text{C}(\text{OR})_2$  nazivaju se *acetalima* (v. Aldehidi, TE 1, str. 189).

Ciklički, ili unutrašnji eteri, kao što su npr. etilen-oksidi ili epoksietan  $\text{OCH}_2\text{-CH}_2$ , tetrahidrofuran  $\text{OCH}=\text{CHCH}=\text{CH}$ , p-dioksan  $\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2$  i dr. spadaju u heterocikličke

spojeve s kisikom kao heteroatomom.

Eteri su se nekad nazivali i organskim oksidima. Tako se npr. difenileter ( $\text{C}_6\text{H}_5$ )<sub>2</sub>O u starijoj literaturi naziva difeniloksidom.

Naziv eter potječe od grčke riječi αἰθήρ aither, imena čistog, gornjeg, svijetlog zraka koji je prema vjerovanju starih Grka ispunjavao svemir. Kasnije se (A. Fresnel, 1788—1827) taj izraz upotrebljavao za hipotetskog nosioca svjetlosnih valova. Na etere, kao skupinu organskih spojeva, primijenjen je zbog njihove hlapljivosti, tj. zbog lakog širenja njihovih para u prostoru. Neko vrijeme su se i eteri nazivali eterima. Pitanje strukture etera riješio je A. W. Williamson 1851 svojom sintezom dietiletera. Time su bile riješene i sve nejasnoće u vezi s izomerijom eterâ i alkohola.

**Nomenklatura eterâ.** Eteri se obično nazivaju tako da se imenima njihovih ugljikovodičnih radikala dodaje riječ »eter«; npr. metiletileter  $\text{CH}_3\text{OC}_2\text{H}_5$ . Kad se radi o simetričnim eterima, to se ponekad pojednostavnjuje time što se samo jedanput imenuje radikal, bez posebnog naglašavanja da se u molekuli nalaze dva jednaka radikala. Tako se npr. spoj  $(\text{CH}_3)_2\text{O}$  naziva (mjesto dimetileter) kraće »metileter«, a spoj  $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{O}$  naziva se, mjesto pravilnijeg difenileter, kratko fenileter.

Baza je za nazivanje etera po međunarodnoj nomenklaturi (IUPAC) okolnost da eteri, kao i alkoholi, sadrže alkoksilnu ili aroksilnu skupinu  $\text{RO}-$ , pa se imenuju kao alkoksi- (odn. aroksi-) derivati ugljikovodika. Tako se npr. dimetileter u ovom sistemu naziva »metoksimetan«, metiletileter »metoksietan«, a difenileter »fenoksibenzen«. Nazivanje etera po međunarodnoj nomenklaturi prikladnije je naročito kad se radi o složenijim spojevima koji uz eterske sadrže i druge funkcionalne skupine.

**Fizikalna i kemijska svojstva eterâ.** Eteri su hlapljive tekućine, često ugodna mirisa, lakše od vode. Njihova vrelišta niža su od vrelišta alkohola s kojima su izomerni, jer, kako u njihovim molekulama atomi vodika nisu vezani na kisik, oni nemaju uvjeta za asocijaciju stvaranjem vodikovih veza u tekućem stanju (usp. Alkoholi, TE 1, str. 213). Tako je npr. vrelište čistog etanola  $78,4^\circ\text{C}$ , a dimetiletera  $6^\circ\text{C}$ .

Topljivost eterâ u vodi, međutim, donekle je usporediva s istim svojstvom alkohola s kojima su izomerni, jer eteri kao i alkoholi imaju na kisikovim atomima slobodne elektronske parove pomoću kojih se mogu stvarati protonske veze. Tako, npr., na  $25^\circ\text{C}$  zasićene otopine dietiletera i n-butanola u vodi sadrže 6, odnosno 7,5 težinskih postotaka tih spojeva. S druge strane, topljivost vode u tim spojevima vrlo je različita.

Eteri su razmjerno nereaktivni, inertni spojevi. Ne reagiraju s alkalnim metalima kao alkoholi, ni s alkalijama, niti podliježu hidrolizi, kao esteri. Međutim, slobodni parovi elektrona na njihovim atomima kisika čine ih dosta osjetljivim prema jakim kisel-