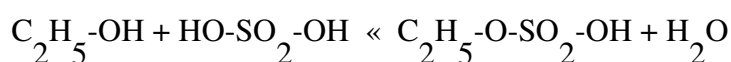


ESTRI

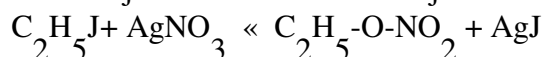
Estri so spojine med alkoholi in kisljinami, bodisi anorganskimi ali organskimi. Pri spajanju alkohola s kislino se ob tvorbi estra vedno izloči tudi voda.

1. Estri alkoholov z anorganskimi kisljinami

Alkilne estre mineralnih kisljin lahko dobimo na razne načine. Klasična metoda je "zaestrenje" alkohola s kislino. Primer naj bo tvorba alkilžveplove kisljine iz alkohola in H_2SO_4 :



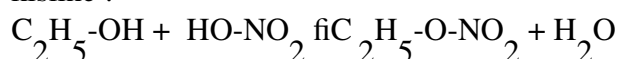
Dobimo jih lahko tudi z alkiliranjem kisljin. Primer :



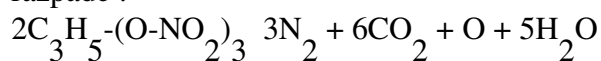
Estri kisljin vodikovih halogenidov, alkil halogenidi. (Poglavje 2.6., Halogenski derivati ogljikovodikov, stran 40)

Estri dušikove (V) kisljine (solitrne kisljine), se pridobivajo po klasični metodi iz alkohola in HNO_3 . Etilester dušikove (V) kisljine lahko dobimo neposredno iz etanola in dušikove (V)

kisljine :



Estri dušikove kisljine z nižjimi enovalentnimi alkoholi so lahko gibljive, prijetno dišeče tekočine, ki pri pregretju močno eksplodirajo. Praktično pomemben je **glicerolov ester dušikove kisljine** ali **nitroglicerin**, ki ga dobimo z nitriranjem glicerola z nitrirno kislino, ki je zmes dušikove (V) in žveplove (VI) kisljine. Žveplova (VI) kisljina veže pri tej reakciji nastalo vodo. Paziti je treba, da se pri tem procesu ne zviša temperatura. Običajno nitrirajo pri $10^\circ C$. Če zlijemo po končanem nitriranju reakcijsko zmes v vodo, izpade nitroglicerin kot oljasta tekočina. V vodi se ne raztaplja; ob udarcu ali pri pregretju strahovito detonira. Pri tem razpade :



nitroglicerin

Uporaba nitroglicerina kot razstrelivo je bila mogoča šele po Nobelovem odkritju, da je v trdni obliki, absorbiran v kremenčevi sigi, neobčutljiv na udarce. Tako dobljeno razstrelivo imenujemo **dinamit**, detonira pa le na inicialni vžig. V čistem stanju je nitroglicerin brez barve in vonja.

V zelo nizki koncentraciji in malih količinah se uporablja tudi kot zdravilo pri nekaterih srčnih obolenjih.

1* Pare nitroglicerina povzročajo glavobol, slabost in so strupene. Po zaužitju večjih doz je velika nevarnost kolapsa, ki mu sledi depresija dihanja, nagla smrt.

Estri žveplove (VI) kisljine. Žveplova (VI) kisljina je dvobazna, zato se od nje odvajata dve vrsti estrov :

- kislilni estri ali alkil žveplove kisline $C_n H_{2n+1} -O-SO_2 -OH$ in

- nevtralni estri ali dialkilsulfati $(C_n H_{2n+1})_2 SO_4$.

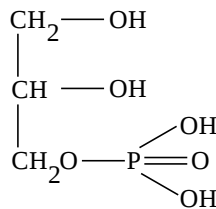
Omenimo naj še, da se poleg običajnega imenovanja, ki je razvidno iz gornjih primerov, uporablja še imenovanje analogno nomenklaturi soli, npr. etil nitrat, metil sulfat, glicerol fosfat itd.

Vendar estri kemijsko niso soli, ta način poimenovanja pa je praktičen le zaradi kratkega imena. V praksi so pomembni le nevtralni estri žveplove (VI) kisline, od teh še posebej dimetil- ter dietil- sulfat.

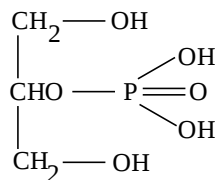
Dimetil sulfat, $(CH_3)_2 SO_4$ in **dietil sulfat**, $(C_2 H_5)_2 SO_4$, sta brezbarvni olji, ki se v vodi ne raztapljata. Uporabljata se kot zelo aktivni in ceneni sredstva za alkiliranje, to je uvajanje metilne in etilne skupine v molekule.

2* Obe spojini sta izredno strupeni, kajti pri vdihavanju par se v pljučih tvori prosta žveplova (VI) kislina. Žveplova (VI) kislina je izredno strupena anorganska kislina. Letalna doza znaša 6 do 8 g. Posledice se kažejo v obliki opeklin v pljučih in kasneje v želodcu. Sledi kašelj, bruhanje, bledica, oslavljen puls, hladen pot. Smrt lahko nastopi po nekaj urah ali nekaj dneh.

Estri fosforjeve (V) kisline, so zelo pestra skupina spojin, od katerih se nekatere nahajajo v naravi, druge pa so umetni produkti in služijo kot zelo učinkoviti insekticidi. V naravi se nahajajo **glicerolovi estri fosforjeve (V) kisline**, in sicer vezani v fosfatidih. Ti fosfatidi se odvajajo od dveh možnih glicerolovih estrov fosforjeve (V) kisline :



glicerol--fosforjeva kislina



glicerol--fosforjeva kislina

Obe spojini sta brezbarvni oljasti tekočini. Imata izrazito kisle lastnosti in sta približno tako močni kot **fosforjeva (V) kislina**. Zato jo tudi imenujemo **glicerol-fosforjeva kislina**. Soli, glicerol fosfati, posebno kalcijeva sol, se uporabljajo v medicinski praksi (nevrastenija, starostna oslabelost, rekonvalescenca itd).

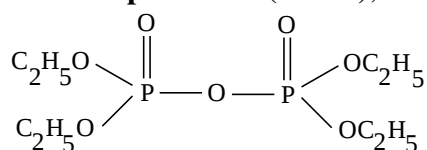
Dimetil-diklorvinil fosfat (DDVP), je brezbarvna, prijetno dišeča tekočina, hlapna in nekoliko topna v vodi. DDVP se uporablja kot sodoben, zelo učinkovit insekticid, zlasti zoper muhe. Za ljudi in živali pa je precej neškodljiv. V nevtralnem in kislem mediju počasi hidrolizira, hitro pa v alkalnem mediju.

3* DDVP spada med toksične do srednje toksične organofosforne estre. Pokazatelji zastrupitve so enaki kot pri TEPP, le da je DDVP nekoliko manj strupen.



O
dimetil-diklorvinil fosfat

Tetraetilpirofosfat (TEPP),



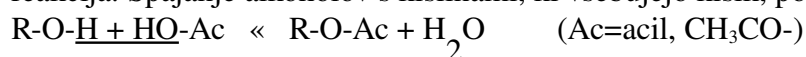
je izredno strupena snov, ki se meša z vodo in po nekaj urah hidrolizira v nestrupene spojine. Uporablja se kot insekticid in je proti nekaterim žuželkam učinkovitejši kakor DDT.

- 4* Osnovno delovanje organofosfornih estrov na višja bitja temelji na ireverzibilni deaktivaciji encima holinesteraze, zaradi česar pride do kopičenja acetilholina. TEPP spada med visoko toksične organofosforne estre. Najpogosteje deluje preko dihalnih organov, v obliki pare in aerosola. Minimalne koncentracije povzročijo poškodbe vida, motnje pri dihanju. Po izpostavljenosti večjim koncentracijam pride do vegetativnih motenj : krči, bruhanje, diareja, obilno znojenje, bledica. Sledi utrujenost, mišični krči, v hujših primerih tudi krči dihalnih mišic, povišan krvni pritisk, strah, zaspanost, depresivno stanje. Visoke koncentracije povzročijo težave pri govoru, komo, izgubo refleksov in končno prenehanje dihanja.

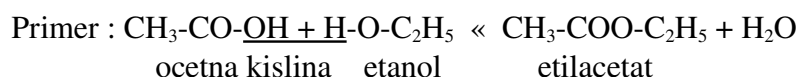
2. Estri maščobnih kislin

A. Estri nižje molekularnih alkoholov

Estrenje alkoholov z organskimi kislinami poteka tako kakor estrenje alkoholov z anorganskimi kislinami. Zaestrenje karboksilnih kislin je na splošno slabo eksotermna reakcija. Spajanje alkoholov s kislinami, ki vsebujejo kisik, poteka po shemi :



alkohol kislina ester



Da bi reakcijo pospešili, dodajamo reakcijski zmesi še koncentrirano žveplovo (VI) kislino in zvišamo temperaturo do vrelišča. H⁺ ioni žveplove (VI) kisline delujejo pri tej reakciji kot katalizator, po drugi strani pa deluje žveplova (VI) kislina tako, da odteguje vodo iz reakcijske zmesi in s tem spravlja eno komponento iz sistema. Reakcija nasprotna zaestrenju, je umiljenje (saponifikacija). To je hidrolitska reakcija, kjer dobimo iz estra pod vplivom vode nazaj kislino in alkohol.

Namesto vode lahko uporabimo tudi močan hidroksid, v tem primeru seveda ne dobimo kisline, pač pa njeno sol. S takšno reakcijo pridobivamo mila, odtod tudi ime za estrenju nasprotno reakcijo.

Etilacetat (etilni ester očetne kisline), je brezbarvna tekočina prijetnega vonja z vreliščem pri 78 °C. Uporablja se za razne sinteze in kot topilo.

Estri nižje molekularnih alkoholov in nižje molekularnih nasičenih kislin imajo večinoma značilen prijeten vonj, ki največkrat spominja na arome različnega sadja :

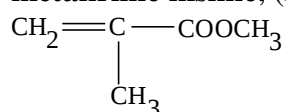
amilacetat, $\text{CH}_3\text{COOC}_5\text{H}_{11}$, ki diši po hruškah ter se uporablja tudi kot topilo;

etilbutirat, $\text{C}_3\text{H}_7\text{COOC}_2\text{H}_5$, diši po ananasu;

izoamilizovalerinat, $\text{C}_4\text{H}_9\text{COOC}_5\text{H}_{11}$, diši po jabolkah.

Našteti in podobni estri se uporabljajo kot sadne esence in v parfumeriji.

Tehnično zelo pomemben ester nižje nenasičene monokarbonsilne kisline je **metilni ester metakrilne kisline**, (metil metakrilat),

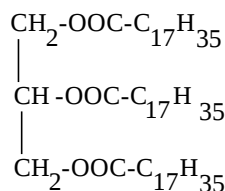


ki ima tako kot sama kislina močno nagnjenje k polimerizaciji. Njegovi visoko molekularni polimerizati imajo odlične lastnosti in se kot umetne smole pogosto uporabljajo v praksi (pleksi steklo). Iz te spojine izdelujejo galanterijsko blago, dele za letala, leče, umetno zobovje.

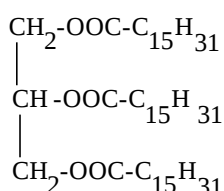
B. Gliceridi ali estri glicerola z višjimi maščobnimi kislinami

Gliceridi so zelo pomembne snovi, kajti iz njih so sestavljene masti in olja. Ker bomo te spojine podrobneje obravnavali v okviru predmeta biokemija, omenimo le njihove splošne značilnosti. Mol trivalentnega alkohola glicerola se lahko zaestri s tremi moli iste ali različne maščobne kisline, kar omogoča veliko pestrost maščob. Opozoriti je treba na to, da je tvorec maščob en sam alkohol - glicerol.

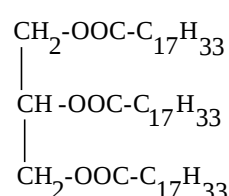
Nekaj gliceridov z njihovimi konvencionalnimi imeni :



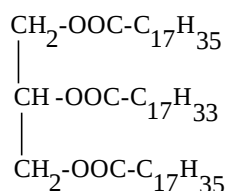
tristearin



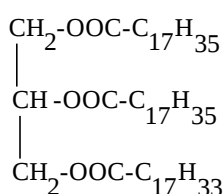
tripalmitin



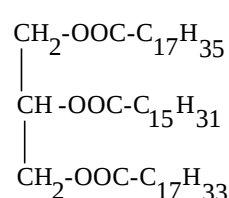
triolein



simetrični
oleo-distearin



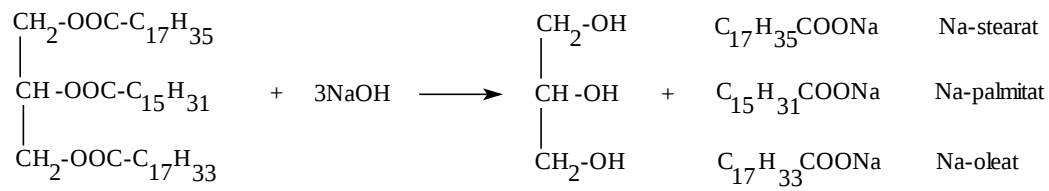
asimetrični
oleo-distearin



oleo-palmito-
stearin

V maščobah se seveda nahajajo zmesi najrazličnejših gliceridov. Sami gliceridi, kot individualne spojine nimajo nobenega pomena, ravno tako jih je težko izolirati iz naravnih maščob v čisti obliki. Maščobe se lahko umilijo z alkalijami. To je pomemben tehnološki

proces, pri katerem se pridobivajo mila in kot stranski produkt glicerol. Primer umiljenja maščob:



Pri umiljenju maščob z natrijevim ali kalijevim hidroksidom nastanejo ustrezne soli maščobnih kislin : mila. To so torej zmesi soli različnih maščobnih kislin z natrijem oz. kalijem. Če umilimo maščobe z NaOH, dobimo običajno trda mila, če pa umilimo s KOH, nastanejo mehka mazava mila.