

ESTERLEŞME REAKSİYONU

Esterlerin Genel Özellikleri

Esterler, karboksilik asit türevi bileşiklerdir. Esterler bir alkolle bir karboksilik arasında bir denge tepkimesinde oluşurlar. Esterin adlandırılmasında onu oluşturan alkolden gelen alkil grubu ve ardından karboksilik asitten gelen alkanoat grubu kullanılır. Örneğin, metanol ve butirik arasındaki tepkimeden metil butirat adlı ester, $C_3H_7COOCH_3$, ve su meydana gelir. En basit ester $H-COO-CH_3$ 'dür (metil format veya metil metanoat olarak adlandırılır).

En basit karboksilik asitlerden meydana gelen esterler için IUPAC geleneksel isimleri önerir, örneğin, format, asetat, propionat, butirat. Daha uzun asitler için -oat ile biten alkan adları genelde tercih edilir, örneğin heksanoat.

Esterler hidrojen bağı oluşumlarında hidrojen bağı alıcısı olarak yer alırlar (kendilerini oluşturan alkollerin aksine). Hidrojen bağlanmasına katılma yeteneği sayesinde aynı uzunluktaki hidrokarbonlardan daha çok suda çözünebilirler. Ancak, oluşturabildikleri hidrojen bağlarının yetersiz kalan özellikleri yüzünden kendilerini oluşturan alkol ve asitlere kıyasla daha hidrofobiktirler. Hidrojen bağı vericisi olmamaları nedeniyle birbirleriyle hidrojen bağı oluşturamazlar, bu yüzden de esterler aynı molekül ağırlıklı karboksilik asitlere kıyasla daha uçucudurlar. Çoğu esterin kendine has bir kokusu vardır, bu da onların yapay koku ve parfümlerde kullanılmasına neden olmuştur. Örneğin:

Benzil asetat : Şeftali kokusu

Metil n-butirat : Elma kokusu

n-Propil asetat : Armut kokusu

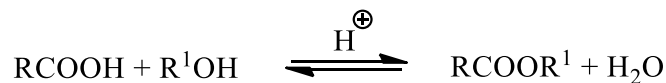
İzoamil asetat : Muz kokusu

Metil sinnamat : Çilek kokusu

Esterlerin Sentez Yöntemleri

a) Karboksilik asit ve alkollerin asidik ortamda reaksiyonu (Fisher reaksiyonu)

Esterlerin yaygın sentez yöntemi, karboksilik asit ve bir alkolün asit katalizli ortamda kondensasyon reaksiyonu sonucunda meydana gelmesidir.

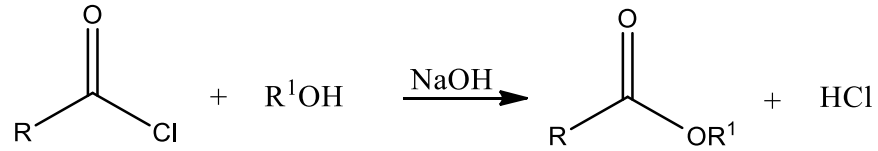


Yöntem, en iyi sonucu primer alkol kullanıldığında verir. Sekonder alkol kullanıldığında iyi sonuç verirken tersiyer alkol kullanılması pek iyi sonuç vermez. Reaksiyon bir denge reaksiyonudur. Dengeye çabuk erişebilmek için genellikle kuvvetli anorganik asitlerden sülfürik asit, hidroklorik asit ve en iyisi p-toluensülfonik

asit kullanılır. Dengenin ester tarafına kaydırılması için çıkış maddelerinden biri ve genellikle alkol aşırı miktarda alınır ve su azeotropik damıtma ile uzaklaştırılarak çözücü (benzen veya tolüen) reaksiyon ortamına tekrar gönderilir. Azeotropik damıtma yöntemi özellikle yüksek kaynayan alkollerin esterlerini hazırlamada yararlıdır. Karboksilik asidin aşırısının alındığı durumlarda ise esterleşme olduktan sonra karışımı NaHCO_3 çözeltisi ile yıkanarak asit uzaklaştırılır.

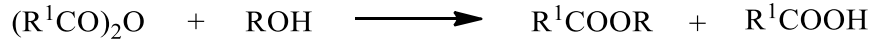
b) Açılhalojenürlerin bazik ortamda alkollerle olan reaksiyonu (Schotten-Baumann reaksiyonu)

Açılhalojenürler ile alkoller etkileştirildiğinde esterler meydana gelirken bunun yanında halojenür asidi de oluşmaktadır. Bu durumun önüne geçebilmek için reaksiyon bazik ortamda yürütülmektedir. Alkol ile bazın etkileştirilmesi sonucunda alkole göre daha iyi bir nükleofil olan alkolat meydana gelir.



c) Anhidritlerin alkollerle olan reaksiyonu

Anhidritler esterleştirmek için çok kullanılır. Katalizör olarak sülfürik asit, ZnCl_2 , sodyum asetat, borik asit kullanılmaktadır. Pek çok fenol sulu alkali çözeltide %90 verimle asetillenebilmektedir.



d) Nitrillerin asidik ortamda alkollerle olan reaksiyonu

e) Karboksilik asit tuzları ile alkil halojenürlerin nükleofilik yer değiştirme reaksiyonu

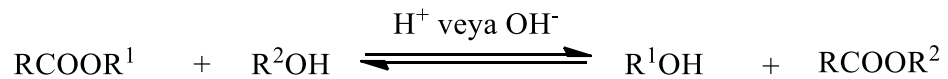
f) Asitlerin diazoalkanlarla etkileştirilmesi

g) Ketenlere alkol katılması

h) Karbonil bileşiklerinin perasitle yükseltgenmesi

i) Karboksilik asit ile alkenlerin asidik ortamdaki reaksiyonları ester sentezi yöntemleridir. Ayrıca esterlerden yola çıkılarak;

j) Trans esterleşme veya ester değişimi

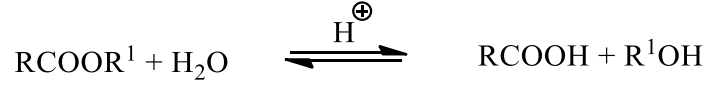


Transesterleşme reaksiyonlarında reaktiflerden biri (örneğin, R^2OH) aşırı miktarda alınarak veya ürünlerden biri (örneğin, R^1OH) ortamdan uzaklaştırılarak denge sağa kaydırılır. Bu yöntemle yağlardan yağ asitlerinin metil veya etil esterleri meydana getirilerek dizel motorlarda biodizel yakıt olarak kullanılmaktadır.

k) α -hidrojeni olanların çeşitli kondensasyon (Dieckmann, Claisen vb.) reaksiyonları ile deyen esterler sentezlenebilmektedir.

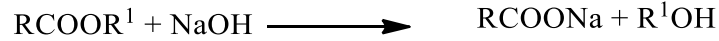
Esterlerin Hidroliz Reaksiyonları

a) Asit katalizli hidroliz reaksiyonu

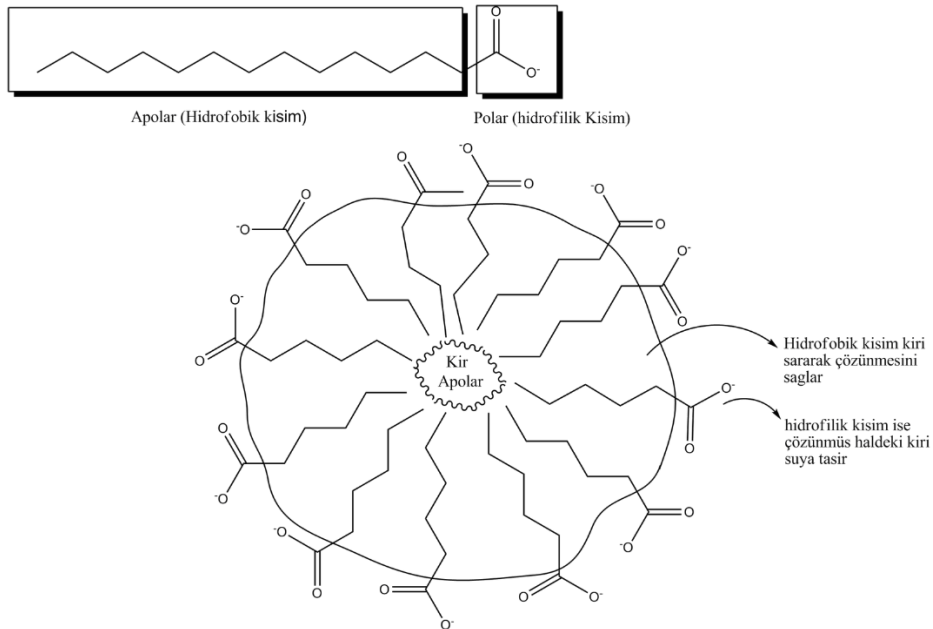


Asit katalizli ester sentezi reaksiyonunun zıt yönüdür. Esterleşme ve hidroliz reaksiyonları aynı ortamda dengede bulunmaktadır. Reaksiyon koşulları değiştirilerek istenilen yöne kaydırılabilir.

b) Bazik ortamda hidroliz reaksiyonu



Hayvansal ve bitkisel yağlar, yağ asitlerinin triesterleridir (trigliserit). Trigiliseritlerin bazik hidrolizi yağ asitlerinin sodyum tuzlarını oluşturur ve bu **sabun** olarak adlandırılır. Esterlerin bazik ortamda hidrolizine sabun oluşmasa dahi sabunlaşma reaksiyonları denilmektedir. Sabunun yapısı iki kısımdan oluşmaktadır. Birisi hidrofob özellikteki zincir kısmı, diğer kısım ise hidrofil özellikteki polar baş gruptur. Sabun suda tam çözülmeyip **misel** adı verilen yapılar oluştururlar. Temiz suda oluşan misel damlacıklarının iç kısımlarında kutuplaşmamış hidrokarbon zinciri (hidrofob kısım) bulunurken dış tarafında suyla temas eden yüzeyinde ise kutuplanmış kısım (hidrofil kısım) bulunur. Hidrofob özellikteki kirler ile hidrofob kısım van der Waals kuvvetleri ile tutunurlar. Misel içeren sulu kısım yıkanan eşyadan ayrıldığında kirler de temizlenmiş olur.



Şekil 1. Sabunun temizleme etkisinin şematik gösterimi

Sabunun misel oluşturmasının yanında temizleme üzerine iki etkisi daha vardır. Bunlar çözeltinin bazik olması ve suyun yüzey gerilimini düşürerek köpük oluşturmasıdır.

Kaynaklar

1. Erdik E., Obalı M., Yüksekşık N., Öktemer A., Pekel T., "Denel Organik Kimya". Gazi Kitabevi, Ankara, 2007, 4. Baskı (Genişletilmiş Baskı), sayfa 680-714
2. Tüzün C., "Organik Kimya". Palme Yayıncılık, Ankara, 1996, Yenilenmiş Yedinci Baskı, sayfa 210-218

Not: Konu hakkında detaylı bilgi belirtilen kaynaklardan ve organik kimya kitaplarından edinilebilir.