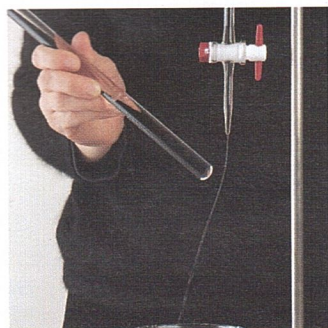


Gli isomeri *cis-trans* sono stereoisomeri; essi non differiscono né per la formula grezza né per il concatenamento dei loro atomi, ma soltanto per la disposizione degli atomi nello spazio.

Un alchene presenta stereoisomeri *cis-trans* soltanto se entrambi gli atomi di carbonio del doppio legame legano a sé due atomi o gruppi atomici diversi.



▲ **figura 1.25** Il composto *cis*-1,2-dicloroetene è attratto dalla bacchetta elettrizzata perché le sue molecole sono polari. Nell'isomero *trans* i dipoli C—Cl si annullano reciprocamente e le molecole sono apolari.

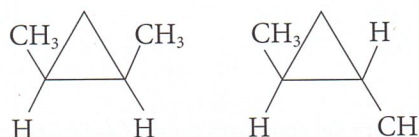
#### FISSA I CONCETTI

Scrivi le strutture *cis-trans* di:

- 2-pentene
- 1-bromo-3-clorocicloesano.

I due isomeri *cis-trans* hanno differenti proprietà: un diverso punto di fusione (il *trans* fonde sempre a una temperatura più alta del *cis*) e di ebollizione, ma soprattutto una diversa polarità. Queste differenze consentono di separare e identificare l'isomero *cis* dal *trans*. Per la maggiore simmetria della sua molecola, l'isomero *trans* è meno polare del *cis*, o del tutto apolare (►figura 1.25).

L'isomeria *cis-trans* è un fenomeno che riguarda anche gli idrocarburi ciclici, come i cicloalcani disostituiti, i quali, rispetto agli alcani, hanno una geometria vincolata a causa della chiusura ad anello della molecola, con due «facce», una superiore, l'altra inferiore. Sostituendo per esempio due metili ad altrettanti atomi di idrogeno del ciclopropano, si possono ottenere i due isomeri *cis*-1,2-dimetilciclopropano e *trans*-1,2-dimetilciclopropano.

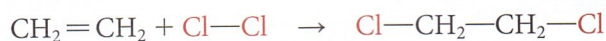


Come si vede, nel primo i metili stanno dalla stessa parte del piano individuato dall'anello, nel secondo sono disposti l'uno sopra, l'altro sotto lo stesso piano.

### ■ Le reazioni di addizione elettrofila degli alcheni e degli alchini

La reattività di alcheni e alchini si discosta molto da quella degli alcani e la causa principale è la presenza del legame  $\pi$ . Mentre gli elettroni del legame  $\sigma$  sono fortemente attratti dai nuclei dei due atomi che li condividono, gli elettroni  $\pi$  sono meno vincolati per cui, in opportune condizioni di reazione, possono essere utilizzati per formare nuovi legami con altri atomi.

La reazione tipica di alcheni e alchini è l'**addizione**: gli atomi provenienti dal reagente si congiungono con i due carboni del legame multiplo, che vengono così saturati. Quando, per esempio, l'etene reagisce con il cloro, entrambi gli atomi di cloro vanno ad aggiungersi alla molecola di etene e si ha la formazione di due nuovi legami C—Cl:



La clorurazione dell'etano è, invece, una sostituzione perché l'atomo di cloro non si aggiunge agli altri, ma sostituisce un idrogeno dell'etano.

L'energia liberata durante la formazione dei nuovi legami è nettamente superiore a quella necessaria per rompere i vecchi legami (Cl—Cl e legame  $\pi$ ); la reazione, quindi, è esotermica. Quasi tutte le reazioni di addizione sono esotermiche. Poiché la reazione di addizione è dovuta alla presenza di elettroni  $\pi$ , i reagenti che vanno ad aggiungersi sono detti **elettrofili** («che amano gli elettroni») e la reazione **addizione elettrofila** (►figura 1.26).

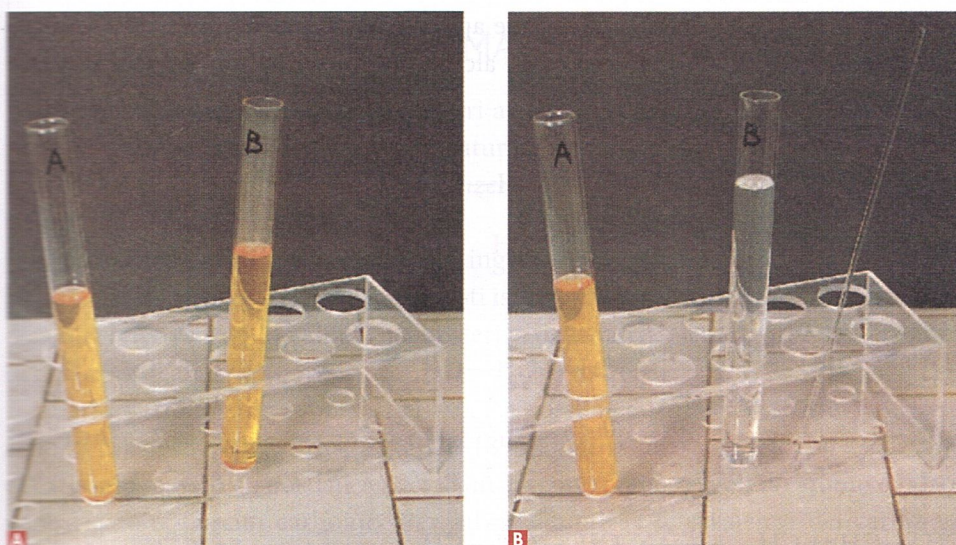
Gli elettrofili sono molecole o ioni che possono accettare un doppietto elettronico.



#### GLOSSARY

##### Electrophile:

a substance that accepts an electron pair from a nucleophile in a polar bond-forming reaction.



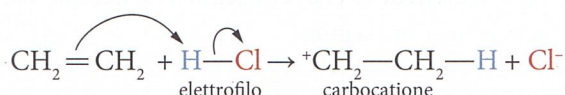
◀ **figura 1.26** Reazione di addizione tra un idrocarburo insaturo e il bromo. Nella figura **A** le due provette contengono  $\text{Br}_2$ , mentre nella figura **B** è evidente il cambiamento di colore della provetta B, nella quale è stato aggiunto un alchene.

Lo ione  $\text{H}^+$ , per esempio, è un elettrofilo; tutti gli acidi forti, donatori di protoni, reagiscono facilmente con gli alcheni.

Oggi conosciamo anche il meccanismo con cui procede una reazione di addizione elettrofila che, a differenza della sostituzione radicalica, comporta la rottura eterolitica dei legami. Ciò significa che gli elettroni condivisi vengono assegnati a uno solo dei due atomi che partecipavano al legame.

Quando, per esempio, si fa reagire l'etene con  $\text{HCl}$ , i due elettroni  $\pi$  vanno a formare il legame  $\sigma$  fra il protone  $\text{H}^+$  (elettrofilo) dell'acido e uno dei due atomi di carbonio; l'altro, invece, perde uno dei suoi elettroni e diventa positivo. La specie chimica che così si origina è detta *carbocatione*.

Un carbocatione si forma in seguito alla rottura di un legame quando il doppietto elettronico inizialmente condiviso è acquisito da uno solo dei due atomi.



1° stadio

Le frecce curve indicano dove andranno a disporsi le coppie di elettroni.

L'acido cloridrico è ionizzato in  $\text{H}^+$  e  $\text{Cl}^-$  soltanto in soluzione acquosa ma le molecole di  $\text{HCl}_{(g)}$  sono comunque polari:  $\text{H}^{\delta+}-\text{Cl}^{\delta-}$ ; l'idrogeno è il polo positivo ed è, quindi, un elettrofilo. I carbocationi sono molto reattivi e si combinano facilmente con le specie in grado di fornire una coppia di elettroni, cioè con i **nucleofili** («che amano i nuclei»).

I nucleofili sono anioni o molecole neutre con doppietti elettronici disponibili.

Lo ione cloruro è un nucleofilo perché può fornire al carbocatione un doppietto elettronico:



2° stadio

La reazione di addizione elettrofila si sviluppa in due stadi: nel primo si ha la formazione del carbocatione mentre nel secondo esso è attaccato dal nucleofilo.

#### FISSA I CONCETTI

Può un anione fungere da elettrofilo?



#### GLOSSARY

##### Carbocation:

a carbon cation, or substance that contains a trivalent, positively charged carbon atom having six electrons in its outer shell.

#### FISSA I CONCETTI

Di quanti elettroni dispone un carbocatione nel suo livello energetico più esterno?



#### GLOSSARY

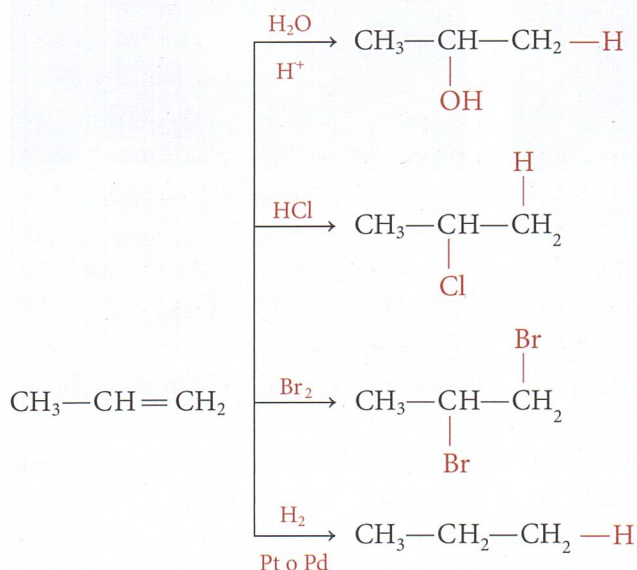
##### Nucleophile:

a species that donates an electron pair to an electrophile in a polar bond-forming reaction.

**FISSA I CONCETTI**

Quale dei due stadi della reazione di addizione elettrofila è più lento e perciò determinante nella cinetica di reazione?

Le più importanti reazioni di addizione agli alcheni sono riportate nello schema sottostante. Esse valgono anche per gli alchini; per saturare una mole di alchino servono, però, due moli di reagente.



Perché, nelle prime due reazioni di addizione al propene, l'elettrofilo  $\text{H}^+$  si è legato al carbonio 1? È indifferente la sua posizione? In altre parole, dalla reazione di addizione di  $\text{HCl}$  si possono ottenere con uguale probabilità 1-cloropropano e 2-cloropropano?

Prima di rispondere a questa domanda, è necessario distinguere tra composti chimici simmetrici e asimmetrici. L'etene, per esempio, è un reagente simmetrico: si può immaginare, infatti, un piano perpendicolare al doppio legame che divide la molecola in due metà uguali. Non è così per il propene,  $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}_2$ , dove lo stesso piano separerebbe due parti diverse. Allo stesso modo,  $\text{HCl}$  e  $\text{H}_2\text{O}$ , per esempio, sono reagenti asimmetrici, come è facile vedere dalla loro ionizzazione.

In questi casi, la posizione dell'elettrofilo e, di conseguenza, del nucleofilo segue la **regola di Markovnikov**, espressa come segue:

Quando un reagente asimmetrico si addiziona a un alchene asimmetrico, la componente elettrofila si unisce all'atomo di carbonio a sua volta legato al maggior numero di atomi di idrogeno.

Quando Markovnikov enunciò la sua regola (1869), non erano noti i meccanismi di queste reazioni, che oggi conosciamo.

L'unione del protone al carbonio 1 del propene crea un carbocatione in posizione 2, ossia all'interno della catena. Al contrario, se l'elettrofilo si fosse legato al carbonio 2, avrebbe prodotto un carbocatione esterno, ossia al carbonio 1.

Lo studio di molte reazioni e del comportamento dei carbocationi porta a concludere che questi ultimi sono più stabili (e quindi più probabili) se la carica positiva è in posizione intermedia, circondata da metili o altri gruppi alchilici. In questo modo, aumenta il numero degli atomi che la circondano, le cui nubi elettroniche si spostano leggermente verso il carbocatione rendendone possibile l'esistenza sia pure per tempi brevissimi.

L'addizione di idrogeno che permette di trasformare alcheni e alchini nei corrispondenti idrocarburi saturi, processo a cui si dà il nome di **idrogenazione** (►figura 1.27), avviene, invece, solo in presenza di opportuni catalizzatori quali il platino o il palladio, che assorbono sulla loro superficie sia l'idrogeno gassoso sia l'alchene.

**GLOSSARY****Markovnikov's rule:**

a guide for determining the orientation of electrophilic addition reaction. In the addition of  $\text{HX}$  to an alkene, the hydrogen atom bonds to the alkene carbon that was fewer alkyl substituents.

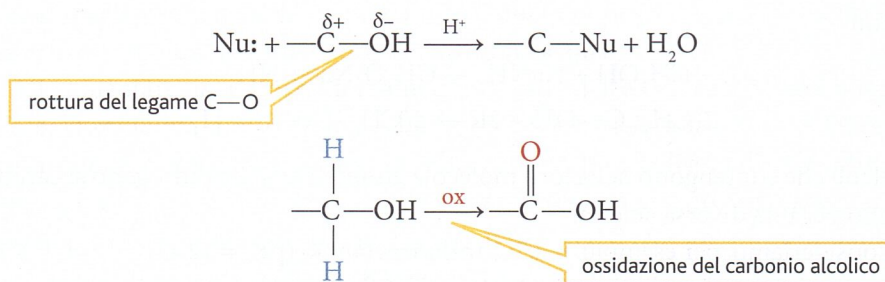


▲ **figura 1.27** La margarina è un grasso alimentare prodotto per idrogenazione di oli di semi vegetali.

## 4 • LE REAZIONI DI ALCOLI E FENOLI

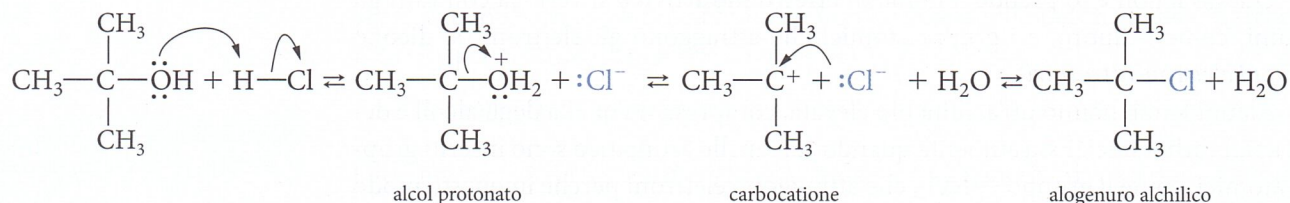
Gli alcoli non si comportano soltanto da acidi deboli. A causa della maggiore elettronegatività dell'atomo di ossigeno, il carbonio che lega il gruppo OH è parzialmente positivo; in opportune condizioni, esso è esposto agli attacchi di agenti nucleofili (Nu:) che portano alla rottura del legame C—O.

Negli alcoli primari e secondari, inoltre, l'atomo di carbonio che lega l'ossidrilico possiede ancora atomi di idrogeno che possono essere rimossi da un opportuno agente ossidante. Quindi:



## ■ Reazioni con rottura del legame C—O

Per facilitare la rottura del legame C—O è spesso necessario operare in ambiente acido. L'ossigeno del gruppo —OH, che è in grado di accettare un protone (H<sup>+</sup>), si trasforma nel gruppo —OH<sub>2</sub><sup>+</sup>. Il legame C—O risulta così indebolito, dal carbonio può staccarsi una molecola neutra di acqua e la specie nucleofila può formare con esso un nuovo legame. Proprio perché il risultato complessivo è la sostituzione di un gruppo nucleofilo (—OH) con un altro (Nu:), la reazione è di **sostituzione nucleofila**. Come esempio, consideriamo la reazione tra alcol *ter*-butilico e acido cloridrico.



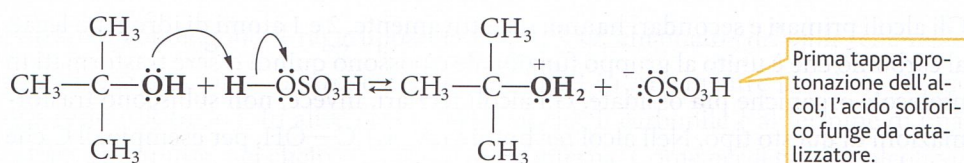
## FISSA I CONCETTI

Perché la protonazione del gruppo —OH favorisce la rottura eterolitica del legame C—O?

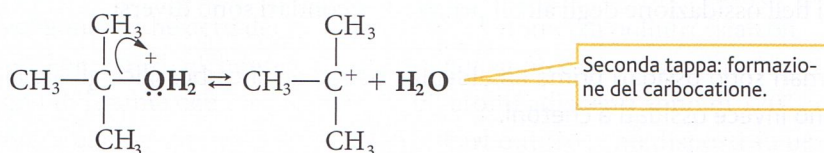
Il primo passo è la protonazione dell'ossigeno da parte dell'acido cloridrico. Dall'alcol protonato si stacca la molecola d'acqua e si forma un intermedio di reazione che è un carbocatione. Esso viene attaccato dal nucleofilo :Cl<sup>-</sup> e si forma così un alogenuro alchilico chiamato cloruro di *ter*-butile. In generale, gli alcoli terziari reagiscono con gli acidi alogenidrici concentrati secondo il meccanismo di reazione S<sub>N</sub>1, che abbiamo già studiato nel caso degli alogenuri alchilici.

Per trasformare in alogenuri alchilici gli alcoli primari, e talvolta anche i secondari, con reazione che decorre secondo un meccanismo bimolecolare, S<sub>N</sub>2, è necessario ricorrere a specifici agenti alogenanti, come SOCl<sub>2</sub> (cloruro di tionile) e PBr<sub>3</sub> (tribromuro di fosforo).

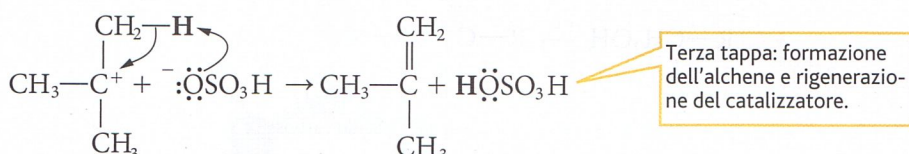
Facendo reagire gli alcoli con l'acido solforico concentrato a elevata temperatura (180 °C), avviene invece una reazione di disidratazione. Anche in questo caso, si forma come intermedio un carbocatione ma il prodotto finale è un alchene. Consideriamo di nuovo l'alcol *ter*-butilico:



Prima tappa: protonazione dell'alcol; l'acido solforico funge da catalizzatore.



Seconda tappa: formazione del carbocatione.



Terza tappa: formazione dell'alchene e rigenerazione del catalizzatore.

In generale, i prodotti della disidratazione degli alcoli, reazione che avviene in presenza di  $\text{H}_2\text{SO}_4$  concentrato e a temperature elevate, sono un alchene e acqua.

La reazione di disidratazione degli alcoli è la reazione inversa dell'addizione di acqua agli alcheni, ed è detta **reazione di eliminazione**. Dalla molecola di alcol vengono eliminati un H e un gruppo OH con un meccanismo E1 o E2, a seconda che l'alcol sia terziario, secondario o primario.

A differenza degli alcoli, il carbonio del gruppo OH dei fenoli non subisce né reazioni di sostituzione nucleofila né di eliminazione.

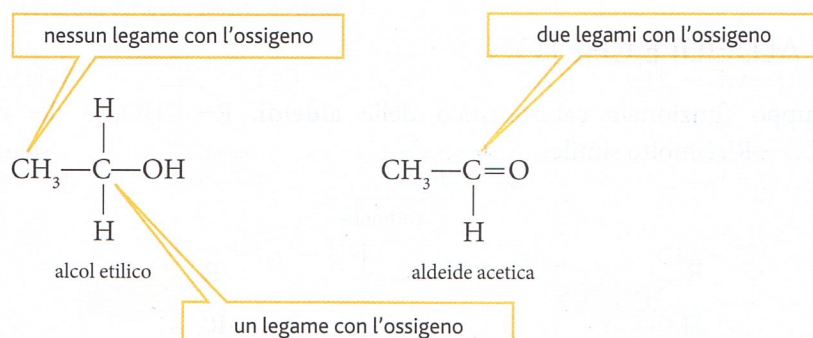
### ■ Reazioni di ossidazione

L'ossidazione di un elemento è una trasformazione che comporta l'aumento del numero di ossidazione, n.o., degli atomi che lo costituiscono. Ogni volta che il carbonio si lega a un elemento più elettronegativo, come l'ossigeno, subisce un aumento del suo n.o. per cui diciamo che si ossida.

Invece il carbonio si riduce quando si lega a un elemento meno elettronegativo, come l'idrogeno, e il suo (n.o.) diminuisce. Poiché idrogeno e ossigeno sono gli atomi a cui il carbonio organico è più frequentemente legato, possiamo affermare quanto segue.

Il carbonio è tanto più ossidato quanti più legami forma con l'ossigeno e quanti meno ne forma con l'idrogeno.

Il carbonio del gruppo funzionale alcolico, per esempio, è più ossidato di quello dello scheletro molecolare, ma è meno ossidato del carbonio del gruppo funzionale aldeidico:



#### FISSA I CONCETTI

In che modo il catalizzatore  $\text{H}_2\text{SO}_4$  partecipa alla reazione di disidratazione dell'alcol terbutilico? Come si ricostituisce al termine di essa?

#### FISSA I CONCETTI

Determina il n.o. del carbonio nel metanolo,  $\text{CH}_3\text{OH}$ , e nell'acido formico,  $\text{HCOOH}$ .

#### GLOSSARY

##### Oxidation:

a reaction that causes a decrease in electron ownership by carbon, either by bond formation between carbon and a more electronegative atom (usually oxygen, nitrogen or a halogen) or by bond breaking between carbon and a less electronegative atom (usually halogen).

Gli alcoli primari e secondari hanno, rispettivamente, 2 e 1 atomi di idrogeno legati al carbonio che è unito al gruppo funzionale e possono quindi essere trasformati in molecole organiche più ossidate. Gli alcoli terziari, invece, non subiscono trasformazioni di questo tipo. Nell'alcol *ter*-butilico  $(\text{CH}_3)_3\text{C}-\text{OH}$ , per esempio, il C che lega il gruppo  $-\text{OH}$  non ha atomi di idrogeno da sostituire con atomi di ossigeno.

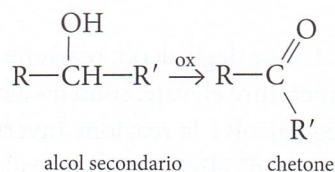
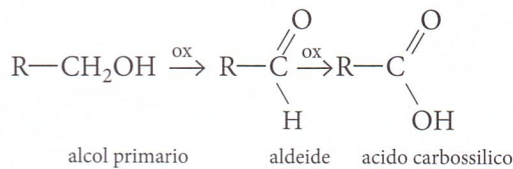
I prodotti dell'ossidazione degli alcoli primari e secondari sono diversi:

Gli alcoli primari sono ossidati prima ad aldeidi e poi ad acidi carbossilici; gli alcoli secondari sono invece ossidati a chetoni.

#### FISSA I CONCETTI

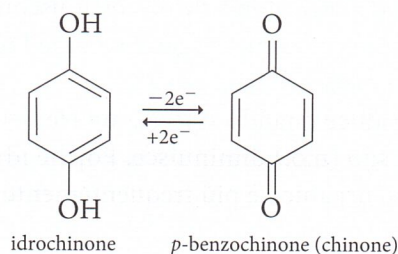
Quali sono i prodotti dell'ossidazione dei seguenti alcoli?

- 1-pentanol
- 2-butanol



I reattivi più frequentemente utilizzati in laboratorio per ossidare gli alcoli sono il permanganato di potassio ( $\text{KMnO}_4$ ), il triossido di cromo ( $\text{CrO}_3$ ) e il dicromato di sodio ( $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ). Tutti e tre sono ossidanti forti che non consentono di fermare l'ossidazione degli alcoli primari allo stadio di aldeidi.

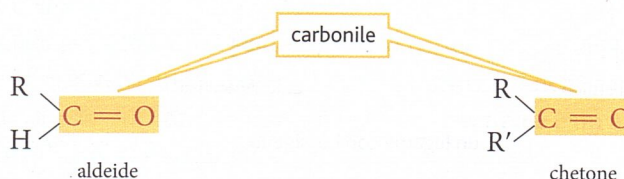
Anche i fenoli si ossidano facilmente: il prodotto che si ottiene è del tutto particolare e appartiene alla categoria dei chinoni. Dall'ossidazione dell'idrochinone, per esempio, si ottiene il *p*-benzochinone, chiamato semplicemente chinone:



La reazione è reversibile: il *p*-benzochinone, infatti, si riduce facilmente a idrochinone. L'interconversione dalla forma chinonica a quella idrochinonica avviene anche negli *ubichinoni*, detti *coenzimi Q*, molecole che operano all'interno dei mitocondri cellulari e fungono da trasportatori mobili di elettroni della catena respiratoria. Ripareremo di questi argomenti nel capitolo 4, dedicato al metabolismo cellulare.

## 5 • ALDEIDI E CHETONI

Il gruppo funzionale caratteristico delle **aldeidi**,  $\text{R}-\text{CHO}$ , e dei **chetoni**,  $\text{R}-\text{CO}-\text{R}'$ , è molto simile:



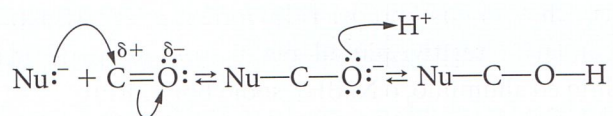
#### NOTA

$-\text{CHO}$  indica la presenza del gruppo carbonilico di un'aldeide, mentre  $-\text{COH}$  indica il gruppo ossidrilico di un alcol.

### ■ La reazione caratteristica di aldeidi e chetoni è l'addizione nucleofila

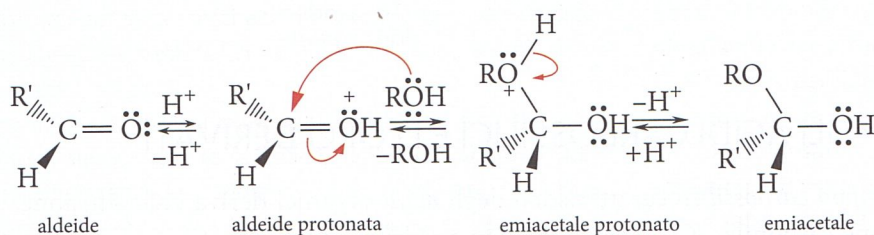
Come gli alcheni, aldeidi e chetoni danno reazioni di addizione. Gli atomi di carbonio dei gruppi  $\text{>C=C<}$  e  $\text{>C=O}$ , infatti, sono insaturi e possono legarsi a nuovi atomi. A differenza degli alcheni, però, il carbonio del gruppo  $\text{>C=O}$ , che è nettamente polarizzato, presenta una parziale carica positiva. Pertanto, le specie capaci di reagire con il carbonio carbonilico di aldeidi e chetoni sono nucleofili e utilizzano un doppietto elettronico libero per sommarsi al carbonio del gruppo  $\text{>C=O}$ . Il risultato complessivo è una reazione di **addizione nucleofila**.

Il meccanismo con cui procede l'addizione di un nucleofilo,  $\text{Nu}^-$ , ad aldeidi e chetoni è così schematizzabile:



Una reazione di addizione nucleofila di particolare importanza avviene quando il gruppo  $\text{-CHO}$  di un'aldeide reagisce con il gruppo  $\text{-OH}$  di un alcol: il prodotto che si forma è un *emiacetale*. L'ossigeno del gruppo  $\text{-OH}$  possiede coppie elettroniche libere e funge da nucleofilo.

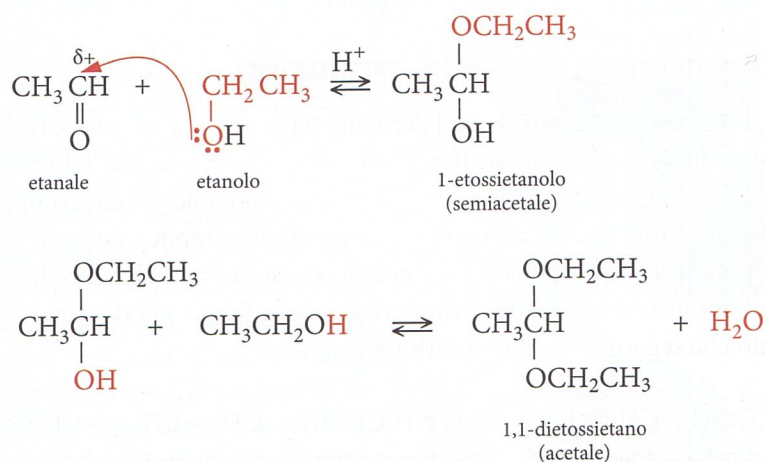
Poiché gli alcoli sono nucleofili deboli, è necessario catalizzare la reazione con un acido, per esempio acido solforico.



#### FISSA I CONCETTI

Individua la funzione eterea nella struttura dell'emiacetale.

In presenza di un eccesso di alcol, la reazione può procedere e portare alla formazione di acetale, molecola che contiene due funzioni eteree ( $\text{-OR}$ ) sullo stesso atomo di carbonio, con eliminazione di una molecola di acqua.

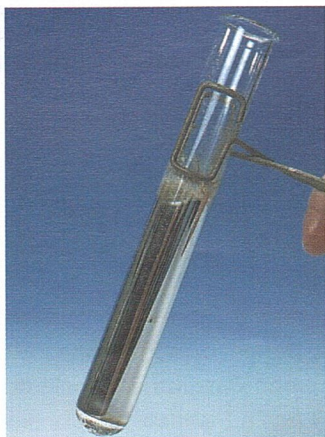


Tutti i passaggi sono reversibili; un eccesso di alcol sposta l'equilibrio verso destra mentre un eccesso di acqua sposta l'equilibrio verso sinistra. I chetoni reagiscono in maniera analoga formando i semichetali e i chetali.

Rivedremo questa reazione a proposito degli zuccheri perché molti di essi esistono prevalentemente in una forma emiacetale ciclica.

#### FISSA I CONCETTI

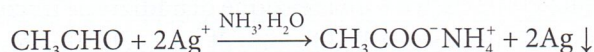
Scrivi la formula di struttura dell'acetale che si ottiene facendo reagire l'acetaldeide con un eccesso di metanolo.



▲ figura 2.6 Il saggio di Tollens dello specchio d'argento.

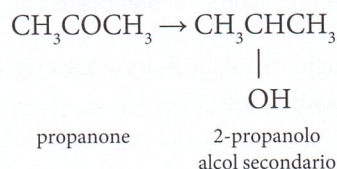
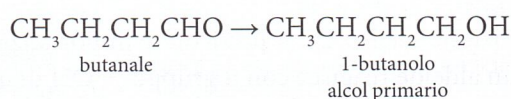
### ■ Reazioni di ossidazione e riduzione di aldeidi e chetoni

Per **ossidazione** delle aldeidi si ottiene un acido carbossilico con lo stesso numero di atomi di carbonio. I chetoni, invece, si ossidano solo in condizioni drastiche che portano alla rottura dei legami carbonio-carbonio. In laboratorio, il diverso comportamento nei confronti di agenti ossidanti viene utilizzato per distinguere fra loro i due tipi di composti. Per esempio nel *saggio di Tollens* lo ione argento, in una soluzione acquosa di ammoniaca, è facilmente ridotto dalle aldeidi ad argento metallico che si deposita sotto forma di specchio sulla superficie del vetro (►figura 2.6).



L'acetaldeide è ossidata ad acido acetico mentre l'acetone non reagisce.

Sia le aldeidi sia i chetoni possono per **riduzione** formare, rispettivamente, alcoli primari o secondari. I reattivi più adoperati sono gli idruri metallici come  $\text{LiAlH}_4$ , idruro di litio ed alluminio, o  $\text{NaBH}_4$ , sodio boro idruro.

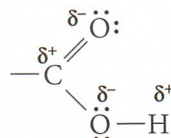


#### FISSA I CONCETTI

Qual è il prodotto della riduzione dell'acetofenone? E dell'ossidazione della benzaldeide?

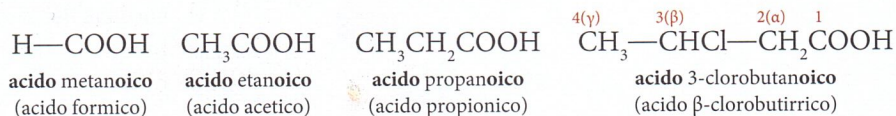
## 6 ■ GLI ACIDI CARBOSSILICI E I LORO DERIVATI

Il *gruppo carbossilico* caratteristico degli acidi organici deriva dalla «fusione» del gruppo carbonile  $\text{>C=O}$  e del gruppo ossidrilico  $\text{—OH}$ :



### ■ La nomenclatura degli acidi carbossilici

I nomi IUPAC degli acidi carbossilici derivano da quello dell'alcano corrispondente in cui si sostituisce alla -o finale il suffisso **-oico**; si premette poi il termine **acido**. La numerazione della catena inizia dal carbonio carbossilico, a cui compete il numero 1. Molti acidi carbossilici, soprattutto quelli più semplici, portano nomi correnti (tra parentesi) che, spesso, documentano la fonte naturale da cui sono stati isolati. Nei nomi correnti si usano le lettere greche  $\alpha$ ,  $\beta$ ,  $\gamma$ ... per designare gli atomi di carbonio che seguono al gruppo carbossile.



### ■ Proprietà fisiche degli acidi carbossilici

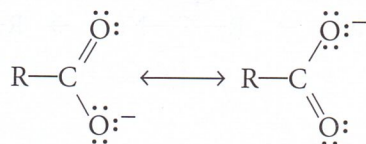
Le proprietà fisiche degli acidi carbossilici sono condizionate dalla formazione di legami a idrogeno intermolecolari che portano spesso all'unione a due per due delle molecole di acido.

#### FISSA I CONCETTI

Scrivi la formula dell'acido  $\gamma$ -bromopentanoico.

### ■ Proprietà chimiche degli acidi carbossilici

Gli acidi carbossilici sono acidi generalmente deboli con  $K_a \approx 10^{-5}$ ; la loro acidità è molto superiore a quella dei fenoli e ancora di più rispetto a quella degli alcoli. Lo ione carbossilato, infatti, è una base più debole sia dello ione alcossido,  $RO^-$ , sia dello ione fenossido,  $C_6H_5O^-$ . Ciò dipende dal fatto che il suo elettrone è delocalizzato su entrambi gli atomi di ossigeno ed è meno disponibile per fissare un protone. Facendo ricorso alle formule di risonanza si ha:

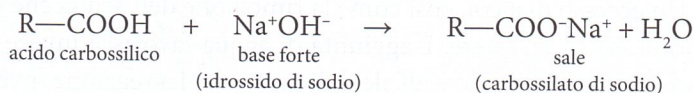


L'acidità di un acido carbossilico può variare, per effetto induttivo, a seconda dei gruppi presenti nella molecola. Confrontiamo, per esempio, i dati seguenti.

acido acetico	$\text{CH}_3\text{COOH}$	$K_a = 1,8 \cdot 10^{-5}$	$\text{p}K_a = 4,74$
acido monocloroacetico	$\text{CH}_2\text{ClCOOH}$	$K_a = 1,5 \cdot 10^{-3}$	$\text{p}K_a = 2,82$
acido dicloroacetico	$\text{CHCl}_2\text{COOH}$	$K_a = 5,0 \cdot 10^{-2}$	$\text{p}K_a = 1,30$
acido tricloroacetico	$\text{CCl}_3\text{COOH}$	$K_a = 2,0 \cdot 10^{-1}$	$\text{p}K_a = 0,70$

Come si vede, l'acidità aumenta con l'aumentare del numero degli atomi di cloro che sostituiscono l'idrogeno del metile. A causa della maggiore elettronegatività del cloro, infatti, il legame  $\text{C}-\text{Cl}$  è polarizzato e il carbonio, parzialmente positivo, attrae gli elettroni del carbossilato. In questo modo lo ione è stabilizzato perché la sua carica negativa si distribuisce su un numero di atomi maggiore. In generale, quanto maggiore è il numero dei gruppi elettron-attrattori, come nel nostro esempio, tanto maggiore è la forza dell'acido.

Per questa loro acidità, gli acidi carbossilici reagiscono con le basi forti e formano dei sali:

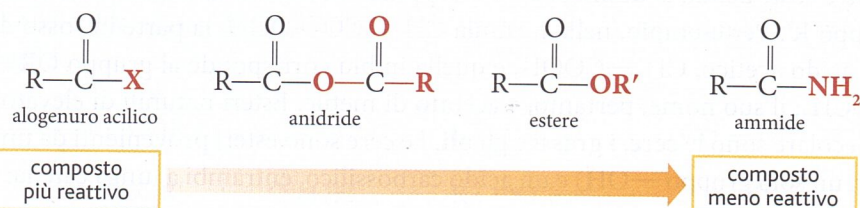


Il nome dell'anione carbossilato si ottiene cambiando la desinenza *-ico* dell'acido in *-ato*. I sali  $\text{CH}_3\text{COO}^-\text{Na}^+$  e  $\text{C}_6\text{H}_5\text{COO}^-\text{K}^+$ , per esempio, sono rispettivamente **etanoato** di sodio e **benzoato** di potassio.

I sali degli acidi grassi, come vedremo più avanti, costituiscono i *saponi*.

Dagli acidi carbossilici si ottengono, per reazione con opportuni reagenti, altri composti chiamati per questo *derivati degli acidi*. La loro struttura è simile a quella degli acidi perché, oltre allo stesso gruppo  $\text{R}-\text{C}=\text{O}$ , il gruppo *acilico*, hanno altri

gruppi (evidenziati in rosso) che sostituiscono il gruppo  $-\text{OH}$ :



La reattività di questi derivati decresce da sinistra a destra, ma il meccanismo con cui essi reagiscono è lo stesso ed è caratterizzato dal fatto che a fine reazione il grup-

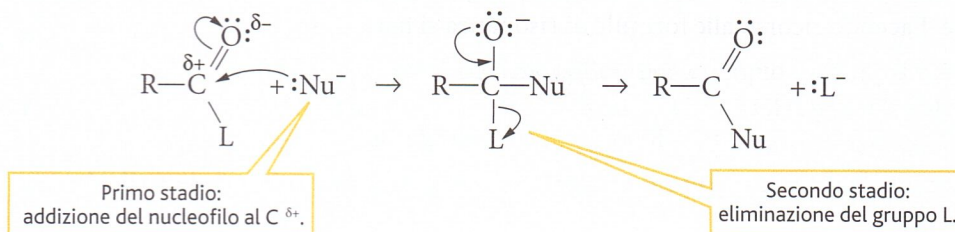
#### FISSA I CONCETTI

La base coniugata dell'acido tricloroacetico è più forte o più debole dello ione acetato?

#### FISSA I CONCETTI

Scrivi e completa la seguente reazione:  
acido pentanoico + idrossido di potassio  $\rightarrow$  .....

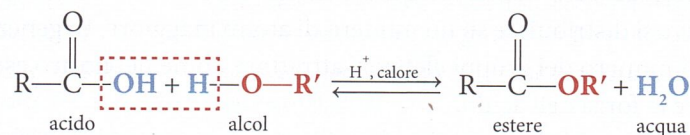
po acilico  $R-C=O$  si ritrova inalterato. Proprio per questo motivo la reazione che li accomuna non è un'addizione (che farebbe sparire l'insaturazione), bensì una **sostituzione nucleofila acilica**. Essa avviene in due fasi: nella prima si ha *addizione* di un nucleofilo al carbonio carbonilico; nella seconda si ha *eliminazione* di un gruppo uscente (L) e riformazione del doppio legame  $C=O$ :



Anche gli acidi carbossilici reagiscono secondo questo meccanismo: la reazione più significativa è la loro trasformazione in esteri che si verifica quando il carbonio del gruppo  $C=O$  è attaccato dal nucleofilo  $R-OH$ .

## 7 ■ ESTERI E SAPONI

Quando un acido carbossilico e un alcol sono riscaldati insieme si producono un **estere** e acqua. La reazione è catalizzata dagli ioni  $H^+$  e tutti gli stadi sono reversibili. La trasformazione, che è nota con il nome di *esterificazione di Fischer*, è quindi una reazione di equilibrio. Lo schema di reazione è:

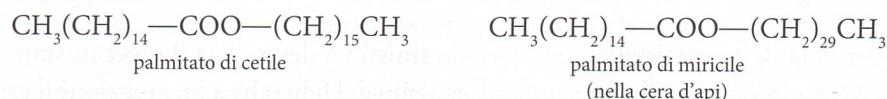


L'equilibrio può essere spostato in un senso o nell'altro a seconda delle condizioni di reazione. Un eccesso di alcol, così come la rimozione dell'acqua che si libera, favorisce la formazione dell'estere. L'aggiunta di acqua favorisce invece la reazione inversa con cui si torna all'acido e all'alcol di partenza. La reazione inversa all'esterificazione prende il nome di **idrolisi**.

Gli esteri a basso peso molecolare hanno odore gradevole; a loro si deve il particolare aroma della frutta e il profumo dei fiori. Alcuni esteri, nel mondo animale, vengono rilasciati nell'ambiente per trasmettere segnali che attraggono individui dell'altro sesso. È il caso delle elefantesse, che rilasciano l'acetato di (Z)-7-dodecen-1-ile.

### ■ Esteri

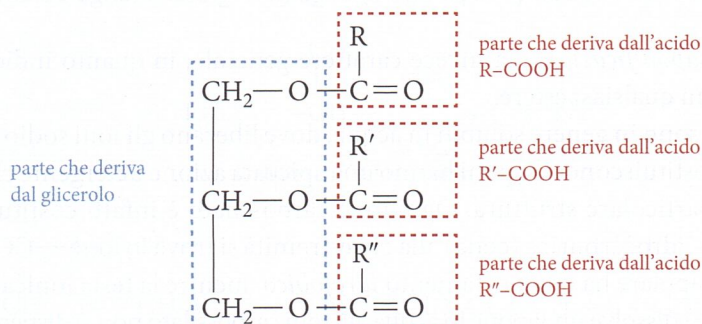
Come abbiamo già visto per i sali degli acidi carbossilici, il nome degli esteri,  $R-CO-OR'$ , si ricava da quello del corrispondente acido eliminando il termine *acido* e sostituendo la desinenza *-oico* (oppure *-ico*) con *-ato*; segue poi il nome del gruppo  $R'$ . Per esempio, nella formula  $CH_3-CO-OCH_3$  la parte in rosso deriva dall'acido acetico,  $CH_3-COOH$ , e quella in blu corrisponde al gruppo  $OR'$ , ossia  $-OCH_3$ ; il suo nome, pertanto, è **acetato di metile**. Esteri naturali di elevato peso molecolare sono le **cere**, i **grassi** e gli **oli**. Le cere sono esteri provenienti da un alcol (con un solo gruppo  $-OH$ ) e un acido carbossilico, entrambi a lunga catena:



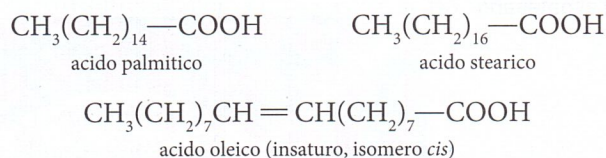
#### FISSA I CONCETTI

Scrivi la formula del benzoato di metile e del metanoato di sodio. Qual è la differenza tra il legame ossigeno-carbonio e ossigeno-sodio?

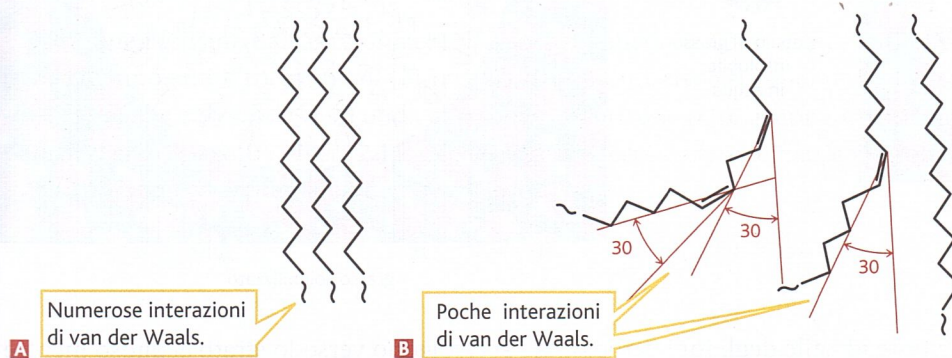
I grassi e gli oli, rispettivamente solidi e liquidi a temperatura ambiente, si formano dalla reazione tra glicerolo (1,2,3-propantriolo) e acidi carbossilici, saturi o insaturi, a lunga catena e privi di ramificazioni, con un numero pari di atomi di carbonio, variabile da 12 a 20. Essi sono triesteri del glicerolo e per questo sono chiamati *trigliceridi*. La loro struttura generale è:



Gli acidi che formano un grasso sono prevalentemente saturi; gli oli, invece, contengono una percentuale molto più elevata di acidi grassi insaturi. Gli acidi che più frequentemente si ottengono per idrolisi dei trigliceridi sono:



In generale, quanto maggiore è il numero dei doppi legami tanto più basso è il punto di fusione del trigliceride. Infatti, la configurazione *cis* del doppio legame piega le catene carboniose che, non potendo più allinearsi le une alle altre, non si dispongono secondo l'ordine richiesto dallo stato solido cristallino (► figura 2.9).



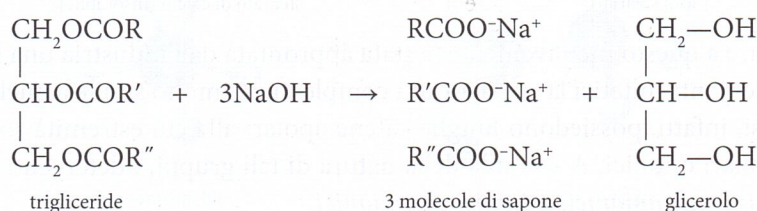
◀ **figura 2.9 A** Le catene saturate possono instaurare numerose interazioni di London.

**B** La presenza di doppi legami in configurazione *cis* limita la possibilità di stabilire interazioni tra le catene.

## ■ Saponi

Quando un grasso o un olio sono riscaldati con una soluzione acquosa di NaOH, la caratteristica struttura del trigliceride si perde e si liberano le parti componenti.

Il processo è un'idrolisi alcalina. Il meccanismo con cui procede è una sostituzione nucleofila acilica: il nucleofilo  $\text{—OH}^-$  attacca il  $\text{C}^{\delta+}$  dei gruppi  $\text{—C}=\text{O}$  del trigliceride.



## FISSA I CONCETTI

Perché il gruppo  $\text{OH}^-$  è definito nucleofilo forte?

Da una parte si forma il glicerolo, dall'altra i gruppi  $\text{—C=O}$  si trasformano in ioni carbossilato,  $\text{R—COO}^-$ , che, insieme agli ioni  $\text{Na}^+$ , costituiscono i corrispondenti sali di sodio.



## GLOSSARY

**Soap:**

a particular type of detergent, in which the water-solubilizing group is a carboxylate ( $\text{COO}^-$ ) and the positive ion is usually sodium ( $\text{Na}^+$ ) or potassium ( $\text{K}^+$ ).

I saponi sono i sali di sodio (o di potassio) degli acidi grassi a lunga catena.

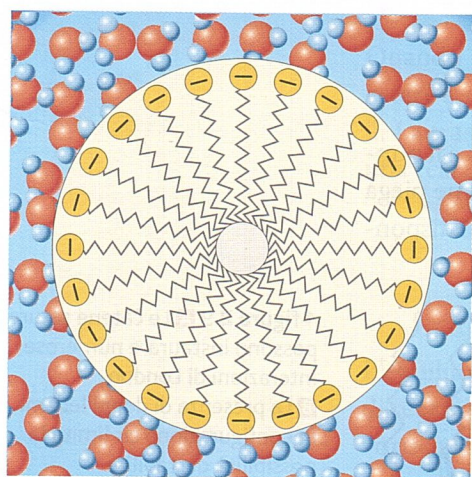
Il termine *saponificazione* ha invece carattere generale, in quanto indica l'idrolisi alcalina di un qualsiasi estere.

I saponi sono in genere solubili in acqua, dove liberano gli ioni sodio e carbossilato che li costituiscono. I saponi hanno una spiccata azione detergente che dipende dalla loro particolare struttura. Ogni ione carbossilato è infatti costituito da una lunga catena idrocarburica (coda) alla cui estremità si trova lo ione  $\text{—COO}^-$  (testa).

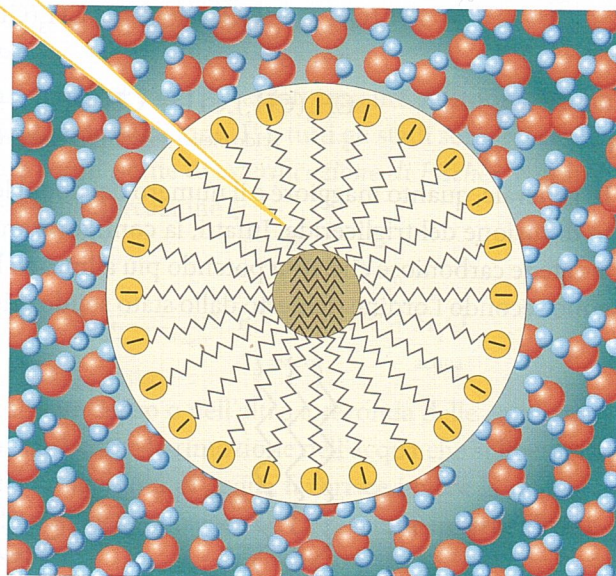
La coda apolare ha comportamento *idrofobico*, mentre la testa ionica è *idrofila*.

Quando si dissolve un sapone in acqua, gli ioni carbossilato non si disperdono uno a uno in soluzione ma si riuniscono in aggregati sferici, chiamati *micelle* (►figura 2.10).

Gli ioni carbossilato si aggregano in micelle sferiche che dissolvono i globuli di grasso e li allontanano.



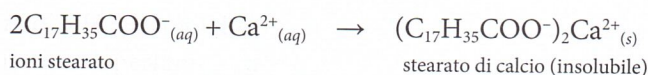
sapone



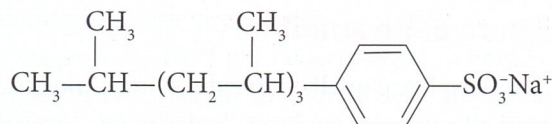
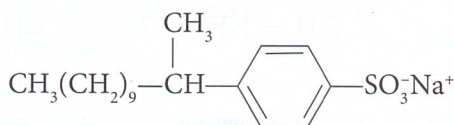
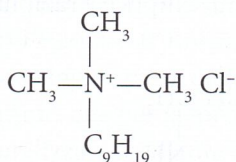
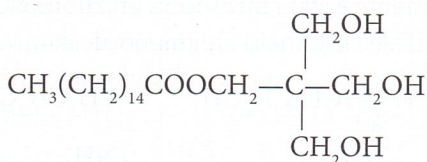
grasso solubilizzato

▲ **figura 2.10** Quando il sapone si scioglie in acqua, libera ioni  $\text{Na}^+_{(aq)}$ , che si disperdono in soluzione, e ioni carbossilato.

Le teste idrofile degli ioni carbossilato si rivolgono verso lo strato acquoso mentre le code idrofobiche si dirigono verso l'interno della micella. In presenza di un tessuto sporco, le code apolari delle micelle interagiscono con le molecole di grasso, anch'esse apolari, e le disperdono in acqua. Per poter esercitare con efficacia la sua azione detergente, il sapone ha bisogno di un'acqua non troppo dura, cioè con un basso contenuto di sali di calcio e magnesio. In caso contrario, si formano sali insolubili che allontanano il sapone dall'ambiente acquoso:



Per ovviare a questo inconveniente, è stata approntata dall'industria una lunga serie di detergenti sintetici la cui struttura complessiva è molto simile a quella dei saponi. Essi, infatti, possiedono lunghe catene apolari alla cui estremità sono legati gruppi polari o ionici. A seconda della natura di tali gruppi, i detergenti vengono classificati come *anionici*, *cationici* e *non ionici*.

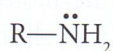
detergente anionico ramificato  
(non biodegradabile)detergente anionico lineare  
(biodegradabile)detergente cationico  
(con moderata azione antibatterica)

detergente non ionico

I saponi e i detergenti sintetici, per la loro struttura, hanno la proprietà di ridurre la tensione superficiale dell'acqua, perché possa meglio bagnare gli oggetti penetrando lungo le superfici. In generale, gli agenti chimici con questo comportamento sono detti *tensioattivi*. La maggior parte dei detergenti in commercio contiene tensioattivi anionici. Fra questi i più significativi sono noti con la sigla LAS (alchilbenzen-solfonati a catena lineare): soltanto in Europa se ne producono quantità superiori a 400 000 t/anno.

## 8 • LE AMMINE

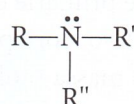
Le ammine derivano dall'ammoniaca,  $\text{NH}_3$ , per sostituzione dei suoi atomi di idrogeno con uno, due o tre gruppi R (o Ar) e si distinguono, rispettivamente, in *primarie*, *secondarie* e *terziarie*, a seconda che abbiano uno, due o tre gruppi organici legati all'atomo di azoto (► figura 2.11). Nelle ammine secondarie e terziarie i gruppi R o (Ar) possono essere uguali o diversi tra loro:



ammina primaria



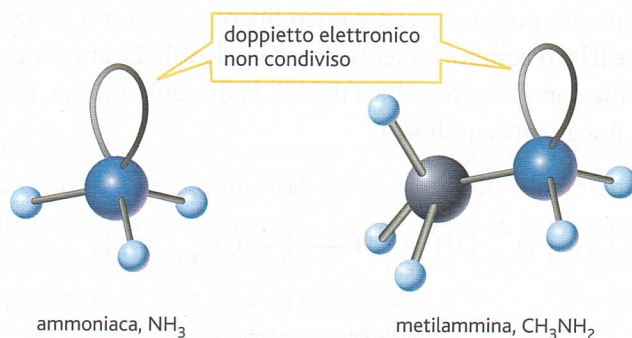
ammina secondaria



ammina terziaria

La loro struttura è di tipo piramidale, simile a quella dell'ammoniaca: gli orbitali dell'azoto sono ibridati  $sp^3$  ed è presente un doppietto elettronico non condiviso.

Il gruppo caratteristico delle ammine si chiama gruppo amminico.



### NOTA

I detergenti anionici lineari possono essere facilmente demoliti dai batteri presenti nelle acque superficiali, ma questo processo non avviene per i detergenti anionici a catena ramificata.

### FISSA I CONCETTI

Scrivi la formula di un'ammina terziaria.

◀ **figura 2.11** Le ammine derivano, almeno teoricamente, dall'ammoniaca per sostituzione degli atomi di idrogeno con gruppi alchilici o arilici.