



Gli Esteri: Gli Odori della Frutta



Raimondo Germani
Università degli Studi di Perugia
Dipartimento di Chimica, Biologia e Biotecnologie

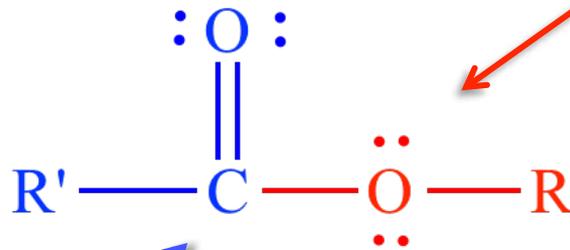


Struttura del Gruppo Estereo

La funzione esterea è un gruppo funzionale composto

Residuo Alcolico o Fenolico

R-OH, Ar-OH



Estere Carbossilico

Residuo dell'acido carbossilico

R-COOH (R' = H, alchile, arile)

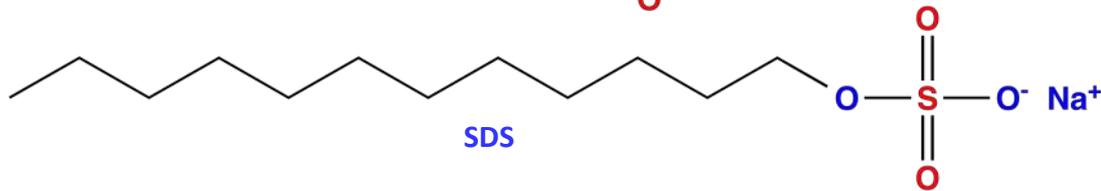
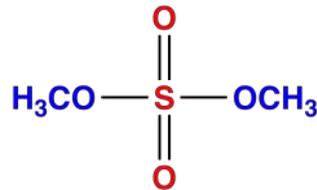
Esteri non Carbossilici

Esteri da acidi minerali

Acido Solforico



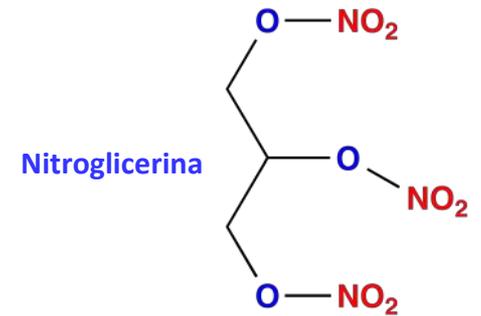
Solfati



Acido Nitrico



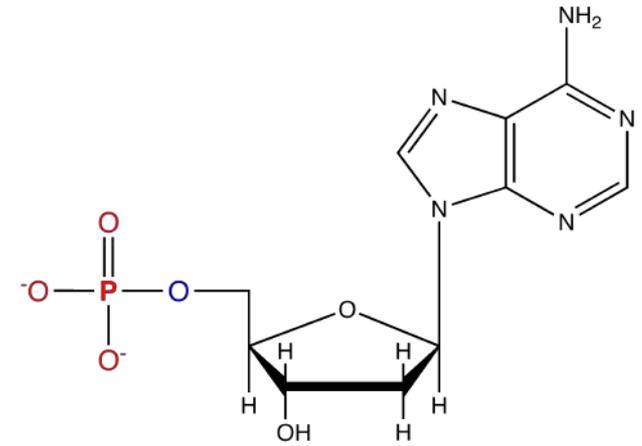
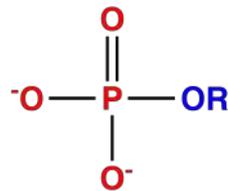
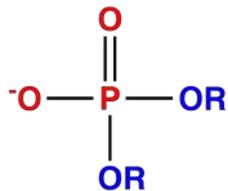
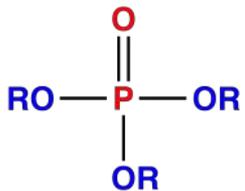
Nitrati



Acido Fosforico



Fosfati



Gli Esteri

1ª Fase coinvolgimento studenti (brainstorming)

Alcune considerazioni e osservazioni per contestualizzare:

1. Il componente attivo dell'aspirina è un estere, l'**acetilsalicilato**.
2. Molti degli odori che percepiamo sono molecole che contengono la funzione esterea.
3. Il materiale di cui sono fatte le bottiglie di acqua è un poliestere il **PET** (*polietilentereftalato*)
4. Molte fibre tessili con cui sono fatte camicie, cravatte, magliette, plaid , ecc. sono dei poliesteri, usati da soli o misti a cotone o lana.



Curiosità

Gli **esteri** sono una classe di composti organici largamente presenti in natura. Generalmente questi composti hanno **odori gradevoli** e molti di loro sono presenti negli aromi che caratterizzano molti frutti e fiori, e sono componenti di molti oli essenziali.



- Anche diversi feromoni d'insetti contengono composti aventi la funzionalità esterea.
- Gli esteri trovano largo impiego come aromatizzanti di cibi e bevande, e vengono usati anche nel settore dei profumi.

Curiosità

Esteri: Aromi & Sapori

Ad esempio, la tabella seguente riporta l'insieme di sostanze sia di sintesi sia d'origine naturale, che riproduce l'aroma **naturale d'ananas**.

Composizione dell'aroma artificiale d'ananas

Composti di Sintesi		Oli essenziali	
Capronato di allile	5%	Essenza di betulla	1%
Acetato di isoamile	3%	Essenza di abete rosso	2%
Isovalerato di isoamile	3%	Balsamo del Perù	4%
Acetato di etile	15%	Essenza di senape	1%
Butirrato di etile	21%	Essenza di Cognac	5%
Propionato di terpinile	3%	Essenza di arancio	5%
Crotonato di etile	5%	Essenza di vischio	2%
Acido Capronico	8%		20%
Acido butirrico	12%		
Acido acetico	5%		
	80%		

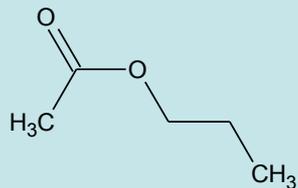
Esteri della Frutta

Gli esteri, derivati da acidi carbossilici di **tipo alifatico a catena corta** e dagli **alcoli primari alifatici**, rappresentano gli esteri della frutta, poiché ricordano molto il loro aroma. In realtà l'aroma di un frutto è dato dalla somma di un gran numero di componenti.

Alcuni esempi

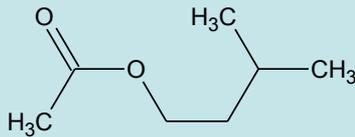
Estere	Formula	Fragranza
Metil butirrato	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOCH}_3$	Mela
Etil butirrato	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOCH}_2\text{CH}_3$	Ananas
Propil acetato	$\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	Pera
Pentil acetato	$\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	Banana
Pentil butirrato	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{COOCH}_2(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$	Albicocca
Ottil acetato	$\text{CH}_3\text{COOCH}_2(\text{CH}_2)_6\text{CH}_3$	Arance
Metil benzoato	$\text{C}_6\text{H}_5\text{COOCH}_3$	Kiwi
Etil formiato	$\text{HCOOCH}_2\text{CH}_3$	Rhum
Metil salicilato	$\text{HOC}_6\text{H}_4\text{COOCH}_3$	Gaultheria
Benzil acetato	$\text{CH}_3\text{COOCH}_2\text{C}_6\text{H}_5$	Gelsomino

Curiosità



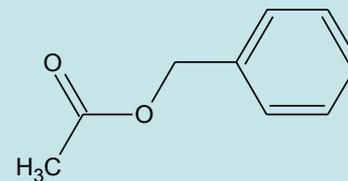
Acetato di propile

Pera



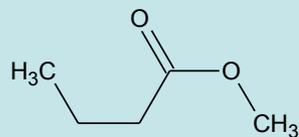
Acetato di isopentile

Banana



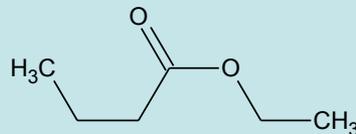
Acetato di benzile

Pesca



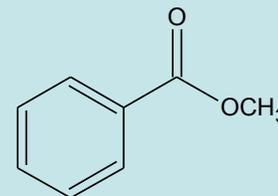
Butirrato di metile

Mela



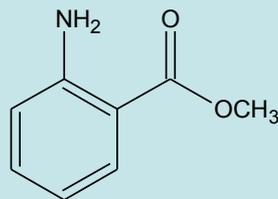
Butirrato di etile

Ananas



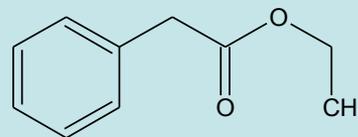
Benzoato di metile

Olio di Niobe



Antranilato di metile

Uva



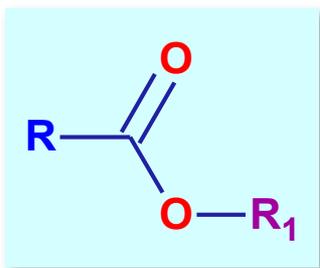
Fenilacetato di etile

Miele

methyl 1 carbon
 ethyl 2 carbons
 propyl 3 carbons
 2-methyl propyl- 4 carbons
 butyl 4 carbons
 pentyl 5 carbons
 hexyl 6 carbons
 benzyl benzene ring
 heptyl 7 carbons
 octyl 8 carbons
 nonyl 9 carbons

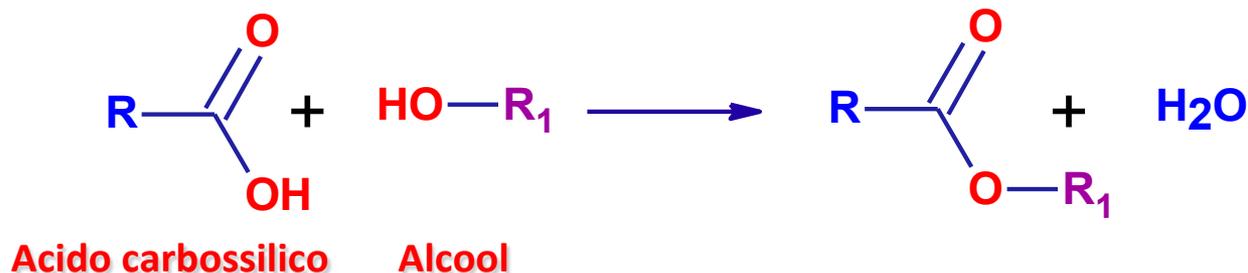
methanoate 1 carbon	ETHEREAL			ETHEREAL							?			
ethanoate 2 carbons														
propanoate 3 carbons											?			
2-methyl propanoate 4 carbons, branched		ETHEREAL										?		
butanoate 4 carbons												?		
pentanoate 5 carbons					ETHEREAL					?	?			
hexanoate 6 carbons														
benzanoate benzene ring									?					
heptanoate 7 carbons							?							?
salicylate from salicylic acid								DIFFERENT PEOPLE PERCEIVE DIFFERENT AROMAS!	?		?			
octanoate 8 carbons														
nonanoate 9 carbons												?		
cinnamate													?	
decanoate 10 carbons							?	?	?	?	?	?		

Gruppo Estereo

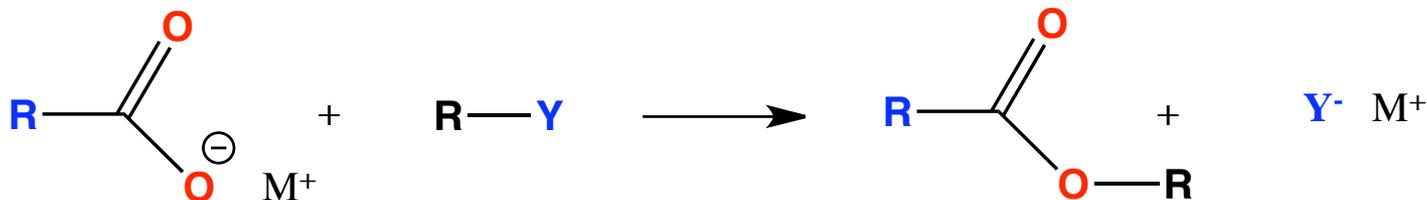


Il gruppo **estereo** appartiene alla grande famiglia dei composti carbonilici, ed è un gruppo funzionale composito.

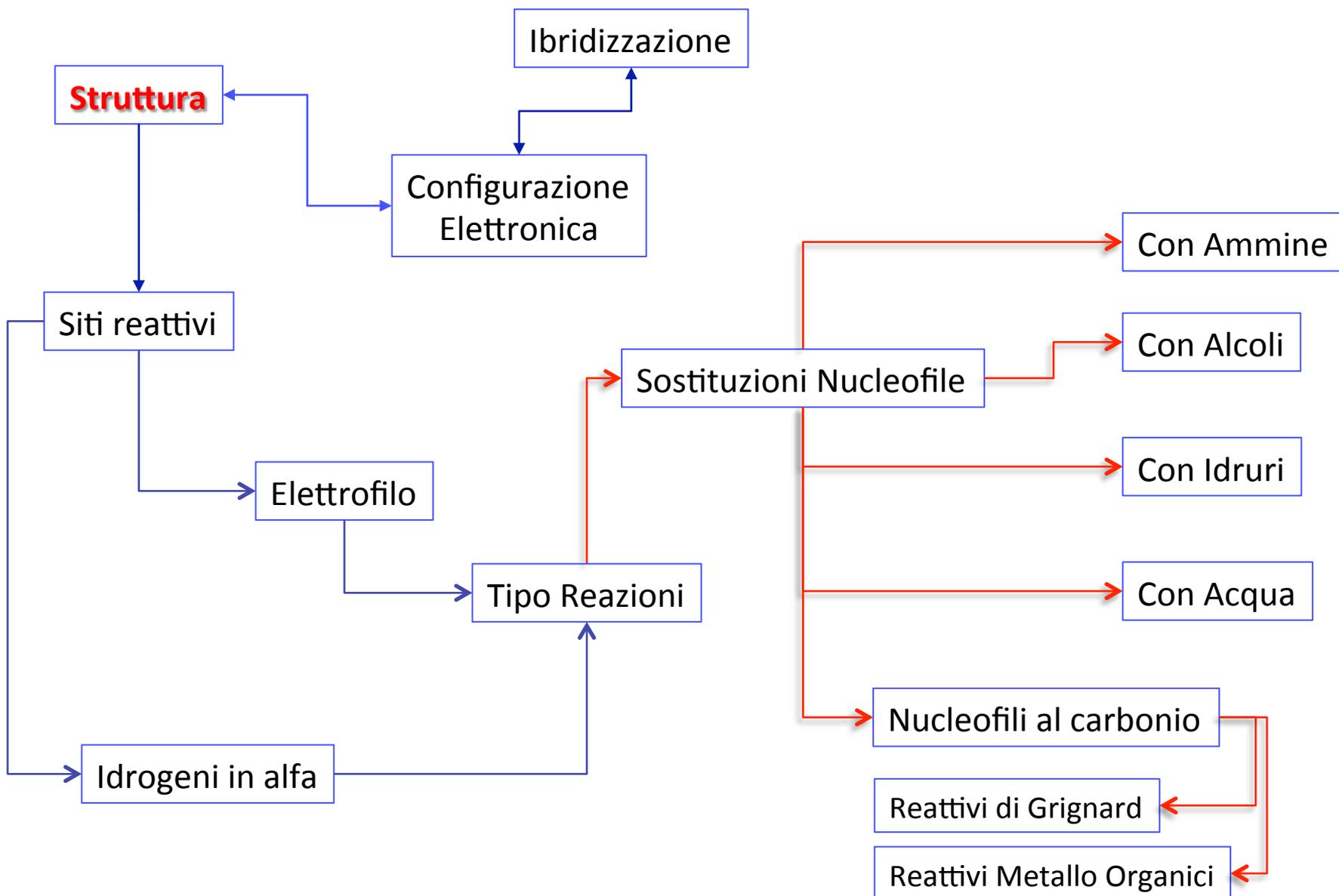
La funzione esterea chimicamente, da un punto di **vista formale**, deriva dalla reazione del gruppo carbossilico con la funzione ossidrilica di un alcool o di un fenolo con espulsione di una molecola d'acqua. Sono composti meno polari dei reagenti da cui provengono ed insolubili in acqua.



Altro modo di ottenere la funzione esterea

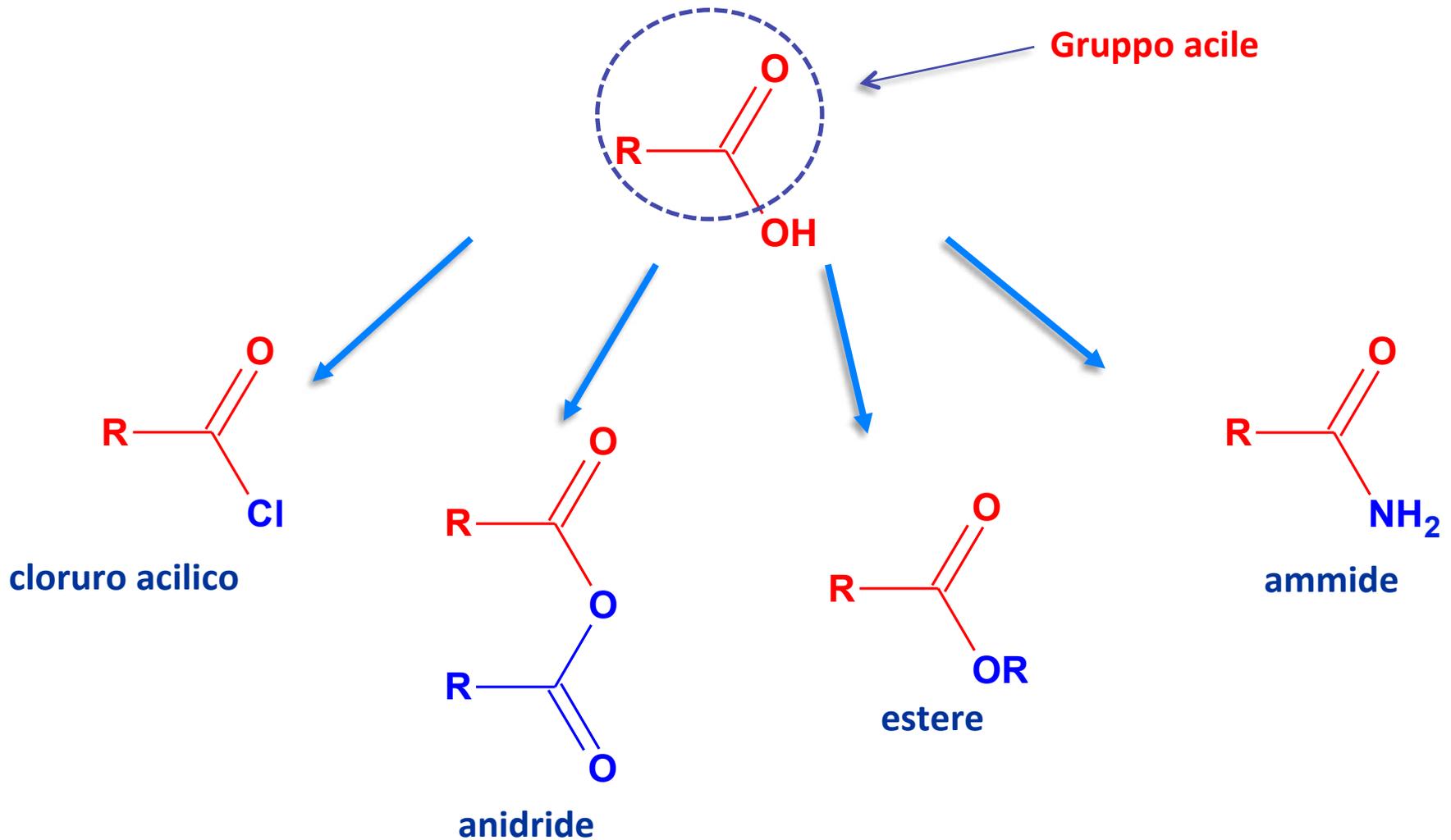


Concetti Basilari

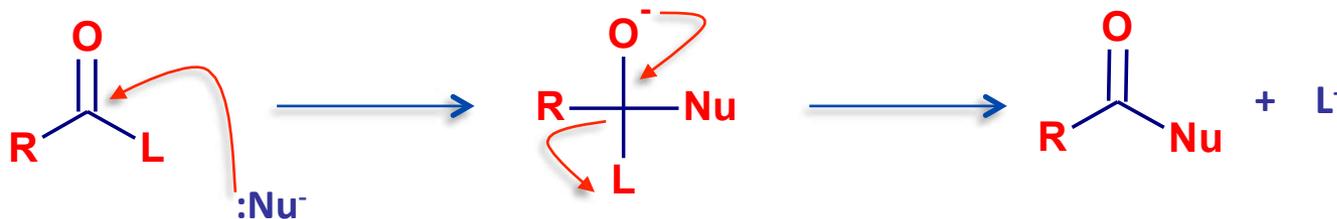


Derivati Acilici

- Il capostipite dei derivati acilici è l'acido carbossilico



Sostituzione Nucleofila Acilica

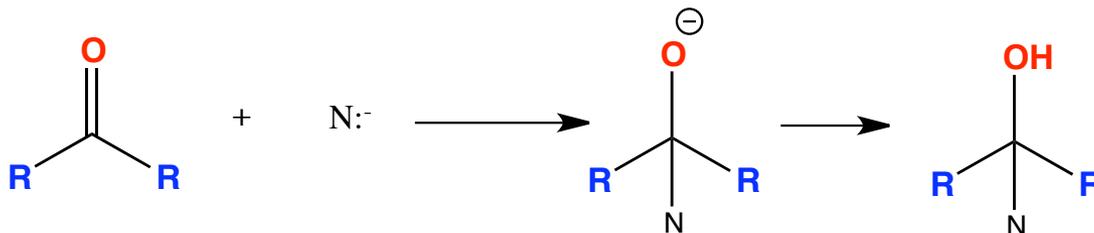


Derivato acilico

1. **Addizione** al C=O (formazione di un carbonio tetraedrico)
2. **Eliminazione** di L per riformare il gruppo carbonile C=O

Nucleofili attaccano il carbonio carbonilico (elettrofilo) degli acidi carbossilici e dei suoi derivati così come attaccano il carbonile aldeidico o chetonico.

Tuttavia, le aldeidi e i chetoni danno una reazione di **addizione (AD_N)** mentre i derivati acilici portano a prodotti di **sostituzione (S_NAC)**.



Ordine di Reattività Derivati Acilici

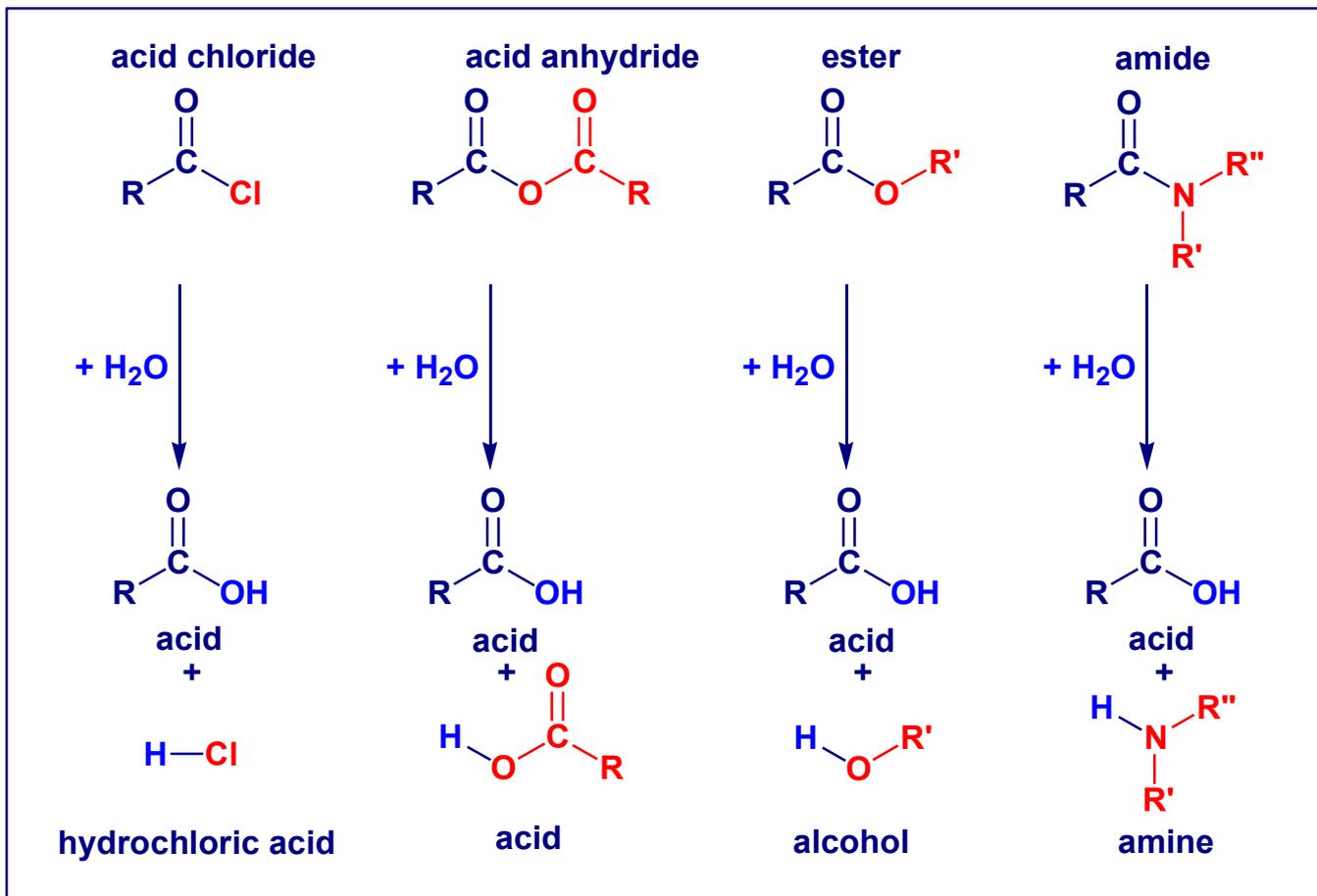
Cloruri Acilici > Anidridi > Esteri > Acidi > Ammidi

<i>Reactivity</i>	<i>Derivative</i>	<i>Leaving group</i>	<i>Basicity</i>
more reactive	acid chloride $\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{Cl}$	Cl^-	less basic
	anhydride $\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{R}$	$^-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{R}$	
	ester $\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-\text{R}'$	$^-\text{O}-\text{R}'$	
	amide $\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{NH}_2$	$^-\text{NH}_2$	
less reactive	carboxylate $\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}^-$	—	more basic

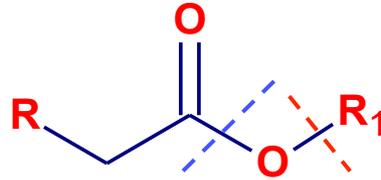
La reattività è inversamente proporzionale alla basicità del gruppo uscente

Idrolisi derivati Acilici

- Tutti i derivati acilici per idrolisi formano l'acido carbossilico da cui derivano



Idrolisi Esteri



La reazione di idrolisi può essere catalizzata sia da un **acido** che da una **base**, inoltre la reazione può comportare o una **rottura acilica** o una **alchilica**.

La struttura dell'estere (**natura di R e R₁**) e le condizioni di catalisi possono favorire una rottura acilica (**Acile-ossigeno**) o alchilica (**Alchile-ossigeno**)

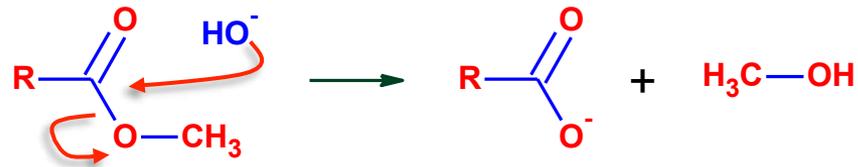


Considerando i due tipi di catalisi e i due tipi di rottura si possono manifestare quindi diversi meccanismi di reazione per l'idrolisi di un estere.

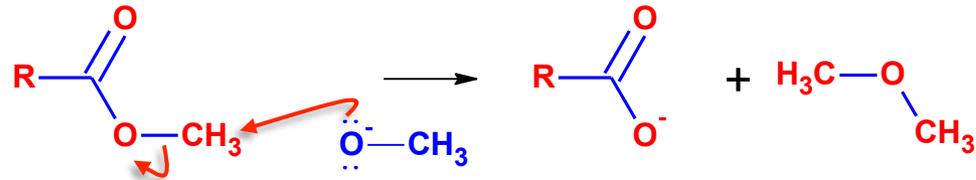
Idrolisi Esteri

Possibili Meccanismi idrolitici

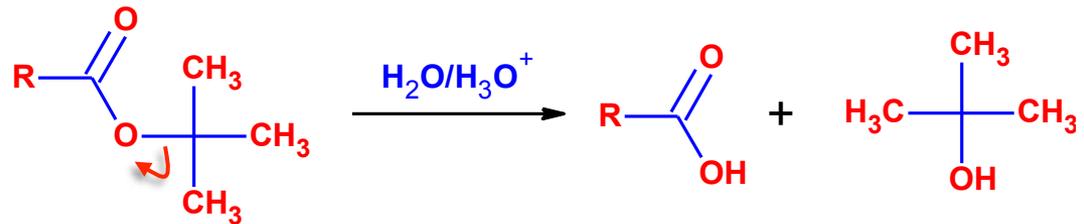
Scissione acilica
Acile-Ossigeno



Scissione alchilica
Alchile-Ossigeno
 $\text{S}_{\text{N}}2$

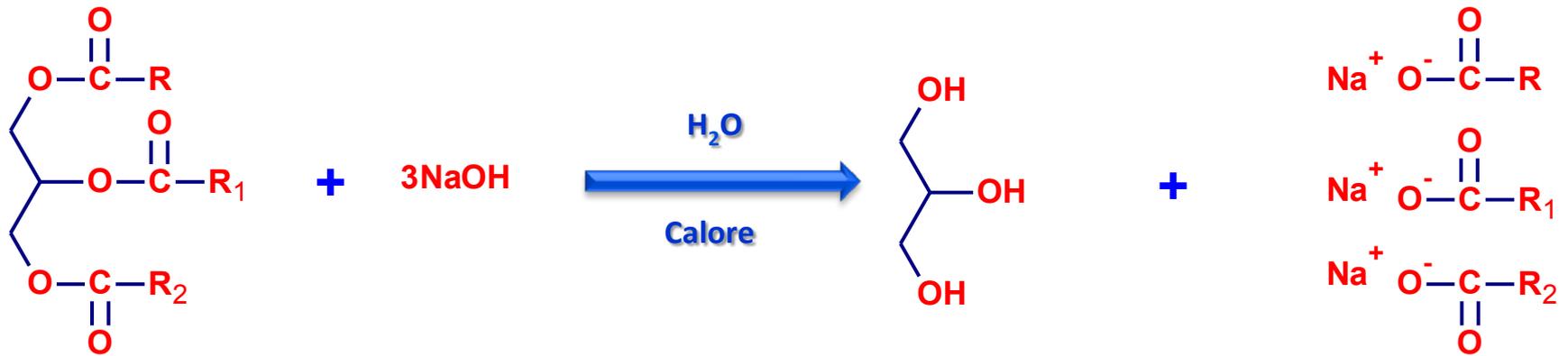


Scissione alchilica
Alchile-Ossigeno
 $\text{S}_{\text{N}}1$



Reazione di Saponificazione

È la reazione di idrolisi basica di un trigliceride, un estere:



Trigliceride



Glicerina

+

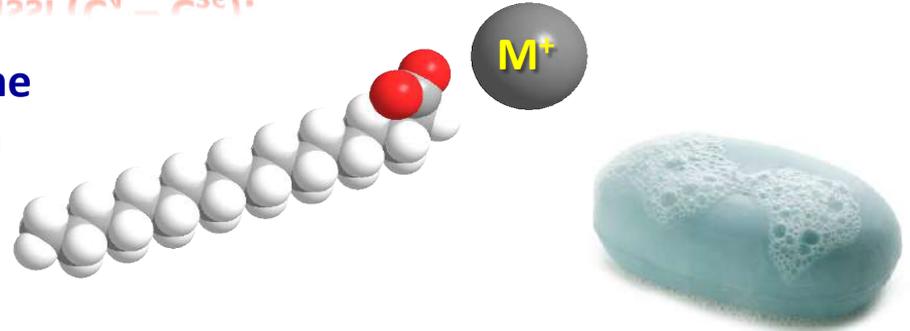


Saponi

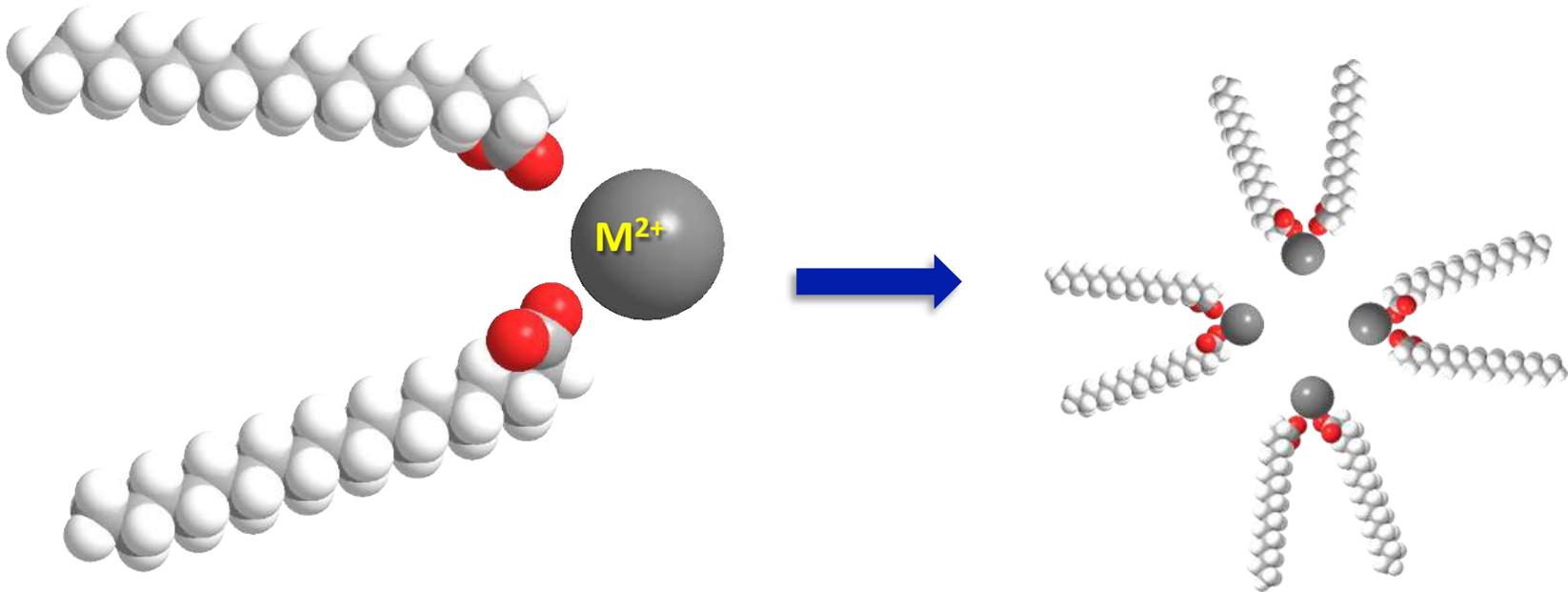
I Saponi

Sono sali dei metalli alcalini degli acidi grassi ($C_4 - C_{36}$):

- Li^+ saponi duri con alto punto di fusione
- Na^+ saponi soffici e più solubili in acqua
- K^+ saponi molli

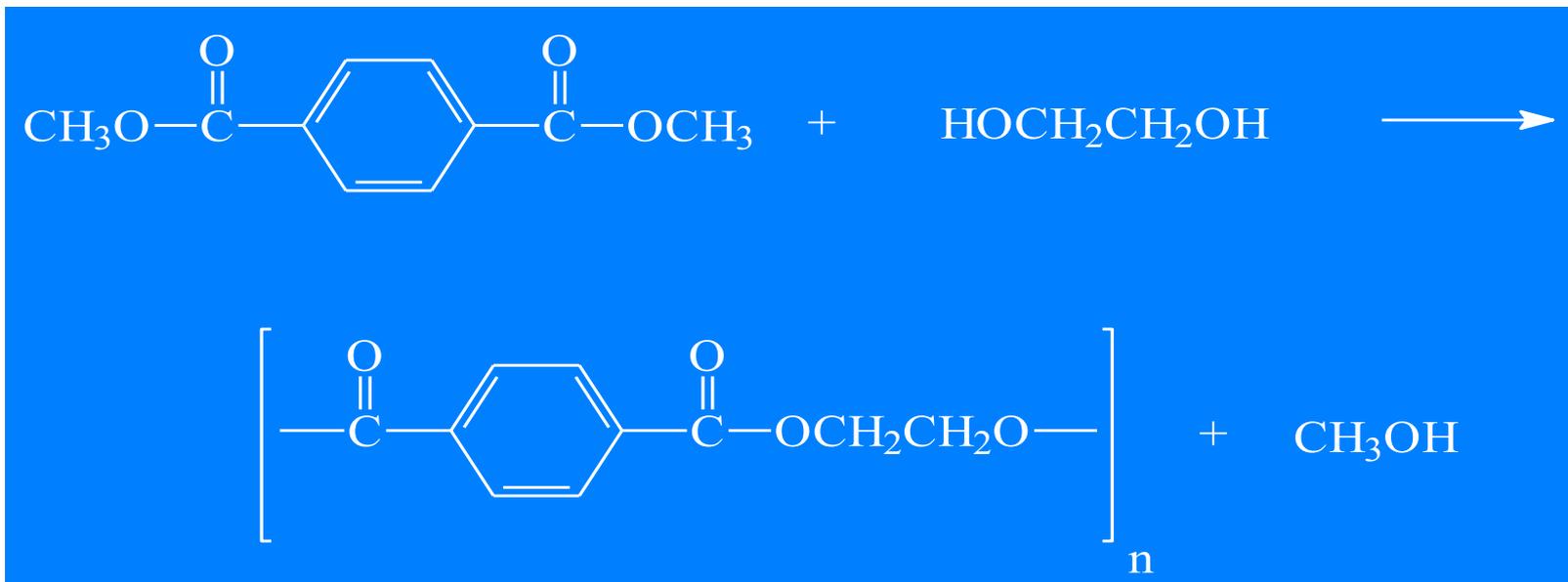


I sali di Ca^{2+} e Mg^{2+} sono generalmente **poco solubili in acqua**
Essendo cationi bivalenti ogni catione associa due catene di carbossilato



Poliesteri

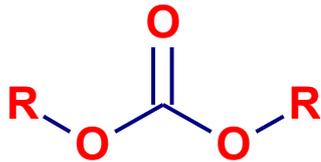
Il legame estereo è presente in diversi polimeri ad esempio il Dracon



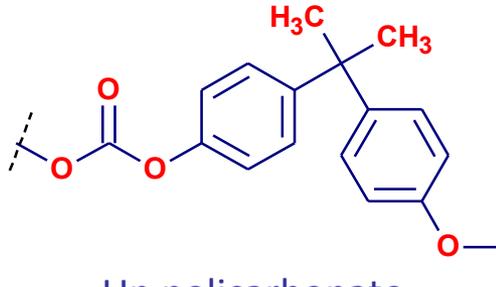
Reazione di policondensazione



I Carbonati & Policarbonati



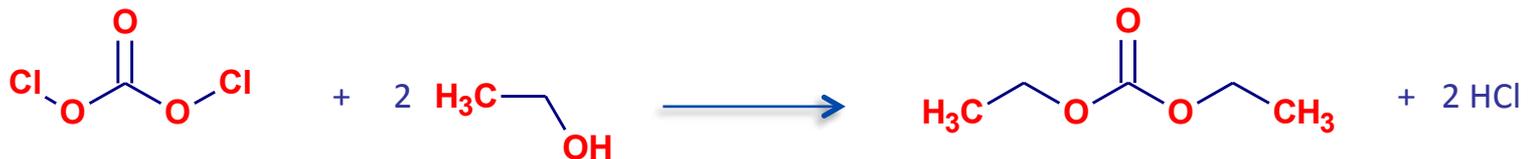
dialchilcarbonato



Un policarbonato



- ❖ La CO_2 in acqua forma dell'acido carbonico H_2CO_3
- ❖ L'acido carbonico è instabile e si decompone
- ❖ Tuttavia esistono i suoi sali: bicarbonati HCO_3^- e carbonati CO_3^{2-}
- ❖ I diesteri di tale acido sono anche composti molto stabili
- ❖ Possono essere preparati a partire dal Fosgene, il cloruro acilico dell'acido carbonico, con un generico alcool o fenolo
- ❖ Per reazione con dioli si ottengono i policarbonati (polimeri di policondensazione).



dietil carbonato



Cere, Grassi & Oli



Cere, Grassi e Oli

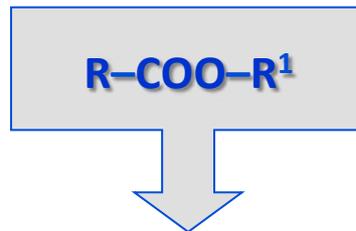
Le cere, i grassi e gli oli sono prodotti naturali conosciuti e utilizzati dall'uomo da millenni

Le loro caratteristiche:

- **Trasparenza**
- **Idrorepellenza**

Sono stati sfruttati da sempre per migliorare esteticamente l'aspetto degli oggetti e per proteggerli dall'azione degli agenti ambientali (luce, acqua, caldo, freddo, polvere) e come fonte alimentare e di energia.

Sono tutti esteri



- ❖ Oli (**trigliceridi**) liquidi a temperatura ambiente
- ❖ Grassi (**trigliceridi**) solidi a temperatura ambiente
- ❖ Cere (**monoesteri**) hanno più alti punti di fusione

Fonti di Lipidi

■ Piante:

- olio semi di lino, di cotone, di girasole, di mais di arachidi, di soia, olio di mandorle
- olio di noce di cocco, olio di oliva, di aloe
- olio di eucalipto, olio dell'albero del te, etc.

■ Animali:

– Terrestri

- lardo, sego, burro

– Marini

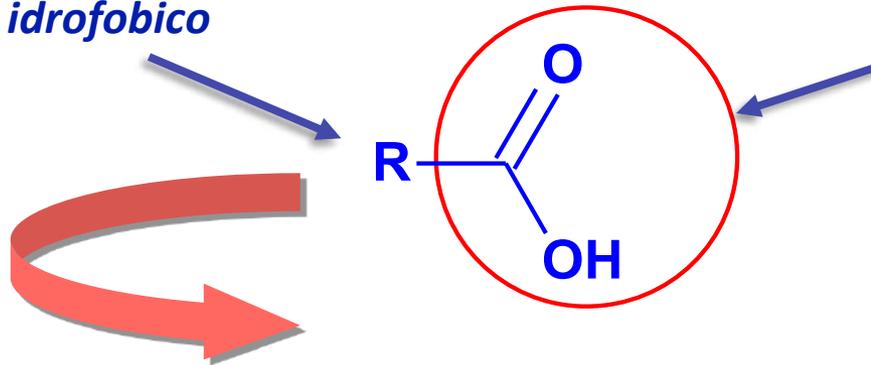
- olio di balena, olio di foca, olio di fegato di merluzzo

■ Batteri & Lieviti

Acidi Grassi

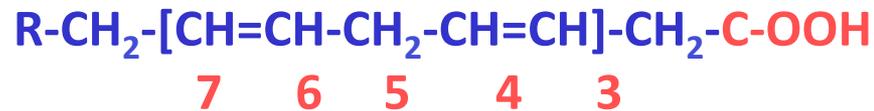
Sono acidi carbossilici con un numero di **C** tra **4** e **36**

Gruppo apolare *idrofobico*



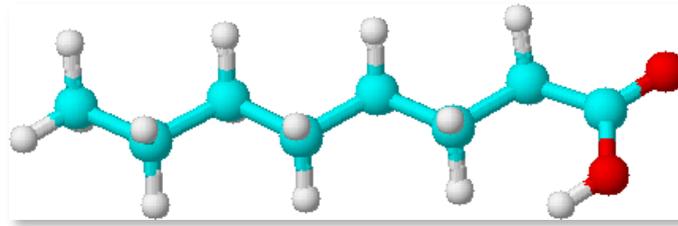
Gruppo polare
idrofilico

R = Saturo o Insaturo

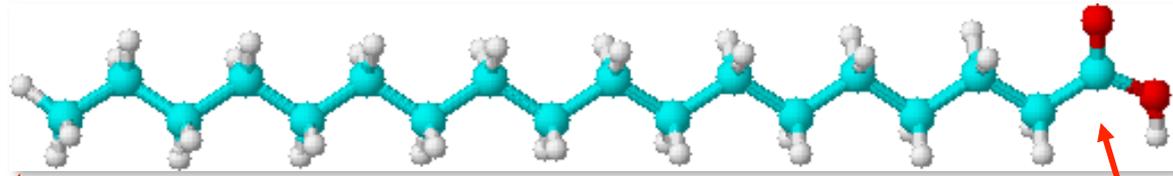


1. Diastereoisomeri solo *Cis*
2. Doppi legami non coniugati (*isolati*)
3. Numero **pari** di atomi di **C**

Esempi di Acidi Grassi



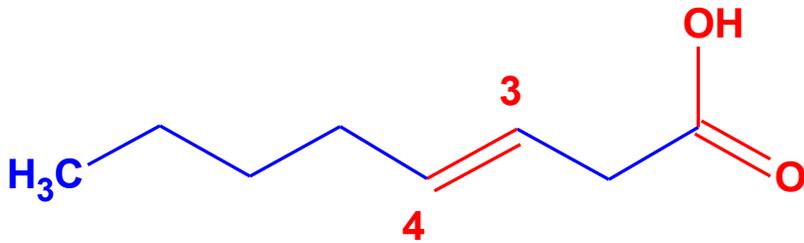
Acido Ottanoico C8



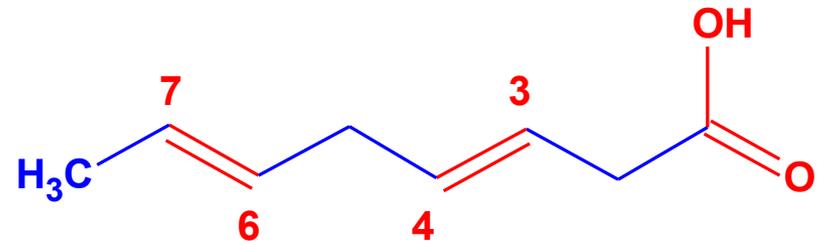
Acido Stearico C18

C₁₈

C₁

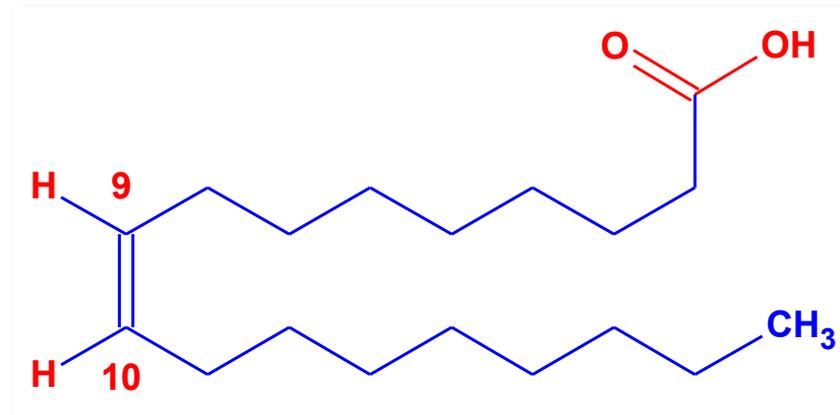


Acido 3-otenoico 8:1 (Δ^3)

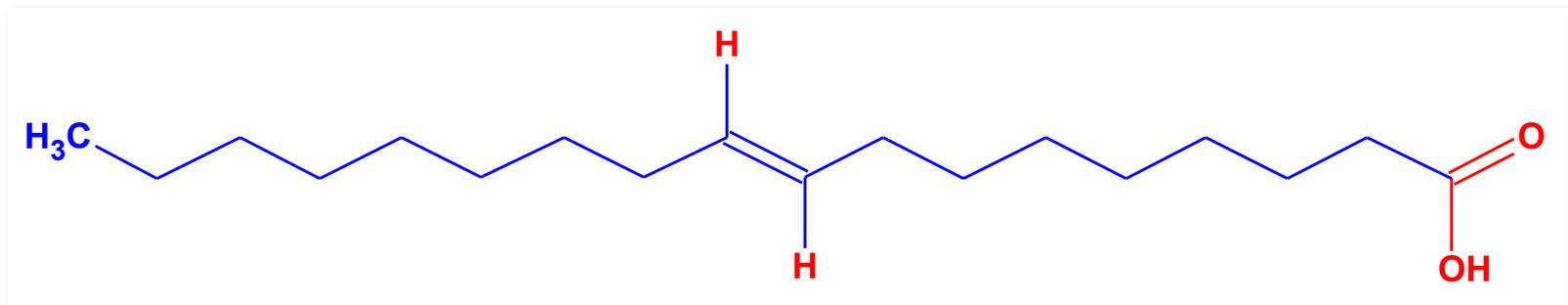


Acido 3,6-ottadienoico 8:2 ($\Delta^{3,6}$)

Esempi di Acidi Grassi

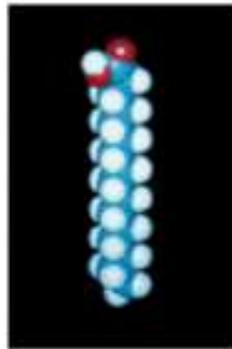
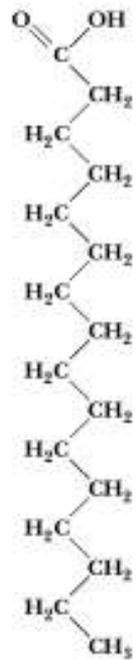


Acido *Cis* 9 - Ottadecenoico (oleico)

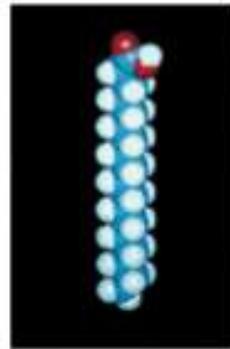


Acido *Trans* 9 - Ottadecenoico (elaidico)

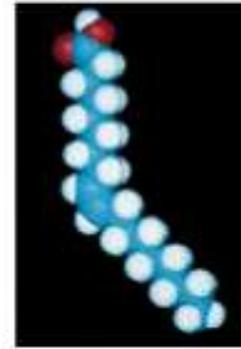
p.f. dei Trigliceridi



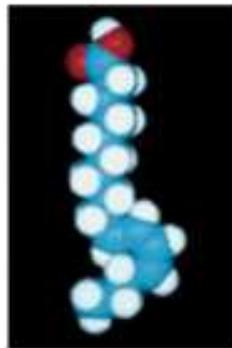
Palmitic acid



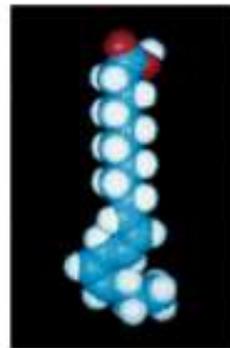
Stearic acid



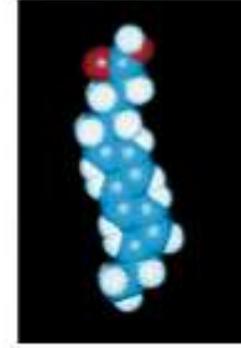
Oleic acid



Linoleic acid



α -Linolenic acid



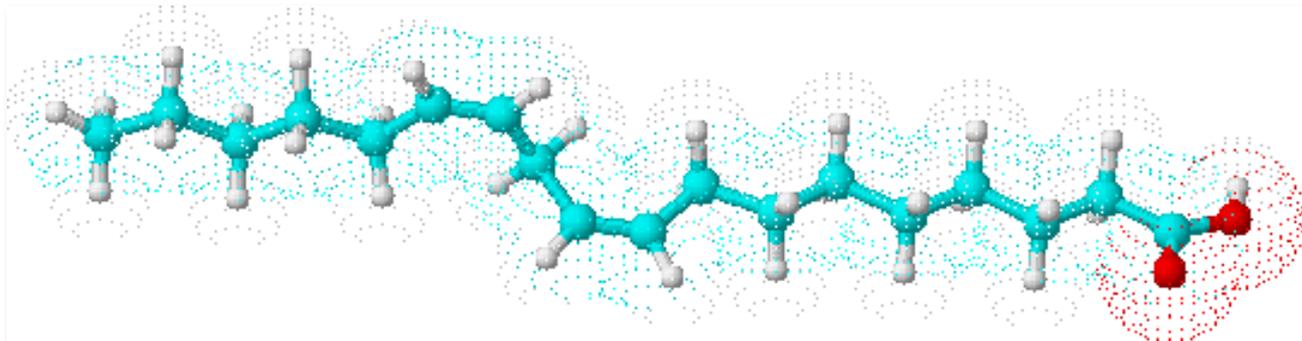
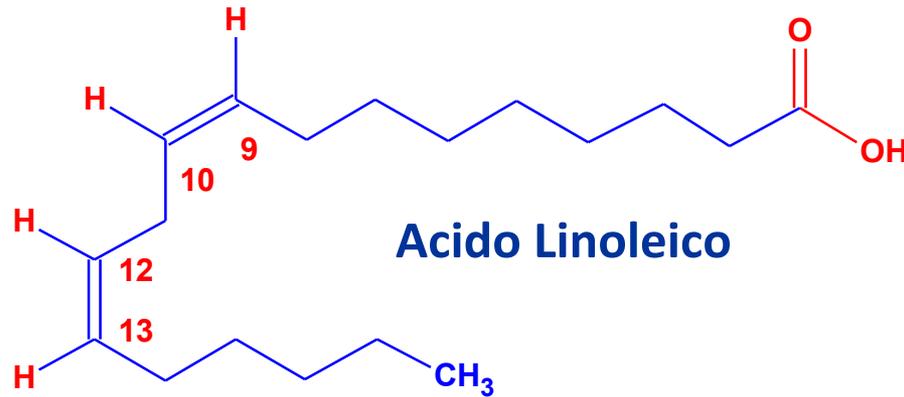
Arachidonic acid

Esempi di Acidi Grassi Polinsaturi

Acido Linoleico: *Cis, cis, 9, 12 - Ottadecadienoico*

Acido Linolenico: *Cis, cis, cis 9, 12, 15 - Ottadecatrienoico*

Acido Arachidonico: *Cis, cis, cis, cis 5, 8, 11, 14 - Eicosatetraenoico*



Acidi Grassi Saturi

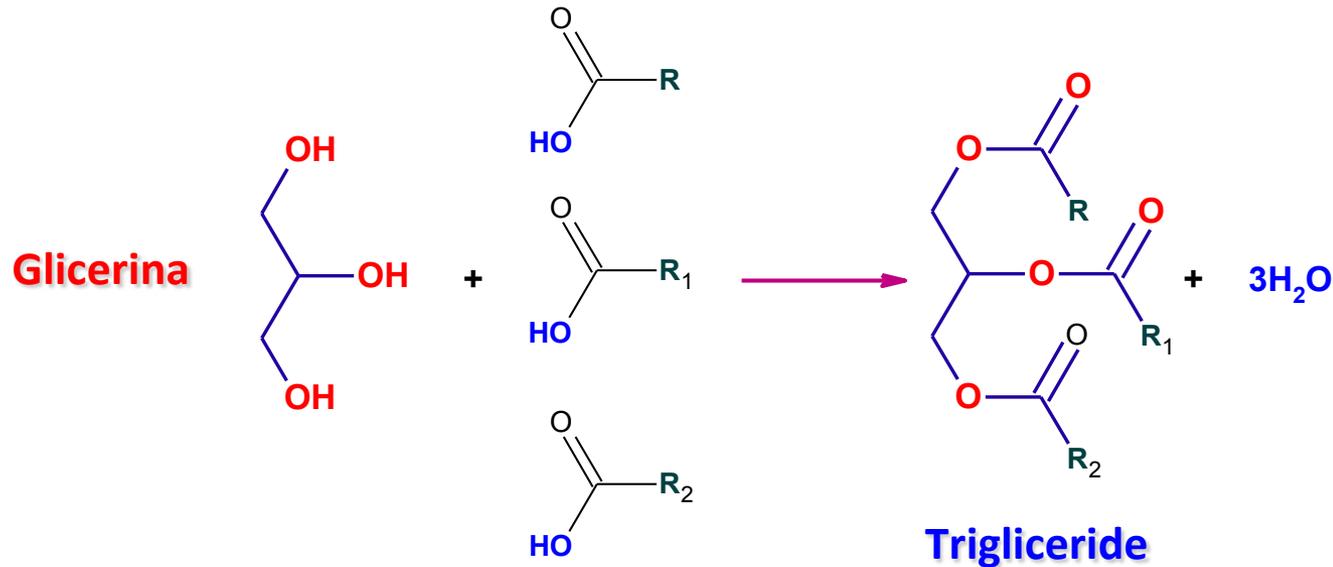
Nome Comune	Sistematico	Formula	Fonte
Butirrico	Butanoico	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_2\text{COOH}$	Burro
Capronico	Esanoico	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$	Burro, olio di cocco
Caprilico	Ottanoico	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_6\text{COOH}$	“ “
Caprico	Decanoico	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_8\text{COOH}$	“ “
Laurilico	Dodecanoico	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{10}\text{COOH}$	“ “
Miristico	Tetradecanoico	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{12}\text{COOH}$	grassi vegetali
Palmitico	Esadecanoico	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{14}\text{COOH}$	grassi animali e vegetali
Stearico	Ottadecanoico	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{16}\text{COOH}$	grassi animali soprattutto
Arachidico	Eicosanoico	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_{18}\text{COOH}$	olio di arachidi

Acidi Grassi Insaturi

Nome Comune	Sistematico	Formula	Fonte
	1. Monoinsaturi		
Oleico	cis 9-ottadecenoico	$C_{17}H_{33}COOH$	olio di oliva
Elaidico	trans 9-ottadecenoico	$C_{17}H_{33}COOH$	grassi animali
	2. Diinsaturi		
Linoleico	9,12-ottadecadienoico	$C_{17}H_{31}COOH$	semi di lino, olio semi di cotone
	3. Triinsaturi		
Linolenico	9,12,15-ottadecatrienoico	$C_{17}H_{29}COOH$	semi di lino
Elostearico	9,11,13-ottadecatrienoico	$C_{17}H_{29}COOH$	noccioline
	4. Tetrainsaturi		
Morotico	4,8,12,15-ottadecatetraenoico	$C_{17}H_{27}COOH$	olio di pesce
Arachidonico	5,8,11,14-ottadecatetraenoico	$C_{17}H_{27}COOH$	tracce nei grassi animale

I Gliceridi

La funzione esterea è presente anche negli oli e grassi. Quando l'estere si ottiene per reazione tra un acido carbossilico grasso (catena da 4-36 atomi di C) e un alcole particolare come la glicerina (1,2,3-propatriolo) si ottiene un trigliceride, che può essere un olio o un grasso.



R = Saturo o Insaturo

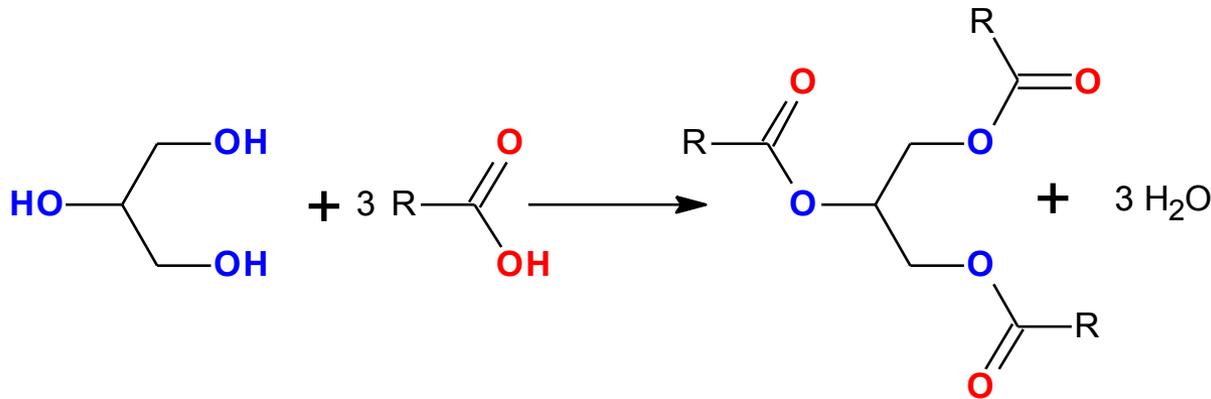


Saturo: non sono presenti doppi legami C=C
Monoinsaturo: è presente un doppio legame C=C
Poliisaturo: più di un doppio legame C=C

I Gliceridi

Si formano in **natura** per reazione di condensazione di una molecola di glicerina con 1, 2 o 3 molecole di acido grasso, con eliminazione di molecole di acqua per azione di enzimi (*lipogenesi*)

La glicerina è un liquido viscoso, incolore, di sapore dolce fortemente igroscopico e solubile in acqua, atossico.



Il processo inverso, l'idrolisi, (*detta anche lipolisi*) avviene in natura ad opera di enzimi detti lipasi. In laboratorio l'idrolisi (*saponificazione*) avviene per riscaldamento in presenza di idrossido di sodio (NaOH) acquoso.

Oli & Grassi

Oli: sono trigliceridi liquidi a temperatura ambiente.

La catena della parte acida è insatura (*es. linoleico, linolenico, oleico, ecc.*)



Grassi: sono trigliceridi solidi a temperatura ambiente.

La catena della parte acida è satura (*es. palmitico, stearico, miristico*)



Acido Palmitico

p.f. dei Trigliceridi

Trigliceride	Punto di fusione (C°)
C6	-15
C12	15
C14	33
C16	45
C18	55
C18:1 (<i>cis</i>)	-32
C18:1 (<i>trans</i>)	15

Aumenta

Conseguenze strutturali dell'insaturazione

- ❖ Catene sature si impaccano più strettamente tra loro e formano aggregati organizzati più rigidi a struttura più cristallina con conseguente aumento del **p.f.**
- ❖ Catene insature (**Cis**) piegandosi si impaccano in maniera meno ordinata, con minor grado di interazione presentando una maggiore mobilità, con conseguente abbassamento del **p.f.**
- ❖ Catene insature (**Trans**) si comportano allo stesso modo delle catene sature

Proprietà Fisiche

Lunghezza e grado di **Insaturazione** della **Catena** influenzano significativamente le proprietà fisiche:

❖ **Lunghezza Catena**

- Più aumenta la lunghezza minore è la solubilità in H₂O.
- Più aumenta la lunghezza della catena, a parità di insaturazione, maggiore è il punto di fusione.

❖ **Grado di insaturazione**

- Più aumenta il numero di doppi legami maggiore è la solubilità in H₂O.
- Più aumenta il numero di insaturazioni, a parità di lunghezza della catena, minore è il punto di fusione.

❖ **Il processo d'idrogenazione aumenta il grado di saturazione**

❖ L'idrogenazione aumenta il punto di fusione (*la solidità*) del grasso



I doppi legami possono anche essere ossidati e scissi, per dare aldeidi e acidi carbossilici, quando rimangono a contatto dell'aria per lungo tempo Tale Processo è detto di **Irrancidimento**.

Le Cere

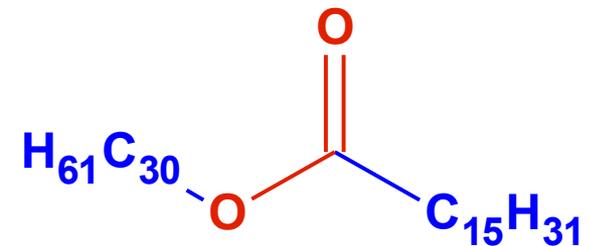
Sono **esteri** di acidi grassi, saturi ed insaturi, a lunga catena con alcoli a sua volta a lunga catena.



Rispetto ai trigliceridi hanno **p.f.** leggermente superiori

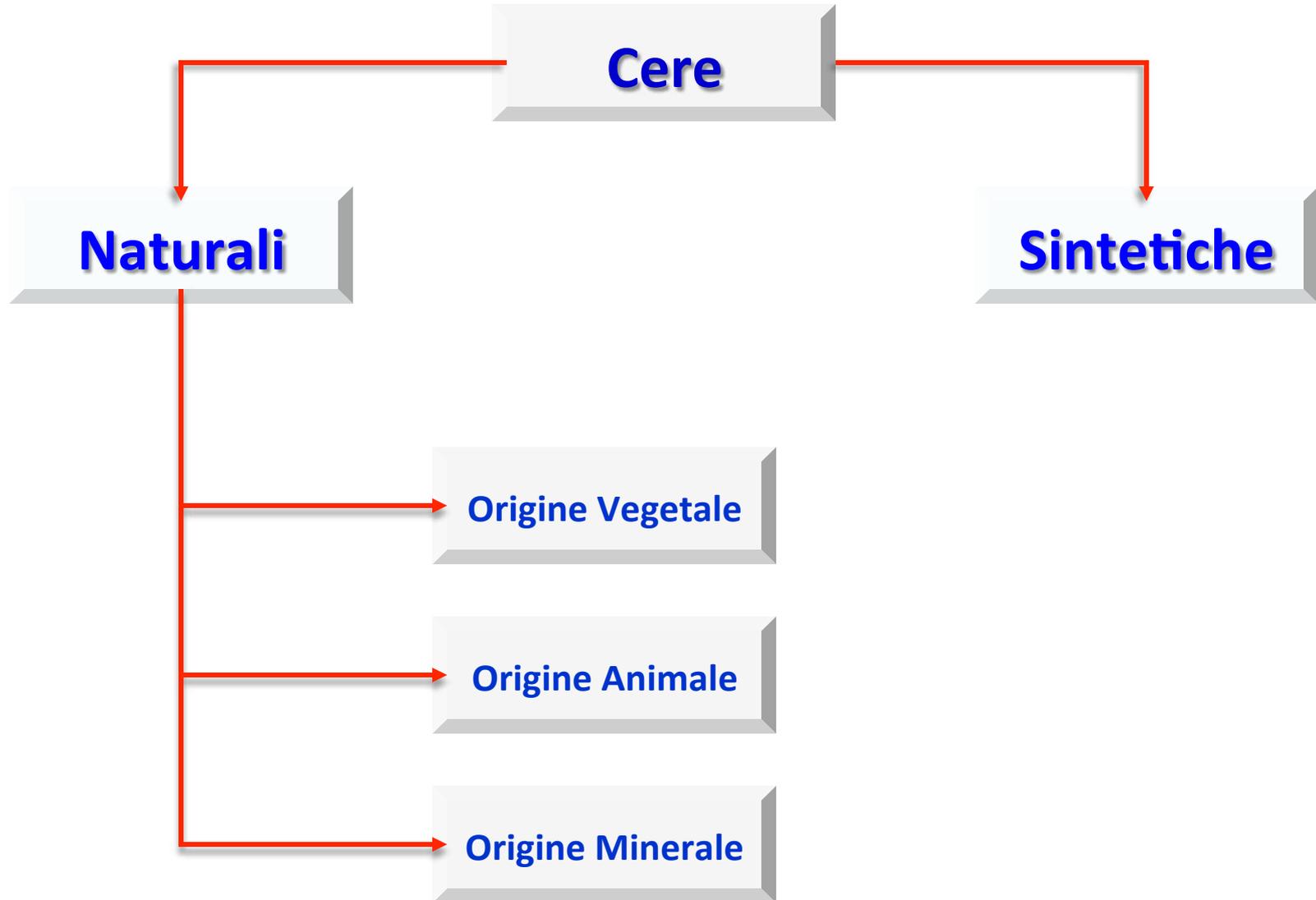
Dove si trovano:

1. Strato naturale protettivo presente sui fiori, frutti e foglie
2. Ricopre la pelle, la pelliccia e le piume di molti animali
3. Secrezioni di insetti
4. Essudati di alberi ed arbusti
5. Altamente insolubili in acqua (idrorepellenti)



Miricil palmitato
Cera d'api

Classificazione Cere



Cere Minerali



- **Cera Montana**

- Cera vera e propria essendo prevalentemente costituita da esteri, viene ottenuta dalla **Lignite** per estrazione a caldo con un solvente misto come benzene-etanolo.
- La cera greggia è una massa di aspetto amorfo lucente di colore variabile da grigio-scuro a nero.
- Per raffinazione (*sbiancata e deresinificata*) diventa di colore variabile dal bianco al giallo pallido con una struttura più cristallina.
- Si scioglie facilmente in: benzene, toluene, cloroformio, tetralina, tricloroetilene, trementina; più difficilmente in etere etilico o alcool.
- p.f. 82-86 °C.



Acidi ed alcoli più presenti:



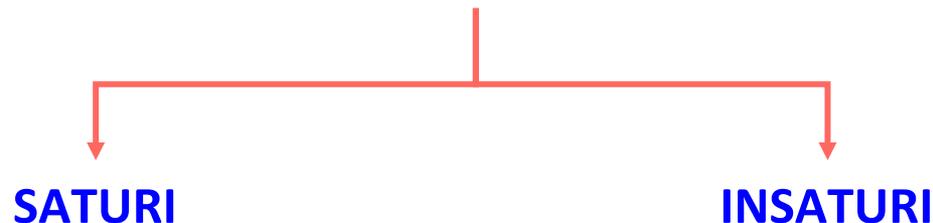
Cere Minerali



- **Ozocerite**

- Non è una vera cera non essendo costituita da esteri ma da idrocarburi, è rinvenuta in prossimità di giacimenti di petrolio.
- Il materiale grezzo amorfo ha un colore bruno-scuro, verde-nero o nero.
- Per raffinazione si ottiene la **Ceresina** di colore giallo-chiaro, che ha una struttura cristallina.
- È solubile in: benzene, toluene, xileni, cherosene, tricloroetilene, solfuro di carbonio, mentre è insolubile in metanolo ed in alcole etilico freddo.
- p.f. 52-75 °C (**Ceresina**)

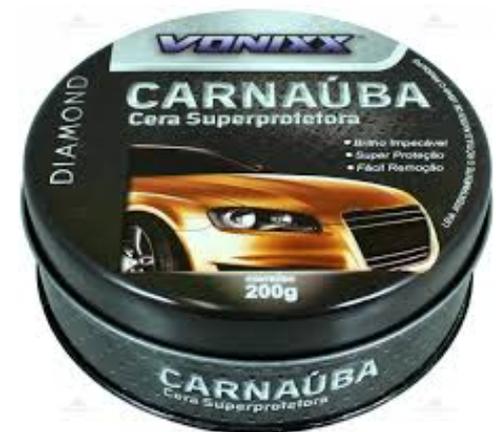
Miscela complessa di idrocarburi ad alto peso molecolare



Cere Vegetali

• Cera Carnauba

- È una vera cera essendo costituita da esteri per il **85 %**.
- Il materiale grezzo è una sostanza essudato dalle foglie e dalle parti verdi della palma della cera ***Coripha Cerifera***.
- È una delle cere più dure, (**5 % di resine**) si presenta con diverse colorazioni: giallastra, verdastra, grigia e bruna.
- Ha struttura microcristallina ed è facilmente polverizzabile, presenta un odore aromatico caratteristico.
- È solubile a caldo in: benzene, toluene, xileni, disossano, etere isopropilico.
- Viene prevalentemente utilizzata insieme ad altre cere per aumentarne il p.f. la durezza e la lucentezza.
- p.f. 80-86 °C.



Cera d'Api

- È una vera cera essendo costituita da esteri
- È un materiale prodotto dall' *Apis Mellifica* nella costruzione dei favi
- Il materiale grezzo ha un colore da giallo chiaro a marrone ed odore caratteristico
- Per raffinazione o sbianca (**naturale o chimica**) si ottiene un materiale quasi bianco
- È solubile a caldo in benzene, tetracloruro di carbonio, acetone, diossano, etere di petrolio, essenza di trementina, tetralina, solfuro di carbonio
- Scarsamente solubile negli alcoli inferiori come: metanolo ed etanolo
- p.f. 60-70 °C

I principali componenti sono:

70-78 % **Miricil palmitato** $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{14}-\text{CO}-\text{OC}_{31}\text{H}_{63}$

10-12 % **Acido Cerotico** $\text{CH}_3-(\text{CH}_2)_{24}-\text{CO}-\text{OH}$

12-17 % **Idrocarburi Saturi** $\text{C}_{27}\text{H}_{56}$; $\text{C}_{31}\text{H}_{64}$; ecc

Cera d'Api

• Tipi-

- Greggia (vergine)
- Raffinata
- Sbiancata
- Cera di pressione
(meno pregiata di colore scura)
- Cera di estrazione
(meno pregiata di colore scura)

• USI-

- Candele
- Adesivi
- Forme per matrici per fusioni
- Protezione superfici
- Fabbricazione di ceralacca
- Uso cosmetico e farmaceutico

- ✗ Subisce un facile rammollimento alla temperatura delle mani consentendo un facile modellamento.
- ✗ Per il suo contenuto in esteri la cera d'api può essere facilmente saponificata (*idrolisi basica*).
- ✗ I saponi che si formano consentono di ottenere emulsioni stabili che trovano impiego nelle operazioni di pulitura dei dipinti.
- ✗ Vengono usate per disperdere e supportare solventi organici.

Cere Animali

- **Cera Cinese**

- È una vera cera essendo costituita da esteri.
- Si ottiene dalla secrezione di un insetto, allevato in Cina il *Coccus Ceriferus*
- Il materiale ha una struttura fibrosa cristallina ed un colore bianco-gialliccio, è inodore ed insapore e si lascia polverizzare. È più dura della cera d'api.
- È solubile in: benzene, toluene, xilene, tricloroetilene, etere di petrolio, da cui si può cristallizzare.
- Scarsamente solubile negli alcoli inferiori ed in etere etilico.
- Usato per la lucidatura dei mobili e della pelle.
- p.f. 80-83 °C.

Il principale componente è il



Cere Animali

- **Cera di Gommalacca**

- La cera è un prodotto secondario della preparazione della soluzione alcolica di gommalacca, essendo insolubile in alcool la si recupera come residuo
- È una vera cera essendo costituita da esteri
- Si ottiene dalla secrezione di un insetto arboreo il *Coccus Lacca*
- Il materiale ha un aspetto lucente ed un colore rosso-bruno, dura e fragile nello stesso tempo, si lascia polverizzare facilmente
- È solubile in: trementina ed alcool a caldo
- Usato per la lucidatura dei mobili e della pelle
- p.f. 78-87 °C

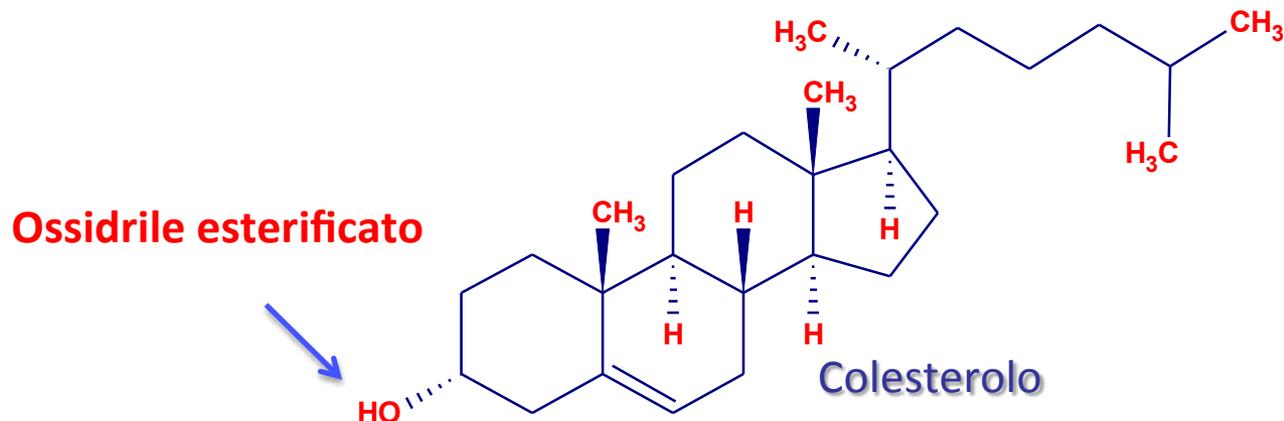
Il principale componente è l'acido

50 % Miricilico $\text{CH}_3\text{-(CH}_2\text{)}_{28}\text{-CO-OH}$

Cere Animali

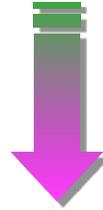
• Cera di Lana- (Lanolina)

- È costituita da esteri di acidi grassi con alcoli particolari quali: colesterolo, isocolesterolo, lanosterolo ed altri a struttura analoga (**Steroidi**).
- È una vera cera essendo costituita da esteri.
- Si ottiene dalla estrazione con solventi dalla lana delle pecore (*lavaggio*).
- Il materiale ha una consistenza pastosa ed untuosa ed un colore giallo-bruno con un odore ovino.
- La **lanolina** ottenuta dopo raffinazione è invece quasi inodore ed incolore
- È solubile in: cloroformio, etere etilico, etere di petrolio, trementina, benzina, mentre è poco solubile in etanolo.
- Usata particolarmente per le sue proprietà **emulsionanti** ed **ammorbidenti**
- p.f. 38-42 °C.



Lanolina

Proprietà Emulsionanti ed Ammorbidenti



**Assorbe una quantità d'acqua più del doppio del suo peso
e forma emulsioni acquose stabili nel tempo**

Per queste proprietà trova impiego nelle formulazioni per il trattamento di oggetti in pelle e in cuoio e nei prodotti cosmetici e farmaceutici.



Obiettivi Dimostrazioni

- Sintesi di vari esteri
- Tecniche di separazione dell'acqua di reazione

Dimostrazione

Materiale occorrente:

- Diversi acidi carbossilici: acetico (glaciale), benzoico, salicilico, fenilacetico, cinnamico;
- Diversi tipi di alcoli come: etilico (anidro), metilico, 1-propilico, 1-butilico, 1-pentilico;
- Acido solforico concentrato al 98% (H_2SO_4);
- Cloruro di cobalto ($\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$)
- Diverse provette di vetro resistenti al calore ed un porta provette;
- Pipette tarate per prelevare i composti liquidi;
- Pallone da 250 ml con smeriglio, refrigerante a ricadere;
- Apparecchio di Dean-Stark;
- Becco bunsen, treppiede e rete metallica o piastra magnetica riscaldante.

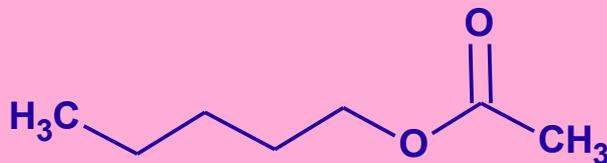
ATTENZIONE: L'acido solforico concentrato è altamente corrosivo, bisogna quindi evitare di versarlo sulla pelle o sugli abiti. Usare guanti durante l'esecuzione dell'esperimento. Fare attenzione anche a manipolare l'acido acetico glaciale anche esso può provocare ustioni.

Dimostrazione

Le dimostrazioni (o l'esperienze) proposte consentono, in maniera molto semplice, di preparare alcuni esteri carbossilici il cui odore ricorda gli aromi d'alcuni frutti od oli essenziali. Inoltre, si illustra alcune tecniche atte a spostare un equilibrio chimico in cui è coinvolta l'acqua.

ACETATO di AMILE (p.e. 142 °C):

In una provetta si mescola 2 ml di 1-pentanol e 2 ml di acido acetico, alla miscela quindi si aggiunge 1 ml di acido solforico concentrato. L'aggiunta dell'acido solforico determina un rapido sviluppo di calore. Per ottenere una maggiore quantità dell'estere si scalda la provetta con il becco bunsen per alcuni minuti. Via via che la reazione procede si avvertirà l'aroma di pera.

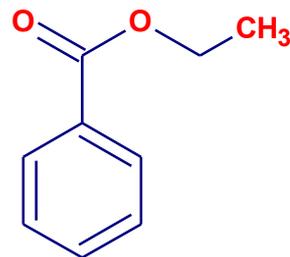
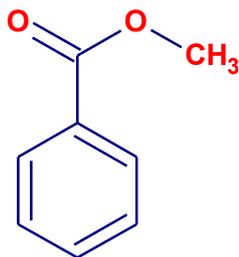


Dimostrazione

BENZOATO di METILE (p.e. 198 °C):

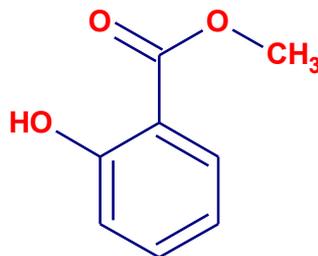
In una provetta si mescola 4 ml di metanolo e 1 g. di acido benzoico, alla miscela quindi si aggiunge 1,5 ml di acido solforico concentrato. L'aggiunta dell'acido solforico determina subito sviluppo di calore. La provetta è quindi riscaldata su fiamma moderata del becco bunsen, dopo pochi minuti si avverte un odore intenso dell'estere (olio di Niobe).

Operando nello stesso modo si può preparare il **benzoato di etile**, sostituendo il metanolo con l'etanolo anidro. Il benzoato di etile ricorda l'odore del garofano.



SALICILATO di METILE (p.e. 222 °C):

In una provetta si mescola 4 ml di metanolo e 2 g. di acido salicilico, alla miscela quindi si aggiunge 0,5 ml di acido solforico concentrato. La provetta è quindi riscaldata per circa 10 minuti su fiamma moderata del becco bunsen. Durante il riscaldamento si inizia ad avvertire l'odore dell'olio di gaulteria, che è costituito da salicilato di metile per il 95%.



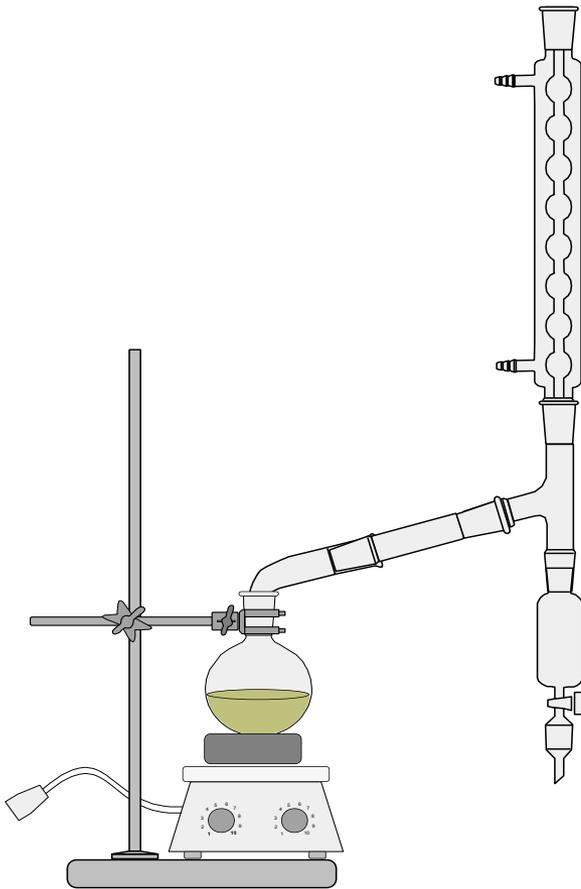
Dimostrazione

La reazione di esterificazione secondo **Fischer** è un equilibrio. Per ottenere alte rese di estere, in accordo con il **Principio di Le Châtelier**, è necessario usare un forte eccesso di uno dei due reagenti: l'alcool o l'acido. Un altro modo di incrementare la resa in estere è quello di rimuovere l'acqua come azeotropo usando l'apparecchiatura di **Dean-Stark**.

Estrattore di Acqua di Dean-Stark

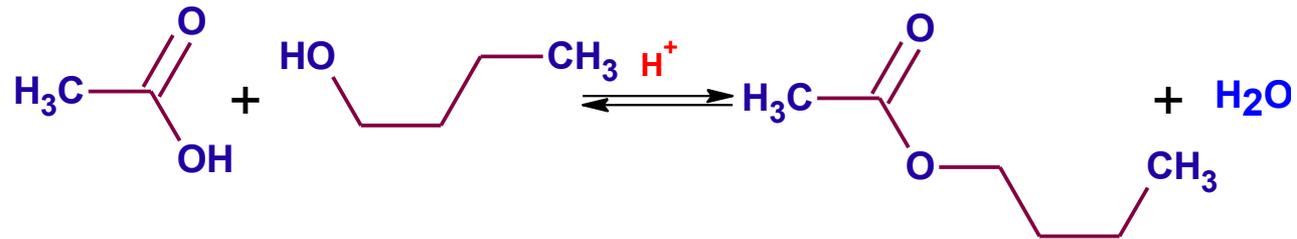
L'apparato consiste in un pallone da munito di ancoretta magnetica, collegato all'estrattore di **Dean-Stark** e di un refrigerante a ricadere. Tale dispositivo viene utilizzato tutte quelle volte che bisogna rimuovere l'acqua, per via azeotropica, dalla miscela di reazione per spostare l'equilibrio verso la formazione dei prodotti.

Quando la miscela è portata a riflusso i vapori salgono nel refrigerante e condensano ricadendo nella trappola di **Dean-Stark**. Se nei vapori distilla l'acqua come azeotropo, quando i vapori condensano l'acqua si separa, e nella trappola si forma un sistema liquido bifasico con l'acqua nella parte inferiore se è più densa della fase organica.

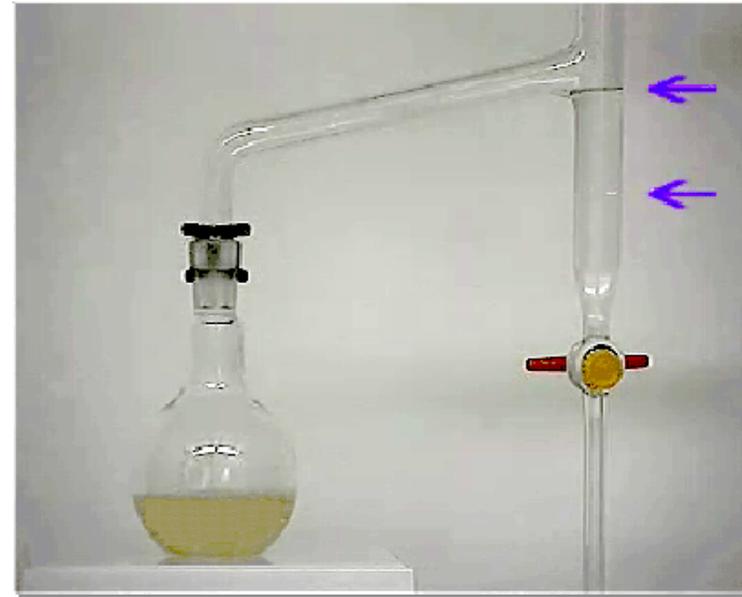


Dimostrazione

Esterificazione con estrazione di Acqua: Butilacetato



I vapori della miscela di reazione per la sintesi del butilacetato sono costituiti da $\approx 63\%$ di estere, $\approx 24\%$ di acqua, $\approx 8\%$ n-butanolo. Quando questi vapori condensano, nella trappola di **Dean-Stark** si formano due fasi liquide: la superiore costituita dal **86%** di acetato di butile, **11%** di butanolo e **3%** di acqua, lo strato inferiore è composto per il **97%** di acqua e tracce di alcool ed estere. Il dispositivo è fatto in maniera tale che la fase superiore può ritornare continuamente nel pallone di reazione. Questo permette di spostare continuamente l'equilibrio di esterificazione fino ad ottenere rese quantitative in estere.



Dimostrazione

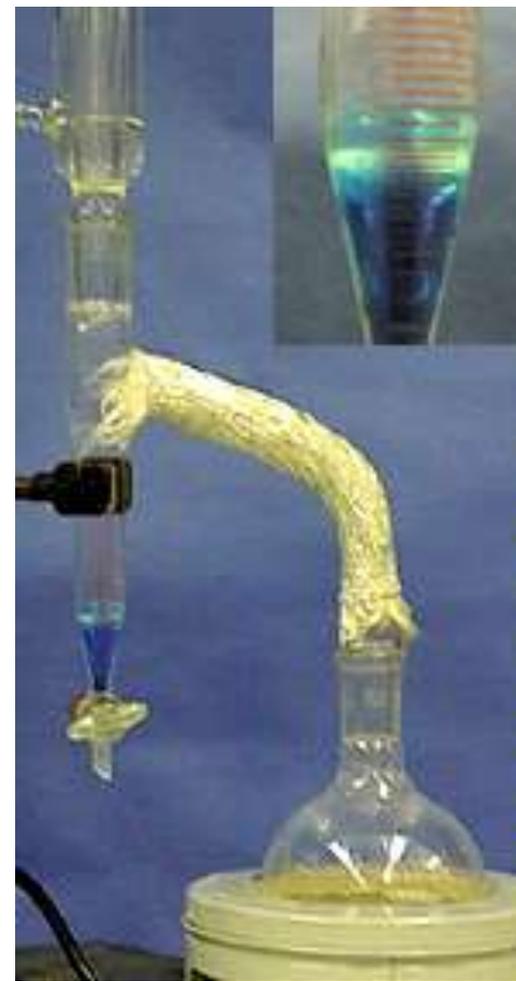
In un pallone da 250 ml vengono introdotti: 100 mL di 1-butanolo, 60 mL di acido acetico e 3 mL acido solforico concentrato (98%). Alla miscela di reazione si aggiungono alcuni ebollitori e si porta a riflusso. Il riscaldamento può essere realizzato tramite un classico mantello riscaldante o tramite un agitatore con piastra riscaldante. Dopo alcuni minuti di riflusso la trappola di Dean-Stark sarà piena di liquido che tenderà a separarsi in due fasi.

Per verificare che la fase inferiore sia costituita da acqua, si preleva dal rubinetto inferiore alcune gocce di liquido e le si aggiungono ad una provetta contenente $\text{CoCl}_2 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$ sciolto in etanolo anidro. Il cloruro di cobalto in soluzione alcolica è blu-cobalto, per aggiunta di acqua il colore diventa rosa. Il cambiamento di colore è legato alla variazione della sfera di coordinazione.



Cloro complesso
blu

Acqua complesso
rosa



Dimostrazione

Materiale occorrente:

- Olio di oliva o olio di altri semi;
- NaOH o KOH soluzione 8M;
- Cloruro di sodio;
- Becker da 100/200 ml una bacchetta di vetro;
- Becco bunsen, treppiede e rete metallica o altra fonte di calore come una piastra magnetica riscaldante.

ATTENZIONE: Avere cura nel manipolare le soluzioni basiche perché sono fortemente caustiche.

Dimostrazione

Reazione di saponificazione:

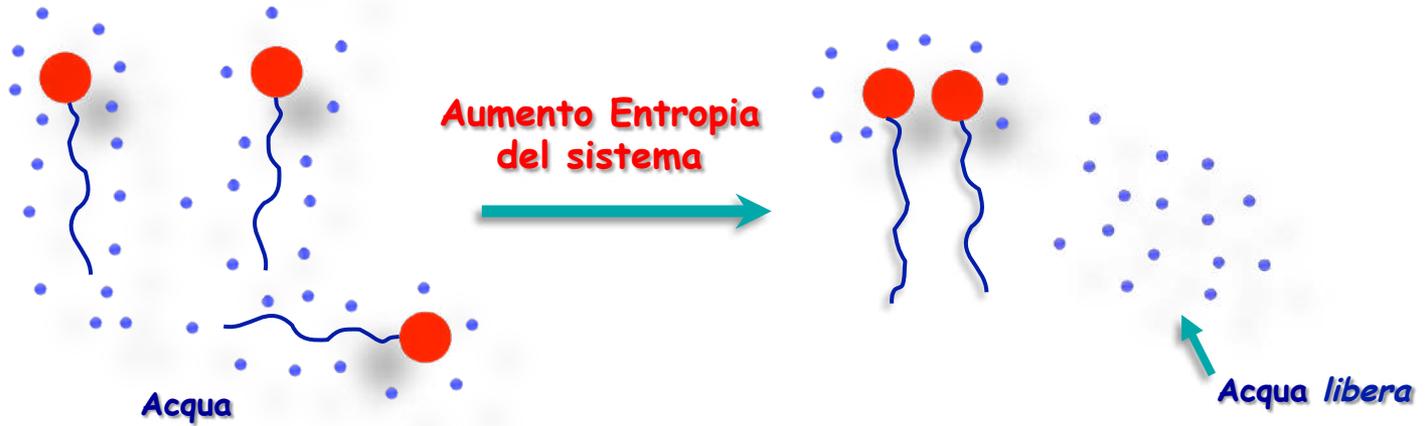
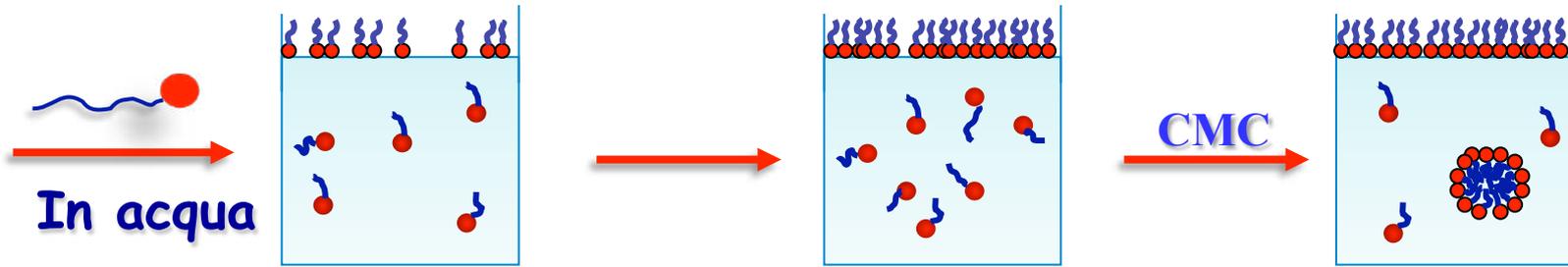
La reazione di un *trigliceride* con una **soluzione basica** (*idrossido di sodio* o di *potassio*) porta alla formazione di un sale sodico (potassico) di un acido grasso. Tale prodotto è un **sapone**. I saponi sono duri quando si tratta di sali sodici e molli quando si tratta di sali potassici.

In un becker da 100/200 ml. si versano 10 mL di **olio di oliva** (o di *semi*) e 5 mL di **idrossido di sodio** 8 M. Si aggiungono 10 mL di *acqua* distillata e si porta il beaker su una reticella posta su un bunsen, procedendo ad un lento e cauto riscaldamento. (se si dispone di una piastra magnetica riscaldante è meglio del becco bunsen)

Si agita, aggiungendo acqua se questa evapora, fino a che la saponificazione non si è completata. Quando si osserva la comparsa di schiuma e la completa assenza di gocce di olio, si aggiunge **cloruro di sodio** per favorire l'aggregarsi del sapone e la sua separazione dall'acqua (**salting out**). Si lascia raffreddare e si recupera il sapone formatosi.



Saponi e Tensioattivi



Dimostrazione

Potere detergente dei saponi:

Lo sporco di natura lipofila viene aggredito dalle code idrofobiche e ridotto in micro-gocce dove le stesse code affondano; le particelle sono disperse nell'acqua per mezzo delle teste idrofiliche. L'azione meccanica aiuta il completo distacco dello sporco dalla superficie.

Per verificare l'azione detergente di un **anfifilo**, si preparano due provette contenenti ciascuna 5 mL di *acqua* distillata e **5/10 gocce di olio**. In una delle due provette si aggiunge una piccola quantità di *sapone*. Si agitano entrambe le provette e si nota che nella prima provetta, quella senza il sapone, si ha stratificazione dell'olio sull'acqua, mentre nella seconda provetta, quella contenente il sapone, si ha una omogenea dispersione delle particelle dell'olio nell'acqua.

Le proprietà detergenti dipendono, quindi, dalla capacità del sapone di formare emulsioni in cui le molecole del sapone stesso "**confinano**" le particelle di sporco in un involucro solubile in acqua che ne permette la dispersione.



Concetti ed Aspetti Correlati

- ❖ **FUNZIONE ESTEREA**
- ❖ **COMPORAMENTO CHIMICO**
- ❖ **DERIVATI ACILICI**
- ❖ **GRASSI, OLI & CERE**
- ❖ **REAZIONE DI IDROLISI**
- ❖ **SAPONIFICAZIONE, SAPONI, DETERGENZA**
- ❖ **CATALISI OMOGENEA**
- ❖ **SAPORI ED AROMI**
- ❖ **ADDITIVI ALIMENTARI**
- ❖ **Ecc.**