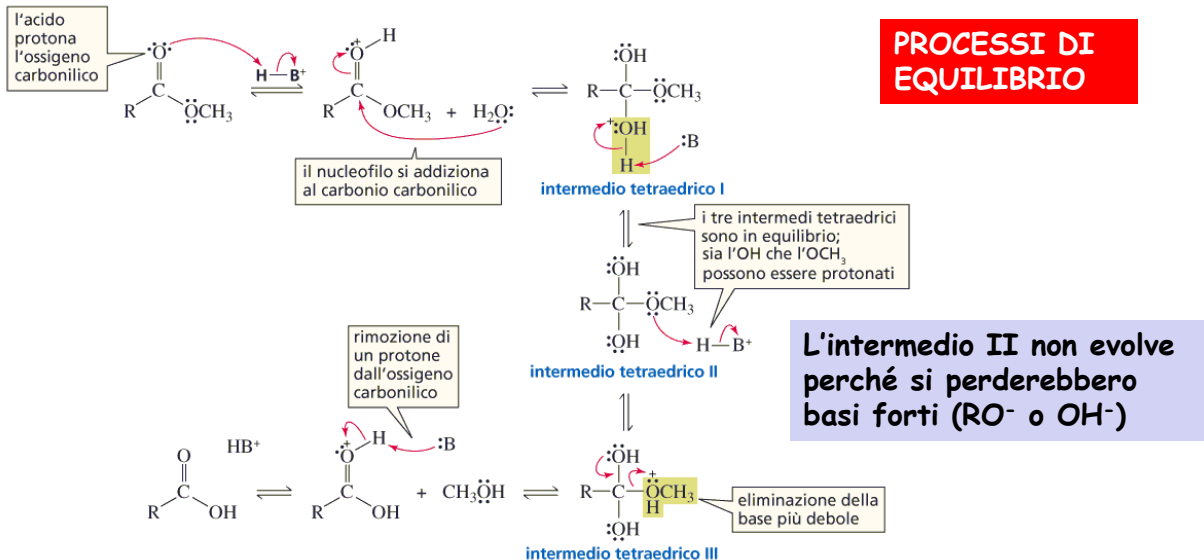


Meccanismo dell'idrolisi acido-catalizzata degli esteri

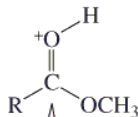
MECCANISMO DELL'IDROLISI ACIDO-CATALIZZATA DI UN ESTERE



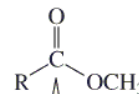
Il ruolo degli acidi come catalizzatori dell'idrolisi degli esteri

La protonazione dell'ossigeno **carbonilico** genera un elettrofilo più reattivo per la maggiore lacuna elettronica al carbonio

la protonazione dell'ossigeno carbonilico aumenta la reattività del carbonio carbonilico all'addizione nucleofila

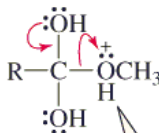


più propenso all'addizione di un nucleofilo

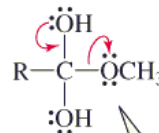


meno propenso all'addizione di un nucleofilo

La protonazione dell'ossigeno **carbossilico** favorisce la evoluzione dell'intermedio in quanto genera una base più debole (alcol) ed un migliore gruppo uscente rispetto all'alcolato

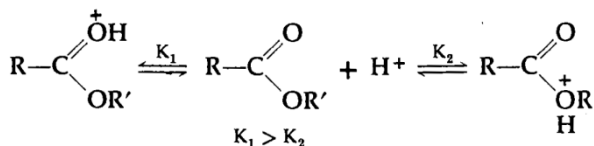


gruppo uscente nell'idrolisi acido-catalizzata di un estere

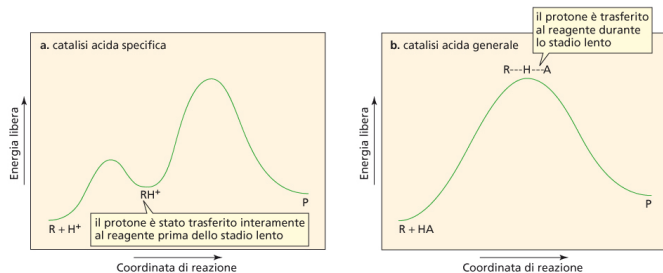


gruppo uscente nell'idrolisi di un estere non catalizzata da un acido

Qual è il più basico degli ossigeni ? Perché ?

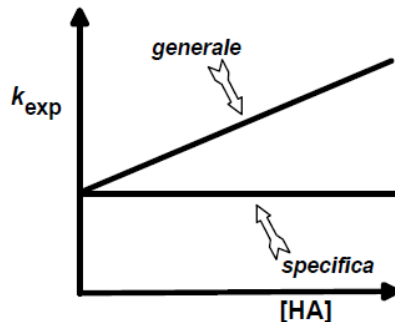


Catalisi acida generale e specifica



▲ Figura 24.3

(a) Diagramma della coordinata di reazione per una reazione con catalisi acida specifica. Il protone è trasferito interamente al reagente prima dell'inizio dello stadio lento della reazione (R = reagente; P = prodotto).
(b) Diagramma della coordinata di reazione per una reazione con catalisi acida generale. Il protone è trasferito parzialmente al reagente a livello di stato di transizione dello stadio lento della reazione.

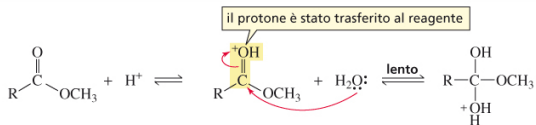


La catalisi acida generale dipende dalla concentrazione di TUTTI gli acidi presenti. Per distinguere sperimentalmente tra i due tipi di catalisi, si misurano le velocità di reazione a pH ed a forza ionica costante, ma con concentrazioni di tampone crescenti

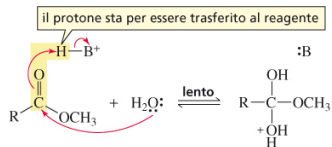
La differenza tra i due tipi di catalisi è solo nel **grado di trasferimento del protone allo stato di transizione** nello stadio lento (rate-determining). Un catalizzatore acido specifico deve essere sufficientemente forte da trasferire completamente il protone prima dello stadio lento

La catalisi acida generale e specifica nell'idrolisi degli esteri

attacco dell'acqua acido-catalizzato in modo specifico

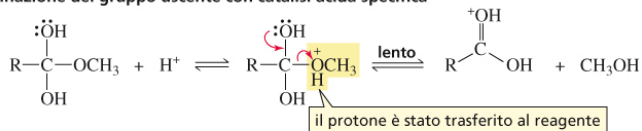


attacco dell'acqua acido-catalizzato in modo generale

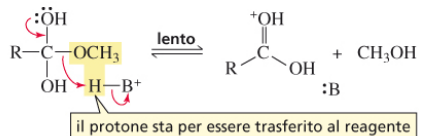


Bruice

eliminazione del gruppo uscente con catalisi acida specifica



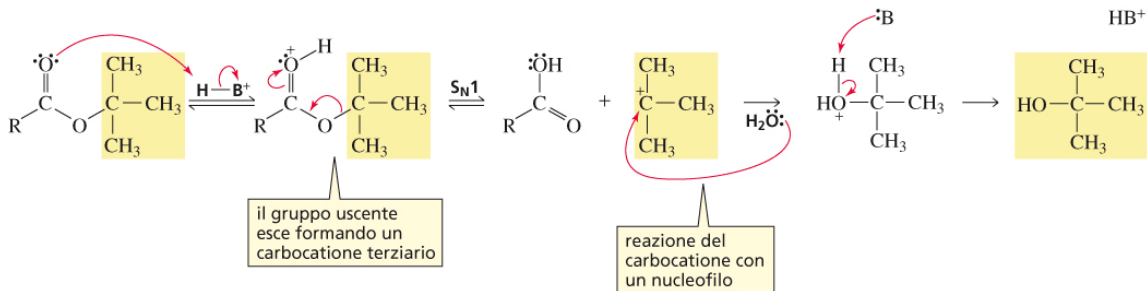
eliminazione del gruppo uscente con catalisi acida generale



Bruice

Idrolisi di esteri con gruppi alchilici terziari: reazione S_N1

MECCANISMO DELL'IDROLISI DI UN ESTERE CON UN GRUPPO ALCHILICO TERZIARIO

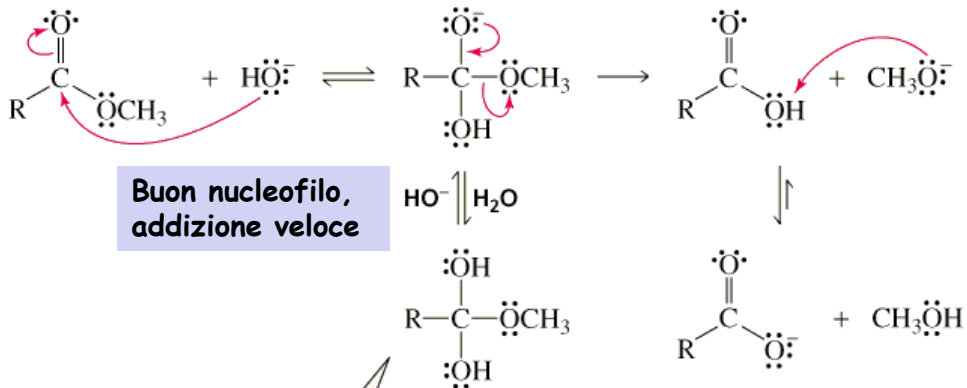


La protonazione dell'ossigeno carbonilico genera un buon gruppo uscente (acido carbossilico) che invece di addizionare H_2O si allontana.

Si genera un carbocatione terziario (relativamente stabile) che reagisce con l'acqua o altri nucleofili nel mezzo (meccanismo S_N1)

Meccanismo dell'idrolisi degli esteri promossa da basi

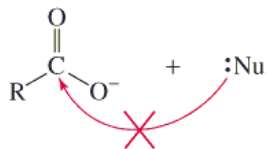
MECCANISMO DELL'IDROLISI DI UN ESTERE FAVORITA DA IONI IDROSSIDO



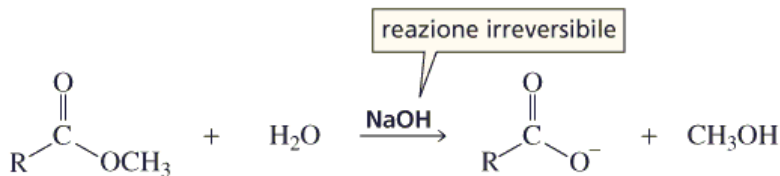
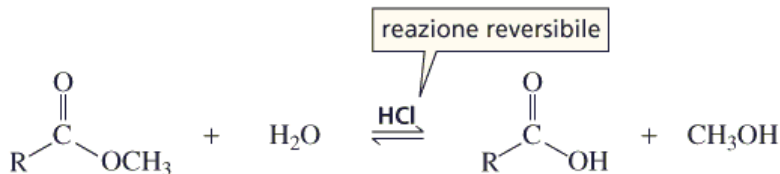
Buon nucleofilo,
addizione veloce

in una soluzione basica la
sua concentrazione è bassa

La reazione nel complesso è **IRREVERSIBILE** perché nell'ultimo stadio si forma lo ione carbossilato carico negativamente che non è sufficientemente elettrofilo da subire attacco da parte di nucleofili

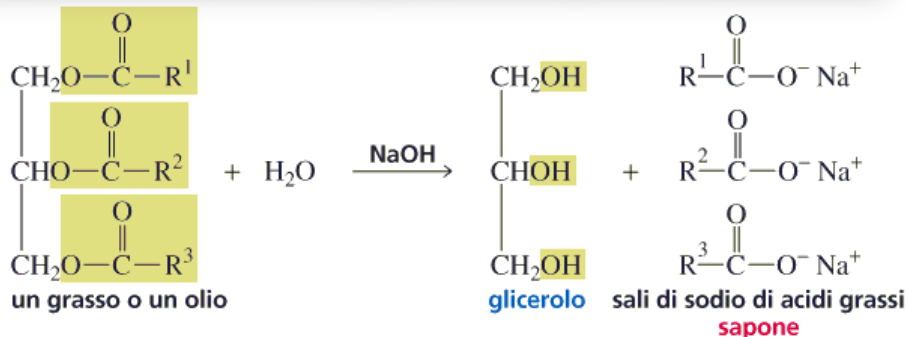


Aspetti meccanicistici dell'idrolisi degli esteri promossa da basi

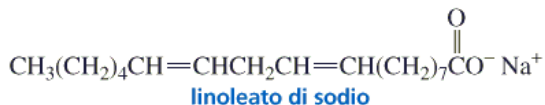
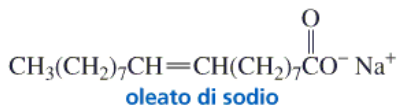


- 1) Reazione irreversibile a differenza dell'idrolisi catalizzata da acidi, che è di equilibrio;
- 2) Reazione «promossa» e non «catalizzata» da basi perché al termine la base viene consumata

Esteri naturali del glicerolo: grassi ed oli

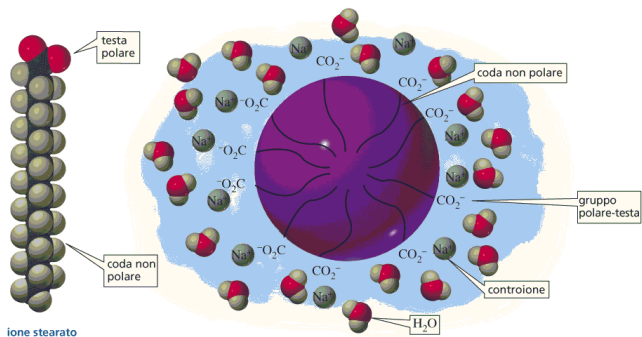


L'idrolisi basica degli esteri è detta saponificazione perché può generare saponi se applicata a grassi ed oli (esteri naturali del glicerolo o 1,2,3-propantriolo)

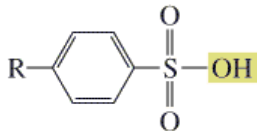


Saponi: Sali di sodio o di potassio di acidi carbossilici a lunga catena (acidi grassi).

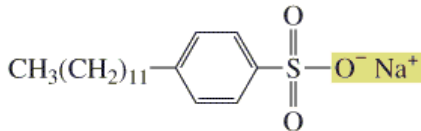
Saponi e detergenti sintetici: il problema delle acque «dure»



▲ **Figura 17.4**
In soluzione acquosa, il sapone forma micelle con le teste polari (ioni carbossilato) rivolte verso la superficie e le code non polari (gruppi R degli acidi grassi) rivolte verso l'interno.



acido benzensolfonico

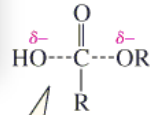


detergente

Verifica

- Qual è il ruolo dei protoni nell'idrolisi acida degli esteri ? E' un processo reversibile o irreversibile ?
- Cosa si intende per catalisi acida generale e specifica ? Qual è la differenza ? Come si determina sperimentalmente ?
- Qual è il meccanismo di idrolisi acida degli esteri di alcoli terziari ?
- Qual è il meccanismo di idrolisi basica degli esteri ? E' un processo reversibile o irreversibile ? Perché?
- Che cosa è il glicerolo ? Quali sono gli esteri naturali del glicerolo ?
- Qual è la differenza tra saponi e detergenti ?

Il meccanismo di idrolisi basica degli esteri: evidenze sperimentali



stato di transizione per un ipotetico meccanismo di sostituzione diretta a singolo stadio

