

OSSIDAZIONE DEL CUMENE

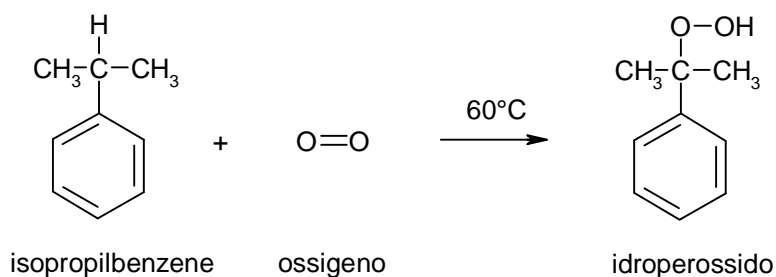
Esistono molecole organiche che possono reagire con ossigeno anche a bassa temperatura producendo idroperossidi senza che la reazione porti a CO₂ e H₂O come nelle normali combustioni. Queste molecole devono possedere un carbonio benzilico o allilico sul quale sappiamo che si possono formare radicali particolarmente stabili.

Due esempi molto noti di ossidazione con ossigeno a bassa temperatura sono:

a) ossidazione dell'isopropilbenzene (reazione utilizzata nella sintesi industriale del fenolo)

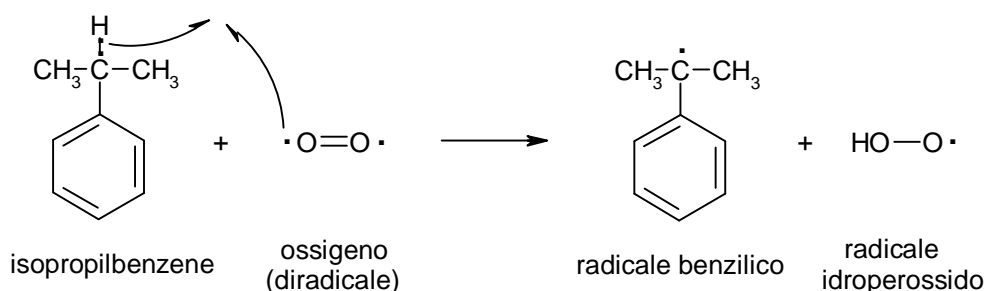
b) autoossidazione degli acidi grassi poliinsaturi (reazione che porta all'irrancidimento)

Esaminiamo dapprima la reazione di ossidazione dell'isopropilbenzene (chiamato anche cumene):

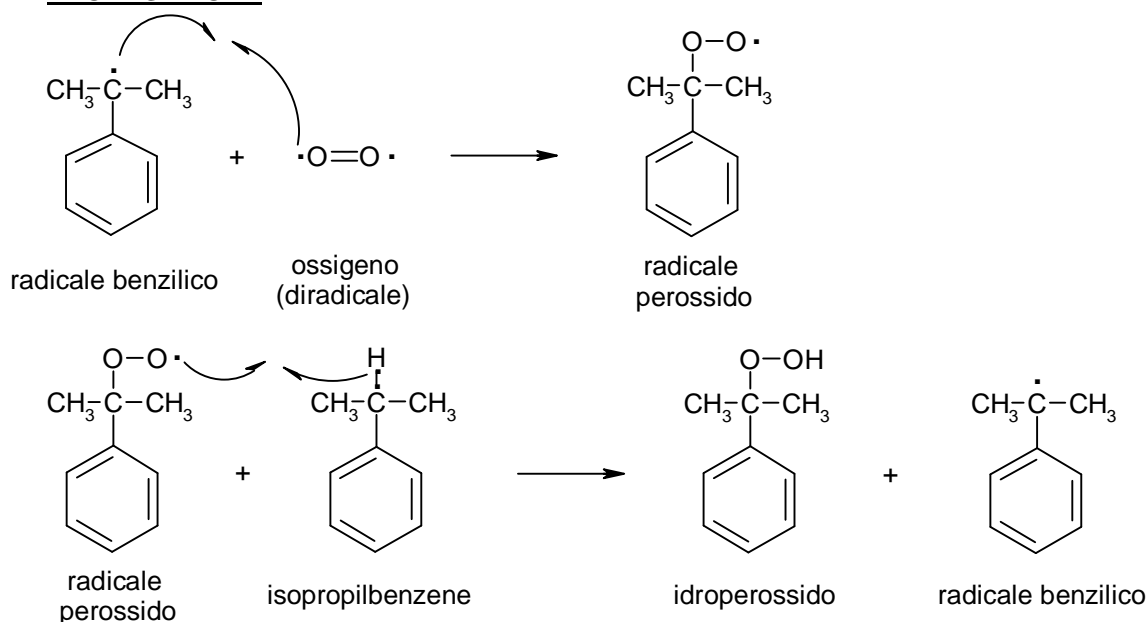


La reazione procede per via radicalica con il seguente meccanismo:

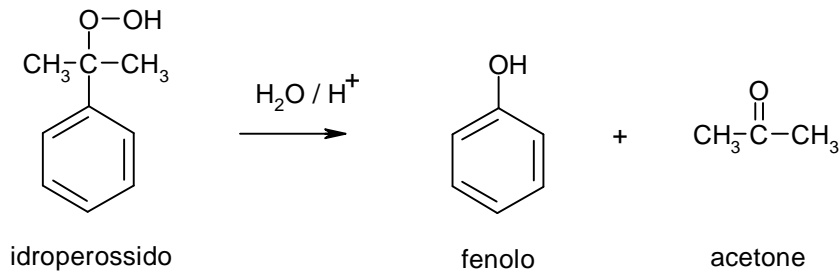
INIZIO



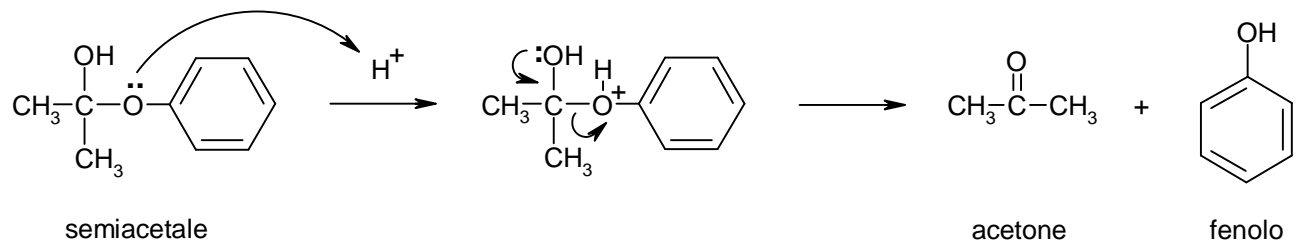
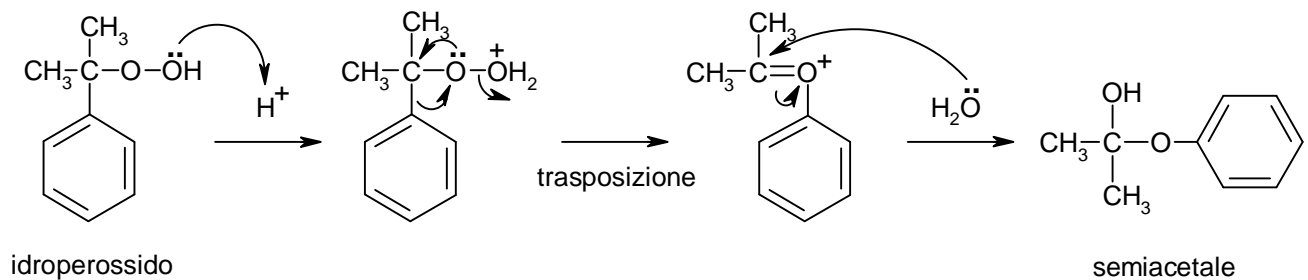
PROPAGAZIONE



Nella produzione industriale del fenolo, l'idroperossido così ottenuto viene fatto reagire in ambiente acquoso acido formando fenolo e acetone in una reazione che avviene in condizioni blande e senza sottoprodotti.



Il meccanismo di questa reazione è fondato sulla instabilità del legame ossigeno-ossigeno che in ambiente acido si rompe in modo eterolitico provocando una trasposizione dell'idroperossido che forma un semiacetale che, scindendosi, libera il chetone e l'alcol.

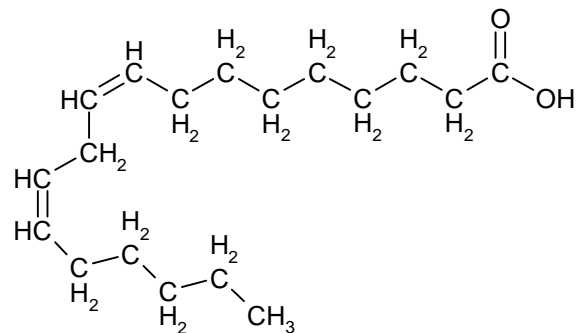


AUTOOSSIDAZIONE DEGLI ACIDI GRASSI

La reazione di autoossidazione degli acidi grassi in presenza di O_2 avviene lentamente a temperatura ambiente e provoca l'irrancidimento degli oli alimentari.

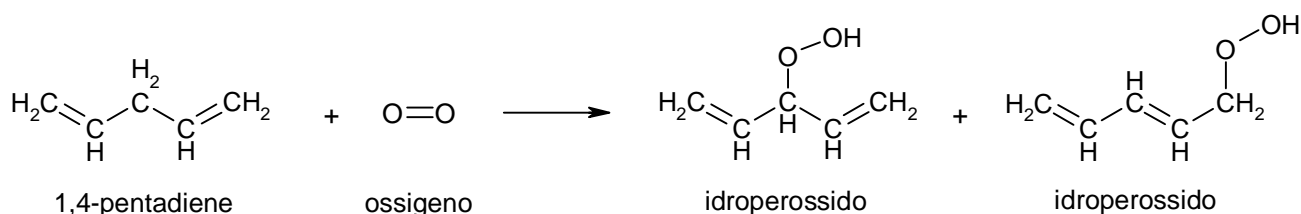
La stessa reazione può avvenire anche nelle nostre cellule dove l'ossigeno può ossidare gli acidi grassi che costituiscono i fosfolipidi della membrana cellulare. Poiché questa reazione è a catena, porterebbe alla ossidazione di un numero molto alto di acidi grassi con conseguenze disastrose per la cellula. Per questo le nostre cellule dispongono di un potente agente antiossidante, la vitamina E, in grado di bloccare sul nascere le reazioni radicaliche. La vitamina E è presente anche nell'olio d'oliva e negli oli di semi.

Un tipico acido grasso poliinsaturo è l'acido linoleico ($C_{18}^{==}$):



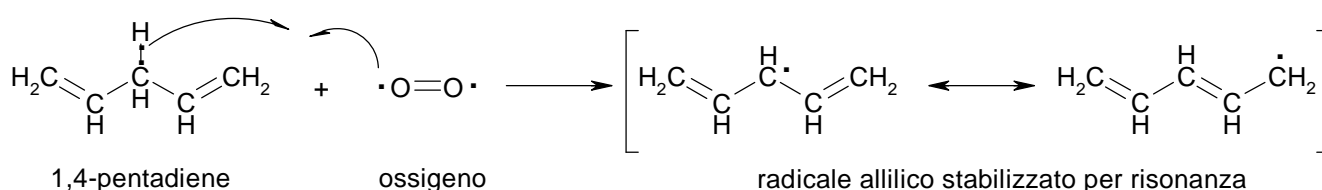
acido linoleico

Qui vedremo la reazione su una molecola più piccola che è costituita solo dalla porzione dienica dell'acido linoleico, l'1,4-pentadiene.

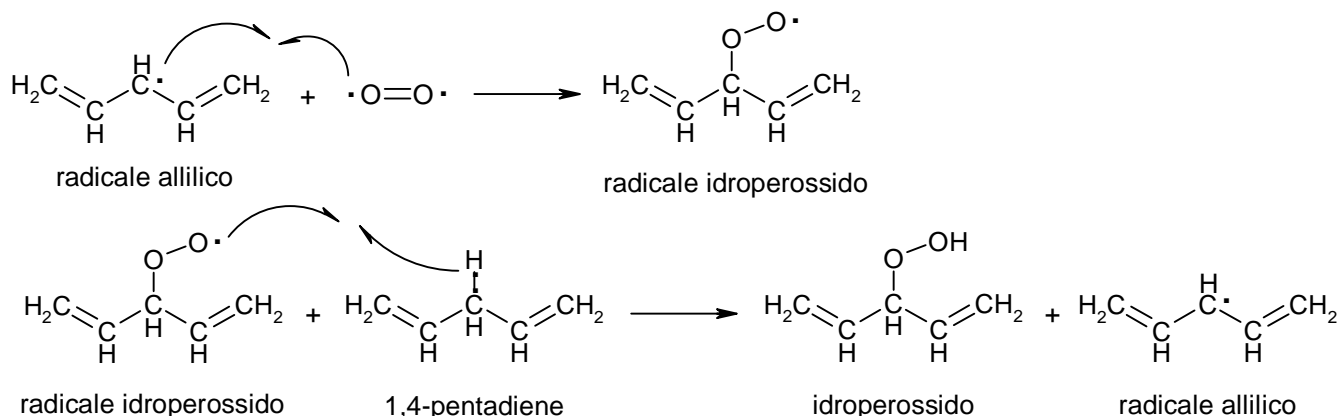


Il meccanismo di reazione è identico a quello visto prima per l'isopropilbenzene, l'unica cosa da notare è che si ottengono due diversi idroperossidi perché i due doppi legami possono isomerizzare, da isolati a coniugati, grazie alla risonanza nell'intermedio radicalico.

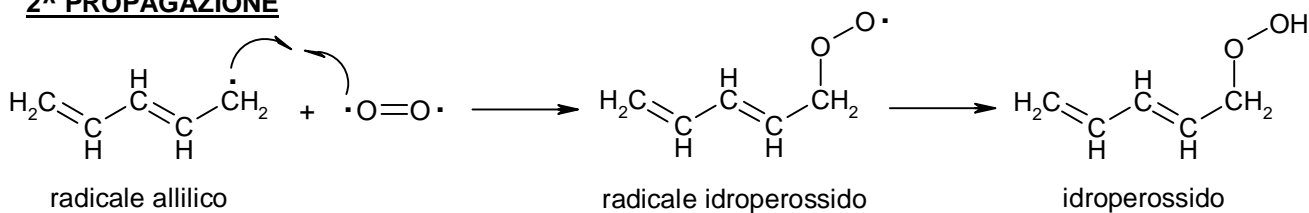
INIZIO



PROPAGAZIONE



2^a PROPAGAZIONE



La ricerca dei perossidi negli oli alimentari è un'analisi che può rivelare un iniziale irrancidimento. Il perossido è una molecola reattiva, si degrada spezzando la catena di atomi di carbonio e formando due frammenti, due aldeidi, responsabili dell'odore pungente dell'olio rancido.

