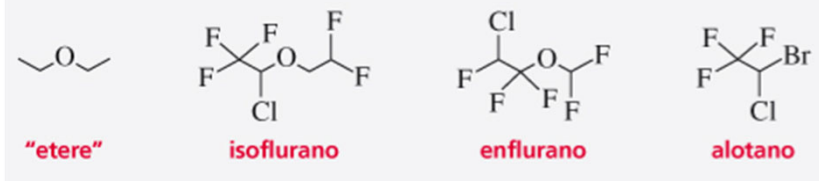


ETERI



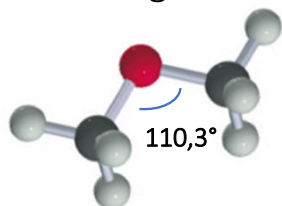
Argomenti trattati:

Gli eteri: nomenclatura, proprietà chimico-fisiche, reazione di sostituzione nucleofila. Gli epossidi: sostituzione nucleofila.

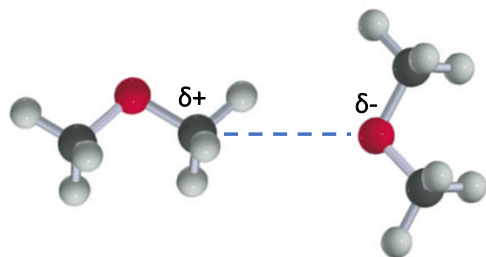
I tioli

Bruice: cap. 9 (paragrafi 6-9, 11)

Orbitali sp^3 dell'ossigeno formano legami σ con C



Angolo di legame molto vicino all'angolo tetraedico $109,5^\circ$

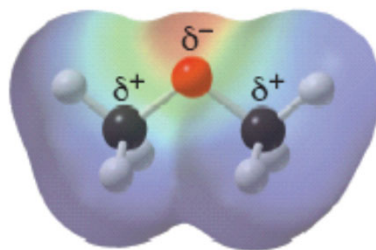


Ingombro sterico impedisce interazioni tra cariche parziali



T_{eb} eteri più basse di quelle degli alcoli di peso molecolare comparabile

PROPRIETÀ



O porta parziale carica – ognuno dei C legati una parziale carica +
(sono SOLO ACCETTORI di legami idrogeno)

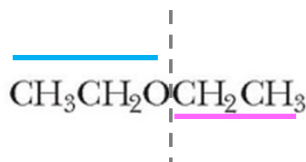
debole momento di dipolo

TABELLA 8.3 Punti di ebollizione e solubilità in acqua di alcuni eteri e alcoli con pesi molecolari simili

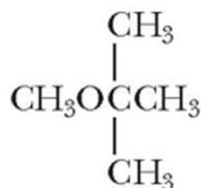
Formula di struttura	Nome	Peso molecolare	Punto di ebollizione (°C)	Solubilità in acqua
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	Etanolo	46	78	Infinita
CH_3OCH_3	Etere dimetilico	46	-24	7.8 g/100 g
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	1-Butanolo	74	117	7.4 g/100 g
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$	Etere dietilico	74	35	8 g/100 g
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	1-Pentanolo	88	138	2.3 g/100 g
$\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	1,4-Butandiolo	90	230	Infinita
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$	Etere butil metilico	88	71	Scarsa
$\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$	Etere dimetilico del glicole etilenico	90	84	Infinita
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$				Insolubile
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$				8 g/100 g di acqua
$\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$				Solubile in tutte le proporzioni

NOMENCLATURA IUPAC

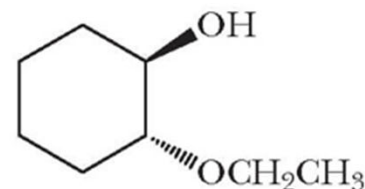
Si sceglie la CATENA di atomi di C PIÙ LUNGA come alcano di riferimento e si indica il GRUPPO -OR COME SOSTITUENTE ALCOSSILICO



Etossietano
(etere dietilico)



2-Metil-2-metossipropano
(etere *terz*-butilmetilico)



(1*R*,2*R*)-2-Etossicicloesano

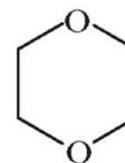
gli eteri ciclici sono generalmente noti con i loro NOMI COMUNI



Ossido di etilene



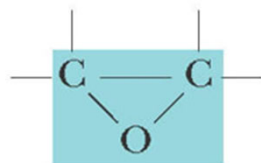
Tetraidrofurano (THF)



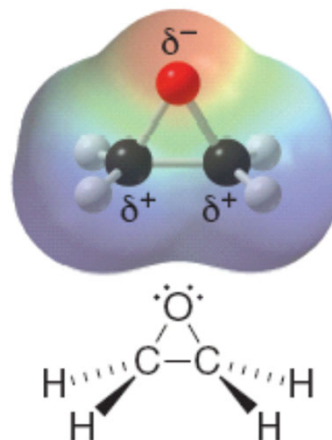
1,4-Diossano

Hanno buone proprietà solventi e inerzia verso le reazioni chimiche,
OTTIMI SOLVENTI da utilizzare in molte reazioni organiche

Un esempio particolare di eteri sono gli **EPOSSIDI**, composti ciclici in cui l'atomo di O è a ponte tra 2 atomi di C



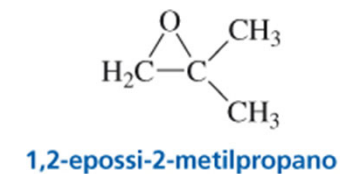
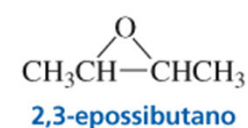
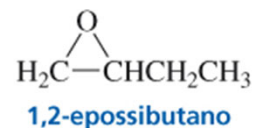
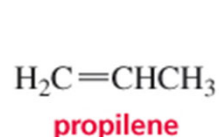
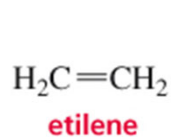
Gruppo funzionale di un epossido



La tensione di anello rende gli **EPOSSIDI** molto reattivi

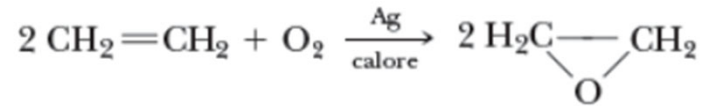
NOMENCLATURA

dall'**ALCHENE** corrispondente (con un doppio legame al posto dell'ossigeno) + **OSSIDO** o dall'**ALCANO** con prefisso **EPOSSI** e indicando la posizione del ciclo

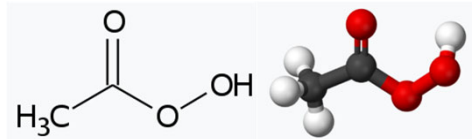


Sintesi degli epossidi

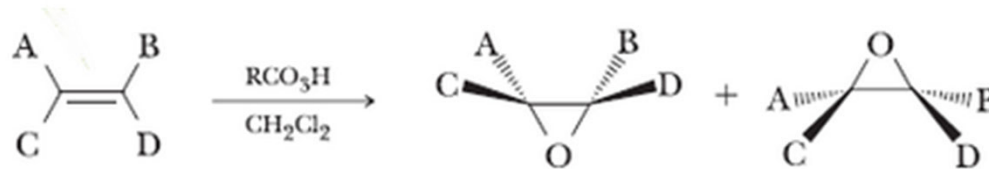
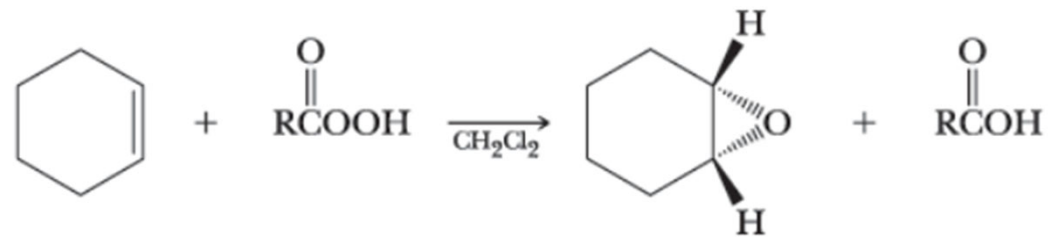
su scala industriale:



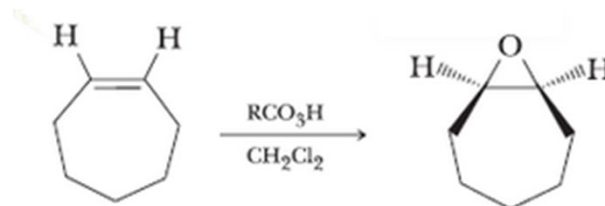
su scala di laboratorio:



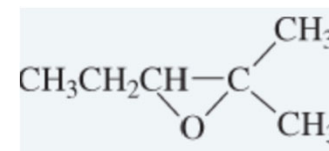
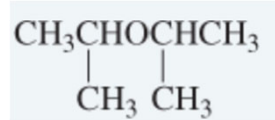
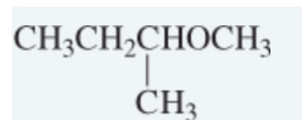
acido peracetico



Ritenzione della stereochimica intorno al doppio legame



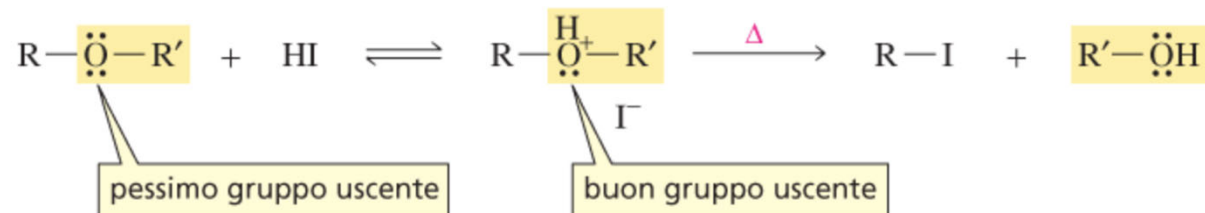
Assegna il nome IUPAC ai seguenti composti:



Disegna la formula di struttura dei seguenti composti:

- 3-metil-epossicicloesano
- Etossi-2,2-dimetilbutano
- 2-metilpropossiesano

SOSTITUZIONE NUCLEOFILA DEGLI ETERI

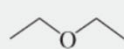


Il gruppo OR caratteristico degli eteri e quello OH degli alcoli hanno circa la stessa basicità, poiché i loro acidi coniugati hanno valori simili di pKa

Il meccanismo di reazione è funzione del substrato
(dipende cioè dalla struttura dell'etere)

gli acidi alogenidrici sono gli unici reagenti che reagiscono con eteri
gli eteri sono frequentemente utilizzati come solventi

Tabella 9.1 Alcuni eteri adoperati come solventi



etere etilico
"etere"



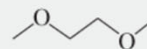
tetraidrofurano
THF



tetraidropirano
THP



1,4-diossano

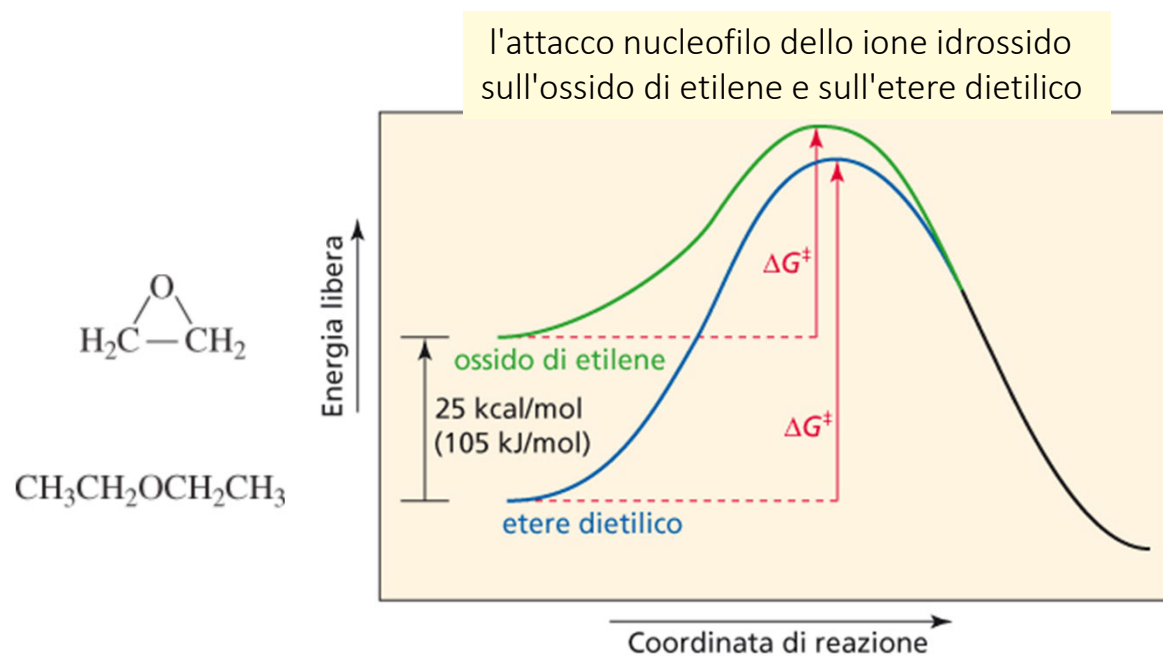


1,2-dimetossietano
DME



terz-butil metil etere
MTBE

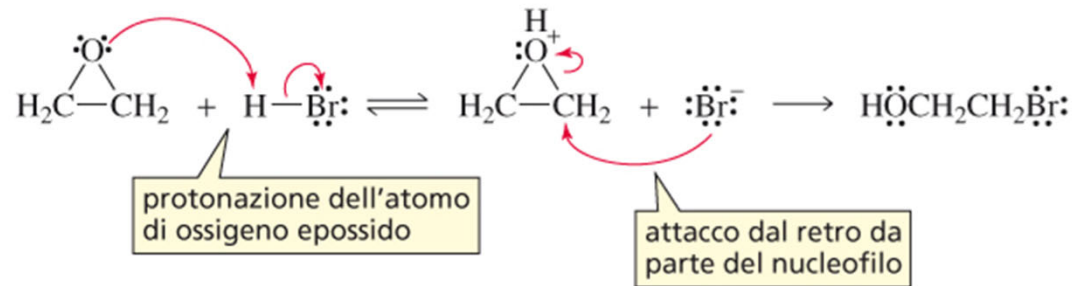
Nelle reazioni di sostituzione nucleofila epossidi e eteri hanno lo stesso gruppo uscente...ma
gli **EPOSSIDI SONO MOLTO PIÙ REATTIVI**



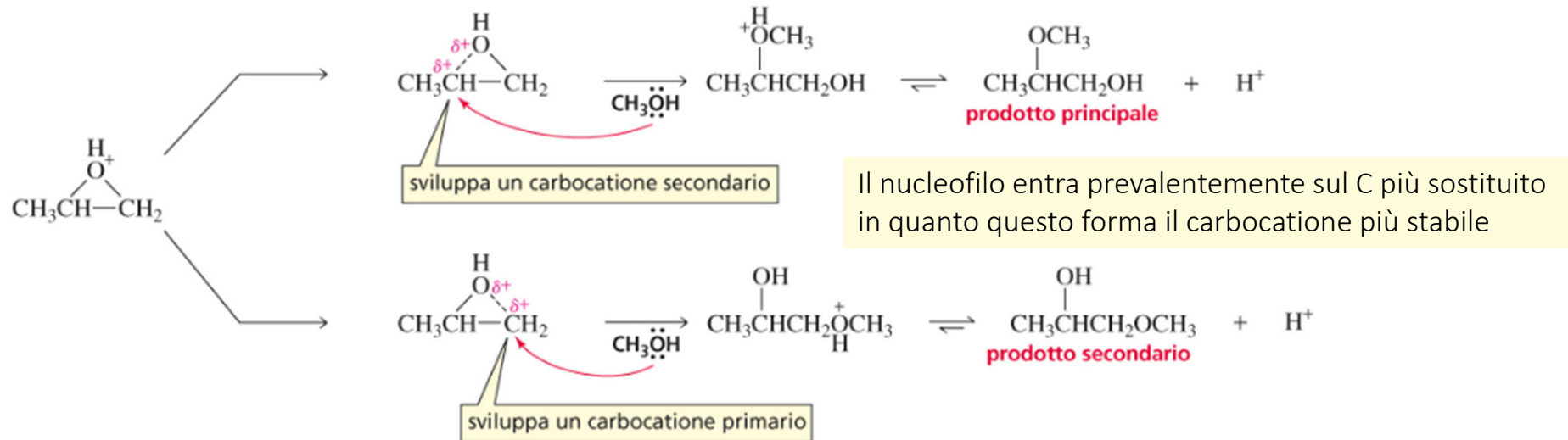
nella sostituzione nucleofila sull'eossido, si ha rilascio di energia dovuta
alla **tensione di anello**

Condizioni acide

Avviene a **T ambiente**
EPOSSIDO PIÙ REATTIVO DELL'ETERE



Se l'eossido presenta sostituenti diversi :



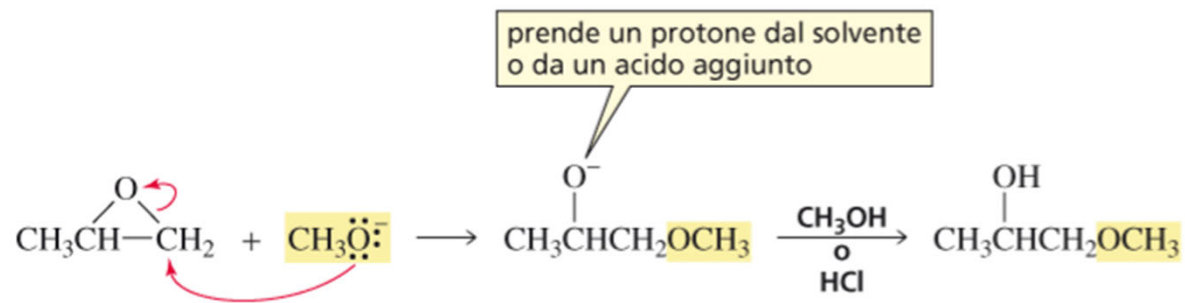
REAZIONE REGIOSELETTIVA

Uno dei legami C-O comincia a rompersi prima che il nucleofilo attacchi, sviluppando una carica parziale + sul C.

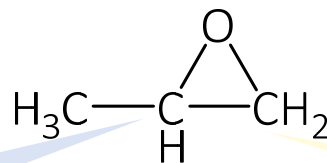
Il carbocatione NON è aperto, mantiene un parziale legame con O!

L'attacco del nucleofilo avviene sempre dalla parte opposta all'O

Condizioni neutre o basiche



in condizioni acide il nucleofilo attacca preferenzialmente il C più sostituito

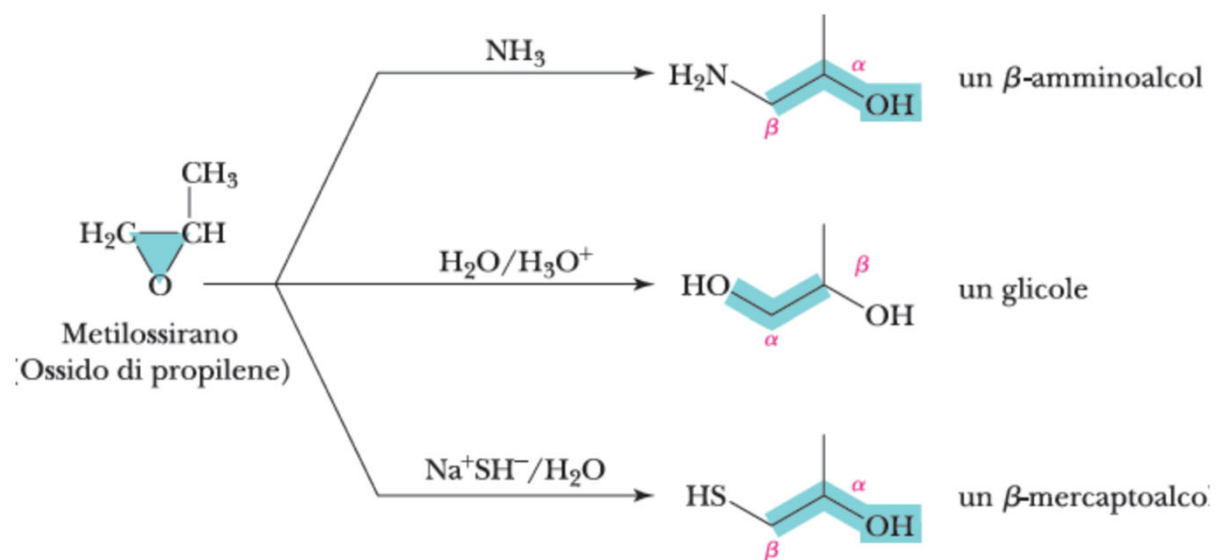


sito di attacco nucleofilo in **condizioni acide**

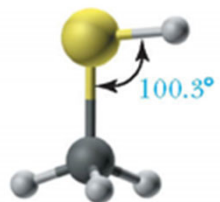
in condizioni neutre o basiche il nucleofilo attacca preferenzialmente il C meno ingombrato stericamente

sito di attacco nucleofilo in **condizioni basiche**

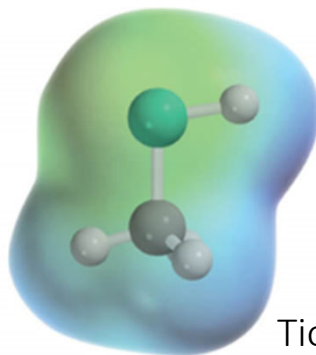
A partire da un epossido si possono ottenere molecole contenenti diversi gruppi funzionali (in funzione del nucleofilo che porta ad apertura dell'anello dell'eossido)



TIOLI o MERCAPTANI



angolo leggermente più piccolo dell'angolo tetraedrico

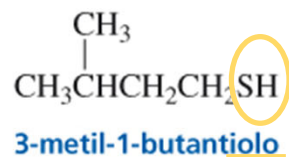


S meno elettronegativo di O
TIOLI NON DANNO LEGAMI H
T_{eb} più basse degli alcoli corrispondenti

Tioli a basso peso molecolare hanno odore molto pungente

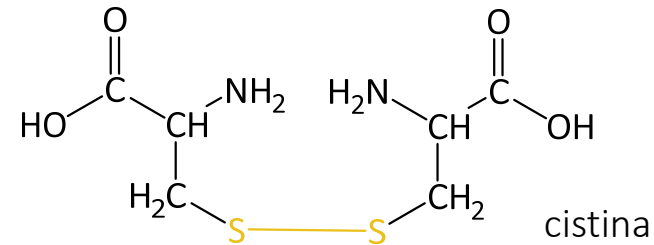
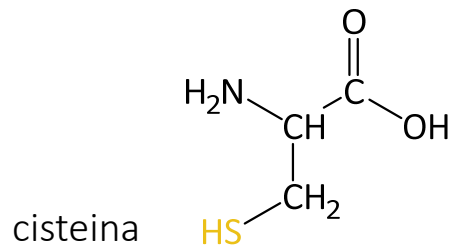
NOMENCLATURA IUPAC

Si sceglie la CATENA di atomi di C PIÙ LUNGA contenente il gruppo **-SH** come alcano di riferimento (il finale -o dell'alcano viene sostituito con **-tiolo**)

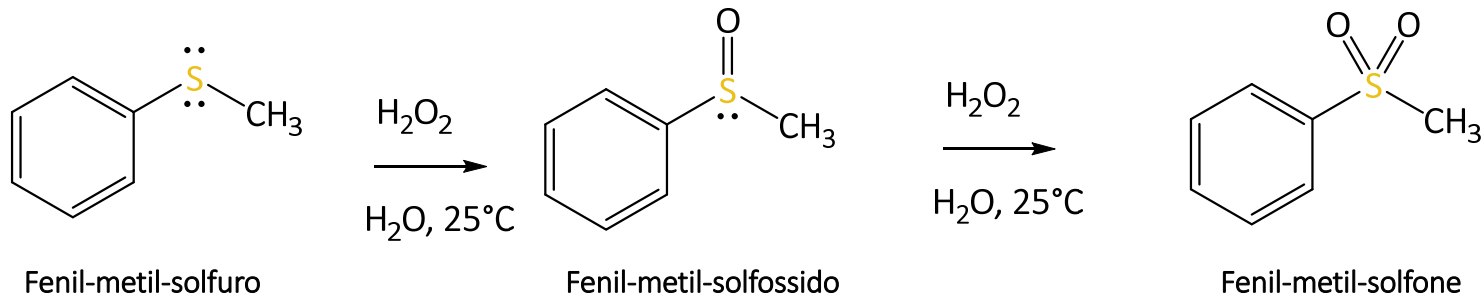


In composti contenenti anche altri gruppi funzionali, la presenza del gruppo **-SH** viene indicata con il prefisso **mercapto-**.

- ✓ I tioli sono acidi più forti dei corrispondenti alcoli (H_2O pKa 16; H_2S pKa 7)
- ✓ I tiolati (RS^-) sono nucleofili migliori dei corrispondenti alcolati specie in solventi protici dove sono meno solvatati e liberi di reagire.
- ✓ I tioli vengono facilmente ossidati a disolfuri



I **SOLFURI** (o TIOETERI) sono gli analoghi solforati degli eteri, a differenza degli eteri vengono facilmente ossidati a solf-ossidi e solf-oni



Diversamente dagli eteri, i SOLFURI SONO BUONI NUCLEOFILI

