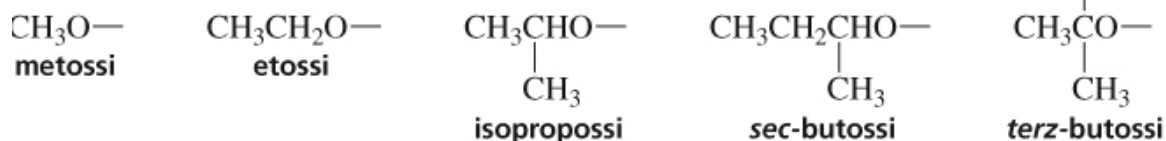
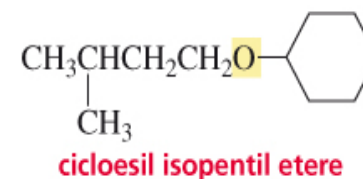
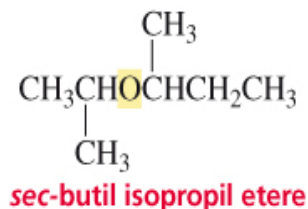
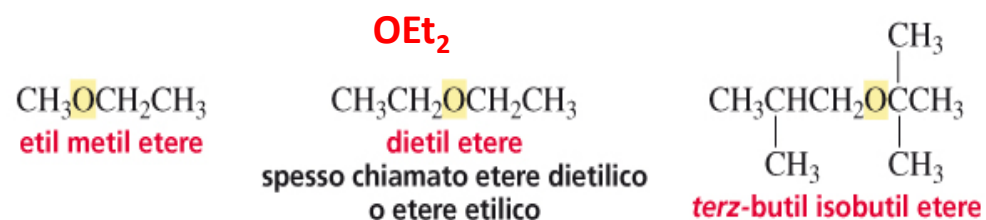
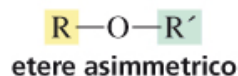
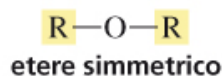


ETERI ed EPOSSIDI

ETERI ED EPOSSIDI

I nomi d'uso degli eteri sono formati dai nomi dei due sostituenti alchilici (in ordine alfabetico) seguiti dalla parola "etere". Gli eteri più semplici sono sempre chiamati con il loro nome d'uso.



Secondo il sistema IUPAC, un etere è un alcano con un sostituito RO. Il nome del sostituito si ottiene sostituendo il suffisso "ile" dei gruppi alchilici con "ossi"

etile CH_3CH_2- etossi $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}-$

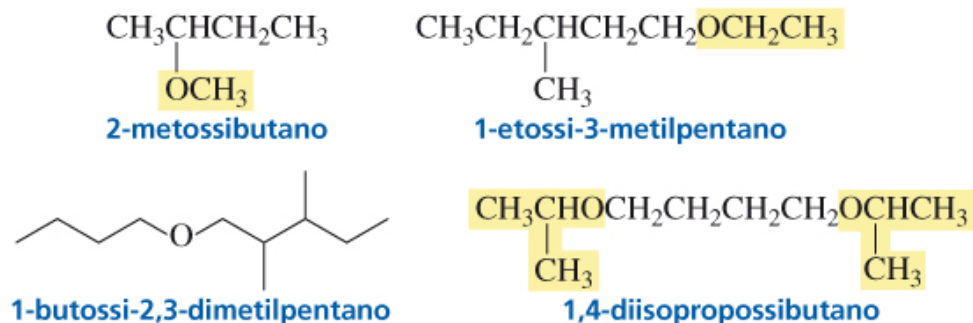
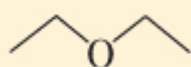


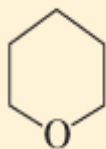
Tabella 10.2 Alcuni eteri sono usati come solventi



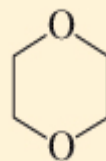
dietil etere
"etere"



tetraidrofurano
THF



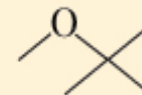
tetraidropirano
THP



1,4-diossano



1,2-dimetossietano
DME

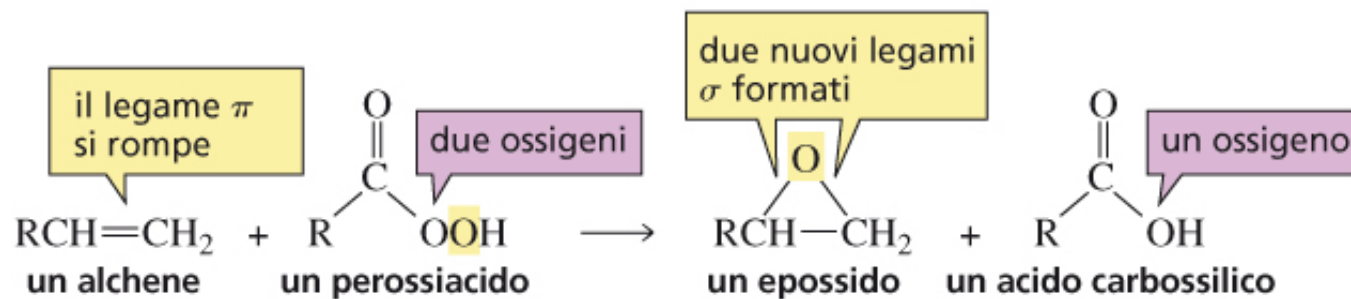


terz-butil metil etere
MTBE

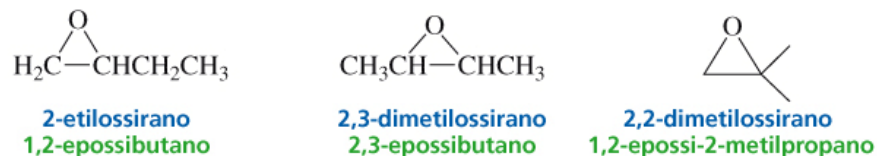
OEt₂

ETERI ED EPOSSIDI

Eteri in cui l'atomo di ossigeno faccia parte di un ciclo a tre termini sono chiamati **epossidi** o **ossirani**.



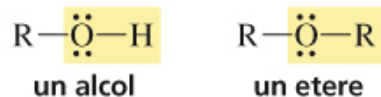
Il nome d'uso di un epossido deriva dal nome d'uso dell'alchene, preceduto da “ossido di”, *come se l'atomo di ossigeno avesse preso il posto del legame π dell'alchene*.



Nome IUPAC:

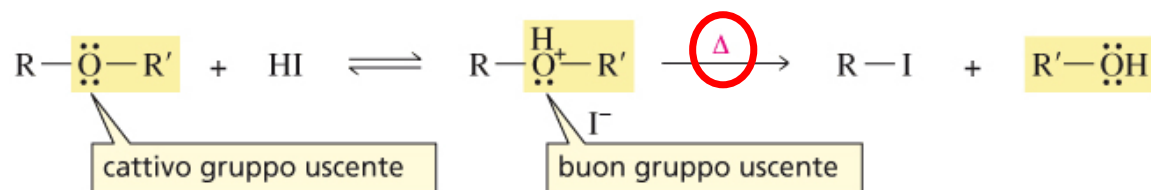
- chiamare l'anello triatomico **ossirano** attribuendo la posizione 1 all'ossigeno
- come un alcano con il prefisso “eossi” a sua volta preceduto da numeri che identificano i carboni della catena ai quali è legato l'ossigeno.

REAZIONI S_N DEGLI ETERI



RO⁻ e HO⁻ quasi la stessa basicità (basi forti= pessimi gruppi uscenti), poiché i loro acidi coniugati hanno valori di pK_a simili (ad esempio il pK_a di CH₃OH è 15,5, mentre il pK_a di H₂O è 15,7).

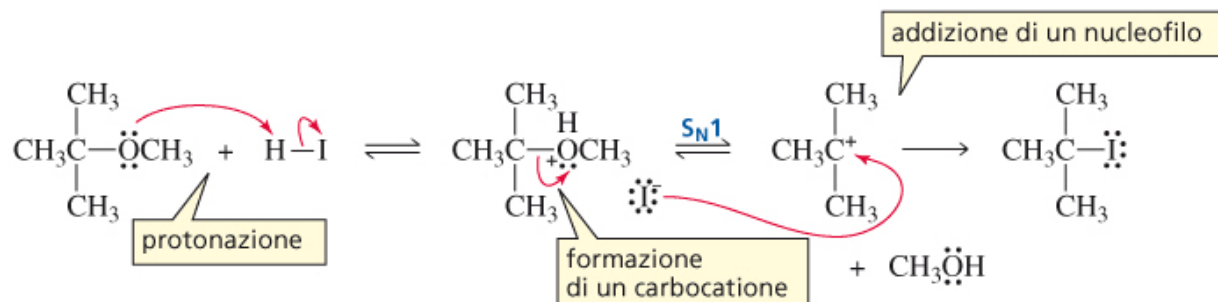
Attivare gli eteri con la protonazione a caldo: cosa succede dopo dipende dall'etere.



- Se l'allontanamento del gruppo uscente porta alla formazione di un **carbocatione relativamente stabile** (per esempio, un carbocatione terziario) avviene una **reazione S_N1** – cioè, il gruppo uscente si allontana e lo ione alogenuro si lega al carbocatione.

MECCANISMO DI SCISSIONE DI UN ETERE: UNA REAZIONE S_N1

HI e HBr.

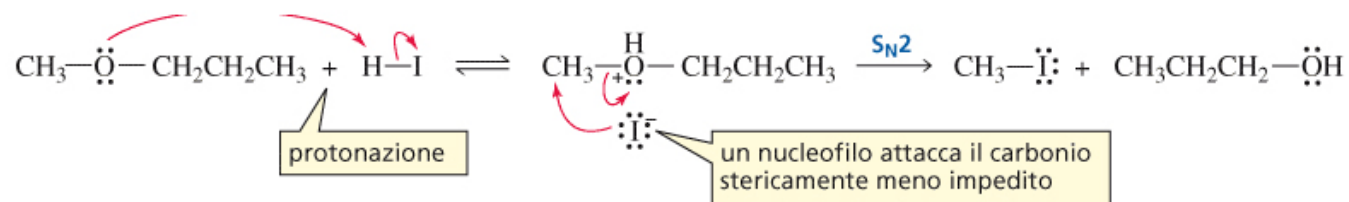


REAZIONI S_N DEGLI ETERI

Attivare gli eteri con la protonazione a caldo: cosa succede dopo dipende dall'etere.

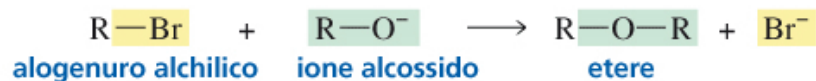
- se l'allontanamento del gruppo uscente porta alla formazione di **un carbocatione instabile** (per esempio un carbocatione metilico, vinilico, arilico o alchilico primario) il gruppo uscente non può allontanarsi. Esso viene quindi spostato dallo ione alogenuro con **un meccanismo S_N2**.

MECCANISMO DI SCISSIONE DI UN ETERE: UNA REAZIONE S_N2



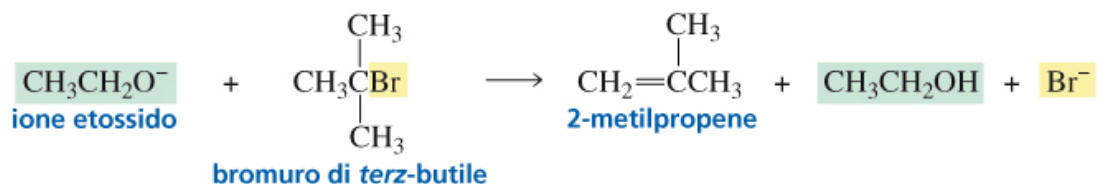
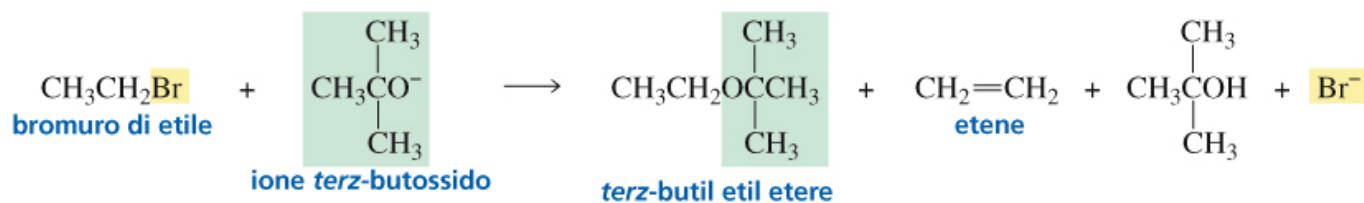
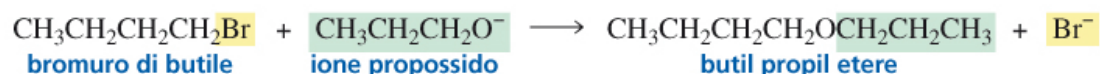
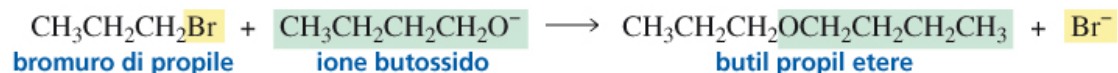
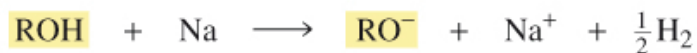
*In entrambi i casi si ottiene praticamente solo il **prodotto di sostituzione** perché le basi presenti nella miscela di reazione (ioni alogenuro ed H₂O) sono troppo deboli.*

La sintesi di Williamson degli eteri è una reazione di sostituzione nucleofila S_N2 e richiede un'alta concentrazione di un buon nucleofilo.



Lo ione alcossido (RO⁻), il nucleofilo della **sintesi di Williamson degli eteri**, si prepara usando sodio metallico o idruro di sodio (NaH) per strappare un protone da un alcol.

Se si vuole sintetizzare un etere come il butil propil etere, ci sono due possibilità di scelta dei reagenti: si può usare o un alogenuro di propile e lo ione butossido o un alogenuro di butile e lo ione propossido.



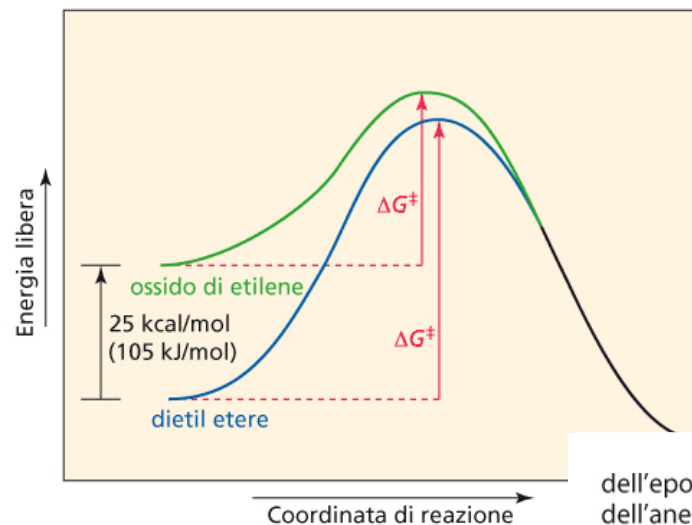
Se si vuole sintetizzare il *tert*-butil etil etere, le molecole di partenza devono essere necessariamente un alogenuro di etile e lo ione *tert*-butossido (perché un alogenuro alchilico terziario in condizioni S_N2/E2 forma principalmente il prodotto di eliminazione).

Nella sintesi degli eteri secondo Williamson, il gruppo alchilico meno ingombrante va fornito dall'alogenuro alchilico mentre il gruppo alchilico più ingombrante deve provenire dall'alcossido.

REAZIONI S_N DEGLI EPOSSIDI

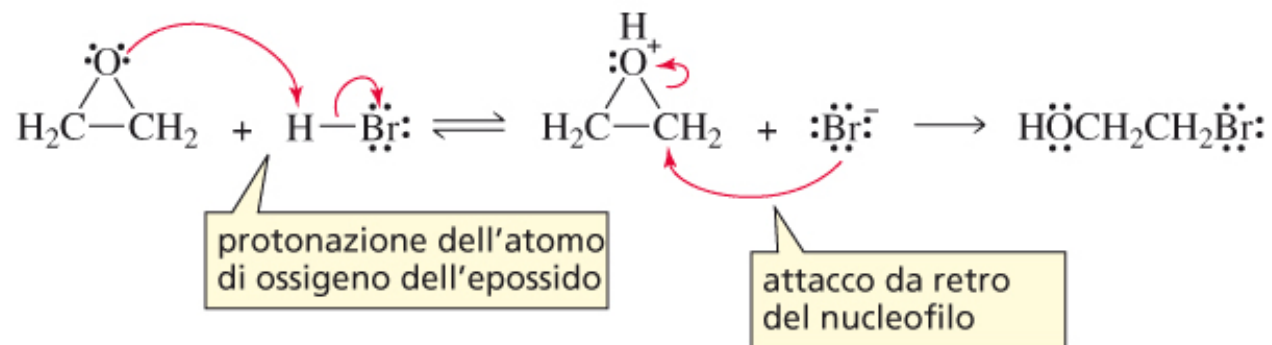
Gli epossidi subiscono facilmente reazioni di apertura dell'anello con un'ampia gamma di nucleofili.

Come gli eteri, gli epossidi reagiscono con gli acidi alogenidrici: la reazione avviene facilmente a temperatura ambiente. *(Si ricordi che la reazione di un etere con un acido alogenidrico richiede calore).*

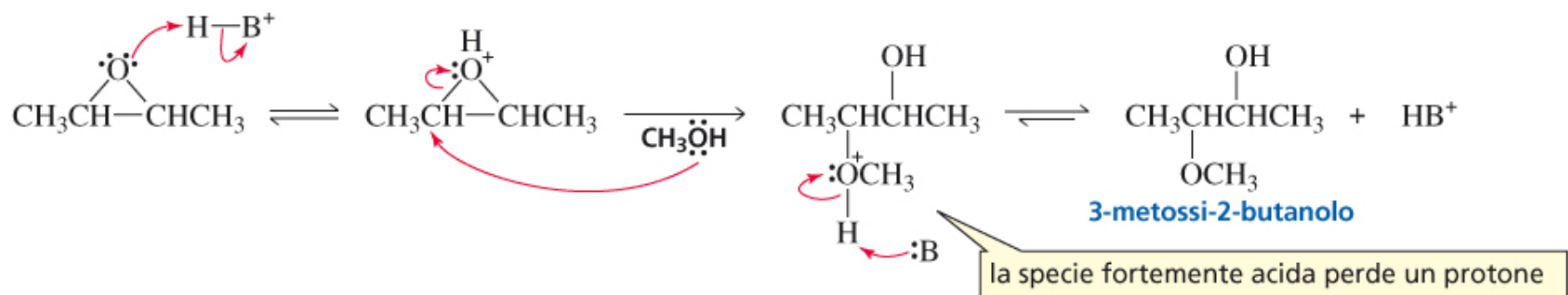


La maggiore reattività dell'eossido è dovuta alla tensione dell'anello a tre termini, che aumenta l'energia libera dell'eossido.

SOSTITUZIONE NUCLEOFILA: CONDIZIONI ACIDE



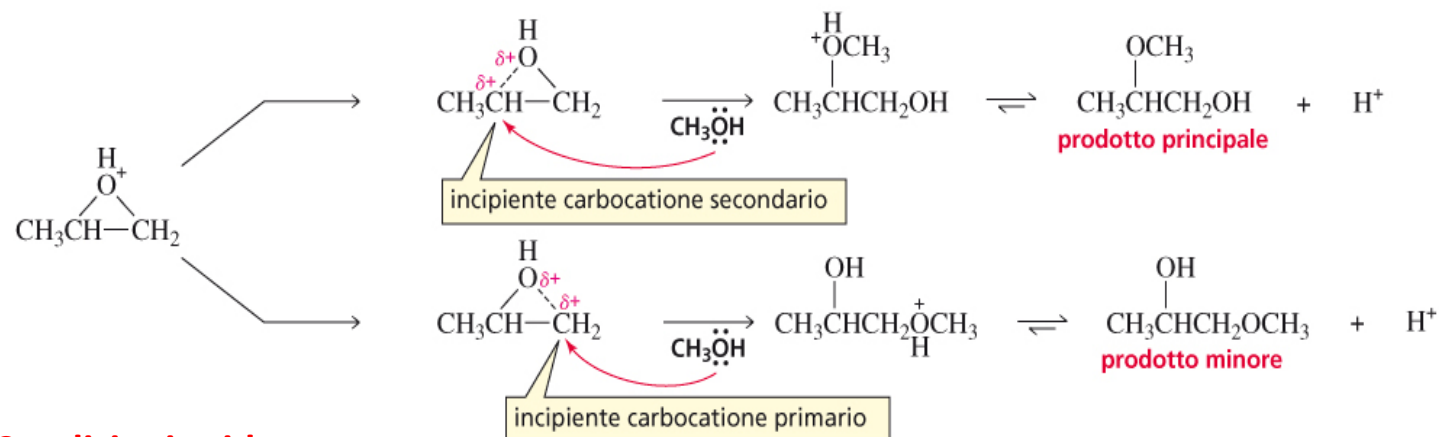
REAZIONI S_N DEGLI EPOSSIDI a T amb



Il carbonio più sostituito è più suscettibile di attacco nucleofilo:

--uno dei legami C-O comincia a rompersi prima che il nucleofilo abbia la possibilità di iniziare l'attacco

--l'epossido protonato comincia a rompersi preferenzialmente nella direzione che localizza la parziale carica positiva sul carbonio più sostituito

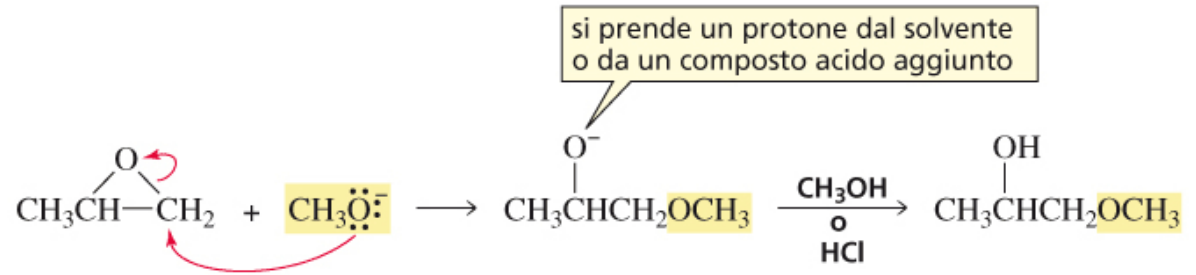


Condizioni acide

REAZIONI S_N DEGLI EPOSSIDI

La posizione dell'attacco nucleofilo su un epossido asimmetrico in condizioni neutre o basiche è differente dalla posizione dell'attacco in condizioni acide.

SOSTITUZIONE NUCLEOFILA: CONDIZIONI NEUTRE O BASICHE



Condizioni basiche o neutre

Quando un nucleofilo attacca **un epossido non protonato**, **la reazione è una S_N2 pura** (il legame C-O non comincia a rompersi fin quando il carbonio non è attaccato dal nucleofilo).

In questo caso, è più probabile che il nucleofilo attacchi il carbonio *meno sostituito* perché esso ha minore ingombro sterico e quindi è più accessibile.

REAZIONI S_N DEGLI EPOSSIDI

La posizione dell'attacco nucleofilo su un epossido asimmetrico in condizioni neutre o basiche è differente dalla posizione dell'attacco in condizioni acide.

