SAPIENZA
UNIVERSITÀ DI ROMA

Corso di Laurea Magistrale in Ingegneria Biomedica

Complementi di Chimica e Biochimica per le Tecnologie Biomediche

Eteri, Epossidi, Solfuri

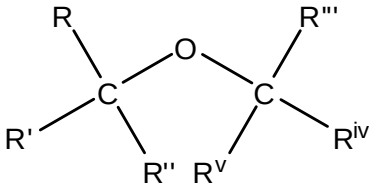
Francesca Anna Scaramuzzo, PhD

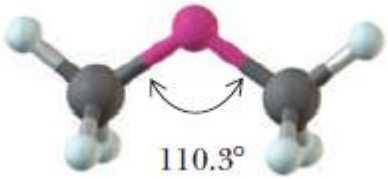
Dipartimento di Scienze di Base e Applicate per l'Ingegneria - Centro di Nanotecnologie Applicate all'Ingegneria

francesca.scaramuzzo@uniroma1.it

DIPARTIMENTO DI
SCIENZE DI BASE E APPLICATE PER L'INGEGNERIA

Eteri: definizione e struttura

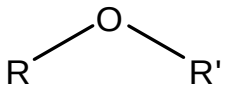


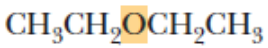


Etere: composto contenente un atomo di O legato a due atomi di C

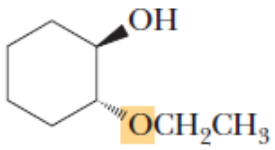
- O ibridizzato sp^3

Nomenclatura

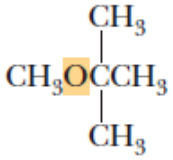




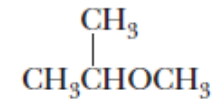
Ethoxyethane
(Diethyl ether)



(1*R*,2*R*)-2-Ethoxycyclohexanol
(*trans*-2-Ethoxycyclohexanol)



2-Methoxy-2-methylpropane
(*tert*-Butyl methyl ether)



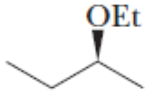
2-Methoxypropane
(Isopropyl methyl ether)

IUPAC

R, R’ = gruppi alchilici

Per R più lungo di R’ :

- R = alcano di partenza
- -OR’ = sostituente (nome catena + *ossi*)
- 2 gruppi OR: glicole



(*S*)-2-Ethoxybutane

Ethylene glycol dimethyl ether

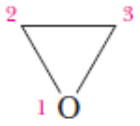
Comune

Nome gruppo R + nome gruppo R’ + etere

- I gruppi R e R’ sono elencati in ordine alfabetico

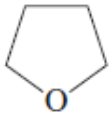
Nomenclatura degli eteri ciclici

Eterociclo: composto ciclico contenente uno o più atomi diversi da C

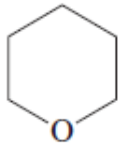


Oxirane
(Ethylene oxide)

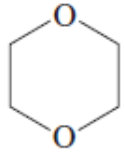
Oxetane



Oxolane
(Tetrahydrofuran)



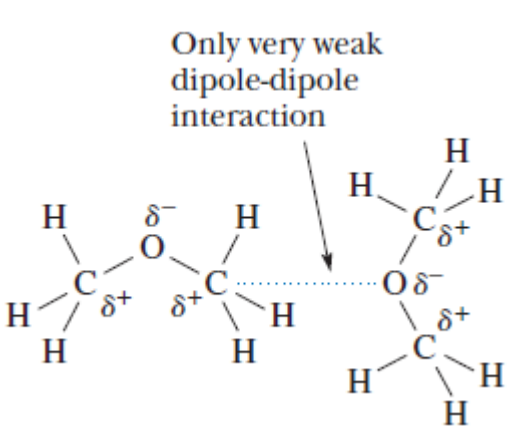
Oxane
(Tetrahydropyran)

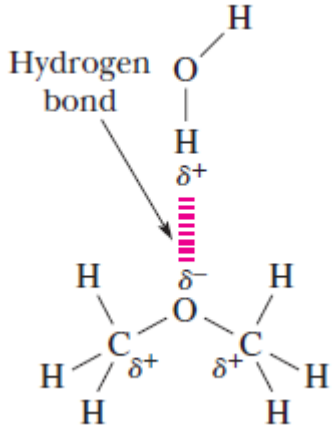


1,4-Dioxane

Proprietà fisiche degli eteri

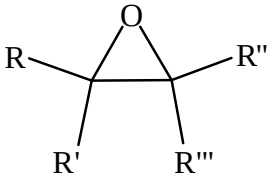
- Debolmente polari, accettori ma NON donatori di legami idrogeno
- Solubilità in acqua maggiore di quella degli idrocarburi e minore di quella degli alcoli di peso molecolare paragonabile
- P.e. simili a quelli degli alcani di peso molecolare paragonabile





Structural Formula	Name	Molecular Weight	bp (°C)	Solubility in Water
CH_3CH_2OH	Ethanol	46	78	Infinite
CH_3OCH_3	Dimethyl ether	46	−24	7.8 g/100 g
$CH_3CH_2CH_2CH_2OH$	1-Butanol	74	117	7.4 g/100 g
$CH_3CH_2OCH_2CH_3$	Diethyl ether	74	35	8.0 g/100 g
$HOCH_2CH_2CH_2CH_2OH$	1,4-Butanediol	90	230	Infinite
$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2OH$	1-Pentanol	88	138	2.3 g/100 g
$CH_3OCH_2CH_2OCH_3$	Ethylene glycol dimethyl ether	90	84	Infinite
$CH_3CH_2CH_2CH_2OCH_3$	Butyl methyl ether	88	71	Slight

Epossidi: definizione e struttura



Epossido: etere ciclico in cui l'atomo di ossigeno è parte di un anello a tre termini

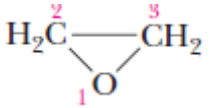
Nomenclatura

IUPAC

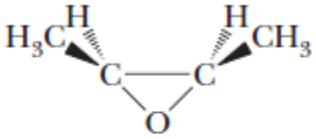
- Nominati come derivati dell'ossirano
- In presenza di un altro anello condensato, prefisso *epossi*

Comune

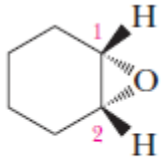
Nome alchene precursore + *ossido*



Oxirane
(Ethylene oxide)

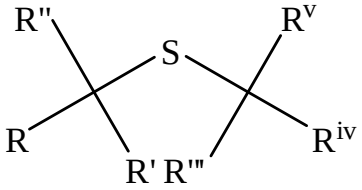


***cis*-2,3-Dimethyloxirane**
(*cis*-2-Butene oxide)

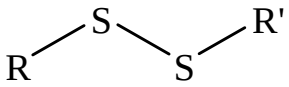


1,2-Epoxycyclohexane
(Cyclohexene oxide)

Solfuri: definizione e struttura

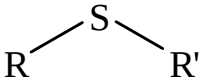


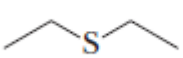
Solfuro (tioetere): analogo di un etere, in cui l'ossigeno è sostituito dallo zolfo



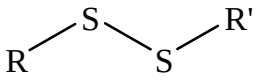
Disolfuro: composto contenente un gruppo –S-S–

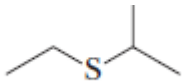
Nomenclatura



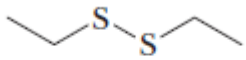


Ethylsulfanylethane
(Diethyl sulfide)





2-Ethylsulfanylpropane
(Ethyl isopropyl sulfide)



Ethyldisulfanylethane
(Diethyl disulfide)

IUPAC

R, R' = gruppi alchilici

Per R più lungo di R' :

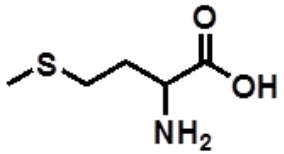
- R = alcano di partenza
- -SR' = sostituente (nome catena + *sulfanil*)
- -SSR' = sostituente (nome catena + *disulfanil*)

Comune

Nome gruppo R + nome gruppo R' + etere

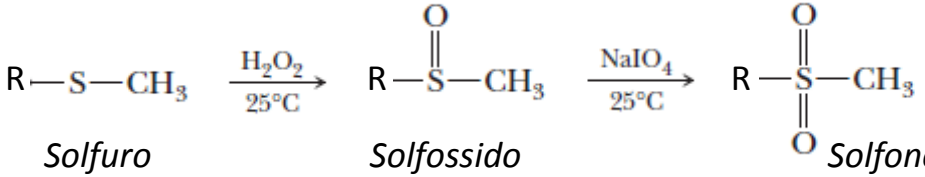
- I gruppi R e R' sono elencati in ordine alfabetico

I solfuri in natura



Metionina (Met, M)

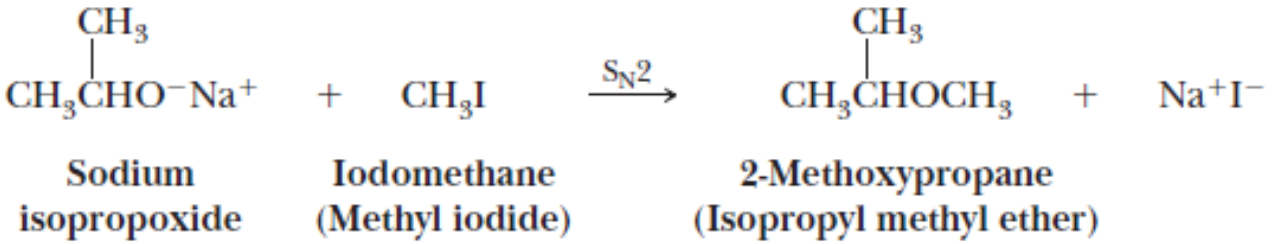
Ossidazione dei solfuri



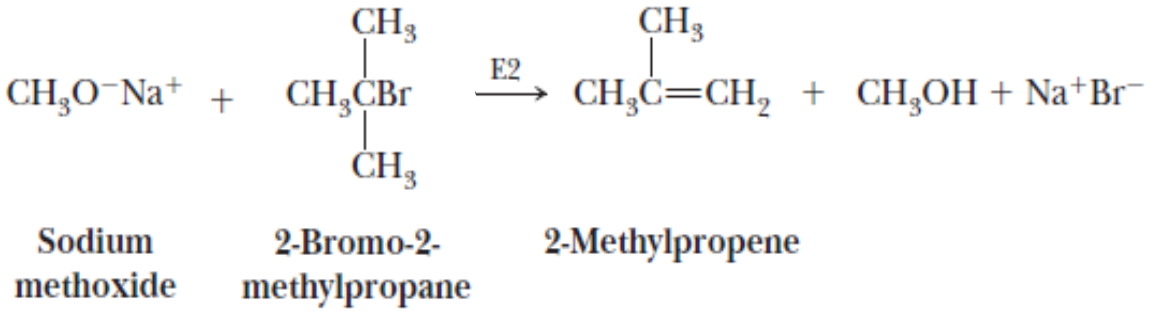
Solfuro *Solfossido* *Solfone*

Sintesi degli eteri di Williamson

Metodo generale di sintesi di un etere a partire da un alogenuro alchilico e uno ione alcossido tramite reazione S_N2

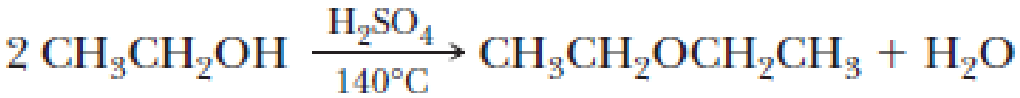


- Bisogna modulare le condizioni di reazione per evitare reazioni competitive

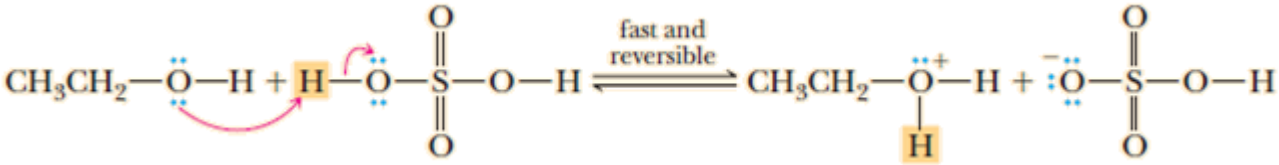


Sintesi di eteri per disidratazione acido-catalizzata di alcoli

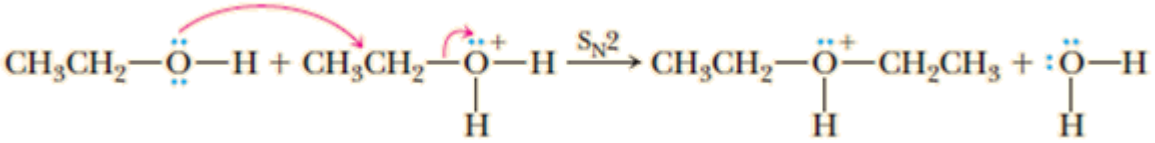
Metodo di sintesi di un etere a partire da un alcol primario in presenza di acido tramite reazione S_N2



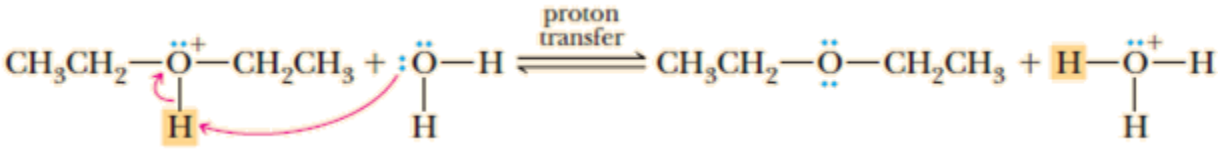
1° Stadio



2° Stadio



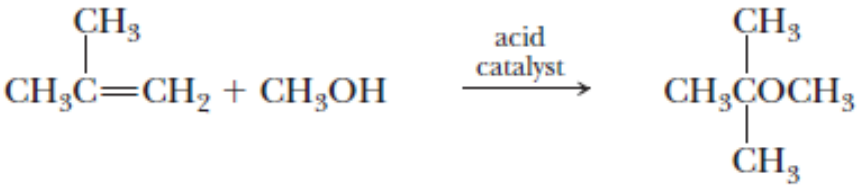
3° Stadio



Il metodo è efficace per eteri simmetrici derivati da alcoli primari, mentre perde di utilità all'aumentare delle ramificazioni e dei sostituenti a causa della competizione con la reazione di eliminazione (disidratazione di alcol per formare alchene)

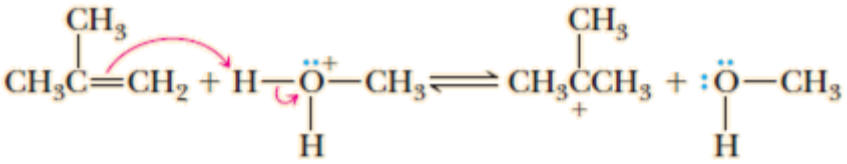
Sintesi di eteri per addizione di alcoli ad alcheni

Metodo di sintesi di un etere a partire da un alchene capace di dare un carbocatione stabile e un alcol primario (o metanolo) in presenza di acido

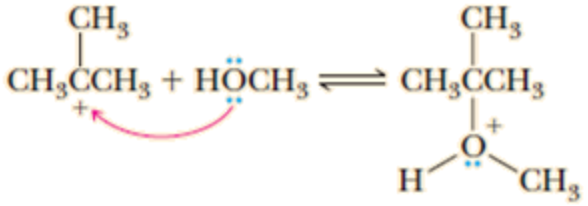


2-Methoxy-2-methylpropane
(*tert*-Butyl methyl ether)

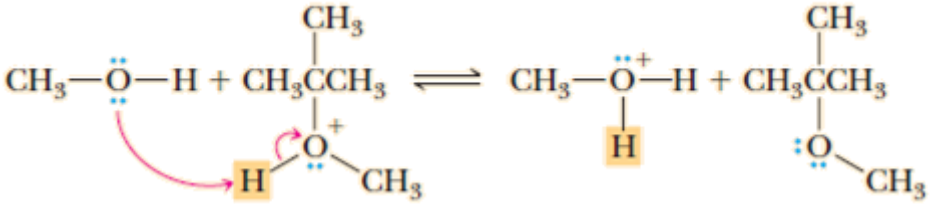
1° Stadio



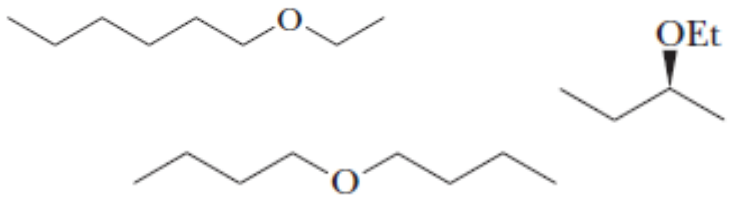
2° Stadio



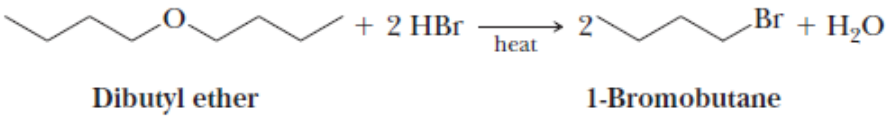
3° Stadio



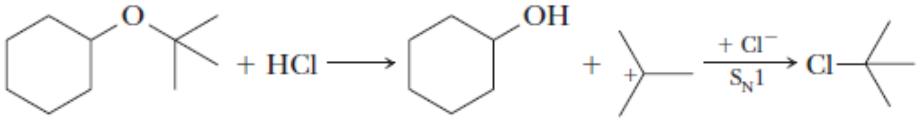
Esercizio: Dare il nome IUPAC ai seguenti eteri e proporre per ciascuno di essi uno o più metodi di sintesi, esplicitando i meccanismi di reazione.



Reazioni degli eteri: scissione acido-catalizzata



Dibutyl ether — 1-Bromobutane



A *tert*-butyl ether — A 3° carbocation intermediate

Eteri su C primari

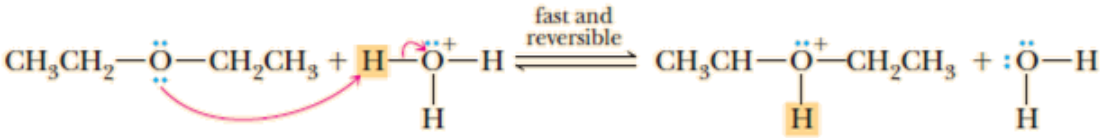
- Reazione in presenza di un acido concentrato e un buon nucleofilo
- Meccanismo S_N2

Eteri su C capaci di dare carbocationi stabili

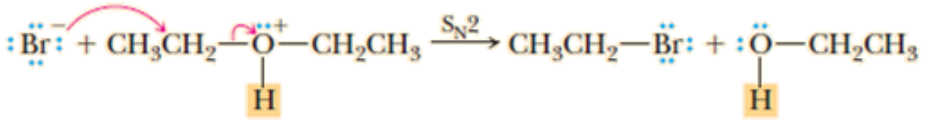
- Reazione in condizioni meno drastiche
- Meccanismo S_N1

Meccanismo per eteri su C primari

1° Stadio

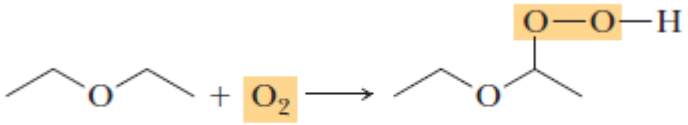


2° Stadio



Reazioni degli eteri: formazione di idroperossidi

Idroperossido: composto contenente un gruppo -OOH

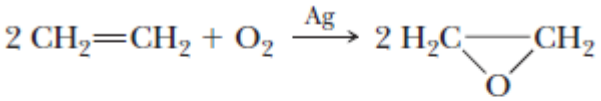


Diethyl ether — A hydroperoxide

- Meccanismo radicalico
- Prodotti esplosivi

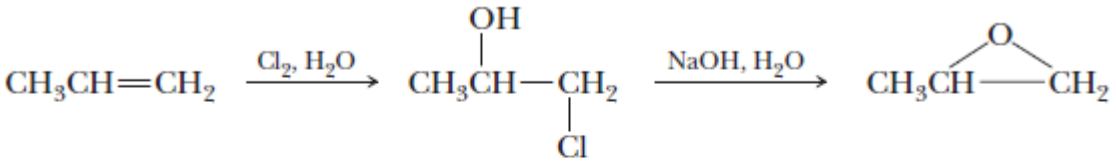
Sintesi di epossidi

Ossidazione etene



Oxirane
(Ethylene oxide)

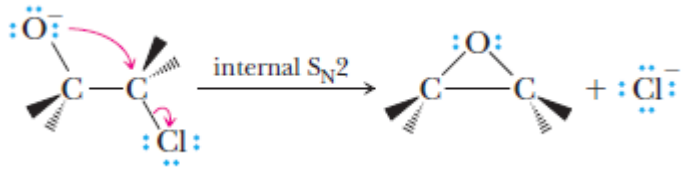
Sostituzione nucleofila interna di aloidrine



Propene

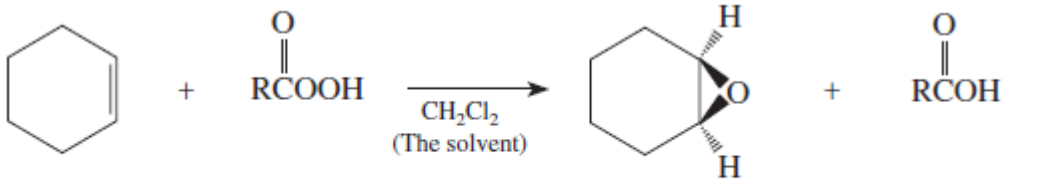
1-Chloro-2-propanol
(a chlorohydrin)
(racemic)

Methyloxirane
(Propylene oxide)
(racemic)



- Reazione stereoselettiva
- Inversione di configurazione

Ossidazione alchene con acidi perossicarbossilici

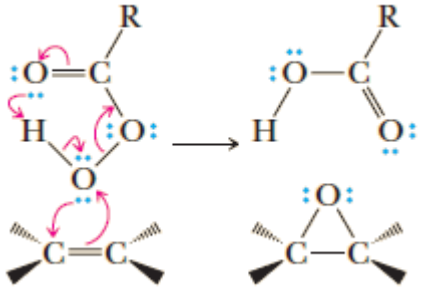


Cyclohexene

A peroxy-carboxylic acid

1,2–Epoxycyclohexane
(Cyclohexene oxide)

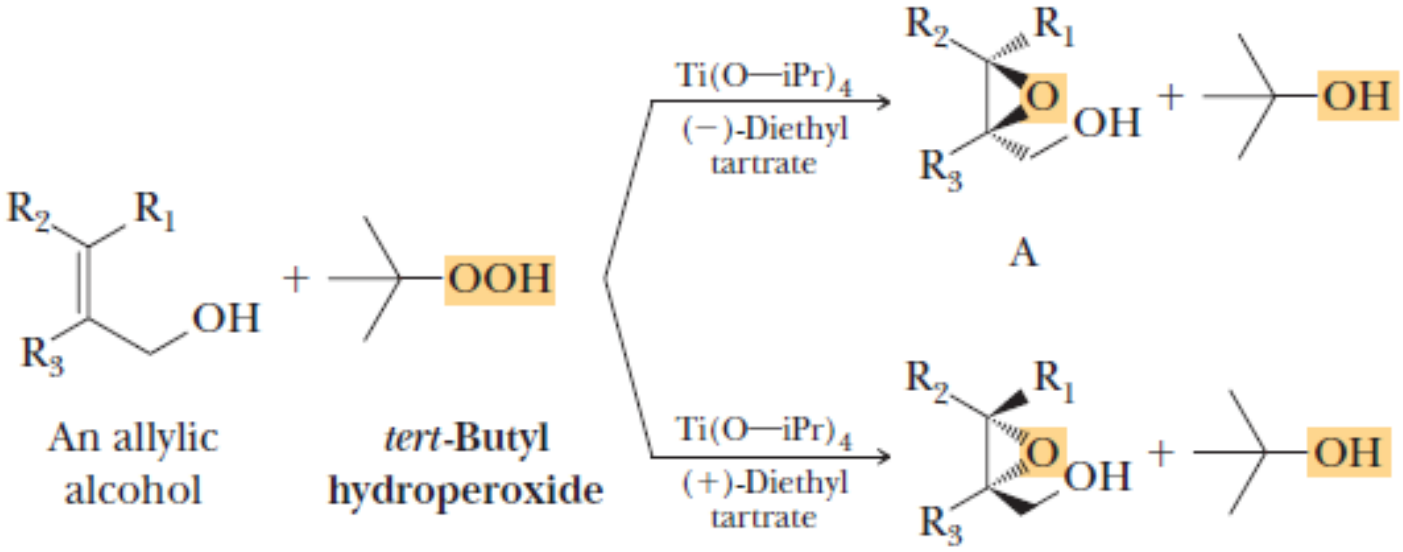
A carboxylic acid

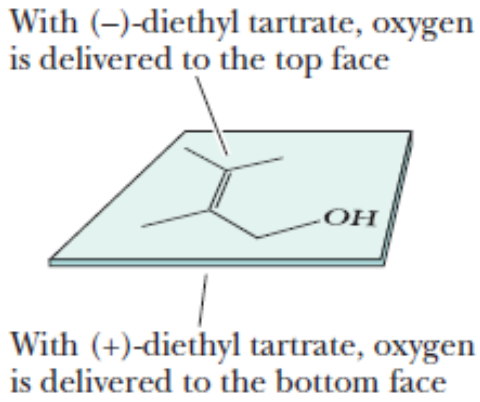


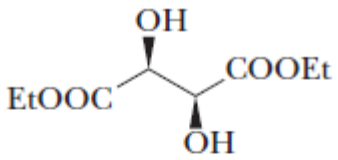
- Reazione stereospecifica
- Ritenzione di configurazione

Sintesi di epossidi: epossidazione di Sharpless

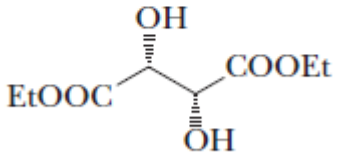
Reazione stereospecifica basata sul dietil tartrato







(2*S*,3*S*)-(−)-Diethyl tartrate

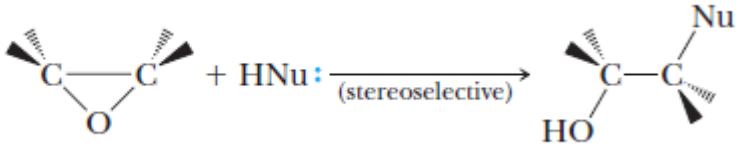


(2*R*,3*R*)-(+)-Diethyl tartrate

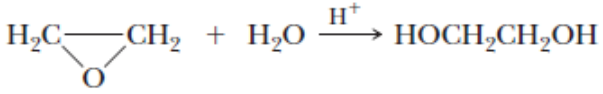
Reazioni degli epossidi

Sostituzione nucleofila con apertura d'anello

Characteristic reaction of epoxides:

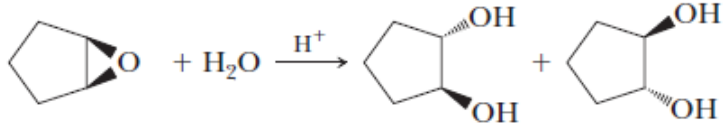


Apertura d'anello acido catalizzata



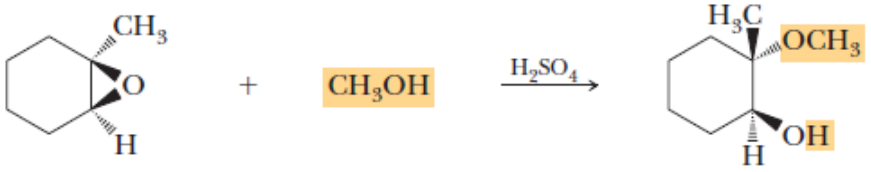
Oxirane (Ethylene oxide)

1,2-Ethanediol (Ethylene glycol)



1,2-Epoxycyclopentane (Cyclopentene oxide) (achiral)

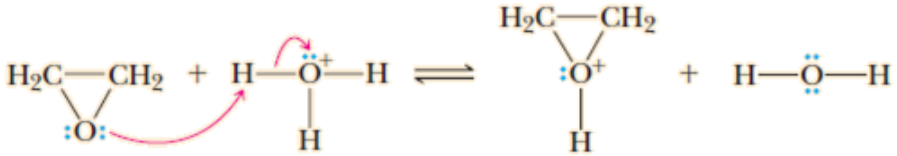
trans-1,2-Cyclopentanediol (a racemic mixture)



1-Methyl-1,2-epoxycyclohexane

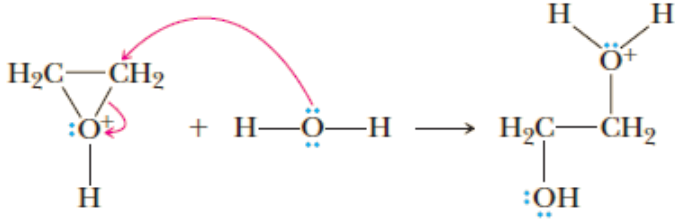
2-Methoxy-2-methylcyclohexanol

1° Stadio

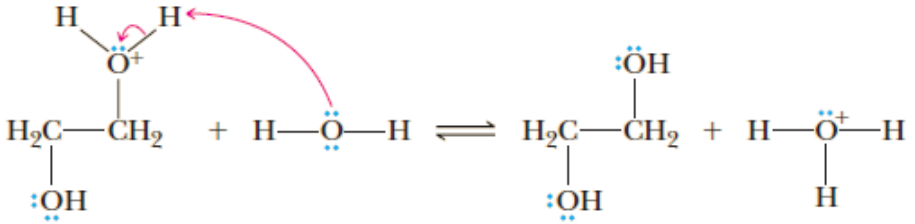


- Reazione S_N2
- Reazione antistereoselettiva
- Nu attacca sul C più sostituito

2° Stadio

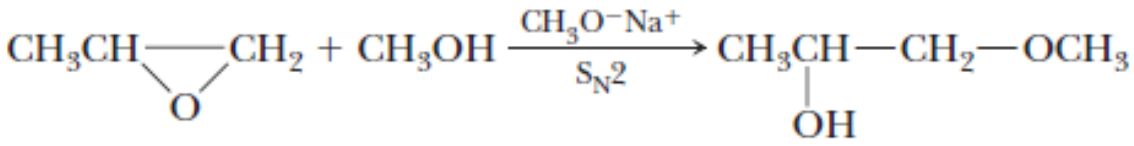


3° Stadio



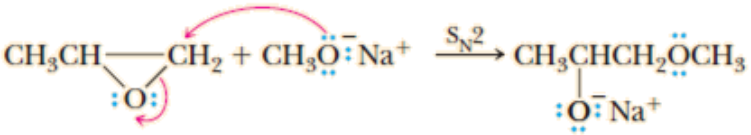
Reazioni degli epossidi

Apertura d'anello per reazione con nucleofili

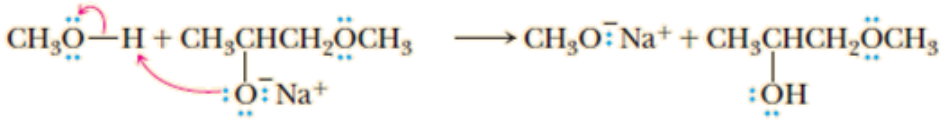


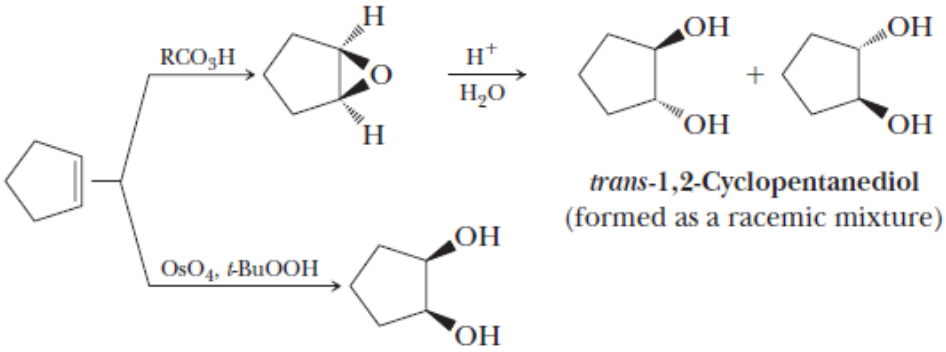
- Reazione S_N2
- Reazione antistereoselettiva
- Nu attacca sul C meno sostituito

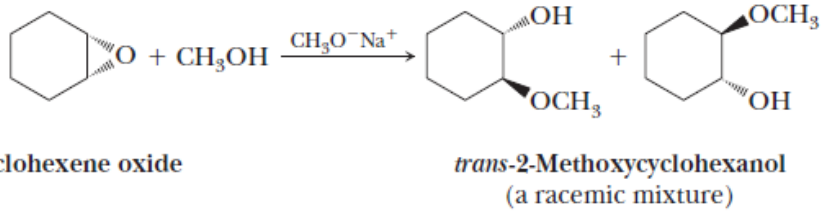
1° Stadio

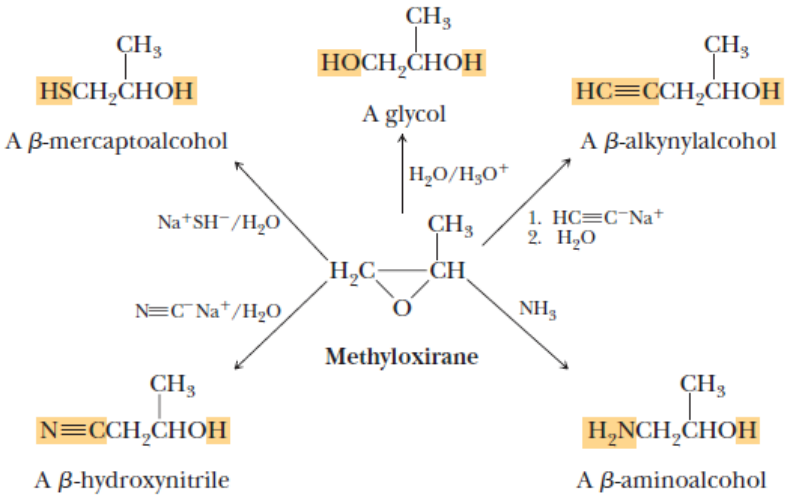


2° Stadio









È possibile ottenere trans o cis glicoli da alcheni modulando le condizioni di reazione

È possibile ottenere prodotti molto diversi cambiando il nucleofilo