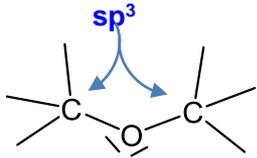


# ETERI

## Struttura

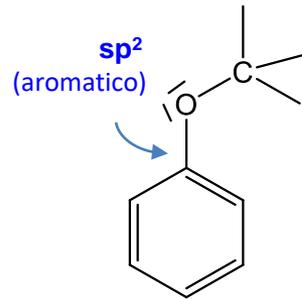
### Etere alchilico

(almeno un residuo aromatico)



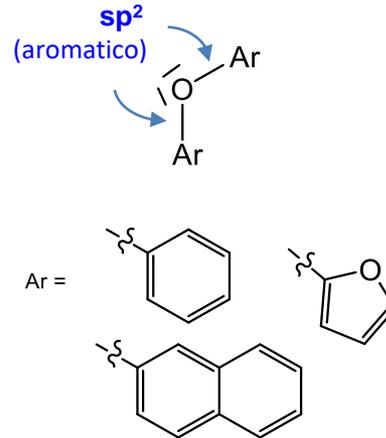
### Etere arilico

(almeno un residuo aromatico)



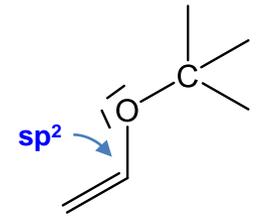
### Etere diarilico

(entrambi i residui aromatici)

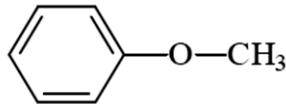
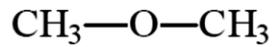


### Etere vinilico

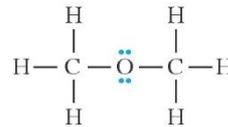
(entrambi i residui aromatici)



Possono essere simmetrici o asimmetrici



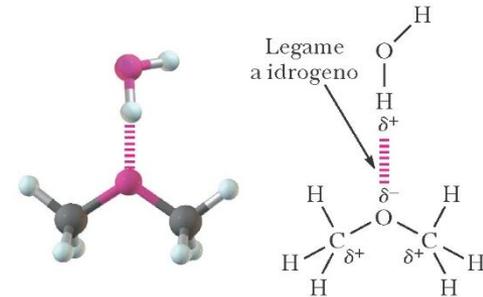
(a)



(b)



**FIGURA 11.1** Dimetil etere,  $\text{CH}_3\text{OCH}_3$ . (a) Struttura di Lewis e (b) modello a sfere e bastoncini.

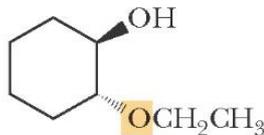


## Nomenclatura

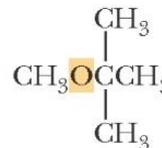
1. Individuare catena principale (più lunga)
2. Il gruppo -OR è identificato come sostituente *-alossi*



**Etossietano**  
(Dietil etere)



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



**2-Metossi-2-metilpropano**  
(*terz*-Butil metil etere)



**2-Metossietanolo**  
(Metil Cellosolve)

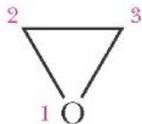


**2-Etossietanolo**  
(Cellosolve)



**Dietilene glicol dimetil etere**  
(Diglime)

## Eteri ciclici (sono eterocicli)



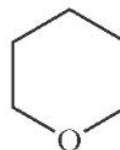
**Ossirano**  
(Ossido di etilene)



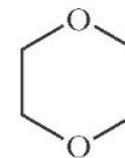
**Ossetano**



**Ossolano**  
(Tetraidrofurano)



**Ossano**  
(Tetraidropirano)



**1,4-Diossano**

(nomi comuni)

*Ossi-* indica ossigeno in anello saturo

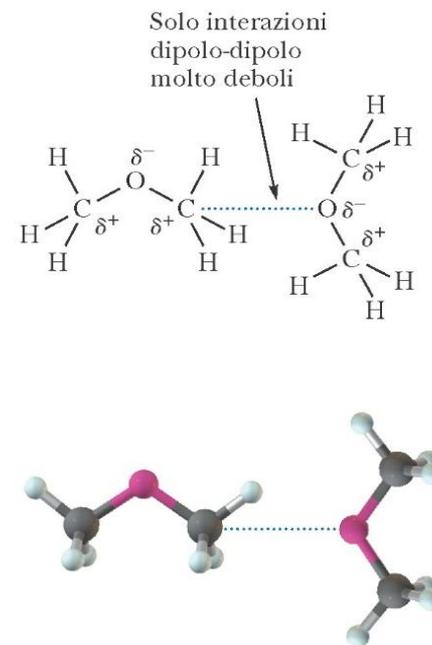
*-irano, -etano, -olano, -ano* rispettivamente ciclo a 3, 4, 5, 6 termin

## Proprietà fisiche

- $P_{eb}$  molto più basse di alcoli a peso molecolare analogo, per mancanza legami di H. Molecole di etere hanno dipoli, ma a fatica esercitano interazioni dipolo-dipolo (molto deboli) con altre molecole in soluzione, perché interni alla molecola
- Molto meno solubili in acqua di alcoli perché sono solo accettori di legami di H

**Tabella 11.1** Punti di ebollizione e solubilità in acqua di alcuni eteri e alcoli di peso molecolare confrontabile

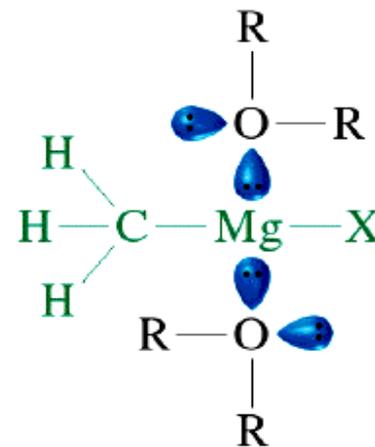
Formula di struttura	Nome	Peso molecolare	p.e. (°C)	Solubilità in acqua
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	Etanolo	46	78	Infinita
$\text{CH}_3\text{OCH}_3$	Dimetil etere	46	-24	7.8 g/100 g
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	1-Butanolo	74	117	7.4 g/100 g
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$	Dietil etere	74	35	8.0 g/100 g
$\text{HOCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	1,4-Butanndiolo	90	230	Infinita
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	1-Pentanolo	88	138	2.3 g/100 g
$\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$	Etilen glicol dimetil etere	90	84	Infinita
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OCH}_3$	Butil metil etere	88	71	Scarsa



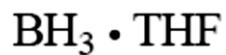
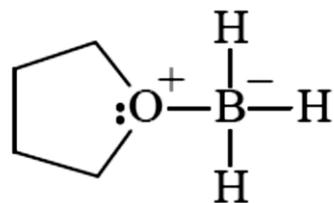
**FIGURA 11.2** Le molecole degli eteri sono polari, però le interazioni dipolo-dipolo nel liquido sono molto deboli.

# Complessi degli eteri

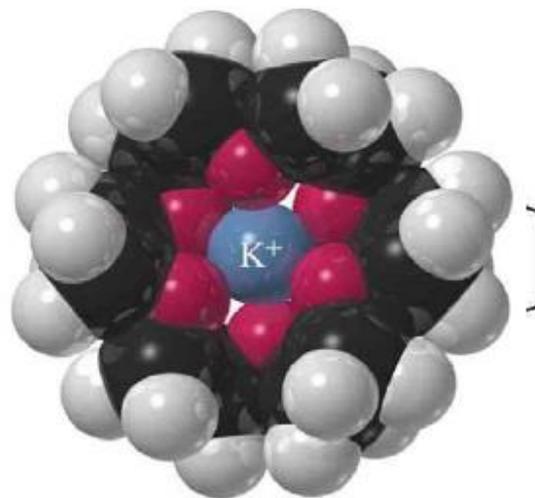
## Reattivi di Grignard



## Acidi di Lewis

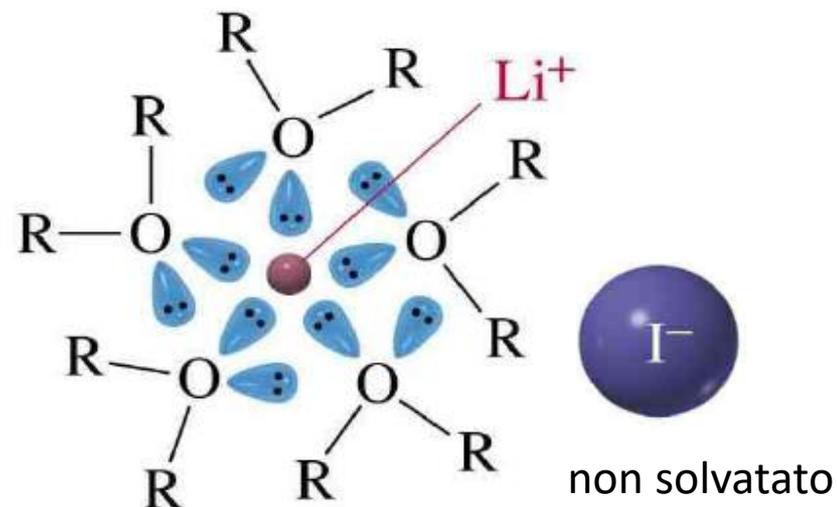


## Eteri corona



## Proprietà solventi

- Ottimi solventi anche perché inerti, sono molecole che non reagiscono facilmente
- I soluti non-polari si sciolgono meglio in etere che in alcol

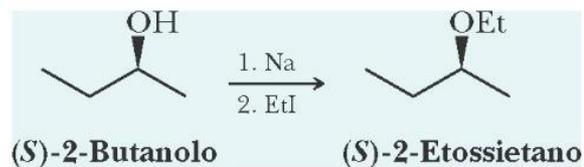
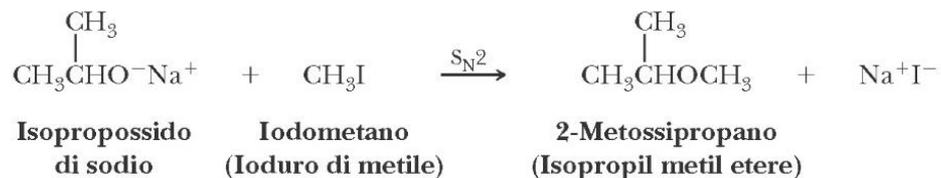


- Gli eteri hanno momento dipolare, quindi sciolgono anche i soluti polari
- Gli eteri solvatano i cationi (interazioni dative) ma non gli anioni
- Non reagiscono con basi forti
- **ATTENZIONE:** etere di petrolio **NON** è un etere, non contiene legami C-O-C. Vecchia denominazione per indicare frazione volatile («eterea») della distillazione del petrolio. È miscela idrocarburi a punto ebollizione simile alcani, cicloalcani, alcheni e idrocarburi aromatici diversi

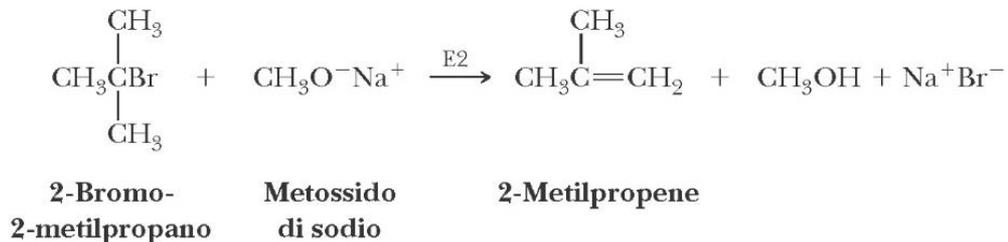
# Preparazione degli eteri

- Sintesi di Williamson ( $S_N2$  di alcossido su R-X)

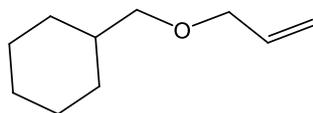
Ottima per RX metilici e 1°.



Con RX terziari impossibile perché prevale eliminazione



Preparare il



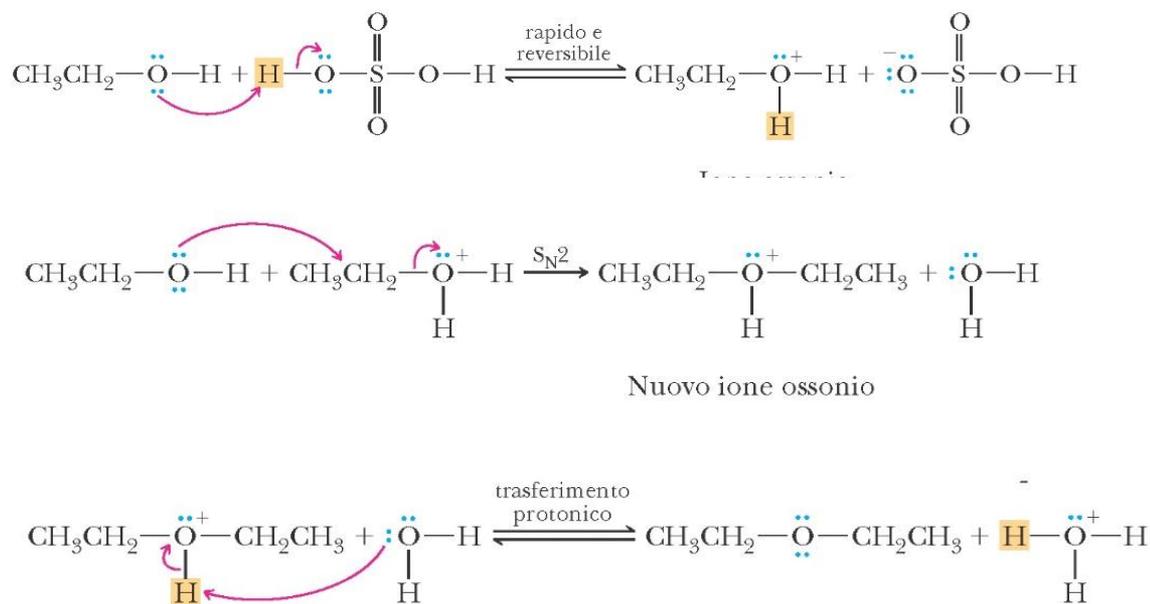
# Disidratazioni intermolecolare degli alcoli acido catalizzata

Ottima per eteri simmetrici e primari.



Etanolo

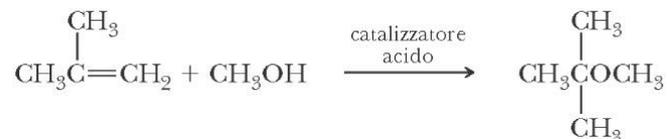
Dietil etere



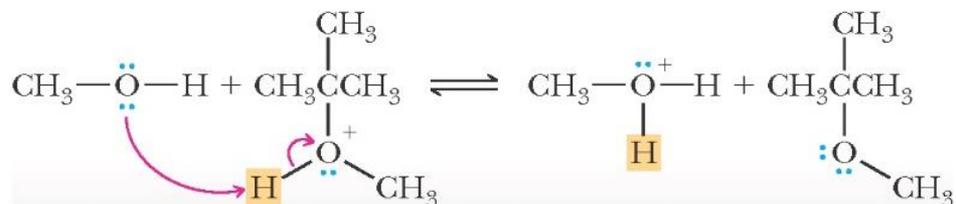
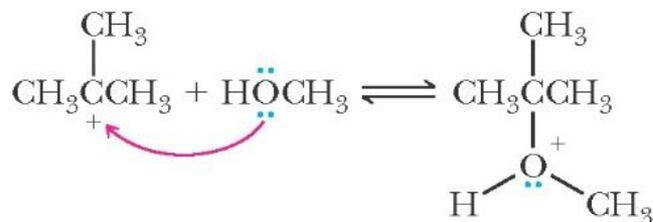
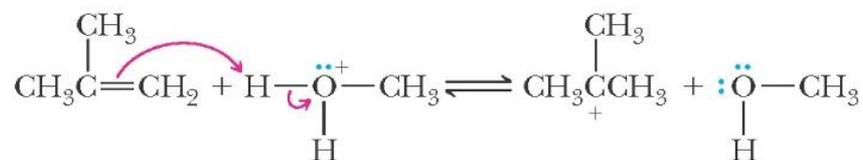
L'uso di alcoli 2° o 3° porta alla formazione di quantità importanti o solo , dei prodotti di disidratazione intramolecolare (alchene).

## Addizione di alcoli ad alcheni, acido catalizzata

Limitata ad alcheni che formano carbocationi 3° con metanolo o primari poco impediti.



**2-Metossi-2-metilpropano**  
(*terz*-Butil metil etere)



## Reazioni degli eteri

R-O-R sono legami molto stabili, NON danno né sostituzione né eliminazione e NON reagiscono con ossidanti, Per questo sono usati come solventi.

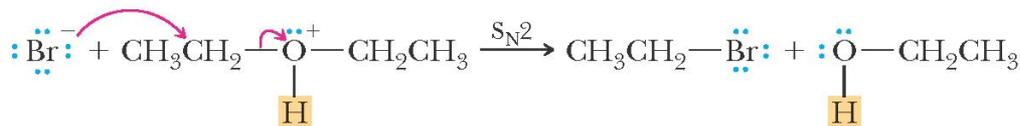
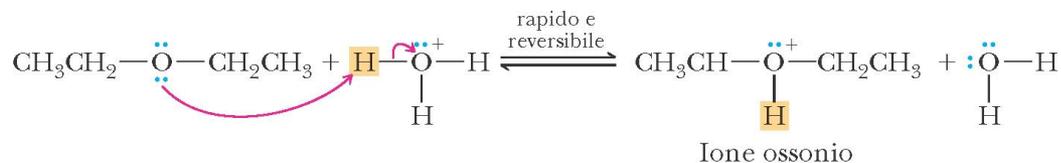
- **Scissione acido catalizzata con HI e HBr molto concentrati**

Con R-O- 1° è S<sub>N</sub>2 mentre con altri è S<sub>N</sub>1. Solo con ottimi nucleofili come Br<sup>-</sup> e I<sup>-</sup>

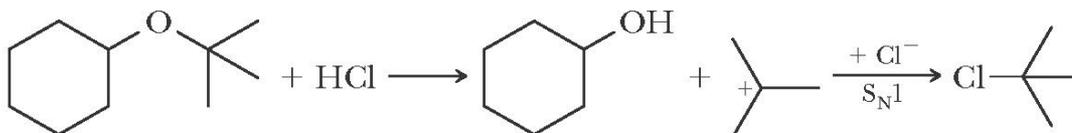


Dibutil etere

1-Bromobutano



Con terziari, allilici e benzilici sono S<sub>N</sub>1 perché una volta protonato l'etere esce un carbocatione stabile. In questi casi anche con HCl, non essendo rilevante il nucleofilo



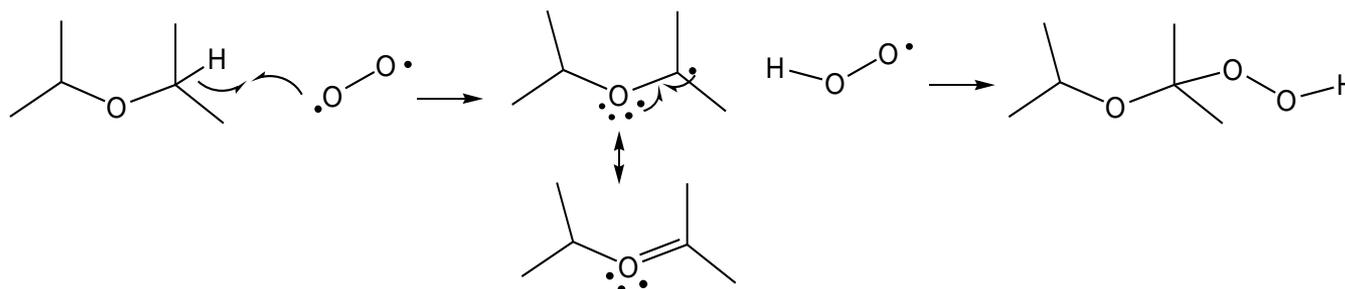
Terz-butil etere

Carbocatione 3° intermedio

## Infiammabilità e ossidazione a idroperossidi (molto instabili)

1. Specialmente eteri bassobollenti, possono saturare l'ambiente e **infiammarsi** anche con inneschi come scariche elettriche, asciugacapelli o frigoriferi. (ATTENZIONE IN laboratorio, usare sempre sotto cappa).

2. Anche solo in presenza di ossigeno dell'aria, lentamente possono dare formazione di idroperossidi, **altamente esplosivi**. Pericoloso etere etilico ma specialmente isopropilico



Questi **perossidi sono esplosivi**.

Sono più altobollenti degli eteri da cui si formano; si accumulano nel pallone di distillazione quando si purificano eteri contaminati.

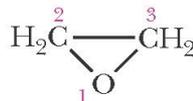
Controllare gli eteri che sono stati esposti all'aria prima della distillazione per valutare la presenza di perossidi.

Perossidi + KI  $\longrightarrow$  I<sub>2</sub> (colorazione blu con amido)

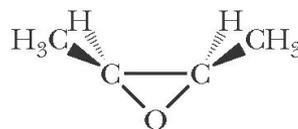
Perossidi + FeSO<sub>4</sub> + KCNS  $\longrightarrow$  Fe<sup>+3</sup> (rosso sangue con CNS<sup>-</sup>)

# Epossidi Struttura e reattività

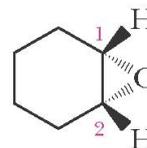
Nome: ossido dell'alchene da cui provengono



**Ossirano**  
(Ossido di etilene)



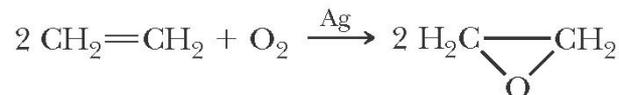
***cis*-2,3-Dimetilossirano**  
(Ossido di *cis*-2-butene)



**1,2-Epoxicicloesano**  
(Ossido di cicloesene)

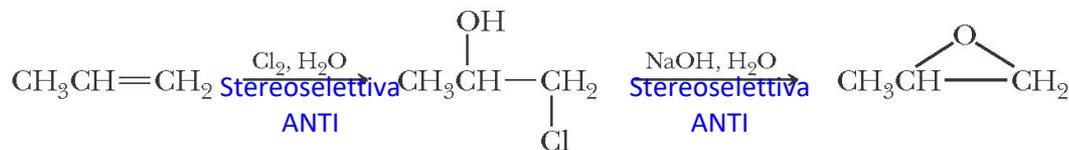
## PREPARAZIONE:

1. Solo efficace per etilene



**Ossirano**  
(Ossido di etilene)

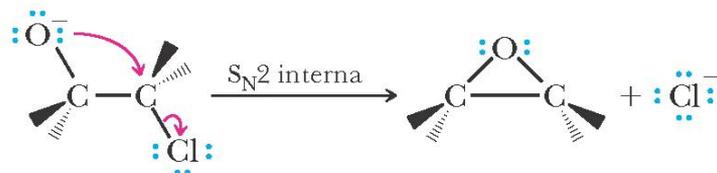
2. Sostituzione interna delle aloidrine



**Propene**

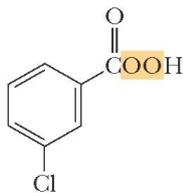
**1-Cloro-2-propanolo**  
(cloridrina)  
(miscela racemica)

**Metilossirano**  
(Ossido di propilene)  
(miscela racemica)

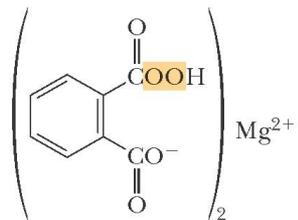


**Epossido**

### 3. Epossidazione con peracidi



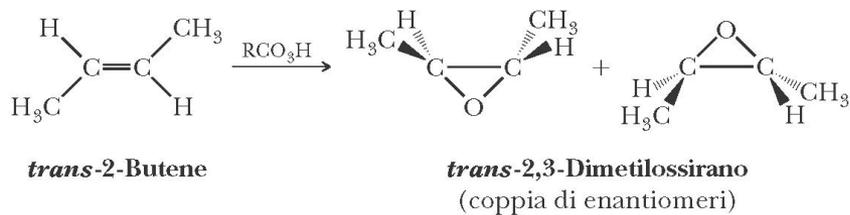
Acido  
*meta*-cloroperossibenzoico  
(MCPBA)



Monoperossifalato  
di magnesio  
(MMPP)



Acido perossiacetico  
(Acido peracetico)



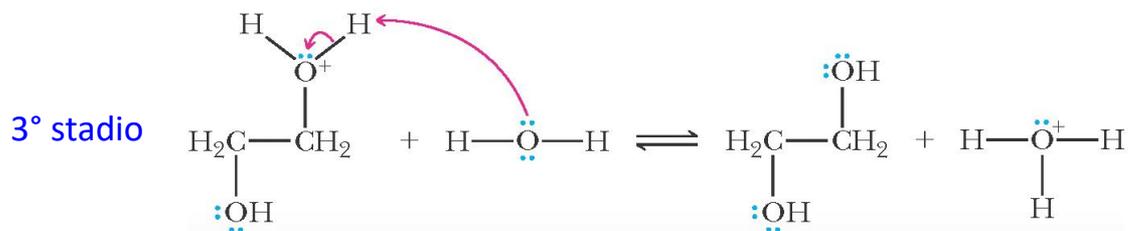
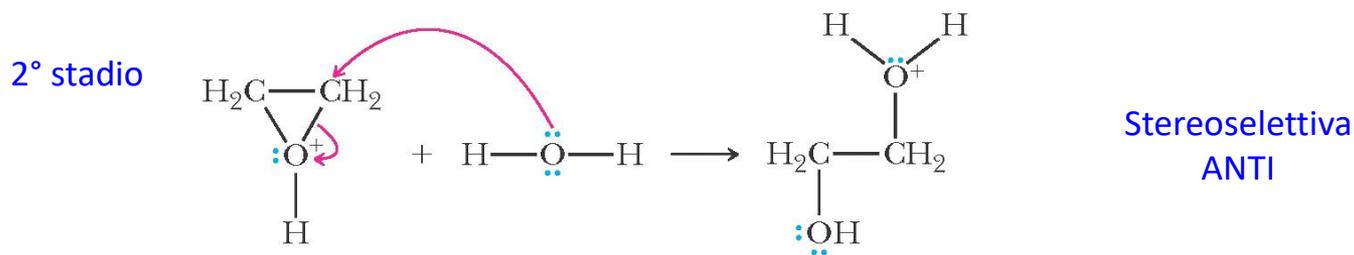
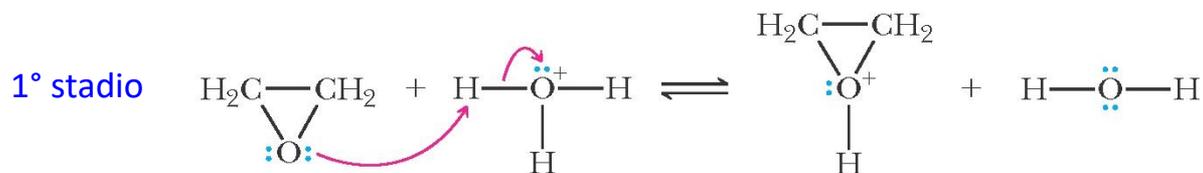
*trans*-2-Butene

*trans*-2,3-Dimetilossirano  
(coppia di enantiomeri)

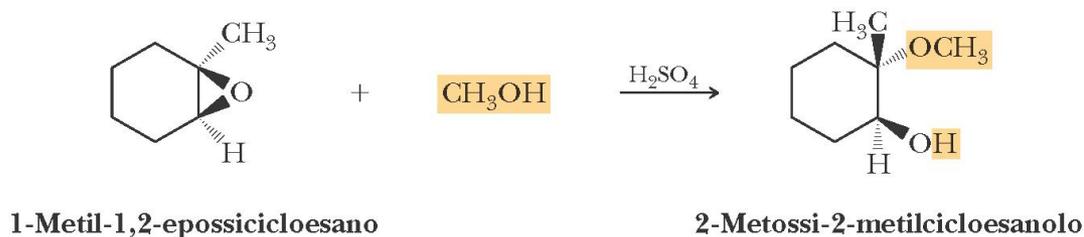
Stereoselettiva  
SIN

# Reazioni degli Epossidi

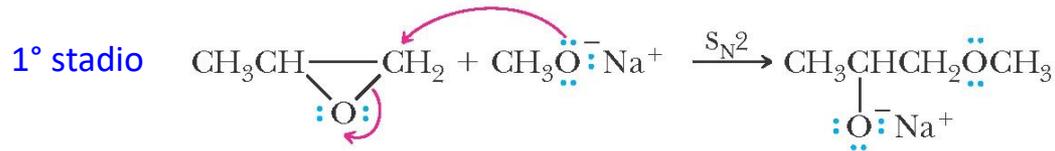
## 1. Apertura dell'eossido acido catalizzata



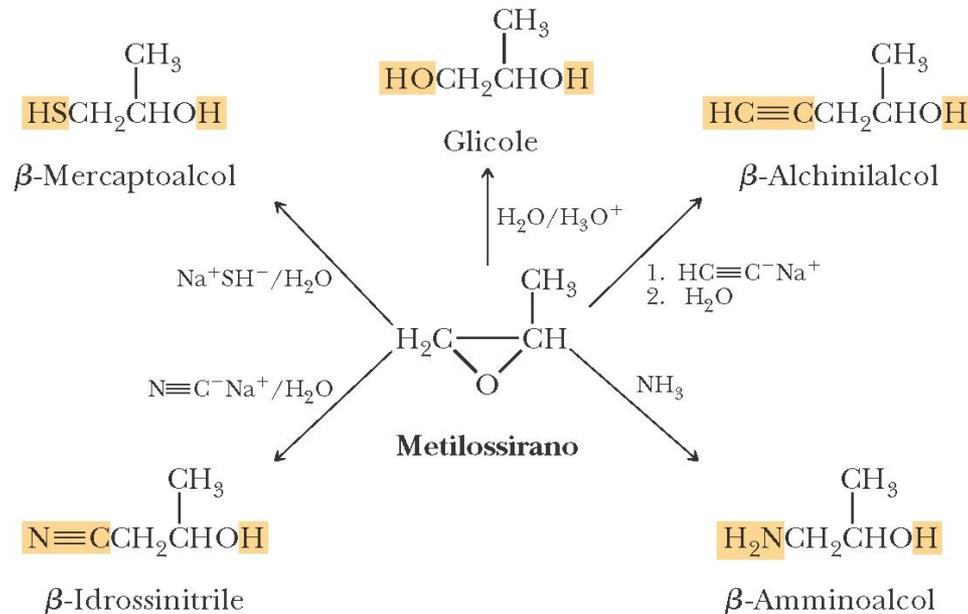
Regioselettività di apertura in catalisi acida **su carbonio più sostituito** perché forma incipiente carbocatione più stabile (modello  $S_N1$ )



## 2. Apertura dell'epossido in ambiente basico



Regioselettività di apertura in ambiente basica **su carbonio meno sostituito** perché meno ingombrato stericamente (modello  $\text{S}_\text{N}2$ )



# SOLFURI (o tioeteri)

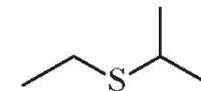
NOMENCLATURA **SOLFURI**:

**IUPAC** *alcano* più lungo come alcano e *alchiltio*

**NOME COMUNE** *solfo* a cui si premettono i nomi residui R



**Etiltioetano**  
(Diethyl solfo)



**2-Etiltiopropano**  
(Etil isopropil solfo)

NOMENCLATURA **DISOLFURI**:

**IUPAC** *alcano* più lungo come alcano e *alchiditio*

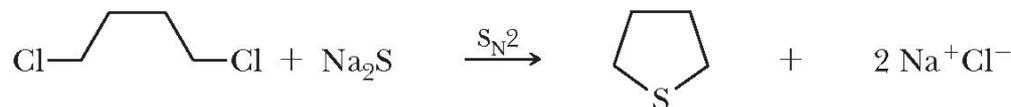
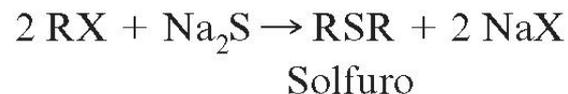
**NOME COMUNE** *disolfo* a cui si premettono i nomi residui R



**Etilditioetano**  
(Diethyl disolfo)

**PREPARAZIONE dei SOLFURI**

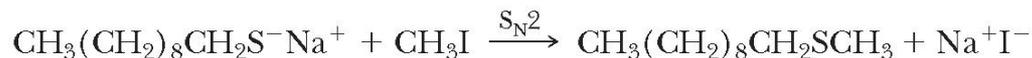
1. Solfuri simmetrici da  $RX + Na_2S$



**1,4-Diclorobutano**

**Tiolano**  
(Tetraidrotiofene)

2. Solfuri asimmetrici



**1-Decantolato di sodio**

**1-Metiltio decano**  
(Decil metil solfo)