

Lezione 13

Eteri, Tioeteri, Epossidi

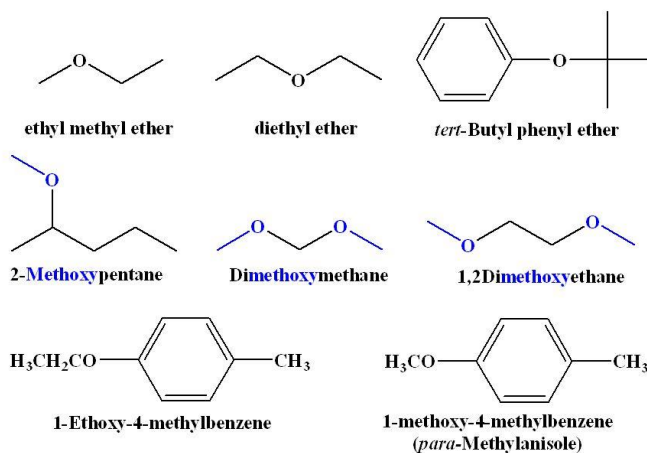
Gli eteri sono composti in cui un O lega due gruppi R. La nomenclatura riprende il nome dei gruppi R corrispondenti.

Gli eteri sono composti polarizzati, perché l'O è più elettronegativo del C.

Questi composti non danno legami ad idrogeno, perché i C non sono legati ad elementi elettronegativi.

Gli eteri hanno punti di ebollizione inferiori a quelle degli alcoli ma superiori a quelle degli alcani.

Ethers: General Nomenclature



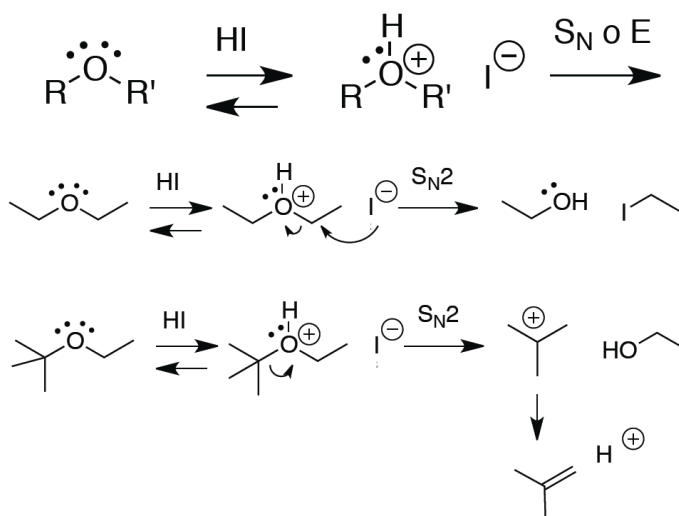
Reattività

Un etere ha la caratteristica peculiare di avere un O ibridato sp^3 , che dispone di due orbitali sp^3 ciascuno con un doppietto elettronico, potrà quindi attrarre composti elettrofili. Gli eteri sono quindi composti stabili che richiedono condizioni di alta energia per reagire.

In condizioni energetiche di reazione l'etere può essere attaccato da un acido alogenidrico molto forte, ad esempio HI, che darà protonazione sull'O dell'etere, per mezzo di uno dei doppietti elettronici liberi. In queste condizioni un composto nucleofilo, ad esempio I^- può attaccare su uno dei C che porta una parziale carica positiva, spezzando il legame, in una reazione SN_2 . Si formerà quindi uno ioduro alchilico ed un alcol. Questa reazione avviene più facilmente quando il

C è più sostituito, ad esempio un carbonio terziario, che darà luogo ad un carbocatione stabile. Questa è una reazione di tipo SN_1 (l'ultima reazione dell'immagine dice SN_2 ma è sbagliata).

Gli eteri hanno la capacità di agire da chelanti di alcuni metalli, ad esempio gli eteri corona.



Tioeteri

Sono composti in cui, al posto dell'O degli eteri, si ha un S che lega dei gruppi R.

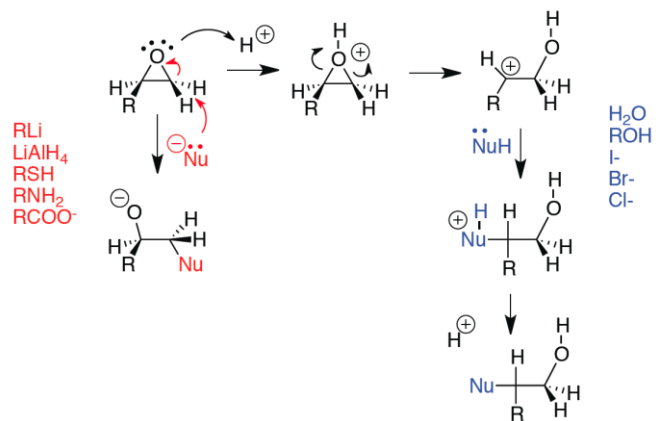
I tioeteri sono composti con un forte odore sgradevole. A esempio il dimetilsolfuro viene utilizzato in piccolissime quantità come additivo nel metano, che è inodore per cui la fuga di quest'ultimo non verrebbe percepita.

Epossidi

Sono eteri ciclici in cui c'è una forte tensione angolare. L'epossidazione è un processo importante sia in laboratorio che in natura. L'eossido è una specie reattiva, per via della tensione angolare. Il legame tenderà a spezzarsi in presenza di un nucleofilo, rompendo il legame C-O, in una reazione SN2 in cui l'O è il gruppo uscente. Questo processo avviene dalla parte meno ingombra dell'eossido.

In assenza di un nucleofilo ed in presenza di un elettrofilo forte, quest'ultimo può attaccare l'O su uno dei suoi doppietti elettronici. L'O assumerà quindi una carica positiva, che faciliterà la rottura del legame tra l'O ed uno dei due carboni, nello specifico quello che darà luogo al carbocatione più stabile.

La particolare reattività degli epossidi viene utilizzata nelle resine epossidiche che danno legami estremamente forti.



Queste sono resine bicomponente, in cui una componente è una struttura polimerica che ha due epossidi alle estremità. L'altro componente è ad esempio una diammina, che ha un doppietto elettronico in ogni gruppo amminico terminale; possono quindi agire da nucleofili attaccando l'eossido. Si forma un composto di addizione compatto.



Biosintesi di terpeni e steroidi

La biosintesi del colesterolo inizia dall'unità *isoprenica*, una molecola a 5 atomi di carbonio chiamata *isopentenolo* o *3-metil butan 3-en olo*. Questo processo utilizza parecchie delle reazioni fin qui studiate.

Il punto di partenza è l'*isopentenol-difosfato*. Il difosfato funge da gruppo uscente. Affinchè il difosfato possa effettivamente uscire è necessaria una addizione secondo Markovnikov, con la formazione di un carbocatione. Questo carbocatione invece di procedere nella reazione di addizione subisce una *eliminazione*, che forma l'alchene più stabile. Questa specie può subire la perdita del gruppo uscente difosfato. Il carbocatione che si forma è stabilizzato per risonanza, perché è un carbocatione allilico.

Questo carbocatione può attaccare il doppio legame di un altro isopentenol-difosfato, formando una molecola con una carica positiva. La carica positiva sarà neutralizzata dal rilascio di un protone, con la formazione di *geranilpirofosfato*. Questo è un terpene importante nella biosintesi, e se perde il gruppo difosfato diventa *geraniolo*, che è l'essenza del geranio.

Il *geranilpirofosfato* rilascia il gruppo uscente pirofosfato dando un ulteriore carbocatione allilico, che può attaccare un'altra molecola di isopentenol-difosfato. Si formerà così un carbocatione tri-terpenico da 15 atomi di C, che perderà un altro protone divenendo *farnesilpirofosfato*.

Il *farnesilpirofosfato* rilascia un altro gruppo pirofosfato dell'ultimo isopentenol difosfato, diventando nuovamente un carbocatione. Questo carbocatione ha una struttura di risonanza che permette il rilascio di un altro protone, formando un composto con 4 doppi legami, un tetraene.

Il carbocatione derivato dal *farnesilpirofosfato* può attaccare il tetraene in un attacco testa-testa, formando un carbocatione da 30 atomi di C. Quest'ultimo carbocatione viene ridotto dal NADH, dando luogo ad una specie lineare stabile da 30 atomi di C, che è lo *squalene* (si chiama squalene perché isolato per la prima volta dall'olio di fegato degli squali).

Lo squalene viene epossidato, in presenza di perossidi e di un enzima *epossidasi*, in *squalene epossido*. Lo squalene epossido viene attaccato da un H⁺ formando un carbocatione. Quest'ultimo carbocatione dà luogo ad una serie di reazioni **intramolecolari** a cascata di attacco del carbocatione su un doppio legame, che permettono la formazione di quattro cicli nella molecola da 30 atomi di C.

The diagram illustrates the biosynthesis of squalene from isopentenyl pyrophosphate (IPP) and dimethylallyl pyrophosphate (DMAPP). The pathway proceeds through several intermediates:

- IPP and DMAPP:** The starting materials are IPP ($\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{OPP}$) and DMAPP ($(\text{CH}_3)_2\text{C}=\text{CHCH}_2\text{OPP}$).
- Geranylpyrophosphate (GPP):** Formed by the head-to-tail condensation of IPP and DMAPP. The reaction involves the loss of OPP from DMAPP to form an allylic carbocation, which then reacts with IPP.
- Farnesylpyrophosphate (FPP):** Formed by the head-to-tail condensation of GPP and IPP. Similar to the GPP step, FPP is formed by the loss of OPP from GPP to form an allylic carbocation, which then reacts with IPP.
- Squalene:** The final product is formed by the head-to-tail condensation of FPP and IPP. The reaction involves the loss of OPP from FPP to form an allylic carbocation, which then reacts with IPP to form a long-chain polyene intermediate. This intermediate is then reduced by NADH to form squalene.

The diagram shows the chemical structures of the intermediates and the reactions involved, including the loss of OPP and the formation of allylic carbocations. The final step shows the reduction of the intermediate by NADH to form squalene.

