

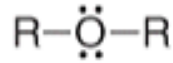
Tema 6

Eteres y epóxidos

Clasificación. Propiedades físicas y reactividad general. Métodos de obtención de éteres y epóxidos. Reacciones de los éteres. Reacciones de los epóxidos.



Clasificación



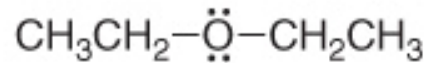
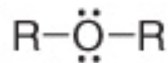
éter



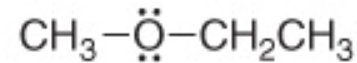
epóxido

- Los **éteres** tienen dos grupos alquilo unidos a un átomo de oxígeno.

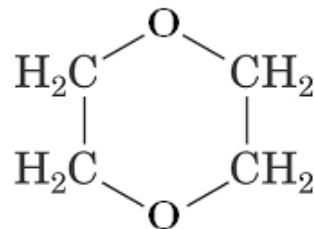
Éter



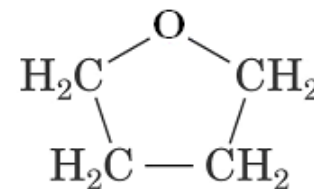
éter simétrico



éter no simétrico



dioxano, un éter cíclico



tetrahidrofurano, THF

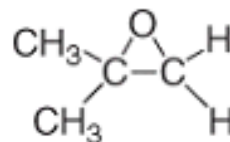


Nomenclatura de epóxidos

- Los epóxidos son éteres cíclicos de tres eslabones.
- Reciben el nombre de **oxiranos**.

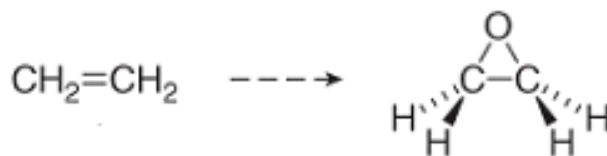


oxirano



2,2-dimetiloxirano

- Los epóxidos también se denominan óxidos de alqueno.



etileno

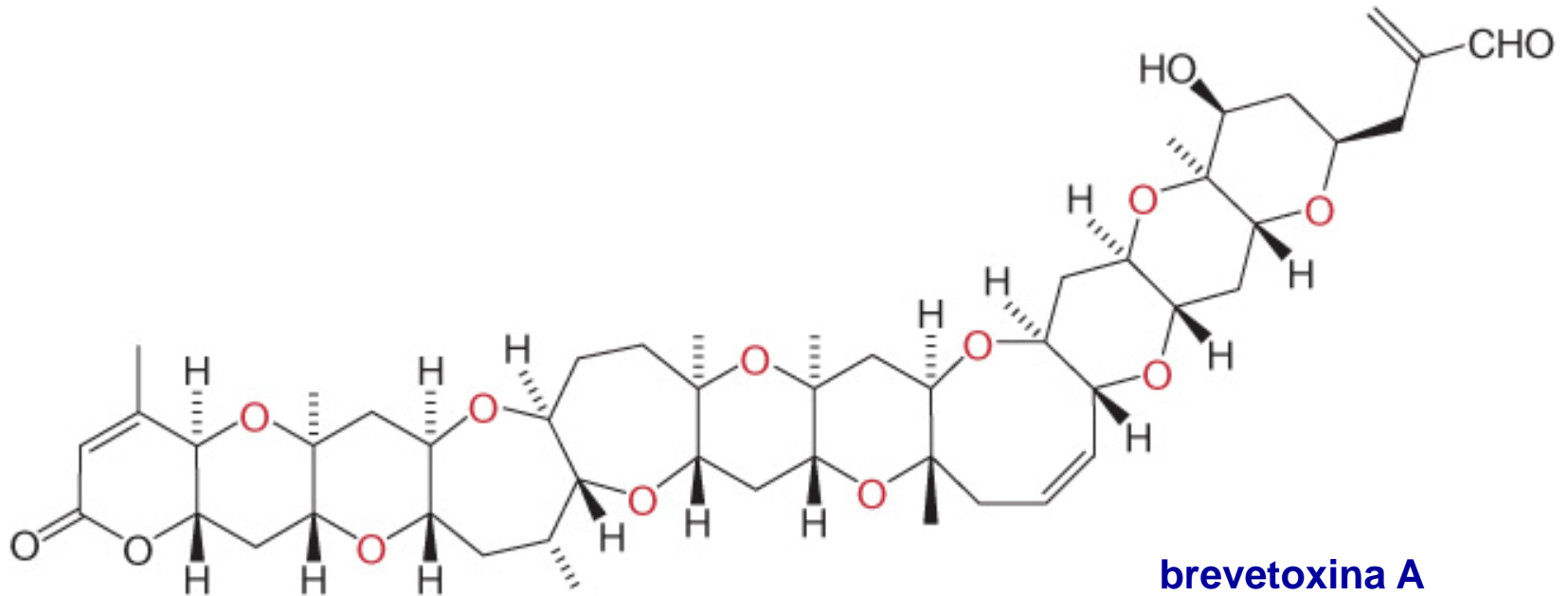
óxido de etileno (nombre vulgar)
oxirano (nombre IUPAC)



Eteres y epóxidos

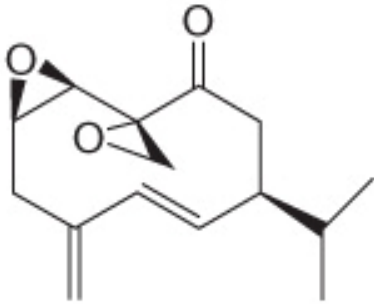
Eteres interesantes:

- La brevetoxina B es un políéter de origen natural que interfiere en el transporte de iones Na^+ a través de las membranas biológicas.

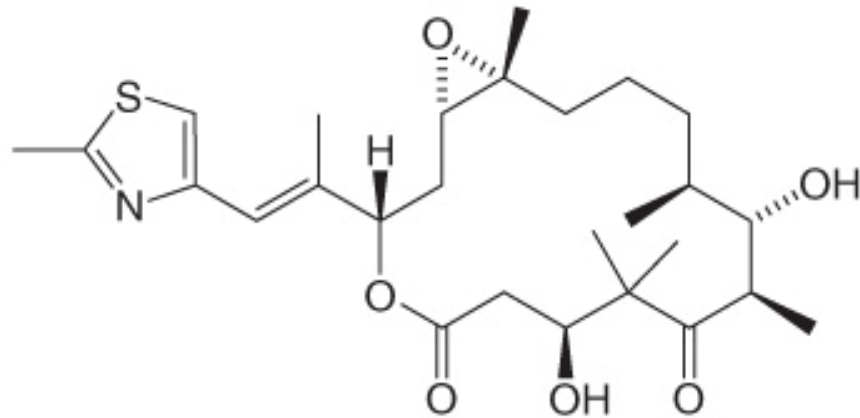


Eteres y epóxidos

Eteres interesantes:



periplanona
feromona sexual
de las cucarachas



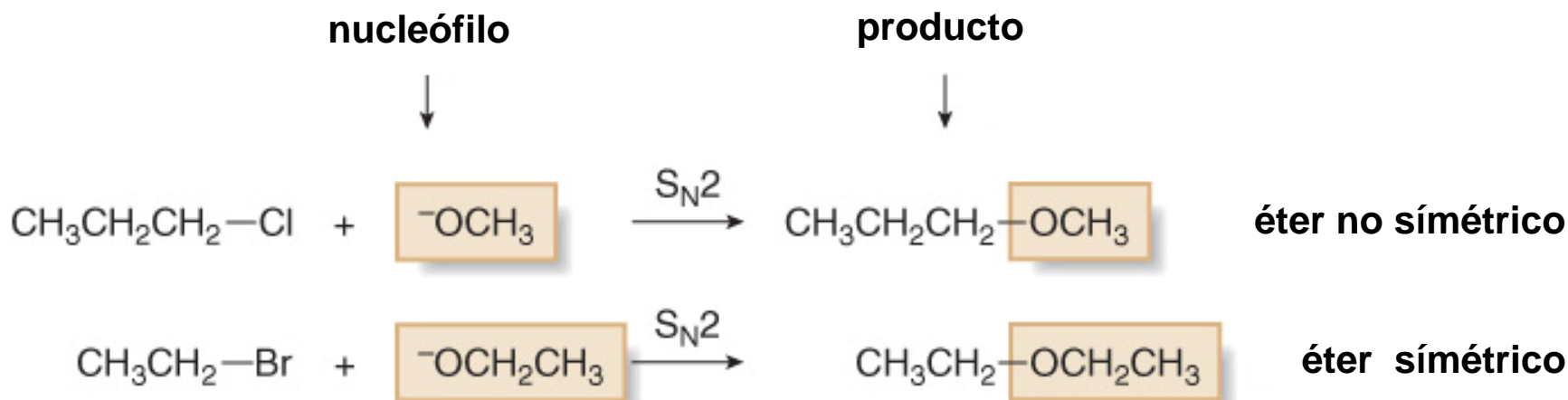
epotilona B
antitumoral



Métodos de obtención de éteres y epóxidos

Síntesis de éteres:

- Los éteres se obtienen por sustitución nucleofílica por ataque de un alcóxido a un haluro de alquilo:



- La preparación de éteres a partir de alcóxidos y haluros de alquilo se denomina **síntesis de Williamson**.

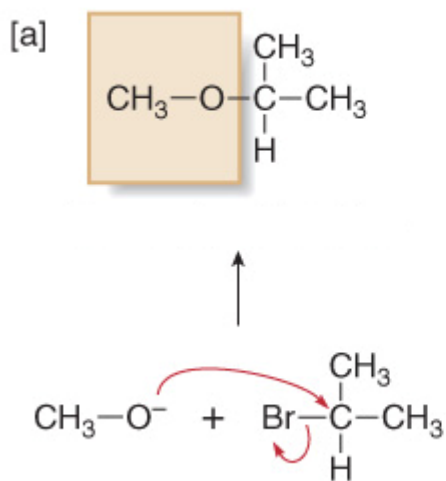


Métodos de obtención de éteres y epóxidos

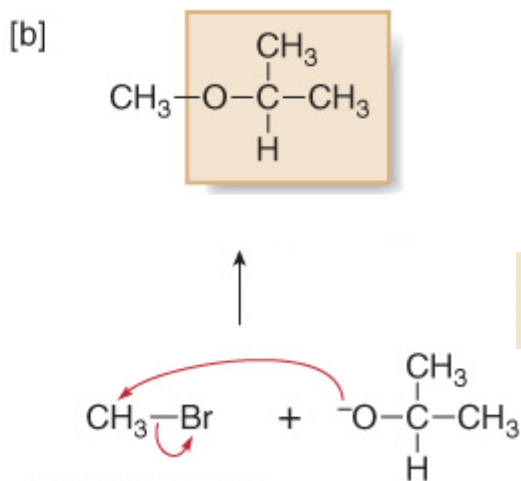
Síntesis de éteres:

- Los éteres no simétricos se pueden sintetizar por dos vías diferentes, aunque normalmente hay una mejor que otra.

Dos posibles rutas de síntesis del éter de isopropilo y metilo



2-bromopropano
haluro de alquilo 2°



bromometano

Ruta más adecuada

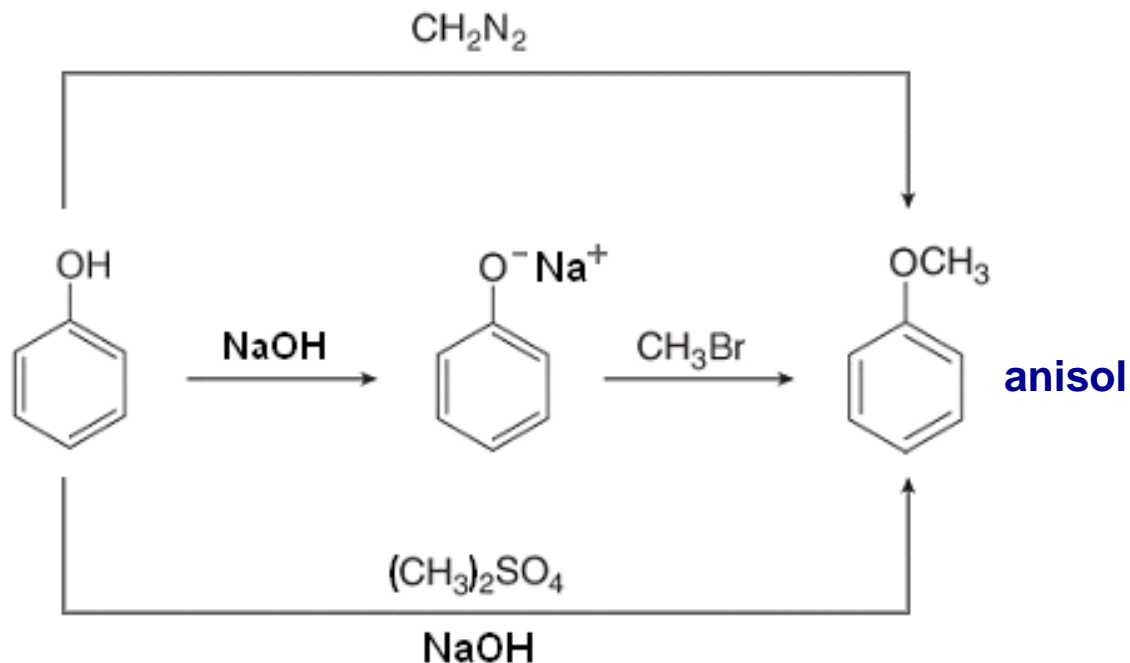
- Es mejor utilizar derivados halogenados primarios para evitar reacciones secundarias de eliminación.



Métodos de obtención de éteres y epóxidos

Síntesis de éteres arílicos:

- Los éteres arílicos siempre se sintetizan desde el fenóxido.



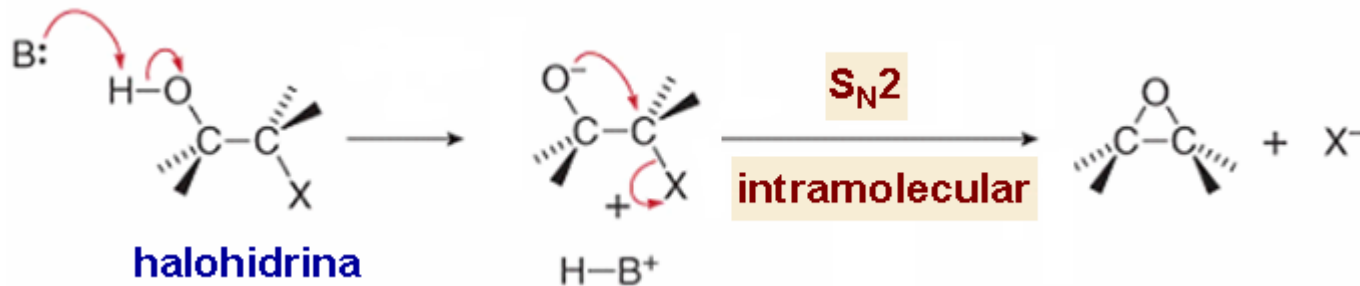
- La reacción del fenol con diazometano (CH_2N_2) o con sulfato de dimetilo (Me_2SO_4) en medio básico conduce a anisol.



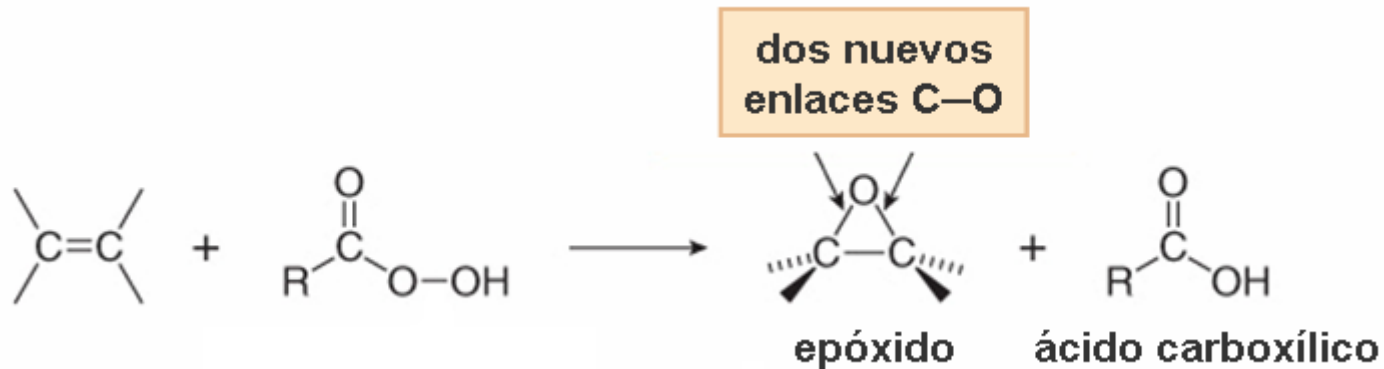
Métodos de obtención de éteres y epóxidos

Síntesis de epóxidos

- Por reacción de halohidrina en medio básico (versión intramolecular de la síntesis de Williamson):

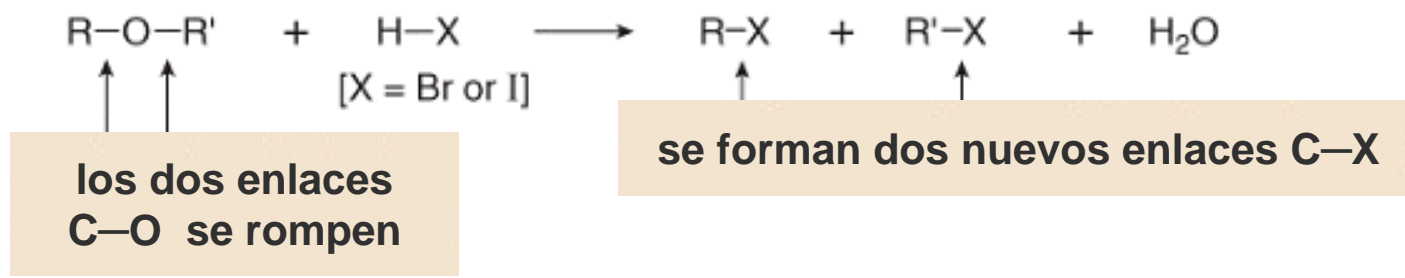


- Por epoxidación de alquenos con peroxiácidos (perácidos)

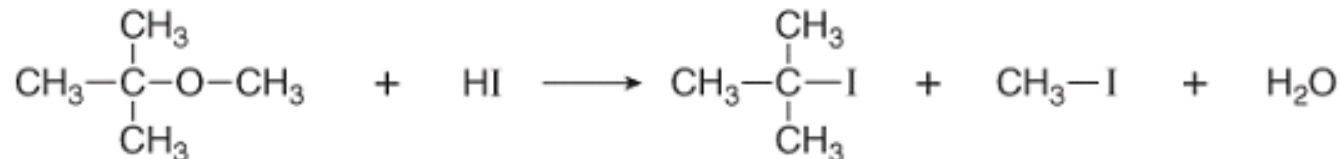
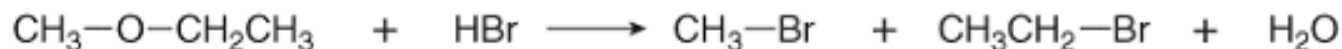


Reacción de éteres con ácidos fuertes

- Los éteres son muy inertes, de ahí que se empleen como disolventes en muchas reacciones orgánicas.
- Sólo reaccionan con ácidos fuertes como HBr y HI.

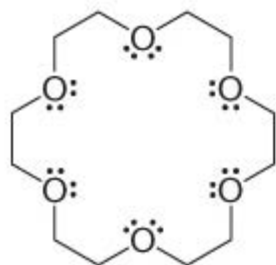


- Ejemplos:

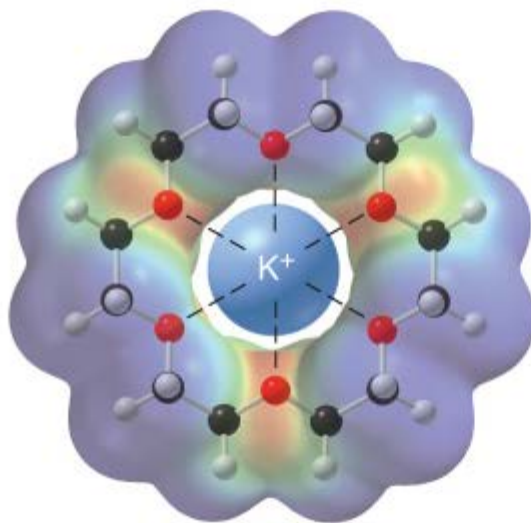


Eteres y epóxidos

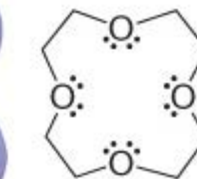
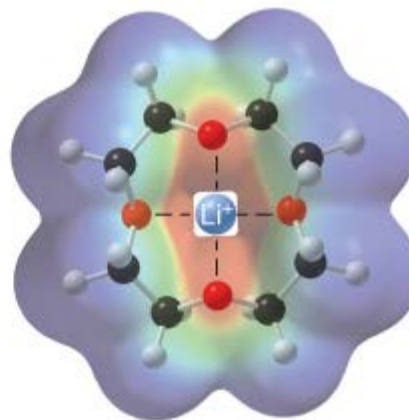
Eteres Corona:



18-corona-6



complejo con K^+



12-corona-4

complejo con Li^+

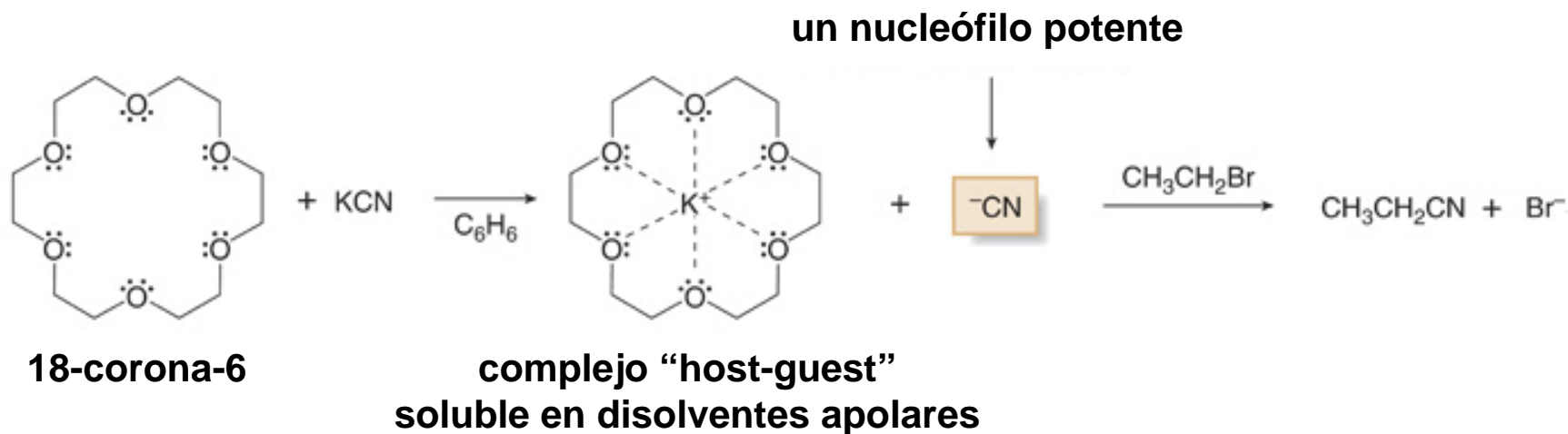
- Un complejo formado por un éter corona y un catión se denomina “*host-guest*”.
- El éter corona es el *host* (anfitrión) y el catión es el *guest* (invitado)
- La capacidad de una molécula anfitriona de unirse a un catión determinado recibe el nombre de reconocimiento molecular



Eteres y epóxidos

Eteres Corona:

- La capacidad de los éteres corona de complejar cationes se emplea en las reacciones de sustitución nucleofílica.
- Por ejemplo, el KCN es insoluble en disolventes que no sean polares, pero con el éter 18-corona-6 en un disolvente apolar como el benceno:



La reacción de sustitución nucleofílica ocurre rápidamente en disolventes apolares cuando se añade un éter corona



Reacciones de apertura de epóxidos

- La reacción de apertura de epóxidos ocurre cuando se emplean nucleófilos fuertes ó ácidos del tipo HZ, donde Z es un átomo nucleófilo, en el proceso de apertura del ciclo se libera mucha tensión angular.

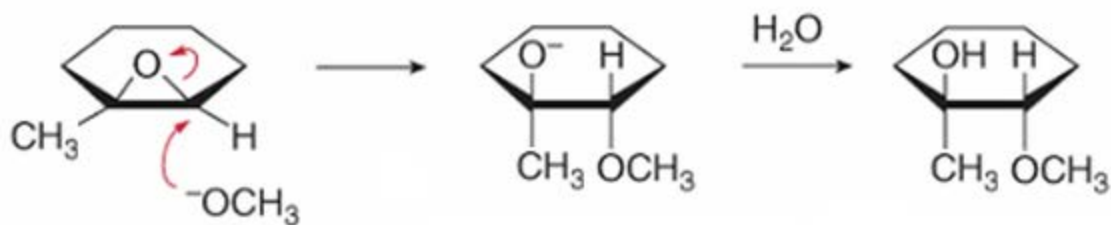
- **Reacción con nucleófilos fuertes:**

^-OH , ^-OR , ^-CN , ^-SR y NH_3

Mecanismo S_N2

Regioquímica y estereoquímica:

Ataque al **carbono menos sustituido** por la **cara opuesta** a la que ocupa el grupo saliente.



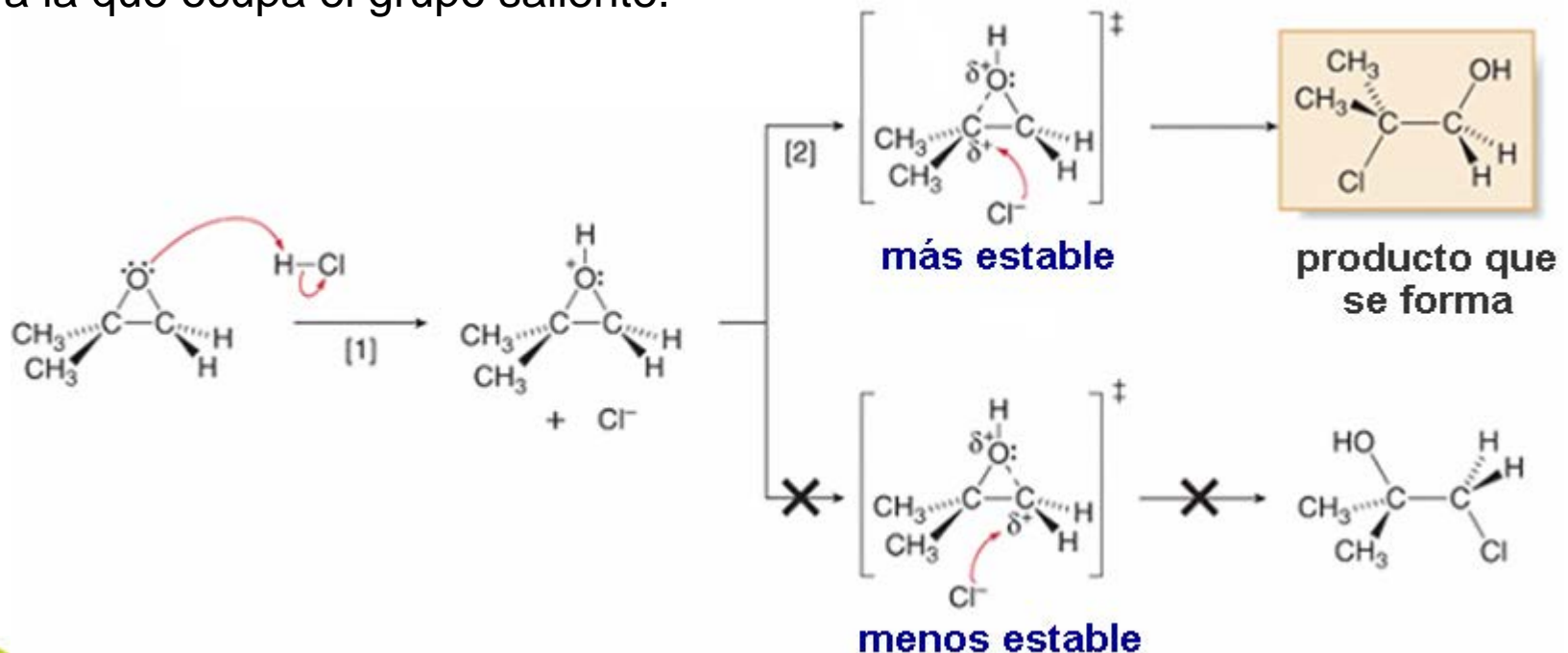
Reacciones de apertura de epóxidos

- **Apertura en medio ácido:**

Acidos HCl, HBr y HI, H₂O y ROH en medio ácido.

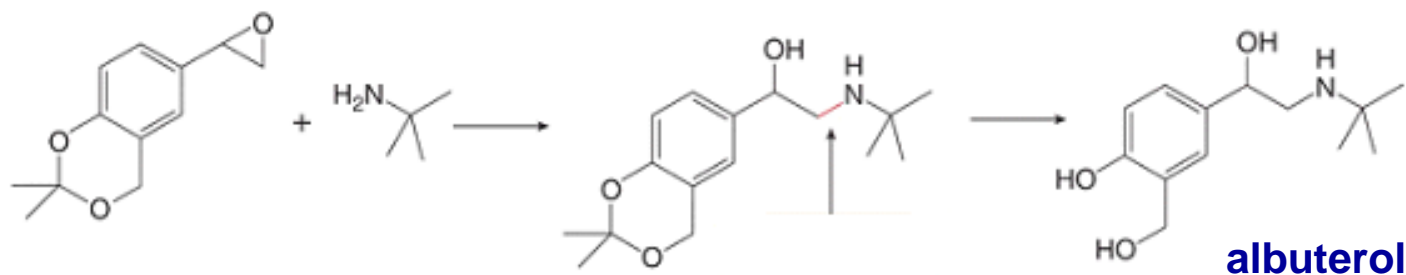
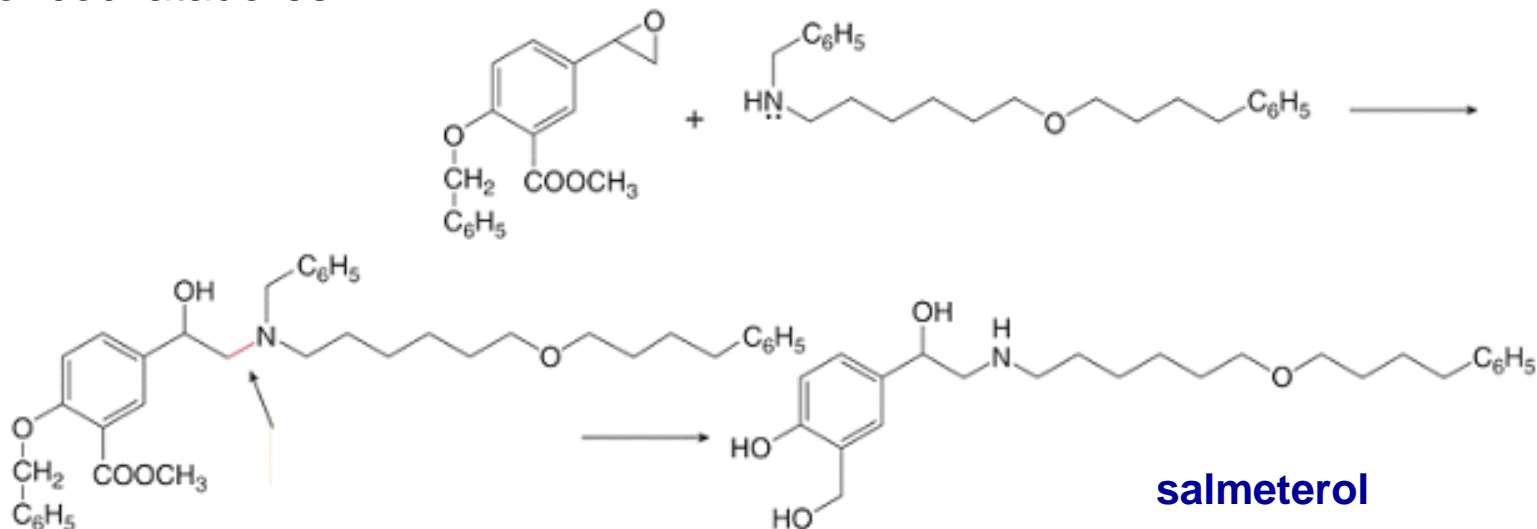
Regioquímica y estereoquímica

El ataque ocurre en el **carbono más sustituido** y siempre por la **cara opuesta** a la que ocupa el grupo saliente.



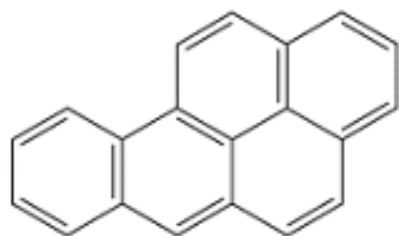
Reacciones de apertura de epóxidos

- Ejemplos de reacciones de apertura de epóxidos en la síntesis de dos broncodilatadores:



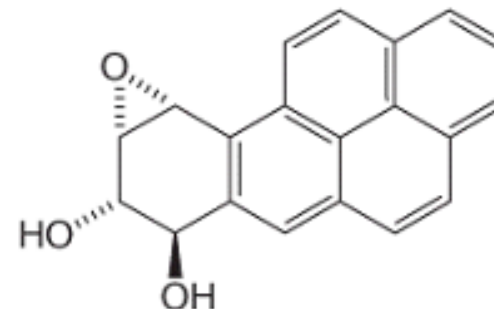
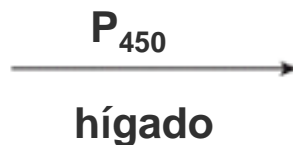
Reacciones de apertura de epóxidos

- Ejemplos de reacciones de apertura de epóxidos en el medio biológico:



benzo[a]pireno

insoluble en agua



un epoxidol

más soluble en agua

