

# Ethery, thioly a sulfidy



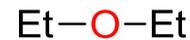
# Ethery

## Úvod

Obecný vzorec alkoholů je **R-O-R**.



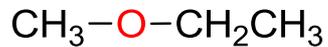
ether



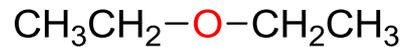
"ether"  
diethylether

## Názvosloví etherů

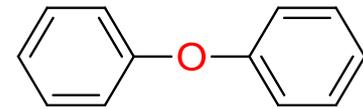
Názvy etherů obsahují jména alkylových a arylových sloučenin ze kterých tvořeny v abecedním pořadí následované slovem ether.



ethylmethylether

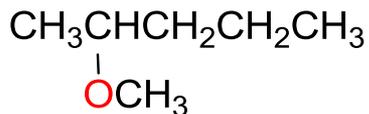


diethylether

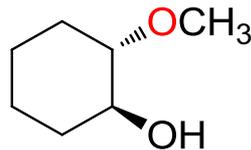


difenylether

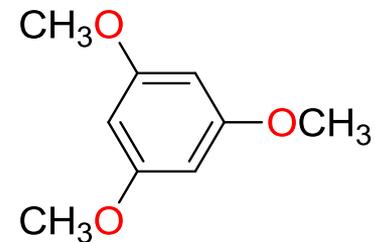
V případě složitějších sloučenin, se názvy tvoří pomocí názvů -OR, tedy alkoxydových skupin.



2-methoxypentan

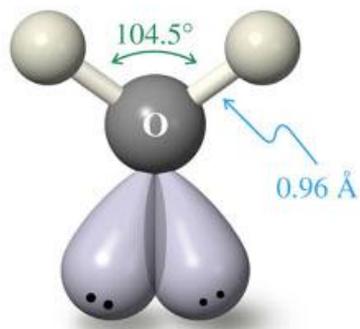


*trans*-2-methoxycyklohexanol

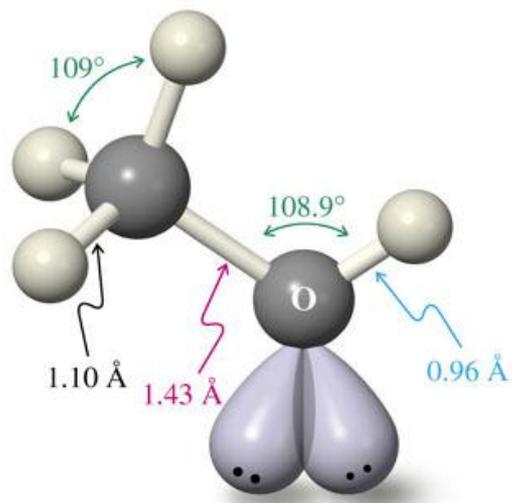


1,3,5-trimethoxybenzen

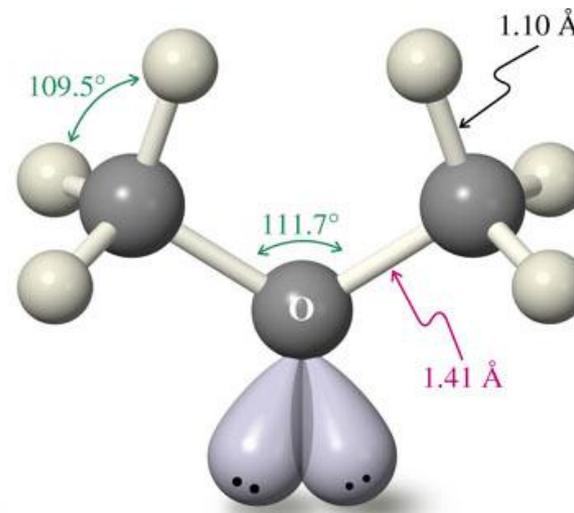
# Struktura etherů



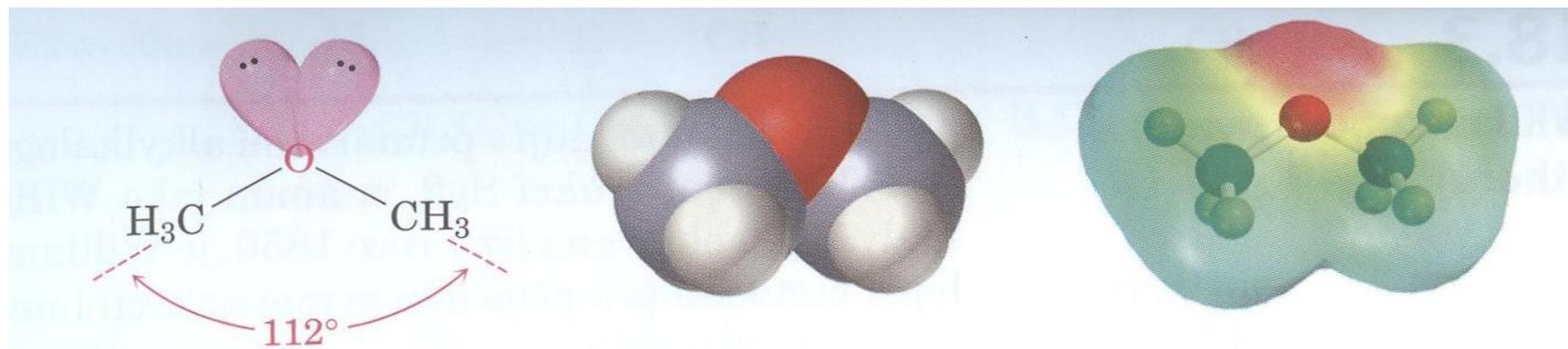
Voda



Methanol



Dimethylether

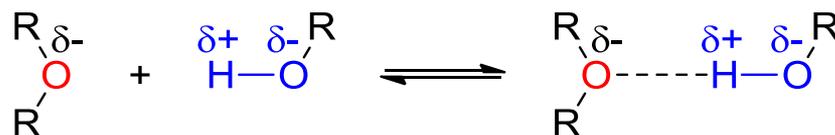


## Fyzikální vlastnosti etherů

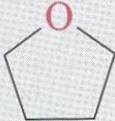
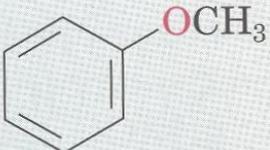
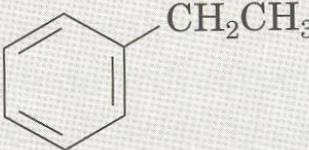
Ethery jsou bezbarvé kapaliny s charakteristickou a většinou příjemnou vůní.

Jejich teplota varu je spíše podobná teplotě varu uhlovodíků s podobnou molekulovou hmotností.

Název	Struktura	t.v. °C	m. h.	Rozpusťnost ve vodě (g/100 ml)
1-butanol	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> -OH	118	74	7.9
diethylether	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> -O-CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	35	74	7.5
pentan	CH <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>	36	73	0.03

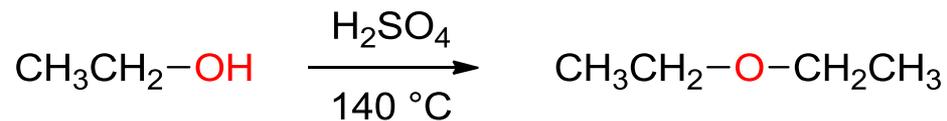


**TABULKA 18.1 Srovnání teplot varu etherů a uhlovodíků**

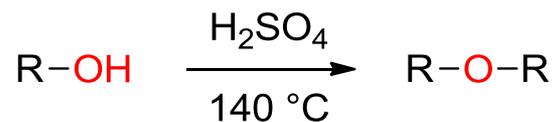
Ether	Teplota varu ( °C)	Uhlovodík	Teplota varu ( °C)
$\text{CH}_3\text{OCH}_3$	-25	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$	-45
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$	34,6	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	36
	65		49
	158		136

## Tvorba etherů

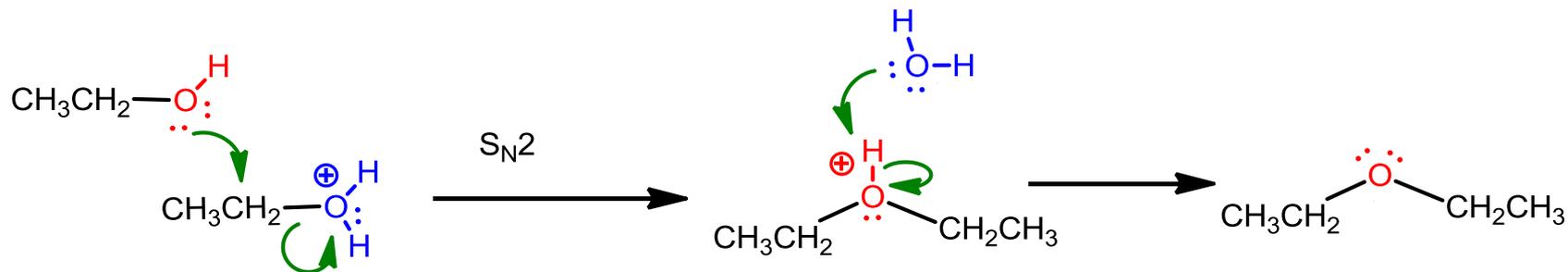
Diethylether se obyčejně se připravuje z ethanolu v přítomnosti kyseliny sírové.



Tento proces se využívá i pro přípravu jiných symetrických etherů.

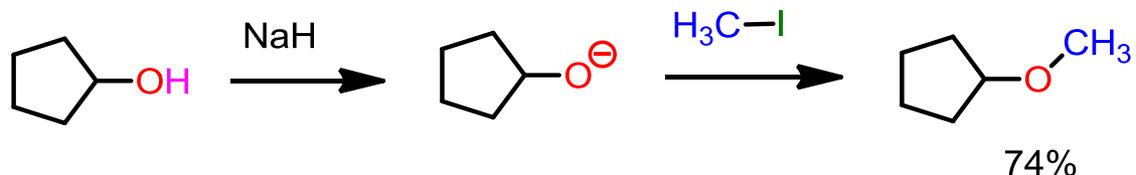
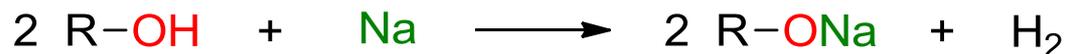


Mechanismus:

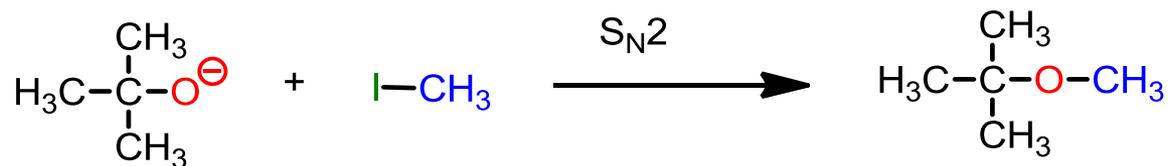


Další důležitou preparativní reakcí je **Williamsonova syntéza**.

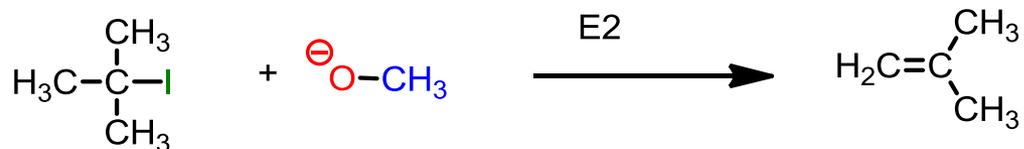
Tento proces se skládá ze dvou kroků.



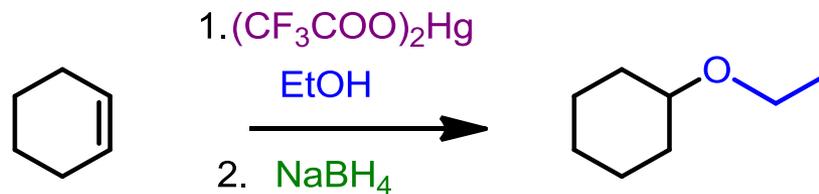
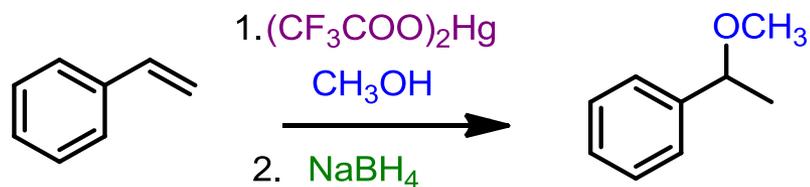
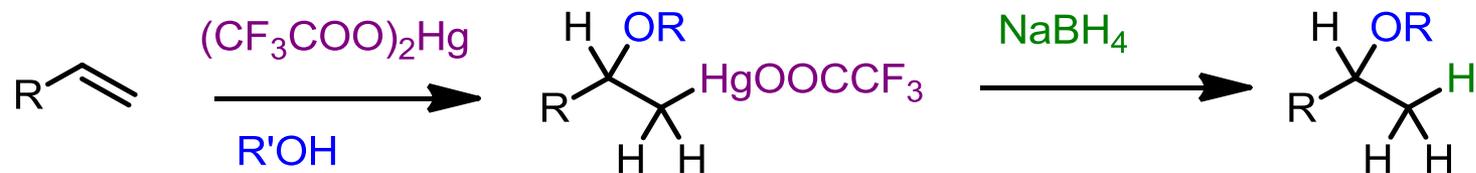
Mechanismus je  $\text{S}_{\text{N}}2$ :



Ale u terciálních alkylhalogenidů dochází v eliminaci:

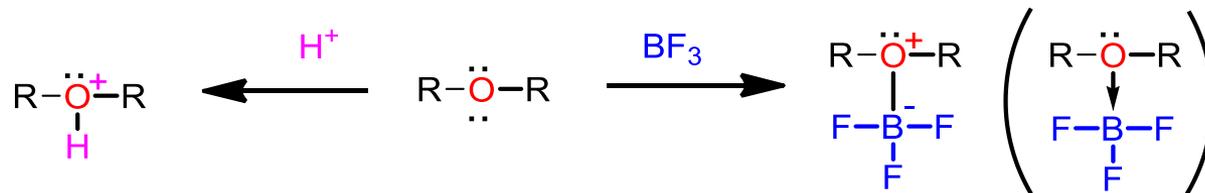


## Alkoxymerkurační alkenů



## Štěpení etherů

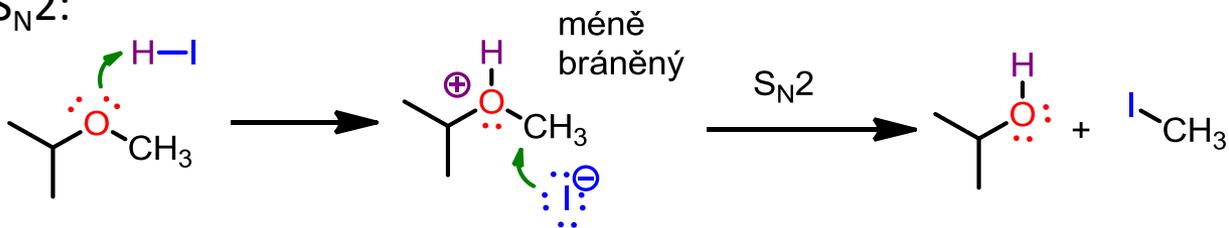
Ethery jsou slabé Lewisovy zásady, neboť atom kyslíku nese nesdílené elektronové páry.



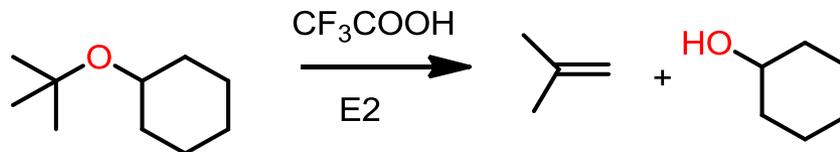
Pokud je anion těchto kyselin silným nukleofilem (např. bromidový anion) dojde ke štěpení etheru.



Mechanismus  $\text{S}_{\text{N}}2$ :

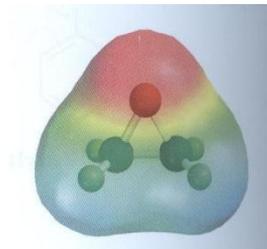
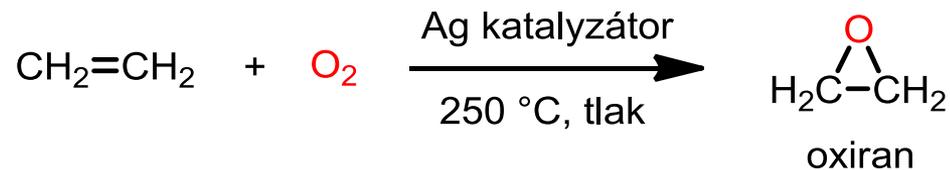


Terciární alkyl ethery se štěpí E2 – využití pro štěpení t-Bu chránící skupiny:

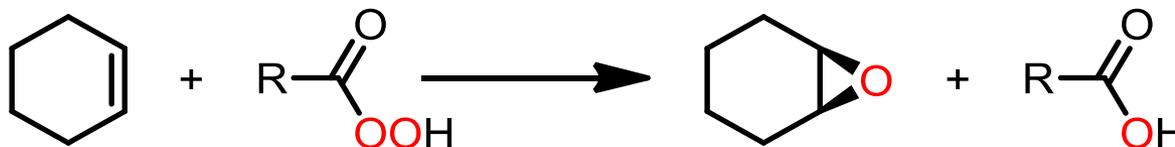


## Příprava epoxidů

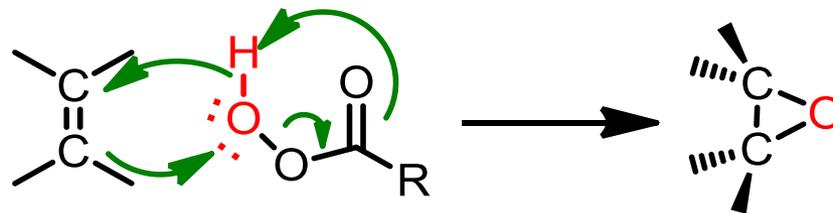
Cyklické ethery s tříčlenným kruhem se nazývají epoxidy.



V laboratorním měřítku se epoxidy připravují většinou reakcí alkenů organickými peroxokyselinami.



Mechanismus – jednokroková syn-adice:

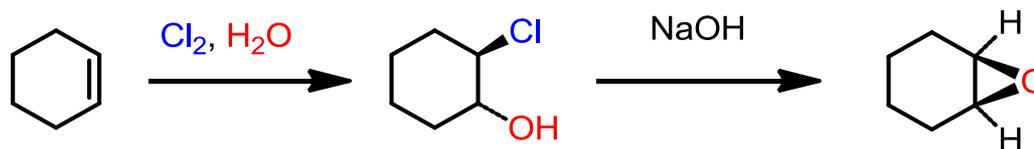
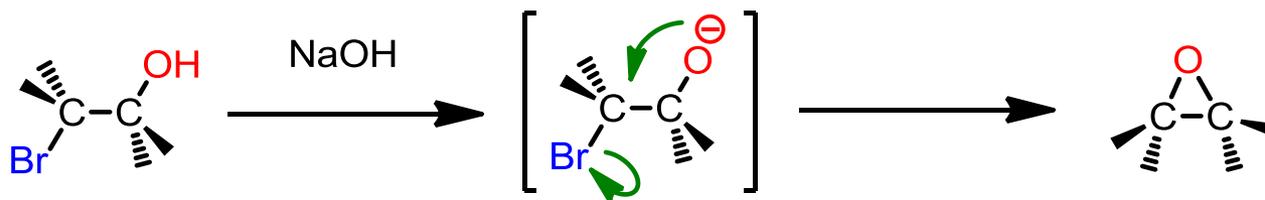


## Příprava epoxidů

Epoxidace je *cis*-adice a proto výsledná stereochemie závisí na konfiguraci výchozího alkenu. Adicí na *cis* nebo *trans* alkeny vznikají *cis* nebo *trans* epoxidy.



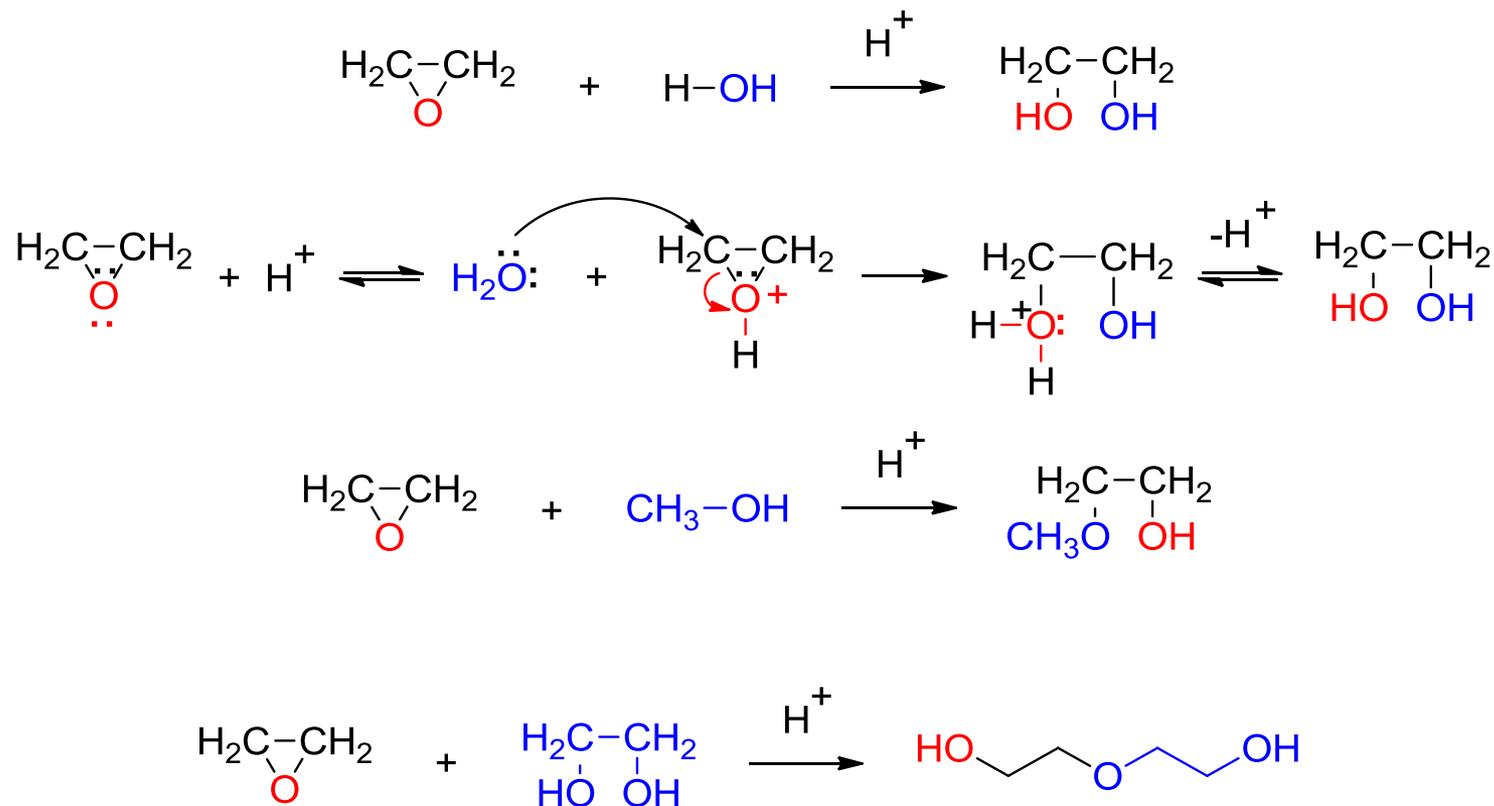
Intramolekulární Williamsonova reakce z halohydrinů:



## Reakce epoxidů

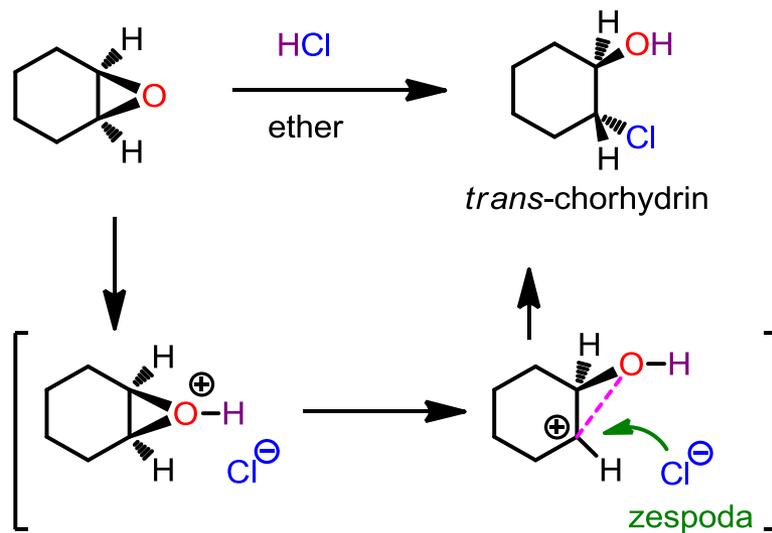
Díky značnému kruhovému pnutí tříčlenného kruhu epoxidů (vnitřní úhly jsou přibližně 60°) jsou značně reaktivní oproti ostatním etherům.

### Kysele katalyzovaná hydrolýza (alkoholýza):



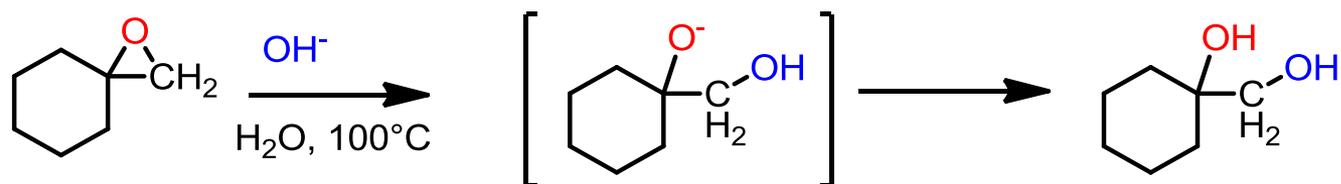
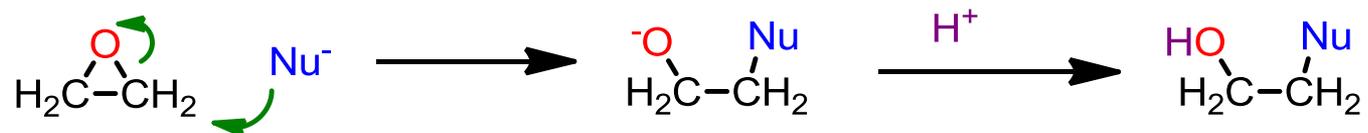
# Reakce epoxidů

Otvírání epoxidů halogenovodíky (v bezvodém prostředí):

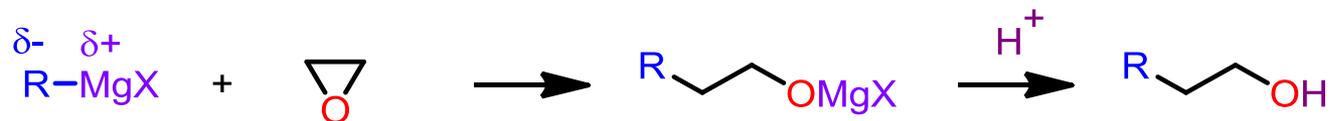


## Reakce epoxidů

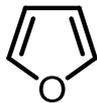
Bazicky katalyzované (nukleofilní) otevírání epoxidů:



Grignardova činidla reagují s epoxidy podobným způsobem



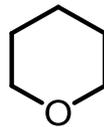
## Další cyklické ethery



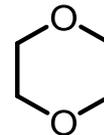
furan  
t.v. 32 °C



tetrahydrofuran  
t.v. 67 °C

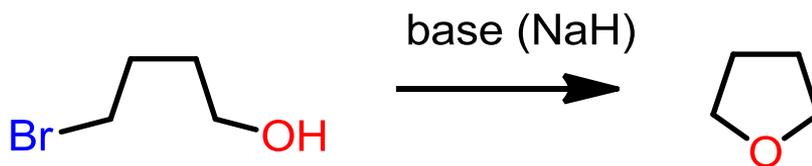


tetrahydropyran  
t.v. 88 °C



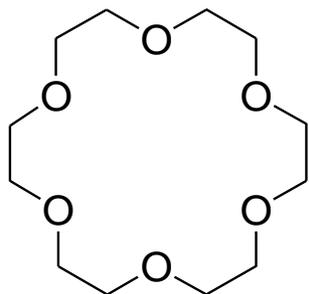
dioxan  
t.v. 101 °C

Obecná příprava – intramolekulární Williamsonova syntéza z halogenalkoholů

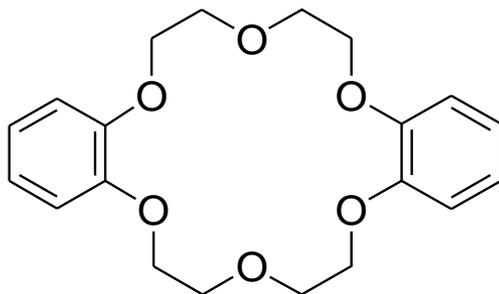


Makrocyclic polyethers are called „crown“ ethers, because they have a structure similar to a crown.

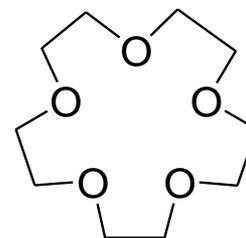
The number in parentheses indicates the number of atoms in the ring and the number at the end indicates the number of oxygen atoms.



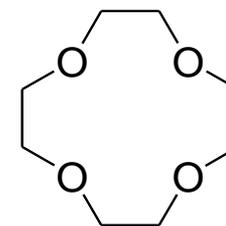
[18]crown-6  
t.t. 39-40°C



dibenzo[18]crown-6  
t.t. 39-40°C

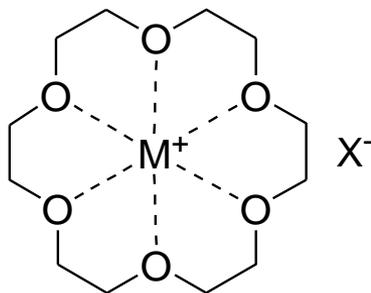


[15]crown-5  
kapalina



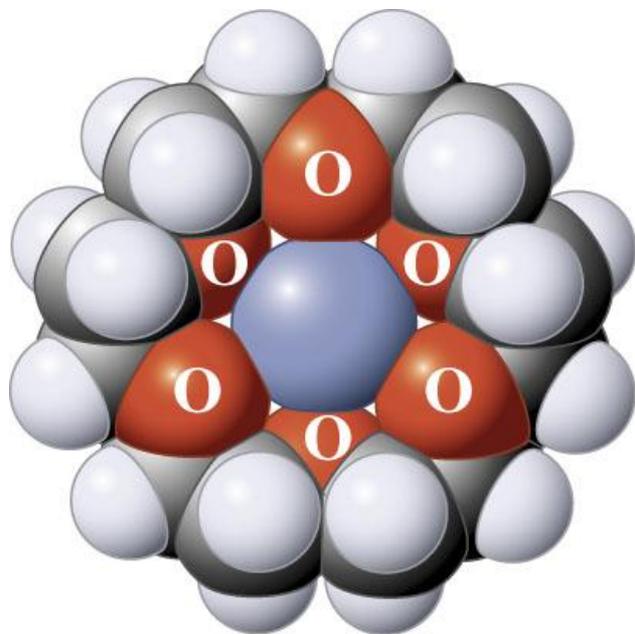
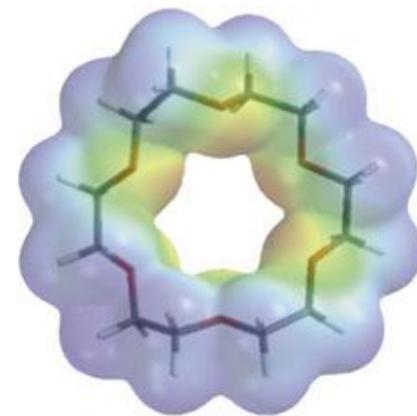
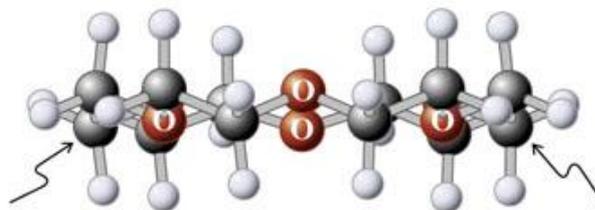
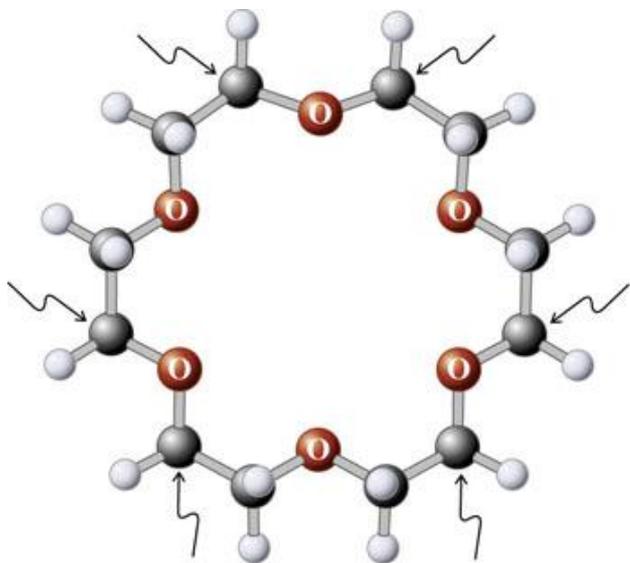
[12]crown-4  
t.t. 16°C

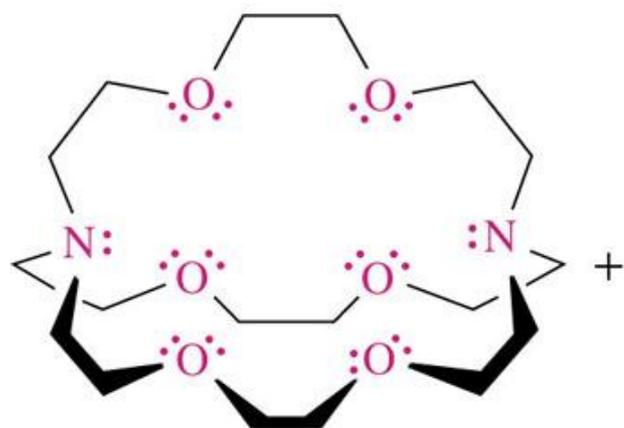
Crown ethers have unique properties when forming complexes with cations (especially  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ , etc.).



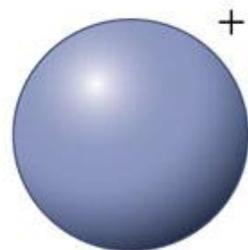
Velikost kavity 2.6-3.2 Å  
poloměr kationu  $\text{Na}^+$  1.90 Å  
 $\text{K}^+$  2.66 Å  
 $\text{Cs}^+$  3.34 Å

# Crown-ethery

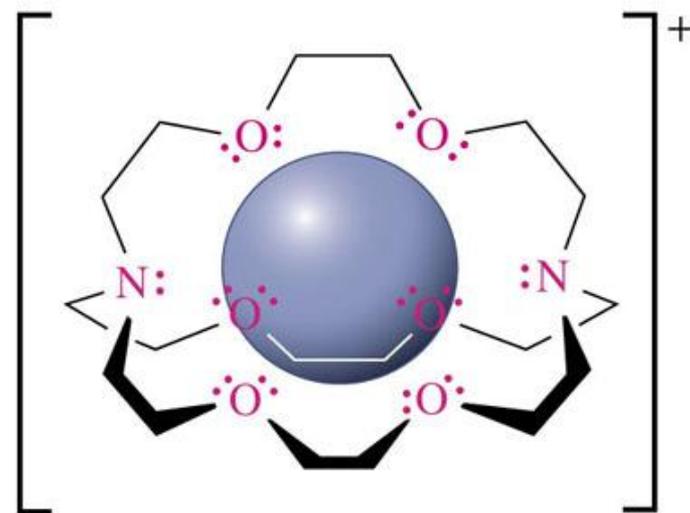
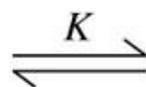




**A cryptand**

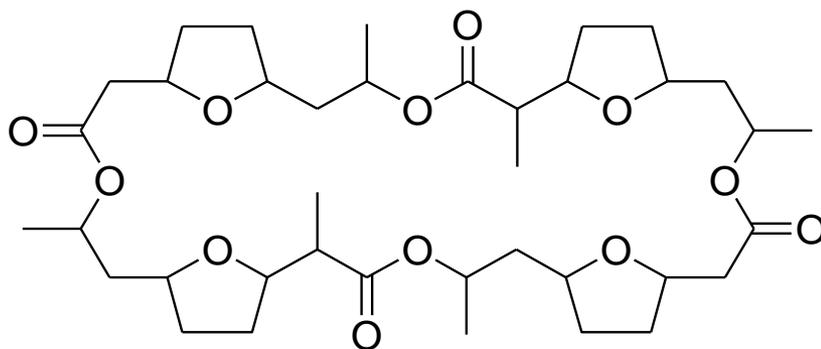


**A cation**



**A cryptate complex**

Selektivní vázání kovových iontů makrocyclickými sloučeninami je důležitý proces v přírodě. Nonaktin selektivně váže kationy  $K^+$  (v přítomnosti  $Na^+$ ) a tak umožňuje jejich selektivní transport přes buněčné membrány.



nonaktin

# Thioly

## Úvod

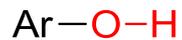
Obecný vzorec thiolů je **R-SH**.



voda



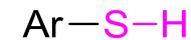
alkohol



fenol



thiol

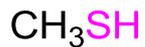


thiofenol

## Názvosloví thiolů

Běžná jména alkoholů se odvozují od alifatického zbytku připojeného k sulfanylové skupině, ke kterému se přidá koncovka **-thiol**.

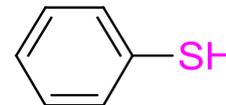
Předpona je **sulfanyl-** (ve starší literatuře **merkapto-**).



methanthiol

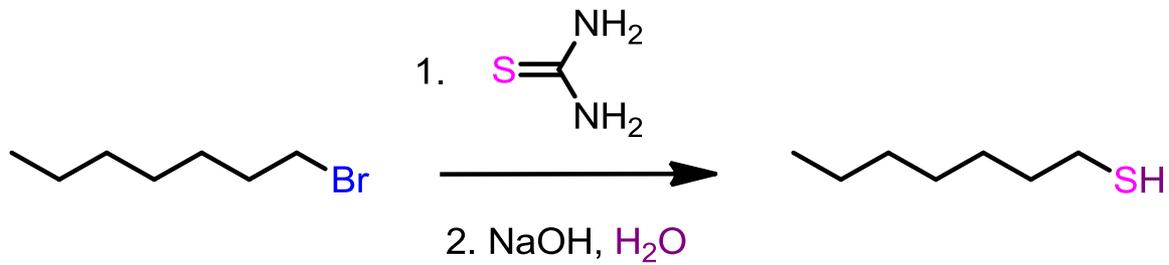
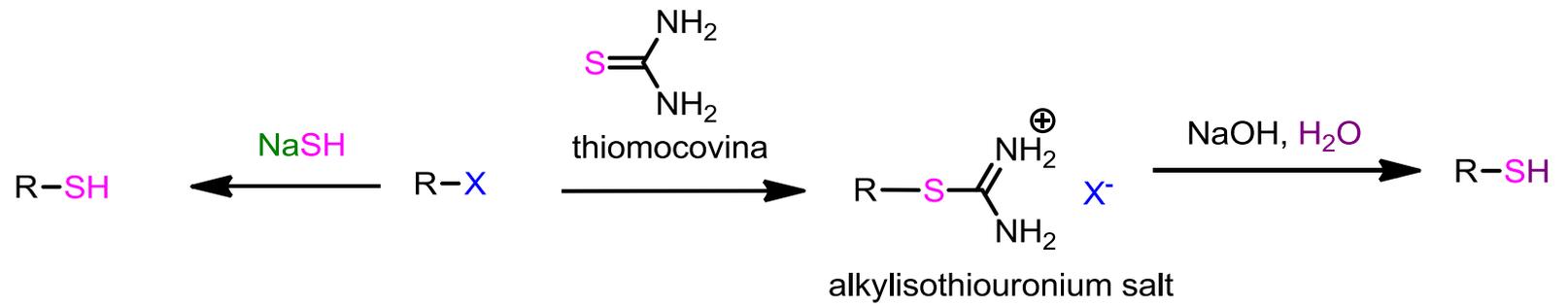


butanthiol



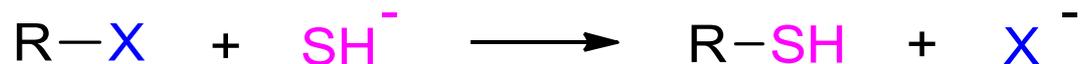
thiofenol

# Příprava thiolů

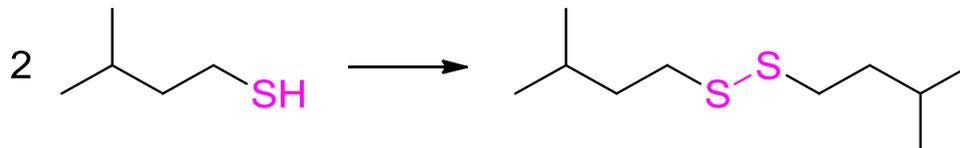
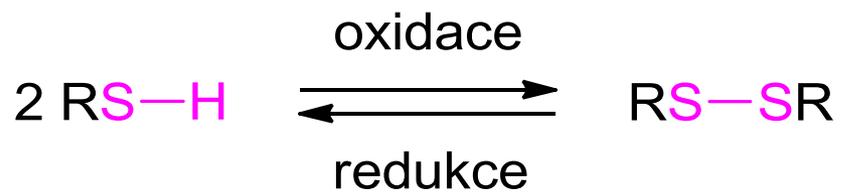


## Thioly

Thioly mají nižší bod varu a jsou ve vodě méně rozpustné než analogické alkoholy. Důvodem je větší rozměr atomu síry a menší elektronegativita než atomu kyslíku a proto thioly tvoří slabší vodíkové vazby. Thioly jsou kyslejší než alkoholy,  $pK_a$  ethanthiolu je 10.6, což mnohem nižší hodnota (= vyšší kyselost) než  $pK_a$  ethanolu (15.9), a proto ochotně reagují s hydroxidy za tvorby thiolátů.

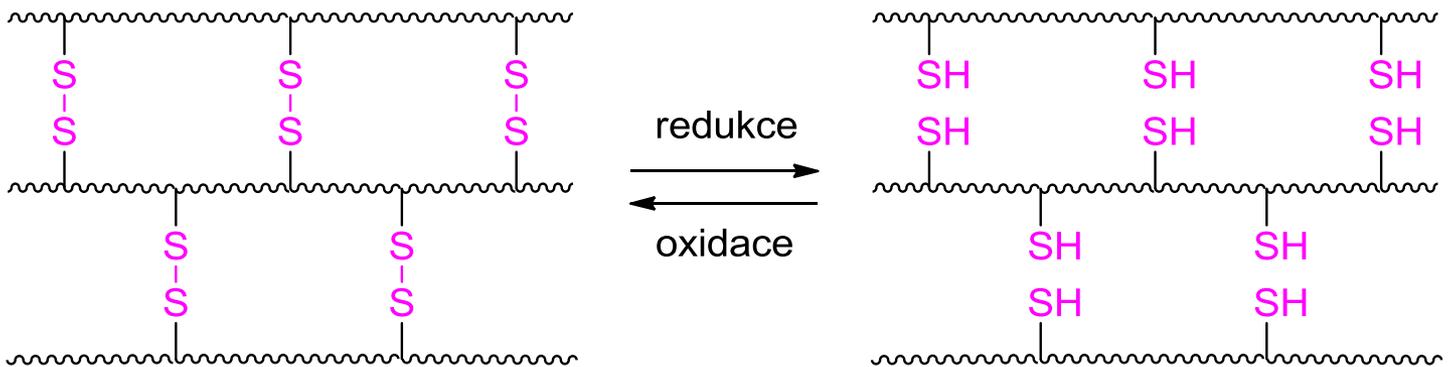
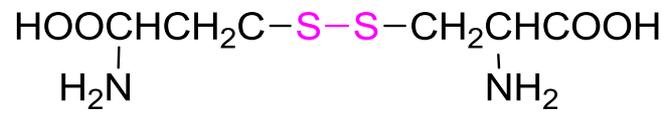
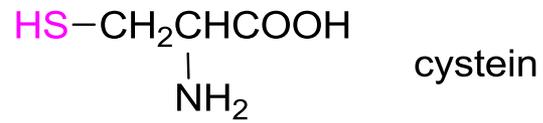


## Oxidace thiolů



Di(3-methylbutyl)bisulfid -Mustelan  
je součástí výměšků norků

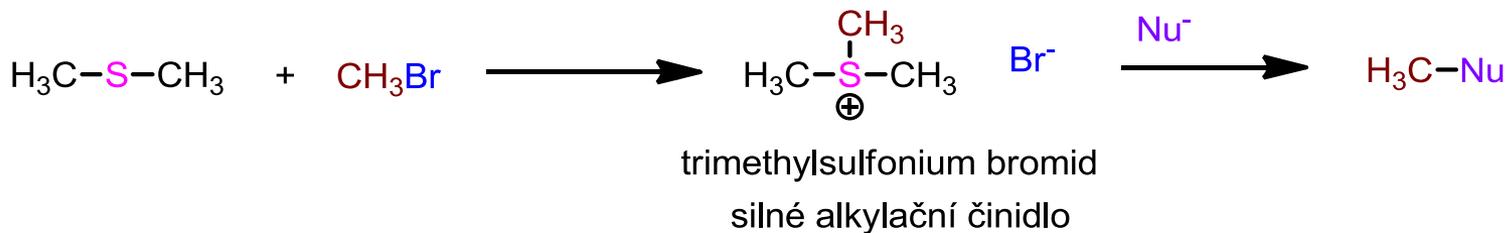
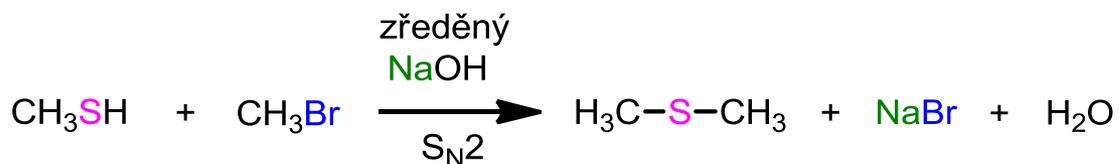
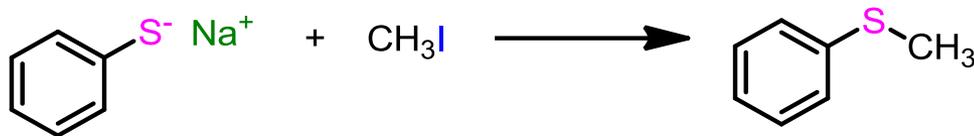
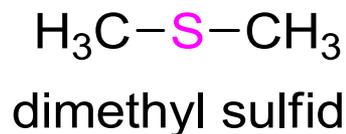
# Thioly a kadeřnictví



## Sulfidy

Organické **sulfidy** se také nazývají **thioethery**.

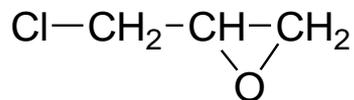
Jejich struktura je podobná etherům, ale atom kyslíku je zaměněn za atom síry.



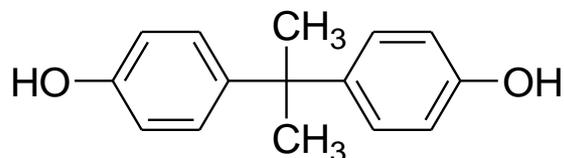


## Využití etherů a sulfidů. Etery a sulfidy v přírodě.

Epoxidové pryskyřice se používají jako lepidla nebo nátěrové hmoty. Jsou velmi odolné vůči degradaci, jsou mimořádně stálé a tvrdé.

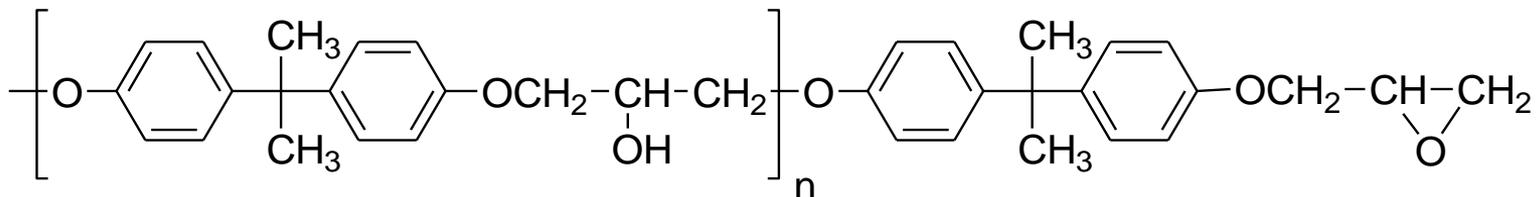


epichlorhydrin

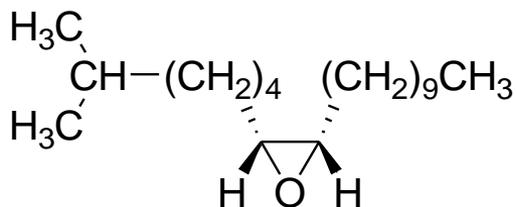


bisfenol A

Smícháním v přítomnosti báze vede k tvorbě lineárních epoxidových pryskyřic.

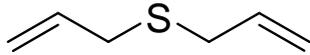


Epoxidy se často vyskytují jako složky feromonů.

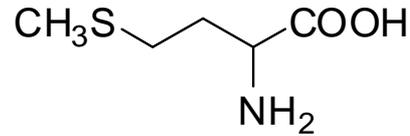


dispalur  
(7*R*,8*S*)-(+)-7,8-epoxy-2-methyloktadekan

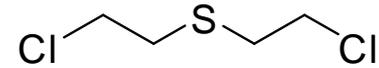
Diallylsulfid je důležitou složkou cibule a česneku, spolu s ostatními látkami je odpovědný za jejich charakteristikou vůni a chuť.



diallyl sulfid



methionin



di(2-chlorethyl)sulfid  
(hořčičný plyn)

