

Organická chemie

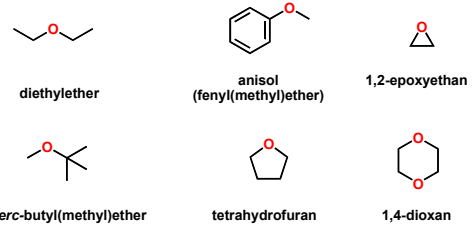
14. Etery, thioly a sulfidy (a jiné sloučeniny síry)




Doc. Ing. Pavel Bobál, CSc.
Ústav chemických léčiv, Farmaceutická fakulta VFU,
Palackého 1/3, 642 12 Brno


Úvod

Struktura etherů - $R-O-R'$



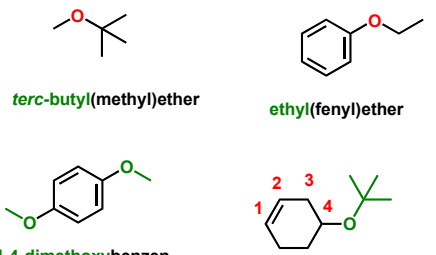
diethylether anisol (feny(methyl)ether) 1,2-epoxyethan

tert-butyl(methyl)ether tetrahydrofuran 1,4-dioxan

2 14. Etery, thioly a sulfidy  Organická chemie


Názvosloví etherů

- přípona - ether

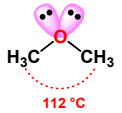


tert-butyl(methyl)ether ethyl(feny)l ether

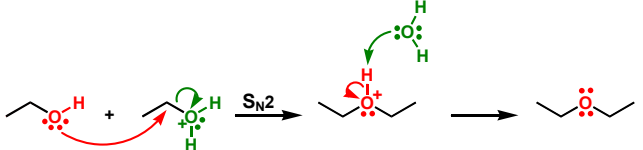
1,4-dimethoxybenzen 4-tert-butoxycyklohexen


3 14. Etery, thioly a sulfidy  Organická chemie

Struktura a vlastnosti etherů

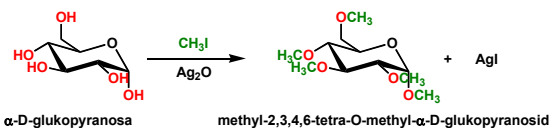
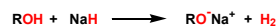
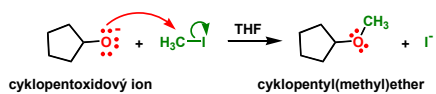


Příprava etherů



4 14. Etery, thioly a sulfidy  Organická chemie

Příprava etherů: Williamsonova syntéza etherů



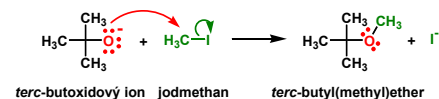
5

14. Etery, thiohy a sulfidy
Organická chemie

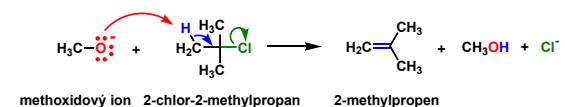


Příprava etherů: Williamsonova syntéza etherů

$\text{S}_{\text{N}}2$ reakce



E2 reakce

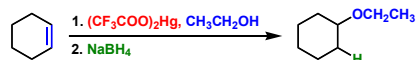
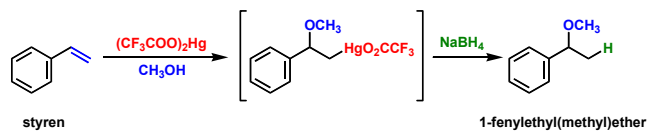


6

14. Etery, thiohy a sulfidy
Organická chemie



Alkoxymerkurace alkenů



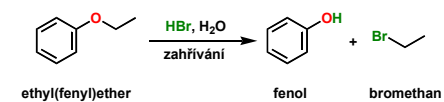
7

14. Etery, thiohy a sulfidy
Organická chemie

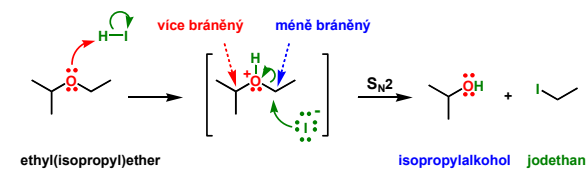


Reakce etherů: kyselé katalyzované štěpení

- štěpí se silnými halogenovodíkovými kyselinami



- primární a sekundární alkyl ethery – halogen atakuje méně stericky bráněný alkyl ($\text{S}_{\text{N}}2$)



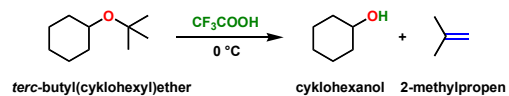
8

14. Etery, thiohy a sulfidy
Organická chemie



Reakce etherů: kyselá katalyzované štěpení

- terciární, benzylové a allylové ethery – přes karbokationy (S_N1 a E1)



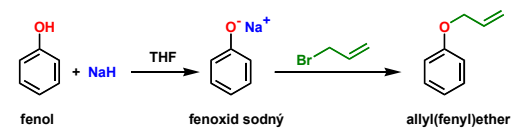
9

14. Etery, thioxy a sulfidy
Organická chemie

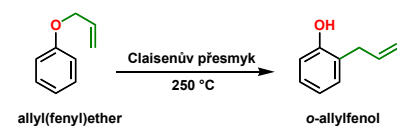


Reakce etherů: Claisenův přesmyk

- allyl(aryl) ethery



- do *ortho* polohy



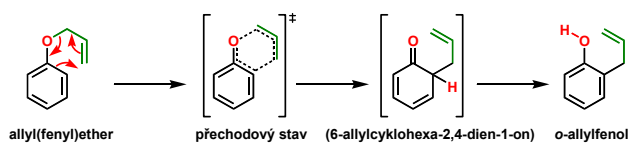
10

14. Etery, thioxy a sulfidy
Organická chemie



Reakce etherů: Claisenův přesmyk

- mechanismus

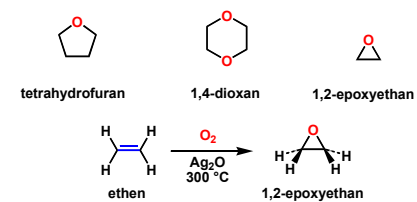


11

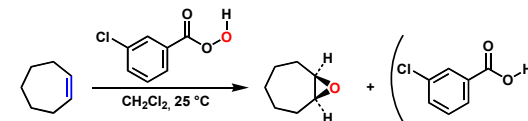
14. Etery, thioxy a sulfidy
Organická chemie



Cyklické ethery: Epoxidy



- v laboratoři – oxidací alkenů s **peroxykyselinou** RCOOOH



12

14. Etery, thioxy a sulfidy
Organická chemie



Cyklické ethery: Epoxidy

- mechanismus

alken + peroxokyselina → epoxid + kyselina

cyklohexen → trans-2-chlorocyclohexanol → 1,2-epoxykyclohexan + H₂O + NaCl

bromhydrin → epoxid + Br⁻

14. Etery, thioły a sulfidy
Organická chemie

Reaktivita epoxidů: Kyselc katalyzované otevírání epoxidů

- příprava vicinálních glykolů – 1,2-diolů

oxiran (ethylenoxid) → ethylenglykol (ethan-1,2-diol)

- mechanismus

1,2-epoxykyclohexan → trans-cyklohexan-1,2-diol + H₃O⁺

14. Etery, thioły a sulfidy
Organická chemie

Reaktivita epoxidů: Kyselc katalyzované otevírání epoxidů

- otevírání - halogenovodík HX

X = F, Br, Cl, I

- mechanismus – primární a sekundární – nukleofil atakuje méně stericky bráněnou polohu

1,2-epoxypropan → 1-chloropropan-2-ol (90 %) + 2-chloropropan-1-ol (10 %)

14. Etery, thioły a sulfidy
Organická chemie

Reaktivita epoxidů: Kyselc katalyzované otevírání epoxidů

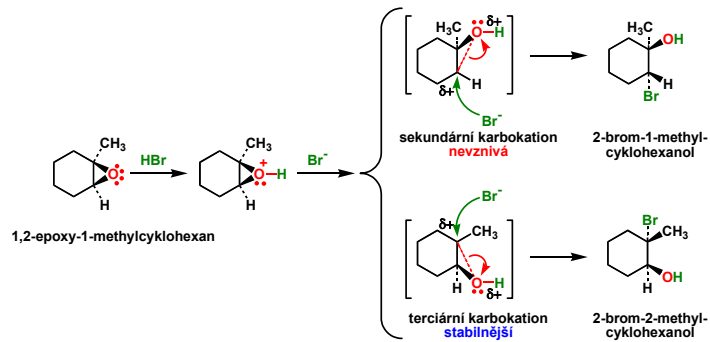
- terciární - mechanismus S_N1

1,2-epoxy-2-methylpropan → 2-chlor-2-methylpropan-1-ol (60 %) + 1-chlor-2-methylpropan-2-ol (40 %)

14. Etery, thioły a sulfidy
Organická chemie

Reaktivita epoxidů: Kyselé katalyzované otevírání epoxidů

- složitější mechanismus – současně rysy mechanismu S_N1 a S_N2

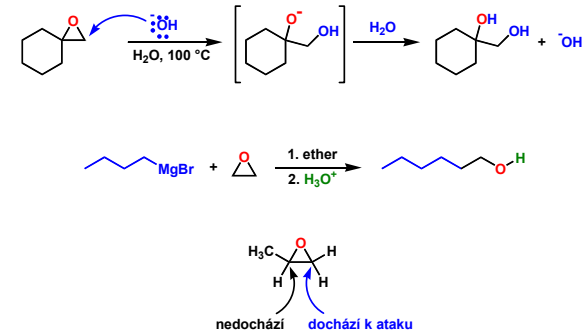


17

14. Etery, thiohy a sulfidy
Organická chemie



Reaktivita epoxidů: Bazicky katalyzované otevírání epoxidů

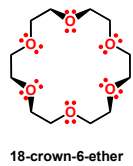


18

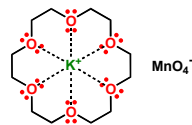
14. Etery, thiohy a sulfidy
Organická chemie



Crownethery



x-crown-y



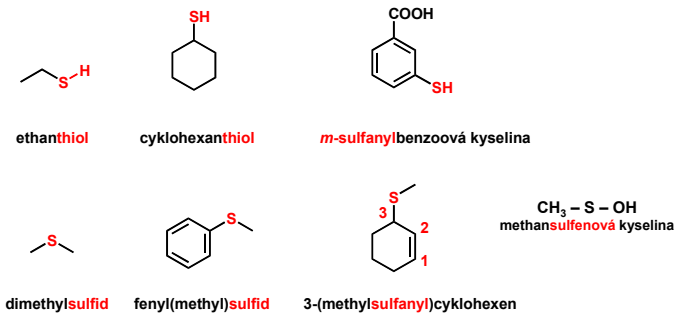
19

14. Etery, thiohy a sulfidy
Organická chemie



Thiohy a sulfidy

Sloučeniny s dvouvalnou sírou – formálně odvozené od sulfanu
Thiohy – R-S-H – sulfidy – R-S-R'
- skupina SH – sulfanylová (merkaptó) – sufix -thiol



20

14. Etery, thiohy a sulfidy
Organická chemie



Disulfidy

Sloučeniny s dvou vaznou sírou – s vazbou S–S
Disulfidy



alkyl(alkyl)**disulfid**

21

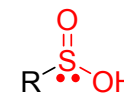
14. Etery, thiohy a sulfidy
Organická chemie



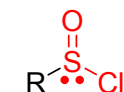
Deriváty sulfinových kyselin a sulfoxidy

Sloučeniny se čtyřvaznou sírou

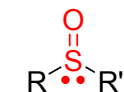
alkyl**sulfinová** kyselina



alkyl**sulfinylchlorid**



alkyl(alkyl)**sulfoxid**



22

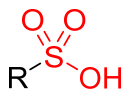
14. Etery, thiohy a sulfidy
Organická chemie



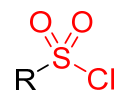
Deriváty sulfonových kyselin a sulfony

Sloučeniny se šestivaznou sírou

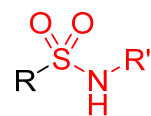
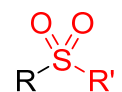
alkyl**sulfonová** kyselina



alkyl**sulfonylchlorid**



alkyl(alkyl)**sulfon**



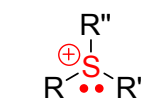
N-alkyl alkyl**sulfonamid**

23

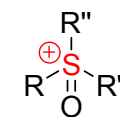
14. Etery, thiohy a sulfidy
Organická chemie



Sloučeniny s nábojem na síře



trialkyl **sulfonium**



trialkyl **sulfoxonium**

24

14. Etery, thiohy a sulfidy
Organická chemie



Heterocyklické sloučeniny obsahující síru v kruhu



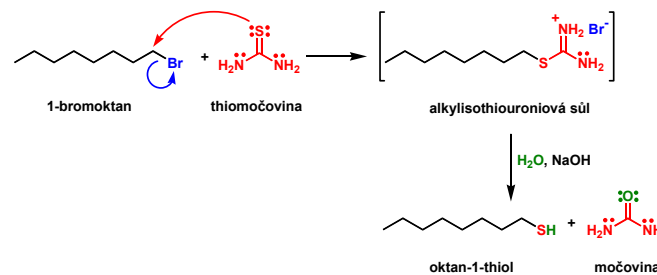
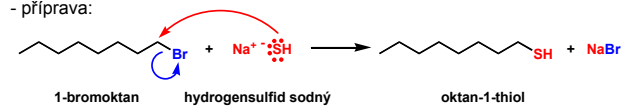
25

14. Etery, thiohy a sulfidy
Organická chemie



Thioly

- nepříjemný zápach,
- příprava:



26

14. Etery, thiohy a sulfidy
Organická chemie



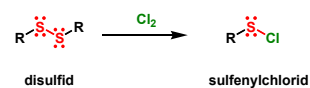
Thioly - Disulfidy

- oxidace thiolů na disulfidy



- disulfidy – v bílkovinách - sekundární struktura – cystein - cystin

- příprava sulfenylchloridů



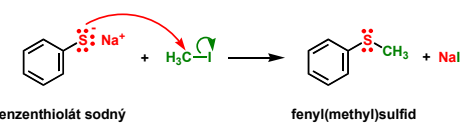
27

14. Etery, thiohy a sulfidy
Organická chemie



Sulfidy

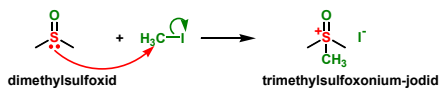
- příprava – reakce thiolů s halogenalkany



- reakce sulfidů



- reakce sulfoxidů



28

14. Etery, thiohy a sulfidy
Organická chemie



Sulfidy

- reakce sulfidů

fenyl(methyl)sulfid fenyl(methyl)sulfoxid fenyl(methyl)sulfon

dimethylsulfoxid (DMSO)

29

14. Etery, thioły a sulfidy
Organická chemie

Příprava sulfinových kyselin: adice Grignardových činidel na oxid siřičitý

mechanismus

30

16. Karboxylové kyseliny a nitrily
Organická chemie

Nukleofilní adice sulfonium-ylidů: Coreyho-Chaykovskyeho reakce

- příprava epoxidu z aldehydu – reakce trialkylsulfonium-halogenidů

sulfonium-ylid (sulfuran) sulfoxonium-ylid

31

14. Etery, thioły a sulfidy
Organická chemie

Další reakce sloučenin síry

- oxidace thiolů

benzthiol benzensulfenová kyselina benzensulfinová kyselina benzensulfonylová kyselina

- redukce sulfonylchloridů

Zn, H₃O⁺ - na thioły

Zn, H₂O - na sulfinové kyseliny

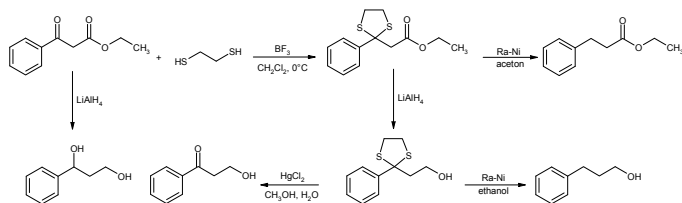
Na₂SO₃, NaOH - na sulfonylové kyseliny (Na soli)

32

14. Etery, thioły a sulfidy
Organická chemie

Další reakce sloučenin síry

- využití dithiolanů a dithianů



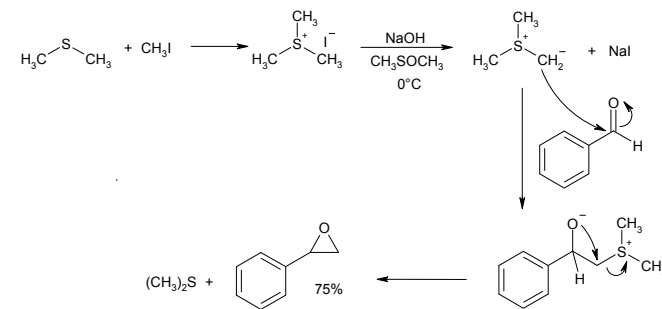
33

14. Etery, thioły a sulfidy
Organická chemie



Sulfidy

- příprava epoxidu z aldehydu – reakce trialkylsulfonium-halogenidů



34

14. Etery, thioły a sulfidy
Organická chemie

