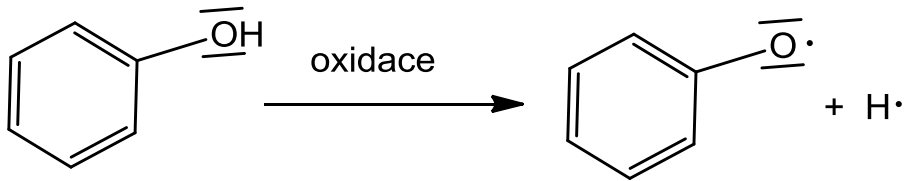


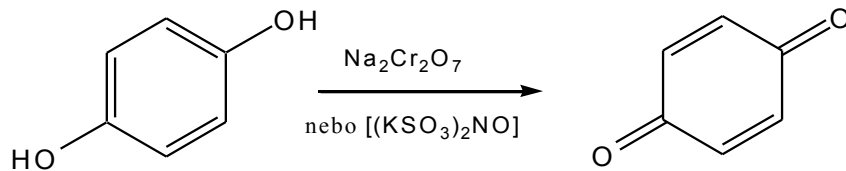
# Hydroxysloučeniny

## Oxidace fenolů

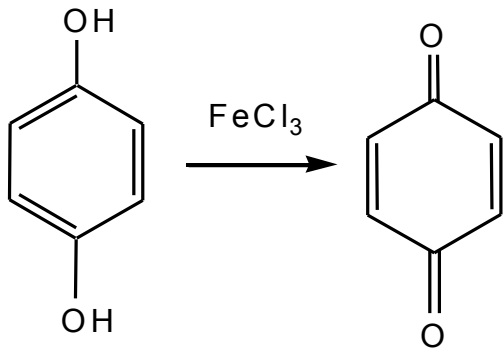
probíhá oxidy kovů ( $\text{PbO}_2$ ,  $\text{MnO}_2$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ), elektrochemicky



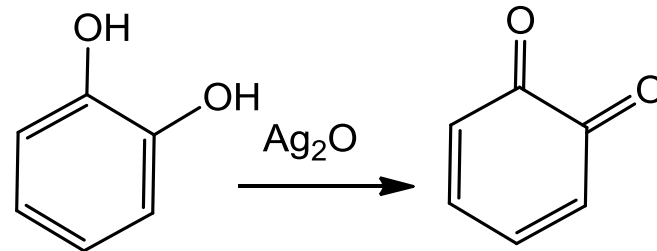
**vzniká relativně stabilní radikál  
(užití jako lapače radikálů)**



**velmi snadno** probíhá oxidace dihydroxysloučenin  
**vznikají chinony**



**p-benzochinon**

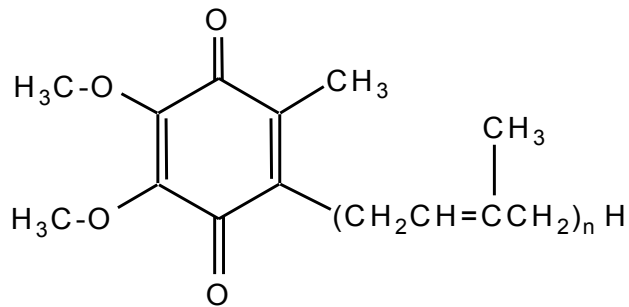


**o-benzochinon**

# Hydroxysloučeniny

Chinony nejsou exotikou

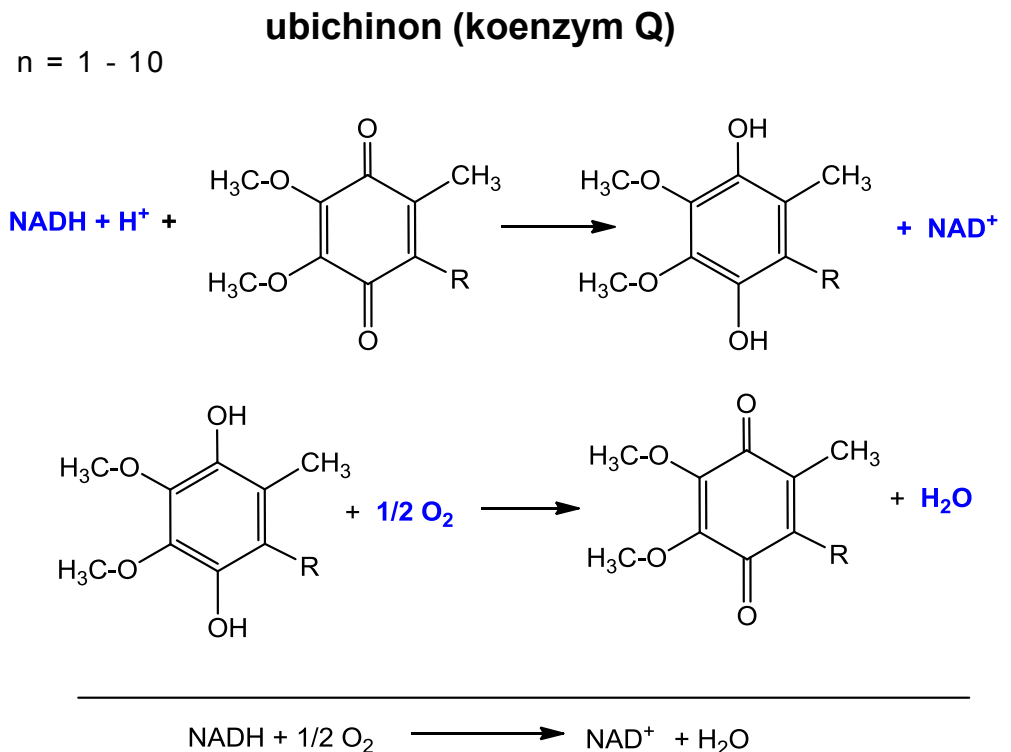
Jejich redoxní vlastnosti hrají důležitou roli v buňkách, jsou to biochemická oxidační činidla (zprostředkují přenos elektronů při produkci energie)



přenášejí elektrony na molekulární kyslík:

Přitom NADH se oxiduje na NAD<sup>+</sup>, kyslík se redukuje na vodu a uvolňuje se energie

Nikotinamid adenin dinukleotid NAD<sup>+</sup>



# Ethery

## Názvosloví

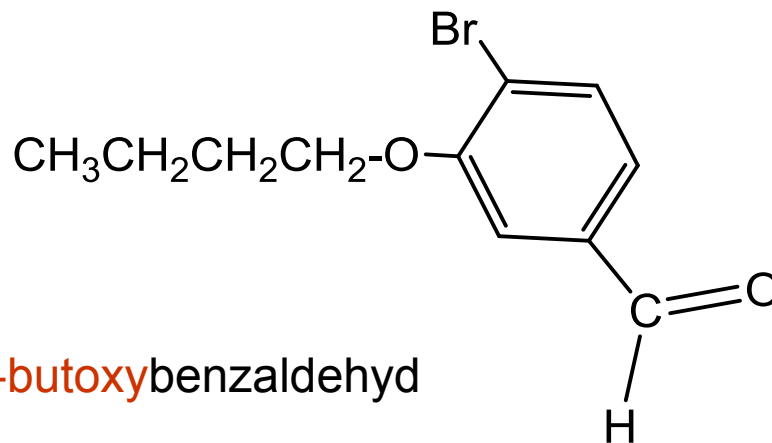
alkylalkylether dimethylether

diethylether  $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-O-CH}_2\text{CH}_3$

prefix **alkoxy-** (základem je větší část molekuly)

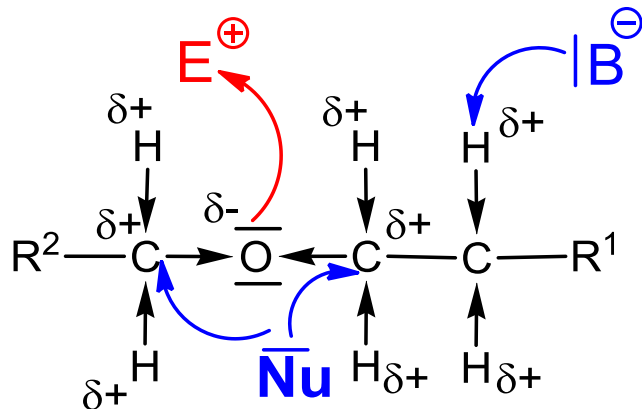
$\text{CH}_3\text{-O-CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{COOCH}_2\text{CH}_3$

ethyl-4-methoxybutanoát



4-brom-3-butoxybenzaldehyd

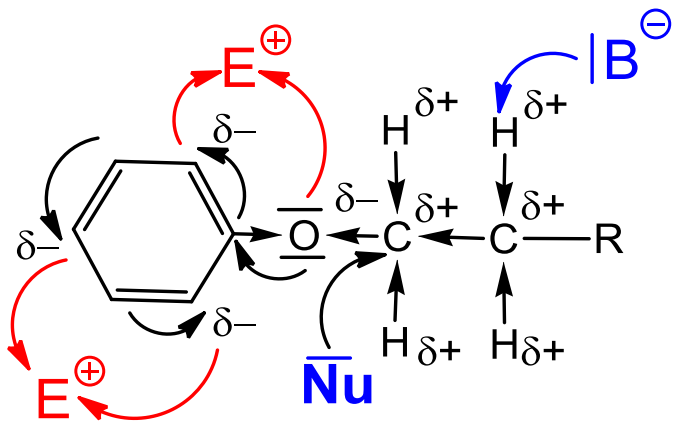
# Ethery



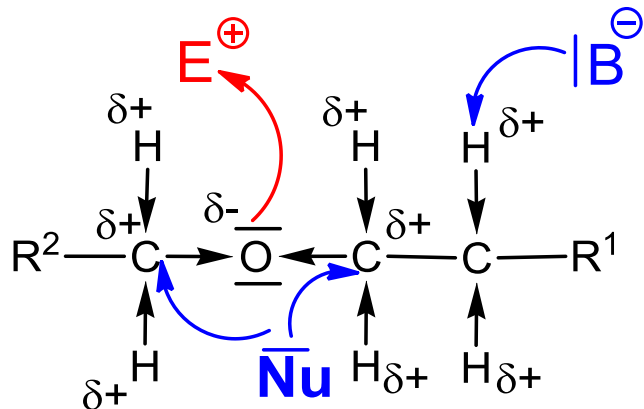
ethery patří mezi **málo reaktivní sloučeniny** a proto se často užívají jako rozpouštědlo

## očekávaná reaktivita :

1. reakce volných párů elektronů s elektrofilny
2. elektronová mezera na C atomu v sousedství kyslíku naznačuje možnost nukleofilního ataku
3. vodíkový atom v  $\beta$ -poloze může být napaden bází v eliminačních reakcích

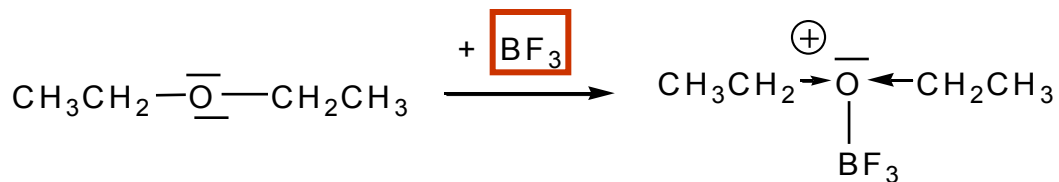
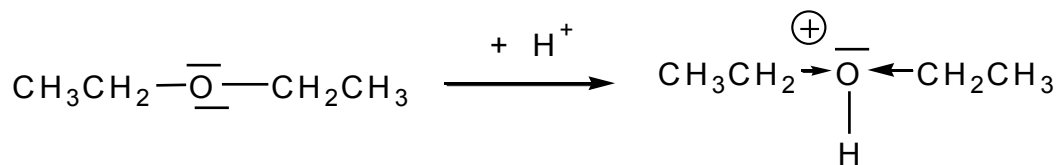
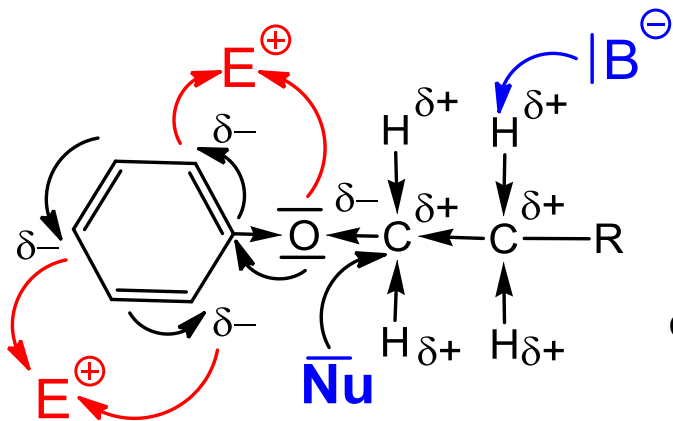


# Ethery



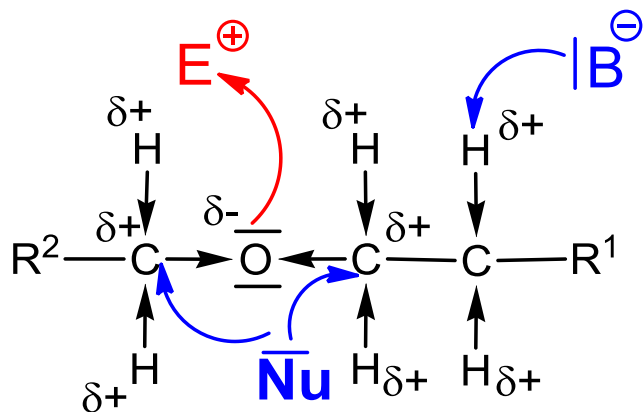
očekávaná reaktivita :

1. reakce volných párů elektronů s elektrofilny
2. elektronová mezera na C atomu v sousedství kyslíku naznačuje možnost nukleofilního ataku
3. vodíkový atom v  $\beta$ -poloze může být napaden bází v eliminačních reakcích



stabilní komplex s L.k. schopný destilace

# Ethery

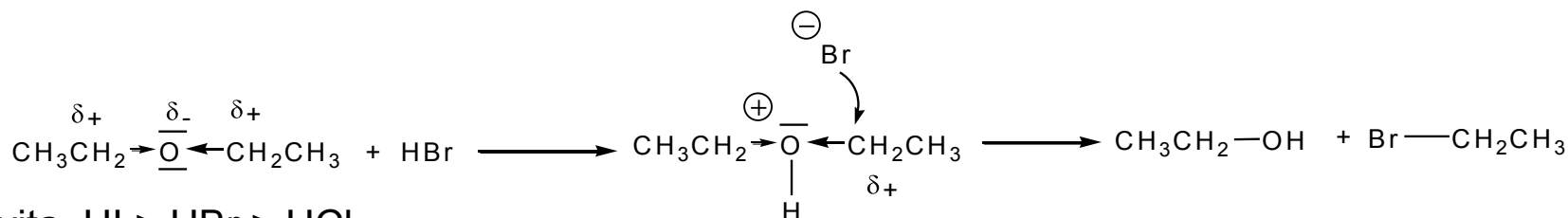


očekávaná reaktivita :

1. reakce volných párů elektronů s elektrofilny  
– (protonem nebo Lewis. kyselinou)

2. možný nukleofilní atak

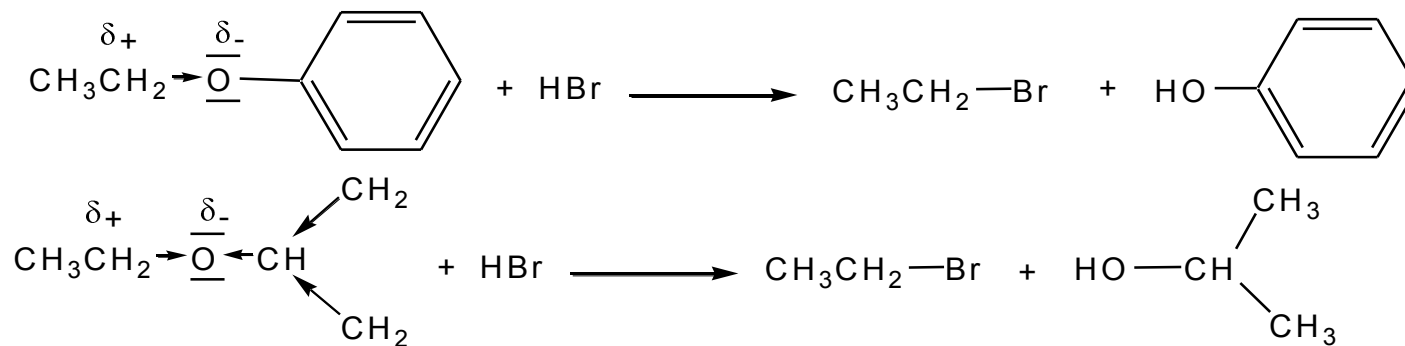
pro reakci jsou nezbytné **koncentrované kyseliny**



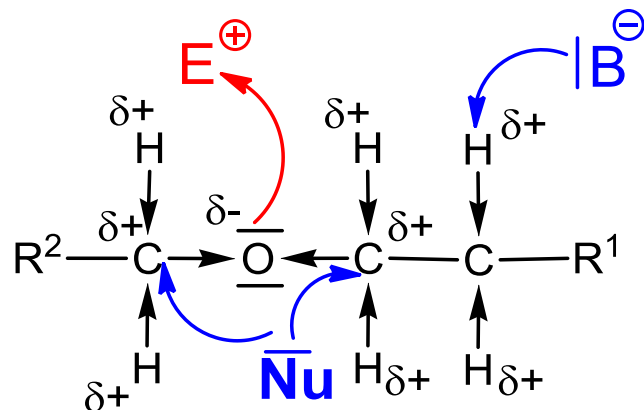
reaktivita  $HI > HBr > HCl$

teplota =  $120^\circ - 140^\circ C$  (tlaková nádoba)

Pozor na štěpení nesymetrických etherů!



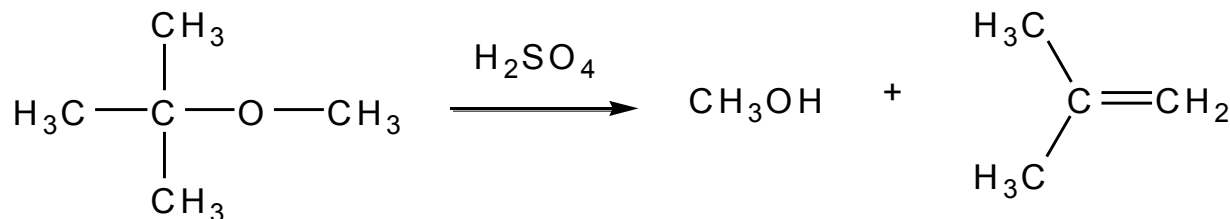
# Ethery



**očekávaná reaktivita :**

- 1. reakce volných párů elektronů s elektrofilů**
- elektronová mezera na C atomu v sousedství kyslíku naznačuje možnost nukleofilního ataku
- 3. vodíkový atom v  $\beta$ -poloze může být napaden bází v eliminačních reakcích**

u *t*-etherů dochází často spíše k eliminaci než substituci po ataku kyslíku protonem



# Ethery

Nebezpečná vlastnost etherů tvořit peroxidy! - výbušné sloučeniny!!



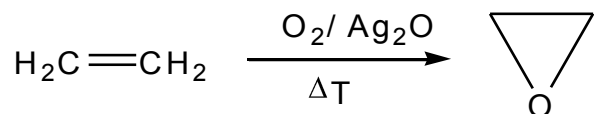
# Ethery

## Cyklické ethery:

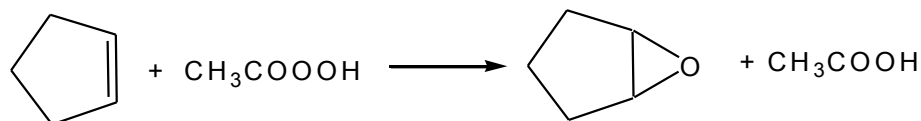
Oxirany (epoxydy) se vyznačují reaktivitou jinou související s vazebným pnutím v malém tříčlenném kruhu

- kruh se snadno štěpí

Příprava: oxidace olefinů



oxiran (ethylenoxid,  
epoxid)

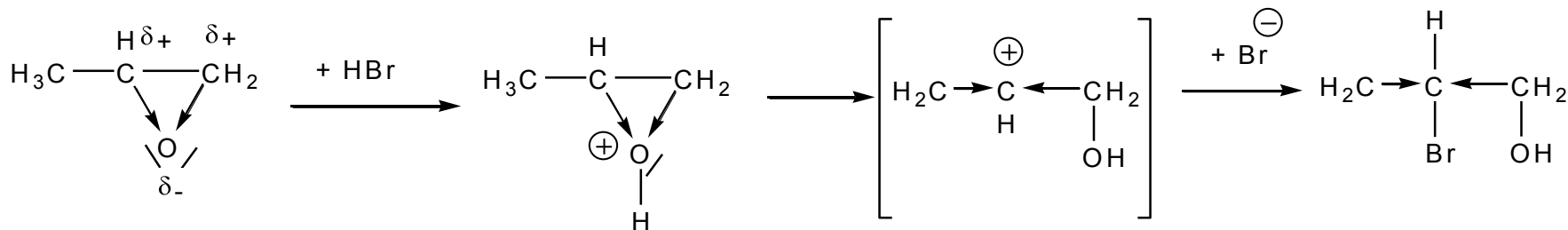


1,2-epoxycyklopentan

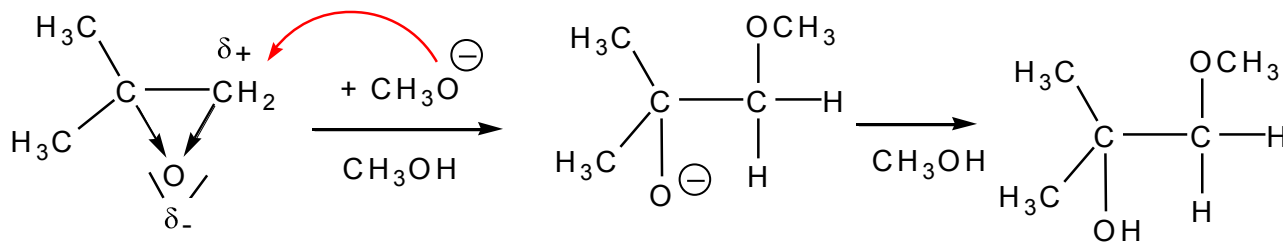
Priležajevova oxidace (reakce) (cis – adice)

# Ethery

Oxiranový kruh lze otevřít za kyselé i bazické katalýzy, výsledek však u nesymetricky substituovaných oxiranů může být rozdílný



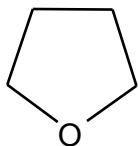
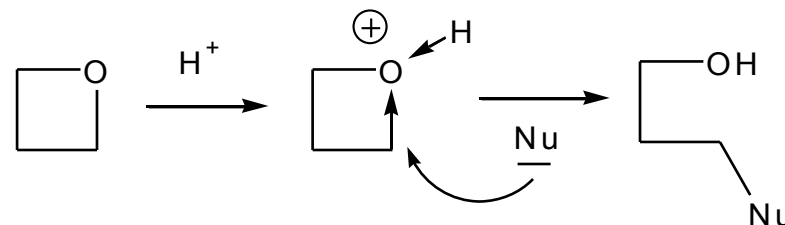
**Štěpení po protonaci kyslíku epoxidového kruhu probíhá ve smyslu tvorby stabilnějšího kationtu, který je následně atakován přítomným aniontem**



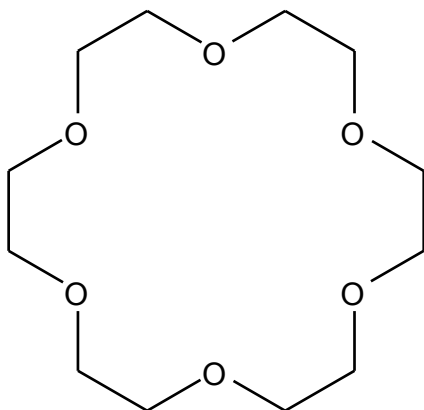
**Štěpení působením bází probíhá ze strany nejméně stericky bráněné s největší elektronovou mezerou, kam báze zakotví a otevře kruh. Vzniklý alkoxid je poté stabilizován přijetím protonu z reakční směsi.**

# Ethery

**oxetan** je stabilnější vůči kyselinovému štěpení, ale kruh opět štěpí



**tetrahydrofuran** je již vůči kyselinám stabilní a štěpí se jen kyselinami koncentrovanými

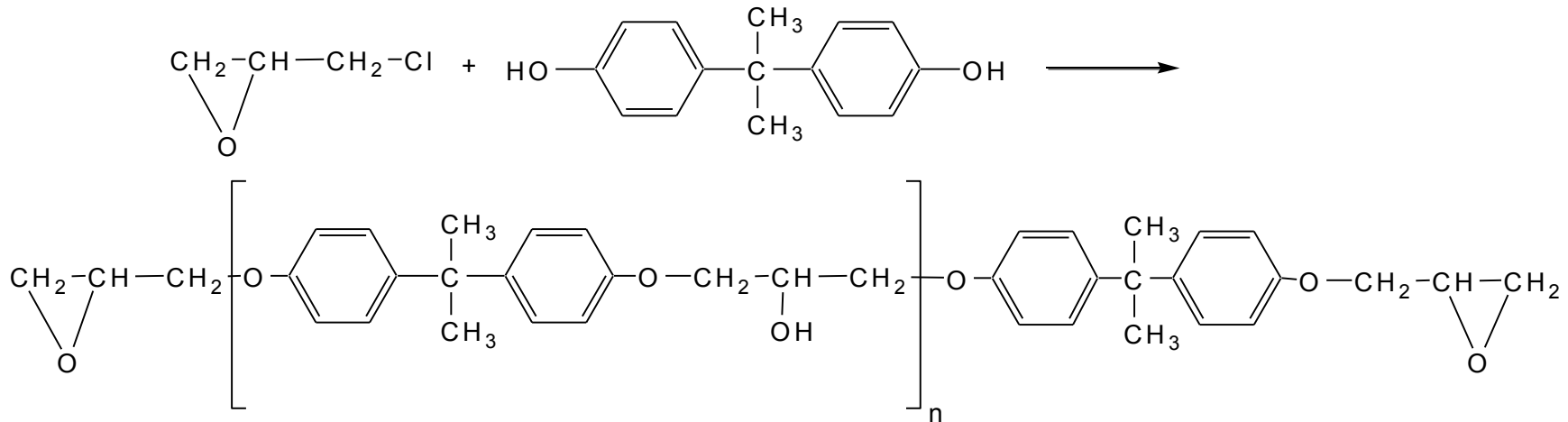


**crown –ethery**

18-crown-6 komplexuje  $K^+$

# Ethery

**Epoxidové pryskyřice** epichlorhydrin + dian (2,2-bis-(4-hydroxyfenyl)propan

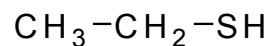


dvousložkové lepidlo: 1. složka polymer nahoře  
2. složka tvrdidlo

Jako tvrdidlo se užívají diaminy, glykoly, anhydridy dikarboxylových kyselin,  
nebo i kyseliny a báze

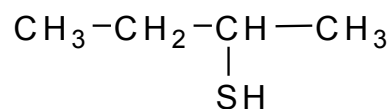
Jejich úkolem je otevřít epoxidový kruh a svázat řetězce prepolymeru v tvrdou  
zešitovanou hmotu epoxidové pryskyřice

# Sirné analogy alkoholů, fenolů a etherů

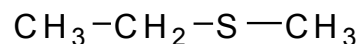


ethanthiol

**thioly** (dříve merkaptany)

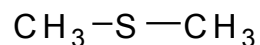


butan-2-thiol



ethylmethylsulfid

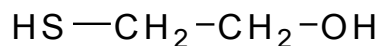
**sulfidy**



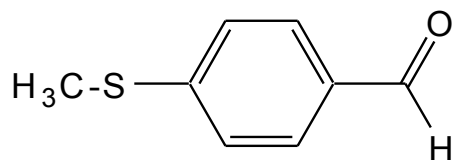
dimethylsulfid

Prefix v případě nutnosti vyjádřit substituci -- **sulfanyl**

event. **alkylsulfanyl**



2-sulfanylethanol



4-methylsulfanylbenzaldehyd

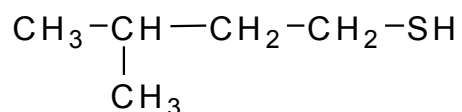
# Sirné analogy alkoholů, fenolů a etherů

Na rozdíl od alkoholů jsou thioly těkavé (netvoří pevné vodíkové vazby mezi molekulami)

a mají velmi pronikavý zápach i v malých koncentracích (odoranty zemního plynu)

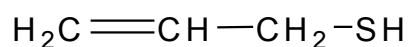
Ethanol b.v. 78°C

Ethanthiol b.v. 37°C

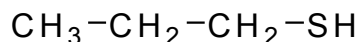


3-methylbutanthiol

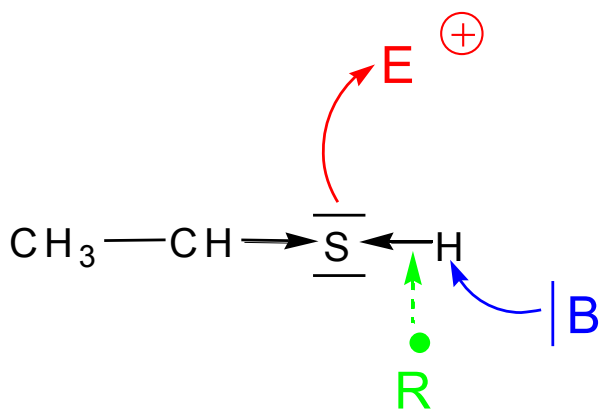
je vylučován tchoři a skunky



diallylsulfid – obsažen v česneku



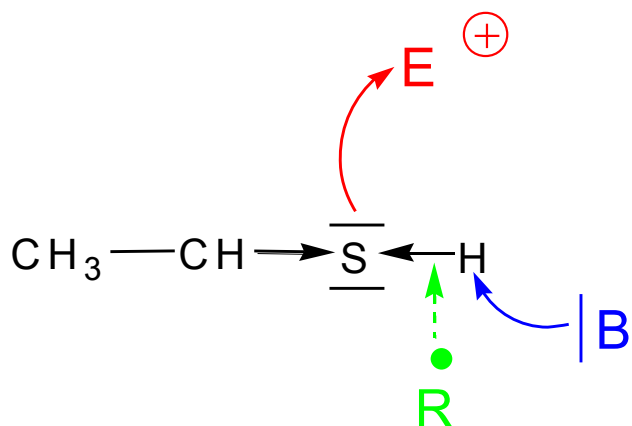
propanthiol – obsažen v cibuli



## Obecná reaktivita:

1. Atom síry je nukleofilní a reaguje dobře s elektrofilními centry
2. Vodík na síře je kyselý
3. Vazba S-H je málo polární a lze očekávat i radikálové štěpení

# Sírné analogy alkoholů, fenolů a etherů

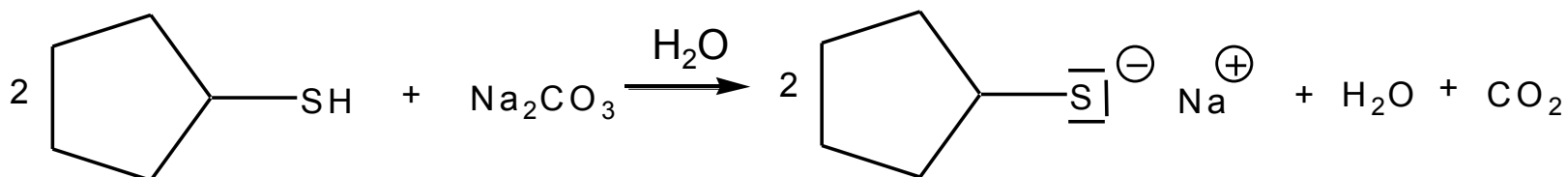
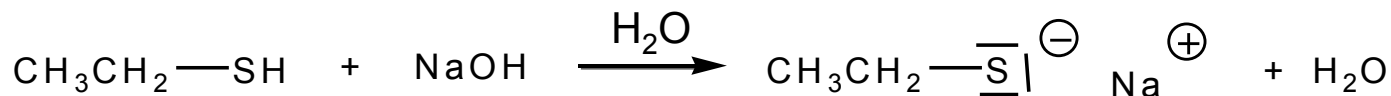


## Obecná reaktivita:

1. Vodík na síře je kyselý
2. Atom síry je nukleofilní a reaguje dobře s elektrofilními centry
3. Vazba S-H je málo polární a lze očekávat i radikálové štěpení

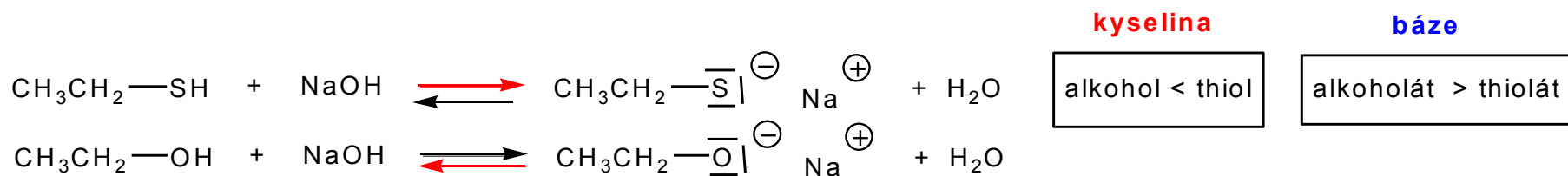
Vodík je kyselejší než vodík v alkoholech a proto se dá odštěpit i slabou bází a ve vodném prostředí

$\text{pK}_a = 10$  (thiol) srovnej  $\text{pK}_a = 16$  (alkoholy)



# Sírné analogy alkoholů, fenolů a etherů

**thiol** silnější kyselina než **alkohol**



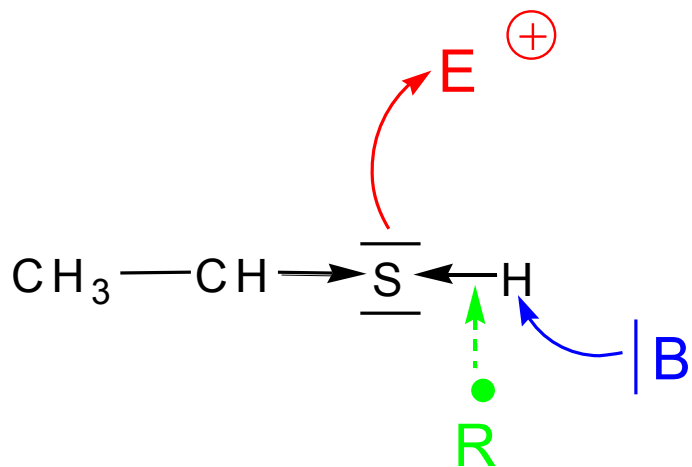
**!Ale pozor! Thiolát je silnější nukleofil než alkoholát**

**Souvisí to s větší polarizovatelností většího atomu síry**

Z toho vyplývá, že alkoholáty budou vyvolávat spíše eliminace a thioláty budou vstupovat jako nukleofily do substitučních reakcí

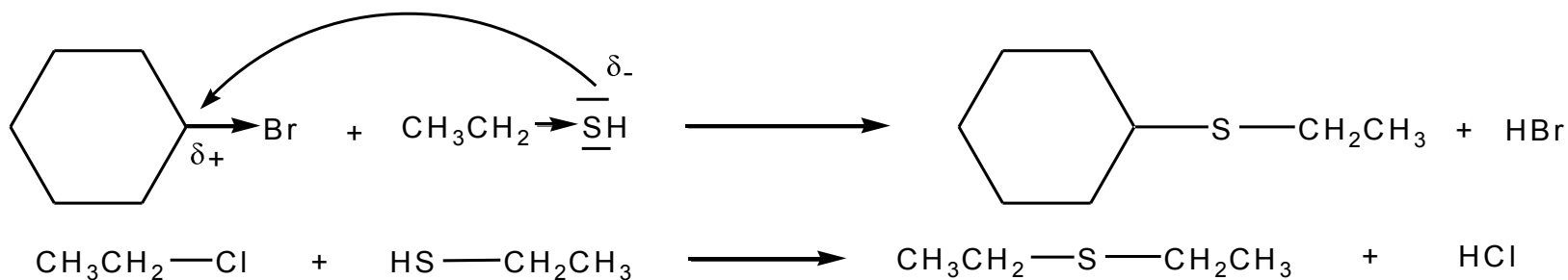


# Sírné analogy alkoholů, fenolů a etherů

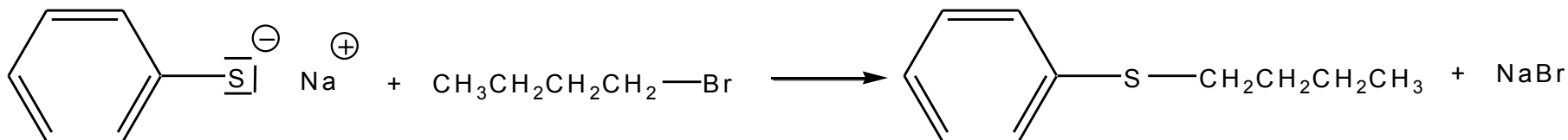


## Obecná reaktivita:

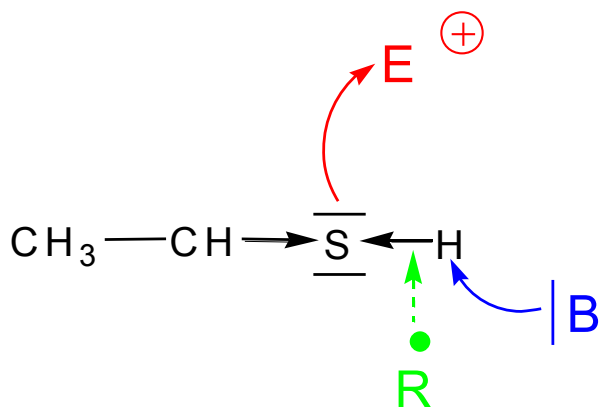
1. Vodík na síře je kyselý
2. Atom síry je nukleofilní a reaguje dobře s elektrofilními centry
3. Vazba  $\text{S-H}$  je málo polární a lze očekávat i radikálové štěpení



A poněvadž je **thiolátový anion ještě lepší nukleofil než thiol**, budou s ním  $\text{S}_\text{N}$  probíhat ještě snadněji



# Sirné analogy alkoholů, fenolů a etherů



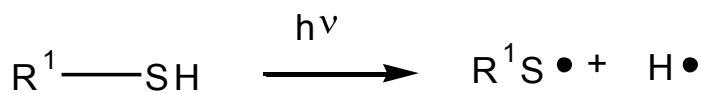
## Obecná reaktivita:

1. Vodík na síře je kyselý
2. Atom síry je nukleofilní a reaguje dobře s elektrofilními centry
3. **Vazba S-H je málo polární a lze očekávat i radikálové štěpení**

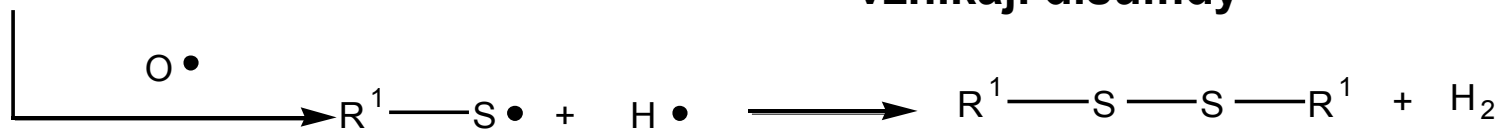
Vazba **C – S** je méně polární než vazba **C – O** (kyslík je více elektronegovnější)



vazba se obtížně štěpí - substituuje

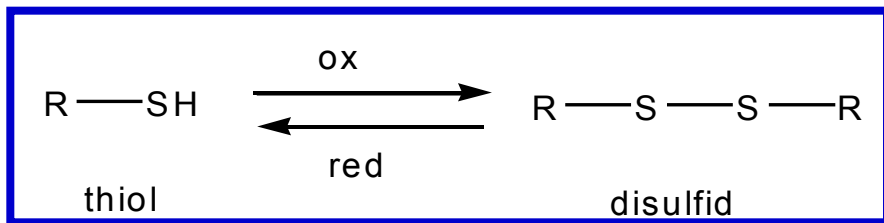


vzniklé radikály dimerizují - vznikají disulfidy

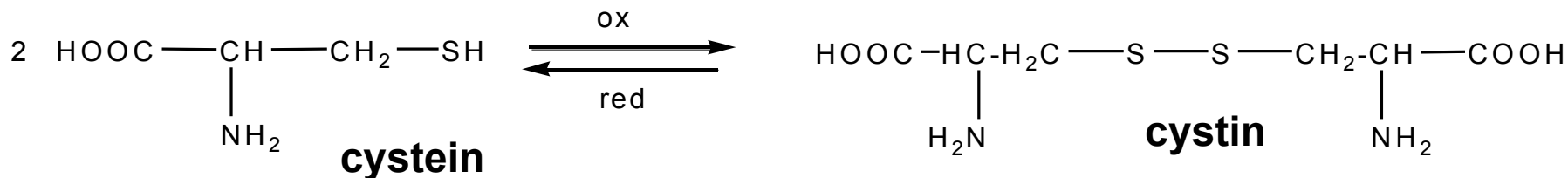


**dialkyldisulfid**

# Sirné analogy alkoholů, fenolů a etherů

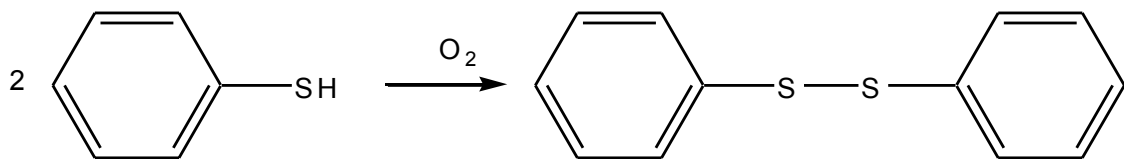


vratný proces probíhající v mozku – zodpovědný za zapamatování

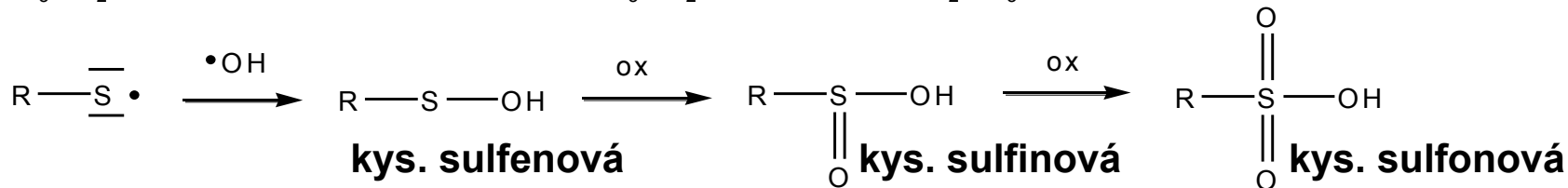


přeměna esenciální aminokyseliny v metabolickém procesu

## sirné deriváty podléhají snadno oxidaci

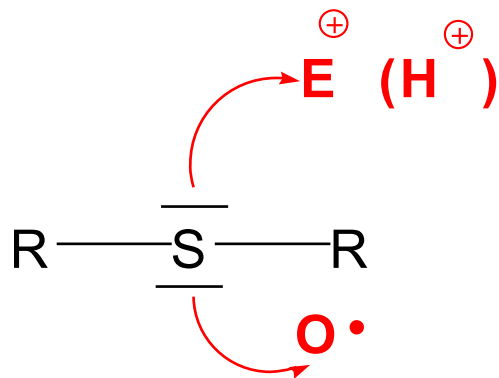


mírná oxidační činidla



silná oxidovadla např.  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{KMnO}_4$

# Sirné analogy alkoholů, fenolů a etherů

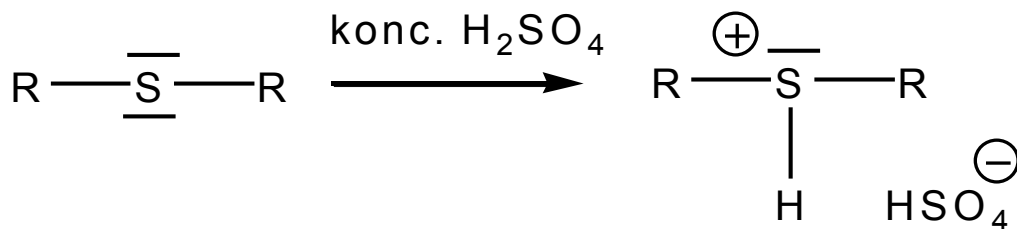


**Obecná reaktivita :**

1. **bazické vlastnosti**
2. vysoká nukleofilita
3. citlivost k oxidaci

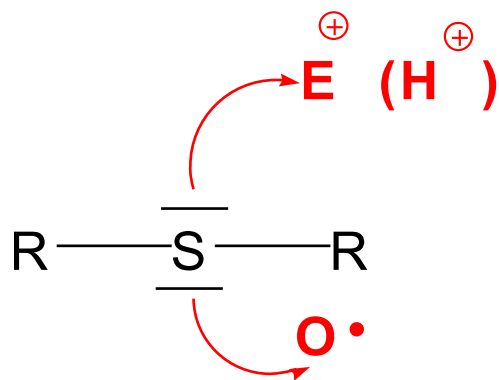
## SULFIDY

ve svých vlastnostech podobné etherům, mají však vyšší teploty varu než ethery



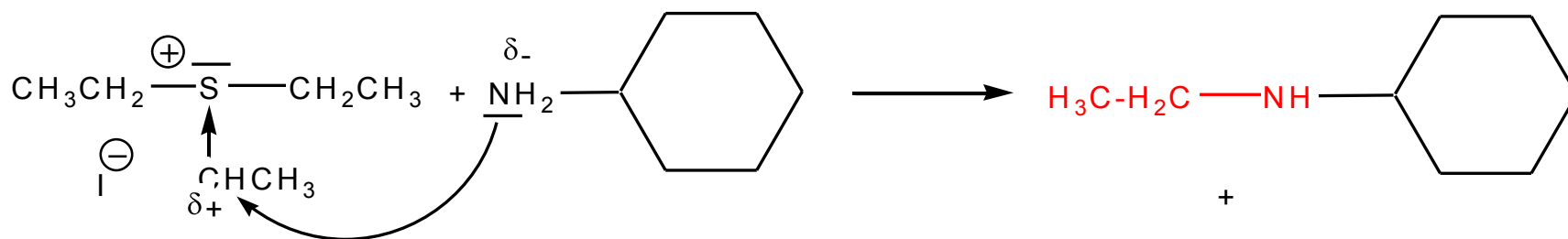
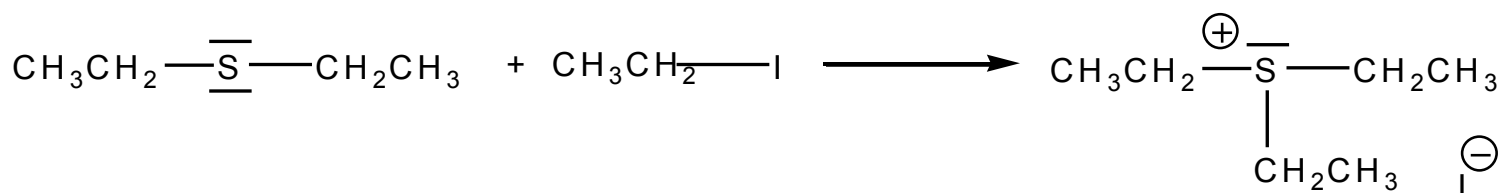
v kyselinách se rozpouštějí za vzniku sulfoniových solí, zředěním vodou se rozkládají zpět

# Sírné analogy alkoholů, fenolů a etherů



## Obecná reaktivita :

1. bazické vlastnosti
2. **vysoká nukleofilita**
3. citlivost k oxidaci



díky větší nukleofilitě vytváří sulfidy sulfoniové soli, které mají využití při alkylation nukleofilů

