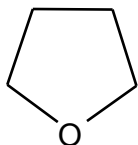
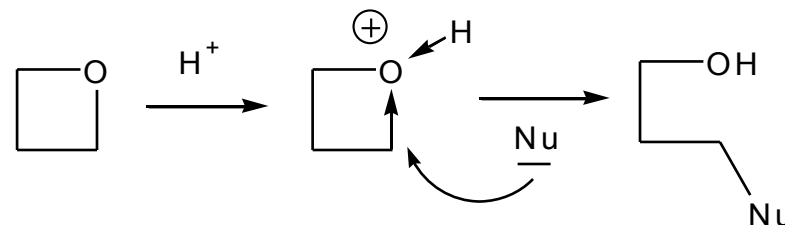
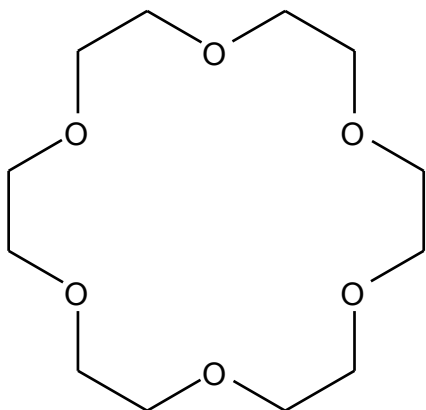


Ethery

oxetan je stabilnější vůči kyselinovému štěpení, ale kruh opět štěpí



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

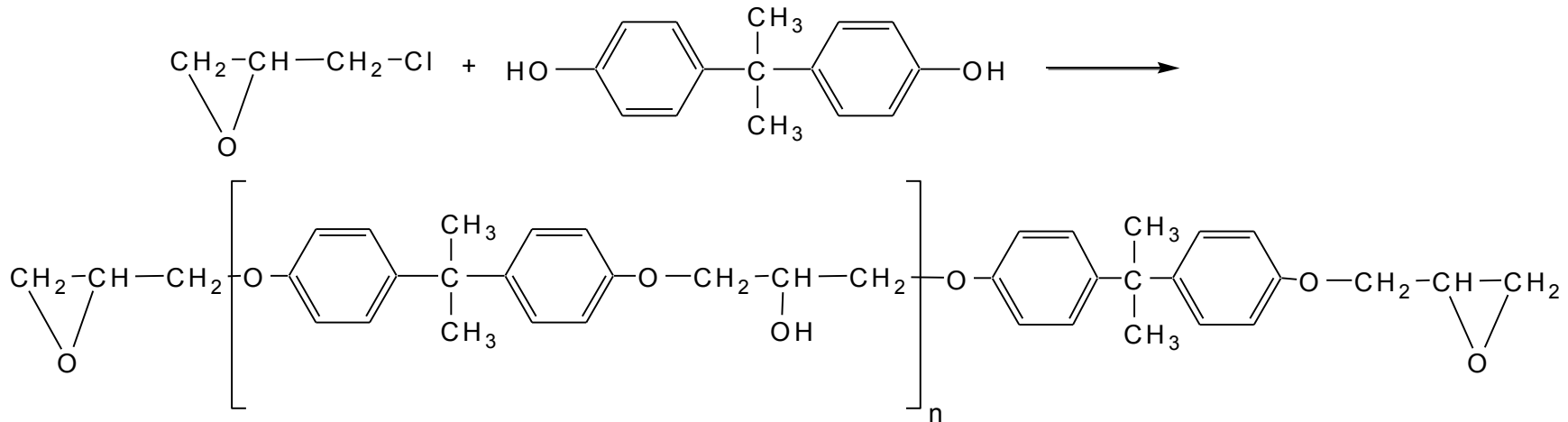


crown –ethery

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

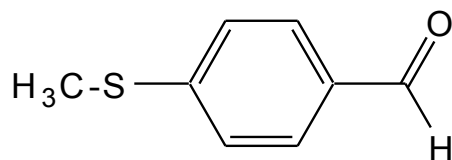
Jejich úkolem je otevřít epoxidový kruh a svázat řetězce prepolymeru v tvrdou
zešitovanou hmotu epoxidové pryskyřice

Sirné analogy alkoholů, fenolů a etherů

$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-SH}$	ethanthiol	thioly (dříve merkaptany)
$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-CH(SH)-CH}_3$	butan-2-thiol	
$\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-S-CH}_3$	ethylmethylsulfid	sulfidy
$\text{CH}_3\text{-S-CH}_3$	dimethylsulfid	

Prefix v případě nutnosti vyjádřit substituci -- **sulfanyl**
event. **alkylsulfanyl**

$\text{HS-CH}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$ 2-sulfanylethanol



4-methylsulfanylbenzaldehyd

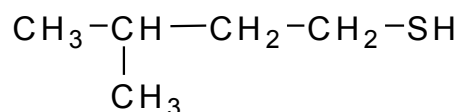
Sirné analogy alkoholů, fenolů a etherů

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)

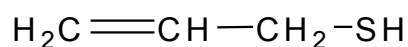
Ethanol b.v. 78°C

Ethanthiol b.v. 37°C

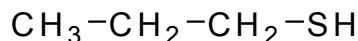


3-methylbutanthiol

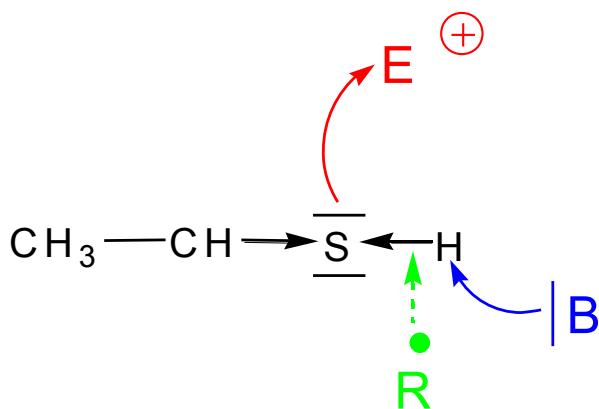
je vylučován tchoři a skunky



diallylsulfid – obsažen v česneku



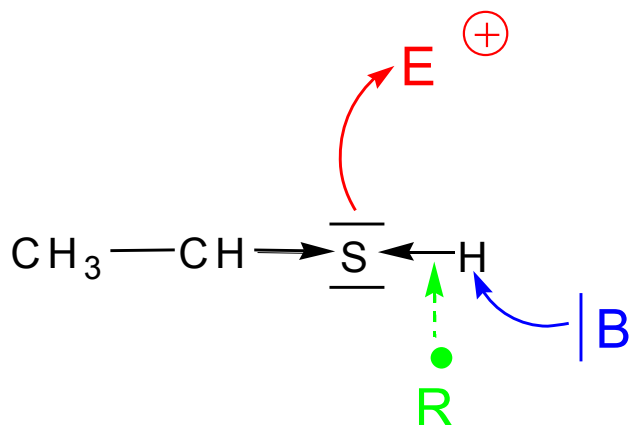
propanthiol – obsažen v cibuli



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

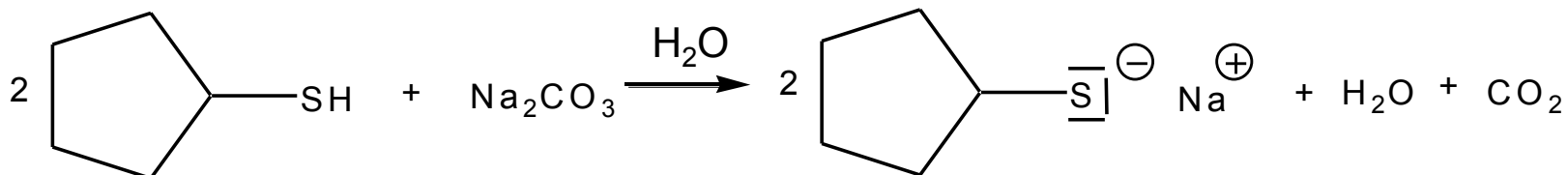
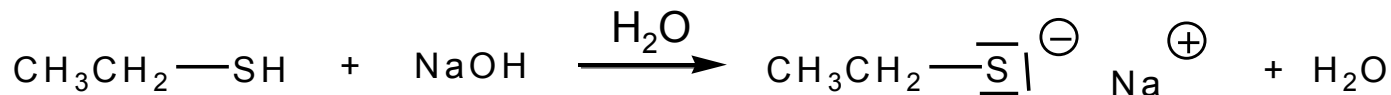


Obecná reaktivita:

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

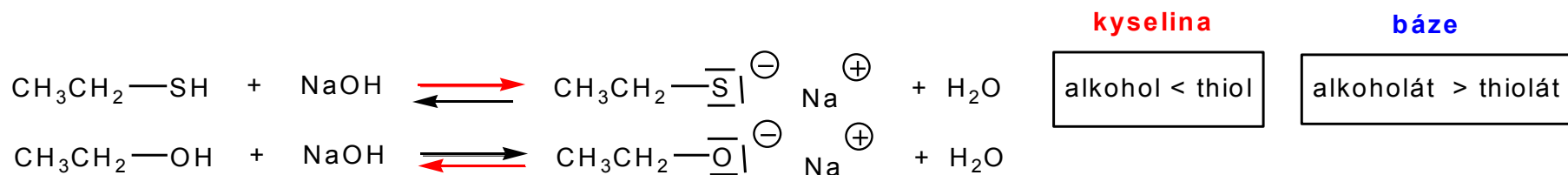
Vodík je kyselejší než vodík v alkoholech a proto se dá odštěpit i slabou bází a ve vodném prostředí

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



Sírné analogy alkoholů, fenolů a etherů

thiol silnější kyselina než **alkohol**

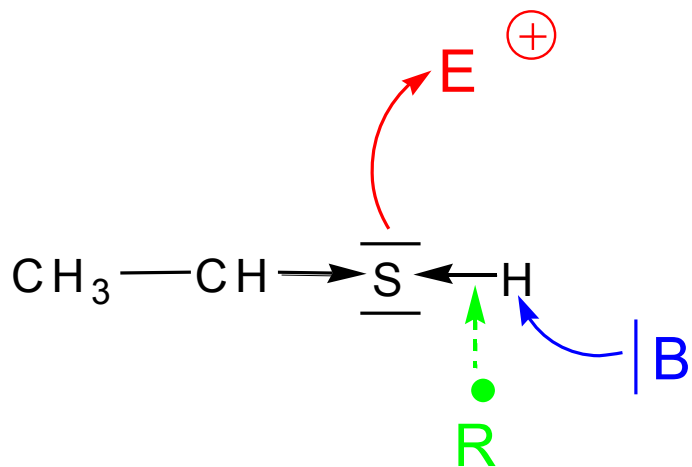


!Ale pozor! Thiolát je silnější nukleofil než alkoholát

Souvisí to s větší polarizovatelností většího atomu síry

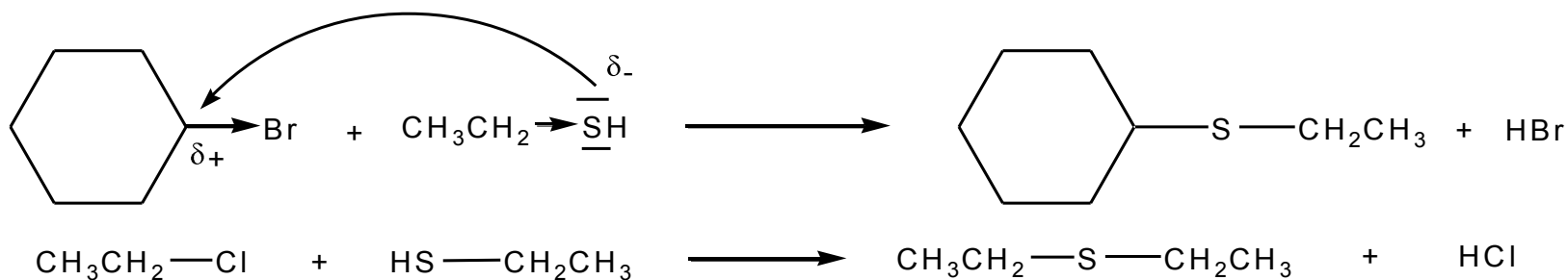
Z toho vyplývá, že alkoholáty budou vyvolávat spíše eliminace a thioláty budou vstupovat jako nukleofily do substitučních reakcí

Sírné analogy alkoholů, fenolů a etherů

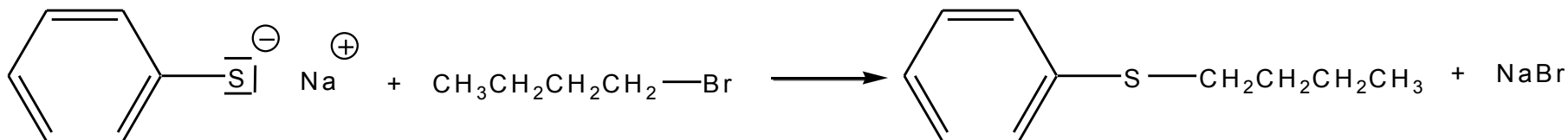


Obecná reaktivita:

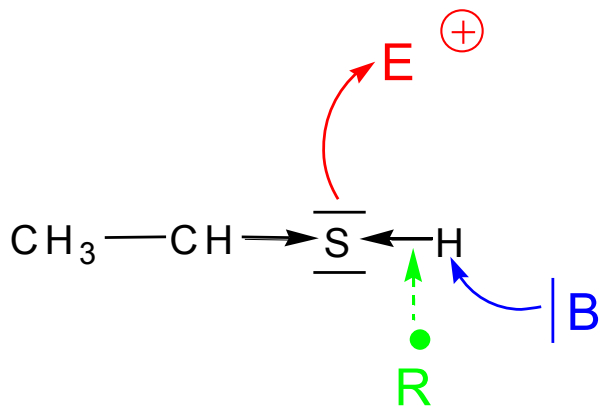
1. Vodík na síře je kyselý
2. Atom síry je nukleofilní a reaguje dobře s elektrofilními centry
3. Vazba S-H je málo polární a lze očekávat i radikálové štěpení



A poněvadž je **thiolátový anion ještě lepší nukleofil než thiol**, budou s ním S_N probíhat ještě snadněji



Sírné analogy alkoholů, fenolů a etherů



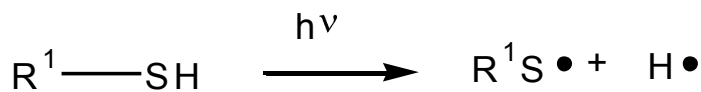
Obecná reaktivita:

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**

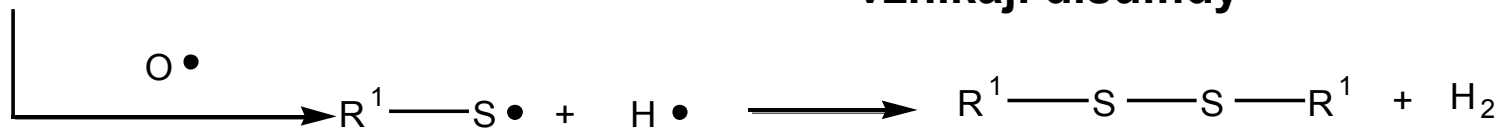
Vazba **C – S** je méně polární než vazba **C – O** (kyslík je více elektronegovnější)



vazba se obtížně štěpí - substituuje

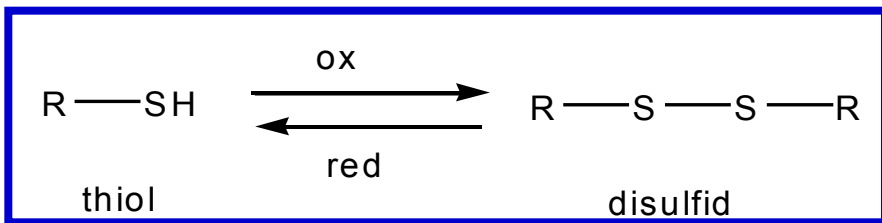


vzniklé radikály dimerizují - vznikají disulfidy

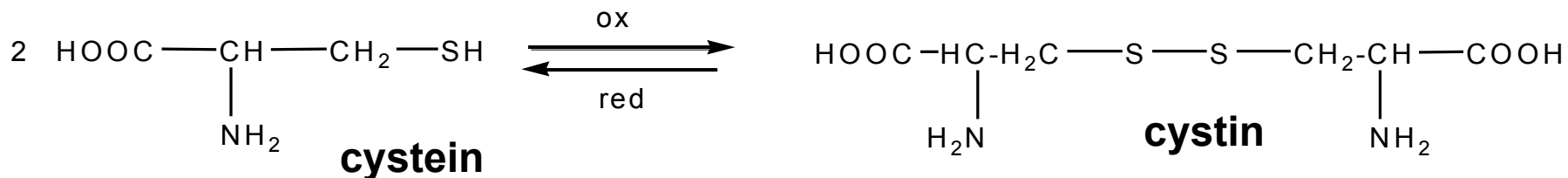


dialkyldisulfid

Sirné analogy alkoholů, fenolů a etherů

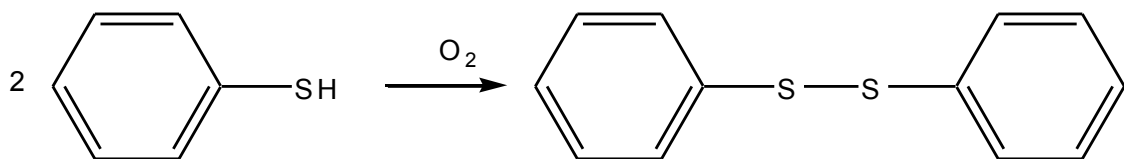


vratný proces probíhající v mozku –
zodpovědný za zapamatování

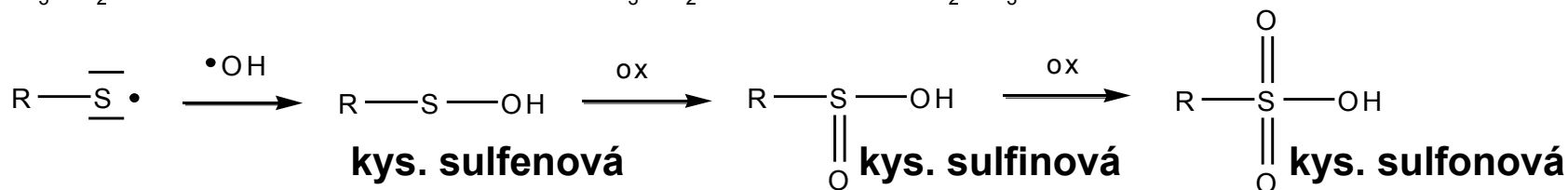


přeměna esenciální aminokyseliny v metabolickém procesu

sirné deriváty podléhají snadno oxidaci

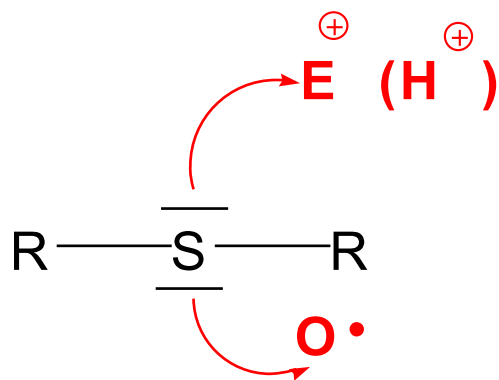


mírná oxidační činidla



silná oxidovadla např. HNO_3 , KMnO_4

Sirné analogy alkoholů, fenolů a etherů

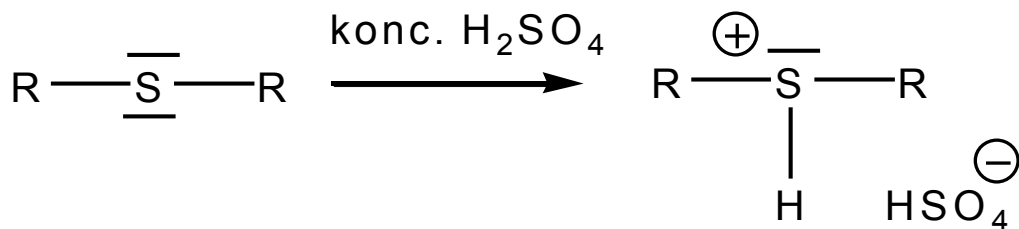


Obecná reaktivita :

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

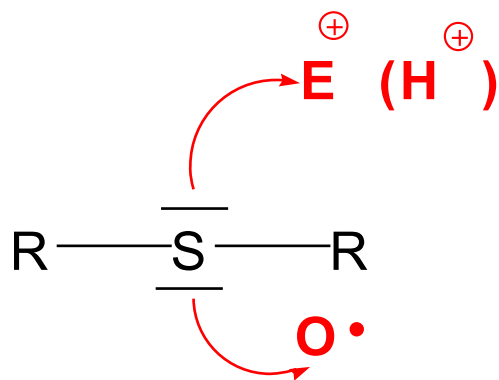
SULFIDY

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



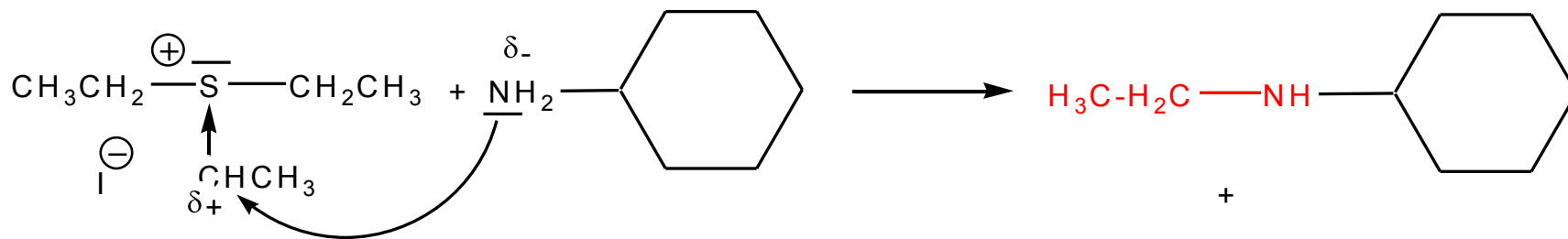
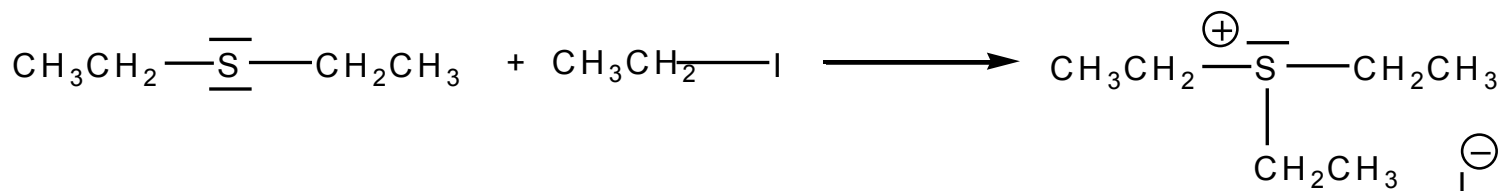
v kyselinách se rozpouštějí za vzniku sulfoniových solí, zředěním vodou se rozkládají zpět

Sírné analogy alkoholů, fenolů a etherů

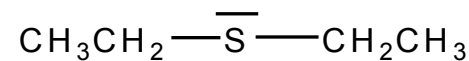


Obecná reaktivita :

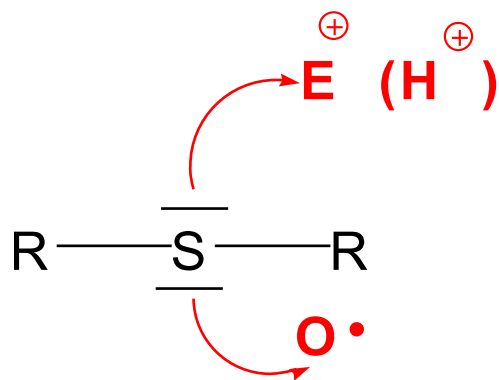
1. bazické vlastnosti
2. **vysoká nukleofilita**
3. citlivost k oxidaci



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

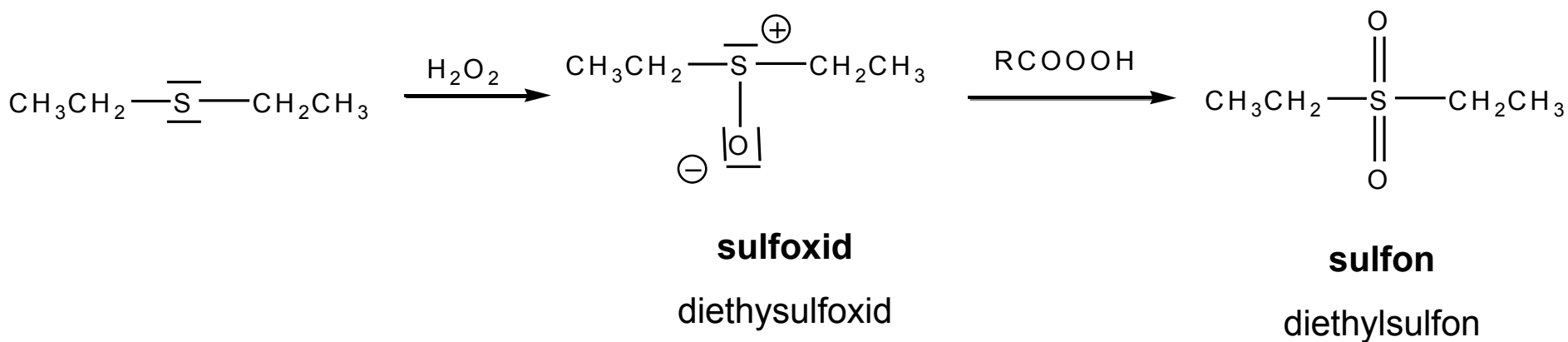


Sirné analogy alkoholů, fenolů a etherů



Obecná reaktivita :

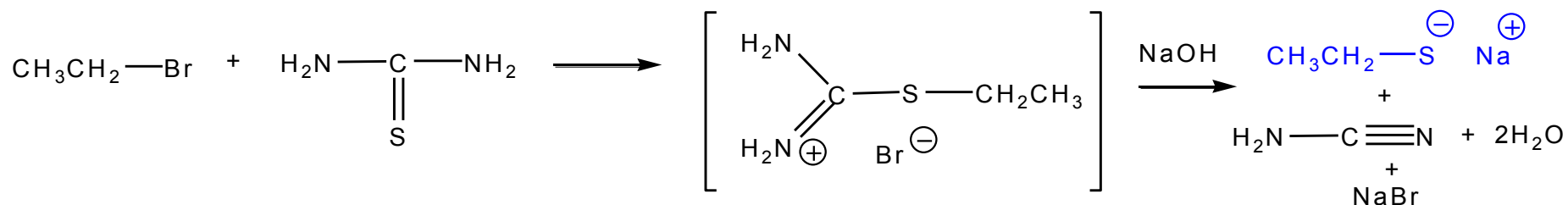
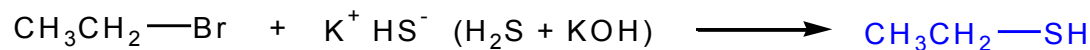
1. bazické vlastnosti
2. vysoká nukleofilita
3. citlivost k oxidaci



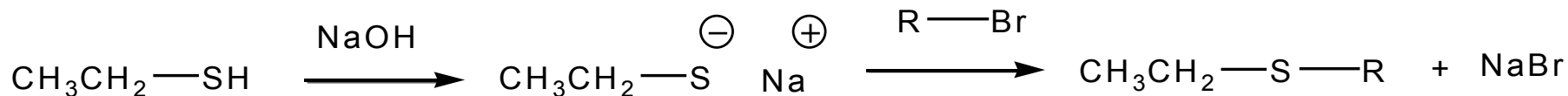
Sulfoxidy jsou velmi dobrá rozpouštědla pro organické i anorganické sloučeniny (soli) – užití v S_{N} reakcích, deuterovaný DMSO výborné rozpouštědlo pro NMR. Sulfony velmi dobře krystalující sloučeniny vhodné pro čištění sirných sloučenin.

Příprava sirných analogů alkoholů, fenolů a etherů

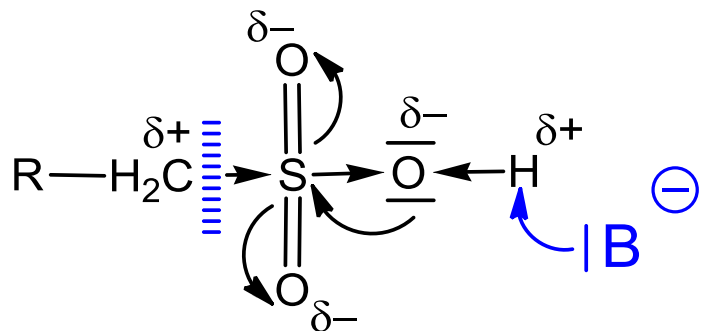
Příprava thiolů



Příprava sulfidů

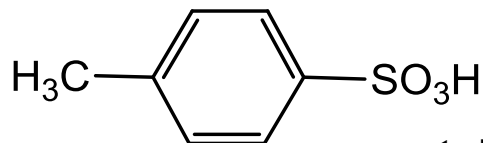


Sulfonové kyseliny a deriváty

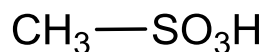


reaktivita molekuly:

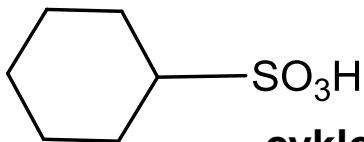
1. odštěpení protonu - tvorba solí
2. štěpení vazby C – S je velmi obtížné
3. nukleofilní atak na síře neprobíhá



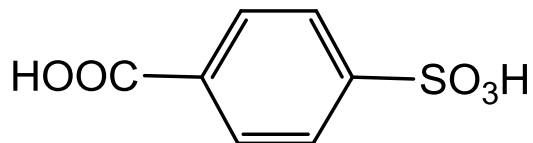
p-toluensulfonová kyselina



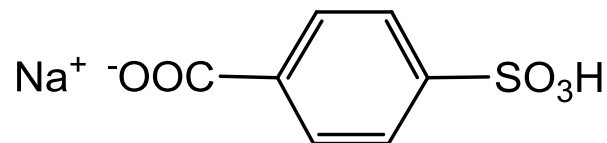
methansulfonová kyselina



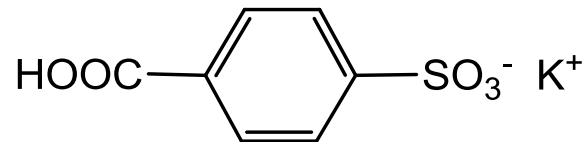
cyklohexansulfonová kyselina



4-sulfobenzoová kyselina

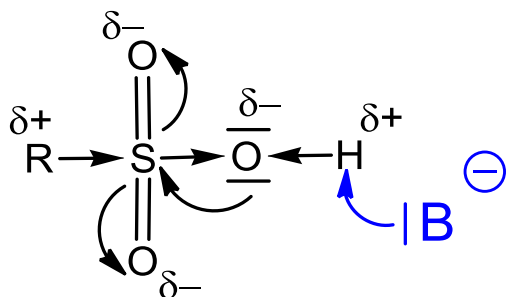


natrium 4-sulfobenzenkarboxylát



kalium 4-karboxybenzensulfononát

Sulfonové kyseliny a deriváty



reaktivita molekuly:

1. odštěpení protonu - tvorba solí
2. štěpení vazby C – S je velmi obtížné
3. nukleofilní atak na síře neprobíhá

velmi silná sulfonová kyselina vytváří ochotně soli s libovolnými bázemi

$pK_a \approx 0,5$

natrium benzensulfonát

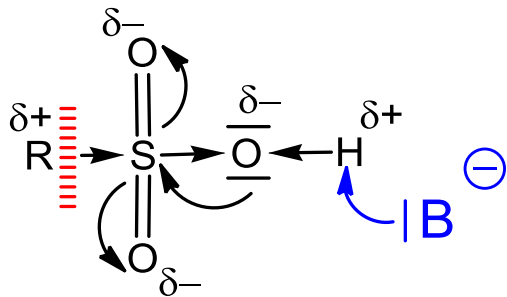
kalium *p*-toluenbensulfonát

kalcium methansulfonát

na rozdíl od karboxylových kyselin jsou Ca^{2+} a Ba^{2+} soli sulfonových kyselin ve vodě rozpustné – použití jako detergenty

přítomnost sulfonové skupiny nebo její soli zvyšuje obecně rozpustnost organických látek ve vodě

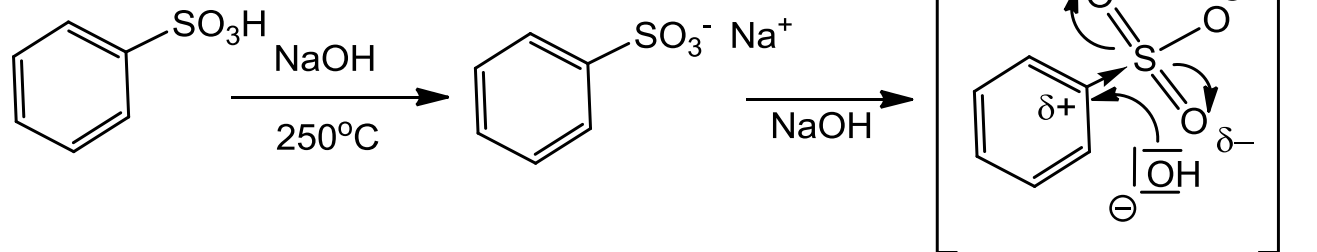
Sulfonové kyseliny a deriváty



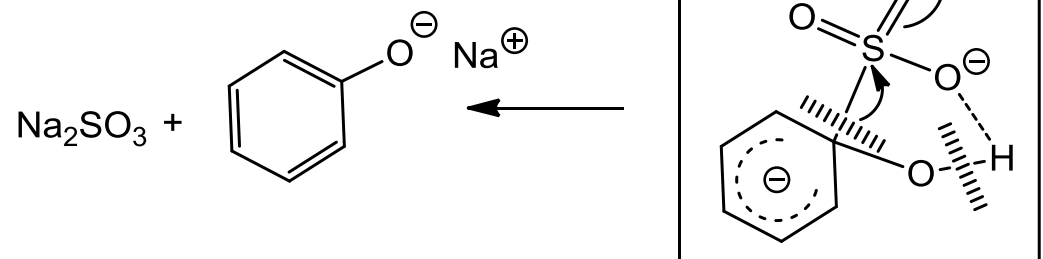
reaktivita molekuly:

1. odštěpení protonu - tvorba solí
- 2. štěpení vazby C – S je velmi obtížné**
3. nukleofilní atak na síře neprobíhá

pozorováno jen u aromatických sulfonových kyselin



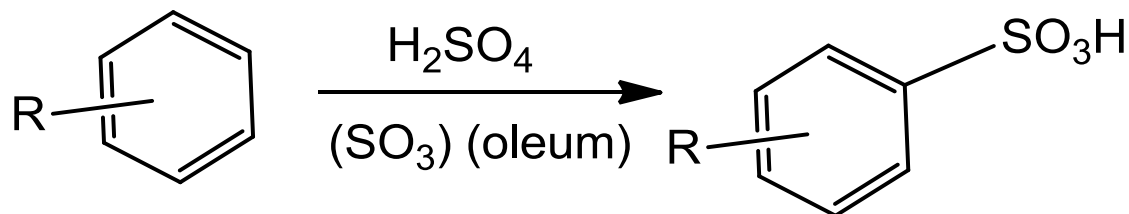
alkalické tavení sulfonových kyselin



Sulfonové kyseliny a deriváty

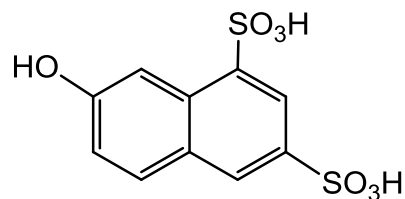
Příprava sulfonových kyselin

aromatické sulfonové kyseliny se připravují sulfonací aromatického systému - reakce S_EAr



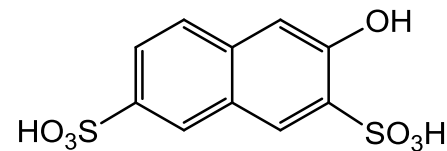
vícekrát substituované látky vyžadují vyšší teploty a delší časy

významné jsou barvářské meziproducty založené na sulfonované struktuře naftalenu



G-kyselina

R -kyselina

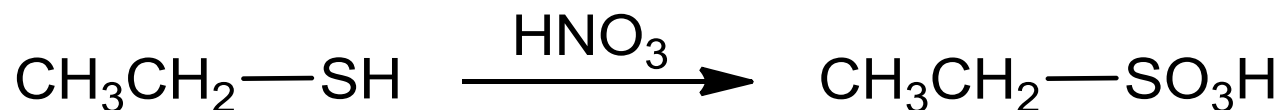


Sulfonové kyseliny a deriváty

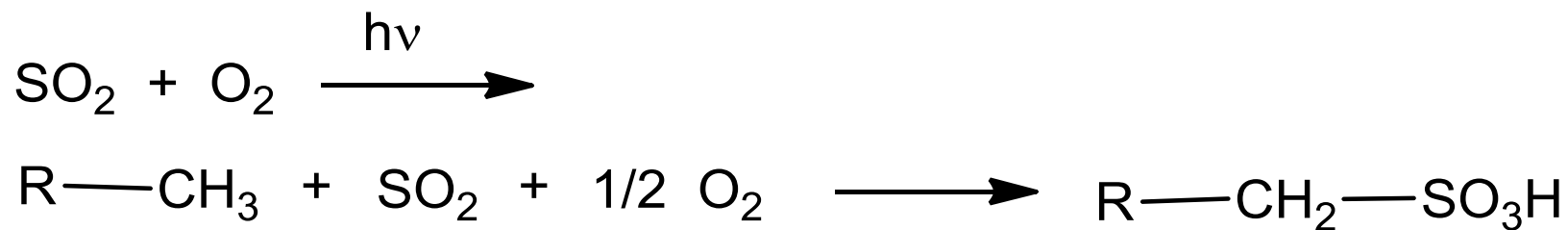
Příprava sulfonových kyselin

alifatické sulfonové kyseliny se připravují:

oxidací thiolů



sulfoxidací alkanů (radikálová substituce)

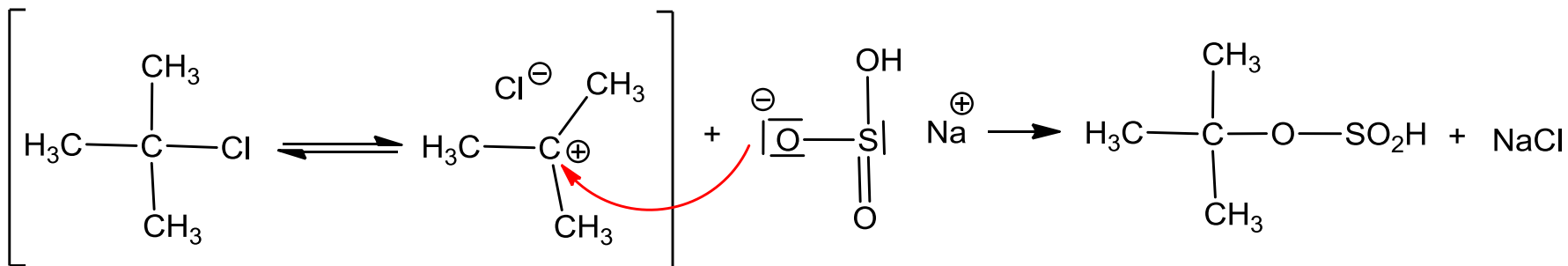


nukleofilní substitucí halogenderivátů



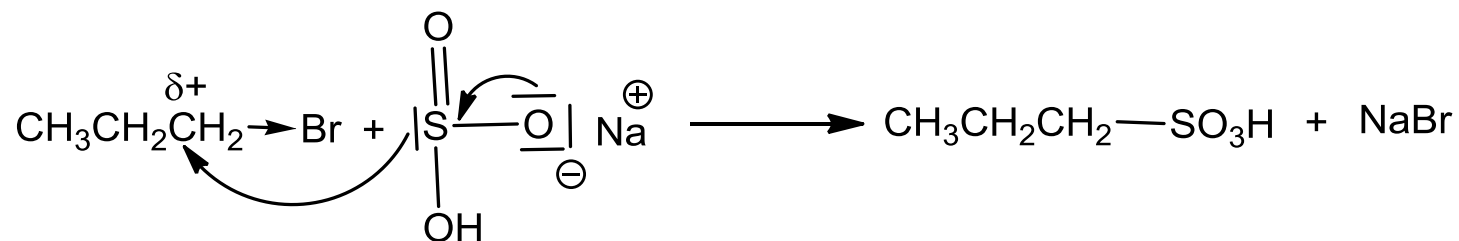
Ambidentní ionty

Ambidentní ionty - ionty schopné reagovat na více centrech
výsledek závisí na struktuře substrátu a podmínkách reakce



při reakci probíhající mechanismem $\text{S}_\text{N}1$ reaguje s karbokationtem atom ambidentního aniontu, který nese náboj

reaguje tvrdé centrum (elektrofil) s tvrdým nukleofilem



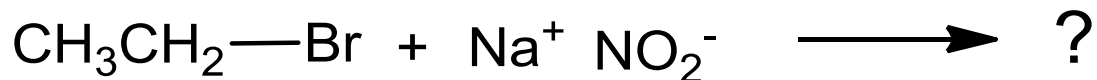
při reakci probíhající mechanismem $\text{S}_\text{N}2$ reaguje s reakčním centrem atom s větší polarizovatelností – dochází k interakci měkkých center

Ambidentní ionty

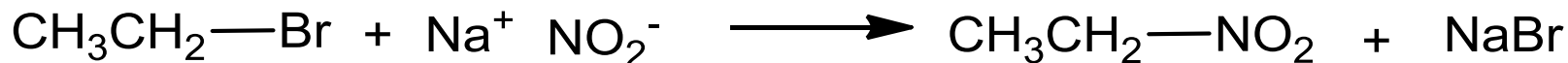
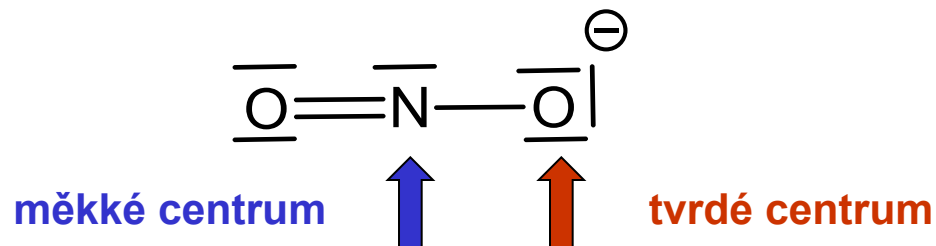
Ambidentní ionty

Kornblumovo pravidlo

Při S_N1 reaguje u ambidentního iontu atom s větším nábojem,
při S_N2 reaguje atom ambidentního iontu s větší polarizovatelností



struktura dusitanového aniontu

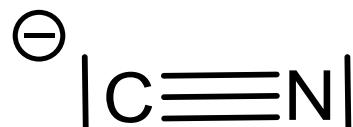


v našem případě vzniká nitrosloučenina

Ambidentní ionty

Ambidentní ionty

reakce s kyanidovým iontem

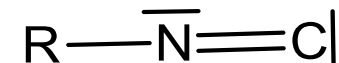


při S_N2 bude reagovat méně elektronegovní atom C



vzniká nitril

při S_N1 reaguje více elektronegovní atom

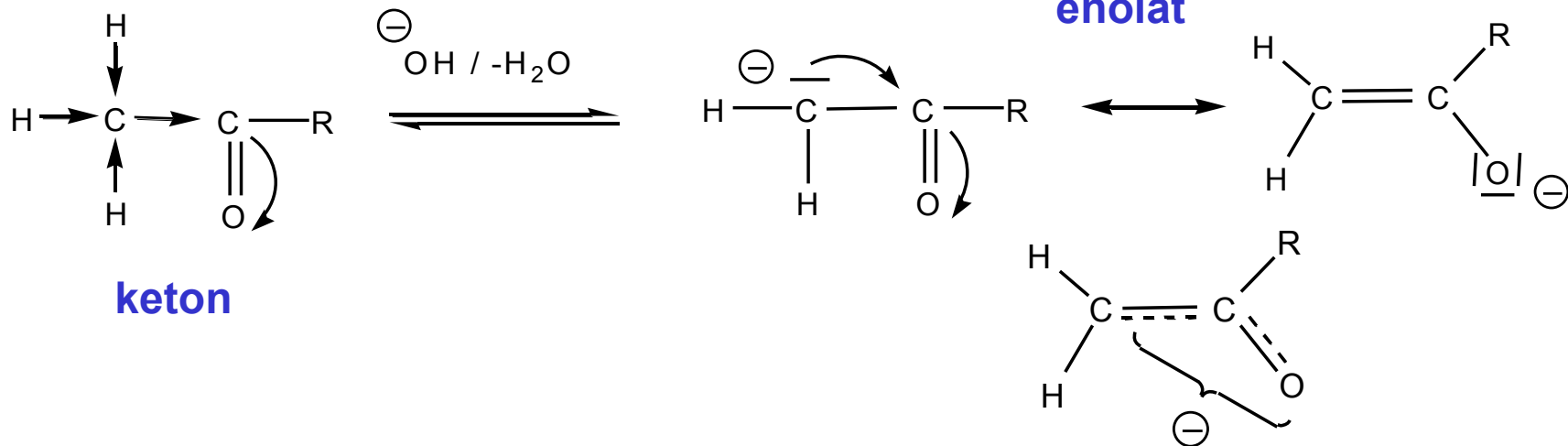


vzniká isokyanid

při syntéze isokyanidu si pomůžeme k jednoznačnému průběhu reakce blokadí aktivity C atomu vytvořením stříbrné soli – použitím kyanidu stříbrného (AgCN)

Ambidentní ionty

Ambidentní ionty



Záporný náboj může být formálně lokalizován na uhlíku nebo kyslíku
(v realitě je delokalizován)

Enolát reaguje jako nukleofil s alkyhalogenidy podle halogenu vázaného na alkylu

v řadě $R-CH_2-Cl > R-CH_2-Br > R-CH_2-I$ klesá tvrdost

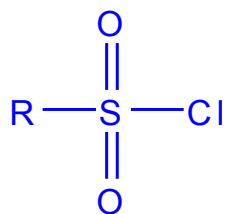


alkylchlorid reaguje na kyslíku

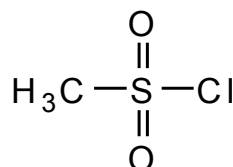
alkyljodid reaguje na uhlíku

trimethylsilyl na kyslíku

Funkční deriváty sulfonových kyselin

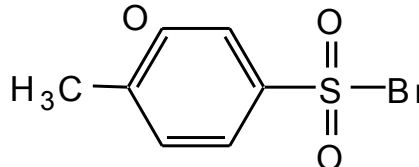


chloridy (halogenidy)

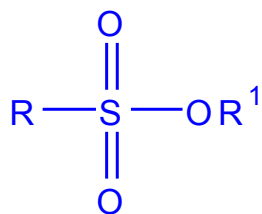


chlorid kys.
methansulfonové

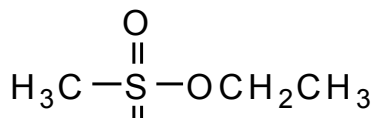
methansulfochlorid



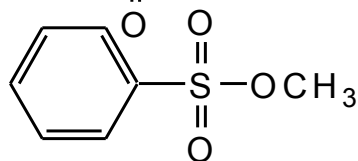
bromid kys. *p*-toluensulfonové
p-toluensulfobromid



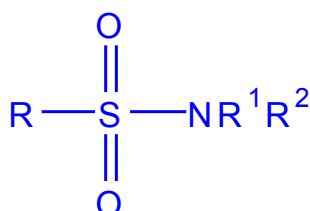
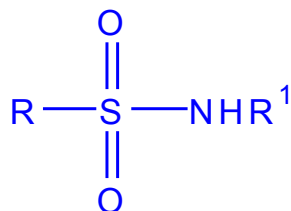
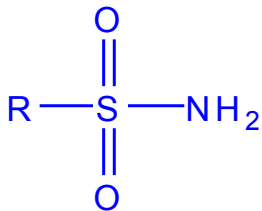
estery



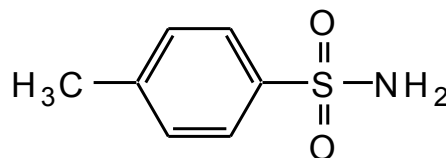
ethyl-methansulfonát



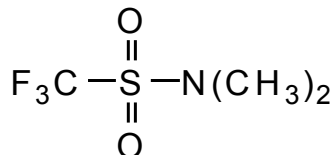
methyl-benzensulfonát



amidy (N-alkylamidy,
N,N-dialkylamidy)



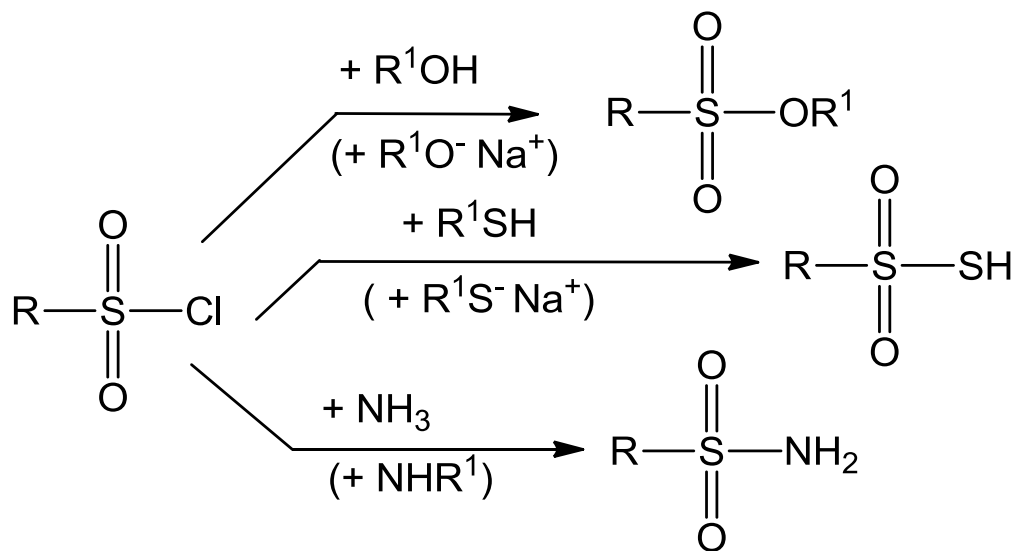
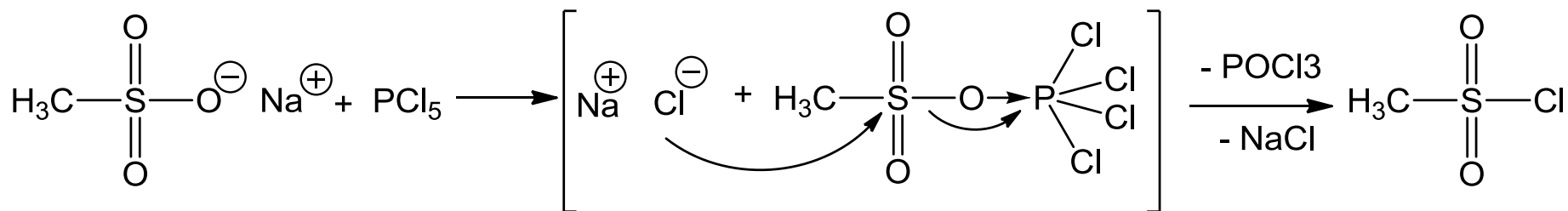
p-toluensulfonamid



N,N-dimethylamid kys.
trifluormethansulfonové

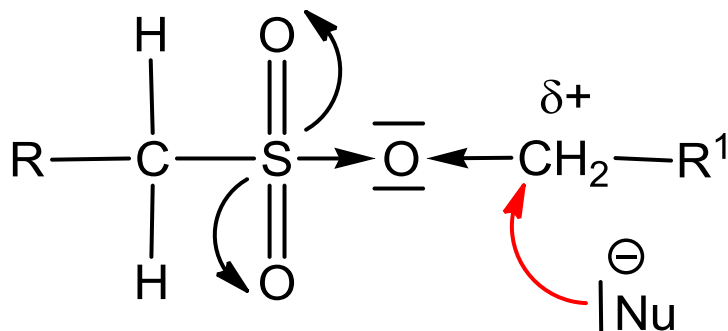
Funkční deriváty sulfonových kyselin

Zdrojem pro přípravu všech derivátů jsou samotné kyseliny
a z nich potom syntetizované chloridy kyselin

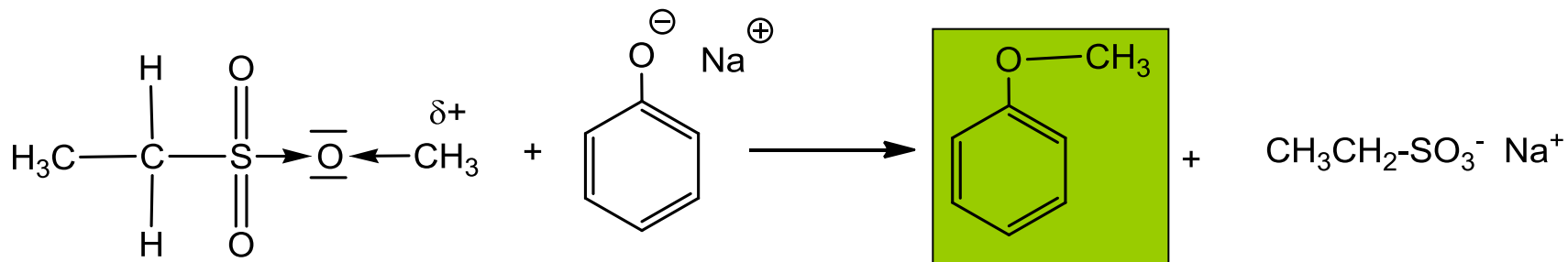


Estery sulfonových kyselin

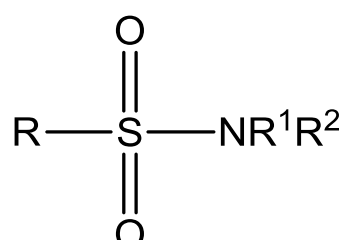
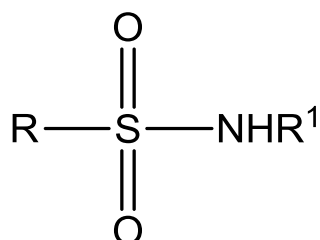
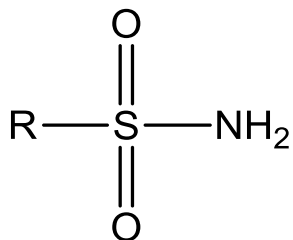
alkyl (aryl) sulfonáty



atak nukleofilu vede k odstoupení dobře odstupující skupiny a vzniku produktu substituce

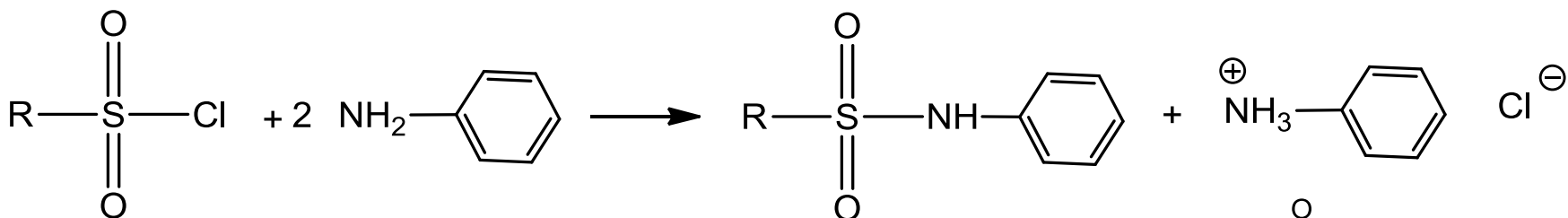


Sulfonamidy

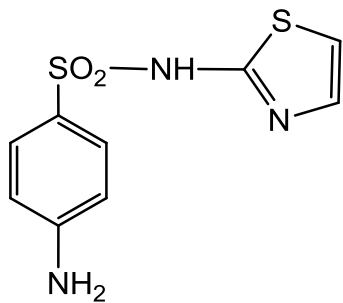


příprava reakcí sulfonylchloridů s aminy v přebytku

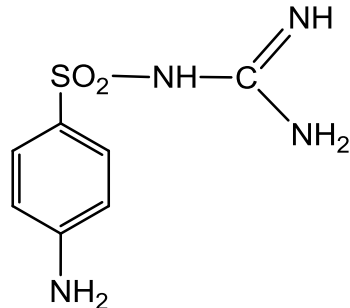
je-li amin drahý, či vzácný, druhou molekulu zastoupí terciární amin (triethylamin nebo pyridin)



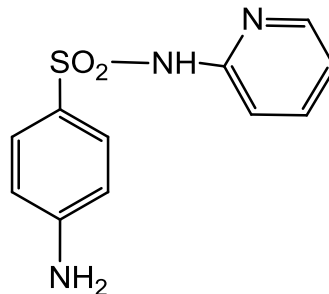
významné sulfonamidy



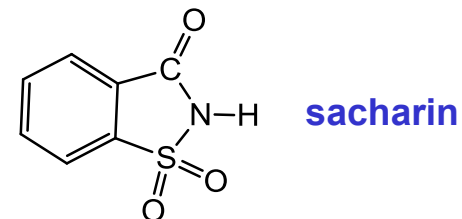
sulfthiazol



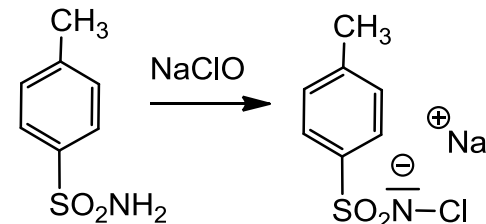
sulfaguanidin



sulfapyridin

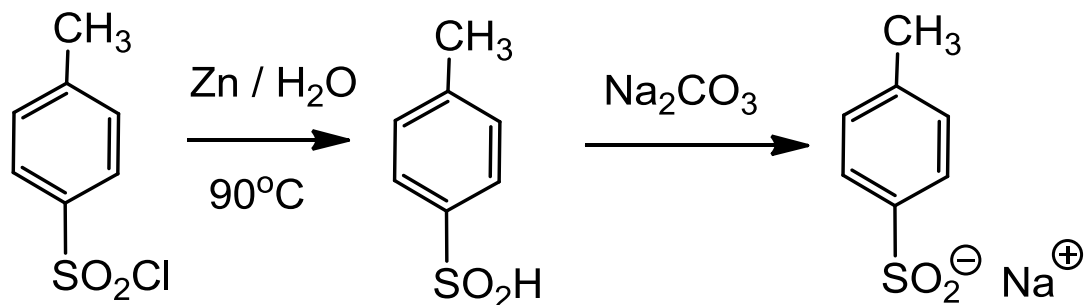


sacharin



chloramin T

Redukce sulfonových kyselin

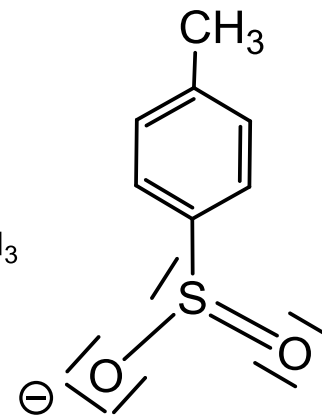
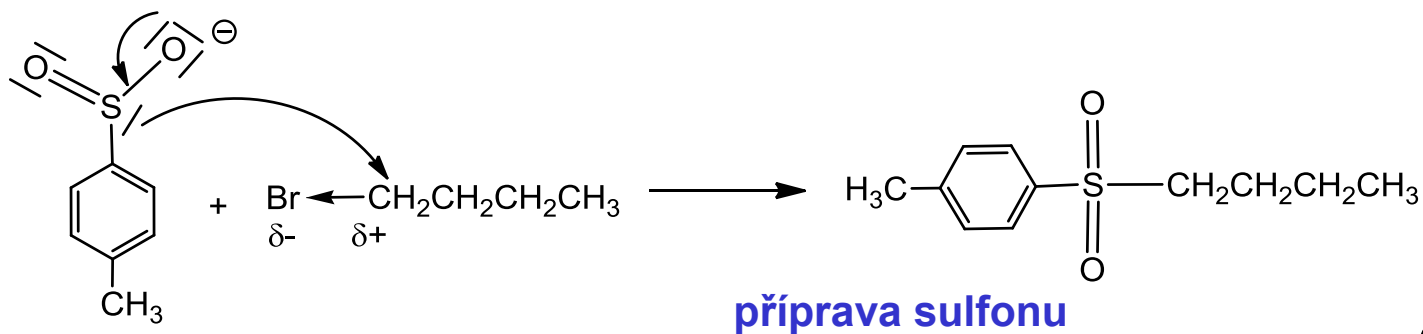


sulfinová kyselina

natrium sulfinát

soli sulfinových kyselin jsou **ambidentními nukleofily**

s měkkými elektrofilými na síře



s tvrdými elektrofilými na kyslíku

