Ethery

Cholevová Jana
Masarykova univerzita

OBSAH

Vysvětlivky **4**
ÚVOD **5**
OBECNÁ CHERAKTERISTIKA **5**
NÁZVOSLOVÍ ETHERŮ **5**
Řešené příklady k procvičení 6
Úkoly k samostatnému řešení 8
FYZIKÁLNÍ VLASTNOSTI ETHERŮ **8**
CHEMICKÉ VLASTNOSTI ETHERŮ **9**
PŘÍPRAVA A VÝROBA ETHERŮ **9**
Otázka pro zvídavé chemiky č. 1 9
Řešené příklady k procvičení 11
NEJDŮLEŽITĚJŠÍ ETHERY **12**
Diethylether (ethoxyetan, také jen ether) 12
Ethylenoxid (oxiran) 12
Fenyl(methyl)ether (anisol) 12
1,4-Dioxan (dioxan) 13
Polyethylenglykol (zkr. PEG) 13
REAKCE ETHERŮ **13**
Štěpení etherů 14
Řešené příklady k procvičení 14
Úkoly k samostatnému řešení 16
Otevírání epoxidů 16
Otvírání epoxidů působením nukleofilu 16
Kysele katalyzované otvírání epoxidů 17
Řešené příklady k procvičení 18
Úkoly k samostatnému řešení 20
SHRNUTÍ **21**
ODPOVĚDI NA OTÁZKY PRO ZVÍDAVÉ CHEMIKY **22**
PROCVIČUJ **23**
Názvosloví fenolů 23
Reakce etherů 23

ŘEŠENÍ PŘÍKLADŮ 25

Názvosloví fenolů 25

Reakce etherů 25

Vysvětlivky

Řešené úkoly k procvičení – úkoly, které jsou umístěny bezprostředně za probranou látkou. Úlohy obsahují postup i správné řešení.

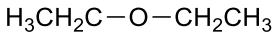
Úkoly k samostatnému řešení – úkoly, jejichž správné výsledky jsou zobrazeny na konci daného cvičení.

Otázka pro zvídavé chemiky – úloha na zamyšlení, jejímž řešením si lze prohloubit znalosti chemie. Znalost odpovědí není bezprostředně nutná pro zvládnutí základní probírané látky.

ÚVOD

Snad nejznámějším etherem je diethylether (ether, éter), který je známý svým dřívějším použitím v lékařství jako anestetikum. S touto látkou začal experimentovat v první polovině devatenáctého století **William Thomas Green Morton**, který provedl díky etheru první bezbolestnou operaci v celkové anestezii. Tento krok byl v medicíně určitě převratný. Asi mi dáte za pravdu, že dnes si operace za plného vědomí už neumíme ani představit. Ether má však spoustu nepříznivým vedlejším účinkům a proto se dnes za tímto účelem nepoužívá. Anestetické účinky dělají z etheru tzv. **rekreační drogu**. Za tímto účelem se dá inhalovat nebo podávat ústně. Ether se obtížně požívá samotný, a proto byl dříve míchán s jinými drogami. Takovou formou byla směs zředěného etheru a ethanolu, která byla známá jako tzv. Hoffmanovy kapky. Ether má narkotické účinky, vyvolává špatnou koordinaci končetin, zvracení, malátnost a halucinace. Nezpůsobuje fyzickou závislost, ale člověk si na něj může velmi snadno vybudovat závislost psychickou.

*Ethery poprvé syntetizoval **Valerius Cordus** v roce 1540.*



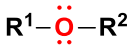
diethylether

Hoffmanovy kapky se dříve prodávaly jako lék proti kašli.

OBECNÁ CHARAKTERISTIKA

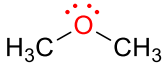
Charakteristika

Ethery jsou organické sloučeniny, ve kterých jsou na jeden atom kyslíku navázány dva stejné nebo různé organické uhlíkaté zbytky. Obecný vzorec těchto látek je $R^1–O–R^2$, kde R může být alkyl nebo aryl. Atom kyslíku v etherech může být součástí lineárního řetězce i kruhu.



Ethery můžeme považovat za deriváty vody, ve které oba vodíkové atomy byly nahrazeny organickými zbytky. Z tohoto důvodu je prostorové uspořádání molekuly etherů obdobné jako u molekuly vody. Vazebný úhel R–O–R je přibližně stejný, jako úhel svíraný vazbami vycházejícími z tetraedricky koordinovaného atomu. Do dvou vrcholů tetraedru směřují volné elektronové páry a atom kyslíku má tedy hybridizaci sp^3.

*Vazebný úhel v **dimethyletheru** je 112°.*



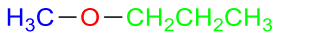
Vzhledem k odpuzování alkylových skupin je tedy tento úhel o málo větší než u molekuly vody.

NÁZVOSLOVÍ ETHERŮ

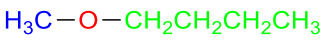
Názvosloví

Sytematické názvosloví připouští pro ethery dva typy pojmenování. Ve **funkčním skupinovém názvu** etheru se nejprve v abecedním pořadí uvedou **názvy obou uhlovodíkových substituentů,** kdy druhý dáme do závorky, a pak se připojí **skupinový název –ether.**

Funkční názvosloví



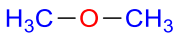
methyl(propyl)ether



butyl(methyl)ether

Ethery

Pokud jsou oba uhlovodíkové substituenty **stejné**, před název uhlovodíkového substituentu umístíme **násobící předponu –di**.

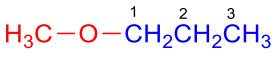


dimethylether

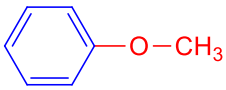
V **substitučním názvosloví** pojmenováváme ether jako **substituovaný uhlovodík,** kdy **základem** je ten **větší** uhlovodíkový zbytek a druhý zbytek poutaný přes kyslík vyjádříme v názvu **předponou alkyloxy** (zkráceně **alkoxy**), **aryloxy** (R^1–O–).

Substituční názvosloví

Místo připojení skupiny (R^1–O–) k uhlovodíku se vyjádří lokantem.



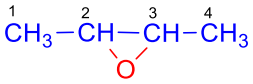
1-methoxypropan



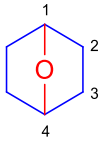
methoxybenzen

Zkrácené názvy:
Methoxy–, ethoxy–, propoxy–, butoxy–, fenoxy–, …

Atom kyslíku, který je vázán v uhlíkovém řetězci ke dvěma atomům uhlíku, s nimiž tvoří **cyklický systém**, je v názvu vyznačen předponou –epoxy. Lokanty poté představují pořadí uhlíků v hlavním řetězci, na kterých je navázán kyslík.



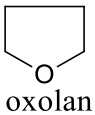
2,3-epoxybutan



1,4-epoxycyklohexan

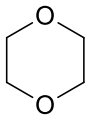
Při tvorbě **cyklických etherů** však dáváme přednost názvům **kyslíkatých heterocyklů.**

oxiran



oxolan
tetrahyrofuran

furan

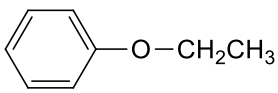


1,4-dioxan

*Cyklické ethery s tříčlenným kruhem se nazývají **epoxidy** neboli **oxirany**.*

Řešené příklady k procvičení

1) Napište substituční i funkční skupinový název následující sloučeniny:

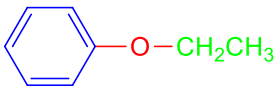


Řešení:

(a) Vidíme, že se jedná o sloučeninu, s obecným vzorcem $R^1–O–R^2$, tedy o ether.

(b) Pokud tvoříme **funkční skupinový název** etheru, musíme si nejprve určit názvy obou uhlovodíkových substituentů. V našem případě se jedná o fenyl a ethyl.

(c) Názvy uhlovodíkových substituentů napíšeme v abecedním pořadí a poté k nim připojíme skupinový název –ether.

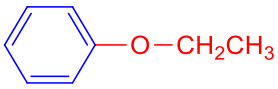


Ethyl(fenyl)ether

(d) Pokud tvoříme **název substituční**, musíme se nejprve rozhodnout, který ze dvou uhlovodíkových substituentů je větší a bude tak tvořit název základního uhlovodíku. V našem případě je větším uhlovodíkem benzen.

(e) Druhý uhlovodíkový substituent – ethyl vyjádříme předponou alkyloxy (zkráceně alkoxy), konkrétně tedy ethyloxy– (zkráceně ethoxy–).

(f) Vzhledem k tomu, že v benzenu samotném jsou všechny pozice ekvivalentní, není potřeba uvádět lokant.

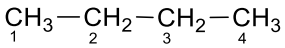


ethoxybenzen

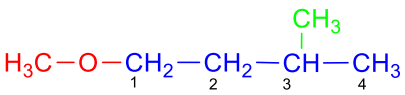
2) Napište vzorec sloučeniny, která má název 1-methoxy-3-methylbutan:

Řešení:

(a) Protože se v názvu objevuje skupina methoxy–, víme, že se jedná o ether. Abychom napsali správně jeho vzorec, musíme si z názvu nejprve určit základní uhlovodík. Ten bývá vždy na konci celého názvu a v našem případě se tedy jedná o butan.



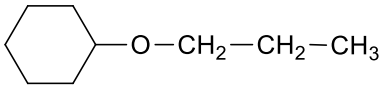
(b) Nyní nám ke vzorci stačí připojit část, kterou představuje v názvu předpona. Jedná se o methoxy– skupinu, která je k základnímu uhlovodíkovému řetězci připojena na jeho prvním uhlíku a methyl na uhlíku třetím.



1-methoxy-3-methylbutan

Úkoly k samostatnému řešení

1. Napište substituční název následující sloučeniny:

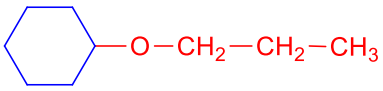
a) $H_3C-CH_2-O-CH=CH_2$ b) 

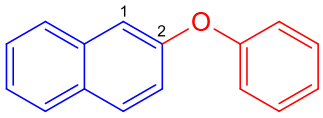
2. Napiš vzorec sloučeniny, která má název:

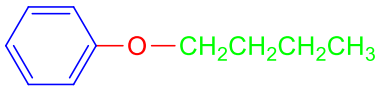
a) 2-fenoxynaftalen b) butyl(fenyl)ether

Řešení:

1. a) $H_3C-CH_2-O-CH=CH_2$ ethoxyethen

b)  propoxycyklohexan

2. a) 2-fenoxynaftalen 

b) butyl(fenyl)ether 

FYZIKÁLNÍ VLASTNOSTI ETHERŮ

Vlastnosti etherů

Skupenství a teplota varu

Dimethylether je za normálních podmínek plyn, vyšší ethery jsou kapaliny a některé i pevné látky. Ethery se vyznačují svojí charakteristickou vůní. Jedná se o těkavé a velmi hořlavé látky. Páry etherů jsou těžší než vzduch. V porovnání s alkany s odpovídající molekulovou hmotností mají ethery vyšší teploty varu, ale nižší než odpovídající alkoholy. Elektronegativní atom kyslíku sice v etherech způsobuje polarizaci vazeb C–O a vznik poměrně malého dipólového momentu, ethery však mezi sebou nemohou vytvářet vodíkové můstky, protože nemají k dispozici hydroxylovou skupinu –OH.

$H_3C-O-CH_3$	H_3CH_2C-OH
dimethylether	ethanol
t. v. -24,9 °C	t. v. 78,5 °C

Rozpustnost

Ethery jsou ve vodě velmi málo rozpustné. Ether a voda spolu neinteragují, avšak atom kyslíku v etherech může být akceptorem vodíkové vazby, a proto je tato rozpustnost možná. Rozpustnost etherů ve vodě klesá s velikostí uhlovodíkových zbytků. Cyklické ethery tetrahydrofuran a dioxan jsou ve vodě rozpustné. Kapalné

ethery jsou výborná nepolární rozpouštědla, a proto se často uplatňují v chemické syntéze.

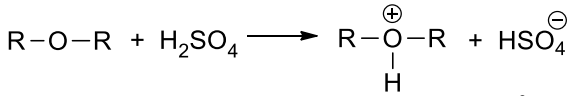
Chemické vlastnosti

CHEMICKÉ VLASTNOSTI ETHERŮ

Ethery jsou relativně stálé a málo reaktivní sloučeniny. Některé však tvoří se vzdušným kyslíkem velmi explozivní peroxidy. Tato reakce vyžaduje rozpuštěný kyslík ze vzduchu a je iniciována slunečním zářením, proto se ethery musejí uchovávat ve tmě nebo v tmavých lahvích. V chemické laboratoři jsou ethery velmi užitečná rozpouštědla, při práci s nimi je však nutná opatrnost. Pozor musíme dávat hlavně při destilaci, kdy se peroxidy hromadí v destilační baňce a hrozí jejich exploze.

Vazba v peroxidech
O–O

Ethery mají slabě bazický charakter. V silných anorganických kyselinách se rozpouštějí za vzniku **oxoniových solí.**



ether oxoniová sůl

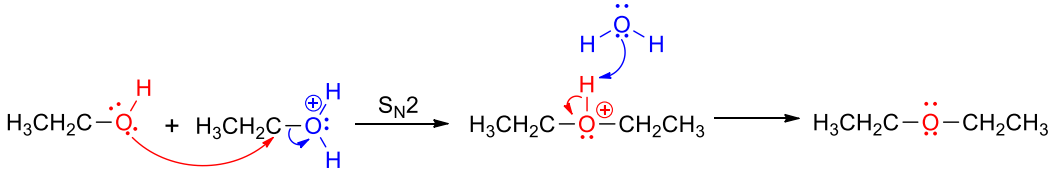
U reakce etherů s konc. kyselinou sírovou hrozí jako konkurenční reakce tvorba alkenů.

Ethery nemají skupinu –OH a tedy žádné kyselé vodíky. Proto na rozdíl od vody nebo alkoholů nevykazují ani slabě kyselé vlastnosti. Vazba uhlíku a kyslíku v těchto látkách je polární. Na atomu uhlíku je parciální kladný náboj a stává se tedy místem pro příchod nukleofilu.

Příprava a výroba

PŘÍPRAVA A VÝROBA ETHERŮ

Symetrické ethery lze připravit z alkoholů působením kyseliny sírové. Formálně si tuto reakci můžeme představit jako odštěpení jedné molekuly vody ze dvou molekul alkoholu, jedná se tedy o kondenzaci. Nukleofilní kyslík OH– skupiny jedné molekuly alkoholu nahradí protonovanou OH– skupinu druhé molekuly alkoholu, reakce vyžaduje zvýšenou teplotu a probíhá mechanismem S_N2



Příprava diethyletheru dehydratací alkoholů za katalýzy H_2SO_4

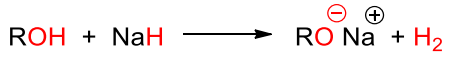
Otázka pro zvídavé chemiky č. 1

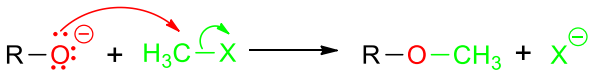
Tato metoda kysele katalyzované přípravy symetrických etherů je omezena na primární alkoholy jako výchozí látky. Pokuste se vysvětlit, proč pro tuto reakci nemůže vzít jako výchozí látku sekundární nebo terciální alkohol.

Ethery

K přípravě **symetrických**, ale i **nesymetrických**, etherů se používá tzv. **Williamsonova syntéza etherů**, která byla objevena již v roce 1850 a stále je to oblíbený způsob na přípravu etherů. Touto metodou se ethery připravují reakcí alkoholátu např. s primárním halogenderivátem nebo i jinou sloučeninou s dobře odstupující skupinou. Potřebné alkoholáty pro Williamsonovu syntézu se obvykle připravují reakcí alkoholu se silnou bází, např. hydridem sodným, hydroxidem sodným nebo i reakcí se samotným alkalickým kovem. Rekce alkoholu s hydridem sodným pak poskytuje sodnou sůl alkoholu (alkoholát sodný).

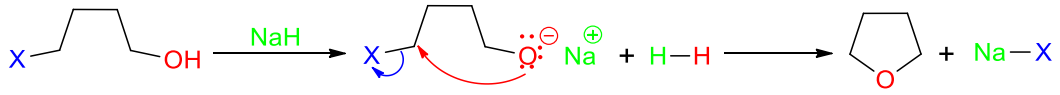
Williamsonova syntéza etherů





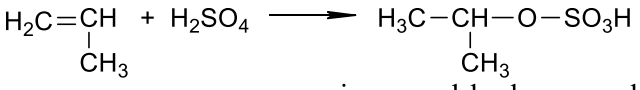
Tato reakce probíhá mechanismem nukleofilní substituce (S_N2).

Cyklické ethery můžeme připravit **intramolekulární Williamsonovou syntézou** z halogenalkoholů.

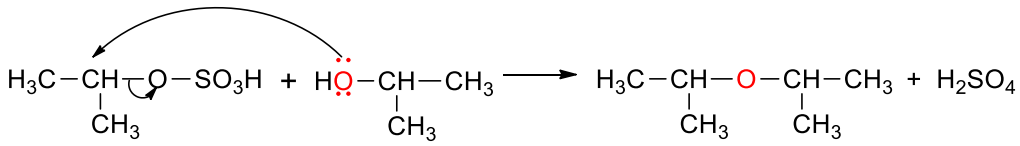


Ethery se také dají vyrobit z nižších alkenů získaných při zpracování ropných produktů. Reakcí takto získaných alkenů s kyselinou sírovou vznikají alkyl-halogen-sulfáty, které se následně nechají reagovat s příslušným alkoholem za vzniku etheru.

Výroba etherů z nižších alkenů



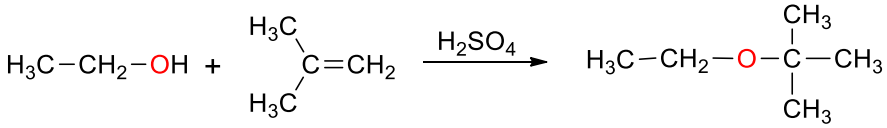
isopropyl-hydrogen-sulfát



diisopropylether

Z vícesytných alkoholů lze obdobným způsobem připravit cyklické ethery.

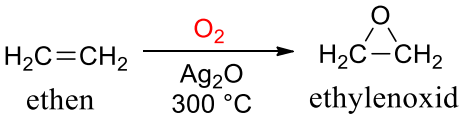
Podobně můžeme také ethery vyrobit adicí alkoholu na alkeny za kyselé katalýzy.



Reakce probíhá podle Markovnikovova pravidla.

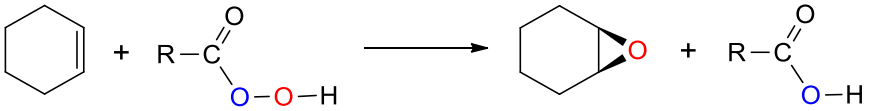
Epoxidy, ethery s tříčlenným kruhem, lze vyrobit oxidací alkenů vzdušným kyslíkem za zvýšené teploty a za katalýzy oxidem stříbrným.

Výroba epoxidů



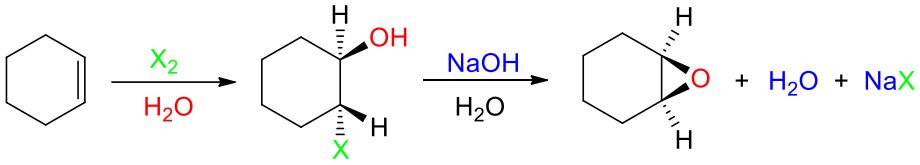
Příprava epoxidů

V laboratoři se obvykle epoxidy připravují reakcí alkenu s peroxykyselinou RCOOOH.



Epoxidace je *cis*–adice, a proto výsledné prostorové uspořádání molekuly produktu můžeme odvodit z konfigurace výchozího alkenu.

Epoxidy se také dají připravit bazickou cyklizací 2-halogenalkoholů, které lze připravit z alkenů adicí HXO.

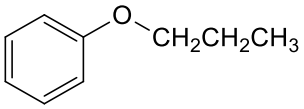


Řešené příklady k procvičení

Williamsonovou metodou připravte fenyl(propyl)ether:

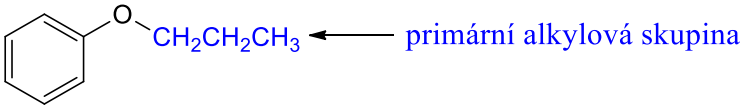
Řešení:

(a) Nejprve si napíšeme vzorec požadovaného produktu.

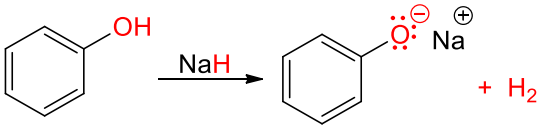


(b) Nyní musíme uvážit, jaké skupiny jsou navázány na atom kyslíku v etheru. Vidíme, že se jedná o zbytek benzenu a propanu.

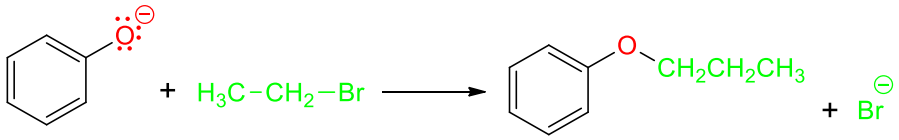
(c) Víme, že tato reakce probíhá mechanismem nukleofilní substituce S_N2 a proto musí být výchozí halogenderivát primární, konkrétně tedy brompropan (v případě brombenzenu je brom stále dobře odstupující skupina, ale nachází se na sp^2 atomu uhlíku, na kterém klasická S_N2 neprobíhá. Aby proběhla nukleofilní aromatická substituce, musely by na benzen být navázány elektronakceptorní substituenty).



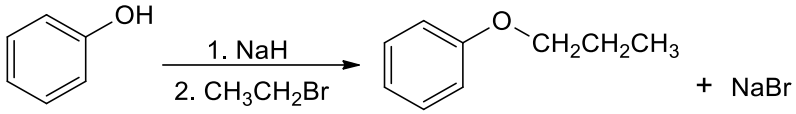
(d) Druhou výchozí látkou ve Williamsonově syntéze etherů je alkohol, který reakcí se silnou bází (např. NaH, NaOH) poskytne potřebný alkoholát.



(e) Poté vzniklý alkoholát necháme reagovat s příslušným primárním alkylhalogenidem za vzniku požadovaného etheru.



(f) Souhrnně můžeme reakci zapsat takto:



NEJDŮLEŽITĚJŠÍ ETHERY

Nejdůležitější ethery

Diethylether (ethoxyetan, také jen ether)

$H_3CH_2C-O-CH_2CH_3$
ether

Jedná se o snadno těkavou a vysoce hořlavou kapalinu s teplotou varu 35 °C. Ve vodě je jen málo rozpustný. Směs jeho par se vzduchem vybuchuje, proto je práce s etherem velmi nebezpečná a musí se s ním zacházet opatrně. Páry etheru mají vyšší hustotu než vzduch a mísí se s ním pouze částečně. Ether má narkotické účinky a je zneužívám jako tzv. rekreační droga.

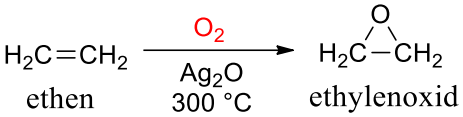
Ethery patří mezi hořlaviny I. třídy.

Používá se jako rozpouštědlo a extrakční činidlo. Dříve se ether využíval jako anestetikum. Diethylether se vyrábí dehydratací ethanolu za katalýzy kyselinou sírovou.

Ethylenoxid (oxiran)

ethylenoxid
oxiran

Ethylenoxid neboli oxiran je neobyčejně reaktivní a jedovatý plyn. Jeho reaktivita je způsobená velkým pnutím ve tříčlenném kruhu. Patří mezi rakovinotvorné látky. Slouží jako výchozí látka pro řadu organických syntéz. Vyrábí se katalytickou oxidací ethenu vzdušným kyslíkem při 300 °C za katalýzy oxidem stříbrným.

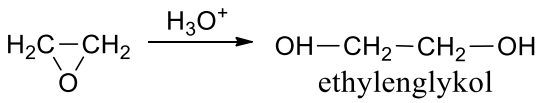


ethen — ethylenoxid

Používá se k desinfekci různých zdravotnických potřeb, jako jsou například injekční stříkačky.

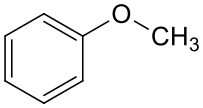
Při jeho hydrolýze vodou nebo zředěnou kyselinou sírovou vzniká ethylenglykol.

*Ethylenglykol (**Fridex**) se používá v nemrznoucích chladících směsích.*



ethylenglykol

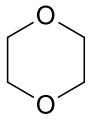
Fenyl(methyl)ether (anisol)



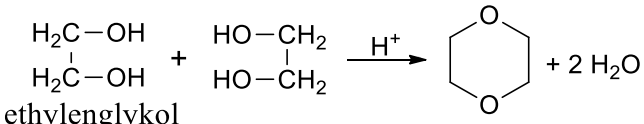
fenyl(methyl)ether
anisol

Jedná se o kapalinu vonící po anýzu. Používá se k výrobě voňavek a je hlavní složkou anisolového oleje. Využívá se také v organické syntéze jako rozpouštědlo.

1,4-Dioxan (dioxan)


dioxan

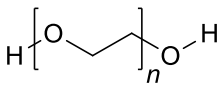
1,4-Dioxan, zkráceně označovaný jen dioxan, je jedovatá kapalina mísitelná s vodou. Vyrábí se kysele katalyzovanou dehydratací ethylenglykolu a používá se jako rozpouštědlo.



ethylenglykol

1,4-dioxan

Polyethylenglykol (zkr. PEG)

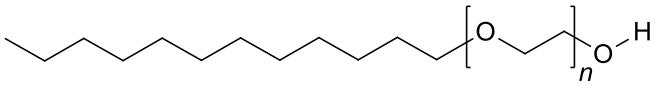

polyethylenglykol

Jedná se o chemicky inertní a netoxický polymer tvořený dvouuhlíkatými ethylenovými jednotkami, které jsou spojené etherovými vazbami. Polyethylenglykol může být v závislosti na své molekulové hmotnosti kapalina nebo nízkotající tuhá látka. Je rozpustný ve vodě a v řadě organických rozpouštědel.

Používá se jako emulgátor v potravinářství, kde ho můžeme najít pod označením E1521, nachází se například v kosmetice nebo zubních pastách.

Tenzidy snižují povrchové napětí rozpouštědel a usnadňují tak rozpouštění a odstraňování nečistot.

Slučuje se s hydrofobními molekulami za vzniku neionogenních tenzidů s etherickou skupinou.



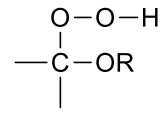
neionogenní tenzid s etherickou skupinou

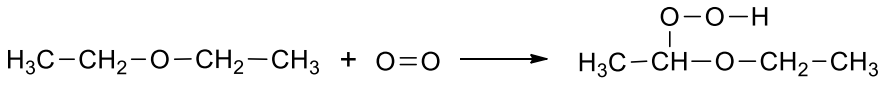
Tyto tenzidy tvoří s molekulami vody vodíkové můstky, což způsobuje jejich rozpustnost ve vodě. Používají se při výrobě čisticích prostředků, šampónů, krémů, ale také v textilním nebo potravinářském průmyslu.

REAKCE ETHERŮ

Reakce etherů

Ethery jsou poměrně nereaktivní. Jsou relativně stálé vůči působení mnoha činidel používaných v organické chemii, a proto se tak často využívají jako rozpouštědla. Působením světla, vzduchu nebo v přítomnosti kovů dochází k **autooxidaci** etherů za vzniku explozivních hydroperoxidů.


hydroperoxidy etherů



hydroperoxid diethyletheru

Na většinu etherů při nepřítomnosti radikálových iniciátorů nebo světla nepůsobí halogeny, nukleofily ani slabé kyseliny a zásady.

Cyklické ethery se chovají podobně jako ethery s lineárními řetězci. Výjimkou jsou ethery s tříčlenným kruhem – **epoxidy** neboli **oxirany**. Tyto látky jsou jedinečné svojí reaktivitou, kterou způsobuje neobyčejné pnutí v tříčlenném kruhu.

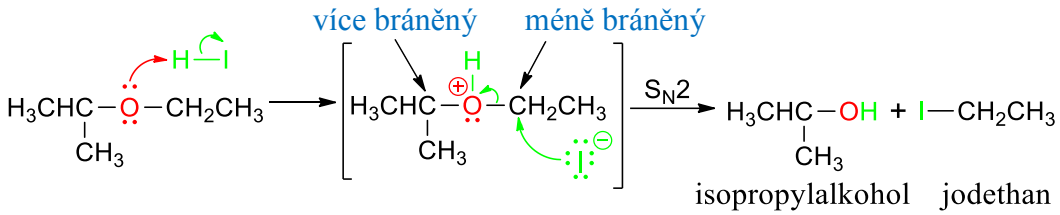
Štěpení etherů

Štěpení etherů

Ethery lze rozštěpit reakcí se silnými halogenvodíkovými kyselinami. Nejvíce se za tímto účelem využívá kyselina jodovodíková. Může se použít i kyselina bromovodíková, kyselina chlorovodíková však ethery neštěpí. Při reakci dochází k protonaci kyslíku v etheru kyselinou a tedy vzniku dobře odstupující skupiny, jedná se o typickou nukleofilní substituční reakci.

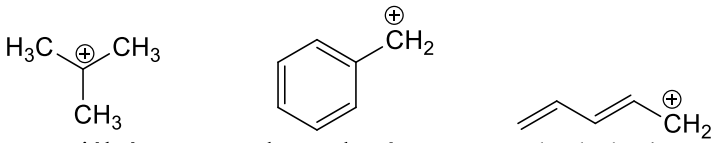
Ethery, které nesou **primární** nebo **sekundární** alkylové skupiny, reagují mechanismem **SN2**, kdy I^- nebo Br^- atakují méně substituovaný atom uhlíku v α-poloze vůči protonovanému atomu kyslíku. Výsledkem je poté rozštěpení etheru na jeden **alkylhalogenid** a jeden **alkohol.**

Vznikající alkohol může podobně jako ether dále reagovat s HX.

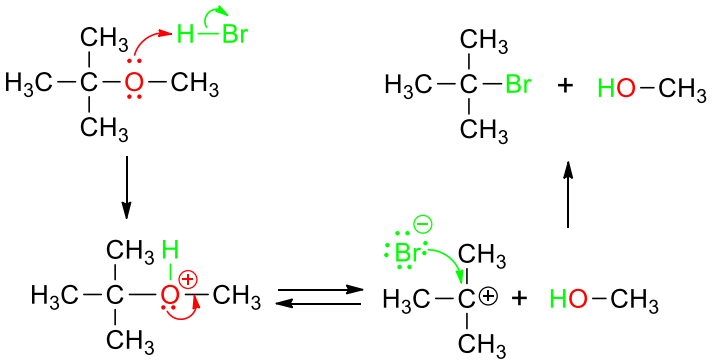


Terciální, benzylové nebo allylové ethery se štěpí mechanismem SN1, protože z nich vznikají stabilizované intermediární karbokationty. Tyto reakce probíhají relativně rychle a není potřeba ani vysoká teplota.

Štěpení terciálních, benzylových nebo allylových etherů

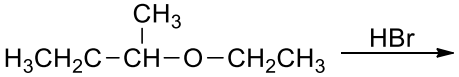


Stabilizované intermediální karbokationty



Řešené příklady k procvičení

Určete, zda bude reakce probíhat mechanismem SN1 nebo SN2 a napište hlavní produkty této reakce:

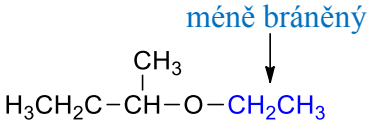
1) 

Řešení:

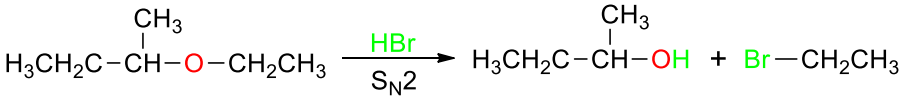
(g) Vidíme, že reaguje ether s HBr, bude se tedy jednat o nukleofilní substituční reakci. Abychom určili produkt této reakce, musíme zjistit, na kterém atomu proběhne substituce.

(h) Nejprve rozpoznáme, jaké substituenty jsou v molekule etheru připojeny k atomu kyslíku. V našem případě to je primární a sekundární alkylová skupina.

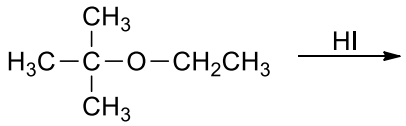
(i) Řekli jsme si, že ether substituovaný pouze primárními a sekundárními skupinami se štěpí mechanismem S_N2 a atak nukleofilu probíhá na méně bráněný alkyl.



(j) Produktem tohoto štěpení etheru bude primární alkylhalogenid a sekundární alkohol.



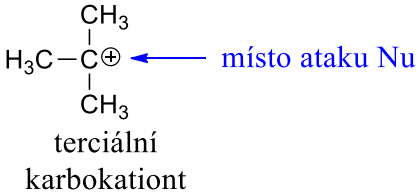
2)



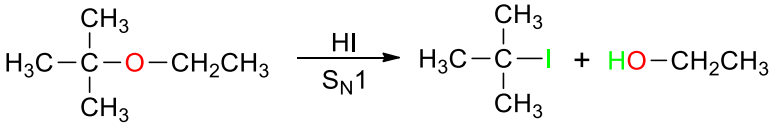
Řešení:

(a) Opět se jedná o reakci s halogenvodíkem, tentokrát s HI. První dva body řešení tedy budou shodné jako u předešlého příkladu.

(b) Na kyslíku je tentokrát navázaná jedna primární a jedna terciální alkylová skupina. Reakce bude proto probíhat mechanismem S_N1 a bude probíhat přes stabilizovaný intermediální karbokationt, který poté bude atakován nukleofilem.

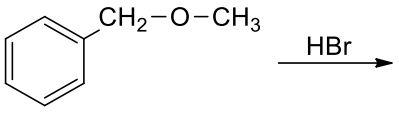


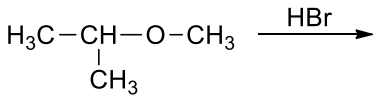
(c) Produkty této rekce jsou terciální alkylhalogenid a primární alkohol.



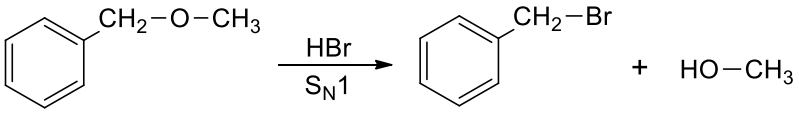
Úkoly k samostatnému řešení

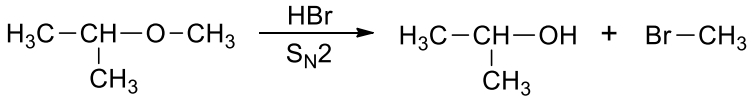
Napište produkty následující reakce a určete, zda probíhá S_N1 nebo S_N2 mechanismem:

a) 

b) 

Řešení:

a) 

b) 

Otevírání epoxidů

Otevírání epoxidů

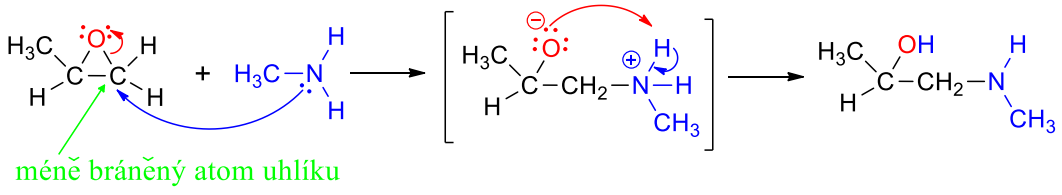
Epoxidy podléhají otevírání kruhu při reakci s různými nukleofily. Výsledný produkt se může lišit v závislosti na tom, zda reaguje samotný nukleofil nebo je přítomna i kyselina. Obecně platí, že nukleofil napadá vždy stericky **méně** bráněný atom uhlíku v kruhu epoxidu, pouze v případě kyselé aktivace a možnosti vzniku **stabilního karbokationtu** atak proběhne na atomu uhlíku, na kterém tento karbokation může vznikat.

Otvírání epoxidů působením nukleofilu

Bazické podmínky otevírání epoxidů, kdy působí nukleofil bez přítomnosti kyseliny.

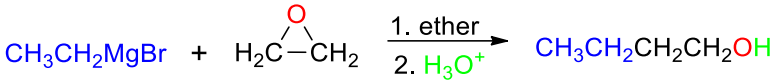
Epoxidy na rozdíl od všech ostatních etherů snadno reagují s nukleofily. Atom kyslíku v etherech je špatně odstupující skupina, ale v epoxidech díky velkému napětí tříčlenného kruhu může tato reakce probíhat a epoxid je možno působením nukleofilu otevřít a to i bez působení kyseliny. Tato reakce je typickou S_N2 reakcí, kdy nukleofil napadá vždy stericky **méně** bráněný atom uhlíku v kruhu.

Příkladem tohoto typu otvírání tříčlenného kruhu může být například reakce epoxidů s **aminy**.

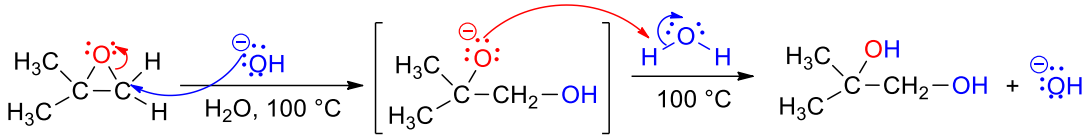


Reakce epoxidů s Grignardovými činidly

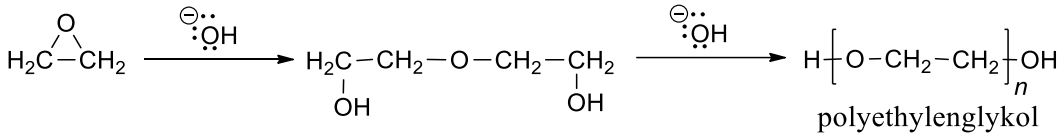
K otvírání epoxidů dochází i při jejich reakci s **Grignardovými činidly**. Jako výchozí látka se obvykle používá oxiran, který se převede na primární alkohol o dva atomy uhlíku delší, než byl výchozí halogenalkan, ze kterého bylo připraveno Grignardovo činidlo (viz kapitola Organokovové sloučeniny).



Podobně může probíhat otevírání epoxidů **vodou**, kdy vlivem napětí tříčlenného kruhu reagují epoxidy při zvýšené teplotě s hydroxidovým iontem ochotně.



Polymerací oxiranu, vyvolanou nukleofilem vzniká polyethylenglykol.



Polymerace oxiranu za vzniku polyethylenglykolu

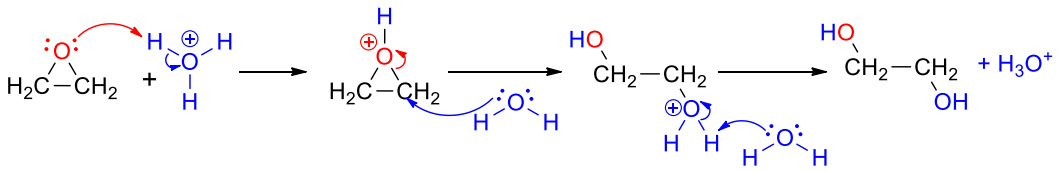
Kysele katalyzované otvírání epoxidů

Kyselé podmínky otvírání epoxidů

Tříčlenný kruh se působením kyselin štěpí obdobným způsobem, jako v případě lineárních etherů. V důsledku jeho pnutí však k reakci stačí mírnější podmínky.

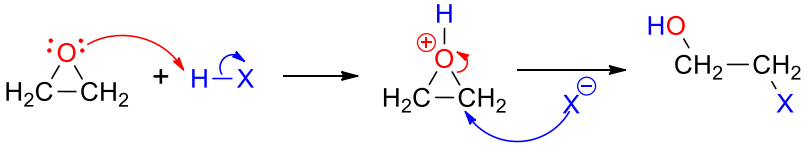
Reakce začíná protonací kyslíku v etheru a nukleofil napadá epoxid ze směru opačného k vazbě vycházející z uhlíku ke kyslíku. Tento způsob je analogický poslednímu kroku adice bromu na alkeny, kde se jedná o reakci holoniového kationtu, který má také trojúhelníkové uspořádání, s nukleofilem. Výsledným produktem je poté ethan-1,2-diol a dále se uvolňuje oxoniový iont.

Mechanismus těchto reakcí je poměrně složitý. Nejedná se čistě o reakci S_N1 ani S_N2, ale spíše něco mezi nimi.



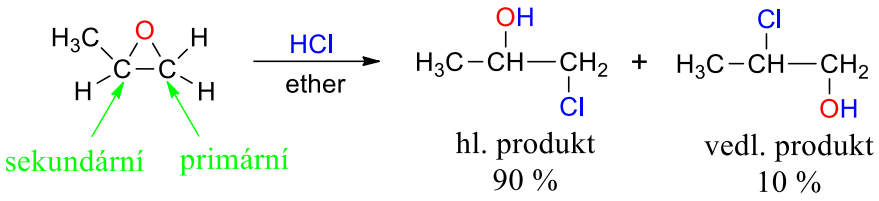
Podobně dochází k otevírání epoxidů pomocí halogenvodíku HX.

X = F, Br,Cl nebo I

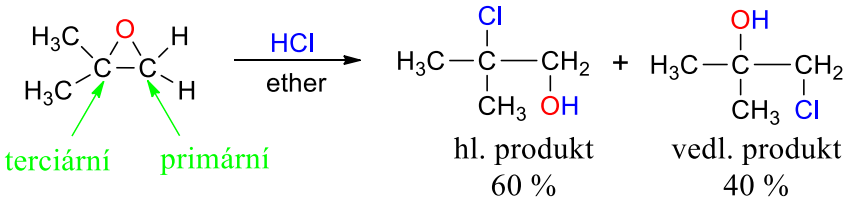


Regioselektivita této reakce záleží na struktuře epoxidů, a proto otvírání epoxidů pomocí halogenvodíkové kyseliny vede ke vzniku směsi produktů. Pokud jsou atomy uhlíku v epoxidovém kruhu **primární** nebo **sekundární**, nukleofil přednostně atakuje **méně** bráněnou polohu.

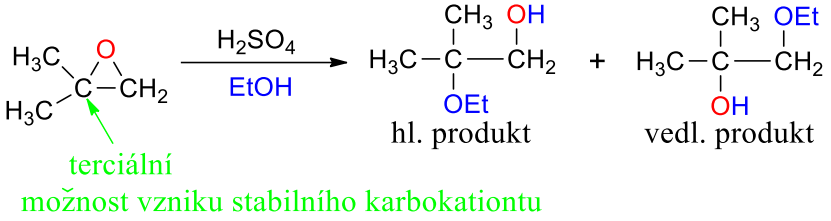
Při regioselektivní reakci vzniká směs produktů v různých poměrech.



Pokud je však jeden z epoxidových uhlíků **terciální** nebo se na tomto uhlíku nachází **skupina**, která je schopna **stabilizovat karbokation**, atak nukleofilu proběhne na **více** substituovaném uhlíku v kruhu.

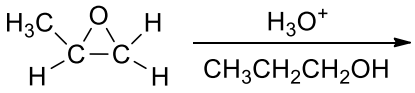


Stejným způsobem mohou v kyselém prostředí jako nukleofily přistupovat např. methanol, ethanol nebo jiné nukleofily. Regioselektivita produktů je poté stejná jako u předchozích příkladů.



Řešené příklady k procvičení

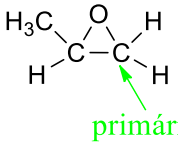
Napište hlavní produkt následujících reakcí:

1) 

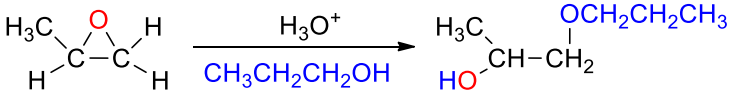
Řešení:

(a) Vidíme, že se jedná o reakci epoxidu s propanolem. Nejprve musíme podle reakčních podmínek určit, zda reakce probíhá v kyselých podmínkách nebo reaguje samotný nukleofil. V našem případě se jedná o kysele katalyzované otvírání epoxidového kruhu.

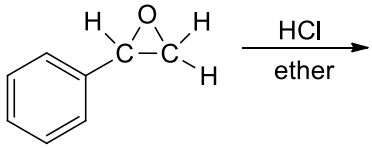
(b) Pokud reakce probíhá za těchto podmínek a uhlíky epoxidového kruhu jsou pouze primární a sekundární, nukleofil přednostně napadá uhlík, který má méně substituentů.



(c) Dochází k protonaci kyslíku v etheru a nukleofil $CH_3CH_2CH_2OH$ napadá méně substituovaný uhlík kruhu. Následně dochází k deprotonaci a tvorbě finálního produktu.



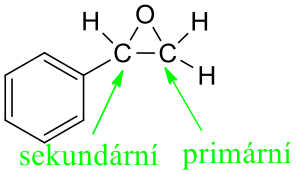
2)



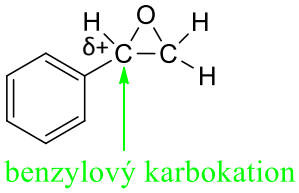
Řešení:

(a) Jedná se o reakci otevírání epoxidů za působení halogenvodíkové kyseliny. My víme, že reakcí HCl s tímto substrátem dochází ke vzniku směsi produktů. Jak bude vypadat hlavní produkt, záleží na tom, jakou strukturu má výchozí epoxid.

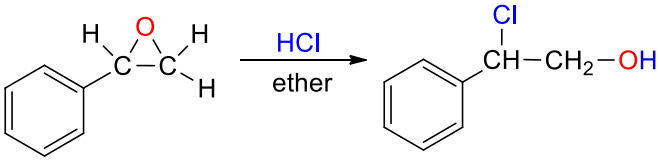
(b) Vidíme, že atomy uhlíku trojčlenného kruhu jsou primární a sekundární. Řekli jsme si, že pokud se v této reakci nachází primární nebo sekundární epoxidový uhlík, nukleofil bude napadat stericky méně bráněnou polohu.



(c) Musíme se však ještě zamyslet, zda nehrozí u této sloučeniny vznik stabilního karbokationtu. Jelikož je na jeden uhlík epoxidového kruhu navázán fenyl, může zde hypoteticky vzniknout stabilní benzylový karbokation.

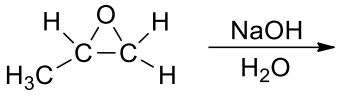


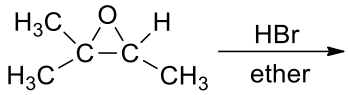
(d) Následuje atak nukleofilem a vznik produktu reakce.



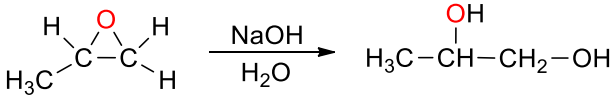
Úkoly k samostatnému řešení

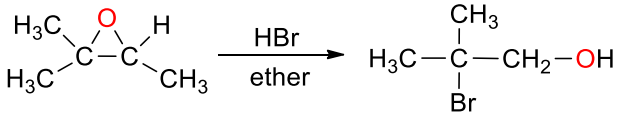
Napište hlavní produkt následujících reakcí:

a) 

b) 

Řešení:

a) 

b) 

SHRNUTÍ

Shrnutí

Ethery jsou lineární i cyklické **organické sloučeniny**, ve kterých je dvojvaznému kyslíkovému atomu připojeny dva stejné nebo různé uhlovodíkové substituenty. Jejich obecný vzorec je $\mathbf{R^1–O–R^2}$, kdy R může být alkyl nebo aryl. Teoreticky můžeme ethery odvodit jako **deriváty vody**, kdy oba atomy vodíku jsou nahrazeny organickými zbytky.

Název etherů se podle pravidel systematického názvosloví může tvořit dvojím způsobem. Ve **funkčním skupinovém názvu** se nejprve nacházejí v abecedním pořadí **názvy organických substituentů** a k nim se přidá **skupinový název -ether**. V **substitučním** názvosloví pojmenováváme ethery jako substituované uhlovodíky, kdy **větší** ze substituentů tvoří základ názvu a **menší** uhlovodíkový substituent vyjádříme v názvu **předponou alkyloxy** (zkráceně **alkoxy), aryloxy**,. Místo připojení této skupiny se v názvu vyjádří lokantem.

U **cyklických** etherů dáváme přednost názvům kyslíkatých **heterocyklických** sloučenin.

Dimethylether je **plyn**, **vyšší** ethery jsou pak především **kapaliny**. Charakteristické jsou svojí vůní, těkavostí a hořlavostí. Mají slabě **bazický** charakter. V koncentrovaných kyselinách se rozpouštějí za vzniku **oxoniových solí**. Kvůli **absenci kyselých vodíků,** mají **nižší** teploty varu než jim odpovídající alkoholy, ale vyšší než odpovídající uhlovodíky. Jejich rozpustnost ve vodě klesá s velikostí uhlovodíkových zbytků, některé cyklické ethery jsou ve vodě rozpustné. Jedná se o **výborná organická rozpouštědla**.

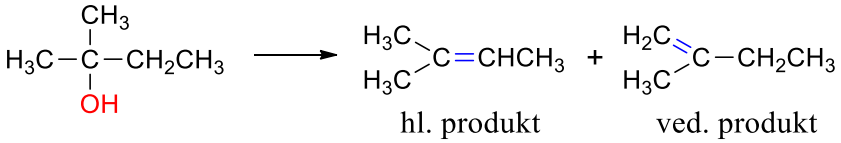
Primární a symetrické ethery se dají vyrobit kondenzací dvou molekul alkoholu za působením kyseliny sírové. Obecný způsob pro přípravu etherů je **Williamsonova syntéza etherů**, kdy spolu reaguje alkoholát a primární halogenderivát nebo jiné deriváty s dobře odstupující skupinou. Ethery se také dají vyrobit **adicí alkoholu na alkeny** za kyselé katalýzy. **Epoxidy** se průmyslově **vyrábějí** oxidací alkenů vzdušným kyslíkem za zvýšené teploty a za použití katalyzátoru. **Epoxidy** můžeme také **připravit** reakcí alkenu s peroxokyselinou nebo bazickou cyklizací 2-halogenalkoholu, připraveného taktéž z alkenu. Nejdůležitějšími zástupci této skupiny látek je **diethylether** (neboli ether), **fenyl(methyl)ether** (anisol) a **polyethylenglykol.** Zástupci cyklických etherů jsou **ethylenoxid** (oxiran) s **1,4-dioxanem**.

Ethery jsou relativně **stálé** a **málo** reaktivní sloučeniny. Ethery s C–H vazbami vedle atomu kyslíku tvoří se vzdušným kyslíkem explozivní **peroxidy**. Výjimkou v reaktivitě jsou tříčlenné cyklické ethery – **epoxidy** neboli **oxirany**, které jsou kvůli velkému pnutí v kruhu **velmi** reaktivní vůči nukleofilům. Na atomu uhlíku v etheru je parciální kladný náboj a stává se tak místem pro **atak nukleofilu**. Ethery lze **rozštěpit** reakcí se silnými halogenvodíkovými kyselinami, jedná se nukleofilní substituci a produktem je alkylhalogenid a alkohol. K otevírání epoxidů stačí **mírnější** podmínky kvůli velkému pnutí v tříčlenném kruhu. Na rozdíl od lineárních etherů lze reakci provádět v **kyselém prostředí i samotným působením nukleofilu.** Místo ataku nukleofilu je **méně** sterický bráněný uhlík epoxidového kruhu, jen v **kyselém** prostředí u substrátů, u kterých by mohl vzniknout **relativně stabilní karbokation**, probíhá atak nukleofilu přednostně na tomto atomu uhlíku.

ODPOVĚDI NA OTÁZKY PRO ZVÍDAVÉ CHEMIKY

1. Tato metoda kysele katalyzované přípravy etherů je omezena na primární alkoholy jako výchozí látky. Pokuste se vysvětlit, proč pro tuto reakci nemůže vzít jako výchozí látku sekundární nebo terciální alkohol.

Při výrobě etherů kondenzací alkoholů může být použit jako výchozí látka pouze primární alkohol, protože sekundární a terciální alkoholy za použitých podmínek dehydratují na alkeny, tak jako to je znázorněno na následujícím schématu.



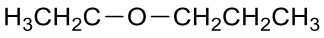
hl. produkt ved. produkt

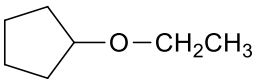
Kysele katalyzovaná dehydratace probíhá klasicky podle Zajcevova pravidla a hlavním produktem je termodynamicky stálejší alken.

PROCVIČUJ

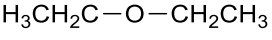
Názvosloví fenolů

1. Napište funkční skupinový i substituční název následující sloučeniny:

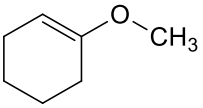
a) 

b) 

2. Napište substituční název následujících sloučenin:

a) 

b)

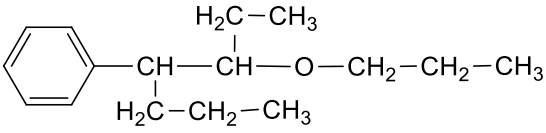
c) 

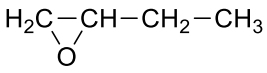
d)

3. Napište vzorec následující sloučeniny:

a) methyl(pentyl)ether
b) 1,2-dimethoxybenzen
c) ethoxyethan
d) 1-methoxy-4-methylbenzen

4. Správně očíslujte hlavní řetězec a napište substituční název následující sloučeniny:

a) 

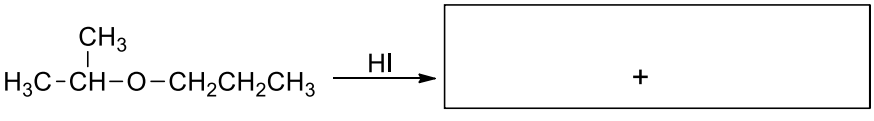
b) 

Reakce etherů

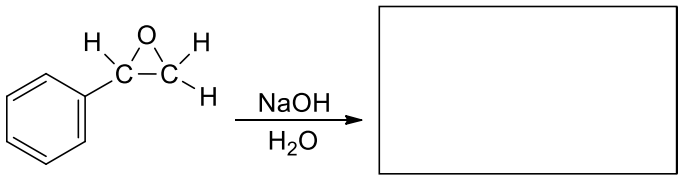
1. Ethyl(fenyl)ether je možné připravit reakcí:

a) ethylbromidu s fenolátem sodným
b) ethanolu s fenolátem sodným
c) ethanolu s benzenem
d) ethylbromidu s benzenem

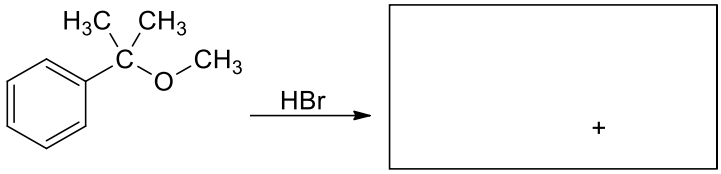
2. Napište hlavní produkty následujících reakcí:

a) 

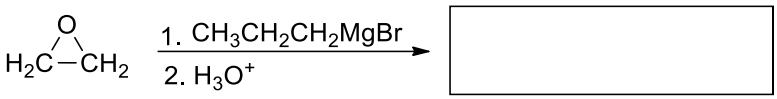
b)



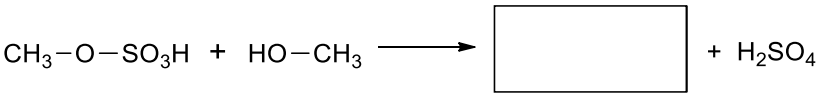
c)



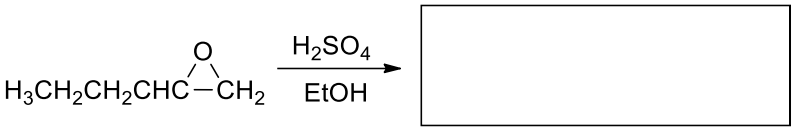
d)



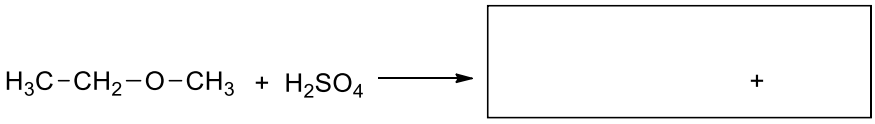
e)



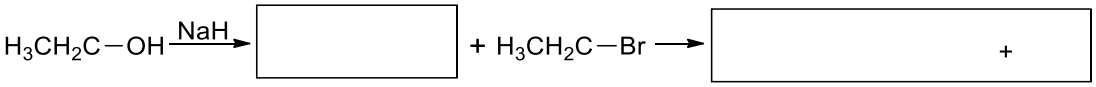
f)



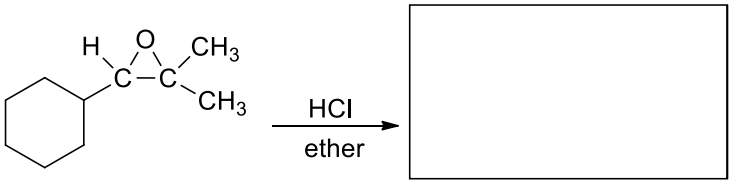
g)



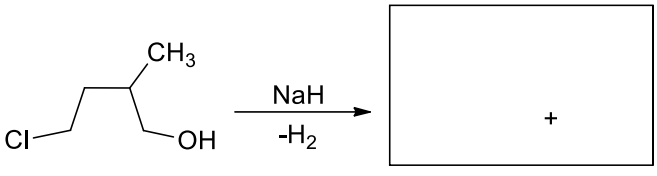
h)



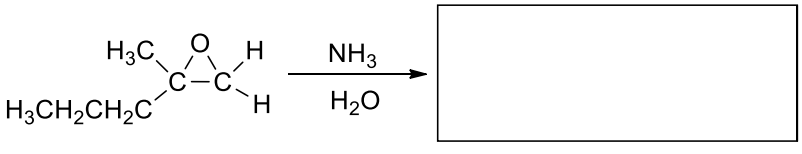
i)



j)



k)



3. Williamsonovou metodou připravte methoxycyklohexan:

ŘEŠENÍ PŘÍKLADŮ

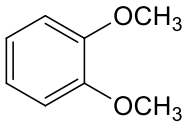
Názvosloví fenolů

1. Napište funkční skupinový i substituční název následující sloučeniny:
   a) ethyl(propyl)ether, 1-ethoxypropan
   b) cyklopentyl(ethyl)ether, 1-ethoxycyklopentan

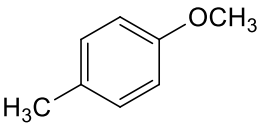
2. Napište substituční název následujících sloučenin:
   a) 1-ethoxyethan
   b) 1-methoxypro-1-en
   c) 1-methoxycyklohex-1-en
   d) 1-ethoxybutan

3. Napište vzorec následující sloučeniny:

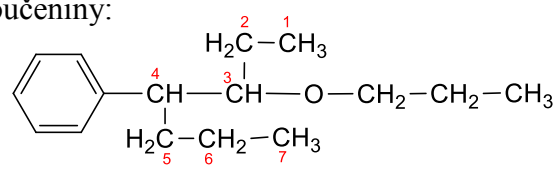
   a) $H_3C-O-CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$

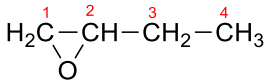
   b) 

   c) $H_3CH_2C-O-CH_2CH_3$

   d) 

4. Správně očíslujte hlavní řetězec a napište substituční název následující sloučeniny:

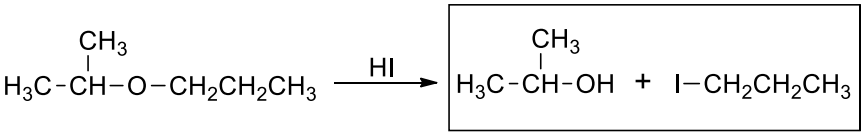
   a)  4-fenyl-3-propoxyheptan

   b)  1,2-epoxybutan

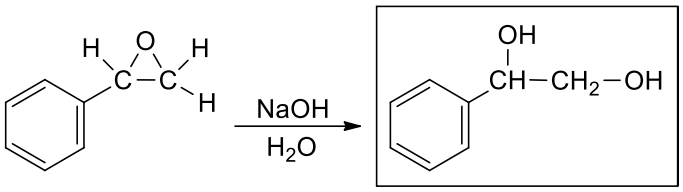
Reakce etherů

1. Ethyl(fenyl)ether je možné připravit reakcí:
   a) ethylbromidu s fenolátem sodným

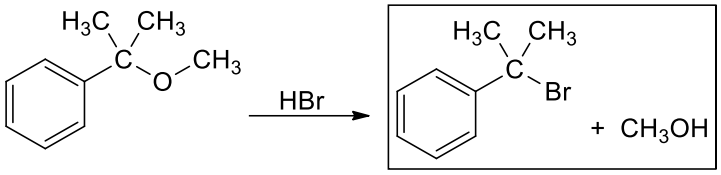
2. Napište hlavní produkty následujících reakcí:

   a) 

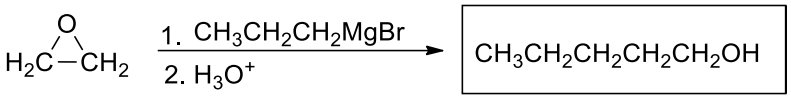
b)


H
O
H
C
C
H
NaOH
H_2O
OH
CH
CH_2
OH

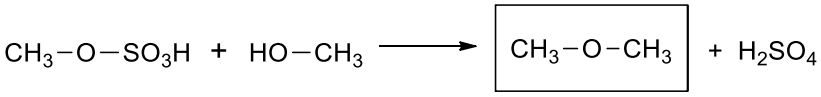
c)


H_3C
CH_3
C
O
CH_3
HBr
H_3C
CH_3
C
Br
+ CH_3OH

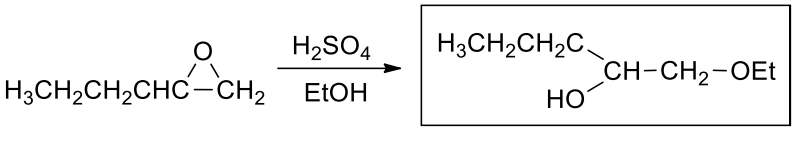
d)


O
H_2C
CH_2
1. $CH_3CH_2CH_2MgBr$
2. H_3O^+
$CH_3CH_2CH_2CH_2CH_2OH$

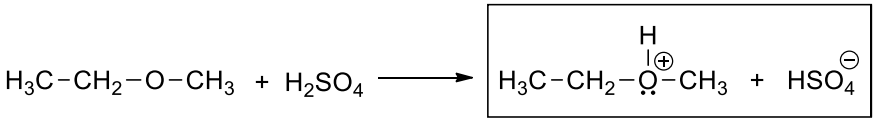
e)


CH_3-O-SO_3H + $HO-CH_3$
CH_3-O-CH_3
+ H_2SO_4

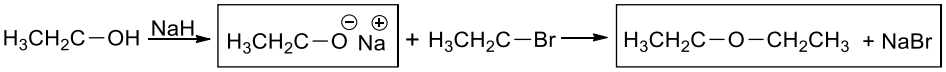
f)


O
$H_3CH_2CH_2CHC-CH_2$
H_2SO_4
EtOH
$H_3CH_2CH_2C$
CH
CH_2
OEt
HO

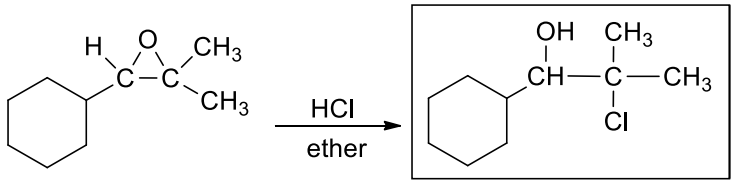
g)


$H_3C-CH_2-O-CH_3$ + H_2SO_4
H
$H_3C-CH_2-O-CH_3$
+ HSO_4

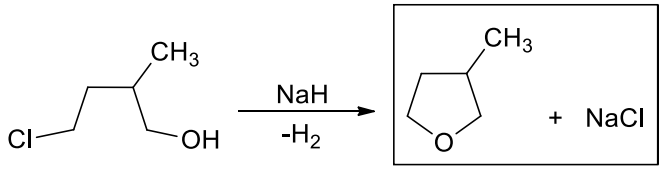
h)


H_3CH_2C-OH
NaH
H_3CH_2C-O Na
+ H_3CH_2C-Br
$H_3CH_2C-O-CH_2CH_3$ + NaBr

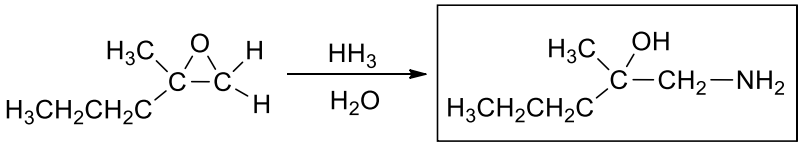
i)


H
O
CH_3
C
C
CH_3
HCl
ether
OH
CH_3
CH
C
CH_3
Cl

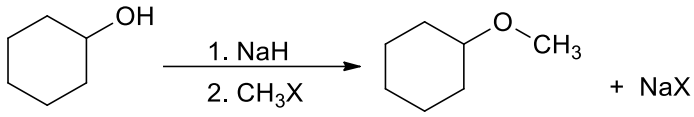
j)


CH_3
Cl
OH
NaH
$-H_2$
CH_3
O
+ NaCl

k)


H_3C
O
H
C
C
$H_3CH_2CH_2C$
H
HH_3
H_2O
H_3C
OH
C
CH_2
NH_2
$H_3CH_2CH_2C$

3. Williamsonovou metodou připravte methoxycyklohexan:



Reakce halogencyklohexanu s methanolátem by za určitých podmínek také vedla k potřebnému produktu. Není však vhodná, protože by probíhala mnohem pomaleji a hrozilo by, že bude docházet ke konkurenční reakci – **eliminaci**.