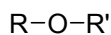


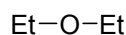
9. Ethers, epoxidy a sulfidy

9.1. Úvod

Slovo ether si většina lidí spojuje se známým anestetikem – diethyletherem, což je kapalina s výraznou nasládlé omamnou vůní. Tento ether je pouze jedna sloučenina z celé třídy organických sloučenin nazývaných ethers, pro něž je charakterické spojení dvou uhlíkatých řezů přes atom kyslíku **R-O-R'**. Skupiny R a R' mohou alkylové nebo arylové skupiny. Jestliže jsou obě skupiny stejné jedná se o symetrické ethers, pokud jsou rozdílné jedná se o nesymetrické ethers. V případě výše zmíněného etheru skupiny R jsou ethylové skupiny (Et).



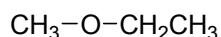
ether



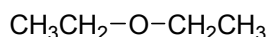
"ether"

9.2. Názvosloví etherů

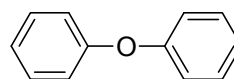
Názvy etherů obsahují jména alkylových a arylových sloučenin ze kterých tvořeny v abecedním pořadí následované slovem ether.



ethylmethylether

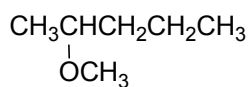


diethylether

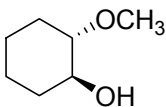


difenylether

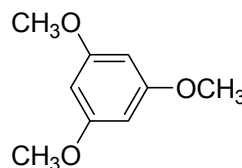
V jiných případech, zvláště v případě složitějších sloučenin, se názvy tvoří pomocí názvů -OR tedy alkoxidových skupin.



2-methoxypentan



trans-2-methoxycyklohexanol

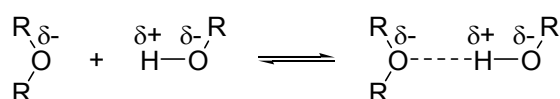


1,3,5-trimethoxybenzen

9.3. Fyzikální vlastnosti etherů

Ethers jsou bezbarvé kapaliny s charakteristickou a většinou příjemnou vůní. Mají nižší teplotu varu než alkoholy se stejným počtem atomů uhlíku. Jejich teplota varu je spíše podobná teplotě varu uhlovodíků s podobnou molekulovou hmotností. Příčinnou nižší teploty varu je nemožnost tvořit mezi vodíkové vazby. Nicméně, vzhledem k značné polaritě vazby C-O, se jejich molekuly mohou účastnit vodíkových vazeb s molekulami alkoholů a proto jsou vzájemně mísitelné. Nižší ethers jako dimethylether mají dokonce slušnou rozpustnost i ve vodě.

Název	Struktura	t.v. °C	m. h.	Rozpustnost ve vodě (g/100 ml)
1-butanol	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2-\text{OH}$	118	74	7.9
diethylether	$\text{CH}_3\text{CH}_2-\text{O}-\text{CH}_2\text{CH}_3$	35	74	7.5
pentan	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	36	73	0.03

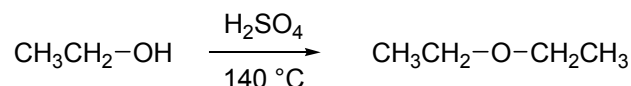


Příklady

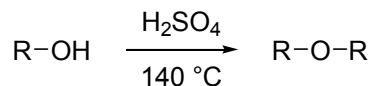
1. Nakreslete struktury následujících sloučenin a seřadte je podle snižujícího se bodu varu: 3-methoxy-1-propanol, 1,2-dimethoxyethane, 1,4-butandiol.

9.4. Tvorba etherů

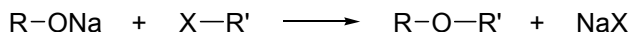
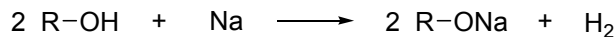
Jedním z obchodně nejdůležitějších etherů je diethylether. Obvykle se připravuje z ethanolu v přítomnosti kyseliny sírové.



Ethanol může být v přítomnosti kyseliny sírové dehydratován na ethen a nebo může docházet k tvorbě diethyletheru. Samozřejmě podmínky obou reakcí jsou poněkud odlišné. Tyto reakce jsou typickým příkladem toho jak reakční podmínky mohou ovlivnit chod reakce. Tento proces se využívá i pro přípravu jiných symetrických alkoholů.

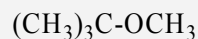
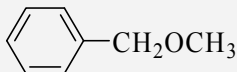


Další důležitou reakcí je Williamsonova syntéza, nazvaná podle britského chemika Williamsona. Tento proces se skládá ze dvou kroků. V prvním kroku dochází k tvorbě alkoxidu reakcí alkoholu s nějakým alkalickým kovem (obvykle se jedná o sodík nebo draslík). V druhém kroku dochází k $\text{S}_{\text{N}}2$ substituci alkylhalogenidu alkoxidem. Vzhledem k tomu, že druhý krok probíhá $\text{S}_{\text{N}}2$ substitucí, je tato metoda vhodná pro reakce primárních alkylhalogenidů.

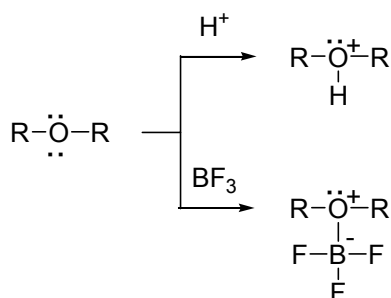
**Příklady**

1. Nakreslete možnosti přípravy $\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CHCH}_3$ za použití Williamsonova postupu.

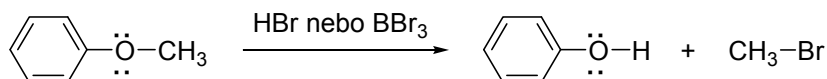
2. Nakreslete rovnice přípravy níže uvedených etherů.

**9.5. Štěpení etherů**

Ethery jsou slabé Lewisovy zásady, neboť atom kyslíku nese nesdílené elektronové páry. Proto reagují se silnými Brønstedovými nebo Lewisovými kyselinami (halogenidy boru BF_3).

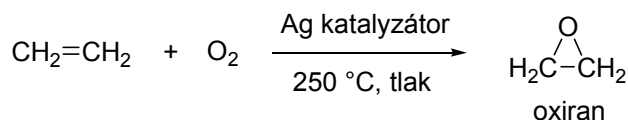


Pokud je anion těchto kyselin silným nukleofilem (např. bromidový anion) dojde ke štěpení etheru.

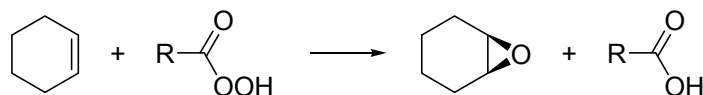


9.6. Příprava epoxidů

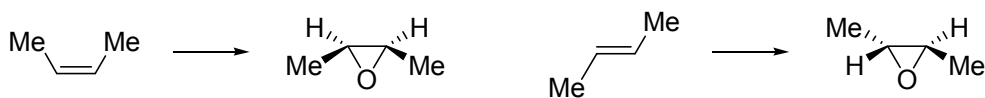
Cyklické ethery s tříčlenným kruhem se nazývají epoxidy. Jedním z nejdůležitějších epoxidů je ethylenoxid (oxiran), který se vyrábí oxidací ethenu vzduchem na stříbrných katalyzátorech.



V laboratorním měřítku se epoxidy připravují většinou reakcí alkenů organickými peroxokyselinami (často se používá permravenčí, peroctová nebo *meta*-chlorperbenzoová kyselina).

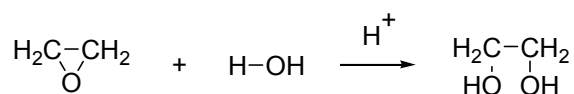


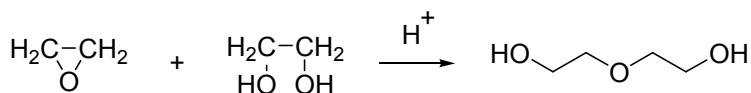
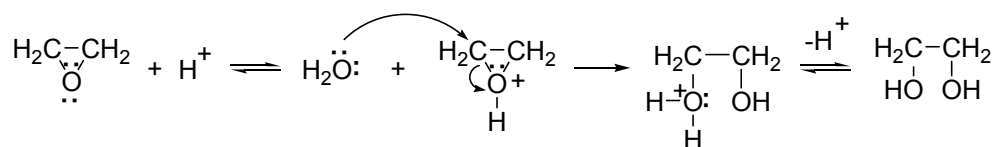
Epoxidace je *cis*-adice a proto výsledná stereochemie závisí na konfiguraci výchozího alkenu. Adicí na *cis* nebo *trans* alkeny vznikají *cis* nebo *trans* epoxidy.



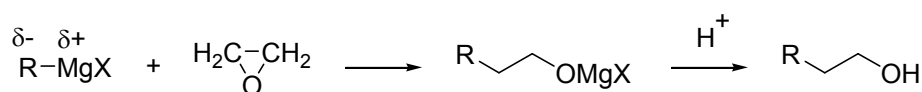
9.7. Reakce epoxidů

Díky značnému kruhovému pnutí tříčlenného kruhu epoxidů (vnitřní úhly jsou přibližně 60°) jsou značně reaktivní oproti ostatním etherům. Jednou z typických reakcí je kyselé katalyzované otvírání epoxidového kruhu za vzniku glykolů či jejich derivátů. Stejná reakce se používá i pro přípravu etherů ethylenglykolu jako methoxyethynol nebo diethylenglykol.





Grignardova činidla reagují s epoxidy podobným způsobem. Produkty reakce jsou po hydrolýze primární alkoholy s prodlouženým řetězcem o dva atomy uhlíku.



Příklady

1. Napište reakční mechanismus kyselého katalyzovaného otevření epoxidového kruhu cyklohexenoxidu vodou.

2. Napište rovnici přípravy 1-pentanolu reakcí ethylenoxidu s Grignardovým činidlem.

9.8. Další cyklické ethery

Existuje celá řada dalších cyklických etherů kromě epoxidů a mají různou velikost kruhu. V přírodě se však nejčastěji vyskytují cyklické ethery s pěti a šestičlenným kruhem. Mezi nejčastěji používanými ethery jsou furan, tetrahydrofuran, tetrahydropyran a dioxan.



furan
t.v. 32 °C



tetrahydrofuran
t.v. 67 °C



tetrahydropyran
t.v. 88 °C

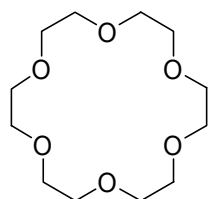


dioxan
t.v. 101 °C

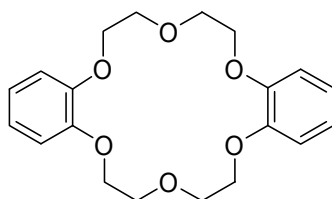
Furan je aromatická sloučenina, která hydrogenací poskytuje tetrahydrofuran. Tetrahydrofuran je vynikající rozpouštědlo a je mísitelný z vodou ve všech poměrech.

Nejběžnější cyklické ethery v přírodě jsou sacharidy, které mají základní kruh odvozený od furanu (furanosidy) nebo pyranu (pyranosidy). Těmto látkám bude věnován později samostatná kapitola.

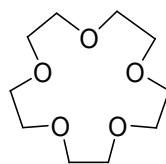
V posledních několika desetiletích stoupá zájem o makrocyclické polyethery. Tyto látky se nazývají „crown“ ethery, protože mají strukturu podobnou koruně. Číslo uvedené v závorce počet atomů v kruhu a číslo na konci počet atomů kyslíku.



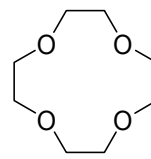
[18]crown-6
t.t. 39-40°C



dibenzo[18]crown-6
t.t. 39-40°C

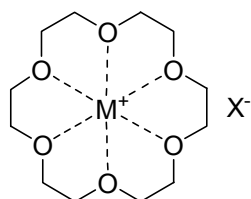


[15]crown-5
kapalina



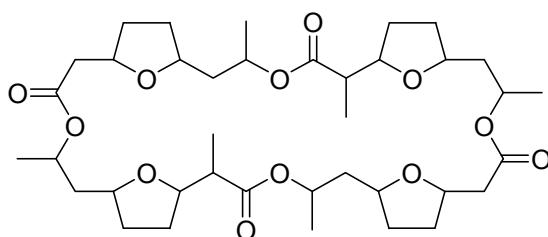
[12]crown-4
t.t. 16°C

Crown ethery mají jedinečné vlastnosti při tvorbě komplexů s kationy (zvláště Na^+ , K^+ , atd). Kation se vejde do makrocyclického kruhu v závislosti na jeho velikosti, například [18]crown-6 váže K^+ než menší Na^+ (příliš malý) nebo větší Cs^+ (příliš velký).



Velikost kavity 2.6-3.2 Å
poloměr kationu Na^+ 1.90 Å
 K^+ 2.66 Å
 Cs^+ 3.34 Å

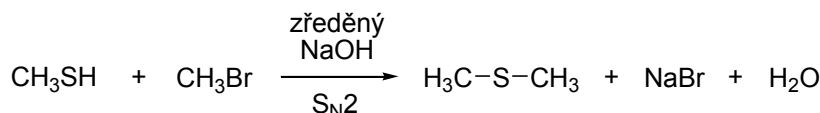
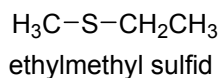
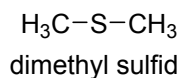
Selektivní vázání kovových iontů makrocyclickými sloučeninami je důležitý proces v přírodě. Některé antibiotika, jako nonaktin, jsou tvořené velkými makrocyclickými kruhy, které mají téměř pravidelně rozestavěné atomy kyslíku v molekule. Nonaktin selektivně váže kationy K^+ (v přítomnosti Na^+) a tak umožňuje jejich selektivní transport přes buněčné membrány.



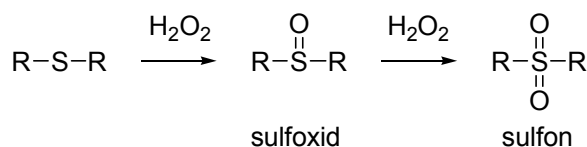
nonaktin

9.9 Sulfidy

Organické sulfidy se také nazývají thioethery. Jejich struktura je podobná etherům, ale atom kyslíku je zaměněn za atom síry. Názvosloví je podobné etherům. Sulfidy se obvykle připravují substitučními reakcemi thiolů s alkylhalogenidy.



Sulfidy se snadno oxidují na sulfoxidy a ty se zase snadno oxidují na sulfony.



Cvičení ke kapitole 8

1. Napište vzorce následujících sloučenin

a) dipropylether

b) *o*-bromfenol

c) 3-methoxyhexan

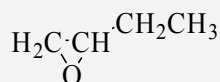
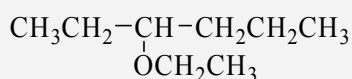
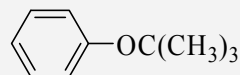
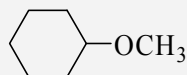
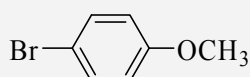
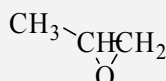
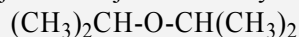
d) diallyletherl

e) *p*-bromfenyl(propyl)etherf) *cis*-2-ethoxycyklopentanol

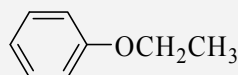
g) propylenoxid

h) diethylsulfid

2. Pojmenujte následující sloučeniny

3. Napište rovnice reakcí níže uvedených sloučenin 1) s Mg v etheru a 2) jejich reakce s D₂O.a) CH₃CH₂CH₂CH₂Brb) CH₃OCH₂CH₂CH₂Br

4. Napište rovnice přípravy níže uvedených sloučenin:

5. *t*-Butylmethylether (CH₃)₃C-O-CH₃ může být připraven reakcí *t*-butylalkoholu s methanolem v kyselém prostředí (trochu H₂SO₄). Napište reakční mechanismus.

6. Vysvětlete proč nemůže být difenylether připraven Williamsonovou syntézou.

7. Napište rovnice následujících reakcí, pokud ovšem mohou proběhnout:

a) dibutylether + vroucí vodný roztok NaOH →

b) methylpropylether a nadbytek HBr →

c) dipropylether + Na \rightarrow

d) diethylether + studená H_2SO_4 \rightarrow

e) ethyfenylether + BBr_3 \rightarrow

8. Zahříváním cyklického etheru s nadbytkem HBr vzniká 1,4-dibrombutan. Napište rovnici reakce a její reakční mechanismus.

9. Na základě epoxidace alkenů perkyseleinou a následným otevřením epoxidového kruhu navrhnete dvoukrokovou syntézu 1,2-butandiolu z 1-butenu.

10. napište rovnice reakcí ethylenoxidu s:

a) 1 mol HBr

b) nadbytkem HBr

c) H^+ a fenolem

11. 2-Fenylethanol, který voní po růžích, se používá v parfumerii. Navrhnete jeho syntézu z brombenzenu a ethylenoxidu za použití Grignardova činidla.

12. Furan je nerozpustný ve vodě, ale jeho příbuzná sloučenina, tetrahydrofuran je zcela mísitelný s vodou. Navrhnete vysvětlení.