

Ethery, Thioly, Sulfidy



Foods High in Thiols



All types of beans	Cream	Onions
All types of cheese	Dairy products	Peanuts
Asparagus	Eggs	Peas
Bean sprouts	Garlic	Quinoa
Broccoli	Green beans	Radishes
Brussel sprouts	Greens	Rutabaga
Buckwheat	Horseradish	Sauerkraut
Cabbage	Jerusalem artichokes	Shallots
Carob	Kale	Sour cream
Cauliflower	Leeks	Spinach
Chives	Lentils	Split peas
Chocolate	Milk	Turnip
Coffee	Mustard	Yeast extract

Copyright © 2019 Return2Health. All rights Reserved.

Ethers

Úvod — obecný vzorec: $\text{R}-\text{O}-\text{R}'$



ether



"ether"
diethylether

Názvosloví etherů

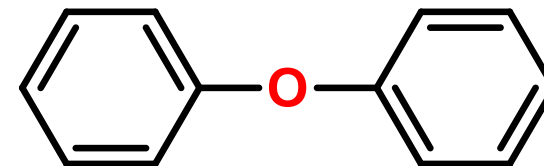
Názvy etherů obsahují jména alkylových a arylových sloučenin ze kterých tvořeny v abecedním pořadí následované slovem ether.



ethylmethylether

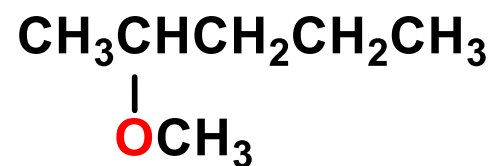


diethylether

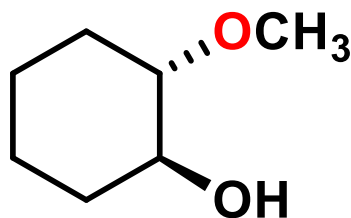


difenylether

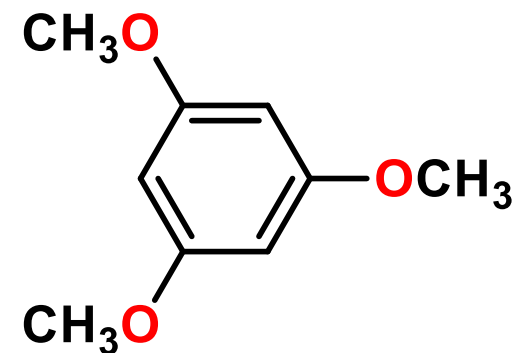
V případě složitějších sloučenin, se názvy tvoří pomocí názvů –OR, tedy alkoxidových skupin.



2-methoxypentan

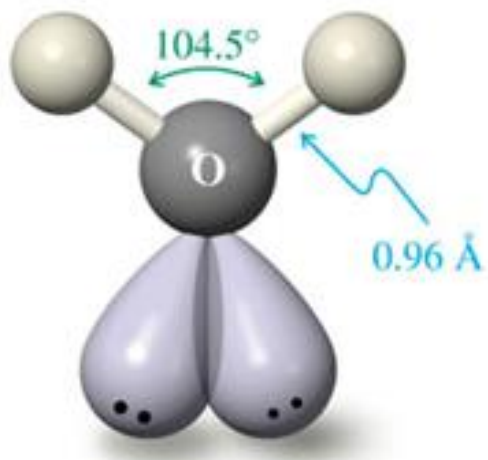


trans-2-methoxycyklohexanol

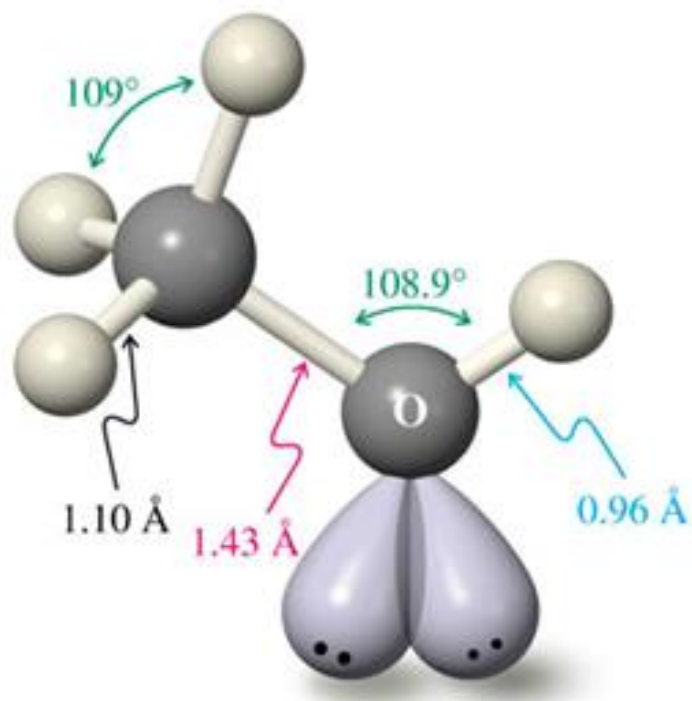


1,3,5-trimethoxybenzen

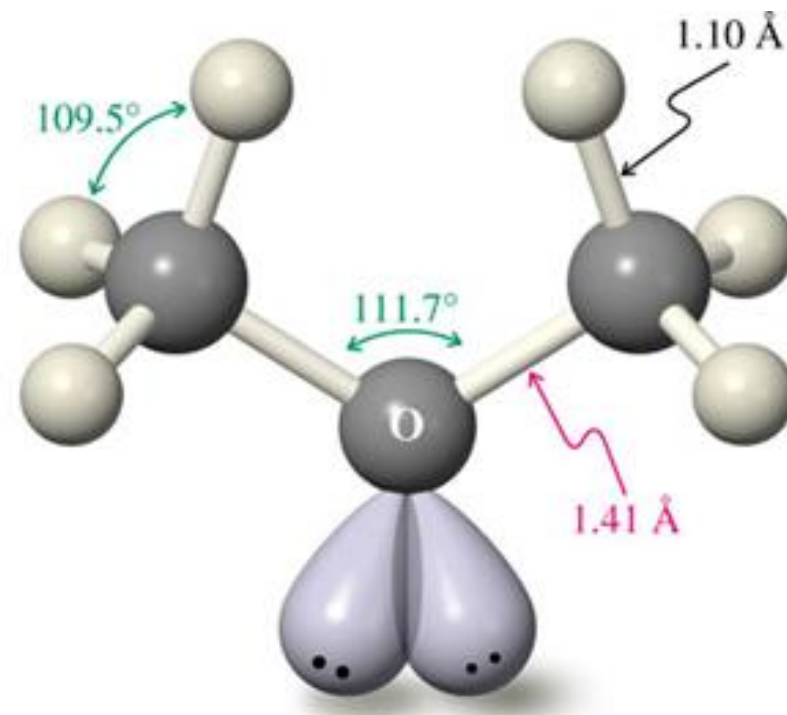
Struktura etherů



voda



methanol



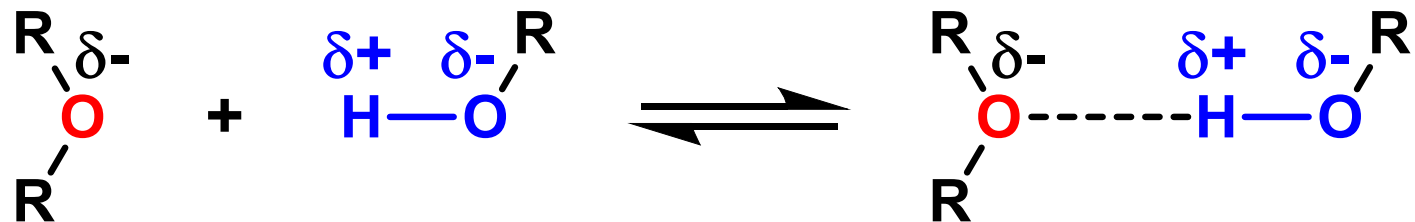
dimethylether

Fyzikální vlastnosti etherů

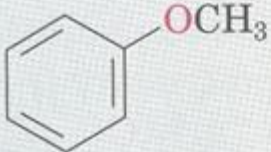
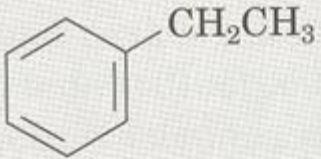
Ethery jsou bezbarvé kapaliny s charakteristickou a většinou příjemnou vůní.

Jejich teplota varu je spíše podobná teplotě varu uhlovodíků s podobnou molekulovou hmotností.

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	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{-O-CH}_2\text{CH}_3$	35	74	7.5
pentan	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	36	73	0.03

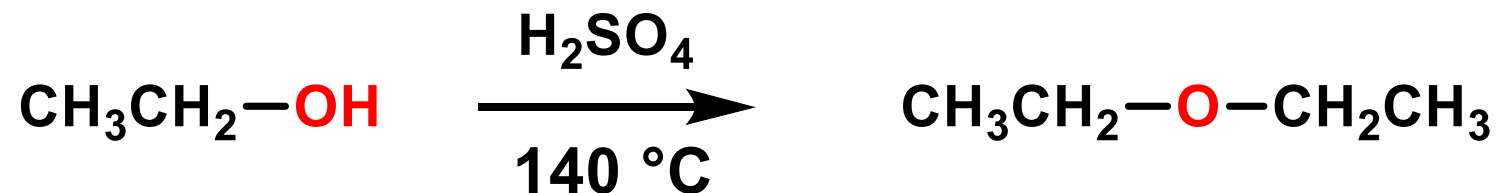


TABULKA 18.1 Srovnání teplot varu etherů a uhlovodíků

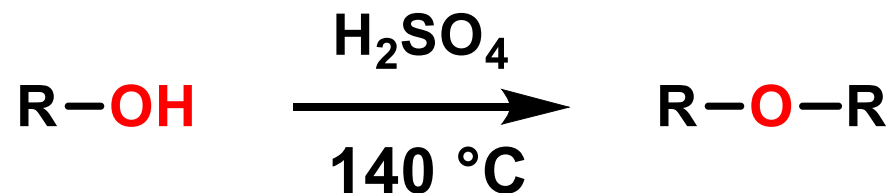
Ether	Teplota varu (°C)	Uhlovodík	Teplota varu (°C)
CH_3OCH_3	-25	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_3$	-45
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$	34,6	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	36
	65		49
	158		136

Tvorba etherů

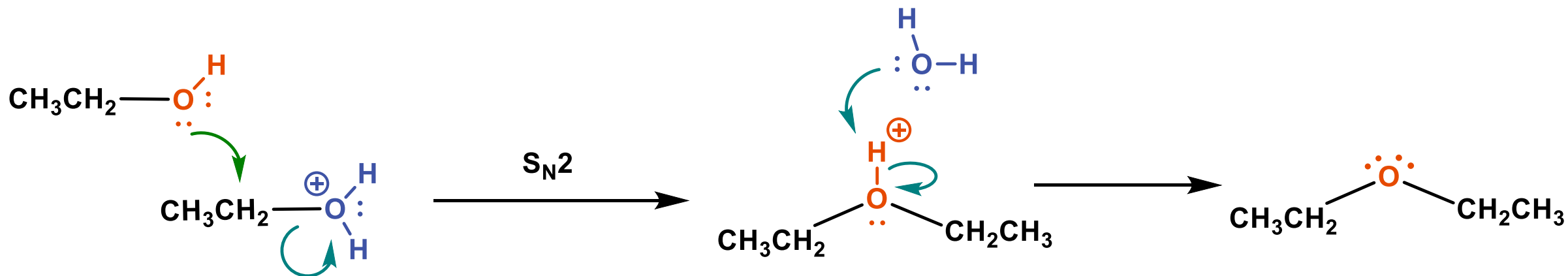
Diethylether se obvykle připravuje z ethanolu v přítomnosti kyseliny sírové.



Tento proces se využívá i pro přípravu jiných symetrických etherů.

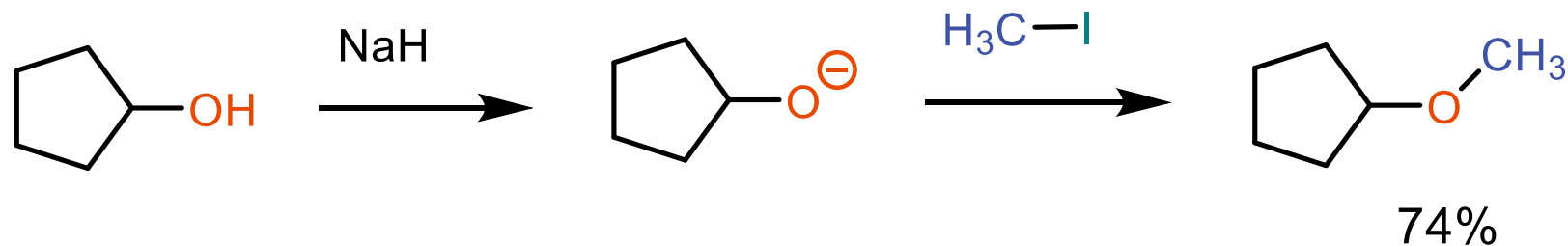


Mechanismus:

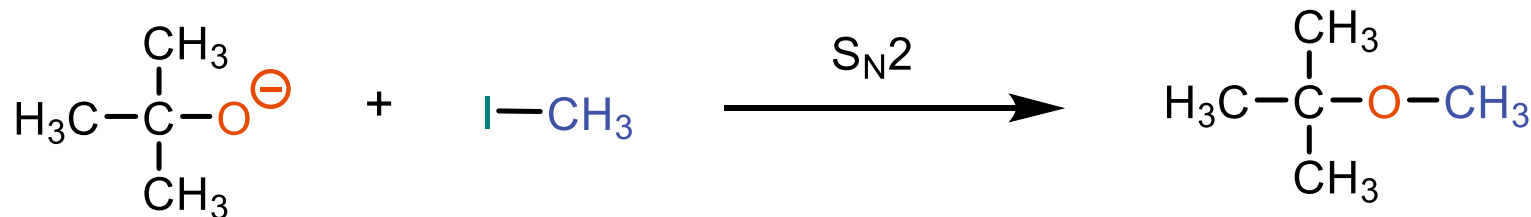


Další důležitou preparativní reakcí je **Williamsonova syntéza**.

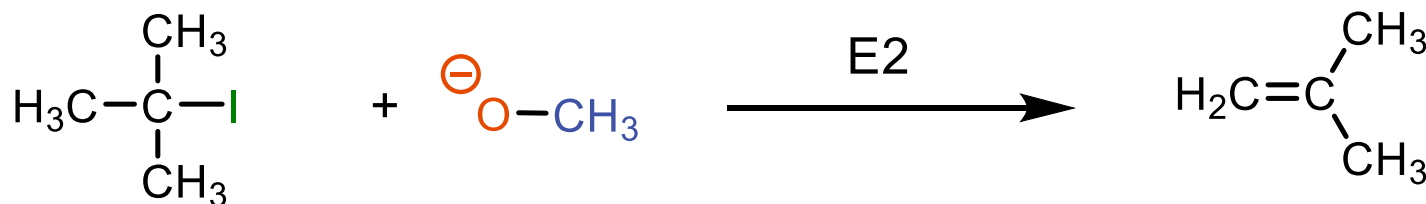
Tento proces se skládá ze dvou kroků.



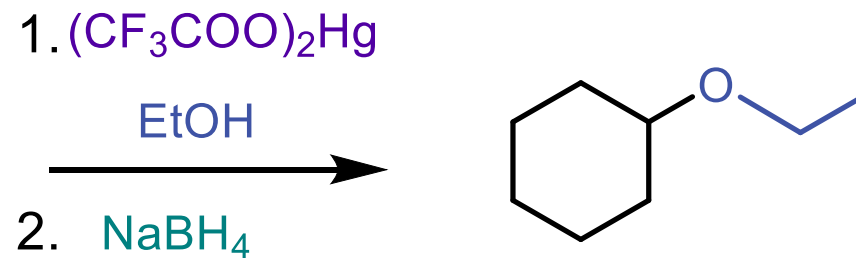
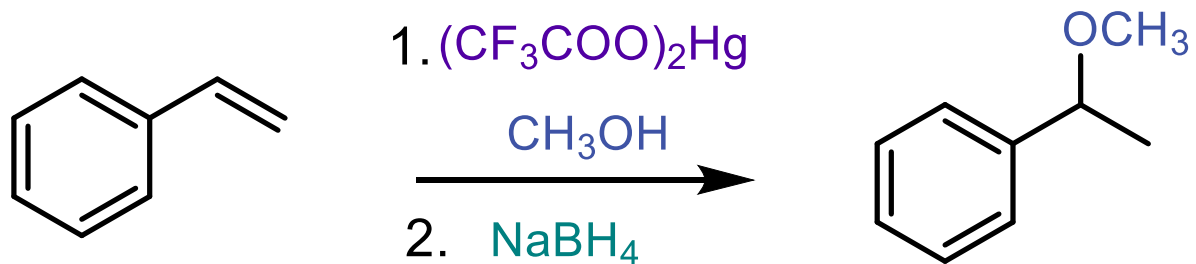
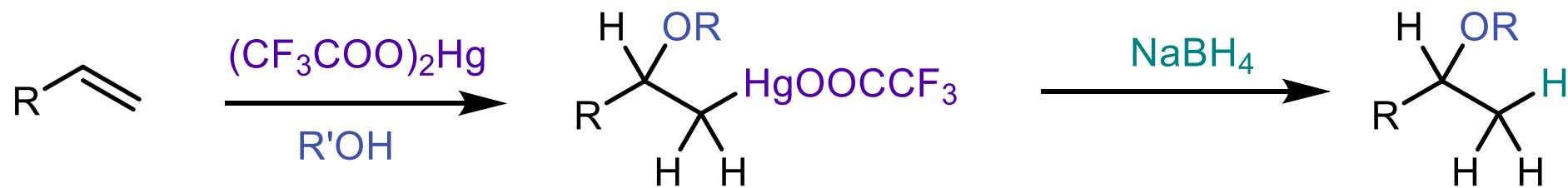
Mechanismus je $\text{S}_{\text{N}}2$:



pozor: u terciálních alkyhalogenidů
Dochází k eliminaci

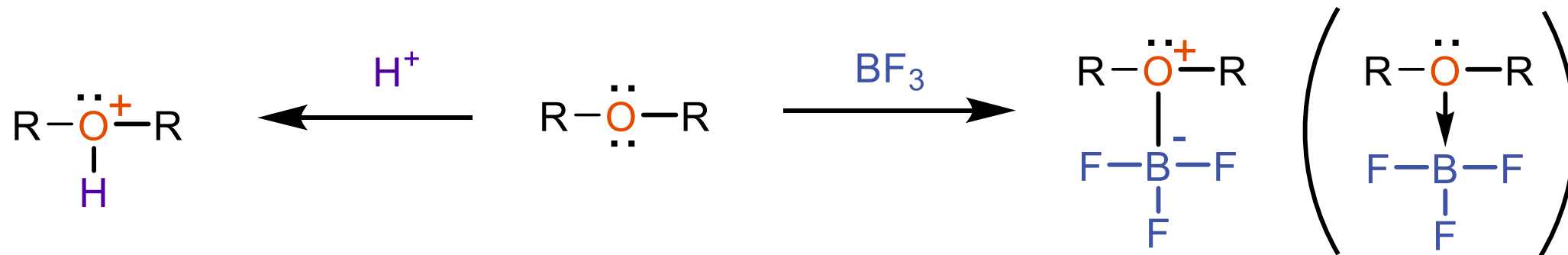


Alkoxymerkurační alkenů

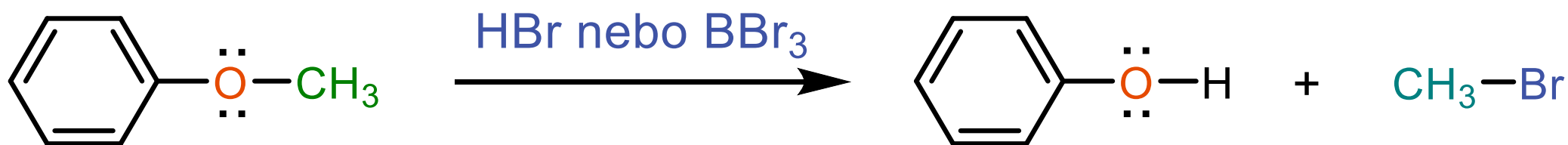


Štěpení etherů

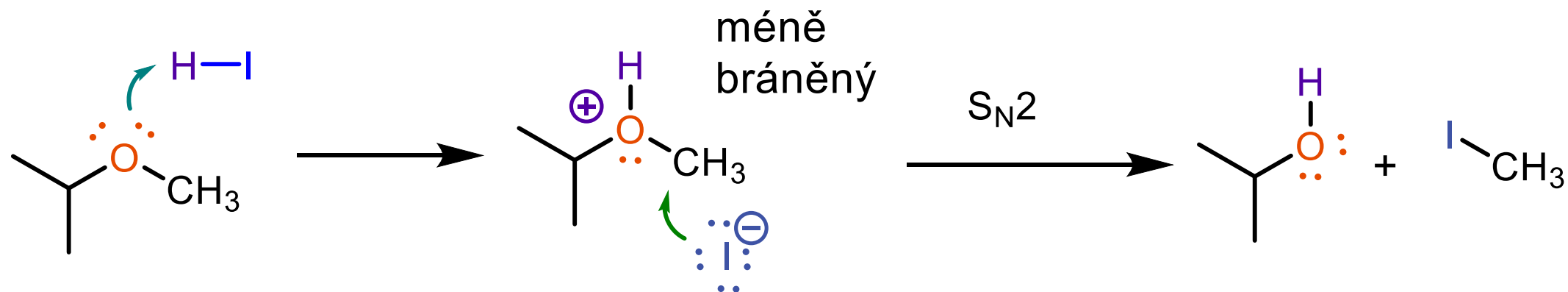
Ethery jsou slabé Lewisovy zásady, neboť atom kyslíku nese nesdílené elektronové páry.



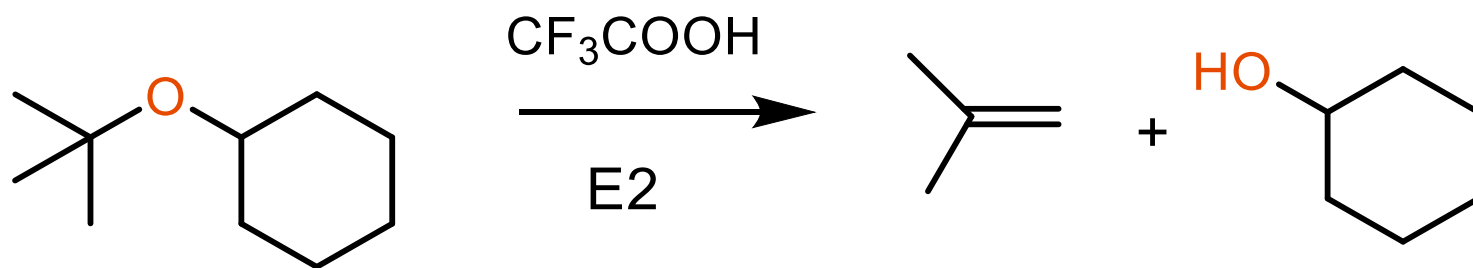
Pokud je anion těchto kyselin silným nukleofilem (např. bromidový anion) dojde ke štěpení etheru.



Mechanismus S_N2 :

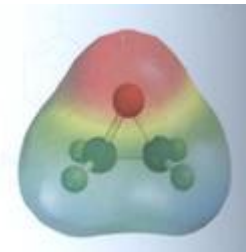
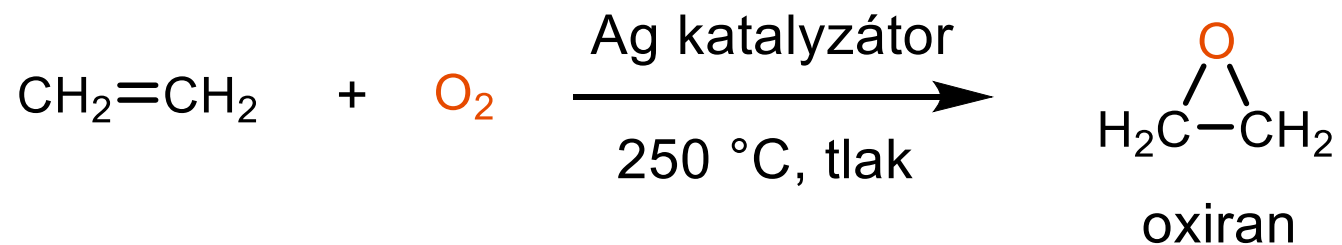


Terciární alkyl ethery se štěpí E2 – využití pro štěpení *t*-Bu chránící skupiny:

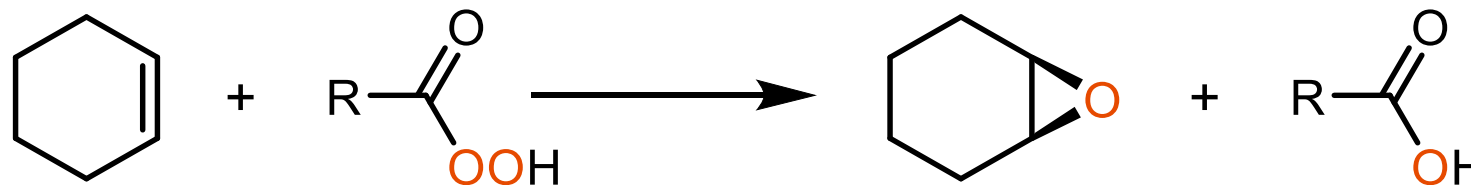


Příprava epoxidů

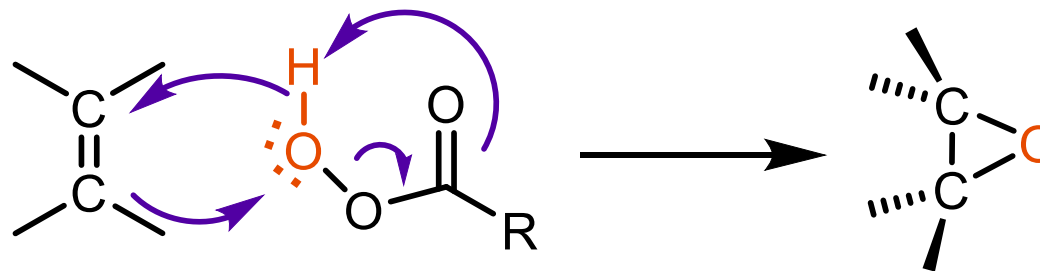
Cyklické ethery s tříčlenným kruhem se nazývají epoxidy.



V laboratorním měřítku se epoxidy připravují reakcí alkenů organickými peroxokyselinami.



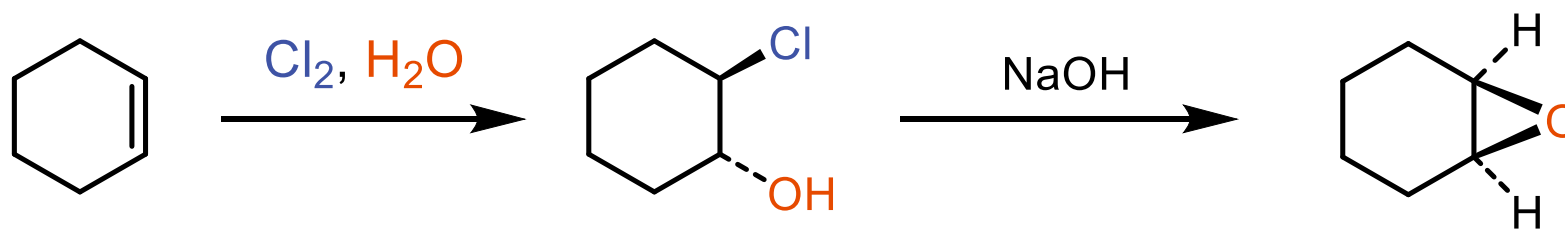
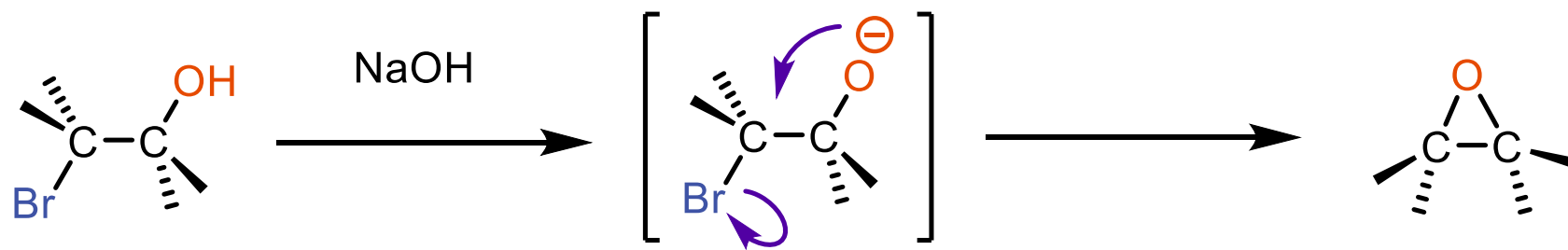
Mechanismus — jednokroková **syn** adice



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

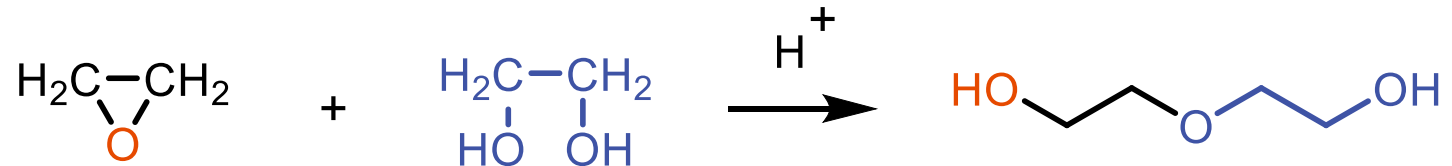
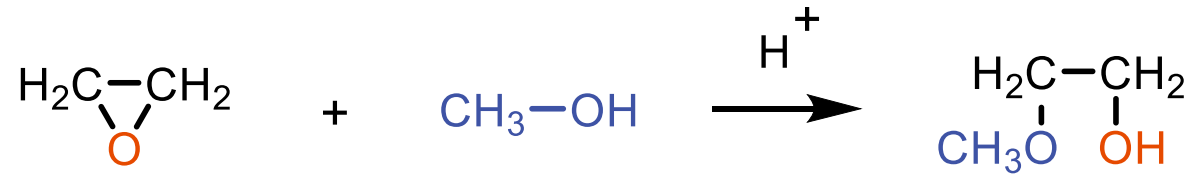
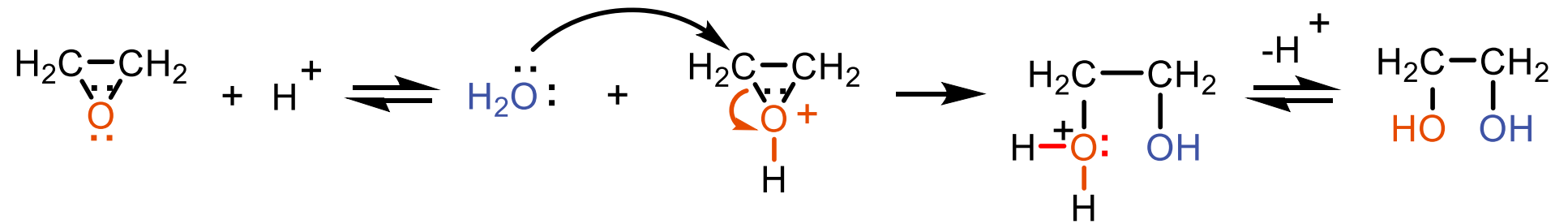
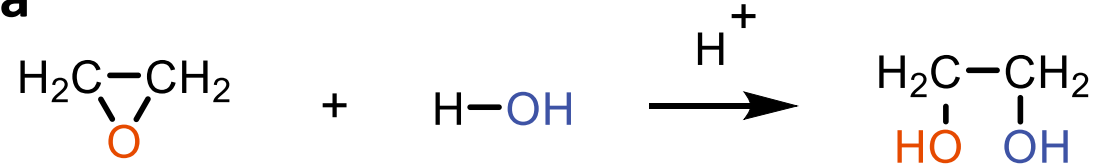


Intramolekulární Williamsonova reakce z halohydrinů:

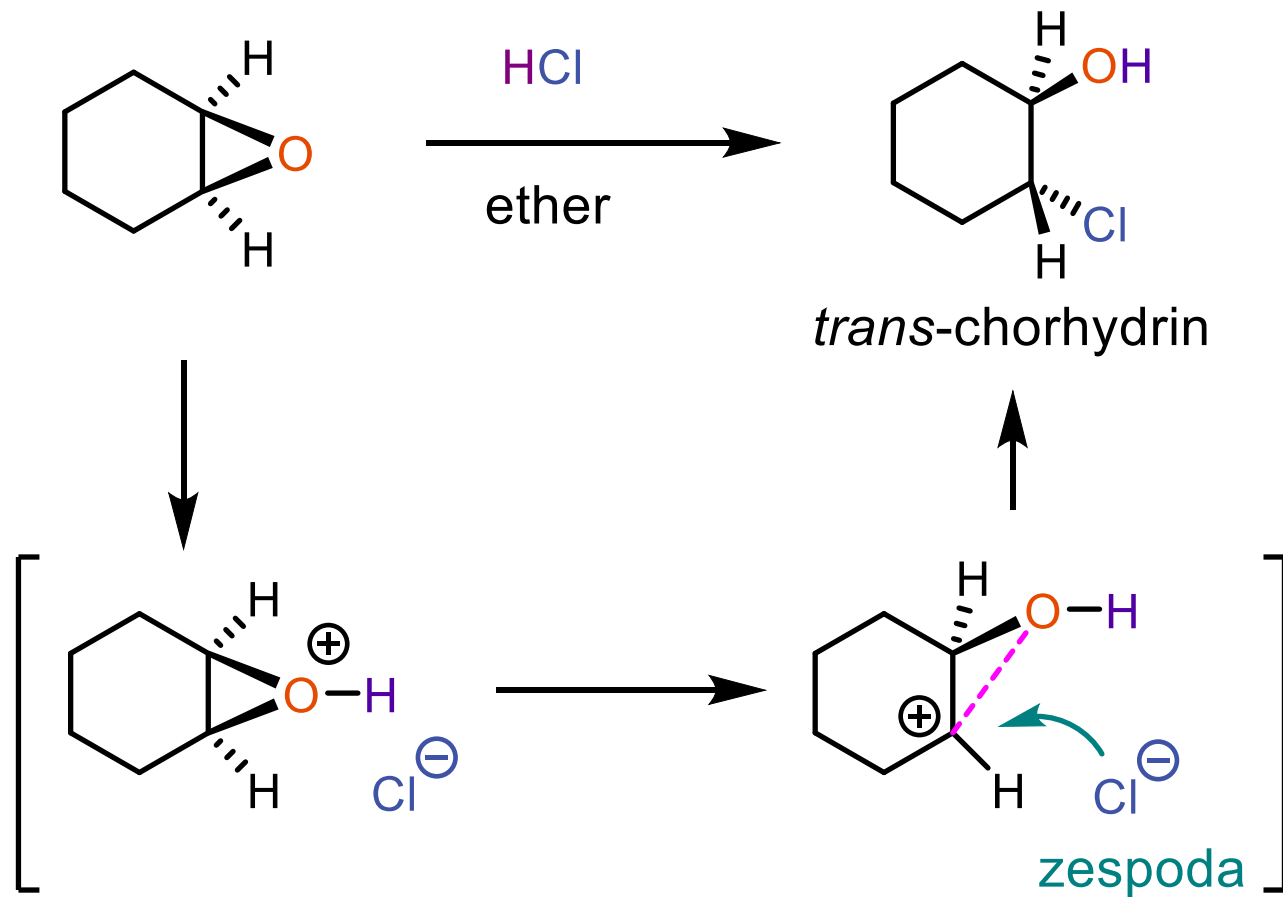


Reakce epoxidů: Díky značnému kruhovému pnutí tříčlenného kruhu epoxidů (vnitřní úhly jsou přibližně 60°) jsou značně reaktivní oproti ostatním etherům.

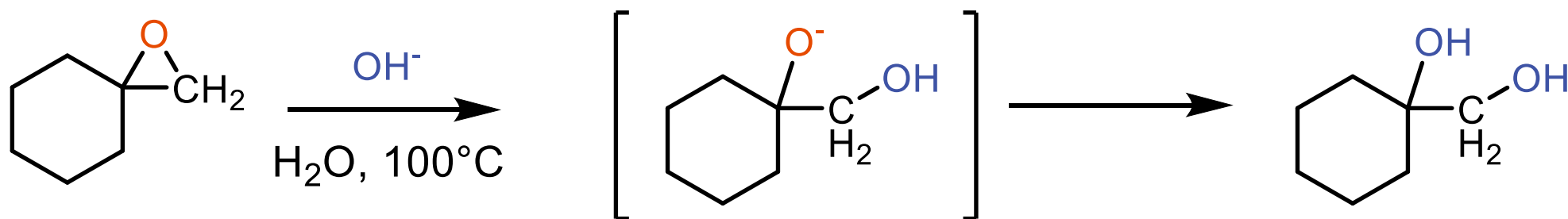
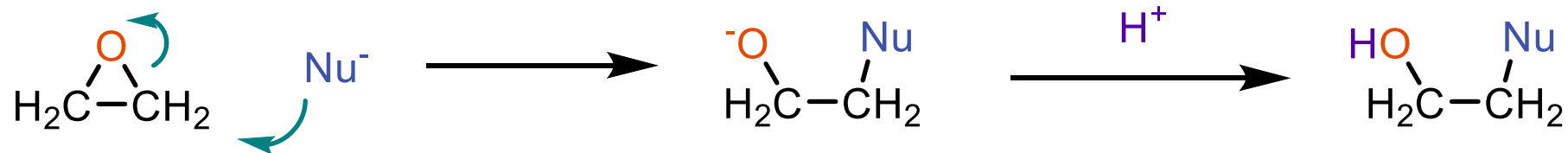
Kysele katalyzovaná hydrolýza
(alkoholýza):



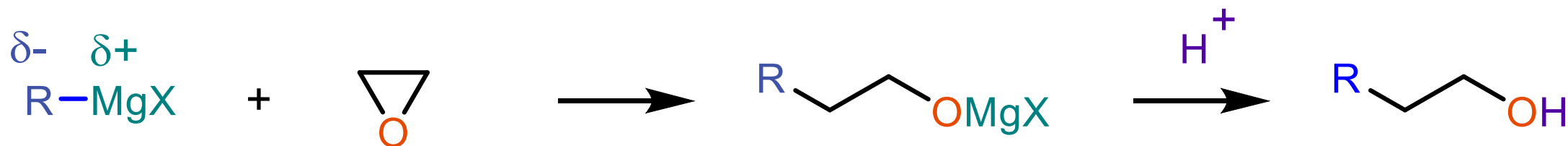
Otvírání epoxidů halogenvodíky (v bezvodém prostředí):



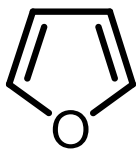
Bazicky katalyzované (nukleofilní) otevírání epoxidů:



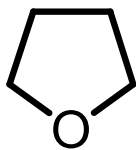
Grignardova činidla reagují s epoxidy podobným způsobem



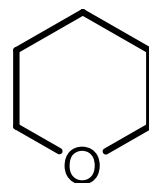
Další cyklické ethery



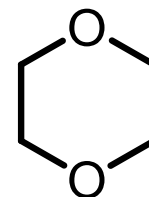
furan
t.v. 32 °C



tetrahydrofuran
t.v. 67 °C

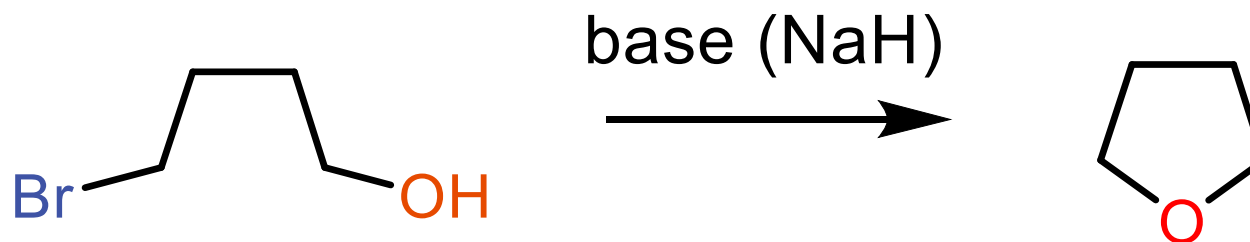


tetrahydropyran
t.v. 88 °C

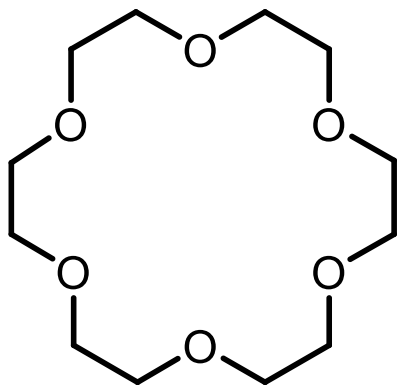


dioxan
t.v. 101 °C

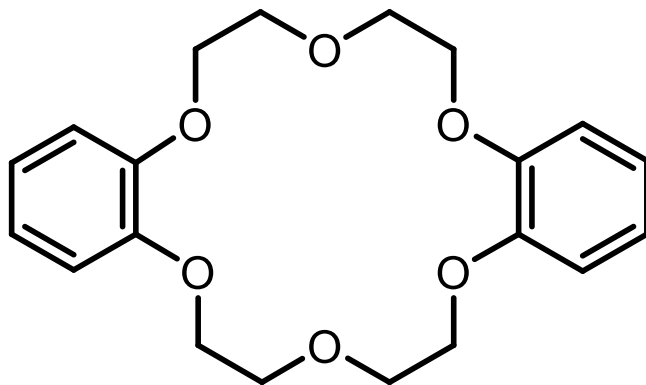
Obecná příprava – intramolekulární Williamsonova syntéza z halogenalkoholů



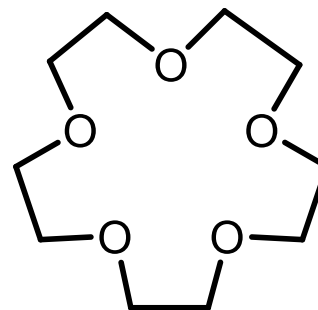
Makrocyclic polyethers se nazývají „crown“ ethery, protože mají strukturu podobnou koruně. Číslo uvedené v závorce počet atomů v kruhu a číslo na konci počet atomů kyslíku.



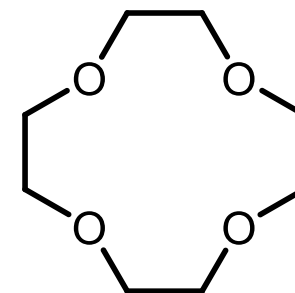
[18]crown-6
t.t. 39-40°C



dibenzo[18]crown-6
t.t. 39-40°C

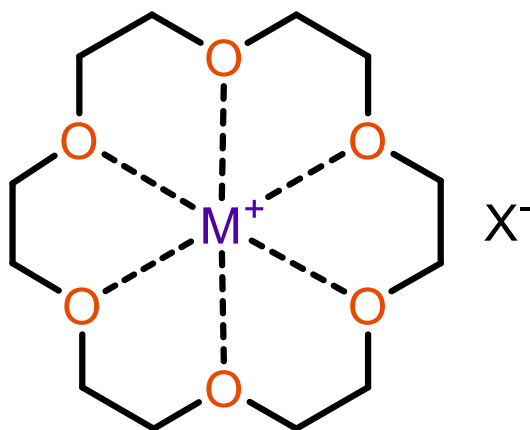


[15]crown-5
kapalina



[12]crown-4
t.t. 16°C

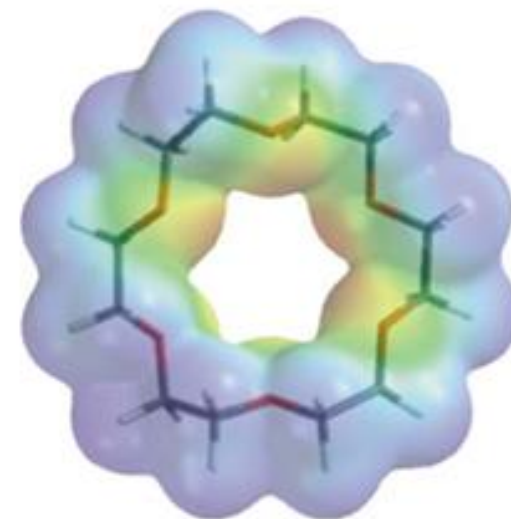
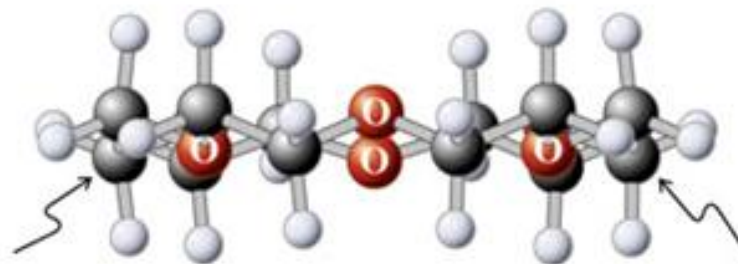
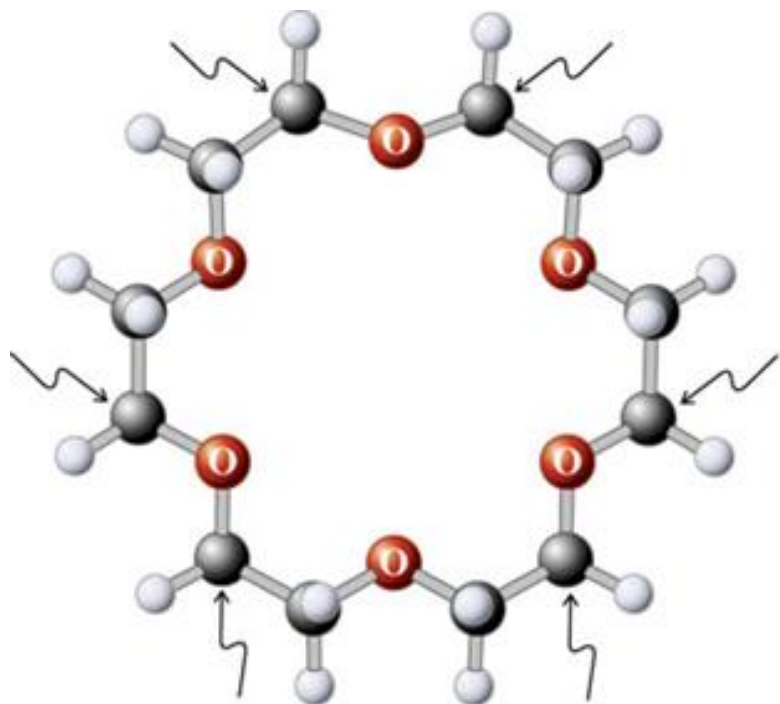
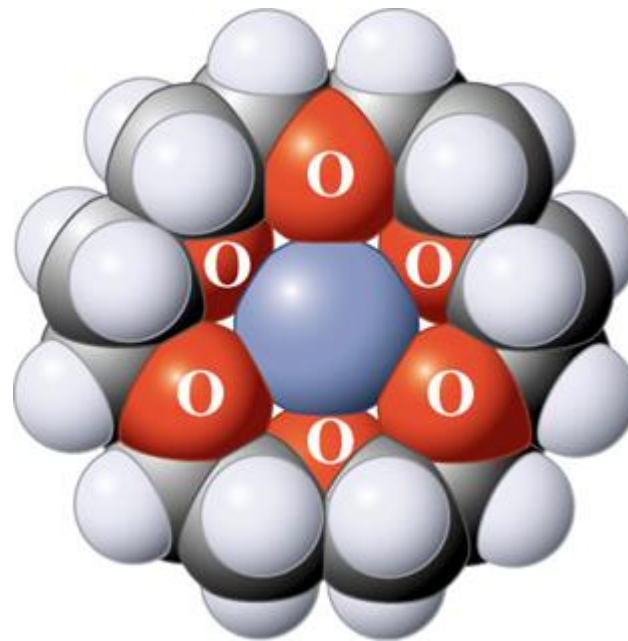
Crown ethery mají jedinečné vlastnosti při tvorbě komplexů s kationy (zvláště Na^+ , K^+ , atd.).

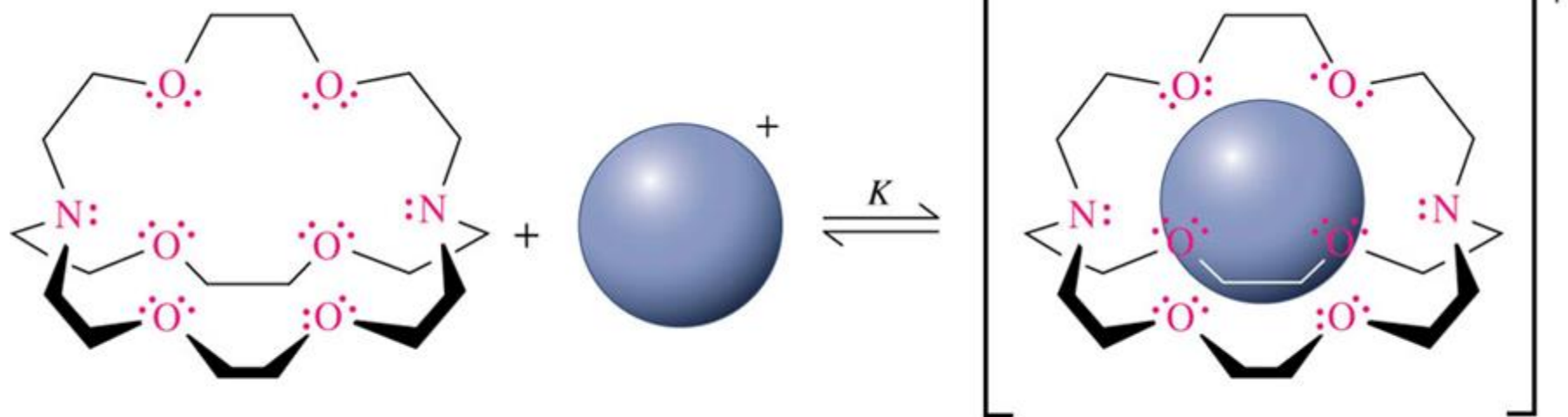


Velikost kavity 2.6-3.2 Å

poloměr kationu Na^+	1.90 Å
K^+	2.66 Å
Cs^+	3.34 Å

Crown ether





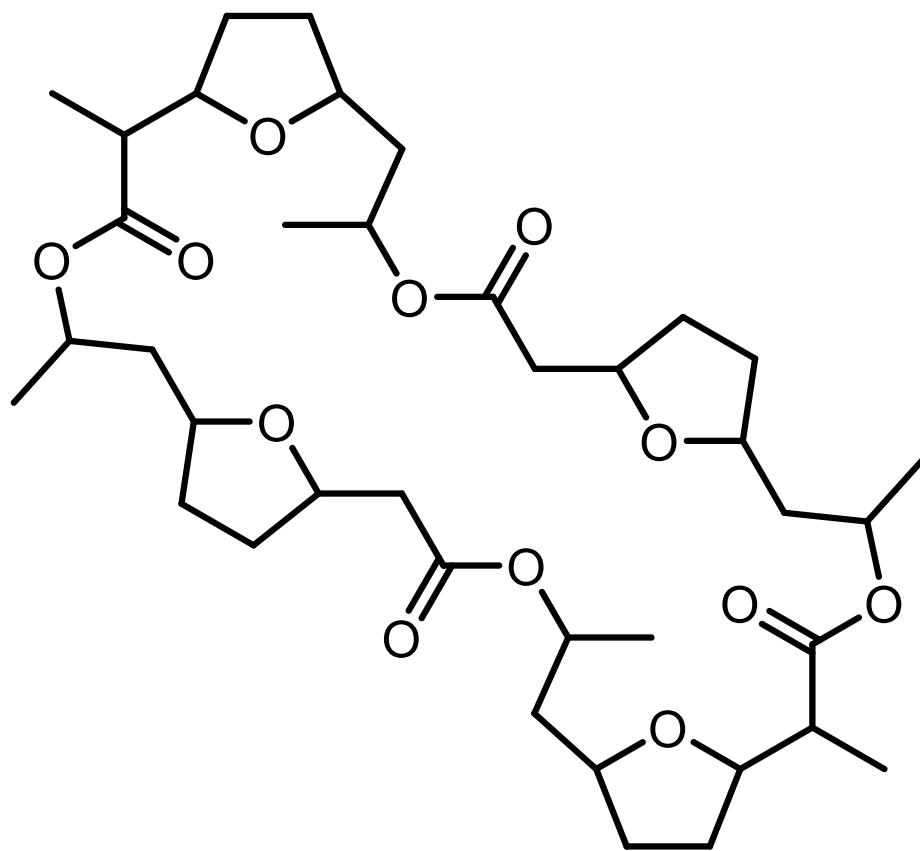
A cryptand

A cation

A cryptate complex

Selektivní vázání kovových iontů makrocyclickými sloučeninami je důležitý proces v přírodě.

Nonaktin selektivně váže kationy K^+ (v přítomnosti Na^+) a tak umožňuje jejich selektivní transport přes buněčné membrány.



nonaktin

Thioly

Úvod Obecný vzorec thiolů je **R-SH**.



voda



alkohol



fenol



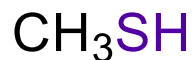
thiol



thiofenol

Názvosloví thiolů

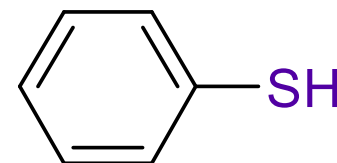
Běžná jména alkoholů se odvozují od alifatického zbytku připojeného k sulfanylové skupině, ke kterému se přidá koncovka **-thiol**. Předpona je **sulfanyl-** (ve starší literatuře **merkapt-**).



methanthiol

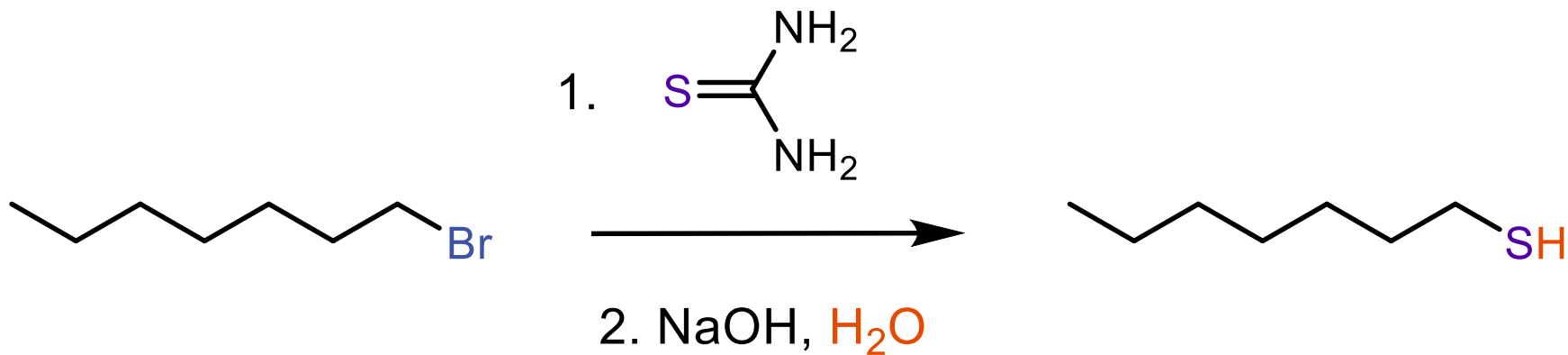
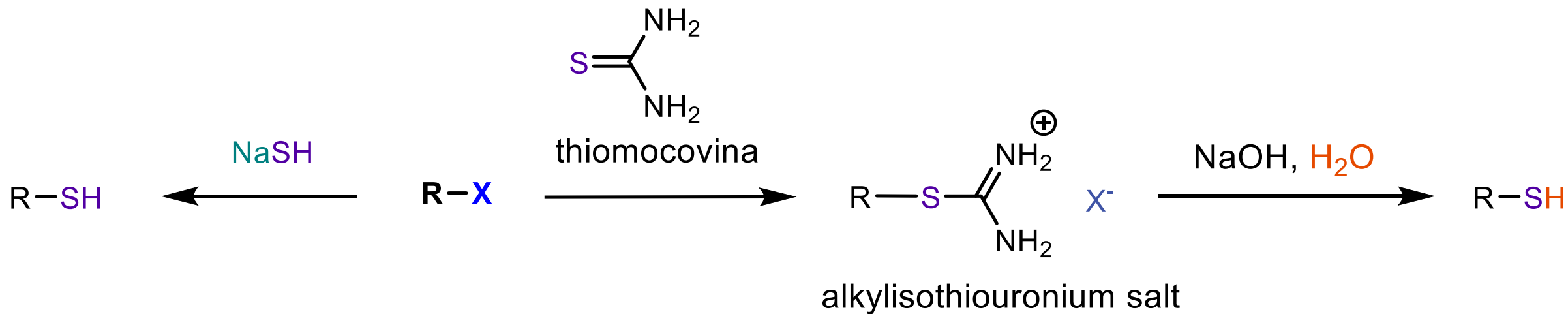


butanthiol



thiofenol

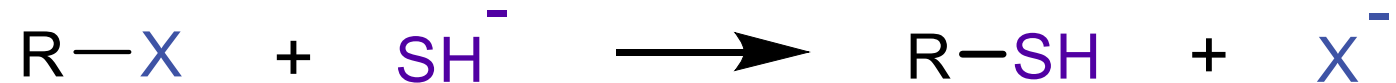
Příprava thiolů



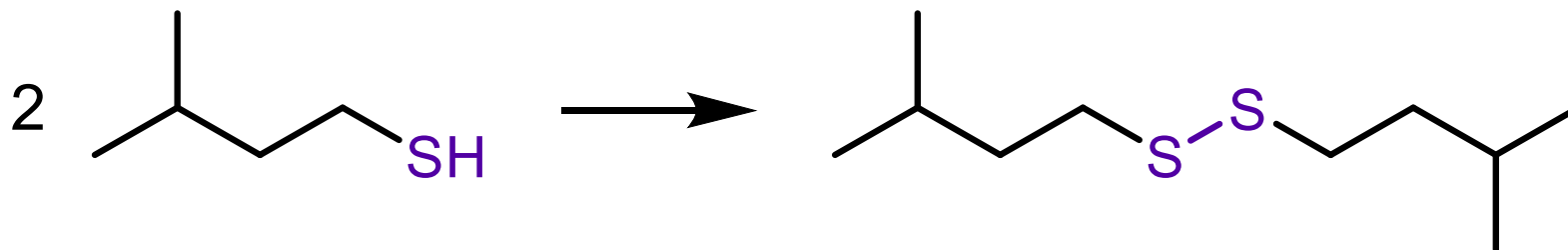
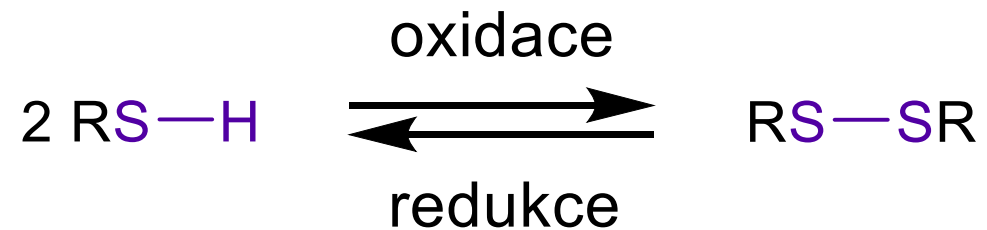
Thioly mají nižší bod varu a jsou ve vodě méně rozpustné než analogické alkoholy.

→ Důvodem je větší rozměr atomu síry a menší elektronegativita než atomu kyslíku a proto thioly tvoří slabší vodíkové vazby.

Thioly jsou kyselejší než alkoholy, pK_a ethanthiolu je 10.6, což mnohem nižší hodnota (= vyšší kyselost) než pK_a ethanolu (15.9), a proto ochotně reagují s hydroxidy za tvorby thiolátů.

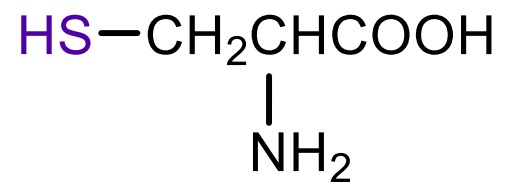


Reakce thiolů

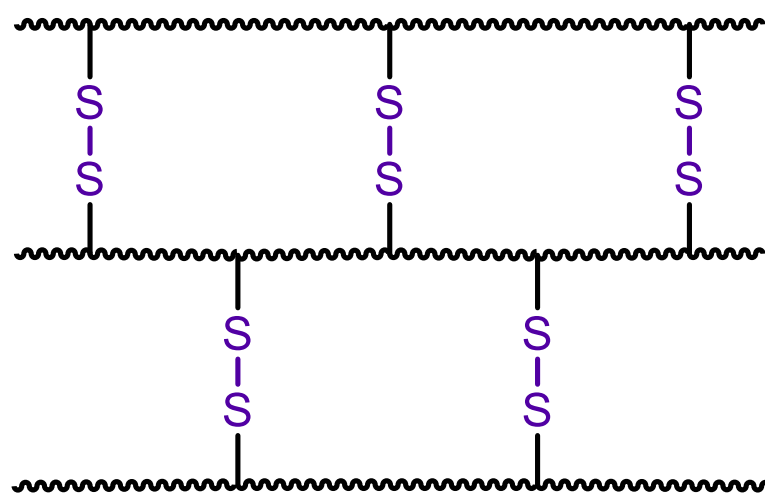
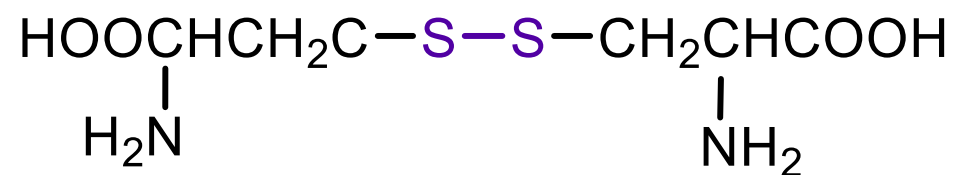


di(3-methylbutyl)bisulfid - **Mustelan**
je součástí výměšků norků

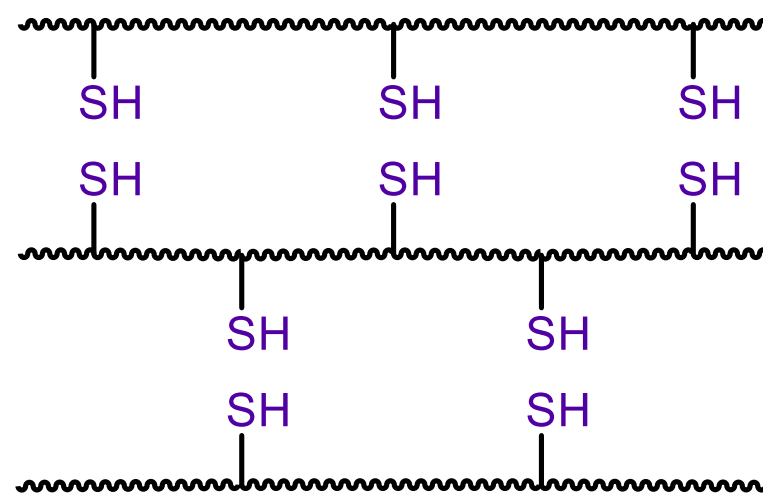
Thioly a kadeřnictví



cystein



redukce
→
←
oxidace



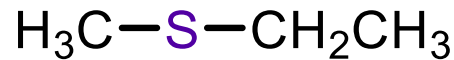
Sulfidy

Organické **sulfidy** se také nazývají **thioethery**.

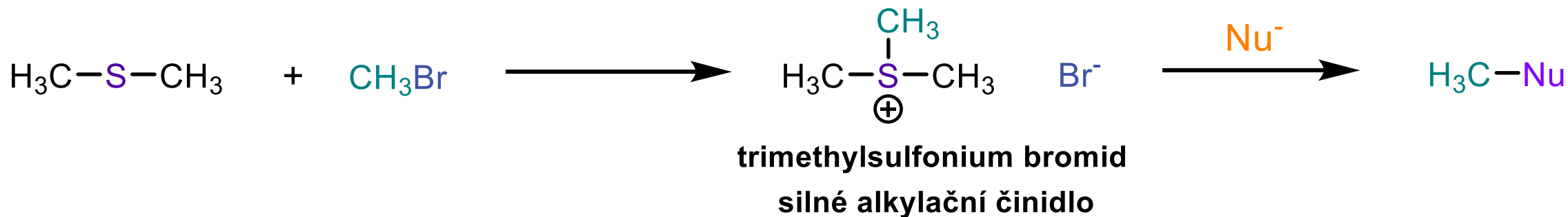
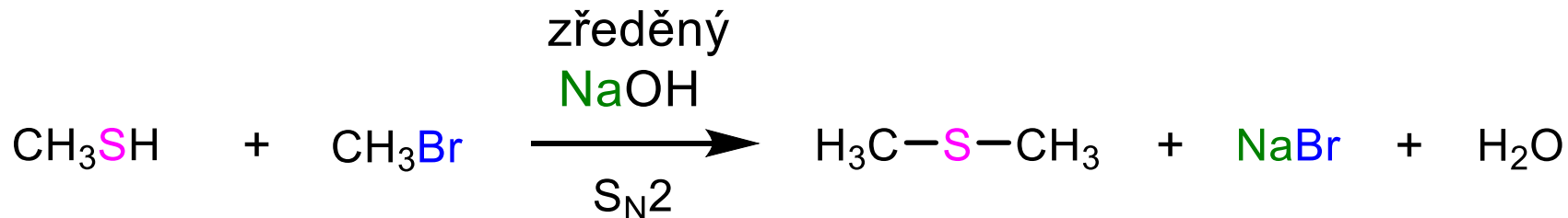
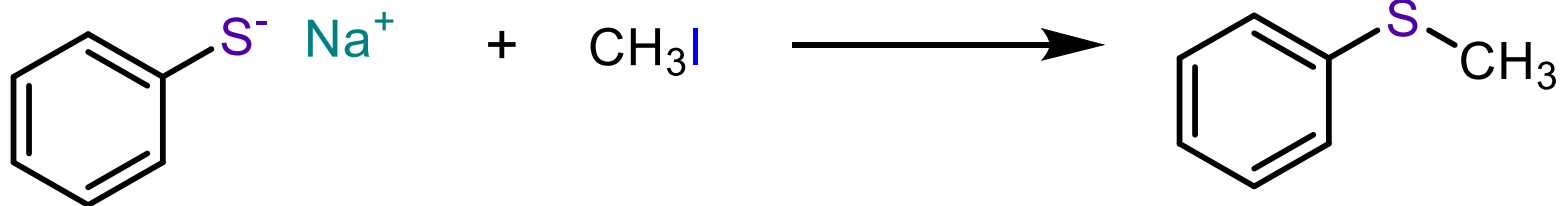
Jejich struktura je podobná etherům, ale atom kyslíku je zaměněn za atom síry.



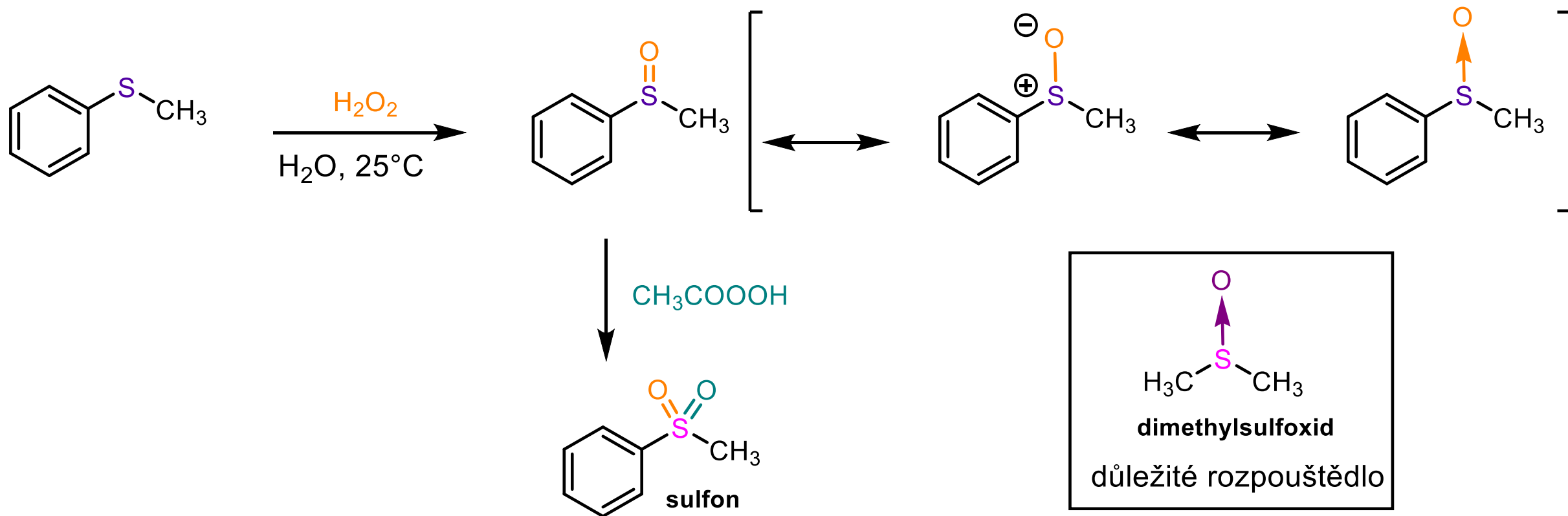
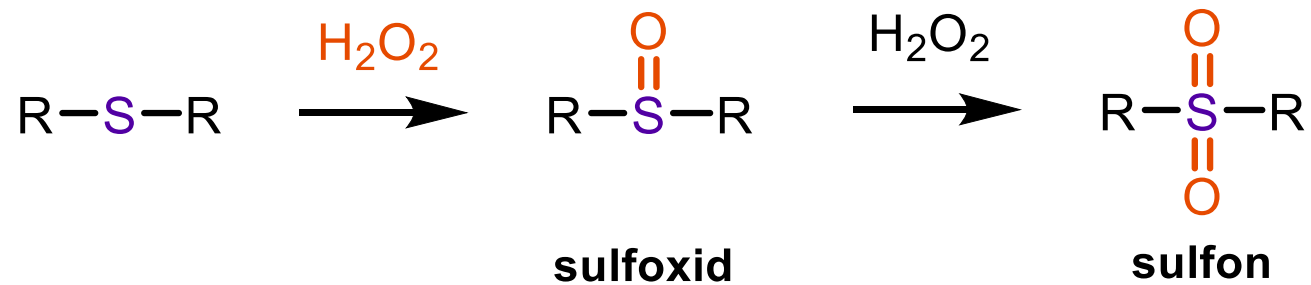
dimethyl sulfid



ethylmethyl sulfid

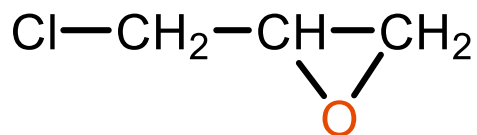


Oxidace sulfidů

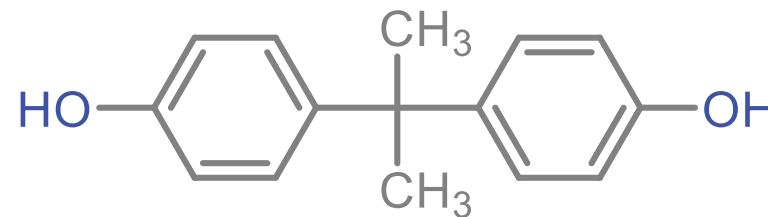


Využití etherů a sulfidů. Ethers a sulfidy v přírodě.

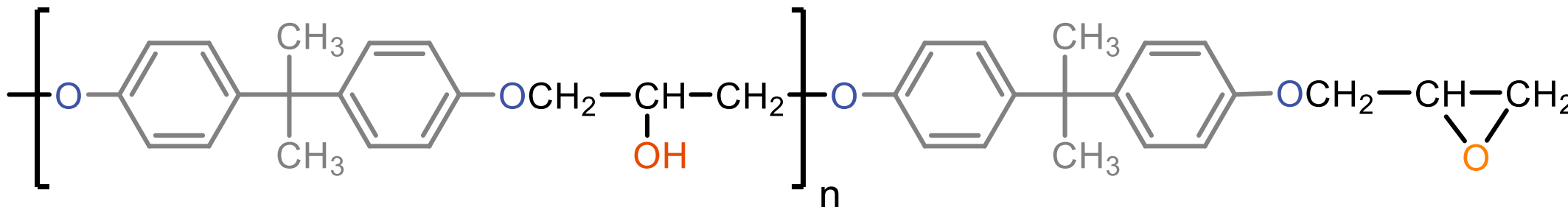
Epoxidové pryskyřice se používají jako lepidla nebo nátěrové hmoty. Jsou velmi odolné vůči degradaci, jsou mimořádně stálé a tvrdé.



epichlorhydrin



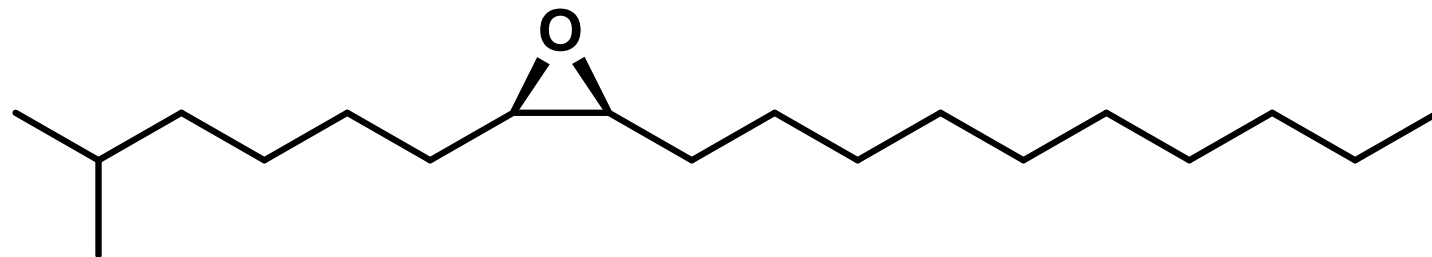
bisfenol A



Smícháním v přítomnosti báze vede k tvorbě lineárních epoxidových pryskyřic.

Epoxidy se často vyskytují jako složky feromonů.

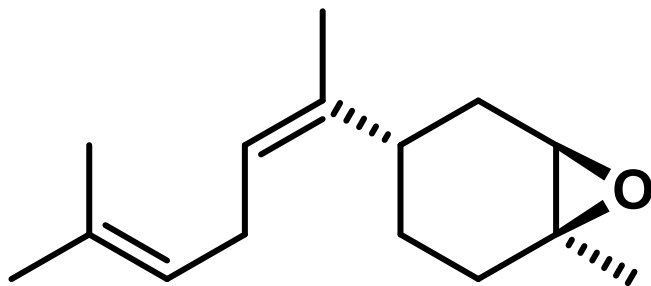
Bekyně velkohlavá
(*Lymantria dispar*)
wiki



dispalur (7*R*,8*S*)-(+)-7,8-epoxy-2-methyloktadekan



Kněžice zeleninová
(*Nezara viridula*)
wiki

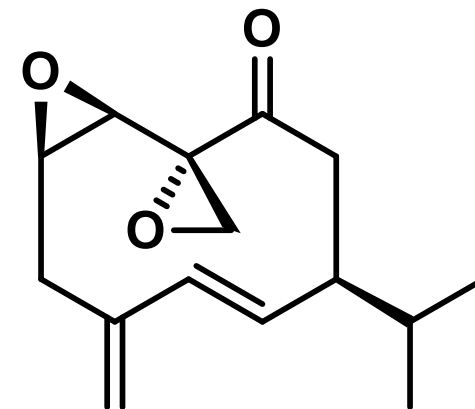


(1*S*,4*S*,6*R*)-1-methyl-4-((*Z*)-6-methylhepta-2,5-dien-2-yl)-7-oxabicyclo[4.1.0]heptane

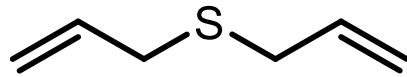


Šváb Americký — (*Periplaneta Americana*) (wiki)

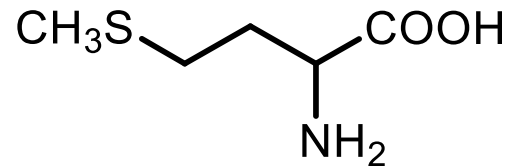
Periplanon B — (1*R*,2*R*,5*S*,10*R*, *E*)-5-isopropyl-8-methylene-11-oxaspiro[bicyclo[8.1.0]undecane-2,2'-oxiran]-6-en-3-one



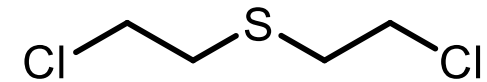
Diallylsulfid je důležitou složkou cibule a česneku, spolu s ostatními látkami je odpovědný za jejich charakteristikou vůni a chuť.



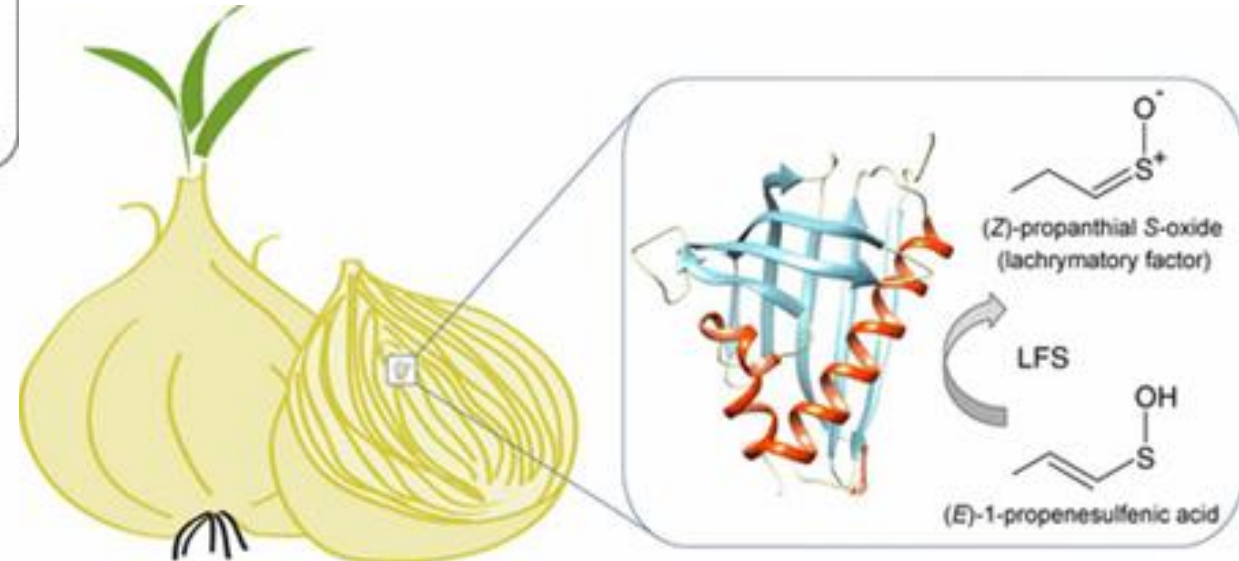
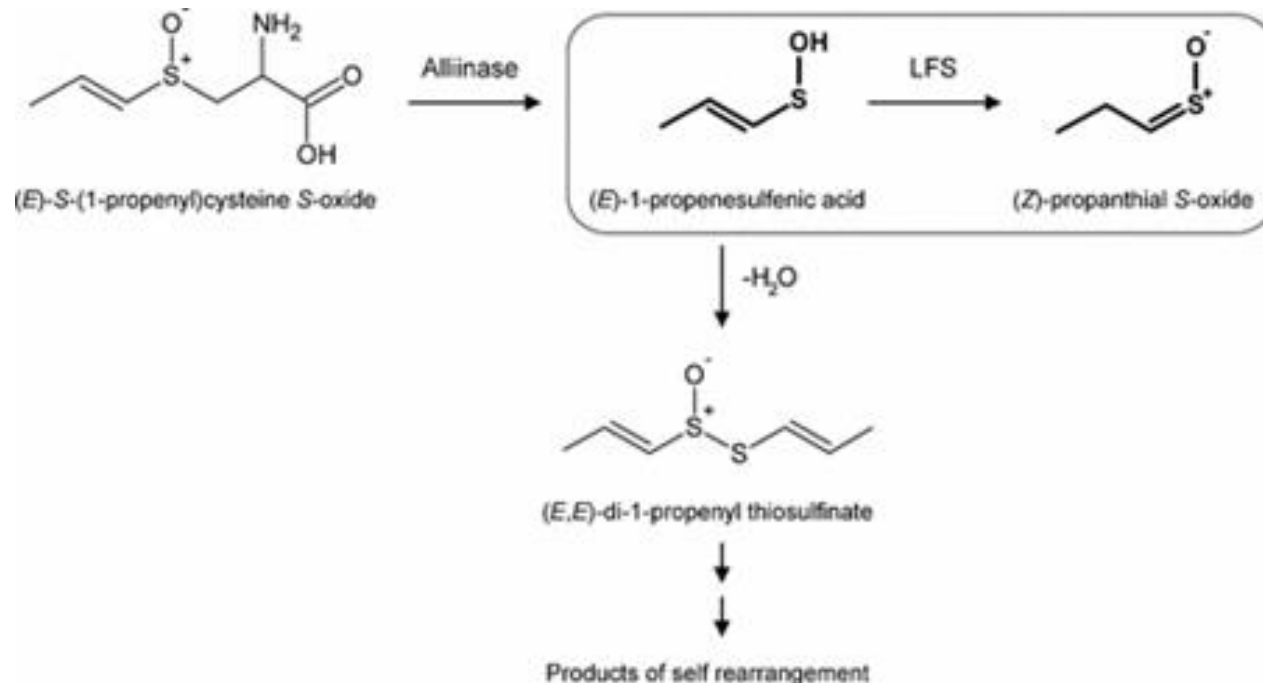
diallyl sulfid



methionin



di(2-chlorethyl)sulfid
(hořčičný plyn)



Methylační reakce v buňce

