

Inovace bakalářského studijního oboru Aplikovaná chemie

<http://aplchem.upol.cz>

CZ.1.07/2.2.00/15.0247

Tento projekt je spolufinancován
Evropským sociálním fondem a státním
rozpočtem České republiky.



evropský
sociální
fond v ČR



EVROPSKÁ UNIE



MINISTERSTVO ŠKOLSTVÍ,
MLÁDEŽE A TĚLOVÝCHOVY



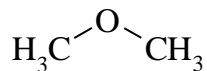
OP Vzdělávání
pro konkurenceschopnost



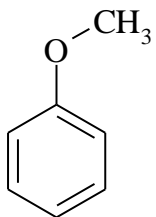
OKRESNÍ HOSPODÁŘSKÁ
KOMORA OLOMOUČ

INVESTICE DO ROZVOJE VZDĚLÁVÁNÍ

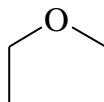
Ethers R-O-R



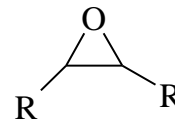
alifatický ether
dimethylether



aromatický ether
methoxybenzen
(anisol)



cyklický ether
tetrahydrofuran

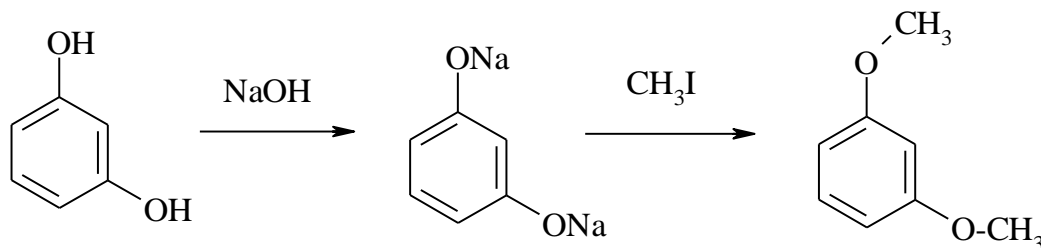
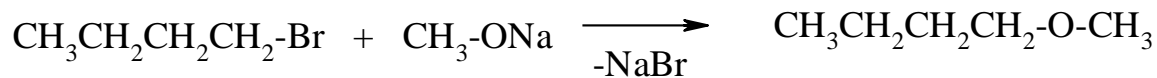
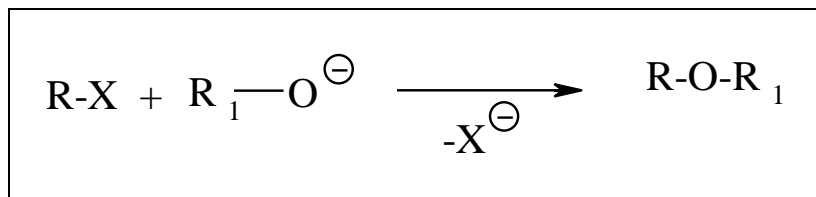


trojčlenný ether - epoxid
derivát ethylenoxidu (oxiranu)

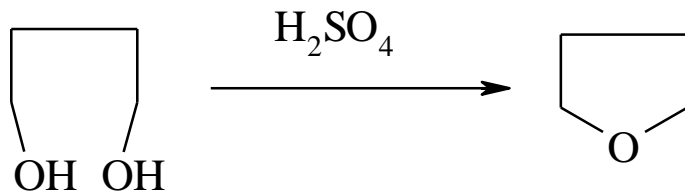
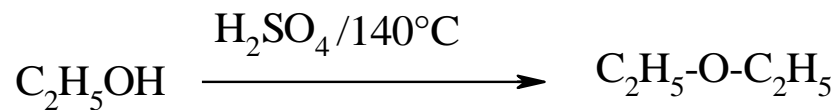
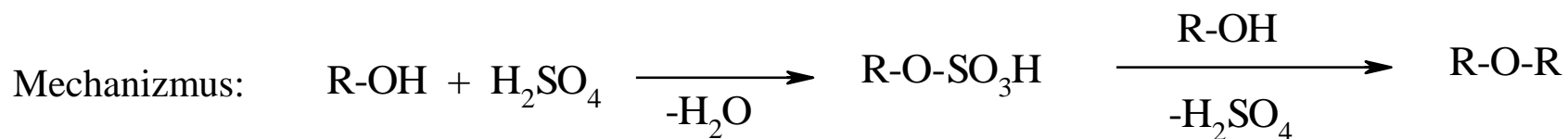
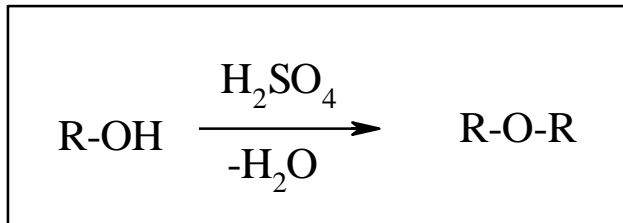
Příprava

1) *Williamsonova syntéza* (alkylace alkoholátů, fenolátů)

S_N



2) Dehydratace alkoholů (pro symetrické ethery)

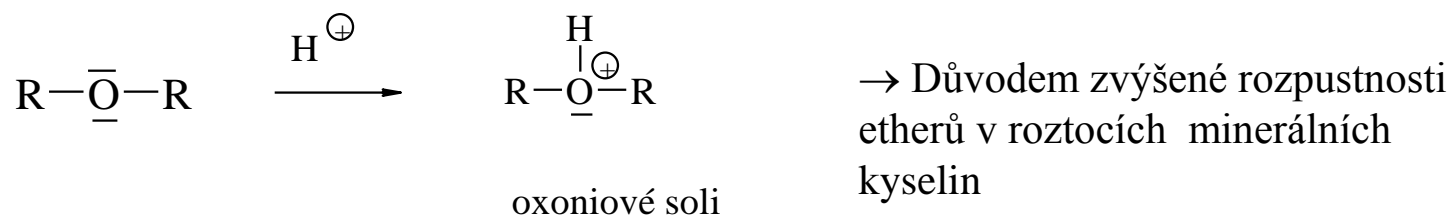


Fyzikální vlastnosti

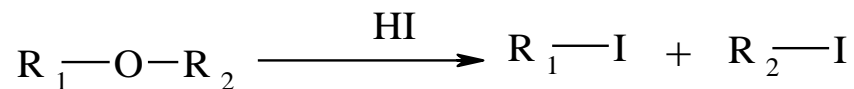
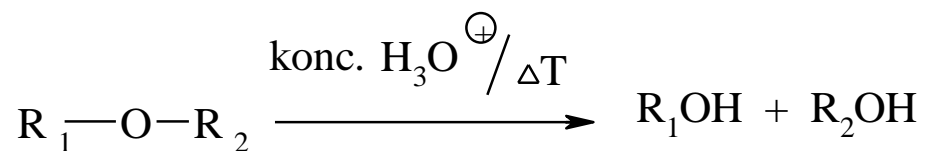
Těkavé látky, nízkého bodu varu, aprotická středně polární rozpouštědla, s vodou se nemísí, rozpustné v alkoholech a uhlovodících

Chemické vlastnosti

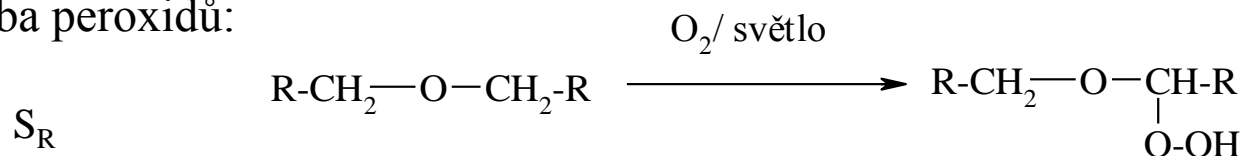
Slabé bazické vlastnosti:



Štěpení etherů:



Tvorba peroxidů:

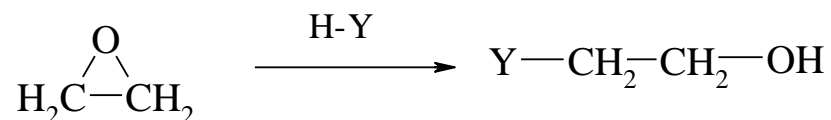


Nebezpečné, nestálé,
explozivní látky

Diethylether (ether)- velmi těkavá (b.v. 34,6 °C), hořlavá látka s narkotickými účinky, rozpouštědlo (na extrakce), vyrábí se z ethanolu, tvoří nebezpečné peroxidy

Tetrahydrofuran (THF), dioxan – rozpouštědla (tvoří nebezpečné peroxidy)

Ethylenoxid (oxiran) –vyrábí se oxidací ethenu (v přítomnosti Ag), sterilizační činidlo (zdravotnických materiálů), důležitá surovina chemického průmyslu:



Y = OH, OR, X, NH₂

Sloučeniny síry

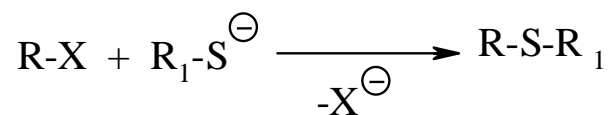
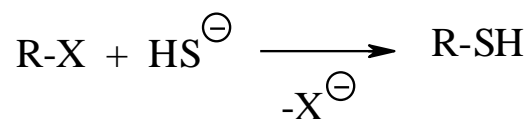
Thioalkoholy a thiofenoly **R-SH**

Thioethery (sulfidy) **R-S-R₁**

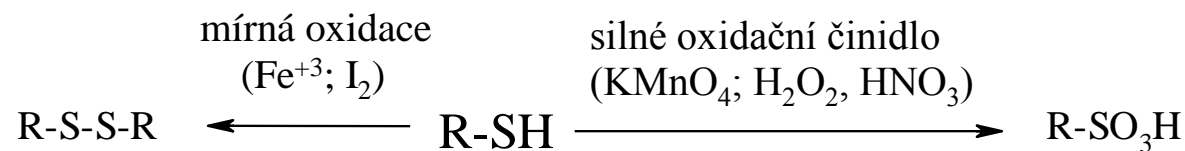
R-S-R₁

Příprava:

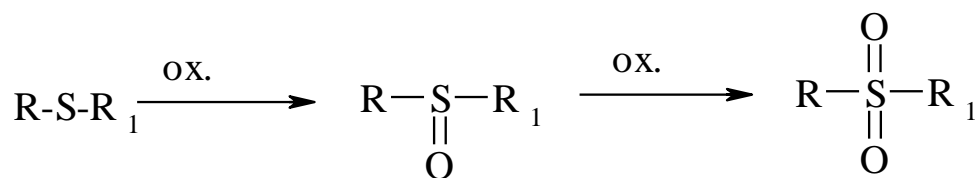
Alkylací (S_N)



Reaktivita:

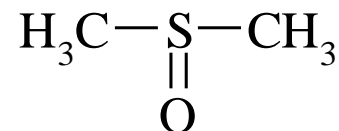


disulfidy



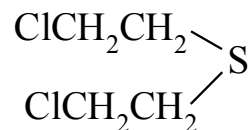
sulfoxidy

sulfony

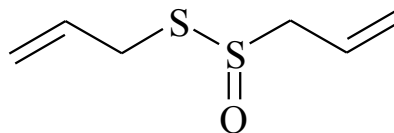


Dimethylsulfoxid -
(DMSO) – univerzální
rozpouštědlo

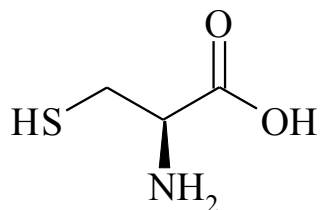
Plynné thioly – detekční látky v zemním plynu



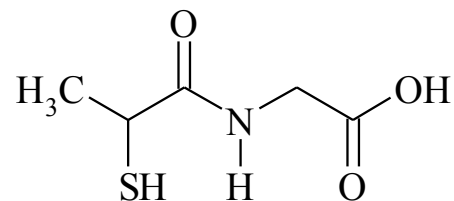
Yperit



Allicin
přírodní antibiotikum
obsažen v česneku



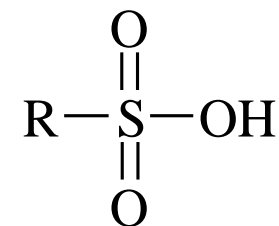
L-cystein
přírozená aminokyselina



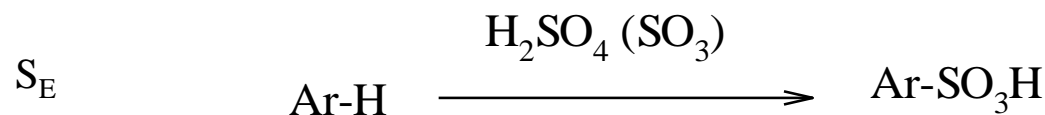
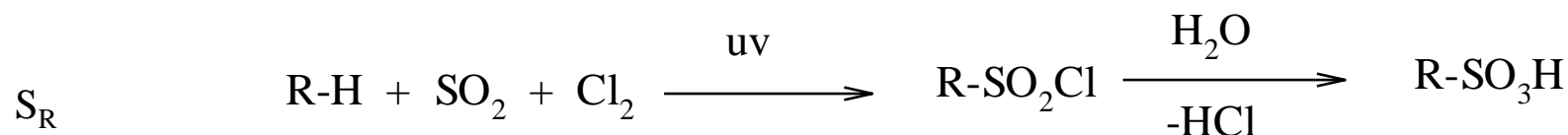
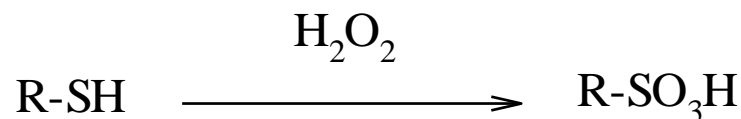
Tiopronin
antidotum při otravě těžkými kovy

Sulfonové kyseliny R-SO₃H

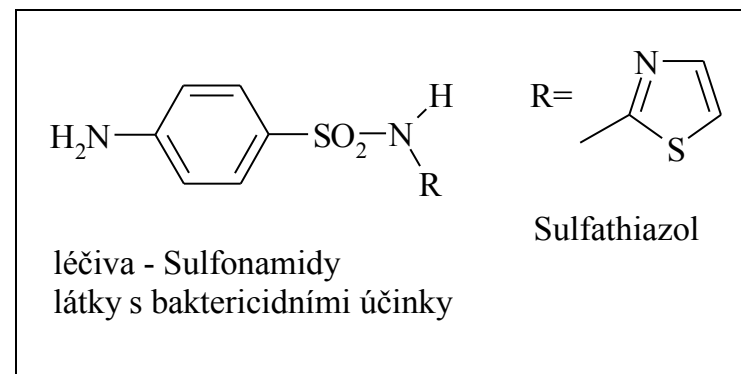
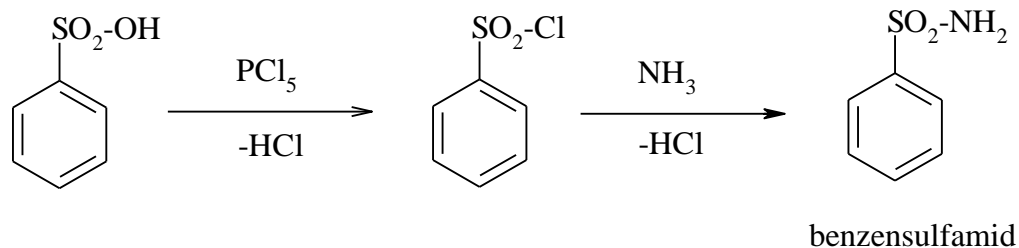
Nejsilnější organické kyseliny



Příprava:

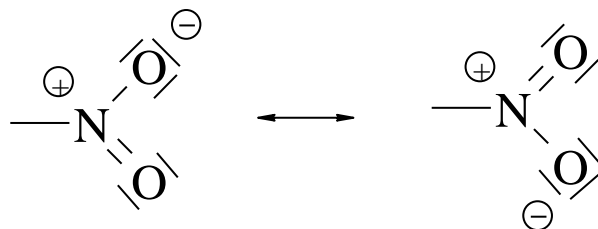


Reaktivita: Příprava aromatických uhlovodíků a fenolů (viz...)



Nitrosloučeniny R-NO₂ (Ar-NO₂)

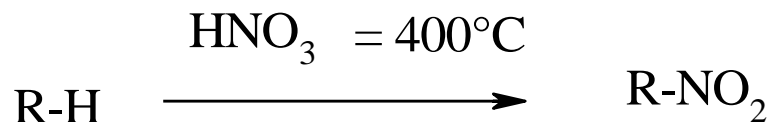
Struktura -NO₂



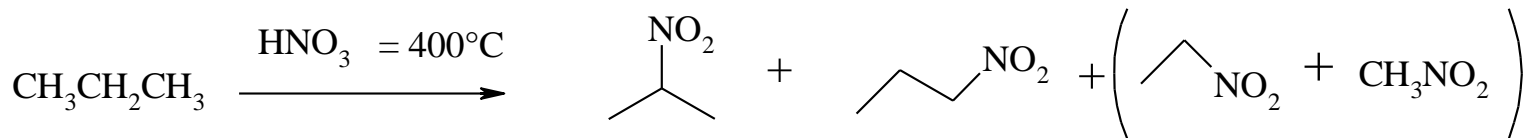
Ve skutečnosti jsou atomy kyslíku rovnocenné: $\begin{array}{c} \delta^+ \\ | \\ \text{---N} \begin{array}{l} \diagup \text{O} \\ \diagdown \text{O} \end{array} \\ | \\ \delta^- \end{array}$

Příprava:

S_R

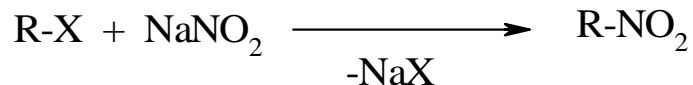


Neselektivní, (může nastat i štěpení C-C vazeb)



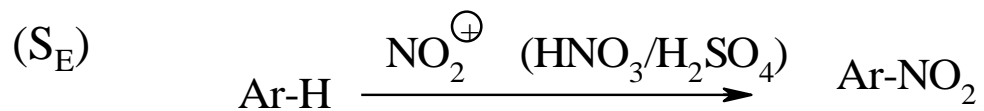
Alkylace dusitanů

S_N2

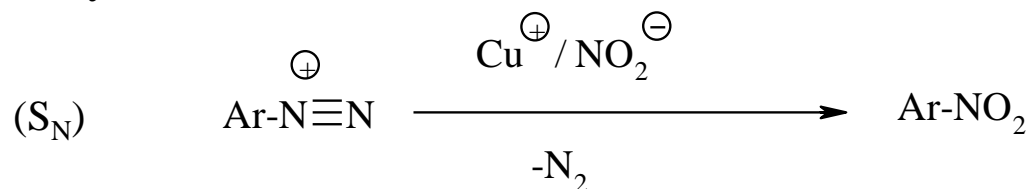


(za podmínek pro S_N1: **R-ONO** - nitrity estery kyseliny dusité)

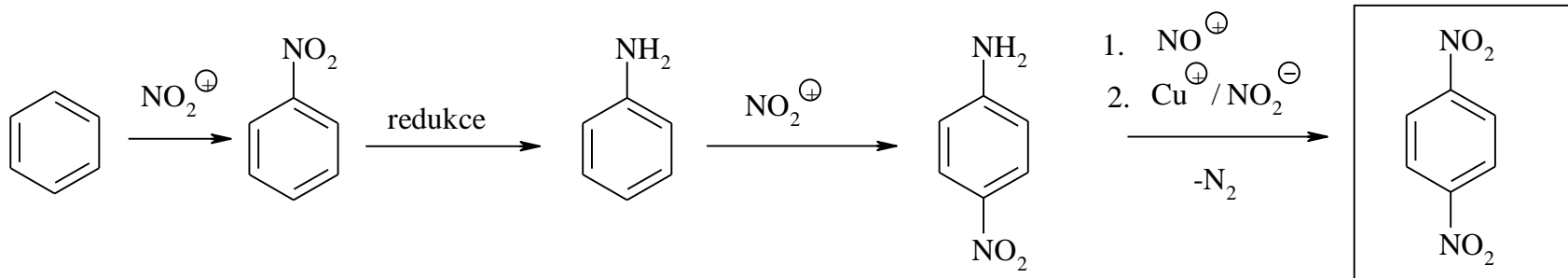
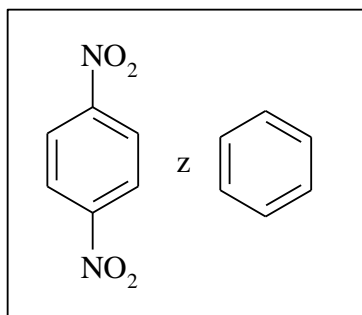
V aromatické řadě



Sandmeyerova reakce



Příklad:



Fyzikální vlastnosti

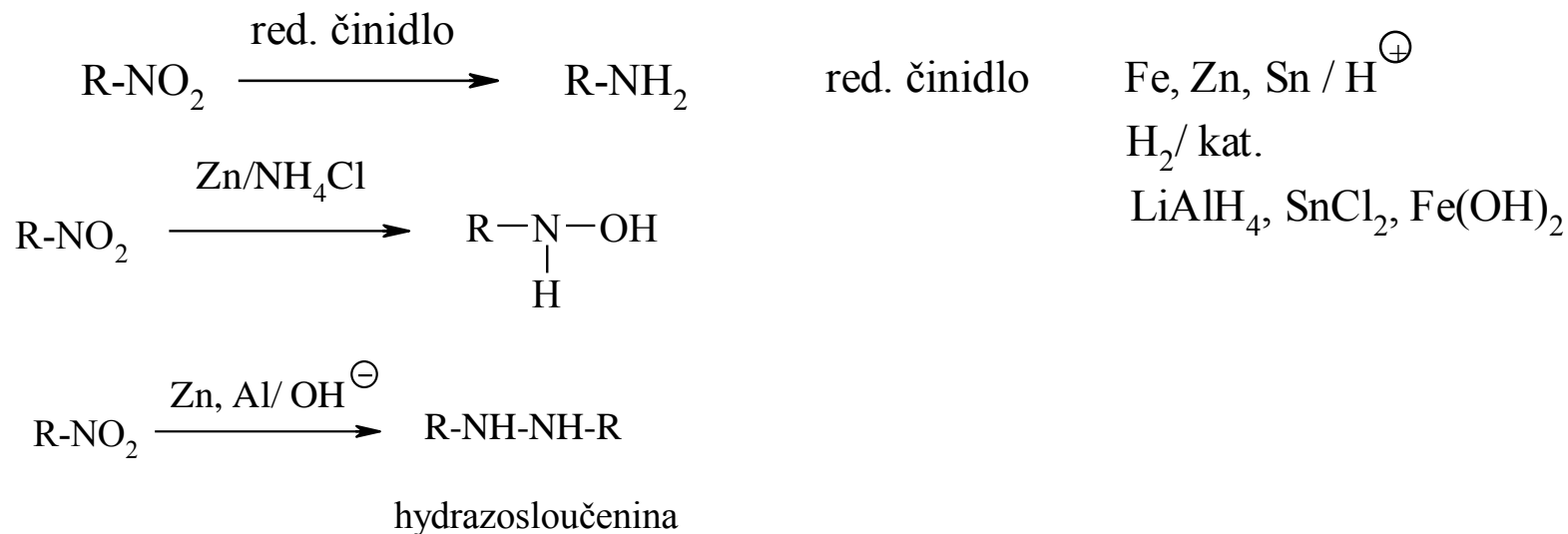
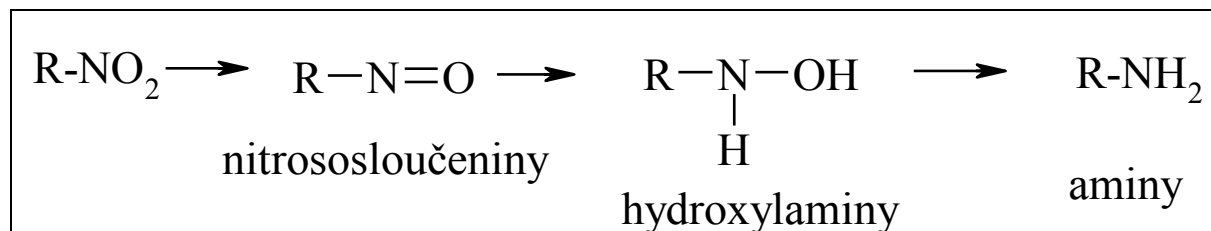
Polární sloučeniny, málo těkavé, vysokého bodu varu (silná interakce dipol-dipol → asociace molekul), ve vodě nerozpustné

CH_3NO_2 b.v. $101,5\text{ }^\circ\text{C}$, CH_3ONO - plyn

Aromatické nitrosloučeniny - žlutě zbarvené látky

Chemické vlastnosti

Redukce nitroskupiny:



Nitromethan, nitroethan – polární rozpouštědla

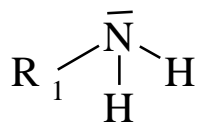
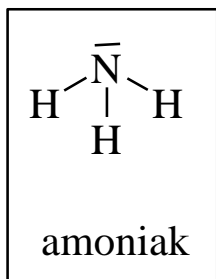
Nitrobenzen (b.v.210°C) – toxické polární rozpouštědlo (hořkomandlové vůně), k výrobě anilínu

2,4,6-trinitrotoluen (TNT, tritol) – vojenská trhavina, k výbuchu se přivede iniciací (rozbuškou), vyrábí se nitrací toluenu do třetího stupně

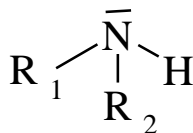
2,4,6-trinitrofenol (kyselina pikrová) – vojenská trhavina, tvoří soli –pikráty (třaskaviny)

Chloramfenikol – přírodní nitrosloučenina, produkováná typem plísní, použití jako léčiva (antibiotikum)

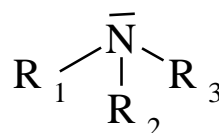
Aminy



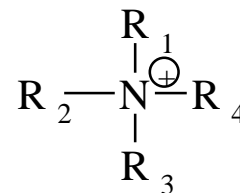
primární



sekundární



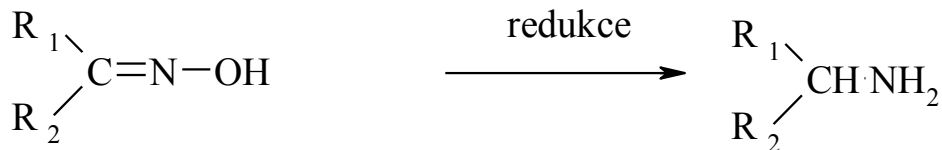
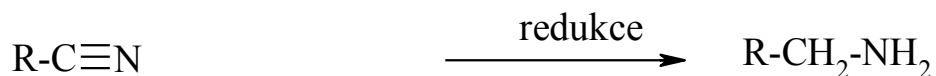
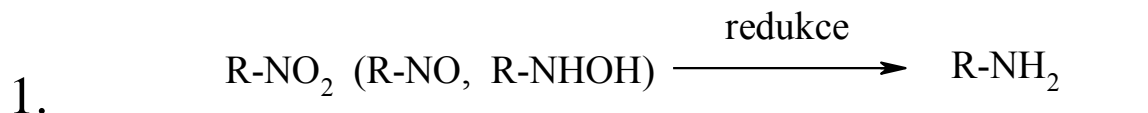
terciární



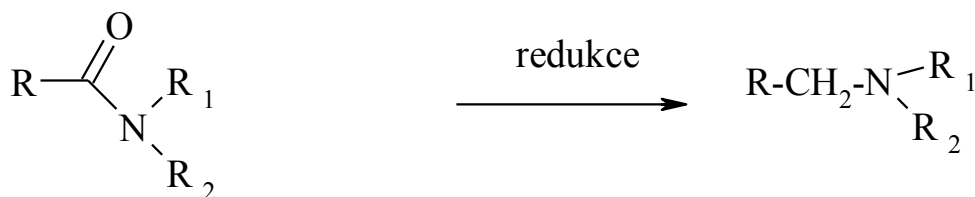
kvartérní amoniové soli

Příprava:

Redukční metody

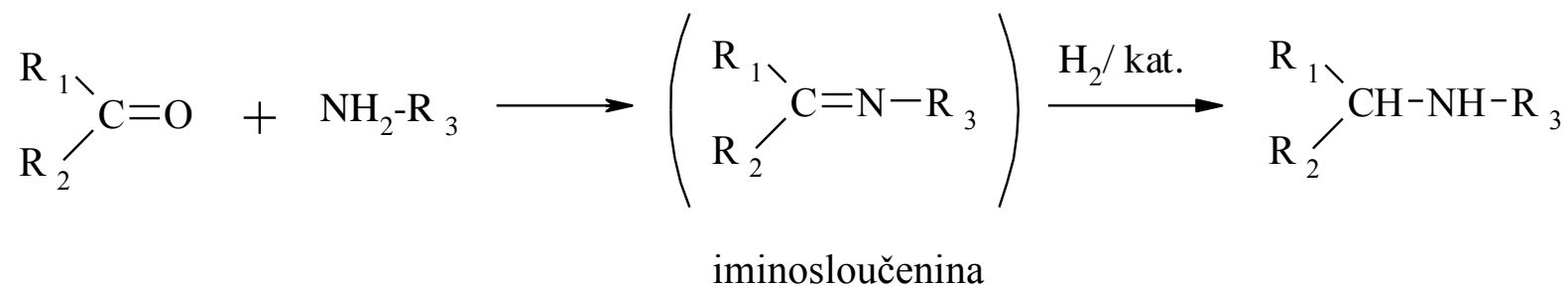


oximy karbonylových sloučenin



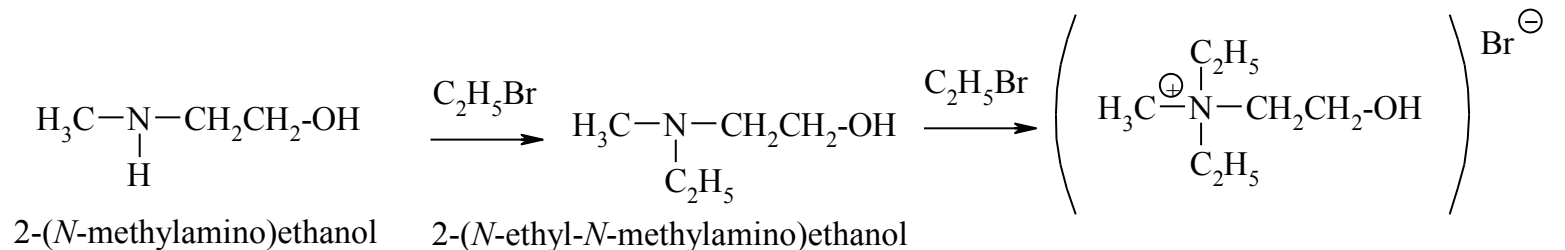
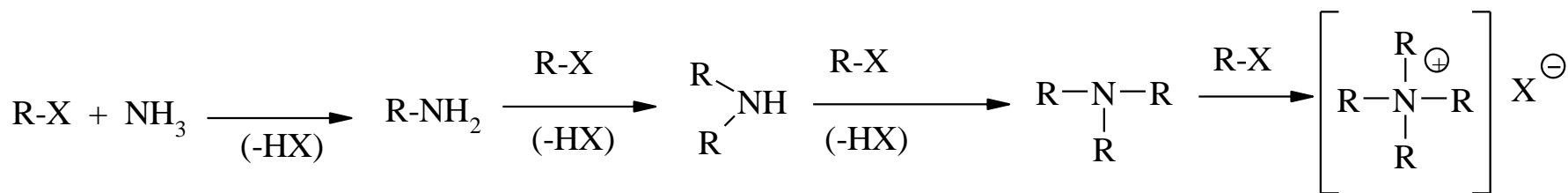
red. činidlo: H_2 / kat.
 LiAlH_4 , NaBH_4
 Fe , Zn , $\text{Sn} / \text{H}^{\oplus}$

2. Reduktivní aminace karbonylových sloučenin



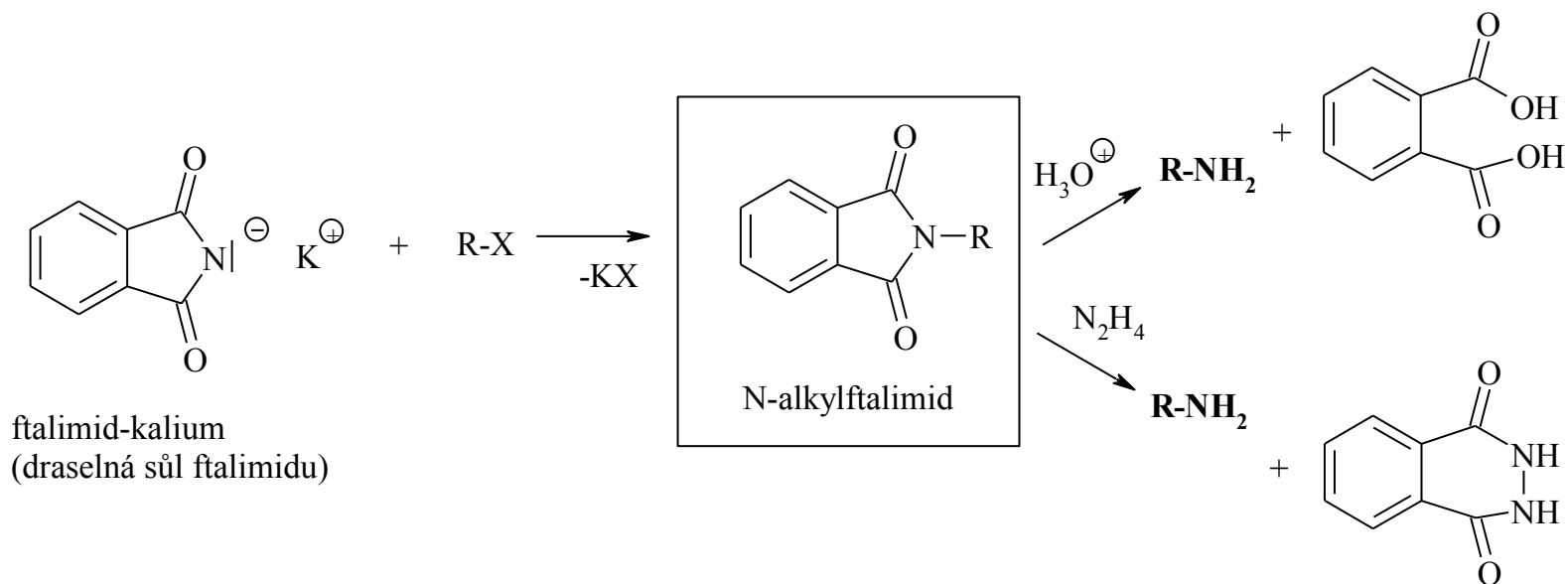
Substituční metody

1. Alkylace amoniaku a jeho derivátů (S_N)

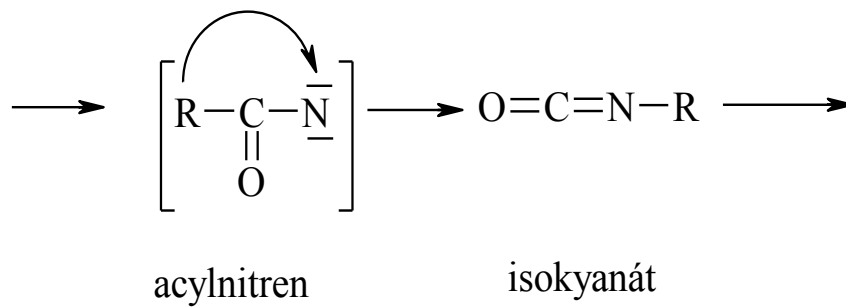


N,N-diethyl-*N*-methyl-*N*-(2-hydroxyethyl)amonium-bromid

2. Gabrielova syntéza (S_N)

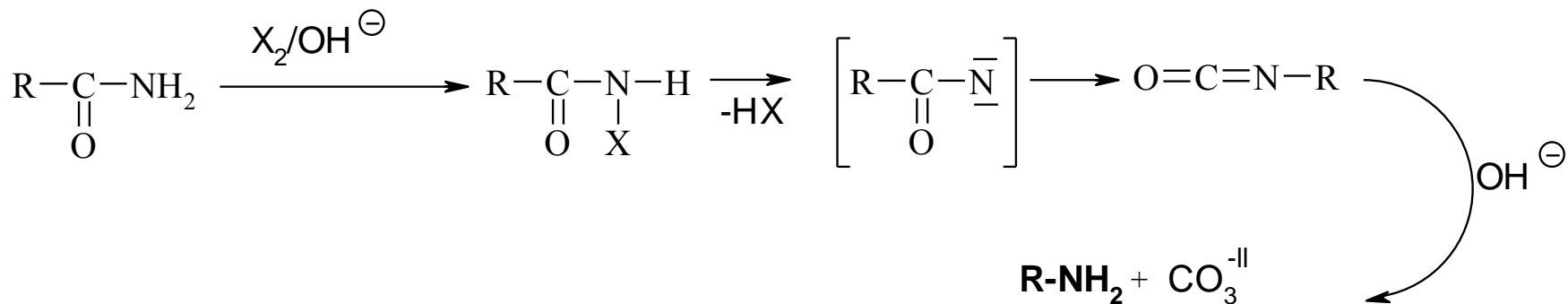


Přesmyky

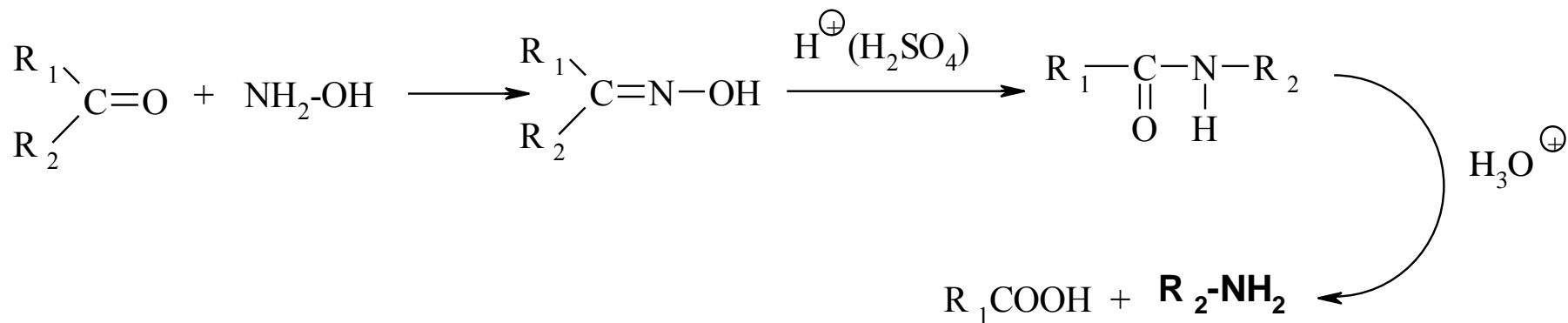


Acylnitren – díky elektronovému sextetu na atomu dusíku nestálé → stabilizace přesmykem

Hofmannovo odbourání amidů



Beckmanův přesmyk



Fyzikální vlastnosti

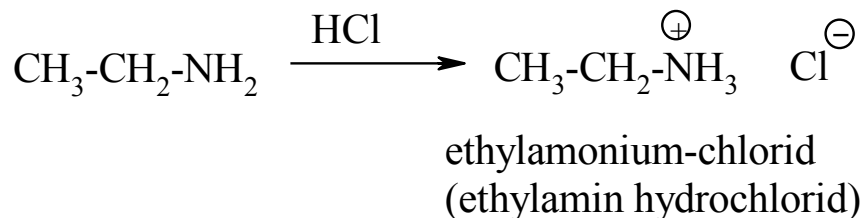
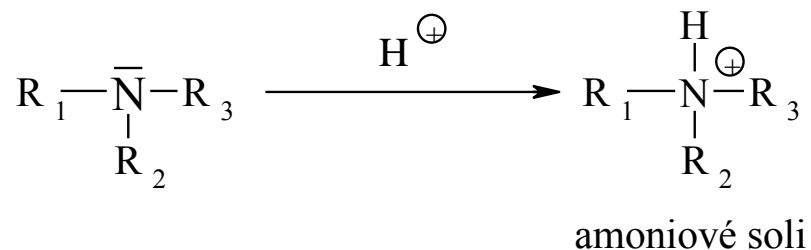
-tvorba H-vazby: body varu klesají v řadě: primární > sekundární > terciární (netvoří H-vazbu)

-Hexylamin (130°C); dipropylamin (110°C); triethylamin (89,5°C)

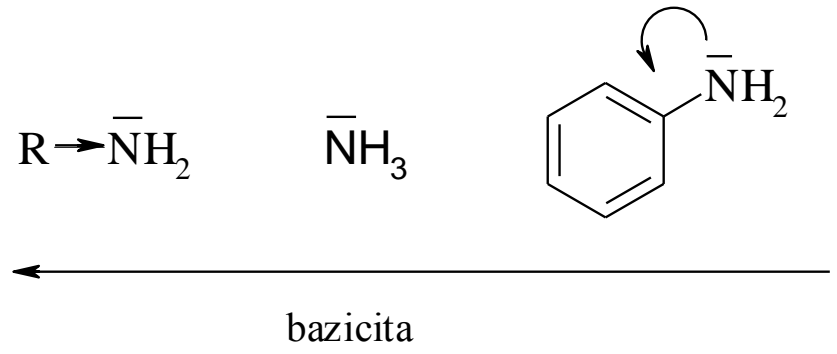
-Rozpustnost: nejnižší dokonale rozpustné ve vodě, u vyšších postupně klesá s délkou řetězce. Dobře rozpustné v běžných org. rozpouštědlech.

Chemické vlastnosti

Bazické vlastnosti:

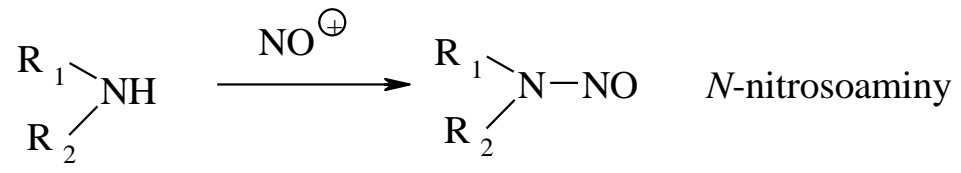


Srovnání bazicity aminů:

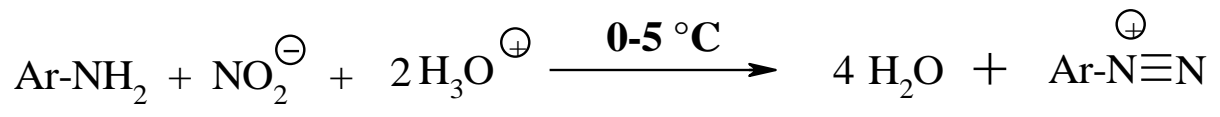
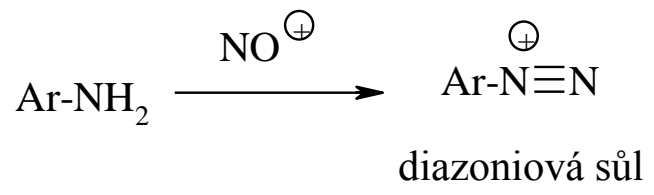


Reaktivita:

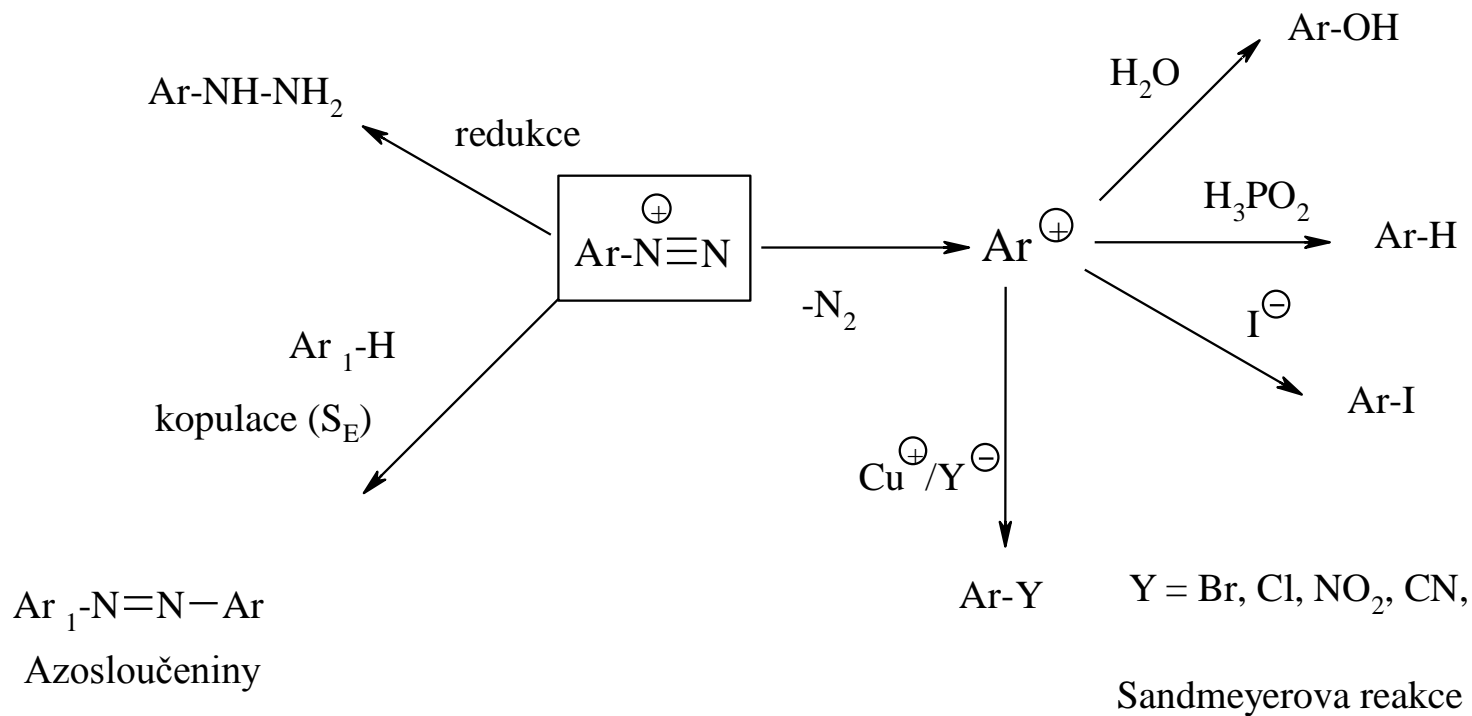
Reakce s kyselinou dusitou (resp. NO⁺ ionty)



nitrosace prim. arom. aminů → diazotace

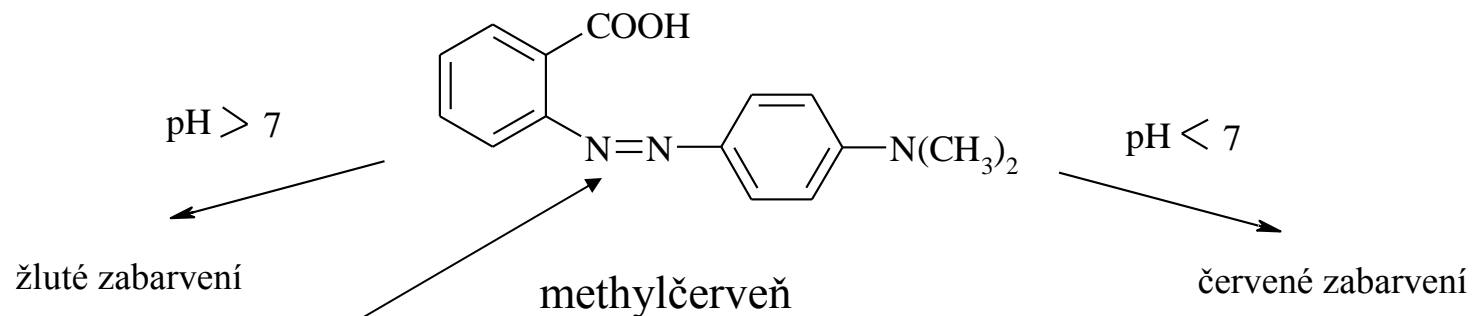


Využití diazoniových solí:



Ar_1 - aktivované aromatické jádro

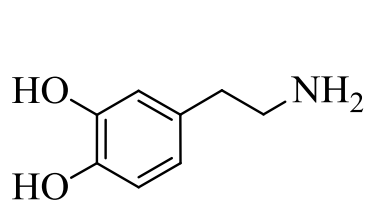
Azosloučeniny – základ mnoha barviv (azobarviva)



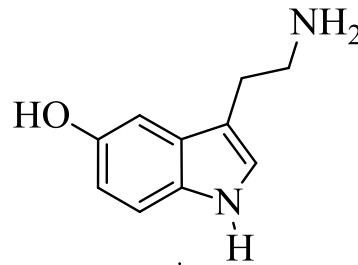
Chromofor – obecně: část molekuly zodpovědná za barevnost

Anilin – významný amin chemického průmyslu, na výrobu barviv, léčiv, umělých hmot... Toxický (jako většina aromatických aminů podezřelý z karcinogenních účinků)

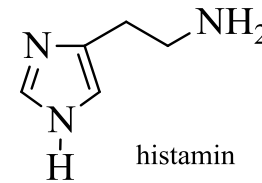
Aminy-fyziologicky významné látky- hormony, alkaloidy, léčiva...



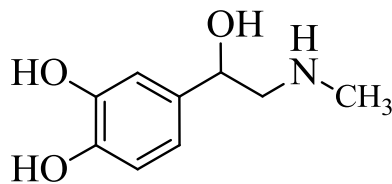
dopamin
neurotransmitter



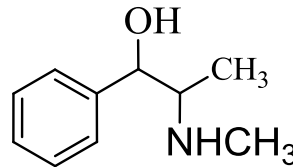
serotonin
neurotransmitter



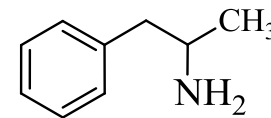
histamin



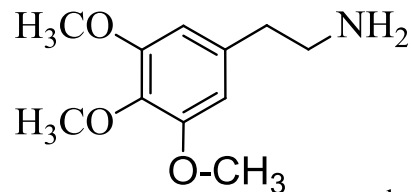
adrenalin



efedrin



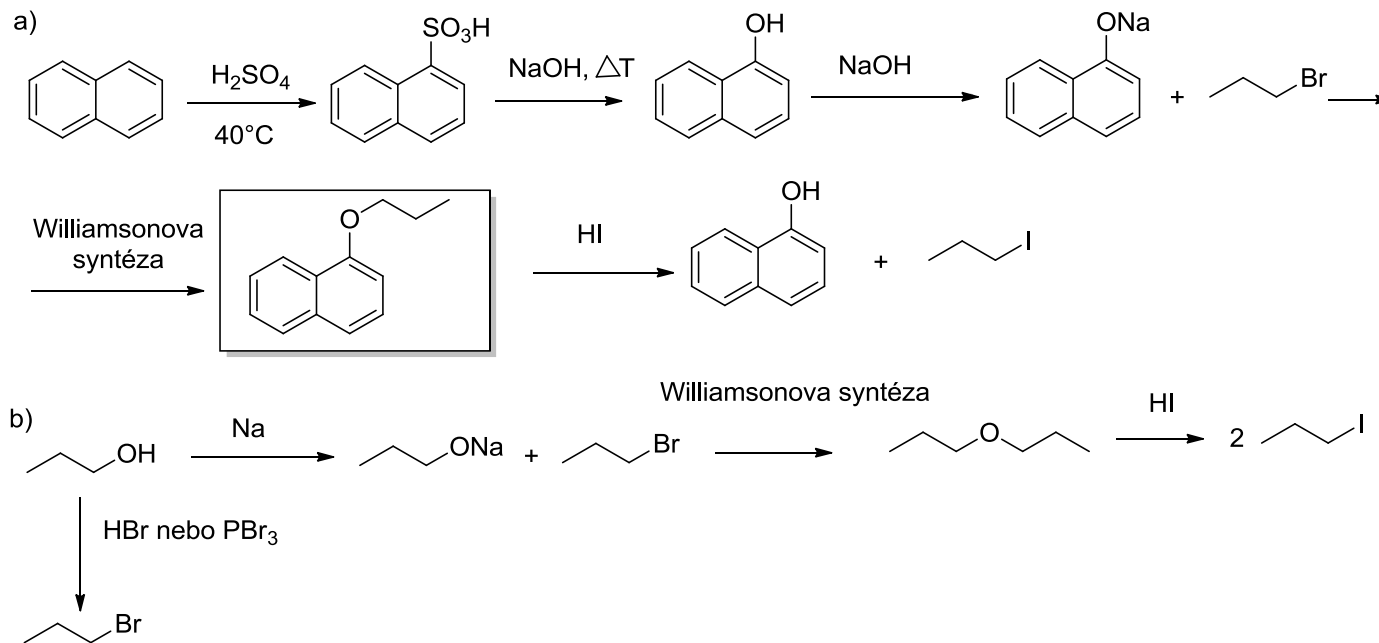
amfetamin



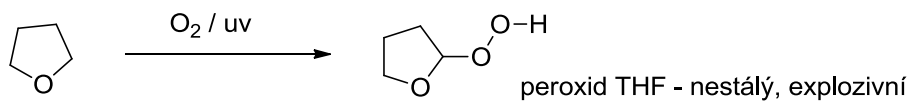
meskalin

Řešené úlohy a schémata

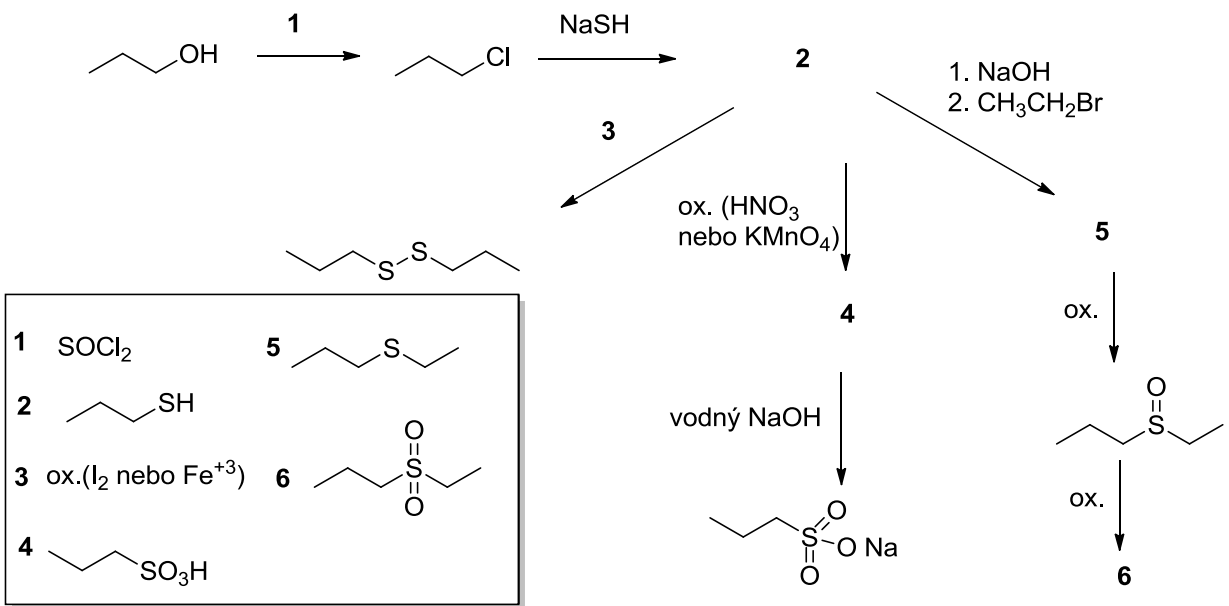
1. Na principu Williamsonovy syntézy připravte a) aromatický b) alifatický ether. Jako komponenty použijte naftalen a propanol. Co vznikne při štěpení těchto etherů iodovodíkem?



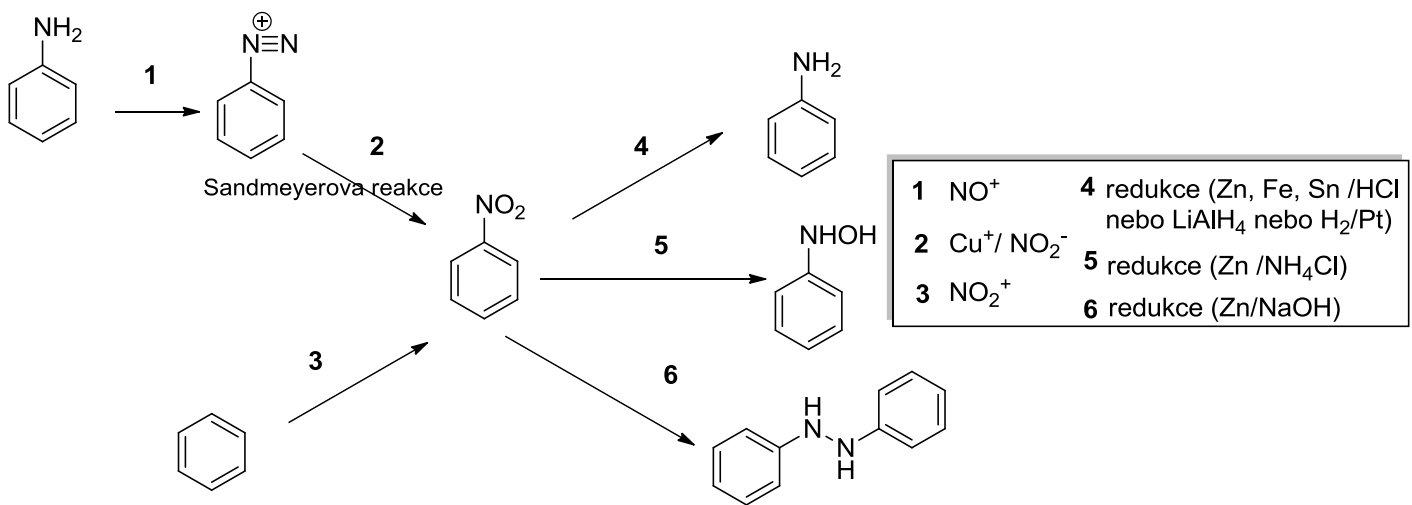
2. Znázorněte jaká látka vzniká, je-li THF vystaven působením světla a kyslíku.



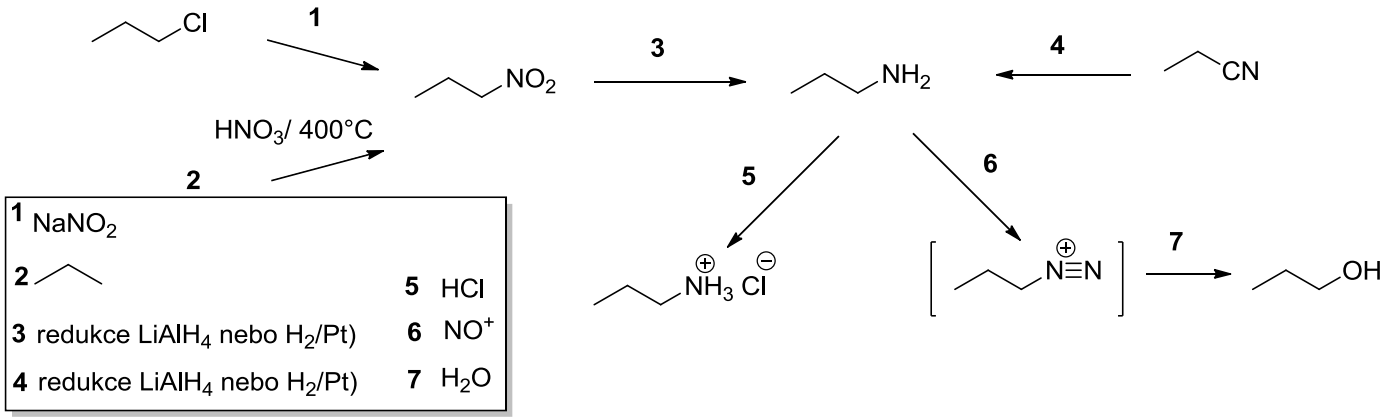
3. Doplňte reaktanty nebo produkty do reakčního schématu.



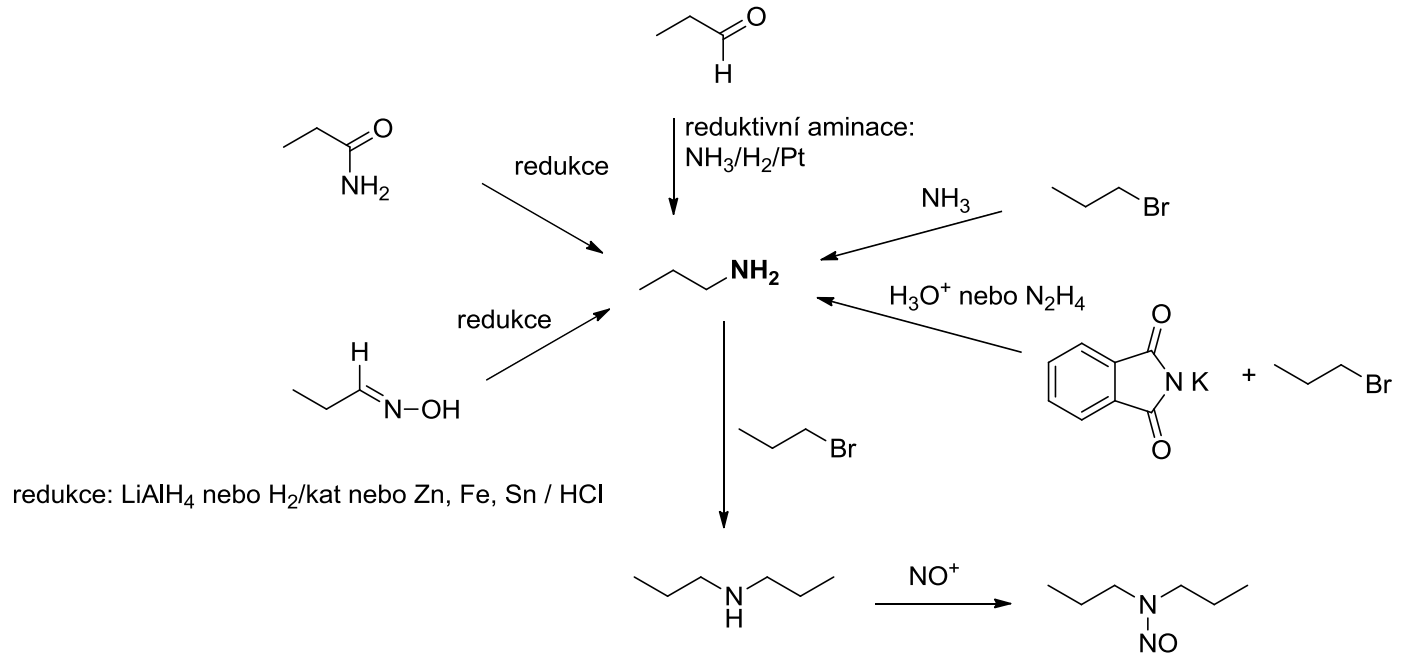
4. Doplňte reaktanty nebo produkty do reakčního schématu.



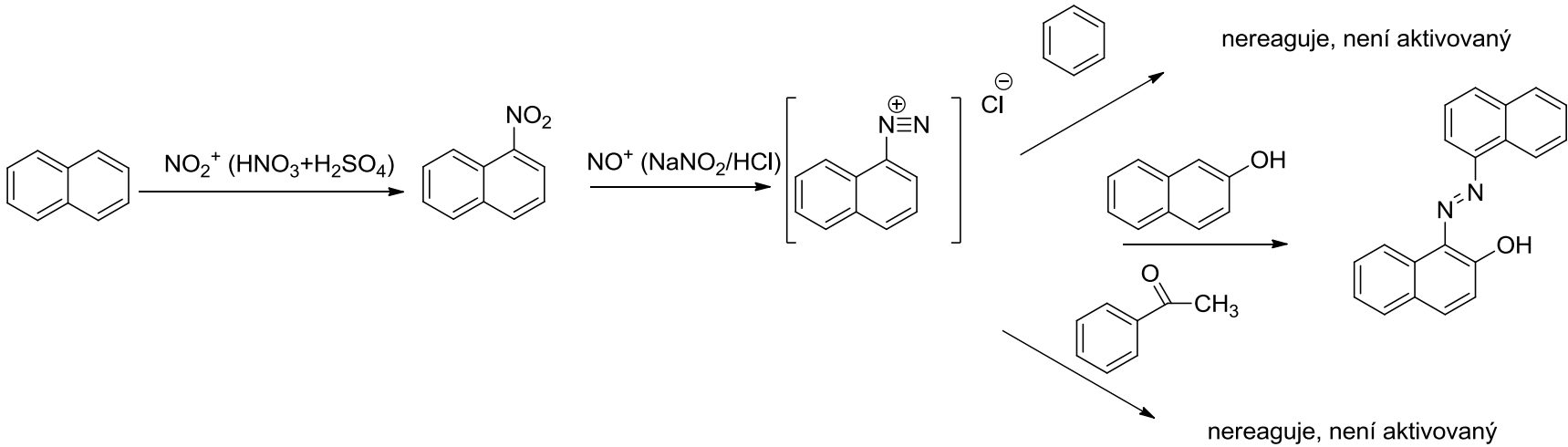
5. Doplňte reaktanty nebo produkty do reakčního schématu



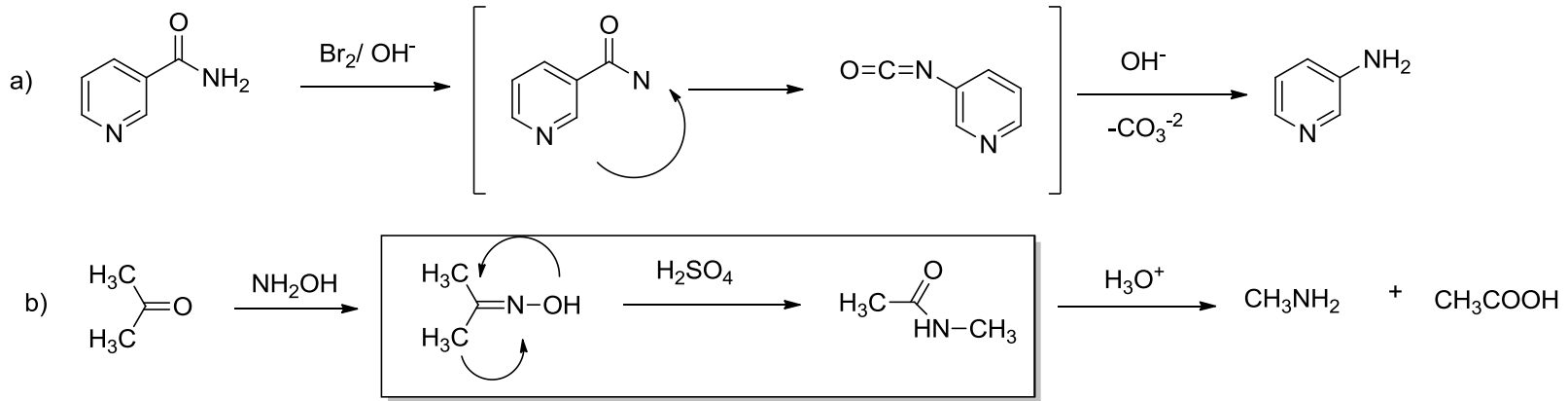
6. Z kterých sloučenin je možné ještě připravit propylamin (systematicky propanamin)? Použijte jej pak pro přípravu symetrického sekundárního aminu a ten nanitrosujte.



7. Z naftalenu připravte naftalen-1-diazonium-chlorid a nechte jej zreagovat s a) benzenem b) naftalen-2-olem c) acetofenonem.



8. Co vznikne a) Hofmannovým odbouráním pyridin-3-karboxamidu?
b) Beckmanovým přesmykem aceton-oximu?



Seminární úkoly:

- 1) Které z těchto etherů se budou nejnáze protonizovat. Sestavte pořadí. Methoxybenzen, dimethylether, methyl(isopropyl)ether, voda (pro srovnání)
- 2) Navrhněte přípravu dioxanu. Z kterého alkoholu by šel připravit dehydratací pomocí H_2SO_4 ?
- 3) Jaké sloučeniny vzniknou, působí-li se na jodbutan a) butoxidem sodným b) fenolátem sodným
- 4) Při přípravě bezvodého etheru (např. pro přípravu Grignardových sloučenin) z komerčně dostupného, který obsahuje malé množství ethanolu a vody se postupuje tak, že se do něj přidává před destilací kovový sodík. Vysvětlete účinek sodíku.
- 5) Která nežádoucí reakce začne probíhat zvýší-li se teplota při výrobě diethyletheru z ethanolu a H_2SO_4 nad 140°C ?
- 6) Co vznikne silnou oxidací sulfanylbenzenu (thiofenolu)?
- 7) Znázorněte přípravu a) ethyl-sulfátu b) ethylsulfonové kyseliny
- 8) Připravte z benzenu 4-aminobenzensulfamid (nst).
- 9) Co vznikne reakcí 2-jodbutanu s dusitanem sodným v prostředí a) ethanolu b) dimethylsulfoxidu (polární aprotické rozpouštědlo)?
- 10) Nitrací aromatického uhlovodíku **A** vznikne sloučenina **B**. Její redukcí Fe v HCl se připraví látka **C**, která působením dusitanu sodného v kyselém prostředí při $0-5^\circ\text{C}$ poskytne látku **D**. Ta pak kopulací se sloučeninu **E** poskytne intenzivně zabarvenou sloučeninu s názvem 4-(naftylazo)-*N,N*-dimethylanilin. Znázorněte průběh reakčním schématem.

11. Nitrovat benzen do třetího stupně, a tím získat 1,3,5-trinitribenzen lze velmi obtížně. A proto se při přípravě této látky postupuje z toluenu. Navrhněte reakční cestu. (nst)
12. Jak lze připravit Gabrielovou metodou propan-1,3-diamin z 1,3-dibrompropanu?
13. Co vznikne Hofmannovým odbouráním monoamidu kyseliny ftalové (2-karbamoylbenzoová kyselina)?
14. Při výrobě polyamidového vlákna Silonu se používá látka, která vzniká Beckmanovým přesmykem z cyklohexanon-oximu v H_2SO_4 . A) o jakou látku se jedná? b) co vznikne její hydrolyzou v kyselém prostředí?
15. Seřadte podle vzrůstající bazicity tyto aminy: amoniak, methylamin, dimethylamin, anilin, 4-nitroanilin, 4-aminofenol.
16. Vysvětlete proč se anilin v prostředí silných minerálních kyselin může nitrovat do polohy meta, zatímco v prostředí slabých kyselin vznikne směs ortho a para izomeru.
17. Jak lze z anilinu připravit a) fenol b) jodbenzen c) benzen d) chlorbenzen e) benzonitril f) nitrobenzen?