

Лекція за темою «Одноатомні спирти та їх тіоаналоги. Багатоатомні спирти.

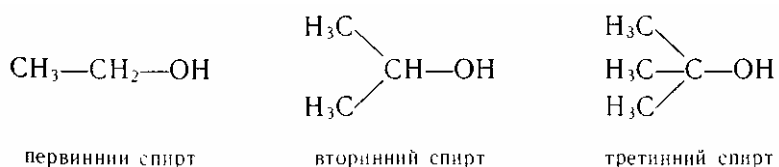
Прості ефіри та їх тіоаналоги. Аміноспирти»

Гідроксильними похідними називають похідні вуглеводнів, в яких один або декілька атомів Гідрогену заміщені на гідроксильну групу.

У залежності від типу гібридизації атома Карбону, безпосередньо зв'язаного з гідроксильною групою, гідроксильні похідні поділяють на **спирти** (гідроксильна група знаходиться при атомі Карбону в sp^3 -гібридизації) та **феноли** (гідроксильна група розміщена при sp^2 -гібридизованому атомі Карбону, що входить в ароматичну систему). Сполуки з гідроксильною групою при sp^2 -гібридизованому атомі Карбону, який не входить до ароматичної системи, дістали назву **еноли**. Такі речовини, як правило, нестійкі. Гідроксильні похідні з групою —ОН при атомі Карбону в sp -гібридизації невідомі.

Залежно від числа гідроксильних груп у молекулі розрізняють **одно-, дво-, три- та поліатомні спирти** та феноли.

За розміщенням гідроксильної групи у карбоновому ланцюзі спирти класифікують на **первинні** (група—ОН розміщена при первинному атомі Карбону), **вторинні** (гідроксильна група розміщена при вторинному атомі Карбону) і **третинні** (група —ОН знаходиться при третинному атомі Карбону):



При заміні атома Оксигену гідроксильних похідних вуглеводнів на атом Сульфуру утворюються сірчані аналоги гідроксильних похідних, які називають **тіолами (тіоспирти або тіофеноли)**. Іноді для цих сполук використовується назва **меркаптани**. Функціональна група —SH, яка входить до складу тіолів, називається **тіольною або меркаптогрупою**.

ОДНОАТОМНІ СПИРТИ

Одноатомними спиртами називають гідроксильні похідні вуглеводнів, що містять одну гідроксильну групу, зв'язану з атомом Карбону в sp^3 -гібридизації.

Згідно з природою вуглеводневого радикала спирти підрозділяють на:

1. **Насичені** (алканоли та циклоалканоли) — гідроксильні похідні алканів і

циклоалканів.

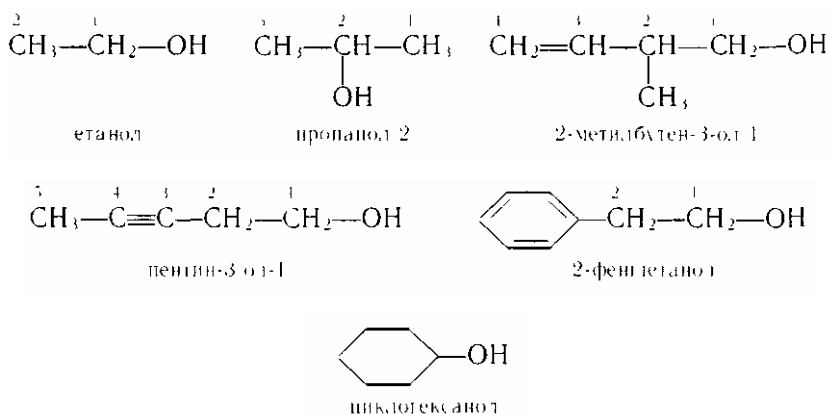
2. **Ненасичені** (алкеноли, алкіноли, циклоалкеноли та ін.) — гідроксипохідні ненасичених вуглеводнів, у котрих гідроксильна група не знаходиться при кратному зв'язку.

3. **Ароматичні** (арилалканоли) — гідроксильні похідні ароматичних вуглеводнів з групою —ОН у боковому ланцюзі.

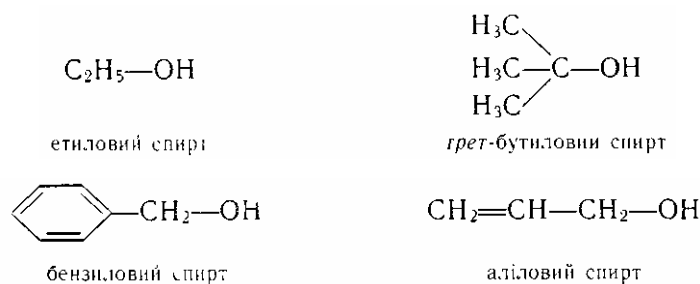
Номенклатура спиртів

Для спиртів найчастіше застосовують **замісникову** та **радикало-функціональну** номенклатуру ІЮПАК.

За **замісниковою номенклатурою** назву спирту утворюють з назви вуглеводню, що відповідає головному карбоновому ланцюгу, до якого додають суфікс **-ол** з указанням положення гідроксильної групи в ланцюзі карбонових атомів. Нумерацію головного карбонового ланцюга починають з того кінця, до якого ближче розміщена гідроксильна група. Наприклад:

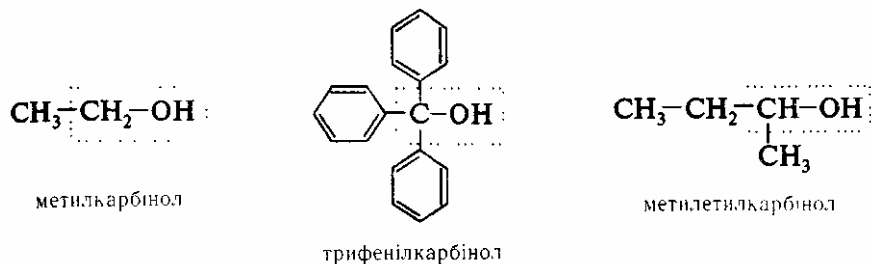


За **радикало-функціональною** номенклатурою назви спиртів утворюються з назви вуглеводневого радикала, зв'язаного з гідроксильною групою, до якого додають суфікс **-овий** та с слово **спирт**, наприклад:

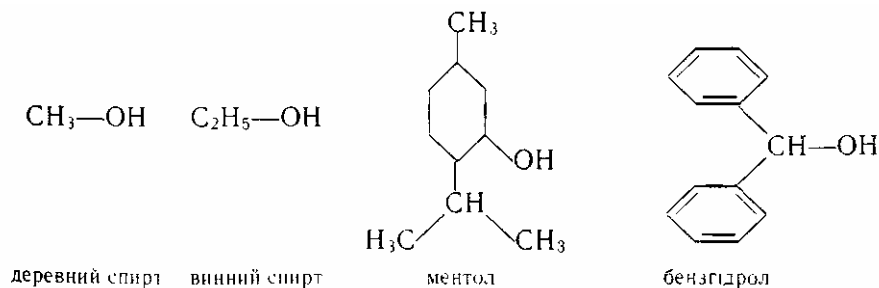


Іноді для назв спиртів використовують **раціональну** номенклатуру, згідно з якою спирти розглядають як похідні **метилового спирту** (CH_3OH), що дістав назву

карбінол, наприклад:

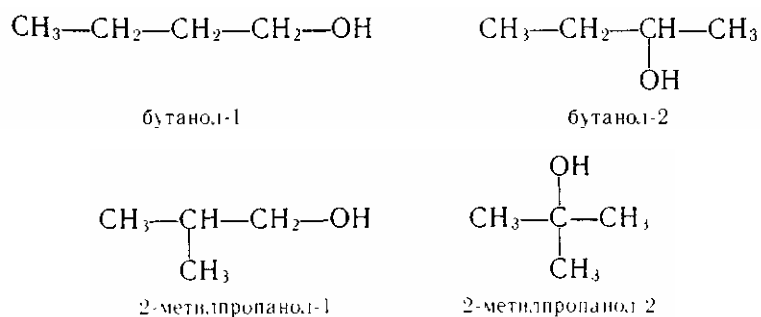


Для деяких спиртів застосовують **тривіальні назви**:

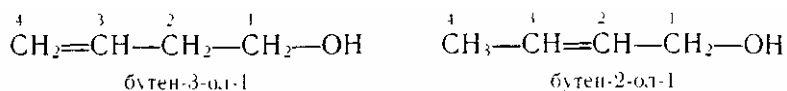


Ізомерія

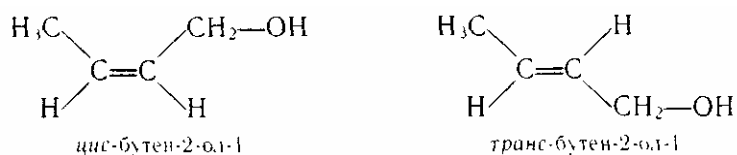
Для спиртів характерна структурна, геометрична та оптична ізомерія. **Структурна** ізомерія спиртів зумовлена різною будовою карбонового скелета, а також різним положенням гідроксильної групи у вуглецевому ланцюзі:



Для ненасичених спиртів структурна ізомерія може зумовлюватися й положенням кратного зв'язку:



Геометрична ізомерія характерна для ненасичених спиртів та визначається різним розміщенням замісників відносно подвійного зв'язку:



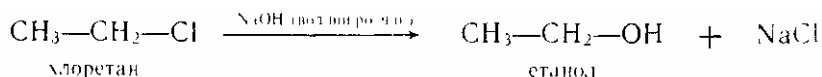
Оптична ізомерія можлива для спиртів, що мають у своїй структурі

асиметричний атом вуглецю:



Способи добування

1) Гідроліз галогенопохідних вуглеводнів:



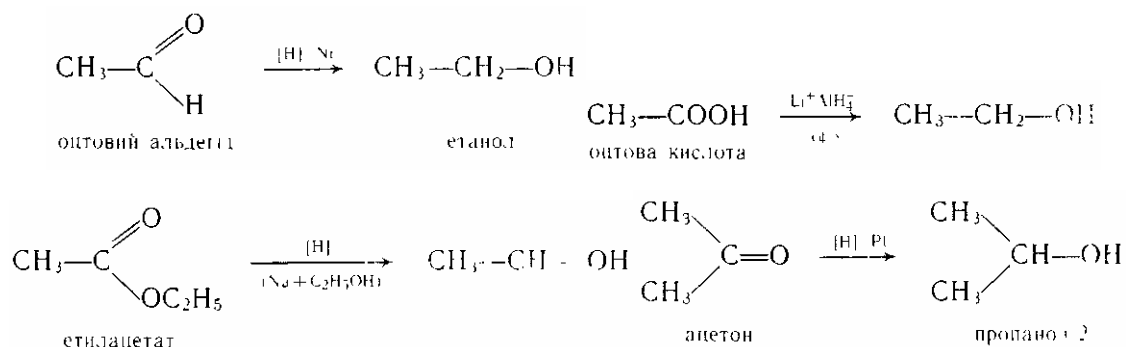
2) Гідратація алкенів:



Оскільки приєднання води до алкенів відбувається за правилом Марковникова, то в залежності від будови вуглеводню за цією реакцією утворюються вторинні та третинні спирти. З первинних спиртів цим способом можна добути тільки етанол.

3) Відновлення карбонільних сполук — альдегідів, кетонів, карбонових кислот

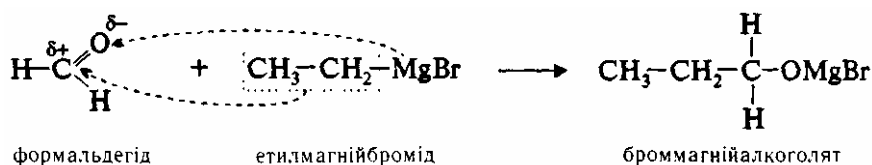
і складних ефірів. Відновлення карбонільної групи $\begin{array}{l} \diagup \\ \text{C=O} \\ \diagdown \end{array}$ до гідроксильної є досить розповсюдженим методом добування спиртів. Як відновлювачі використовують різні реагенти. Найчастіше застосовуваний метод гідрування карбонільних сполук полягає в обробці їх натрієм в етанолі. При відновленні альдегідів, карбонових кислот та складних ефірів утворюються первинні, а при відновленні кетонів — вторинні спирти:



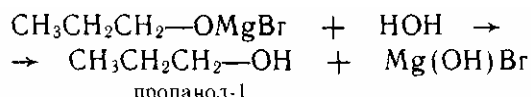
4) Взаємодія карбонільних сполук з магнійорганічними сполуками (реактивами Грін'єра).

Для добування спиртів використовують реакцію магнійорганічних сполук RMgX з альдегідами, кетонами та складними ефірами. Синтез здійснюють у дві стадії. На першій стадії молекула магнійорганічної сполуки

приєднується до молекули карбонільної сполуки за місцем розриву π -зв'язку карбонільної групи.



На другій стадії алкоголят, що утворився, піддають гідролізу, в результаті якого утворюється спирт:

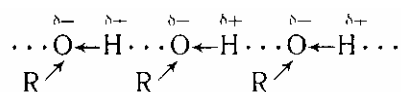


При дії магнійорганічних сполук на формальдегід добувають первинні спирти, з іншими альдегідами утворюються вторинні спирти.

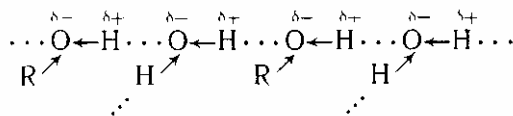
Фізичні властивості

Насичені спирти, як правило, — безбарвні рідини або кристалічні речовини зі специфічним запахом. Нижчі члени гомологічного ряду мають характерний «спиртовий» запах; для бутанолів і пентанолів притаманний неприємний «сивушний» запах; вищі алканоли мають приємний запах. Циклоалканоли, ненасичені та ароматичні спирти в більшості випадків являють собою рідкі або тверді речовини, що мають приємний ароматний запах. Так, циклогексанол має запах камфори, пропаргіловий спирт — запах герані, а 2-фенілетанол — запах троянд. Спирти мають більш високі температури плавлення та кипіння, більшу розчинність у воді, ніж відповідні вуглеводні.

Така різка відмінність фізичних властивостей спиртів від алканів зумовлена в першу чергу тим, що спирти є полярними сполуками. Вони мають два полярні зв'язки С—О та О—Н. Існування на атомах гідроксильної групи часткових зарядів різного знака приводить до міжмолекулярної взаємодії гідроксильних груп і утворення водневих зв'язків:



У результаті такої взаємодії відбувається асоціація молекул спирту. Спирти з невеликою молекулярною масою добре розчинні у воді. У водних розчинах спиртів утворюються водневі зв'язки між молекулами води та спирту:

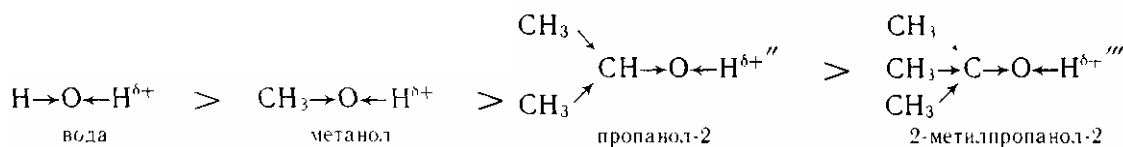


Водневі зв'язки, які утворюються, міцніші, ніж зв'язки між молекулами спирту, що приводить до зменшення сумарного об'єму води та спирту при змішуванні (**явище контракції спирту**).

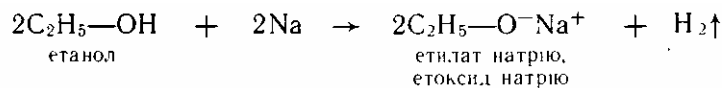
Хімічні властивості

Для спиртів характерні реакції за участю зв'язку O—H, зв'язку C—O і окислювальні реакції. Присутність у молекулі спирту кратних зв'язків або ароматичного радикала не змінює принципово хімічні властивості гідроксильної групи, а надає спиртам властивостей, характерних для ненасичених або ароматичних сполук.

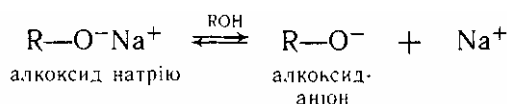
1) **Кислотно-основні властивості.** Спирти виявляють слабкі кислотні та слабкі основні властивості, тобто вони є амфотерними речовинами, їх кислотні властивості зумовлені рухливістю атома водню гідроксильної групи. Спирти є слабшими OH-кислотами, ніж вода. При переході від первинних спиртів до третинних кислотні властивості знижуються:



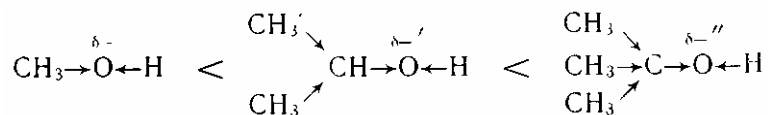
Спирти як кислоти реагують з лужними металами, утворюючи алкоголяти (алкоксиди):



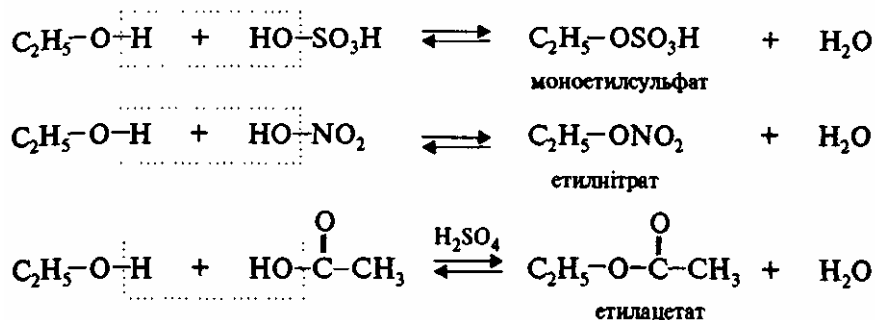
У спиртовому середовищі алкоголяти піддаються іонізації з утворенням алкоксид-аніона, який виявляє сильні нуклеофільні та сильні основні властивості:



У порівнянні з кислотними, основні властивості спиртів змінюються в протилежному порядку, тобто при переході від первинних до третинних спиртів основні властивості зростають:



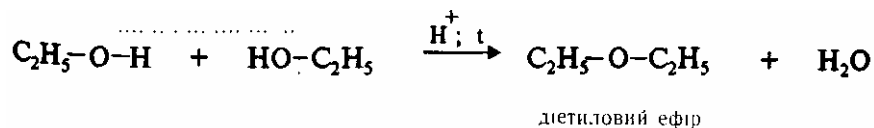
2) **Взаємодія з мінеральними та органічними кислотами.** Спирти реагують з мінеральними кислотами (сульфатною, нітратною, нітритною та ін.) та органічними кислотами з утворенням естерів. Ця реакція дістала назву **реакції естерифікації**:



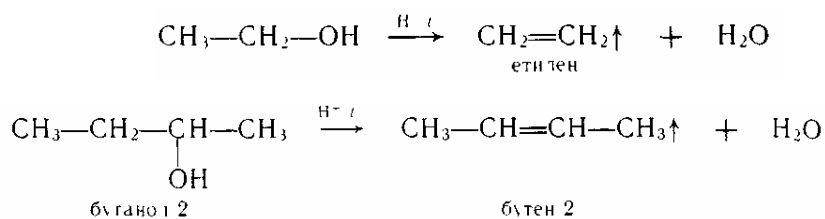
Реакція естерифікації оборотна. Для зміщення рівноваги праворуч або беруть надлишок одного з реагентів (звичайно спирту), або видаляють один з продуктів реакції. Взаємодія спиртів з карбоновими кислотами проходить в присутності каталізатора, найчастіше з концентрованою H_2SO_4 .

3) **Дегідратація спиртів.** У залежності від природи спирту та умов проведення реакція дегідратації може проходити міжмолекулярно та внутрішньомолекулярно.

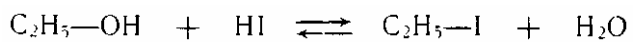
При міжмолекулярній дегідратації спиртів утворюються прості ефіри:



У результаті внутрішньомолекулярної дегідратації утворюється алкени (за правилом Зайцева):



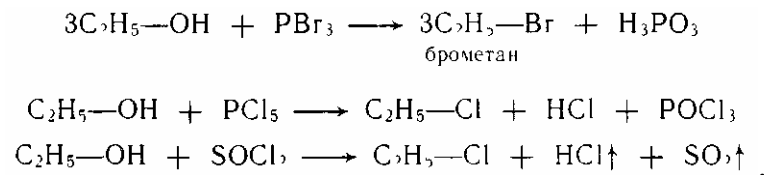
4) **Взаємодія з галогеноводневими кислотами.** Реакція є оборотною. Для зміщення рівноваги праворуч звичайно з реакційною середовища відганяють воду або галогеналкан.



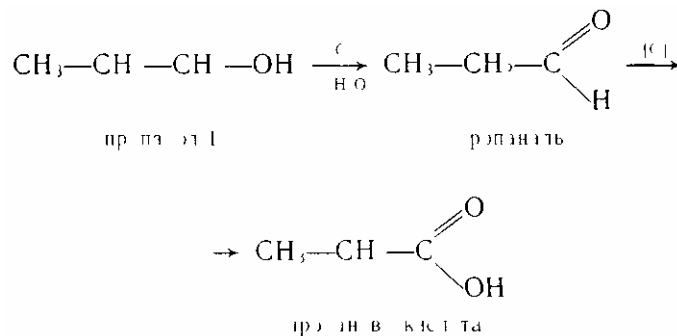
За реакційною здатністю зі спиртами галогеноводневі кислоти розташовуються в

ряд $\text{HCl} < \text{HBr} < \text{HI}$.

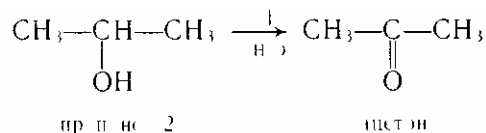
5) **Взаємодія з галогеноангідритами неорганічних кислот (PCl_3 , PBr_3 , PCl_5 , SOCl_2).**



6) **Окиснення.** Первинні, вторинні та третинні спирти по різному відносяться до дії окисників. *Первинні спирти* при окисненні спочатку утворюють альдегіди, котрі можуть окиснюватись далі перетворюючись при цьому на карбонові кислоти:



Вторинні спирти при окисненні утворюють кетони:



Третинні спирти стійкі до окиснення, проте за жорстких умов вони окиснюються з розривом карбонового скелета молекули з утворенням суміші кетонів та карбонових кислот. Як окисники для окиснення спиртів використовують хром (VI) оксид, калій дихромат в сульфатній кислоті (хромова суміш), калій перманганат в сульфатній кислоті та ін.

Якісні реакції спиртів

Для визначення того, чи є спирт первинним, вторинним або третинним, використовується проба Лукаса. Вона заснована на різній швидкості взаємодії первинних, вторинних та третинних спиртів з розчином цинк хлориду в концентрованій хлоридній кислоті (реактив Лукаса). У результаті утворюється галогенопохідне вуглеводню, яке виділяється у вигляді дрібнодисперсного осаду. При взаємодії з реактивом Лукаса, третинні спирти виявляються майже одразу ж, вторинні — приблизно через п'ять хвилин, а первинні спирти при кімнатній

температурі практично не реагують.

Окремі представники

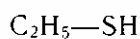
Метанол CH_3OH . Безбарвна горюча рідина з запахом, що нагадує запах етилового спирту. Отруйний, смертельна доза всередину - 25 г, менші кількості призводять до сліпоти.

Етанол $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$. Безбарвна горюча рідина з характерним запахом, змішується з водою в будь яких співвідношеннях. Широко використовується як сировина та розчинник в органічному синтезі, в фармації та медицині (виготовлення настоянок екстрактів, розчинів), як знезаражуючий засіб.

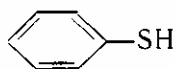
ТІОЛИ

Тіолами називають похідні вуглеводнів, в молекулах яких один або декілька атомів Гідрогену заміщені меркаптогрупою —SH .

Меркаптогрупу ще називають тіольною, або сульфгідрильною, групою. Тіоли можна також розглядати як тіоаналоги гідроксильних похідних вуглеводнів, у молекулах котрих атом Оксигену групи —OH замінений на атом Сульфуру. Для сполук цього класу вживають ще назву меркаптани. Тіоли, у яких меркаптогрупа зв'язана з аліфатичним радикалом, називають тіоспиртами, а з ароматичним радикалом — тіофенолами:

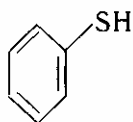
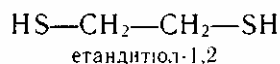
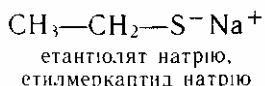
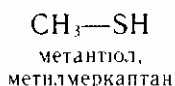


тіоспирт

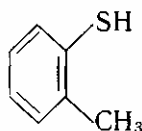


тіофенол

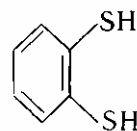
Номенклатура тіолів аналогічна номенклатурі гідроксильних похідних з тою лише різницею, що замість суфікса **-ол** використовується суфікс **-тіол** або замість префікса **гідрокси-** застосовується префікс **меркапто-**, наприклад:



меркаптобензол,
тіофенол



2-мети.тіофенол



1,2-димеркаптобензол

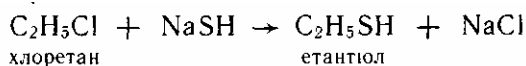
Тіоли, за виключенням метантіолу, — рідкі або тверді речовини. Як правило, їх температури плавлення та кипіння нижчі, ніж у гідроксіаналогів, що пов'язане з меншою електронегативністю атома Сульфуру у порівнянні з Оксигеном і відповідно — меншою схильністю до утворення водневих зв'язків. З цієї ж причини тіоли гірше

розчиняються у воді, ніж спирти та феноли. Як правило, меркаптани отруйні та мають надзвичайно неприємний запах.

Способи добування

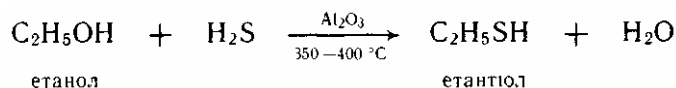
1) *Взаємодія галогеноалканів з гідросульфідами лужних металів.*

При дії на первинні та вторинні галогеналкани калій або натрій гідрогенсульфіду утворюються тіоспирти:



З третинними галогеналканами ця реакція не йде через те, що у даному випадку переважає процес елімінування.

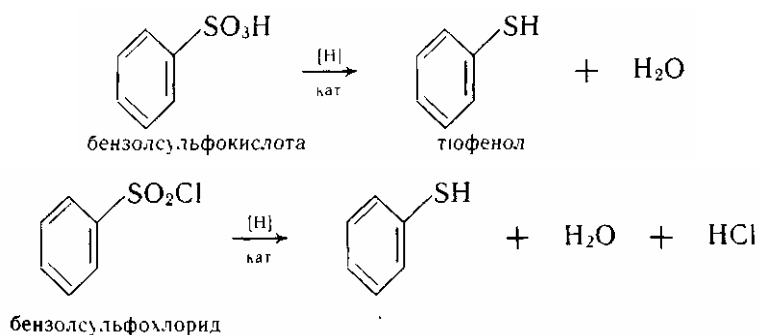
2) *Взаємодія спиртів з гідроген сульфідом.* При обробці спиртів гідроген сульфідом у присутності каталізатора Al_2O_3 при температурі 350-400 °C утворюються тіоспирти:



В реакцію вступають тільки первинні спирти.

3) *Відновлення аренсульфокислот і аренсульфонілхлоридів.*

При відновленні аренсульфокислот і аренсульфонілхлоридів утворюються тіофеноли. Як відновлювачі використовують цинк у розчині сірчаної кислоти або літій алюмогідрид LiAlH_4 :

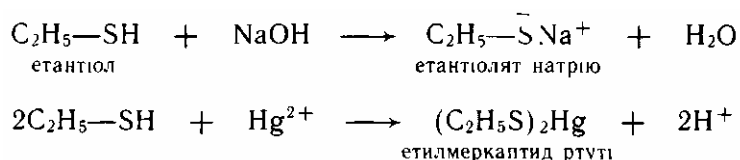


Хімічні властивості

За хімічними властивостями тіоли багато в чому схожі з гідроксильними похідними вуглеводнів. Особливості їх хімічної поведінки зумовлені зменшенням міцності зв'язку S—H у порівнянні зі зв'язком O—H в спиртах і фенолах, тому тіоли виявляють сильніші кислотні властивості, ніж відповідні їм гідроксіаналоги. Реакції тіолів в основному зумовлені іонізацією зв'язку S—H і нуклеофільними властивостями атома Сульфору.

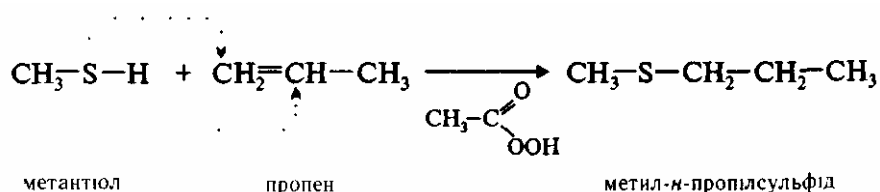
1) *Утворення тіолятів (меркаптидів).* Тіоли, як сильніші кислоти, ніж аналогічні O—H кислоти, легко утворюють солі — тіоляти (меркаптиди) не тільки з

лужними металами, але і з іонами важких металів:

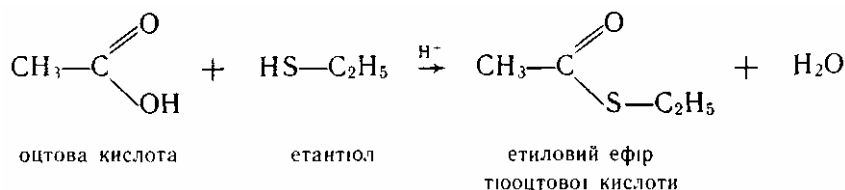


На цій властивості тіолів ґрунтується їх застосування в медицині як антидотів при отруєнні важкими металами.

2) *Взаємодія тіолів з алкенами.* В присутності пероксидів або під дією УФ-випромінювання тіоли приєднуються до алкенів за місцем розриву подвійного зв'язку з орієнтацією проти правила Марковникова. Реакція проходить за механізмом A_R :

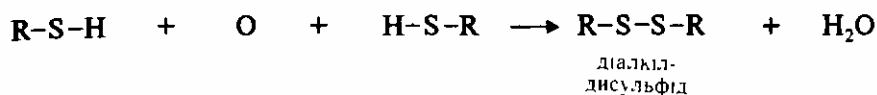


3) *Ацилування тіолів.* Реакція тіолів з карбоновими кислотами каталізується сильними кислотами та приводить до утворення тіоефірів карбонових кислот:

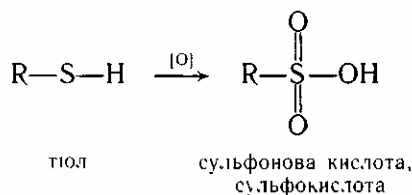


Ця реакція аналогічна реакції етерифікації карбонових кислот і спиртів.

4) *Окиснення тіолів.* На відміну від спиртів, тіоли окислюються не по атому Карбону, а по атому Сульфуру. Продукти реакції залежать від умов окиснення. При окисненні за м'яких умов (дія таких окисників, як H_2O_2 , CuCl_2 та ін.) утворюються діалкілдісульфіди:



При окисненні сильними окисниками (KMnO_4 , HNO_3 або HOI) утворюються сульфокислоти:

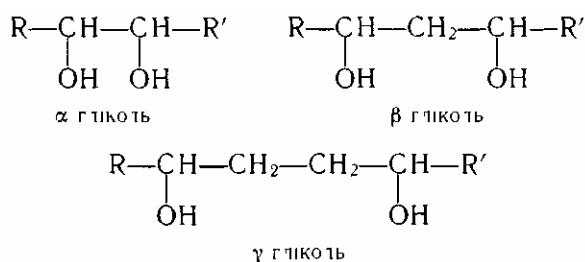


ДВО-, ТРЬОХ- І ПОЛІАТОМНІ СПИРТИ

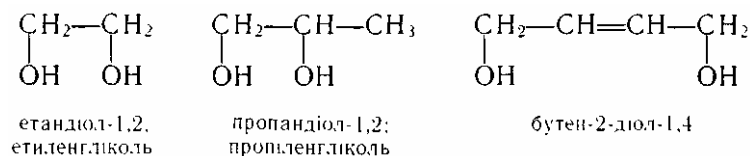
Двоатомні спирти (містять дві гідроксильні групи) називають діолами або

гліколями. В залежності від положення гідроксильних груп у карбоновому ланцюзі гліколі поділяють на:

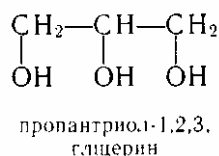
- 1) α -гліколі (гідроксильні групи знаходяться при сусідніх карбонівих атомах, тобто в положеннях 1, 2),
- 2) β -гліколі (-ОН групи в положеннях 1, 3),
- 3) γ -гліколі (групи -ОН в положеннях 1, 4).



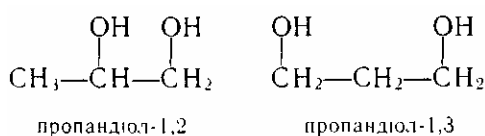
За систематичною номенклатурою ІЮПАК назви гліколів утворюють від назви відповідного вуглеводню, додаючи суфікс **-діол** та вказуючи положення гідроксильних груп у карбоновому ланцюзі. За радикало-функціональною номенклатурою назви α -гліколів утворюють від назви відповідного двовалентного радикала, до якої додають суфікс **-гліколь**:



Трьохатомні спирти (містять три гідроксильні групи) називають **тріолами** або **гліцерилами**. За замісничовою номенклатурою назви триатомних спиртів утворюють додаванням до назви відповідного вуглеводню суфікса **-тріол**:



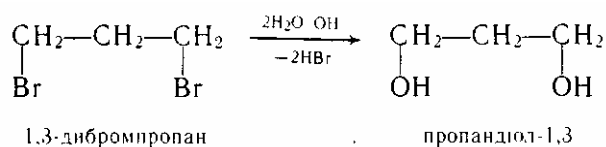
Структурна ізомерія дво-, три- та поліатомних спиртів зумовлена різною будовою вуглецевого скелета, різним розміщенням гідроксильних груп



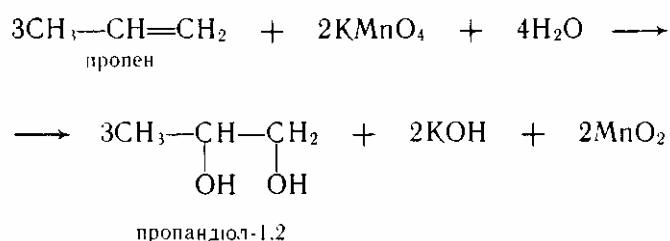
Способи добування дво-, трьох- та поліатомних спиртів

Їх можна добути тими самими способами, що і одноатомні спирти,

використовуючи як вихідні речовини дифункціональні похідні. Наприклад, гідролізом дигалогенопохідних, які містять атоми галогенів при різних атомах Карбону, добувають гліколі:



Крім того, існує ряд специфічних способів добування. Так, для добування α -гліколів використовують гідроксилювання алкенів. Цю реакцію проводять, діючи на алкени водним розчином калій перманганату на холододу (реакція Вагнера):



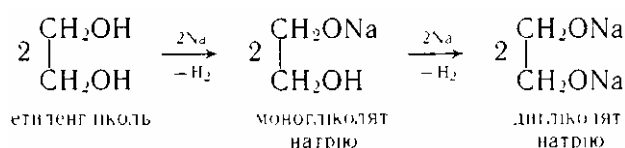
Фізичні властивості

Нижчі члени гомологічного ряду діолів являють собою в'язкі рідини, вищі — кристалічні речовини. Триатомні спирти — в'язкі рідини або тверді речовини, що важко кристалізуються.

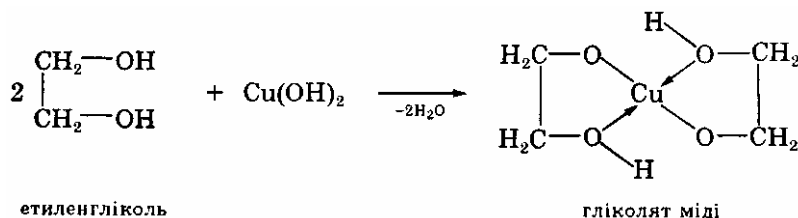
Хімічні властивості

Двоатомні спирти вступають у ті самі реакції, що і одноатомні, з тою лише різницею, що вони можуть проходити за участю одної або двох гідроксильних груп. Ще більше різноманіття продуктів можливе для реакцій за участю триатомних спиртів.

1) **Утворення алкоголятів.** Гліколі є сильнішими ОН-кислотами, ніж одноатомні спирти. Підвищення кислотних властивостей гліколів зв'язане з електроноакцепторним впливом гідроксильних груп. При взаємодії з активними металами безводні гліколі утворюють неповні та повні гліколяти:

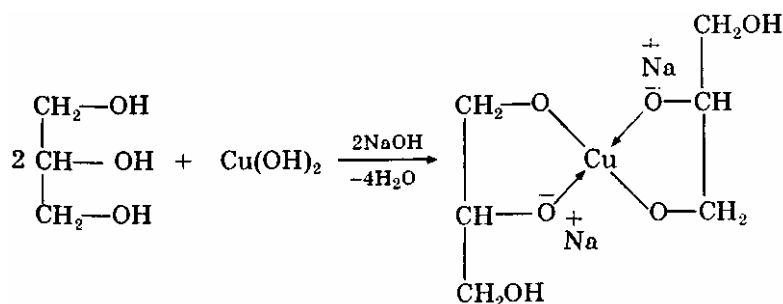


З купрум (II) гідроксидом гліколі утворюють гліколят міді — комплексну сполуку синього кольору:



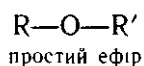
Зі збільшенням числа гідроксильних груп у молекулі кислотні властивості сполуки посилюються. Так, гліцерол має більш виявлені кислотні властивості, ніж етиленгліколь. У водному розчині лугу гліцерол легко утворює моногліцерати $[\text{HOCH}_2\text{—CH(ONa)—CH}_2\text{OH}]$. При взаємодії з купрум (II) гідроксидом гліцерол утворює купрум (II) гліцерат (розчин синього кольору). Висока розчинність гліцератів у воді пояснюється їх комплексною будовою.

Якісна реакція на гліцерол:

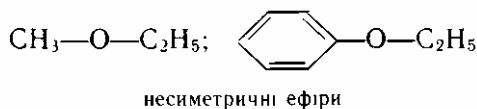
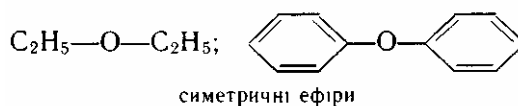


ЕТЕРИ (ПРОСТІ ЕФІРИ)

Етери можна розглядати як похідні спиртів, енолів і фенолів, які утворюються в результаті заміщення атома Гідрогену гідроксильної групи вуглеводневим залишком:

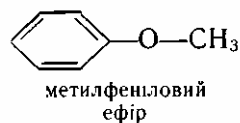
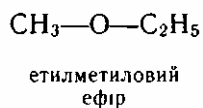
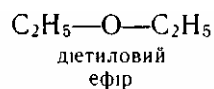
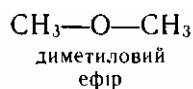


Радикали у етерах можуть бути однаковими (симетричні етери) або різними (несиметричні або змішані етери):

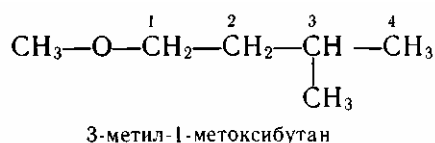
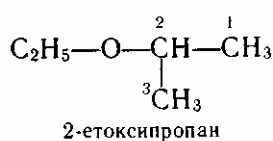


Номенклатура та ізомерія

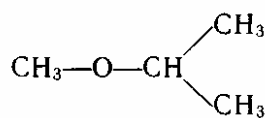
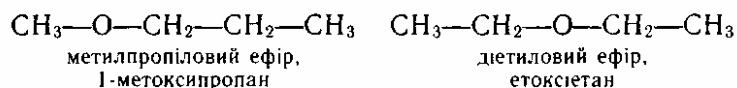
Назви етерів за радикало-функціональною номенклатурою звичайно утворюють з назв вуглеводневих радикалів, зв'язаних з Оксигеном, та суфікса **-овий ефір**:



У замісниковій номенклатурі ІЮПАК етери розглядають як похідні вуглеводнів, у котрих один з атомів Гідрогену заміщений на алкоксигрупу (RO—). За родоначальну структуру береться складніший за структурою радикал:



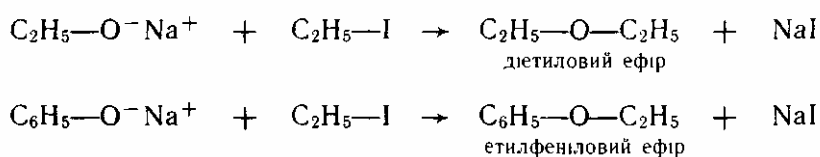
Ізомерія етерів зумовлена ізомерією радикалів, зв'язаних з Оксигеном:



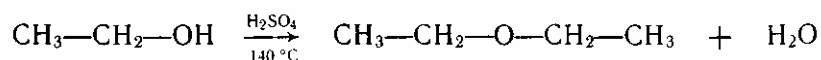
ізопропілметиловий ефір,
2-метоксипропан

Способи добування

1) *Взаємодія алкоголятів і фенолятів з галогеноалканами:*



2) *Міжмолекулярна дегідратація спиртів.* При нагріванні спиртів у присутності концентрованої H_2SO_4 або інших водовіднімаючих засобів утворюються етери:

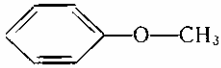
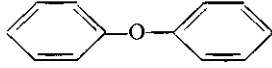


Фізичні властивості

Діалкілові ефіри - це безбарвні рідини зі своєрідним «ефірним» запахом і відносно низькими у порівнянні з відповідними спиртами температурами кипіння. Алкіларилові та діарилові ефіри є безбарвними рідинами або кристалічними речовинами з приємним запахом (табл.). Молекули етерів не утворюють

міжмолекулярні водневі зв'язки.

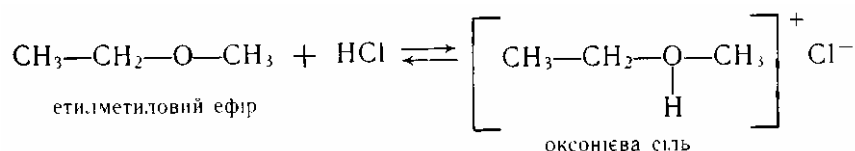
Фізичні характеристики деяких простих ефірів

Сполука	Температура, °C	
	плав.лення	кипіння
$\text{CH}_3\text{—O—CH}_3$	–138,5	–23,7
$\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—O—CH}_2\text{—CH}_3$	–116,3	34,6
$\text{CH}_3\text{—CH}_2\text{—O—CH=CH}_2$	—	36
	—	155
	26	259

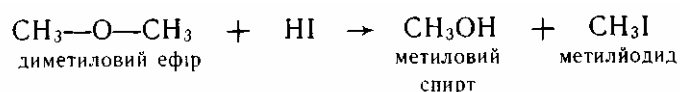
Хімічні властивості

У хімічному відношенні етери є досить інертними речовинами. Розведені мінеральні кислоти та луги на холоді з ними не реагують. За рахунок наявності на атомі Оксигену неподілених пар електронів, етери виявляють слабкі основні властивості. Під дією йодидної та концентрованої сульфатної кислот етери піддаються розщепленню. Реакційна здатність вінілових і арилових етерів зумовлена наявністю вуглеводневого радикала.

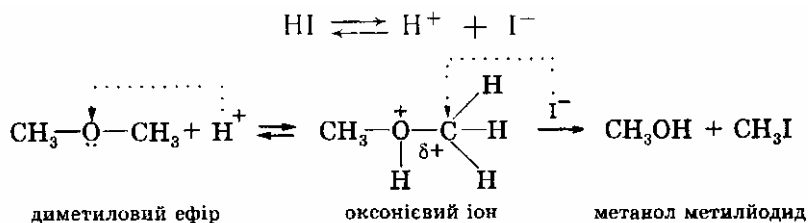
1) *Утворення оксонієвих солей.* Концентровані мінеральні кислоти (HCl , H_2SO_4 , HNO_3 та ін.) утворюють з етерами оксонієві солі. Протон кислоти приєднується до Оксигену етеру за рахунок неподіленої пари електронів атома Оксигену:



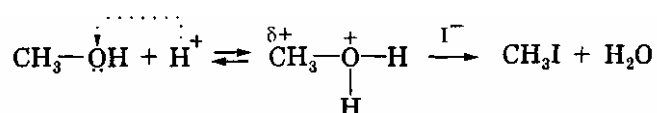
2) *Реакція розщеплення етерів (ацидоліз):* реакція з йодидною кислотою. Етери розкладаються концентрованою HI вже на холоді з утворенням алкілйодиду та спирту:



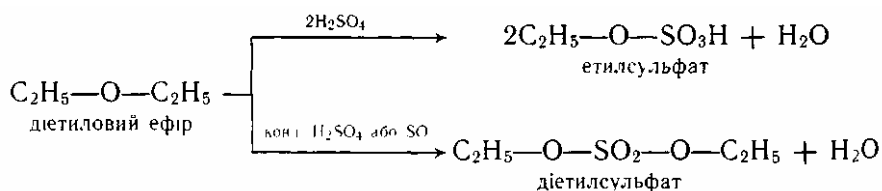
Реакція розщеплення диметилового ефіру HI починається з утворення оксонієвого іона, котрий потім піддається атаці нуклеофілом:



Якщо реакція ведеться при нагріванні, то утворюється друга молекула метилйодиду:



б) *Реакція з концентрованою сульфатною кислотою.* Взаємодія з концентрованою H_2SO_4 приводить до розщеплення етерів. Реакція приводить до утворення естерів сульфатної кислоти:



3) *Окиснення етерів.* При тривалому стоянні на повітрі етери окиснюються з утворенням вибухонебезпечних гідропероксидів R-O-OH і пероксидів R-O-O-R . Тому перегонку ефірів не можна вести досуха через небезпеку вибуху. Для руйнування пероксидів ефір обробляють відновлювачем, який розкладає пероксид. Зберігають вільні від пероксидів ефіри над металічним натрієм або гідридом кальцію.

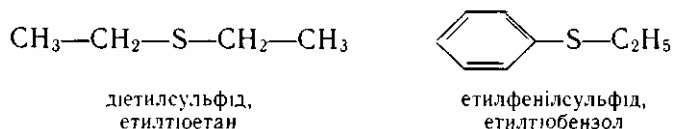
Діетиловий ефір (етоксиетан) $\text{C}_2\text{H}_5-\text{O}-\text{C}_2\text{H}_5$.

Безбарвна, летка, легкозаймиста рідина зі специфічним запахом (т. кип. $36,5^\circ\text{C}$), яка утворює з повітрям вибухову суміш. Змішується з більшістю органічних розчинників, не змішується з водою, значно легший останньої. Широко застосовується як розчинник. Важливе застосування знайшов у медицині як препарат для загального наркозу. При дії сонячного світла на повітрі він легко окиснюється з утворенням оцтового альдегіду, гідропероксиду ($\text{CH}_3-\text{CHOH}-\text{OOH}$), пероксиду ($\text{CH}_3-\text{CHOH}-\text{O}-\text{O}-\text{CHOH}-\text{CH}_3$) та інших досить отруйних речовин, присутність яких неприпустима в ефірі для наркозу.

СУЛЬФІДИ

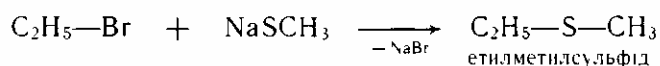
До сульфідів (тіоефірів) відносять тіоаналоги етерів загальної формули $\text{R}-\text{S}-$

R'. Наприклад:

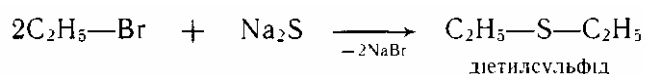


Способи добування

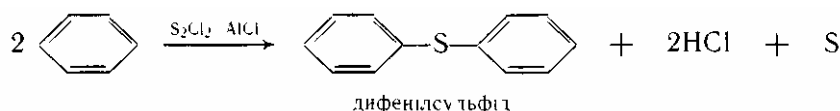
1) Алкілювання тіолятів галогеноалканами. Цей метод аналогічний синтезу простих ефірів за Вільямсоном:



Симетричні сульфідів добувають дією натрій сульфіді на галогеноалкани:



2) Взаємодія галогенідів Сульфуру з аренами. Для добування діарилсульфідів використовують реакцію електрофільного заміщення в аренах. Як електрофільні реагенти використовують галогеніди Сульфурк у присутності кислот Льюїса:

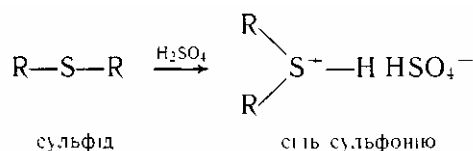


Сульфідів являють собою безбарвні речовини з неприємним запахом. Вони практично нерозчинні у воді.

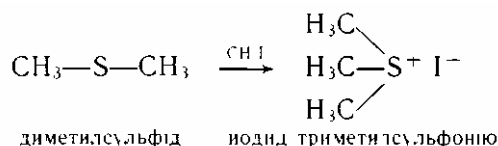
Хімічні властивості

Сульфідів за своїми хімічними властивостями багато в чому нагадують етери, проте для них характерні також особливості, пов'язані з більшою поляризованістю атома сірки у порівнянні з атомом Оксигену.

1) Утворення солей сульфонію. Сульфідів, як і етери, є слабкими основами. Тому вони здатні протонуватися в кислому середовищі. Наприклад, у концентрованій сульфатній кислоті утворюються солі сульфонію:

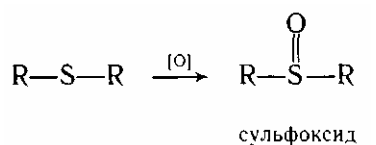


2) Алкілювання сульфідів. Сульфідів порівняно легко реагують з галогеноалканами з утворенням досить стабільних галогенідів триалкілсульфонію:

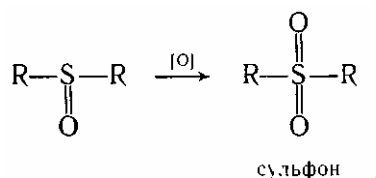


3) Окиснення сульфідів. Продукти окиснення сульфідів можуть бути різними, у

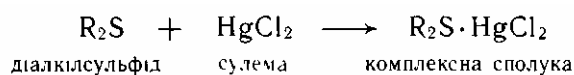
залежності від окислювачів, що використовуються, та умов проведення реакції. Так, при окисненні сульфідів йодидною кислотою при 0 °С утворюються сульфоксиди:



Подальше окиснення сульфоксидів приводить до сульфонів:



4) *Реакція з солями важких металів.* Сульфіди легко реагують з солями важких металів з утворенням комплексів, наприклад:



Ця реакція застосовується в аналізі для ідентифікації сульфідів. Крім того, на цій реакції ґрунтується використання деяких сульфідів як антидотів при отруєнні солями важких металів.

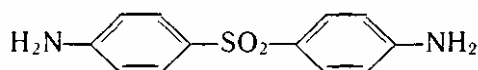
Окремі представники. Застосування

Диметилсульфід $\text{CH}_3\text{-S-CH}_3$. Являє собою безбарвну летку рідину з неприємним запахом. Добувають у присутності каталізатора з метанолу та гідроген сульфїду. Використовують для виробництва диметилсульфоксиду.

Іприт (β, β' -дихлордіетилсульфід) $\text{Cl-CH}_2\text{-CH}_2\text{-S-CH}_2\text{-CH}_2\text{-Cl}$. Безбарвна кристалічна речовина, погано розчинна у воді, добре — в органічних розчинниках (т. кип. 157 °С). Технічний іприт являє собою бурувату рідину з запахом гірчиці. Надзвичайно отруйний. Це бойова отруйлива речовина (БОР) шкірнонаривної та загальнотоксичної дії, протоплазматична отрута. Як БОР іприт був вперше застосований Німеччиною у 1917 р. біля бельгійського міста Іпр (звідки і назва — іприт) проти англо-французьких військ. Смертельна концентрація іприту при попаданні на шкіру 70 мг/кг. Як захисні засоби застосовують протигаз і спецодяг. Для дегазації використовують хлоруючі та окислюючі агенти.

Діафенілсульфон (4,4'-діамінодіфенілсульфон).

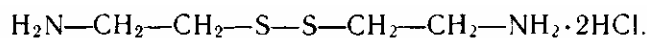
Застосовується у медицині як лікарський препарат для лікування лепри (проказа)



Димексид (диметилсульфоксид, ДМСО) $(\text{CH}_3)_2\text{S}^+\text{-O}^-$. Безбарвна рідина (т. кип. 189 °С). Ефективний органічний розчинник, який широко використовується в

органічному синтезі, промисловості. Застосовується як лікарський препарат з протизапальними, знеболюючими і антимікробними властивостями. Головним чином використовується для зовнішнього застосування (примочки, мазі, розчини та ін.).

Дигідрохлорид цистаміну [дигідрохлорид б і с-(β-аміноетил) дисульфідру]

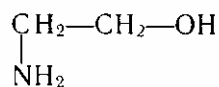


Знайшов застосування як лікарський препарат для профілактики променевої хвороби.

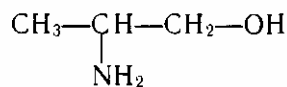
АМІНОСПИРТИ

Аміноспиртами називають похідні вуглеводнів, молекула яких містить аміногрупу (N-алкіл- або N,N-діалкіламіногрупу) та спиртовий гідроксил.

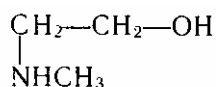
Стійкими є аміноспирти, у котрих аміногрупа та спиртовий гідроксил розміщені при різних атомах Карбону. Для аміноспиртів найчастіше застосовують **замісникову номенклатуру**, згідно з якою їх називають як похідні спиртів, що містять як замісник аміногрупу. Положення аміногрупи вказують цифрами або буквами грецького алфавіту.



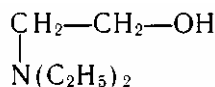
2-аміноетанол,
β-аміноетиловий спирт



2-амінопропанол-1,
β-амінопропіловий спирт

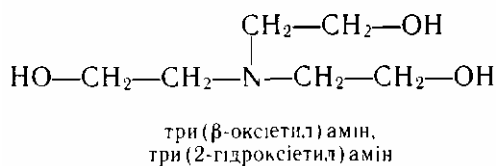
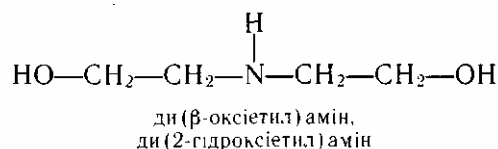


2-N-метиламіноетанол



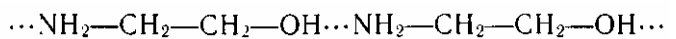
2-N,N-діетиламіноетанол

Якщо молекула аміноспирту містить у своєму складі дві або три гідроксіалкільні групи, зв'язані через атом Нітрогену, у цьому випадку за основу береться назва аміну



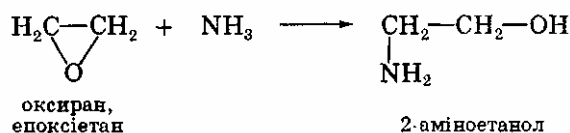
Ізомерія спиртів зумовлена тими самими причинами, що і у дизаміщених вуглеводнів.

Аміноспирти являють собою асоційовані сполуки, у яких міжмолекулярні водневі зв'язки утворені за участю аміногруп і спиртових гідроксилів:

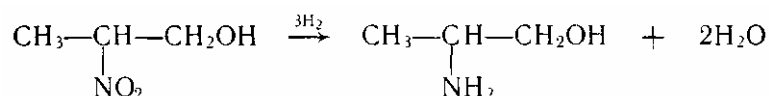


Способи добування

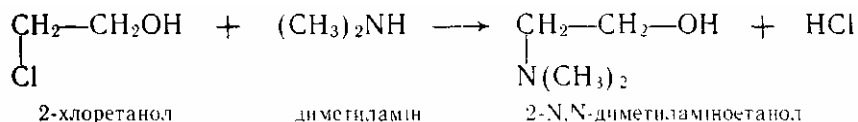
1) Приєднання амоніаку або амінів до α -окисей. Одним з найпоширеніших способів добування аміноспиртів є реакція розкриття α -окисного циклу амоніаком або амінами:



2) Відновлення нітроспиртів. При відновленні відповідних нітроспиртів утворюються аміноспирти:



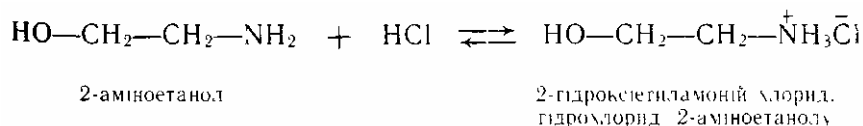
3) Взаємодія галогеновмісних спиртів з амоніаком або амінами:



Хімічні властивості

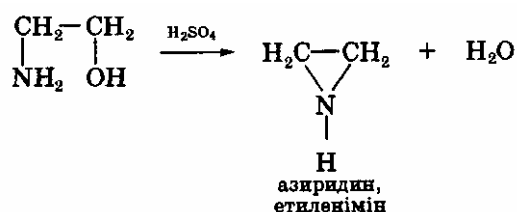
Аміноспирти відносяться до біфункціональних сполук, що виявляють властивості спиртів та амінів.

Як основи аміноспирти утворюють солі з мінеральними кислотами:

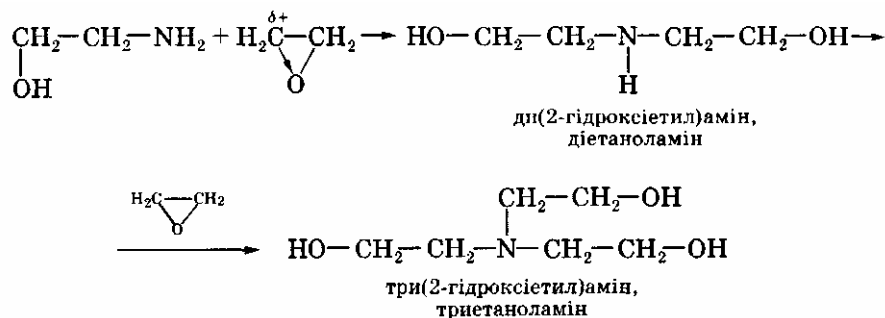


Наявність гідроксильної групи, що виявляє електроноакцепторні властивості, приводить до деякого зменшення основності аміноспиртів. Зі збільшенням числа метиленових груп між спиртовим гідроксилем і аміногрупою цей вплив слабшає.

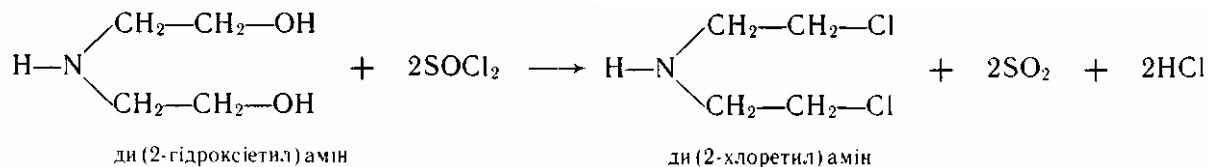
Аміноспирти, що містять аміногрупу та спиртовий гідроксил при сусідніх атомах Карбону, у разі нагрівання з сульфатною кислотою відщеплюють молекулу води, утворюючи гетероциклічні структури:



Виявляючи нуклеофільні властивості, аміноспирти взаємодіють з епоксидами з утворенням відповідних ди- та тризаміщених похідних:



При обробці аміноспиртів тіонілхлоридом SOCl_2 утворюються галогеновмісні аміни:



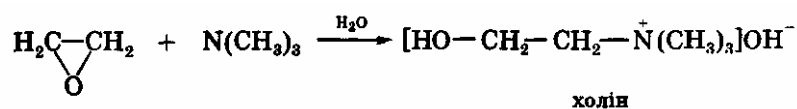
З три (2-гідроксіетил) аміну при взаємодії з SOCl_2 утворюється $\text{N}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl})_3$ — три (2-хлоретил)амін — азотистий іприт, сполука, що чинить шкірно-наривну дію, бойова отруйлива речовина.

Окремі представники

Коламін (2-аміноетанол) $\text{H}_2\text{N—CH}_2\text{—CH}_2\text{—OH}$. В'язка гігроскопічна рідина (т. кип. 171°C), добре розчинна у воді. Водний розчин коламіну має сильнолужну реакцію. Коламін входить до складу складних ліпідів. Утворюється при розщепленні фосфатидів.

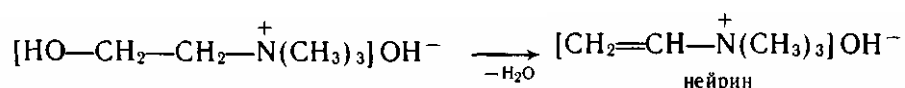
Холін [2-(гідроксіетил)триметиламонію гідроксид] $[\text{HO—CH}_2\text{—CH}_2\text{—N}^+(\text{CH}_3)_3]\text{OH}^-$. Безбарвна кристалічна речовина (т. пл. 180°C). Холін міститься в тваринних тканинах, рослинах і мікроорганізмах.

Синтетично холін можна добути дією триметиламіну на оксиран у присутності води:



Холін необхідний для життєдіяльності людини та тварин. Нестача холіну може викликати жирове переродження печінки та її цироз. Він відноситься до вітамінів групи В, бере участь у транспорті жирів і метаболізмі білків та вуглеводів. З продуктів харчування найбагатші холіном м'ясо, риба, ячний жовток, соєве борошно та ін.

У процесі гниття або при кип'ятінні з баритовою водою холін піддається дегідратації з утворенням нейрину:



Нейрин відноситься до токсичних речовин.