



ΑΡΙΣΤΟΤΕΛΕΙΟ  
ΠΑΝΕΠΙΣΤΗΜΙΟ  
ΘΕΣΣΑΛΟΝΙΚΗΣ

# Γενική Οργανική Χημεία Τμήμα Φαρμακευτικής

## Αιθέρες και εποξείδια Θειόλες και θειαιαιθέρες

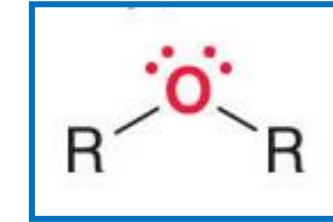
Βασίλης Δημόπουλος, γραφείο 4076  
Τμήμα Φαρμακευτικής

<https://users.auth.gr/vdem/ethers.pdf>

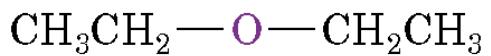
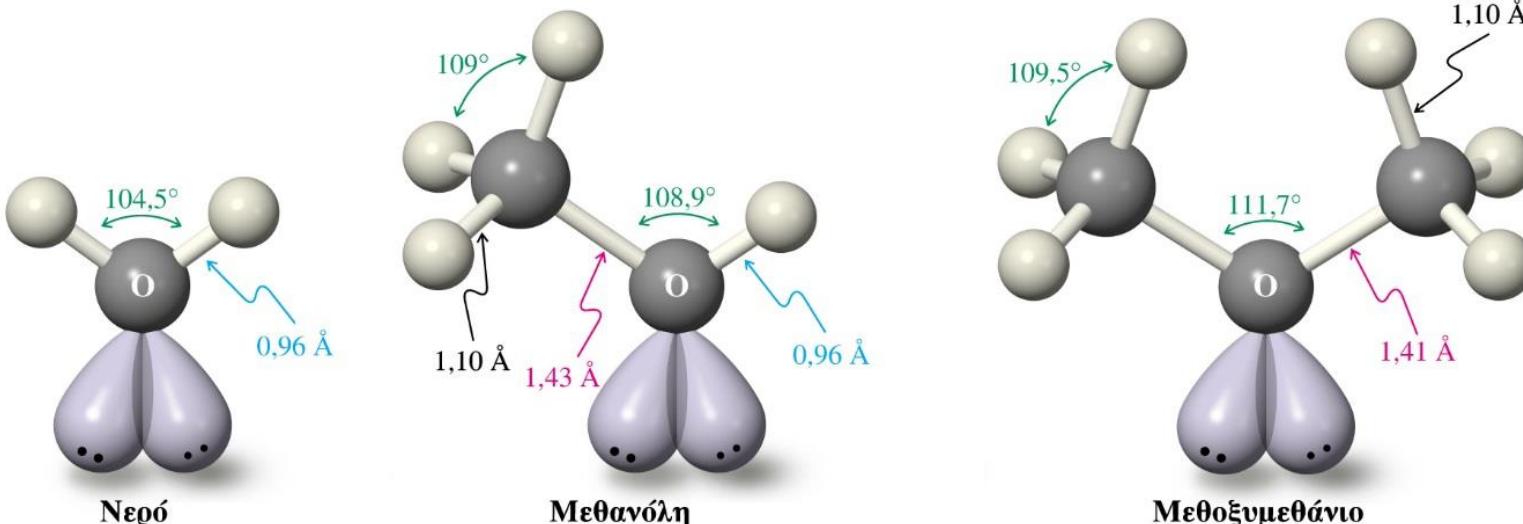
Θεσσαλονίκη 2023

# Αιθέρες

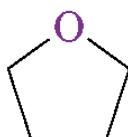
Ενώσεις με δύο ανθρακούχες ομάδες ενωμένες με οξυγόνο



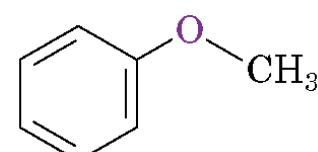
Θεωρούνται ως οργανικά παράγωγα του νερού  
και έχουν την ίδια σχεδόν γεωμετρία με το νερό  
*(γωνία υποκαταστάτων οξυγόνου)*



Διαλκυλο-αιθέρας

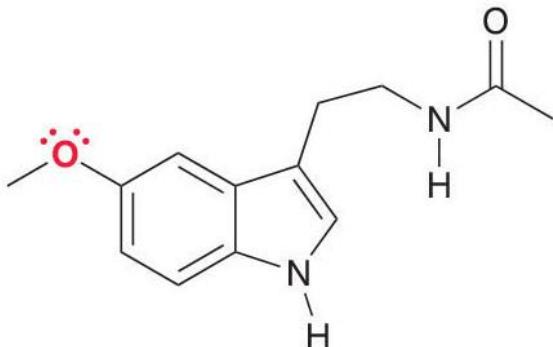


Κυκλικός αιθέρας



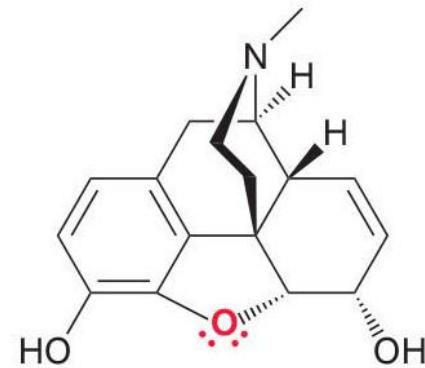
Αρωματικός αιθέρας

## ❑ Αιθέρες στη φύση



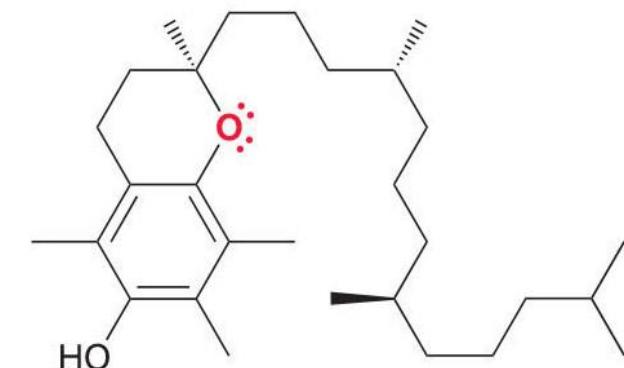
Μελατονίνη

Μια ορμόνη που πιστεύεται ότι ρυθμίζει τον κύκλο του ύπνου



Μορφίνη

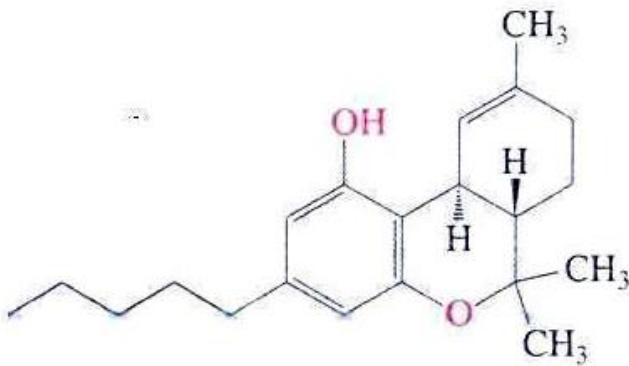
Ένα οπιοειδές αναλγητικό που χρησιμοποιείται για την αντιμετώπιση ισχυρού πόνου



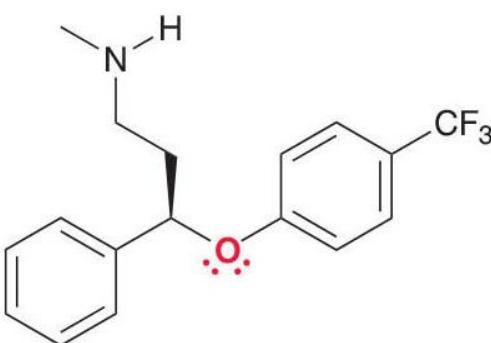
Βιταμίνη Ε

Ένα αντιοξειδωτικό

## ❑ Αιθέρες με βιολογική και φαρμακευτική δράση

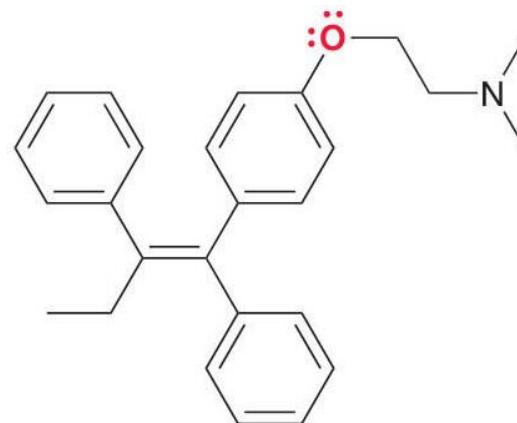


Τετραϋδροκανναβινόλη  
Κύριο δραστικό συστατικό στη μαριχουάνα (*κάνναβη*)



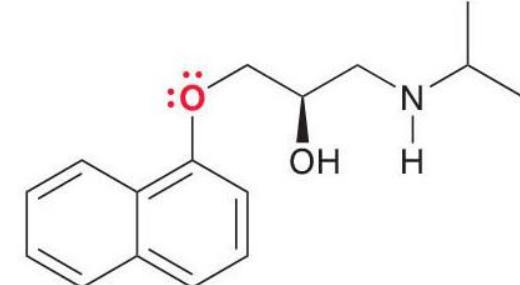
(*R*)-Φλουοξετίνη  
[(*R*)-Fluoxetine]

Ένα ισχυρό αντικαταθλιπτικό που πωλείται με το εμπορικό όνομα Prosac



Ταμοξιφαΐνη  
(Tamoxifen)

Παρεμποδίζει την ανάπτυξη ορισμένων όγκων του μαστού



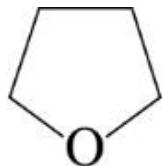
Προπανολόλη  
(Propanolol)

Χρησιμοποιείται στην αντιμετώπιση της υψηλής πίεσης

## □ Αιθέρες διαλύτες



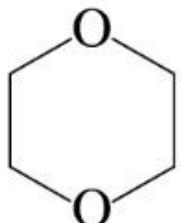
Αιθοξυαιθάνιο  
(Διαιθυλαιθέρας)



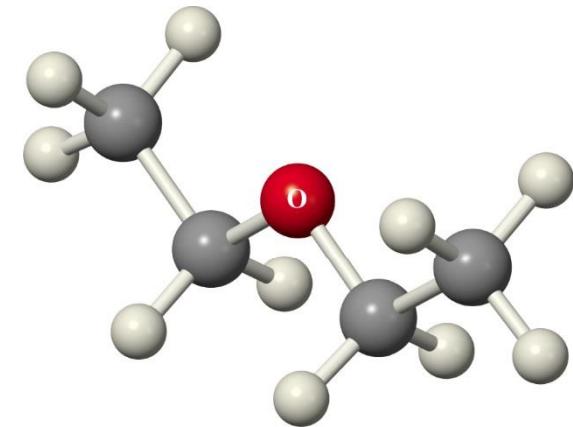
Οξακυκλοπεντάνιο  
(Τετραϋδροφουράνιο, THF)



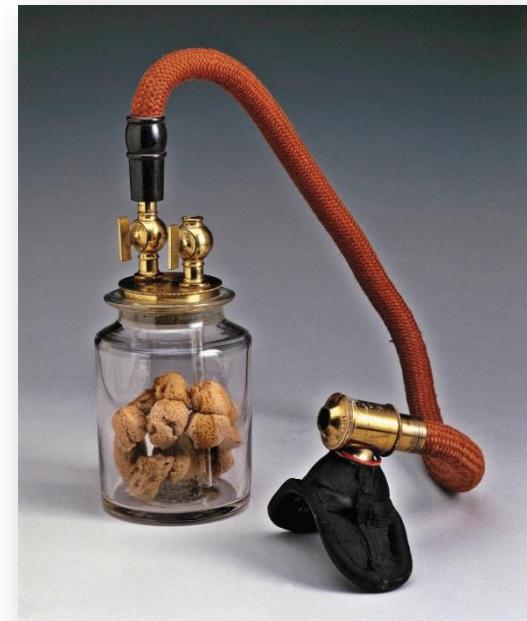
1,2-Διμεθοξυαιθάνιο  
(Διμεθυλαιθέρας της γλυκόλης, γλύμη)



1,4-Διοξακυκλοεξάνιο  
(1,4-Διοξάνιο)



Et<sub>2</sub>O: αναισθητικό



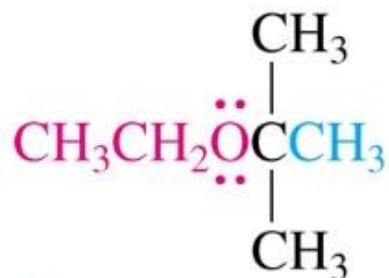
# Ονοματολογία των αιθέρων

## Ονοματολογία κατά IUPAC: Αλκοξυαλκάνια

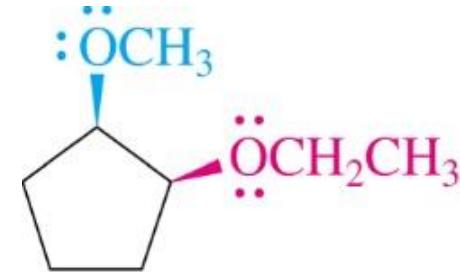
- Η αιθερική ομάδα (-OR) θεωρείται ως **αλκοξυ**-υποκαταστάτης.
- Ο μικρότερος υποκαταστάτης θεωρείται μέρος της αλκοξυ-ομάδας και ο μεγαλύτερος καθορίζει τη βασική αλυσίδα.



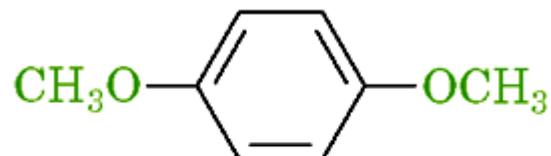
Μεθοξυαιθάνιο



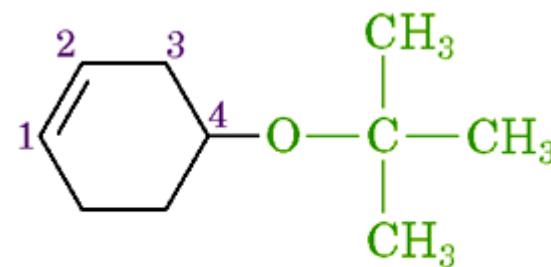
2-Αιθοξυ-2-μεθυλοπροπάνιο



cis-1-Αιθοξυ-2-μεθοξυκυκλοπεντάνιο



p-Διμεθοξυβενζόλιο



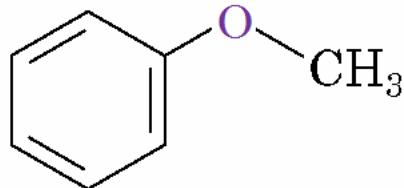
4-tert-Βουτοξυ-1-κυκλοεξένιο

# Ονοματολογία αιθέρων

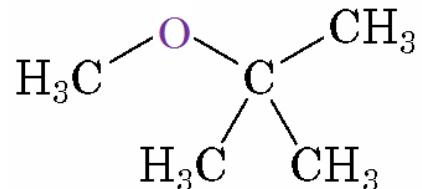
**Κοινή ονομασία** (επίσης αποδεκτή από IUPAC για απλούς αιθέρες): Τα ονόματα των δύο αλκυλομάδων (σε αλφαριθμητική σειρά) ακολουθούνται από τη λέξη **αιθέρας**



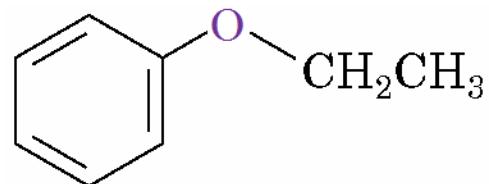
Διαιθυλο αιθέρας



Ανισόλη  
(Μεθυλο φαινυλο αιθέρας)



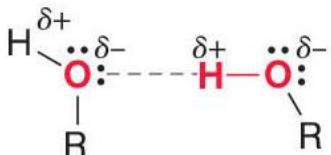
tert-Βουτυλο μεθυλο αιθέρας



Αιθυλο φαινυλο αιθέρας

## Ιδιότητες των αιθέρων

- ✓ Λόγω της απουσίας δεσμών υδρογόνου, τα σημεία ζέσεως των αιθέρων είναι χαμηλότερα από εκείνα των αντίστοιχων ισομερών αλκοολών.

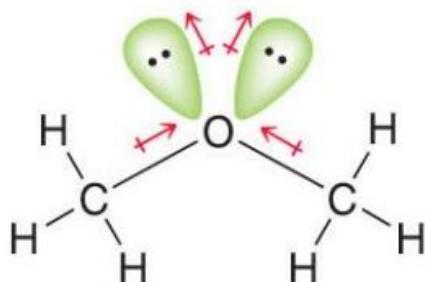


Ένας αιθέρας  
(Δέκτης δεσμού H)

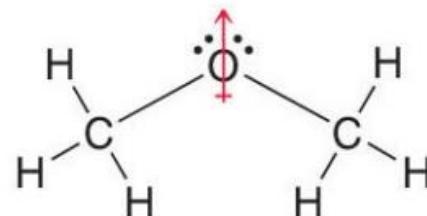
Μια αλκοόλη  
(Δότης δεσμού H)

Σημεία ζέσεως των αιθέρων και των ισομερών 1-αλκανολών				
Αιθέρας	Ονομασία	Σημείο ζέσεως (°C)	1-Αλκανόλη	Σημείο ζέσεως (°C)
$\text{CH}_3\text{OCH}_3$	Μεθοξυμεθάνιο (Διμεθυλαιθέρας)	-23,0	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$	78,5
$\text{CH}_3\text{OCH}_2\text{CH}_3$	Μεθοξυαιθάνιο (Αιθυλομεθυλαιθέρας)	10,8	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	82,4
$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_3$	Αιθοξυαιθάνιο (Διαιθυλαιθέρας)	34,5	$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH}$	117,3
$(\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2)_2\text{O}$	1-Βουτοξυβουτάνιο (Διβουτυλαιθέρας)	142	$\text{CH}_3(\text{CH}_2)_7\text{OH}$	194,5

- ✓ Μικρή διπολική ροπή λόγω της παρουσίας του ηλεκτραρνητικού οξυγόνου.

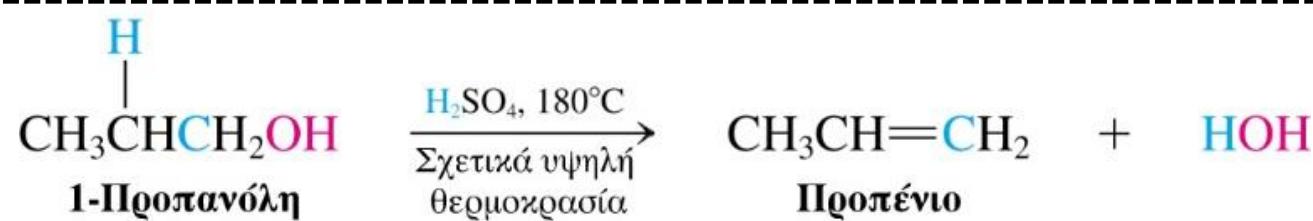
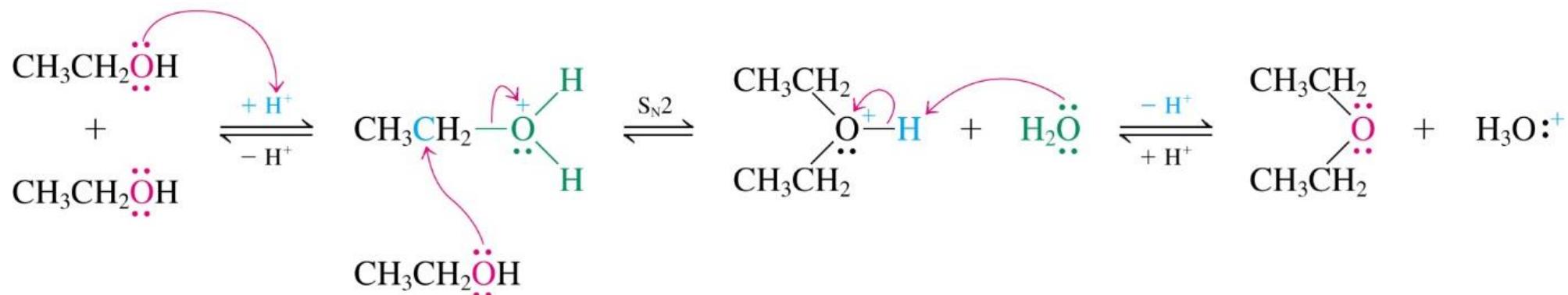


Αυτές οι μεμονωμένες διπολικές ροπές →  
παράγουν τη συνολική διπολική ροπή



# Σύνθεση αιθέρων από αλκοόλες με επίδραση ανόργανων οξέων

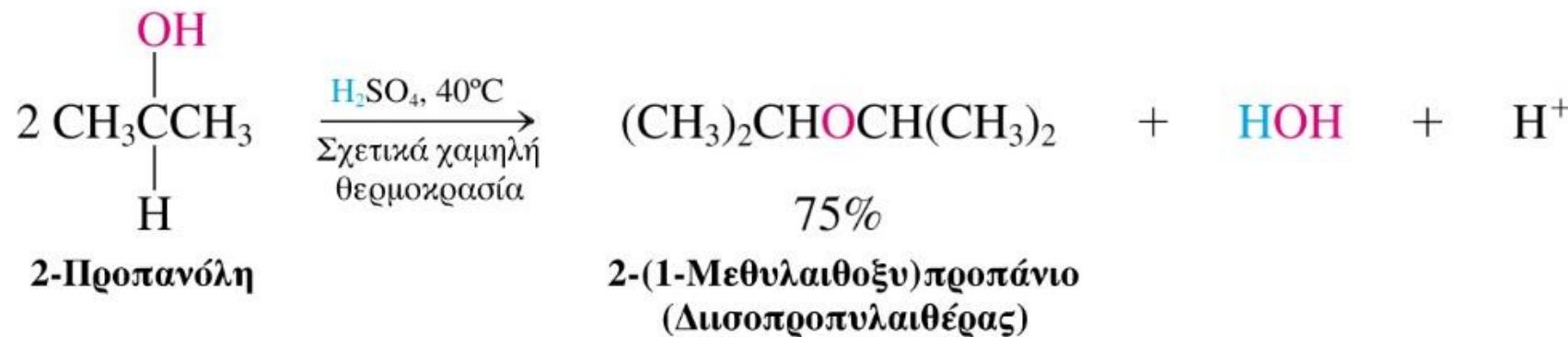
- Σύνθεση συμμετρικού αιθέρα από πρωτοταγή αλκοόλη με ισχυρό οξύ: Πρωτονίωση και  $S_N2$  υποκατάσταση
  - Χρησιμοποιούνται **ισχυρά, μη πυρηνόφιλα οξέα** (όπως  $H_2SO_4$ ,  $CF_3CO_2H$ , όχι όμως  $HX$ ) και **σε μέτριες θερμοκρασίες**.



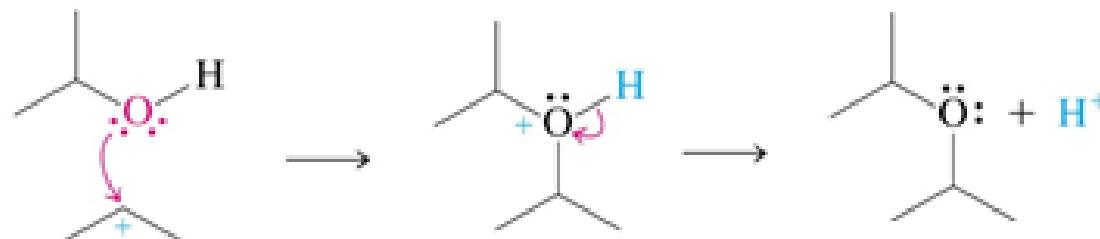
Σε υψηλότερες θερμοκρασίες συντίθενται αλκένια (ανταγωνιστική αντίδραση E1)

# Σύνθεση αιθέρων από αλκοόλες με επίδραση ανόργανων οξέων

- Σύνθεση συμμετρικού αιθέρα **από δευτεροταγή ή τριτοταγή αλκοόλη:**  
Σχηματισμός καρβοκατιόντος και παγίδευσή του από την αλκοόλη ( $S_N1$  υποκατάσταση)

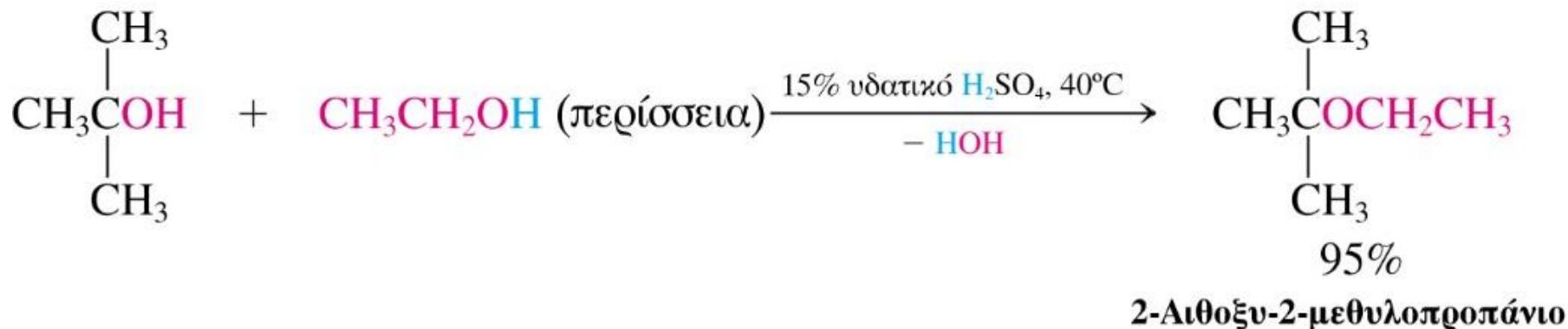


Μηχανισμός αντίδρασης  $S_N1$   
σχηματισμού αιθέρα από  
δευτεροταγή αλκοόλη



## Σύνθεση αιθέρων από αλκοόλες με επίδραση ανόργανων οξέων

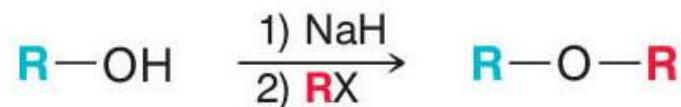
- Σύνθεση μικτού αιθέρα από τριτοταγή αλκοόλη



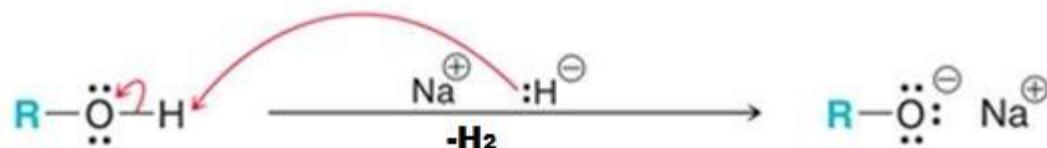
- Μεγάλη απόδοση προϊόντος, παρουσία αραιού οξέος, όταν ο μικτός αιθέρας περιέχει έναν τριτοταγή και έναν πρωτοταγή ή δευτεροταγή άνθρακα.
- Το ταχύτερα σχηματιζόμενο τριτοταγές καρβοκατιόν παγιδεύεται από την άλλη αλκοόλη.

# Σύνθεση αιθέρων κατά Williamson (R: αλειφατικό)

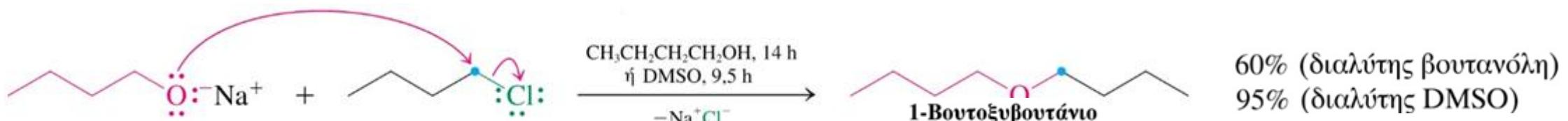
Περιλαμβάνει μια διαδικασία δύο σταδίων:



1) Σχηματισμός αλκοξειδίου εκ των προτέρων:

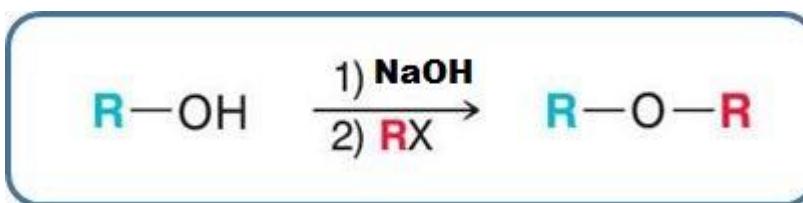


2) Υποκατάσταση  $S_N2$

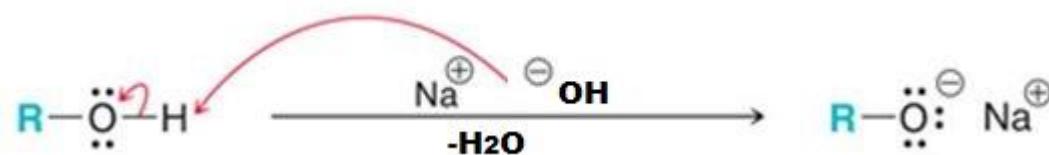


## Σύνθεση αιθέρων κατά Williamson ( R: αρωματικό)

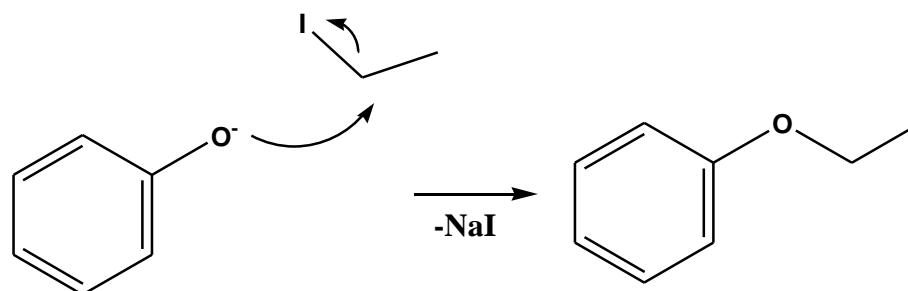
Περιλαμβάνει μια διαδικασία δύο σταδίων:



- 1) Σχηματισμός αλκοξειδίου εκ των προτέρων:



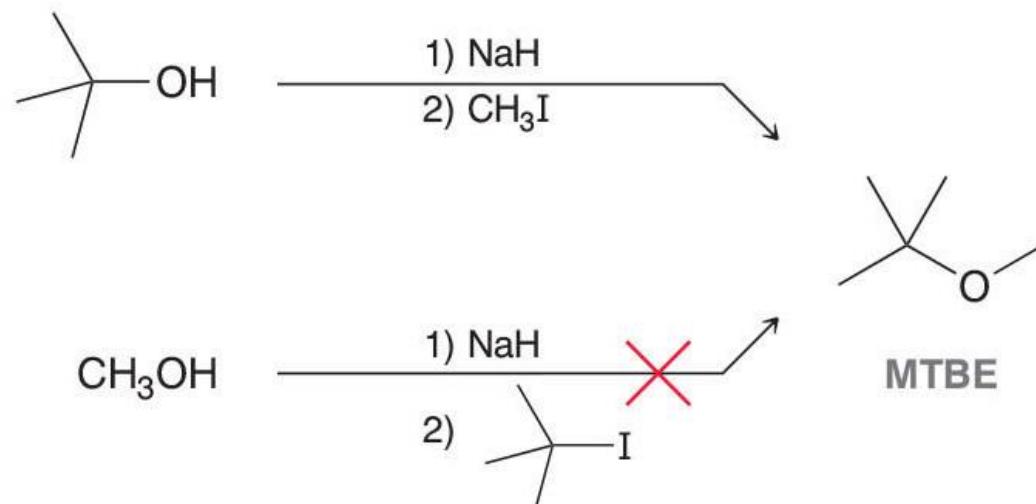
- 2) Υποκατάσταση  $S_N2$



# Σύνθεση αιθέρων κατά Williamson

## Αντίδραση τύπου $S_N2$ , γενικά χαρακτηριστικά:

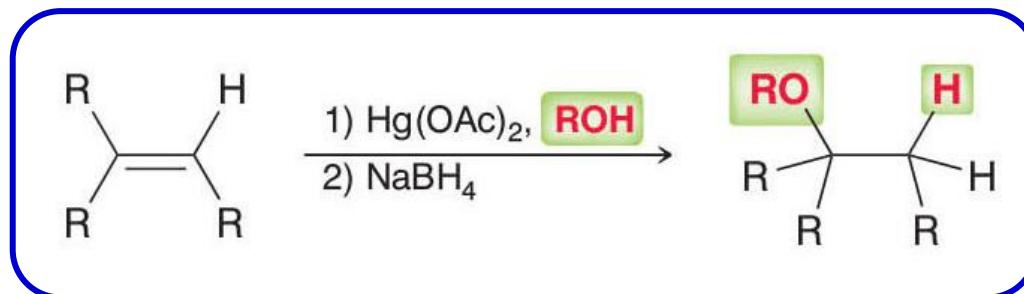
- Καλύτερα υποστρώματα τα πρωτοταγή αλογονοαλκάνια και οι τοσυλεστέρες.
- Μικτοί αιθέρες παρασκευάζονται από το **περισσότερο παρεμποδισμένο αλκοξείδιο** και το **λιγότερο παρεμποδισμένο αλκυλαλογονίδιο**.
- Η ταυτόχρονη παρουσία **υδροξυλίου** και ενός **αλογόνου** σε κατάλληλες θέσεις στο ίδιο μόριο οδηγεί σε **κυκλικούς αιθέρες** που σχηματίζονται ιδιαίτερα εύκολα όταν προκύπτουν 3-, 5- και 6-μελείς δακτύλιοι.
- Σχετικές ταχύτητες σχηματισμού κυκλικών αιθέρων:  $k_3 \geq k_5 > k_6 > k_4 \geq k_7 > k_8$   
 $k_n = \text{reaction rate}, n = \text{ring size}$
- Ανταγωνισμός με αντιδράσεις απόσπασης  $E_2$



# Σύνθεση αιθέρων από αλκένια

## □ Αλκοξ-υδραργύρωση / αφυδραργύρωση

Στη γνωστή αντίδραση ενυδάτωσης αλκενίων, αν αντί για νερό χρησιμοποιήσουμε μια αλκοόλη ως πυρηνόφιλο, τότε προκύπτουν αιθέρες ως τελικά προϊόντα:



Τελικό αποτέλεσμα: προσθήκη αλκοόλης στο αλκένιο, **κατά Markovikov**.

# Ασκήσεις

**1]** Οι ακόλουθοι αιθέρες μπορούν, θεωρητικά, να παρασκευασθούν με περισσότερες από μία συνθέσεις κατά Williamson. Ποια είναι η καλύτερη; **(α)** 1-αιθοξυβουτάνιο, **(β)** 2-μεθοξυπεντάνιο, **(γ)** προποξυκυκλοεξάνιο, **(δ)** 1,4-διαιθοξυβουτάνιο.

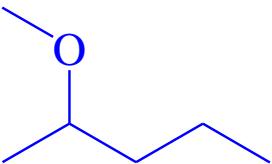
## απαντήσεις

**(α)**

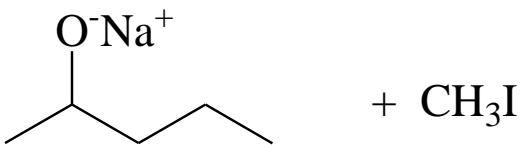


1.  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O}^-\text{Na}^+ + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{I}$
2.  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{I} + \text{CH}_3\text{CH}_2\text{O}^-\text{Na}^+$

**(β)**



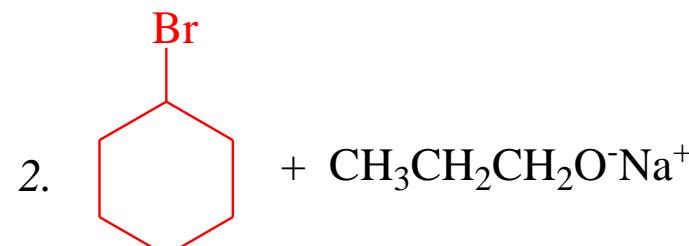
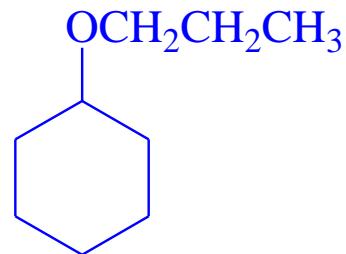
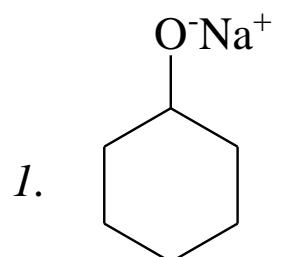
1.



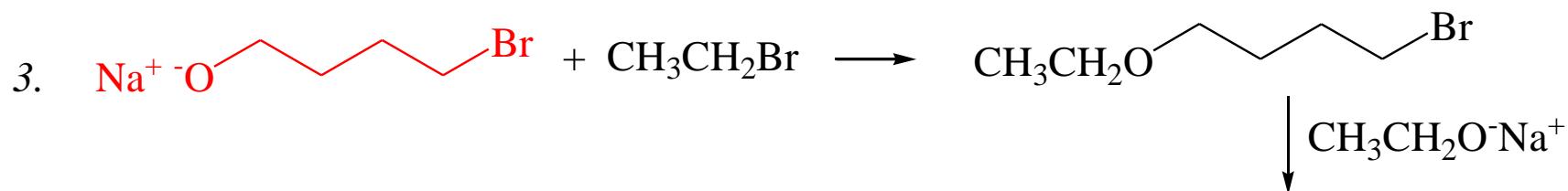
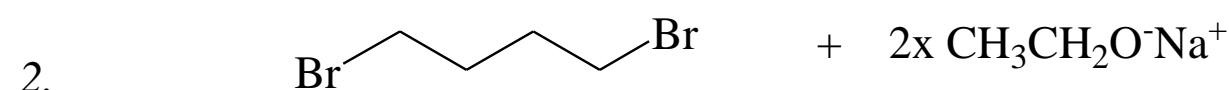
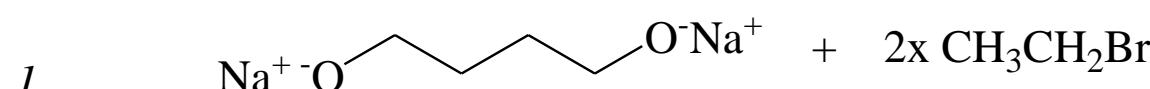
2.



(γ)

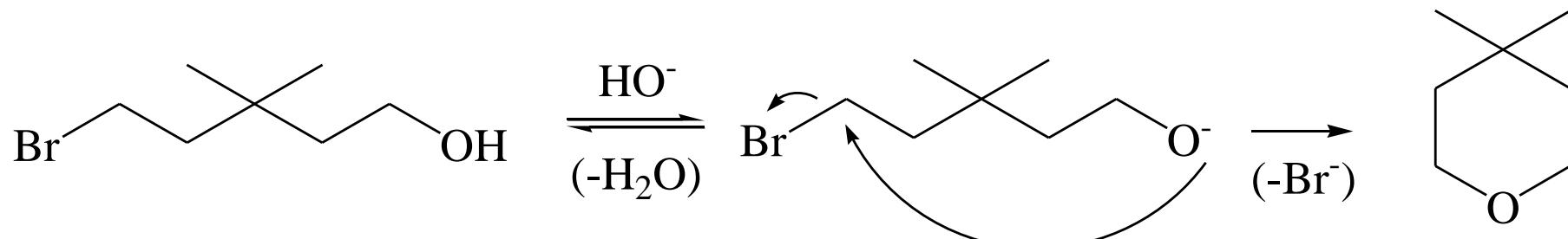


(δ)

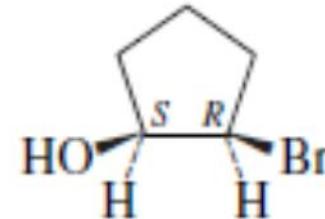
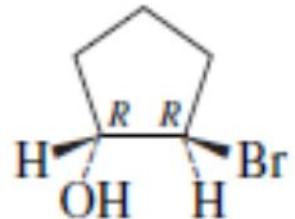


**2]** Το προϊόν της αντίδρασης της 5-βρωμο-3,3-διμεθυλο-1-πεντανόλης με υδροξείδιο του νατρίου είναι ένας κυκλικός αιθέρας. Προτείνετε μηχανισμό σχηματισμού του.

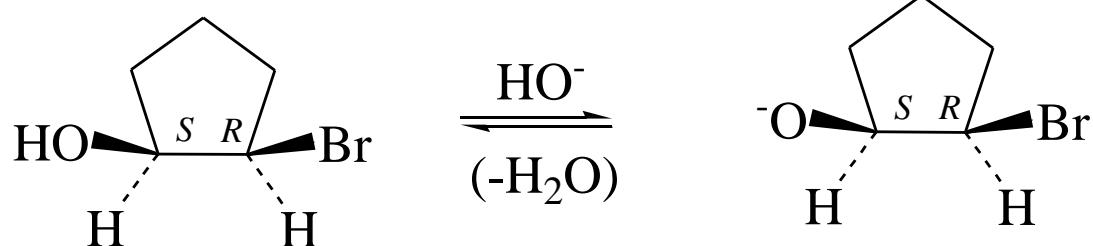
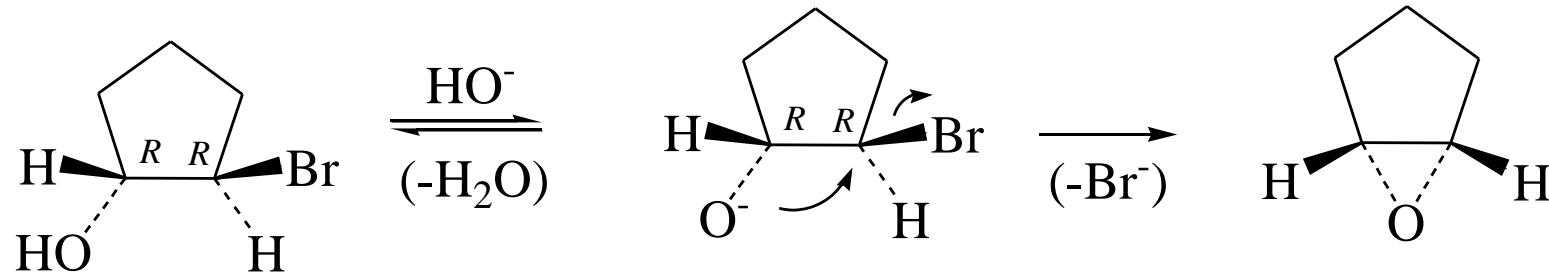
*απάντηση*



**3]** Η  $(1R,2R)$ -2-βρωμοκυκλοπεντανόλη αντιδρά ταχύτατα με υδροξείδιο του νατρίου προς ένα οπτικά ανενεργό προϊόν. Αντίθετα το  $(1S,2R)$ -ισομερές είναι αδρανές. Εξηγήστε.



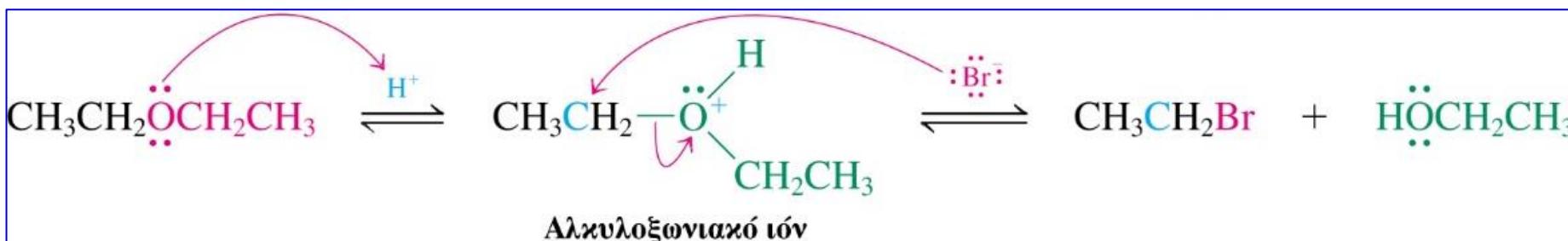
απάντηση



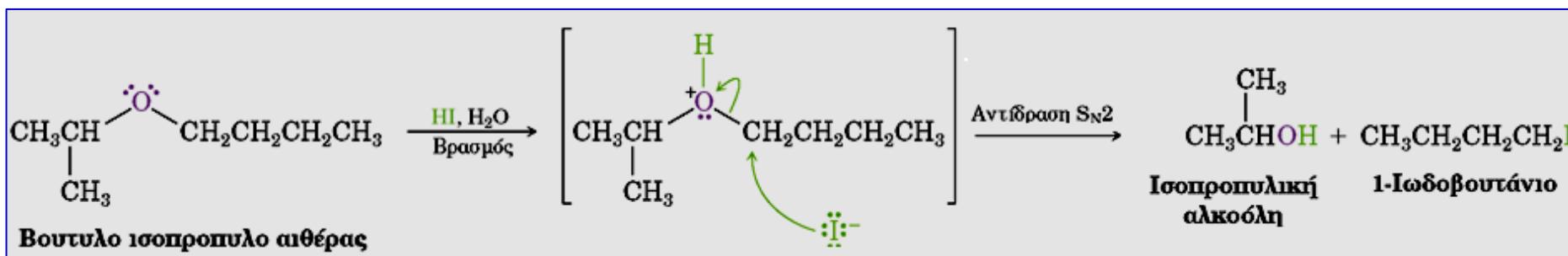
# Αντιδράσεις αιθέρων

## Όξινη διάσπαση των αιθέρων

- Είναι γενικώς αδρανείς ενώσεις, σταθεροί σε αραιά οξέα, βάσεις και πυρηνόφιλα. Με **ισχυρά** όμως **οξέα** (π.χ. HBr, HI) και σε **υψηλές θερμοκρασίες** είναι δυνατόν να διασπαστούν δίνοντας, αρχικά μια αλκοόλη και ένα αλκυλαλογονίδιο (**πρωτοταγείς και δευτεροταγείς αιθέρες, μηχανισμός S<sub>N</sub>2**) :

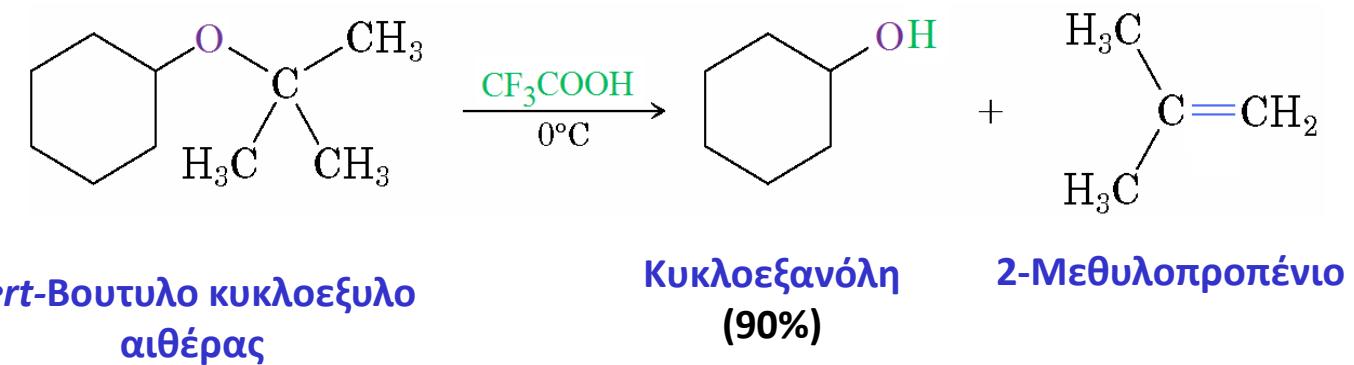


- Όταν χρησιμοποιούνται **πρωτοταγείς και δευτεροταγείς αιθέρες**, το πυρηνόφιλο ( $I^-$ ,  $Br^-$ ) προσβάλλει τη λιγότερο υποκατεστημένη θέση (**μηχανισμός S<sub>N</sub>2**).

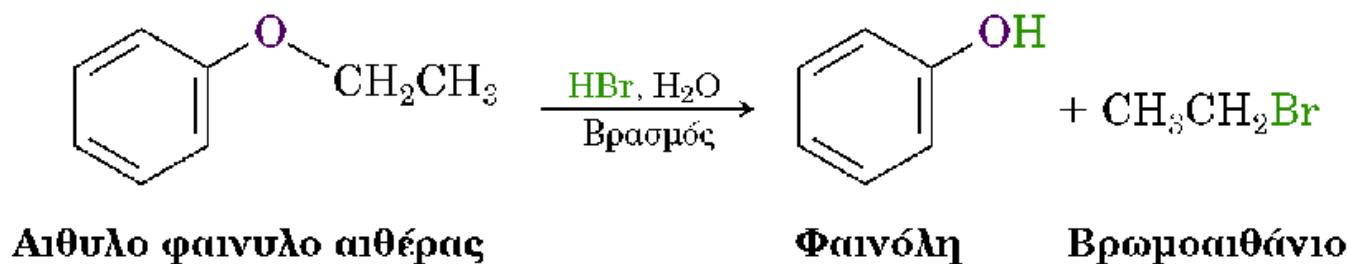


# Όξινη διάσπαση των αιθέρων

- Οι τριτογείς, οι βενζυλικοί και οι αλλυλικοί αιθέρες διασπώνται μέσω **S<sub>N</sub>1** μηχανισμού.
  - Οι αντιδράσεις είναι ταχείες και συχνά παρατηρούνται και προϊόντα απόσπασης.



- Από τη διάσπαση των **φαινυλαιθέρων** προκύπτει φαινόλη και ένα αλκυλαλογονίδιο.



# Αυτοοξείδωση αιθέρων προς υπεροξείδια

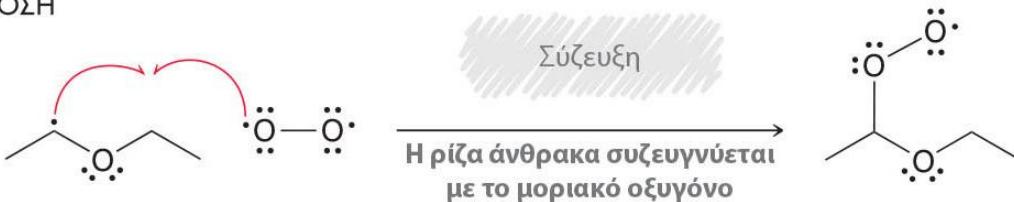
ΕΝΑΡΞΗ

Απόσπαση υδρογόνου



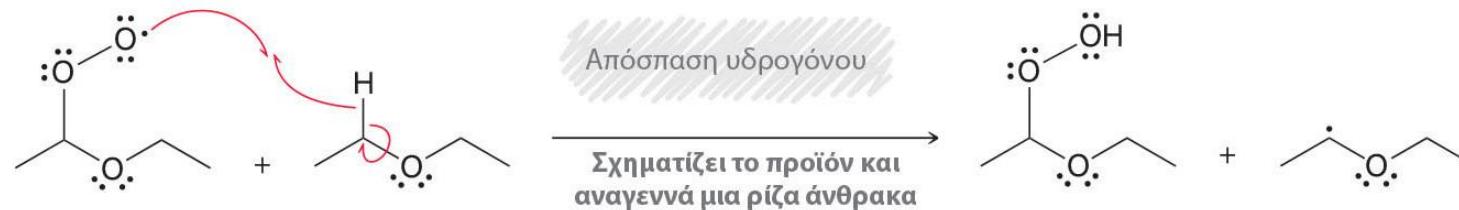
ΔΙΑΔΟΣΗ

Σύζευξη



Απόσπαση υδρογόνου

Σχηματίζει το προϊόν και αναγεννά μια ρίζα άνθρακα



ΤΕΡΜΑΤΙΣΜΟΣ

Σύζευξη

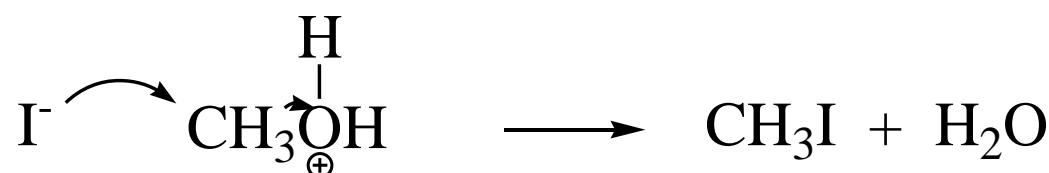
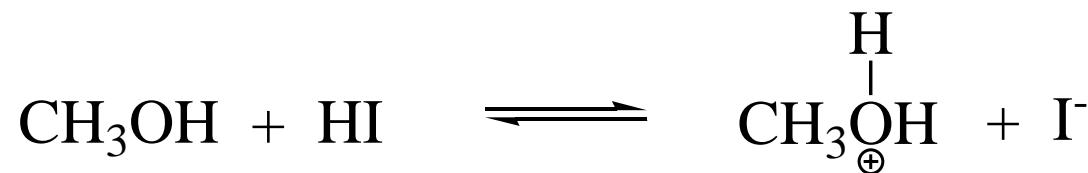
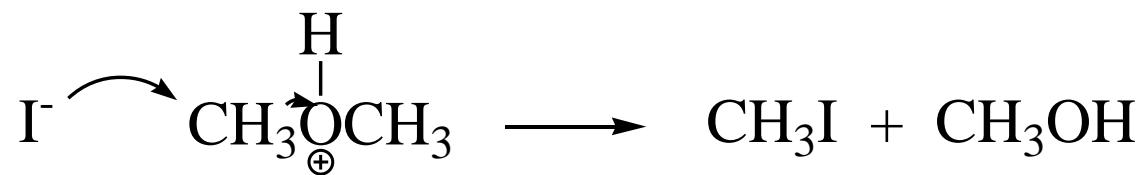
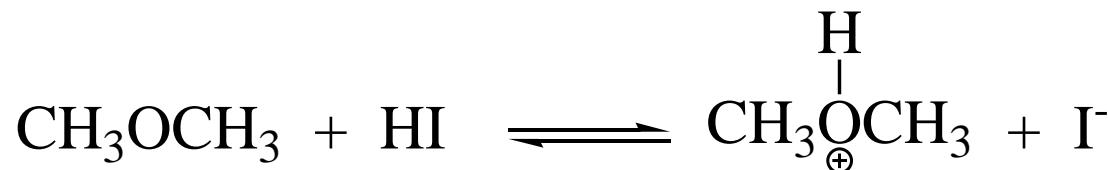
Καταστρέφει τις δύο ρίζες άνθρακα



## Ασκήσεις

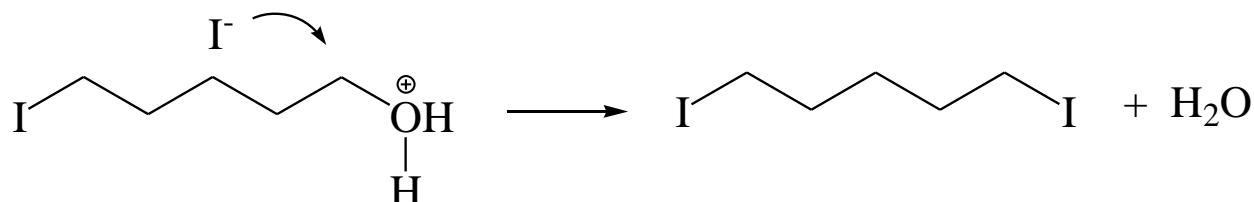
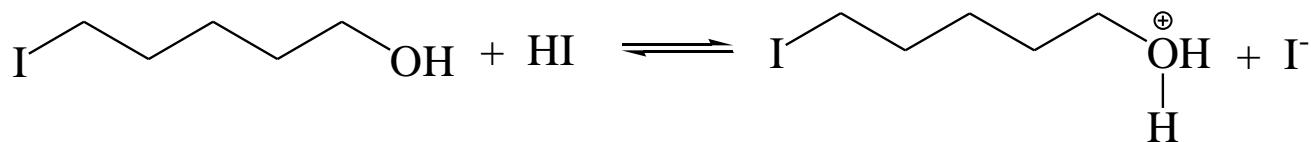
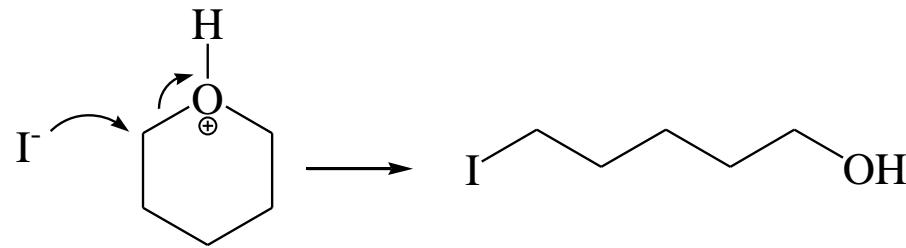
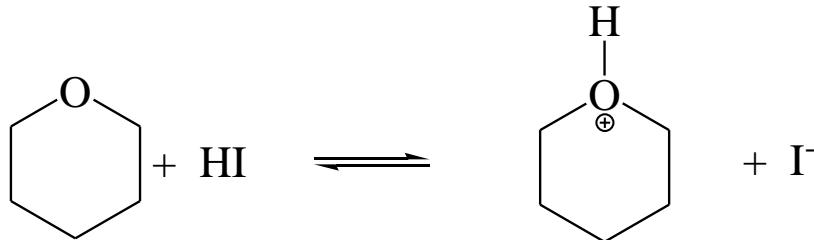
**4]** Η επεξεργασία του μεθοξυμεθανίου με θερμό πυκνό HI (σε περίσσεια) δίνει δύο ισοδύναμα ιωδομεθάνιο. Προτείνετε έναν μηχανισμό.

απάντηση

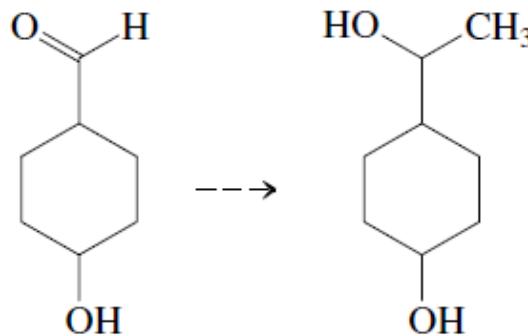


**5]** Η αντίδραση του οξακυκλοεξανίου (τετραϋδροπυράνιο) με θερμό πυκνό HI (σε περίσσεια) δίνει 1,5-διιωδοπεντάνιο. Δώστε έναν μηχανισμό για αυτήν την αντίδραση.

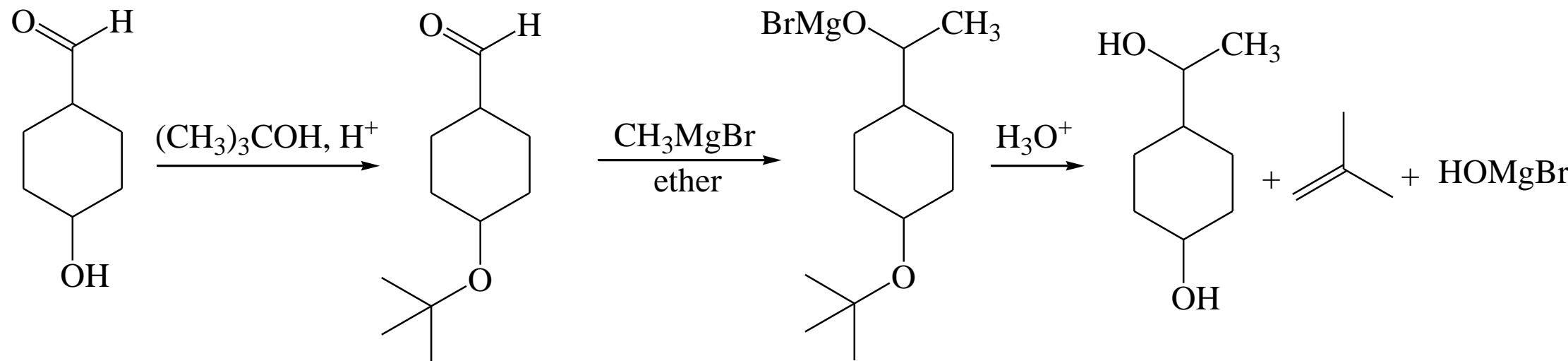
απάντηση



**6]** Δείξτε πώς θα πετύχετε την ακόλουθη παρασκευή. (το διακεκομμένο βέλος δείχνει ότι απαιτούνται πολλά βήματα).



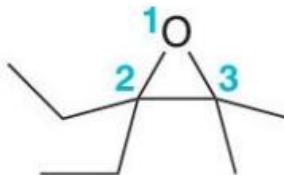
*απάντηση*



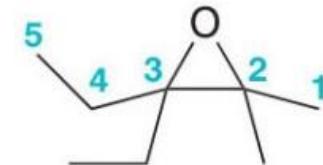
# Κυκλικοί αιθέρες

Οξιράνια ή εποξείδια

ανáλογα με τον τρόπο ονομασίας

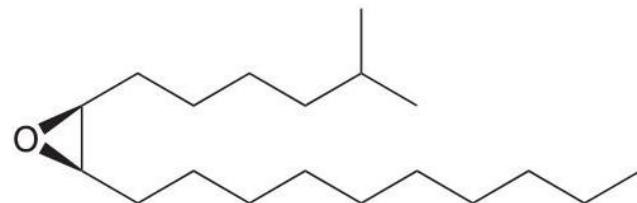


2,2-Διαιθυλο-3,3-διμεθυλοοξιράνιο

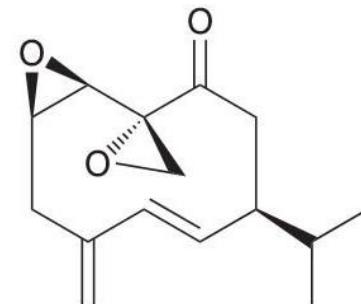


3-Αιθυλο-2-μεθυλο-2,3-εποξυπεντάνιο

Εποξείδια στη φύση



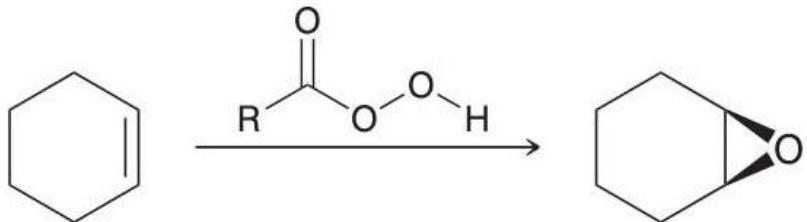
Ντισπαρλούρ (Disparlure)  
Φερομόνη φύλου  
του θηλυκού σκόρου



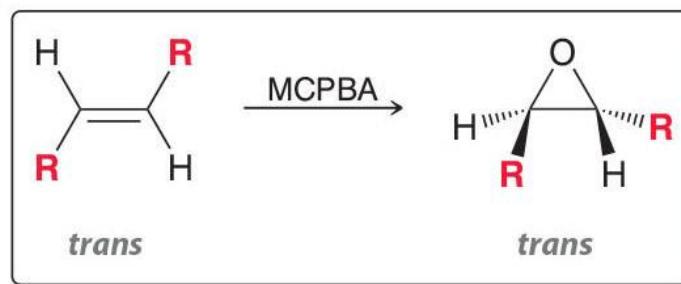
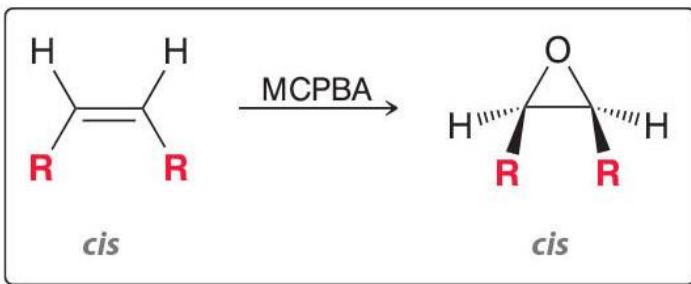
Περιπλανόνη Β (Periplanone B)  
Φερομόνη φύλου του θηλυκού  
της αμερικανικής κατσαρίδας

# Παρασκευές εποξειδίων

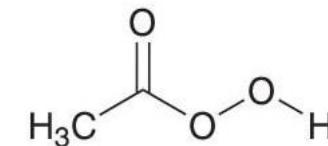
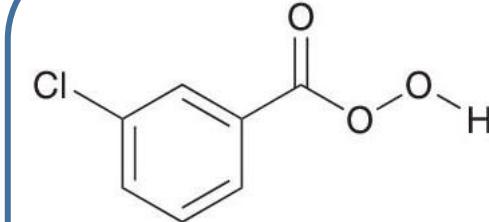
- Παρασκευή με οξείδωση των αλκενίων με υπεροξέα



✓ Η αντίδραση είναι στερεοειδική



Συνήθη υπεροξέα

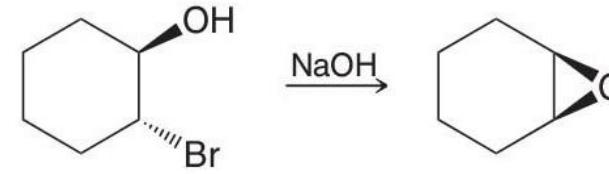
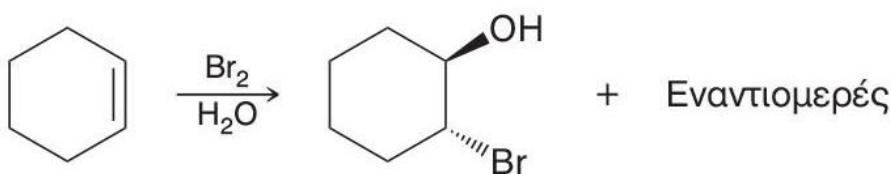


Ταυτόχρονος σχηματισμός και  
των δύο δεσμών C-O

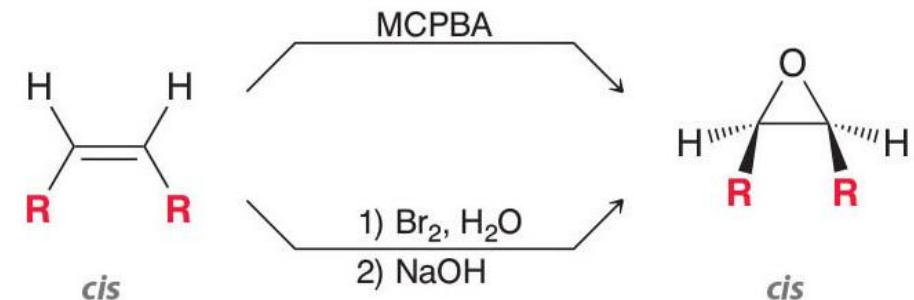


# Παρασκευές εποξειδίων

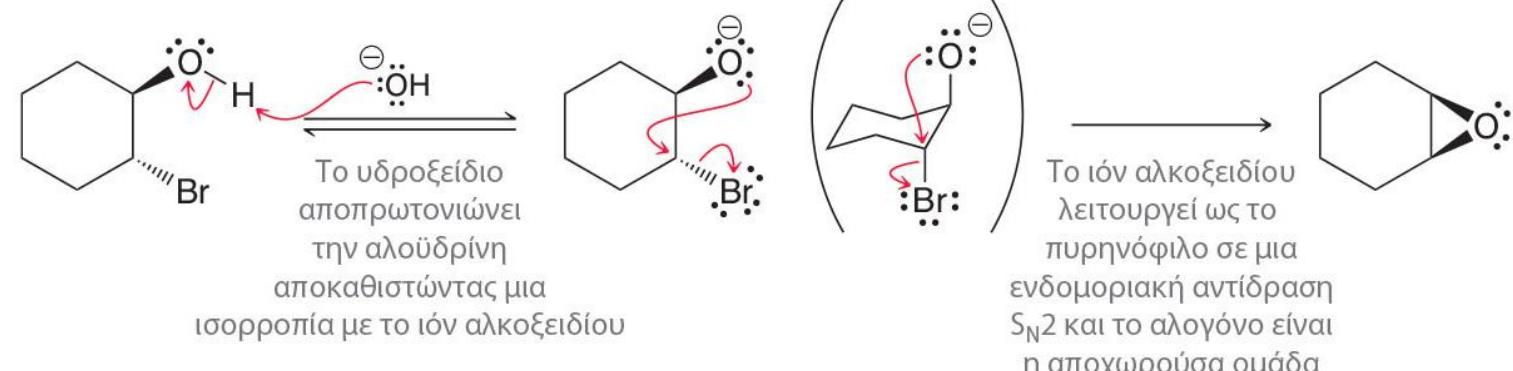
- Παρασκευή από αλοϋδρίνες με επίδραση βάσης (Ενδομοριακή αντίδραση Williamson)



Το στερεοχημικό αποτέλεσμα της αντίδρασης είναι ίδιο με αυτό της απευθείας εποξείδωσης με υπεροξέα:  
**Διατήρηση της στερεοχημείας του αρχικού αλκενίου**

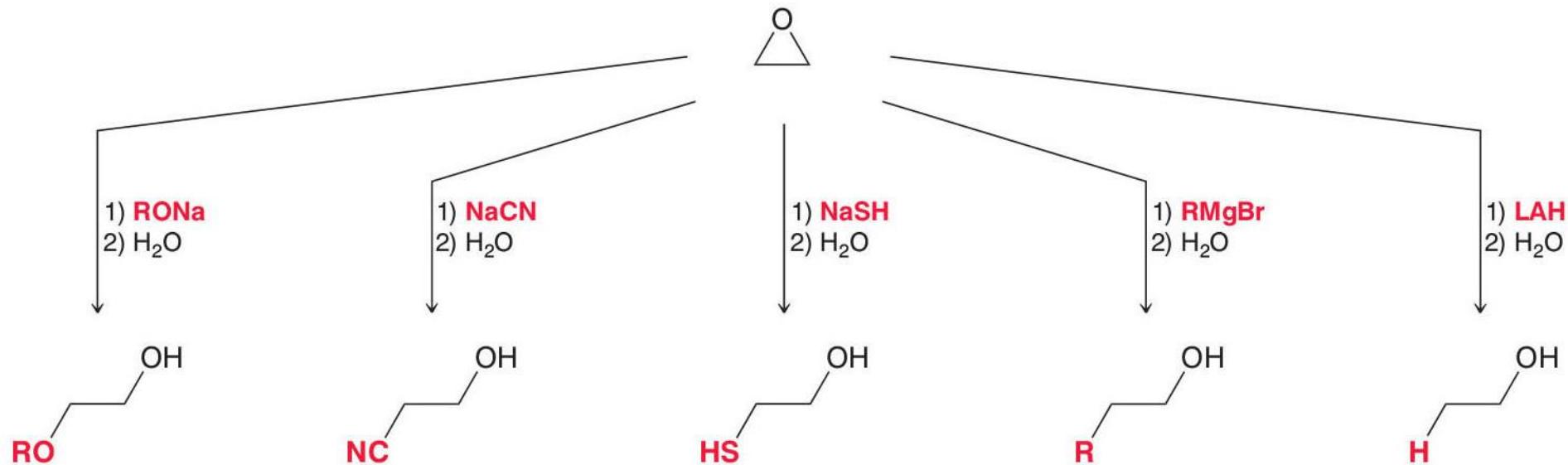


## Μηχανισμός απόσπασης υδραλογόνου από αλοϋδρίνες



# Αντιδράσεις εποξειδίων

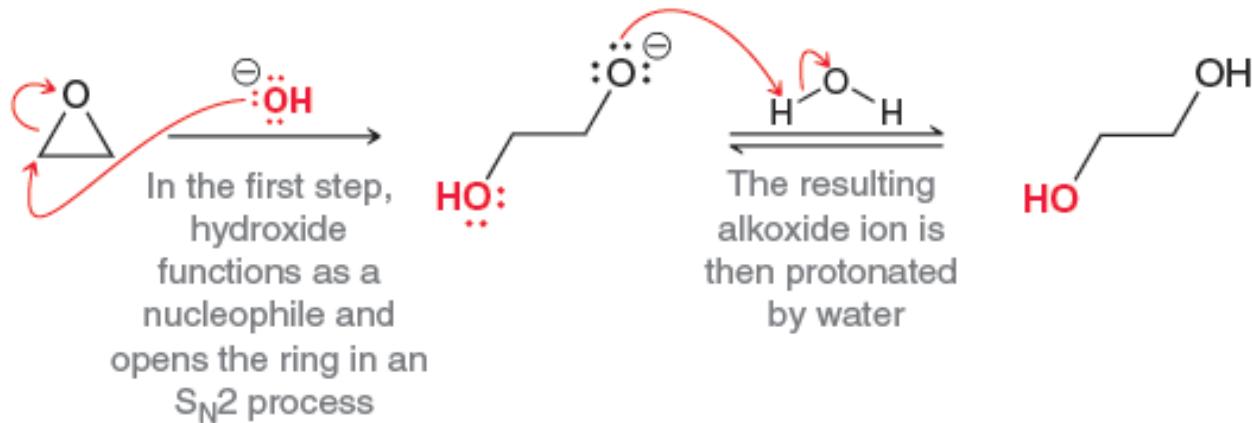
- Λόγω της **τάσης του τριμελούς δακτυλίου**, τα εποξειδία αντιδρούν εύκολα με πυρηνόφιλα αντιδραστήρια και δίνουν προϊόντα **διάνοιξης** του δακτυλίου τους:



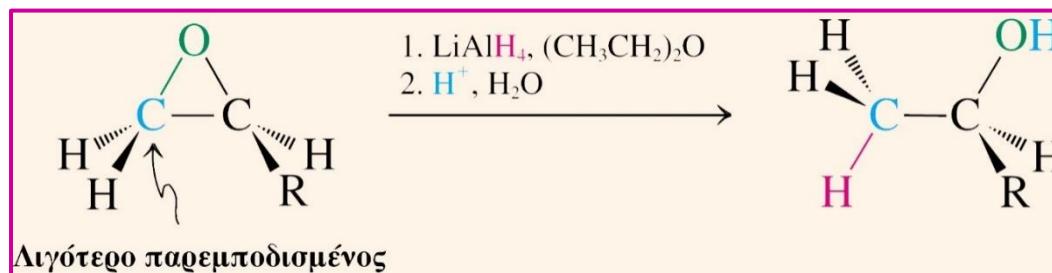
Ανάλογα με τις συνθήκες που εφαρμόζουμε κατά την αντίδραση αυτή διακρίνονται δύο βασικές κατηγορίες:

1. Πυρηνόφιλη διάνοιξη χωρίς όξινη κατάλυση
2. Πυρηνόφιλη διάνοιξη παρουσία όξινου καταλύτη

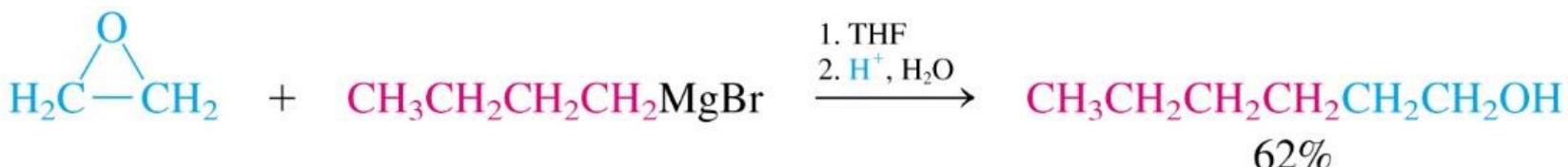
# Πυρηνόφιλη διάνοιξη εποξειδίων



Πυρηνόφιλη διάνοιξη δακτυλίου εποξειδίου με  $\text{LiAlH}_4$



ή με αντιδραστήρια Grignard



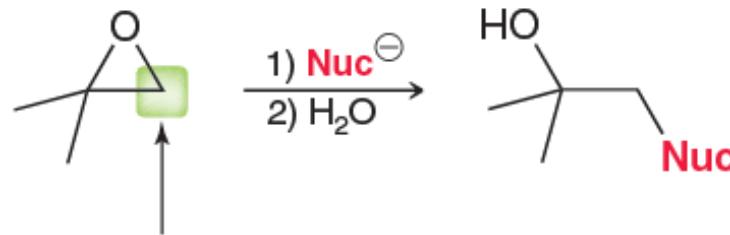
Οξακυλοπροπάνιο

Βουτυλομαγνησιοβρωμίδιο

1-Εξανόλη: «2-υδροξυαιθυλιωμένο βουτύλιο»

# Πυρηνόφιλη διάνοιξη εποξειδίων

➤ **τοποχημεία**, το πυρηνόφιλο προσβάλει *την λιγότερο στερεοχημικά παρεμποδισμένη θέση*:

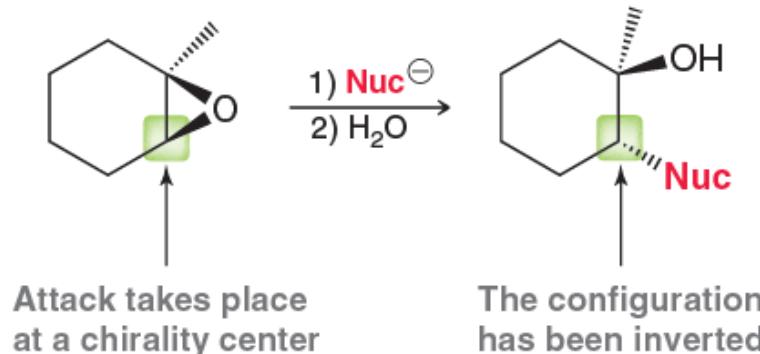


This position is less hindered,  
so the nucleophile attacks here

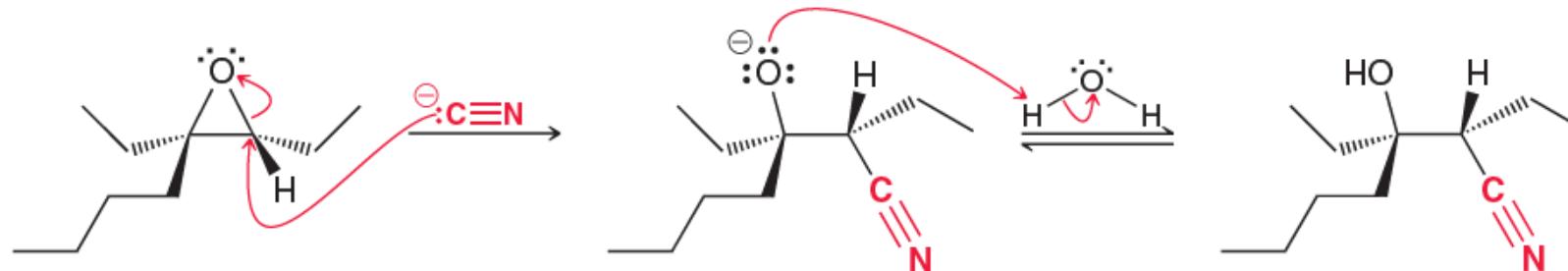


# Πυρηνόφιλη διάνοιξη εποξειδίων

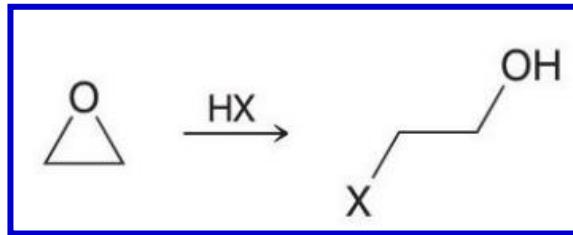
- στερεοχημεία, η πυρηνόφιλη προσβολή πραγματοποιείται με  **$S_N2$  μηχανισμό** (προσβολή από την αντίθετη πλευρά σε σχέση με το áτομο του οξυγόνου, ára έχουμε **αναστροφή στερεοχημείας**):



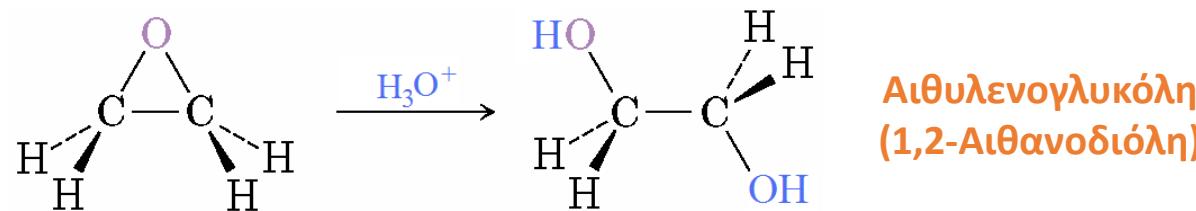
... στο προηγούμενο παράδειγμα η στερεοχημεία του τελικού προϊόντος θα αναστραφεί:



# Διάνοιξη εποξειδίων καταλυόμενη από οξέα

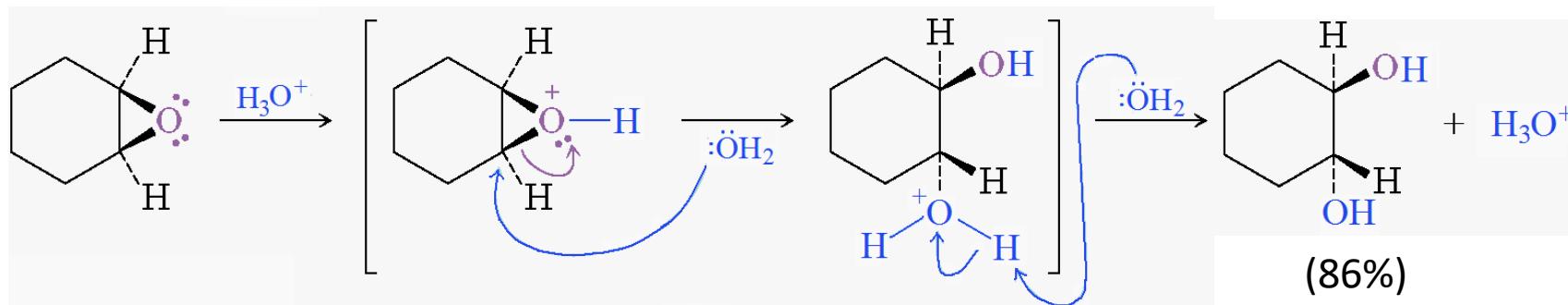


- Υδρόλυση από αραιά υδατικά διαλύματα οξέων: Σχηματισμός γλυκολών



Αιθυλενογλυκόλη  
(1,2-Αιθανοδιόλη)

Μηχανισμός διάνοιξης καταλυόμενης από οξέα

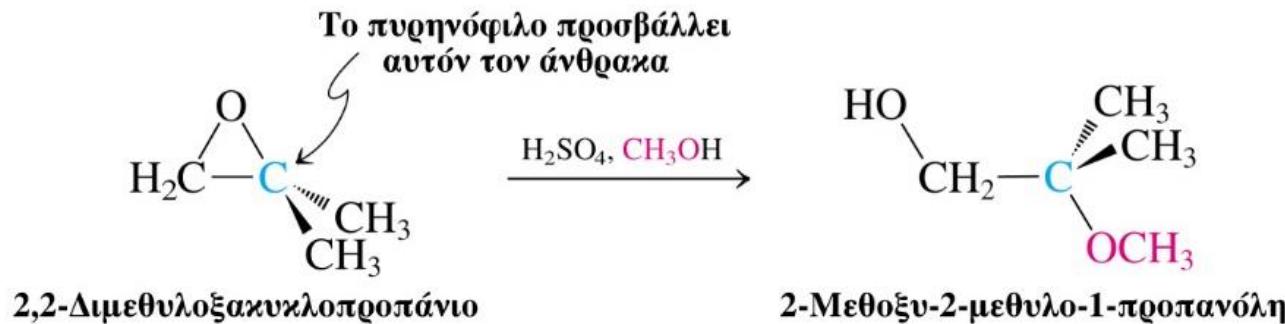


1,2-Εποξυκυκλοεξάνιο

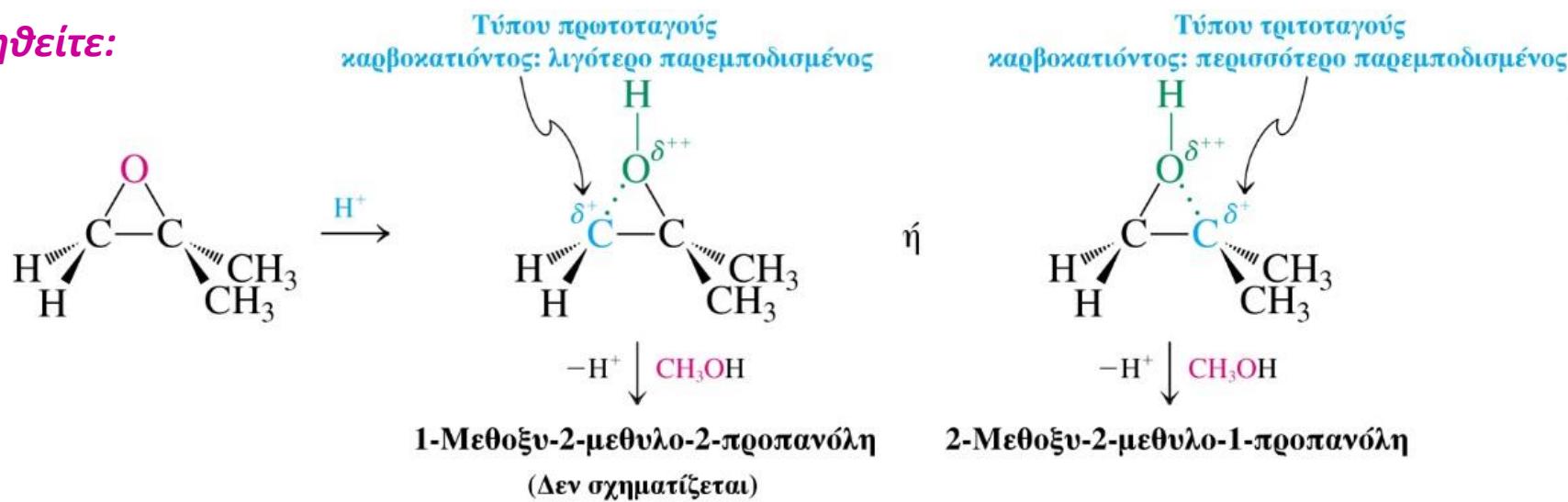
trans-1,2-Κυκλοεξανοδιόλη

## Διάνοιξη εποξειδίων καταλυόμενη από οξέα

- **τοποχημεία**, το πυρηνόφιλο προσβάλει **την περισσότερο υποκατεστημένη θέση**, όταν ο ένας από τους δύο άνθρακες είναι **τριτοταγής**:

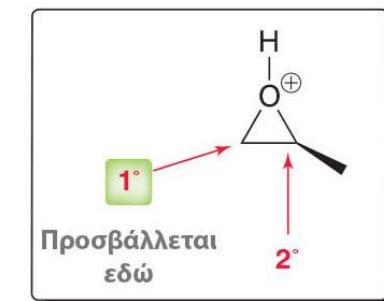


**Θυμηθείτε:**



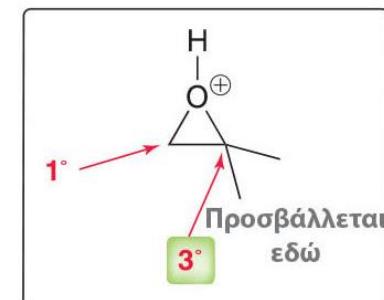
Αν κανένας άνθρακας δεν είναι τριτοταγής ο μηχανισμός της αντίδρασης είναι  $S_N2$  και υπερισχύει ο παράγοντας στερεοχημική παρεμπόδιση, άρα τα πρωτοταγή κέντρα αντ-

Πρωτοταγής έναντι δευτεροταγούς



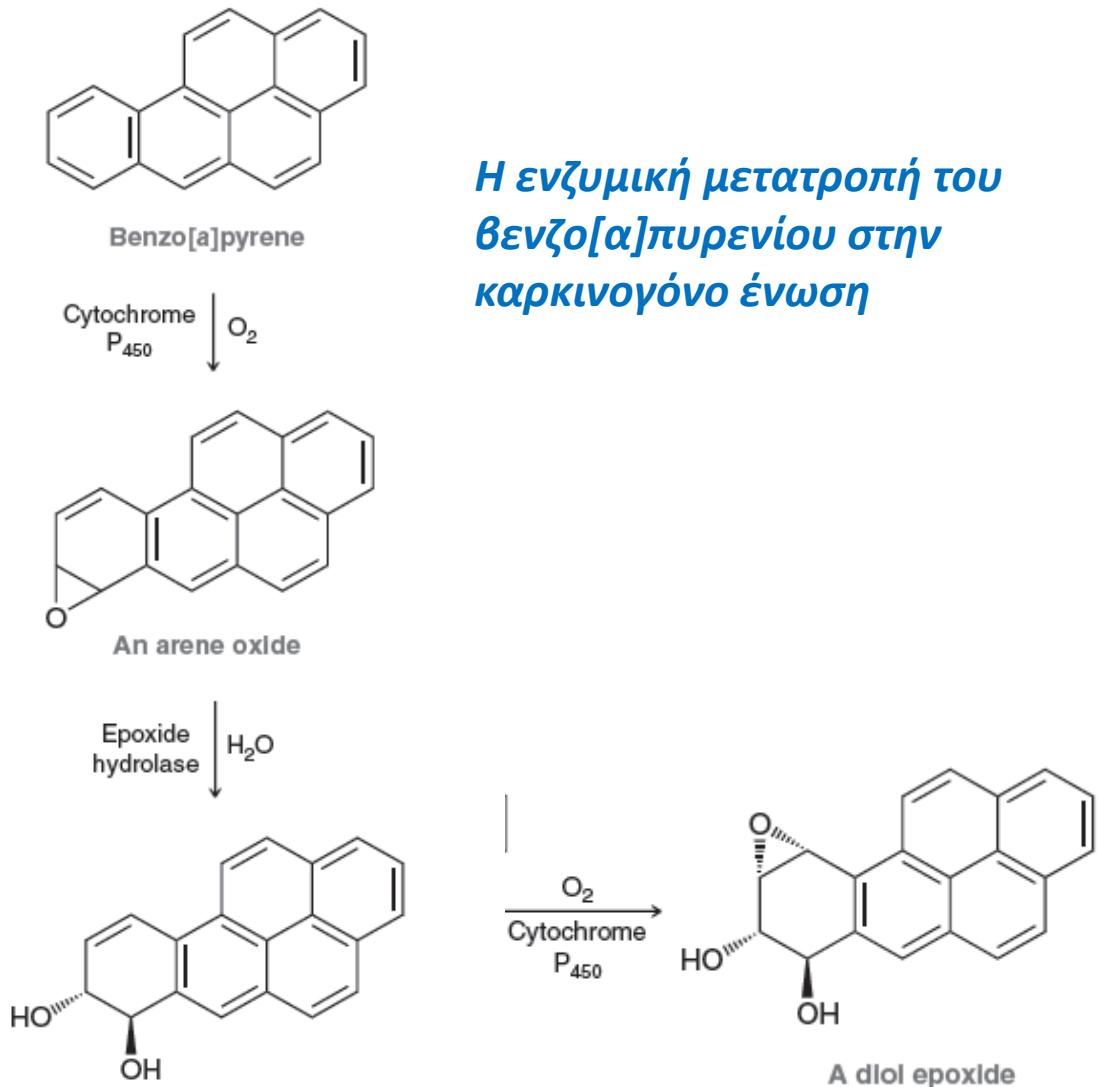
**Κυρίαρχος παράγοντας = στερεοχημική παρεμπόδιση**

Πρωτοταγής έναντι τρίτοταγούς

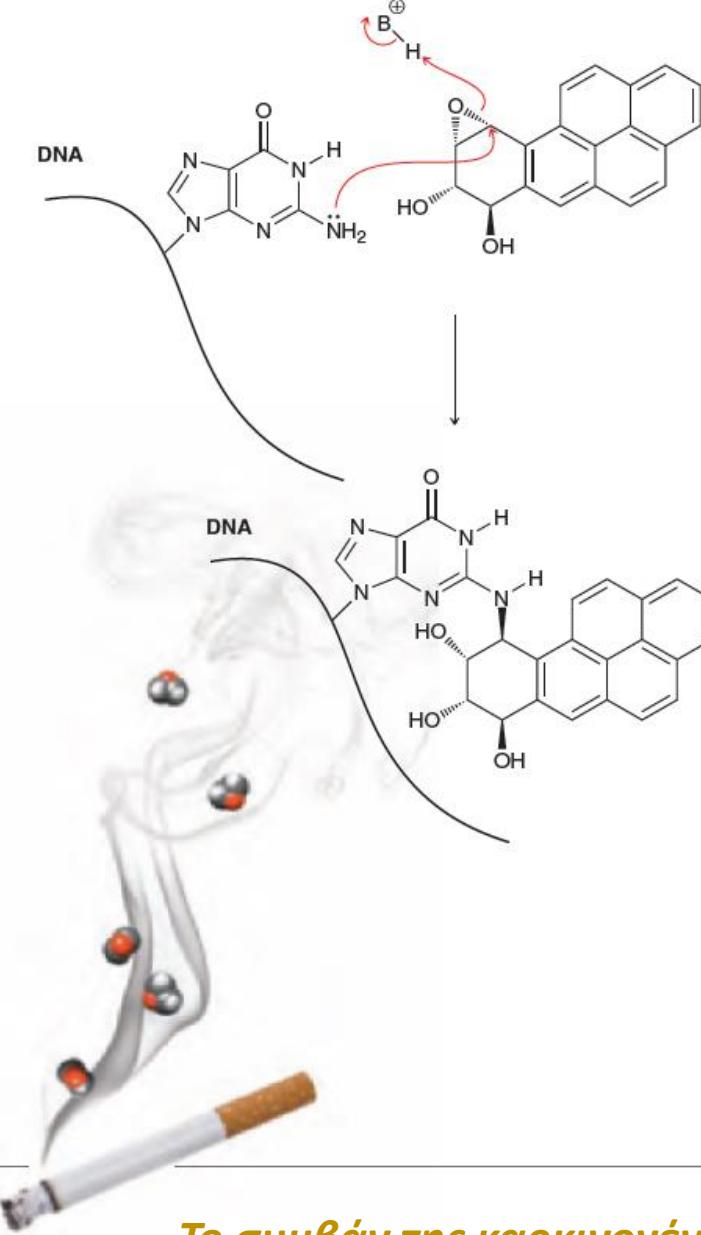


**Κυρίαρχος παράγοντας = ηλεκτρονιακό φαινόμενο**

# Ο καπνός του τσιγάρου και τα καρκινογόνα εποξείδια



Η ενζυμική μετατροπή του  
βενζο[α]πυρενίου στην  
καρκινογόνο ένωση

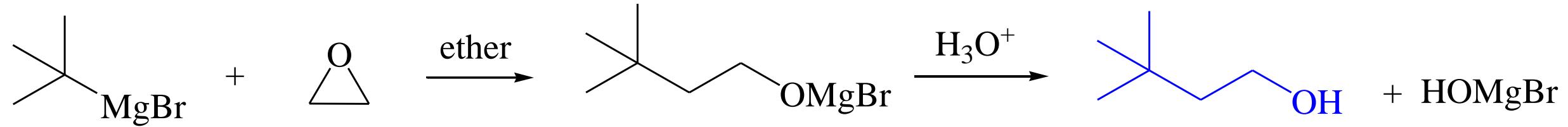


Το συμβάν της καρκινογένεσης

# Ασκήσεις

7] Προτείνετε σύνθεση της 3,3-διμεθυλο-1-βουτανόλης από πρώτες ύλες που δεν περιέχουν περισσότερους από τέσσερις άνθρακες.

απάντηση

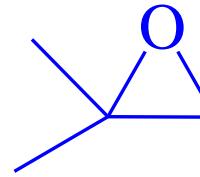


**8]** Προβλέψτε το κύριο προϊόν διάνοιξης του δακτυλίου του 2,2-διμεθυλοξιρανίου κατά την επίδραση με καθένα από τα ακόλουθα αντιδραστήρια:

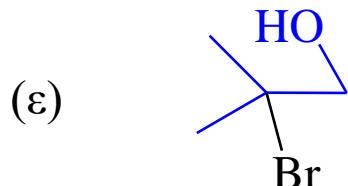
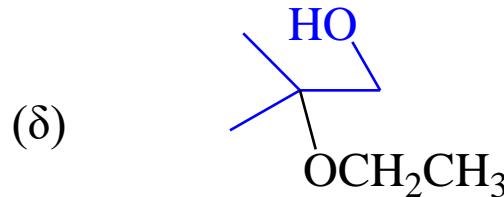
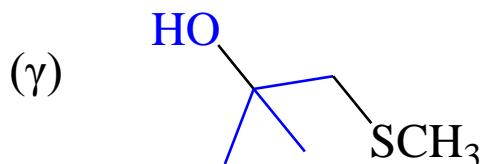
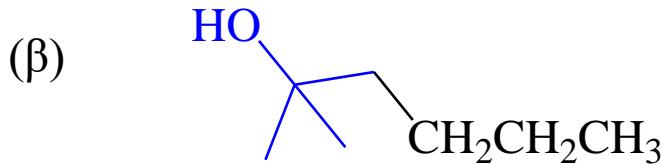
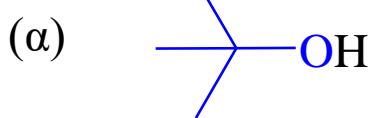
(α)  $\text{LiAlH}_4$ , μετά  $\text{H}^+$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ , (β)  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{MgBr}$ , μετά  $\text{H}^+$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ,

(γ)  $\text{CH}_3\text{SNa}$  σε  $\text{CH}_3\text{OH}$ . (δ) αραιό διάλυμα  $\text{H}_2\text{SO}_4$  σε  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$ .

(ε) πυκνό υδατικό διάλυμα  $\text{HBr}$ .



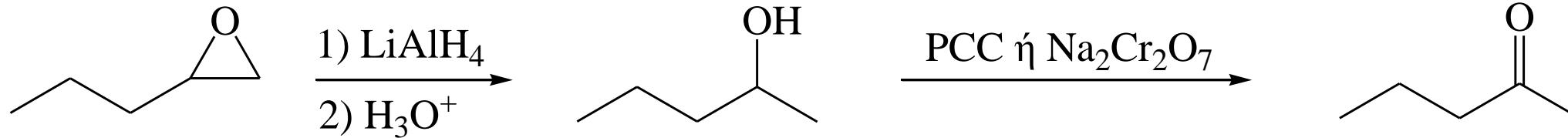
**απαντήσεις**



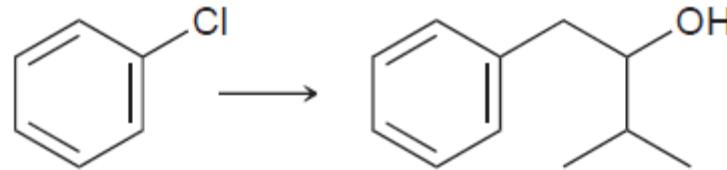
**9]** Πως μπορεί να γίνει η παρασκευή του σχήματος;



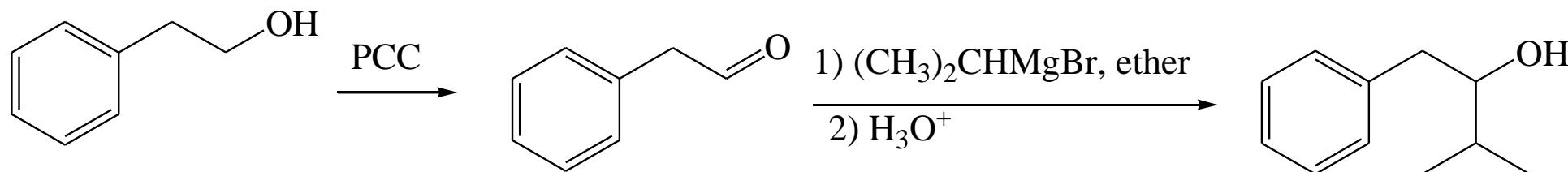
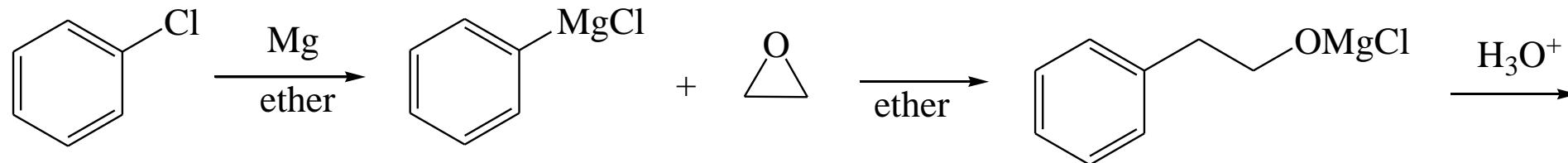
*απάντηση*



**10]** Πως μπορεί να γίνει η παρασκευή του σχήματος;



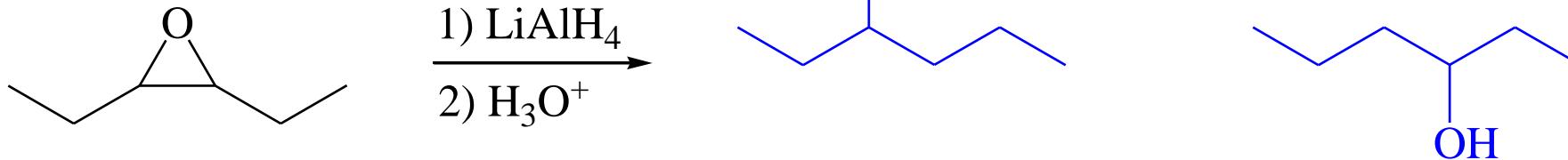
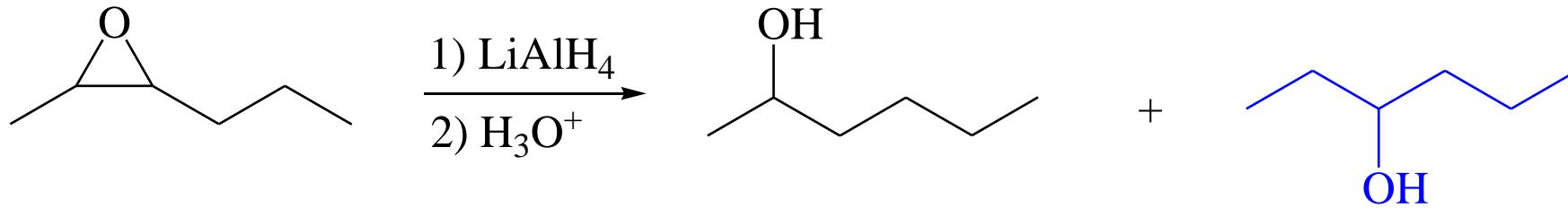
**απάντηση**



**11]** Ποιο από τα παρακάτω οξιράνια θα ήταν η καλύτερη αρχική ένωση για τη ρακεμική 3-εξανόλη μετά από κατεργασία με  $\text{LiAlH}_4$ , ακολουθούμενη από κατεργασία με υδατικό διάλυμα οξέος;



απάντηση

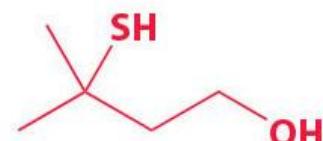
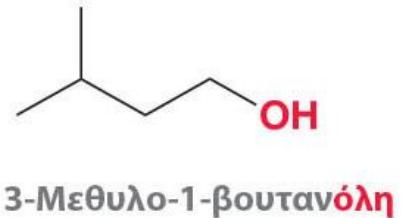


# Θειόλες: Θειούχα ανáλογα των αλκοολών

## Ονομασία

- Ονομάζονται όπως οι αλκοόλες με κατάληξη **-Θειόλη** αντί –όλη.
- Η ομάδα SH ονομάζεται **σουλφύδρυλο-** ή **μέρκαπτο-**
- Ονομάζονται και **μερκαπτάνες**.

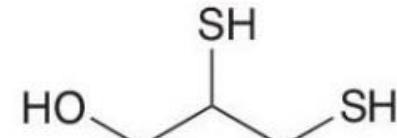
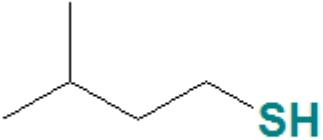
Ο όρος προέρχεται από το λατινικό *mercurium captans* (συλλαμβάνω τον υδράργυρο) λόγω της ιδιότητάς τους να σχηματίζουν σύμπλοκα με τον υδράργυρο.



3-Μεθυλο-3-μερκαπτο-1-βουτανόλη

## Θειόλες

- ✓ Έχουν χαρακτηριστική δυσάρεστη οσμή (προστίθενται στο φυσικό αέριο για εντοπισμό των διαρροών).



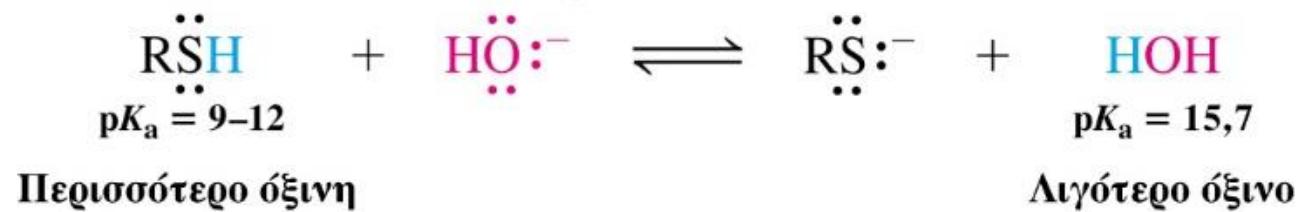
Διμερκαπρόλη  
(2,3-διμερκαπτο -1-προπανόλη)

Φάρμακο για την αντιμετώπιση  
της δηλητηρίασης από υδράργυρο

Οσμηρά συστατικά των εκκριμάτων του ασβού

## Ιδιότητες των θειολών

- Οι θειόλες είναι ισχυρότερα οξέα από το νερό, εν μέρει και λόγω του ασθενούς δεσμού S-H.



- Οι θειόλες είναι ισχυρότερα πυρηνόφιλα αντιδραστήρια, όπως έχουμε κατ' εξακολούθηση δει, τόσο στην ιοντισμένη μορφή όσο και στην ουδέτερη μορφή τους.

# Παρασκευές θειολών

- Με αντιδράσεις  $S_N2$  των αλογονοαλκανίων με  $\text{NaSH}$



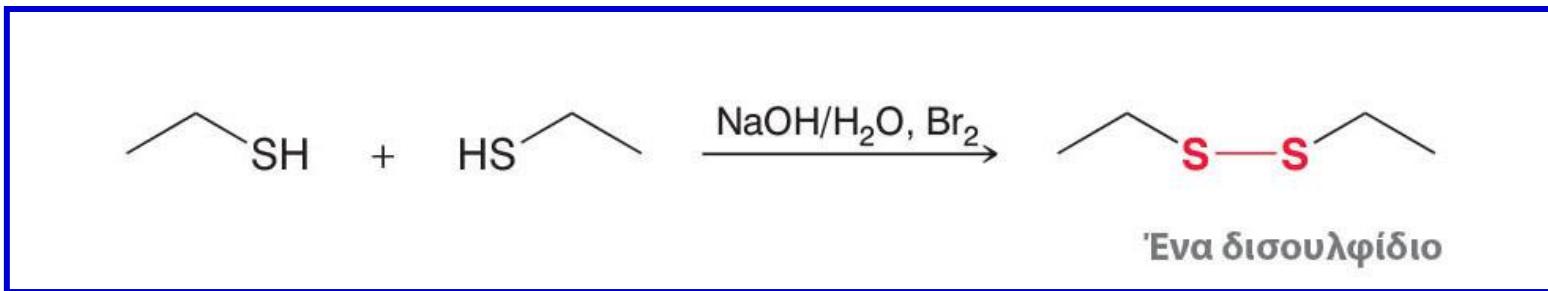
Με δευτεροταγή υποστρώματα δεν παρατηρούνται αντιδράσεις  $E2$  λόγω της μικρής βασικότητας του ιόντος  $\text{HS}^-$



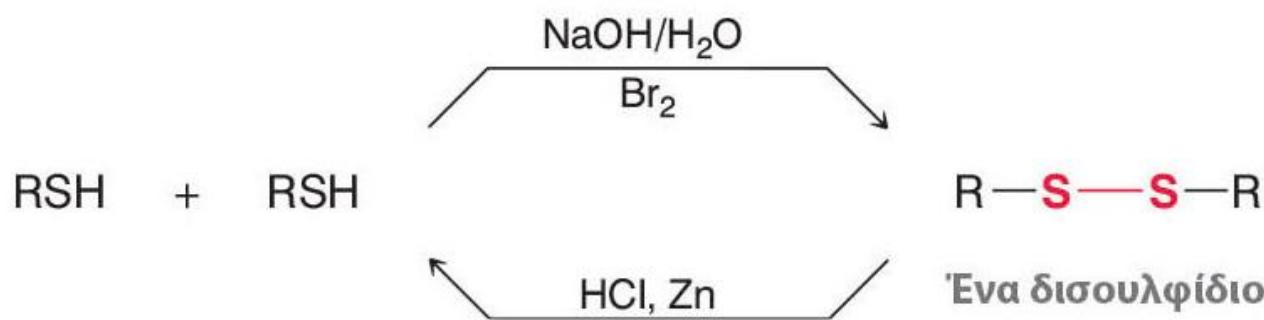
Παρατηρήστε την αναστροφή  
της στερεοχημείας!!

## Ιδιότητες των Θειολών

- ✓ Οι θειόλες οξειδώνονται διαφορετικά από τις αλκοόλες και δίνουν δισουλφίδια **RS-SR**.

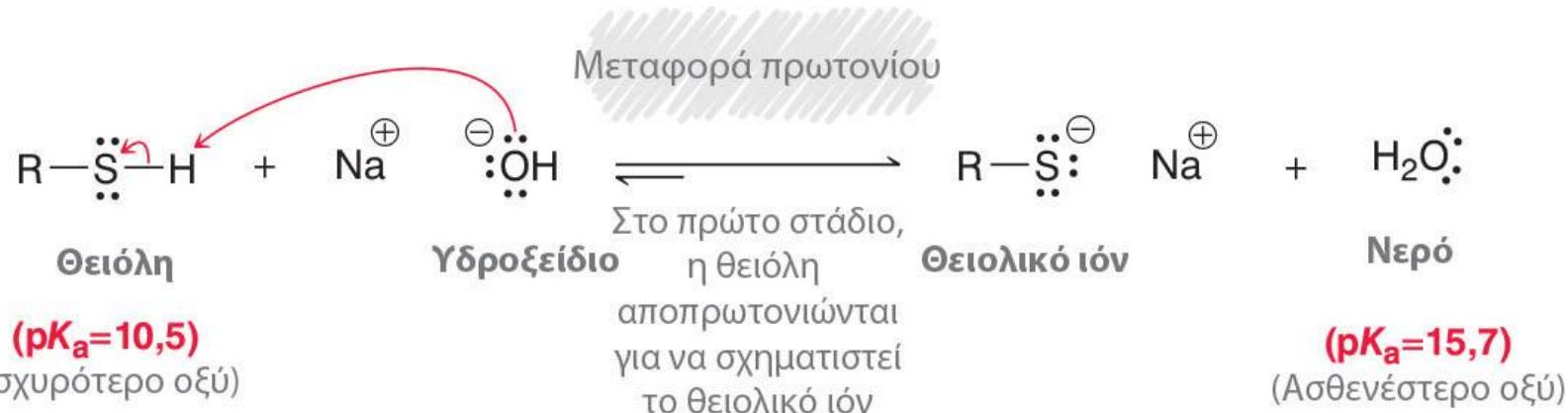


- ✓ Η αντίδραση είναι αντιστρεπτή. Με αναγωγή τα δισουλφίδια δίνουν πάλι θειόλες.

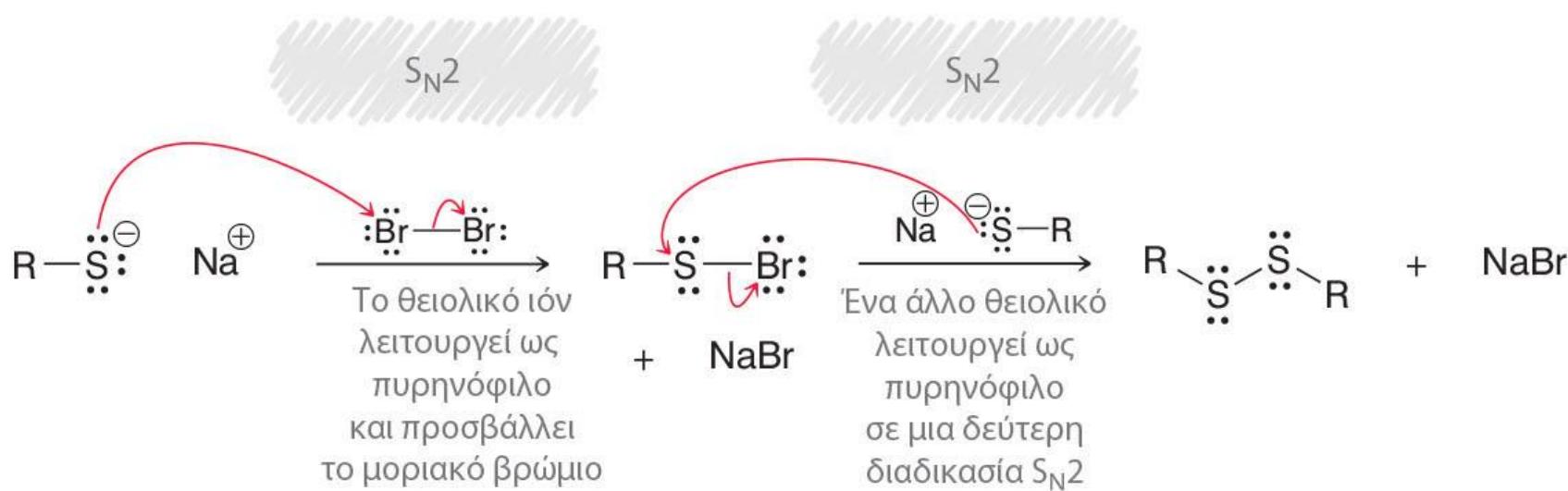


# Μηχανισμός οξείδωσης Θειόλης

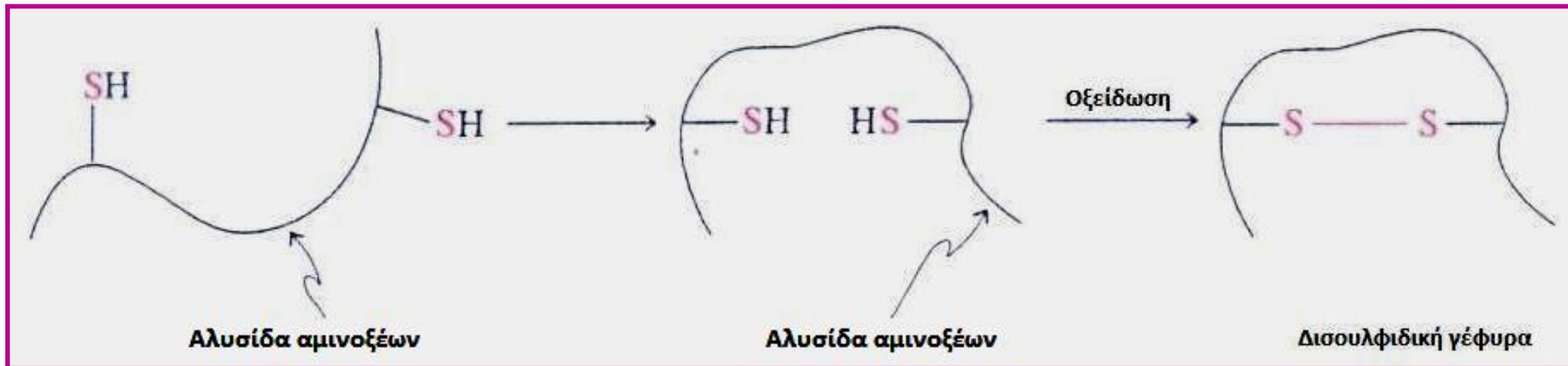
ΑΠΟΠΡΩΤΟΝΙΩΣΗ ΤΗΣ ΘΕΙΟΛΗΣ



ΣΧΗΜΑΤΙΣΜΟΣ ΤΟΥ ΔΙΣΟΥΛΦΙΔΙΟΥ



## Σύνδεση αλυσίδων αμινοξέων με δισουλφιδικές γέφυρες



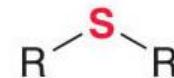
- Τα δισουλφίδια σταθεροποιούν την τρισδιάστατη δομή των πρωτεΐνων (ενζύμων).
- Η βιοκατάλυση γίνεται έτσι πιο αποτελεσματική και εκλεκτική.

Κυστεΐνη :  $\text{H}_2\text{NCH}(\text{SH})\text{COOH}$

# Σουλφίδια: Θειούχα ανάλογα των αιθέρων



Ένας αιθέρας

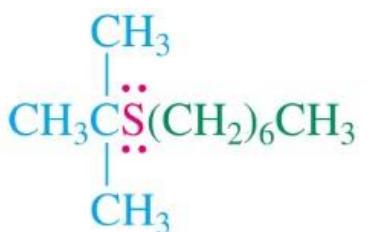


Ένα σουλφίδιο  
(θειοαιθέρας)

## Ονοματολογία



Αιθυλομεθυλοσουλφίδιο



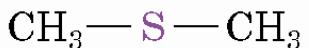
1,1-Διμεθυλαιθυλο-  
επτυλοσουλφίδιο



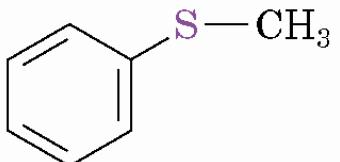
2-Μεθυλοθειοαιθανόλη



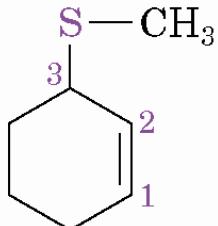
Μεθανοθειολικό ιόν



Διμεθυλο σουλφίδιο

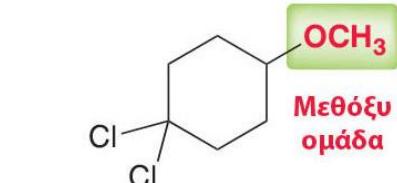


Μεθυλο φαινυλο  
σουλφίδιο



3-(Μεθυλοθειο)κυκλοεξένιο

(IUPAC)



4-Μεθοξυ-1,1-διχλωρο-κυκλοεξάνιο

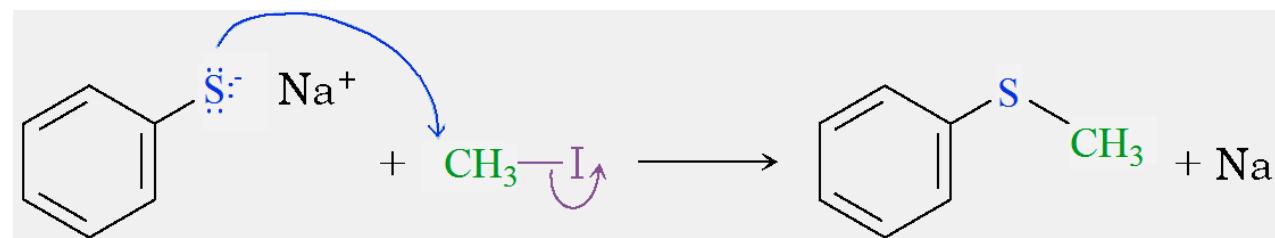
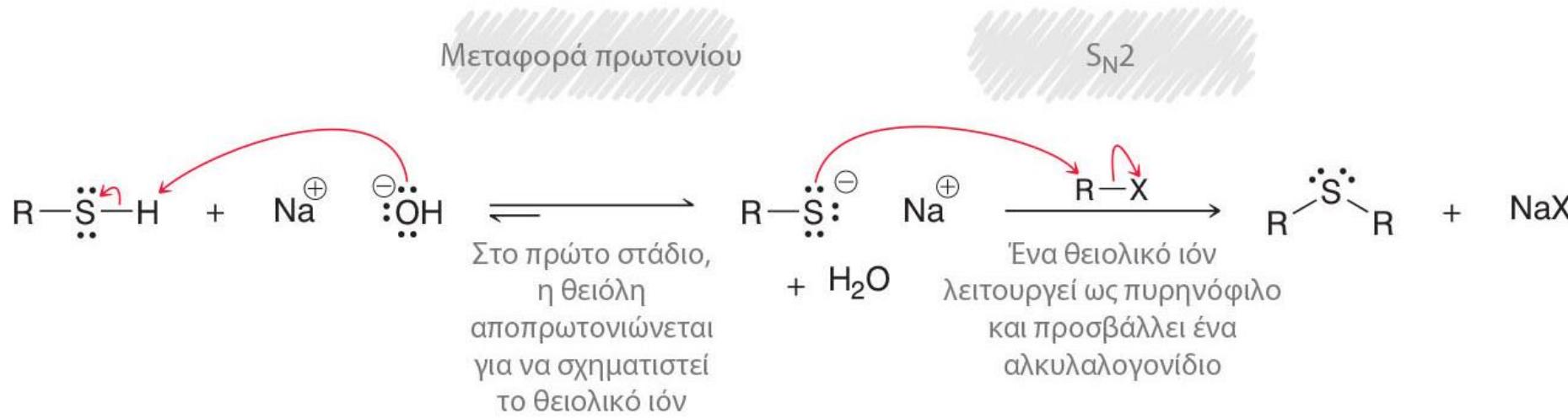
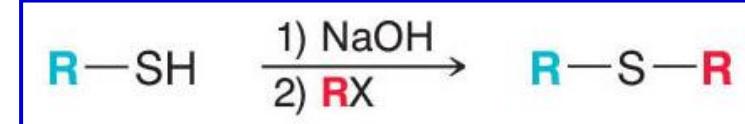


4-Μεθυλοθειο-1,1-διχλωρο-κυκλοεξάνιο

# Σουλφίδια

## Παρασκευές

➤ Από θειόλες με αντίδραση Williamson

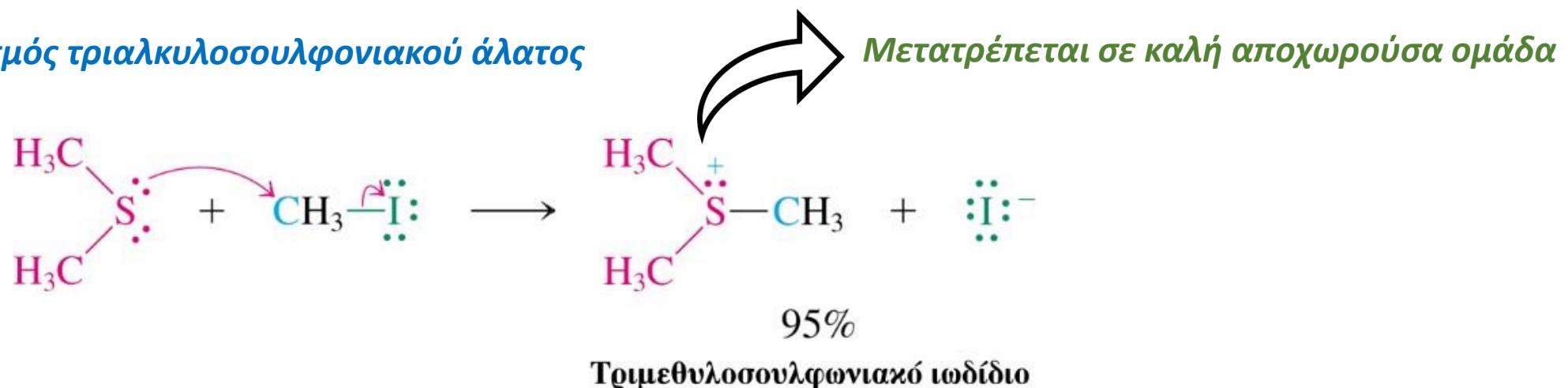


# Ιδιότητες των σουλφιδίων

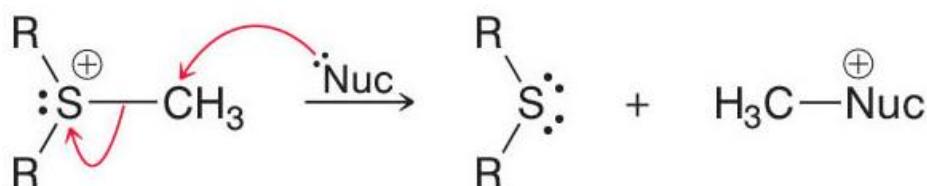
- Οι ενώσεις του θείου είναι καλύτερα πυρηνόφιλα από τα οξυγονούχα ανáλογά τους.

Τα σουλφίδια αντιδρούν με αλογονοαλκάνια με **μηχανισμό  $S_N2$**  και δίνουν τριαλκυλοσουλφονιακά άλατα που δρούν ως καλά αλκυλιωτικά αντιδραστήρια (ουδέτερα σουλφίδια ως αποχωρούσες ομάδες).

*Σχηματισμός τριαλκυλοσουλφονιακού άλατος*

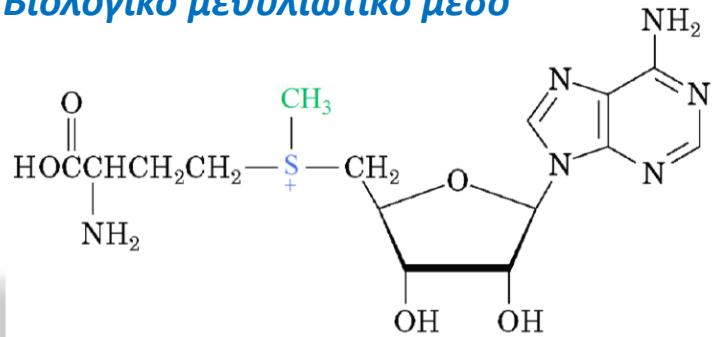


*Αντίδραση αλκυλίωσης*

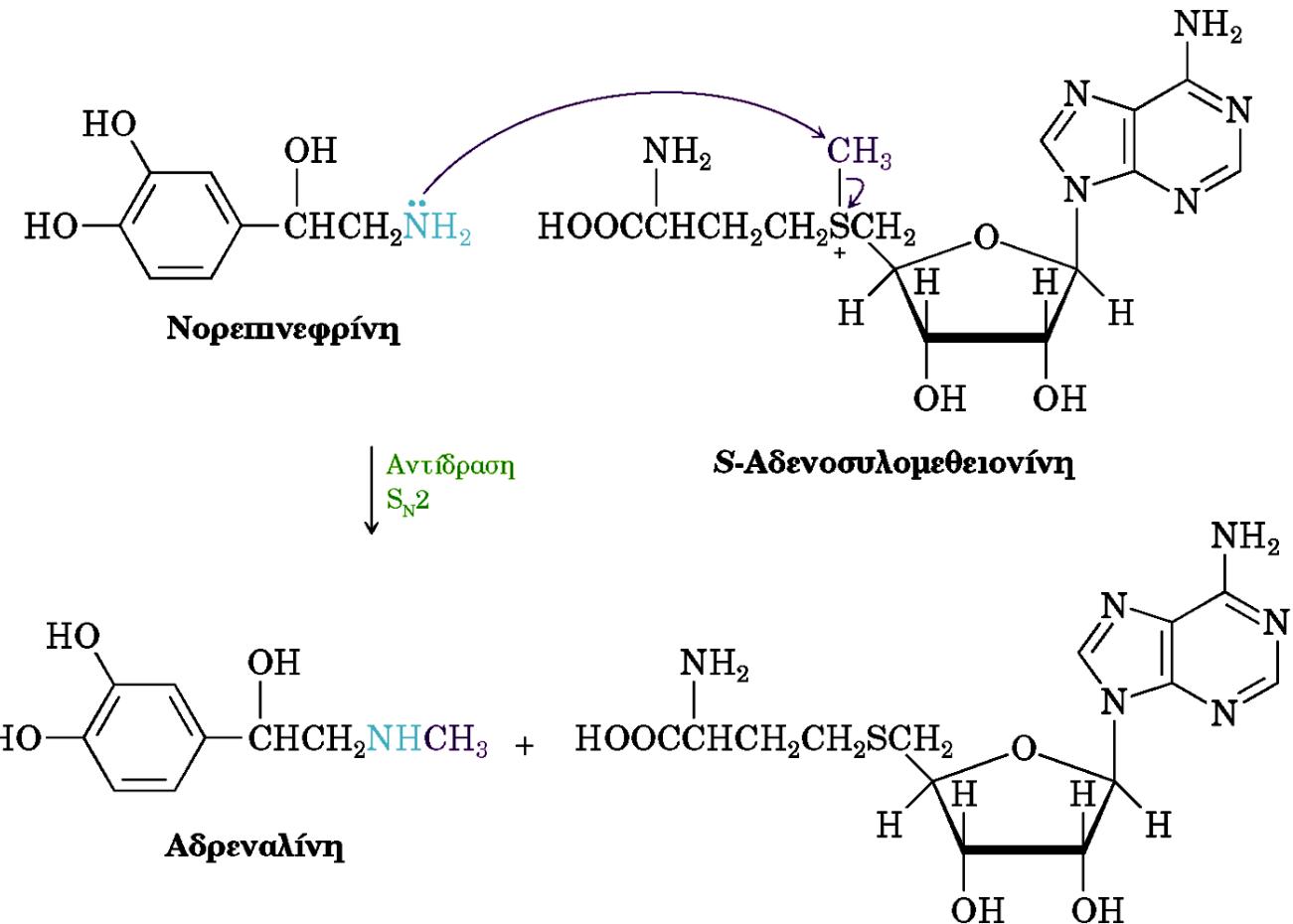


# Βιολογικός σχηματισμός της αδρεναλίνης, μέσω αντίδρασης $S_N2$ της νορεπινεφρίνης με την *S*-αδενοσυλομεθειονίνη

**Βιολογικό μεθυλιωτικό μέσο**

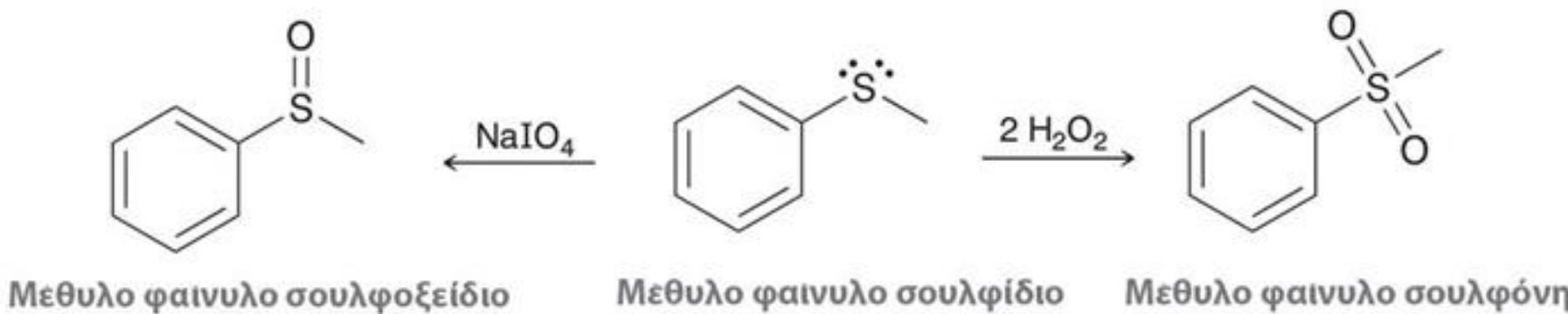
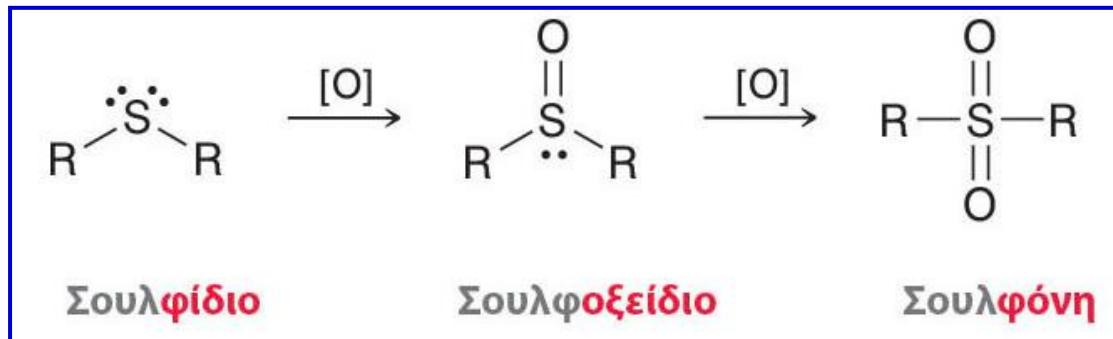


***S*-Αδενοσυλομεθειονίνη  
(σουλφωνιακό άλας)**



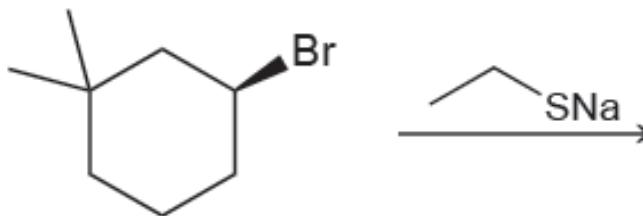
## Οξείδωση σουλφιδίων

- ✓ Οξειδώνονται αρχικά προς **σουλφοξείδια** και στη συνέχεια προς **σουλφόνες**

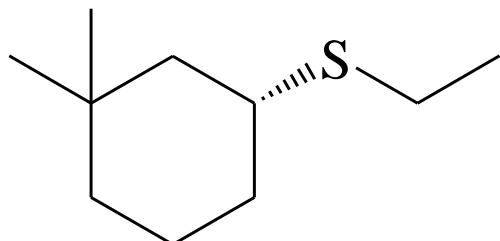


## Ασκήσεις

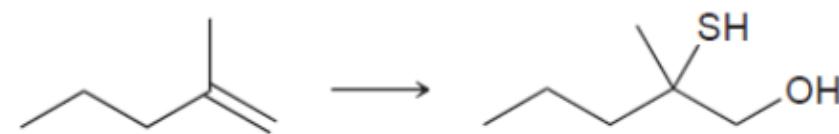
**12]** Ποιο είναι το προϊόν του σχήματος;



**απάντηση**



**13]** Πως μπορεί να γίνει η παρασκευή του σχήματος;



**απάντηση**

