



**БИБЛИОТЕКА  
СТУДЕНТА  
УГНТУ**

**Серия**

# **МОЛЕКУЛЫ И РЕАКЦИИ**

**Выпуск 8**

**СЕРА**

**Часть 2. ОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ СЕРЫ**

Министерство образования и науки Российской Федерации  
Федеральное государственное бюджетное  
образовательное учреждение  
высшего образования  
«Уфимский государственный нефтяной технический университет»

*Библиотека студента УГНТУ*

Серия  
**МОЛЕКУЛЫ И РЕАКЦИИ**

Выпуск 8

**СЕРА**

Учебное пособие

**Часть 2. ОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ СЕРЫ**

*Под общей редакцией  
члена-корреспондента АН РБ профессора С.С. Злотского*

Уфа  
Издательство УГНТУ  
2018

УДК 546.22  
ББК 24.126  
М69

Утверждено Редакционно-издательским советом УГНТУ  
в качестве учебного пособия

Рецензенты:

Доцент кафедры общей химии БГМУ, кандидат химических наук В.К. Гумерова  
Доцент кафедры органической и биоорганической химии БГУ,  
кандидат химических наук Э.Р. Латыпова

Михайлова, Н.Н.

М69 Сера: учеб. пособие. В 2 ч. / Н.Н. Михайлова, И.Н. Сираева; под общ. ред. проф.  
С.С. Злотского // Сер. Молекулы и реакции.– Уфа: Изд-во УГНТУ, 2018.– Вып. 8.

ISBN 978-5-7831-1527-1

Ч. 2: Органические соединения серы.– 93 с.

ISBN 978-5-7831-1690-2

Во второй части учебного пособия описываются способы получения, история открытия, физико-химические свойства и области применения основных органических соединений серы.

УДК 546.22  
ББК 24.126

ISBN 978-5-7831-7831-1690-2 (ч. 2)  
ISBN 978-5-7831-1527-1

© ФГБОУ ВО «Уфимский государственный  
нефтяной технический университет», 2018  
© Михайлова Н.Н., Сираева И.Н., 2018

## Оглавление

ПРЕДИСЛОВИЕ.....	4
Введение.....	5
Тиолы.....	6
Сульфиды.....	22
Сульфоксиды.....	33
Сульфоны.....	44
Сульфоокислоты.....	53
Сульфиновые кислоты.....	65
Сульфеновые кислоты.....	70
Гетероциклические соединения серы.....	75
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	93

## Предисловие

В курсах «Общая химия» и «Неорганическая химия» для студентов большинства специальностей УГНТУ предусмотрены разделы, посвященные элементарной органической химии и химии нефти. В базовых учебниках и учебных пособиях (Глинка Н.Л. «Общая химия», Ахметов Н.С. «Общая и неорганическая химия» и др.) эти вопросы рассмотрены в недостаточной мере и требуют привлечения дополнительных литературных источников, что создает определенные трудности.

В связи с этим сотрудниками кафедры «Общая, аналитическая и прикладная химия» УГНТУ подготовлено настоящее учебное пособие, в котором обобщены базовые сведения о химии органических соединений серы и сернистых соединений нефти. Учебное пособие содержит список рекомендуемой литературы, и при необходимости студенты могут самостоятельно расширить и дополнить представленную информацию.

Считаем, что настоящее учебное пособие окажется полезным для магистрантов, аспирантов, научных сотрудников и преподавателей общеобразовательных школ, гимназий и колледжей, заинтересованных в расширении и углублении знаний в области химии.

Данный материал подготовлен в рамках пилотного проекта «Молекулы и реакции» кафедры «Общая, аналитическая и прикладная химия» УГНТУ, который предусматривает выпуск кратких учебно-методических пособий и конспектов лекций по широкому кругу вопросов химии и химической технологии.

Научный редактор  
заведующий кафедрой ОАПХ УГНТУ  
профессор С.С. Злотский

## Введение

Атом серы, находясь с кислородом в одной группе периодической системы, является его электронным аналогом. В связи с этим следует ожидать образования аналогичных с кислородом углеводородных соединений и похожих свойств.

Действительно, и кислород, и сера образуют ряд схожих соединений:

H-O-H	вода	H-S-H	сероводород
R-O-H	спирты	R-S-H	тиолы
R-O-R	простые эфиры	R-S-R	сульфиды
R-O-O-R	пероксиды	R-S-S-R	дисульфиды

Однако при всех сходствах кислород- и серосодержащие соединения во многом различаются и по структурам, и по свойствам. Это связано как с различием в электроотрицательности, так и с разницей в строении внешних электронных оболочек кислорода и серы. Сера имеет свободные квантовые ячейки на d-энергетических подуровнях и при возбуждении атомов способна заполнять электронами d-орбитали. Поэтому сера способна проявлять степень окисления +2, +4, +6, и, как кислород, она проявляет валентность -2.

Кроме того, сера образует иные типы органических соединений, не имеющие кислородсодержащих аналогов. Например, сера образует довольно устойчивые цепочки из трех-четырех звеньев: R-S-S-S-R, R-S-S-S-S-S-R, а также сульфоксиды, сульфокислоты, их производные и др.

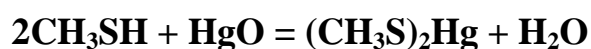
В учебном пособии собраны данные о физических и химических свойствах наиболее важных сероорганических соединений.

## ТИОЛЫ

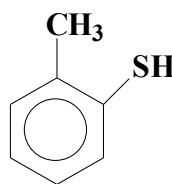
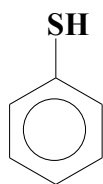
### (меркаптаны, тиоспирты, тиофенолы)

Органические производные сероводорода с общей формулой RSH, где R-углеводородный заместитель. Являются аналогами спиртов и называются тиоспиртами, или тиолами.

Первоначально тиолы назывались меркаптанами. Название «меркаптаны» произошло от сокращения обозначения *corpus mercurio aptum*, которое дано в связи с их способностью образовывать труднорастворимые ртутные соли при действии оксида или ацетата ртути:



По систематической номенклатуре названия тиолов образуются из названия углеводородной основы с добавлением номенклатурного окончания «-тиол». Допускается употребление приставки «тио-» с тривиальными названиями фенолов:



1-пропантиол

бензолтиол

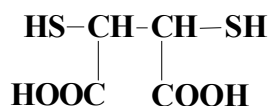
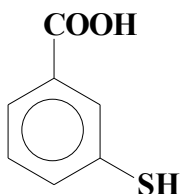
тиоортокрезол

(пропилмеркаптан)

(тиофенол)

(2-(метил)тиофенол)

Если тиольная группа  $-\text{SH}$  не является основной в молекуле в соответствии с правилом старшинства, перед названием исходного соединения помещают приставку «меркапто-». Например:



м-меркаптобензойная кислота

2,3-димеркаптоянтарная кислота

(3-меркаптобензойная кислота)

(2,3-димеркаптобутандиовая кислота)

## Нахождение в природе

Меркаптаны образуются при гниении белков и обладают резким отвратительным запахом (гнилой капусты), ощутимым при ничтожно малых концентрациях меркаптанов в воздухе.

Обычно меркаптаны обнаруживают вместе с другими соединениями, например в воздухе промыслов и заводов по добыче и переработке сернистой нефти, в сланцеперерабатывающих цехах (очистка от серы), на химических предприятиях (производство вискозы, меркаптофоса, содержащих серу инсектоfungицидов, пластических масс, синтетического каучука, резинита) и др.

Метил- и этилмеркаптаны содержатся в природных газах, высокомолекулярные тиолы – в бензиновой и керосиновой фракциях нефтей и конденсатов.

Аминокислота цистеин  **$\text{HSCH}_2\text{CHCOOH}$** , содержащая меркаптогруппу, входит в состав многих белков. Окисление цистеина с образованием дисульфидных мостиков в ходе посттрансляционной модификации белков является важнейшим фактором при формировании их третичной структуры, высокая механическая прочность кератинов обусловлена в том числе и высокой степенью сшитости за счет образования большого количества дисульфидных мостиков: так, например, содержание цистеина в кератине волоса человека составляет приблизительно 14 %.

Трипептид глутатион, в состав которого также входит цистеин, является коферментом глутатионпероксидаз и играет важную роль в окислительно-восстановительных процессах в живых организмах.

Также существенное биологическое значение имеет метаболическое нитрозирование тиолов: глутатион и цистеиновые остатки белков при взаимодействии в активными формами азота образуют S-нитрозопроизводные, которые являются физиологическим депо оксида азота.



## Физические свойства

Тиолы по свойствам довольно существенно отличаются от спиртов. Температуры кипения тиолов ниже температур кипения соответствующих спиртов (табл. 1), что связано с меньшей электроотрицательностью серы по сравнению с кислородом, вследствие чего тиолы менее склонны образовывать водородные связи.

Таблица 1

### Сравнение температуры кипения тиолов и спиртов

Тиол	Температура кипения R-SH, °C	Спирт	Температура кипения R-OH, °C
$\text{H}_2\text{S}$	- 61	$\text{H}_2\text{O}$	100
$\text{CH}_3\text{SH}$ метантиол	6	$\text{CH}_3\text{OH}$ метанол	65
$\text{C}_2\text{H}_5\text{SH}$ этантиол	37	$\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ этанол	78
$\text{C}_6\text{H}_5\text{SH}$ тиофенол	168	$\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ фенол	181

Тиолы малорастворимы в воде, но хорошо растворяются в этаноле, диэтиловом эфире и других органических растворителях.

Ниже представлены значения энергии диссоциации связей S-H и C-S (табл. 2).

Таблица 2

### Энергия диссоциации связей S-H и C-S

Соединения	HS-H	$\text{CH}_3\text{S-H}$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{S-H}$	$\text{CH}_3\text{-SH}$	$\text{C}_2\text{H}_5\text{-SH}$
Энергия диссоциации связей, 4,2 кДж/моль	89	89	87	67	63,5

Малая величина энергии диссоциации связи S-H способствует расщеплению S-H по свободнорадикальному механизму.

Угол между связями в молекулах  $\text{H}_2\text{S}$  и тиолов очень близок к прямому. Это говорит о том, что связь S-H образована главным образом за счет р-орбиталей. Этим объясняется ее меньшая прочность по сравнению со связью C-H, которая образуется за счет  $sp^a$ -гибридизированной орбитали.

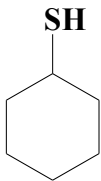
Соединения	$\text{H}_2\text{S}$	$\text{CH}_3\text{SH}$
Связи, образующие угол	$\begin{array}{c} \text{S} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{S} \\ \diagup \quad \diagdown \\ \text{H}_3\text{C} \quad \text{H} \end{array}$
Угол между связями, градус	$92,2 \pm 0,10$	$100,3 \pm 0,2$

Основные физические свойства некоторых тиолов приведены в табл. 3.

Таблица 3

#### Физические свойства основных тиолов

Соединение	Mr	T <sub>пл.</sub> , °C	T <sub>кип.</sub> , °C	Относительная плотность $d_4^{20}$	Показатель преломления $n_D^{20}$
<b>CH<sub>3</sub>SH</b> метантиол	48,11	- 123,02	6,02	0,8665	-
<b>C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>SH</b> эантиол	62,13	- 144,40	35,00	0,8391	1,4310
<b>C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>SH</b> пропантиол	76,16	- 113,30	67,60	0,8411	1,4380
$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C}-\text{CH}-\text{CH}_3 \\   \\ \text{SH} \end{array}$ 2-пропантиол	76,16	- 130,54	52,56	0,8143	1,4255
<b>C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>SH</b> бутантиол	90,19	- 116,00	98,58	0,8416	1,4429
$\begin{array}{c} \text{H}_3\text{C}-\text{CH}-\text{CH}_2-\text{SH} \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$ 2-метилпропантиол	90,19	- 140,20	85,15	0,8295	1,4366
$\begin{array}{c} \text{SH} \\   \\ \text{H}_3\text{C}-\text{C}-\text{CH}_3 \\   \\ \text{CH}_3 \end{array}$ 2-метил-2-пропантиол	90,19	1,11	64,22	0,8002	1,4332

<b>C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>SH</b> пентантиол	104,22	-75,70	126,64	0,8421	1,4469
<b>C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>SH</b> октантиол	146,29	-49,20	77-78*	0,8433	1,4540
<b>C<sub>12</sub>H<sub>23</sub>SH</b> додекантиол	202,39	-8	124**	0,8453	1,4589
<b>SH</b>  ЦИКЛОГЕКСАНТИОЛ	116,17	-	158,00	0,9782	1,4921

\*При 10 мм рт.ст.

\*\*При 5 мм рт.ст.

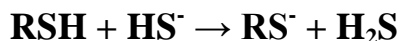
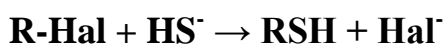
Отличаются тиолы и запахом, причем не только от спиртов, но и от всех других соединений. Меркаптаны, особенно низшие, отвратительно пахнут даже в ничтожных количествах – они могут быть обнаружены в концентрациях до  $2 \cdot 10^{-9}$  мг/л: при концентрации этилмеркаптана в 0,00019 мг/л ощущается слабый запах гнилой капусты; резкий запах бутилмеркаптана обнаруживается уже при концентрации 0,0014 мг/л; пороги запаха паров этил-, пропил- и бутилмеркаптана равняются  $0,4 \cdot 10^{-4}$ — $0,6 \cdot 10^{-5}$  мг/л. Предельно допустимая концентрация этилмеркаптана установлена в 0,001 мг/л.

## Способы получения

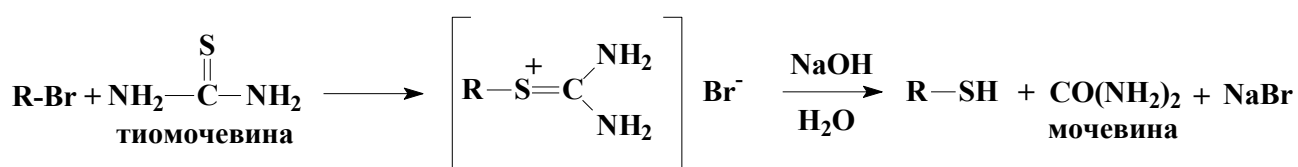
### 1. Из алкилгалогенидов

Старейшим методом получения тиолов является алкилирование гидросульфидов щелочных металлов с первичными и вторичными алкилгалогенидами, в качестве алкилирующих агентов также могут выступать алкилсульфаты или алкилсульфонаты. Реакция идет по механизму бимолекулярного нуклеофильного замещения  $S_N2$  и проводится обычно в спиртовых растворах, поскольку тиолят-ионы также являются сильными

нуклеофилами, побочной реакцией является их дальнейшее алкилирование до сульфидов, снижающее выход тиолов; для повышения выхода необходимо использовать большой избыток гидросульфида:

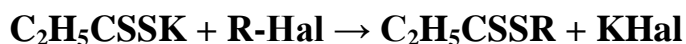


Более удобным методом синтеза тиолов является алкилирование тиомочевины с образованием алкилтиурониевых солей и их последующим щелочным гидролизом:

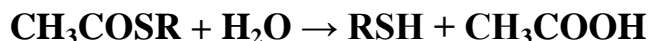
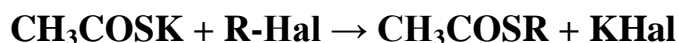


Преимуществом этого метода являются легкая очистка перекристаллизацией тиурониевых солей и достаточно высокие общие выходы тиолов.

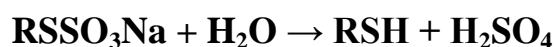
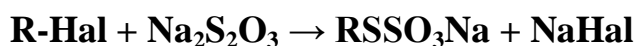
Вариацией этого метода, позволяющего получить тиолы без побочного образования сульфидов, является алкилирование с последующим гидролизом ксантогенатов:



или тиацетатов:

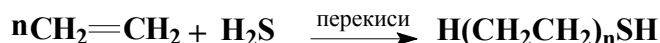
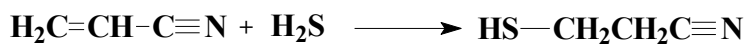


Тиолы также могут быть синтезированы из алкилгалогенидов через соли Бунте – соли S-алкилтиосульфокислот, получаемые алкилированием тиосульфата натрия, которые при кислотном гидролизе образуют тиолы:

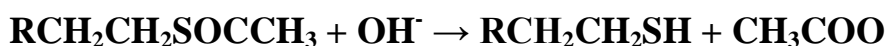


## 2. Присоединение сероводорода по кратной связи

Сероводород присоединяется по кратной углерод-углеродной связи либо по нуклеофильному, либо по свободнорадикальному механизму. В последнем случае образуется смесь теломеров:

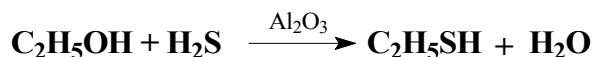


Модификацией этого метода является присоединение тиоуксусной кислоты к алкенам с дальнейшим гидролизом образовавшегося алкилтиоацетата:



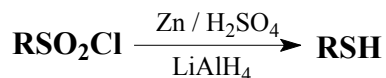
## 3. Из спиртов и сероводорода

При нагревании до 300-400 °С в присутствии окиси алюминия спирты взаимодействуют с сероводородом, образуя тиолы:



## 4. Восстановление сернистых производных

Органические производные серы, содержащие связь С-S (сульфо кислоты, сульфохлориды, дисульфиды, роданиды и др.), восстанавливаются до тиолов цинком в серной кислоте или литийалюминийгидридом:



R = Alk, Ar



## 5. Действие серы на металлоорганические соединения

Элементарная сера взаимодействует со многими элементоорганическими соединениями. При последующем гидролизе продуктов реакции образуются тиолы:



## 6. Взаимодействие $\alpha$ -окисей с сероводородом

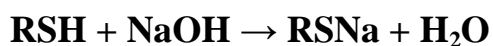
Кольцо  $\alpha$ -окисей расщепляется сероводородом с образованием  $\beta$ -оксимеркаптанов:



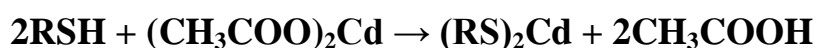
### Химические свойства

#### 1. Образование солей

Тиолы – слабые SH-кислоты **Бренстеда**. Наличие слабокислых свойств у тиолов (например, константы диссоциации тиофенола и этилмеркаптана равны  $3 \times 10^{-7}$  и  $2,52 \times 10^{-11}$  соответственно) проявляется в способности образования солей – **тиолятов (меркаптидов)**. Так, тиоляты легко образуются при действии на тиолы оснований, например, гидроксида натрия:



Меркаптиды образуются также при взаимодействии меркаптанов с солями тяжелых металлов. Изучено взаимодействие меркаптанов с азотнокислым серебром, ацетатом ртути, ацетатом кадмия:

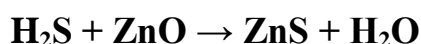
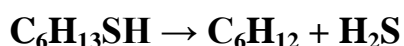
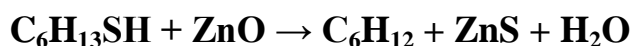
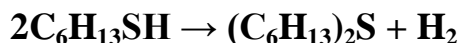
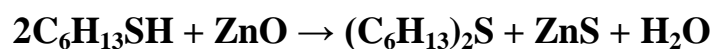


Во всех случаях степень превращения тиолов не превышает 60-70 %. Установлено, что, реагируя с ацетатом ртути, третичные тиолы разрушаются с разрывом связи C-S. Реакция с аммиаком азотнокислого серебра используется в аналитической практике для количественного определения меркаптанов потенциометрическим титрованием.

В реакциях с участием железокربонильных комплексных соединений ( $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ ,  $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ ,  $\text{Fe}(\text{CO})_6$ ) наиболее полно меркаптаны взаимодействуют с додекакарбонилем железа:



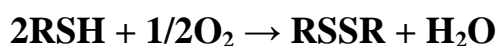
Из реакций с оксидами металлов следует отметить взаимодействие тиолов с оксидом цинка, протекающее с образованием диалкилсульфидов и сульфида цинка. Оксид цинка способствует также деструкции меркаптанов:



## 2. Окисление

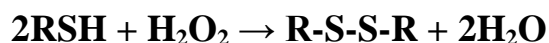
В отличие от спиртов, окисляющихся по углеродному атому, у тиолов окисление идет по атому серы. В зависимости от природы окислителя продуктами окисления тиолов являются дисульфиды R-S-S-R, **сульфиновые** RSO<sub>2</sub>H или **сульфоновые** RSO<sub>3</sub>H кислоты.

Так, кислородом воздуха тиолы в щелочной среде окисляются до дисульфидов:



Для ускорения реакции используются различные катализаторы. Способность тиолов к окислению зависит от структуры углеводородного радикала и уменьшается в ряду: **ArSH**, **RCH<sub>2</sub>SH**, **R<sub>2</sub>CHSH**, **R<sub>3</sub>CSH**. Реакционная способность тиолов также зависит от их растворимости в воде. Уменьшение растворимости, вследствие удлинения углеродной цепи, приводит к замедлению окисления. Так, при окислении кислородом воздуха в 0,1-2,7 н. водном растворе KOH реакционная способность первичных меркаптанов уменьшается в ряду: **C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>SH**, **C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>SH**, **C<sub>5</sub>H<sub>11</sub>SH**.

При действии таких окислителей, как йод, бром, пероксид водорода MnO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (конц.) также образуются дисульфиды:

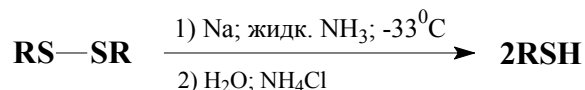




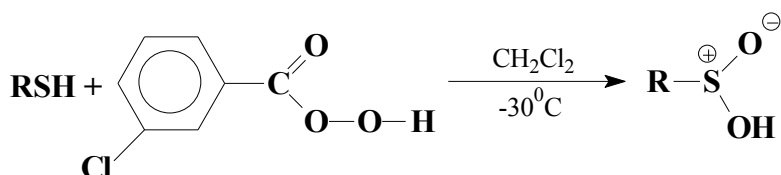
Интересно отметить, что тиолы при нагревании с сульфоксидами легко образуют дисульфиды:



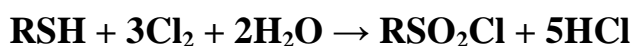
Дисульфиды легко восстанавливаются обратно до тиолов цинком в уксусной кислоте или лучше всего раствором щелочного металла в жидком аммиаке:



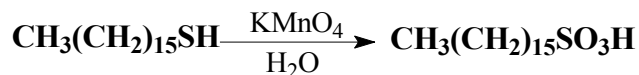
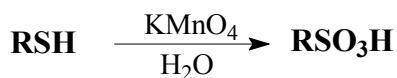
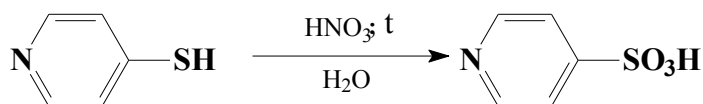
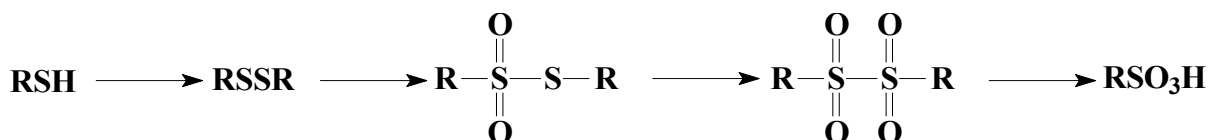
Перкислоты, например мета-хлорпербензойная кислота, в исключительно мягких условиях окисляют тиолы до сульфиновых кислот:



При взаимодействии тиолов с хлором в присутствии воды образуются сульфохлориды:



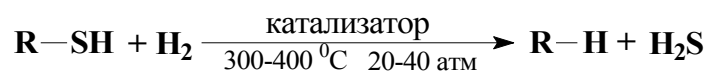
Сильные окислители – азотная кислота ( $\text{HNO}_3$ ), перманганат калия ( $\text{KMnO}_4$ ), озон ( $\text{O}_3$ ), пероксид водорода ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) – окисляют тиолы до сульфоновых кислот, возможно, что реакция протекает через стадию образования дисульфидов:





### 3. Гидрирование

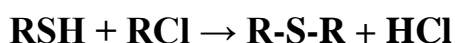
При каталитическом гидрировании тиолы отщепляют сероводород и образуют соответствующие углеводороды:



Это один из важнейших процессов нефтепереработки – **десульфирование**, широко используемый для удаления меркаптанов и других сернистых соединений из получаемых нефтепродуктов.

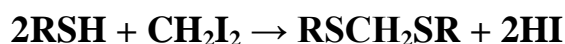
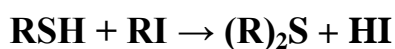
### 4. Взаимодействие с алкил- и арилгалогенидами

Тиолы реагируют с алкил- и арилгалогенидами с образованием сульфидов:



В качестве катализаторов используют производные гуанидина.

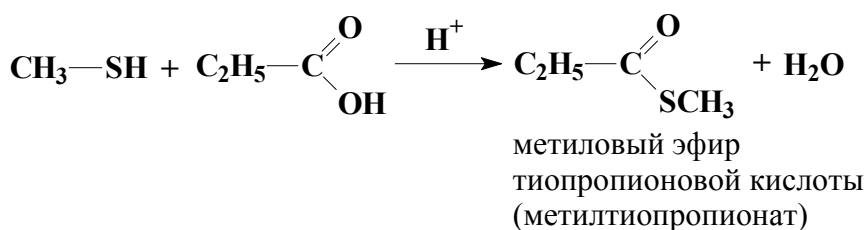
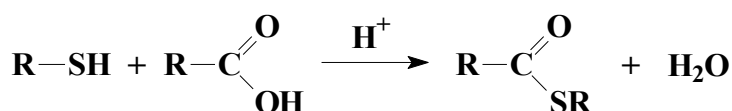
Реакция алкилгалогенидов и 1,1-дигалогеналканов с тиолами в кипящем ацетоне в присутствии катализатора приводит к сульфидам и тиоацеталам:



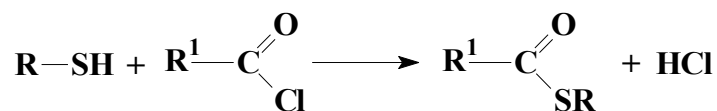
Алкилирование тиолов алкилгалогенидами нормального строения протекает, как правило, по механизму нуклеофильного замещения.

### 5. Взаимодействие с карбоновыми кислотами

Для тиолов, так же как и для спиртов, характерна **реакция этерификации** с образованием тиоэфиров. Реакция катализируется сильными кислотами:



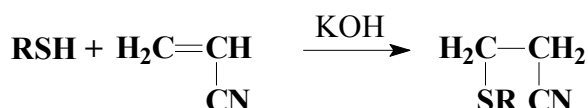
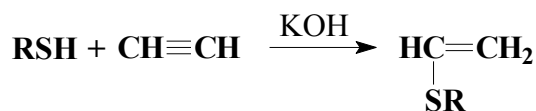
Также тиоловые эфиры карбоновых кислот образуются при взаимодействии тиолов с хлорангидридами карбоновых кислот:



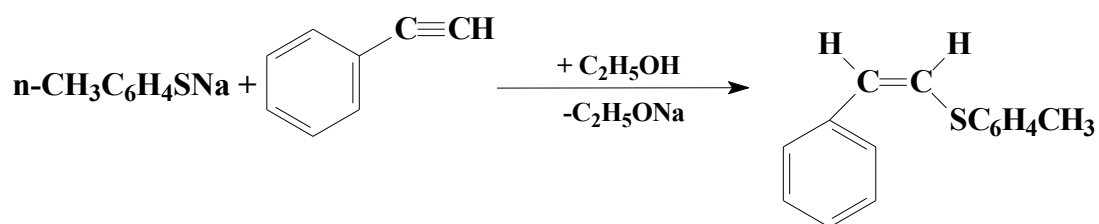
## 6. Присоединение по кратной связи

Реакции тиолов с ненасыщенными соединениями являются наиболее изученными. Присоединение тиолов к ненасыщенным углерод-углеродным связям может проходить по разным механизмам, но более вероятно нуклеофильное и радикальное присоединение.

Нуклеофильное присоединение тиолов к кратным связям обусловлено легкостью разрыва связи S-H, протекает в щелочной среде или в присутствии основных катализаторов. Реакция легко осуществляется при наличии у двойной связи электроотрицательных атомов или электроноакцепторных групп. При взаимодействии тиолов с ацетиленом образуются винилсульфиды:



Реакция замещенных ацетиленов с тиолами приводит к винилсульфидам *цис*-строения. Так, при действии на фенилацетилен натриевой солью *n*-тиокрезола образуется *цис*-1-фенил-2-(*n*-толилтио)этилен:

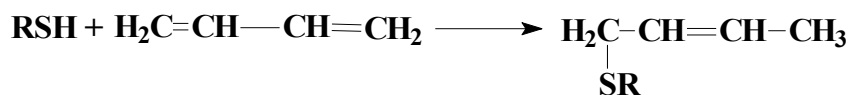


Тиолы охотно присоединяются к непредельным соединениям и при цепных свободнорадикальных процессах, образуя сульфиды.

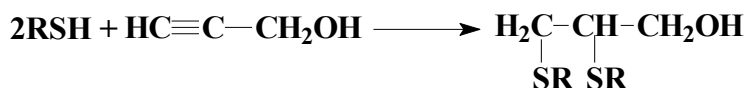
Фотоприсоединение тиолов к алкенам осуществляется в основном региоселективно против правила Марковникова, приводя к соответствующим сульфидам:



В условиях радикального присоединения тиолов к диенам образуются изомерные 1,4-, 1,2-винилсульфиды или их смеси. Так, взаимодействие 1,3-бутадиена с тиолами приводит к продуктам 1,4-присоединения:

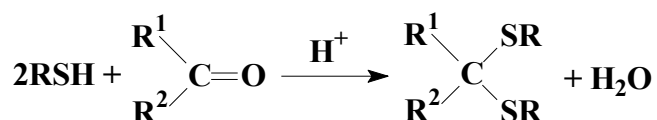


Радикальное присоединение тиолов к незамещенному ацетилену идет лишь при нагревании (120-140 °С) под давлением в присутствии инициатора свободных радикалов в течение нескольких часов. С замещенными ацетиленами взаимодействие протекает легко. Так, для инициирования реакции тиолов с пропаргиловым спиртом достаточно облучения светом:

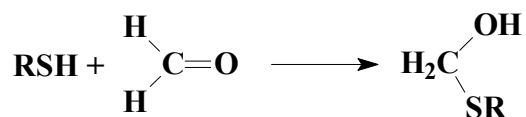


## 7. Взаимодействие с карбонильными соединениями

При действии тиолов на альдегиды и кетоны в присутствии кислых катализаторов (серная, фосфорная и ксилолсульфокислоты) образуются соответствующие тиоацетали и тиокетали:

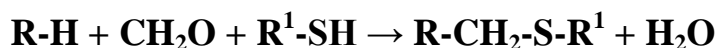


Реакции алифатических и ароматических тиолов с формальдегидом приводят к гидрокситиолам (полумеркапталли):



Полумеркапталы малоустойчивы при комнатной температуре и дегидратируются до ненасыщенных сульфидов или реагируют с избытком тиолов с превращением в тиацеталы.

Особое внимание заслуживает реакция тиаалкилирования. К реакциям тиаалкилирования относятся все реакции, в которых при действии формальдегида (или других альдегидов) и тиола на соединения с подвижными протонами эти протоны замещаются на алкилтиометильную (или другую алкилтиалкильную) группу:



Эти реакции являются аналогами реакции Манниха и частным случаем более общей реакции тиометилирования.

### Области применения

За счет сильного неприятного запаха тиолы, в частности этантиол, используются для добавления во вредные газы, не имеющие запаха, для обнаружения их утечки. Согласно правилам Ростехнадзора, запах этантиола в одорированном природном газе появляется при концентрации последнего не более 20 % от нижнего предела взрываемости.

Тиолы применяют в качестве антиоксидантов. Антиоксиданты – тиолы (меркаптаны), применяемые при многих заболеваниях, в сочетании с витамином В<sub>12</sub> оказывают прооксидантное действие, более того, становятся токсичными для клеток и тканей. Однако токсический эффект можно использовать в противоопухолевой терапии. Специалисты лаборатории тканевой инженерии Института теоретической и экспериментальной биофизики РАН установили, что сочетание тиола и витамина В<sub>12</sub> вызывает гибель клеток лимфолейкоза человека.

Лекарственные препараты на основе тиольных соединений: N-ацетилцистеина и глутатиона, широко применяют в медицине для повышения результативности химио- и радиотерапии и уменьшения их побочных эффектов, при лечении заболевания бронхов и легких, диабета, атеросклероза и катаракты. Тиолы тормозят рост некоторых опухолей и стимулируют работу иммунной системы.

За счет легкого гомолитического разрыва S-H связи с образованием малоактивных тиольных радикалов тиолы используются как ингибиторы радикальных цепных реакций, в частности процессов автоокисления и радикальной полимеризации.

Ртутные производные меркаптана используют для идентификации меркаптана. Некоторые из сложных природных соединений (тиоловые соединения), содержащих меркаптогруппу, применяют в качестве антидотов, а также при лечении лучевой болезни.

### **Токсичное действие меркаптанов**

Токсическое действие меркаптана сходно с действием сероводорода. В ничтожных концентрациях они вызывают головную боль, головокружение, тошноту; возможны понос, альбуминурия, микрогематурия и цилиндрурия. Высокие концентрации меркаптанов действуют наркотически. При тяжелых интоксикациях наблюдаются бессознательное состояние, судороги, параличи, цианоз, парезы бронхиальной мускулатуры, коллапс. Смерть происходит от остановки дыхания.

Применение промышленного фильтрующего противогаза марки А предохраняет работающих от отравления. Первая помощь и лечение при отравлениях меркаптанами: немедленный перенос пострадавшего из зоны отравления на свежий воздух, искусственное дыхание, вдыхание кислорода (с 5 % CO<sub>2</sub>); инъекции кордиамина, кардиазола, камфоры, лобелина. При раздражении дыхательных путей — аэрозоль-ингаляции растворов щелочей,

раствора пенициллина (500 000 ЕД в 5 мл 0,5 % раствора новокаина), раствора натриевой соли сульфопиридазина (0,5 г в 5 мл стерилизованной воды).

### **Интересные факты о меркаптанах**

Меркаптаны придают запах крайне зловонному секрету сунса – небольшому зверьку семейства куньих. Описаны случаи, когда люди теряли сознание, вдохнув выделения этих животных, и даже на следующий день чувствовали головную боль. Когда химики подробно проанализировали выделения сунса, в них обнаружили 3-метилбутантиол (изоамилмеркаптан).

Но бывают запахи и похуже. В знаменитой книге рекордов Гиннеса к самым зловонным химическим соединениям отнесены этилмеркаптан и бутилселеномеркаптан – их запах напоминает комбинацию запахов гниющей капусты, чеснока, лука и нечистот одновременно.

Запах меркаптана был обнаружен в соке грейпфрута. Переработав 100 литров этого сока, ученым удалось выделить меркаптан. Он является вкусовым рекордсменом. Вкус от такого соединения человек может почувствовать уже при концентрации в 0,02 нг/л. Чтобы получить такую концентрацию, достаточно на танкер воды в 100000 тонн, разбавить всего 2 мг меркаптана.

## СУЛЬФИДЫ

### (Тиоэфиры)

**Сульфиды** (тиоэфиры) – соединения общей формулы  $R^1-S-R$ , где  $R'$  и  $R$ - органические радикалы. Серосодержащие аналоги простых эфиров:  $R-S-R$ ,  $R-S-R^1$  диалкилсульфиды,  $R-S-Ar$  алкиларилсульфиды.  $Ar-S-Ar$  диарилсульфиды.

При именовании сульфидов в номенклатуре IUPAC наиболее часто используется аддитивная номенклатура, в которой сульфиды рассматриваются как производные сероводорода и названия образуются добавлением суффикса – **сульфид** к названиям радикалов-заместителей, например  $CH_3-S-C_2H_5$  – **метилэтилсульфид**.

В меньшей степени используется заменительная номенклатура, в которой сульфиды рассматриваются как гетерозамещенные алканы и названия образуются добавлением префикса **тиа-** к названию родоначального соединения, например  $CH_3-S-C_2H_5$  – **2-тиабутан**.

Иногда сульфиды именовются как тиоаналоги простых эфиров, в этом случае название образуется добавлением префикса **тио-** к названию кислородсодержащего аналога, например  $C_6H_5-S-CH_3$  – **тиоанизол**.

$C_2H_5-S-C_2H_5$  – диэтилсульфид (этилтиоэтан)

$C_2H_5-S-C_3H_7$  – этилпропилсульфид (1-этилтиопропан)

$C_6H_5-S-C_6H_5$  – дифенилсульфид (фенилтиобензол)

$CH_3-S-C_6H_5$  – метилфенилсульфид (метилтиобензол)

### Нахождение в природе

В природе органические сульфиды содержатся в неочищенной нефти в качестве примесей. Тиоэфирная группа входит в состав важных биологических соединений – витамин  $B_7$  и незаменимой аминокислоты метионина. Диаллилдисульфид найден в чесноке.

## Физические свойства

Низшие сульфиды – бесцветные жидкости или легкоплавкие твердые вещества, нерастворимые в воде и хорошо растворимые в органических растворителях. Неочищенные тиоэфиры обладают характерным неприятным «сераорганическим» запахом, чистые – не пахнут. Температуры кипения сульфидов выше, чем у их кислородных аналогов – простых эфиров.

Длина связи S-C в алифатических сульфидах составляет  $\sim 0,18$  нм, в диарилсульфидах длина связи уменьшена до  $\sim 0,175$  нм за счет частичного сопряжения свободной электронной пары атома серы с  $\pi$ -электронами ароматического ядра. Величина валентного угла C-S-C у пространственно незатрудненных сульфидов  $\sim 100^\circ$  ( $98,9^\circ$  у диметилсульфида) и растет по мере роста объема заместителей ( $105,6^\circ$  у бис-(трифторметил)сульфида,  $109^\circ$  у дифенилсульфида).

В ИК-спектрах характеристическая полоса валентных колебаний связи S-C находится в области  $570\text{—}705\text{ см}^{-1}$ , интенсивность полосы алкилсульфидов мала, в случае арил- и винилсульфидов интенсивность средняя. Для метилсульфидов характерна полоса при  $1325\text{ см}^{-1}$  деформационных колебаний связей C-H фрагмента  $\text{CH}_3\text{S}$ .

В УФ-спектрах алкилсульфидов наблюдаются полосы поглощения при 200, 220 и 240 нм, в случае винил- и арилсульфидов благодаря сопряжению с двойными связями или ароматической системой они претерпевают батохромный сдвиг в области 205—230, 235—270, 275—300 нм.

В таблице 4 приведены физические свойства некоторых органических сульфидов.



### Физические свойства тиоэфиров

Соединение	Mr	T <sub>пл.</sub> , °C	T <sub>кип.</sub> , °C	Относительная плотность d <sub>4</sub> <sup>20</sup>	Показатель преломления n <sub>D</sub> <sup>20</sup>
(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> S диметилсульфид	62,136	-83,2	37,3	0,848	1,4355
(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ) <sub>2</sub> S диэтилсульфид	90,190	-103,9	92,1	0,836	1,4430
[CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> S дипропилсульфид	118,244	-102,5	142,4	0,838	1,4487
[(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH] <sub>2</sub> S диизопропилсульфид	118,244	-78,1	120,0	0,814	1,4438
[CH <sub>3</sub> (CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> ] <sub>2</sub> S дибутилсульфид	146,3	-79,7	185,5	0,839	1,4530
[(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CHCH <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> S диизобутилсульфид	146,3	-82,2	176,1	0,827	1,4468

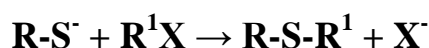
### Способы получения

Большинство препаративных методов синтеза сульфидов основано на функционализации легкодоступных высококонуклеофильных тиолов в реакциях нуклеофильного замещения или присоединения, при этом выделяются два основных подхода – алкилирование либо арилирование тиолатов щелочных металлов и присоединение тиолов к кратным связям алкенов и алкинов.

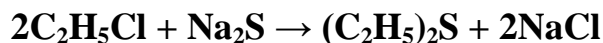
Сульфиды также могут быть синтезированы из электрофильных галогенидов серы или производных сульфеновых кислот присоединением к алкенам или сульфенилированием ароматических соединений.

#### 1. Из тиолов

В качестве алкилирующих агентов при реакциях с тиолатами используются алкилгалогениды, диалкилсульфаты и сульфонаты (обычно тозилаты), в реакцию вступают также активированные электронакцепторными заместителями арилгалогениды:



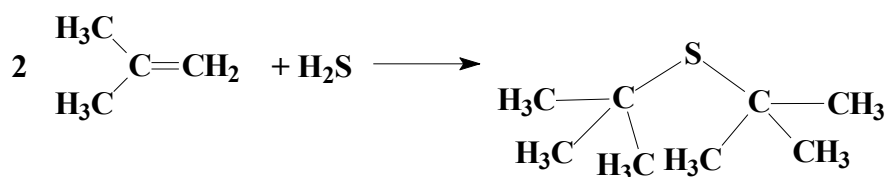
Частным случаем такого подхода является алкилирование сульфидов щелочных металлов, идущее через образование тиолятов, этот метод используется при синтезе симметричных сульфидов:



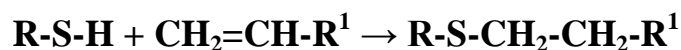
Для синтеза диарилсульфидов арилтиоляты арилируют соответствующими диазониевыми солями:



Присоединение тиолов к кратным связям алкенов в условиях кислотного катализа идет по ионному механизму аналогично присоединению спиртов и подчиняется правилу Марковникова, в случае синтеза симметричных сульфидов вместо тиолов может быть использован сероводород:



В присутствии пероксидов или при облучении ультрафиолетом присоединение идет по радикальному механизму и дает смесь продуктов с преобладанием стерически наименее затрудненного:

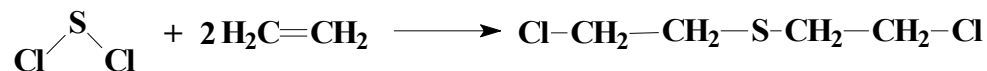


В случае активированных электроакцепторами алкенов (акрилонитрил, винилкетоны и т.п.) присоединение тиолов протекает в щелочных условиях и приводит к продукту присоединения в  $\beta$ -положение к акцепторному заместителю по типу реакции Михаэля:

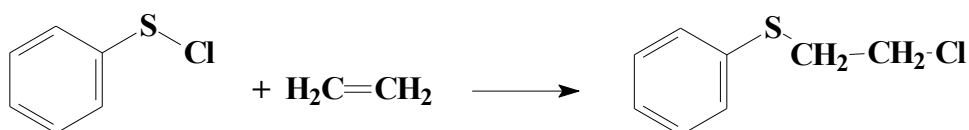


## 2. Из галогенидов серы и производных сульфеновых кислот

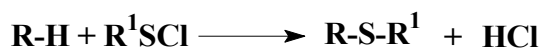
Дихлорид серы присоединяется к алкенам с образованием бис-(β-хлоралкил)сульфидов, так, например, присоединением дихлорида серы к этилену был впервые синтезирован иприт:



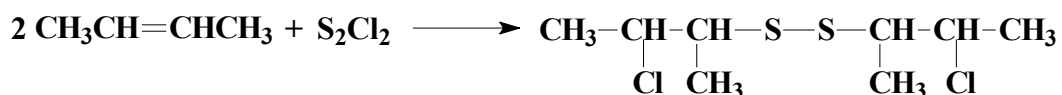
Сульфенилхлориды также присоединяются к алкенам с образованием β-хлоралкилсульфидов:



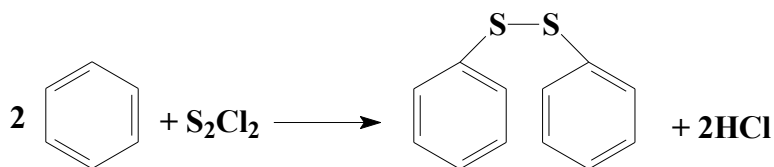
Ароматические соединения при катализе кислотами Льюиса и СН-кислоты в присутствии оснований сульфенилируются сульфенилхлоридами с образованием сульфидов:



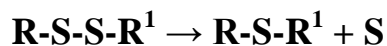
Дитиодихлорид присоединяется к алкенам и алкинам, при этом с хорошими выходами образуются симметричные α-хлоралкилдисульфиды:

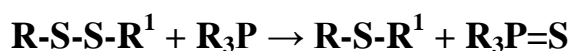


С активированными ароматическими и гетероароматическими соединениями идет реакция замещения, в результате которой также образуются дисульфиды:

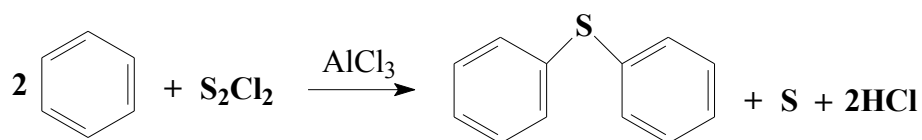


В свою очередь, дисульфиды могут быть десульфурезованы под действием оснований, Льюисовых кислот ( $\text{BF}_3$ ,  $\text{SbF}_5$ ), соединений трехвалентного фосфора ( $\text{PR}_3$ ,  $\text{P}(\text{OR})_3$ ) либо, в некоторых случаях, при нагреве:



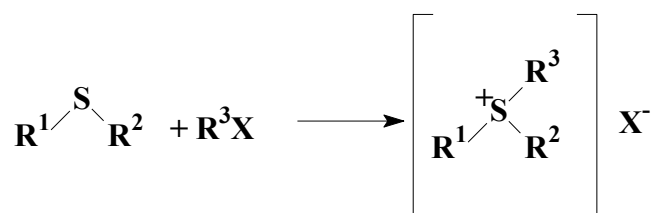


Примером такой десульфуризации, протекающей *in situ*, является взаимодействие неактивированных ароматических углеводородов с дитиодихлоридом в присутствии хлорида алюминия. Так, например, реакция с бензолом сопровождается отщеплением серы и ведет к образованию дифенилсульфида:



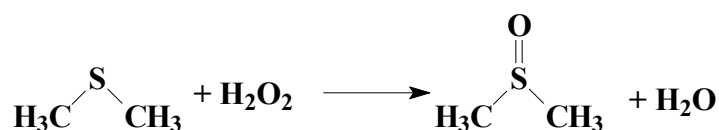
### Химические свойства

Большая поляризуемость и меньшая электроотрицательность серы по сравнению с кислородом обуславливает меньшую основность и большую нуклеофильность серы сульфидов по сравнению с простыми эфирами. Так, сульфидный заместитель RS в ароматическом ядре, как и в случае RO, активирует его в реакциях электрофильного замещения и ориентирует вступающие заместители в орто- и паразположения. Сульфиды значительно легче алкилируются, чем простые эфиры, образуя сульфониевые соли под действием алкилйодидов, алкилсульфатов, оксониевых солей и других алкилирующих агентов:

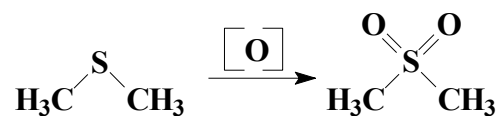


Сульфиды окисляются:

- под действием мягких окислителей (перекись водорода в ацетоне или ледяной уксусной кислоте, надкислоты) до сульфоксидов:



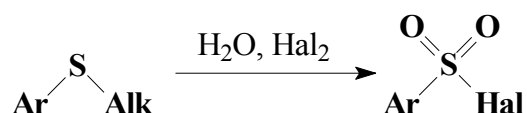
- при действии энергичных окислителей (перманганат калия, азотная кислота) окисление идет до сульфонов:



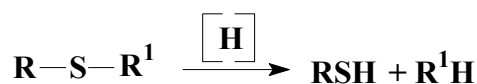
Эти реакции используются в качестве препаративного метода синтеза сульфоксидов и сульфонов.

Связь C-S значительно лабильней связи C-O, поэтому для сульфидов, в отличие от простых эфиров, характерны реакции с разрывом связи C-S.

Так, арилалкилсульфиды под действием хлора или брома в присутствии воды образуют арилсульфонилгалогениды:

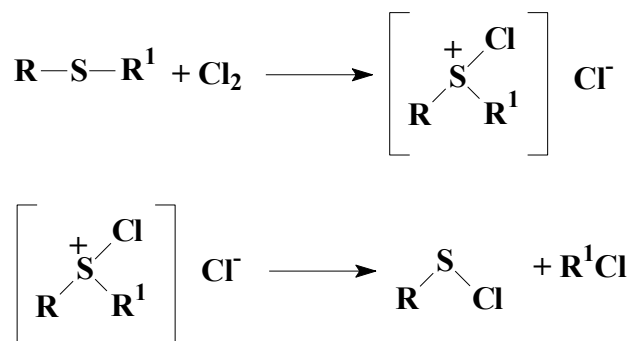


При действии восстановителей (алюмогидрид лития, борогидрид натрия, натрий в жидком аммиаке) происходит расщепление связи C-S с образованием тиола и углеводорода:



Направление и легкость расщепления определяются природой заместителей.

Под действием хлора сульфиды образуют нестабильные сульфониевые соли, расщепляющиеся на сульфенилхлорид и галогенид:



В этом случае происходят отщепление и образование хлорида с участием радикала, образующего наиболее стабильный карбокатион.

### Области применения

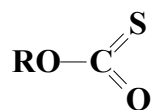
Сульфиды применяют как антиокислители и стабилизаторы моторных топлив и смазочных масел, как лекарственные препараты, растворители. Некоторые синтетические ди- и полисульфиды имеют большое промышленное значение, например полисульфидные каучуки (тиоколы). Так, тетраметилтиурамдисульфид применяется для вулканизации каучуков.

Нефтяные сульфиды могут быть использованы в качестве поглотителей окисляющих газов (кислород, оксиды азота и др.) – отходов промышленности, загрязняющих воздух. При этом получают сульфоксиды и сульфоны, которые также могут находить практическое применение.

Сульфиды используются как экстрагенты благородных металлов. Например, сульфиды, выделенные из фракций 120-350 °С арланской нефти, разбавленные углеводородами (например, изооктаном) нацело извлекают палладий из его 0,2-5,0 н. солянокислого раствора. Спектрофотометрически установлено, что извлечение палладия основано на образовании с сульфидами комплексов донорно-акцепторного типа. Можно также извлекать платину, золото, серебро, иридий из их смесей диалкилсульфидами, сульфоксидами и сульфонами. При этом эффективность экстракции уменьшается в ряду: **сульфиды > сульфоксиды > сульфоны**. Например, с помощью сульфидов дизельного топлива (1 % масс. общей серы) полностью извлекали золото из выбросных вод, в котором оно находилось в смеси с цинком, железом и медью. Нефтяными топливами, свободными от содержания сернистых соединений, благородные металлы извлечь не удастся. Как экстрагент сернистое дизельное топливо обладает большой емкостью по серебру. Растворы диалкилсульфидов в органических растворителях активно экстрагируют серебро, ртуть, платину, золото и палладий. Ароматические сульфиды имеют значительно меньшую

экстрагирующую способность. Это объясняется значительным уменьшением электронодонорной способности атома серы в ароматических системах и, следовательно, значительно меньшей энергией комплексообразования  $Me...SAr$ . Сульфиды активно извлекают золото и палладий из солянокислых, азотнокислых и сернокислых растворов.

Индивидуальные синтетические сульфиды не уступают стандартным реагентам, применяемым при флотации руд и минералов, причем эффективность сульфидов в этом процессе зависит от их строения. Сульфиды и дисульфиды – активные флотореагенты сульфидных медно-никелевых, медно-молибденовых руд. Установлено, что при использовании нефтяных сульфидов при обогащении сульфидных и полиметаллических руд увеличивается извлечение цветных и благородных металлов и одновременно уменьшается стоимость флотационных агентов. Поскольку стоимость нефтяных сульфидов намного ниже, чем стандартных флотореагентов – ксантогената:



использование сульфидов при промышленной флотации сульфидных руд даст значительный экономический эффект. Нефтяные сульфиды могут применяться в виде водных эмульсий, стабилизированных оксиэтилированными поверхностно-активными веществами.

С использованием нефтяных сульфидов получают препараты жидкого золота, необходимые для нанесения тонкопленочных покрытий на изделия из фарфора, фаянса, стекла, металла и других материалов. Образующееся блестящее золотое покрытие отличается высоким качеством.

Высокомолекулярные сульфиды, выделенные из фракции 150-325 °С арланской нефти оказались хорошими противоизносными присадками к смазочным маслам, значительно улучшающие противоизносные свойства масла особенно в интервале высоких температур.

Также при добавлении к реактивному топливу в количестве 0,05-0,25 % масс. нефтяные сульфиды улучшают антиокислительные свойства топлив.

### **Токсичное действие сульфидов**

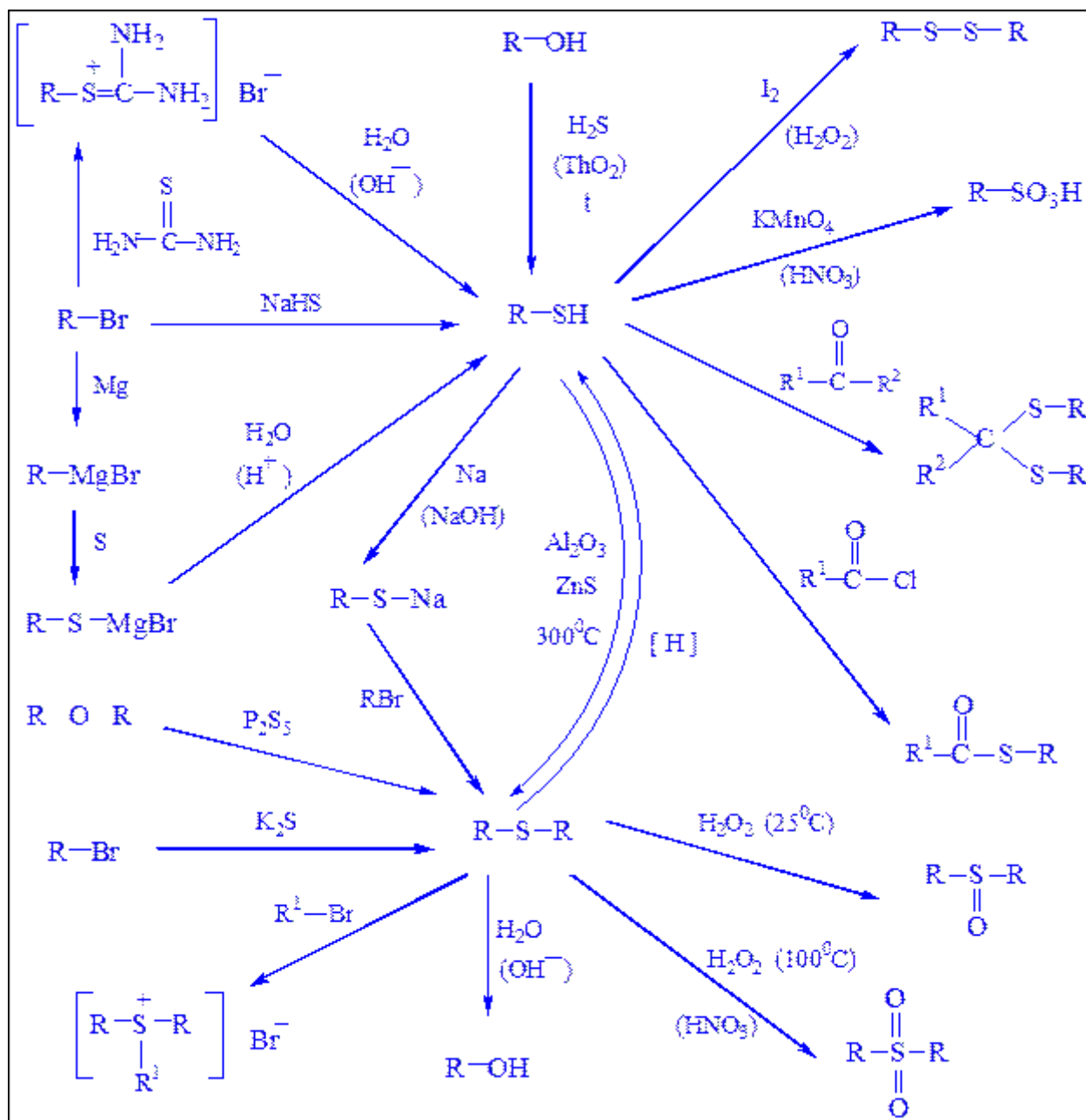
**Тетраметилтиурамдисульфид (ТТД).** Воздействие ТТД происходит посредством ингаляции пыли, аэрозоля или тумана, в которых он содержится. Локальные эффекты воздействия вытекают из раздражения слизистых оболочек: конъюнктивит, ринит, чихание, кашель. ТТД относится к основным веществам, способствующим возникновению контактной аллергии, что является следствием широкого применения резины в домашних, медицинских и промышленных приборах. Это вещество может вызвать контактный дерматит, эритему и крапивницу; чувствительность кожи подтверждается при помощи аппликационных проб кожи.

У рабочих, подвергшихся воздействию ТТД, были выявлены отсутствие толерантности к алкоголю, прилив крови к лицу, сердцебиение, убыстрение пульса, гипотензия и головокружение. Эти симптомы, как считается, вызваны блокированием процесса окисления уксусного альдегида. Так, диэтиловый гомолог ТТД продается под названием Антабус как лекарственное средство, которое предписывается хроническим алкоголикам в надежде, что неприятные симптомы, которые возникнут после приема алкоголя, будут способствовать тому, что они бросят употреблять алкогольные напитки.

Интоксикация вследствие ингаляции или приема внутрь ТТД вызывает тошноту, рвоту, диарею, атаксию, гипотермию, гипотонию и, наконец, прогрессирующий паралич с летальным исходом от отказа респираторной системы. Токсичность вещества повышается в присутствии жиров, масел и отработанных растворителей. ТТД метаболизирует в дисульфид углерода, которому приписывают воздействия на нервную и сердечно-сосудистую системы.



## ОСНОВНЫЕ СПОСОБЫ ПОЛУЧЕНИЯ И ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТИОЛОВ И СУЛЬФИДОВ

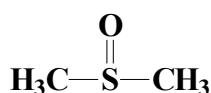


## СУЛЬФОКСИДЫ

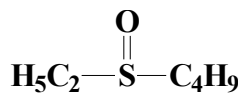
Сульфоксиды, являющиеся продуктами окисления сульфидов, содержат

группу  $\text{—}\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{S}}\text{—}$ , связанную с двумя радикалами  $\text{R—}\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{S}}\text{—R}^1$ .

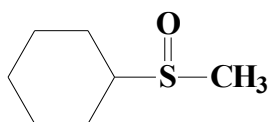
Для того чтобы дать им название, перечисляют по алфавиту (или по возрастанию массы) названия радикалов R и R<sup>1</sup> и затем добавляют слово «сульфоксид»:



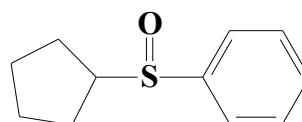
диметилсульфоксид  
(метилсульфинилметан)



бутилэтилсульфоксид  
(этилсульфинилбутан)



метилциклогексилсульфоксид  
(метилсульфинилциклогексан)



циклопентилфенилсульфоксид  
(циклопентилсульфинилбензол)

Можно также назвать младший радикал, затем добавить слово «сульфинил» и далее – название старшего углеводорода.

### Нахождение в природе

Сульфоксиды встречаются в чесноке – сульфоксид аллиина  $\text{CH}_2=\text{CHCH}_2\text{S(O)CH}_2\text{CH(NH}_2\text{)COOH}$ , в семенах редьки – сульфофарен  $\text{CH}_3\text{S(O)CH}=\text{CHCH}_2\text{NCS}$ , а растениях семейства крестоцветных – изотиоцианаты, содержащие группу  $\text{SO}$ , формулы  $\text{CH}_3\text{S(O)(CH}_2\text{)}_n\text{NCS}$  ( $n=3-11$ ).

### Физические свойства

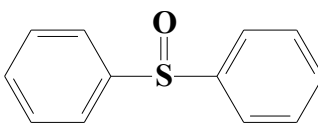
Сульфоксиды – бесцветные малолетучие жидкие или кристаллические вещества. Хорошо растворимы в большинстве органических растворителях; диметилсульфоксид и тетраметиленсульфоксид смешиваются с водой во всех отношениях.

Сульфоксиды обладают большими дипольными моментами ( $\mu = 12,7 \times 10^{-30} \dots 13,4 \times 10^{-30}$ , или 3,8.....4,0D). Дипольные моменты сульфоксидов больше, чем дипольные моменты связи S=O ( $\sim 10 \times 10^{-30}$  Кл•м, или 3,0D), что объясняется дополнительным электронодонорным действием углеводородных остатков.

Свойства основных сульфоксидов представлены в табл. 5.

Таблица 5

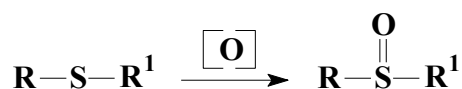
### Свойства основных сульфоксидов

Соединение	Mr	T <sub>пл</sub> , °C	T <sub>кип</sub> , °C / давление, мм рт. ст.
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H}_3\text{C}-\text{S}-\text{CH}_3 \end{array}$ диметилсульфоксид	78,13	18,4	85-87/20
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C}_2\text{H}_5-\text{S}-\text{C}_2\text{H}_5 \end{array}$ диэтилсульфоксид	106,19	14	104,25
$\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{C}_4\text{H}_9-\text{S}-\text{C}_4\text{H}_9 \end{array}$ дибутилсульфоксид	162,3	32,6	-
 дифенилсульфоксид	202,28	70,5	210/15

### Способы получения

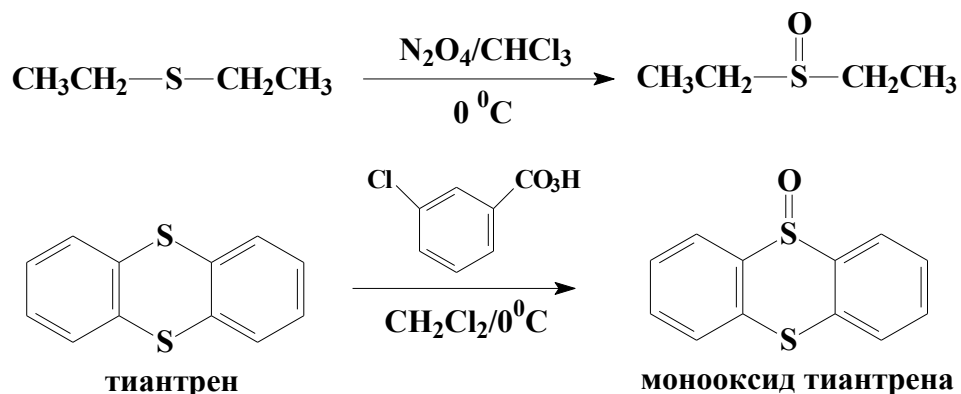
#### 1. Из сульфидов

Прямой метод получения сульфоксидов состоит в окислении соответствующего сульфида:



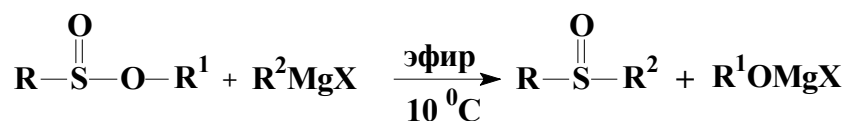
Наряду с 30 %-ным раствором пероксида водорода в ледяной уксусной кислоте для синтеза сульфоксидов в качестве окислителя применяют

тетраоксид азота  $N_2O_4$ , натриевую соль метаиодной кислоты  $NaIO_4$  и *m*-хлорнадбензойную кислоту. При применении данных окислителей легче контролировать реакцию, не давая сульфоксидам окислиться дальше до сульфонов.

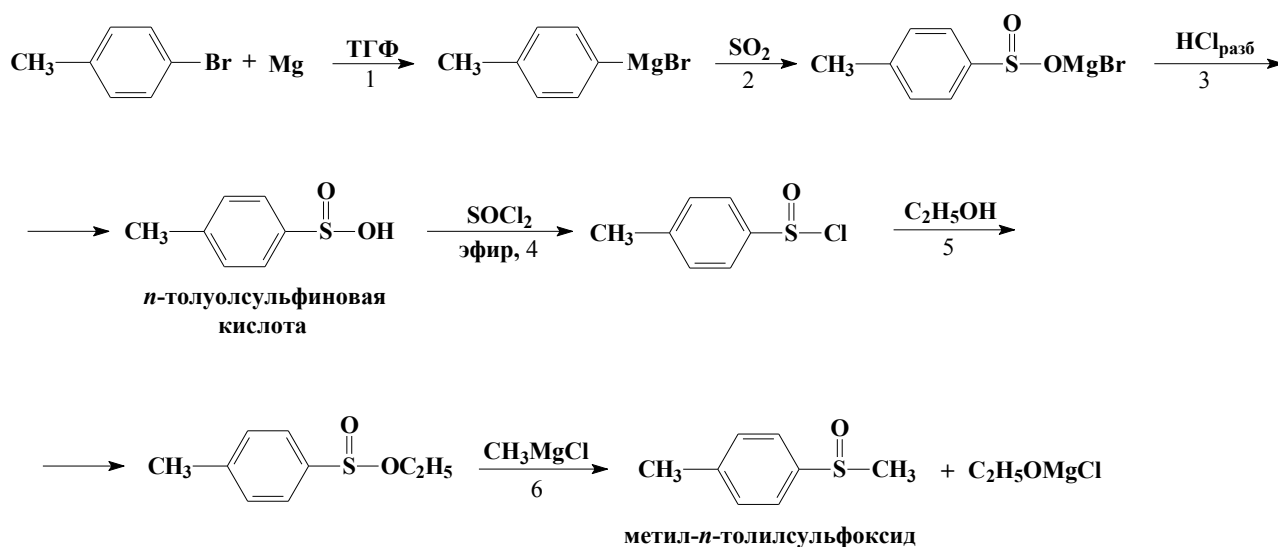


## 2. Из эфиров сульффиновой кислоты

Другой важный метод синтеза сульфоксидов заключается в том, что на эфир сульффиновой кислоты действуют реактивом Гриньяра:



В этом синтезе реактив Гриньяра используется дважды: на стадии, приведенной выше, и на более ранней стадии при получении сульффиновой кислоты. Ниже приведен синтез метил-*n*-толилсульфоксида. Стадия 4 этого синтеза показывает, что сульффиновые кислоты, подобно карбоновым кислотам, реагируют с тионилхлоридом, давая соответствующий хлорангидрид.



Эта схема была известна почти 50 лет, прежде чем Андерсен начал ее использовать около 20 лет назад для получения оптически активных сульфоксидов. Вслед за этим стереохимия органических соединений серы стала объектом многочисленных исследований. Как было доказано Андерсеном и Мислоу, превращение сульфидов в сульфоксиды идет с обращением конфигурации при атоме серы.

В Башкортостане в 60-е гг. XX в. в Институте химии под руководством Р.Д. Оболенцева впервые в мире сформулировано научное направление по выделению концентратов нефтяных циклических сульфидов C<sub>4</sub>—C<sub>13</sub>, окислению их пероксидом водорода до сульфоксидов (В.Г. Бухаров, М.М. Герасимов) и применению в промышленности.

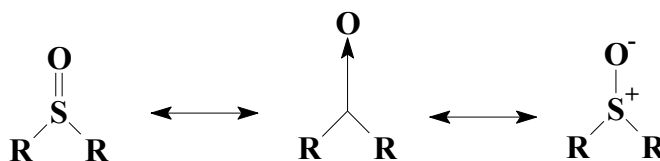
Н.К. Ляпиной, Ю.Е. Никитиным в 1970-е гг. экстракцией отработанной серной кислотой с установок производства нейтрализованного черного контакта и алкилирования Ново-Уфимского НПЗ, совместно с НИИнефтехим (М.Ф. Бондаренко, Р.М. Масагутов, А.Х. Шарипов) впервые выделены концентраты сульфидов (15 т).

## Химические свойства

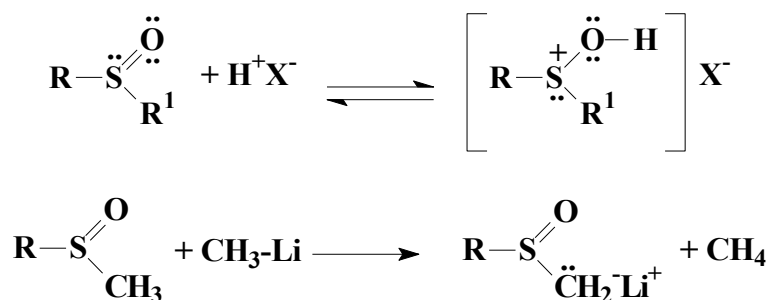
Структура молекул сульфоксидов представляет собой искаженную пирамиду. В случае диметилсульфоксида характеристики молекулы следующие:

Длина связи S=O	0,147 нм
Длина связи S-C	0,182 нм
Длина связи C-H	0,108 нм
Угол связи O-S-C	$107^{\circ}$
Угол связи C-S-C	$100^{\circ}$

ИК-спектры сульфоксидов характеризуются полосами поглощения в области  $1050-1060 \text{ см}^{-1}$ , которые соответствуют валентным колебаниям группы S=O.



Сульфоксиды обладают свойствами слабых оснований и очень слабых СН-кислот:

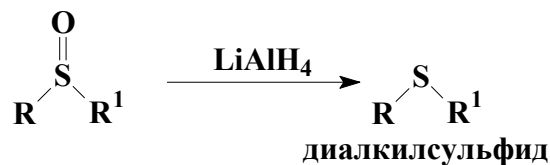


При действии металлоорганических соединений образуется стабилизированный карбанион.

Сульфоксиды – промежуточные структуры между тиоэфирами и сульфонами: при окислении сульфоксидов образуются сульфоны:

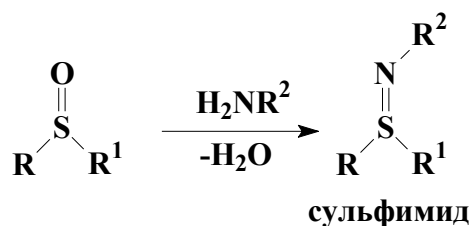


При восстановлении сульфонов – сульфиды:

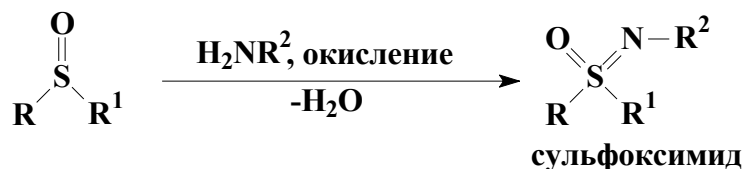


В то же время по свойствам они немного похожи на органические карбонильные соединения: при взаимодействии с аминами образуют сульфимиды – соединения, напоминающие имиды (точнее, основания Шиффа),

у которых отличительный признак – фрагмент  $\begin{array}{c} \diagup \\ \text{C}=\text{NR} \\ \diagdown \end{array}$ . Сравнивая с органическими аналогами, можно видеть, что атом S как бы заменяет собой атом C.



Несмотря на то, что сульфоксиды можно формально рассматривать как аналоги кетонов, их химическое поведение все же заметно отличается, прежде всего из-за способности серы легко менять степень окисления. Например, если присоединение аминов проводить с одновременным окислением, получаются сульфоксимиды – сера переходит в состояние с валентностью VI.



## Области применения

Применяют для экстракции редких и флотации цветных металлов, в медицине (диметилсульфоксид) и др.

Окислением сульфоксидов на опытных установках Института неорганической химии СО РАН (г. Новосибирск) и НИИнефтехим (г. Уфа) получены концентраты нефтяных сульфоксидов и испытаны в качестве экстрагентов благородных металлов, урана и т.д. Также проведены исследования нефтяных сульфоксидов в экстракции ванадия, висмута, железа, молибдена, рения, ртути, урана, хрома, циркония (Н.Г. Афзалетдинова, Ю.Г. Куватов, Ю.И. Муринов, Р.А. Хисамутдинов), флотации сульфидных минералов платиновых групп, экстракции минеральных, органических кислот и их водных растворов, моно-, полифункциональных органических соединений; очистке сточных вод от экотоксикантов (Н.Л. Егуткин).

Под руководством Г.В. Леплянина, С.Р. Рафикова синтезированы комплексы октилвинилсульфоксида с хлоридами, нитратами большинства металлов, сополимеры его с акрилатами для получения окрашенных органических стекол, защитно-упрочняющих покрытий оптического волокна (Э.М. Батталов, А.И. Воробьева и др.). Нефтяной сульфоксид, октилвинилсульфоксид, его сополимер с акрилатами предложены для поглощения сероводорода, оксидов серы, азота при переработке руд и рудных концентратов (Г.Г. Бикбаева). На основе сульфоксидов созданы ингибиторы кислотной коррозии, асфальтосмолопарафиновых отложений марки ИНПАР-1 для нефтедобычи (Н.В. Прокшина).

В НИИнефтехим была разработана технология получения сульфоксидов прямым окислением дизельных фракций нефти; опытный завод в г. Уфе выпускал нефтяные сульфоксиды для получения оксида иттрия на Пышминском опытном заводе Государственного научно-исследовательского и проектного института редкометаллической промышленности, выделения драгоценных металлов высокой чистоты на Приокском заводе цветных



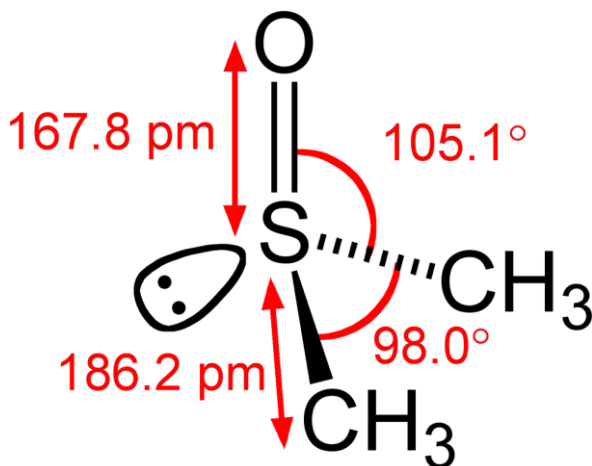
металлов (Рязанская обл.). Испытания сульфоксидов в качестве флотореагентов медно-цинковых руд проведены на Красноуральской, Сибайской обогатительных фабриках.

Широкое применение в различных областях химии нашел диметилсульфоксид.

### Диметилсульфоксид

(Метилсульфинил)метан, ДМСО, демосорб)

Химическое вещество с формулой –  $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$ . Бесцветная жидкость без запаха со специфическим сладковатым вкусом (недостаточно чистый продукт имеет характерный запах диметилсульфида).



### История изучения

Впервые был синтезирован в 1866 г. российским химиком Александром Зайцевым путем окисления диметилсульфида азотной кислотой. В течение нескольких последующих десятилетий исследования свойств этого соединения не имело систематического характера. Интерес к диметилсульфоксиду сильно возрос после того, как в 1958 году была открыта его уникальная растворяющая способность. В 1960 г. было начато промышленное производство

диметилсульфоксида. После этого количество публикаций, посвященных изучению свойств ДМСО, резко увеличилось.

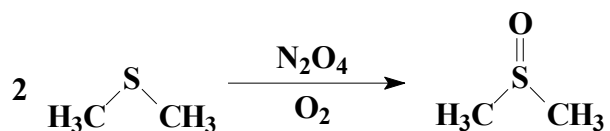
### Физические свойства

Таблица 6

<b>Плотность</b>	1,1004 г/см <sup>3</sup>
<b>Агрегатное состояние</b>	Бесцветная жидкость
<b>Растворимость в воде</b>	Смешиваются в любых соотношениях и сильно нагреваются
<b>Растворимость в этаноле, бензоле, хлороформе</b>	Смешиваются в любых соотношениях
<b>Температура плавления</b>	18,5 °С (292 К)
<b>Температура кипения</b>	189 °С (462 К)
<b>Вязкость</b>	1,996 спз при 20 °С
<b>Константа кислотности</b>	35 (в ДМСО)

### Способы получения

Основным способом получения ДМСО является окисление диметилсульфида.



В промышленности этот процесс проводят с использованием азотной кислоты. ДМСО является побочным продуктом целлюлозно-бумажной промышленности. Годовое производство ДМСО измеряется десятками тысяч тонн.

В лабораторных условиях для мягкого и селективного окисления диметилсульфида может быть использован периодат калия в системе «органический растворитель — вода». Однако лабораторные способы получения ДМСО не имеют практической значимости. Это обусловлено

неудобствами работы с диметилсульфидом, а также низкой коммерческой стоимостью готового растворителя.

### **Химические свойства**

Реагирует с иодистым метилом, образуя ион сульфоксония, способный к взаимодействию с гидридом натрия.

### **Области применения**

ДМСО является важным биполярным апротонным растворителем. Он менее токсичен, чем другие представители этой группы, такие как диметилформамид, диметилацетамид, N-метил-2-пирролидон. Благодаря своей сильной растворяющей способности, ДМСО часто используется как растворитель в химических реакциях с участием неорганических солей, в частности в реакциях нуклеофильного замещения.

Кислотные свойства ДМСО выражены слабо, поэтому он стал важным растворителем в химии карбоанионов.

В ДМСО были измерены значения неводных рКа для сотен органических соединений.

Из-за высокой температуры кипения ДМСО крайне медленно испаряется при нормальном атмосферном давлении. Это делает его очень удобным растворителем для проведения реакций при нагревании. В то же время довольно высокая температура плавления ограничивает его применение в области низких температур. После проведения реакции в растворе ДМСО реакционные смеси чаще всего разбавляют водой для осаждения органических веществ.

Дейтерированная форма ДМСО, известная также как ДМСО-d<sub>6</sub>, является удобным растворителем для ЯМР-спектроскопии, благодаря высокой растворяющей способности для широкого круга веществ, простоте своего собственного спектра, а также своей стабильности в области высоких

температур. Недостатком ДМСО-d6 как растворителя для ЯМР спектроскопии является его высокая вязкость, которая уширяет сигналы в спектре, и высокая температура кипения, которая создает трудности для обратного выделения вещества после анализа. Часто ДМСО-d6 смешивают с  $CDCl_3$  или  $CD_2Cl_2$  для снижения вязкости и температуры плавления.

ДМСО используется в полимеразной цепной реакции (ПЦР) для ингибирования спаривания исходных молекул ДНК. Он добавляется к ПЦР смеси перед началом реакции, где он взаимодействует с комплементарными участками ДНК, препятствуя их спариванию и уменьшая количество побочных процессов. Также ДМСО используется как криопротектор. Он добавляется в клеточную среду для предотвращения повреждения клеток при их заморозке. Примерно 10 % ДМСО может быть использован для безопасного охлаждения клеток, а также для хранения их при температуре жидкого азота.

В качестве лекарственного средства очищенный диметилсульфоксид применяется в виде водных растворов (10-50 %), как местное противовоспалительное и обезболивающее средство, а также в составе мазей – для увеличения трансдермального переноса действующих веществ, поскольку за несколько секунд проникает через кожу и переносит другие вещества. Торговое название препарата – димексид.

ДМСО находит все больше способов применения в производстве микроэлектроники.

ДМСО как средство для устранения пятен краски является более эффективным и безопасным, чем бензин или дихлорметан. ДМСО также является единственным средством, удаляющим суперклей и монтажную пену.

### **Токсичное действие**

Диметилсульфоксид по характеру действия – нейротропный препарат. Вызывает симптомы возбуждения ЦНС (повышение рефлекторной возбудимости, агрессивность, клонические судороги), а также признаки

угнетения нервных функций (урежение дыхания, адинамия, боковое положение).

Упругость паров диметилсульфоксида незначительна, и установить смертельные концентрации паров при ингаляции не удастся: при 1048; 1600; 2000 и 2900 мг/м<sup>3</sup> и экспозиции 4; 24 и 40 ч гибели животных не зафиксировано. При больших концентрациях развивался отек легких. В опытах на изолированном легком морской свинки установлено, что аэрозоли сульфоксидов обладают пневмоспастическим действием.

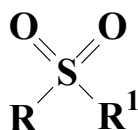
Видовая чувствительность к диметилсульфоксиду у животных не выражена: смертельные дозы для животных разных видов, включая хищных и обезьян, различаются не более чем в 2–3 раза.

Пороговые концентрации: у крыс — 258 мг/м<sup>3</sup> (СПП), у мышей — 285 мг/м<sup>3</sup> (мышечная работоспособность). Раздражающие свойства паров не выражены: пороговые концентрации у крыс — 275, у морских свинок — 290 мг/м<sup>3</sup>.

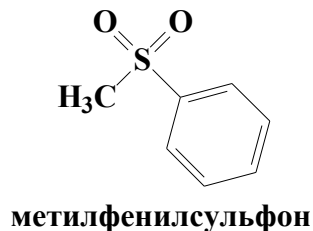
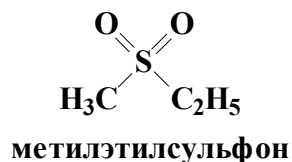
Доза диметилсульфоксида 606 мг/кг при внутривенном введении мужчине оказалась токсичной и привела к появлению тошноты, рвоты и нарушению функции печени; нанесение на кожу женщины 1800 мг/кг вызвало одышку, цианоз и нарушения крови.

## СУЛЬФОНЫ

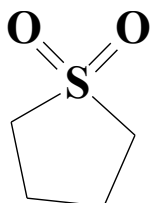
Органические соединения, производные серной кислоты с общей формулой  $RR^1SO_2$ , где R и R<sup>1</sup>- алкил-, алкенил-, алкинил-, арил- винил- радикалы.



Названия ациклических сульфонов производят от названий органических радикалов, связанных с группой  $\text{SO}_2$ , с прибавлением слова «сульфон», например:



Названия циклических сульфонов производят от названия углеводорода, в котором один из атомов углерода замещен на атом серы, с приставкой *тиа*- и окончанием *-диоксид*, например тиациклопентан-1,1-диоксид (сульфолан).



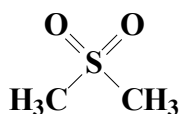
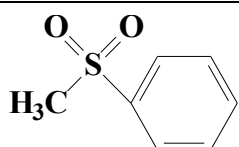
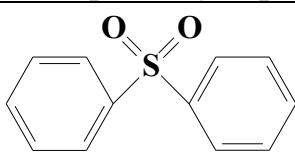
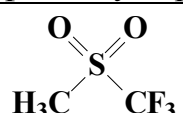
### Нахождение в природе

Сульфоны ограниченно распространены в природе; в крови и надпочечниках некоторых животных обнаружен диметилсульфон.

### Физические свойства

Сульфоны – бесцветные кристаллические вещества, некоторые низшие алифатические сульфоны – высококипящие жидкости, без запаха, хорошо растворимы во многих органических растворителях, некоторые низкомолекулярные сульфоны растворимы в воде.

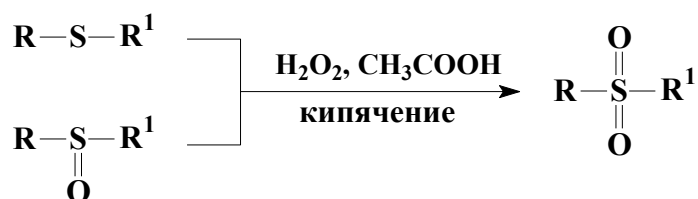
## Свойства некоторых сульфонов

Соединение	Mr	T <sub>пл.</sub> , °C	T <sub>кип.</sub> , °C
 диметилсульфон	94,16	109	238
 метилфенилсульфон	156,21	88	-
 дифенилсульфон	218,40	128-129	378
 метилтрифторметилсульфон	148,12	14	129

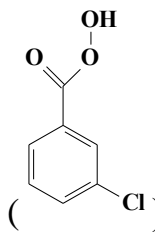
## Способы получения

## 1. Окисление

Обычно сульфоны синтезируют, окисляя соответствующий сульфид или сульфоксид горячим 30 %-ным раствором пероксида водорода в ледяной уксусной кислоте:



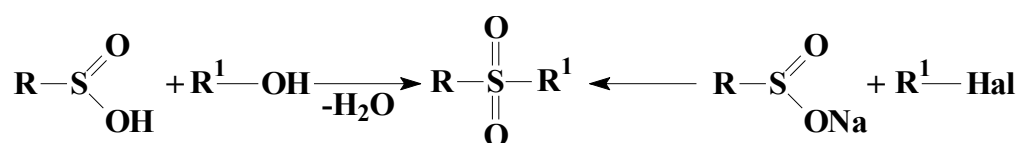
Кроме пероксида водорода можно использовать м-хлорнадбензойную кислоту



(c1ccc(cc1Cl)C(=O)O), перманганат калия ( $\text{KMnO}_4$ ), дихромат натрия ( $\text{Na}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ) и др. окислители.

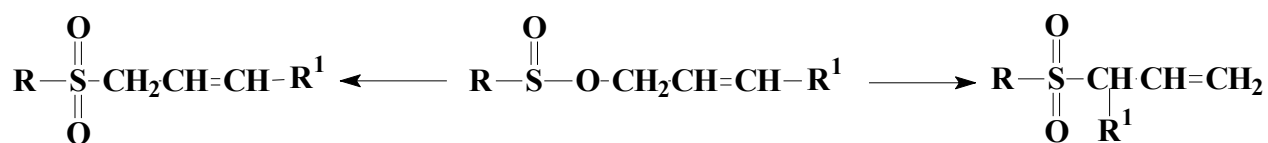
## 2. Алкилирование

Сульфоны получают алкилированием сульфоновых кислот или сульфидов:



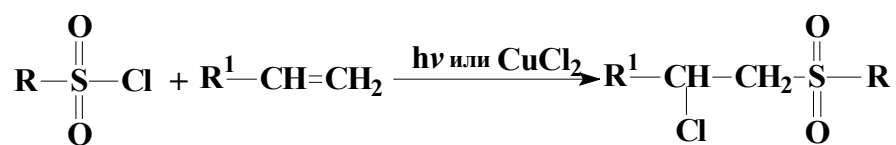
## 3. Термическая перегруппировка

Сульфоны получают термической перегруппировкой аллилсульфидов, при этом может образовываться два различных продукта:



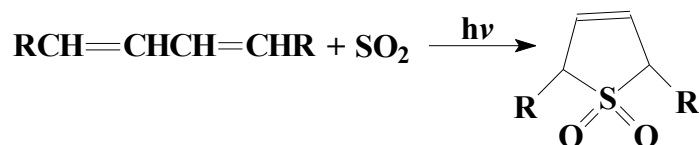
## 4. Свободнорадикальное присоединение

Сульфоны получают также свободнорадикальным присоединением сульфонилогалогенидов к ненасыщенным соединениям:



## 5. Циклоприсоединение

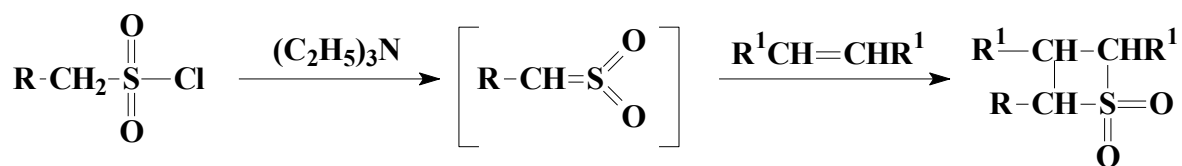
Реакция циклоприсоединения  $\text{SO}_2$  к диенам:





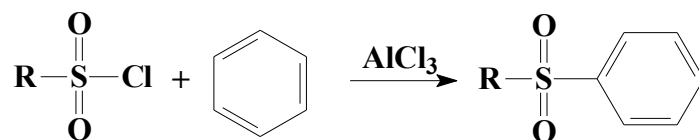
## 6. Взаимодействие с алкенами

Сульфоны получают взаимодействием сульфенов, генерируемых из алкансульфонилхлоридов, с алкенами:



## 7. Взаимодействие с ароматическими соединениями

Диарил- и алкиларилсульфоны получают взаимодействием сульфонилгалогенидов с ароматическими соединениями в условиях реакции Фриделя – Крафтса:

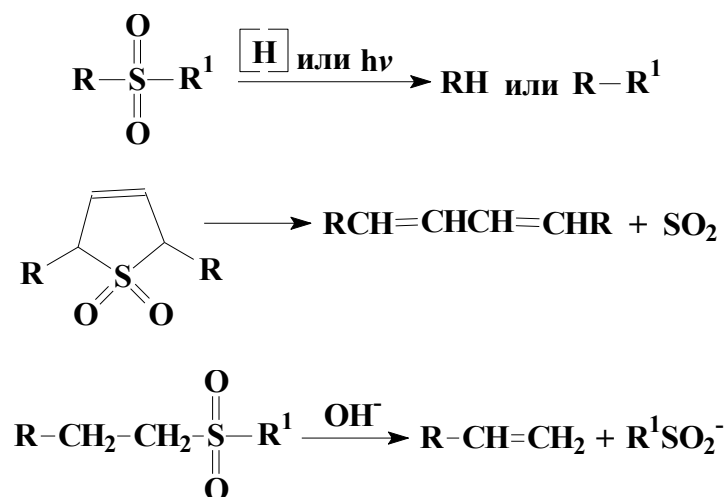


### Химические свойства

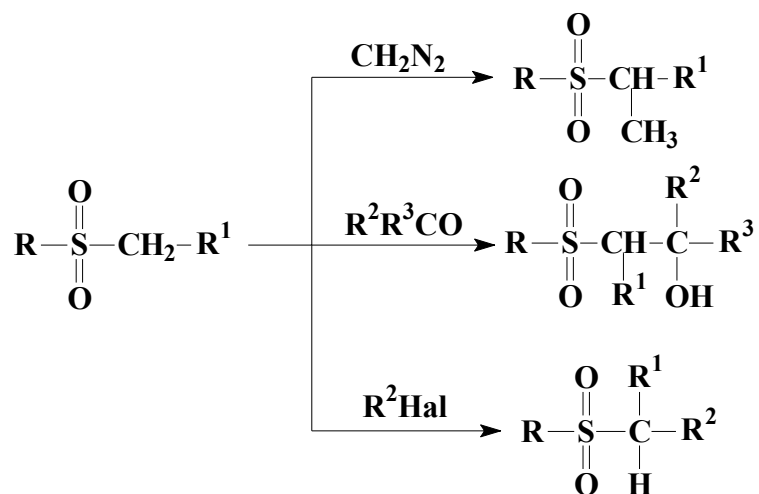
Сульфоны гораздо устойчивее сульфоксидов, которые легко окисляются до сульфонов и восстанавливаются (цинком и кислотой или алюмогидридом лития) до сульфидов. Сульфоны окисляются с большим трудом, а восстанавливаются только при действии алюмогидрида лития в течение длительного времени при повышенной температуре (около 100 °С):



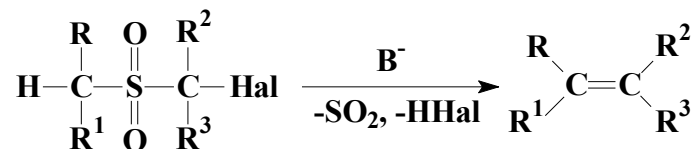
Сульфоны элиминируют молекулу SO<sub>2</sub> при УФ-облучении или нагревании, а также при действии некоторых восстановителей; в щелочных условиях сульфоны подвергаются 1,2-элиминированию с образованием сульфидат-ионов:



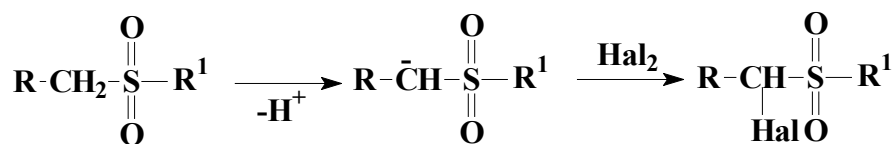
Сульфоны вступают в реакции с диазометаном, карбонильными, галогенсодержащими и другими соединениями:



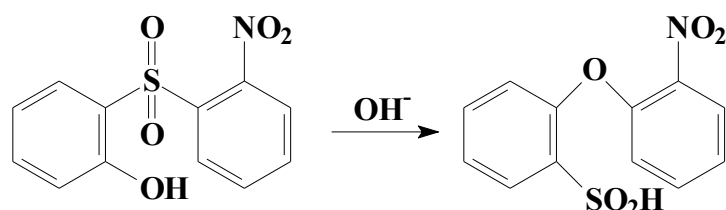
При действии сильных оснований на  $\alpha$ -галогенсульфоны образуются алкены со строго определенным положением двойной связи (реакция Рамберга – Бэклуда):



Сульфоны легко генерируют  $\alpha$ -сульфонилкарбанионы, которые являются синтетическими интермедиатами в реакциях галогенирования, алкилирования и др.:



Ароматические сульфоны подвергаются внутримолекулярной перегруппировке под действием литийорганических соединений с образованием бензилсульфиновых кислот (перегруппировка Смайлса):



### Области применения

Сульфоны являются ценными химическими веществами.

Избирательный растворитель сульфолан применяется для извлечения легких ароматических соединений (бензол, толуол, ксилолы) из бензиновой фракции, для выделения изопрена из его смесей с моноолефинами, в производстве полимеров. В промышленном масштабе сульфолан нашел применение для очистки нефтяных газов от кислых примесей (сульфинол-процесс). Нефтяные сульфоны – продукты окисления нефтяных сульфидов – проявляют выраженное фунгицидное действие, обладают репеллентными свойствами. Лекарственные препараты на основе сульфонов – диаминодифенилсульфон и его производные – активны как противолепрозные средства. Производные циклического сульфона – сульфолана – обладают противовоспалительным, противоязвенным типами действия.

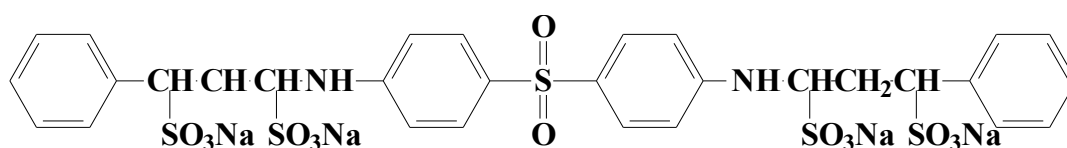
Ряд сульфонов используется в качестве пестицидов. Дифенилсульфон обладает овицидным действием, хлорметил-п-хлорфенилсульфон и бромметил-п-хлорфенилсульфон активны как инсектициды, бромметил-п-фенилсульфон – как акарицид, бис-(трихлорметил)сульфон – как гербицид. Гербицидными

свойствами обладают винилсульфоны. Циклический сульфон 3,4-дихлортиофена губительно влияет на нематод.

Сульфоны – в основном малолетучие жидкости или твердые кристаллические вещества. Поэтому изучено ингаляционное воздействие отдельных соединений.

4,4'-Диаминодифенилсульфон (ДДС, Dapson) обладает антибактериальным действием в отношении различных бактерий. Наибольшее практическое значение он приобрел для лечения проказы. Длительное применение диаминодифенилсульфона внутрь дает хороший лечебный эффект при этом тяжелом заболевании. Отрицательным качеством описываемого препарата является довольно высокая токсичность. При неосторожном применении он может вызвать отравление. Из побочных действий при применении ДДС наблюдается цианоз, зависящий от образования в крови метагемоглобина, кожные поражения и лейкопении с агранулоцитозом.

Ряд производных ДДС обладают свойством постепенно разлагаться в организме с образованием исходного продукта и оказывать лечебное действие. Такие производные лучше переносятся больными, чем сам ДДС. Из них наибольшее значение приобрел солюсульфон — тетранатриевая соль 4,4'-ди-(3-фенил-1,3-дисульфо-пропиламино)-дифенилсульфона.



**Солюсульфон**

Солюсульфон хорошо растворяется в воде. Его 50 % водные растворы применяются для внутримышечного введения.

Вначале солюсульфон применялся для лечения туберкулеза, но в настоящее время в связи с появлением более эффективных противотуберкулезных препаратов он сохранил свое значение для лечения

проказы и является одним из лучших препаратов, применяемых для этой цели.

Продукт взаимодействия диаминодифенилсульфона и диметиламинобензальдегида получил название сульфаметина. Сульфаметин в отличие от солюсульфона совершенно нерастворим в воде. Он применяется в виде взвеси в глицерине для введения в очаги поражения при костно-суставном туберкулезе. Благодаря плохой растворимости сульфаметин плохо всасывается и длительно задерживается на месте инъекции. Применение сульфаметина может дать побочные явления, выражающиеся недомоганием и подъемом температуры. В процессе лечения необходимы анализы крови и мочи.

### **Токсичное действие**

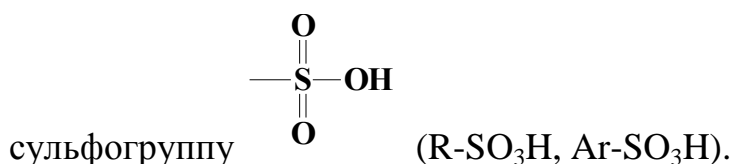
Хронический опыт, проводившийся в течение 32 недель на крысах и 52 недель на собаках с введением бромсульфолана внутрь, показал, что при дозах  $1/2$  и  $1/4$  от  $DL_{50}$  у крыс наблюдается кумуляция, проявляющаяся на 9-й неделе в виде припадков судорог. Бромсульфолан не влиял на прирост массы тела животных и их способность к размножению. При введении препарата в дозе  $1/2$  от  $DL_{50}$  в течение 52 недель собакам гематологические и биохимические показатели у них были нормальными, а патогистологические исследования не выявили отклонений в важнейших внутренних органах; периодически наблюдались судороги, но это не влияло на прирост массы тела, и у одной самки родилось нормальное потомство. Данные, полученные в этих исследованиях, представляют определенный интерес, так как свидетельствуют о слабых кумулятивных свойствах такого довольно токсичного производного сульфолана, как бромсульфолан. Также отмечается довольно быстрая детоксикация 2,4-ДМС в организме, что определяется биологическим методом. Действительно, когда мышам пятикратно внутрибрюшинно вводили  $1/5$  от  $DL_{50}$

(20 мг/кг) с интервалом (в одной группе – 1ч, второй – 30 мин), животные не погибали. Таким образом, скорость детоксикации составляет более 40 мг/кг/ч.

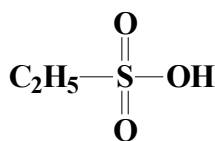
## СУЛЬФОКИСЛОТЫ

### (сульфоновые кислоты)

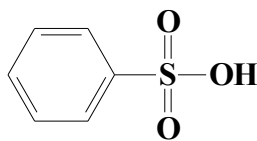
Сульфокислоты – это органические соединения, содержащие



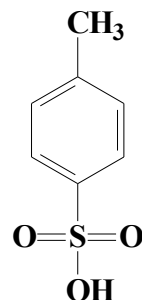
Называют сульфокислоты, добавляя к названию исходного углеводорода слово «сульфокислота»:



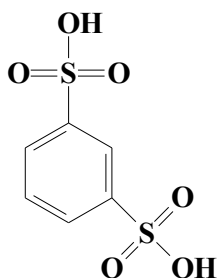
**этансульфокислота**  
(этансульфоновая кислота)



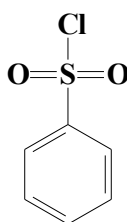
**бензолсульфокислота**  
(бензолсульфоновая кислота)



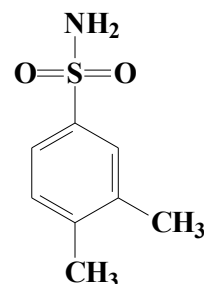
***n*-толуолсульфокислота**  
(*n*-толуолсульфоновая кислота)



**1,3-бензолдисульфоновая кислота**

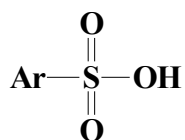


**бензолсульфонилхлорид**  
(бензолсульфохлорид)

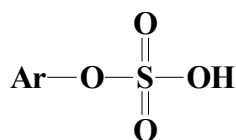


**3,4-диметилбензолсульфонамид**

Не следует путать сульфокислоты, у которых атом углерода непосредственно связан с атомом серы, с эфирами серной кислоты, у которых атом углерода связан с атомом кислорода:



сульфо кислота



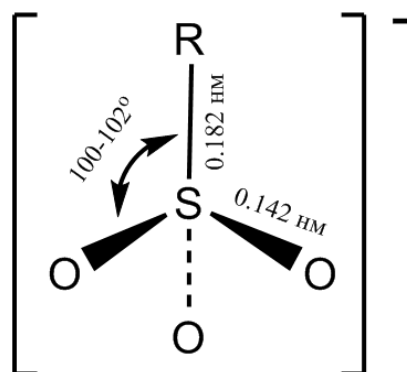
сульфат  
(сложный эфир)

### Нахождение в природе

Сульфо кислоты мало распространены в природе. Из алифатических сульфо кислот выделены: таурин  $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{SO}_2\text{OH}$  и цистеиновая кислота  $\text{NH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{SO}_2\text{OH})\text{COOH}$  – метаболиты обмена веществ животных; из ароматических – **6-амино-1-карбокси-10-метил-3-сульфофеназин (аэругинозин В)**.

### Физические свойства

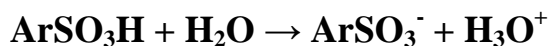
Сульфо группа  $-\text{SO}_3\text{H}$  имеет тетраэдрическую конфигурацию, длины связей «кислород – сера» сульфонат-анионов  $\text{RSO}_3^-$  одинаковы и составляют 0,142 нм, углы  $\text{O-S-O} \sim 108-110^\circ$ .



В ИК-спектрах сульфо кислот присутствуют характеристические полосы асимметрических и симметрических колебаний при  $1340-1350$  и  $1150-1160 \text{ см}^{-1}$  соответственно, в спектрах ЯМР химический сдвиг протона сульфо группы составляет 11-12 м.д.

Сульфо кислоты обладают физическими свойствами, характерными для сильнополярных соединений. В целом они лучше растворимы в воде, чем

органические соединения любых других типов. Поскольку сульфокислоты являются сильными кислотами, они полностью ионизованы в водных растворах:



Они растворимы также в некоторых других полярных растворителях, включая серную кислоту, в которой их получают, но нерастворимы в обычных органических растворителях. Сульфокислоты мало летучи и, как правило, при нагревании разлагаются ниже температур кипения.

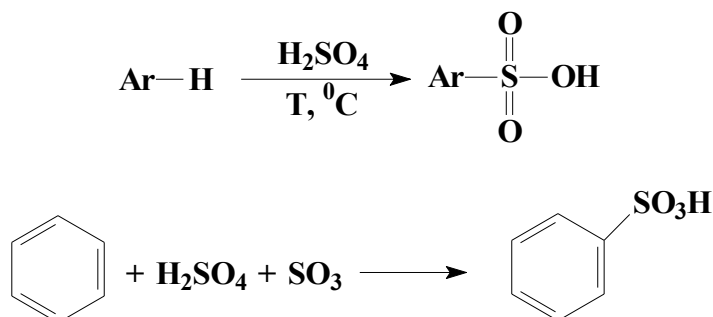
Соли легко образуются из этих сильноокислых соединений при обработке основаниями. Сульфокислоты обычно бывают очень вязкими, и их трудно очищать. Поэтому сульфокислоты удобно выделять в виде солей и часто их используют именно в этой форме.

### Способы получения

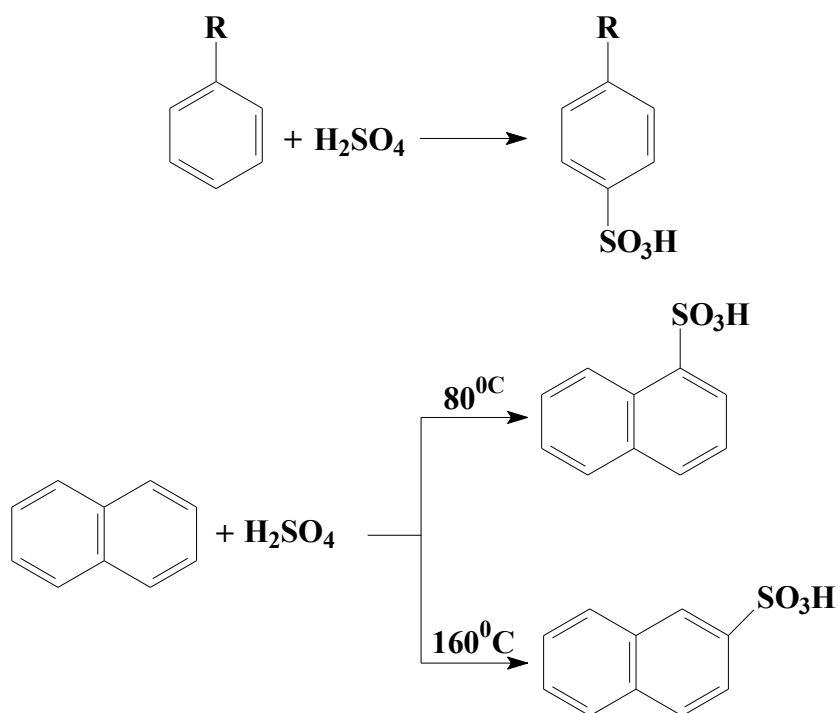
Методы получения алкансульфоновых и аренсульфоновых кислот несколько различаются.

#### 1. Сульфирование

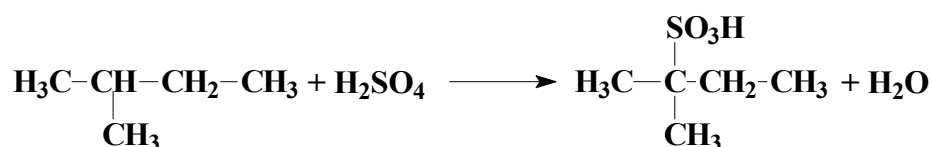
Прямое сульфирование углеводородов обычно применяется для получения ароматических сульфокислот. Сам бензол и его производные, содержащие в ядре заместители-акцепторы, сульфуются серной кислотой или олеумом.







Прямое сульфирование алканов возможно лишь при наличии в молекуле третичного атома углерода:

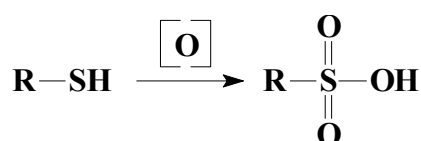


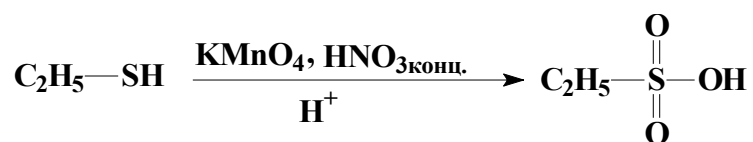
В промышленности распространен метод получения сульфокислот воздействием на парафины двуокиси серы и кислорода. Реакция проводится в присутствии инициаторов (пероксиды, уксусный ангидрид, озон и т.д.) или при УФ-облучении (ртутно-кварцевая лампа  $\lambda = 360\text{-}400$  нм):



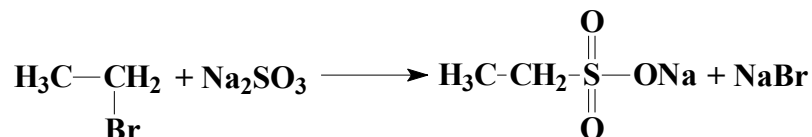
## 2. Окисление тиолов

Алкансульфокислоты получают окислением тиолов активными окислителями:



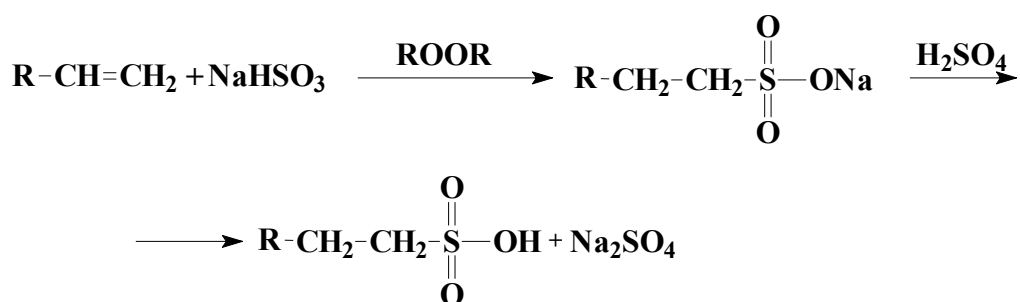


### 3. Реакция галогеналканов с сульфитом натрия



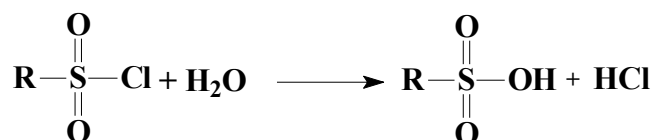
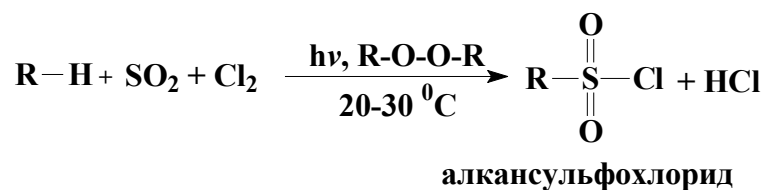
### 4. Присоединение гидросульфита натрия по двойным связям:

В присутствии перекисей дисульфит натрия присоединяется к алкенам с образованием соли сульфокислот:

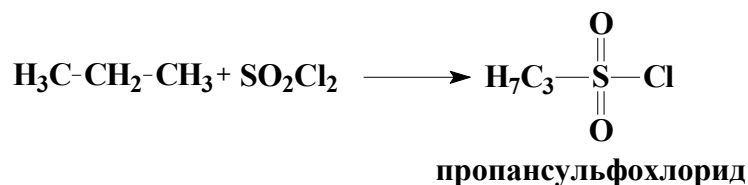


### 5. Сульфохлорирование алканов

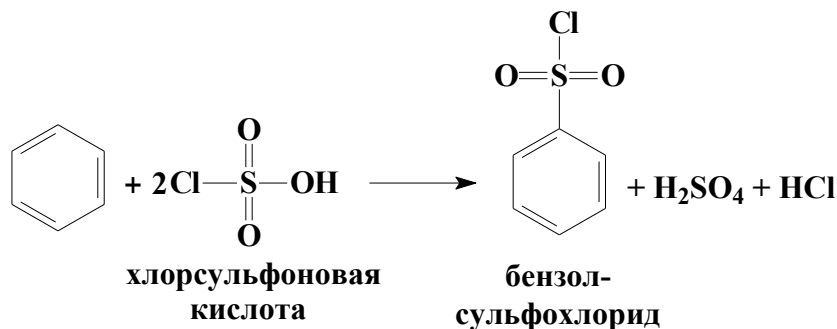
В промышленности распространен метод получения сульфокислот в результате одновременного действия на алканы диоксида серы и хлора при УФ-облучении или в присутствии перекисных инициаторов. При этом сначала образуются хлорангидриды сульфокислот, которые затем гидролизуют в сульфокислоты:



В лабораторной практике в качестве сульфохлорирующего агента часто используют хлористый сульфурил:

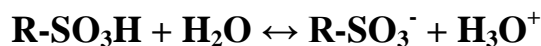


Ароматические углеводороды легко образуют сульфохлориды при действии хлорсульфоновой кислоты:

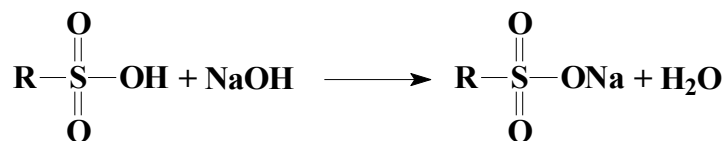


### Химические свойства

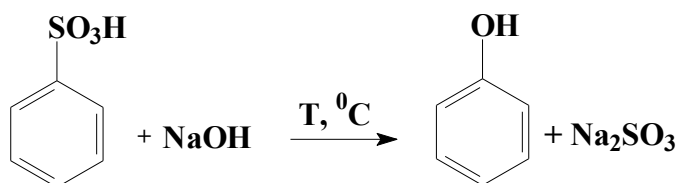
Сульфоновые кислоты являются очень сильными кислотами, в водных растворах они целиком ионизированы:



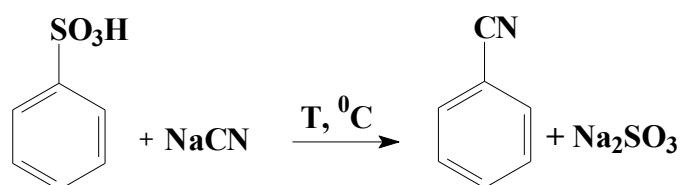
По кислотности сульфоновые кислоты сравнимы с серной кислотой. Наиболее сильной из них является **трифторметансульфоновая кислота**  $\text{CF}_3\text{SO}_3\text{H}$ . При реакции с оксидами металлов и гидроксидами, а также с аммиаком и аминами образуют соли.



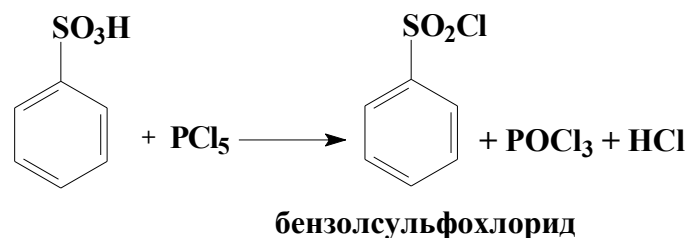
Сплавление солей сульфокислот со щелочами – основной способ получения фенолов:



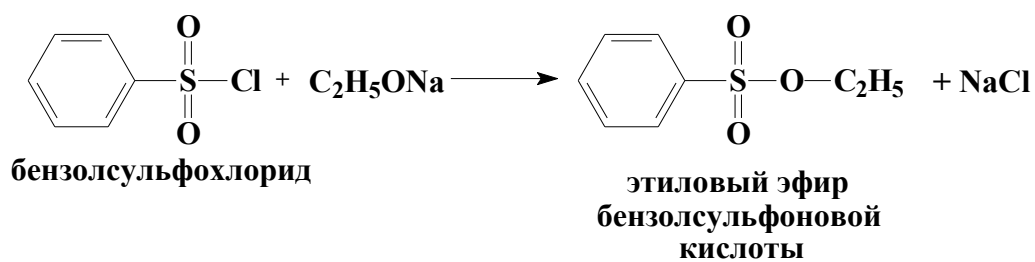
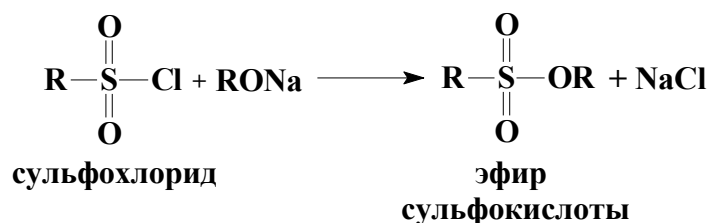
При сплавлении с цианидами образуются нитрилы:



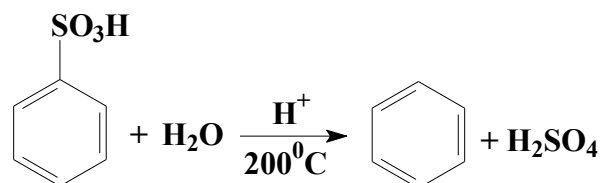
При действии пентахлорида фосфора на сульфокислоты образуются хлорангидриды сульфокислот – сульфохлориды:



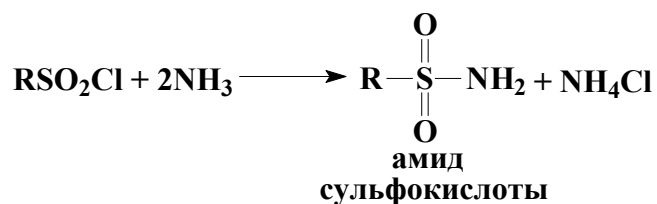
Сами сульфокислоты не вступают в реакцию этерификации со спиртами, а вот сульфохлориды, взаимодействуя с алкоголями, превращаются в эфиры сульфоновой кислоты:



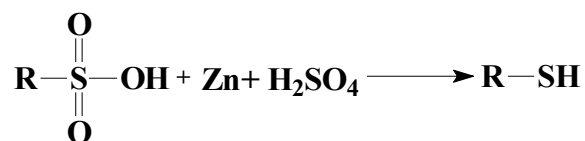
При действии перегретого водяного пара в присутствии серной кислоты сульфокислоты превращаются в соответствующие углеводороды, отщепляя сульфогруппу в виде серной кислоты:



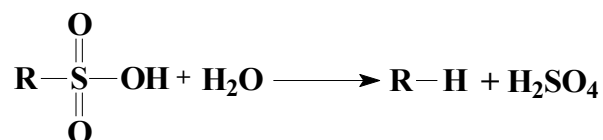
Сульфокислоты не образуют с аминами амиды, однако их сульфохлориды при взаимодействии с аммиаком превращаются в амиды сульфокислот (сульфамиды):



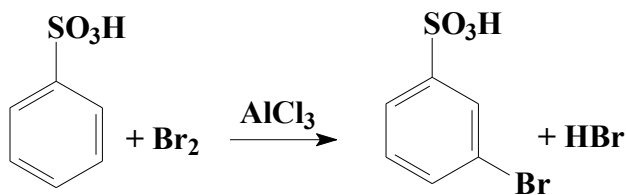
При восстановлении сульфокислот образуются тиолы:



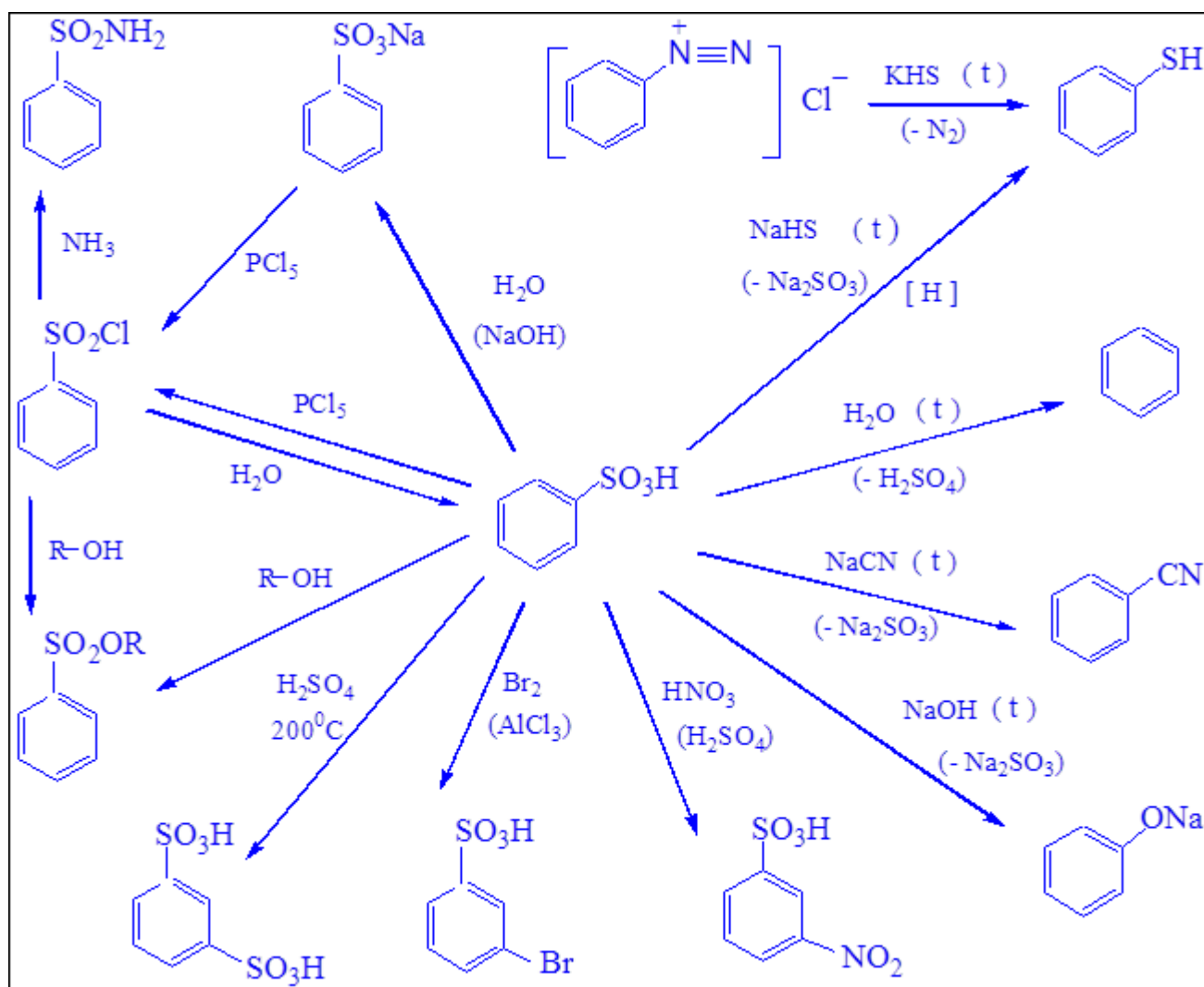
При кипячении сульфокислот с водой отщепляется серная кислота. Это реакция, обратная сульфированию:



Сульфогруппа как типичный заместитель-акцептор – ориентант II рода – дезактивирует ядро и направляет вновь вступающий заместитель в мета-положение.



## СИНТЕЗ И ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АРОМАТИЧЕСКИХ СУЛЬФОКИСЛОТ



### Области применения

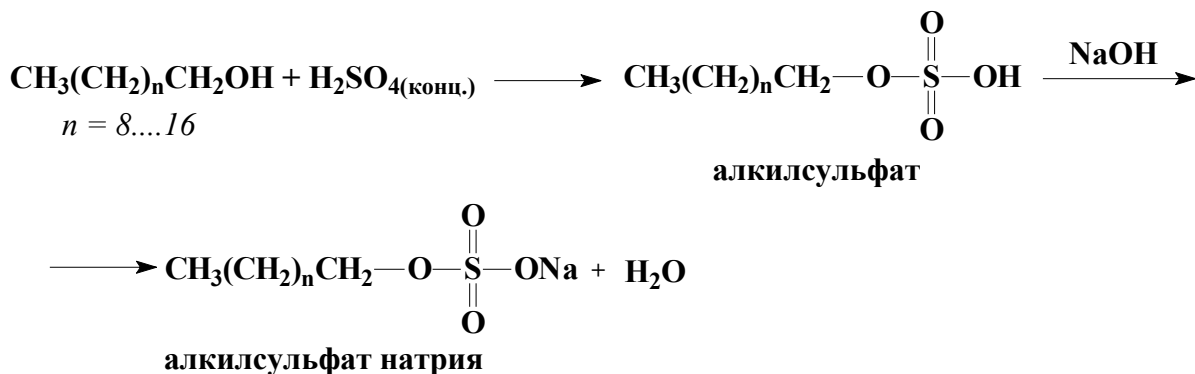
Сульфокислоты и их производные находят разнообразное применение. Они используются во многих синтезах как полупродукты в производстве фенолов и нафтолов; их эфиры – как алкилирующие агенты, а окси- и аминопроизводные – в производстве азокрасителей.

Наиболее широко сульфокислоты используются в производстве синтетических моющих средств (мыло – первое известное человеку моющее средство) и поверхностно-активных веществ.

Моющее действие мыла заключается в том, что оно обволакивает частицы жира с загрязнителями. Неполлярная (нейтральная) часть молекулы соли синтетического моющего средства растворяется в жире, а ее полярный (ионный) конец – в воде. В результате соли сульфокислот обеспечивают растворение (диспергирование) масел, жиров и других связанных с ними частиц загрязнителей в воде.

Большинство синтетических моющих средств (СМС) – это натриевые соли высших насыщенных алкилсульфатов или алкилароматических сульфокислот **RCH<sub>2</sub>SO<sub>3</sub>Na**, **R-Ar-SO<sub>3</sub>Na**.

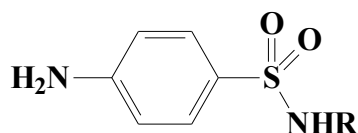
Для получения алкилсульфатов спирты сначала обрабатывают концентрированной серной кислотой, а затем нейтрализуют образующиеся кислые алкилсульфаты (эфиры сульфокислот) гидроксидом натрия:



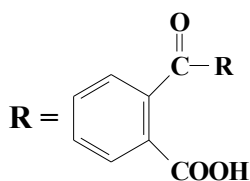
По сравнению с алкилсульфатами натриевые соли алкилароматических кислот являются еще более активными СМС. Их получают алкилированием (по реакции Фриделя – Крафтса) бензола олефинами с длинной неразветвленной цепью с последующим сульфированием ароматического кольца и нейтрализацией сульфокислоты щелочью:



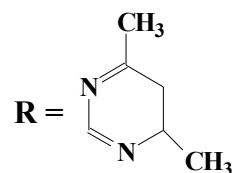




альбуцид



фталазол



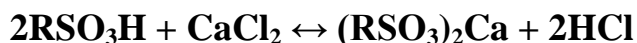
сульфадимезин

Интересно, что сульфамиды эффективно борются с бактериями «военной хитростью». Дело в том, что для роста и размножения бактерий необходима фолиевая кислота, которая образуется в бактериях из *n*-аминобензойной кислоты, а она по свойствам и размерам похожа на *n*-аминобензолсульфамид, который усваивается бактериями, но размножаться им не позволяет. В организме же человека фолиевая кислота не синтезируется, поэтому для него сульфамиды практически безвредны.

Дезинфицирующими свойствами обладают *N,N*-дихлорсульфамиды  $\text{ArSO}_2\text{NCl}_2$  (хлорамины), которые используются очень широко.

Сульфокислоты входят в состав ионитов  $\text{RSO}_3\text{H}$  (ионообменные смолы) – твердые полимеры, практически нерастворимые в воде и органических средах, способные обратимо обменивать ионы, входящие в их состав, на ионы, находящиеся в окружающем растворе.

Например, при пропускании через слой катионита раствора соли кальция ионит переходит в кальциевую форму. После насыщения всех сульфогрупп кальцием ионит можно полностью вернуть в исходную кислотную форму (регенерировать), пропустив через него соляную кислоту:



Таким образом уменьшают жесткость воды, при этом ионы кальция и магния остаются на катионите КУ-2.

Техническая смесь нефтяных сульфокислот получила название контакта Петрова. Контакт Петрова используется для расщепления жиров, при обработке

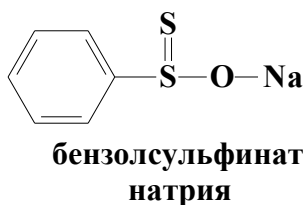
кож, в текстильной промышленности в качестве моющего средства, в производстве пластмасс, присадок к смазочным маслам.

Ферлендер, а позднее Дитцель и Пауль предложили использовать протонные кислоты в неполярных растворителях. Применение сульфокислот для титрования в неводных средах представляет интерес, так как сульфогруппа обладает сильными кислотными свойствами.

## СУЛЬФИНОВЫЕ КИСЛОТЫ

Сульфиновые кислоты можно рассматривать как производные сернистой кислоты, в которой одна или две гидроксильные группы замещены углеводородными остатками.

Называют сульфиновые кислоты, добавляя к названию исходного углеводорода словосочетание «сульфиновая кислота»:



### Нахождение в природе

Сульфиновые кислоты – интермедиаты различных биохимических процессов в организме животных; так, при окислении цистеина образуются цистеинсульфиновая кислота  $\text{NH}_2\text{CH}(\text{CH}_2\text{SO}_2\text{H})\text{COOH}$  и 2-аминоэтансульфиновая кислота (гипотаурин); последняя выделена из отдельных видов моллюсков.

## Физические свойства

Сульфиновые кислоты и их соли представляют собой бесцветные жидкие (алифатические) или кристаллические (ароматические) вещества, растворяющиеся в воде.

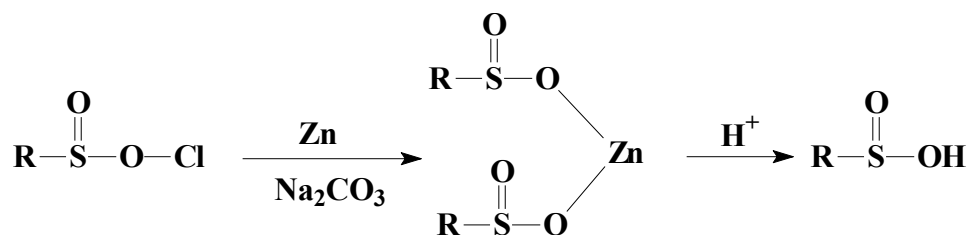
Молекулы имеют пирамидальную конфигурацию, углы CSO и OSX приближаются к тетраэдрическим (95-105 °).

В отличие от сульфоновых кислот и сульфононов в молекуле сульфиновых кислот вместо одного кислородного атома находится неподеленная электронная пара. Поэтому атом серы является асимметрическим, а молекула – хиральной.

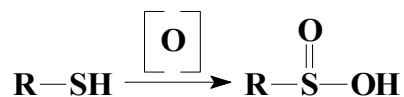
Сульфиновые кислоты содержат полярную связь S=O.

## Способы получения

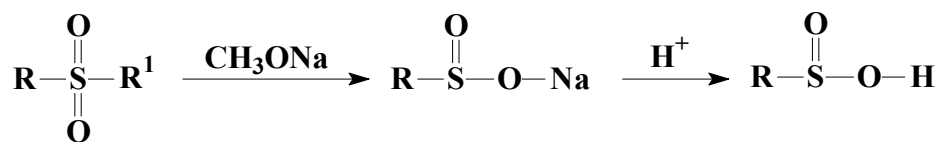
Получают сульфиновые кислоты восстановлением производных сульфокислот, чаще всего сульфонилогалогенидов. В качестве восстановителей используют порошок цинка в нейтральной или основной среде, Fe, Na-Hg, Mg, Ca, Al, SnCl<sub>2</sub> и др., а также анионные нуклеофилы, например сульфиты, сульфиды, тиолаты, гидриды и т.д.:



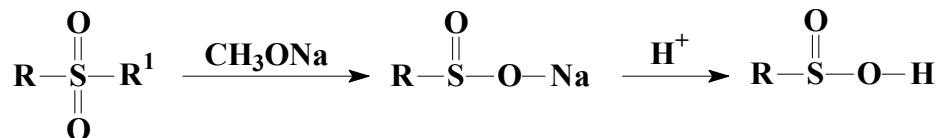
Сульфиновые кислоты образуются при окислении тиолов или дисульфидов галогенами, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> разб. и др.



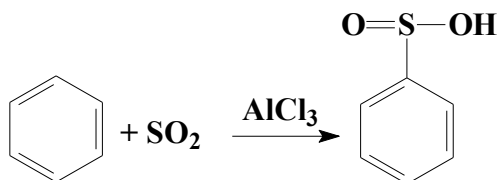
при расщеплении сульфононов алкоголятами щелочных металлов или щелочами



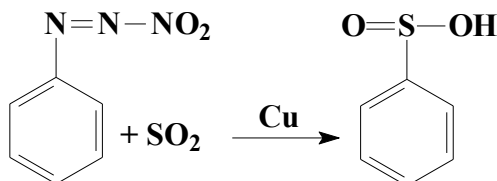
либо S-эфиров тиосульфокислот кислыми или щелочными агентами



Ароматические сульфиновые кислоты получают также сульфенированием ароматических углеводородов в условиях реакции Фриделя – Крафтса:



или разложением диазониевых солей в присутствии  $\text{SO}_2$  и  $\text{Cu}$ :

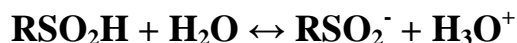


Общий метод получения сульфиновых кислот заключается в реакции металлоорганических соединений с  $\text{SO}_2$ :



### Химические свойства

Сульфиновые кислоты являются более слабыми, чем сульфоновые ( $\text{pK}_a = 2,5-3$ ). Вводных растворах они ионизируются, легко образуют соли:



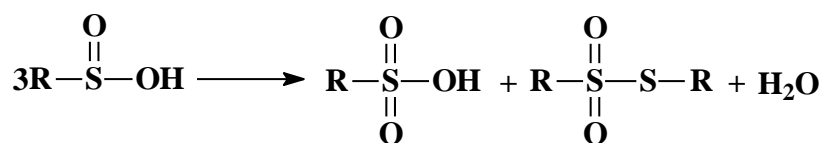
По кислотности сульфиновые кислоты занимают промежуточное положение между соответствующими сульфокислотами и карбоновыми кислотами.

Сульффиновые кислоты обладают всеми характерными свойствами кислот:

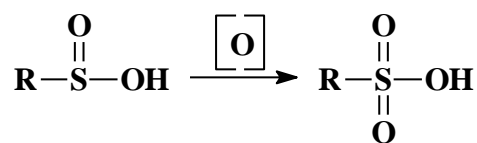
образуют эфиры  $\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{S}}-\text{O}-\text{R}^1$  и соли (сульфинаты), галогенангидриды

$\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{S}}-\text{Hal}$  (сульфинилгалогениды), сульфинамиды  $\text{R}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{S}}-\text{N}(\text{R}^1)(\text{R}^2)$  и др. В водных

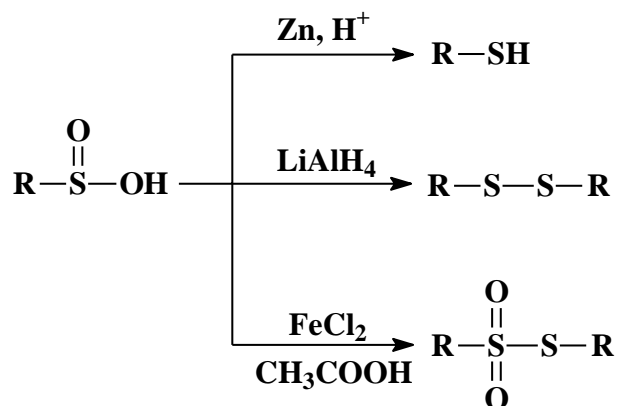
растворах сульффиновые кислоты полностью диссоциированы. При стоянии или нагревании диспропорционируют на сульфокислоты и S-эфиры тиосульфокислот:



Под действием окислителей ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{I}_2$ , гипохлориты,  $\text{KMnO}_4$  и др.) сульффиновые кислоты образуют сульфокислоты:

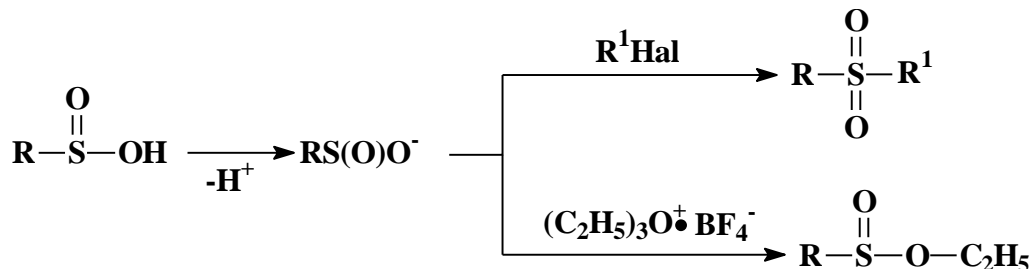


Восстановление приводит в зависимости от условий реакции к тиолам, дисульфидам или S-эфирам тиосульфокислот:

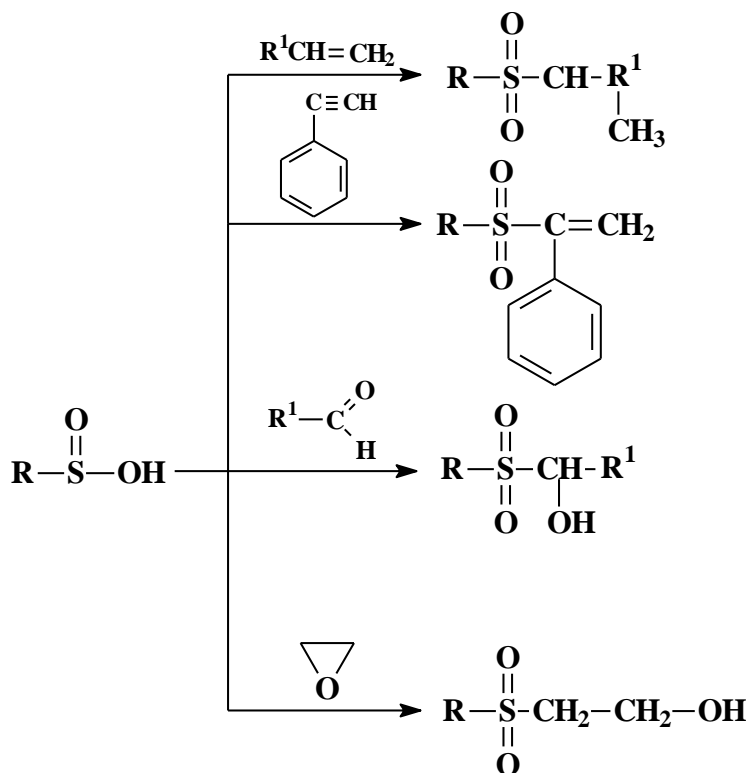


Сульффиновые кислоты вступают в различные химические реакции в качестве нуклеофилов с реакционным центром на атоме S; сульффионат-анионы, генерируемые из сульффиновых кислот в щелочной среде, проявляют

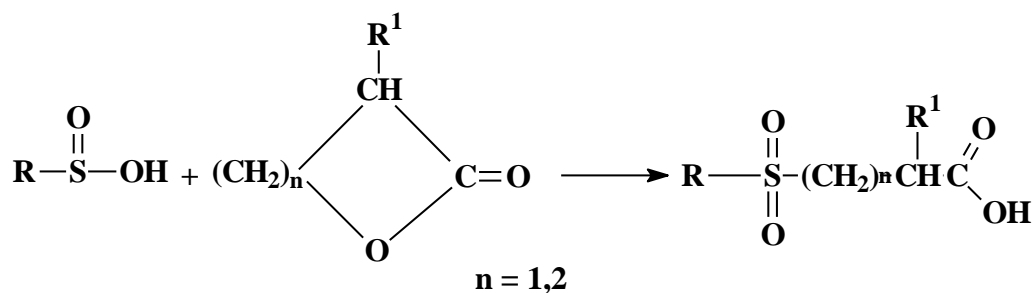
амбидентные свойства. В присутствии оснований сульфоновые кислоты реагируют с алкил- и арилгалогенидами с образованием сульфонов, более "жесткие" алкилирующие агенты (например, тетрафторборат триэтилоксония) дают продукты O-алкилирования:



Присоединение сульфоновых кислот по кратным связям алкенов, алленов, ацетиленов приводит к соответствующим сульфонам; взаимодействие с альдегидами – к α-гидроксисульфонам, с эпоксидами в присутствии оснований – к β-гидроксисульфонам:



Сульфоновые кислоты раскрывают циклы β- или γ-лактонов с образованием β- или γ-сульфонилкарбоновых кислот:



### Области применения

Применяют сульфиновые кислоты и их производные в качестве катализаторов низкотемпературной полимеризации, флотационных агентов, эмульгаторов, регуляторов роста растений, промежуточных продуктов в синтезе лекарственных препаратов.

### Токсичное действие

Сульфиновая кислота и ее соли раздражают кожные покровы и верхние дыхательные пути.

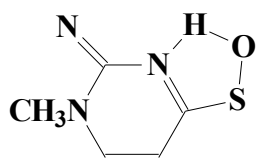
### СУЛЬФЕНОВЫЕ КИСЛОТЫ

Сульфеновые кислоты – соединения общей формулы R-S-OH, где R-органический остаток.

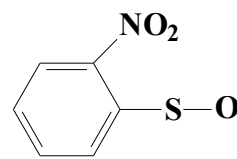
Сульфеновые кислоты называют, как правило, добавляя к названию соединения-основы словосочетание "сульфеновая кислота".



Сульфеновые кислоты – нестабильные соединения; стабильность повышается при образовании водородных связей с участием группы -SOH, а также при наличии электроно-акцепторных заместителей у атома углерода, соседнего с группой -SOH. Этим объясняется устойчивость антрахинонсульфеновых кислот, содержащих группы -SOH в положениях 1, 1,4 или 1,5; 1-метил-2-оксопиримидин-4-сульфеновой кислоты, выделенной в виде Ag-соли; аниона 2-нитробензолсульфеновой кислоты:



**1-метил-2-оксопиримидин-4-сульфеновой  
кислоты**



**анион  
2-нитробензолсульфеновой  
кислоты**

Наиболее известны производные сульфеновых кислот:

- эфиры и соли (сульфенаты)  $R-S-O-R^1$
- галогенангидриды (сульфенилгалогениды)  $R-S-Hal$
- сульфенамиды  $R-S-N-R^1$
- смешанные ангидриды сульфеновых и карбоновых кислот  $R-S-O-\overset{O}{\parallel}C-R^1$
- сульфенилтиоцианаты  $R-S-S-CN$

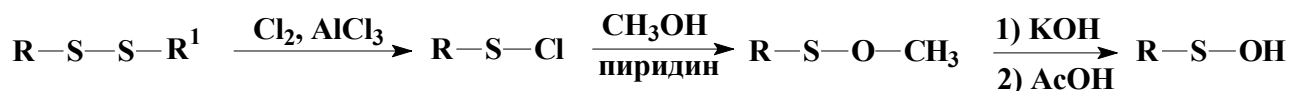
### Нахождение в природе

Сульфеновые кислоты – интермедиаты разнообразных химических и биохимических процессов, в том числе процессов окисления тиольных групп в белках, фотосинтеза, термического разложения сульфоксидов. Некоторые из них встречаются в природе. **Пропен-1-сульфеновая кислота**  $CH_3CH=CH-S-OH$  содержится в луке и вызывает слезоточивое действие.

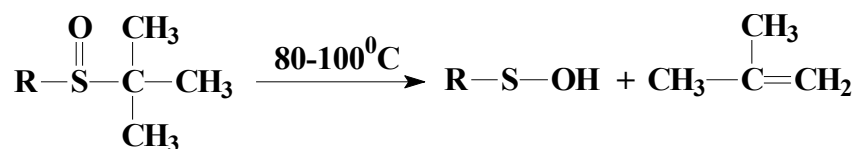


## Способы получения

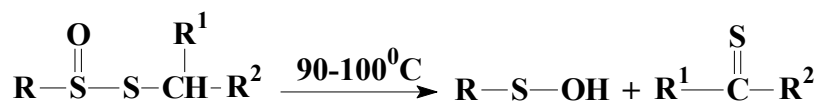
Сульфеновые кислоты можно получить расщеплением дисульфидов:



термическим разложением сульфоксидов, содержащих трет-алкильные радикалы:



термолизом тиоэфиров сульфиновокислот, содержащих втор.-алкилтиоэфирную группировку:



сульфениловые кислоты можно получить из сульфенилхлоридов:

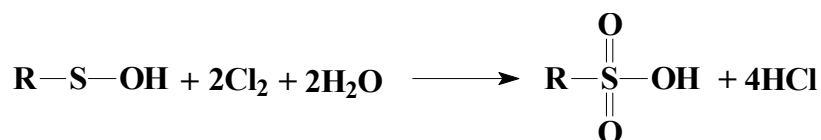


## Химические свойства

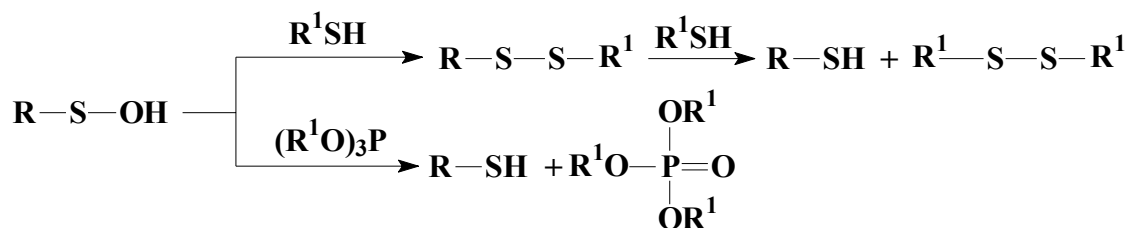
Химические свойства сульфеновых кислот обусловлены наличием свободных электронных пар у атома серы, лабильностью связей S-O и O-H.

Сульфеновые кислоты легко окисляются в мягких условиях ( $\text{O}_2$  в щелочной среде,  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ ) до соответствующих сульфиновокислот

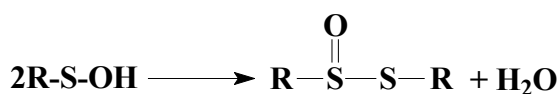
$\text{R-S(=O)-OH}$ ; в более жестких условиях, например при окислительном хлорировании, превращаются в сульфокислоты:



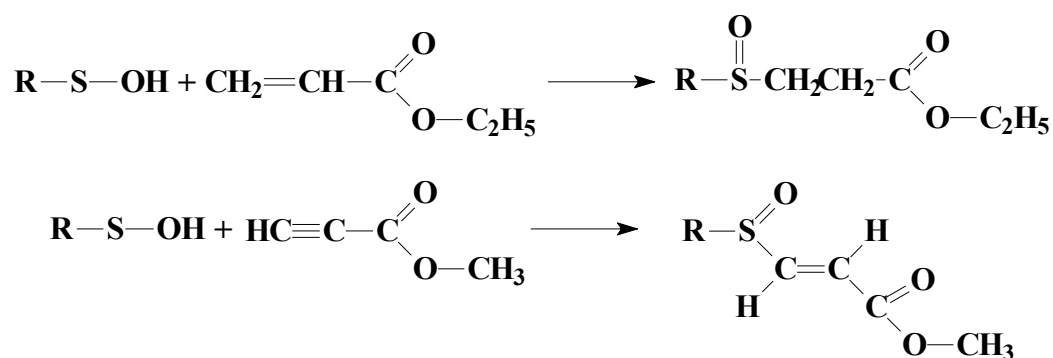
При действии на сульфеновые кислоты восстановителей (триалкилфосфиды, тиолы, тиосульфаты, гидразин, тиомочевина и др.) образуются дисульфиды и тиолы:



В водных растворах сульфеновые кислоты димеризуются в тиоэфиры сульфиновых кислот:

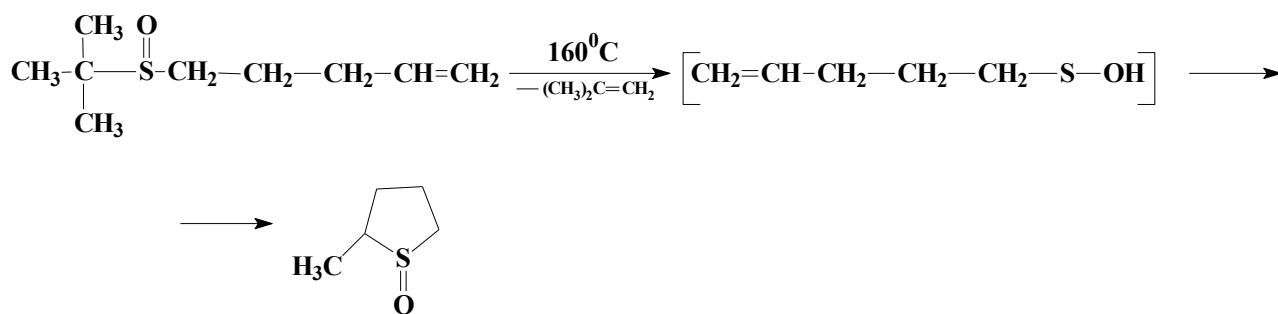


Сульфеновые кислоты легко присоединяются к активированным ненасыщенным соединениям с образованием сульфоксидов:

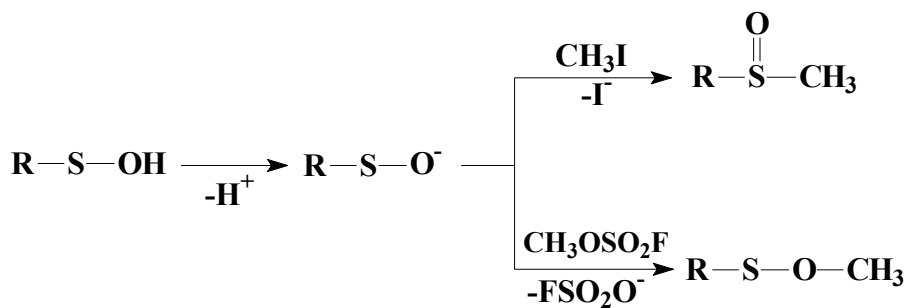


Реакция с ацетиленами может быть использована для стереоспецифического синтеза труднодоступных  $\alpha$ ,  $\beta$ -ненасыщенных сульфоксидов.

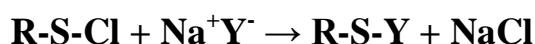
Сульфеновые кислоты, образующиеся при пиролизе ненасыщенных сульфоксидов, способны к внутримолекулярной циклизации по кратной связи с образованием циклических продуктов:



Сульфенат-анионы, генерируемые из сульфеновых кислот в щелочной среде, проявляют свойства амбидентных нуклеофилов. Их взаимодействие с мягкими алкилирующими агентами осуществляется по атому серы с образованием сульфоксидов, с жесткими – по атому кислорода с образованием эфиров сульфеновых кислот:



Сульфенилхлориды содержат сильнополярную связь S-Cl и являются активными электрофильными реагентами:



Сульфенилхлориды присоединяются к алкенам и алкинам и дают продукты *транс*-присоединения:



## Области применения

Применяют сульфеновые кислоты и их производные в качестве добавок к моторным топливам, полупродуктов в синтезе гербицидов, лекарственных препаратов.

## ГЕТЕРОЦИКЛИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ СЕРЫ

Гетероциклические соединения могут быть образованы из циклоалканов (циклоалкенов, циклоалкадиенов) или аренов замещением одного или более углеродных атомов цикла другим атомом – гетероатомом. Обычно гетероатомами являются азот, кислород, **сера**.

Гетероциклические соединения подразделяются в зависимости от величины цикла, а также от числа гетероатома в молекуле.

Присутствие гетероатома в цикле указывается специальными префиксами: *окса-* (O), *тиа-* (S), *аза-* (N), *фосфа-* (P), *сила-* (Si), которые присоединяются к названию соответствующего карбоциклического соединения. Согласно номенклатуре ИЮПАК величину цикла обозначают особым суффиксом: трехчленный цикл суффиксом *-ирин*, четырехчленный – *-ет*, пятичленный – *-ол*, шестичленный – *-ин*, семичленный – *-епин*, восьмичленный – *-оцин*. Тип гетероатома указывается соответствующим корнем: *окс-*, *ти-*, *аз-* и др., а число одинаковых гетероатомов – обычными префиксами: *ди-*, *три-*, *тетра-* и т.д.

Гетероциклические соединения с двумя или более конденсированными циклами, если все гетероатомы находятся в одном цикле, а остальные циклы являются бензольными, называют *бензологами*. К названию такого гетероциклического соединения присоединяют префикс *бенз-* (*бензо-*) или *добенз-* (*добензо-*). Для указания положения бензольного цикла связи гетероциклического соединения обозначают буквами a, b, c, d и т.д., начиная со связи «гетероатом – углерод», например бета-пиридин.

В названии гетероциклических соединений отражают и степень гидрирования системы двойных связей гетероцикла. Основное название относится обычно к соединению с максимально возможным числом двойных связей в цикле. Полностью гидрированное соединение обозначают суффиксами *-идин* или *-ан*. Для частично гидрированных соединений используют префиксы *дигидро-*, *тетрагидро-*, при этом цифрами указывают атомы, у которых присоединены водородные атомы. Если водородный атом присоединен только к одному атому, это обозначается буквой Н и цифрой, указывающей гидрированный атом.

Для названия производных гетероциклических соединений атомы цикла нумеруются. Обычно нумерацию начинают от гетероатома. Если имеется несколько гетероатомов, нумерацию начинают с того, который в ряду О, S, Se, Te, N, P, As, Sb, Bi, Si, Ge, Sn, Pb, Hg находится левее. Нумерацию атомов проводят в направлении, чтобы гетероатомы получили наименьшие цифры. Для некоторых гетероциклических соединений сохраняется особый вид нумерации.

Для многих гетероциклических соединений сохраняются тривиальные названия.

### *Трехчленные гетероциклические соединения с атомом серы*



**тирен,  
тиациклопропен**



**тиран,  
этиленсульфид**

### *Четырехчленные гетероциклические соединения с атомом серы*

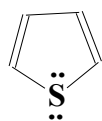


**тиетин**

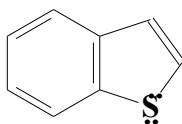


**тиетан**

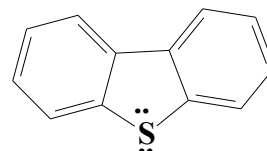
### Пятичленные гетероциклические соединения с атомом серы



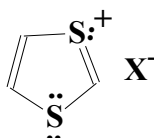
тиофен,  
тиациклопентадиен



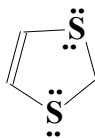
бензо[b]тиофен



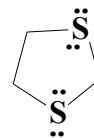
дибензотиофен



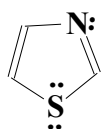
соли 1,3-дителия



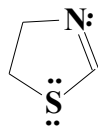
1,3-дителиол



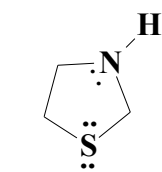
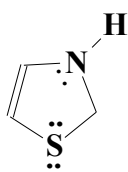
1,3-дителиолан



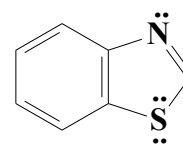
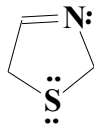
1,3-тиазол, тиазол



тиазолины

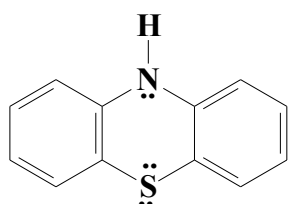


тиазолидин

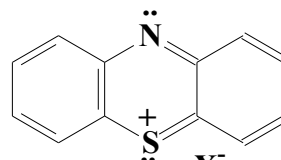


бензтиазол

### Шестичленные гетероциклические соединения с атомом серы



фентазин,  
добензо-4Н-1,4-тиазин

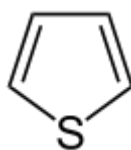


соли фентазиния

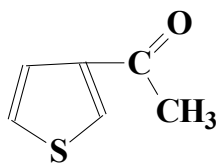
## ТИОФЕН

### (Тиофуран)

Тиофен – ароматический пятичленный гетероцикл, содержащий один атом серы в цикле.



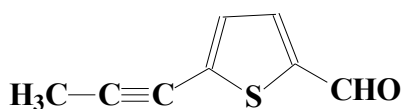
Называя производные тиофена, положение заместителя указывают буквами  $\alpha$  и  $\beta$  или цифрами:



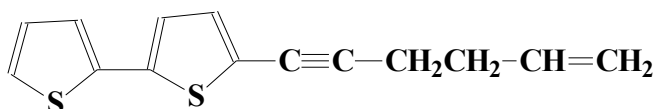
**3-ацетилтиофен**

### Нахождение в природе

Тиофен содержится в каменноугольной смоле. Производные тиофена широко распространены в живой природе: грибах и некоторых других высших растениях. Например, грибок *Daedelia juniperina* и корни *Echinops sphaerocephalus* содержат непредельные соединения тиофена:



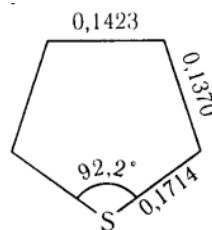
***Daedelia juniperina***



***Echinops sphaerocephalus***

### Физические свойства

Тиофен представляет собой бесцветную жидкость с запахом бензола. Температура плавления равна  $-38,2\text{ }^{\circ}\text{C}$ , температура кипения –  $84\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Плотность –  $1,051\text{ г/см}^3$ . Тиофен хорошо растворяется в углеводородах и в других органических растворителях. В воде нерастворим. Молекула тиофена является плоской.



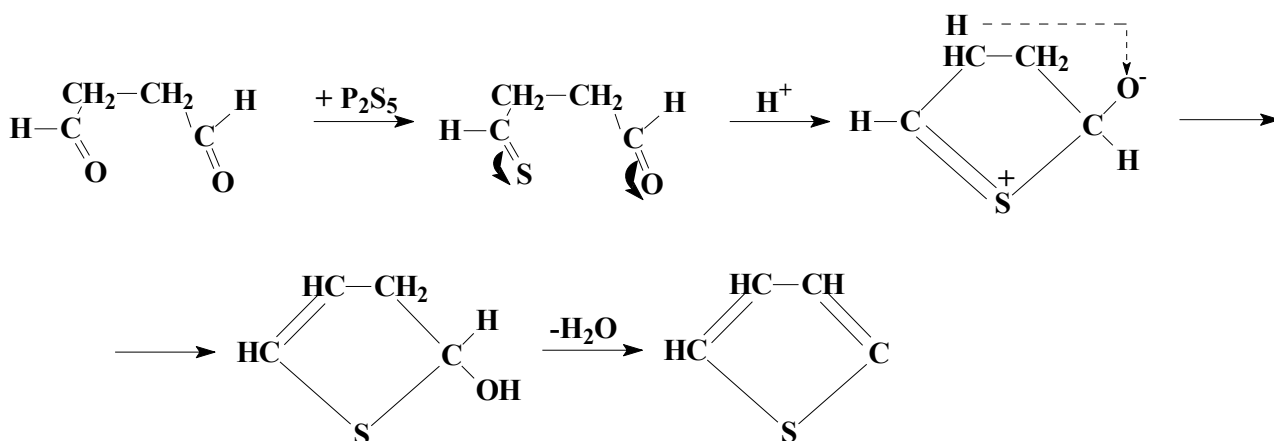
Тиофен – 6-электронные-избыточные системы, образованные за счет электронов двойных связей и неподеленной пары электронов гетероатома, причем шесть электронов приходятся на пять атомов кольца, что существенно

повышает электронную плотность на каждом кольцевом атоме. 6 p-Электронов образуют единое электронное облако (как в бензоле).

## Способы получения

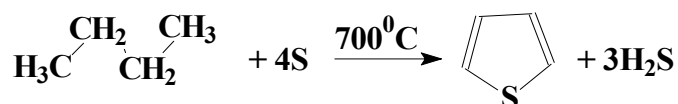
### 1. Дегидратационная циклизация 1,4-диоксосоединения

Реакция получения тиофена происходит аналогично реакции получения фурана, с той лишь разницей, что предварительно одна из карбонильных групп при действии пентасульфида фосфора заменяется тионовой:



### 2. Получение в промышленности

В промышленности тиофен получают из бутана:

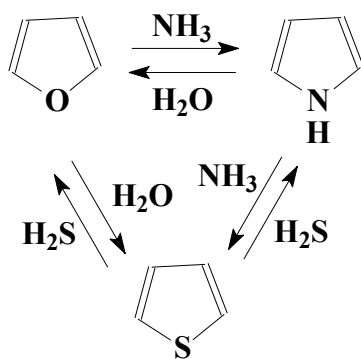


### 3. Взаимные каталитические превращения гетероциклических соединений

Над катализатором ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) при нагревании ( $400\text{--}500^\circ\text{C}$ ) фуран в присутствии аммиака превращается в пиррол, а в присутствии сероводорода – в тиофен. Возможны и противоположные превращения.

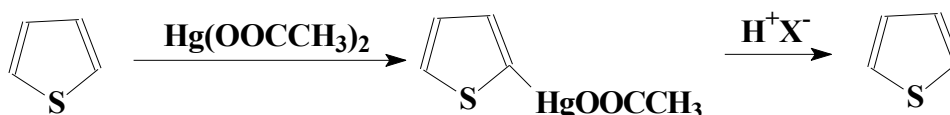
Реакцию открыл Ю.К. Юрьев (1936 г.). Практическое значение имеют реакции получения пиррола и тиофена из фурана. Выход фурана и тиофена из пиррола или пиррола и фурана из тиофена не превышает 2 %.





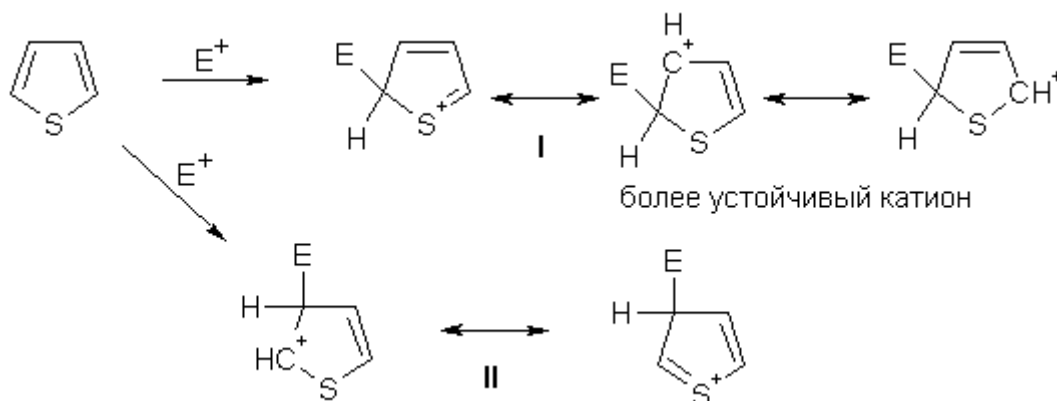
#### 4. Из каменноугольной смолы

Тиофен содержится в каменноугольной смоле и перегоняется совместно с бензолом. Его отделяют от бензола химическим путем, например обработкой концентрированной серной кислотой (тиофен сульфировается) или ацетатом ртути. В последнем случае образуется ртутьорганическое соединение, которое при действии кислот дает чистый тиофен:

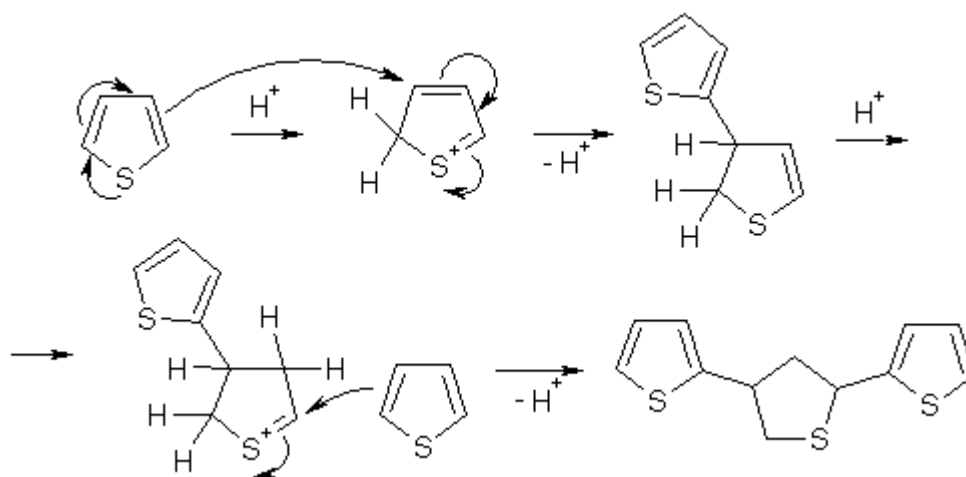


#### Химические свойства

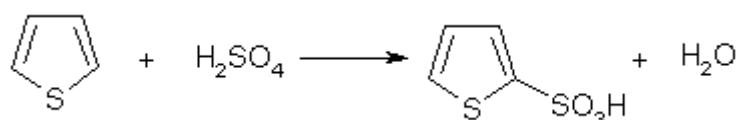
К действию кислот тиофен намного устойчивее пиррола и фурана, поэтому он может быть введен в разнообразные реакции электрофильного замещения, которые ориентируются в  $\alpha$ -положение.



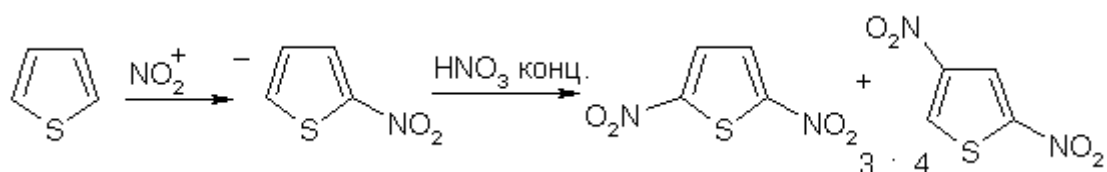
При нагревании со 100 %-ной  $\text{H}_3\text{PO}_4$  тиофен тримеризуется, реакция начинается с образования  $\alpha$ -протонированного катиона, который подвергается атаке нейтральной молекулой тиофена.



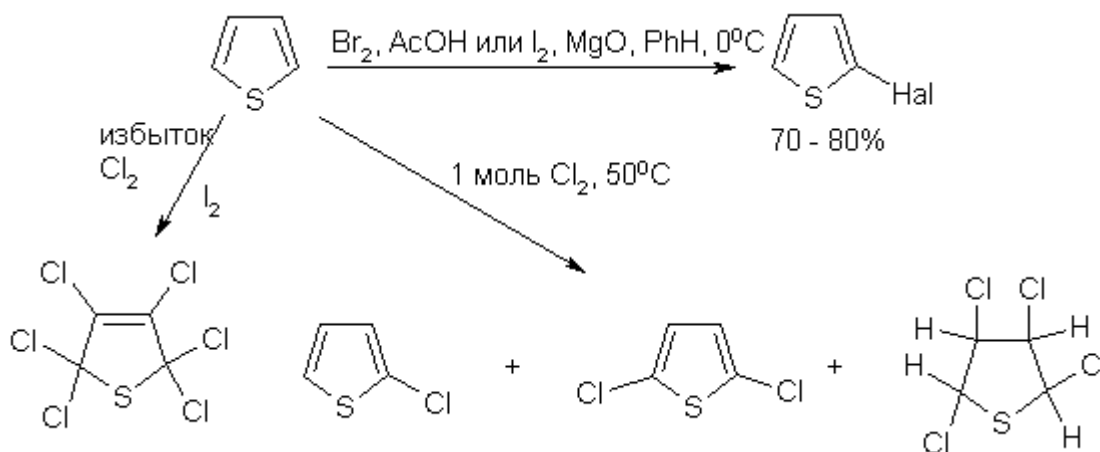
С электрофилами тиофен реагирует по механизму обычного ароматического электрофильного замещения. Его можно сульфировать серной кислотой при комнатной температуре, что используется в промышленности для выделения тиофена из каменноугольного бензола.



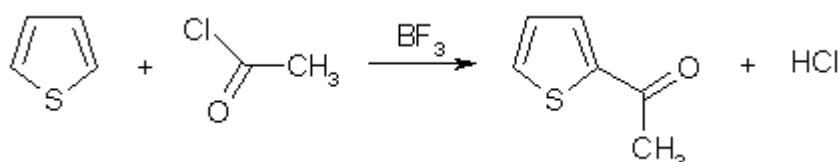
Для мононитрования тиофена в  $\alpha$ -положение лучше всего применять борфторид нитрония: ацетилнитрат дает до 20 % примеси 3-нитротиофена, тогда как азотная кислота реагирует слишком бурно, иногда со взрывом. После появления в ядре одной нитрогруппы активность понижается настолько, что дальнейшее нитрование требует применения дымящей  $\text{HNO}_3$ .



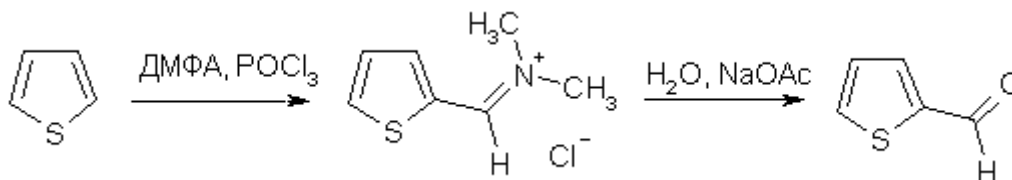
Тиофен легко бромруется и иодируется (в отличие от фурана) в  $\alpha$ -положение. Действие хлора приводит к смеси продуктов.



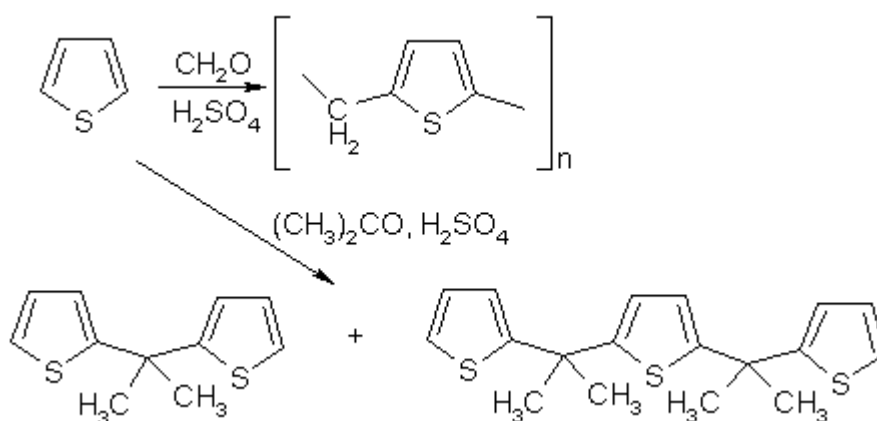
Тиофен ацилируется по Фриделю – Крафтсу только в присутствии кислот Льюиса, причем реакция сопровождается частичным осмолением из-за самоконденсации образующихся кетонов.



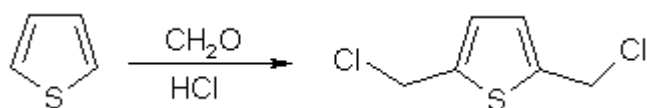
Реакция Вильсмайера протекает с хорошим выходом, но при высокой температуре. Промежуточную соль иминия можно выделить.



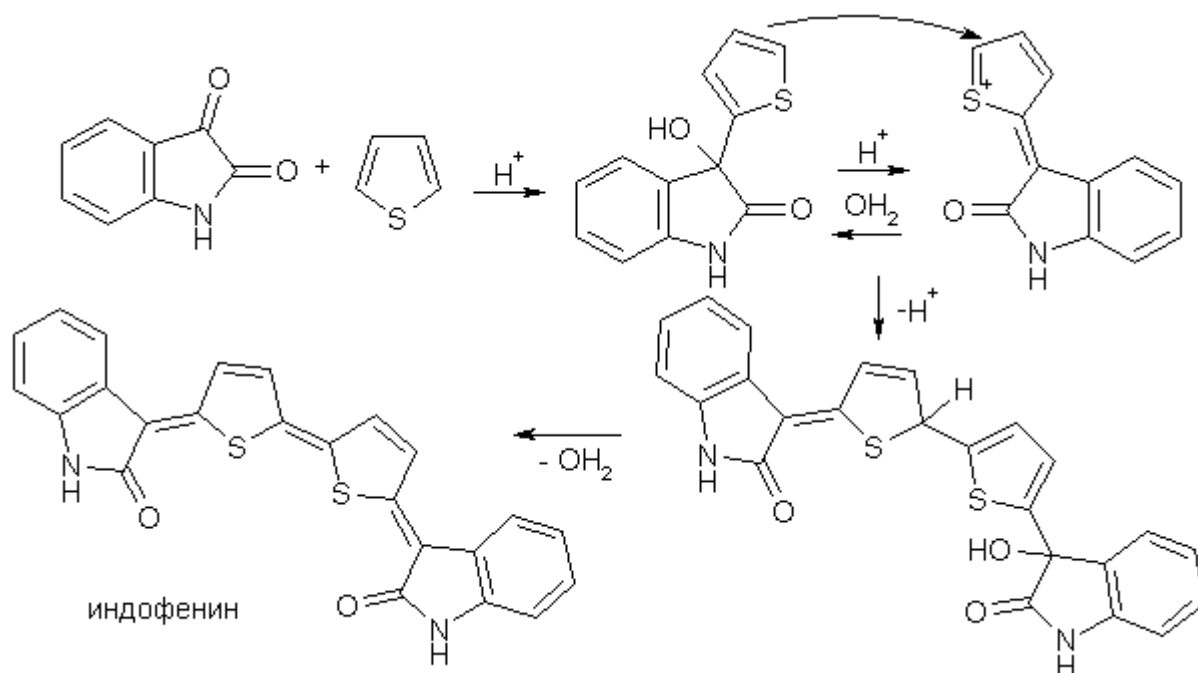
Аналогично пирролу и фурану, тиофен активно конденсируется с карбонильными соединениями, однако реакцию редко удается остановить на стадии первичного карбинола, зачастую получают ди-, три- и полимеры.



В отличие от фурана, разлагающегося в этих условиях, тиофен может с неплохим выходом превращен в *бис*-хлорметильное производное действием большого избытка формалина и HCl.

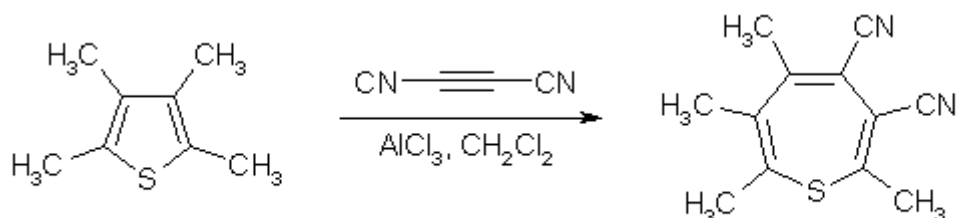


Заслуживает внимания важная с исторической точки зрения цветная «индофениновая реакция» тиофена с изатином в присутствии серной кислоты.



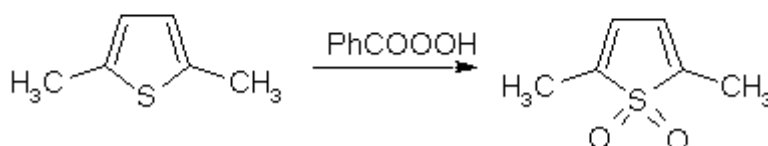
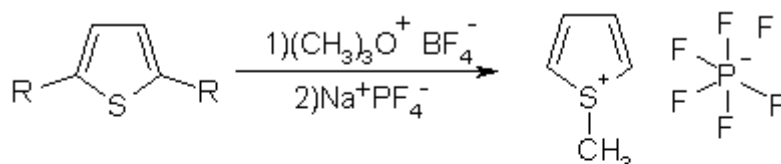
Интенсивно-синий индофенин стал причиной открытия тиофена. До 1882 г. считалось, что это цветная реакция ароматических углеводородов, т.к. использовавшийся бензол всегда содержал примесь тиофена. Однако однажды этот красивый опыт не получился на лекции В. Мейера, т.к. он использовал синтетический, а не каменноугольный, бензол. Стало ясно, что цветную реакцию давала примесь, которая позднее была выделена и идентифицирована как новое соединение – тиофен.

Для замещенных тиофенов известна реакция расширения цикла, не характерная для пиррола и фурана; механизм этого превращения не известен. Любопытно, что в результате наблюдается довольно редкое явление – превращение ароматического соединения в антиароматическое.

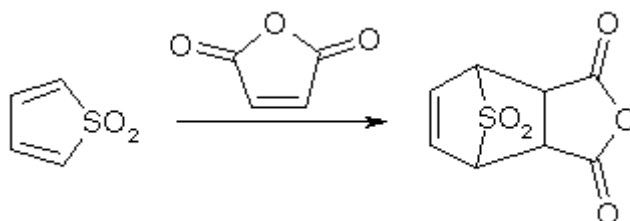


1,4,5,6-тетраметил-2,3-дицианотиопин

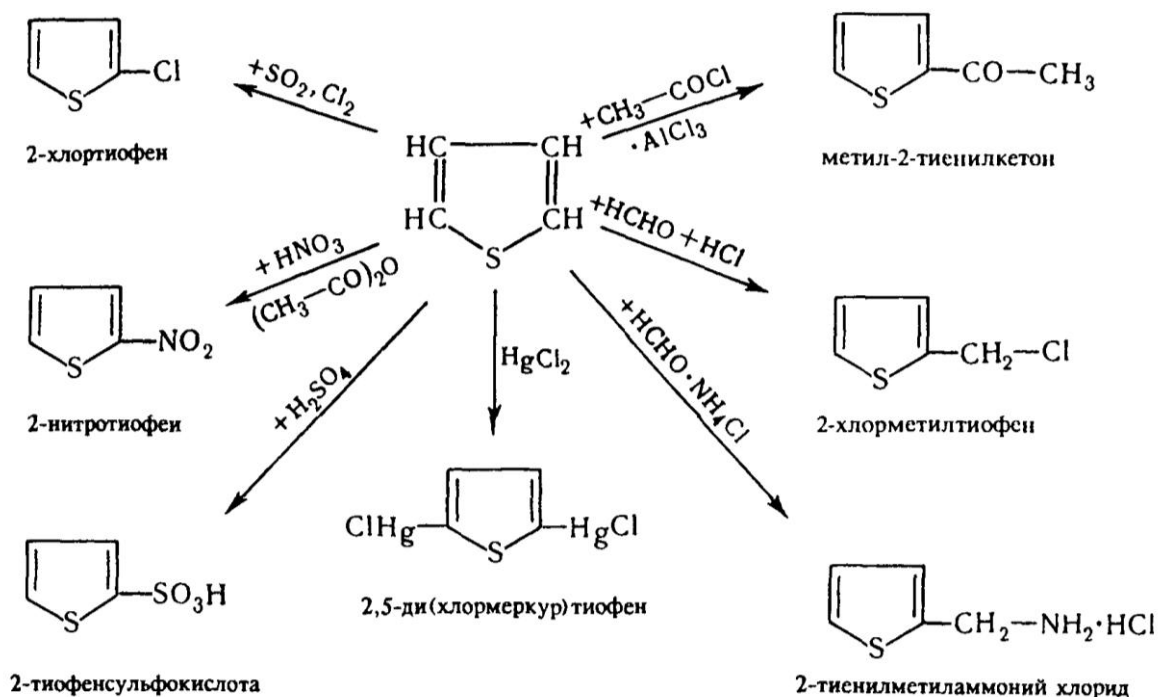
Наконец, тиофен вступает в своеобразные реакции по атому серы: алкилирование и окисление надкислотами.



Если соли S-алкилтиофения являются устойчивыми и, судя по спектральным и химическим свойствам, ароматическими соединениями, то S,S-диоксиды тиофена не ароматичны, и могут быть получены только  $\alpha,\alpha$ -дизамещенных субстратов. Эти соединения реагируют с диенофилами.



## ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ТИОФЕНА



### Области применения

Многие производные тиофена лекарственные препараты (например, антигельминтный препарат – комбантрин, модифицированные антибиотики – цефалотин, цефалоридин), мономеры для получения электропроводящих полимеров и комплексоны (например, тенаилтрифторацетон).

Тиофен является важнейшим полупродуктом промышленной органической химии и исходным сырьем для производства пестицидов, лекарственных препаратов (противоязвенный препарат квидитен), ветеринарных препаратов (2-метилтиофен используется как ускоритель роста шерсти волос у овец и как антисептик), присадок к маслам и топливам, антидетонатора ЦТМ, применяемого вместо тетраэтилсвинца.

Тиофен – основа новых кремнеорганических мономеров для получения поверхностно-активных веществ. В частности, пеностабилизатор КЭП-7 применяется для изготовления огнестойких пенополиуретанов и не уступает по

своим свойствам лучшим импортным пеностабилизаторам. Пеностабилизатор КЭП-7 также эффективен в качестве поверхностно-активной добавки при получении высококачественных гальванических покрытий.

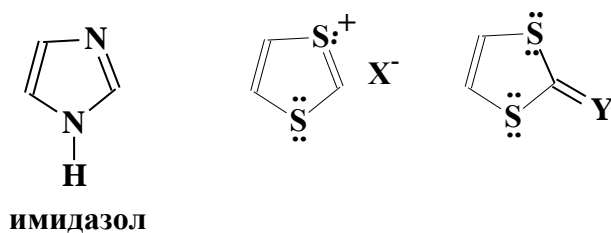
Из аминотиофена, называемого аналогично анилину тиофенином, получены азокраски.

### Токсичное действие

Тиофен и его производные умеренно токсичны.

### СОЛИ 1,3-ДИТИОЛИЯ И ПРОИЗВОДНЫЕ 1,3-ДИТИОЛА

Соли 1,3-дителиолия являются аналогами имидазола, содержащими вместо атомов азота атомы серы:



имидазол

### Физические свойства

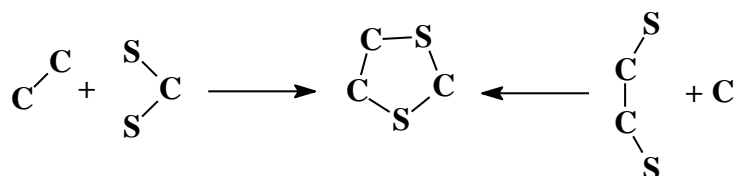
1,3-Дителиолтионы-2 – кристаллические вещества желтого цвета, другие производные дителиола и соли дителиолия – бесцветные вещества.

$\pi$ -Электронная система катиона 1,3-дителиолия формально аналогична системе имидазолия, т.е. образуется замкнутая  $6\pi$ -электронная система и возможна циклическая делокализация. Это вызывает некоторую стабилизацию таких своеобразных систем с двумя атомами серы в пятичленном цикле. Однако 1,3-дителиолиевые соли весьма нестабильны и проявляют высокую реакционную способность по отношению к нуклеофильным реагентам (место атаки – атом углерода в положении 2). Стабилизирующе влияют электронно-

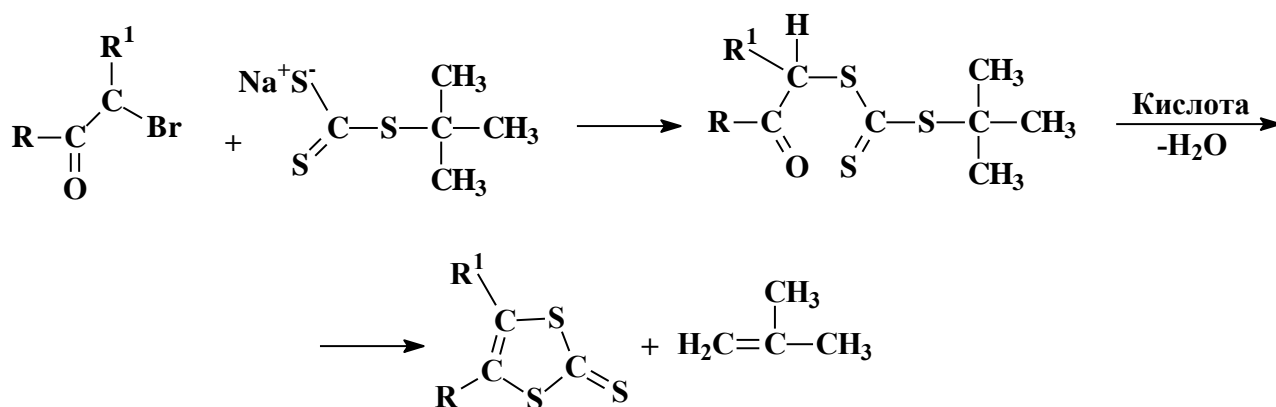
донорные заместители в положении 2, например, алкилтио- и особенно диалкиламиногруппы.

### Способы получения

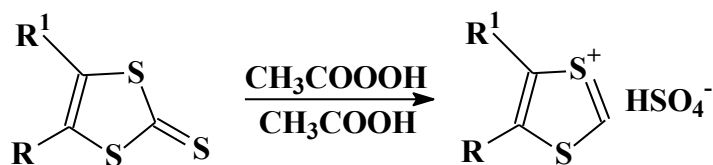
Построение цикла 1,3-дителиола или 1,3-дителиолана возможно различными путями:



При взаимодействии  $\alpha$ -галогенкарбонильных соединений с производными тритиоугольной кислоты образуются соединения, циклизация которых дает 1,3-дителиолтионы-2:

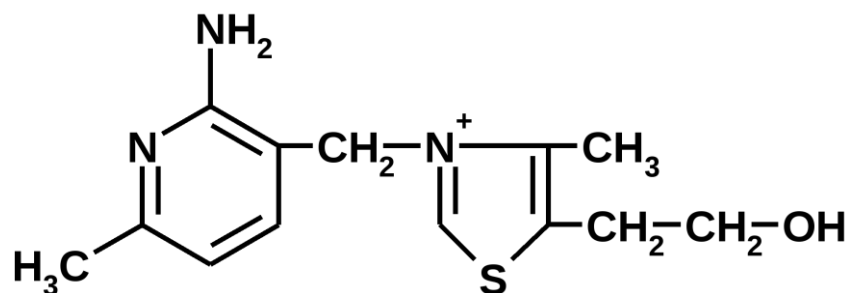


Окислением 1,3-дителиолтионов-2 перуксусной кислотой или пероксидом водорода получают 1,3-дителиолиевые соли:





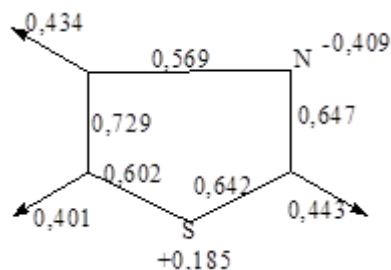




### Физические свойства

Тиазол представляет собой бесцветную жидкость с запахом пиридина. Тиазол растворим в воде и в органических растворителях. Температура кипения 117-118 °С, плотность 1,198 г/см<sup>3</sup>.

Молекулярная диаграмма тиазола:

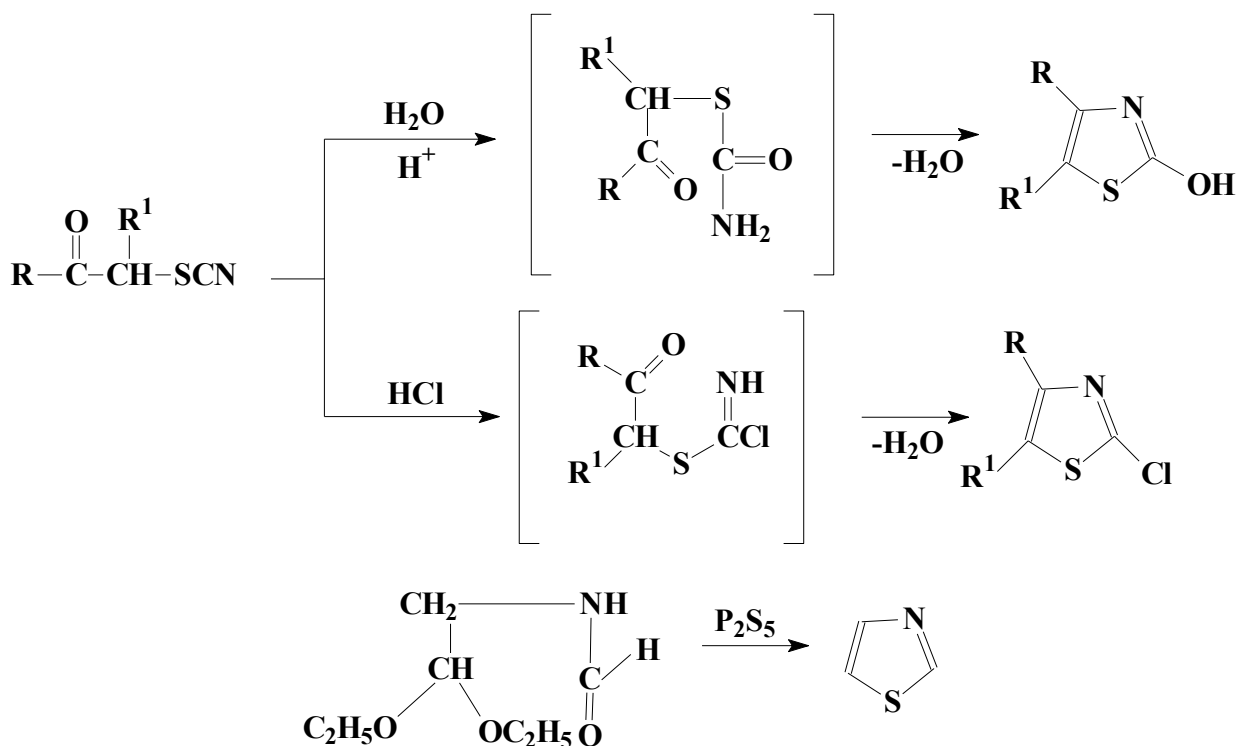


На основании этого можно сделать вывод о распределении электронной плотности. Положительный заряд на атоме серы говорит о наличии экранирующего эффекта в электронной оболочке атома и сильной делокализации его внешних электронов. Отрицательный заряд на атоме азота и положительный – на атоме серы согласуются с экспериментальными фактами: электрофильность атома возможна по атому серы, по атому азота не идет; нуклеофильное замещение легче всего идет по второму атому углерода из-за повышенной электронной плотности.

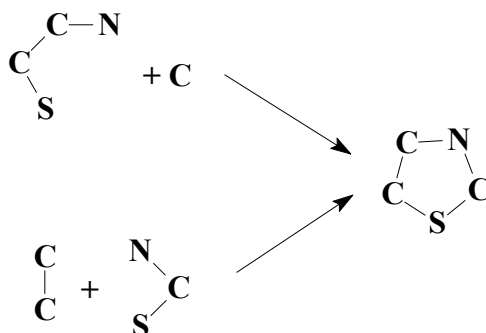
### Способы получения

Основные методы синтеза тиазола и его замещенных: взаимодействие  $\alpha$ -галогенкетонов или  $\alpha$ -галогенальдегидов с тиамидами, циклизация

$\alpha$ -тиоцианокетонов под действием водных растворов кислот или безводного HCl либо POCl<sub>3</sub>, взаимодействие ациламинокарбонильных соединений с P<sub>2</sub>S<sub>5</sub>:



Общая схема синтеза тиазола:

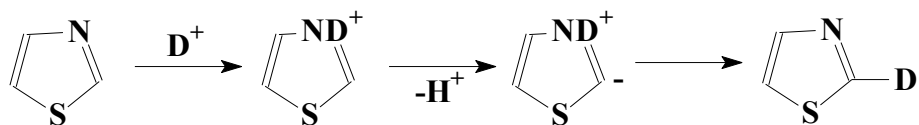


### Химические свойства

По своим химическим свойствам тиазол приближается к пиридину и тиофену. Тиазол вступает в реакции электрофильного замещения, но его реакционная способность снижается вследствие N-протонирования или комплексообразования с кислотами Льюиса. Однако в отсутствие кислот Льюиса реакции электрофильного замещения, в частности нитрование в среде уксусного ангидрида и бромирование в бензоле, идут в положение 5 по

механизму образования  $\sigma$ -комплекса. При этом реакционная способность уменьшается в ряду 5- > 2- > 4-положение.

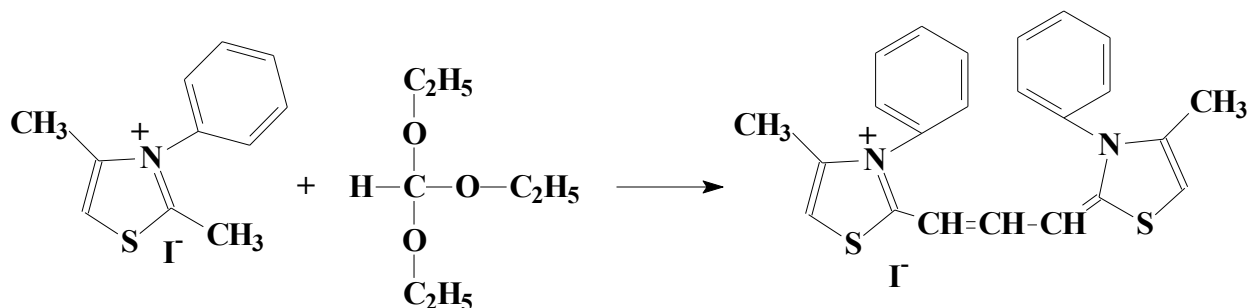
Также возможно протекание реакций по илдному механизму, например реакция изотопного обмена:



Тиазол вступает также в реакции нуклеофильного замещения. Легче всего замещение идет в положение 2 по механизму реакции Чичибабина, например, замещение атома водорода на аминогруппу и реакции металлирования.

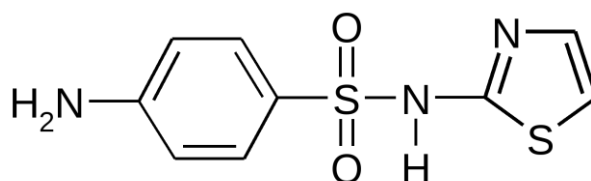
Окисление тиазола протекает по атому азота с образованием N-оксидов. Тиазол устойчив к восстановителям, в том числе к водороду в момент выделения и в присутствии катализаторов. В то же время он реагирует с сильными восстановителями: Ni-Реня разрушает молекулу тиазола с десульфуризацией и образованием алифатических соединений, а борогидрид натрия  $\text{NaBH}_4$  превращает его в тетрагидротиазол.

Важное синтетическое значение имеет подвижность атома водорода метильной группы в положении 2 тиазолиевых солей, которые используются в синтезе цианиновых красителей:

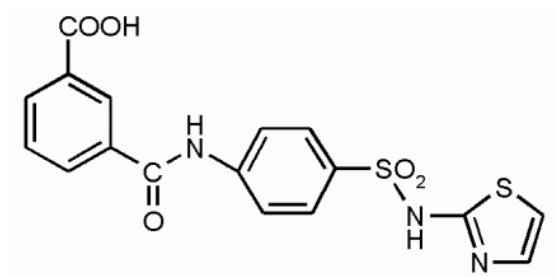


### Области применения

Некоторые производные тиазола являются лекарственными препаратами: 2-сульфаниламидотиазол (норсульфазол)

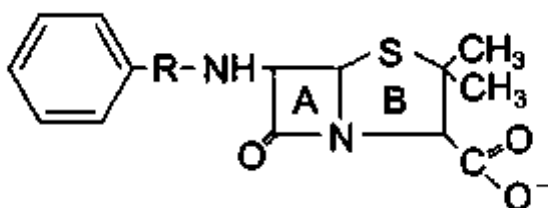


и 2-(N-о-карбоксибензоилсульфанил)амидотиазол (фталазол)



Тиазолидиновый цикл является структурным фрагментом молекулы пенициллина и его полусинтетических аналогов.

### Общая структурная формула пенициллинов



Некоторые окрашенные производные тиазола являются красителями, используемые в том числе в цветной фотографии.

## Список литературы

1. Нейланд, О.Я. Органическая химия: учебник для хим. спец. вузов / О.Я. Нейланд. – М.: Высш. шк., 1990. – 751 с.
2. Имашев, У.Б. Основы органической химии: учебник / У.Б. Имашев. – М.: Химия, 2007. – 668 с.
3. Терней, А Современная органическая химия: в 2 ч. / А. Терней; пер. с англ. Е.И. Карпейской и М.И. Верховцевой. – М.: Мир, 1981. – Ч. 2. – 651с.
4. Улендеева, А.Д. Меркаптаны нефти и газоконденсатов / А.Д. Улендеева, Н.К. Ляпина, Л.А. Баева. – Уфа: Изд-во ГУП ИНХП РБ, 2014. – 120 с.
5. Бартон, Д. Общая органическая химия: в 12 т. / Д. Бартон, У.Д. Уоллис. – М.: Химия, 1983. – Т. 5. – 720 с.
6. Сыркин, А.М. Основы химии и переработки нефти и газа: учеб. пособие / А.М. Сыркин, Э.М. Мовсумзаде. – Уфа: РИЦ УГНТУ, 2014. – 149 с.
7. Рябов, В.Д. Химия нефти и газа: учеб. пособие / В.Д. Рябов. – М.: Форум, 2009. – 336 с.
8. Сираева, И.Н. Успехи переработки высокосернистых нефтей / И.Н. Сираева, С.Г. Кинев, И.Г. Ибрагимов. – Lap Lambert Academic Publishing (Германия), 2013. – 89 с.
9. Беленький, Л.И. Химия органических соединений серы. Общие вопросы / Л.И. Беленький, В.М. Бжезовский, Н.Н. Власова. – М.: Химия, 1988. – 320 с.
10. Махова, Т.В. 1,3-Дитиолы и их ионы в реакциях с иминами и вторичными аминами в сравнении с гетероаналогами: дис. ... канд. хим. наук / Т.В. Махова. – Пермь, 2007. – 97 с.
11. Нигматуллина, Р.Ф. Реакция тиоалкилирования кетонов: дис. ... канд. хим. наук / Р.Ф. Нигматуллина. – Уфа, 1984. – 143 с.

Учебное издание

Михайлова Наталья Николаевна, Сираева Ирина Наильевна

Сера

Часть 2. Органические соединения серы

Редактор Н.В. Донцова

Подписано в печать 10.10.2018. Формат 60×84 1/8.

Усл. печ. л. 11,16. Тираж 200 экз. Заказ № 182.

Отпечатано с готового электронного файла

Издательство Уфимского государственного нефтяного  
технического университета

Адрес издательства и типографии:

450062, Республика Башкортостан, г. Уфа, ул. Космонавтов, 4

