

*Министерство науки и высшего образования РФ ФГБОУ ВО
«Самарский государственный технический университет»
Химико-технологический факультет
Кафедра органической химии*

Направление подготовки
18.03.01 «Химическая
технология»
04.03.02 «Химия, физика и
механика материалов»

Органическая химия

Тема: Сераорганические соединения.

τ

π

Преподаватель: д.х.н., профессор Климочкин Ю.Н



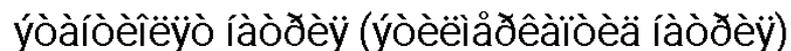
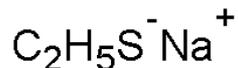
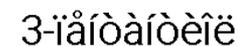
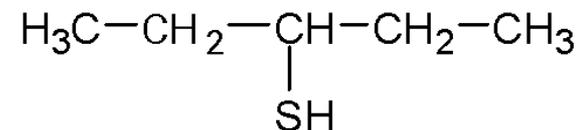
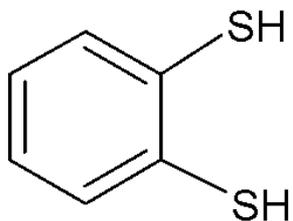
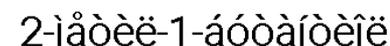
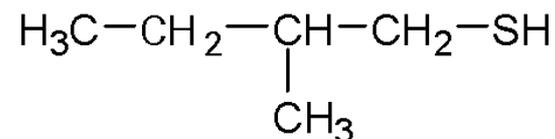
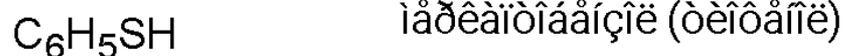
Сераорганические соединения

Классификация:

- Тиоспирты RSH
- Тиоэфиры (сульфиды) RSR'
- Дисульфиды $\text{RS}_2\text{R}'$
- Полисульфиды $\text{RS}_n\text{R}'$
- Сульфеновые кислоты RSOH
- Сульфиновые кислоты RS(O)OH
- Сульфокислоты RSO_3H
- Сульфоксиды RSOR'
- Сульфоны $\text{RSO}_2\text{R}'$

Тиоспирты (тиолы)

Тиолы можно рассматривать как производные сероводорода, в котором один атом водорода замещен углеводородным остатком. Они являются аналогами спиртов и фенолов, в молекулах которых атом кислорода замещен серой.



Номенклатура

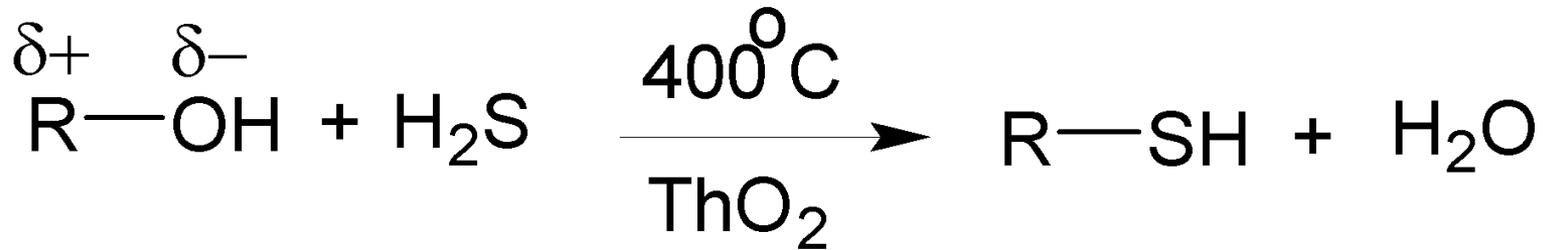
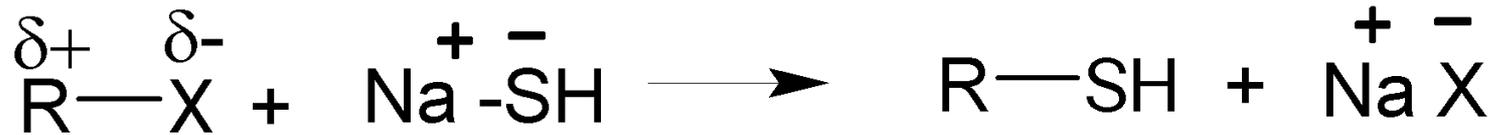
Номенклатура тиолов подобна номенклатуре гидроксипроизводных, только вместо суффикса *ол-* применяется *-тиол* или вместо префикса *гидрокси-* (*окси-*) применяется *меркапто-*.

Иногда эти соединения называют меркаптанами, тиоспиртами, тиофенолами.

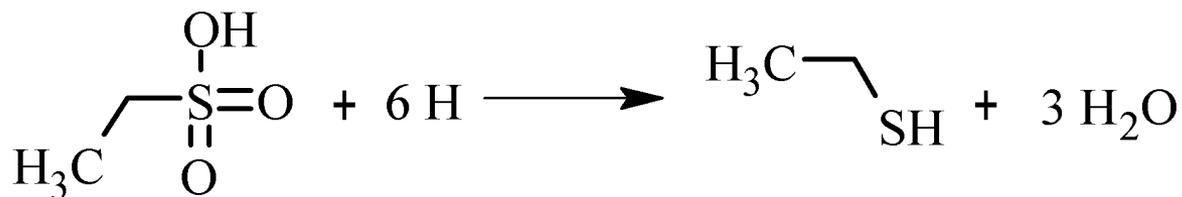
Номенклатура ИЮПАК использование этих названий не рекомендует.

Методы получения

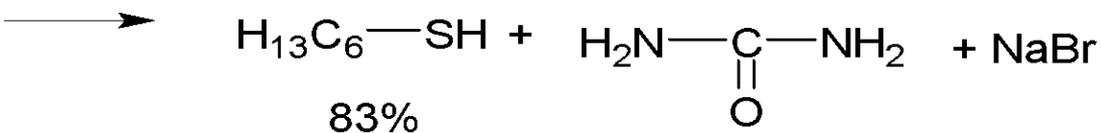
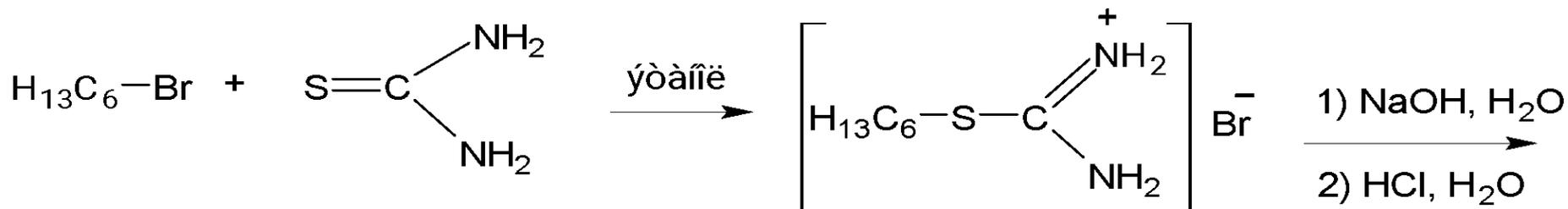
Алкантиолы получают реакциями алкилирования сероводорода и его солей. Реакция протекает по механизму бимолекулярного нуклеофильного замещения:



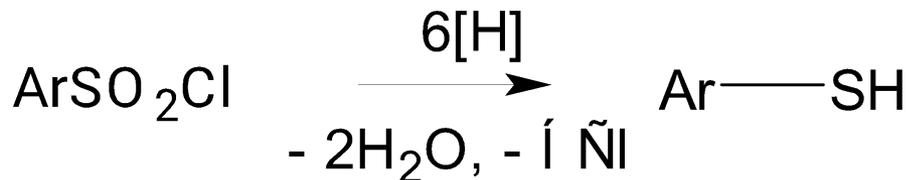
Методы получения



восстановление



Арентиолы получают восстановлением ароматических сульфонилхлоридов:



Физические свойства

Тиолы представляют собой соединения с чрезвычайно неприятным запахом, который обнаруживается даже в малых концентрациях.

Запах метантиола (метилмеркаптана) в воздухе чувствуется уже в разбавлении $1 : 4 \cdot 10^8$.

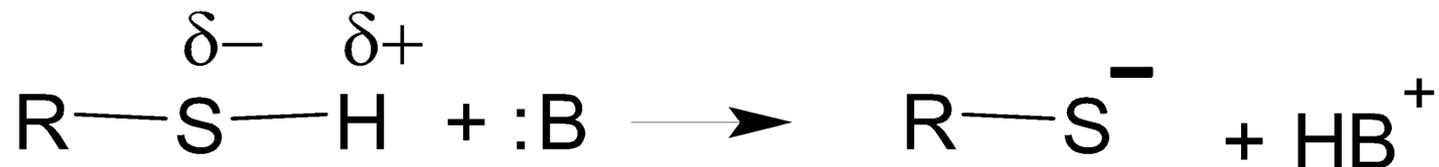
Связь S-H менее полярна, чем связь O-H, поэтому у тиолов слабее межмолекулярные водородные связи и ниже температуры кипения, чем у соответствующих кислородных аналогов.

Дипольные моменты алкантиолов чуть меньше, чем дипольные моменты спиртов, но поляризуемость значительно больше.

Химические свойства

Реакции тиолов обусловлены главным образом участием связи S-H и нуклеофильными свойствами атома серы.

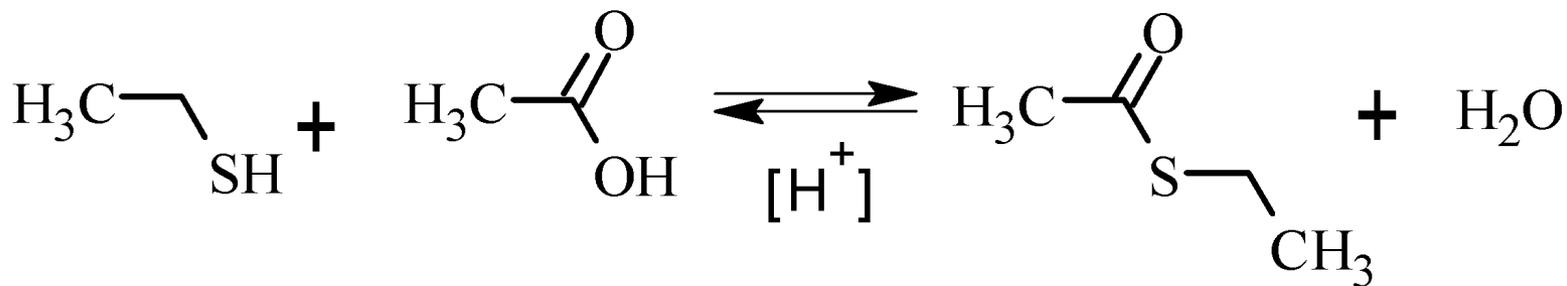
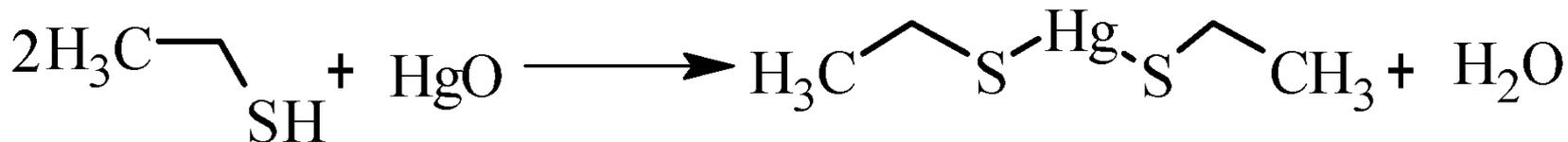
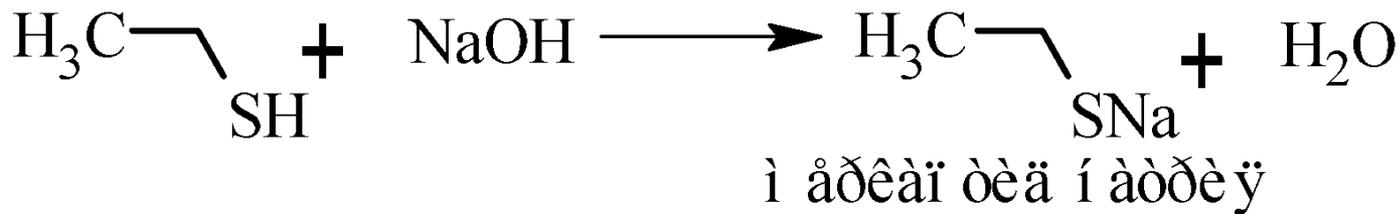
Тиолы являются SH-кислотами, при этом значительно более сильными, чем аналогичные OH-кислоты:



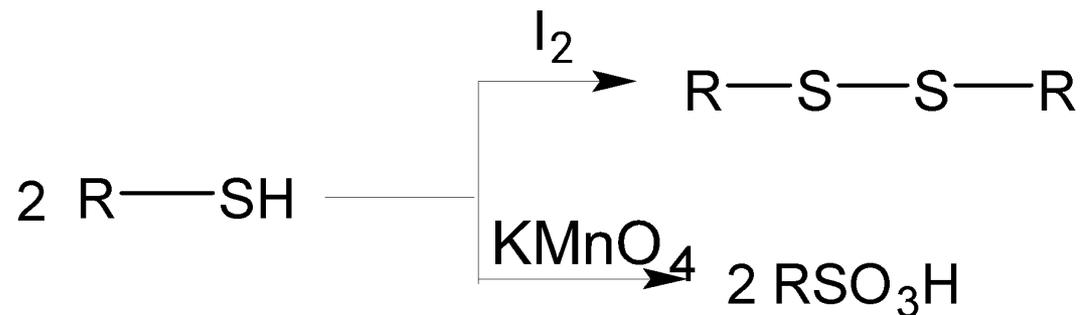
Для $\text{C}_2\text{H}_5\text{SH}$ $pK_a=10.6$, для $\text{C}_6\text{H}_5\text{SH}$ $pK_a=6.5$. Кислотность тиолов на 4-5 порядков выше, чем у спиртов (для $\text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ $pK_a=15.9$), несмотря на то, что связь S-H является менее полярной.

Химические свойства

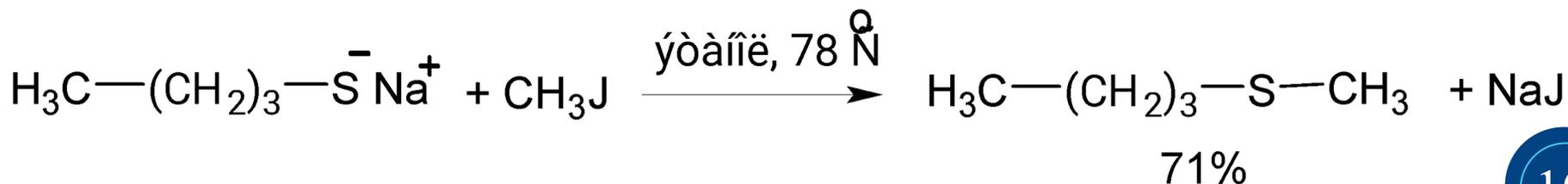
- Тиолы образуют стабильные соли (тиоляты, меркаптиды). Характерны тиоляты ртути, которые очень легко образуются и содержат ковалентную связь Hg-S



Тиолы и особенно тиолы легко окисляются. Первичным продуктом окисления является дисульфид, который может подвергаться дальнейшим превращениям:

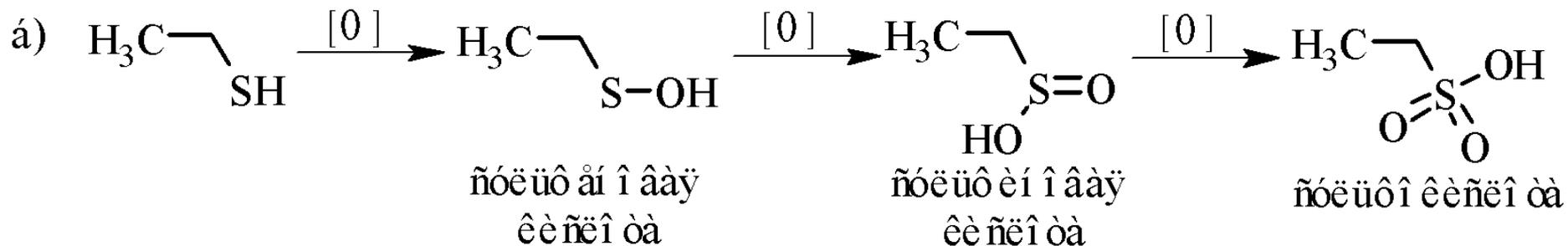
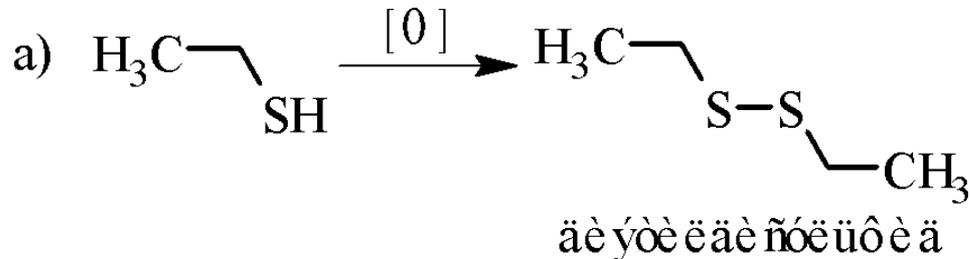


Тиолят-ионы являются сильными нуклеофилами, легко алкилируются с образованием тиоэфиров (сульфидов) – реакция Вильямсона:

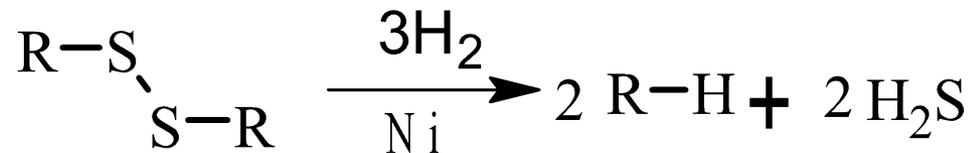
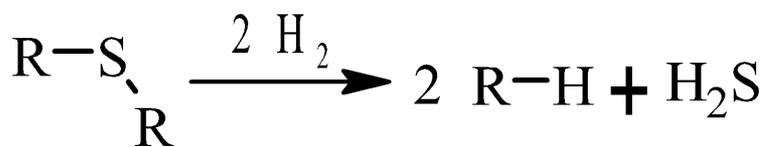
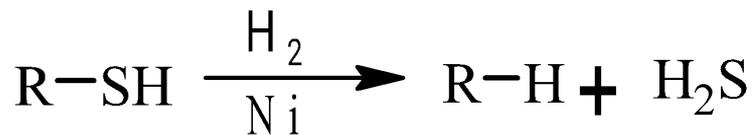


Химические свойства

Окисление

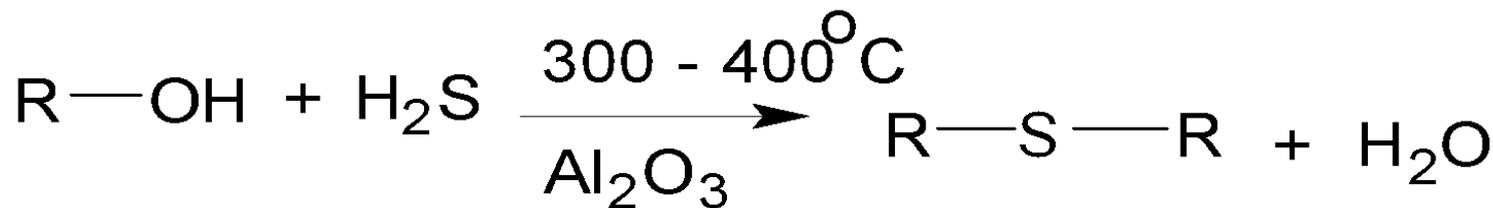
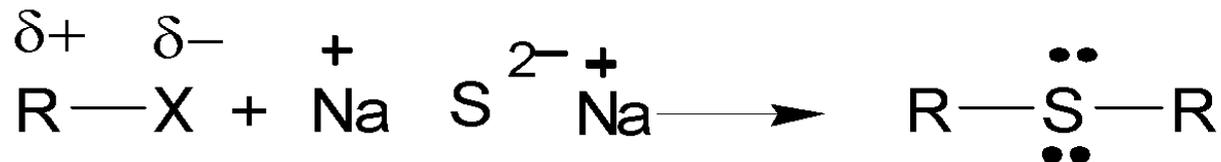


Восстановление

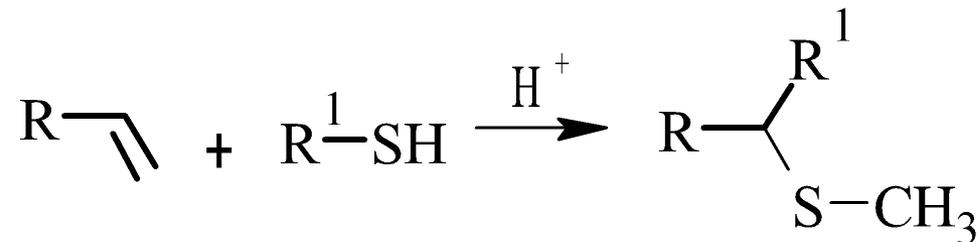


Сульфиды

Сульфиды получают алкилированием алкан(арен)тиолятов или неорганических сульфидов:



Реакцией тиолов салкенами:



Сульфиды

- Для получения диарилсульфидов используют реакцию галогенидов серы с аренами в присутствии кислот Льюиса:



- Дисульфиды* получают окислением тиолов или алкилированием неорганических дисульфидов:



Физические свойства

Сульфиды и дисульфиды являются веществами с неприятным запахом.

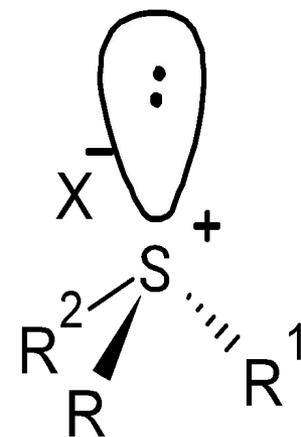
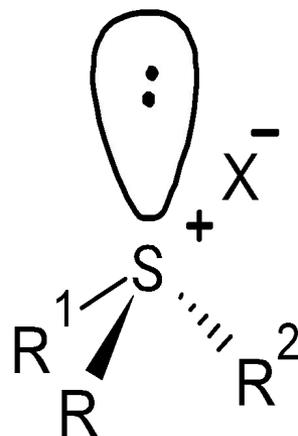
Их температуры кипения выше, чем у аналогичных простых эфиров и пероксидов. Диметилсульфид кипит при 38°C , диэтилсульфид – 92°C .

Полярность подобна полярности простых эфиров, хотя связь C-S менее полярна, чем связь C-O. Причинами большого дипольного момента являются меньший валентный угол связи C-S-C ($\approx 100^{\circ}$) и эффект неподеленных электронных пар атома серы.

Неподеленные электронные пары являются весьма подвижными, сульфиды характеризуются более сильными электронодонорными свойствами.

Например, $\text{C}_2\text{H}_5\text{OC}_2\text{H}_5$ имеет ПИ 9.6 эВ, а $\text{C}_2\text{H}_5\text{SC}_2\text{H}_5$ – 8.5 эВ.

Соли сульфония – бесцветные вещества, легко растворимые в воде. Ион сульфония имеет пирамидальную конфигурацию.



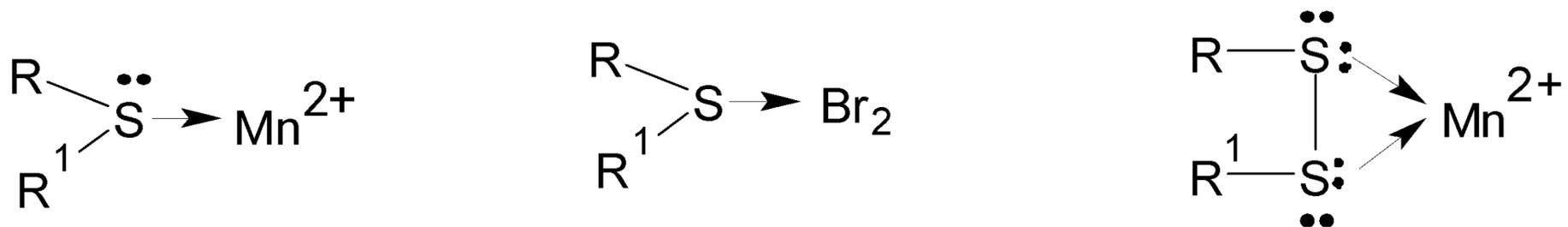
Диметилсульфид представляет собой бесцветную летучую жидкость с неприятным запахом. Используют для производства диметилсульфоксида.

Бис(2-хлорэтил)сульфид ClCH₂CH₂SCH₂CH₂Cl является бесцветной жидкостью с т. кип. 215°C. Очень токсичное вещество кожно-нарывного действия. В годы первой мировой войны используется как боевое отравляющее вещество под названием *иприт*, *горчичный газ*.

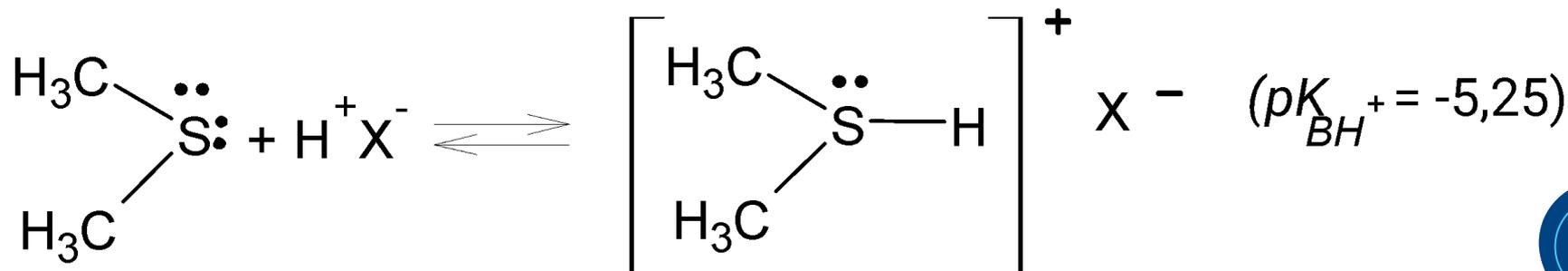
Химические свойства

Химические свойства сульфидов и дисульфидов определяются большой подвижностью электронной системы атома серы.

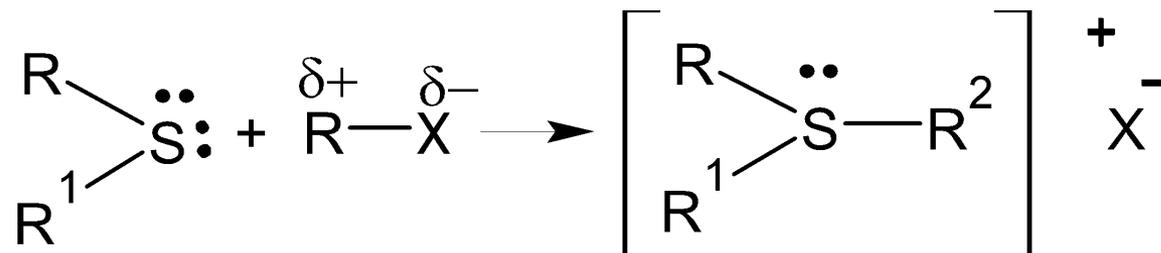
Они легко образуют донорно-акцепторные комплексы с ионами металлов, галогенами и другими кислотами Льюиса:



Но в то же время сульфиды являются очень слабыми основаниями: их основность примерно на два порядка меньше, чем соответствующих простых эфиров:

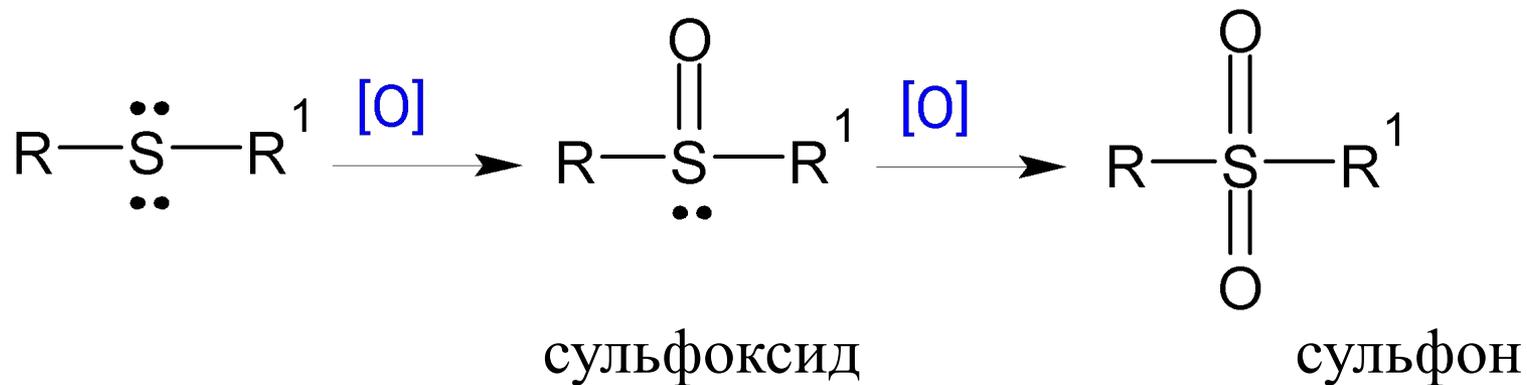


Алкилирование осуществляется очень легко и образуются соли *сульфония*:



Тут резко выявляется несоответствие между основностью и нуклеофильностью атома серы в сульфидах.

Сульфиды легко окисляются с образованием сульфоксидов и сульфонов:



Сульфоксиды

Обладают свойствами слабых оснований и очень слабых СН-кислот.

Диметилсульфоксид $(\text{CH}_3)_2\text{S}=\text{O}$ – бесцветная жидкость. Кипит при 189°C с постепенным разложением.

Полярное соединение: дипольный момент $\mu=3.9$ D, диэлектрическая постоянная $\epsilon=48.9$.

С водой смешивается неограниченно.

Получают в промышленности окислением диметилсульфида.

Диметилсульфоксид широко используют в качестве растворителя – он растворяет и неорганические соли. Биполярный апротонный растворитель.

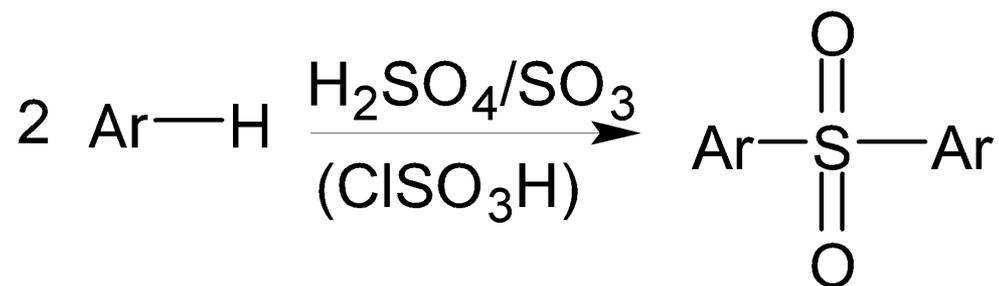
В растворе диметилсульфооксида хорошо протекают реакции нуклеофильного замещения.

Используется в медицине

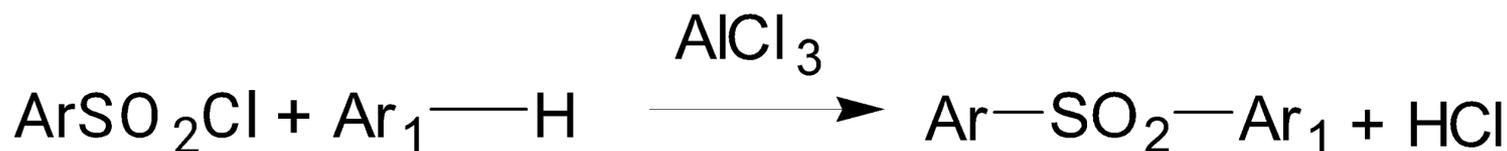
Сульфоны. Химические свойства.

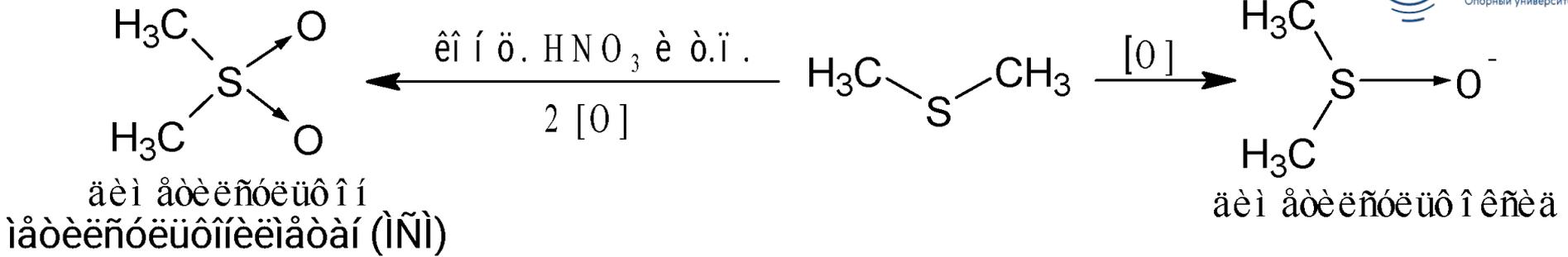


Сульфоны образуются в качестве побочных продуктов и реакциях сульфирования. При повышении температуры реакции и использовании более эффективных сульфорирующих реагентов удастся превращать арены в диарилсульфоны:



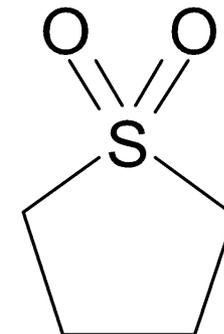
Сульфоны легко образуются в результате сульфонирования (аналог ацилирования по Фриделю-Крафтсу):





МСМ (метилсульфонилметан) - белое кристаллическое вещество. МСМ содержится в большинстве натуральных продуктов животного и растительного происхождения. Спортсмены, зная способность МСМ препятствовать накоплению молочной кислоты, применяют комплексы, содержащие МСМ, перед большими нагрузками и тренировками. Также МСМ успешно использовался спортсменами после физических нагрузок для снятия онемения, болевых ощущений и **напряжения в мышцах**

Сульфан (тетрагидротиофендиоксид, тетраметиленсульфон) – растворитель.



тетрагидротиофендиоксид