

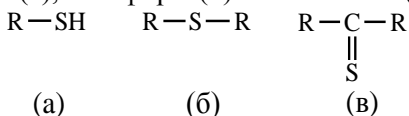
## СЕРСОДЕРЖАЩИЕ ОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ

Сера – аналог кислорода и один из биогенных элементов. Многие органические соединения, содержащие серу, близки к аналогичным кислородсодержащим соединениям.

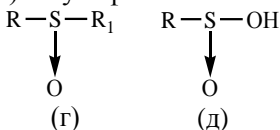
Однако есть существенные отличия в свойствах серы по сравнению с кислородом: сера – элемент переменной валентности и менее электроотрицательна. Эти особенности серы определяют специфику серосодержащих органических соединений.

В органических соединениях сера проявляет валентность, равную двум ( $S^{2-}$  – восстановленная), четырем ( $S^{4+}$  – промежуточная степень окисления) и шести ( $S^{6+}$  – окисленная). Соответственно имеются три группы серосодержащих органических соединений:

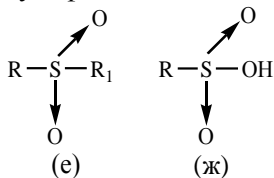
1)  $S^{2-}$  – тиоспирты (а), тиоэфир (б) и тиокетон (в)



2)  $S^{4+}$  – сульфоксиды (г) и сульфоновые кислоты (д)



3)  $S^{6+}$  – сульфоны (е) и сульфоновые кислоты (сульфонокислоты) (ж)



## ТИОСПИРТЫ. ТИОЭФИРЫ

Тиоспирты (тиолы, меркаптаны) и тиоэфиры можно рассматривать как производные  $\text{H} - \text{S} - \text{H}$ , соответственно, одно- и двуалкилзамещенный сероводород.

Для [м.н.] название функциональной меркаптогруппы (SH) – «тиол». По (р.н.) тиоспирты называют, добавляя к названию радикала «меркаптан». Для наименования тиоэфиров к названиям радикалов, связанных с серой, добавляют «сульфид»:

$\text{CH}_3\text{SH}$  – (метилмеркаптан), [метантиол];

$\text{C}_2\text{H}_5 - \text{S} - \text{C}_2\text{H}_5$  – (диэтилсульфид).

Тиолы, подобно  $\text{H}_2\text{S}$ , обладают характерным, очень навязчивым запахом, более сильным и неприятным, чем запах сероводорода. Запах низших тиолов ощущается при концентрации 1ч. на 400 млн.ч. воздуха. Добавкой к природному газу ничтожных количеств изоамилмеркаптана пользуются для лучшего обнаружения по запаху утечки бытового газа в помещениях.

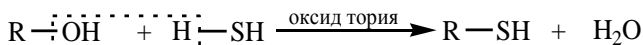
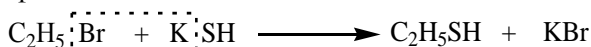
Тиолы и их производные встречаются в растительном и животном мире, например, пропантиол  $\text{C}_3\text{H}_7\text{SH}$  – в свеженарезанном луке, бутантиол  $\text{C}_4\text{H}_9\text{SH}$  – в выделениях скусна. Меркаптогруппа SH входит в состав некоторых аминокислот, ферментов и антибиотиков.

В отличие от воды и спиртов тиолы и  $\text{H}_2\text{S}$  неассоциированы, так как сера не образует водородных связей. Поэтому тиолы значительно хуже растворимы в воде, чем спирты, и кипят при гораздо более низких температурах ( $\text{CH}_3\text{OH}$  78 °С;  $\text{CH}_3\text{SH}$  7,6 °С).

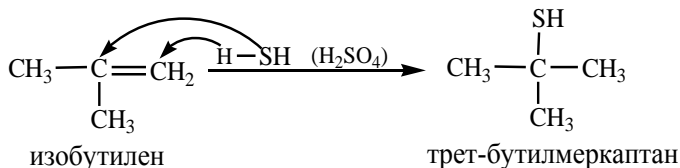
Тиоэфиры – нейтральные жидкости, кипят при более высоких температурах, трудно растворимы в воде.

Получают тиолы и тиоэфиры:

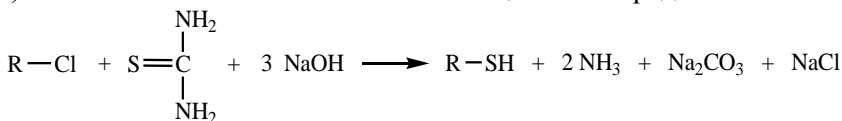
1) взаимодействием галогеналкилов и спиртов с сероводородом и сульфидами



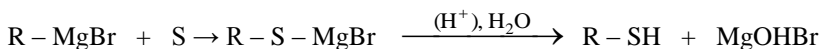
2) взаимодействием алкенов с сероводородом в кислой среде



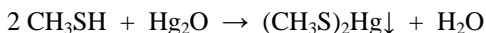
3) из тиомочевины и галогеналкилов в щелочной среде



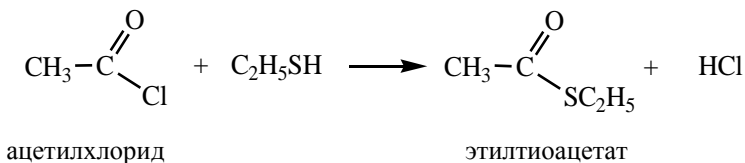
4) действием серы на реактивы Гриньяра



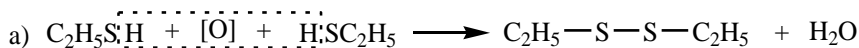
По химическим свойствам тиолы имеют сходство с  $\text{H}_2\text{S}$ . Они обладают более выраженными кислотными свойствами, чем спирты; растворяются в водных растворах щелочей, образуя соли – меркаптиты  $\text{RSNa}$ . С тяжелыми металлами образуют нерастворимые меркаптиты. Характерными являются меркаптиты ртути, что и послужило причиной названия солей (лат. *mercurum captans* – «забирающие ртуть»)



Аналогично спиртам тиолы реагируют с хлористыми ацилами, образуя тиоаналоги сложных эфиров



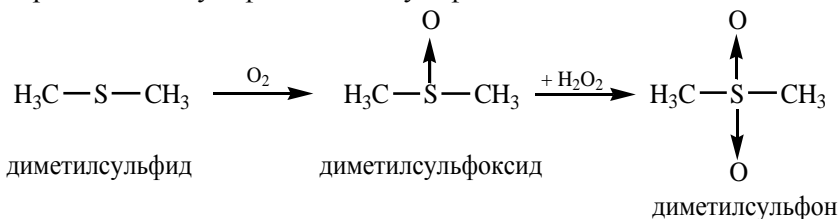
Тиолы и спирты по-разному относятся к окислению. При окислении спиртов окисляется углерод, при окислении тиолов – сера. При мягком окислении тиолов образуются дисульфиды (а), при жестком – сульфокислоты (б):



[метантиол]

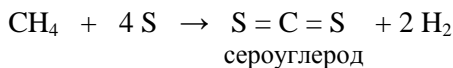
[сульфометан]

Эфиры весьма устойчивы к окислению. Тиоэфиры легко окисляются с образованием сульфоксидов и сульфонов



Представителем диалкилсульфидов является β, β'-дихлордиэтилсульфид – иприт, -ОВ кожно-нарывного действия, применявшийся в первую мировую войну (ClCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub> – S – CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>Cl).

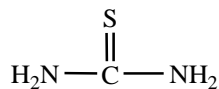
К числу соединений с восстановленной серой относятся важные в практическом отношении вещества: сероуглерод и тиомочевина



CS<sub>2</sub> – жидкость с неприятным запахом, T<sub>кип</sub> = 46,3<sup>0</sup>C; очень горюч и токсичен, нерастворим в воде. Хороший органический растворитель. Применяется в производстве вискозного шелка и каучука. Является фунгицидом.

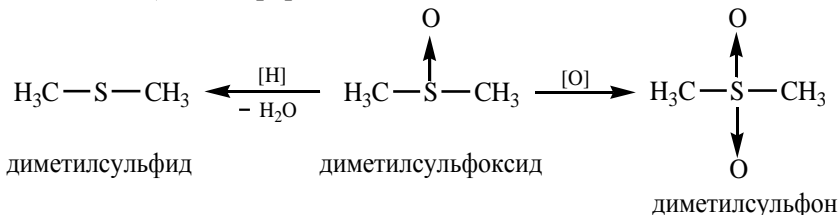
Тиомочевина или тиокарбамид

– белое кристаллическое вещество, хорошо растворимое в воде, токсичное для растений, мало токсичное для животных. Применяется в синтезе различных органических соединений, в том числе лекарственных препаратов и пластмасс и в качестве ростового вещества.

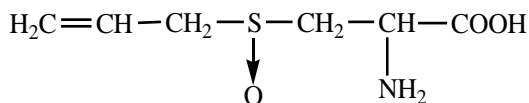


## 1 СУЛЬФОКСИДЫ И СУЛЬФИНОВЫЕ КИСЛОТЫ

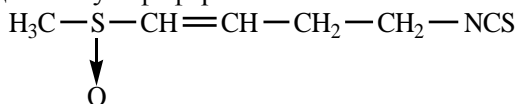
Эти соединения содержат серу в промежуточной степени окисления и могут как окисляться (до сульфонов и сульфокислот), так и восстанавливаться (до тиоэфиров и тиолов)



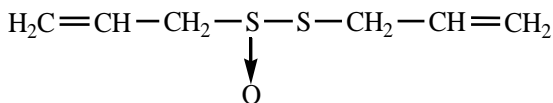
Сравнительно нестойкие соединения. Сульфоксиды встречаются в природе. Так, в чесноке содержится аллиин



в семенах редьки – сульфофарен

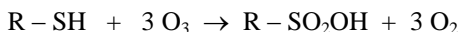


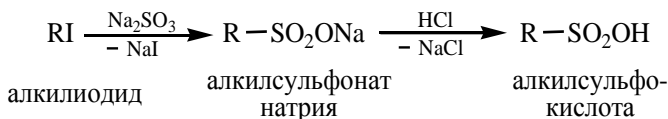
Из чеснока готовят антибиотик аллицин, – моносульфоксид диаллилдисульфида



## СУЛЬФОКИСЛОТЫ И СУЛЬФОНЫ

Сульфокислоты (R-SO<sub>2</sub>-OH) – наиболее важные соединения окисленной серы. Атом серы сульфогруппы непосредственно связан с углеродом. Они получают или энергичным окислением тиолов, или по реакции галогеналкилов с сульфитом натрия

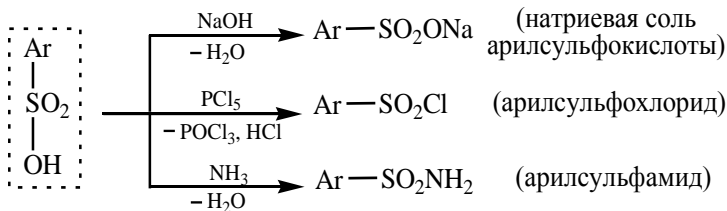




Ароматические сульфокислоты получают сульфированием аренов. Они представляют собой бесцветные кристаллические вещества, хорошо растворимые в воде, являются сильными кислотами.

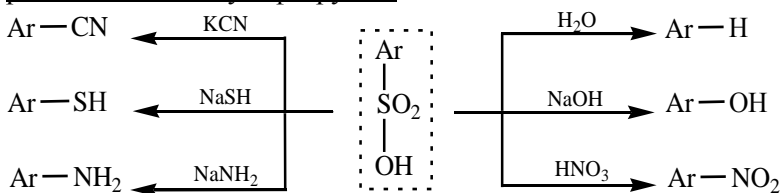
Для ароматических сульфокислот характерны три группы реакций:

(а) реакции сульфогруппы



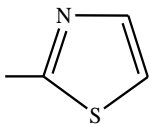
(б) реакции в бензольном ядре,  $-\text{SO}_3\text{H}$  является метаориентантом;

(в) реакции замены сульфогруппы

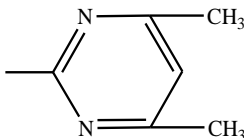


Сульфокислоты, их соли и сульфохлориды – весьма реакционно-способные вещества и очень широко используются как промежуточные продукты для получения самых различных важных соединений: фенола, красителей, синтетических моющих средств (СМС), многочисленных лекарственных препаратов и т.д. Наиболее ценными являются сульфамидные препараты (сульфаниламиды) – производные ами-

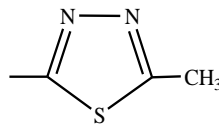
да сульфаниловой кислоты  $\text{H}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{SO}_2\text{NH}-\text{R}$ , где R – это H (стрептоцид) или различные гетероциклические радикалы, например



(в норсульфазоле)



(в сульфадимезине)



(в этазоле)

Синтезировано и изучено более 6000 соединений этой группы, в медицинской практике используется около 20. Обладают мощным бактерицидным действием и наряду с антибиотиками являются главными средствами борьбы с инфекциями.