

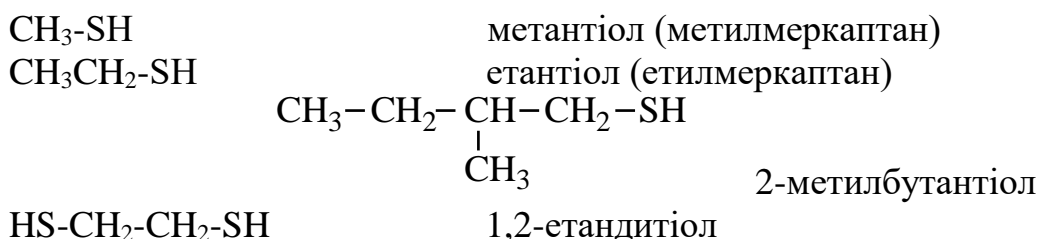
**Курта С. А. Органічна хімія**  
**ЛЕКЦІЯ №9**  
**СУЛЬФУРОВМІСНІ ОРГАНІЧНІ СПОЛУКИ**

Сульфур є аналогом кисню й утворює з карбоном подібні сполуки. Відомо, що сульфур відрізняється від кисню меншою електронегативністю і більшою здатністю до змінної валентності внаслідок участі *3d*-атомних орбіталей в утворенні хімічного зв'язку. До органічних сполук, що мають зв'язок C-S, належать тіоли R-SH, сульфідиди R-S-R, сульфокислоти R-SO<sub>2</sub>-OH та їх похідні. Відомі також сульфуровмісні сполуки з подвійним зв'язком C=S (тіокарбонільні сполуки, тіокислоти). Але тіокарбонільні сполуки з π-зв'язком нестійкі, характеризуються високою реакційною здатністю внаслідок недостатньо ефективною взаємодією (перекривання) *2p*-атомних орбіталей карбону й *3p*-атомних орбіталей сульфуру.

### 9.1 Тіоспирти-тіоли

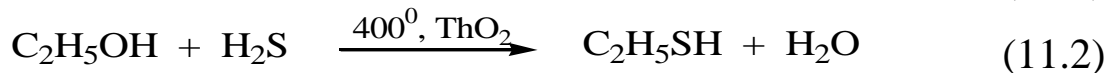
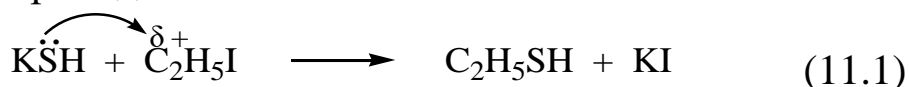
Тіолами називаються сполуки загальної формули R-SH (аналоги спиртів). Їх розглядають як похідні гідросульфідиду H<sub>2</sub>S, у якому один атом гідрогену заміщений вуглеводневим залишком. Назви функціонального класу “тіоспирти” і “меркаптани” не рекомендують для вживання.

За номенклатурою IUPAC назву тіолів утворюють, додаючи суфікс *-тіол* до назви алкану в разі, якщо -SH – головна група. Якщо SH-група не головна, застосовують префікс *меркапто-*. Наприклад, CH<sub>3</sub>-CH<sub>2</sub>-SH – етантіол, а HS-CH<sub>2</sub>-COOH – меркаптооцтова або меркаптоетанова кислота. За раціональною номенклатурою тіоли називаються меркаптанами:

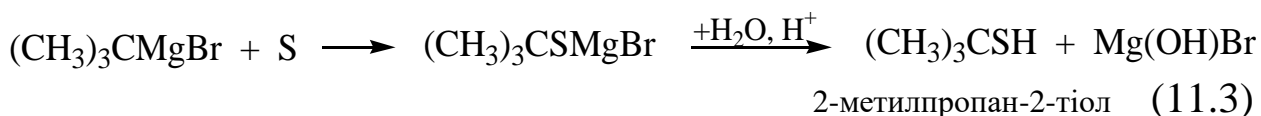


### 9.1.1 Методи одержання.

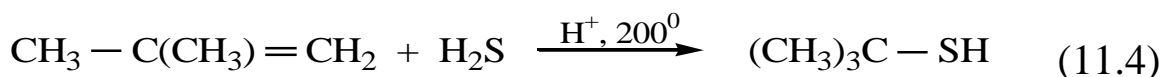
Тіоли синтезують реакцією алкілування гідрогенсульфіду та його кислих солей за допомогою галогеналкілів або спиртів. Реакція проходить за механізмом S<sub>N</sub>2:



Для синтезу третинних тіолів, які отримати за допомогою галогеналкілів неможливо, застосовують реактиви Гриньяра:



Крім того, аналогічно до спиртів, третинні тіоли одержують за допомогою приєднання гідрогенсульфіду до відповідних алкенів у присутності кислот для реакцій у рідкій фазі або Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> – для газової:



### 9.1.2 Фізичні та хімічні властивості

Метантіол – газ, а його найближчі гомологи – рідини, вищі представники тіолів – тверді речовини, усі з неприємним запахом. Зв'язок S-H менш полярний, ніж O-H, тому водневі зв'язки для них слабкіші, порівняно зі спиртами. Тіли погано розчиняються у воді, добре – в органічних розчинниках.

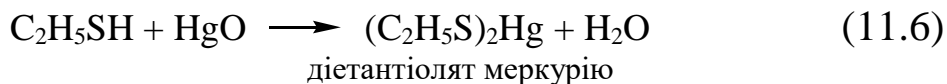
Електронна система атома сульфуру рухливіша, ніж кисню. Крім того, електронодонорні (нуклеофільні) властивості сульфуру вищі, ніж кисню, унаслідок зростання атомного радіуса й віддалення електронів від ядра. Тому реакційна здатність тіолів визначається іонізацією S-H-зв'язку та нуклеофільними властивостями атома сульфуру.

**1. Кислотність тіолів.** Кислотність тіолів (S-H-кислот) на 4–5 порядків вища, ніж алканолів. Так, рK<sub>a</sub> для C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>SH складає 10,6, а для C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH – 15,8. Підвищення кислотності тіолів, незважаючи на зменшення полярності зв'язку S-H, найімовірніше пов'язано зі зростаючою стійкістю тіолят-іона RS<sup>-</sup>, у якому делокалізація заряду відбувається за допомогою вакантних *d*-АО сульфуру.

З лугами тіоли, на відміну від спиртів, утворюють солі – тіоляти (меркаптиди):

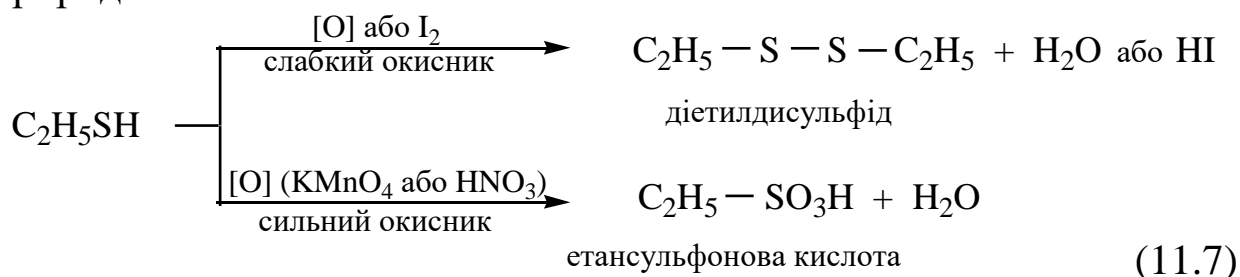


Найбільш характерні реакції – взаємодія зі сполуками ртуті (звідси походить їх назва “меркаптани” – від лат. – той, що зв’язує ртуть):



Тіоляти плюмбуму(II) і ртуті(II) малорозчинні у воді сполуки, які побудовані за рахунок ковалентних зв’язків.

**2. Окиснення тіолів.** На відміну від спиртів тіоли легко окиснюються до діалкілдисульфідів або сульфокислот залежно від природи окисника:

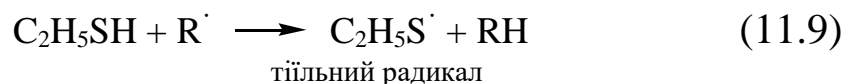


**3. Естерифікація тіолів.** Аналогічно до спиртів тіоли ацилюються ацилгалогенідами й карбоновими кислотами та їх ангідридами:



S-етилацеттїоат

**4. Алкілування тіолів.** Тіоли здатні легко відщеплювати атом гідрогену під дією активного радикала (передача ланцюга) з утворенням малоактивного алкілсульфенільного (тіїльного) радикала:



На цьому принципі ґрунтується застосування тіолів (додецилтіолу  $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{SH}$ ) для регулювання молекулярних мас синтетичних каучуків та інших полімерів. Під час передачі ланцюга утворюється малоактивний тіїльний радикал  $\text{RS}^\cdot$ , і процес зростання полімерного ланцюга (полімеризації) припиняється.

Крім того, тіоли додають до природного газу як одоранти з метою виявлення витіку газу в газопровідних мережах.

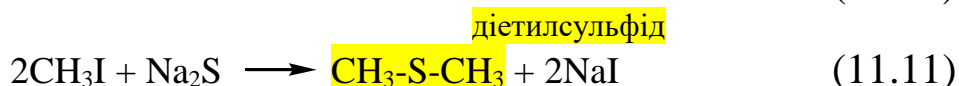
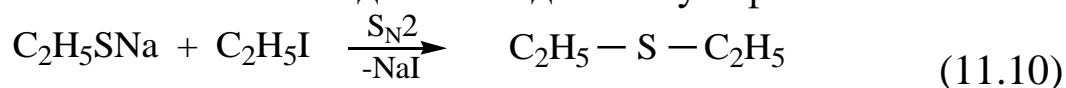
## 9.2 Тіоетери – органічні сульфіді

Сульфідами називаються похідні  $H_2S$ , у яких обидва атоми гідрогену заміщені вуглеводневими залишками (аналогі оксигеновмісних етерів). За номенклатурою заміщення IUPAC їх називають подібно до етерів, використовуючи замість “алкокси” префікс *алкілтіо-*, у радикально-функціональній замість слова “етер” використовують слово “сульфід”. За раціональною номенклатурою до назви алкілів додається закінчення –*сульфід*:  $CH_3-S-CH_3$  – метилтіометан (диметилсульфід)

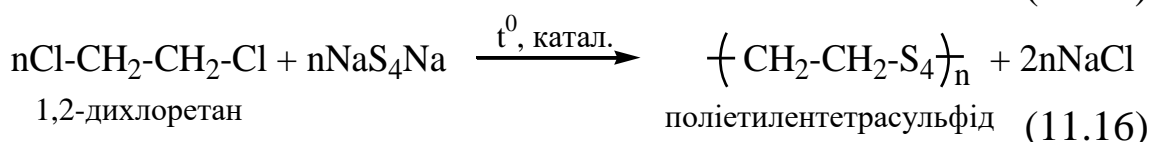
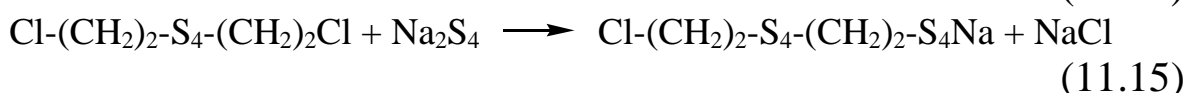
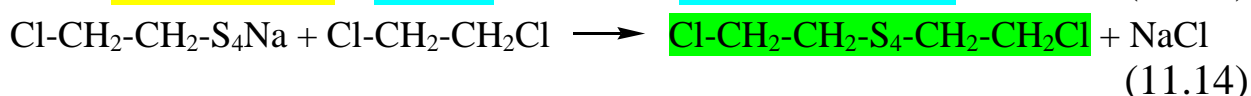
$CH_3-S-C_2H_5$	етилтіометан (етилметилсульфід)
$CH_3-S-CH_2-CH_2-CH_3$	1-метилтіопропан (метилпропілсульфід)
$CH_3-S-CH_2-CH_2-S-CH_3$	1,2-біс(метилтіо)етан

### 9.2.1 Методи одержання

Сульфіді синтезують під час алкілування тіолятів і сульфідів лужних металів алкілгалогенідами або діалкілсульфатами:



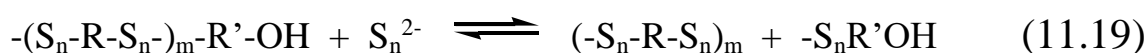
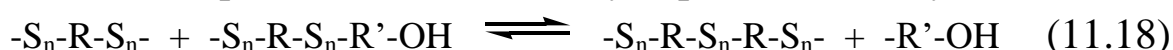
При взаємодії 1,2-дихлоретану й сульфідів натрію відбуваються реакції, що забезпечують утворення полісульфідів або поліетерів типу поліетиленполісульфідів:



Характерна відмінність цього процесу від класичних реакцій поліконденсації полягає в тому, що полімери з високою молекулярною масою ( $2-5 \cdot 10^5$ ) одержуються тільки під час застосування надлишку полісульфіду натрію. Надлишок неорганічного полісульфіду забезпечує одержання макромолекули з кінцевими групами  $-S_nNa$ , взаємодія яких між собою приводить до зростання молекулярної маси полімеру:



Завдяки реакціям міжланцюгового обміну, що протікають в умовах процесу поліконденсації за механізмом нуклеофільного заміщення між полісульфідними зв'язками різних полімерних молекул з кінцевими –SH- групами, а також з неорганічним полісульфідом, зі сфери реакції видаляються полімерні фрагменти з гідроксильними кінцевими групами: останні є інгібіторами росту ланцюга й можуть утворюватися в результаті побічної реакції – гідролізу галогенних кінцевих груп органічного мономера лужним полісульфідом або гідроксидом натрію, що міститься в сульфідовмісних лугах:



Сукупність реакцій (11.18) і (11.19) забезпечує одержання поліетиленполісульфідного полімеру з високою молекулярною масою в процесі поліконденсації під час застосування надлишку полісульфіду натрію.

Реакційна здатність три- і тетрасульфідних зв'язків у тисячу разів вища, ніж дисульфідного зв'язку, а енергія дисоціації, відповідно, у 2 рази менша. Зв'язки в полісульфіді нерівноцінні, тому що міжатомна відстань центрального зв'язку відрізняється від відповідної довжини в крайніх зв'язках.

Під час реакції відбувається поліконденсація 1,2-дихлоретану з моноссульфідом натрію, що присутній у розчині:



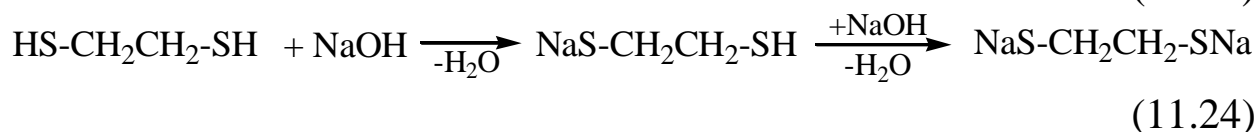
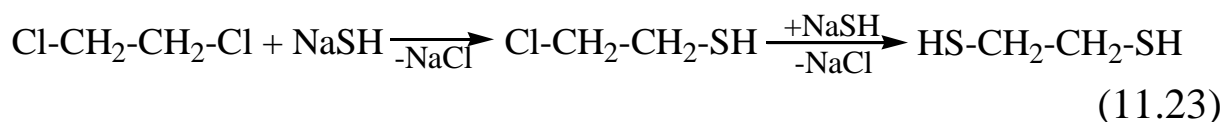
Проходить також значна кількість побічних реакцій:  
утворення тіоестерів:



гідроліз сульфиду натрію:



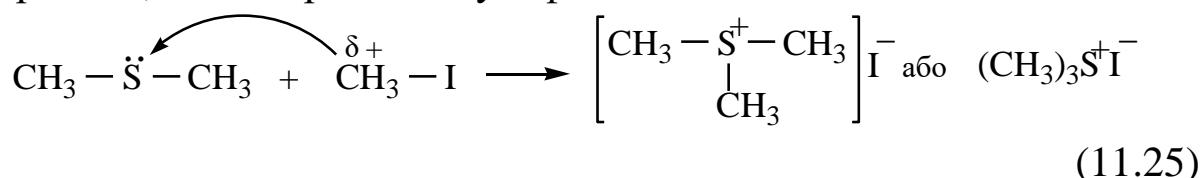
утворення хлортіолів, дитіолів і їх натрієвих солей (11.24):



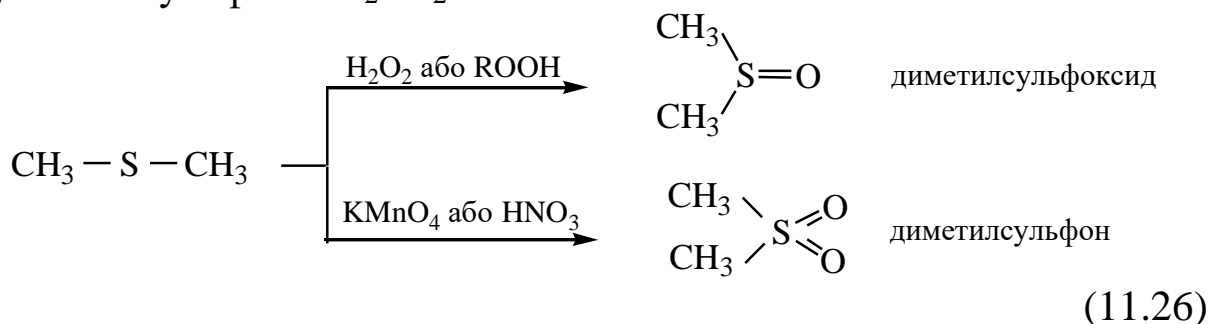
### 9.2.2 Фізичні та хімічні властивості

Температура кипіння сульфідів вища, ніж оксидів. Вони нерозчинні у воді й проявляють сильні електронодонорні (нуклеофільні) властивості, але слабкі основні й з кислотами практично не реагують, тобто сили основності та нуклеофільності не збігаються. При цьому атом сульфуру виявляє малу спорідненість до протона, але значну – до атомів з високою поляризованістю. Цю відмінність пов'язують з різним впливом поляризованості зовнішніх електронних оболонок на характер їх взаємодії з протоном або електрофілом, частинками, які суттєво відрізняються розмірами.

**1. Утворення сульфонієвих (тіонієвих) солей.** Сульфонієві солі легко добути під час взаємодії сульфиду з алкілгалогенідом і вони, на відміну від аналогічних оксонієвих сполук, стабільніші, наприклад, йодид триметилсульфонію:



**2. Окиснення сульфідів.** Залежно від природи окисника й умов процесу окиснення сульфідів відбуваються до сульфоксидів  $\text{R}_2\text{SO}$  або сульфонів  $\text{R}_2\text{SO}_2$ :

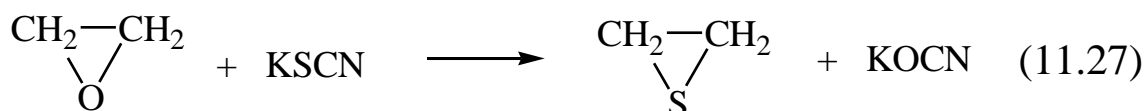


Сульфиони стабільніші, ніж сульфоксиди. Останні відносно легко окиснюються до сульфонів і відновлюються до сульфідів. Диметилсульфоксид застосовується як сильний полярний апротонний розчинник, що розчиняє навіть деякі неорганічні сполуки завдяки сольватації іонів.

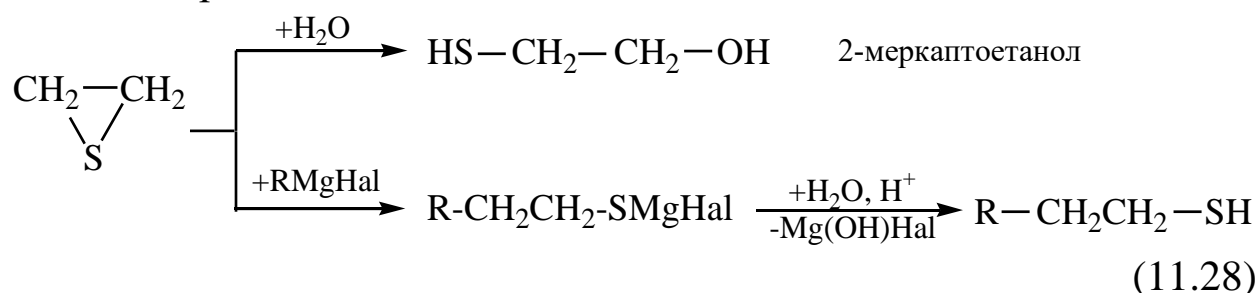
### 9.3 Епісульфіди

Епісульфіди, або циклічні сульфідиди (аналоги органічних оксидів), проявляють високу реакційну здатність, що дозволяє розширити можливості синтезу сірковмісних сполук. Найпростіший

представник таких сполук етиленсульфід одержують з оксиду етилену й тіоціанату калію:



Під час розщеплення епісульфідного циклу в реакціях заміщення за нуклеофільним механізмом утворюються різноманітні похідні тіолів, наприклад:



## 9.4. Сульфокислоти

Сульфоновими кислотами називають похідні алканів, у яких атом гідрогену заміщений залишком сульфатної кислоти – сульфо-групою  $-\text{SO}_3\text{H}$  ( $-\text{SO}_2\text{OH}$ ). За номенклатурою IUPAC їх називають за алканом із закінченням *–сульфонова кислота* або *–сульфокислота*:

$\text{CH}_3-\text{SO}_2\text{OH}$  – метансульфонова кислота (метансульфокислота);

$\text{CH}_3-\text{CH}_2-\text{SO}_2\text{OH}$  – етансульфонова кислота (етансульфокислота).

Сульфокислоти, подібно до карбонових, утворюють такі основні похідні:

$\text{CH}_3-\text{SO}_2-\text{Cl}$  – хлорангідрид метансульфокислоти (метансульфоніл-хлорид);

$\text{CH}_3-\text{SO}_2\text{ONa}$  – натрієва сіль метансульфокислоти (метансульфат натрію);

$\text{CH}_3-\text{SO}_2-\text{OC}_2\text{H}_5$  – етиловий естер метансульфокислоти (етилметан-сульфонат);

$\text{CH}_3-\text{SO}_2-\text{NH}_2$  – амід метансульфокислоти (метансульфонамід).

### 11.4.1 Методи одержання

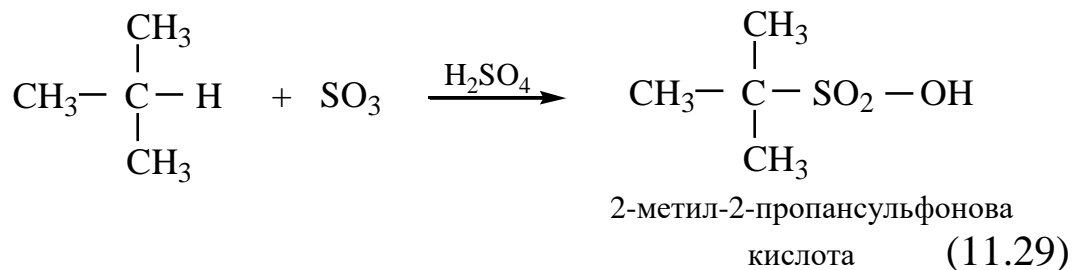
1. Сульфохлорування, сульфоокиснення алканів (розділ 4).

2. Окиснення тіолів (розділ 10.2).

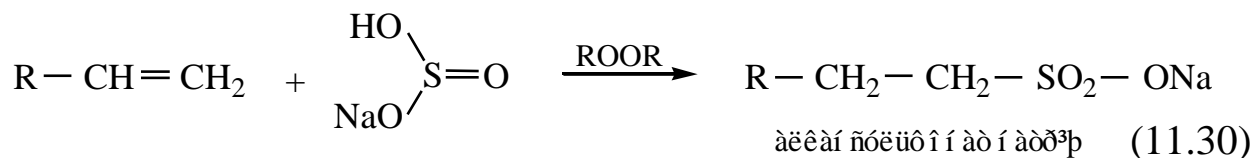
3. Сульфування сульфатною кислотою (олеумом).

Пряма дія сульфатної кислоти або олеуму на алкани лінійної будови при нагріванні супроводжується, поряд із

сульфуванням, окисненням вуглеводного ланцюга. Тільки алкани з розгалуженою будовою здатні дещо сульфуватися прямою дією олеуму при нагріванні:



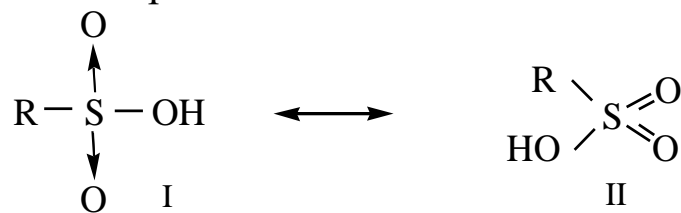
**4. Приєднання гідросульфідів до алкенів.** У присутності пероксидних сполук приєднання гідросульфідів до алкенів відбувається всупереч правилу Марковникова:



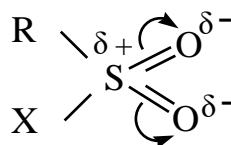
### 11.4.2 Фізичні й хімічні властивості

Алкансульфонокислоти – зазвичай гігроскопічні кристалічні речовини, які розчиняються у воді. Як кислоти за силою наближаються до сульфатної і значно переважають карбонові кислоти. У водних розчинах вони повністю іонізовані.

Сульфогрупа, згідно з октетною теорією, містить два ковалентних і два семиполярних зв'язки й позначається структурою I:

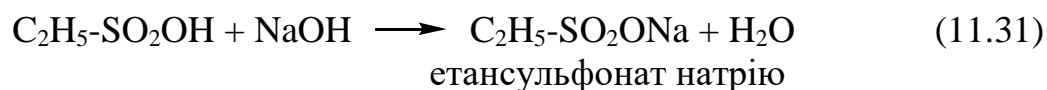


Застосовується також структура II, оскільки для атома сульфуру існують вільні 3d-орбіталі, на яких можуть розміщуватися додаткові електрони інших атомів, наприклад кисню. При цьому утворюються зв'язки на зразок π-зв'язку з відповідною полярністю  $\delta^+\text{S}=\text{O}\delta^-$ :



**1. Утворення солей сульфокислот (сульфонатів).** Сульфокислоти з лужними й лужноземельними металами, їх оксидами та гідроксидами утворюють солі:





Сульфонати вуглеводневих фракцій  $\text{C}_{14}\text{-C}_{18}$  застосовують як поверхнево-активні речовини у вигляді мила, емульгаторів, миючих засобів.

**2. Утворення сульфонілхлоридів.** Сульфонілхлорид можна отримати шляхом сульфохлорування алканів чи дією на сульфокислоту три- або пентахлоридів фосфору:



Сульфонілхлориди проявляють високу реакційну здатність аналогічно з хлорангідрідами карбонових кислот. Тому їх широко використовують в органічному синтезі для одержання сульфонамідів, естерів сульфокислот (сульфонатів) тощо. При цьому сульфонілхлориди виявляють електрофільні властивості.

**3. Утворення сульфонамідів.** При взаємодії з амоніаком або амінами одержують сульфонаміди або їх похідні:



Аміди сульфокислот  $\text{C}_{14}\text{-C}_{18}$  застосовують як високоякісні миючі засоби.

**4. Утворення естерів сульфокислот.** Під час дії на сульфонілхлориди спиртів або алкоголятів отримують алкільні естери сульфокислот (сульфонати):



Такі сульфонати використовують в органічному синтезі як сильні електрофільні реагенти та ПАР.

### 9.5. Питання для самоконтролю

Тіоли, сульфіді і дисульфіді. Будова, ізомерія, номенклатура. Одержання, фізичні й хімічні властивості. Технічне використання тіоорганічних сполук.

1. Сульфокислоти. Одержання, агенти сульфування. Функціональні похідні, заміщення та омилення сульфогрупи.
2. Отримайте з відповідних галогенпохідних бутантіол, диметилсульфід, етилметилсульфід.
3. Отримайте етантіол будь-яким методом. Напишіть його реакції з натрій гідроксидом і меркурій(II) оксидом.
4. Отримайте 2-пропантіол з відповідного алкену, Напишіть для 2-пропантіолу реакції утворення тіоляту натрію і окиснення.
5. З пропілену отримайте натрієву сіль ізопропілсульфатної кислоти.
6. Напишіть схему утворення діетилсульфату й реакцію взаємодії його з надлишком розчину їдкого натру.
7. Хімія і теоретичні основи реакцій сульфатування спиртів й олефінів.

8. Отримайте будь-яким методом диметилсульфат і вкажіть галузі його використання.

### 8.6. СПИСОК РЕКОМЕНДОВАНОЇ ЛІТЕРАТУРИ

1. Курта С.А., Лучкевич Є.Р., Матківський М.П. Хімія органічних сполук. Підручник для вищих навчальних закладів. м. Івано-Франківськ: Прикарпат.нац.ун-т ім. В.Стефаника, 2013. – 588 с. вид-во. Прикарпат. нац. у-ту. Авторські права захищені свідоцтвом про реєстрацію авторського права на твір № 52578 від 13.12.2013 р. державним департаментом інтелектуальної власності МОН України.
2. Ластухін Ю. О. Органічна хімія : підруч. [для вищ. навч. закл.] / Ластухін Ю. О., Воронов С. А. – Л. : Центр Європи, 2001. – 864 с.
3. Домбровський А. В. Органічна хімія / Домбровський А.В., Найдан В.М. – М. : Вища шк., 1882. – 503 с.
4. Будова і реакційна здатність органічних сполук / Ганущак М. І., Кириченко В. І., Клим М. І. та ін. – К. : НМК ВО, 1882. – 216 с.
5. Курта С. А. Будова речовини : навчально-методичний посібник / Курта С. А. – Івано-Франківськ ; Калуш : ВДВ ЦІТ Прикарпат. нац. ун-ту ім. В. Стефаника, 2007. – 162 с. – (Свідоцтво про реєстрацію авторського права на твір. № 25385 від 20.08.2008 р.).
6. Курта С. А. Хімія і технологія хлороорганічних сполук : монографія / С. А. Курта. – Івано-Франківськ : ВДВ ЦІТ Прикарпат. нац. ун-ту ім. В. Стефаника, 2008 р. – 262 с. – (Свідоцтво про реєстрацію авторського права на твір в Україні № 30576 від 08.10.2008 р.).
7. Хімія : збірник тестів для абітурієнтів, які вступають на спеціальності “Хімія” та “Агрохімія і ґрунтознавство” / Курта С. А., Лучкевич Є. Р., Матківський М. Г. та ін. – Івано-Франківськ : Плай, 2005. – 184 с.
8. Лучкевич Є.Р. Хімія ароматичних азосполук : монографія / Є.Р.Лучкевич. – Івано-Франківськ : ВДВ ЦІТ Прикарпат. нац. ун-ту ім. В. Стефаника, 2013 р. – 285 с.
9. Курта С.А. Природні вуглеводи і полісахариди. Навчальний посібник. ISBN 878-866-8868-84-3. Видав: Супрун В.П.76025, Івано-Франківськ, вул. В.Великого,12,аХТел.: (0342) 71-04-40, e-mail:printsv@ukr.net, Свід. про внесення до Держреєстру від 17.10.2005р. Серія ІФ №25. – 100с.
10. Серняк І.М., Микитин І.М., Курта С.А., Ляковська М.Р., Методичні вказівки до лабораторних робіт з Органічної хімії(ароматичні вуглеводні). МОН ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника, Івано-Франківськ 2018, 118 с.
11. Курта С.А. Основи нафтохімії. Навчальний посібник. Друк: Голіней О.М..76008, Івано-Франківськ, вул. Галицька 128 Тел.: (0342) 58-04-32(+380505403064 – 183 с.( друк. арк. 11,62) Рішення Вченої Ради Факультету природничих наук ПНУ, протокол №3 від «12» грудня 2018 року. Свідоцтво про реєстрацію авторського права на твір.№85804 від 10..02.2020р. ст.1.Рішення Мінекономіки торг. Та сільс. Госп.. України.м. Київ. 01008 вул. Грушевського 12\2.
12. Курта С.А. , Хацевич О.М. Основи квантової хімії. (навчально посібник) . Рішення Вченої Ради Факультету природничих наук ПНУ, протокол № 2 від «22» лютого 2018 року р.-235с. Свідоцтво про реєстрацію авторського права на твір.№85470 від 21.01.2020р. ст.1.Рішення Мінекономіки. України м. Київ, 01008 вул. Грушевського