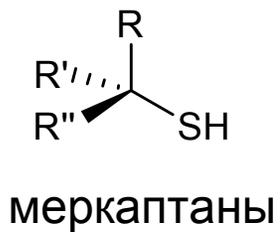
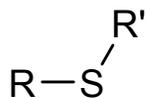
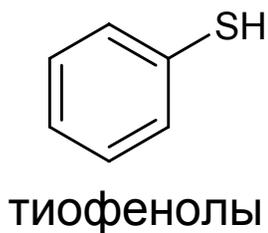


ОРГАНИЧЕСКИЕ СОЕДИНЕНИЯ СЕРЫ

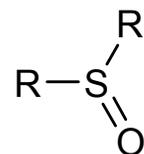
R—SH



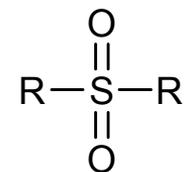
ТИОЛЫ



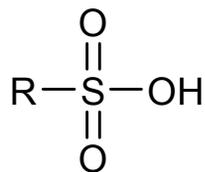
сульфиды



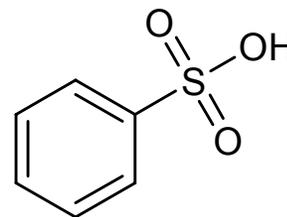
сульфоксиды



сульфоны

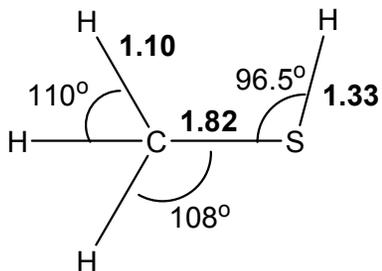


алкансульфоукислоты



аренсульфоукислоты

Строение тиолов



Прочность связей:
 S-H – **339** кДж/моль
 O-H – **462** кДж/моль



тиолы склонны к гомолитическому разрыву связи S-H

Водородные связи –S - - - H являются **слабыми**.

CH₃OH – жидкость
 CH₃SH – **газ** (T_{кип} +6 °C)

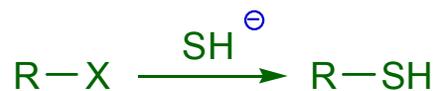
Кислотность тиолов

Являются более сильными кислотами, чем спирты и вода.



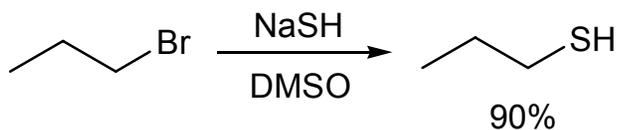
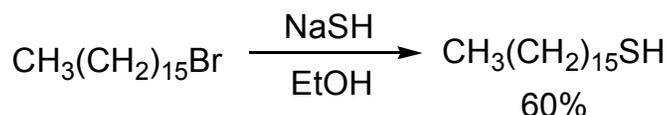
щелочи и алкоголяты практически нацело переводят тиолы в соли - **ТИОЛЯТЫ**

1. Взаимодействие гидросульфидов с алкилгалогенидами.

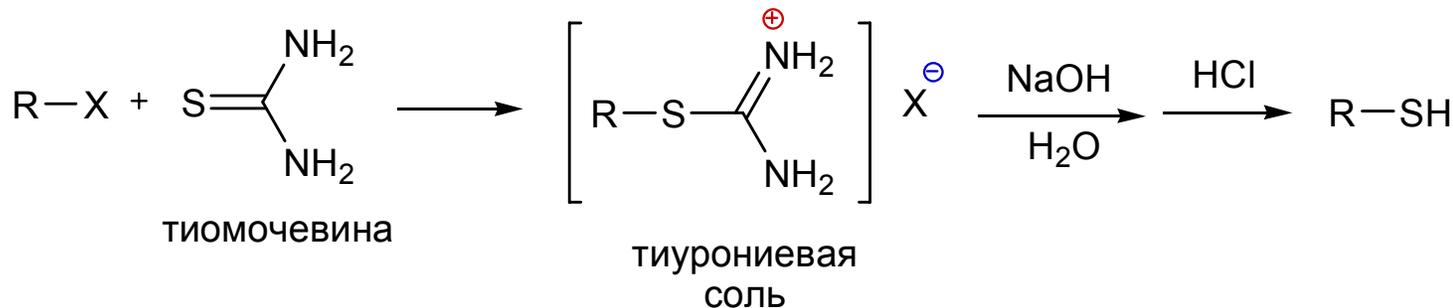


R – первичный, вторичный

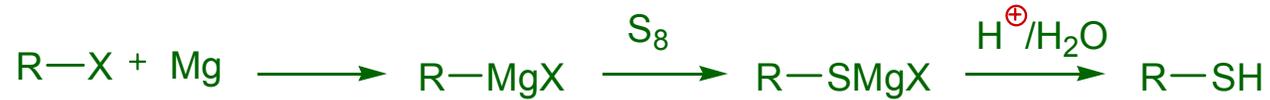
Побочная реакция – образование R_2S (необходимо использовать избыток SH^{\ominus}).



2. Синтез через тиурониевые соли.

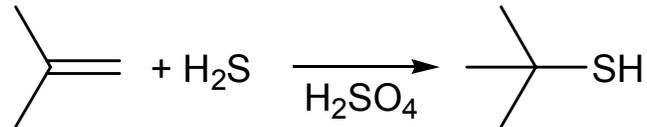


3. Взаимодействие металлоорганических соединений с серой



Побочная реакция – образование R_2S .

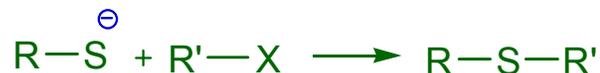
4. Электрофильное присоединение H_2S к алкенам.



(реакция используется в промышленности)

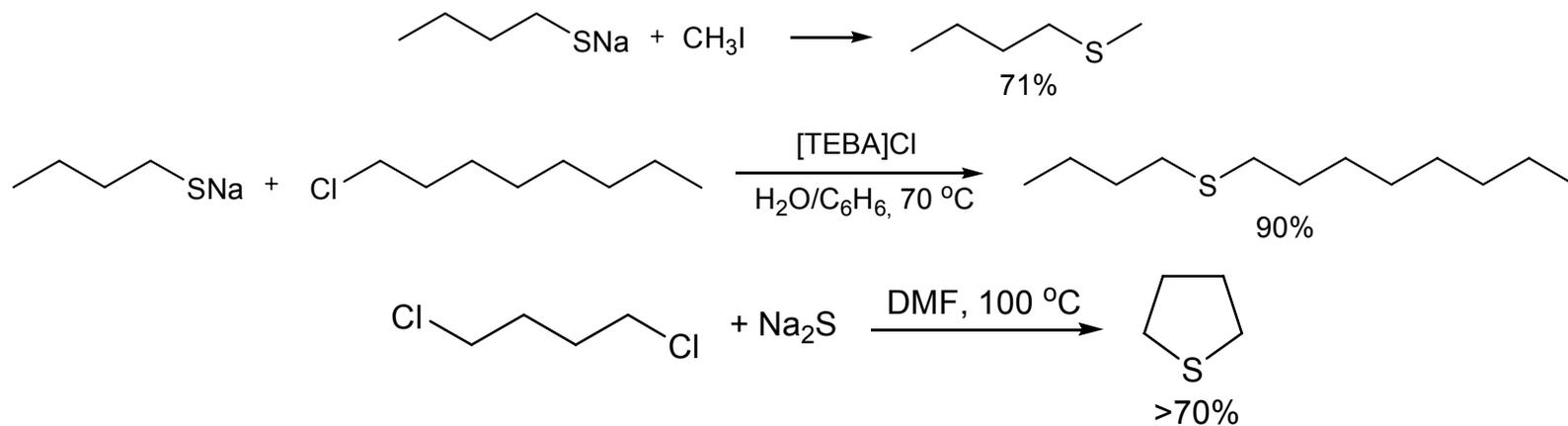
1. Реакция ВИЛЬЯМСОНА.

Тиоляты RS^{\ominus} взаимодействуют с $R'X$ с образованием **тиоэфиров (сульфидов)**



Реакция протекает по механизму S_N2 .

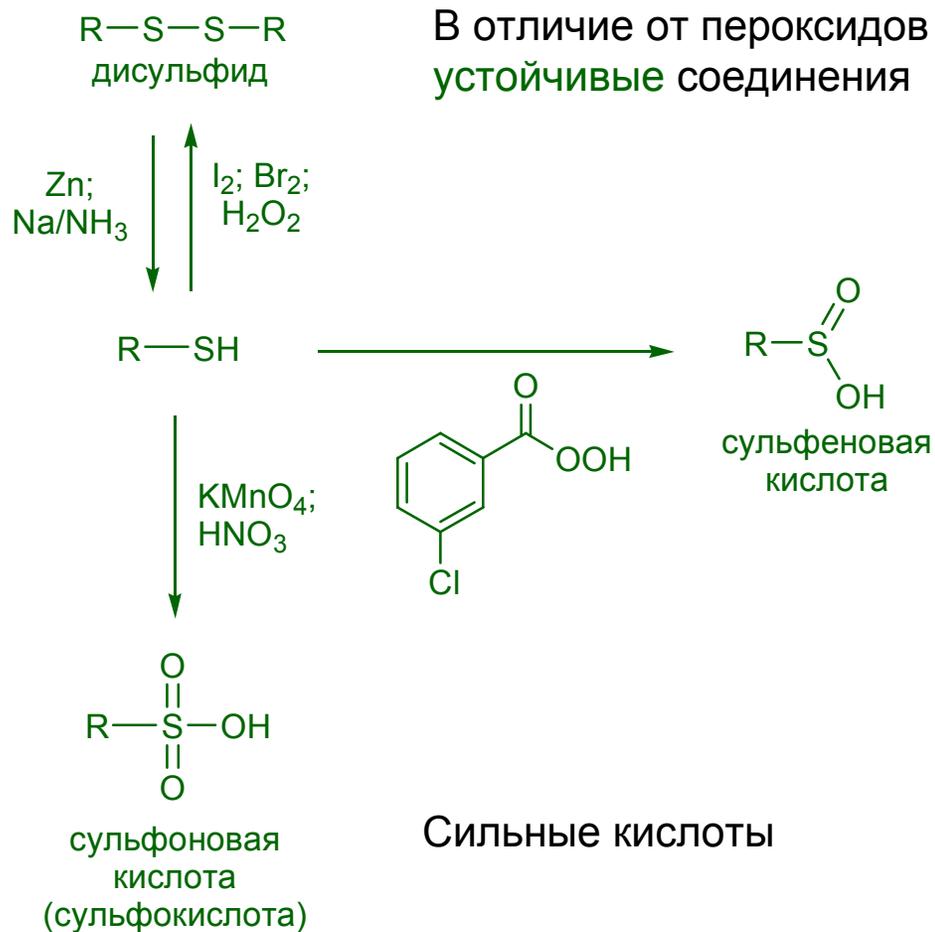
RS^{\ominus} более чем в 10000 раз активнее RO^{\ominus} .



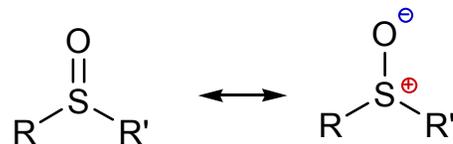
Образующийся сульфид в ряде случаев способен реагировать с RX , образуя **соль сульфония**, например:



2. Окисление.



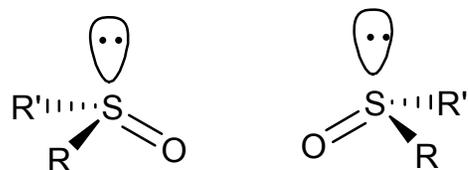
Электронная структура:



Квантово-химические расчеты говорят в пользу **дипольной** структуры

Пространственная структура:

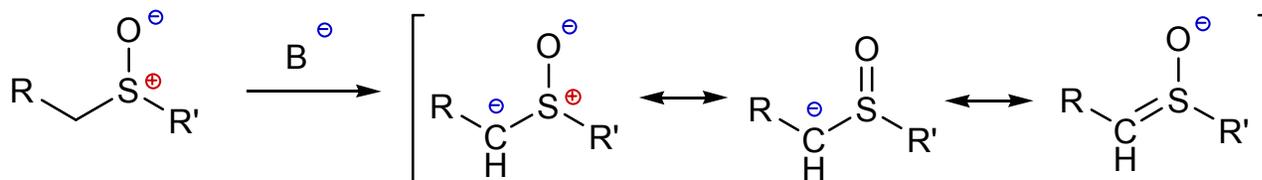
молекулы сульфоксидов с различными R и R' **хиральны!**

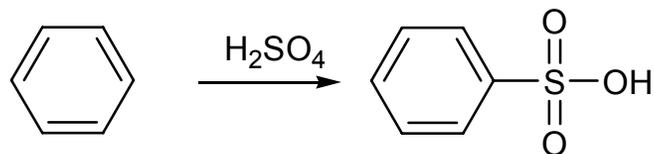
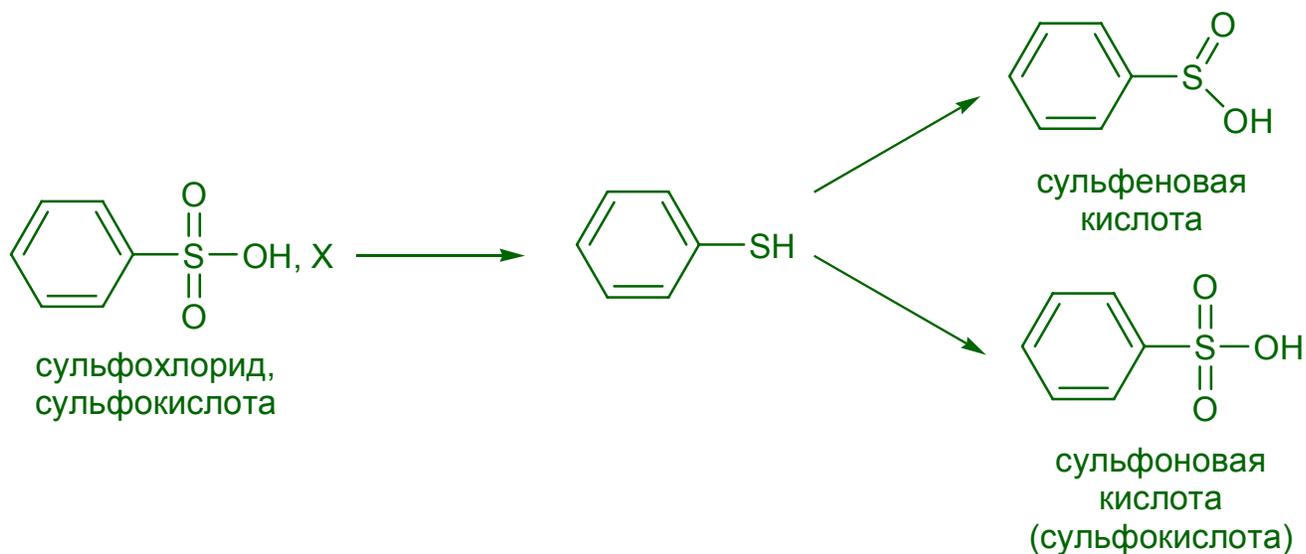
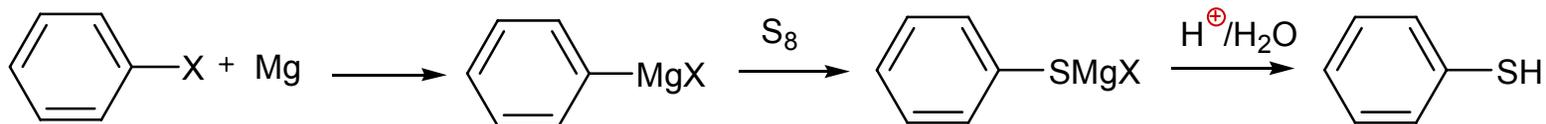


Барьер инверсии ~
150 кДж/моль

C-H кислотность:

сильные основания депротонируют сульфоксиды, имеющие протоны в α -положении к группе S=O.





Промышленное получение меркаптанов

Первичные и вторичные: взаимодействие спиртов с H_2S в газовой фазе.

Третичные: присоединение H_2S к замещенным алкенам в присутствии кислот.

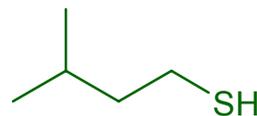
Меркаптаны: практическое применение

Использование меркаптанов в синтезе: пестициды, получение метионина

одоранты (бытового и топливного газа)



природные
меркаптаны



Программа

Классификация органических соединений серы.

Методы синтеза тиолов – взаимодействие алкилгалогенидов с NaSH , синтез через тиурониевые соли.

Химические свойства тиолов. Тиолят-анионы как нуклеофилы. Сульфониевые соли. Окисление тиолов.

Сульфиды. Методы синтеза.

Окисление сульфидов. Сульфоксиды. Сульфоны. Строение сульфоксидов – асимметрический атом S.

Химические свойства сульфоксидов.

Тиофенолы. Методы синтеза. Химические свойства.

Алкансульфоокислоты. Ароматические сульфоокислоты. Методы получения и применение в синтезе.