Organosulfur Compounds مركبات الكبريت العضوية

تعرف المركبات التي تحتوي على الاصرة كاربون- كبريت (C-S) بمركبات الكبريت العضوية ، وبالرغم من ان هذه المركبات تشابه الى حد كبير المركبات العضوية المماثلة لها الحاوية على الاوكسجين فان هنالك اختلافات كثيرة بينهما ويعود السبب لهذه الاختلافات الى كون ذ رة الكبريت اقل سالبية كهربابية من ذرة الاوكسجين كما وان ذرة الكبريت لاتستطيع تكوين اواصر مزدوجة بسهولة على عكس ماموجود في الاوكسجين الذي يكون مثل هذه الاواصر في المركبات التي يدخلها كما في الالديهايدات والكيتونات .

مركبات الكبريت العضوية موجودة في عدد من المركبات الحيوية، كما هو الحال في الحمضين الأمينيين: السيستئين والميثيونين؛ كما تصنف أدوية البنيسلين والسلفوناميد من مركبات الكبريت العضوية.

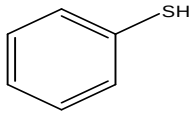
من امثلة مركبات الكبريت العضوية :

1- Thiols (R-SH)

CH_3CH_2SH

Ethane thiol

2- Thiophenols (Ar-SH) الثايو فينولات



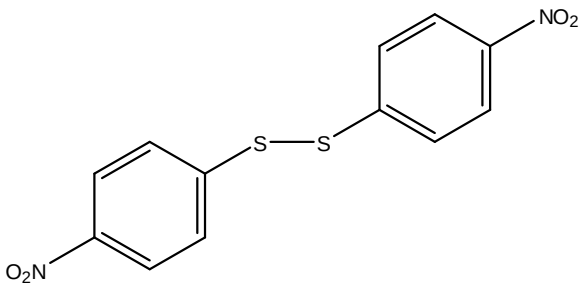
Thiophenol

3- Sulfides (thioethers)(R-S-R) كبريتيدات)(ثايو ايثرات)

CH_3-S-CH_2CH_3

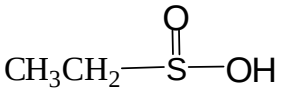
Ethyl methyl thioether

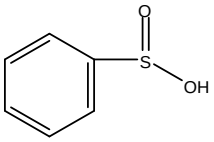
4- Disulfide (R-S-S-R) ثنائي كبريتيد



4, 4 — dinitrodiphenyl sulfide

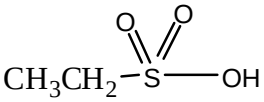
5- Sulfinic acid (R-SO-OH) **حامض السلفينيك**





Ethyl sulfinic acid , Phenylsulfinic acid

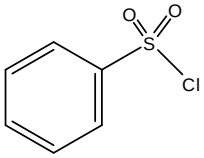
6- **Sulfonic acid** (RSOO-OH) حامض السلفونيك



Ethyl sulfonic acid

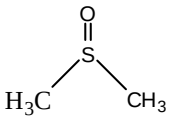
7- **Sulfonic acid Derivatives** (R-SOO-X) مشتقات حامض السلفونيك

CH_3-SO_2Cl

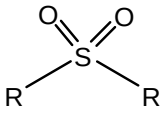


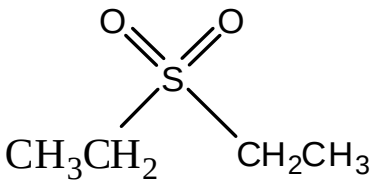
Methane sulfonyl Chloride , Benzene sulfonyl chloride

8- **Sulfoxides** (R-SO-R) السلفوكسيدات



Dimethyl sulfoxide (DMSO)

9- **Sulfones**  السلفونات



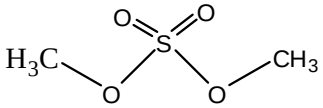
Diethyl sulfone

10- Mono Alkyl sulfate (R-O-SO_3H) **كبريتات احادية الالكيل**

CH_3CH_2-O-SO_3H

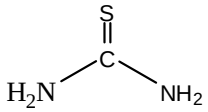
Ethyl sulfate (كبريتات الاثيل)

11- Dialkyl sulfate (R-O-SO_2-O-R) كبريتات ثنائية الالكيل



dimethyl sulfate

12- Thiourea Derivatives (مشتقات الثايويوريا)

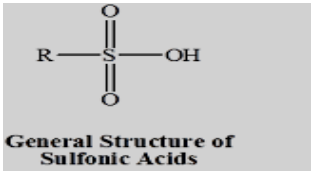


thiourea

Sulfonic acid

تعتبر حوامض السّلفونيك من أهمّ مركبات الكبريت العضوية، وتستخدم الحوامض الحرّة على نطاق واسع كمحفّزات في التفاعلات العضويّة، في حين تشكّل الأملاح والمشتقّات الأخرى أساس تصنيع المنظّفات والأصباغ والمذيبات القابلة للذّوبان في الماء والمواد الصيدلانية كالسلفوناميد وراتنجات التبادل الأيوني .

تكتب حوامض السلفونيك اما sulphonic acid او sulfonic acid ولها الصيغة العامة



General Structure of Sulfonic Acids

حيث R- مجموعة الكيلية او قد تكون مجموعة اريلية (Ar-)
والمجموعة $S(=O)_2$-OH (sulfonyl hydroxide). **هي المجموعة الوظيفية .**

Sulfonic acid are organosulfur compounds containing a $S(=O)_2$-OH functional group (sulfonyl hydroxide). **Sulfonic acid**, sulfonic also spelled **sulphonic acid.**

وتعتبر حوامض السّلفونيك الاروماتية مفيدة بشكل خاص كمواد وسيطة أو مواد بدء التفاعل في تحضير الفينولات .

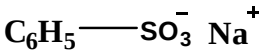
تعرف الحوامض السلفونية الاليفاتية كحوامض الكيلات سلفونية Alkyl sulphonic acids او كحوامض الكانات سلفونية alkane sulfonic acids وتسمى هذه المركبات على هذا الاساس

$CH_3CH_2CH_2SO_3H$
n-propyl sulfonic acid

1-propane sulfonic acid

CH_3SO_3H
Methyl sulfonic acid

Methane sulfonic acid



Sodium benzensulfonate

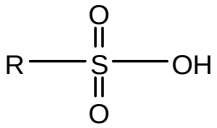
C_6H_5-SO_3H

Benzene sulfonic acid

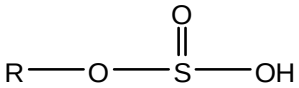
الصفات الفيزيائية لحوامض السلفونيك

Physical properties of sulfonic acids

١ ـ ان حوامض السلفونيك عبارة عن سوائل كثيفة تذوب في الماء كما تعتبر أشباها جزيئية لكبريتيتات الالكيل الحامضية Alkyl Hydrogen Sulfite

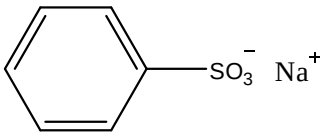


Alkyl sulfonic acid



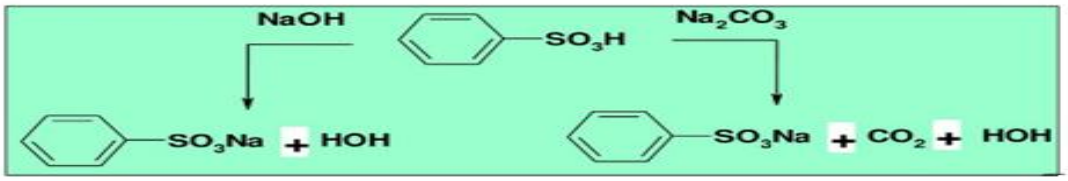
Alkyl Hydrogen Sulfite

ان كبريتيتات الالكيل الحامضية عبارة عن استرات تتحلل مائيا بسهولة عند معاملتها مع القواعد بعكس حوامض السلفونيك التي لاتتحلل مائيا ولكنها تكون الاملاح عند معاملتها بالقواعد كما في تفاعلها مع قاعدة هيدروكسيد الصوديوم ومع كاربونات الصوديوم معطية ملح



sodium benzenesulfonate .

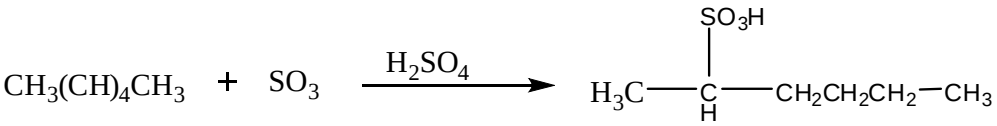
- تكتسب الأحماض السلفونية تفاعلات مشابهة لتفاعلات الأحماض الكربوكسيلية:
- فمثلا تتفاعل الأحماض مع القواعد و تكون الأملاح المقابلة . و حامضية الأحماض السلفونية أقوى من حامضية حامض الكربونيك.



Preparation of Sulfonic acids تحضير حوامض السلفونيك

١ -الحوامض السلفونية الاليفاتية تحضر من :

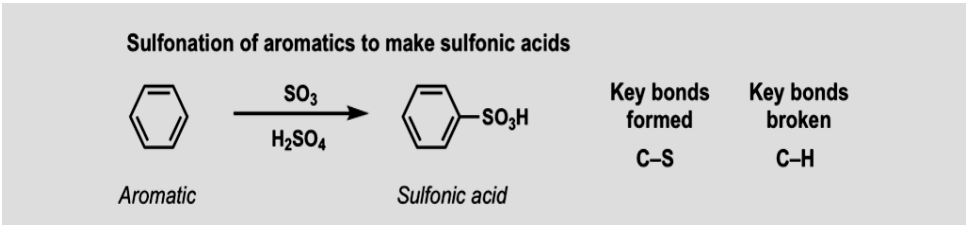
معاملة البارافينات paraffins مع حامض الكبريتيك الداخن او حامض الكلوروسلفونيك Chloro sulfonic acid وتدخل مجموعة حامض السلفونيك $-SO_3H$ عادة في ذرة الكاربون الثانية المؤلفة للسلسلة الهيدروكاربونية.



Hexane hexane-2-sulfonic acid

اما الحوامض السلفونية الاروماتية ومشتقاتها فتحضر من تفاعل السلفنة للمركبات الاروماتية مع حامض الكبريتيك الداخن

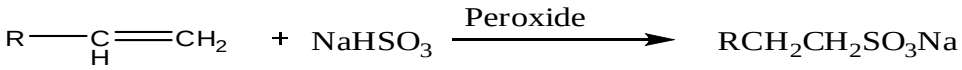
Benzenesulfonic acid is prepared from the sulfonation of benzene using concentrated sulfuric acid



٢ -من تسخين مزيج من هاليد الالكيل وكبريتيت الصوديوم والذي يعطي حصيلة جيدة لملح الصوديوم لهذه الحوامض

$$RX + Na_2SO_3 \longrightarrow RSO_3Na + NaX$$

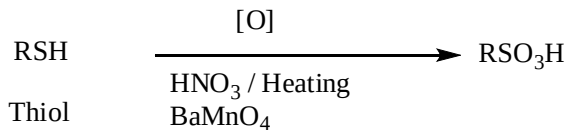
٣ -تحضر حوامض السلفونيك من إضافة كبريتيت الصوديوم الحامضي $NaHSO_3$ Sodium hydrogen sulfite الى المركبات الاوليفينية بوجود البيروكسيدات



1- Olefin

R = Straight chain and branched chain

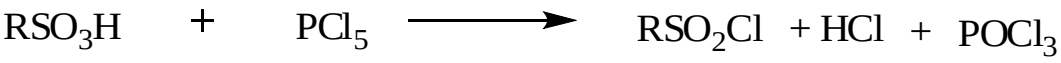
٤- من تأكسد الثايولات مكونة حوامض السلفونيك عند معاملتها مع حامض النتريك المغلي وبرمنغنات الباريوم $BaMnO_4$ او عند تأكسدها ذاتيا Autoxidation في المحلول القاعدي



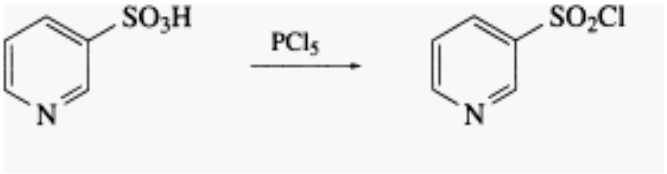
تفاعلات حوامض السلفونيك Reactions of Sulfonic acids

١ - تتكون أملاح الحوامض السلفونية عند معاملة هذه الحوامض او مشتقاتها مثل كلوريد السلفونيل مع القواعد

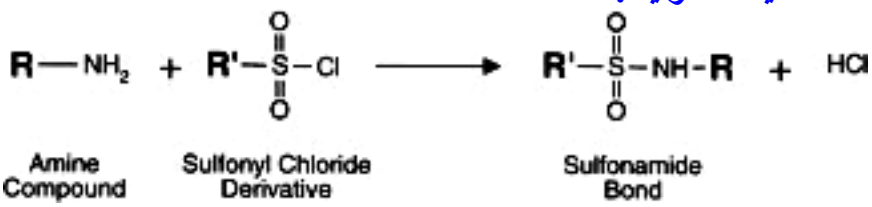
٢ -تكون الحوامض السلفونية مركبات كلوريد السلفونيك عند معاملتها مع خامس كلوريد الفسفور



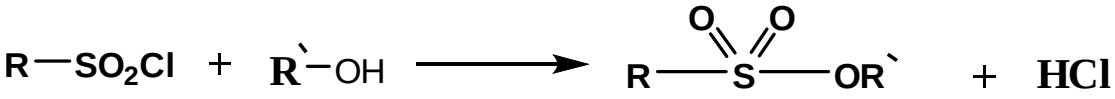
Example : Pyridine-3-sulfonic acid is converted into the sulfonyl chloride with phosphorus penta-chloride **pCl_5**



٣ -ان مركبات كلوريد السلفونيل sulfonyl chloride (RSO_2Cl) لاتتحلل بسرعة عند معاملتها مع الماء ولكنها تكون الاميدات عند معاملتها مع محلول الامونيا المركز او الامينات الاولية .



٤ -تتفاعل مركبات كلوريد السلفونيل مع الكحولات مكونة الاسترات



٥ -تتحول حوامض السلفونيك إلى فينولات عن طريق تفاعلها مع قاعدة عند درجات الحرارة العالية

Sulfonic acids and their derivatives

- CH_3-SO_3H — methanesulfonic acid
- C_6H_5-SO_3H — benzenesulfonic acid
- CH_3-$(CH_2)_2$-SO_3H — propanesulfonic acid
- CH_3-$(CH_2)_{15}$-SO_3H — hexadecane-1-sulf.a.
- CH_3-$CH(SO_3H)$-CH_2-CH_3 — butane-2-sulfonic ac.
- C_6H_5-SO_3^- Na^+ — sodium benzenesulfonate

Sulfonic acids and their derivatives

- CH_3-SO_2Cl — methanesulfonyl chloride
- C_6H_5-SO_2-O-CH_3 — methyl benzenesulfonate
- H_2N-CH_2-CH_2-SO_3H — 2-aminoethanesulfonic acid (= **taurine**)
- H_2N-C_6H_4-SO_3H — 4-aminobenzenesulfonic acid (= **sulfanilic acid**)