

ӘОЖ 541.1

КҮКІРТОРГАНИКАЛЫҚ ҚОСЫЛЫСТАРДЫ СИНТЕЗДЕУДЕ ҚОЛДАНЫЛАТЫН РЕАКЦИЯЛАРҒА САЛЫСТЫРМАЛЫ СИПАТТАМА

Байсын Мөлдір Ерболқызы

moldirbaisyn@gmail.com

Л.Н.Гумилев атындағы Еуразия ұлттық университетінің магистранты, Нұр-Сұлтан, Қазақстан
Ғылыми жетекшісі – А.К.Турсынова

Аңдатпа: Бұл мақалада карбоциклді және гетероциклді қатарлардың қарапайым және функционалды күкірт қосылыстарын синтездеудің жаңа әдістері қарастырылған. Мысалы, бензгидрил сульфидтерінің күкірт атомында катионоидты X тобы бар сульфидтер және белсендірілген метилен тобы бар орынбасар S-X және C-C байланыстарының үзілуімен сульфидтер мен ацилпероксидтер үшін бұрын белгісіз тотығу деструкциясы арқылы трифторацет қышқылымен реакция жасай алатындығы алғаш рет көрсетілді. Бензгидрил сульфидтері жағдайында $Vzh-S$ және $C-Ph$ байланысы бұзылады, бұл 2,4,6-трибензгидрилфенолдың пайда болуына әкеледі.

Түйін сөздер: Күкірторганикалық қосылыстар, бунте қосылыстары, электрофильді сульфирлеу, бензгидрилфенолдар.

Күкірторганикалық қосылыстар – құрамында C-S фрагменті бар органикалық қосылыстар класы. S атомы C-ға тікелей емес, O немесе N арқылы қосылатын қосылыстар да сол класқа жатады. Бұл қосылыстардың түрлері өте көп болып келеді, өйткені күкірт қосылыстарда әртүрлі тотығу дәрежесін көрсете алады: S(II), S(IV), S(VI). Күкірторганикалық қосылыстардың ең кең таралған түрі оттегінің аналогы ретінде әрекет ететін S(II) қосылыстары. Тиолдар немесе тиоспирттер R-S-H-спирттердің күкірт бар аналогтары болып келеді. R-S-R тиоэфирлері жай эфирлерге сәйкес келеді. Ph-S-H тиофенолдары, тиокарбонилді қосылыстар бар: тиаальдегидтер $RC(=S)H$, тиокетондар $R_2C(=S)$, тиокарбон қышқылдары $RC(=S)OH$.^[1]

Күкірт органикалық қосылыстарының химиясына, атап айтқанда тиол, сульфан, сульфид және дисульфид синтезіне деген қызығушылық олардың өнеркәсіпте, ауыл шаруашылығында және органикалық синтезде кеңінен қолданылуымен түсіндіріледі. Полисульфандар және олардың органикалық туындылары фармацевтикалық индустрияда қызығушылық тудыратын биологиялық белсенділікке ие. Осы қосылыстардың жоғары сұранысына байланысты оларды синтездеудің жаңа тиімді жолдарын іздеу органикалық химиядағы өзекті бағыт болып табылады.^[2]

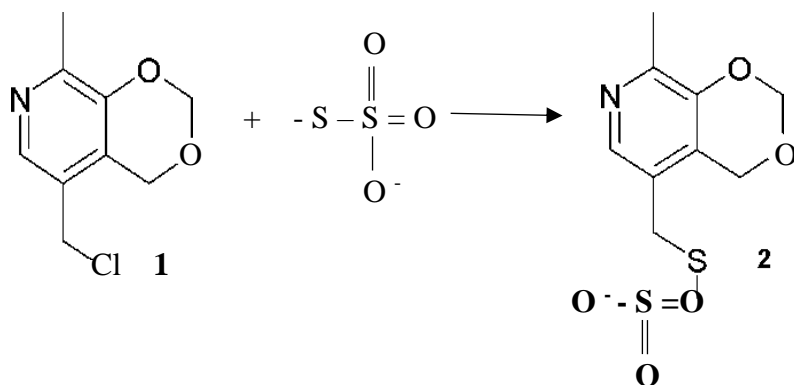
Әдеби шолуға мәлімет іздегенде зерттеудің жан-жақты болуына байланысты белгілі бір қиындықтар туындады. Ақыр соңында, Бунте қосылыстарының химиясы тандалды, өйткені жұмыстың ең үлкен бөлігі олардың реакцияларына арналған.

RSSO₃X (X=металл, H) жалпы формуласының тұздары мен Бунте қышқылдарын біріктіретін Бунте қосылыстары, ең алдымен, органикалық синтез үшін реагенттер ретінде қызығушылық тудырады. Олардың артықшылығы - Бунте тобының өте төмен сезімталдығы, - SSO₃ қышқыл немесе анион түрінде молекулада басқа функционалды топтардың болуы. Сонымен қатар, бұл қосылыстар биоактивтілік тұрғысынан да қызықты. Олар микробқа қарсы, радиопротекторлық және инсектицидтік әсерге ие. Бис-тұз Me₂NCH(CH₂-SSO₃Na)₂ ҚХР-да инсектицид ретінде қолданылады. Бояғыштар мен протеиндер химиясында сульфгидрил топтарын Бунте топтарына айналдыру арқылы сульфирлеу, -S₂O₃H немесе -S₂O₃⁻, суда ерігіштігін күрт арттыру үшін қолданылады. Бунте тұздары алтынның бетін әртүрлі мономолекулалық үлдірмен жабу кезінде, сондай-ақ металдардың нанокластерлерін алу кезінде кеңінен қолданылады.^[3]

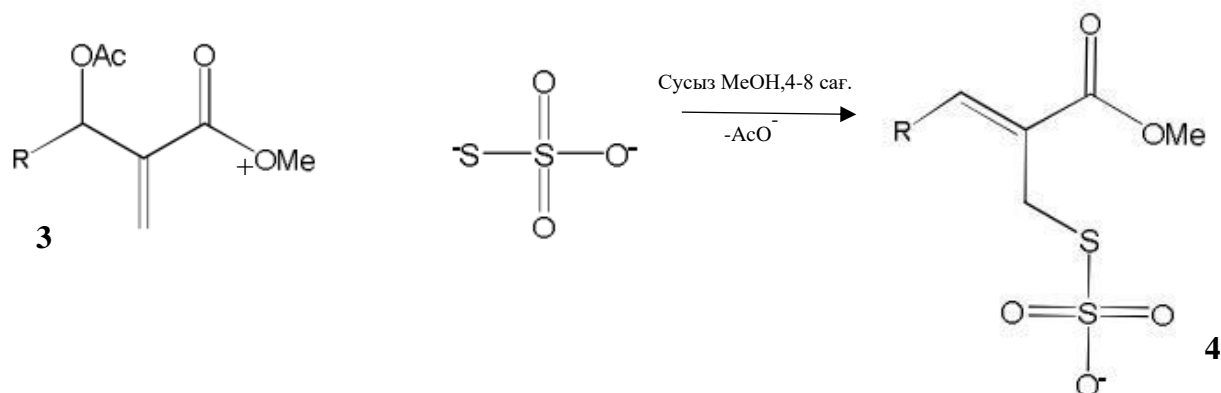
Бунте қосылыстарын синтездеу мысалдарының бірі – sp³ көміртек атомының нуклеофильді орын басу реакциясы. Бұл реакция хронологиялық тұрғыдан Бунте тұздарын алудың бірінші және маңызды әдісі болып табылады, оның қолдану аясы өте кең, оған S₂O₃²⁻ ионының жоғары нуклеофильді сипаты ықпал етеді. Алкил галогенидтері көбінесе электрофильді компоненттер ретінде қолданылады, оның ішінде күрделі немесе функционалды алмастырғыштар (мысалы, amino-, карбокси-, амидті- немесе нитрилдітоптар), олар әдетте S_N2 механизмімен әрекеттеседі, дегенмен S_N1 реакция жолы да мүмкін болып келеді.^[4]



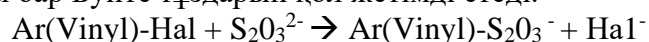
Бұл синтез әдісі, атап айтқанда, S₂O₃²⁻ тобы бар гетероциклді Бунте тұздарын, мысалы, тұз-2 сияқты бүйір тізбекте алуға жарамды:



sp³ көміртегі атомының алмастырылуымен салыстырғанда sp² атомында болатын реакция әлдеқайда аз зерттелген. sp² атомда болатын нуклеофильді орынбасу мысалына Бэйлис-Хиллман ацетаттарында орын басу реакциясы зерттелді. Бэйлис-Хиллман ацетаттары (3-ші қосылыс) S₂O₃²⁻ анионының нуклеофильді шабуылына өте сезімтал, ол олефинді көміртегі терминалы арқылы өтеді. Реакция нәтижесі ацетокси тобының винилдік орын басуы және акрил қышқылдарының бірқатар туындыларына жататын Бунте тұздарының (4-ші қосылыс) түзілуі орын алады.^[5]



sp^2 атомдағы нуклеофильді орынбасу реакциясы ретінде - арил (винил) галогендеріндегі каталитикалық нуклеофильді орын басу реакциясы қарастырылды. Бұл жақында ашылған және өте қызықты трансформация өте инертті арил -, сондай-ақ винилді галогендерде тиосульфат анионымен нуклеофильді алмастыруды біркелкі жүргізуге мүмкіндік береді. Реакция мыстың бейорганикалық қосылыстарының каталитикалық мөлшері болған кезде жүреді. Бұл маңызды реакция, себебі мұндай галоген туындыларынан катализаторларсыз пайда болмайтын арил және винил алмастырғыштары бар Бунте тұздарын қол жетімді етеді.^[6]



Жалпы бұл ғылыми зерттеуде электрофильді ароматты сульфирлеу және сульфоксидтеудің классикалық емес жолдары туралы теориялық идеялар дамыды. Электрофильді S-десульфозамен алмастыру және сульфидтердің тотығу фрагментациясының реакциялары табылды. Қарапайым және функционалды және S-гидрилді сульфидтерді синтездеудің практикалық маңызы бар ыңғайлы әдісі жасалды.^[7] Зерттеу барысында арендердің күкірт триоксидімен электрофильді сульфирлеуіне жүргізілген теориялық зерттеу жүргізілген болатын: бимолекулалық өзара әрекеттесу кезінде бұл реакция кең таралған классикалық идеяларға қайшы, концерттік алмастыру ретінде σ -комплексін құрмай жүретіндігін көрсетеді. Бұл жағдайда сульфон қышқылы төрт мүшелі циклдік реакциялық түйіннің қалыптасуымен ішкі прототропия есебінен $\text{ArH} \cdots \text{SO}_3^-$ комплексінен тікелей түзіледі. Тек жоғары π -донорлық субстраттар ерекше болып келеді, олар $\text{ArH}^+ \text{SO}_3^-$ әлсіз σ -комплексерін құра алады. Алынған мәліметтерге сүйенсек, σ -комплексерінің реакцияға қатыспауы әдебиетте бұрын талқыланбаған басқа үш сульфирлеу жолдарына да тән: димер π -комплекс $(\text{ArH} \cdots \text{SO}_3)_2$ арқылы; ассоциат π -комплекс $\text{ArH} \cdots \text{SO}_3$ протонның қолайлы донорымен; циклоаддукт (немесе циклоаддуктар) SO_3 аренасы арқылы. Алғашқы екі өзгеріс π -байланысқан құрылымдарды сульфо қышқылдарында концерттік прототропты түрлендіру арқылы жүзеге асырылады. Сонымен қатар, сульфирлеудің екінші жолы төменгі барьерлі болғанымен, нақты реакциямен бірдей дәрежеде жүреді. Бұл жағдайда протон донорлары ассоциатшілік протон тасымалының катализаторы ретінде әрекет етеді. Бұл деректер алғаш рет субстраттың тек бір SO_3 молекуласына шабуыл жасауымен төмен барьерлі концерттік электрофильді ароматты сульфирлеу мүмкіндігін көрсетеді. Типтік арендерді күкірт триоксидімен каталитикалық емес бимолекулалық сульфирлеу мүлдем төмен емес екені анықталған болатын.^[8]

Қорытынды

Ғылыми зерттеу барысында сульфирлеу, десульфирлеу, сульфотопты электрофильді алмастыру реакциялары жайлы жаңа мәліметтер алынды. Қарапайым және функционалды, карбоциклді және гетероциклді қатарларындағы күкірт қосылыстарын синтездеудің жаңа әдістері

қарастырылды. Күкірорганикалық қосылыстардың практикалық маңызды өкілдері зертханалық жағдайда синтезделіп, құрам тазалығы тексерілді.

Қолданылған әдебиеттер тізімі

1. Беленький Л.И. Химия органических соединений. – СПб.: Высшая школа. – 1988. – 12 с.
2. Кукушкин Ю.Н. Химия вокруг нас. – СПб.: Высшая школа. – 1992. – 54 с.
3. Petersen H.J. Synthesis of Pivaloyloxymethyl 6-N'-Cyanoamidinopenicillanates and the Antibacterial Activity of the Corresponding Acids // J. Med. Chem. - 1974. - Vol. 17. - P. 101 - 104.
4. Stefanska J.Z., Starosciak B.J., Orzeszko A., Kazimierzuk Z. Antimicrobial activity of organic thiosulfates (Bunte salts)//Pharmazie.- 1998. - Vol. 53, N 3. - P. 190-192.
5. Cher Chen Ben, Pantev T.P. Synthesis and radioprotectant properties of some S-substituted bis-(2,2'-mercaptoethyl) amines// Pharm. Chem. J. - 1989. - Vol. 23, N 6. - P. 503 - 505.
6. Wang J., Yin D., Lu G., Zhou F Effects of dimehypo (disodium 2- methylaminotrimethylene di thiosulfonate) on growth and cocooning of the silkworm, Bombyx mori (Lepidoptera: Saturnidae)//Pestic. Sci. - 1999. - Vol. 55. - P. 1070-1076.
7. Пат. US2006/0005321 A1 США. Sulfur-containing secondary para-phenylenediamines dye compositions comprising such para-phenylenediamines processes and uses thereof / S. Sabelle, E. Metais. Оpubл. 12.01.2006.
8. Lukkari J., M.M., Kartio I., Laajalehto K., Rajamaki M., Lindstrom M., Kankare J. Organic thiosulfates (Bunte salts): novel surface-active sulfur compounds for the preparation of self- assembled monolayers on gold//Langmuir. - 1999. - Vol. 15, N 10. - P. 3529-3537.