



二氧化硫的循环与再利用

王明¹, 姜雪峰^{1,2*}

1. 华东师范大学化学与分子工程学院, 上海市绿色化学与化工过程绿色化重点实验室, 上海 200062;

2. 中国科学院上海有机化学研究所, 金属有机化学国家重点实验室, 上海 200032

* 联系人, E-mail: xfjiang@chem.ecnu.edu.cn

2018-06-20 收稿, 2018-07-17 修回, 2018-07-18 接受, 2018-08-03 网络版发表

国家自然科学基金(21722202, 21672069, 21472050, 21502054)、国家重点研发计划(2017YFD0200500)、组织部“万人计划”青年拔尖人才和上海市基础研究领域项目(18JC1415600)资助

摘要 自然界的重要化石能源如煤、石油中普遍含有硫化物。因此, 人类在利用这些能源的过程中, 不可避免地会产生大量二氧化硫(SO₂)气体。据统计, 全世界每年二氧化硫的排放量达到1.5亿吨。SO₂作为空气四大核心污染物之一(二氧化氮、臭氧、固体颗粒物为另外3种), 它在空气中的含量直接影响生态环境和人类健康。与此同时, SO₂被广泛用作食品添加剂、漂白剂等化工原料, 然而这个使用量只占排放量的1.6%。而在高附加值的药物结构和有机光电材料当中, 含砜结构骨架广泛存在。如何将有害的SO₂气体高效转化成为高附加值化学产品成了一个亟待解决的科学问题。本文从SO₂背景出发, 通过对其危害性和应用性介绍, 阐述SO₂研究的重要意义。

关键词 二氧化硫, DABSO, 焦亚硫酸钾, 焦亚硫酸钠

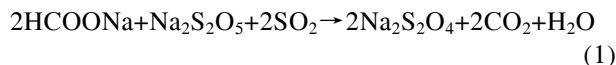
当今世界上煤炭和石油作为最重要的能源对人类社会发展起着举足轻重的作用。这些宝贵的天然化石能源由于形成源自古生物, 普遍含硫, 而二氧化硫(SO₂)的主要来源正是由于这些含硫天然能源的氧化燃烧。尤其在这样一个燃煤大国, 早些年间, 燃煤电厂和燃烧锅炉是SO₂最主要的来源。尽管近年燃煤的火力发电逐渐被风力、水力和核电所取代, 但是燃煤锅炉、化工厂的废气排放以及含硫矿石的冶炼仍然是SO₂气体的主要来源。据国家环境保护局数据统计, 在我国, 大气87%的SO₂来自燃烧, 而随着汽车工业的蓬勃发展, 汽车尾气排放也成为了SO₂气体的重要来源^[1,2]。另外, 火山中含有大量的硫磺单质, 火山喷发时会释放出大量的SO₂气体, 这也是大气中SO₂的主要来源之一。

1 SO₂的用途

1.1 制备保险粉

二氧化硫、甲酸钠和焦亚硫酸钠是工业上生产保

险粉的基本原料。保险粉在纺织行业中作为染料染色的还原剂和漂白剂、食品中的保鲜剂以及化学生产过程中的还原剂等具有多种用途。保险粉每年全球需求量约为140万吨, 我国年产量大约在80万吨, 出口量为30~35万吨, 是世界上最大的保险粉出口国^[3,4]。正是由于保险粉的巨大需求, SO₂作为其中的重要原料拥有巨大的市场, 这也是现在工业上SO₂需求量最大的地方。保险粉的工业合成路线如下式(1)所示^[5]:



1.2 制备溴素

溴素是一种重要的基础化工原料, 目前世界上溴素的产量约为80万吨/年^[6]。溴素广泛用于精细化工、石油开发和阻燃剂等领域。溴的天然资源主要存在于海水和盐湖中, 利用丰富的含溴自然资源提取溴素是目前溴素最主要的生产方式。SO₂在溴素的工

引用格式: 王明, 姜雪峰. 二氧化硫的循环与再利用. 科学通报, 2018, 63: 2707~2716

Wang M, Jiang X F. The recycling of sulfur dioxide (in Chinese). Chin Sci Bull, 2018, 63: 2707~2716, doi: 10.1360/N972018-00606

业生产上具有重要用途:在制备溴素的工艺中,将含溴的气体与 SO_2 进行还原生成溴化氢,再用水吸收溴化氢气体,经过氯气交换即可得到纯品溴素(式(2))^[7]:



1.3 食品添加剂

SO_2 还是常用的食品添加剂.在食品工业中,它发挥着防腐、抗氧化、漂白和护色的多种作用.按照规定标准在食品工业中合理使用 SO_2 不会对人体健康产生危害.例如在水果蔬菜干制和蜜饯加工过程中常使用熏硫法来处理食品.熏硫,就是燃烧硫黄产生 SO_2 ,可使果片表面细胞破坏,促进干燥,同时由于其还原作用,可破坏酶的氧化系统,阻止氧化腐烂,使果实中的单宁物质不致被氧化而变成棕褐色.玉米加工制备淀粉工艺中, SO_2 作为唯一的辅料在浸渍玉米粒中发挥重要作用.葡萄酒、果酒及啤酒等饮品中也会添加 SO_2 用来防止氧化等功能.例如,各国规定的葡萄酒中 SO_2 含量上限,美国要求为350 ppm(SO_2 气体 1 ppm=0.35 mg/m³),中国要求为250 ppm;对于甜型葡萄酒以及果酒,中国的要求可以放宽到400 ppm(中华人民共和国国家标准GB2760-2011)^[8-11].

1.4 漂白剂

SO_2 具有漂白性.工业上常用 SO_2 来漂白纸浆、毛、丝、草帽等.例如在造纸工艺中,利用次氯酸盐或双氧水漂白之后,由于纸张纤维受到的损伤比较严重,使纸张强度变低,而且容易泛黄,导致纸产品的质量无法达到要求.因此,在工艺中,往往需要采用 SO_2 来进行补充漂白或者在漂白后用 SO_2 进行适当的处理,还原残留的次氯酸盐或双氧水,从而在漂白度和稳定性上得到显著的提高.

2 大气中 SO_2 对人体、生态的危害

2.1 大气中 SO_2 的危害

空气污染是影响人类健康的主要环境风险之一. SO_2 与二氧化氮、臭氧以及固体颗粒物并列为空气四大核心污染物^[12].尽管规定含量的 SO_2 可以用于食品添加剂中,但是大气中的 SO_2 偏高则会对人产生很不利的健康影响^[12,13].例如,湿润的黏膜表面易吸收 SO_2 生成亚硫酸、硫酸,对眼及呼吸道黏膜有强烈的

刺激作用,大量吸入可引起肺水肿、喉水肿、声带痉挛而致窒息. SO_2 急性中毒有如下阶段:轻度中毒,发生流泪、畏光、咳嗽,咽喉灼痛等;严重中毒可在数小时内发生肺水肿;极高浓度吸入可引起反射性声门痉挛而致窒息.长期低浓度接触 SO_2 ,可有头痛、头昏、乏力等全身症状以及慢性鼻炎、咽喉炎、支气管炎、嗅觉及味觉减退等生理现象出现. SO_2 进入呼吸道后,因其易溶于水,故大部分被阻滞在上呼吸道,在湿润的黏膜上生成具有腐蚀性的亚硫酸、硫酸和硫酸盐,使刺激作用增强.上呼吸道的平滑肌因有末梢神经感受器,遇刺激就会产生挛缩反应,使气管和支气管的管腔缩小,气道阻力增加.上呼吸道对 SO_2 的这种阻留作用,在一定程度上可减轻 SO_2 对肺部的刺激.但进入血液的 SO_2 仍可通过血液循环抵达肺部产生刺激作用. SO_2 可被吸收进入血液,对全身产生毒副作用,破坏酶的活力,从而明显地影响碳水化合物及蛋白质的代谢,对肝脏有一定的损害^[14-16].

动物实验证明, SO_2 慢性中毒后,机体的免疫受到明显抑制. SO_2 浓度为10~15 ppm时,呼吸道纤毛运动和黏膜的分泌功能均能受到抑制;浓度达20 ppm时,引起咳嗽并刺激眼睛.若每天8 h吸入浓度为100 ppm的 SO_2 ,支气管和肺部会出现明显的刺激症状,使肺组织受损;浓度达400 ppm时可使人产生呼吸困难^[12]. SO_2 与飘尘一起被吸入,飘尘气溶胶微粒可把 SO_2 带到肺部使毒性增加3~4倍.若飘尘表面吸附金属微粒,在其催化作用下,使 SO_2 氧化为硫酸雾,其刺激作用比 SO_2 增强约一倍.长期生活在大气污染的环境中,由于 SO_2 和飘尘的联合作用,可促使肺泡纤维增生.如果增生范围波及广泛,形成纤维性病变,发展下去可使纤维断裂形成肺气肿. SO_2 可以加强致癌物苯并芘的致癌作用.据动物实验,在 SO_2 和苯并芘的联合作用下,动物肺癌的发病率高于单个因子的发病率,在短期内即可诱发肺部扁平细胞癌.2000年以前,由于尚不能区分各种污染物对健康效应的影响,人们认为 SO_2 的浓度限值与颗粒物的浓度限值相关联.直到2000年,世界卫生组织(WHO)报告表明,通过流行病学研究证实了颗粒物质和 SO_2 各自独立的非健康效应,由此制定了WHO单独的 SO_2 空气质量准则值.当大气中 SO_2 浓度大于0.21 ppm,烟尘浓度大于0.3 mg/L时,呼吸道疾病发病率大幅增高,慢性病患者病情会迅速恶化^[12,13].

同时,大气中的 SO_2 对生态环境也有着非常严重

的影响。它与空气中水分结合时便会形成酸雨,是造成树木、鱼类和其他水生生物群落死亡的一个重要原因。酸雨污染造成我国粮食、蔬菜和水果减产,以至整块农田绝收;森林受到危害,材积量锐减,甚至成片的林木死亡,重庆市自20世纪80年代以来,受酸雨影响,林区85%的马尾松受不同程度伤害,死亡率达35%^[17];我国粮食人均产量低,森林覆盖率小,酸雨造成的危害无疑又是雪上加霜。现代城市的建筑物大多数以钢铁、硅酸盐和碳酸钙为原料,SO₂形成的酸雨也对它们有较强腐蚀作用。

由于SO₂对人体健康和生态环境有如此大的影响,SO₂污染控制一直是我国环境治理的重点任务。长期以来,在我国能源生产与消费结构中煤炭一直占主导地位,导致SO₂的污染较为严重。近年来,在国家环境保护的力度提升和替代能源使用背景下,我国大部分地区空气中SO₂测量量呈一定下降趋势,但是每年仍有近2000万吨的排放量。然而,2010年我国SO₂的使用量只有约41万吨^[18],使用量只占排放量的1.6%左右,完全无法实现可持续性发展的“硫循环”(图1)。

2.2 自然界中SO₂参与的硫循环

在自然界的硫循环过程中,SO₂也是其中重要的环节。如图2所示,自然界中火山爆发等地壳运动中和人类社会活动的含硫有机物燃烧过程是SO₂气体产生的2个主要来源。产生的SO₂气体在自然界循环过程中转化为硫酸盐、亚硫酸盐等无机盐进入土壤。通过植物利用,这些含硫的无机盐转化成自然界中植物的成分,该步骤在自然界的硫循环过程中是一个缓慢的过程,它主要是由含硫杆菌以及一些好氧、

厌氧菌来完成。如果我们能够直接利用SO₂气体或者是利用含硫无机盐作为SO₂的来源进行化学转化,将会助力自然界的硫循环,改善因SO₂气体含量增加造成的空气污染^[19,20]。

2.3 SO₂的结构与化学特点

如果将SO₂分子直接引入有机分子构建高附加值砒类化合物,在药物和有机光电材料合成中将具有非常重要的意义。例如,目前已上市的含砒骨架药物达84个,2016年全球前200名的处方药中有15个药物含砒结构,全球前200名的非处方药中也有9个药物含砒结构^[21~23]。由于含砒骨架药物的广泛存在,发展“SO₂回收利用构建砒类分子结构的研究”具有重要意义。农药方面,砒类化合物以其良好的杀虫、杀菌、除草、植物生长调节等生物活性,在农业上显示出巨大的应用价值^[24]。有机光电材料中,砒的引入不仅可以增强结构共振能和电子传导能力,同时还可以极大降低材料分子HOMO轨道能量,使得分子器件的电子亲合能和固态发光效率显著增强^[25]。此外,含砒类化合物在洗涤剂等精细化学品生产中也占有较高比重。

SO₂是一个弯曲的分子(2个硫氧双键成119°),硫原子的氧化态为+4,形式电荷为0,被5个电子对包围着。从分子轨道理论的观点来看,可以认为这些价电子大部分都参与形成S—O键。SO₂中的S—O键长(143.1 pm)要比一氧化硫中S—O键长(148.1 pm)短,处于低π对称的LOMO轨道;而硫原子的孤对电子处于高的HOMO轨道^[26,27]。硫原子的电子还能占据一个足够稳定的SOMO轨道从而参与到自由基反应之中(图3)。因此,SO₂具有较为复杂而不易控的化学性

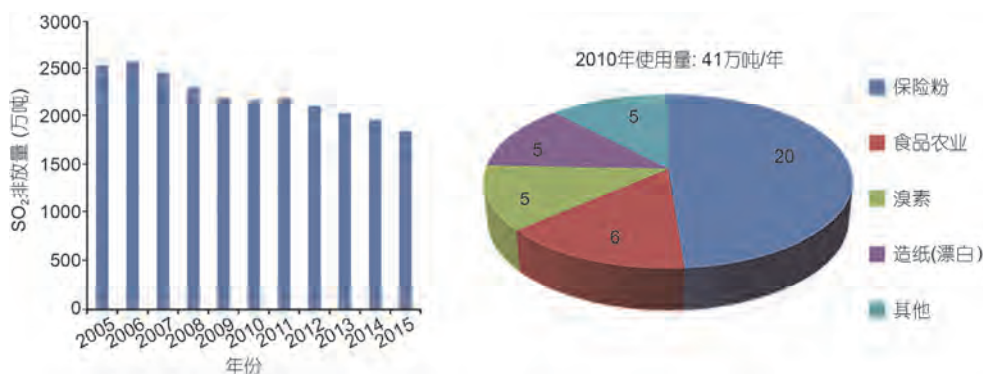


图1 (网络版彩色)我国SO₂排放与使用情况(数据来源与中国环境状况公报)
Figure 1 (Color online) Sulfur dioxide emission and application in China



图2 (网络版彩色) 自然界中的硫循环

Figure 2 (Color online) The circulation of sulfur dioxide in nature

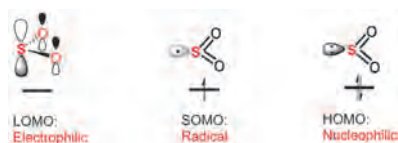
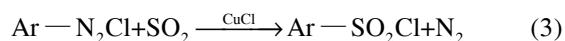
图3 (网络版彩色) SO₂的活化方式

Figure 3 (Color online) The activation of sulfur dioxide

质。通过化学手段, 活化SO₂分子, 使其用于构建具有重要用途和高附加值药物、材料、精细化学品将是一个“变废为宝”的过程, 并且有效解决自然界可持续性硫循环的发展。

3 开启SO₂气体活化之门

早在1957年, Meerwein等人^[28]就发展了活化SO₂气体用于有机化合物的构建。他们使用芳基重氮盐与SO₂气体, 在CuCl的催化下, 用于合成芳基磺酰氯(式(3))。随后, 一些研究小组发展了利用金属试剂(如格氏试剂、烷基铝试剂)与SO₂气体制备亚磺酸盐, 并进一步卤化用于合成芳基磺酰卤化物(图4)。



1981年Hoffman^[29]报道了由间三氟甲基苯胺现场制备成相应的重氮盐, 该重氮盐与气体SO₂在氯化亚铜的作用下得到相应的磺酰氯, 实现了一锅法苯胺与SO₂气体制备磺酰氯的方法(图5(a))。2010年, Malet-Sanz课题组^[30]将该反应发展为连续的流动化学体系, 同样通过原位生成重氮盐的方法用来制备芳基磺酰氯。芳基胺作为原料, 与亚硝酸叔丁基酯现场生成重氮盐, 重氮盐在氯化铜催化下与SO₂气体生成芳基磺酰氯, 与脂肪胺偶联即可制备一系列磺酰胺结构化合物(图5(b))。苯胺形成重氮盐之后, 在氯

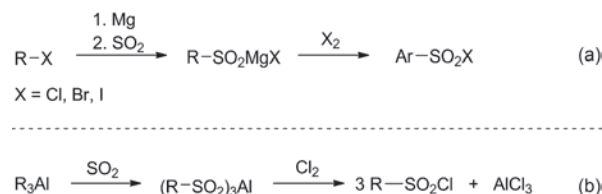
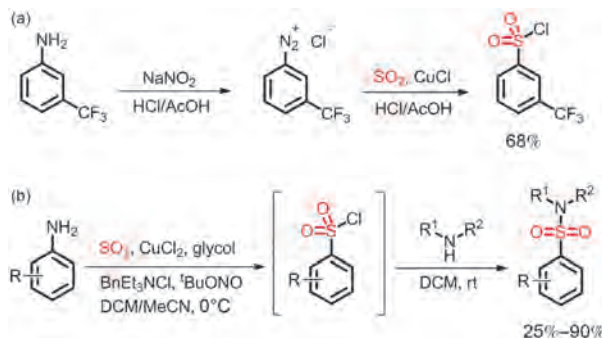
图4 SO₂与有机金属试剂的反应。(a) 格式试剂; (b) 镁试剂

Figure 4 The reaction of sulfur dioxide and organometallic reagents. (a) Grignard reagent; (b) magnesium reagent

图5 (a) SO₂与现场制备重氮盐的反应; (b) SO₂参与的流动化学反应Figure 5 (a) The reaction of sulfur dioxide and *in-situ* prepared diazonium salts. (b) The flow reaction of sulfur dioxide

化亚铜作用下, 被还原成重氮自由基; 重氮自由基释放氮气同时, 形成苯基自由基; 苯基自由基与SO₂气体加成, 生成苯磺酰基自由基中间体; 该中间体还原氯化铜的同时, 生成苯磺酰氯; 解离得到的氯化亚铜再次参与催化循环(图6)。

2014年, 德国莱布尼兹催化研究所吴小锋和Beller课题组^[31]发展了芳基三氮烯与SO₂气体以及肼或者胺的存在下, 用三氟化硼乙醚或氯化铜作为催化剂, 可以高效构建磺酰肼或磺酰胺类化合物。他们使用一个双室的反应器, 通过现场产生SO₂气体来参

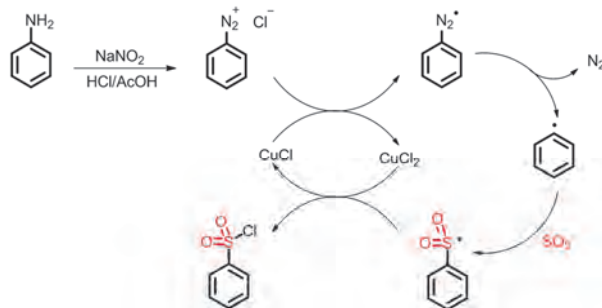
图6 (网络版彩色) SO₂参与重氮盐反应的机理

Figure 6 (Color online) Proposed mechanism for the reaction of sulfur dioxide and diazonium salts

与反应. 当使用三氟化硼乙醚作为催化剂时, 可以构建磺酰肼类化合物; 当使用氯化铜作为催化剂时, 反应体系可以利用三氮烯解离的脂肪胺作为亲核试剂, 从而构建磺酰肼类化合物(图7).

该反应首先是三氟化硼活化芳基三氮烯形成氟代重氮盐(ArN_2F)和二烷基二氟化硼($\text{R}_2\text{N}-\text{BF}_2$). 氟代重氮盐(ArN_2F)容易产生芳基自由基, 芳基自由基与 SO_2 气体形成磺酰基自由基. 而另外的 $\text{R}_2\text{N}-\text{BF}_2$ 容易形成烷基胺自由基和二氟化硼自由基. 肼与 SO_2 气体容易形成络合物, 该络合物在烷基胺自由基的诱导下, 生成肼自由基, 再与之前得到的磺酰基自由基偶联即可得到目标产物磺酰肼(图8). 铜催化得到磺酰肼类化合物的反应过程基本类似, 不同之处是氯化铜在反应中充当自由基转移试剂^[31].

4 当代绿色化应用: SO_2 替代物的开发

尽管 SO_2 气体作为反应物能够被活化并用于含砜类化合物的构建之中, 但是 SO_2 作为一种有毒的气体试剂, 使用过程中存在不易操作和储存泄露的风险. 因此, 发展 SO_2 气体的替代物成为化学家们的重

要研究方向.

早在1988年, Santos等人^[32]发现并合成了1,4-二氮杂二环[2.2.2]辛烷(DABCO)与 SO_2 的络合物(DABSO). 2010年, 英国牛津大学Willis课题组^[33-39]利用DABSO作为危险有害的 SO_2 气体反应替代物, 可以实现多种 SO_2 的直接引入构建砜类化合物. DABSO是一种对空气和水均稳定, 并可以长期存储的白色固体化合物. 他们利用钯催化芳基碘、DABSO和肼的三组分反应, 用于高效合成芳基磺酰肼类化合物(图9). 几乎在同一时期, 复旦大学的吴劼课题组^[40-48]利用DABSO也发展了无金属催化、光催化等一系列的重要方法学研究. 除此之外, 其他团队也做了很多重要贡献^[49-52].

尽管DABSO实现了有害 SO_2 气体替代物的突破, 但是该试剂价格相对昂贵, 而且使用后一分子有机物DABCO被废弃, 对于现代可持续发展的化学工艺大量要求还难以满足. 因此, 发展廉价、绿色、广谱的 SO_2 源具有重要的经济生产和环境友好意义. 2012年复旦大学吴劼课题组^[53]、2013年辉瑞公司的Shavnya等人^[54]分别发展了焦亚硫酸钾作为 SO_2 源

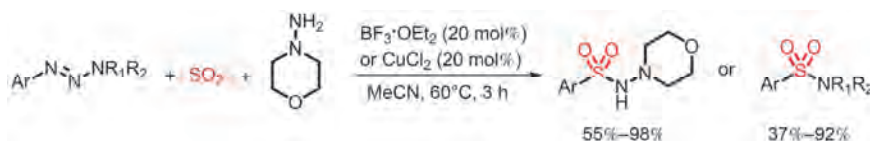


图7 (网络版彩色) SO_2 与芳基三氮烯的反应

Figure 7 (Color online) The reaction of sulfur dioxide and aryl triazenes

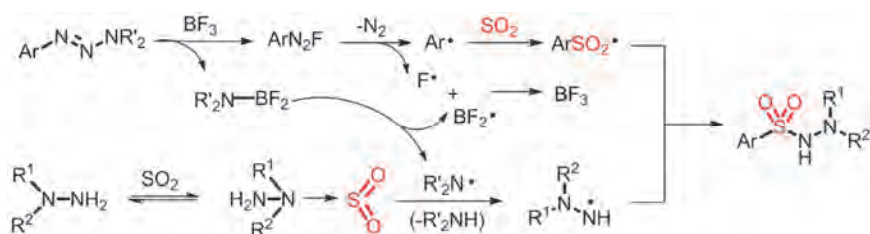


图8 (网络版彩色) SO_2 与芳基三氮烯反应的可能机理

Figure 8 (Color online) Proposed mechanism for the reaction of sulfur dioxide and aryl triazenes

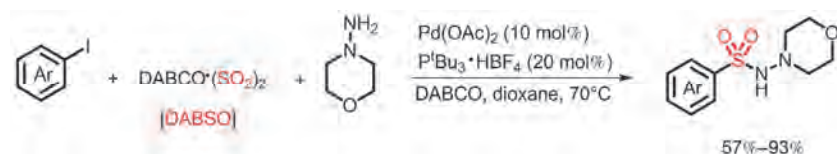


图9 (网络版彩色)DABSO与芳基碘化物、肼的三组分反应

Figure 9 (Color online) The three-component reaction of DABSO, aryl iodide and hydrazine

的催化体系. 他们使用芳基卤化物与焦亚硫酸钾在钯催化剂和还原条件下, 现场得到芳基亚磺酸阴离子, 再与不同的烷基卤化物或烷基胺合成多样性的磺类和磺胺类化合物(图10).

2014年, 加利福尼亚大学伯克利分校Toste课题组^[55]发展了金催化芳基硼酸、烷基卤化物(或烷基胺)和焦亚硫酸钾的三组分反应, 可以高效构建芳基-烷基磺或者磺酰胺类化合物. 随后, 辉瑞公司的Shavnya等人^[56]发展了钯催化的芳基硼酸、烷基卤化物和焦亚硫酸钾的三组分反应, 用于多样性合成芳基-烷基磺类化合物(图11).

除了以上一些SO₂试剂, 焦亚硫酸钠盐(Na₂S₂O₅)

也被发展成为良好的SO₂源. 最近, 本课题组^[57]发展了无机Na₂S₂O₅与碘喹盐的原子交换反应, 通过后期直接引入SO₂高效合成各类功能化的二芳基并五元、六元杂环磺类分子. 二芳基并五元杂环磺类化合物在铜催化下可以方便构建; 二芳基并六元杂环磺类化合物只需使用催化量的二甲基乙二胺. 使用该方法, 可以合成一系列非对称的大共轭的潜在功能化有机光电材料分子(图12).

5 SO₂的应用展望

随着SO₂活化手段越来越丰富以及SO₂替代物的快速发展, 将SO₂结构直接引入至有机小分子化合物

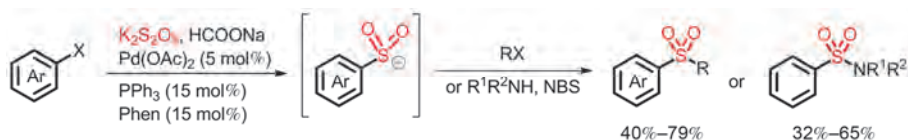


图10 (网络版彩色)K₂S₂O₅参与的磺与磺酰胺合成

Figure 10 (Color online) The synthesis of sulfones and sulfonamides using K₂S₂O₅

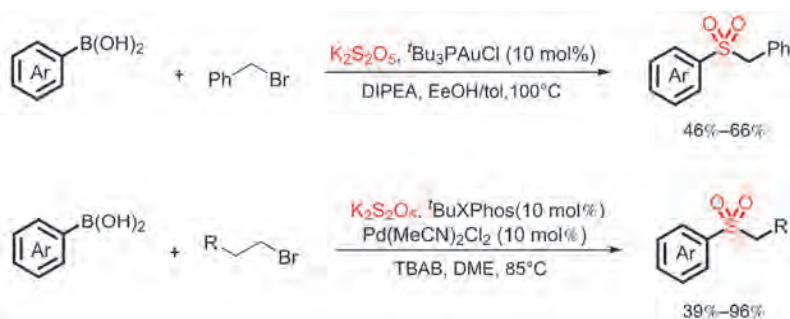


图11 (网络版彩色)K₂S₂O₅与烷基溴化物、硼酸的三组分反应

Figure 11 (Color online) The three-component reaction of K₂S₂O₅, alkyl bromide and boronic acid

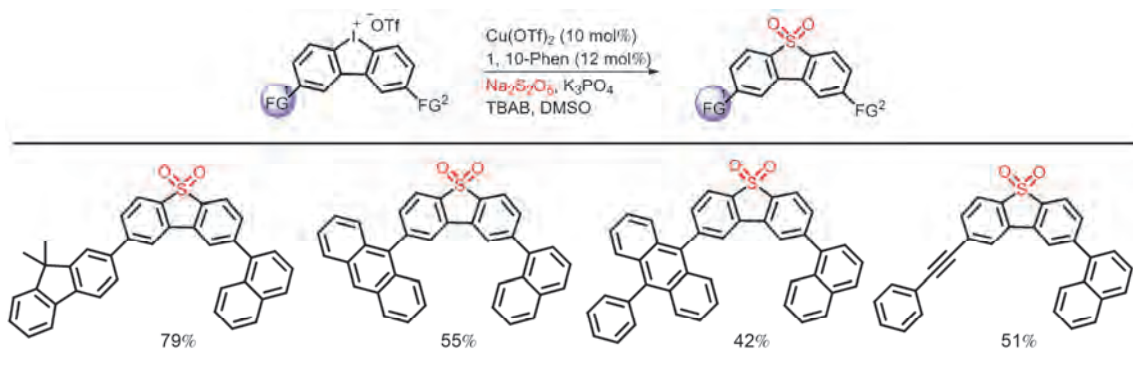


图12 (网络版彩色)Na₂S₂O₅与碘的交换反应

Figure 12 (Color online) The exchange reaction of Na₂S₂O₅ and iodine

中越来越受欢迎. 尤其是商业化的DABSO试剂和廉价的焦亚硫酸盐作为SO₂源的飞速发展, 含砷类化合物的构建方法已经越来越倾向于使用SO₂源来直接引入. 这不仅实现了步骤经济性, 而且也避免了传统由硫醚在强氧化剂条件下合成砷类骨架时存在的氧化剂兼容性问题. 尽管目前SO₂直接引入的良好进展, 但是发展更加绿色、廉价的SO₂引入方法仍然有很大的提升空间. 因此, 发展更多稳定、绿色、廉价、易操作的SO₂源仍然很有必要, 并具有一定的挑战

性. 另外, 非活化底物参与的SO₂插入反应体系仍然有待开发; SO₂转化成硫的应用研究具有十分广阔的发展空间, 同样具有重要开发意义. 随着光催化等催化模式的不断发展, 相信活化SO₂用于合成更多骨架类型的砷类化合物将会不断被开发. 有害的SO₂气体转化成高附加值化学产品不仅在工业上具有重要应用价值, 同时, SO₂的回收与再利用也将对环境污染起到抑制和控制作用, 为人类生态环境的改善也会有重要促进作用.

参考文献

- 1 State Environmental Protection Administration. China's National Tenth Five-Year Plan for the Two Control Zones Acid Rain and Sulfur Dioxide Pollution Prevention and Control (in Chinese). 2002 [国家环境保护总局. 两控区酸雨和SO₂污染防治“十五”计划. 2002]
- 2 State Environmental Protection Administration, State Commission for Economics and Trade, Ministry of Science and Technology. The Policies for the Prevention and Control of Sulfur Dioxide Emissions from Coal Combustion (in Chinese). 2002 [国家环境保护总局, 国家经济贸易委员会, 科学技术部. 燃煤SO₂排放污染防治技术政策. 2002]
- 3 Barbera J J, Metzger A, Wolf M. Sulfites, thiosulfates, and dithionites. In: Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. Weinheim: Wiley-VCH, 2012
- 4 China National Chemical Information Center. Development Status and Market Forecast Report of the Insurance Powder Industry (in Chinese). 2010 [中国化工信息中心. 保险粉产业发展现状及市场发展预测报告. 2010]
- 5 Zhang X N. Sodium dithionite. Synlett, 2011, 13: 1947–1948
- 6 Jasinski S M. Mineral Yearbook 2007: Bromine. United States Geological Survey. Retrieved 2008-09-03
- 7 Mills J F. Bromine. In: Ullmann's Encyclopedia of Chemical Technology. Weinheim: Wiley-VCH Verlag, 2002
- 8 Bartowsky E J, Costello P J, Villa A, et al. The chemical and sensorial effects of lysozyme addition to red and white wines over six months' cellar storage. Aust J Grape Wine Res, 2004, 10: 143–150
- 9 Ribereau-Gayon P, Dubourdieu D, Doneche B, et al. Handbook of Enology: The Microbiology of Wine and Vinifications, 2nd ed. Chichester: Wiley, 2006
- 10 Oliveira C M, Ferreira A C S, De Freitas V, et al. Oxidation mechanisms occurring in wines. Food Res Int, 2011, 44: 1115–1126
- 11 Guerrero R F, Cantos-Villar E. Demonstrating the efficiency of sulphur dioxide replacements in wine: A parameter review. Trends Food Sci Technol, 2015, 42: 27–43
- 12 World Health Organization. Air Quality Guidelines (Global Update) (in Chinese). 2005 [世界卫生组织. 空气质量准则. 2005]
- 13 Shah P S, Balkhair T. Air pollution and birth outcomes: A systematic review. Environ Int, 2011, 37: 498–516
- 14 Wang X B, Jin H F, Tang C S, et al. The biological effect of endogenous sulfur dioxide in the cardiovascular system. Eur J Pharmacol, 2011, 670: 1–6
- 15 Liu D, Huang Y, Bu D, et al. Sulfur dioxide inhibits vascular smooth muscle cell proliferation via suppressing the Erk/MAP kinase pathway mediated by cAMP/PKA signaling. Cell Death Dis, 2014, 5: e1251
- 16 Tian H. Advances in the study on endogenous sulfur dioxide in the cardiovascular system. Chin Med J, 2014, 127: 3803–3807
- 17 Li Z Y, Wang Y H, Yu P T, et al. Influence of limestone powder doses on fine root growth of seriously damaged forests of Pinus massoniana in the acid rain region of Chongqing, China (in Chinese). Acta Ecol Sin, 2011, 31: 1460–1470 [李志勇, 王彦辉, 于澎涛, 等. 石灰石粉施用剂量对重庆酸雨区受害马尾松林细根生长的影响. 生态学报, 2011, 31: 1460–1470]
- 18 China Environmental Status Bulletin. 2010. 中国环境状况公报. 2010年 (http://www.zhb.gov.cn/gkml/hbb/qt/201301/t20130109_244898.htm).
- 19 Canfield D E, Raiswell R. The evolution of the sulfur cycle. Am J Sci, 1999, 299: 69–723
- 20 Brimblecombe P, Hammer C, Rodhe H, et al. Human influences on the sulphur cycle. In: Brimblecombe P, Lein A Y, eds. Evolution of the Global Biogeochemical Sulphur Cycle. New York: Wiley, 1989. 77–121
- 21 Ilardi E A, Vitaku E, Njardarson J T. Data-mining for sulfur and fluorine: An Evaluation of pharmaceuticals to reveal opportunities for drug design and discovery. J Med Chem, 2014, 57: 2832–2842

- 22 Smith B R, Eastman C M, Nijardarson J T. Beyond C, H, O, and N! Analysis of the elemental composition of U.S. FDA approved drug architectures. *J Med Chem*, 2014, 57: 9764–9773
- 23 Scott K A, Njardarson J T. Analysis of US FDA drugs containing sulfur atoms. *Topics Curr Chem*, 2018, 376: 5
- 24 Yasuo I, Kazunari O, Shigeyuki I, et al. Synthesis of novel herbicidal sulfonylurea compounds with imidazo [1,2-*a*] pyridine moiety. *J Pestic Sci*, 1993, 18: 175–182
- 25 Barbarella G, Favaretto L, Zanelli A, et al. V-Shaped thiophene-based oligomers with improved electroluminescence properties. *Adv Funct Mater*, 2005, 15: 664–670
- 26 Cunningham T P, Cooper D L, Gerratt J, et al. Chemical bonding in oxofluorides of hypercoordinatesulfur. *J Chem Soc Faraday Trans*, 1997, 93: 2247–2254
- 27 Müller H. Sulfur Dioxide. In: *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Weinheim: Wiley-VCH, 2005
- 28 Meerwein H, Dittmar G, Göllner R, et al. Verfahren zur herstellung aromatischer sulfonsäurechloride, eine neue modifikation der sandmeyerschen reaktion. *Chem Ber*, 1957, 90: 841–853
- 29 Hoffman R V. *m*-Trifluoromethylbenzenesulfonyl chloride. *Org Synth*, 1981, 60: 121–125
- 30 Malet-Sanz L, Madrzak J, Ley S V, et al. Preparation of arylsulfonyl chlorides by chlorosulfonylation of *in situ* generated diazonium salts using a continuous flow reactor. *Org Biomol Chem*, 2010, 8: 5324–5332
- 31 Li W, Beller M, Wu X F. Catalytic conversion of aryl triazenes into aryl sulfonamides using sulfur dioxide as the sulfonyl source. *Chem Commun*, 2014, 50: 9513–9516
- 32 Santos P S, Mello M T S. The Raman spectra of some molecular complexes of 1-azabicyclo [2.2.2] octane and 1,4-diazabicyclo [2.2.2] octane. *J Mol Struct*, 1988, 178: 121–133
- 33 Nguyen B, Emmett E J, Willis M C. Palladium-catalyzed aminosulfonylation of aryl halides. *J Am Chem Soc*, 2010, 132: 16372–16373
- 34 Woolven H, González-Rodríguez C, Marco I, et al. DABCO-bis(sulfur dioxide), DABSO, as a convenient source of sulfur dioxide for organic synthesis: Utility in sulfonamide and sulfamide preparation. *Org Lett*, 2011, 13: 4876–4878
- 35 Deeming A S, Russell C J, Willis M C. Combining organometallic reagents, the sulfur dioxide surrogate DABSO, and amines: A one-pot preparation of sulfonamides, amenable to array synthesis. *Angew Chem Int Ed*, 2015, 54: 1168–1171
- 36 Emmett E J, Willis M C. The development and application of sulfur dioxide surrogates in synthetic organic chemistry. *Asian J Org Chem*, 2015, 4: 602–611
- 37 Deeming Alex S, Willis M C. eEROS, *Encyclopedia of Reagents for Organic Synthesis*. Oxford: John Wiley & Sons, 2016. 1–4
- 38 Davies A T, Curto J M, Bagley S W, et al. One-pot palladium-catalyzed synthesis of sulfonyl fluorides from aryl bromides. *Chem Sci*, 2017, 8: 1233–1237
- 39 Chen Y, Willis M C. Copper(I)-catalyzed sulfonylative Suzuki-Miyaura cross-coupling. *Chem Sci*, 2017, 8: 3249–3253
- 40 Zheng D, Wu J. *Sulfur Dioxide Insertion Reactions for Organic Synthesis*. Singapore: Springer, 2017. 11–77
- 41 Ye S, Wu J. A palladium-catalyzed three-component coupling of arylboronic acids, sulfur dioxide and hydrazines. *Chem Commun*, 2012, 48: 7753–7755
- 42 Zheng D, An Y, Li Z, et al. Metal-free aminosulfonylation of aryldiazonium tetrafluoroborates with DABCO·(SO₂)₂ and hydrazines. *Angew Chem Int Ed*, 2014, 53: 2451–2454
- 43 Liu G, Fan C, Wu J. Fixation of sulfur dioxide into small molecules. *Org Biomol Chem*, 2015, 13: 1592–1599
- 44 Zheng D, An Y, Li Z, et al. Generation of sulfonyl radicals from aryldiazonium tetrafluoroborates and sulfur dioxide: The synthesis of 3-sulfonated coumarins. *Angew Chem Int Ed*, 2016, 55: 11925–11929
- 45 Zheng D, Mao R, Li Z, et al. A copper(I)-catalyzed three-component reaction of triethoxysilanes, sulfur dioxide, and alkyl halides. *Org Chem Front*, 2016, 3: 359–363
- 46 Li Y, Zheng D, Li Z, et al. Generation of *N*-aminosulfonamides via a photoinduced fixation of sulfur dioxide into aryl/alkyl halides. *Org Chem Front*, 2016, 3: 574–578
- 47 Xia H, An Y, Zeng X, et al. Palladium-catalyzed direct sulfonylation of C–H bonds with the insertion of sulfur dioxide. *Chem Commun*, 2017, 53: 12548–12551
- 48 Qiu G, Zhou K, Gao L, et al. Insertion of sulfur dioxide via a radical process: An efficient route to sulfonyl compounds. *Org Chem Front*, 2018, 5: 691–705
- 49 Liu F, Wang J Y, Zhou P, et al. Merging 2+2 cycloaddition with radical 1,4-addition: Metal-free access to functionalized cyclobutaa-naphthalen-4-ols. *Angew Chem Int Ed*, 2017, 56: 15570–15574
- 50 Sun D, Yin K, Zhang R. Visible-light-induced multicomponent cascade cycloaddition involving *N*-propargyl aromatic amines, diaryliodonium salts and sulfur dioxide: Rapid access to 3-arylsulfonylquinolines. *Chem Commun*, 2018, 54: 1335–1338

- 51 Hofman K, Liu N W, Manolikakes G. Radicals and sulfur dioxide: A versatile combination for the construction of sulfonyl-group containing molecules. *Chem Eur J*, 2018, doi: 10.1002/chem.201705470
- 52 Aziz J, Messaoudi S, Alami M, et al. Sulfinates derivatives: Dual and versatile partners in organic synthesis. *Org Biomol Chem*, 2014, 12: 9743–9759
- 53 Ye S, Wu J. A palladium-catalyzed reaction of aryl halides, potassium metabisulfite, and hydrazines. *Chem Commun*, 2012, 48: 10037–10039
- 54 Shavnya A, Coffey S B, Smith A C, et al. Palladium-catalyzed sulfinations of aryl and heteroaryl halides: Direct access to sulfones and sulfonamides. *Org Lett*, 2013, 15: 6226–6229
- 55 Johnson M W, Bagley S W, Mankad N P, et al. Application of fundamental organometallic chemistry to the development of a gold-catalyzed synthesis of sulfinates derivatives. *Angew Chem Int Ed*, 2014, 53: 4404–4407
- 56 Shavnya A, Hesp K D, Mascitti V, et al. Palladium-catalyzed synthesis of (hetero)aryl alkyl sulfones from (hetero)aryl boronic acids, unactivated alkyl halides, and potassium metabisulfite. *Angew Chem Int Ed*, 2015, 54: 13571–13575
- 57 Wang M, Chen S, Jiang X. Construction of functionalized annulated sulfone via SO_2/I exchange of cyclic diaryliodonium salts. *Org Lett*, 2017, 19: 4916–4919

Summary for “二氧化硫的循环与再利用”

The recycling of sulfur dioxide

Ming Wang¹ & Xuefeng Jiang^{1,2*}¹ Shanghai Key Laboratory of Green Chemistry and Chemical Process, School of Chemistry and Molecular Engineering, East China Normal University, Shanghai 200062, China;² State Key Laboratory of Organometallic Chemistry, Shanghai Institute of Organic Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200032, China

* Corresponding author, E-mail: xfjiang@chem.ecnu.edu.cn

Sulfur-containing compounds are commonly found in important fossil fuels, such as coal and petroleum etc. Therefore, in the process of utilizing these energy sources, we will inevitably produce a large amount of sulfur dioxide gas. According to statistics, the annual emission of sulphur dioxide is 1.5 billion tons worldwide. Sulfur dioxide is one of the four core pollutants in air (nitrogen dioxide, ozone and solid particles are other three core pollutants), its content in the air directly affects the ecological environment and human health. Meanwhile, sulfur dioxide is widely used as food additives, bleaching agents and other chemical raw materials, and this usage accounts is only 1.6% of its emissions. Sulfonyl-containing compounds exist widely in the drug and organic photoelectric material molecules. How to convert harmful sulfur dioxide into useful chemical products has become a scientific problem demanding prompt solution. In 1957, Meerwein et al. developed the synthesis of arylsulfonyl chlorides from aryl diazonium salts and SO₂ gas in the presence of a catalytic amount of CuCl. Afterwards, some CuCl-catalyzed strategies were developed and applied to preparations of aryl sulfonyl chlorides from different organometallic reagent and SO₂ gas. Sulfur dioxide, as a toxic gas, is not easy to handle and store in the process of its use. Therefore, the development of sulfur dioxide gas surrogates has become an important research direction in organic chemistry. In 2010, the Willis' group employed the known complex DABSO·DABCO·(SO₂)₂ (DABCO=1,4-diazabicyclo [2.2.2] octane) to synthesize aryl *N*-aminosulfonamides via the palladium-catalyzed three-component coupling of aryl iodides, hydrazines and DABSO. Subsequently, the Wu group described a palladium-catalyzed three-component coupling of arylboronic acids, DABSO and hydrazines in the presence of dioxygen. Inorganic sulfites also can be used as the source of sulfur dioxide. In 2012, the Wu's group disclosed a palladium-catalyzed coupling of aryl halides, potassium metabisulfite (K₂S₂O₅), and hydrazines for the synthesis of aryl *N*-aminosulfonamides. The Toste group developed a gold(I)-catalyzed sulfination of aryl boronic acids via the three-component coupling of aryl boronic acids, potassium metabisulfite and alkyl bromides. Shavnya et al. explored the palladium-catalyzed one-step synthesis of (hetero)aryl-alkyl sulfones via the three-component coupling of (hetero)arylboronic acids, potassium metabisulfite, and unactivated or activated alkylhalides. In 2017, our group reported a straightforward sulfur dioxide-iodine exchange protocol for the construction of diarylannulated sulfone employing the readily available inorganic sodium metabisulfite as a safe and convenient sulfur dioxide surrogate. Some structural novel π -conjugated molecules, which give great potentials as organic light emitting diodes (OLEDs) materials molecules, were successfully established through our strategy. Despite the great attention of direct introduction of sulfur dioxide into organic frameworks have been paid, there is still necessary to develop more stable, green, cheap and easy to handle sulfur dioxide surrogates.

sulfur dioxide, DABSO, potassium metabisulfite, sodium metabisulfite

doi: 10.1360/N972018-00606