

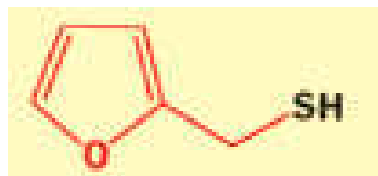
# Сероорганические соединения.

## Лекция 1

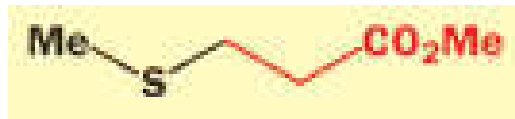
«sulfur».

# Сера – противоречивый элемент!

## 1. Запах!?

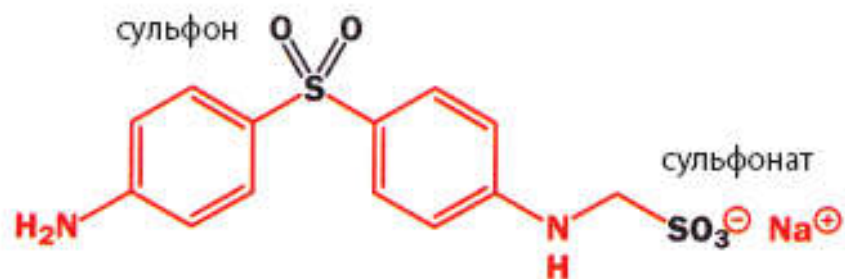


Запах и вкус кофе



Запах и вкус ананаса

# Лекарства



дапсон – водорастворимое пролекарство от проказы



глутатион: антиоксидант



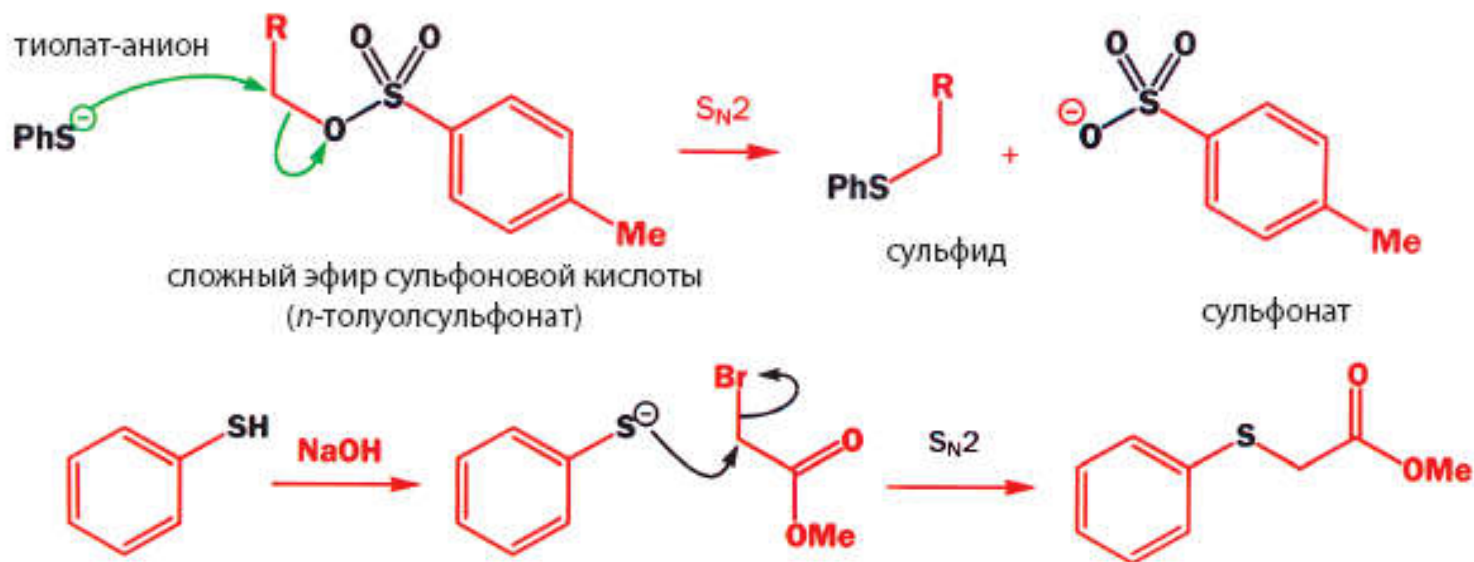
пироксикам (Pfizer) или фелден



семейство пенициллиновых антибиотиков

# Общий курс органической химии (вспомним 3 курс!)

## 1. S<sub>N</sub>2-замещение



Не по карбонильной группе!  
Не основание!

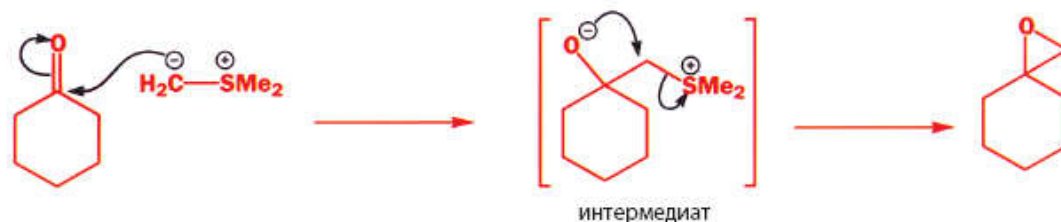
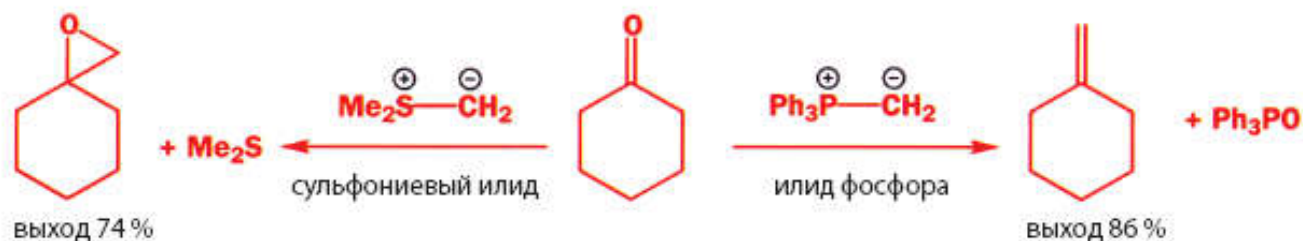
- Тиолы (RSH) – более сильные кислоты, чем спирты (ROH), но соединения серы – лучшие нуклеофилы по отношению к насыщенным углеродным атомам, чем соединения кислорода (S<sub>N</sub>2).

## 2. Серные илиды – синтез эпоксидов

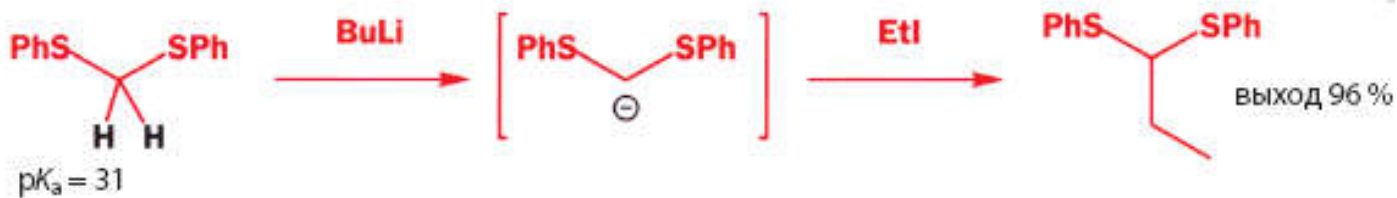


Наиболее важные моменты в химии сульфониевых солей следующие.

1. Сульфониевые соли являются электрофилами: при нуклеофильном замещении уходящей группой будет нейтральный сульфид.
2. Сульфониевые соли можно депротонировать с образованием сульфониевых илидов (илидов серы).

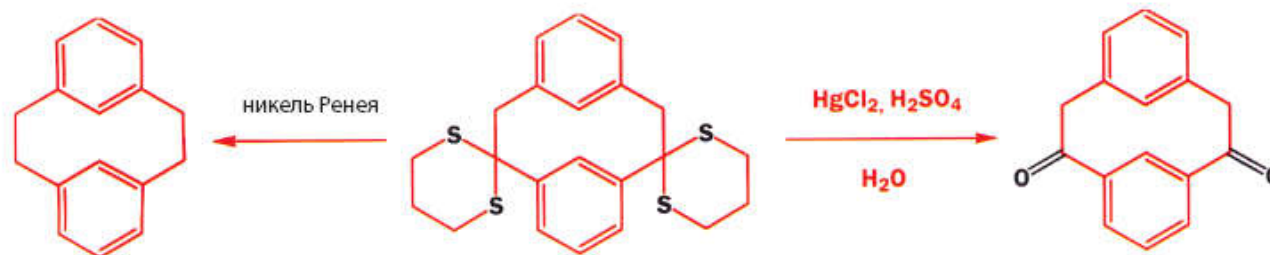
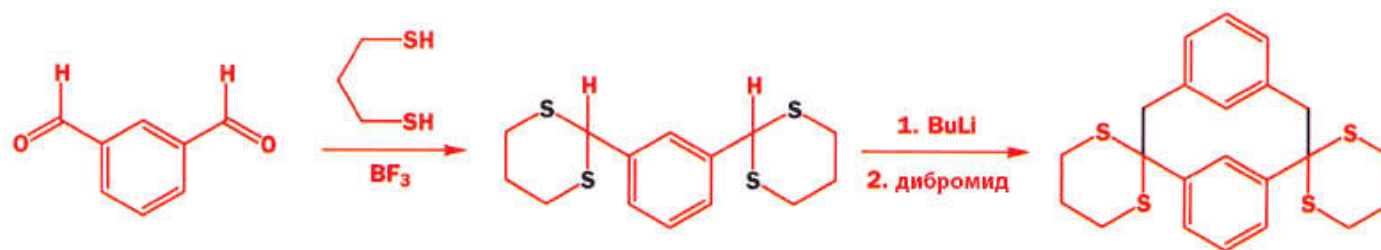


### 3. Тиацетали

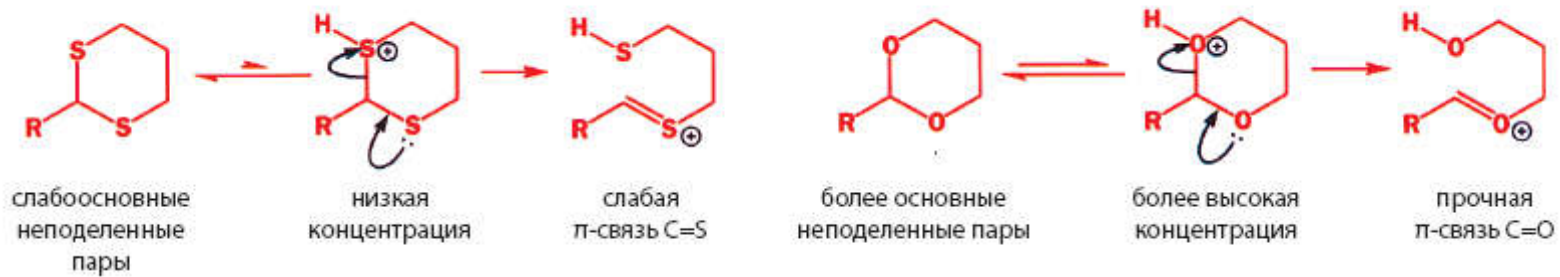
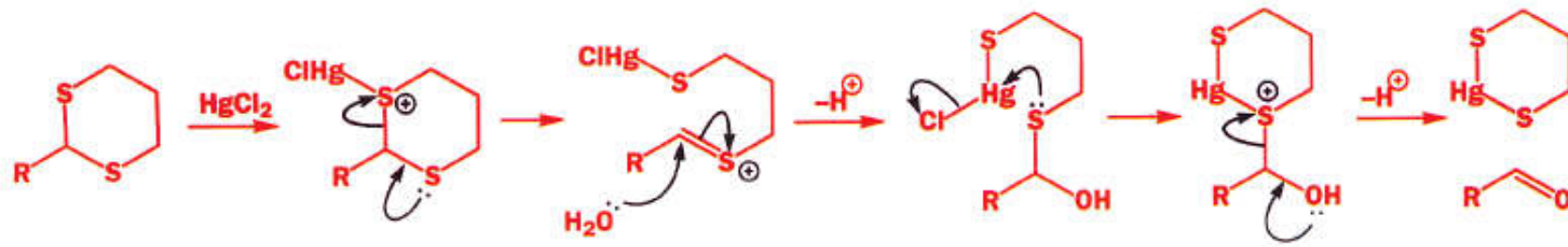


«Умполунг»

### 3. Тиацетали. Пример



## Гидролиз тиоацеталей. Механизм.



Сера мягкая, кислород жесткий!

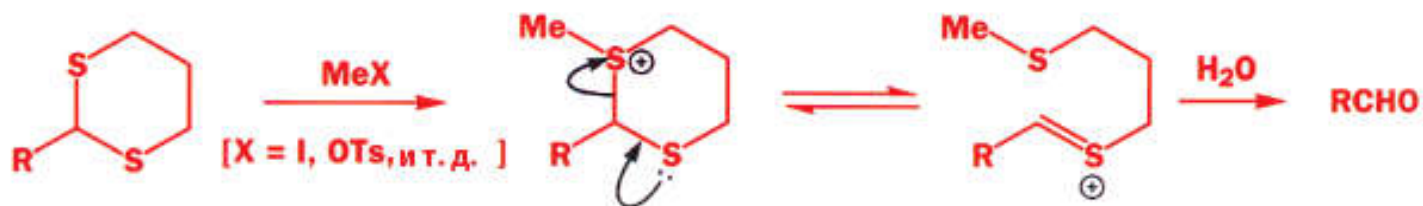


# Гидролиз тиоацеталей. Альтернативы.

## 1. Окисление (вводим жесткий атом)



## 2. Алкилирование (делаем серу заряженной)



# Основные сведения о сере

**Таблица 46.1.** Сера в периодической таблице  
(электроотрицательность)

C	N	O	F
(2,5)	(3,0)	(3,5)	(4,0)
Si	P	S	Cl
(1,8)	(2,1)	(2,5)	(3,0)

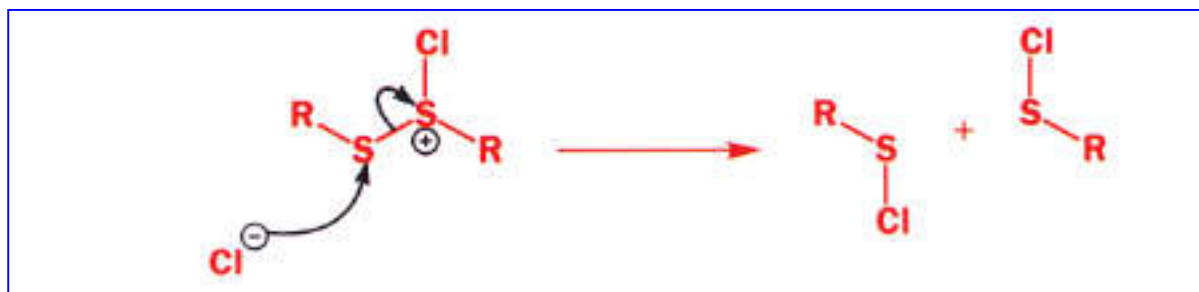
**Таблица 46.2.** Энергии связей, кДж/моль

	X=C	X=H	X=F	X=S
C-X	376	418	452	362
S-X	362	346	384	301

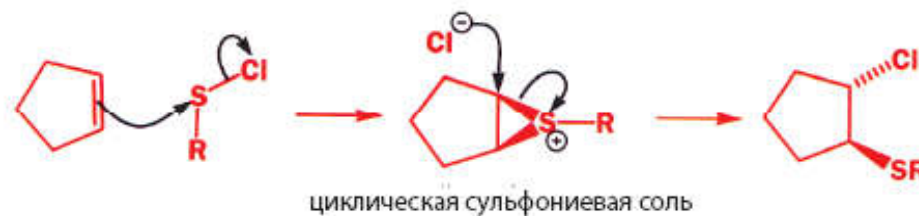
# Особенности серы

- Три степени окисления S(II), S(IV), S(VI) – **ср. с O**
- Электроотрицательность близка к углероду – **ср. связи C=S и C=O**
- Соединения со связью S-S и S-Hal устойчивы – **ср. с O-O и O-Hal**
- **Сера – и электрофил, и нуклеофил!**
- Сера стабилизирует анион в соседнем положении
- Сера стабилизирует катион в соседнем положении

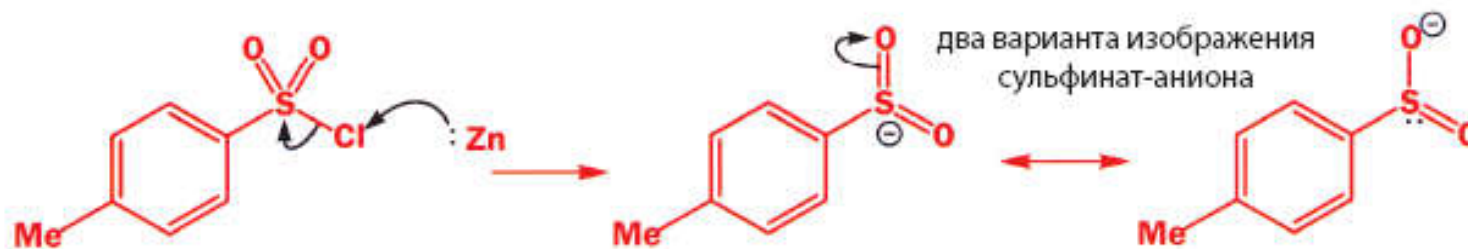
# Сера(II) – и электрофил, и нуклеофил!



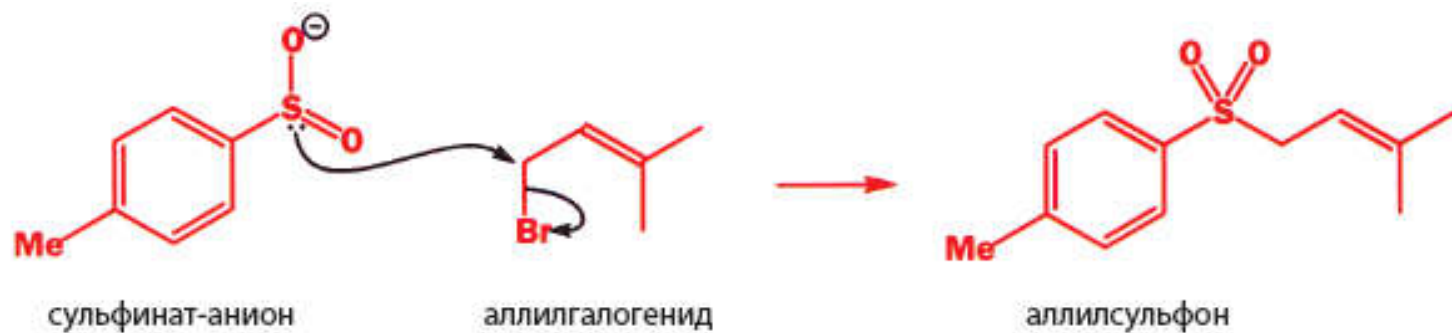
**Электрофил:**



# Сера(IV) – хороший нуклеофил!



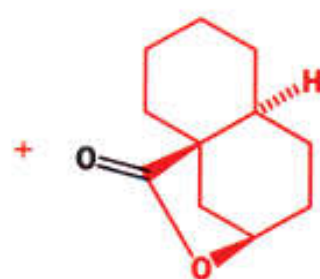
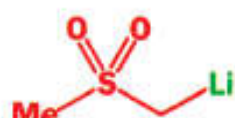
Амбидентный нуклеофил!



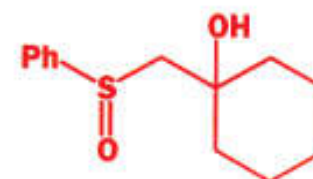
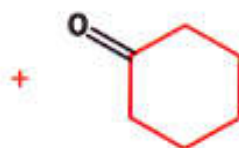
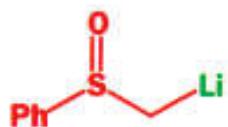
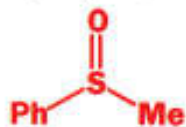
S<sub>N</sub>2

# Сера стабилизирует анионный центр на соседнем атоме углерода!

сульфоны



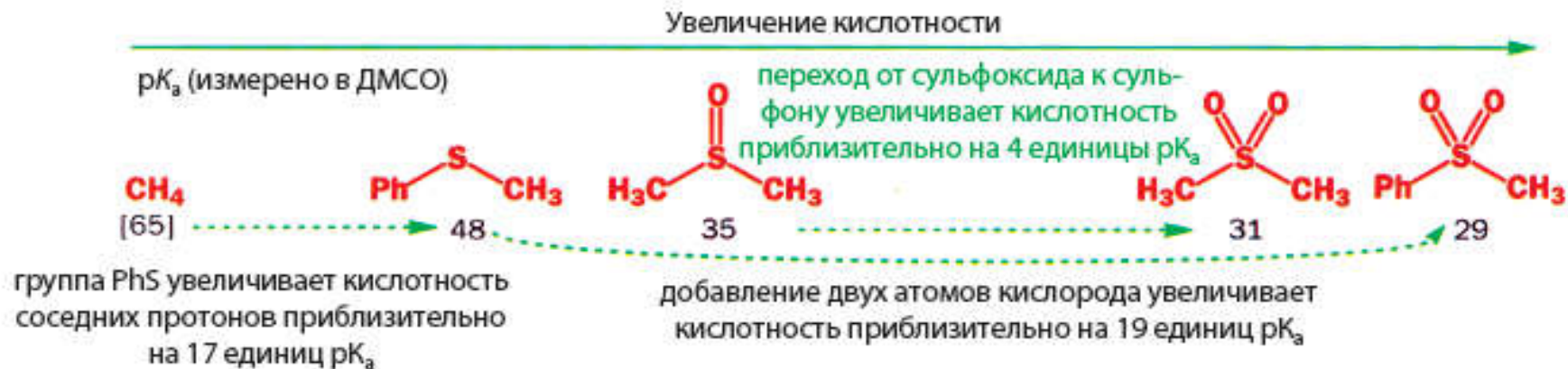
сульфоксиды



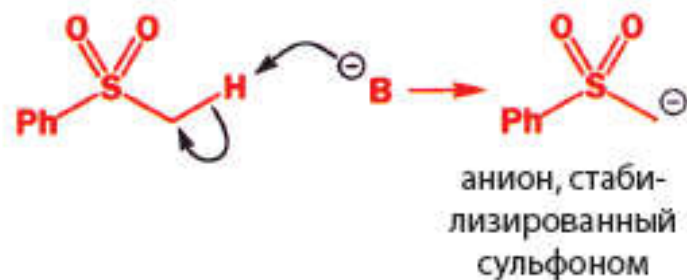
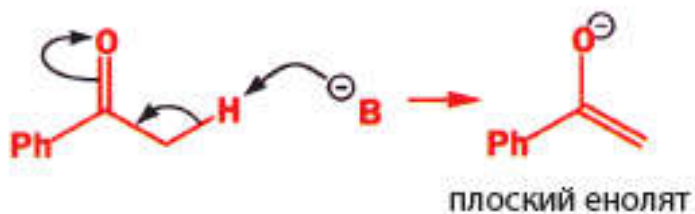
сульфиды



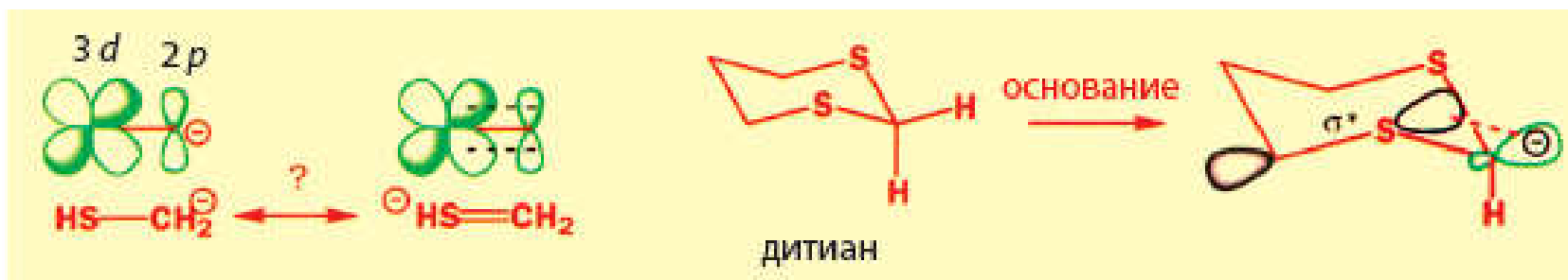
# Анионы, стабилизированные серой



Анионы из сульфонов - плоские,  
Из сульфоксидов и сульфидов – пирамидальные



# Объяснение стабилизации аниона ( $S(II)$ )

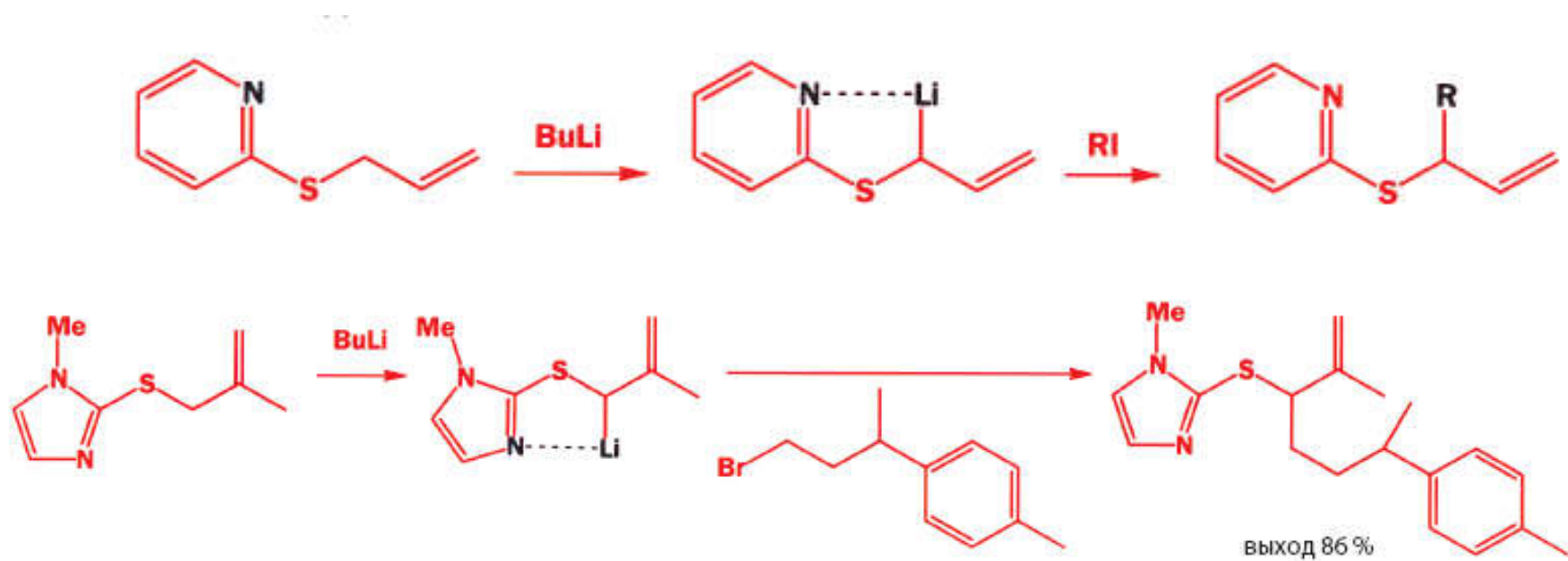




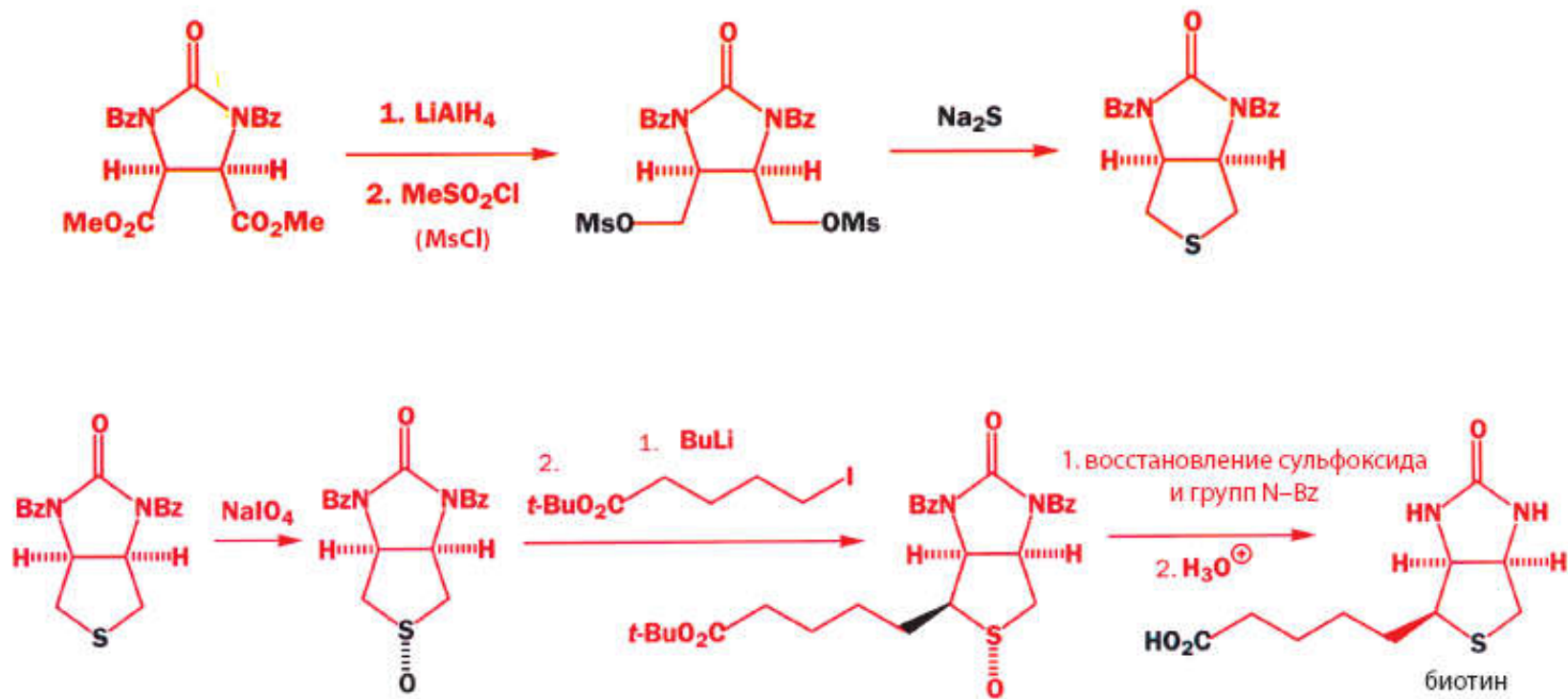
## Анионы аллилсульфидов S(II)



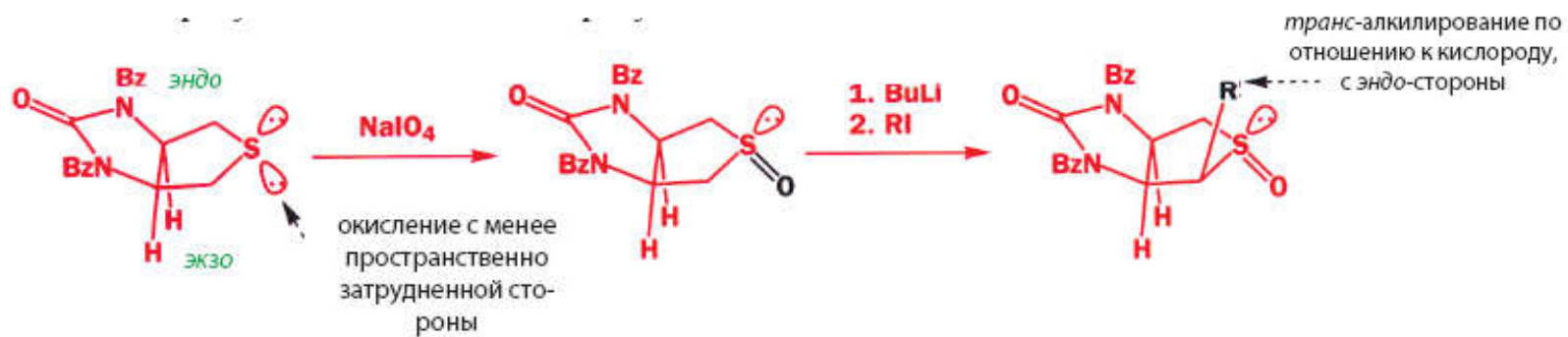
Но:



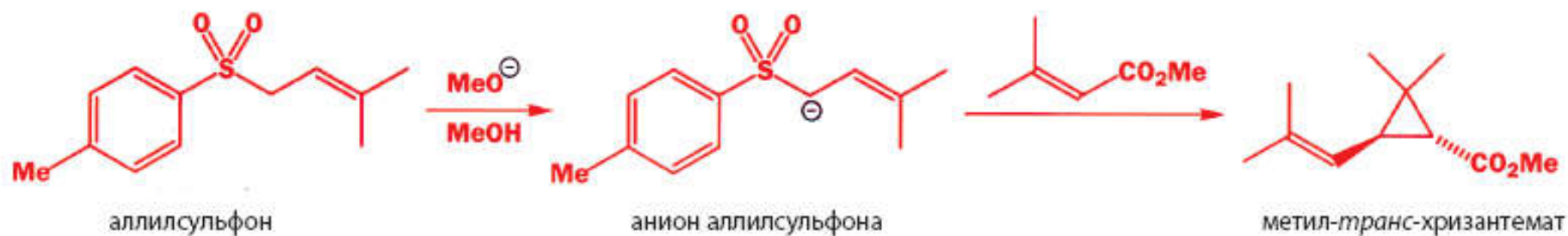
# Анионы, стабилизированные сульфоксидом (S(IV)), в синтезе. Синтез биотина.



# Стереохимия

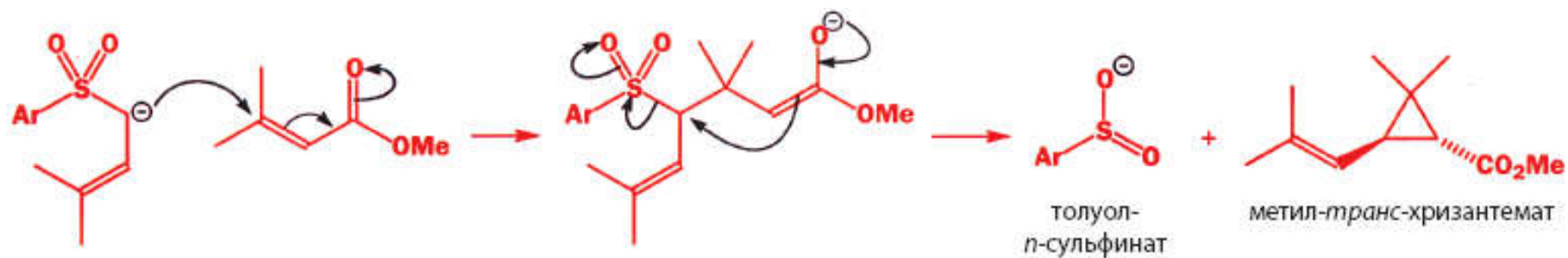


## Анионы аллисульфонов (S(VI))

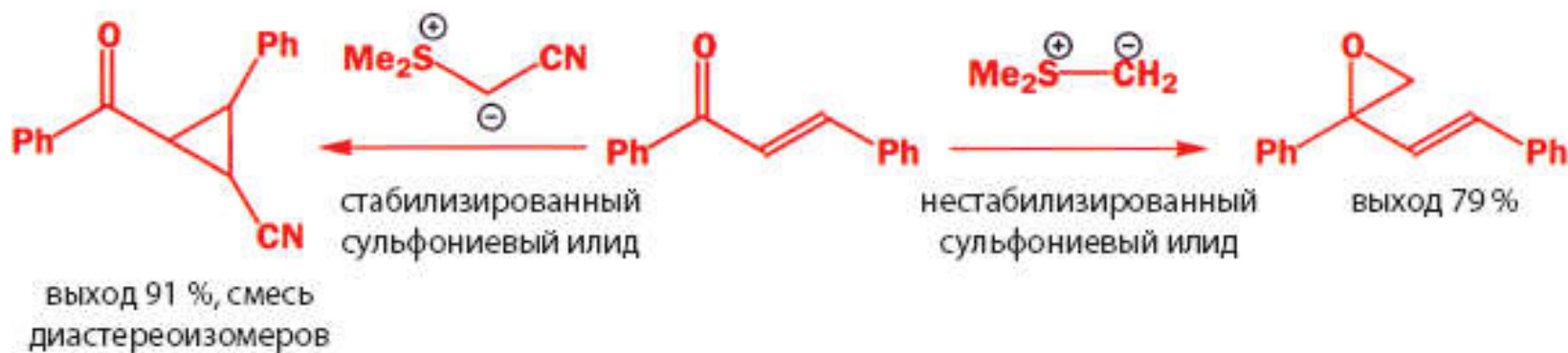


### Особенности:

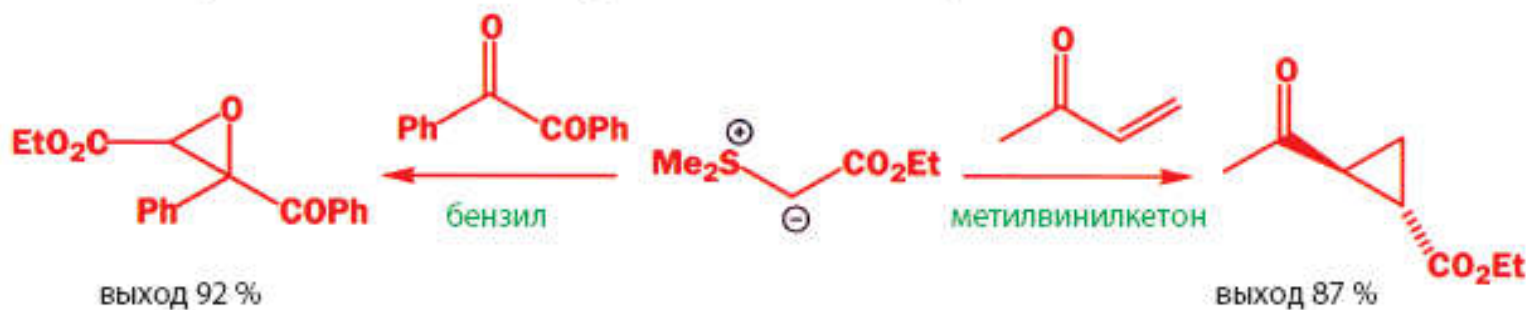
1. Один продукт – нет необходимости в хелатировании.
2. Более слабое основание!



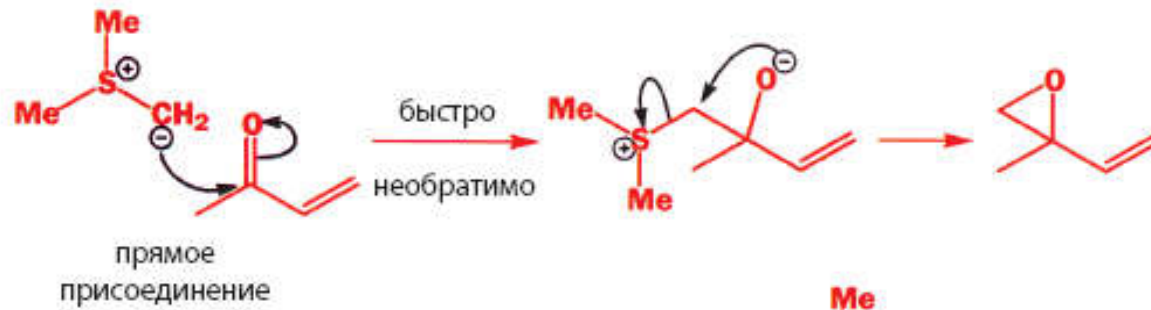
## Стабилизированные и нестабилизированные сульфониевые илidy (разная региоселективность!)



Стабилизированный иlid:



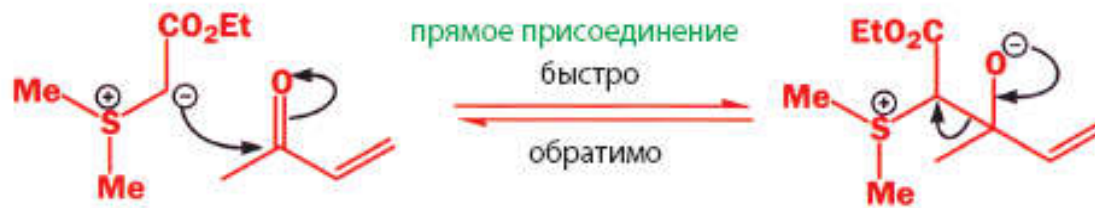
# Объяснение:



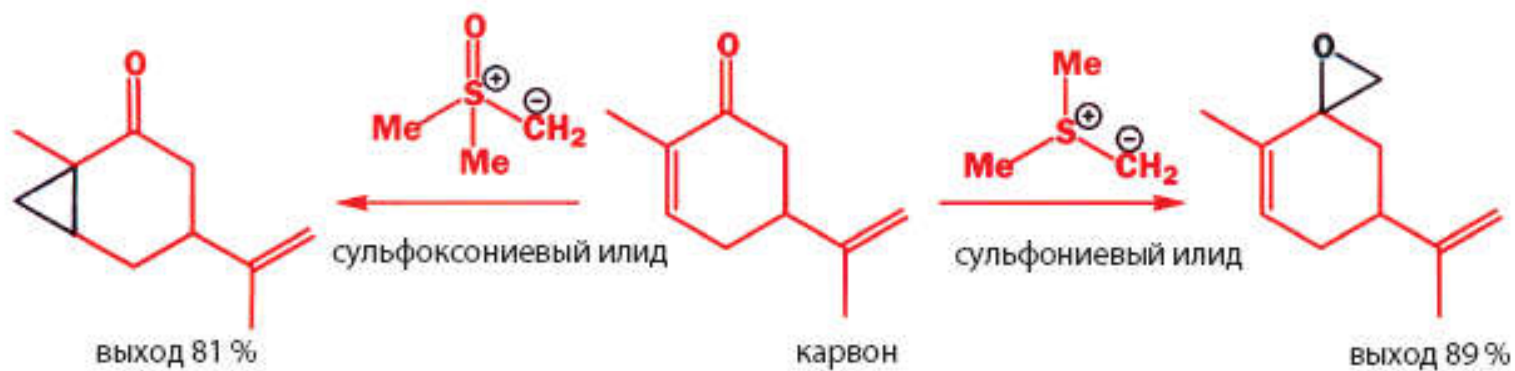
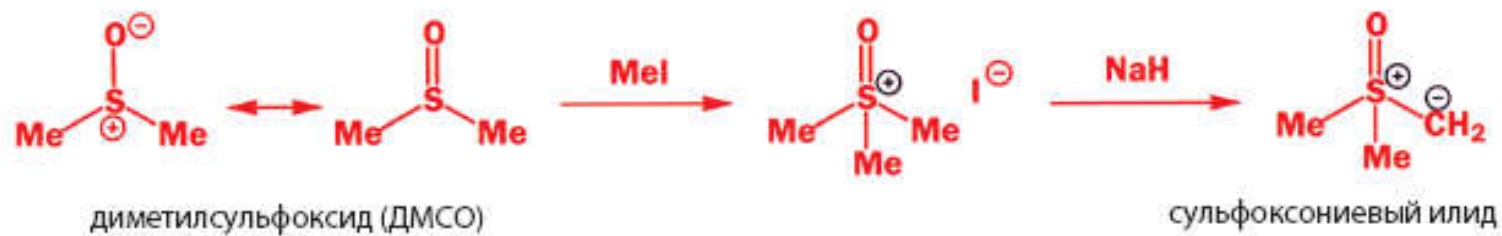
КИНЕТИЧЕСКИЙ



Термодинамический

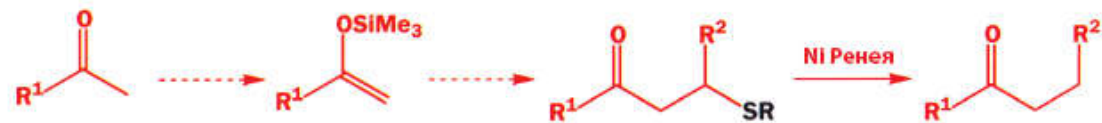
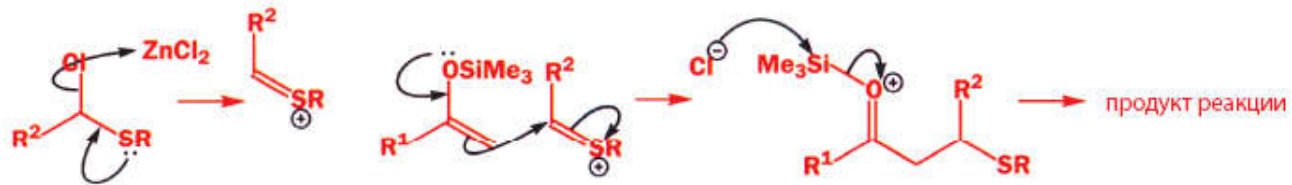
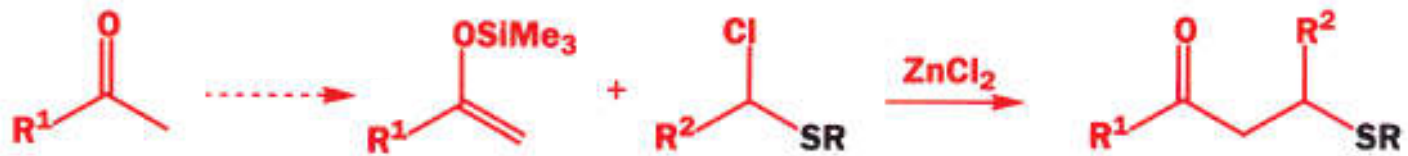


## Сульфоксониевые илиды («стабилизированные»)



Циклопропан, а не эпоксид!

# А теперь – стабилизация катионов серой

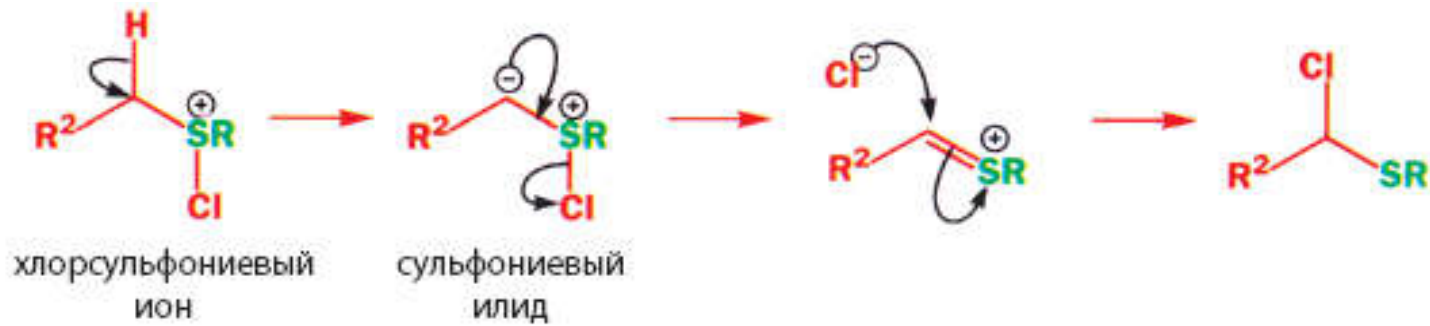




А как получить α-хлорсульфид?



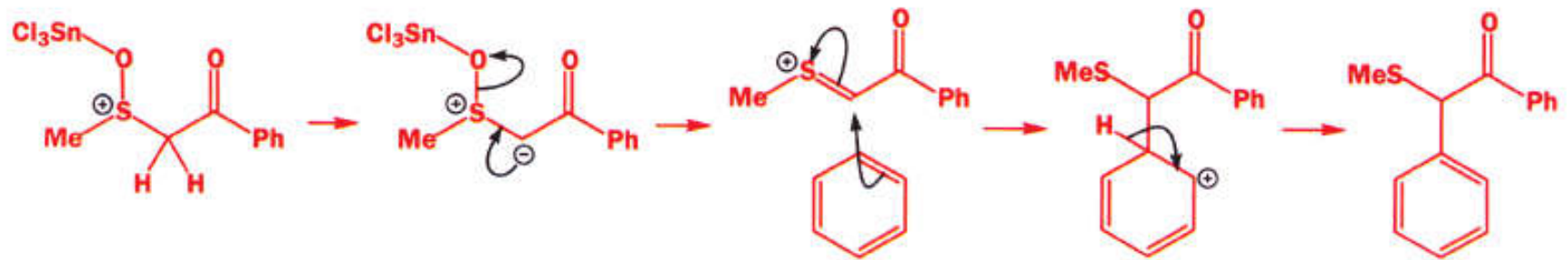
# Перегруппировка Пуммерера



Другой вариант («классический»):



# Использование в синтезе



# Стабилизация катиона в $\beta$ -положении: реакции с нуклеофильным содействием серы

1. Иприт

2.



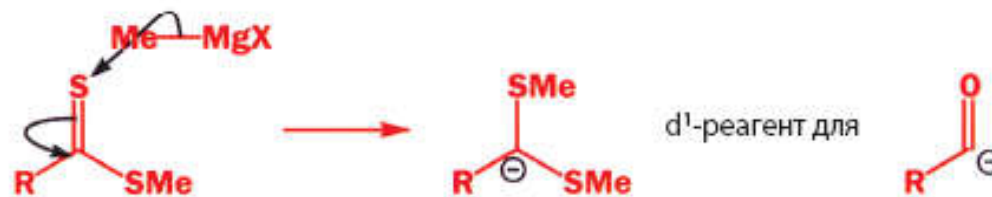
# Особенности серы

- Три степени окисления S(II), S(IV), S(VI)
- Электроотрицательность близка к углероду
- Соединения со связью S-S и S-Hal устойчивы
- Сера – и электрофил, и нуклеофил!
- Сера стабилизирует анион в соседнем положении
- Сера стабилизирует катион в соседнем положении

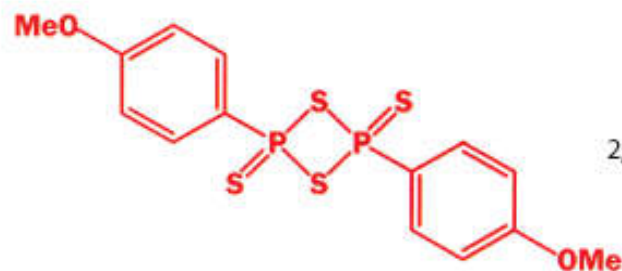
# Тиокарбонильные соединения

Тиоальдегиды и тиокетоны – неустойчивы!

Производные  
тиокислот более  
устойчивы!



# Тиоамиды



реагент Лауссона  
2,4-бис(4-метоксифенил)-1,3-дитиа-  
2,4-фосфетан-2,4-дисульфид

