

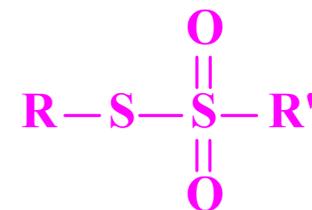
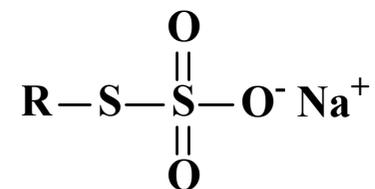
# Сероорганические соединения. Лекция 4.



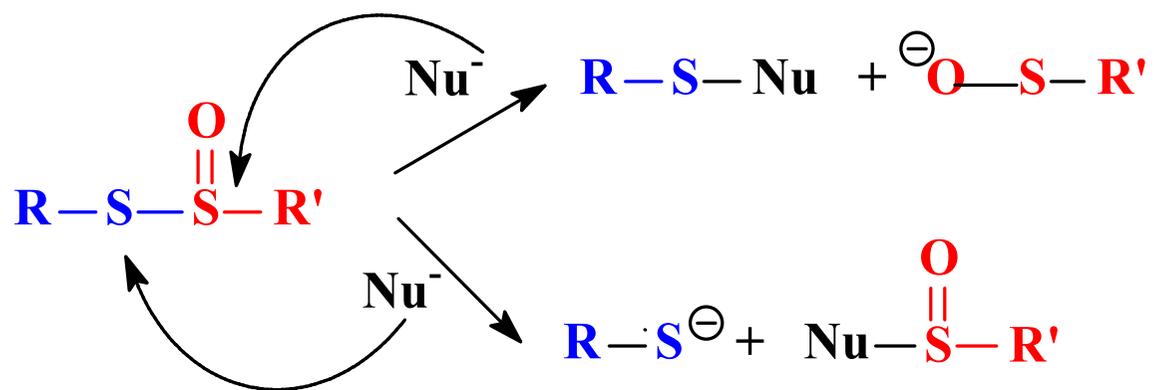
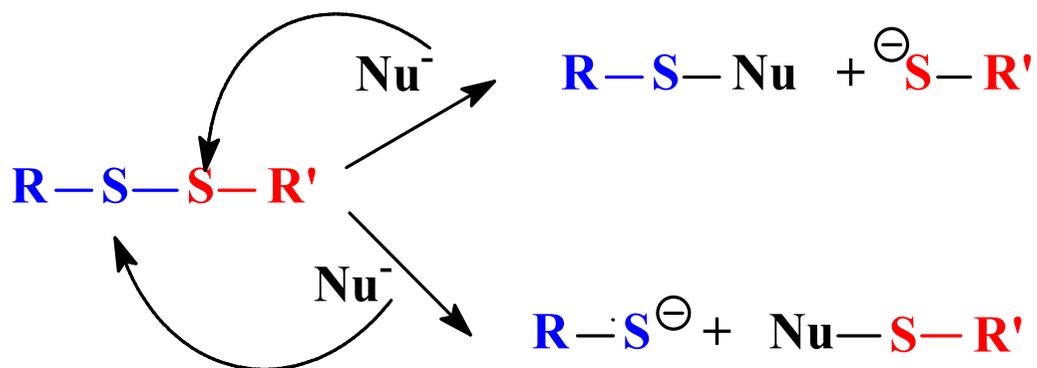
В организме взрослого человека находится приблизительно 140 – 150 г серы.

# Соединения со связью S-S

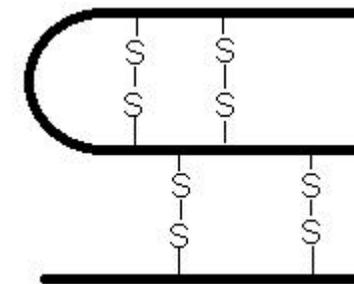
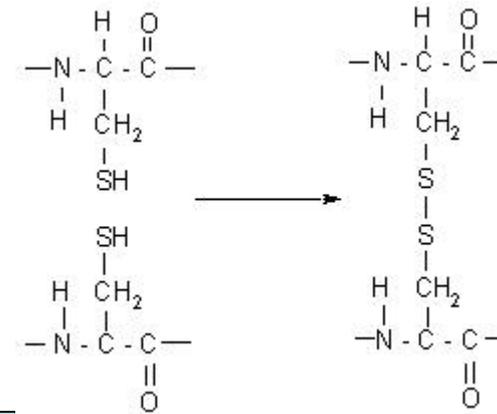
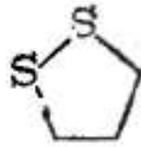
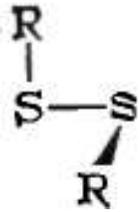
- Дисульфиды
- Три- и полисульфиды
- Тио(л)сульфинаты
- Тио(л)сульфонаты
- Соли Бунте



Общая проблема: **какой из атомов S** будет атаковаться **электрофилом** или **нуклеофилом**?



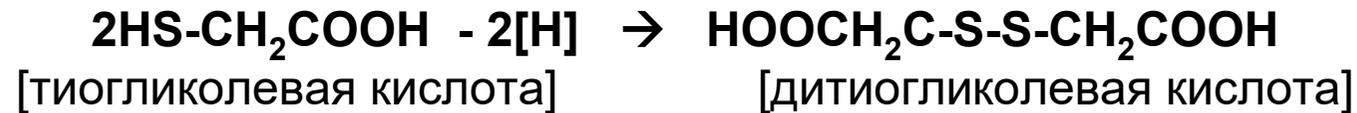
# Дисульфиды



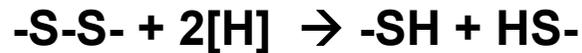
Тиол-дисульфидная система –  
разрыв и образование S-S связей  
в белках

## Химическая завивка волос (факультативно)

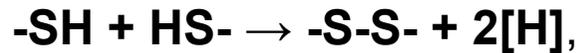
Наиболее распространенные препараты для химической завивки изготавливают на основе тиогликолевой кислоты. Она разрывает дисульфидные мостики в молекулах кератина за счет реакции восстановления:



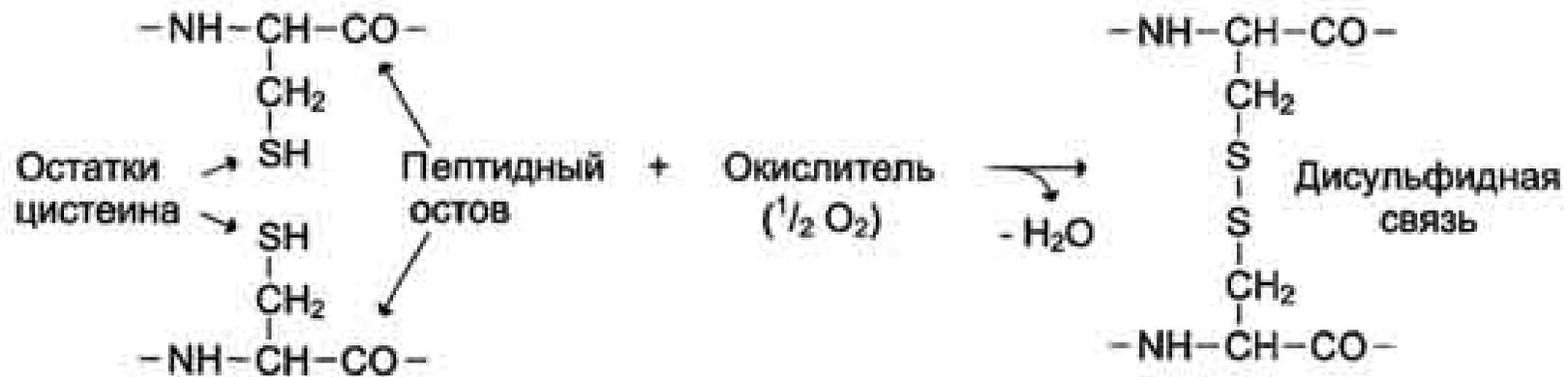
Освобождающийся водород присоединяется по дисульфидным мостикам кератина, разрывая связь **S-S**:



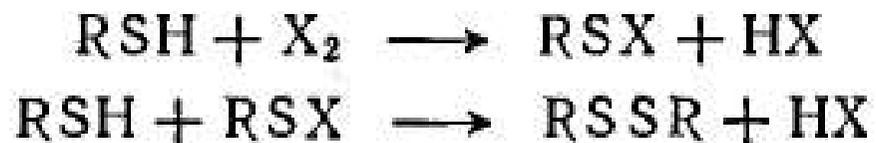
При последующей обработке окислителем - перекисью водорода ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) дисульфидные мостики восстанавливаются:



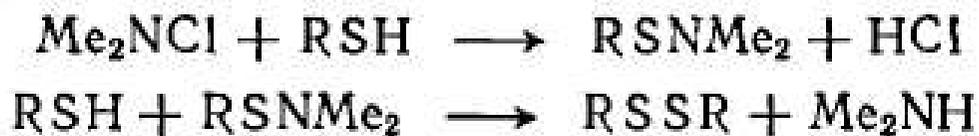
## Дисульфиды. Получение.



## Дисульфиды. Получение.

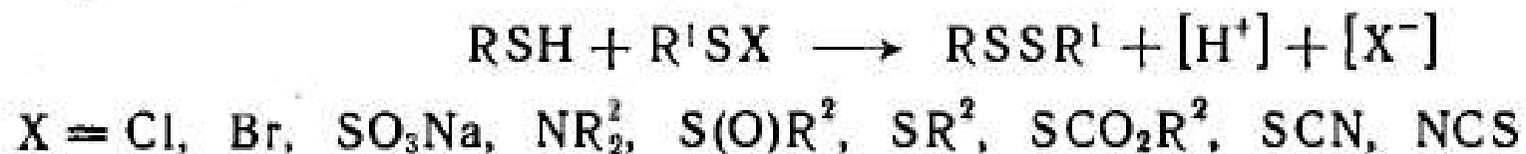


$\text{X} = \text{Hal}$  - Ср.:  $\text{S}_\text{N}2$ !  
(« $\text{S}_\text{N}2$ » при сере)



S-нуклеофил S-электрофил

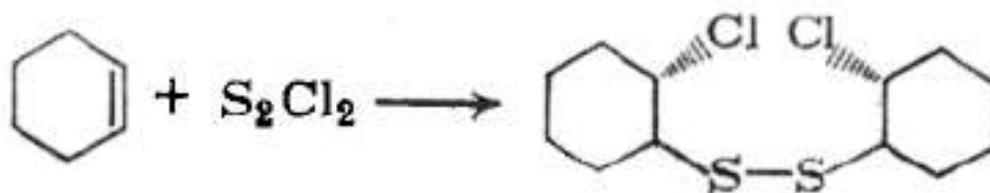
$\text{R}_3\text{C-NMe}_2$  - Ср.:  $\text{S}_\text{N}2$  и  $\text{NMe}_2$   
как уходящая группа!



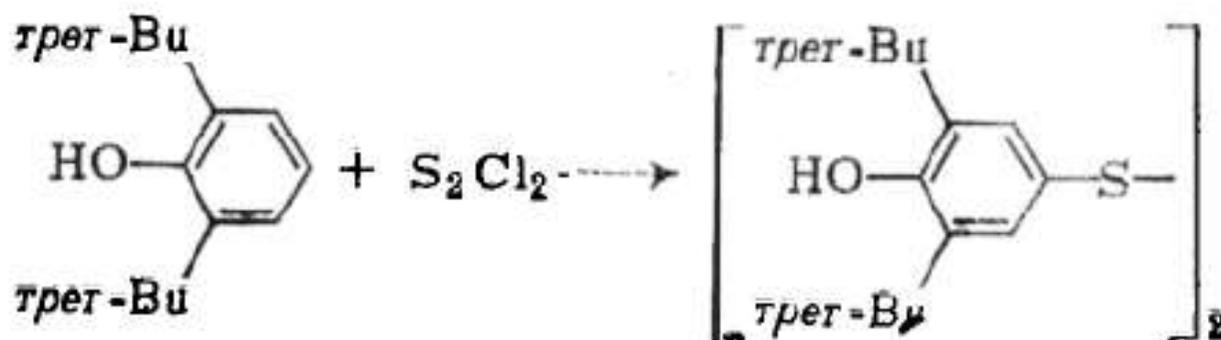
А также моно- и трисульфиды!

«Настоящий»  $\text{S}_\text{N}2$  в  
алкилгалогенидах

# Дисульфиды. Получение.



AdE



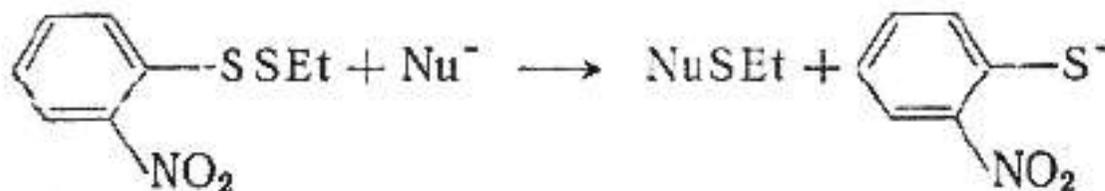
$S_EAr$

# Дисульфиды. Реакции с нуклеофилами.

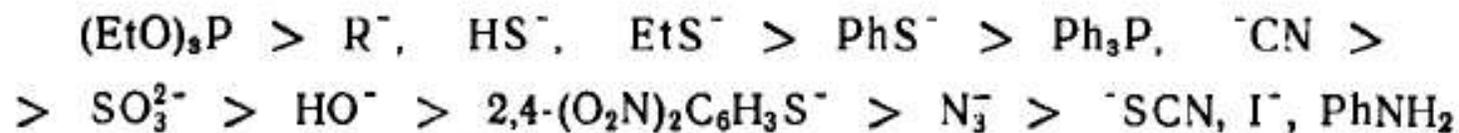
## 1. Нуклеофильное замещение (типа S<sub>N</sub>2)

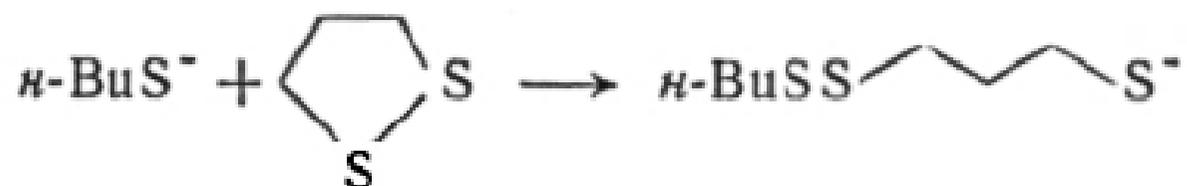


**R = t-Bu – в 1 000 000 раз медленнее, чем R = n-Bu! (для Nu = MeS)**



**Порядок S-нуклеофильности (тиофильности):**

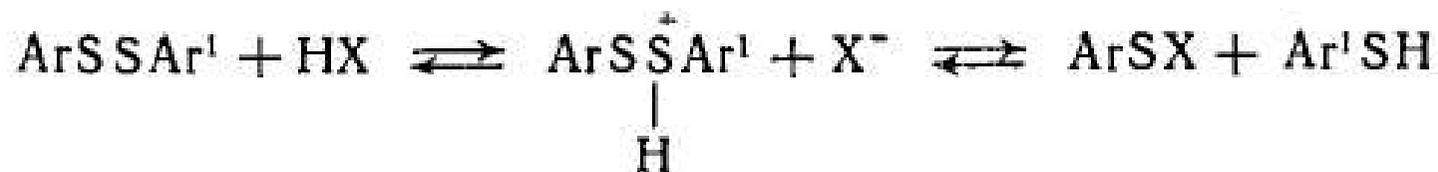




Аномально быстро!



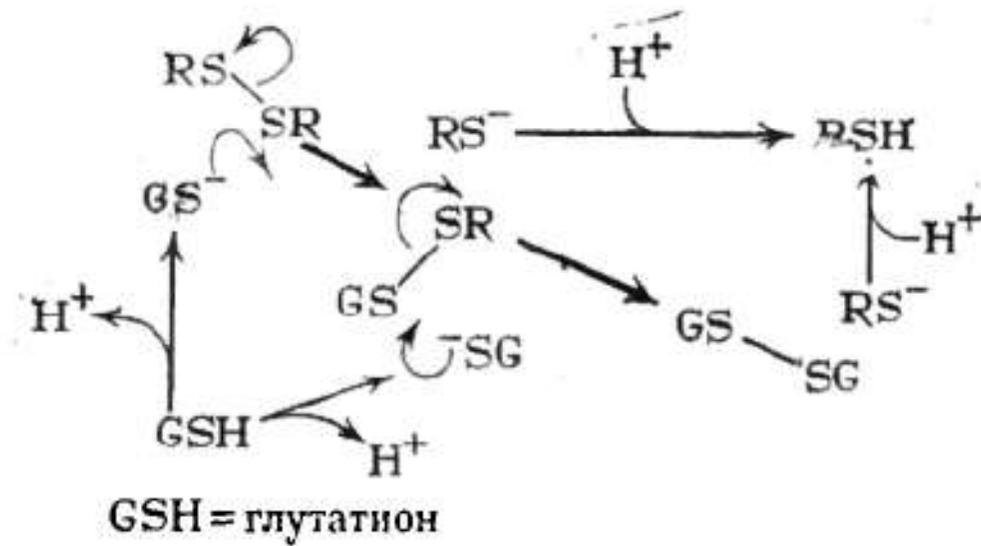
Кислотный катализ:



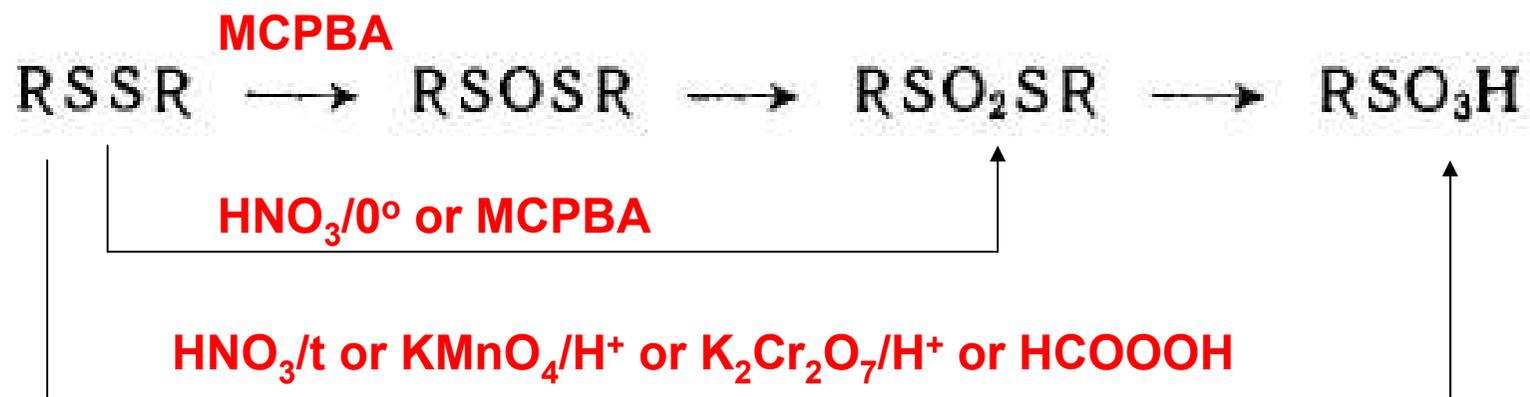
# Восстановление



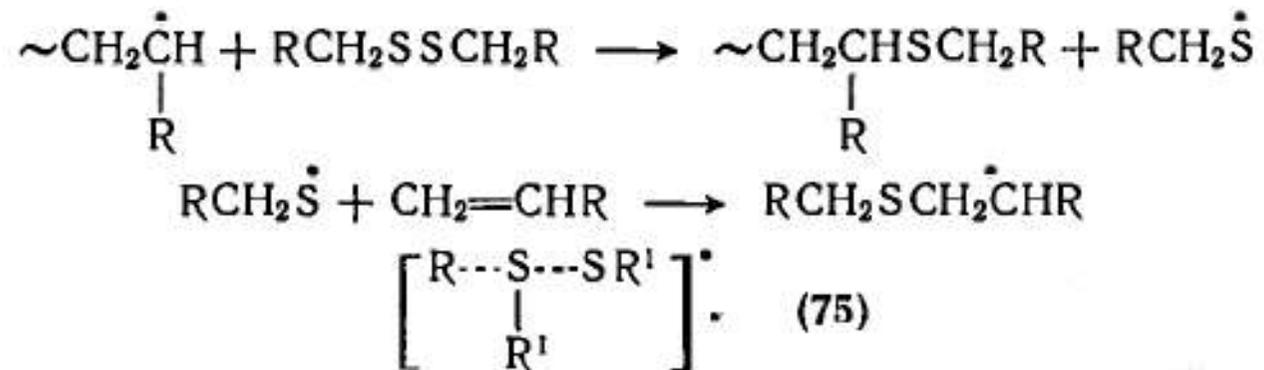
[H] = LiAlH<sub>4</sub>, NaBH<sub>4</sub>, Ph<sub>3</sub>P, глюкоза, RSH



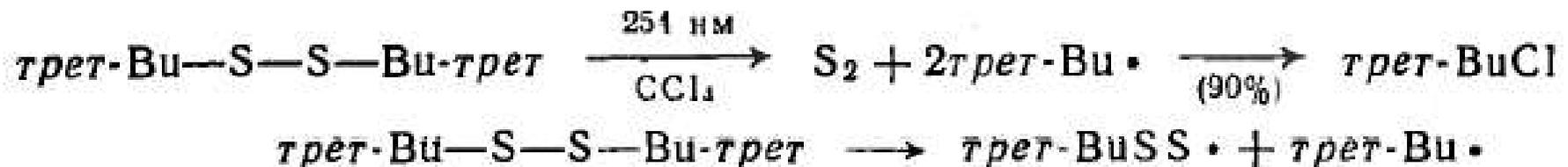
## Дисульфиды. Окисление.



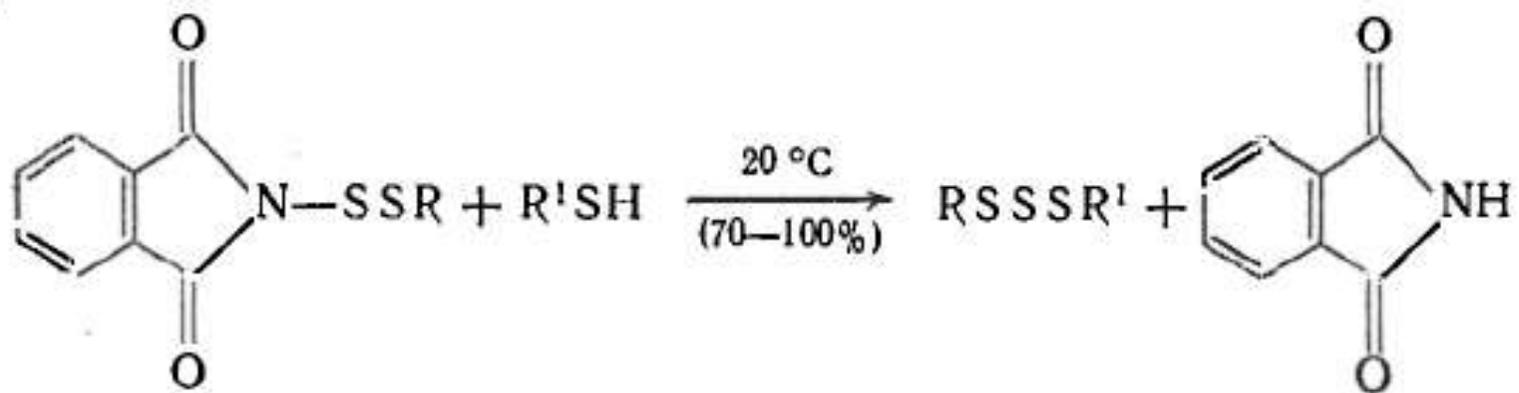
## Дисульфиды. Радикальные реакции.



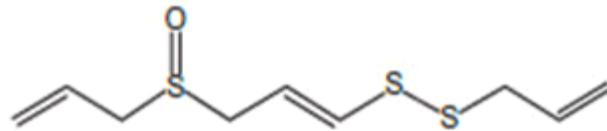
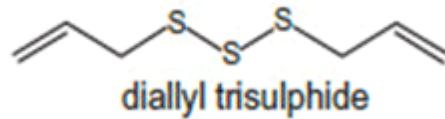
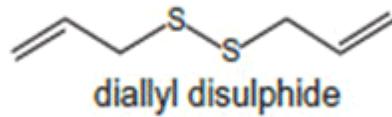
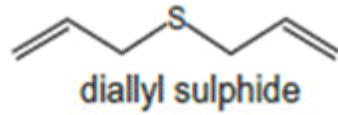
Но, если R - третичный:



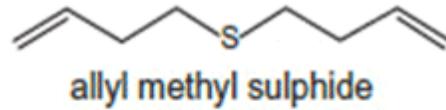
## Три- и полисульфиды



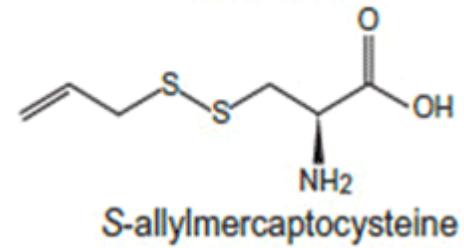
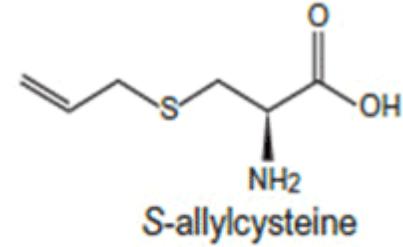
**(a) Жирорастворимые**



(1E)-1-(Allyl disulphanyl)-3-(allyl sulphanyl)-1-propene



**(б) Водорастворимые**



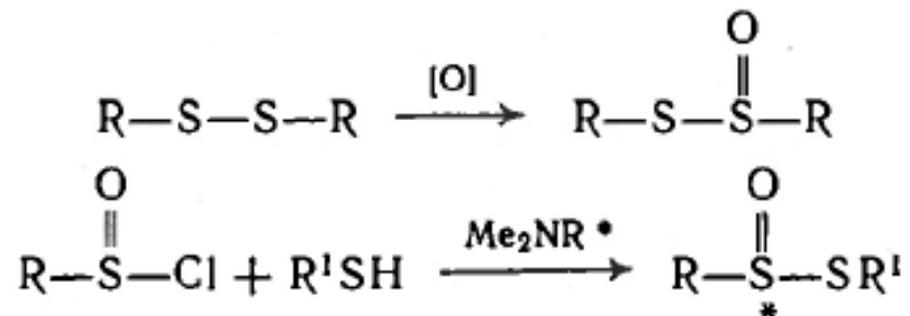
## Тетрасульфиды



# Тио(л)сульфинаты



## Получение



\* — Оптически активный центр

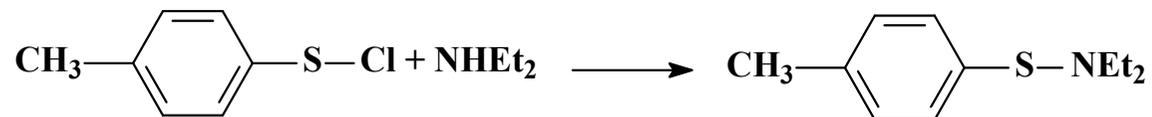


# Реакции тиосульфидов. Нуклеофильное замещение.

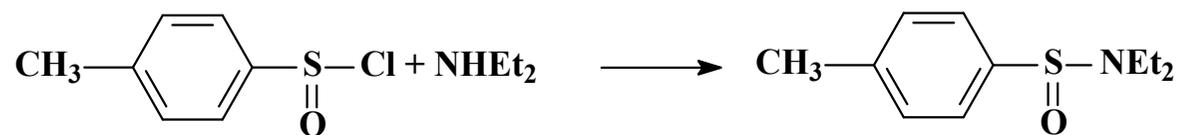
Атака нуклеофила по S(II) или S(IV)??



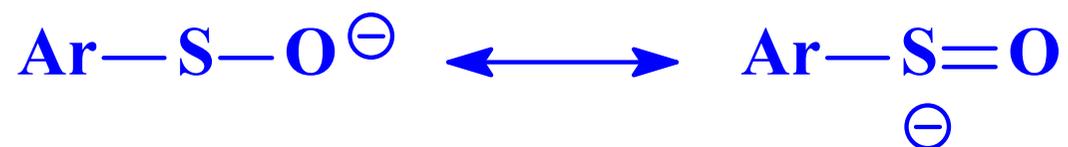
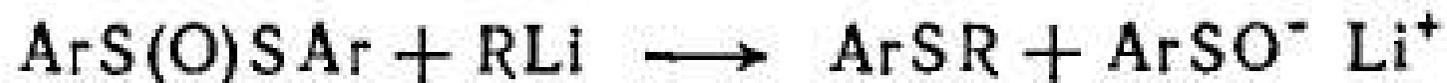
Сравни:



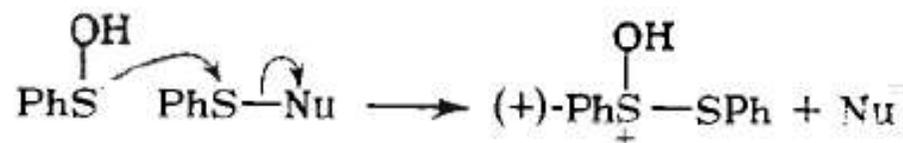
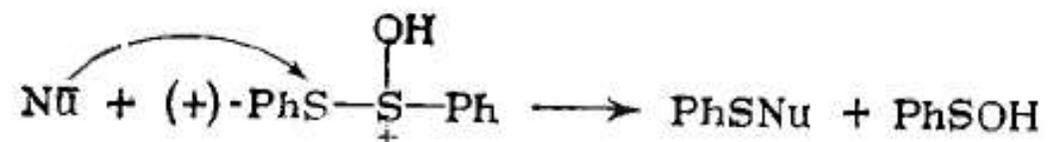
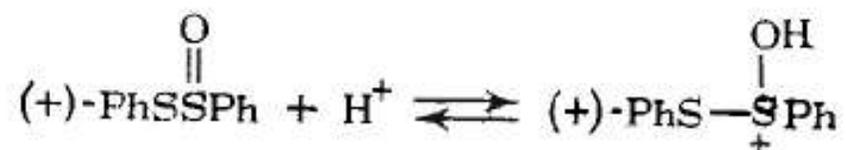
в 500 раз быстрее чем



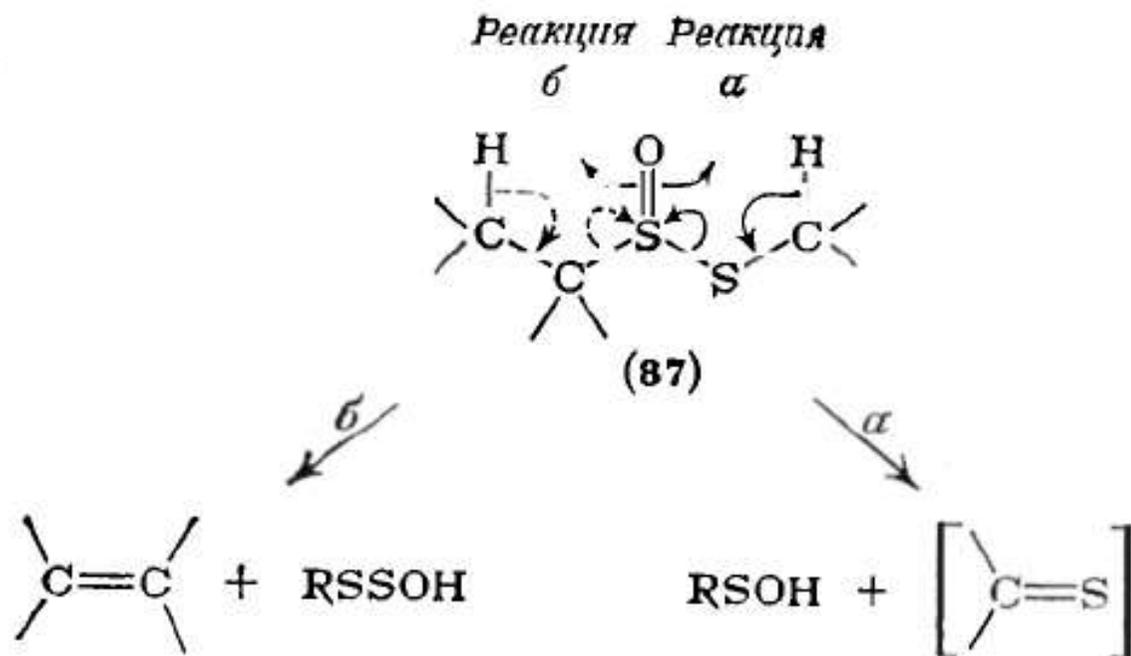
**Реакции тиосульфатов с металлоорганическими соединениями  
(«нуклеофил по S(II)»)**



## Электрофильный катализ нуклеофильного замещения

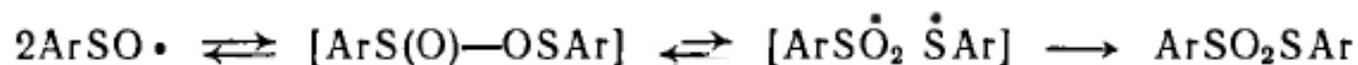


# Термическое циклоэлиминирование (90-100 °С)



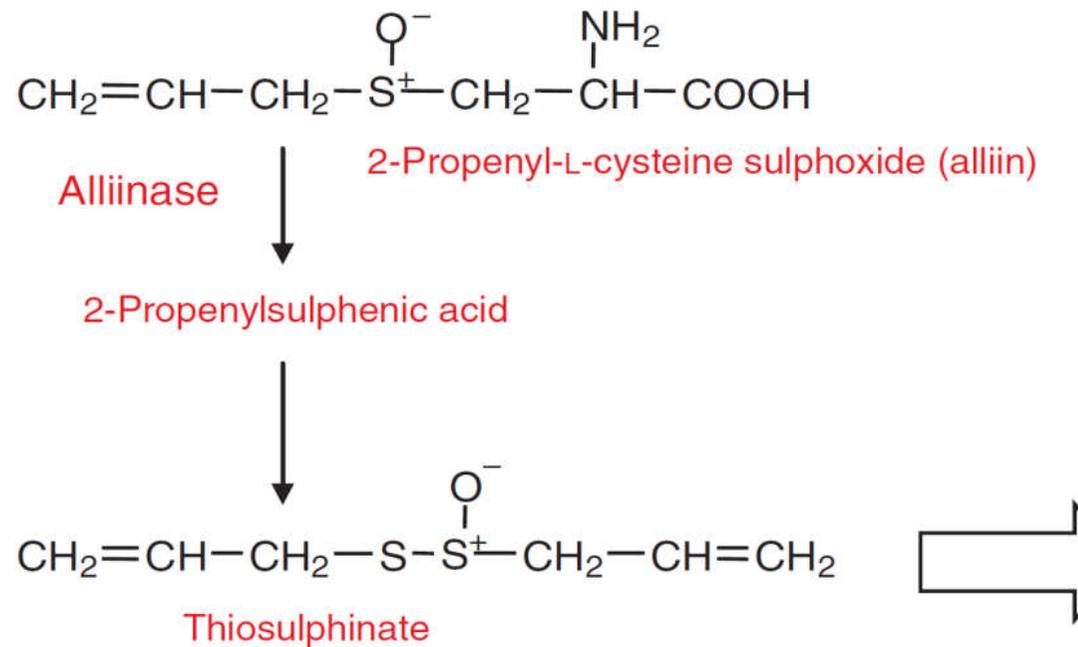
**$\alpha$  – предпочтительно!**

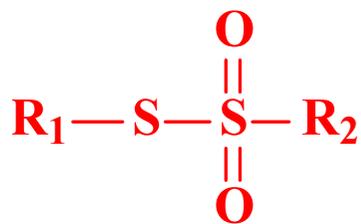
## Диспропорционирование



# Тиосульфиды в природе (вспомним лекцию 1)

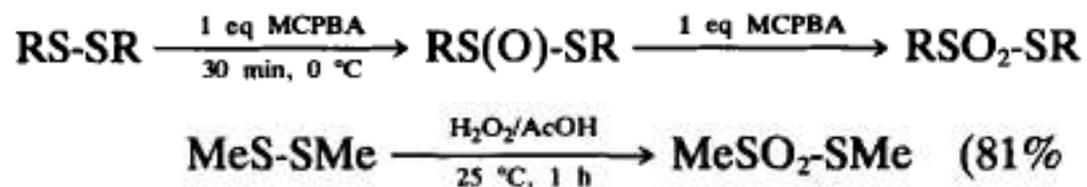
(b)





## Тио(л)сульфонаты

Получение (симметричные)



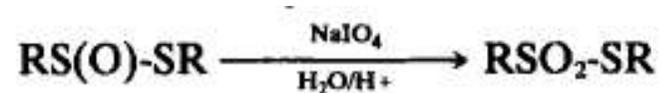
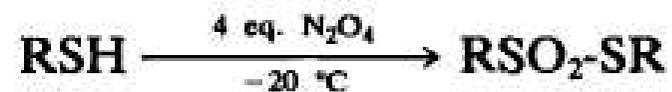
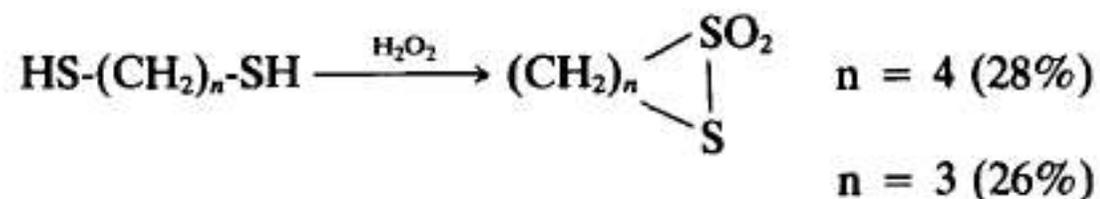
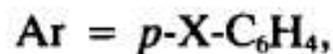
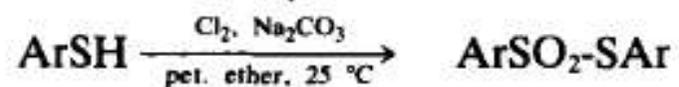
Можно окислять несимметричные дисульфиды, но только Ar-S-S-Alk!



Alk = Et 84%

Alk = PhCH<sub>2</sub> 45%

## Другие субстраты и другие окислители:

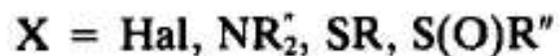


## Получение (несимметричные)

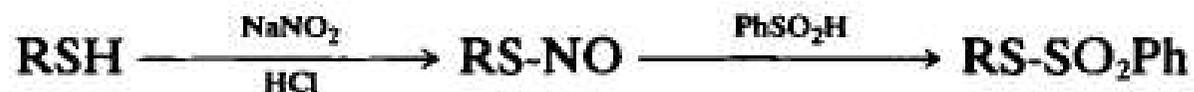
«S(II)+S(IV)»



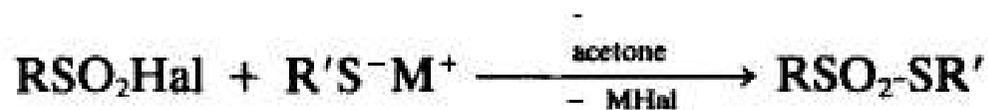
“S<sub>N</sub>2” при сере



«нуклеофил» субстрат



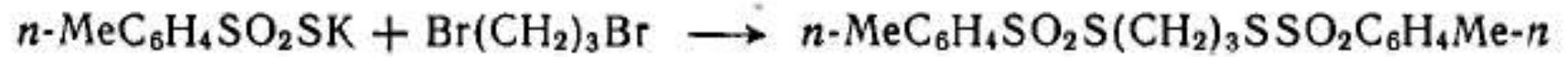
«S(II)+S(VI)»



R = Ar

субстрат нуклеофил

## Получение (симметричные)

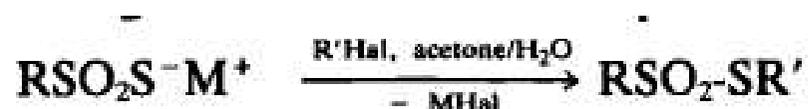


нуклеофил

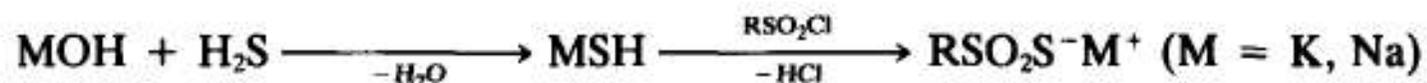


субстрат

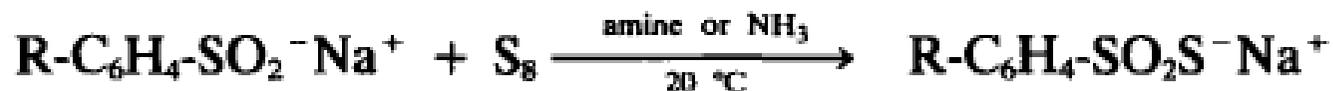
## Из тиосульфатов щелочных металлов



Синтез исходных тиосульфатных солей:

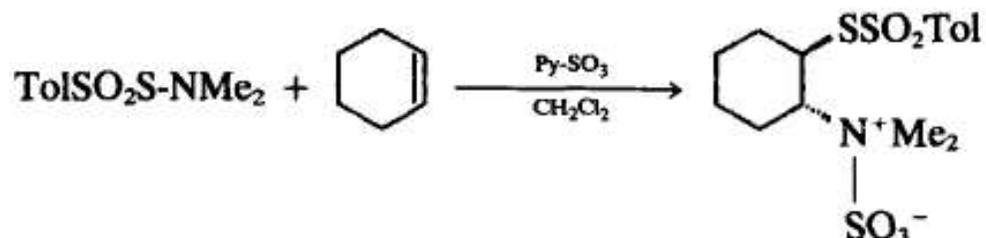
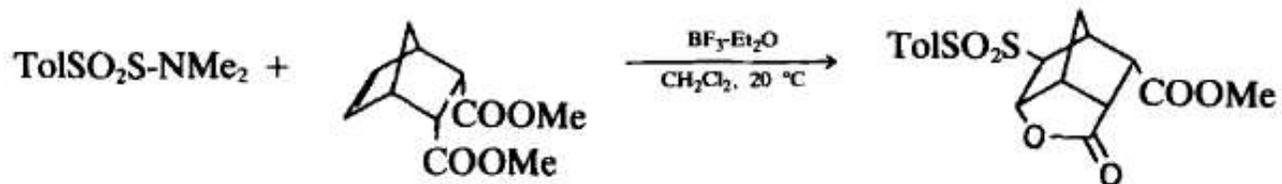
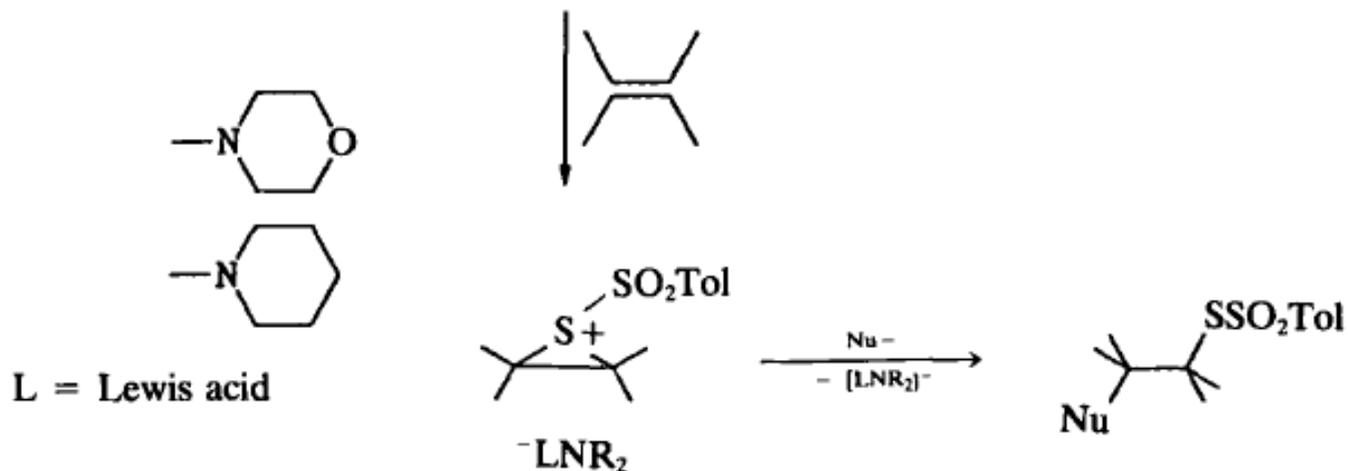
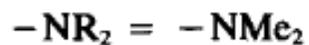
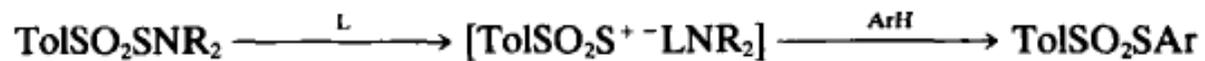


Или:

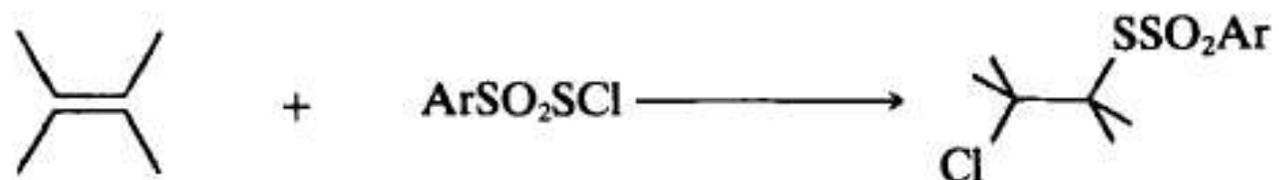
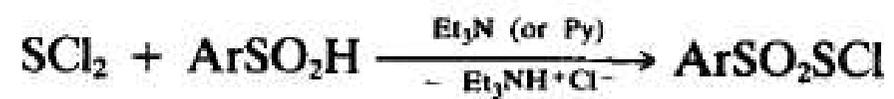


amine = Et<sub>2</sub>NH, Et<sub>3</sub>N, morpholine, piperidine

## Из S-сульфонилсульфенамидов



## Из S-сульфонилсульфенхлоридов

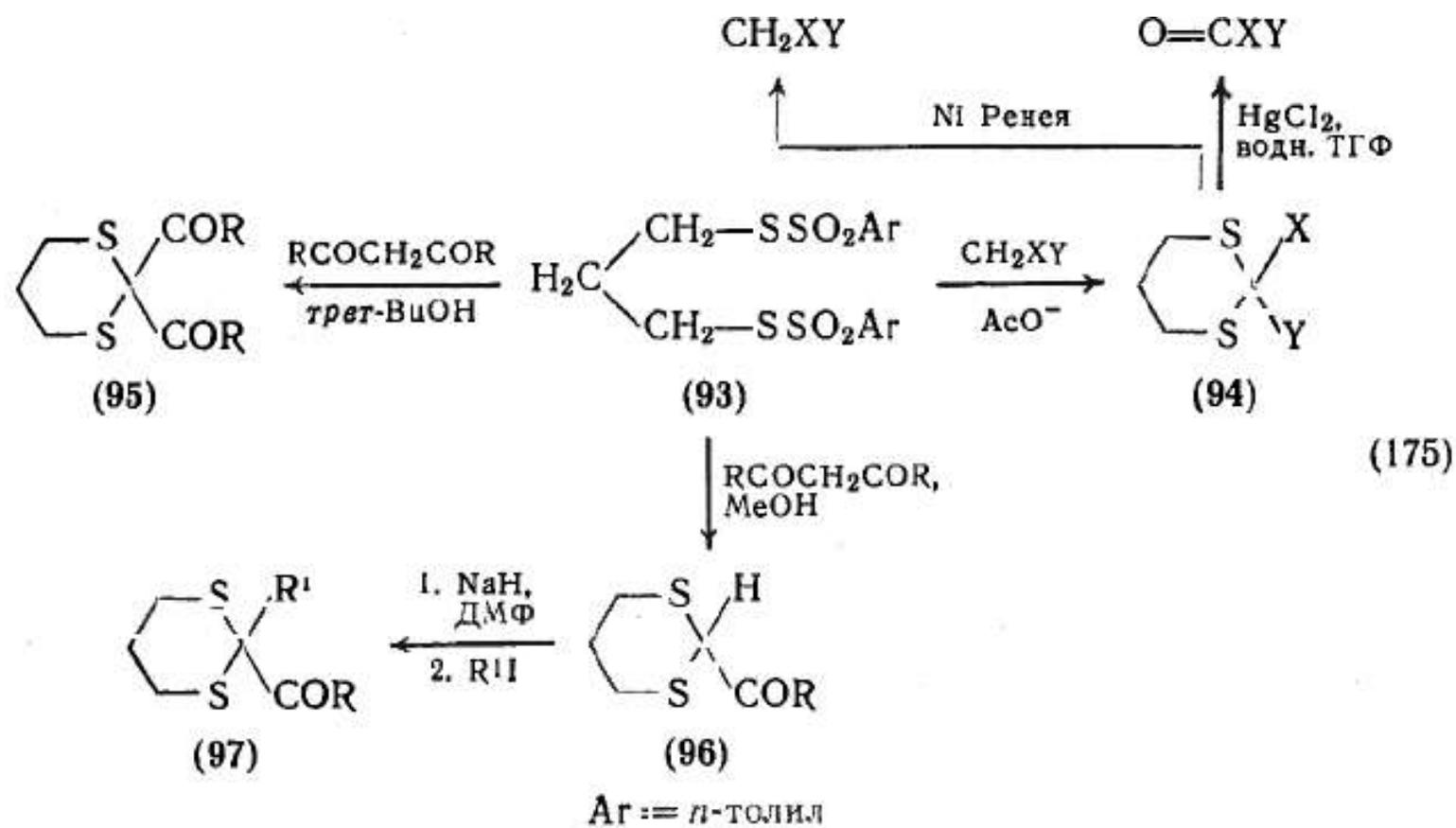


## Реакции с нуклеофилами

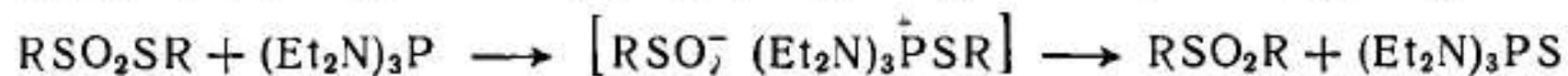
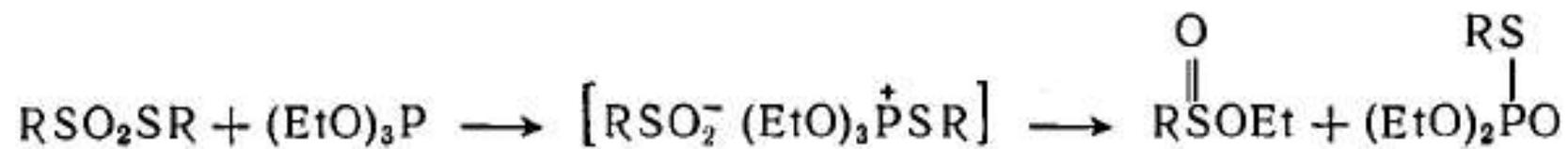


**«умеренно устойчивые сульфенилгалогениды»**



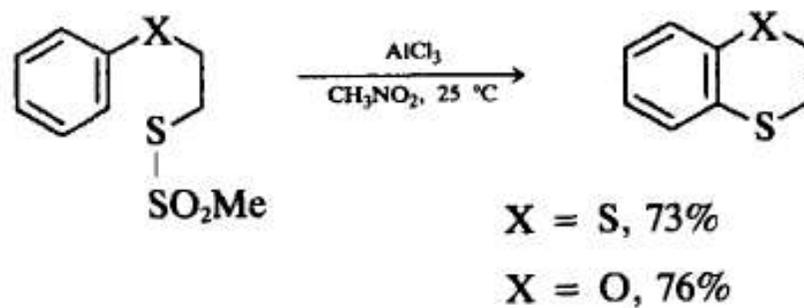


## Реакции с Р-нуклеофилами – восстановление!

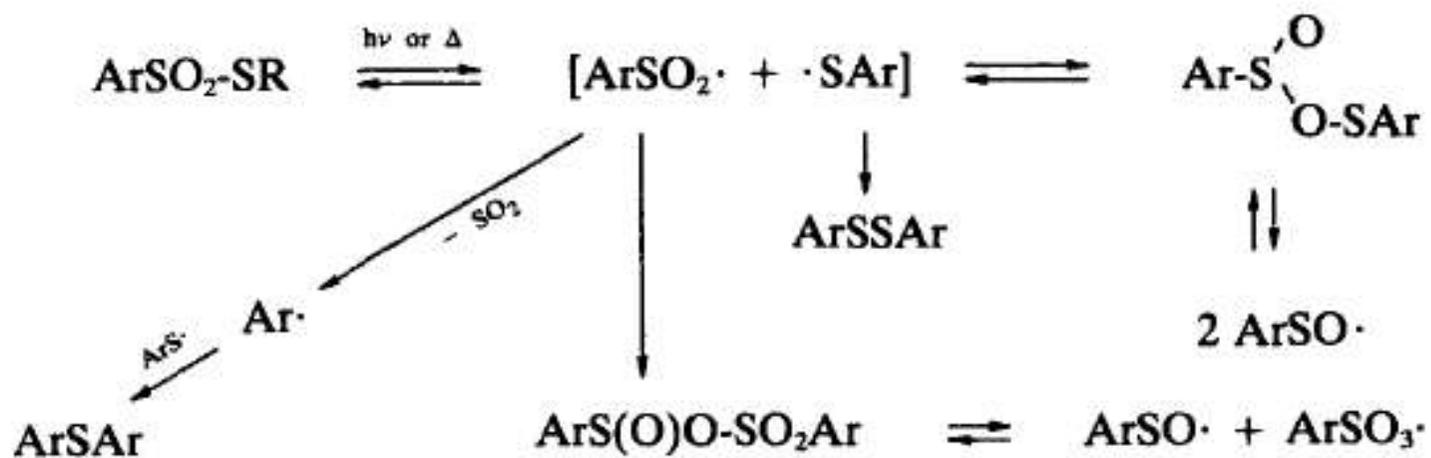


# Реакции с электрофилами

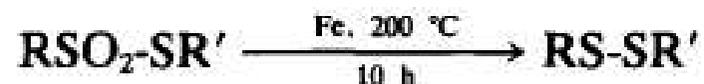
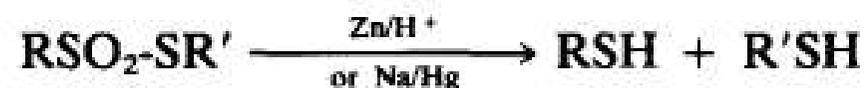
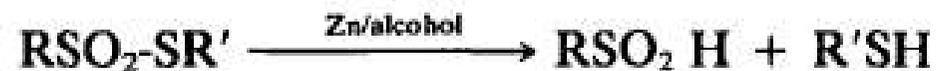
«как сульфенилхлориды»



# Термолиз и фотолиз



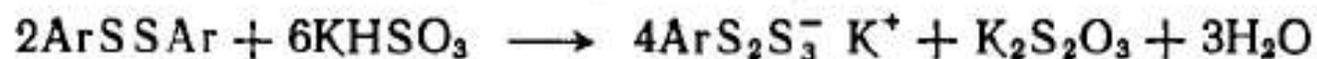
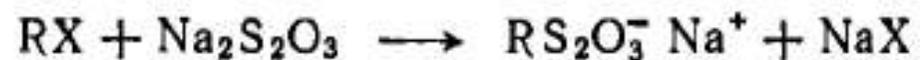
## Окисление и восстановление



R = R' = Ph, Tol, *p*-MeOC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, *p*-ClC<sub>6</sub>H<sub>4</sub>, Et or R = Tol, R' = Ph

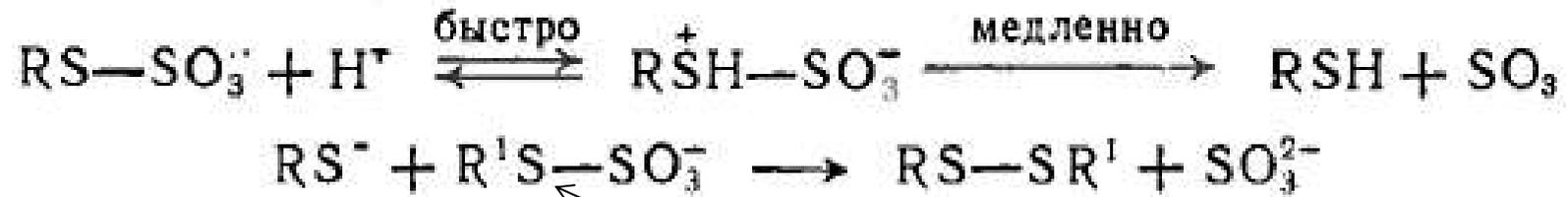
# Соли Бунте («органические тиосульфаты»)

## Получение

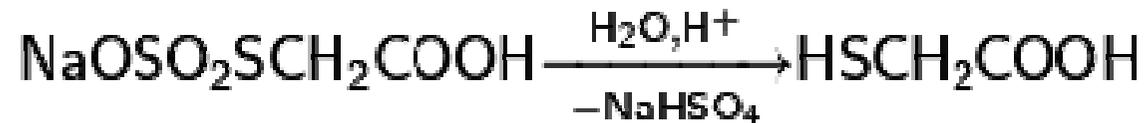


## Свойства.

### 1. Гидролиз солей Бунте – синтез тиолов

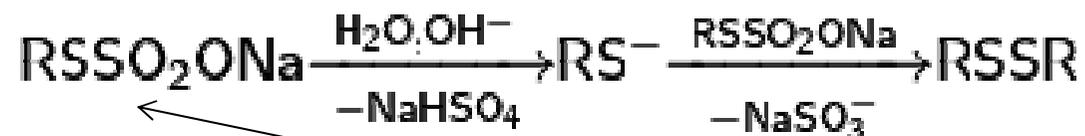


Мягкий нуклеофил – по сере(II)



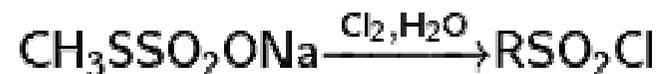
# Свойства солей Бунте

## 2. Щелочной гидролиз



← Жесткий нуклеофил – по сере (VI)

## 3. Окисление



В следующих лекциях:



- Сульфимиды  $\text{R}_2\text{S}^{\text{IV}}=\text{N}-\text{R}$
- Сульфоксимиды  $\text{R}_2\text{S}^{\text{VI}}(\text{O})=\text{N}-\text{R}$
- Диимины серы  $\text{RN}=\text{S}^{\text{IV}}=\text{NR}$
- Сульфодиимины  $\text{R}_2\text{S}^{\text{VI}}(=\text{NR})_2$
- Сульфинил- и сульфониламины  
 $\text{RN}=\text{S}^{\text{IV}}=\text{O}$  и  $\text{RN}=\text{S}^{\text{VI}}(=\text{O})_2$

- 
- Сульфамовые кислоты

