



TÁMOP-4.1.1.F-14/1/KONV-2015-0006

SZTE TTIK, KTCS, 1a) Duális és moduláris
képzésfejlesztés a mesterképzéshez

Kénorganikus vegyületek

Pálinkó István, egyetemi tanár

SZÉCHENYI 2020



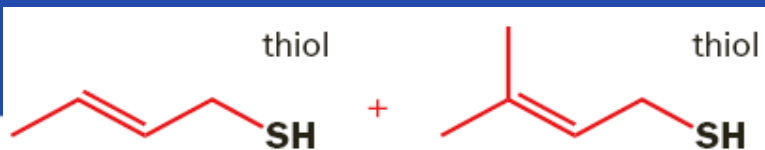
MAGYARORSZÁG
KORMÁNYA

Európai Unió
Európai Szociális
Alap



BEFEKTETÉS A JÖVŐBE

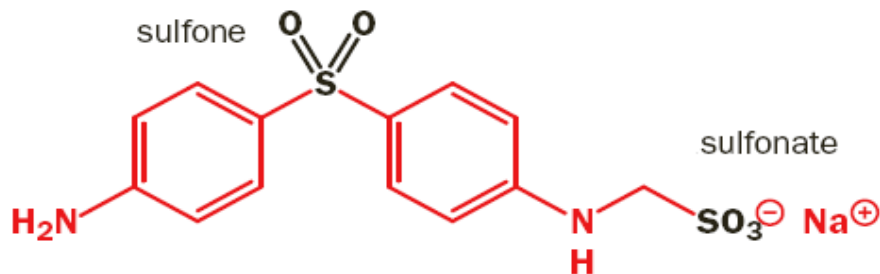
Sokfélék



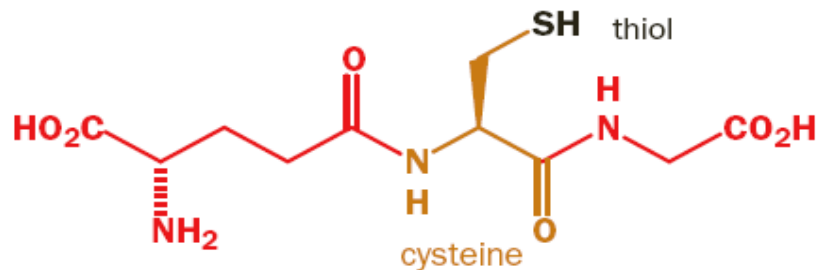
the dreadful smell of the skunk



the delightful smell of the black truffle

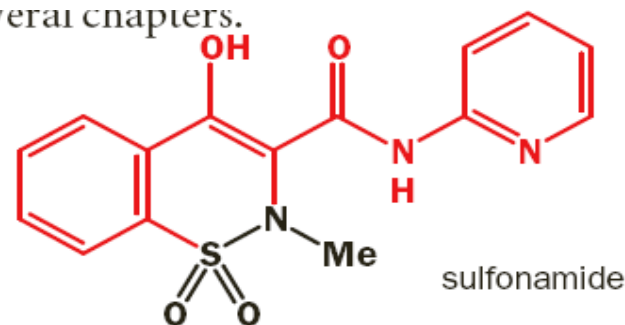


dapsone—water-soluble 'pro-drug' for leprosy

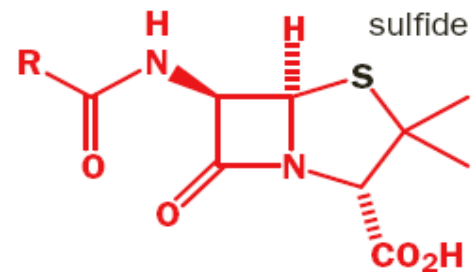


glutathione: scavenger of toxic oxidants

veral chapters.



Pfizer's piroxicam or feldene



penicillin family of antibiotics

Sulfur in the periodic table (electronegativity)

C	N	O	F
(2.5)	(3.0)	(3.5)	(4.0)
Si	P	S	Cl
(1.8)	(2.1)	(2.5)	(3.0)

a C és S elektronegativitása megegyezik,
ezért a C–S kötés nem poláris

Bond strengths, kJ mol^{-1}

	X = C	X = H	X = F	X = S
C–X	376	418	452	362
S–X	362	349	384	301

a S–X kötések gyengébbek, mint a C–X
kötések

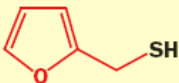

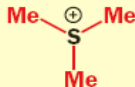
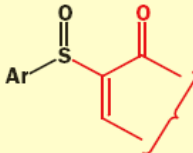
Compounds of sulfur

Oxidation state	S(II)			S(IV)		S(VI)		
coordination number	0	1	2	3	4	4	6	7
example	S^{2-}	RS^-	R_2S	$\text{R}_2\text{S}=\text{O}$	SF_4	R_2SO_2	SF_6	SF_7^-

sokkal többféle vegyületet képez, mint az oxigén; a S–S és a S–halogén kötést
tartalmazó vegyületek is stabilisak

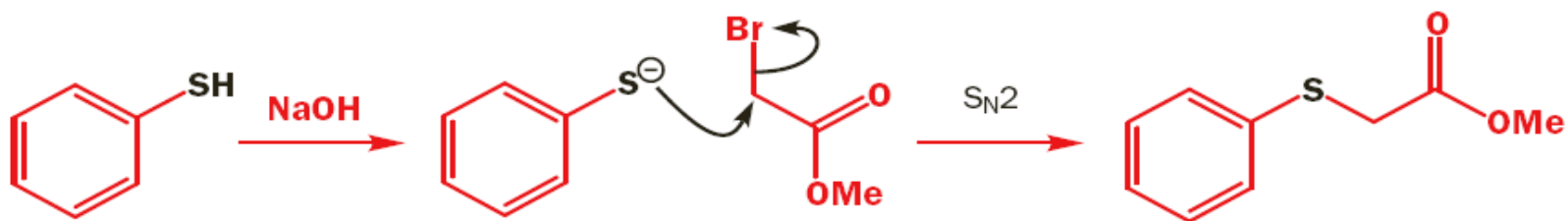
Sulfur-based functional groups

We have already met a number of sulfur-containing functional groups and it might be useful to list them for reference.

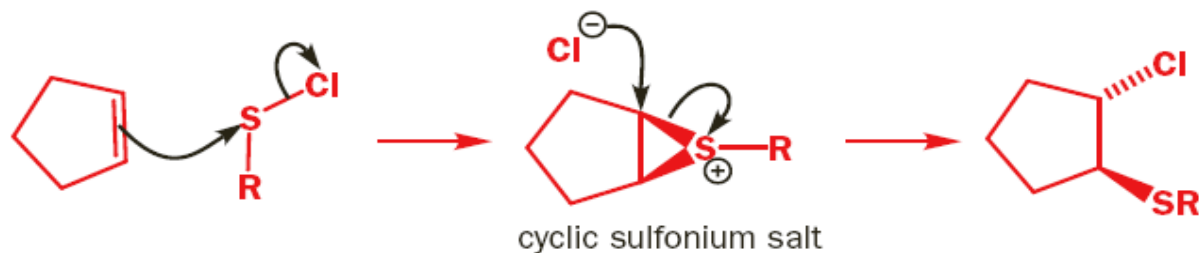
Name	Structure	Importance	Example	Example details
thiol (or mercaptan)	RSH	strong smell, usually bad, but sometimes heavenly		smell and taste of coffee
thiolate anion	RS ⁻	good soft nucleophiles		
disulfide	RS-SR	cross-links proteins		
sulfenyl chloride	RS-Cl	good soft electrophiles		
sulfide (or thioether)	R-S-R	molecular link		smell and taste of pineapple
sulfonium salt	R ₃ S ⁺	important reagents		ylid used in epoxidations
sulfoxide	R ₂ S=O or R ₂ S ⁺ -O ⁻	many reactions; can be chiral		chiral Michael acceptors
sulfone	R ₂ SO ₂	anion-stabilizing group		
sulfonic acid	RSO ₂ OH	strong acids		
sulfonyl chloride	RSO ₂ Cl	turns alcohols into leaving groups		

savasabbak, mint a megfelelő oxigénvegyületek

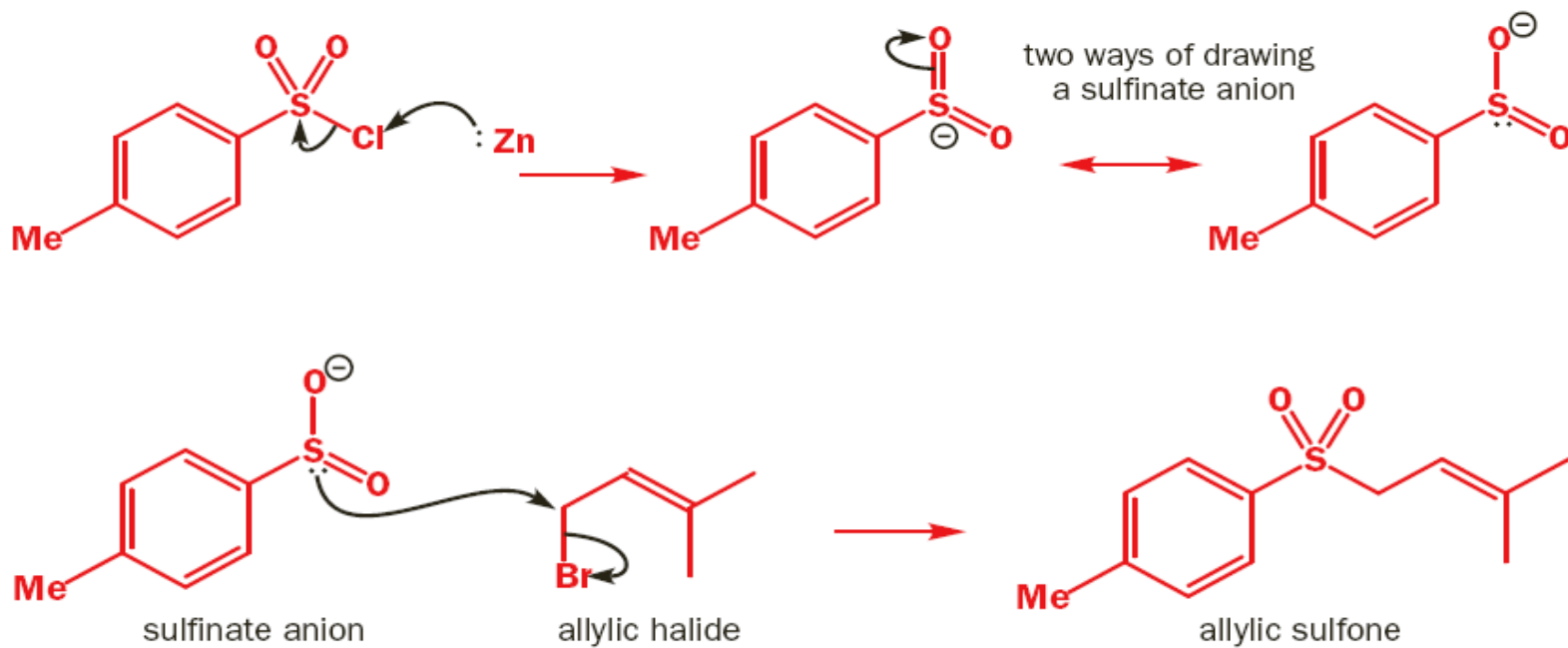
jó (lágú) nukleofilek – sp^3 C-atomra szeret támadni (az oxianion [kemény nukleofilek] inkább protonra vagy a karbonilcsoportra támad)



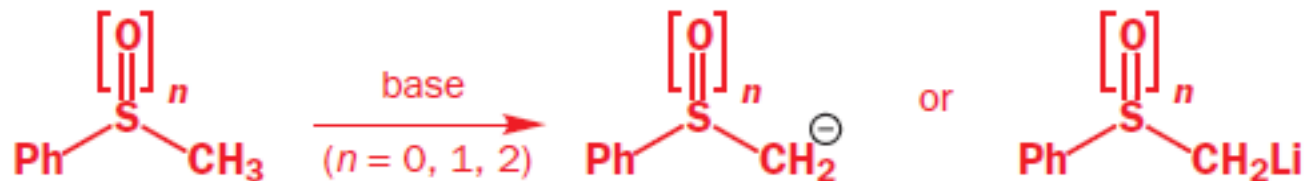
a kénatom stabilizálni képes a pozitív töltést, így a kénvegyület jó elektrofillé képes válni



magasabb oxidációs állapotban jó (de keményebb) elektrofil, de jó nukleofil is lehet



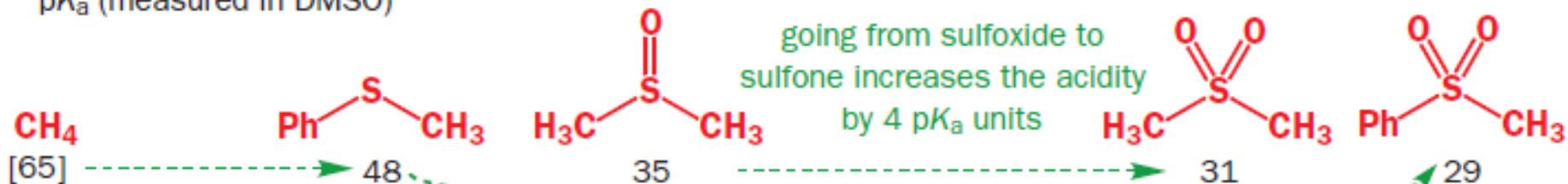
a kénatom stabilizálni képes a negatív töltést, annál jobban, minél több oxigén kötődik a kénatomhoz



az oxigénatomok számával nő a kénvegyületek savassága

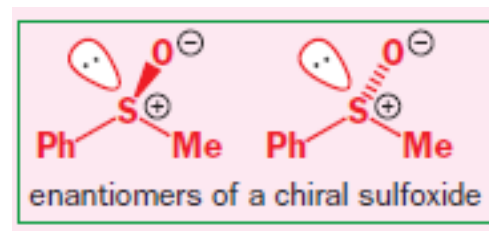
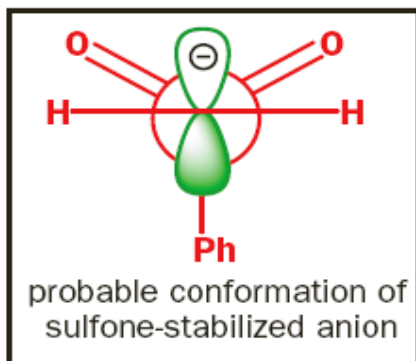
increasing acidity

pK_a (measured in DMSO)

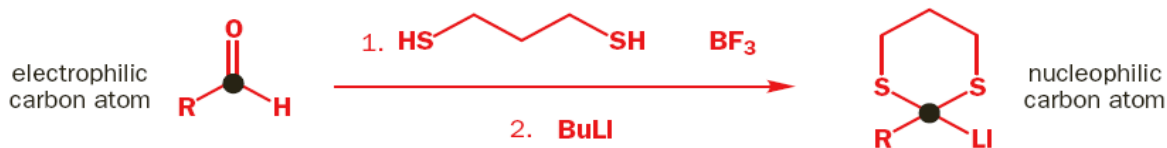
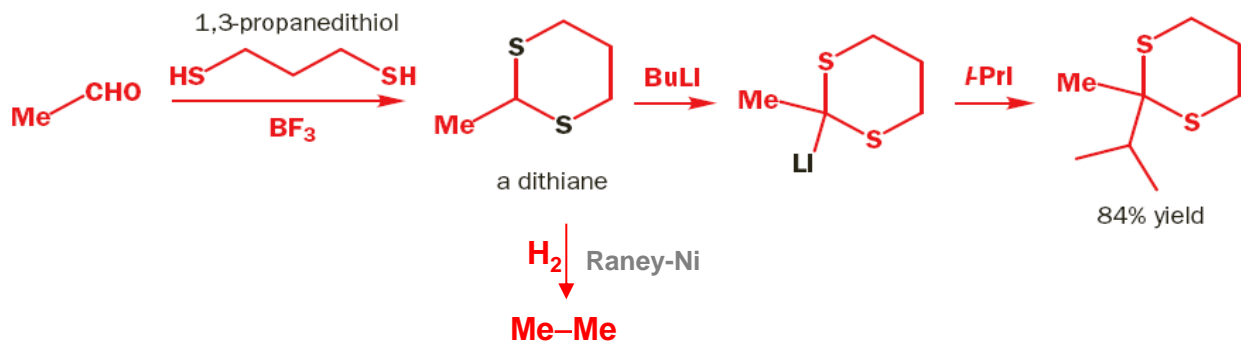
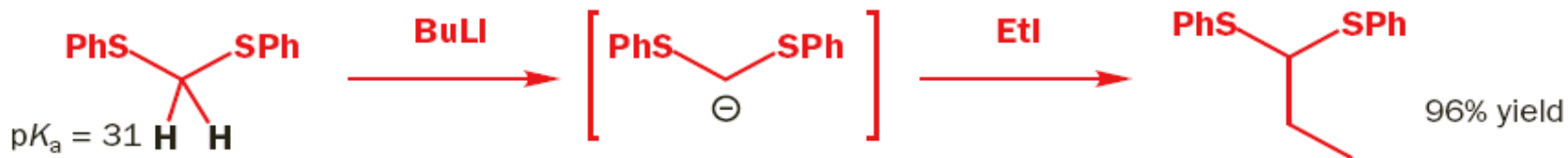


a PhS group acidifies adjacent protons by ca. 17 pK_a units

adding 2 oxygens increases the acidity by ca. 19 pK_a units



két kénatom közötti metilénecsopotról könnyebb eltávolítani a protont mintha csak egy kénatom lenne (ezek a szerves szulfidok)



szulfónium sók – előállításuk



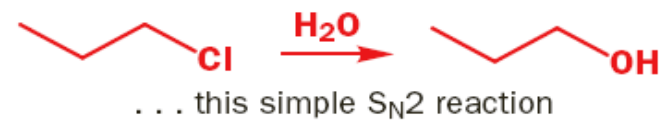
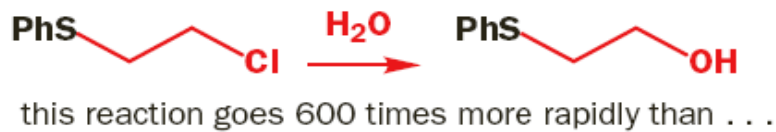
néha erőlködni kell



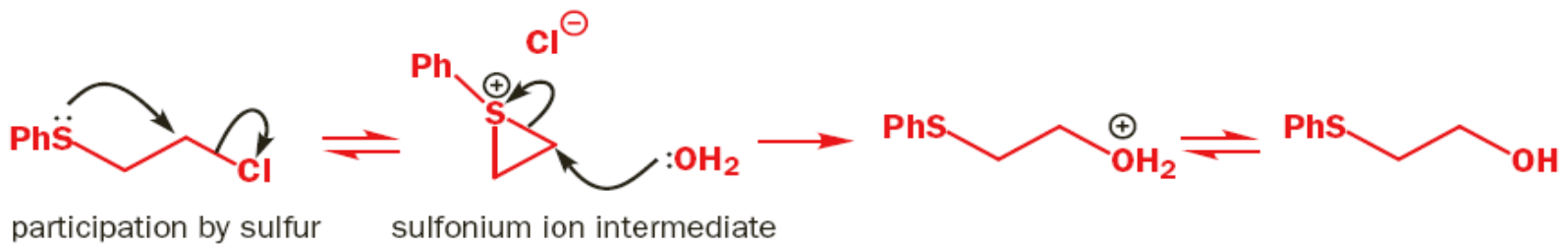
Meerwein-só – hatékony alkilezőszer

szulfónium sók – jelentőségük

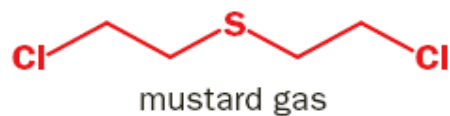
kiváló elektrofilek



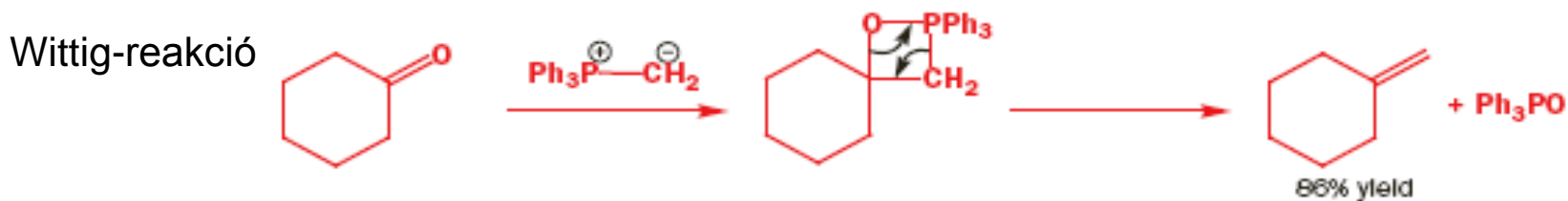
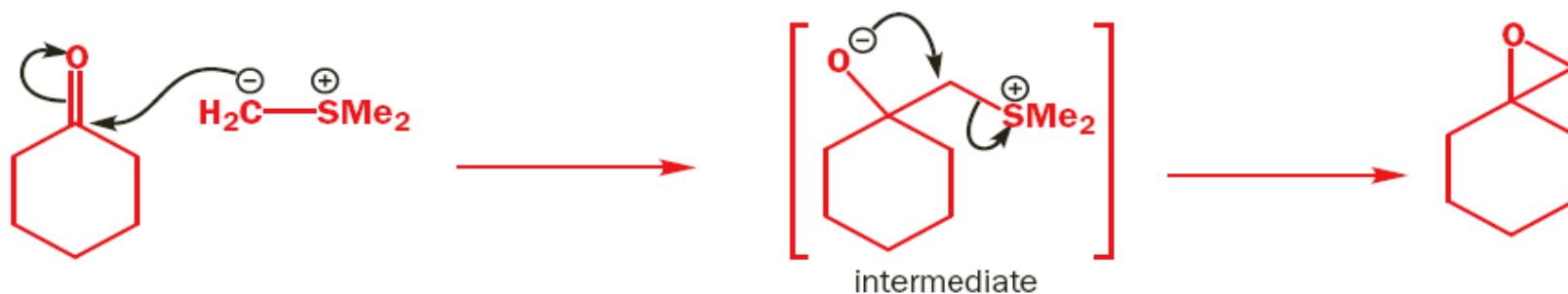
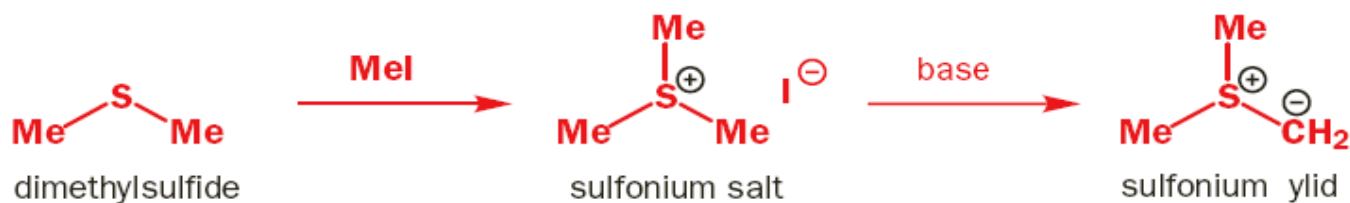
hol a francban van itt az elektrofil szulfónium ion?



episulfónium vagy tiiránium ion



könnyen deprotonálhatók – ilidek képződnek

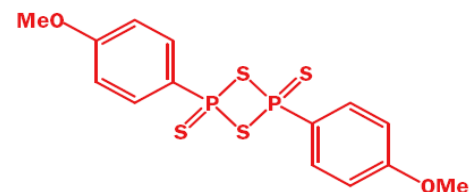
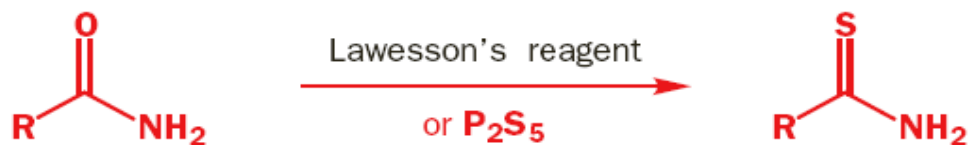
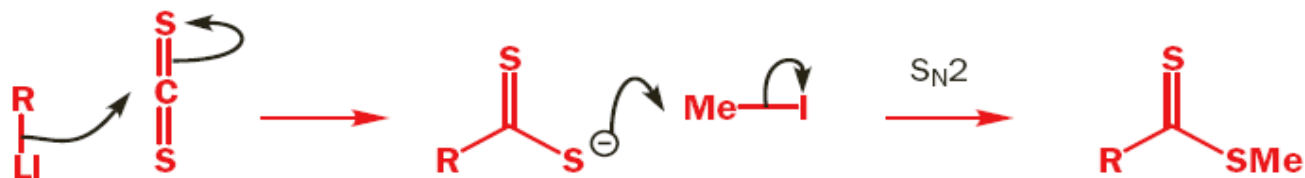


a mechanizmusbeli különbség oka az, hogy amíg a Ph_3PO -ban a $\text{P}=\text{O}$ kötés energiája 529 kJ/mol, addig a $\text{Ph}_3\text{S}=\text{O}$ -ban a $\text{S}=\text{O}$ kötés energiája 367 kJ/mol

egyéb kénorganikus vegyületek és előállításuk

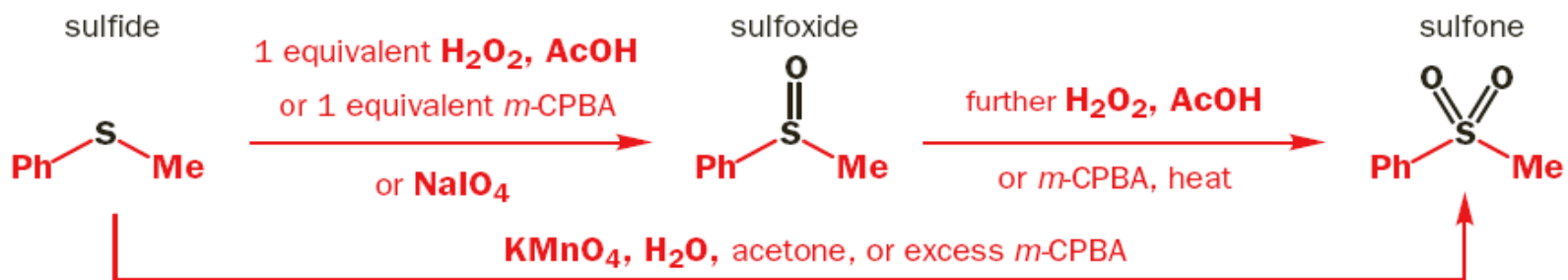
egyszerű tioaldehidek és tioketonok nem léteznek – kicsi az átfedés a szénatom $2sp^2$ és a kénatom $3sp^2$ hibridpályái között

ditioészterek és tioamidok léteznek



Lawesson's reagent, or, if you prefer...
2,4-bis(4-methoxyphenyl)-1,3-dithia-2,4-phosphetane-2,4-disulfide

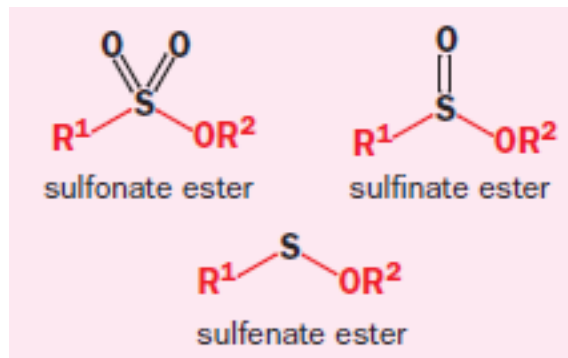
szulfid, szulfon, szulfoxid sorozat



a szulfoxid lehet királis



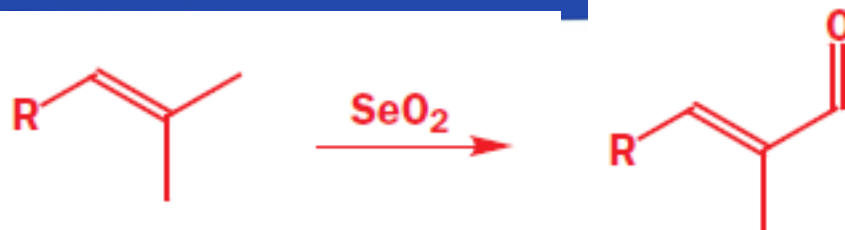
vannak még



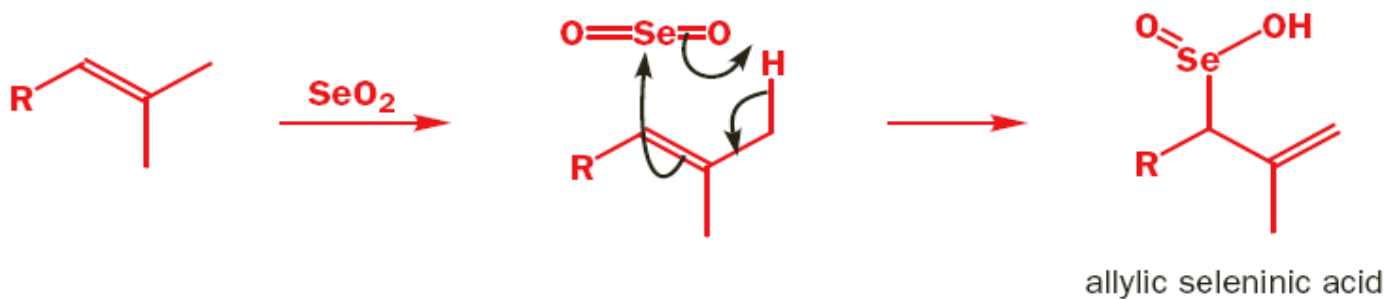
és az instabilis szulfénsav kivételével
a megfelelő savak is léteznek

oxidációs reakciók

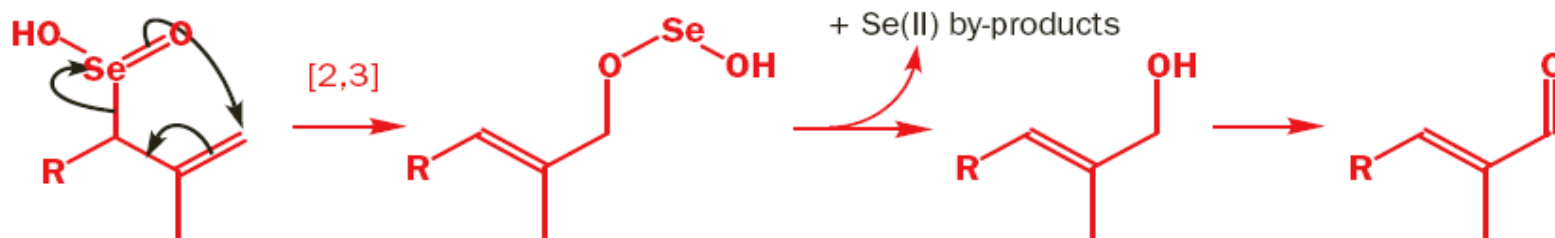
oxidáció SeO_2 -dal



a mechanizmus



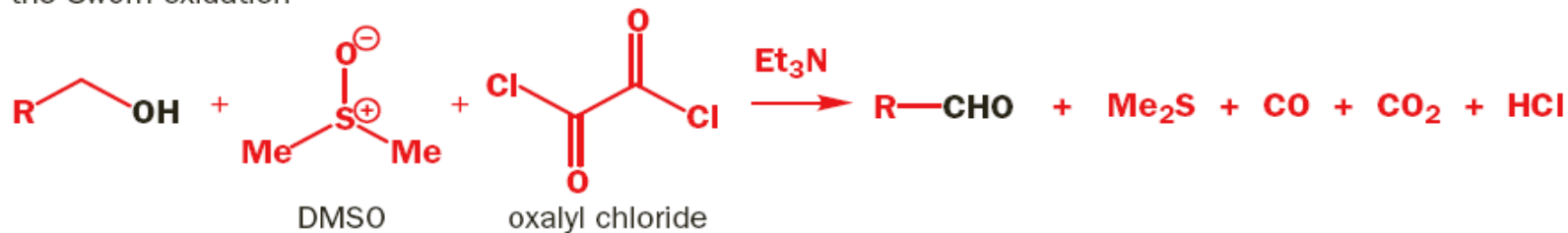
[4+2] cikloaddíció



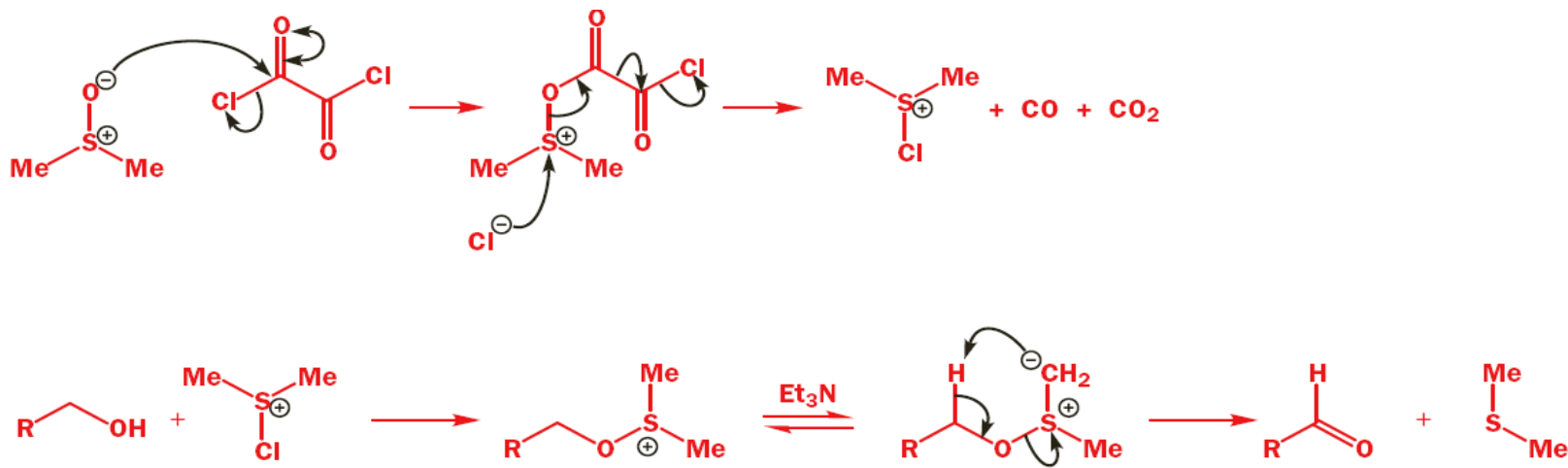
[2,3] szigmatróp átrendeződés

a Swern-oxidáció

the Swern oxidation

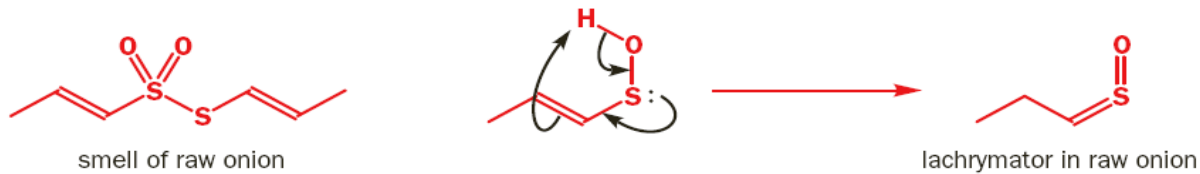
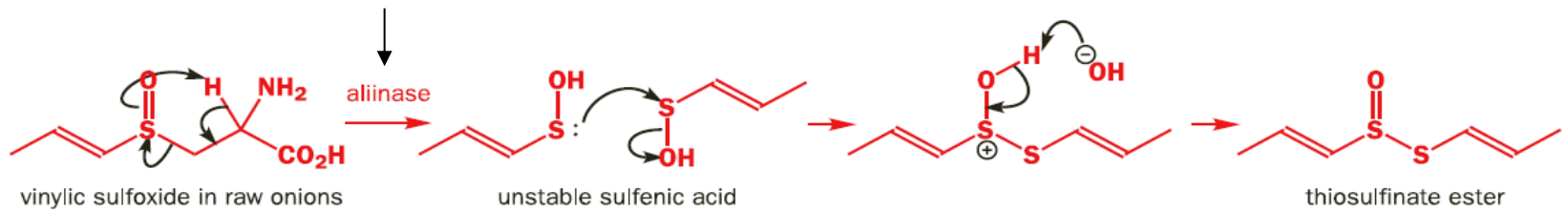


a mechanizmus

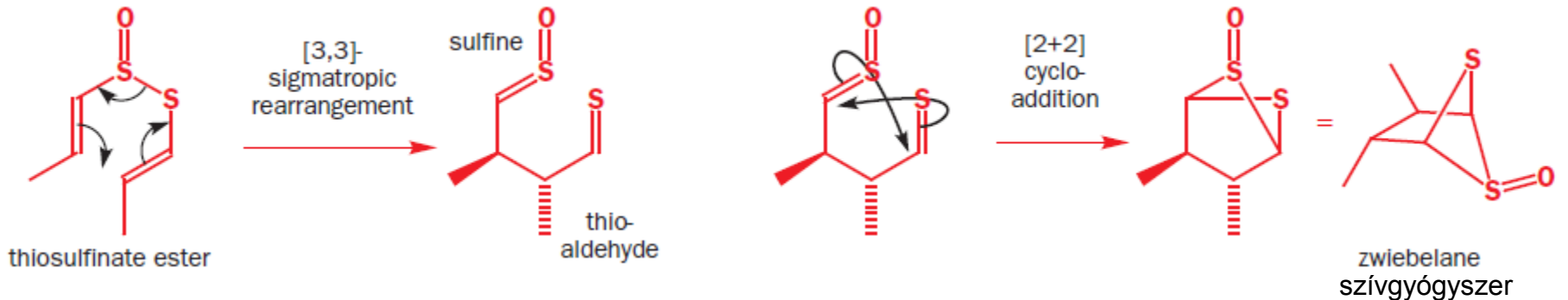


a felvágott vöröshagyma mélabús története

a vágás miatt bekövetkező sejsérülés hatására kezd működni



na és még mit tud a kis vörös?



KÖSZÖNÖM A FIGYELMET!

SZÉCHENYI  2020



MAGYARORSZÁG
KORMÁNYA

Európai Unió
Európai Szociális
Alap



BEFEKTETÉS A JÖVŐBE