

# 关于含硫和含磷有机化合物

# 第十五章含硫和含磷有机化合物(4学时)

## §15.1 硫、磷原子的成键特征

## §15.2 含硫有机化合物

一、结构类型与命名(重点)

二、硫醇和硫酚

三、硫醚、亚砷和砷

四、有机硫试剂在有机合成上的应用

五、磺酸及其衍生物

## §15.3 含磷有机化合物

一、分类和命名(重点)

二、Wittig(魏悌希)试剂及其反应

# §15.1 硫、磷原子的成键特征(476)

	VA	VIA
第二周期	N( $1s^2 2s^2 2p^3$ )	O( $1s^2 2s^2 2p^4$ )
第三周期	P( $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^3 3d^0$ )	S( $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^4 3d^0$ )

1. S、P原子与O、N原子类似，可以形成稳定的 $\sigma$ 键化合物。



2. S、P原子与O、N原子不同，不能形成稳定的p-p  $\pi$ 键。

$\diagup$ C=O  $\diagdown$  2p-2p  $\pi$ 键强，因p轨道大小相差不大，重叠大

$\diagup$ C=S  $\diagdown$  2p-3p  $\pi$ 键弱，因p轨道大小相差较大，重叠小

3. S、P的3d轨道也可以参与成键。

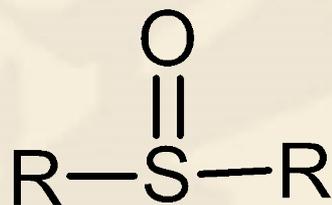
(1) 形成s、p、d组成的杂化轨道。

如： $sp^3d$ 杂化： $PCl_5$ ， $(C_6H_5)_5P$

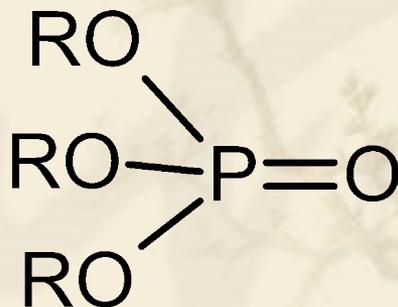
$sp^3d^2$ 杂化： $SF_6$

(2) 形成d-p  $\pi$ 键。

如：

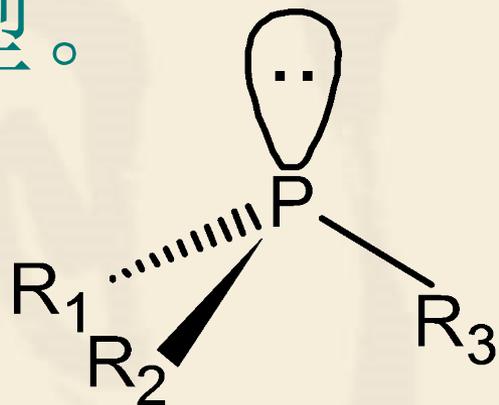


亚砷

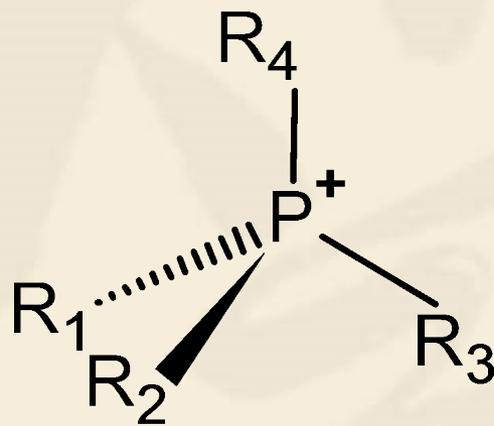


磷酸酯

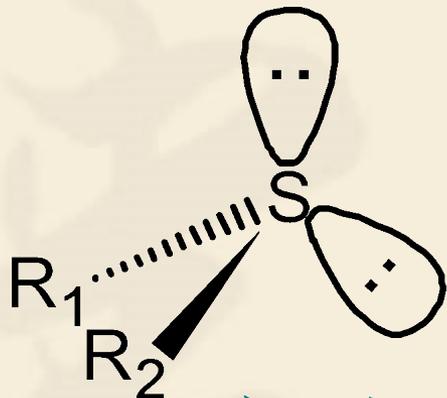
# 4. S、P原子常采取 $sp^3$ 杂化，具有四面体构型。



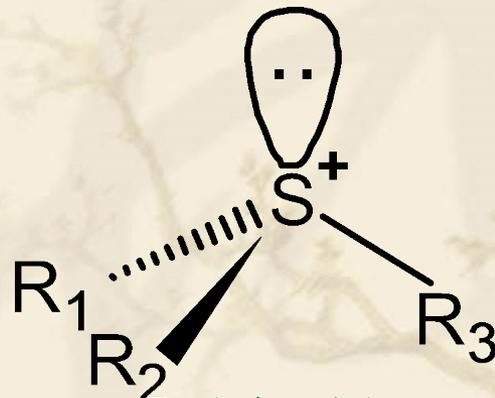
叔磷



季盐



硫醚

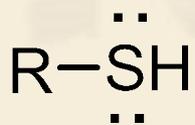


铈盐

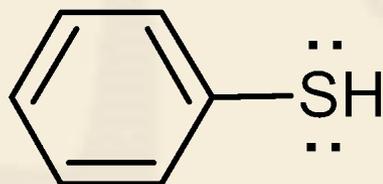
# §15.2 含硫有机化合物(478)

## 一、结构类型与命名(重点)

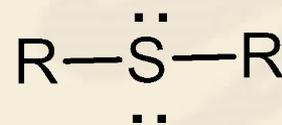
### ● 结构类型



硫醇



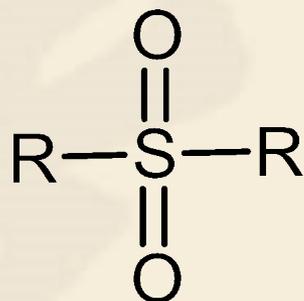
硫酚



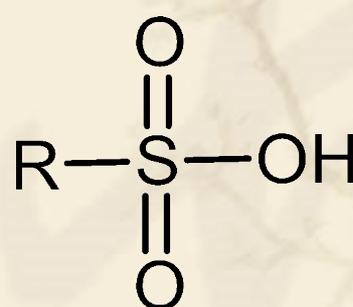
硫醚



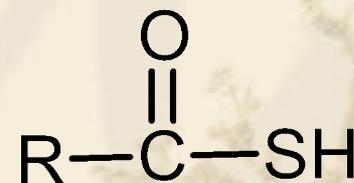
亚砷



砷



磺酸



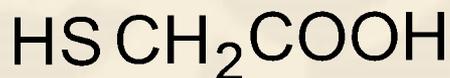
硫代羧酸

## 二、硫醇和硫酚

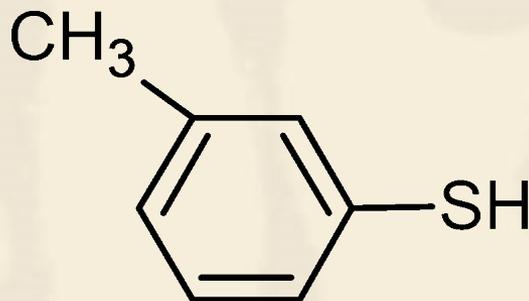
### 命名



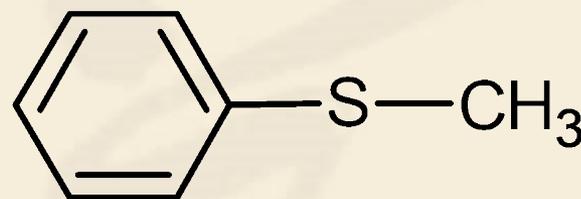
乙硫醇



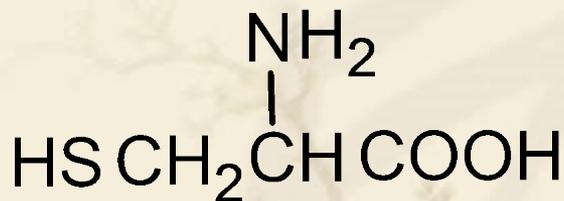
巯基乙酸



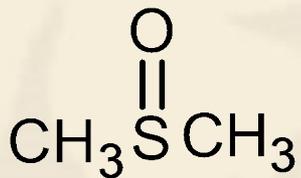
间甲硫酚



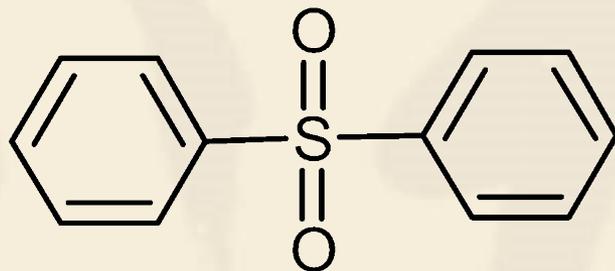
苯甲硫醚



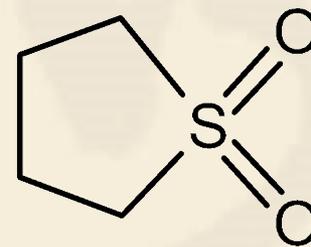
2-氨基-3-巯基丙酸  
(半胱氨酸)



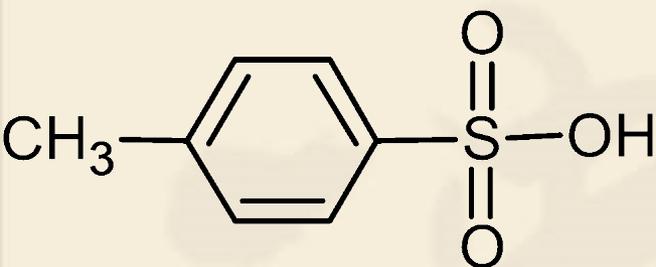
二甲亚砷  
(DMSO)



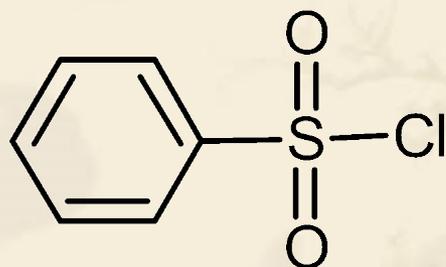
二苯砷



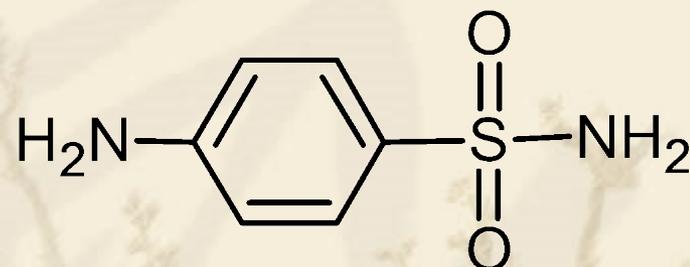
环丁砷



对甲苯磺酸

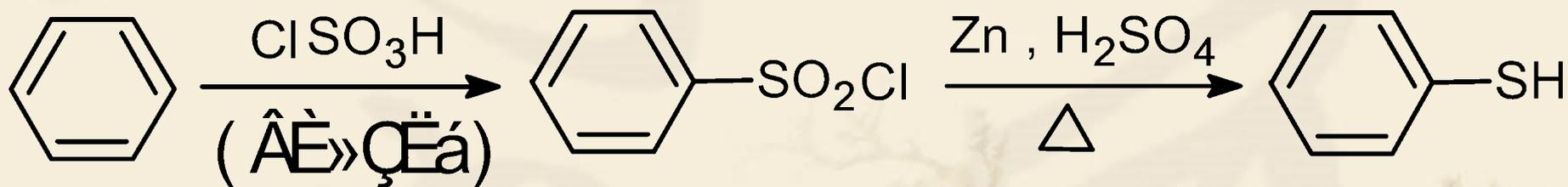
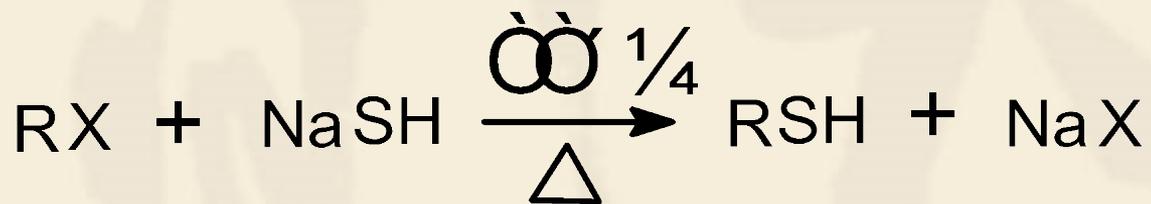


苯磺酰氯



对氨基苯磺酰胺

# 制备

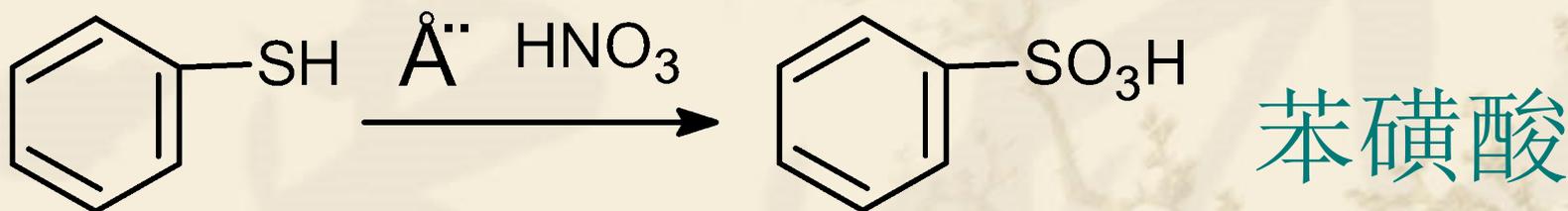
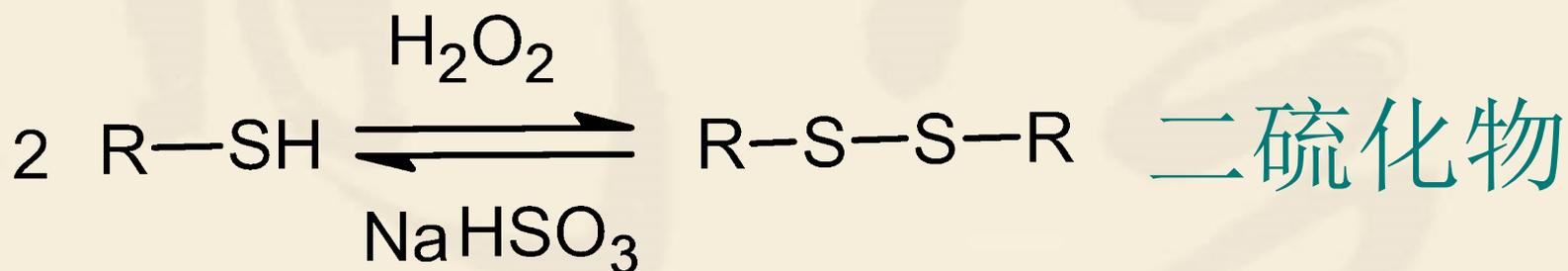


# ● 化学性质

(1) 硫醇、硫酚的酸性要比相应的醇、酚强得多。

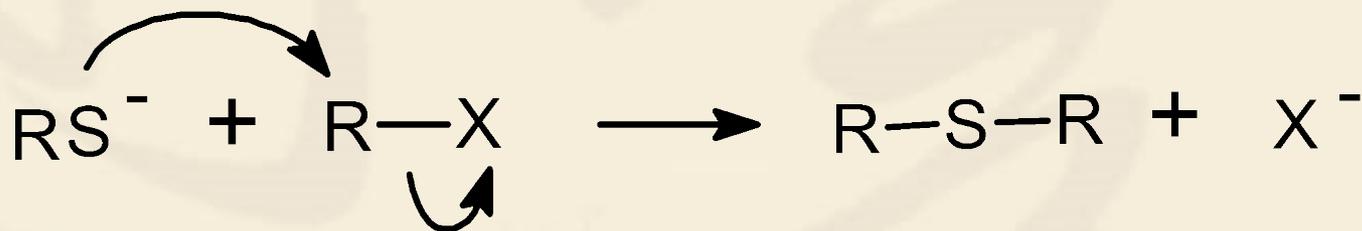
	$\text{C}_2\text{H}_5\text{SH}$	$\text{C}_6\text{H}_5\text{SH}$
$\text{pK}_a$	10.5	7.8

(2) 硫醇、硫酚的氧化与醇、酚不同，发生在硫原子上。

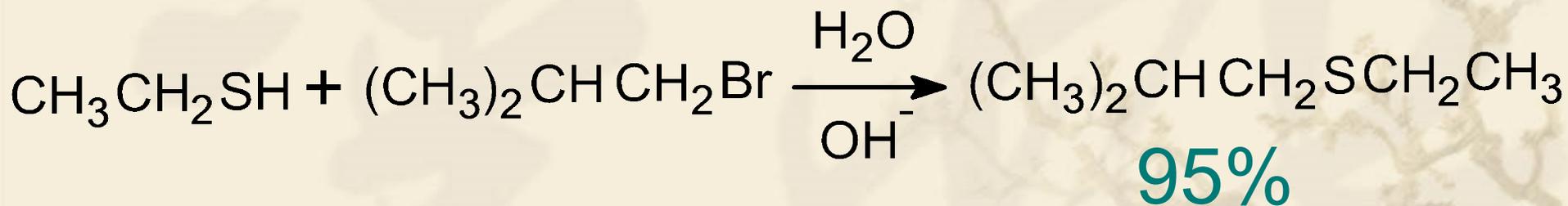


(3)  $RS^-$ 的亲核性要比 $RO^-$ 强得多，碱性却较弱。

## $S_N2$ 反应

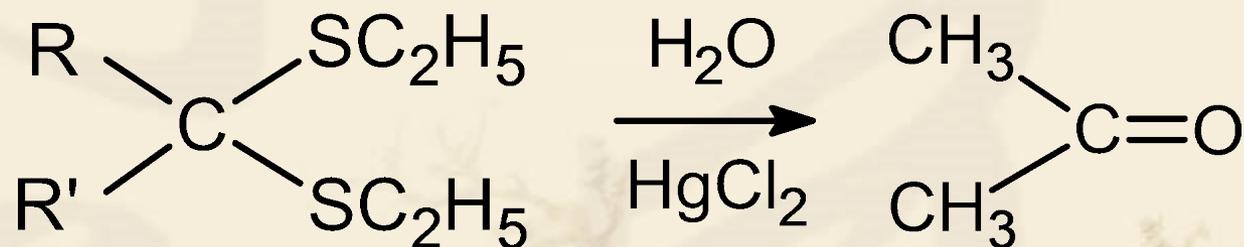
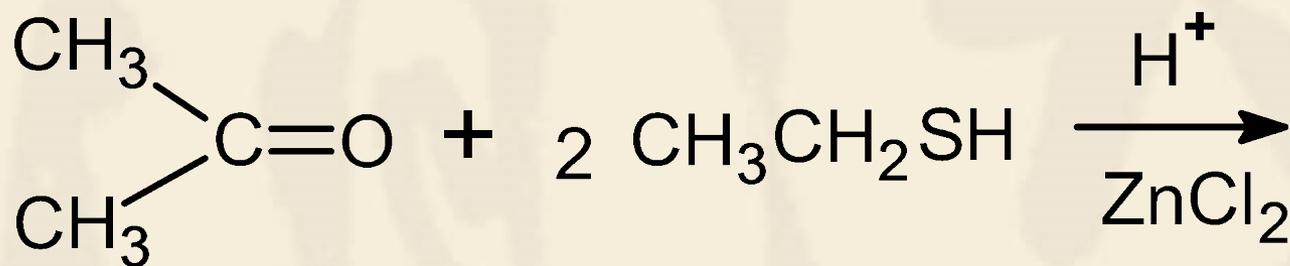


用于制备硫醚，且产率较高。



(不发生消除反应)

# 亲核加成反应

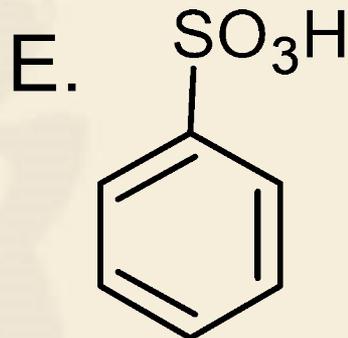
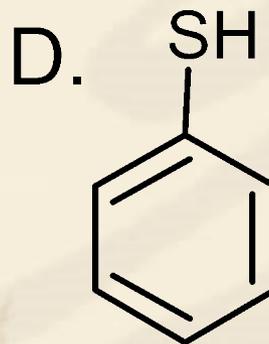
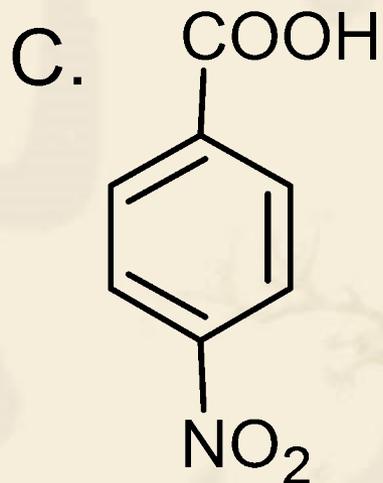
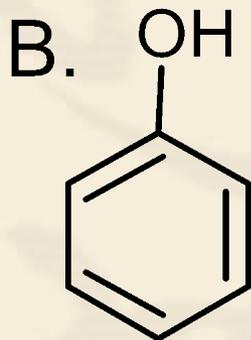
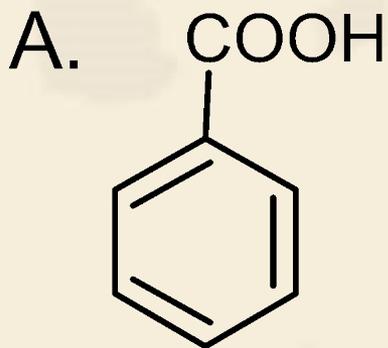


丙酮缩二乙硫醇

用于羰基的保护。

# 试以酸性增强的

练习15.1  
顺序排列下列化合物。

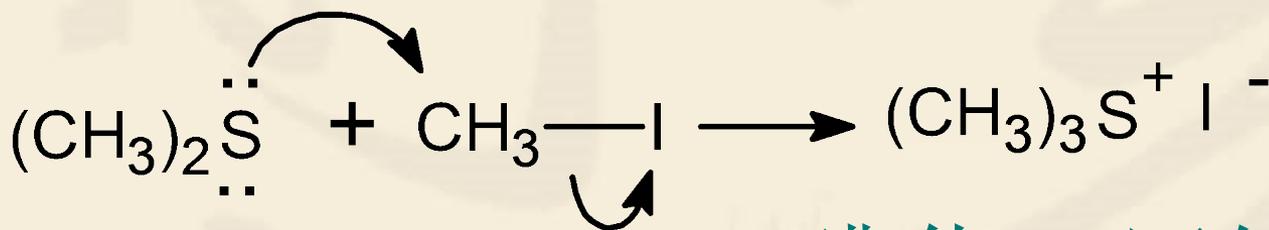


酸性： $E > C > A > D > B$

### 三、硫醚、亚砷和砷(482)

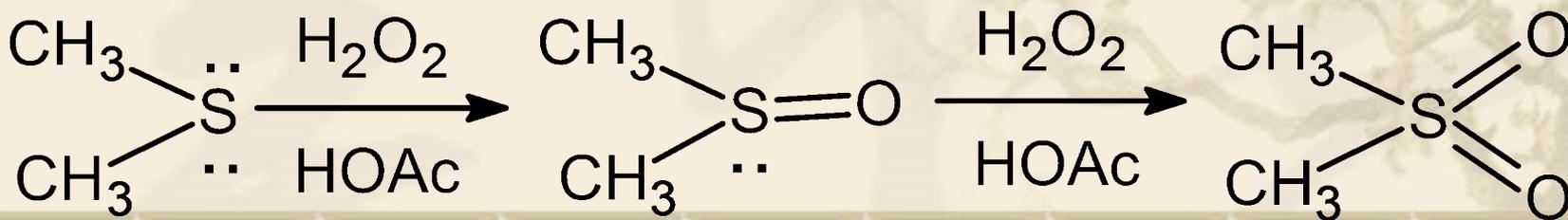
#### 1. 硫醚的亲核反应

硫醚的亲核性小于 $RS^-$ 的，但比的强。



碘化三甲砷(稳定)

#### 2. 硫醚的氧化反应



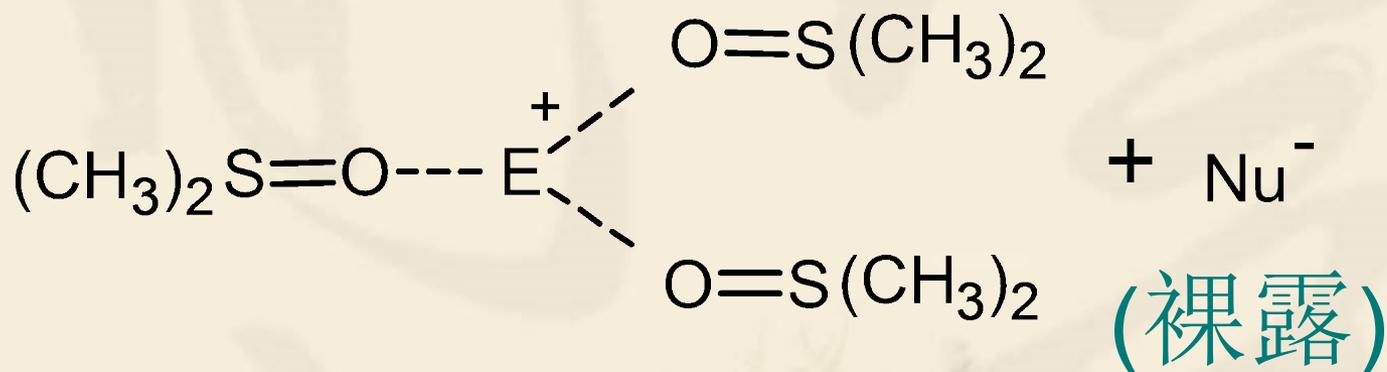
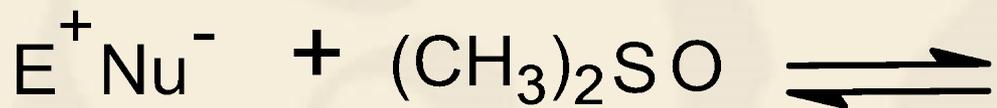
### 3. 砒和亚砒的性质和用途

(1) d-p $\pi$ 键构成的S=O双键具有很强的极性。

(2) 二甲亚砒(DMSO)是优良的强极性非质子溶剂。

① DMSO可与水任意混溶，既可溶解有机物，又可溶解无机盐。

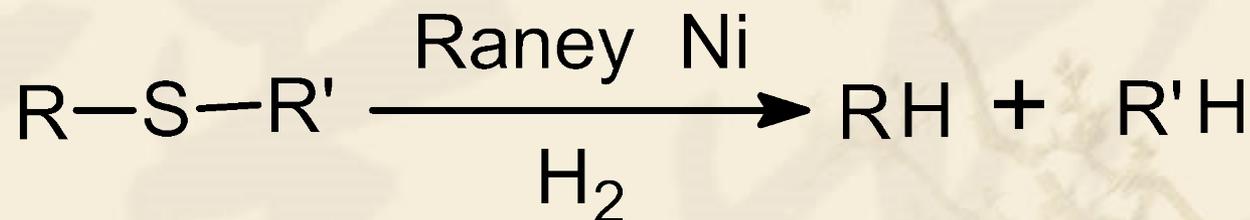
② DMSO作溶剂，可显著提高S<sub>N</sub>2的反应速率。



# 四、有机硫试剂在有机合成上的应用(485)

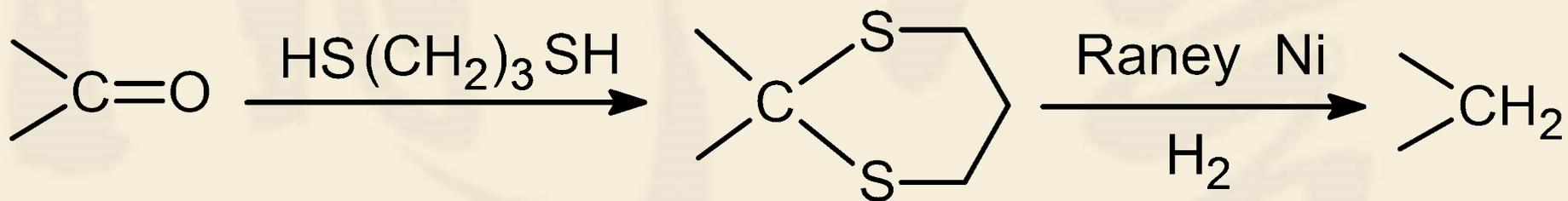
## 1. Raney(兰尼)Ni脱硫反应

● 定义：C-S键在Raney Ni的作用下，被氢解而生成相应烃的反应。



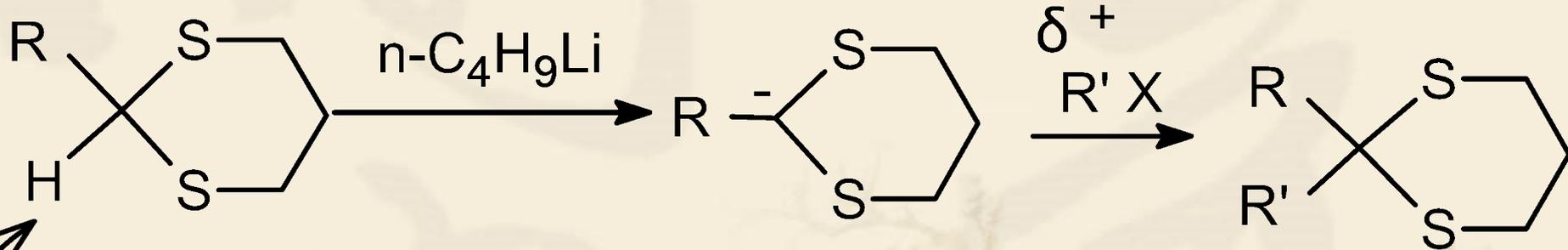
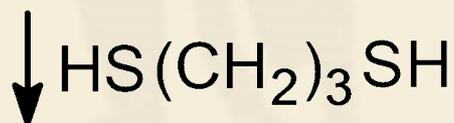
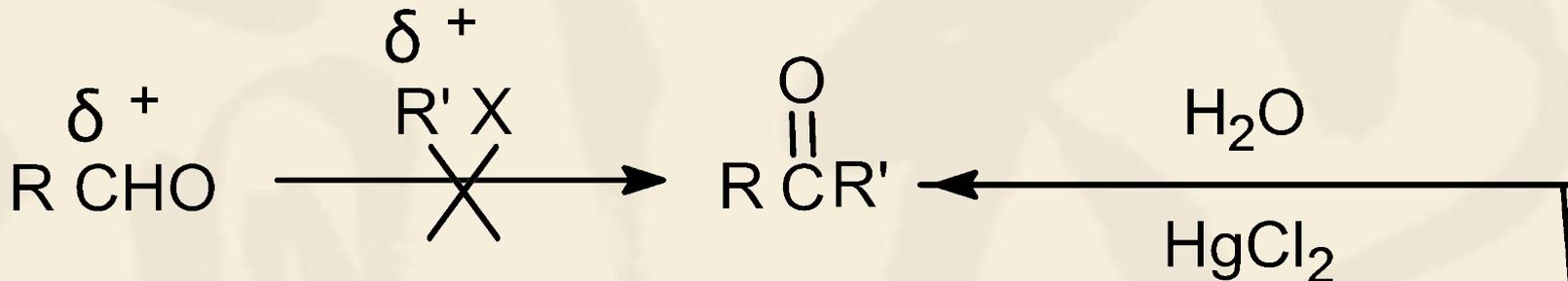
● 应用：将  $\text{>C=O}$  转变为  $\text{>CH}_2$

的又一种方法。



1, 3-二噻烷

## 2. 反极性策略的应用



$\alpha$ -H酸性  
较强

碳负离子(稳定)

1, 3-二噻烷

反极性：亲电的碳  $\xrightarrow{\text{形成p-d键}}$  亲核的碳

以上内容仅为本文档的试下载部分，为可阅读页数的一半内容。如要下载或阅读全文，请访问：<https://d.book118.com/638062052022006064>