



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

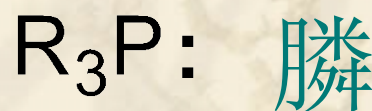
一、分类和命名(重点)

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 σ 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 π 键。

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

\diagup C=S \diagdown 2p-3p π 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。

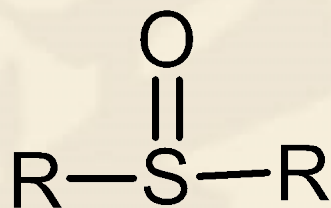
(1) 形成s、p、d组成的杂化轨道。

如： sp^3d 杂化： PCl_5 ， $(C_6H_5)_5P$

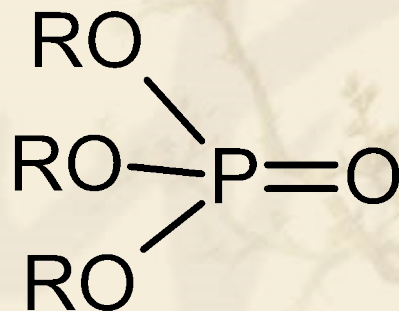
sp^3d^2 杂化： SF_6

(2) 形成d-p π 键。

如：

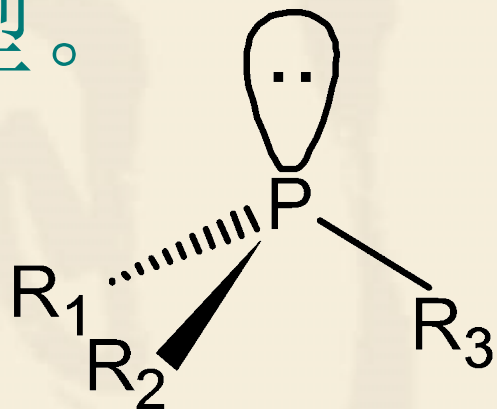


亚砷

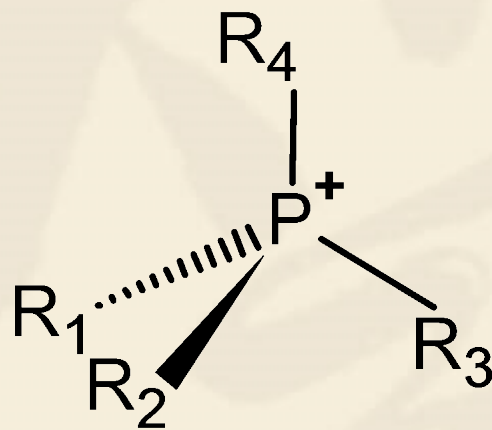


磷酸酯

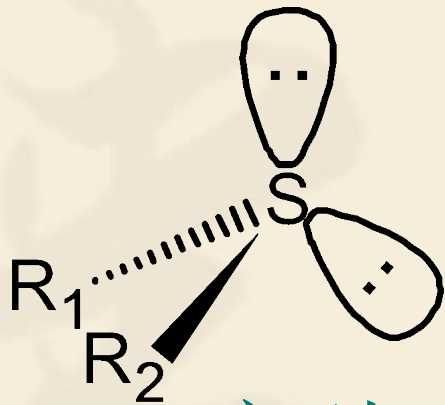
4. S、P原子常采取 sp^3 杂化，具有四面体构型。



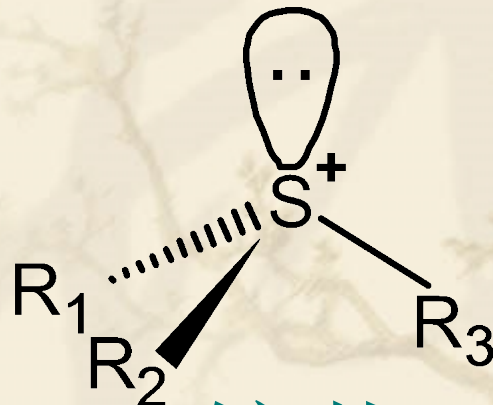
叔磷



季𓄢盐



硫醚

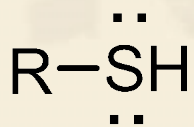


𓄢盐

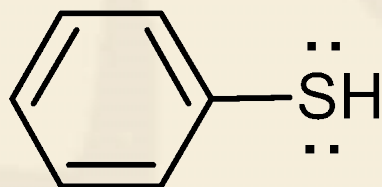
§15.2 含硫有机化合物(478)

一、结构类型与命名(重点)

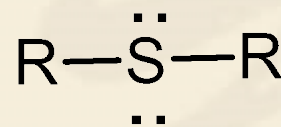
● 结构类型



硫醇



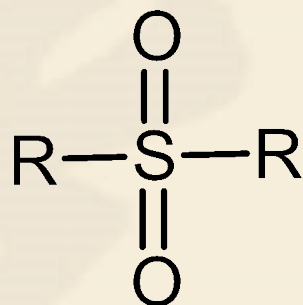
硫酚



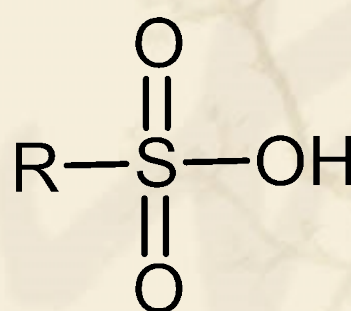
硫醚



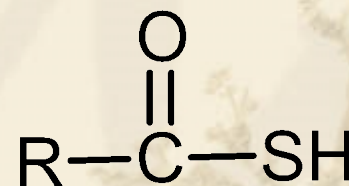
亚砷



砷



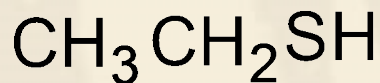
磺酸



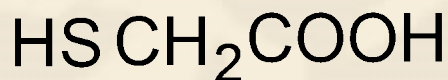
硫代羧酸

二、硫醇和硫酚

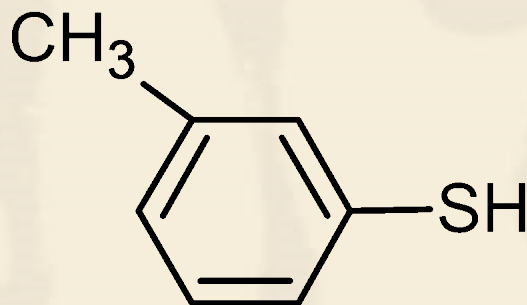
命名



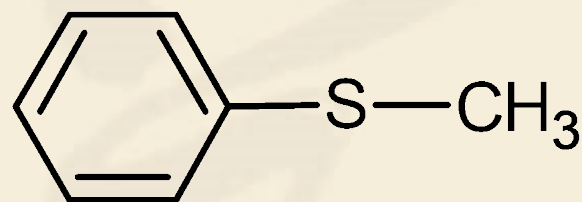
乙硫醇



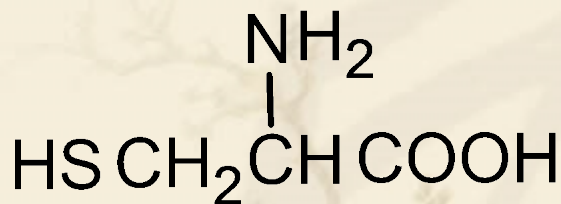
巯基乙酸



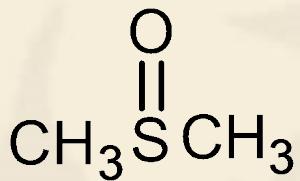
间甲硫酚



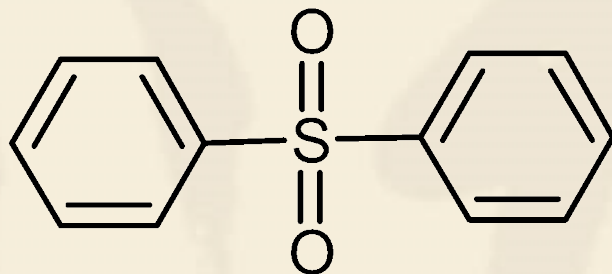
苯甲硫醚



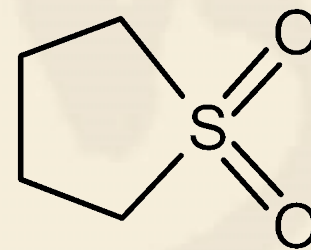
2-氨基-3-巯基丙酸
(半胱氨酸)



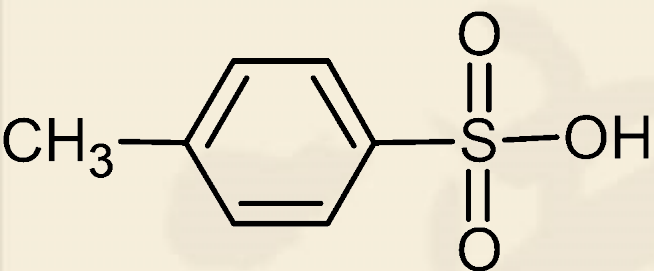
二甲亚砷
(DMSO)



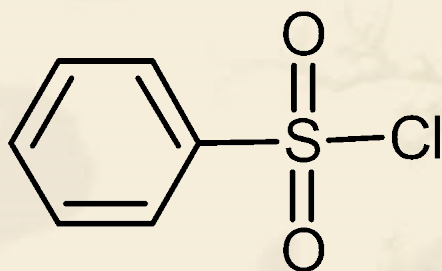
二苯砷



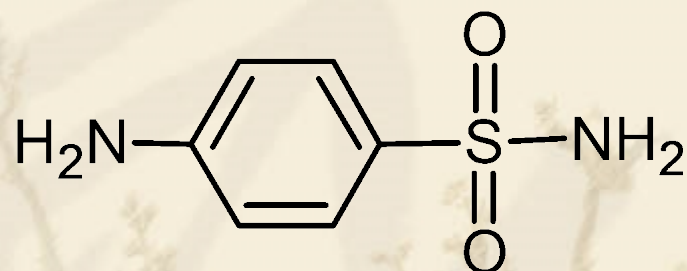
环丁砷



对甲苯磺酸

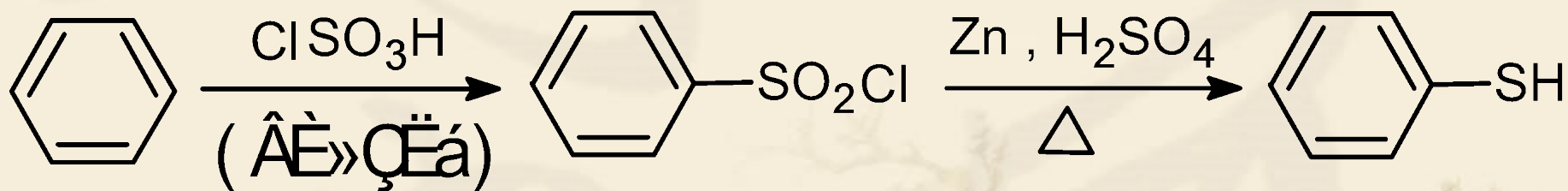
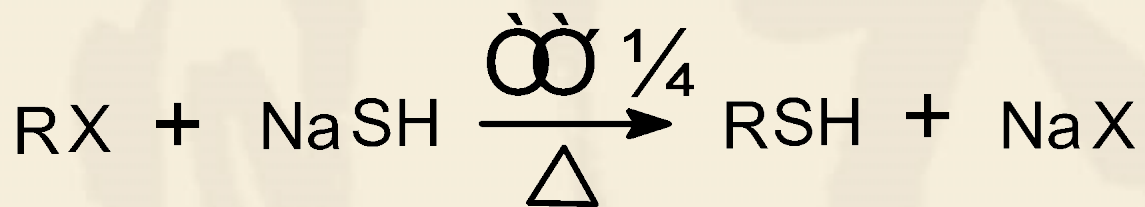


苯磺酰氯



对氨基苯磺酰胺

制备

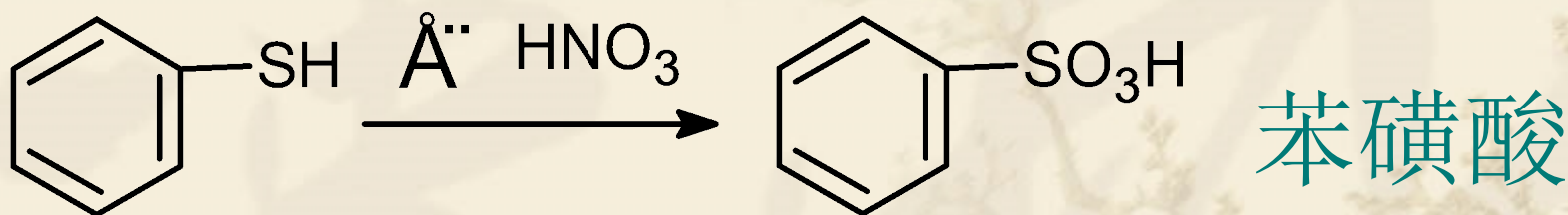
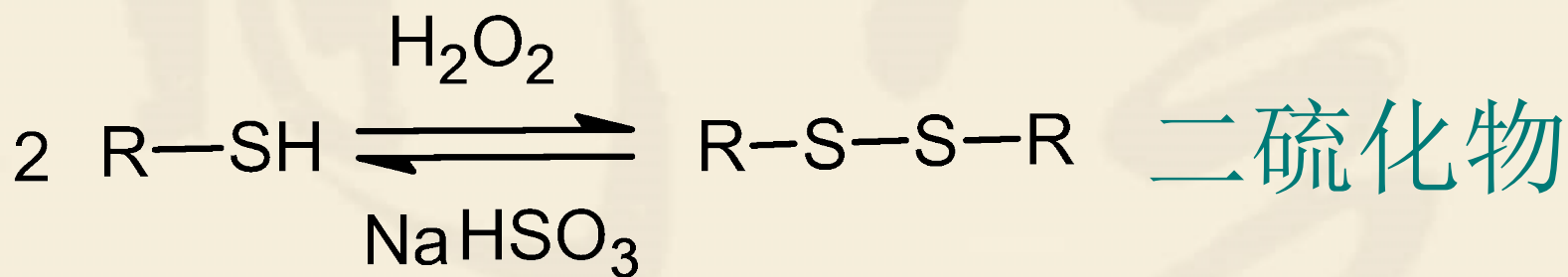


● 化学性质

(1) 硫醇、硫酚的酸性要比相应的醇、酚强得多。

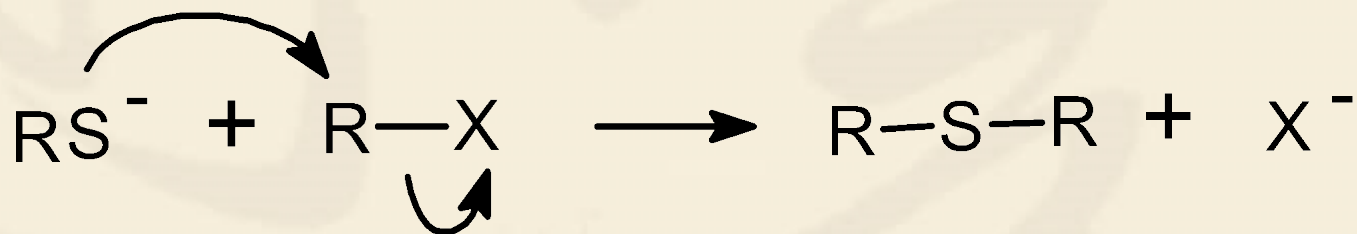
| | | |
|---------------|---------------------------------|---------------------------------|
| | $\text{C}_2\text{H}_5\text{SH}$ | $\text{C}_6\text{H}_5\text{SH}$ |
| pK_a | 10.5 | 7.8 |

(2) 硫醇、硫酚的氧化与醇、酚不同，发生在硫原子上。

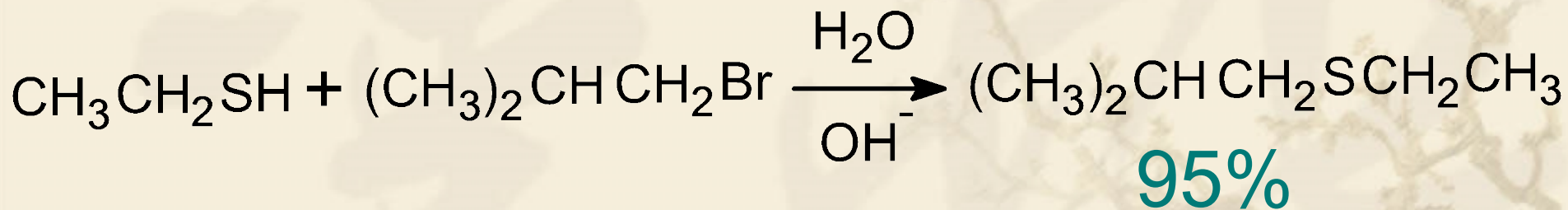


(3) RS^- 的亲核性要比 RO^- 强得多，碱性却较弱。

S_N2 反应

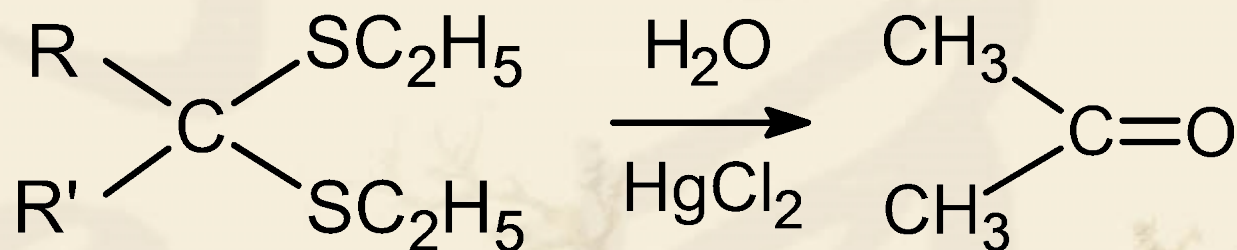
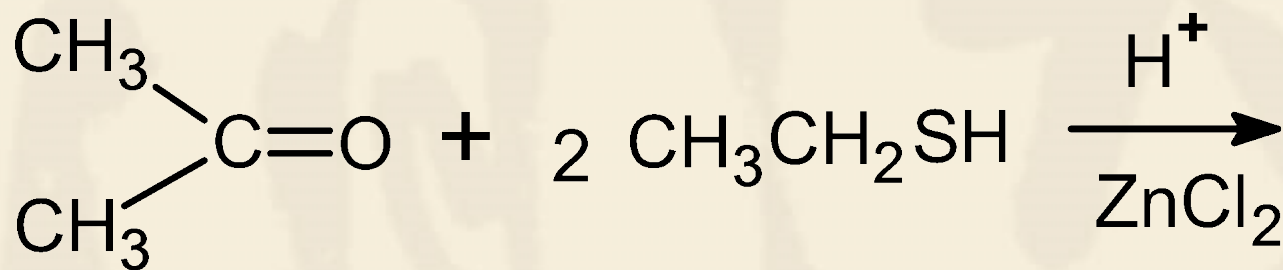


用于制备硫醚，且产率较高。



(不发生消除反应)

亲核加成反应

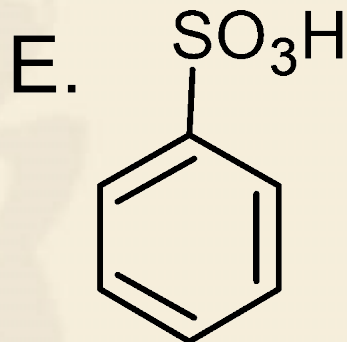
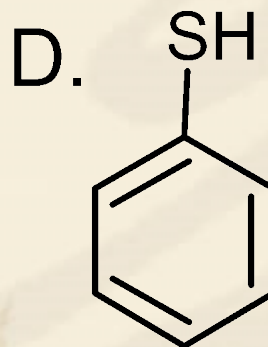
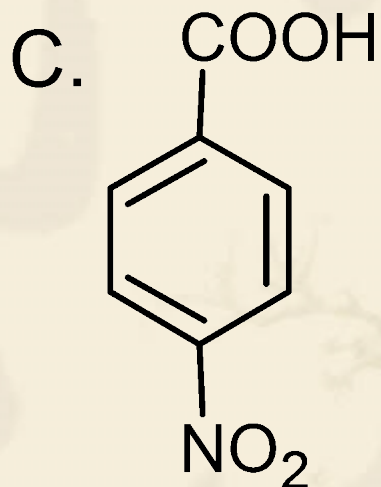
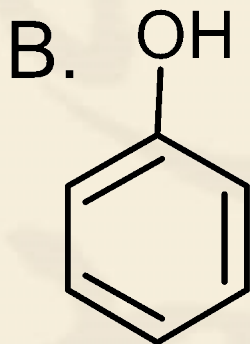
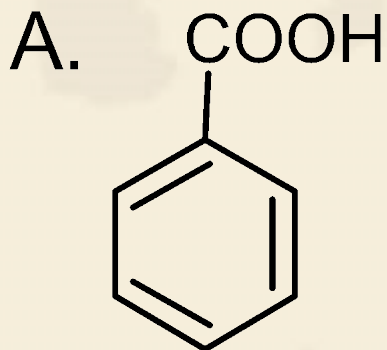


丙酮缩二乙硫醇

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。

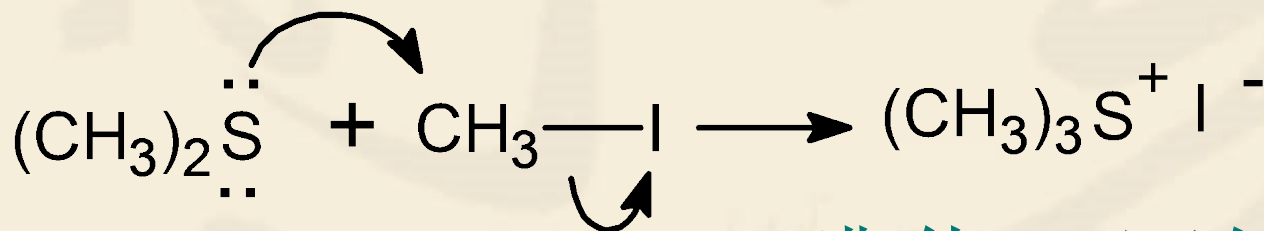


酸性： $E > C > A > D > B$

三、硫醚、亚砷和砷(482)

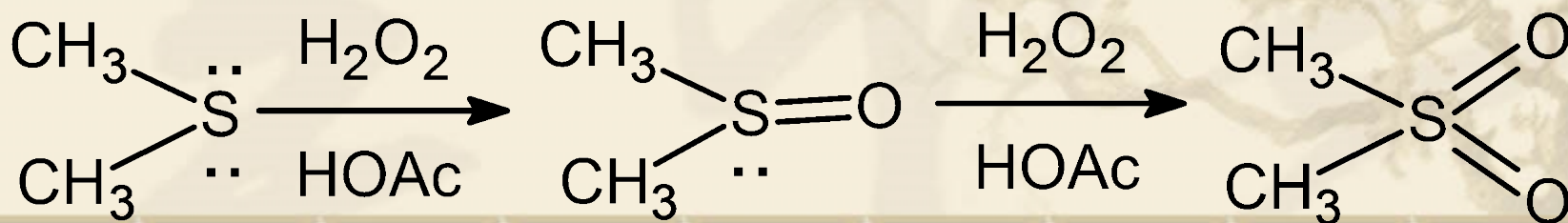
1. 硫醚的亲核反应

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



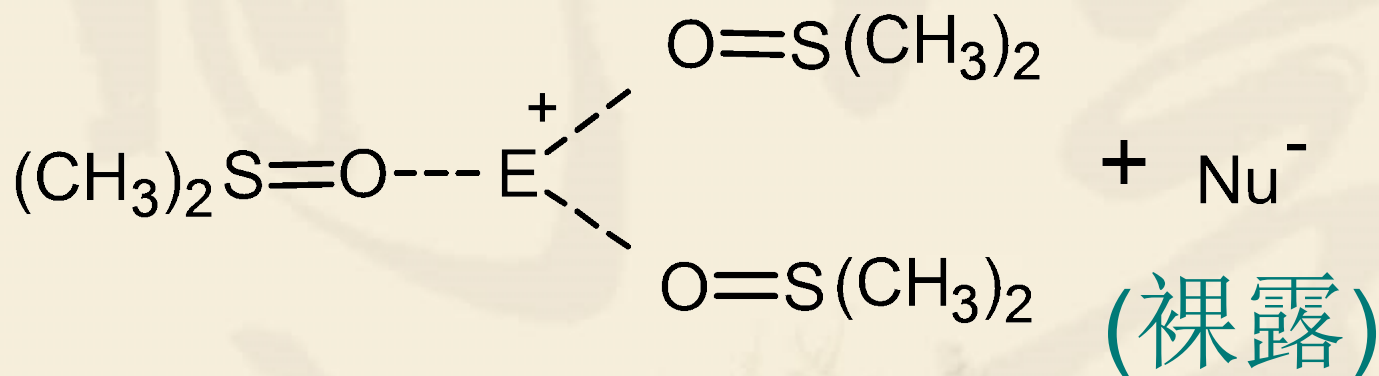
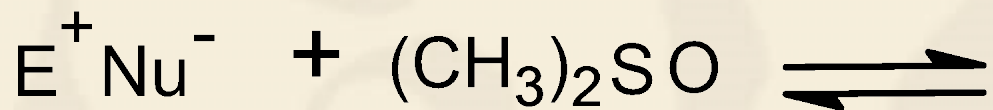
3. 砒和亚砒的性质和用途

(1) d-p π 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。

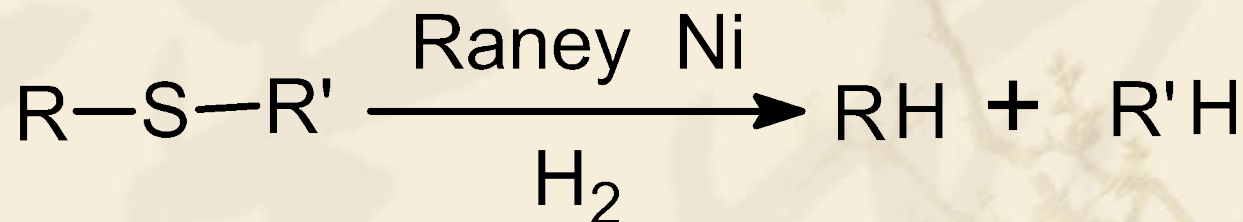
② DMSO作溶剂，可显著提高S_N2的反应速率。



四、有机硫试剂在有机合成上的应用(485)

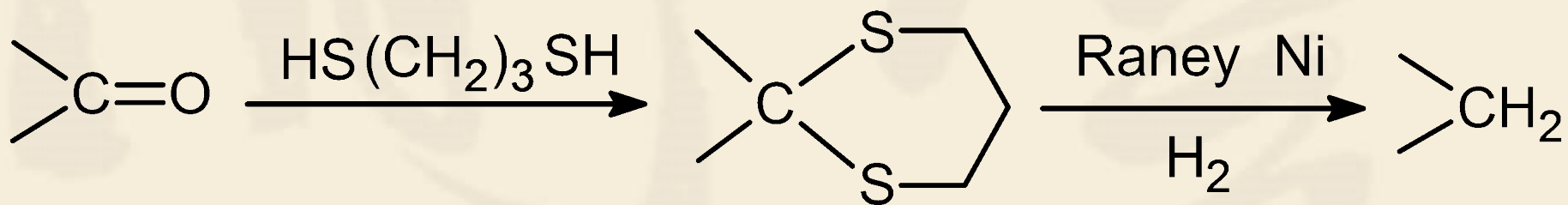
1. Raney(兰尼)Ni脱硫反应

● 定义：C-S键在Raney Ni的作用下，被氢解而生成相应烃的反应。



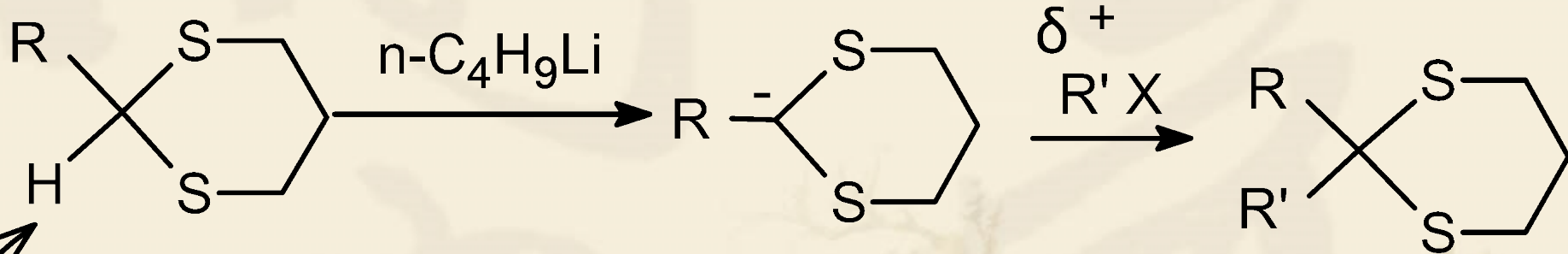
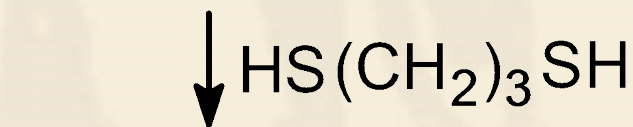
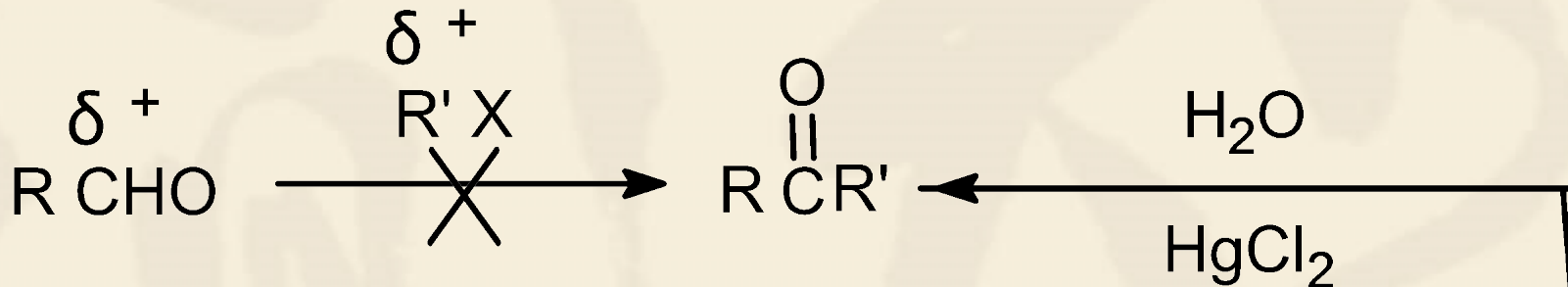
● 应用：将 >C=O 转变为 >CH_2

的又一种方法。



1, 3-二噻烷

2. 反极性策略的应用



α -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>