

第十五章 含硫、磷和硅的有机化合物

提纲

§ 15.1 电子结构和成键特征

§ 15.2 含硫化合物

§ 15.3 含磷有机化合物

§ 15.4 含硅有机化合物

§ 15.1 电子结构和成键特征

第四主族

第五主族

第六主族

二周期

C

N

O

三周期

Si

P

S

相似:

①价电子层的结构相似

C

Si

N

P

O

S

↓↑

11

↓↑

111

↓↑

↓↑

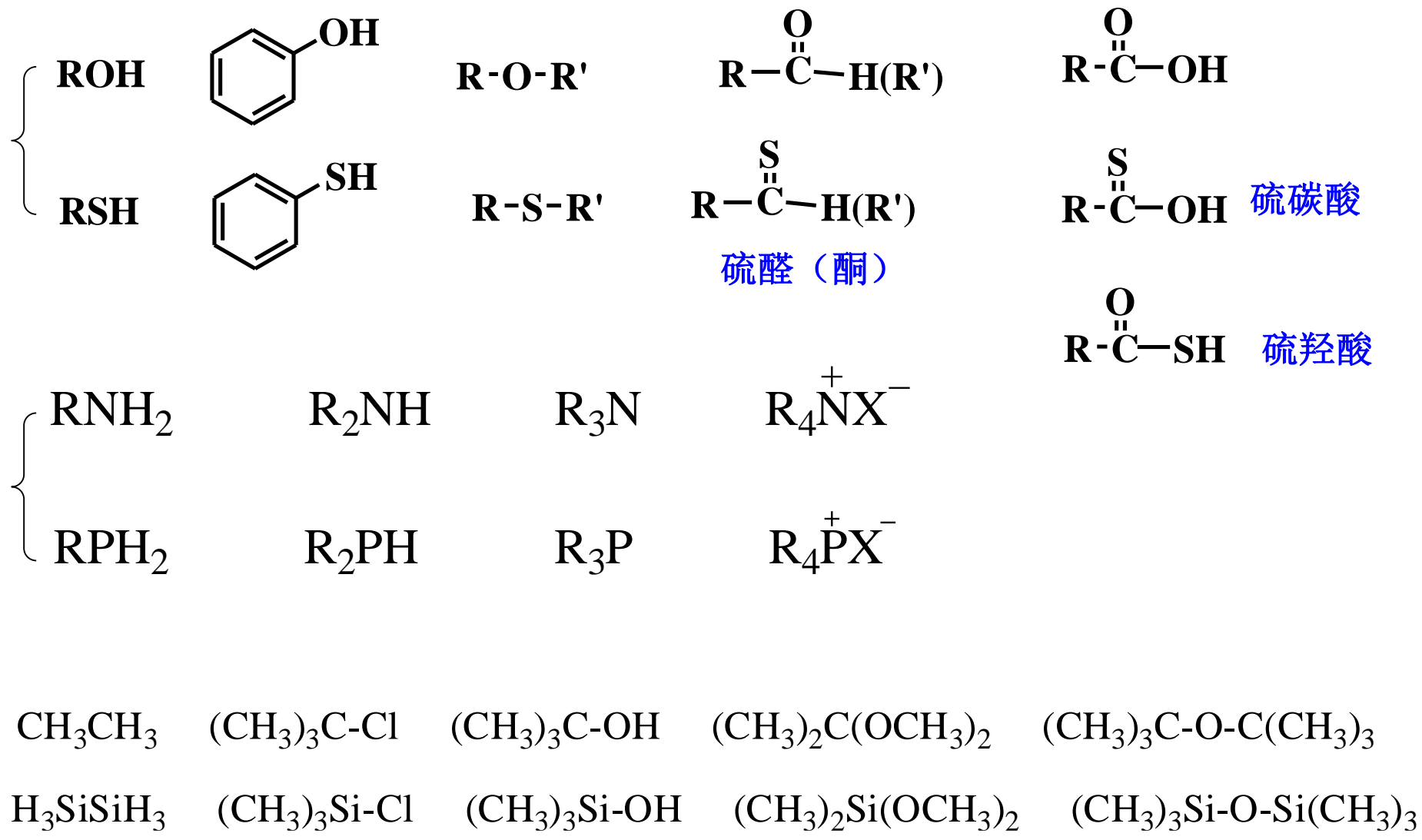
11

$2s^2 2p^2$

$2s^2 2p^3$

$2s^2 2p^4$

②可形成结构相似的化合物

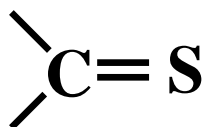


差异:

① { P比N
S比O

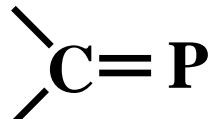
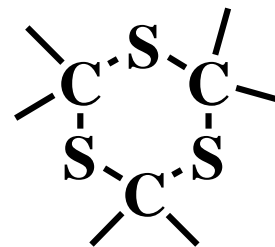
多一层电子，原子半径大，电负性较小，
核对外层电子束缚力小，可极化性(亲核性)大

2P 3P 轨道形状和能级都不匹配，侧面交叠小。

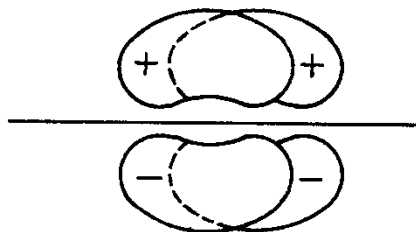


不稳定

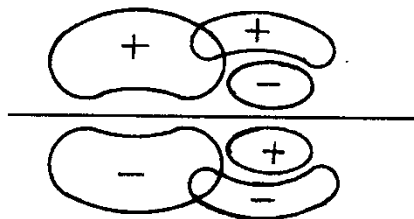
聚合



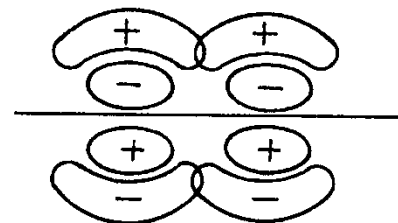
不存在



2p - 2p π
(i)



2p - 3p π
(ii)

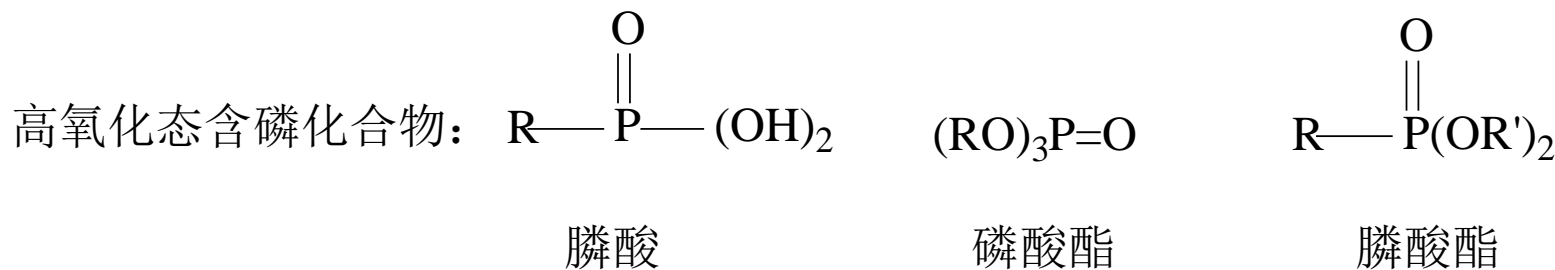
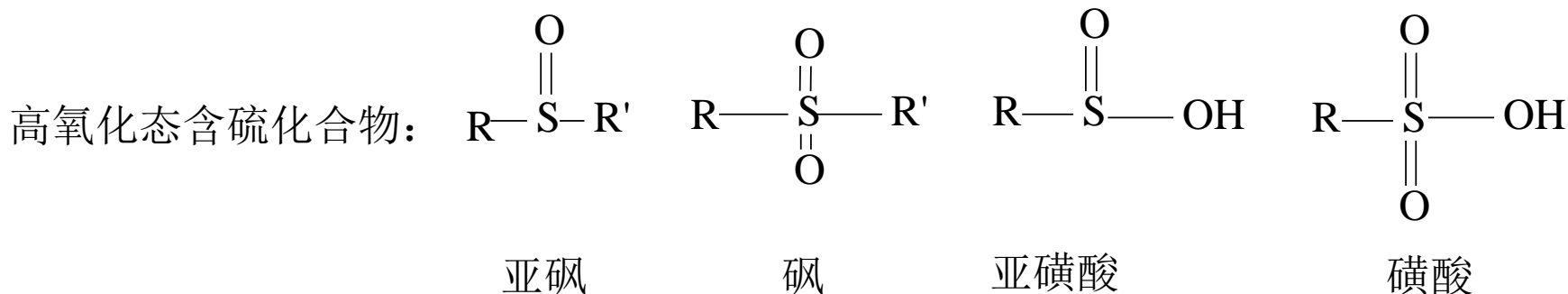


3p - 3p π
(iii)

② 除3s, 3p轨道上的价电子可参与成键外,
能量相近的3d空轨道也可参与成键

高氧化态化合物 { P: sp^3d 杂化—5个单键 (PCl_5)
S: sp^3d^2 杂化—6个单键 (SF_6)

③ 另一种方式是利用空的3d轨道，接受外界提供的电子对形成d-p π 键，例如：亚砷，砷，磷酸酯都是含有这种键的。



§ 15.2 含硫化合物

一、硫醇和硫醚的制备

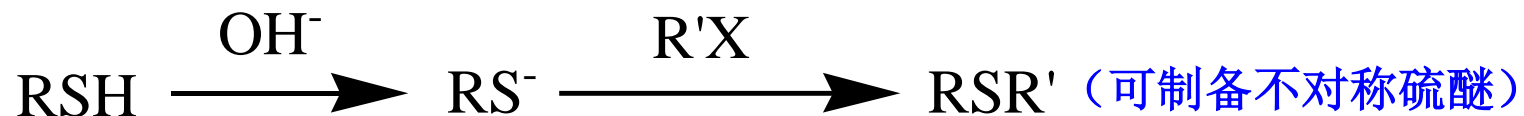
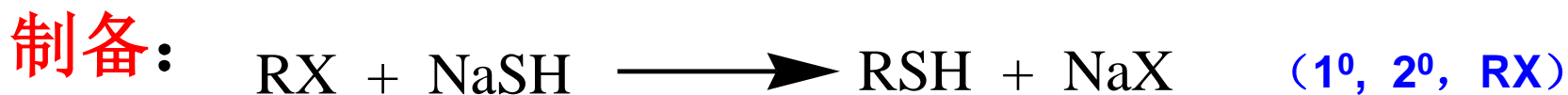
二、硫醇

三、硫醚

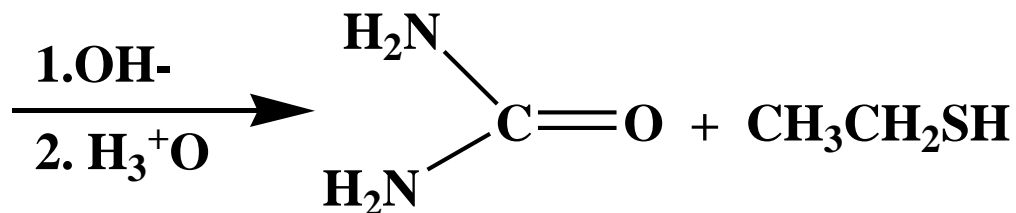
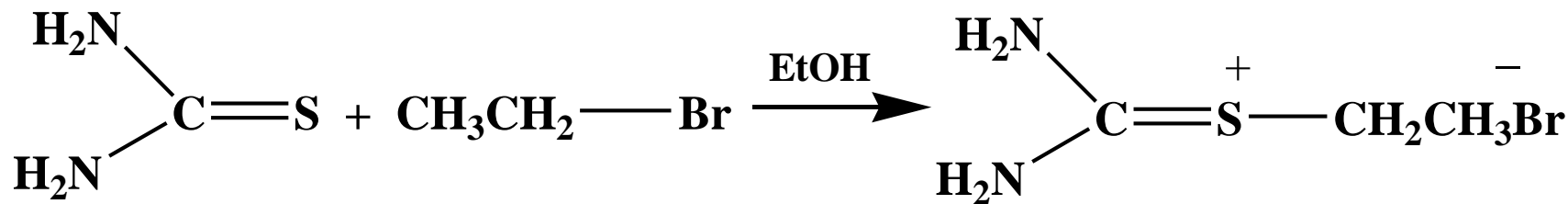
四、亚砷和砷

§ 15.2 含硫化合物

一. 硫醇和硫醚的制备



用RX与硫脲反应制硫醇，可以避免硫醚的产生。



二. 硫醇的性质:

1、物理性质:

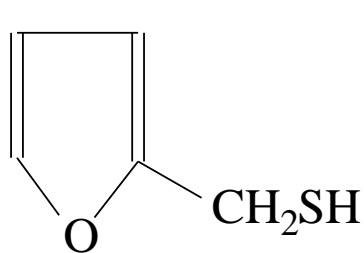
(1) 低分子量的硫醇有恶臭:

$\text{CH}_3\text{CH}_2\text{SH}$ 含 10^{-11}g/L 即可觉察 (查煤气泄漏)

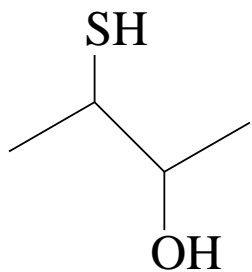
丙硫醇—大蒜味

丁硫醇—黄鼠狼恶臭

并非所有的含硫化合物都臭(许多含硫化合物是食用香料):

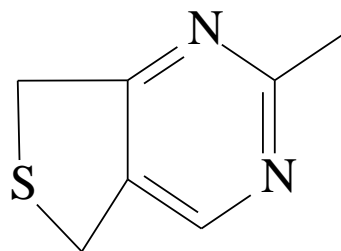


咖啡、焦糖香



肉汤香

食用香精



烧烤

爆玉米, 炒杏仁香

(2) 氢键比醇弱 b.p., 水溶性比醇低。

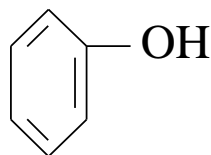
2. 化学性质

(1)、酸性:

a 比相应醇强

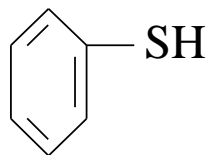
C_2H_5OH pKa
18

C_2H_5SH pKa
10.5



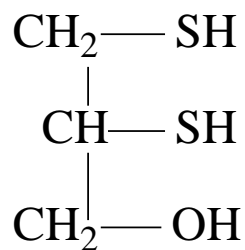
pKa

9.6



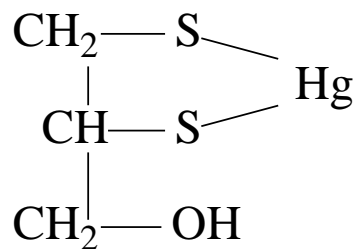
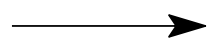
7.8

b 与重金属离子 (Hg^{2+} , Pb^{2+} 等) 结合, 成盐



+

Hg^{2+}

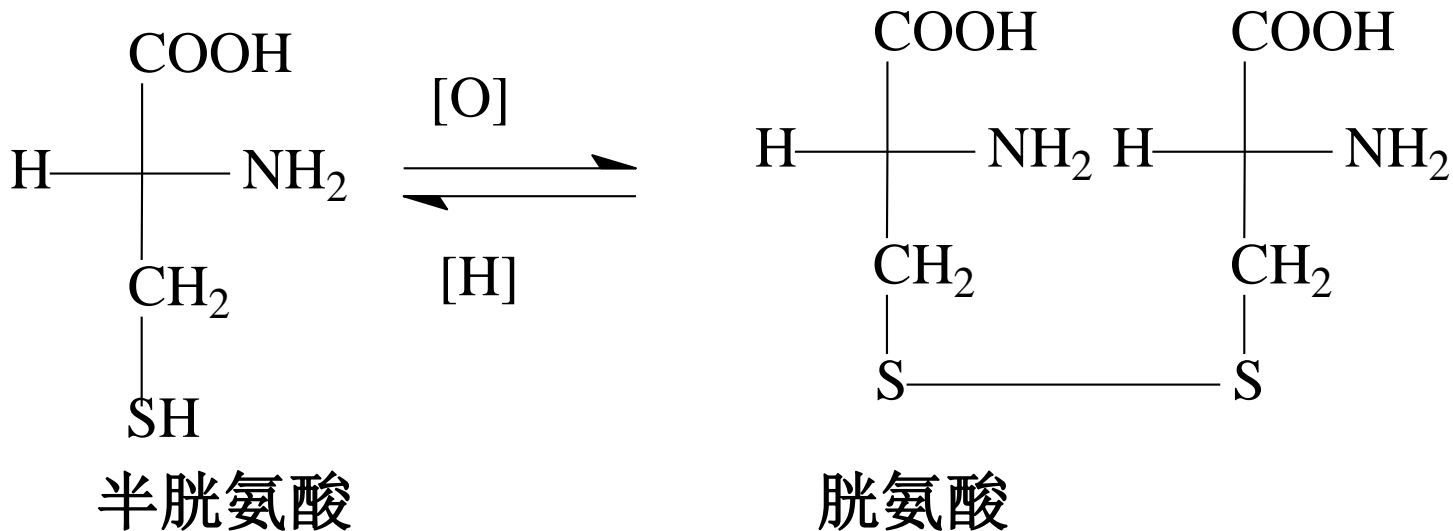
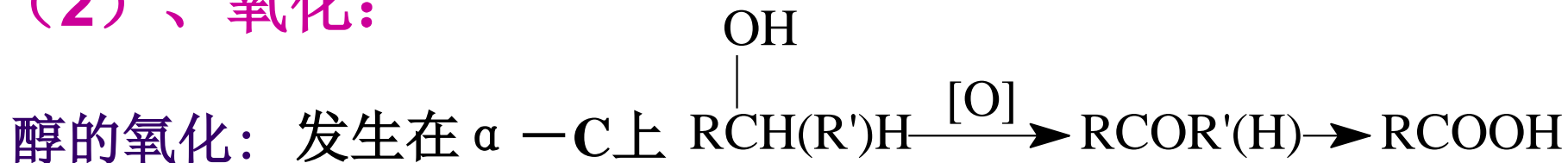


重金属中毒的解毒剂

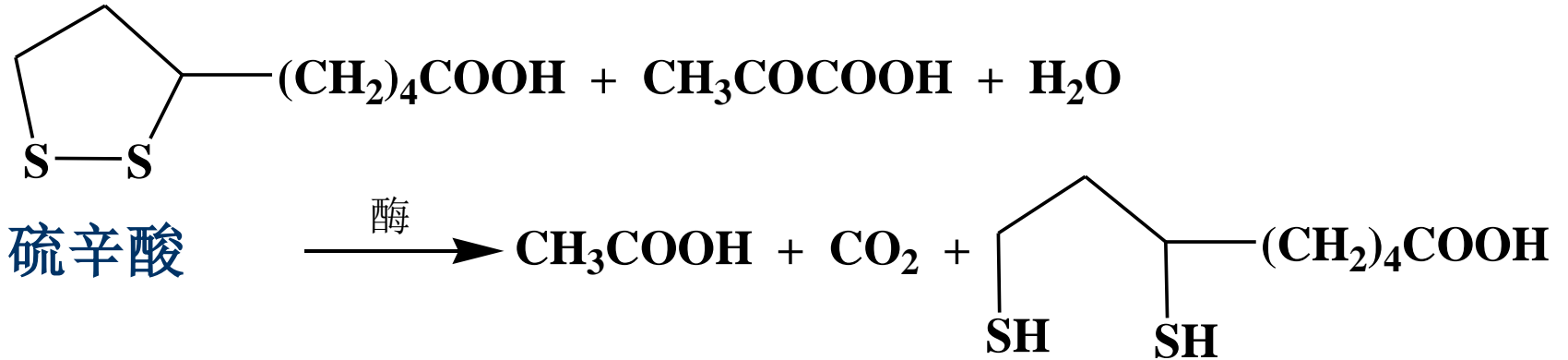
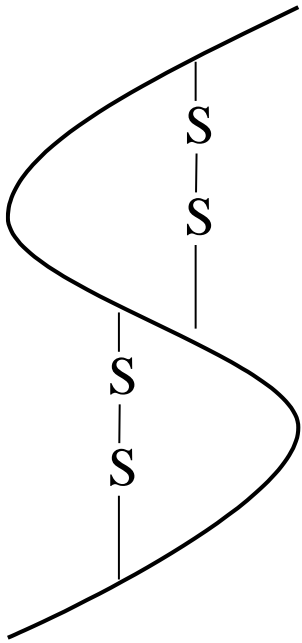
(巴尔, BAL)

(从尿中排出)

(2)、氧化:

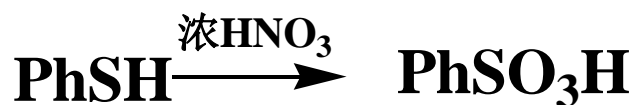
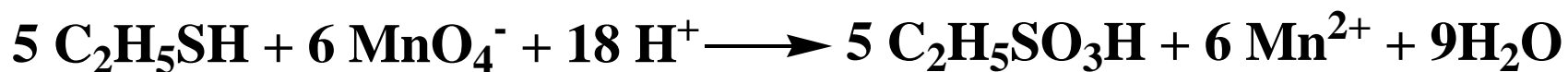


肽链的折叠使蛋白质具有特定的生理活性

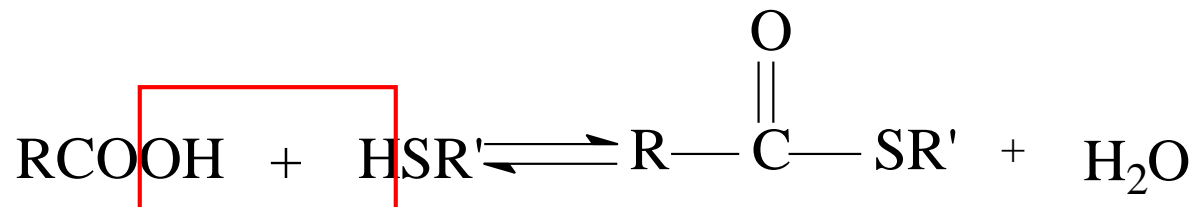


硫辛酸作氧化剂，在细胞代谢中起重要作用。催化丙酮酸脱羧。

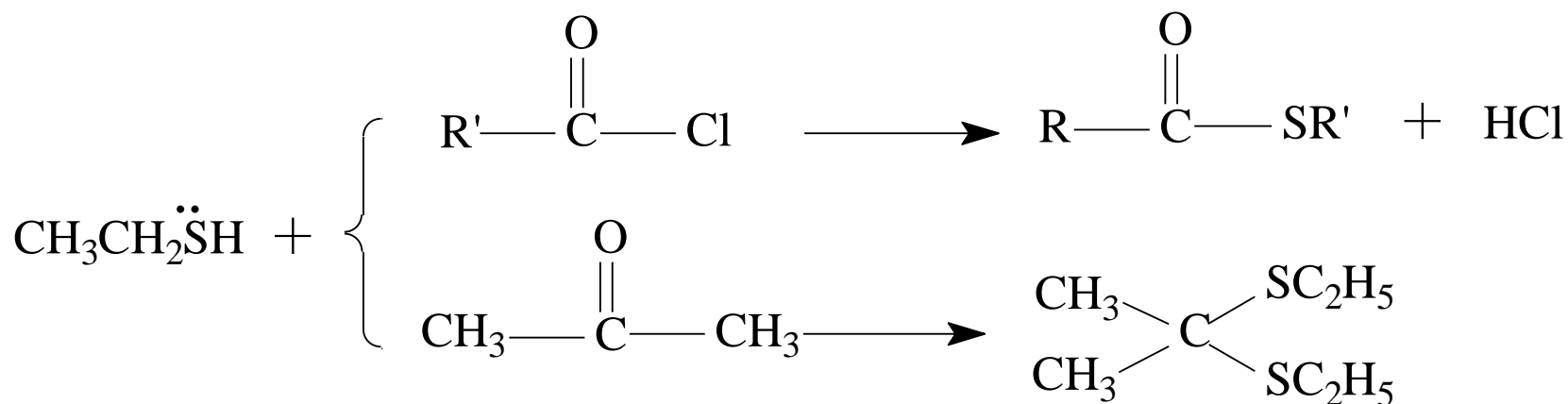
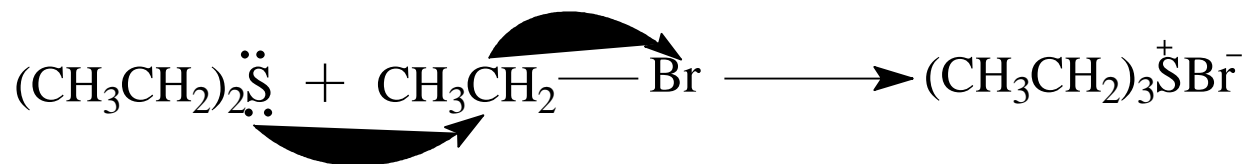
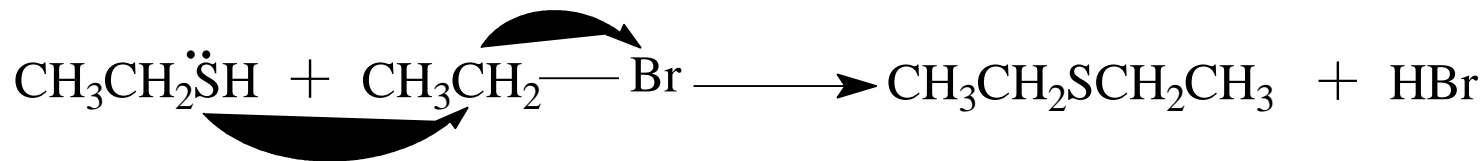
硫醇硫酚在强氧化剂(KMnO_4 , HNO_3)作用下, 被氧化为磺酸



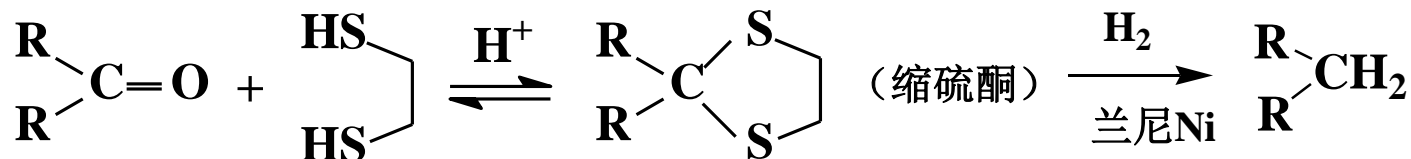
(3) 酯化



(4) 亲核取代

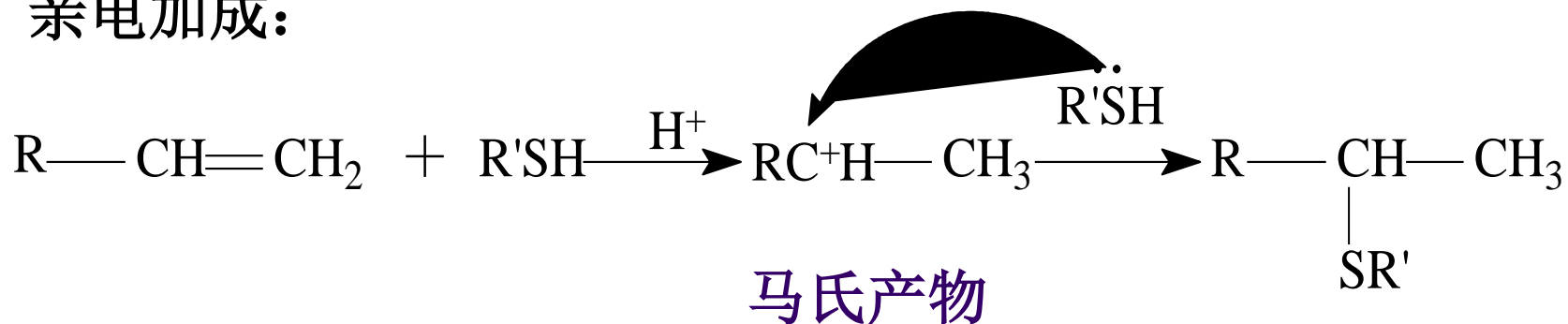


(保护羰基, H₂/Pt除去)

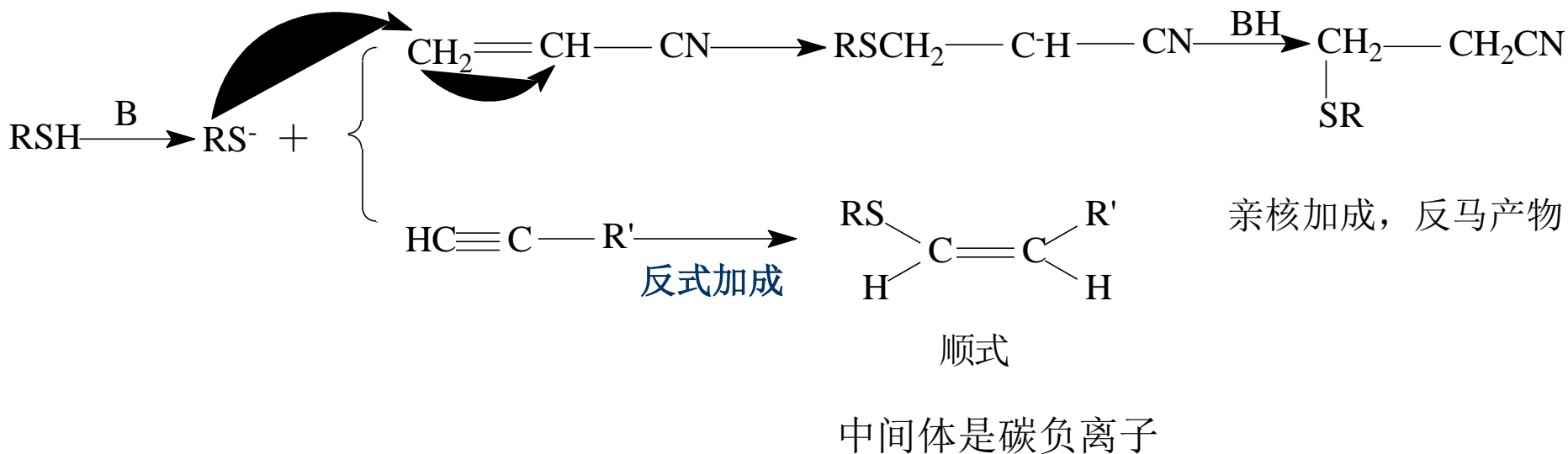


(5) 硫醇与不饱和化合物的加成反应

a、亲电加成:

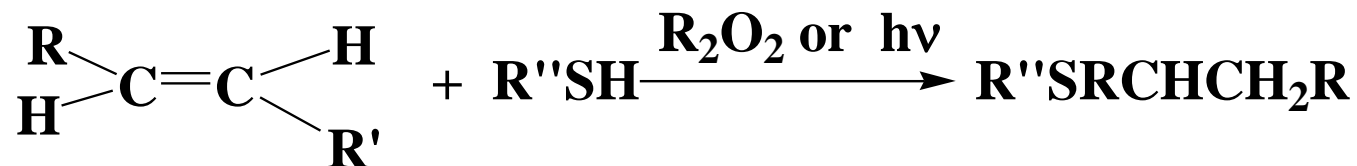


b、亲核加成:

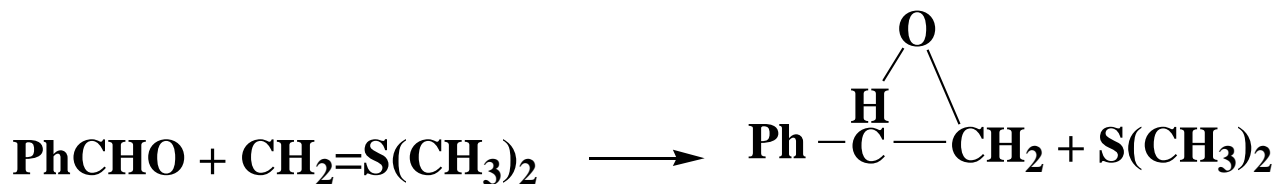


C. 游离基加成

在过氧化物、光照等条件下，硫醇可以与烯烃或炔烃进行游离基加成，得到反马氏产物。



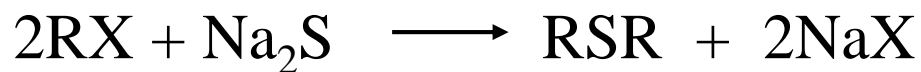
(6) 硫叶立德与醛酮的加成反应



三. 硫醚

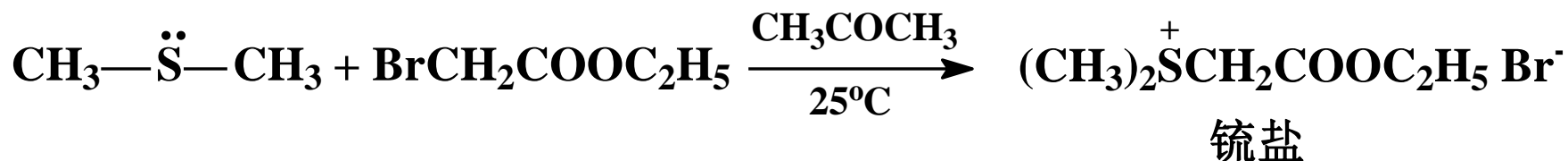
通式: RSR

1. 硫醚的制备

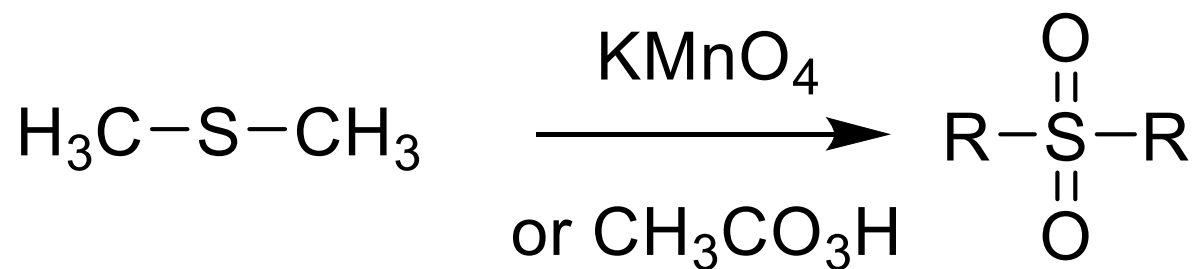
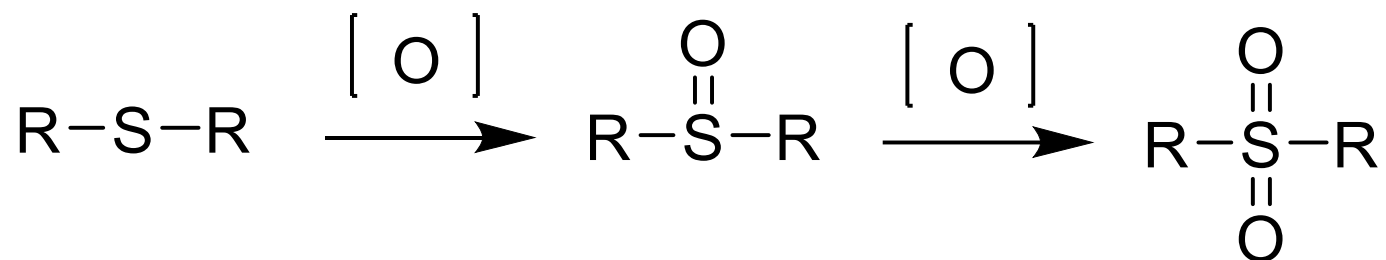


2. 硫醚的性质

A. 亲核取代反应



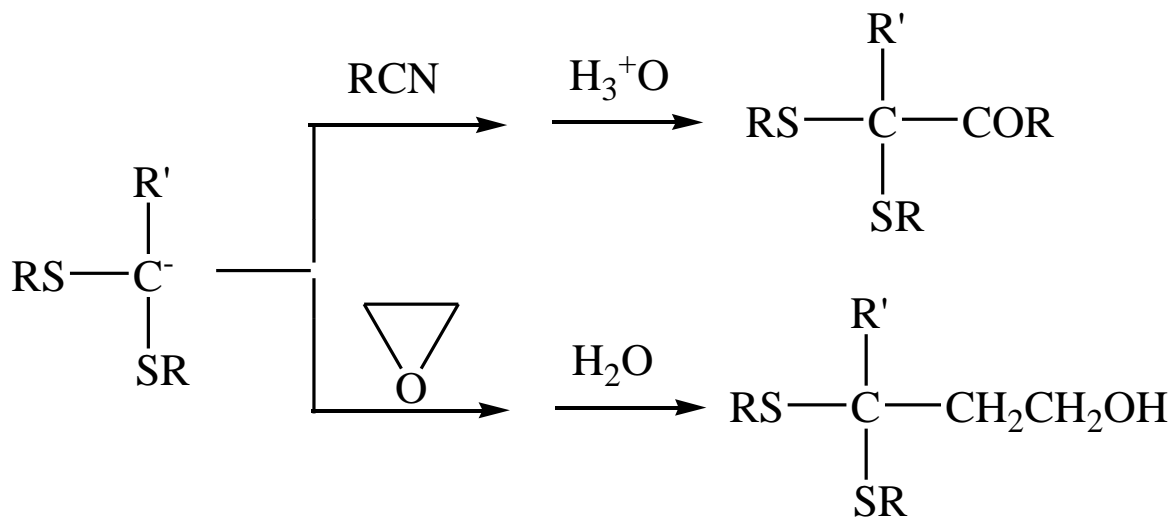
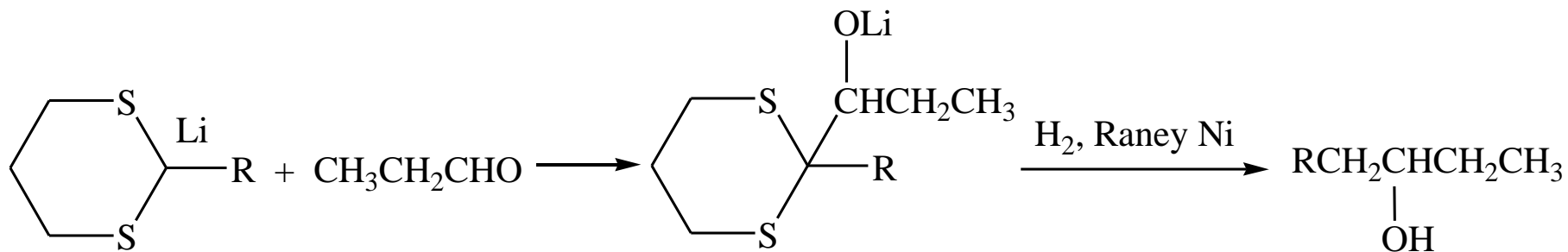
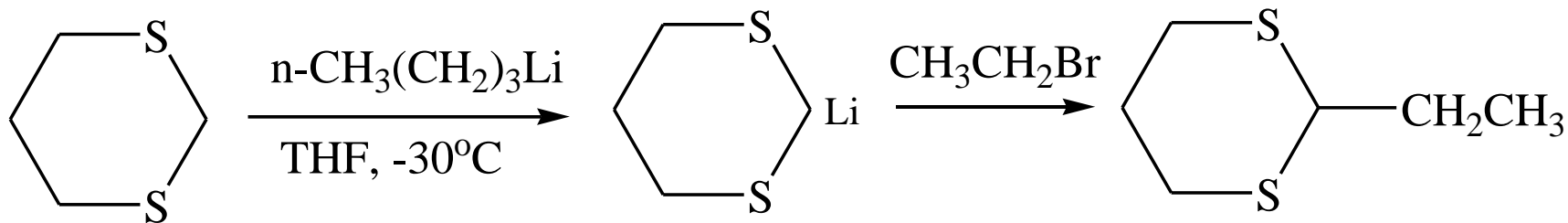
B. 氧化反应



C. 脱硫反应

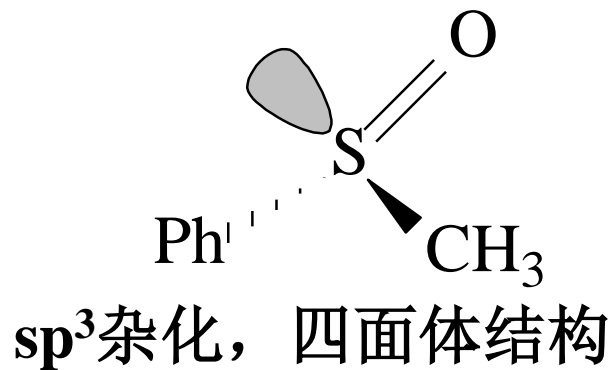
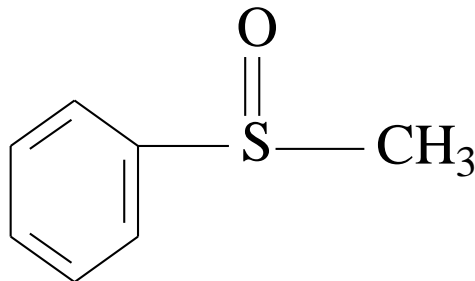
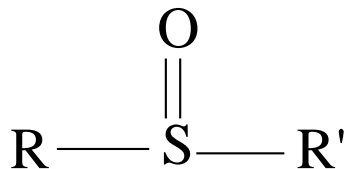


D. 硫醚 α -碳负离子的反应

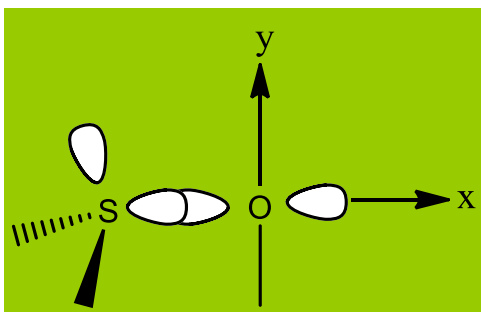


四、亚砷和砷

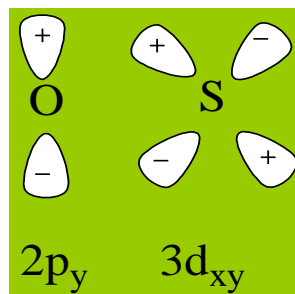
1、结构:



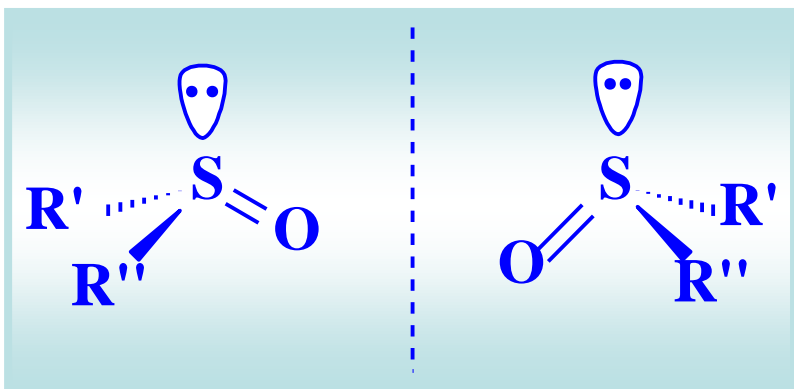
$\text{S}=\text{O}$ { $\text{S}-3sp^3$ 杂化轨道, 提供一对孤对电子, 与氧的 P_x 结合形成 σ 键
 $\text{O}-P_y$ 提供一对孤对电子与硫的空 $3d$ 轨道, 形成 $d-p$ π 键 (反馈键)
 $d-p$ π 键不改变四面体的结构 ($p-p$ π 键要求共平面)



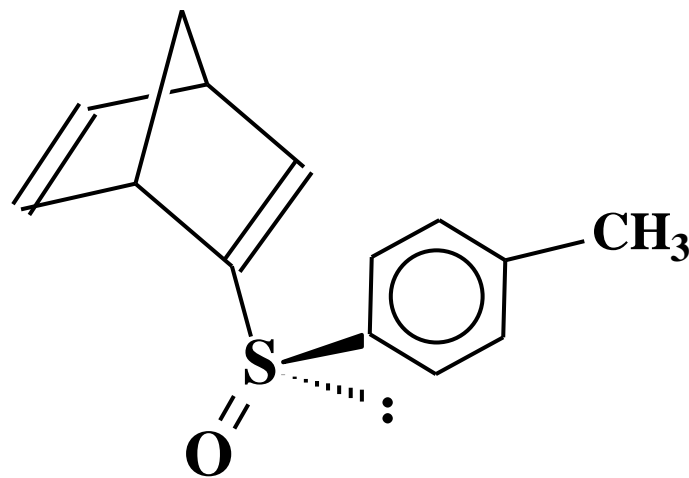
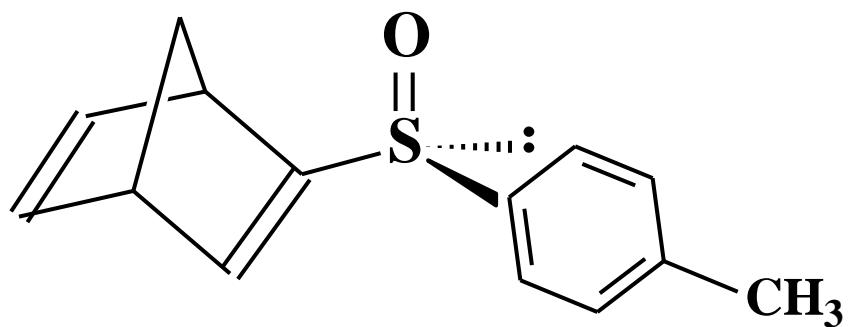
$\text{S}_{3sp^3} - \text{O}_{2p_x}$ (σ 键)



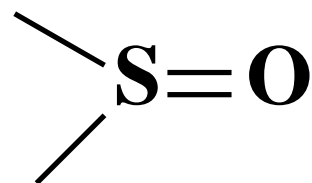
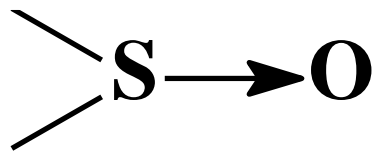
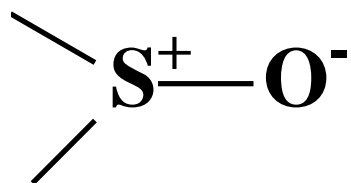
$\text{S}_{3d_{xy}} - \text{O}_{2p_y}$ (π 键, 反馈键)



$R \neq R'$ 时，有手性



亚砷中硫氧键的三种表达方式：



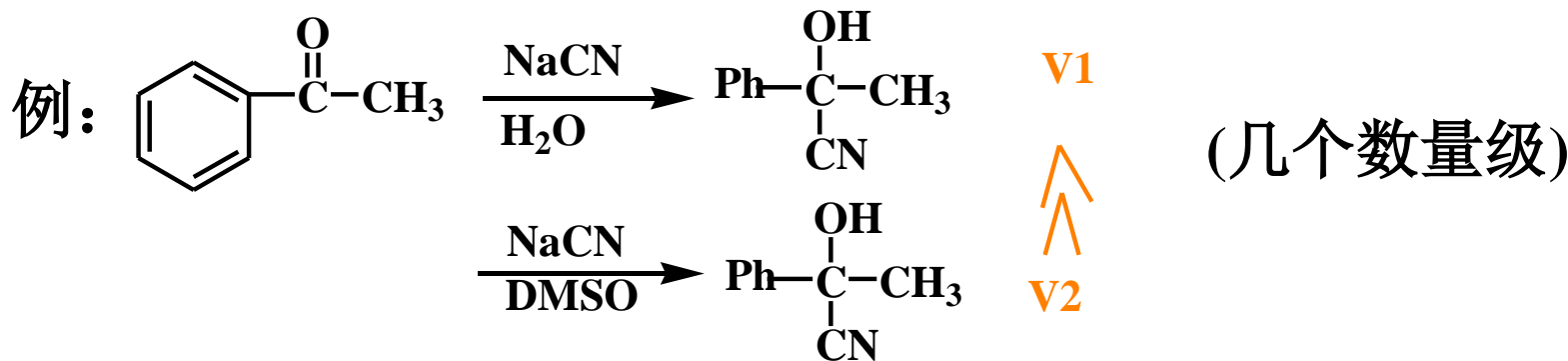
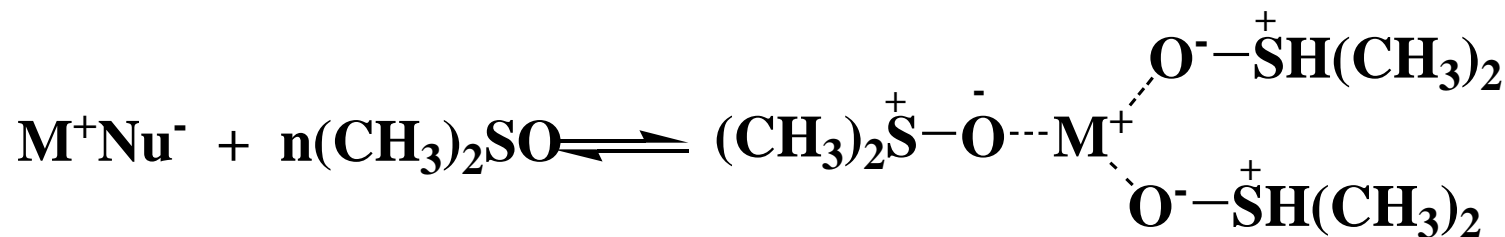
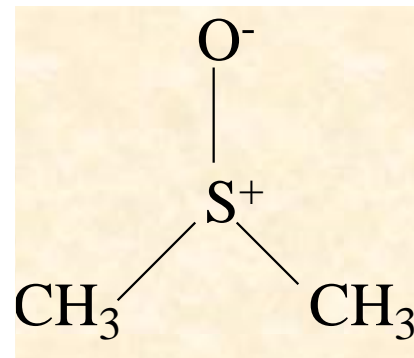
2. 二甲亚砜及其性质

强极性($\mu=3.90$), 优良的非质子极性溶剂;

介电常数($\epsilon=45$), 裸露的 O^- 对金属离子 M^+ 有强的溶剂化作用, 而被遮盖的 S^+ 对负离子

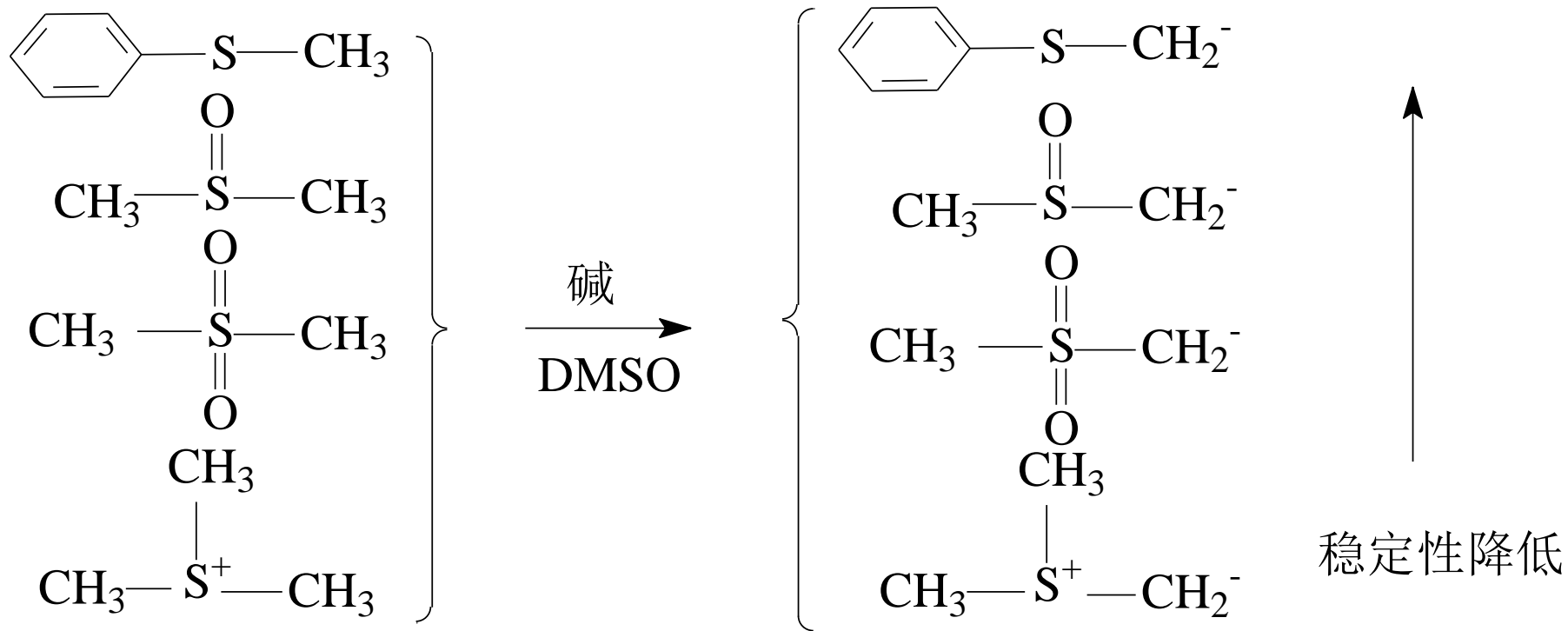
作用很小, 故在二甲亚砜溶剂中 $NaCN$, $NaNH_2$,

$NaOH$ 中的 OH^- , CN^- , NH_2^- 活性很大, 亲核性非常强。

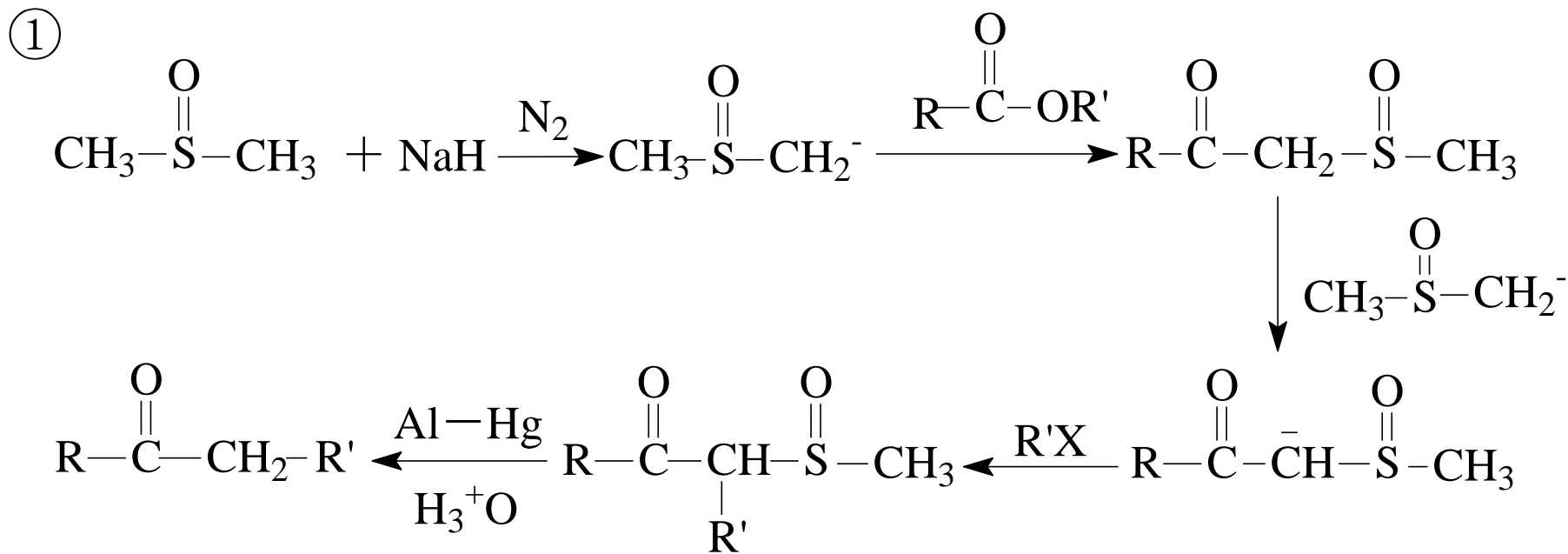


注意: DMSO的溶解力和穿透力很强, 使用时避免与皮肤接触。

3. 硫原子使相邻的碳负离子稳定化（通过p - d π 反馈键）

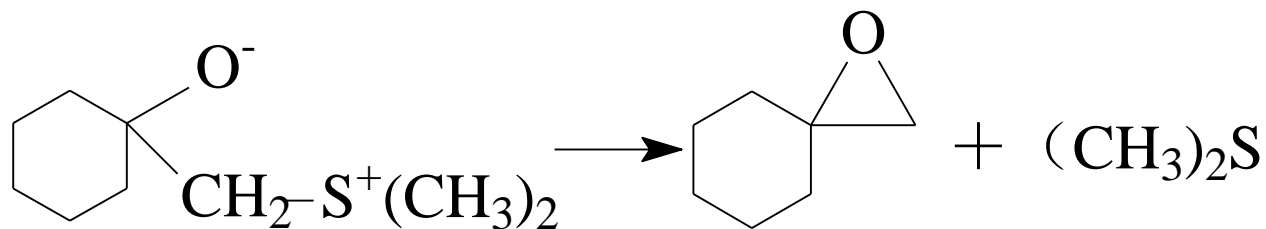
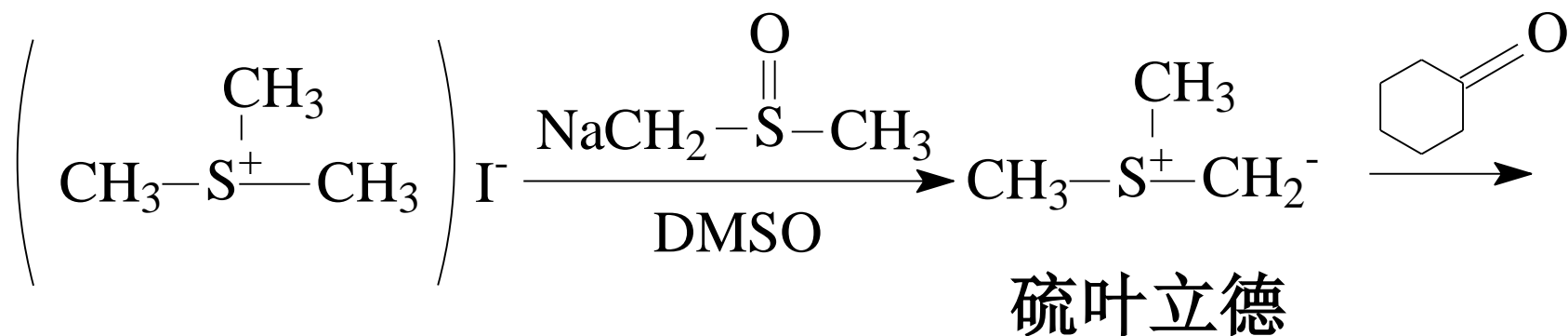


合成上的应用:



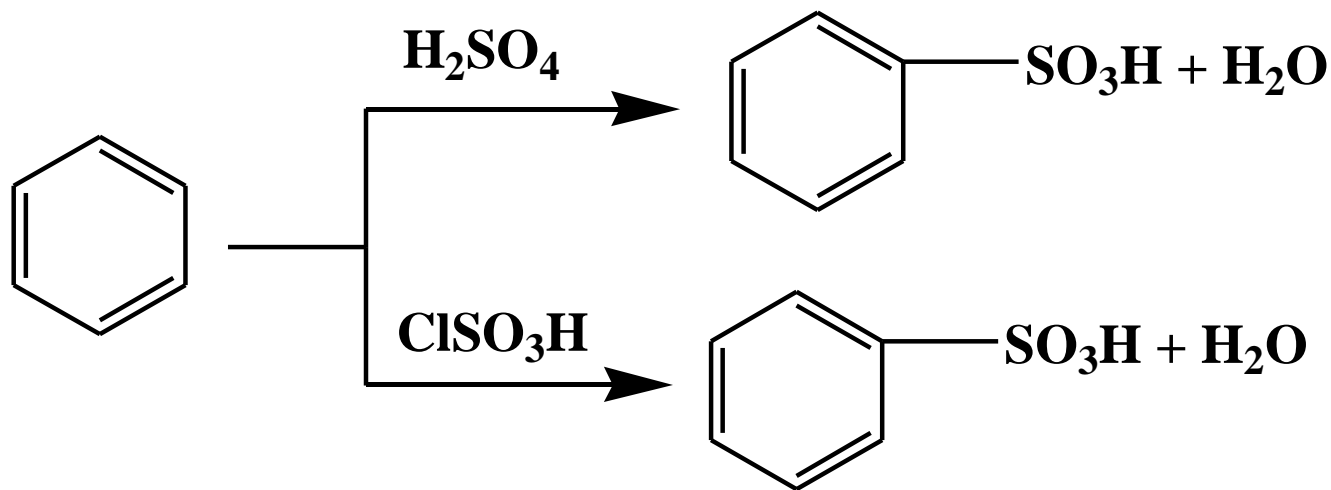
合成酮（与乙酰乙酸乙酯类似）

② 鎓盐在强碱的作用下，脱去一个 α -H，得到硫叶立德
(Sulfur ylide)



§ 15.3 磺酸的制备和反应

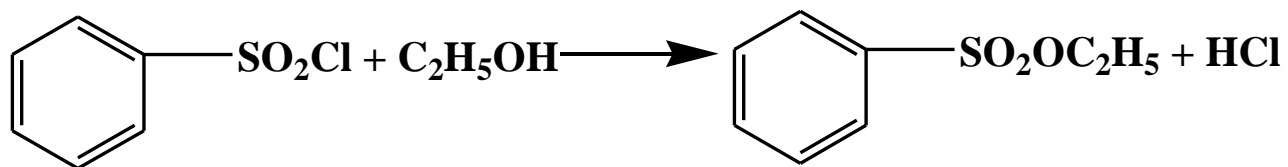
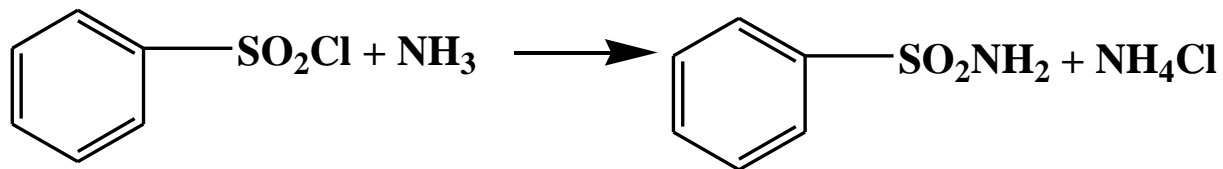
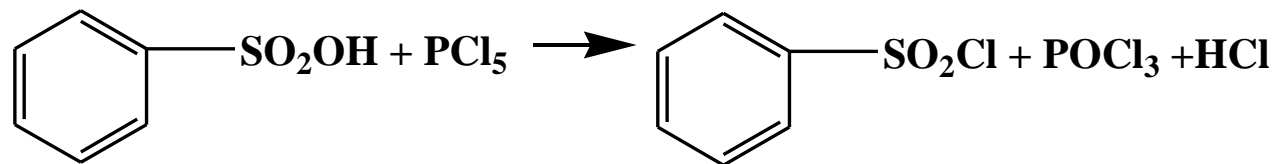
一、制备



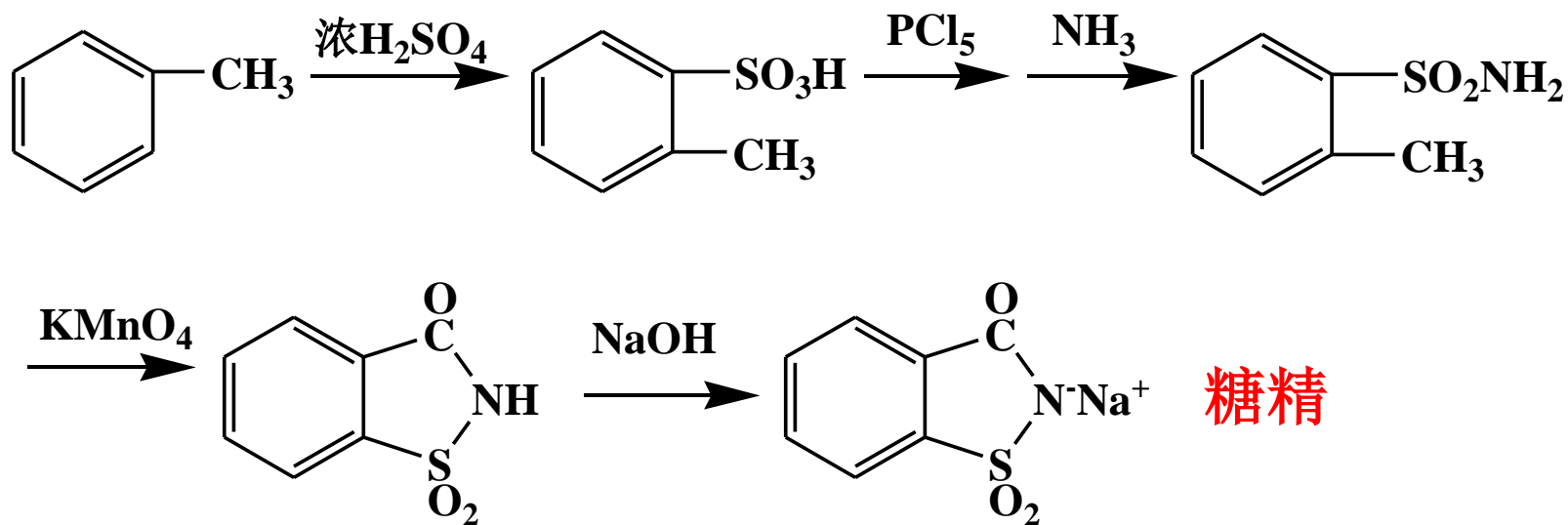
二、化学性质

- 磺酸具有强的吸水性，易溶于水。它的Ba、Ca、Pb盐也溶于水，这与相应的硫酸盐不同；
- 由于磺酸易溶于水，在燃料和制药领域具有重要意义，引入-SO₃H可以增加产品的水溶性；
- 磺酸是强酸，弱氧化剂，常用作酸性催化剂。

1、-OH的取代

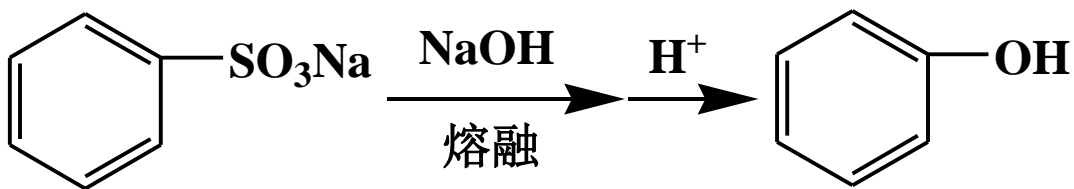
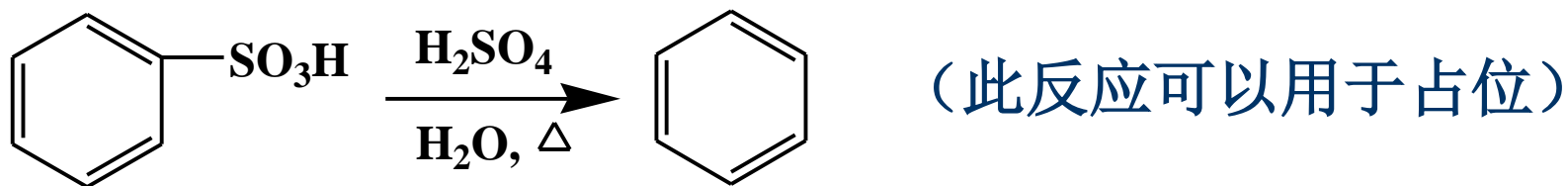


糖精，磺酰亚胺化合物，比蔗糖甜500倍，吃起来会有轻微的苦味和金属味，难溶于水，商品是它的钠盐，增加水溶性。每日摄取安全容许量（ADI）为0~2.5mg/kg, 2017年10月27日，世界卫生组织国际癌症研究机构公布糖精及其盐在3类致癌物清单中。



2、-SO₂OH的取代

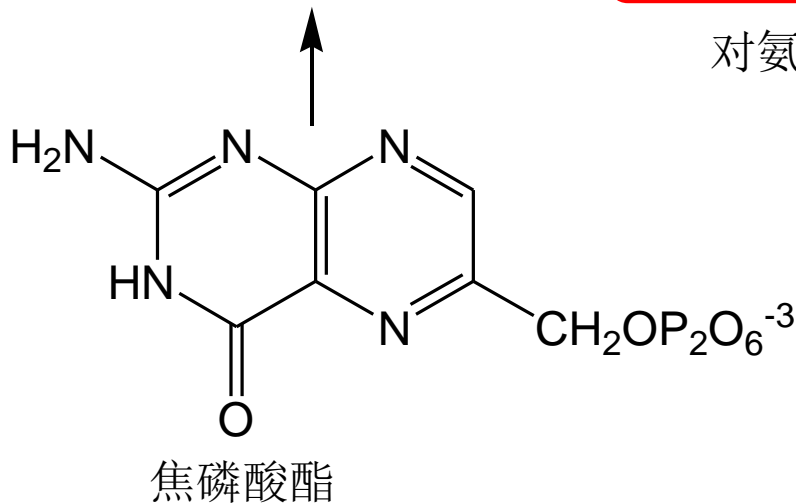
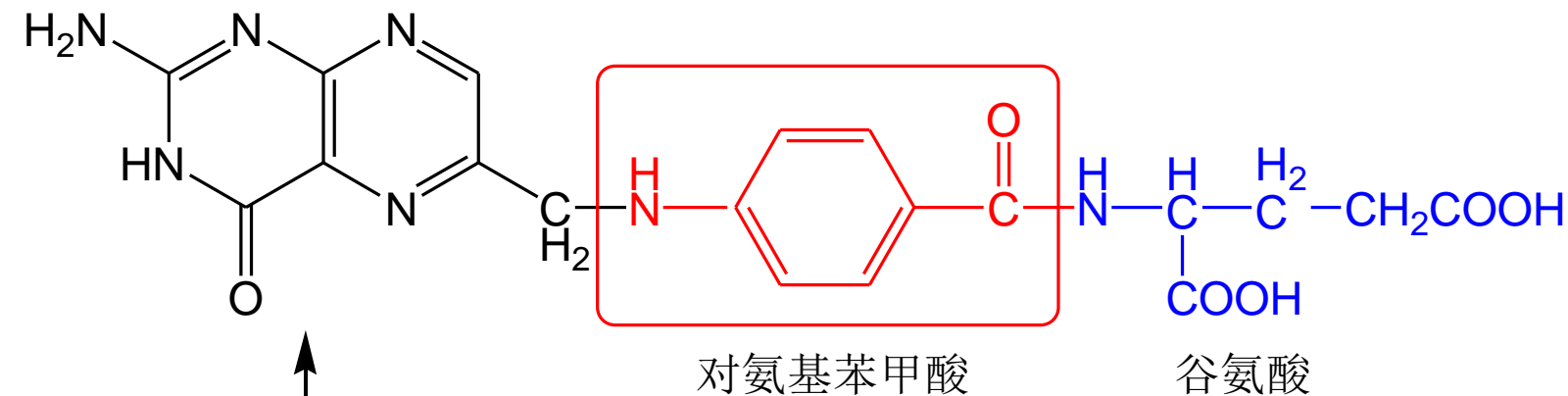
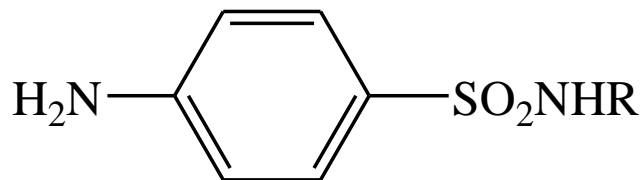
-SO₃H可以被-H, -OH,-CN等基团取代。



磺胺药物

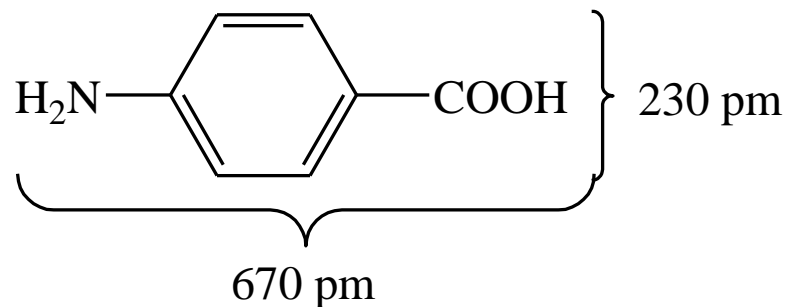
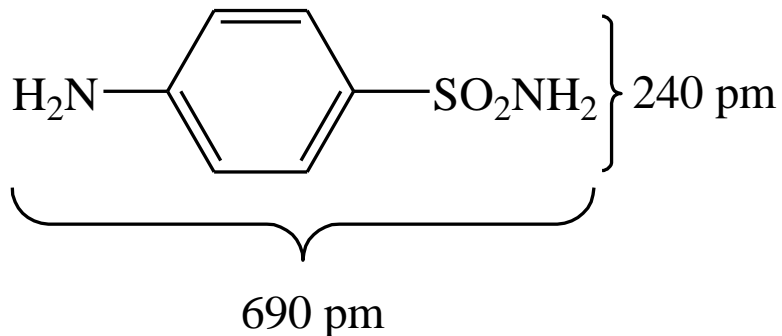
磺胺药物对链球菌和葡萄球菌有很好的抑制作用

磺胺药物的结构:



叶酸是细菌生长必需的维生素，可以由焦磷酸酯、对氨基苯甲酸和谷氨酸制备。

对氨基苯甲酸和磺胺药物结构相似，化学性质也相似：



细菌对二者缺乏选择性。人生病吃进磺胺药物后，它可以代替对氨基苯甲酸被细菌吸收，但是它形成的物质却不是叶酸，细菌会因为缺乏叶酸而死亡。

叶酸是人体必需的维生素，但它不是人体内合成的，而是由食物中摄取的，所以服用磺胺药物不会造成叶酸缺乏症。

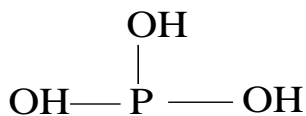
§ 15.3 含磷有机化合物

一、分类

三价磷



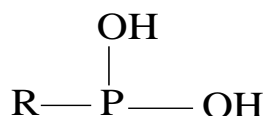
磷化氢



亚磷酸



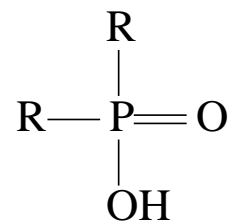
1° 磷



烷基亚磷酸



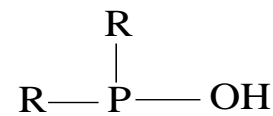
2°



二烷基磷酸



3°

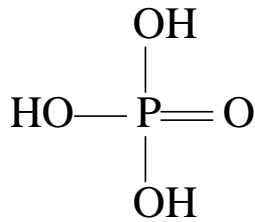


二烷基亚磷酸

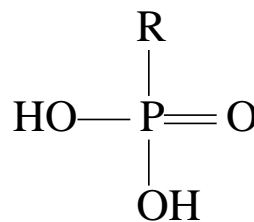


季磷盐

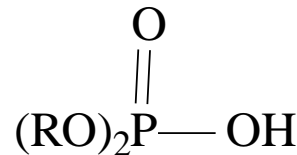
五价磷



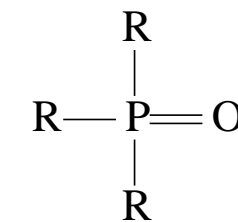
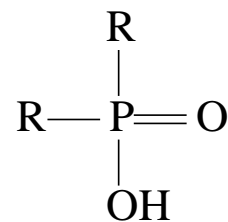
磷酸



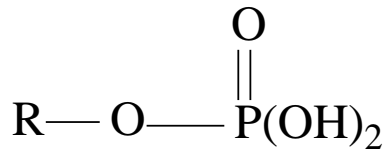
(烷基)磷酸



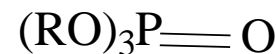
磷酸二烷基酯



三烷基氧化磷



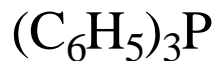
磷酸烷基酯



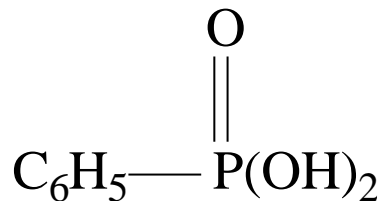
磷酸三烷基酯

二. 命名: IUPAC

1、磷, 亚磷酸, 磷酸: 在相应类名前加上烷基的名称

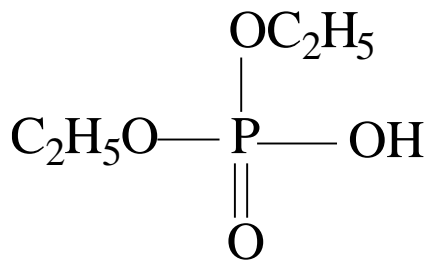


三苯基磷

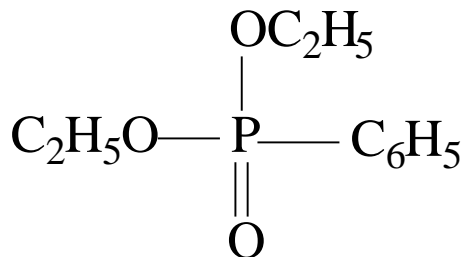


苯基磷酸

2、凡有含氧酯基, 都用前缀O-烷基表示

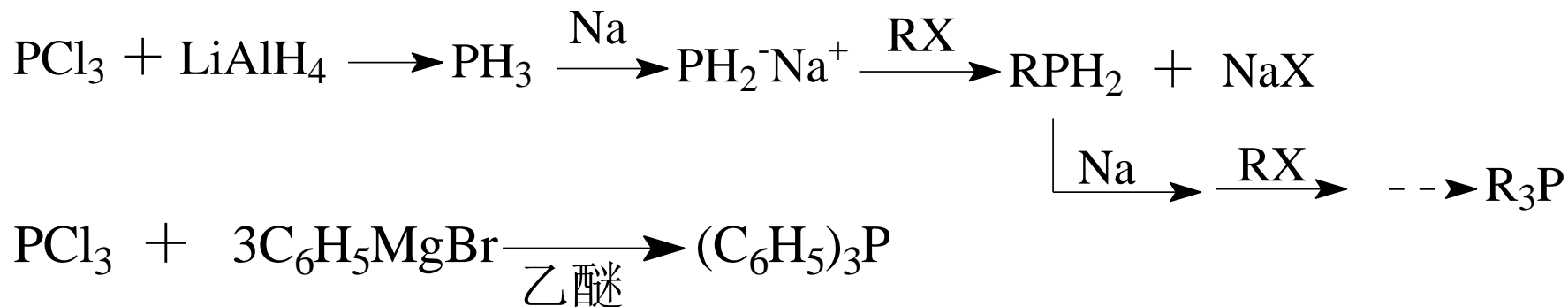


O,O-二乙基磷酸

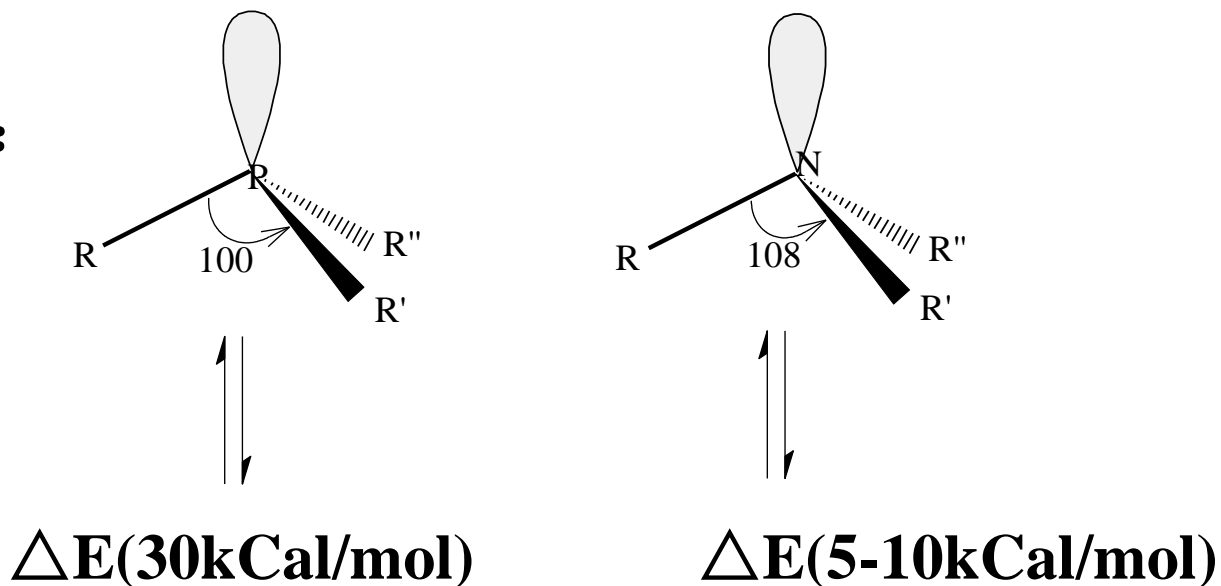


O,O-二乙基苯磷酸酯

三、制法:



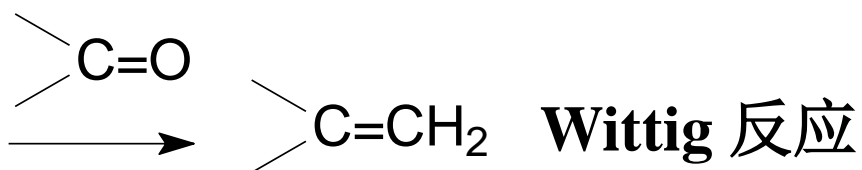
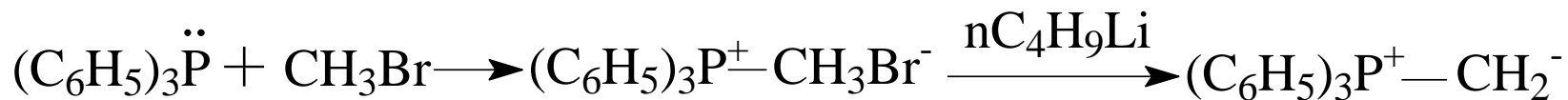
四、结构:



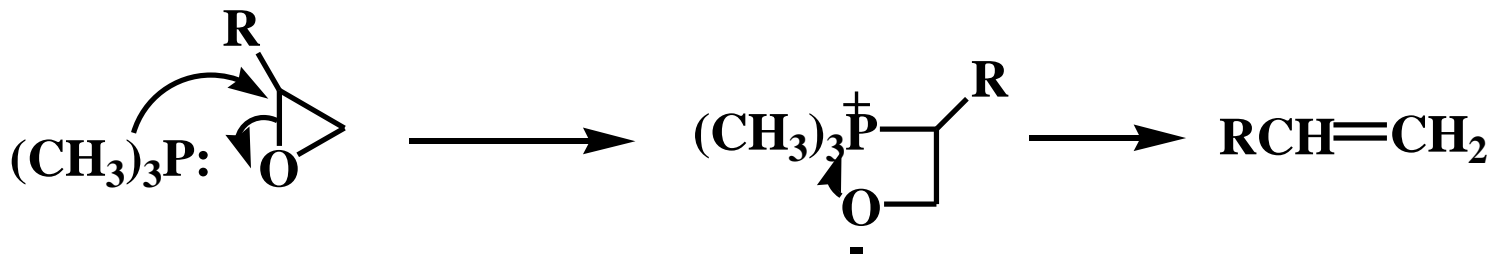
前者翻转慢，室温可分离出对映体， $\text{R}=\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ ， $\text{R}'=\text{CH}_3$ ， $\text{R}''=\text{C}_6\text{H}_5$ ， $[\alpha]_D^{20}=\pm 16.8^\circ$ (甲苯)

五、性质：

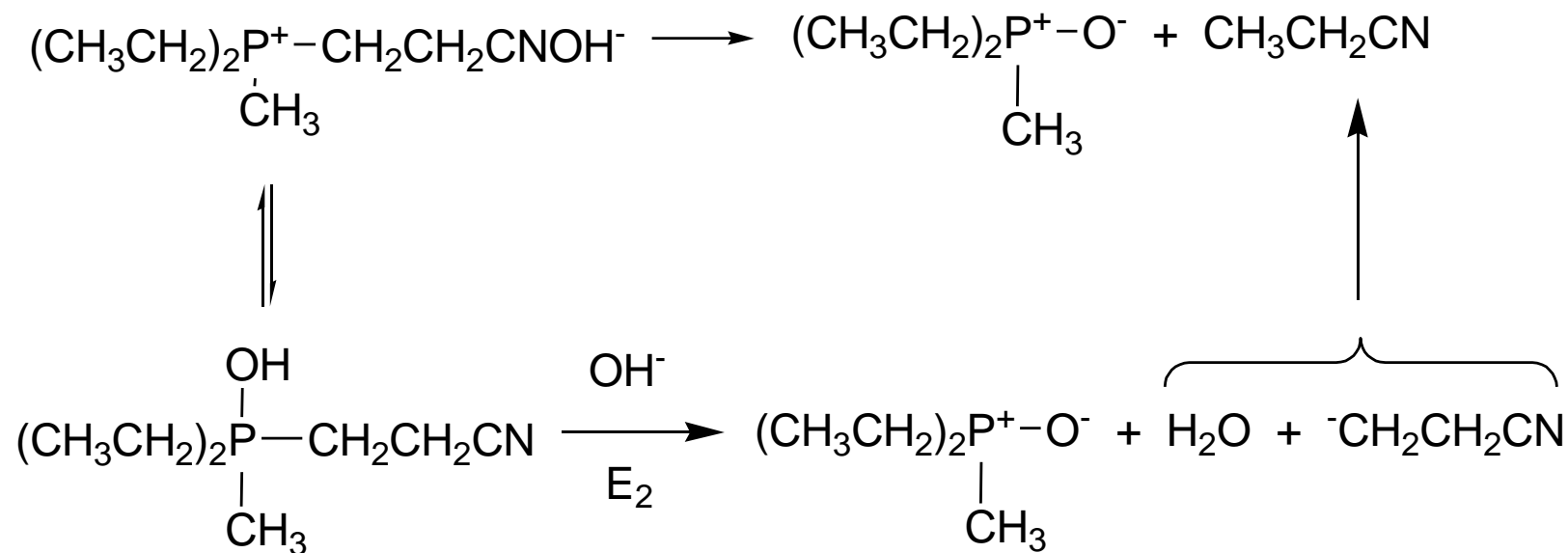
四面体结构，P上未共用电子对占的轨道体积大（3p扩展），压缩三个烷基。P上孤对电子外露，给电子倾向更强。



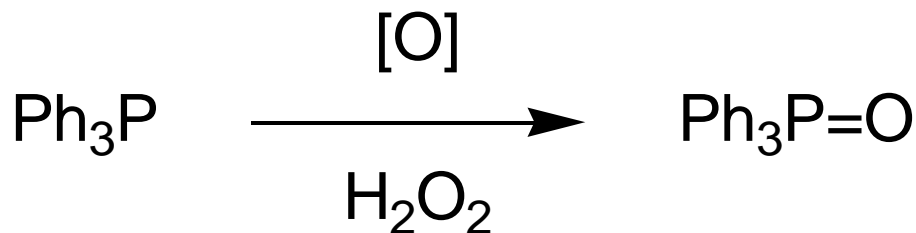
亲核反应：



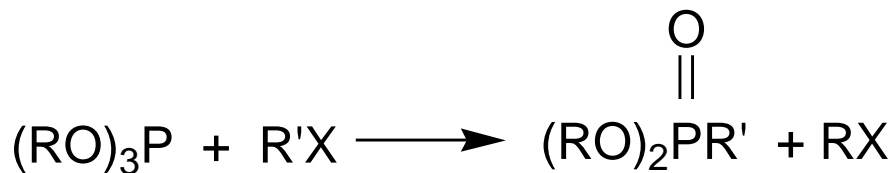
季磷碱加热生成氧化磷和烷烃或取代烷烃：



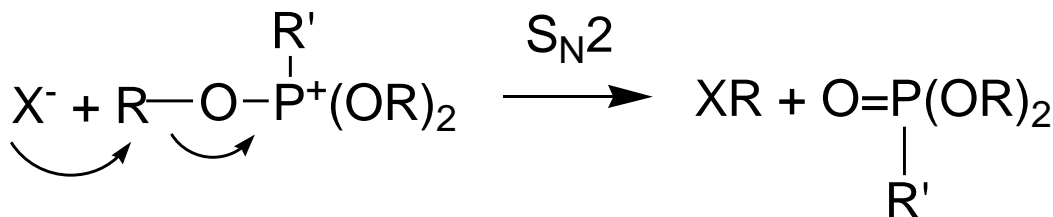
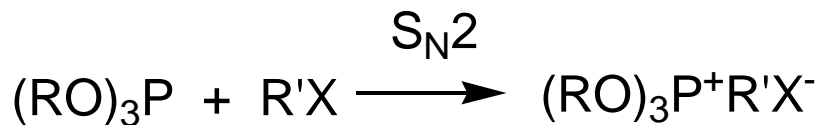
三价磷化物比较活泼，易与电负性大的元素如氧、硫、卤素等成键，如烷基磷及其衍生物易被氧化。



亚磷酸三烷基酯作为亲核试剂与卤代烃作用，生成烷基磷酸二烷基酯和一个新的卤代烷的反应，称为**Arbuzov反应**。

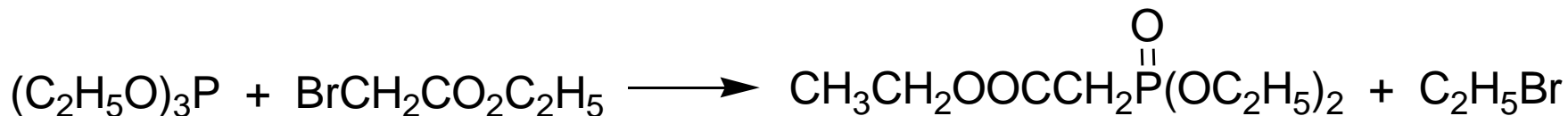


机理：

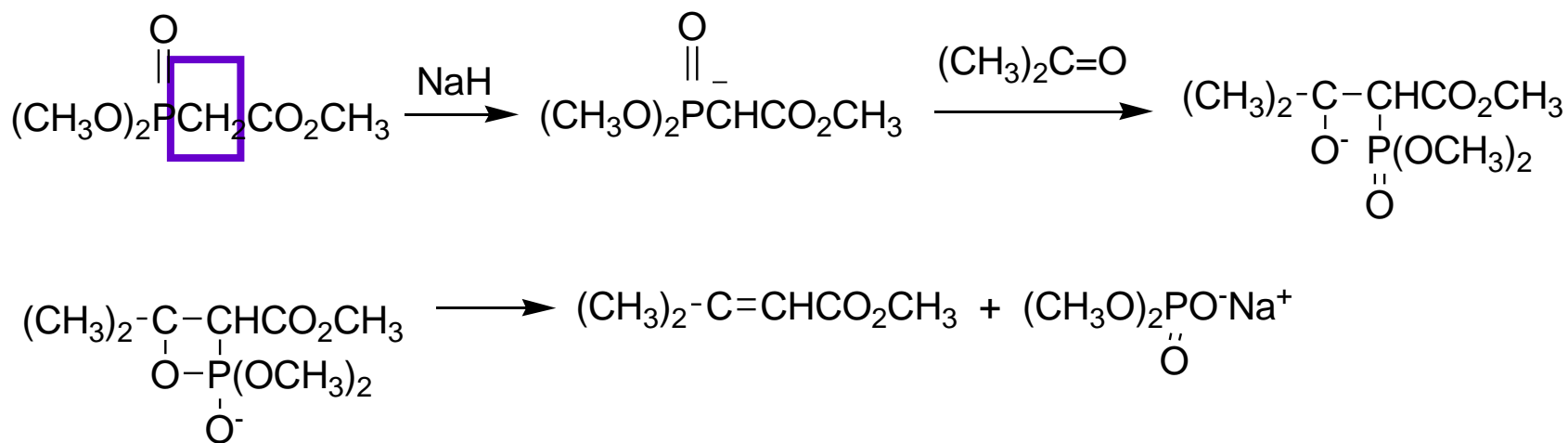


因为亚磷酸酯是通过醇制成的： $3\text{ROH} + \text{PCl}_3 \longrightarrow (\text{RO})_3\text{P}$

Arbuzov反应是由醇制备卤代烷的好方法，该反应也可合成多种磷酸酯。

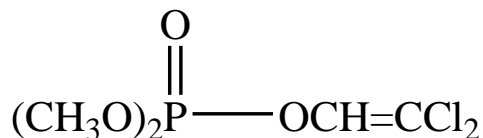


类似Wittig试剂（Wittig-Horner试剂），磷酰乙酸酯的亚甲基有一定酸性，强碱可使它变为碳负离子，与醛酮反应，生成含双键的化合物，反式产物为主。

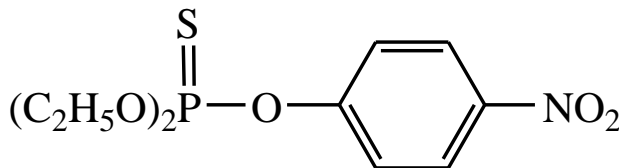


有机磷化合物的应用

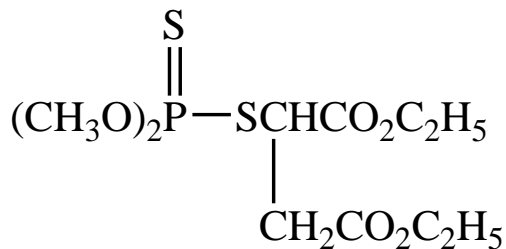
- 有机磷杀虫剂, 杀菌剂, 除草剂 (磷酸酯和硫代磷酸酯结构)



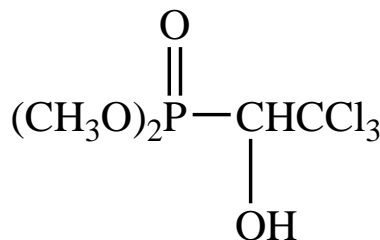
敌敌畏



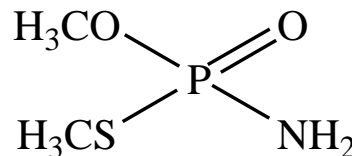
对硫磷



马拉硫磷



敌百虫



甲胺磷

特点:

优点: 杀虫力强、残留性低、易被代谢为无害成分;

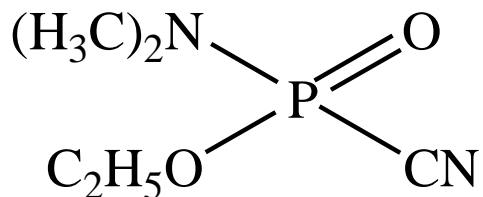
缺点: 对哺乳动物毒性大, 易造成人畜急性中毒, 使用时应有预防中毒措施

- **神经毒气：有机磷或有机磷酸酯类化合物**

作用机制：对脑、膈肌和血液中乙酰胆碱酯酶活性有强烈的抑制作用，致使乙酰胆碱在体内过量蓄积，引起中枢神经系统功能严重紊乱。

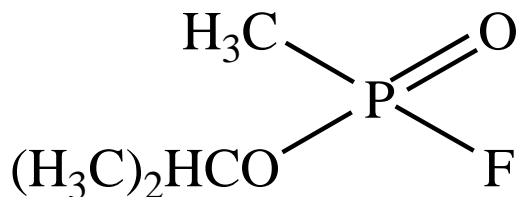
特点：毒性强、作用快，能通过皮肤、粘膜、胃肠道及肺等途径吸收引起全身中毒，性质稳定、生产容易、使用性能良好，因此成为外军装备的主要化学武器。

代表性的四个神经性毒剂:



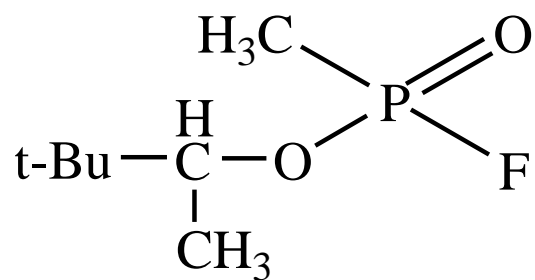
塔崩 (Tabun)

1936年GA



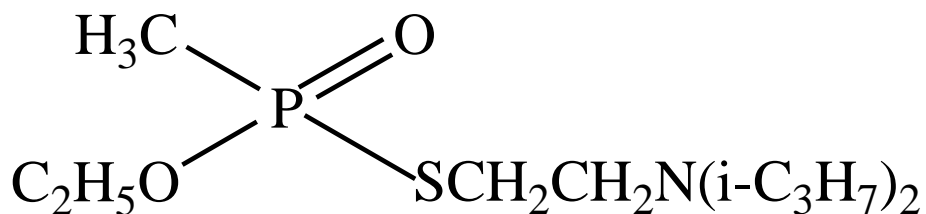
沙林 (Sarin)

1939年GB, 毒性是GA的三倍



梭曼 (Soman)

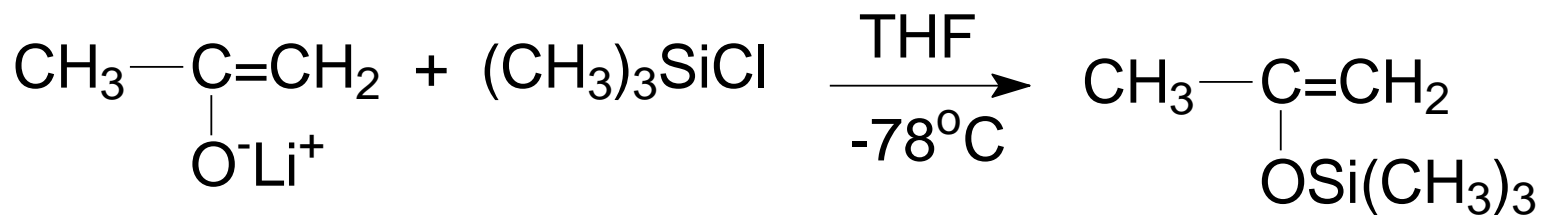
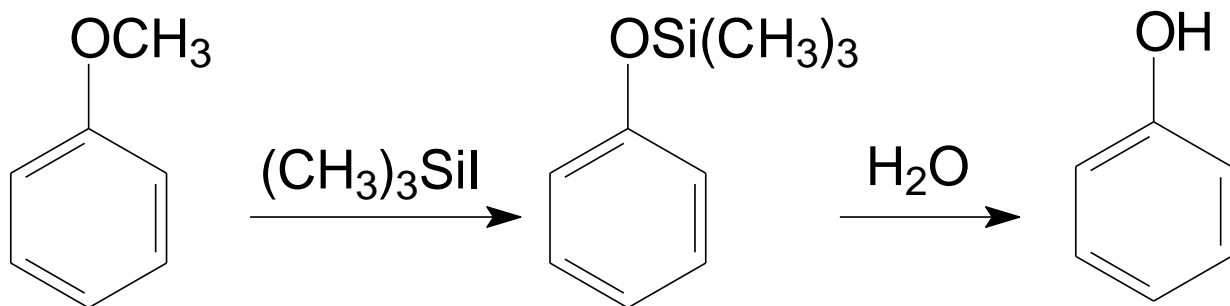
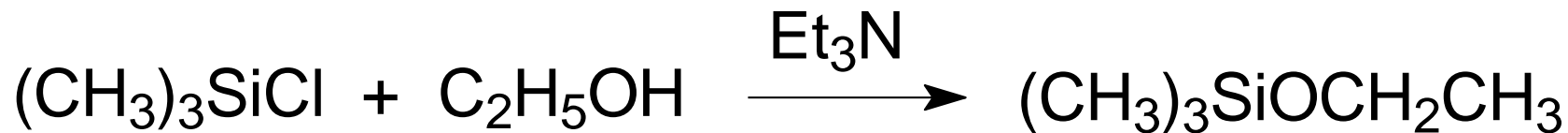
1944年GD, 毒性是GB的三倍



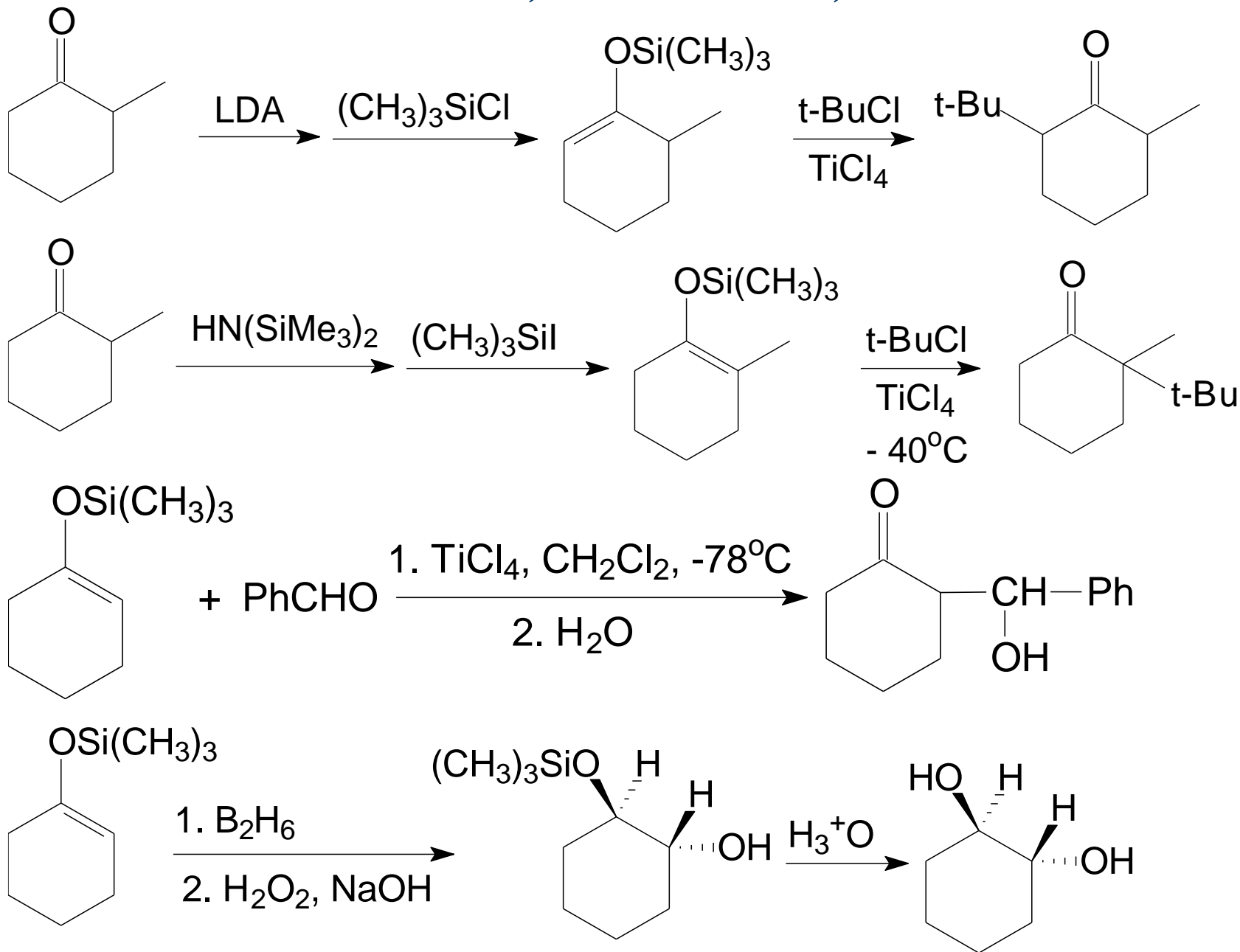
维埃克斯 (VX)

1952年

二、反应及在合成中的应用

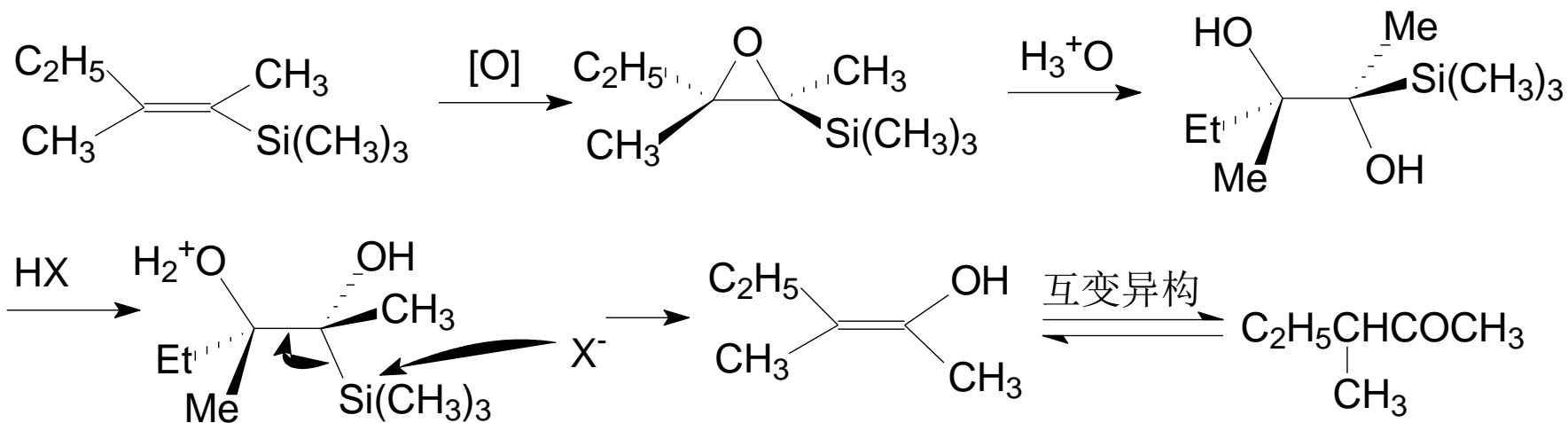
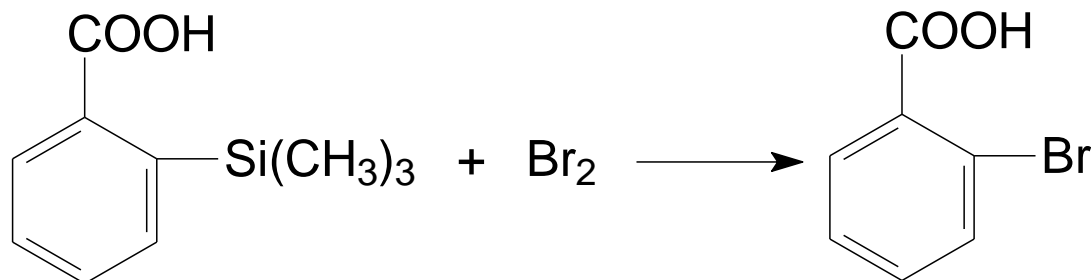
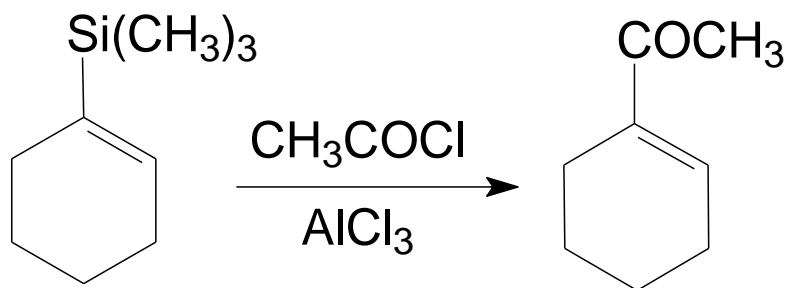


烯醇硅醚应用:羟基化,与羰基缩合,氧化等

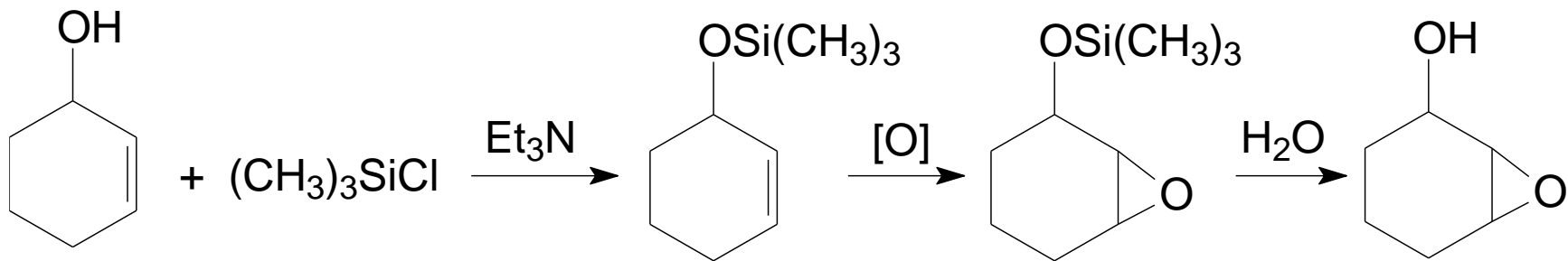


硅烷的应用:

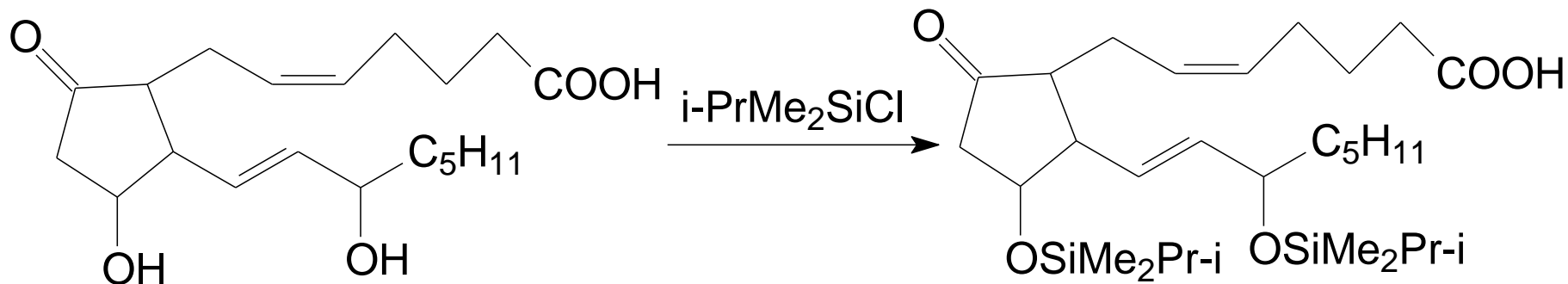
芳基硅烷和乙烯基硅烷
发生亲电取代反应，亲
电试剂优先取代硅基。



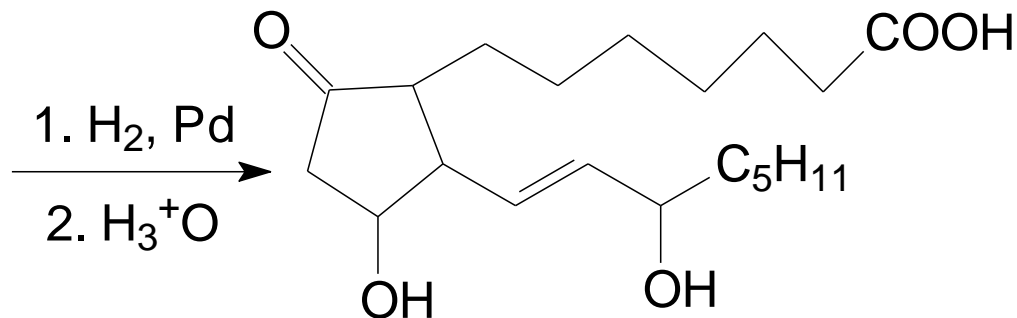
作为保护基:

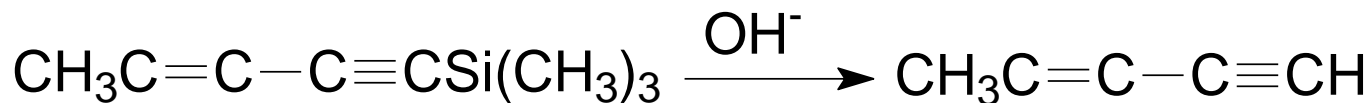
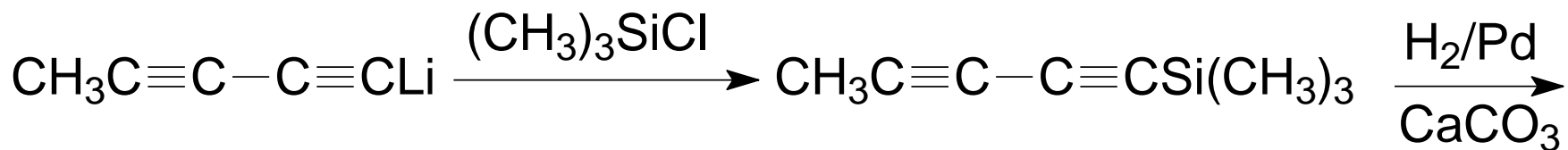


保护羟基

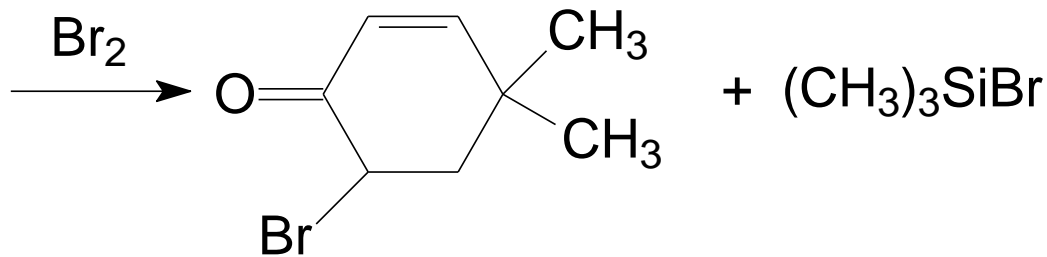
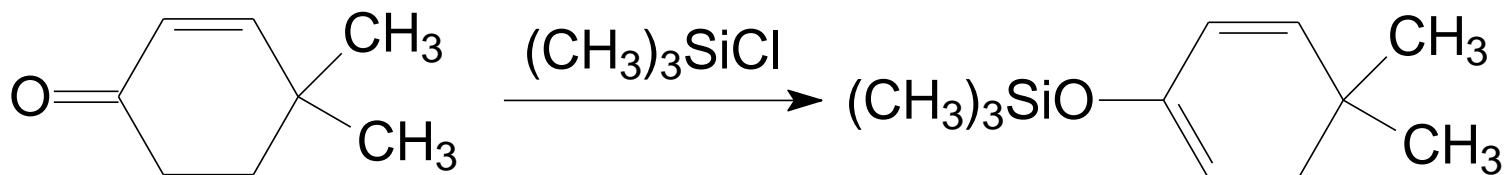


利用空间位阻,阻碍邻位烯键的氢化





端炔基不变, 链中的炔基被氢化



保护羰基, 如不保护, 易发生1,4-加成

