



第十九章 元素有机化合物

Chapter 19 Element and Organometallic Compounds

主讲人：白 林

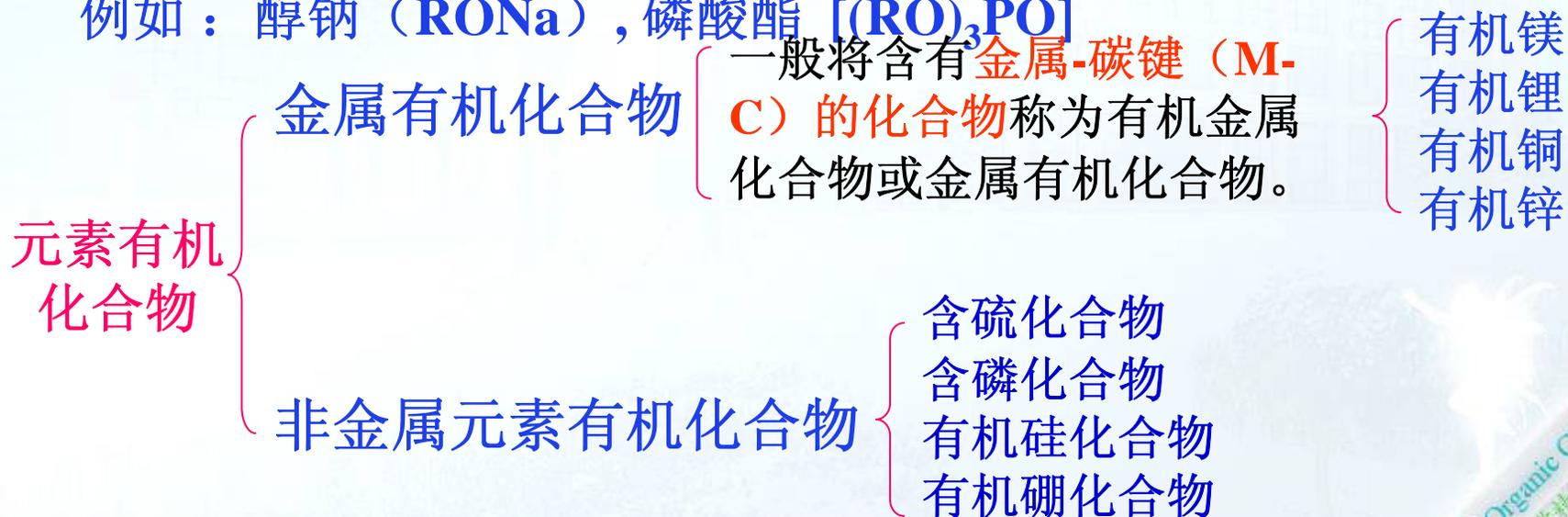
bailin@lzcw.edu.cn

Chapter 19 Element and Organometallic Compounds

有机化合物都含有C、H，此外还含有O、N，其次是S、Cl、Br和I。除此8种元素外，有机化合物中含有的其他元素常称作异元素。当异元素直接和C元素相连时，则这类化合物称为元素有机化合物。

如果有有机基团是通过氧原子与金属相或非金属元素相连接的，这类化合物则不属于元素有机化合物。

例如：醇钠 (RONa)，磷酸酯 [(RO)₃PO]



元素有机化合物的重要性

最早金属有机化合物是1827年由丹麦药剂师Zeise用乙醇和氯铂酸盐反应而合成的 $[KPtCl_3(CH_2=CH_2)]$ ，是第一个被发现的具有不饱和有机分子与金属键链的有机金属化合物。此后，有机硅、有机钠、有机锌等相继问世并得到应用。著名的格氏试剂及其催化反应极大地推动了有机化学的发展，Ziegler-Natta催化剂也给工业带来了巨大经济效益。1951年具有特殊结构和类似芳烃的二茂铁得到了制备和结构确证，为有机过渡金属开辟了一大类新型的有机金属配合物。现已发现，周期表中几乎所有金属元素都能和碳结合，形成不同形式的金属有机化合物。迄今已先后有10位科学家因在有机金属化学领域做出的巨大贡献而荣获Nobel化学奖。

1900年，Grignard发现了Grignard试剂，获得1912年Nobel化学奖。

1951年，Pauson和Miller合成著名的“夹心饼干”——二茂铁，1973年，Fischer合成了其他金属的二茂化合物，他们共同获得了1973年的诺Nobel学奖。

元素有机化合物的重要性

1953年，Ziegler领导的德国MaxPlank煤炭研究所发现Ziegler催化剂。随后，Natta发现Natta催化剂，合称Ziegler-Natta催化剂，获得Nobel化学奖。

1976年，Lipscomb由于对硼烷类的缺电子键的理论研究获得了Nobel化学奖。

1979年，研究烯烃硼氢化的H. C. Brown与有机磷Wittig反应者Wittig获得Nobel化学奖。

2000年，Alan J. Heeger, Alan G. MacDiarmid, Hideki Shirakawa因Ziegler-Natta催化合成导电高分子——聚乙炔而获得Nobel奖。

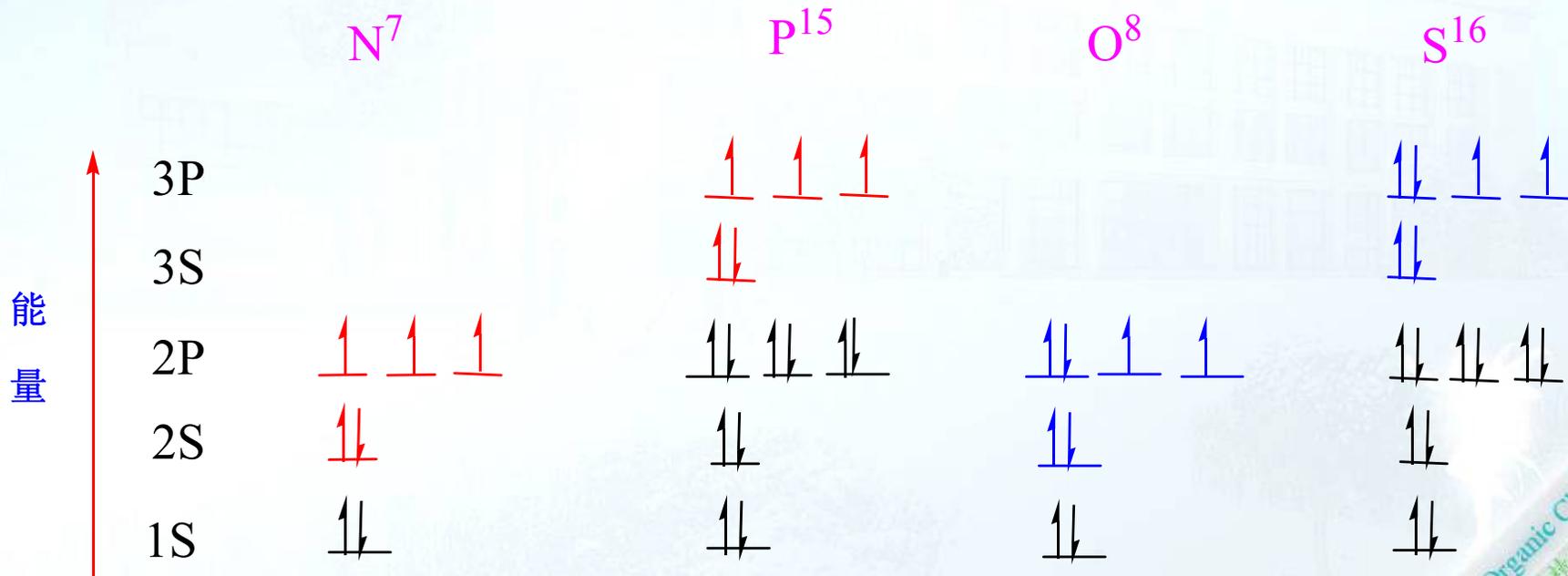
元素有机化合物作为有机合成试剂和有机反应的高效、高选择性催化剂，近二十年来进行了广泛而深入的研究，发展迅速。

此外，在塑料添加剂、抗震剂、杀菌剂等方面也有着广泛应用。如果没有金属有机化合物作为催化剂，精细有机化工如制药工业、香料工业的发展简直不可想象。

19.1 硫、磷原子的成键特征

1. 电子构型

核外电子排布



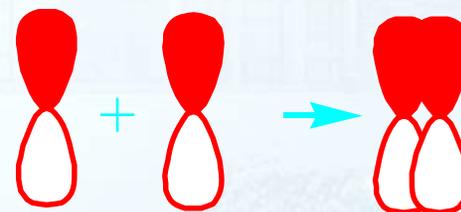
2. 成键特征

元素	原子体积	电负性	受核的束缚力	与C成键
O, N	较小	3.5, 3.0	较大	2P-2P π 键
S, P	较大	2.5, 2.1	较小	2P-3P π 键

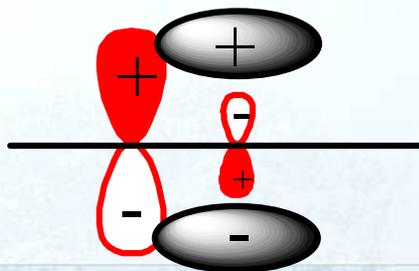
它们能形成相似的共价化合物：
R-OH 醇 **R₃N** 胺
R-SH 硫醇 **R₃P** 膦

P-P π 键

2P-2P π 键: C=O, C=C, C=N



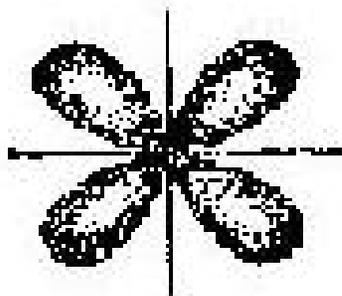
2P-3P π 键: C=S



3d 轨道参与成键

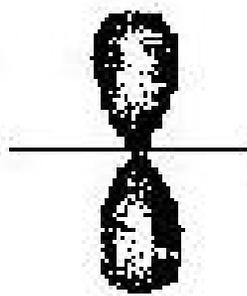
(1) S电子跃迁到3d轨道上，形成由S、P、d轨道组合成的杂化轨道，参与成键。磷原子采取 sp^3d 杂化，形成5个共价键，如 PCl_5 ， $(C_6H_5)_3P$ 。硫原子采取 sp^3d^2 杂化，形成6个共价键，如 SF_6 。

(2) 利用它的空3d轨道，接受外界提供的未成键电子对（p电子对）填充其空轨道，而形成一类新的 π 键，它是由d轨道和P轨道相互重叠而形成的，所以叫做d - P π 。



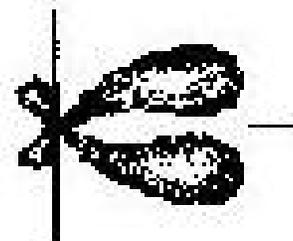
d_{xz} 轨道

+



p_z 轨道

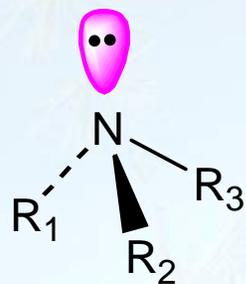
—



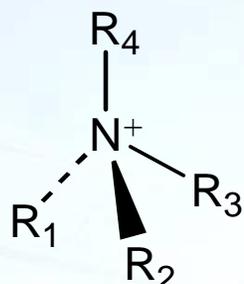
d - P π 键

d - P π 键的形成

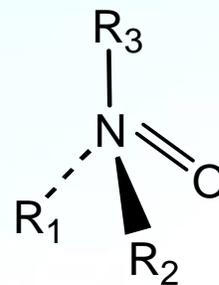
3. 与胺类似的含S、P有机物



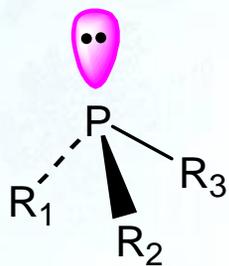
叔胺



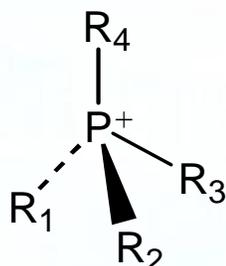
季铵盐



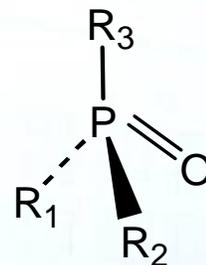
氧化叔胺



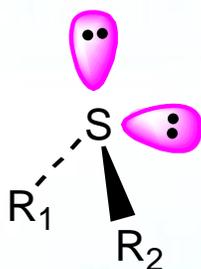
叔磷



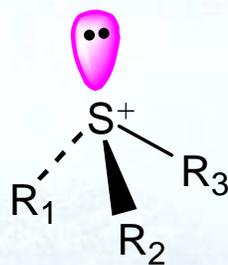
季磷盐



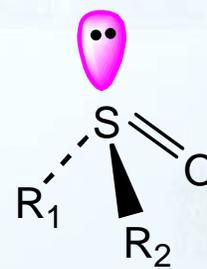
氧化叔磷



硫醚



铈盐



亚砷

19.2 含硫有机化合物

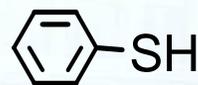
硫和碳直接相连的化合物, 称有机硫化物, 这是一类重要的化合物。其中一些我们已知它的重要性, 如青霉素、磺胺药、头孢、 V_{B1} 等, 这些化合物在解除病痛、挽救生命中起着重要作用。

分类

与含氧化合物相似 (二价)



硫醇



硫酚



硫醚

高价含硫有机物 (高价)



1. 结构类型和命名

主要含硫有机化合物的类型



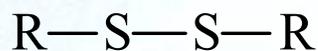
硫醇（酚）



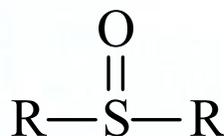
硫醚



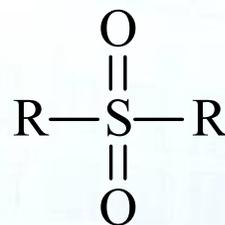
铊盐



二硫化物



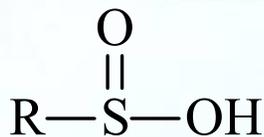
亚砷



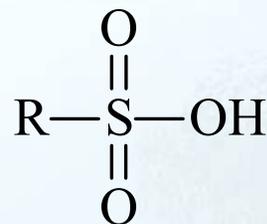
砷



次磺酸



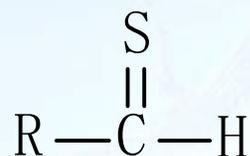
亚磺酸



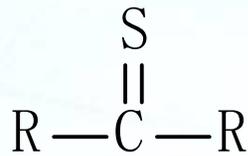
磺酸

1. 结构类型和命名

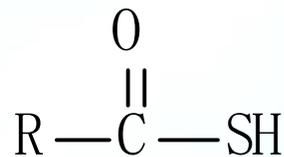
主要含硫有机化合物类型



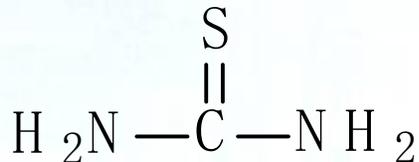
硫醛



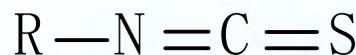
硫酮



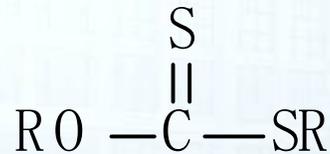
硫代羧酸



硫脲



异硫氰酸酯

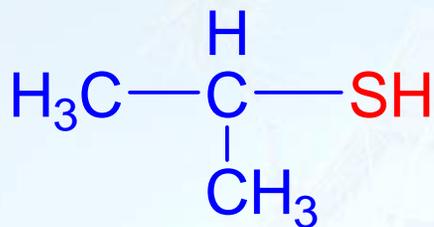


黄原酸酯

-SH: 巯基

命名: 在相应的含氧化合物名称前加上“硫”字即可。

1. 结构类型和命名

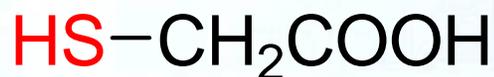


异丙硫醇



2,2'-二氯二乙硫醚

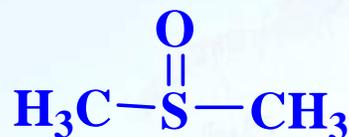
-SH作取代基命名时，与其他官能团的命名原则相同。



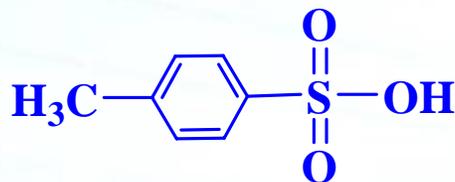
巯基乙酸

1. 结构类型和命名

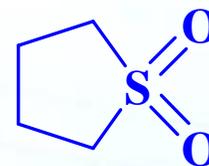
亚砷、砷、磺酸及其衍生物的命名，也只需在类名前加上相应的烃基即可。如：



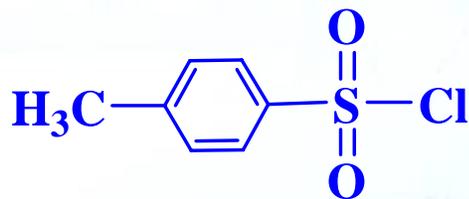
二甲亚砷
dimethyl sulfoxide (DMSO)



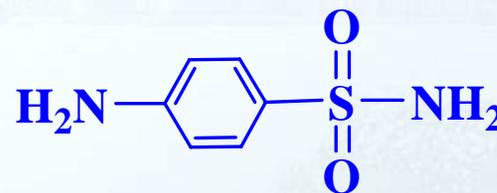
对甲苯磺酸



环丁砷



对甲苯磺酰氯



对氨基苯磺酰胺

2. 硫醇、硫酚的性质

(1) 酸性

化合物	乙醇	乙硫醇	苯酚	苯硫酚
pKa	18	10.5	10	7.8



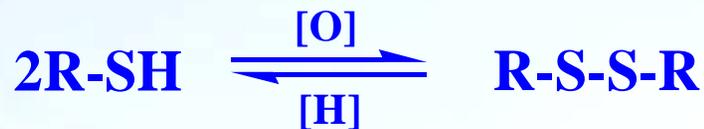
结论：硫醇 > 乙醇； 硫酚 > 苯酚

硫醇、硫酚的酸性增强，可解释如下：

- 可从S、O原子的价电子处于不同的能级来解释。3p-1s, 2p-1s。
- 也可从S原子体积大，电荷密度小，拉质子能力差来解释。
- 还可从键能说明：O-H, 462.8 KJ/mol; S-H, 347.3 KJ/mol。

(2) 氧化反应

a. 硫醇的缓和氧化



[O]: I_2 ; H_2O_2 ; 弱氧化剂

比 较	O-H	S-H	O-O	S-S
键能 (KJ/mol)	462.8	347.3	154.8	305.4



这种互相转化是生物体内非常重要的生理过程。

b. 硫醇的强氧化



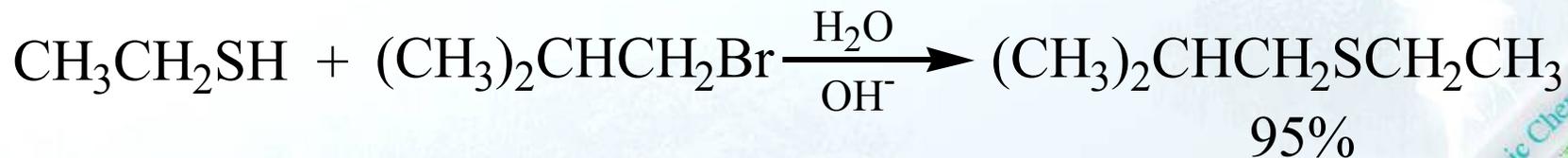
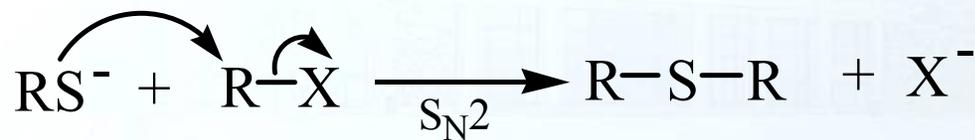
c. 硫酚的强氧化



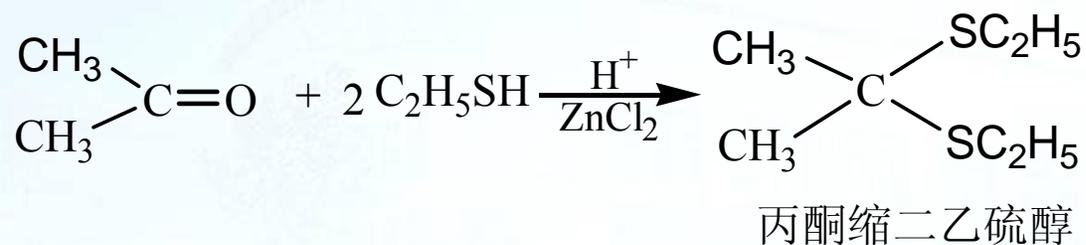
(3) 亲核性

a. **RS⁻** 有强的亲核性和相对弱的碱性

b. 亲核取代 (**S_N2**) $R_2S + RX \longrightarrow R_3S^+X^-$



c. 亲核加成

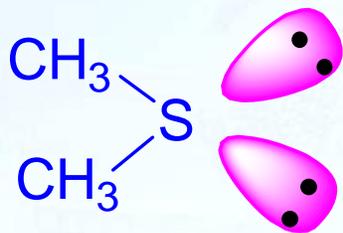


3. 硫醚、亚砷和砷

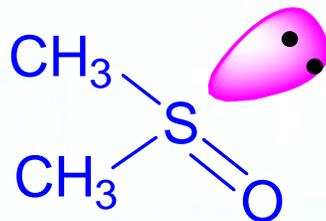
(1) 硫醚的化学性质 (自学)

(2) 亚砷和砷

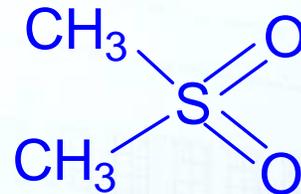
A. 亚砷、砷中 $S=O$ 习惯表示, 但要知道在硫氧键中包含着 $d-p \pi$ 键



甲硫醚



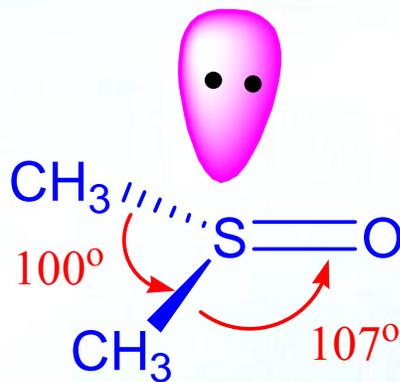
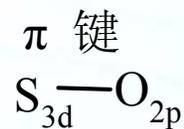
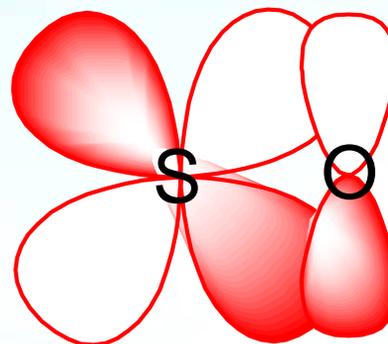
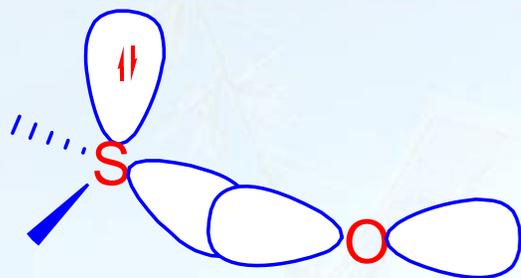
二甲亚砷



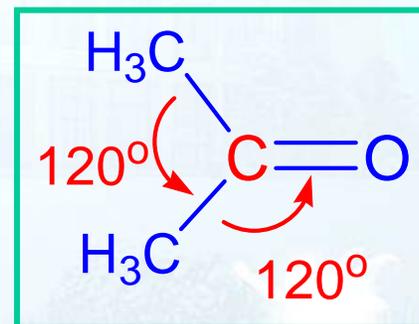
二甲砷

B. $d-p \pi$ 键较弱, 电子对大部分属于O原子, 这一点可以从亚砷分子具有较大的偶极矩得到证实。

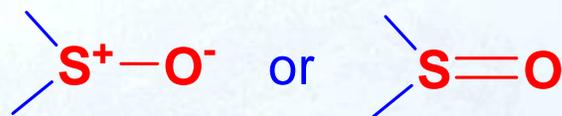
3. 硫醚、亚砷和砷



亚砷分子结构



硫氧键的表示



3. 硫醚、亚砷和砷

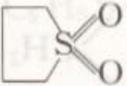
二甲亚砷 (**DMSO**) 是一重要的化合物，它的应用范围之广，在有机化合物中不多见。

- ① 是良好的溶剂。
- ② 本身是良好的试剂。
- ③ 穿透力极强，可用做药物的载体。通过皮肤把药物带入体内，如治关节炎（有争议）。

注：在实验室中使用，有一定的潜在危险。因为它的溶解力和穿透力都很强，会把各种化合物透过皮肤带入体内，后果难以预料，应分外小心！

极性非质子溶剂

表 15-2 常用的强极性非质子溶剂

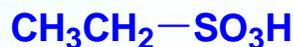
强极性非质子溶剂	略名	介电常数(ϵ)	偶极矩(μ)/ $10^{-30} \times \text{C} \cdot \text{m}$
六甲基磷酰胺 $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ (\text{CH}_3)_2\text{N}-\text{P}-\text{N}(\text{CH}_3)_2 \\ \\ \text{N}(\text{CH}_3)_2 \end{array}$	HMP	30	18.47
二甲基甲酰胺 $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{H}-\text{C}-\text{N}(\text{CH}_3)_2 \end{array}$	DMF	38	12.87
乙腈 $\text{CH}_3\text{C}\equiv\text{N}$		38	11.47
二甲亚砜 $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ \text{CH}_3-\text{S}-\text{CH}_3 \end{array}$	DMSO	48	13.00
硝基甲烷 CH_3NO_2		36	11.87
环丁砜 		44	14.00

19.3 磺酸及其衍生物

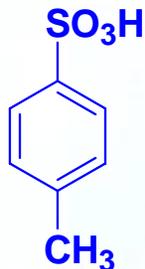
磺酸 (RSO_3H) 可以看成是硫酸分子中的羟基被烃基取代后的化合物。其中，磺基 $-\text{SO}_3\text{H}$ 是磺酸的官能团。

1. 磺酸的命名

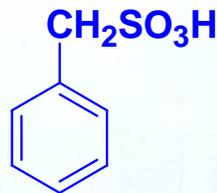
以磺酸作为母体，命名时将“磺酸”二字放在烃基名称之后



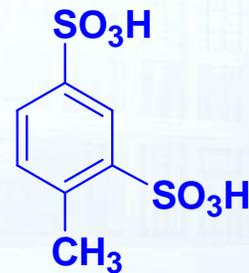
乙磺酸



对甲苯磺酸



苯磺酸



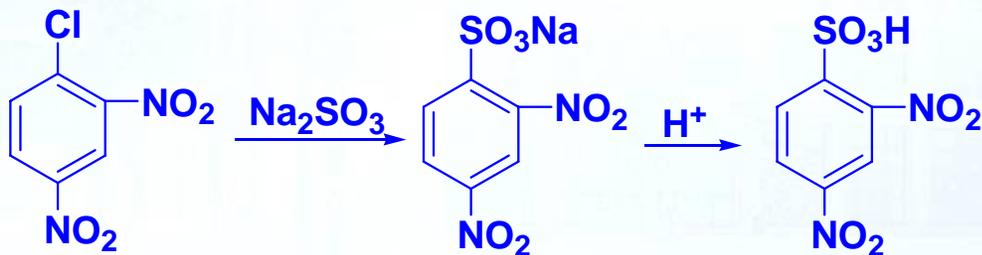
4-甲基-1,3-苯二磺酸

2. 磺酸的制备

(1) 直接磺化法



(2) 间接磺化法



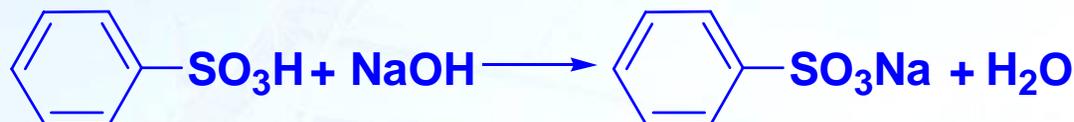
3. 磺酸的物理性质

磺酸具有极强的吸湿性，不溶于一般的有机溶剂而易溶于水。在有机分子中引入磺基，可显著地增加其水溶性。

4. 磺酸的化学性质

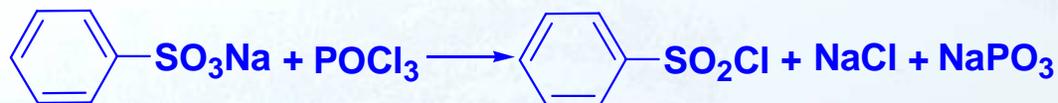
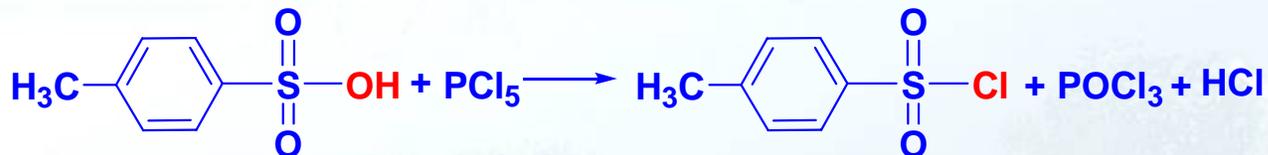
(1) 酸性：磺基中的氢的反应

芳磺酸是强酸，其酸性与硫酸相近，在有机合成中常用磺酸代替硫酸。



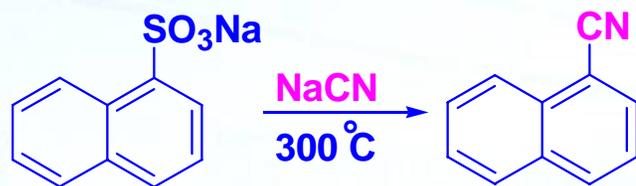
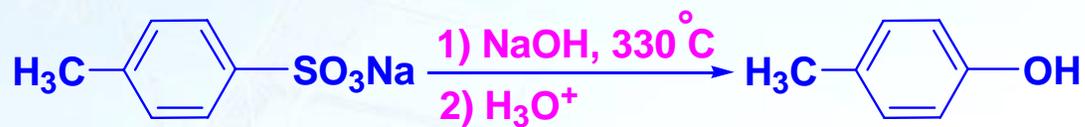
(2) 磺基中的羟基的反应

与羧酸中的羟基相似，磺基中的羟基也能被卤素、氨基、烷氧基取代，生成一系列的磺酸衍生物。



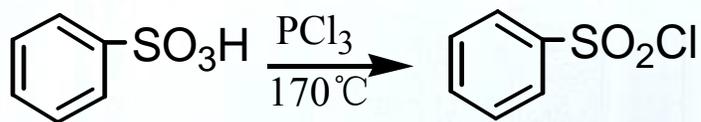
(3) 碱熔与其它亲核取代反应

芳磺酸的钠盐与氢氧化钠**熔融**，生成相应的**酚盐**，后者经**酸化**后成**酚**

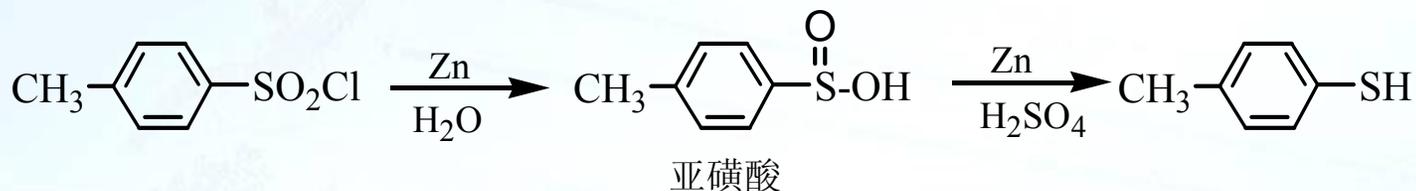
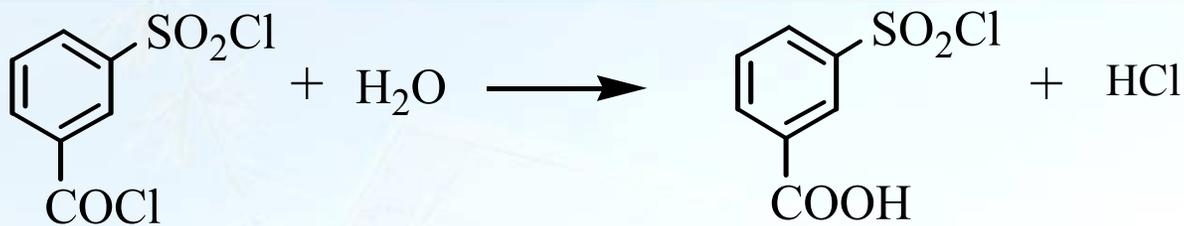


5. 磺酸的衍生物

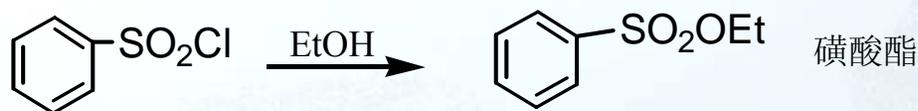
(1) 磺酰氯



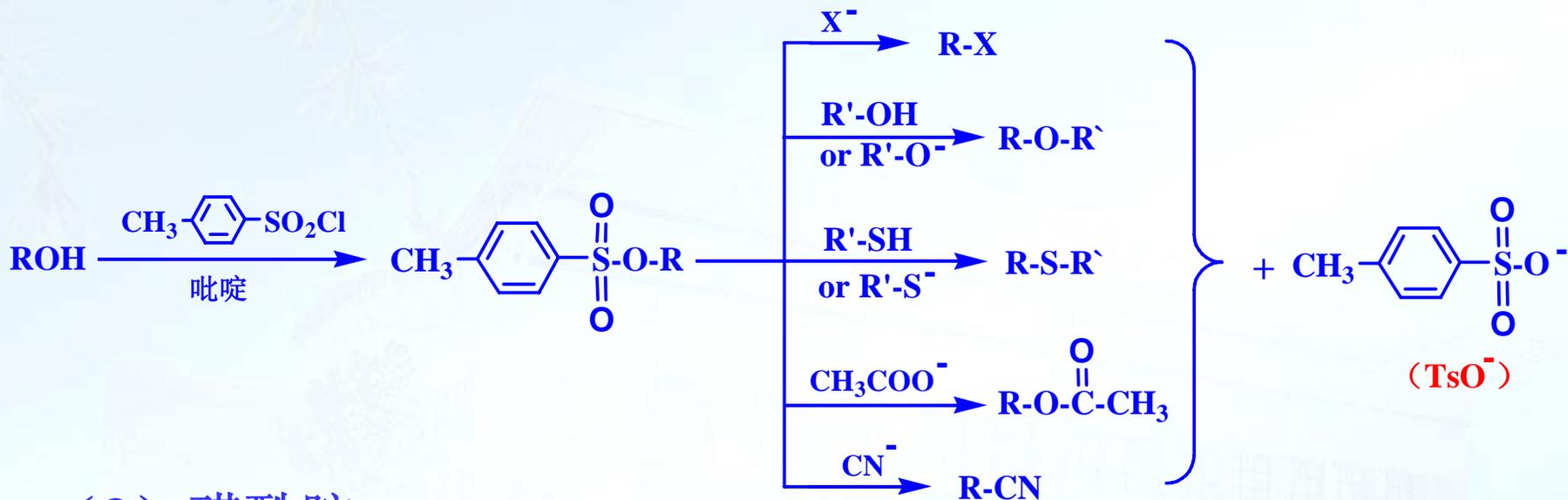
(1) 磺酰氯



(2) 磺酸酯

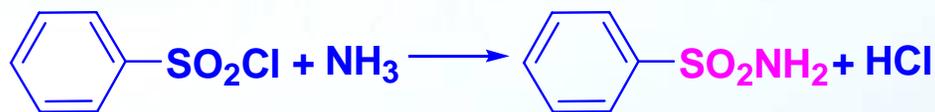


(2) 磺酸酯



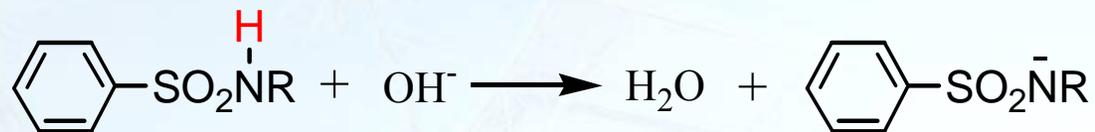
(3) 磺酰胺

芳磺酰胺可看成是芳磺酸分子中的羟基被氨基取代后的化合物

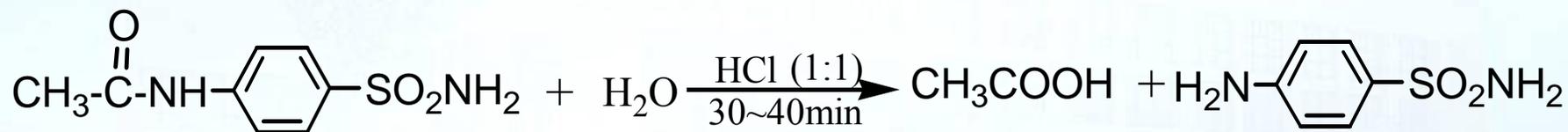


(3) 磺酰胺

水解速度比羧酸酰胺慢得多

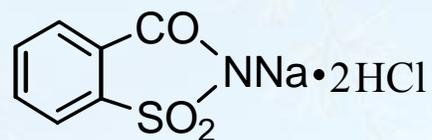


酸性



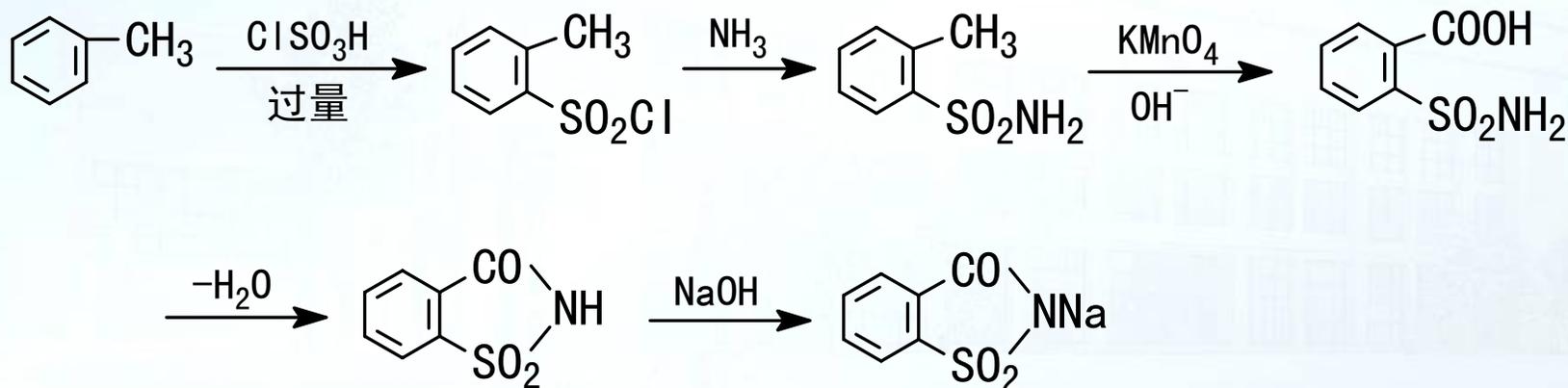
对氨基苯磺酰胺
(磺胺)

(3) 磺酰胺



邻苯甲酰磺酰亚胺钠 (糖精)

糖精的制法:



磺胺药物 (See P148)

19.4 含磷有机化合物

在生物体中，某些磷酸衍生物作为核酸辅酶的组成部分，成为维持生命不可缺少的物质。

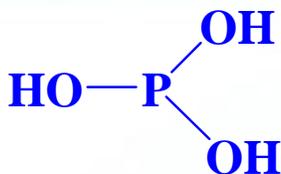
由于有机磷化合物具有强烈的生理活性，至今仍是重要的一类农药，有机磷化合物在工业上应用相当广泛。

1. 分类

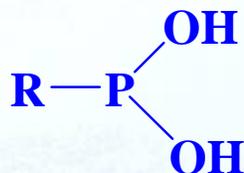
(1) 与胺类似的三价磷

伯磷 RPH_2 ； 仲磷 R_2PH ； 叔磷 R_3P ； 季磷盐 $\text{R}_4\text{P}^+\text{X}^-$

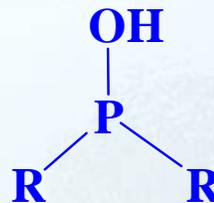
(2) 三价磷酸



亚磷酸



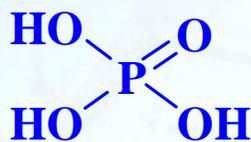
烃基亚磷酸



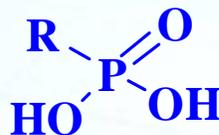
二烃基亚磷酸

1. 分类

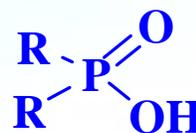
(3) 磷酸及其衍生物（五价磷）：磷酸中羟基被烃基取代的衍生物



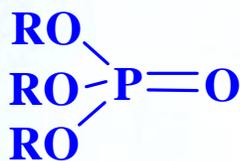
磷酸



磷酸



次磷酸



磷酸酯

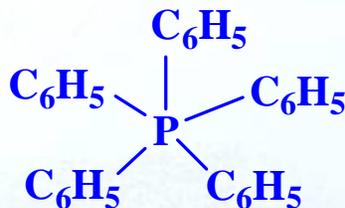


磷酸酯

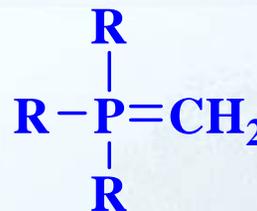


次磷酸酯

(4) 膦烷（五价磷）



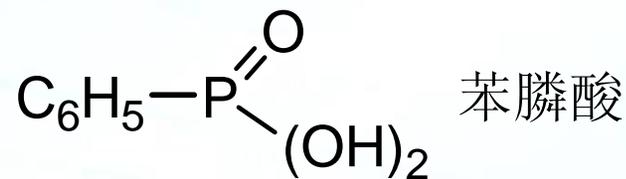
五苯膦



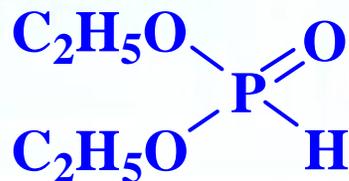
亚甲基三烃基膦

2. 命名

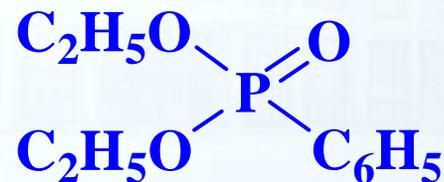
- (1) 膦、亚膦酸和膦酸的命名，在相应的类名前加上烃基的名称。



- (2) 凡属含氧的酯基，都用前缀 *O*-烃基表示



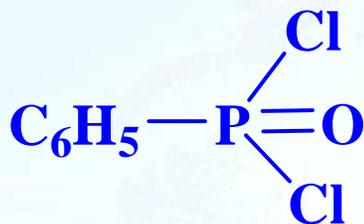
O,O-二乙基磷酸酯
O,O-diethyl phosphate



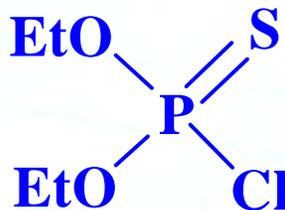
O,O-二乙基苯膦酸酯
O,O-diethyl phenyl phosphonate ester

2. 命名

(3) 含P-X或P-N键的化合物可看作含氧酸的-OH基被X, -NH₂ (-NHR, -NR₂) 取代后所形成的酰卤和酰胺



苯磷酰二氯



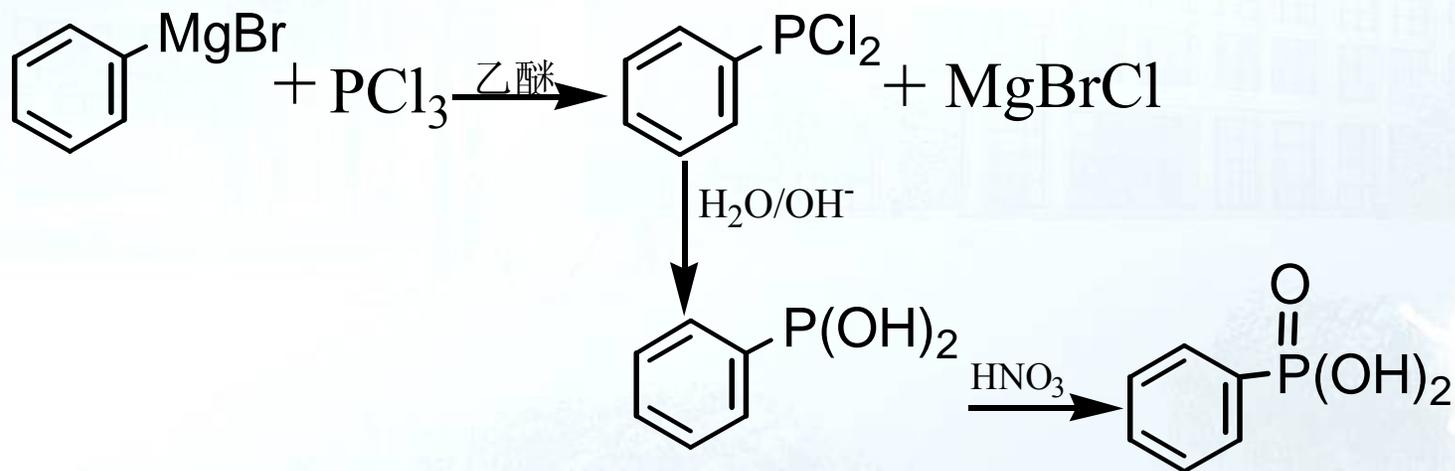
o,o-二乙基硫代磷酰氯

(4) 有机磷农药的命名十分长，习惯用商品名称

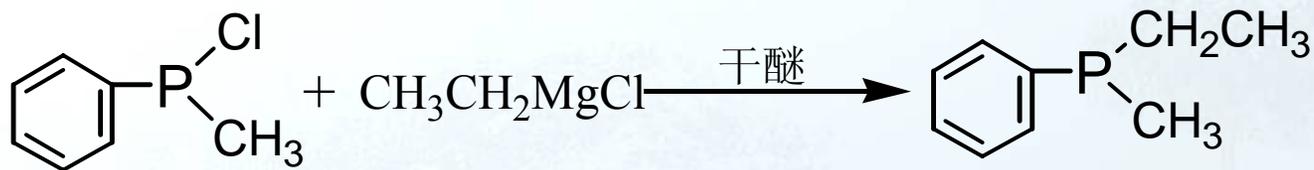
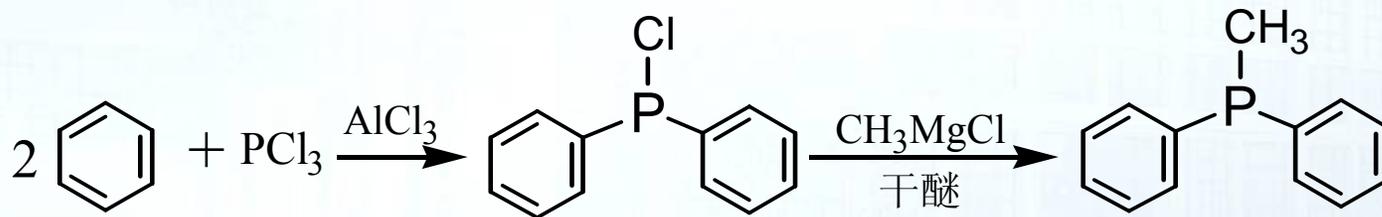
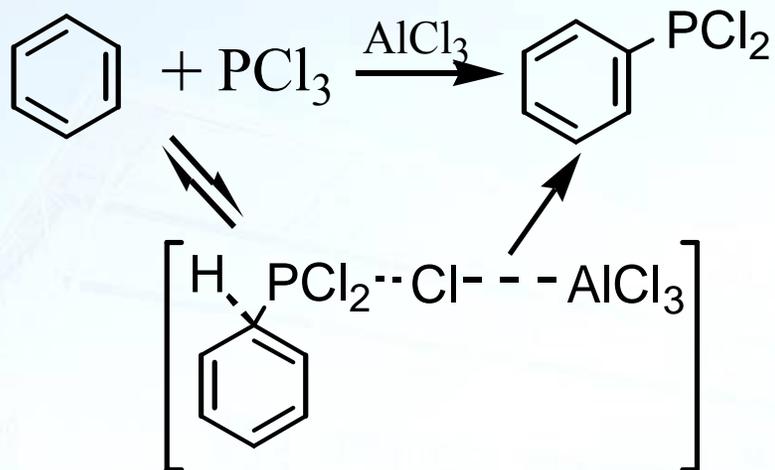
3. 磷及季磷盐

(1) 磷的制备

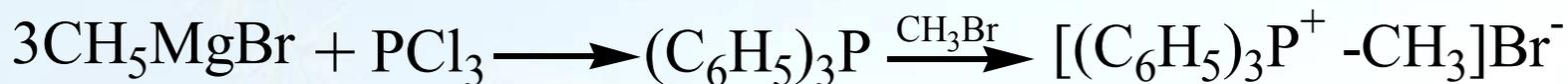
格氏试剂 — 常制备叔磷



付—克反应



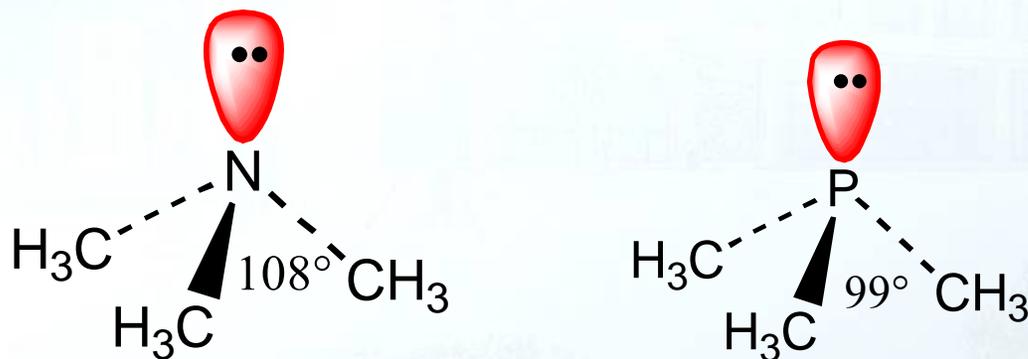
(2) 生成季磷盐



烷基磷分子中，随着P上的烃基增加，烃化反应活性增大。



胺的烃化反应顺序恰好相反： $\text{R}_3\text{N} < \text{R}_2\text{NH} < \text{RNH}_2$



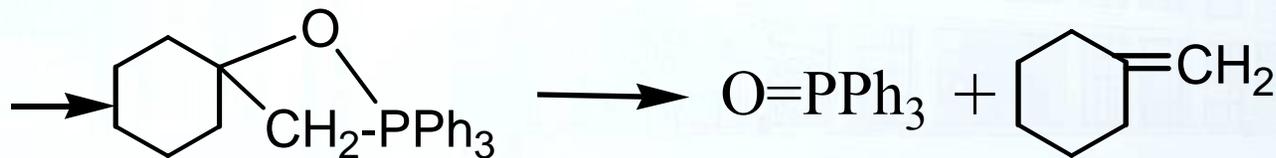
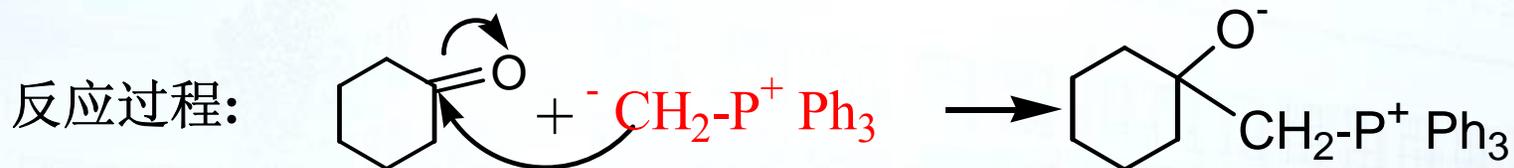
(3) Wittig Reaction

Ylide (音译叶立德) 就是正负电荷在相邻原子的内盐。

磷叶立德—Wittig 试剂



Wittig reaction



(其中R,R'=H;R;Ar;COOR等)?

4. 有机磷农药

(1) 分类

按化学组成 { 无机农药
有机农药 (天然、合成)
抗菌农药

按防治对象 { 杀虫剂
杀菌剂
除草剂
植物生长调节剂

农药的加工剂型 { 粉剂
可湿性粉剂
乳剂
烟剂
颗粒剂

(2) 有机磷农药

- ① 内吸性：即可被植物吸收，这样只要害虫吃进含有杀虫剂的植物即可将虫杀死。
- ② 作用：有机磷杀虫剂的作用是破坏胆碱酯酶的正常生理功能，而引起中毒以致死亡。
- ③ 方向 — 高效、低毒

(3) 有机磷农药简介

第一代农药：天然农药（除虫菊酯）

第二代农药：合成农药（有机氯杀虫剂、有机磷化合物）

(4) 合成农药

1939年瑞士科学家**缪勒**提出人们应有意识地去合成一系列化合物作为农药。

DDT（化学名称是对二氯二苯三氯乙烷），这个化合物早在1804年就由德国人**齐德勒**合成出来了。**DDT**的使用，挽救了千百万人的性命，因为它有效地杀灭传播瘟疫的昆虫。

缪勒还提出合成农药的原则是高效、速效、低毒、稳定、广谱和价廉等要素，这为新一代农药的发展奠定了基础，为此他在1948年获得了诺贝尔医学及生理学奖。

德国化学家Schrader在20世纪40年代开发的，1943年商品化。

敌敌畏是大家十分熟悉的（该化合物是1948年美国壳牌石油公司研制成功，1960年瑞士汽巴嘉基公司及德国的拜耳公司实现了商品化）。有机磷化合物中有的毒品是剧毒的，必须小心使用。

常见的有机磷农药

- ◆ 敌百虫
- ◆ 敌敌畏
- ◆ 对硫磷
- ◆ 久效磷
- ◆ 乐果
- ◆ 马拉硫磷
- ◆ 草甘膦
- ◆ 异稻瘟净

第三代农药：合成的拟除虫菊酯

氨基甲酸酯农药也是一类典型的杀虫剂。

(5) 农药的发展方向

农药的发展方向，应该是对人畜的绝对低毒，如果把目前正在发展的农药称之为第三代农药的话，那么它的特征就是比第二代农药更高速、更安全，对生态环境影响更小。

从有害昆虫本身生长的规律中寻找消灭它们的办法，这就导致了**激素类农药**的出现。

农药中除杀虫剂外又有了除草剂、植物生长促进剂和调节剂、保幼激素、不育激素、性激素乃至化学信息物质等一系列崭新的品种，由此可见农药在概念上有了极大的突破。

(6) 预防有机磷农药中毒

- ① 首先大力发展高效低毒的农药，对毒性大的农药应禁止或限制生产和使用。
- ② 加强农药管理，普及有关农药安全使用知识。在农药的生产、运输、贮藏及使用等方面要有一套严格的管理制度。农药使用人员就了解农药的理化性质、毒性程度、应用范围、使用方法及安全防护等方面的基本知识。
- ③ 应严禁在农药安全间隔期以内的瓜果蔬菜及粮食作物上市出售。
- ④ 严禁使用农药包装袋和容器来盛放食品。市场上小摊贩常用农药包装袋来盛放食品，极易造成农药性食物中毒。
- ⑤ 消费者在购买食物时也要注意识别。

19.5 有机锂化合物

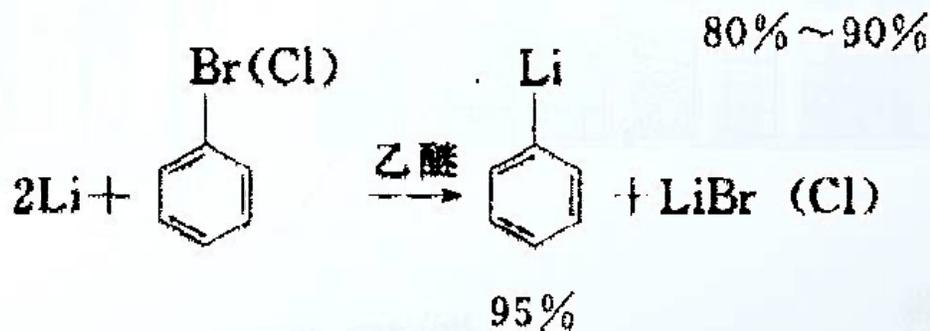
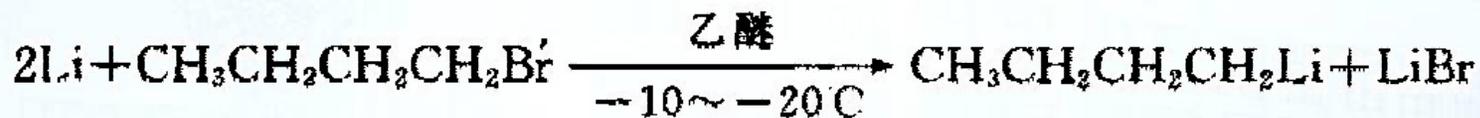
优点：易制备，且能溶于惰性溶剂中。

1. 制备

(1) 卤烷与金属锂作用 (K. Ziegler) 1930

利用烷基卤化物或芳基卤化物与金属锂直接作用而获得烷基锂。

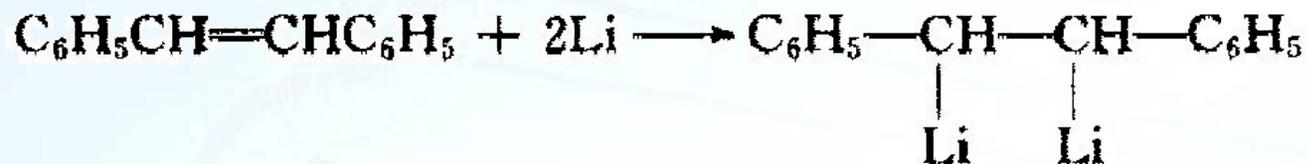
通常反应在苯、环己烷、THF、戊烷或石油醚等惰性溶剂中进行。



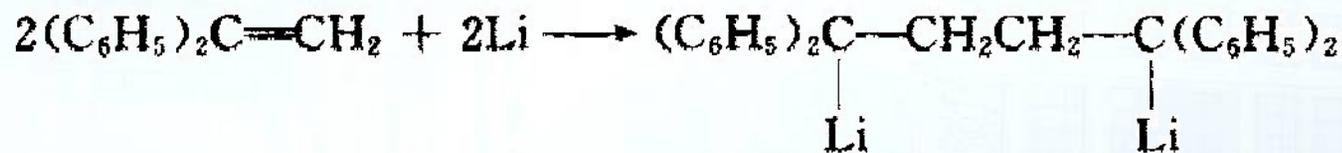
反应须在低温无水无氧条件下进行，否则生成的RLi又可与RX作用，发生副反应而得R-R。

(2) 金属锂与烯烃加成

金属锂能够和烯烃的碳碳双键发生加成反应，在同芳核或不饱和体系共轭的情况下，更容易发生加成



此外，还可能同时生成“二聚”的加成产物，例如：



2. 性质

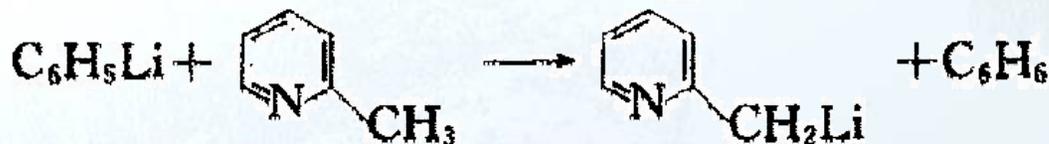
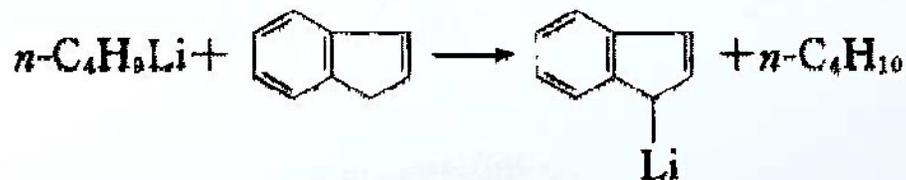
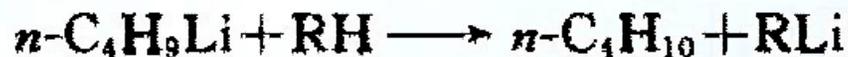
除甲基锂、乙基锂是结晶固体外，其他都是无色低挥发性的液体。它们能被空气氧化成过氧化物，而且与水强烈反应生成氢氧化锂，反应中放出大量的热往往引起自燃，制备时须在氮气或惰性气流中进行。

有机锂化合物比格利雅试剂更为活泼

火焰喷射器

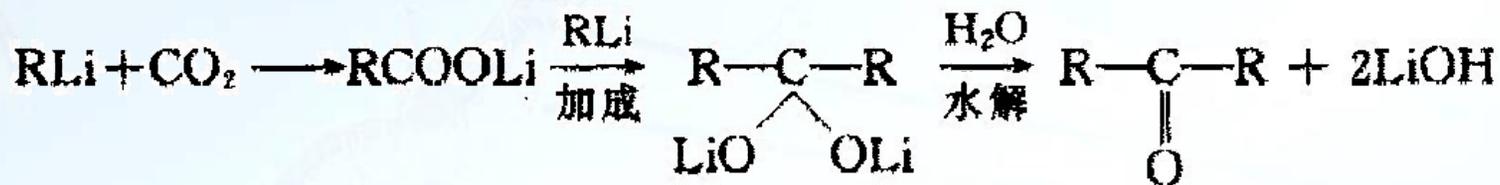
(1) 锂化反应

有机锂化合物和烃作用，烃中的氢原子被锂取代。



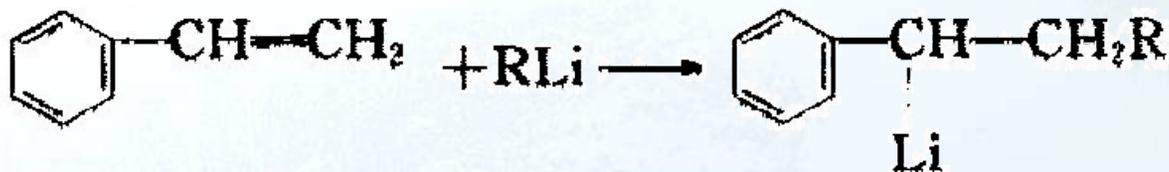
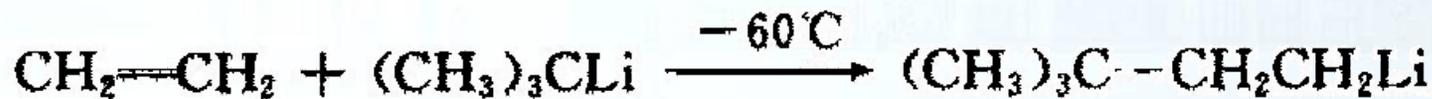
(2) 对不饱和键的加成反应

(A) 与二氧化碳作用



(B) 与碳碳双键加成

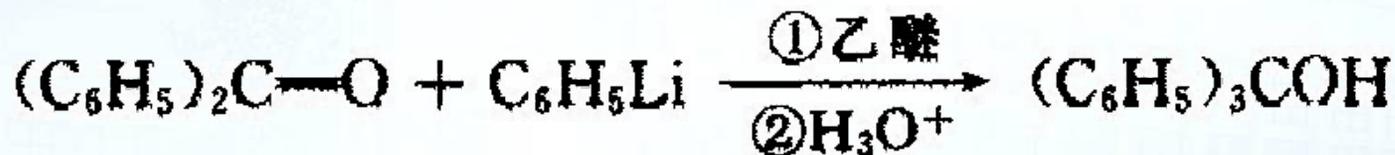
有机锂化合物可以在烯烃双键上发生加成。



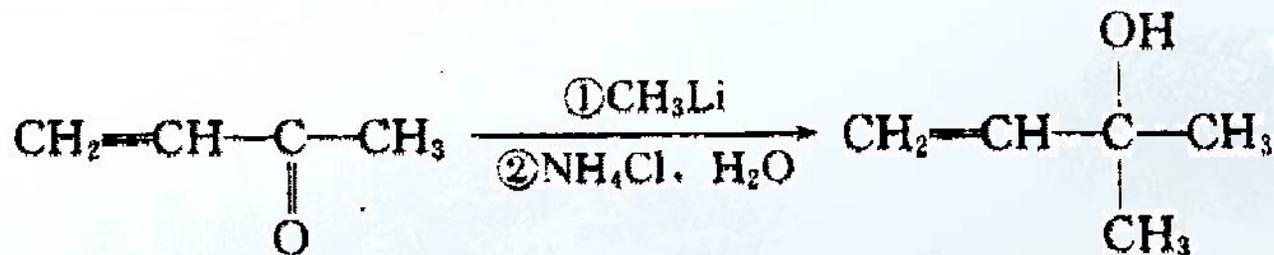
(C) 与醛、酮加成

有机锂化合物与醛、酮加成，可生成仲醇或叔醇。

RLi 可与空间阻隔大的羰基化合物作用，而格利雅试剂则不能。

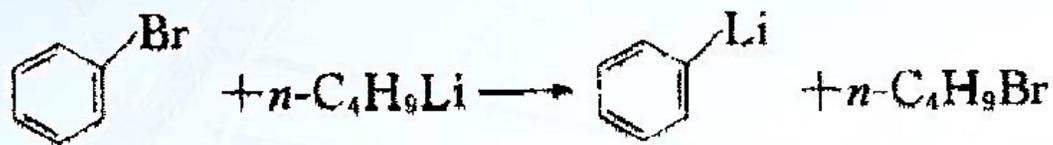


烷基锂与 α 、 β -不饱和酮发生的是1,2-加成，而格氏试剂则进行1,4-加成。

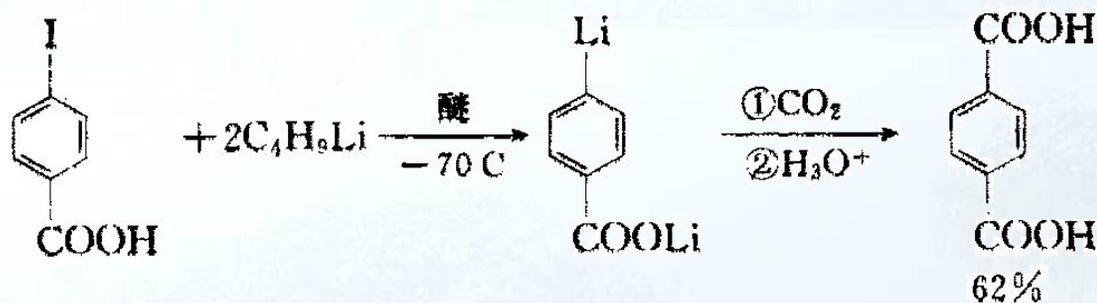


(3) 烷基锂与卤烷中卤素的交换反应

烷基锂可与卤烷（溴烷或碘烷）发生交换作用，常用的是正丁基锂和苯基锂。例如：

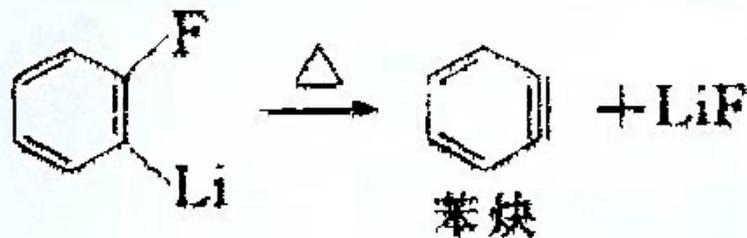
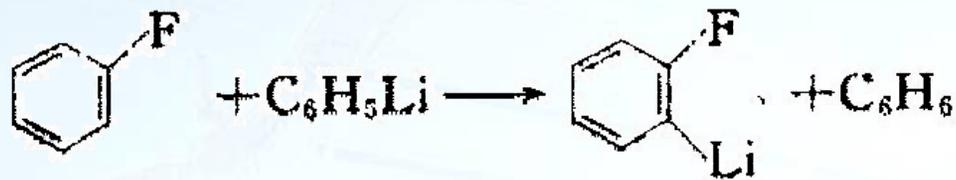


此反应对于含有影响形成格利雅试剂官能团**羰基**，**羧基**的分子来说显得特别重要。例如：



(4) 活性中间体的生成

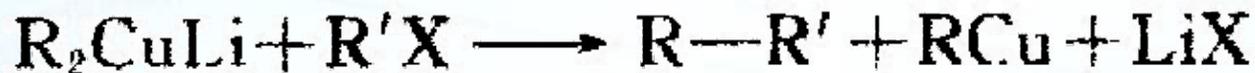
极易产生苯炔、碳烯等高度活性的中间体



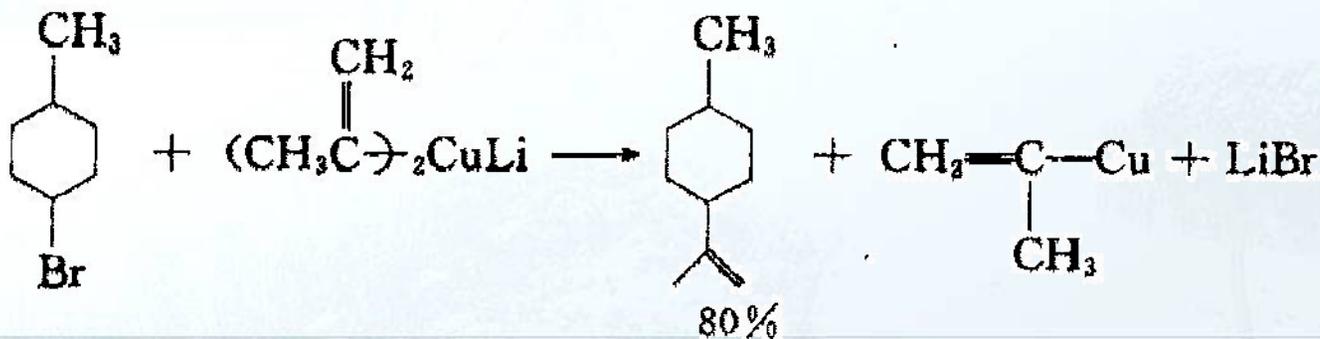
二溴碳烯

(5) 与金属卤化物作用

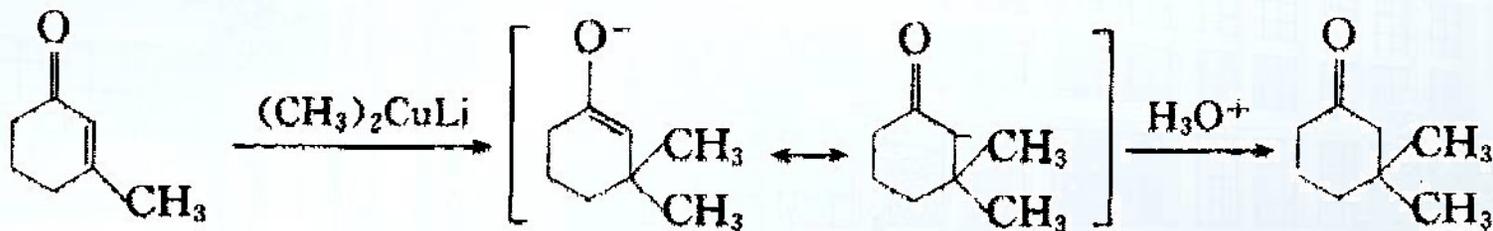
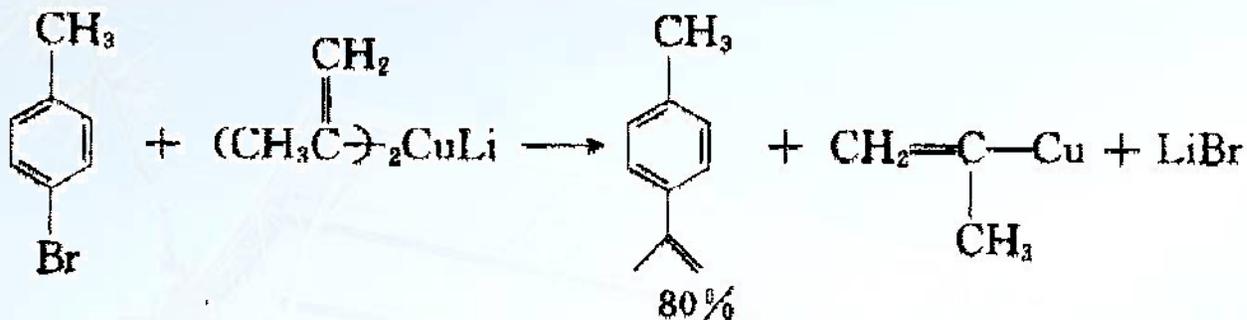
有机锂化合物可与一些金属卤化物作用得到金属有机化合物。



例如：



(5) 与金属卤化物作用

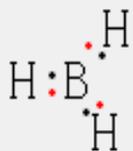
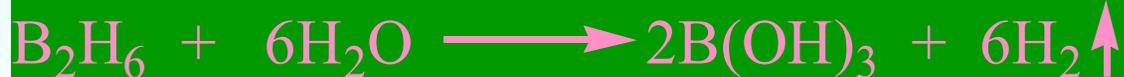


一般烷基选择性地加 α 、 β -不饱和羰基体系的 β 碳上。

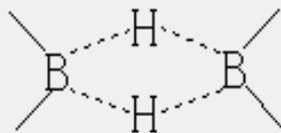
19.6 有机硼化合物

1. 二硼烷

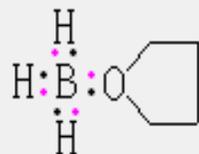
最简单的硼烷是 BH_3 ，它不能游离存在，倾向于二聚为比较稳定的二硼烷 B_2H_6 。二硼烷为气体，在空气中自然，遇水立即水解为 H_2 和 $\text{B}(\text{OH})_3$ 。



甲硼烷



甲硼烷二聚体



甲硼烷-四氢呋喃络合物

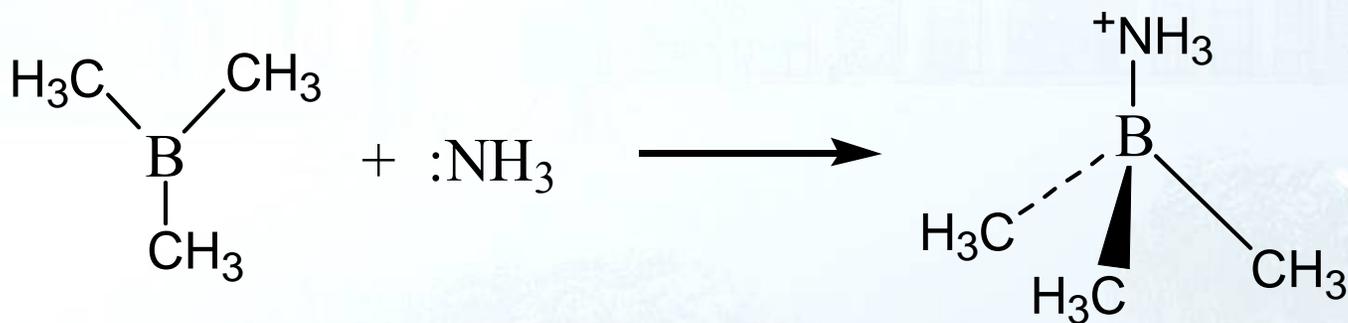
实验室里常用硼氢化钠或三氟化硼-乙醚络合物在THF中进行反应来制备



2. 烷基硼

最简单的烷基硼是三甲基硼，从电子衍射研究表明，三甲基硼分子为 sp^2 杂化，具有平面三角形构型。它与三甲基铝不同，不存在络合现象。

三价硼化合物均为缺电子分子，具有空 p 轨道，可以接受路易斯碱提供的电子对形成四配位的硼化物，又平面构型转变为四面体构型。例如：



3. 烷基硼在有机合成中的应用

(1) 硼氢化-氧化反应

将烯烃的硼氢化反应同烷基的氧化反应相缩合，正好提供了一个烯烃间接水合制备醇的方法。硼氢化反应按反马尔科夫规则进行，并且是顺式加成，这就规定了随后的烷基硼氧化水解产物的构型。

(2) 烷基化反应

α -卤代羰基化合物在碱存在下可与烷基硼进行烷基化反应。



这一反应提供了丙二酸酯和乙酰乙酸酯合成法的另一种合成路线。

19.7 有机硅化合物

硅是元素周期表中IV A元素，紧接在碳下面。在通常情况下，硅的化合物价为4，采取 sp^3 杂化，具有四面体结构。

硅的原子极化度要比碳大得多，硅的电负性较小，与C，H相比显正电性，所以不论Si-C键或Si-H键，Si总是偶极的正极。因此硅易遭受亲核试剂的进攻，这对硅化合物的化学性质有深刻影响。

硅和碳都位于周期表的IV A族中，它们都是四价元素。

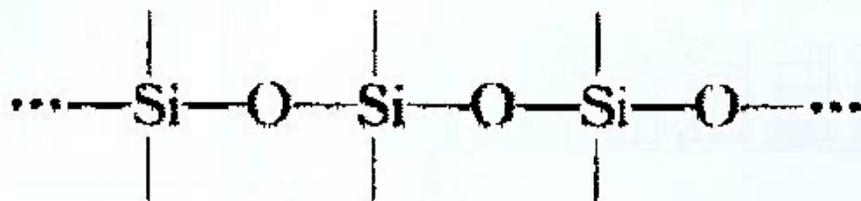
CH_4	$CHCl_3$	CCl_4	CH_3OH
甲烷	三氯甲烷	四氯化碳	甲醇
SiH_4	$SiHCl_3$	$SiCl_4$	SiH_3OH
甲硅烷	三氯甲硅烷	四氯化硅	甲硅醇

19.7 有机硅化合物

键型	键能/kJ · mol ⁻¹	键型	键能/kJ · mol ⁻¹
Si—Si	222	C—C	347
Si—H	318	C—H	414
Si—O	452	C—O	360
Si—C	301		

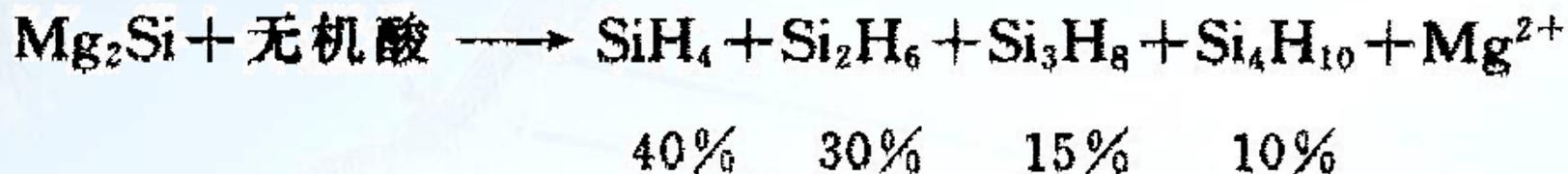
Si-Si键能较C-O键键能小，因此硅原子不象碳原子那样能形成长链化合物。最高的硅烷为己硅烷。

而Si-O键能较C-O键键能大，所以硅能通过Si-O键形成长链化合物。

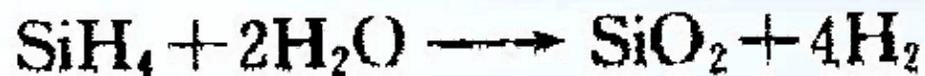


从键能来看，Si-O间要比Si-Si键、Si-C键强的多，甚至比C-O键还要强固，Si-O-Si键相当于碳化合物中的醚键，硅氧烷就是这样骨架的氢基衍生物。

19.7.1 硅烷、卤硅烷和烃基

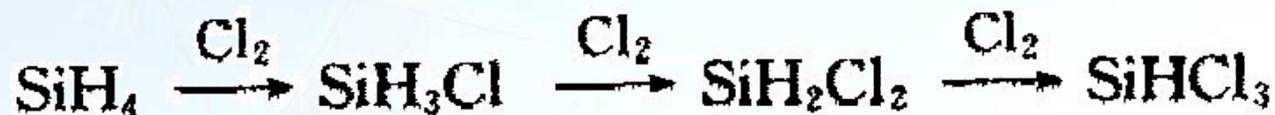


由键能数据可知Si-H键比C-H键容易断裂，所以硅烷的化学性质很活泼，在空气中能自燃生成SiO₂和H₂O，并放出大量热。硅烷可被水解而成SiO₂及H₂。

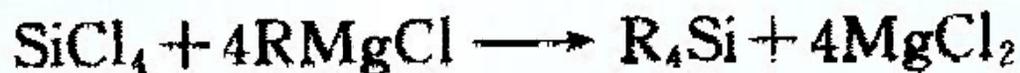
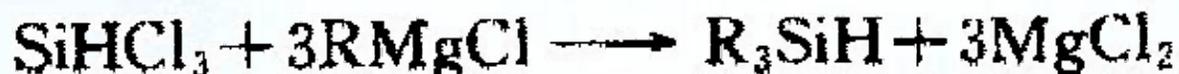


19.7.1 硅烷、卤硅烷和烃基

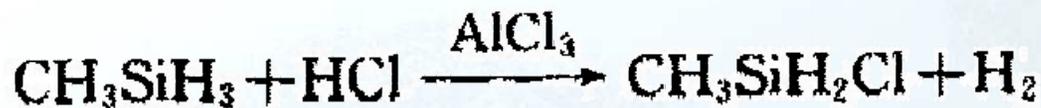
硅烷也可与卤素发生卤代反应，生成卤代硅烷，反应很剧烈。



氯硅烷和有机金属化合物作用，即形成烃基硅烷。

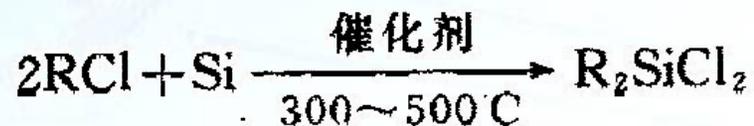


烃基硅烷的化学性质按照硅烷中的氢原子被烃基取代的程度而不同，被烃基取代的氢原子多，则化学稳定性增加。**Si—H**键容易断裂而起许多化学反应。



19.7.2 烷基氯硅烷、硅醇、烷基正硅酸酯

工业上，也可有氯代烃蒸气通过加热的硅粉在高温及催化剂存在下直接合成烷基氯硅烷：

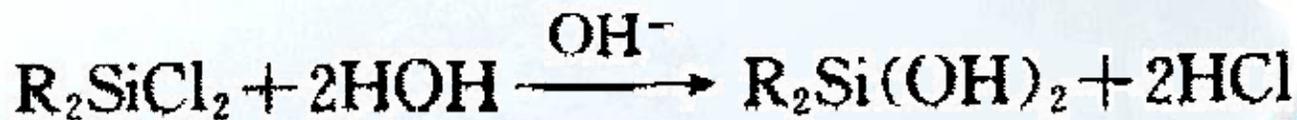


产品往往为一混合物，但以 R_2SiCl_2 为主。

此法适用于制备甲基、乙基及苯基氯硅烷。

烷基氯硅烷是比水重的液体，由于 $\text{Si}-\text{Cl}$ 键容易断裂，所以性质活泼，容易发生水解、醇解以及和格利雅试剂作用等反应。

水解



19.7.2 烷基氯硅烷、硅醇、烷基正硅酸酯



醇解产物为烷基正硅酸酯（或称烷基烷氧基硅烷）：



烷基正硅酸酯容易水解而得相应的硅醇。例如：

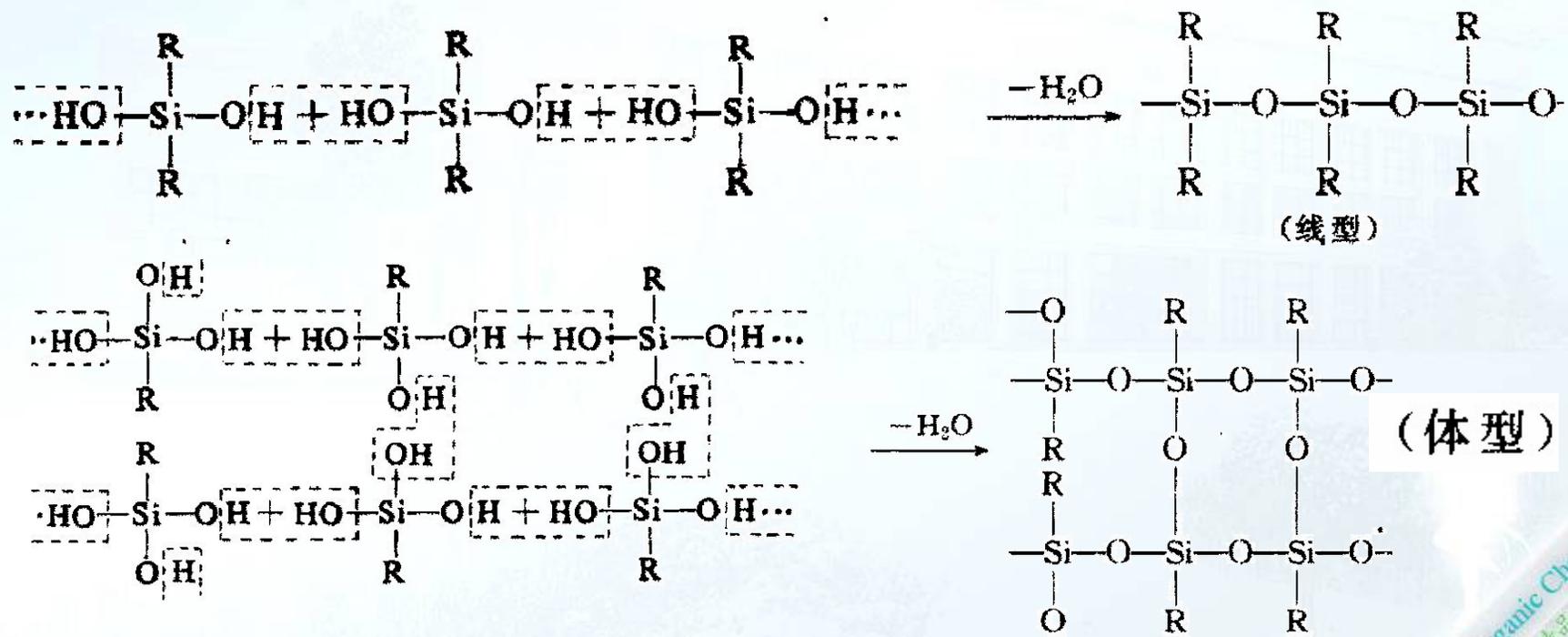


和烷基氯硅烷一样，都是合成有机硅高分子的重要原料

19.7.3 有机硅高聚物

多缩硅醇有良好的耐热性。耐水性机佳。还具有优良的抗氧化、电绝缘及耐低温等特性。

硅醇中，硅二醇和硅三醇都不稳定，一旦生成即发生分子间脱水，形成具有硅氧链的缩聚物，称为多缩硅醇，又称聚硅醚或聚硅氧烷。由于二醇失水可得线型缩聚物，硅三醇缩聚则可得体型（网状）结构的缩聚物。



(1) 硅油

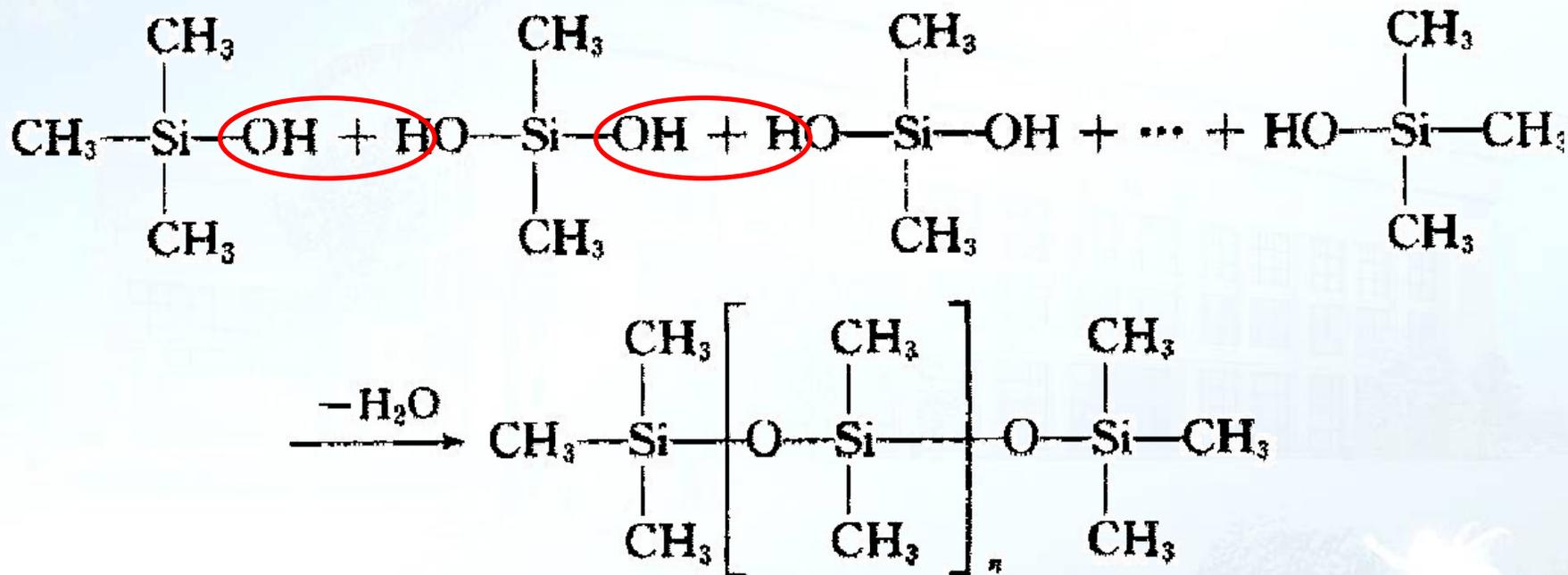
甲基硅油，通常是以 $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ 和少量的 $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ 为原料一同水解缩聚而得的线型缩聚物。

硅油是无色透明的油状液体，不易燃烧，对金属没有腐蚀性，绝缘性及化学稳定性良好，常用作精密仪器的**润滑剂**，高级变压器油，还可作为热载体。硅油的表面张力小，所以又是良好的消泡剂。

可由两种原料的用量比例来控制产物的相对分子质量

(1) 硅油

由于水解产物中少量三甲基硅醇只能和一分子其他硅醇进行脱水，因此，使得缩聚产物的链在一端不能再继续增长，链长就有一定的限度。

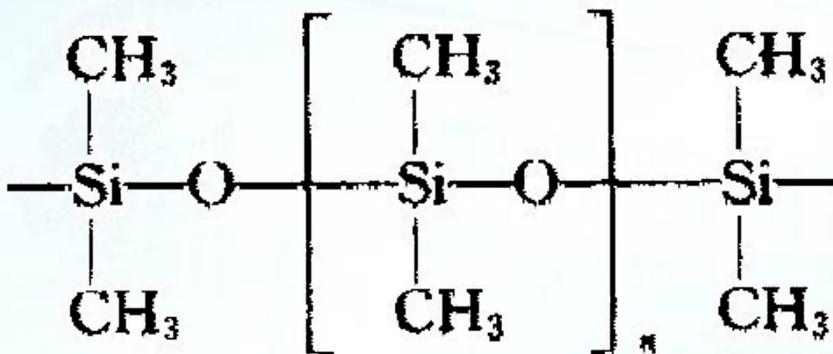


硅油 $n \approx 10$

(2) 硅橡胶

应用最广的硅橡胶为甲基硅橡胶。

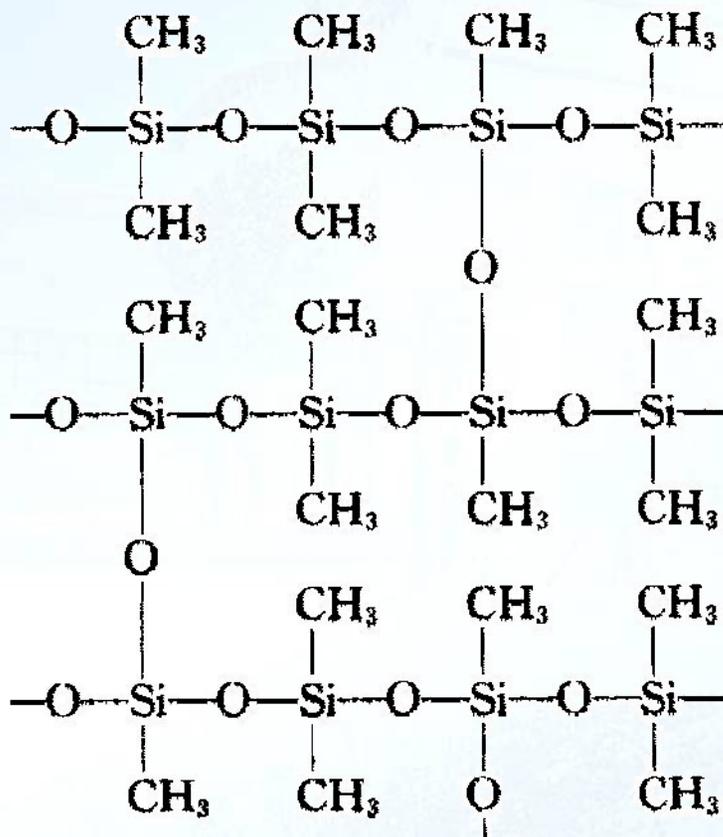
一般用高纯度的 $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ (99.98%) 水解, 所得的硅二醇经缩聚后就可以生成高分子的线型多缩硅醇。聚合度在2000以上, 相对分子质量在40~50万之间的高聚物是无色透明软糖状的弹性物质, 称为硅橡胶。



硅橡胶的特性是既耐低温, 又耐高温, 密封件、薄膜、胶管等。在电子设备、电缆和电线中也广泛应用。制造人造心脏瓣膜和血管

(3) 硅树脂

用 $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ 和一定比例的 CH_3SiCl_3 进行水解，生成的甲基硅三醇能与其他三分子硅醇进行分子间脱水，形成的体型结构的高聚物叫甲基硅树脂：



硅树脂耐热，抗油，抗水，并具有高度的绝缘性，广泛应用于电器工业中耐高温绝缘涂料、粘合剂及泡沫塑料等。