

第十六章 元素有机化合物

一、元素有机化合物



二、有机锂化合物



三、有机硼化合物



四、有机硅化合物



本章要求

第十六章

元素有机化合物

一、元素有机化合物

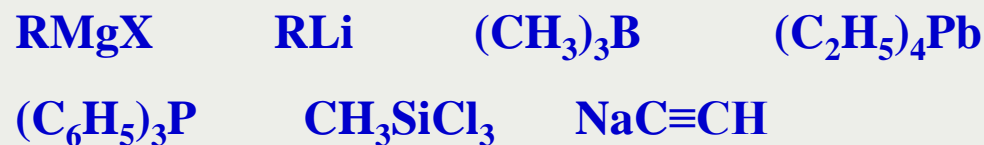
1、概述

2、C-M键的合成

1、概述

➤ 元素有机化合物：

以碳原子直接于金属或非金属元素（H, O, N, Cl, Br, I, S等非金属元素除外）相连接的化合物。



如果有机基团是通过氧原子与金属相或非金属元素相连接的，这一类化合物就不属于元素有机化合物。



一般将含有金属-碳键（M-C）的化合物称为有机金属化合物或金属有机化合物。



第十六章

元素有机化合物

1、概述

➤ 分 类:

➡ 离子型化合物

$(C_6H_5)_3CNa$ 三苯甲基钠

➡ σ -键化合物

$(C_6H_5)_3SiCl$ 三苯基氯硅烷

➡ 非经典键化合物

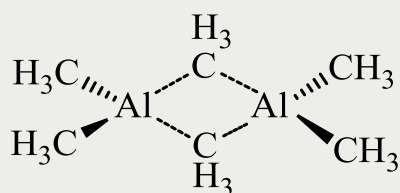
① 多中心键 (桥键)

② π -络合物

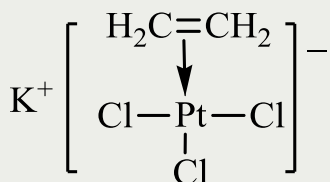
一、元素有机化合物

1、概述

2、C-M键的合成



三甲基铝



Zeise 盐

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18
1 H 1.0079 -259.14 2.2																	2 He 4.0026 <-272.2 -268.93
3 Li 6.941 1347 1.0	4 Be 9.0122 2970 1.5											5 B 10.81 2073 2.0	6 C 12.011 3367 2.5	7 N 14.007 -209.96 3.0	8 O 15.999 -218.4 3.5	9 F 18.998 -219.62 4.1	10 Ne 20.18 -248.67 -246.05
11 Na 22.98976928 882.9 1.0	12 Mg 24.304 1090 1.2											13 Al 26.9815385 2467 1.3	14 Si 28.08558 1410 1.7	15 P 30.9737615 280 2.1	16 S 32.065 112.8 2.4	17 Cl 35.453 -100.98 2.8	18 Ar 39.948 -189.2 -185.7
19 K 39.0983 63.65 0.9	20 Ca 40.078 839 1.0	21 Sc 44.955912 1541 1.2	22 Ti 47.88 1660 1.2	23 V 50.9415 1890 1.5	24 Cr 51.9961 1857 1.6	25 Mn 54.938044 1244 1.6	26 Fe 55.845 1535 1.6	27 Co 58.933195 1495 1.7	28 Ni 58.6934 145 1.8	29 Cu 63.546 1083 1.8	30 Zn 65.39 419.6 1.7	31 Ga 69.723 297.8 1.8	32 Ge 72.61 937.4 2.0	33 As 74.9216 817 2.2	34 Se 78.96 217 2.5	35 Br 79.904 58.7 2.7	36 Kr 83.80 -156.6 -152.3
37 Rb 85.468 38.89 0.9	38 Sr 87.62 769 1.0	39 Y 88.906 1522 1.1	40 Zr 91.224 1852 1.2	41 Nb 92.906 1468 1.2	42 Mo 95.94 2468 1.3	43 Tc 98.9062 2172 1.4	44 Ru 101.07 2310 1.4	45 Rh 102.91 1966 1.7	46 Pd 106.42 314 1.8	47 Ag 107.87 961.9 1.4	48 Cd 112.41 765 1.5	49 In 114.82 2080 1.5	50 Sn 118.71 2270 1.7	51 Sb 121.76 1750 1.8	52 Te 127.60 990 2.0	53 I 126.90 184.4 2.2	54 Xe 131.29 -111.9 -107.1
55 Cs 132.91 28.40 0.9	56 Ba 137.33 725 1.0	57-71 Lanthanides Lanthaniden Lantanidos	72 Hf 178.49 2227 1.2	73 Ta 180.95 2996 1.3	74 W 183.84 3410 1.4	75 Re 186.21 3180 1.5	76 Os 190.23 5027 1.5	77 Ir 192.22 4136 1.6	78 Pt 195.08 3827 1.4	79 Au 196.97 1064 1.4	80 Hg 200.59 356.6 1.5	81 Tl 204.38 1457 1.4	82 Pb 207.2 1740 1.6	83 Bi 208.98 1560 1.7	84 Po 209 982 2.0	85 At 209 337 2.0	86 Rn 222.02 -71 -61.8
87 Fr 223.02 27 0.9	88 Ra 226.03 1140 1.0	89-103 Actinides Actiniden Actinidos	104 Rf 261.11 262.11	105 Db 262.11 266.11	106 Sg 266.11 266.11	107 Bh 264.12 269.13	108 Hs 269.13 269.13	109 Mt 268.14 271.15	110 Ds 271.15 271.15	111 Rg 272.15 277	112 Uub 277 277						

第十六章

元素有机化合物

一、元素有机化合物

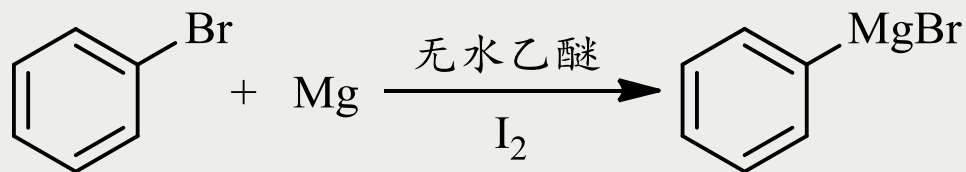
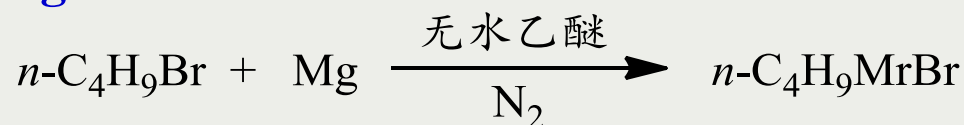
1、概述

2、C-M键的合成

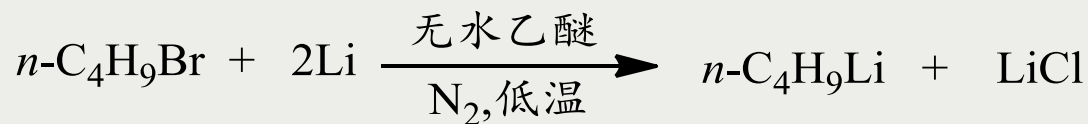
2、C-M键的合成

➤ 金属与卤代烃反应

☞ Mg



☞ Li



第十六章

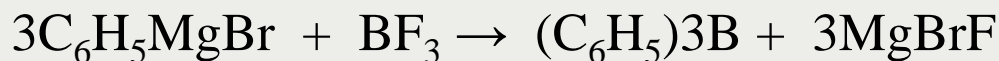
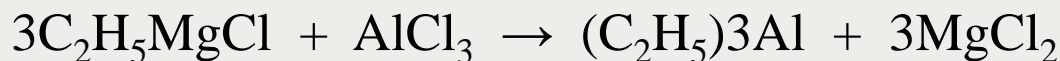
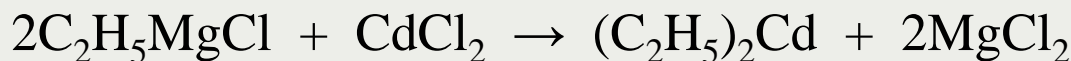
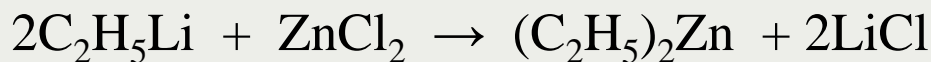
元素有机化合物

2、C-M键的合成

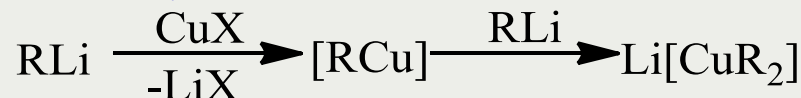


➤ 金属盐与金属有机化合物反应 $RM + M'X \rightleftharpoons RM' + MX$

- ☞ RM: 活泼的金属有机化合物 (碱金属或碱土金属的有机化合物)。
- ☞ M'X: 盐类(Li^+ , Mg^{2+} , Al^{3+} , Si^{4+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Sn^{4+} , Hg^{2+})。
- ☞ RM': 活性较低金属有机化合物或非金属有机化合物。



- ☞ 当RLi与CuX反应时, RCu即与RLi形成络合物——二烷基酮锂。



一、元素有机化合物

1、概述

2、C-M键的合成

第十六章

元素有机化合物

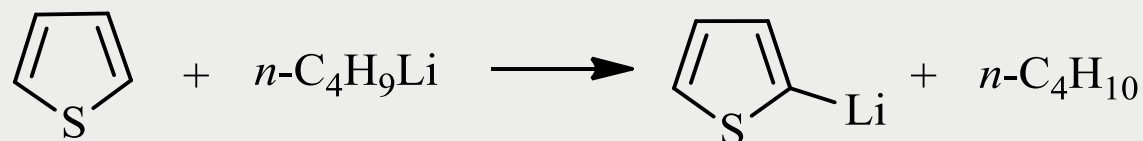
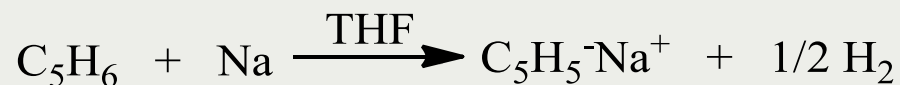
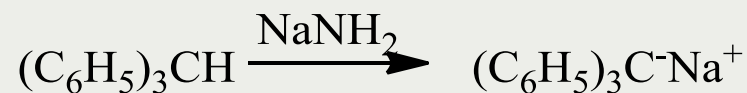
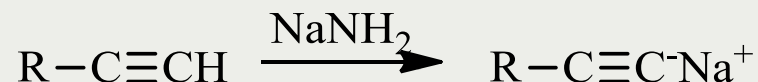
一、元素有机化合物

1、概述

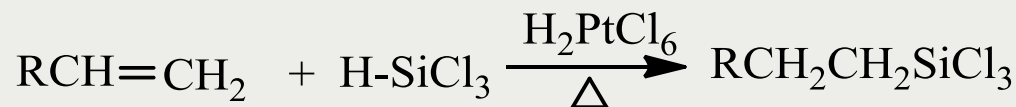
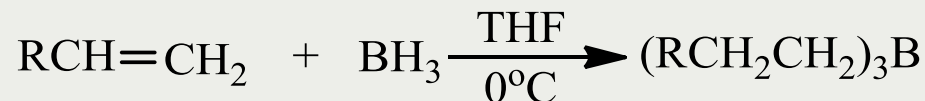
2、C-M键的合成

2、C-M键的合成

➤ 烃类的金属化反应



➤ 金属和非金属氢化物与不饱和键的加成



第十六章

元素有机化合物

二、有机锂化合物

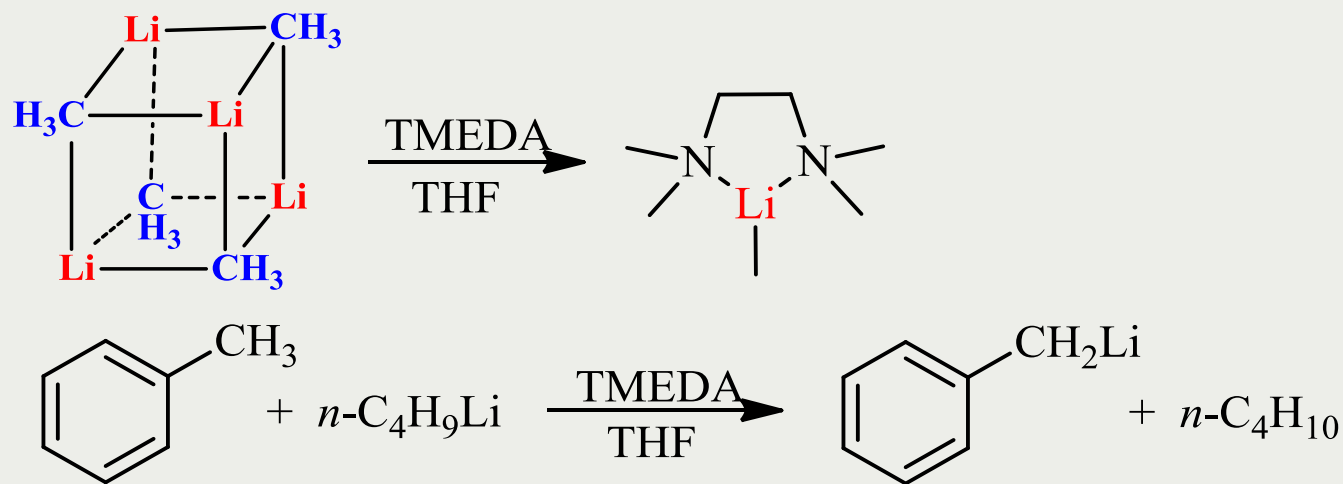
1、概述

2、化学性质

1、概述

➤ 结构 RLi : 性质活泼, 在空气中能自燃, 与水汽迅速反应。

Li 原子体积小, C-Li 键强烈极化, 可看做是极性很强的共价键, 锂的烃化物具有共价键化合物的一些典型特性, 如: 溶于烃类或其他非极性溶剂中, 易挥发, 可升华或蒸馏, 在熔融状态下或溶液中不显示导电性。在结晶体或溶液中, 实际上是以双分子或多分子的聚集体存在的。



极性溶剂, 或加入四甲基乙二胺: 活性增大。

第十六章

元素有机化合物

二、有机锂化合物

1、概述

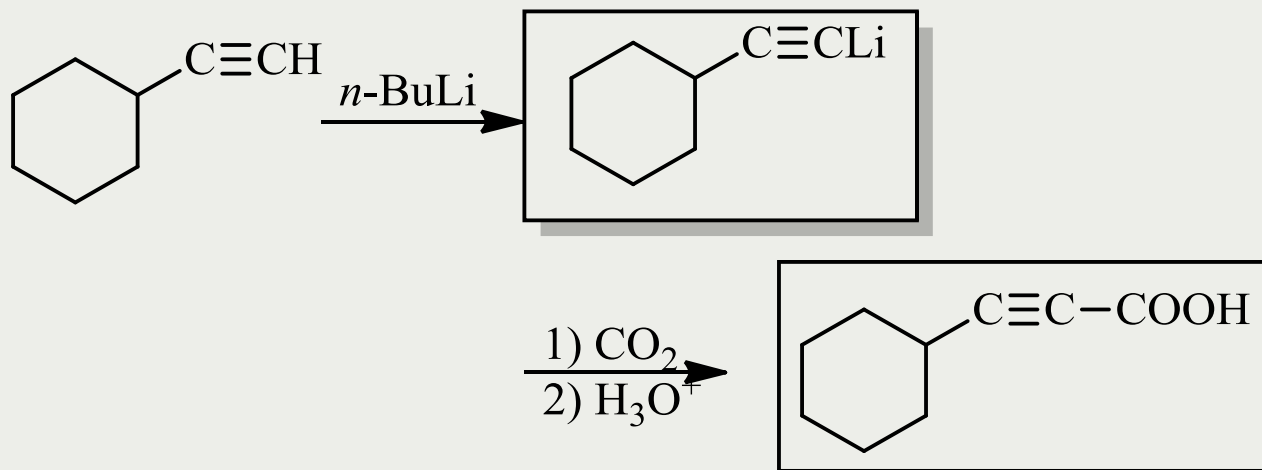
2、化学性质

2、化学性质

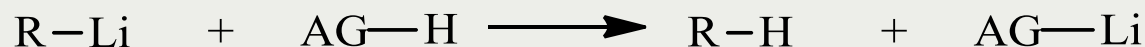
➤ 与CO₂作用：合成羧酸。



☞ 习题：



➤ 与活泼氢化合物的反应：



AG: RO-; R₂N-; RCOO-;

⊖ (CH₃)₂S⁺CH₂-; Ph₃P⁺CR₂-; etc.

第十六章

元素有机化合物

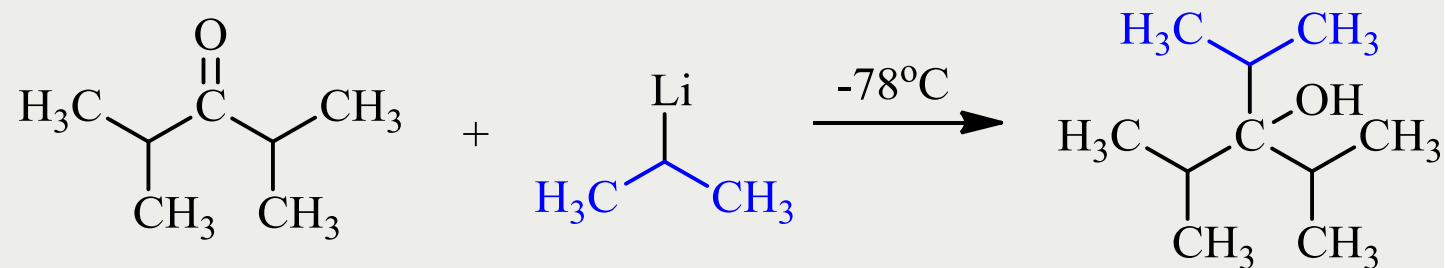
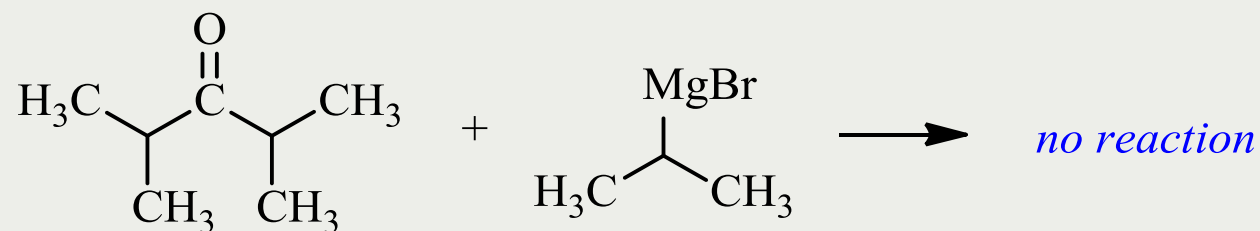
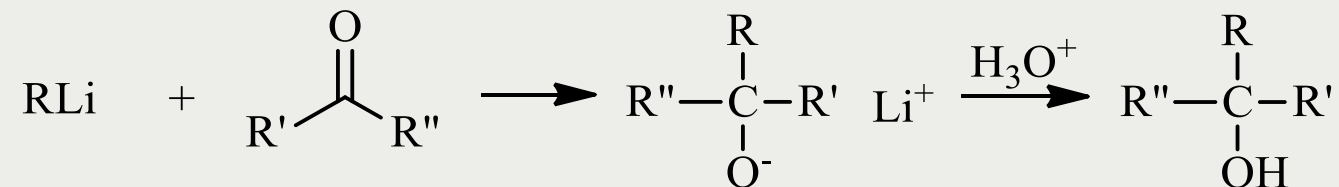
二、有机锂化合物

1、概述

2、化学性质

2、化学性质

➤ 与羰基化合物的加成反应：与醛、酮反应分别得仲醇和叔醇。



第十六章

元素有机化合物

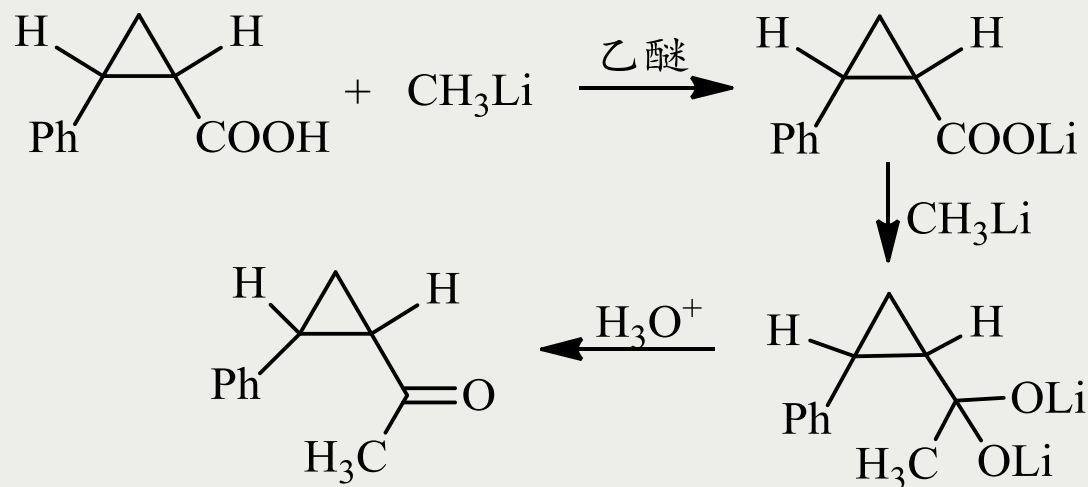
二、有机锂化合物

1、概述

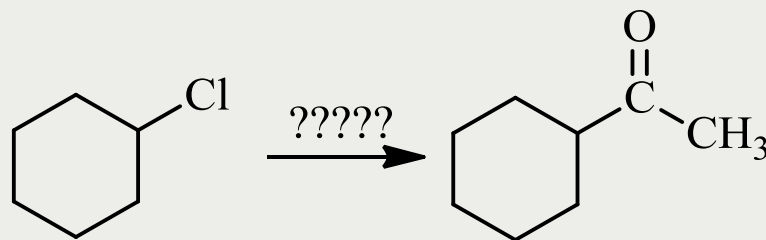
2、化学性质

2、化学性质

➤ 与羧酸反应:



☞ 习题:



- 1) Li
- 2) CO_2
- 3) H_3O^+
- 4) CH_3Li
- 5) H_3O^+

第十六章

元素有机化合物

二、有机锂化合物

1、概述

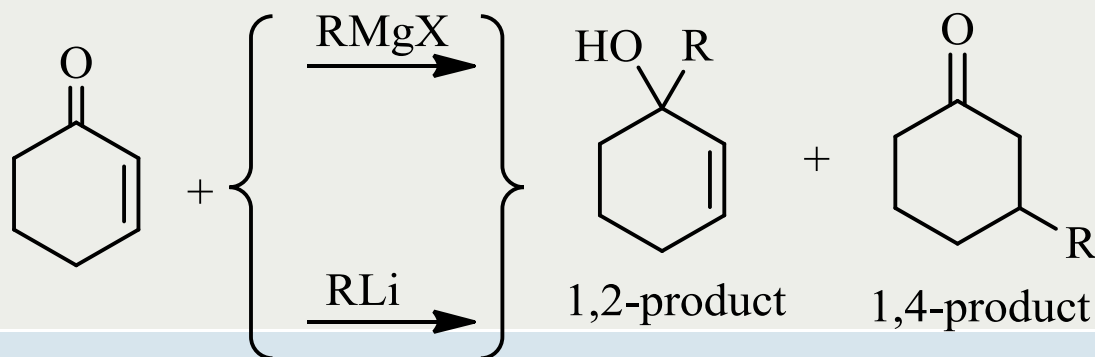
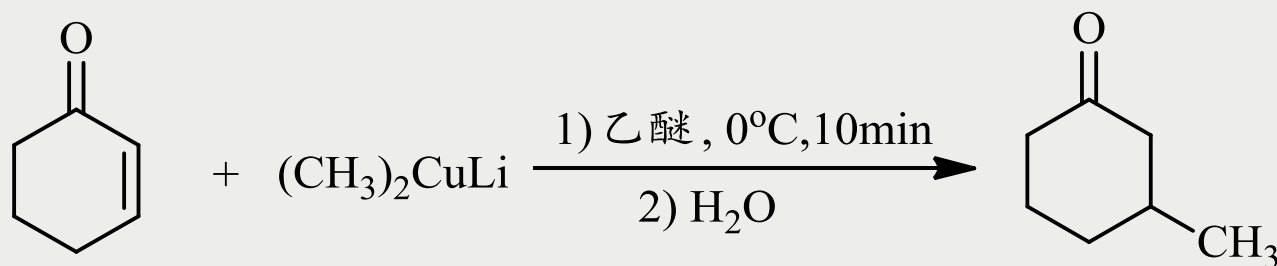
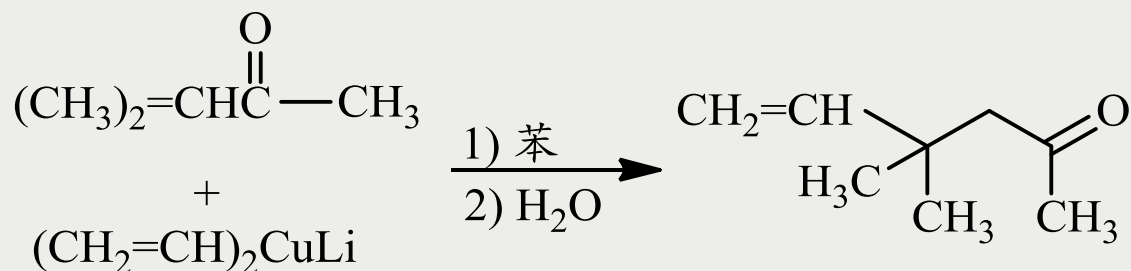
2、化学性质

2、化学性质

➤ 与 α, β -不饱和羰基化合物的1,4-加成:

格氏试剂、锂试剂发生1, 2-加成和1, 4加成。

有机铜锂试剂基本上生成1, 4-加成产物。



第十六章

元素有机化合物

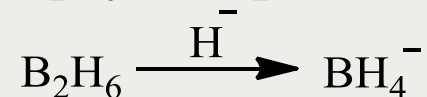
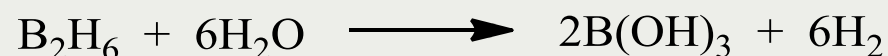
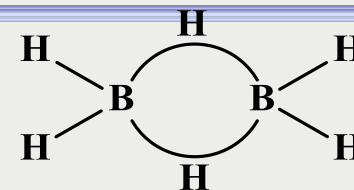
三、有机硼化合物

1、硼烷与烷基硼

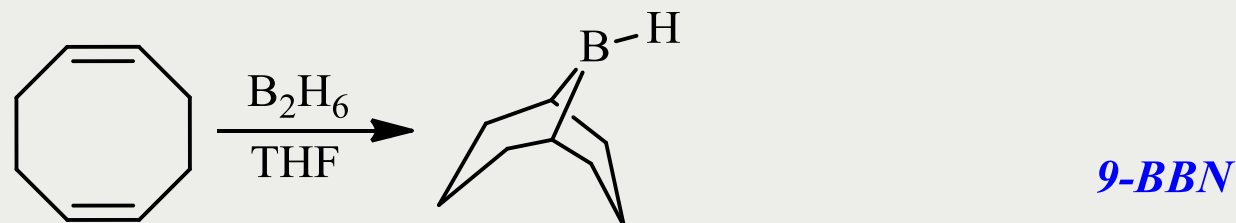
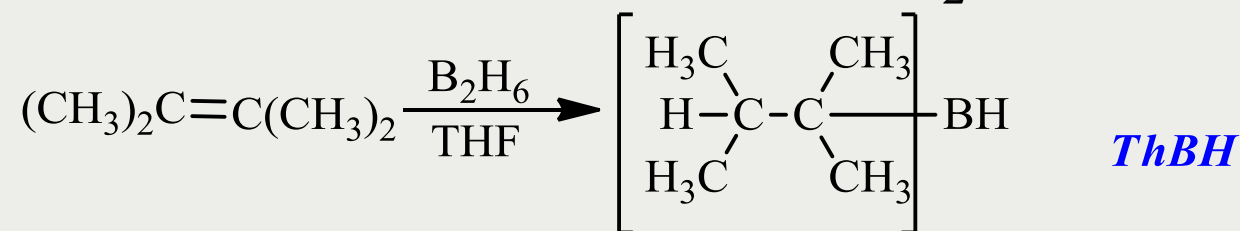
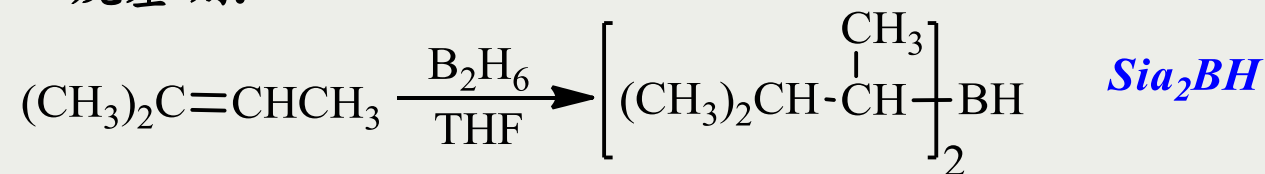
2、化学性质

1、硼烷与烷基硼

➤ 二硼烷:



➤ 二烷基硼:



第十六章

元素有机化合物

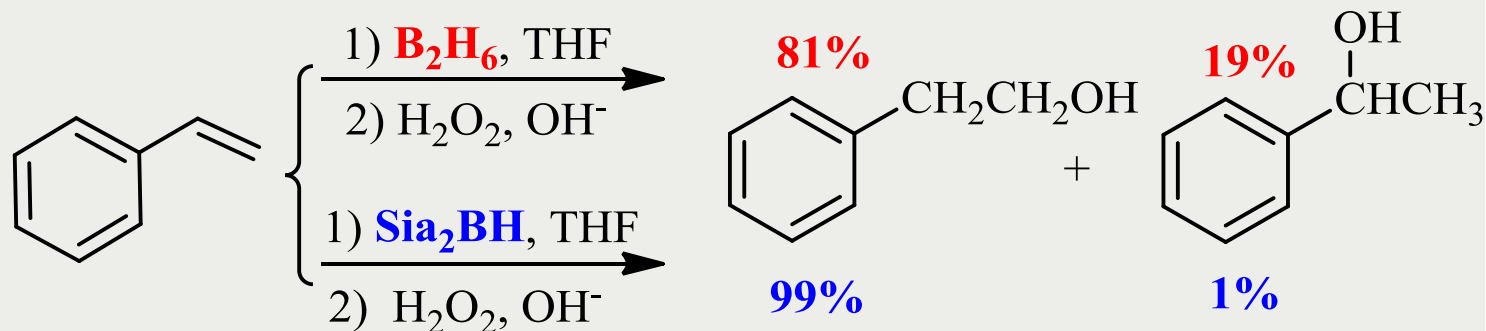
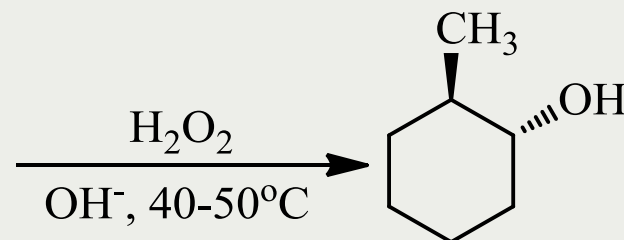
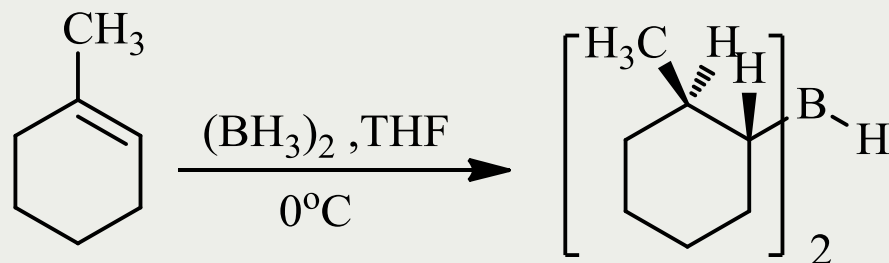
三、有机硼化合物

1、硼烷与烷基硼

2、化学性质

2、化学性质

➤ 硼氢化-氧化反应:



第十六章

元素有机化合物

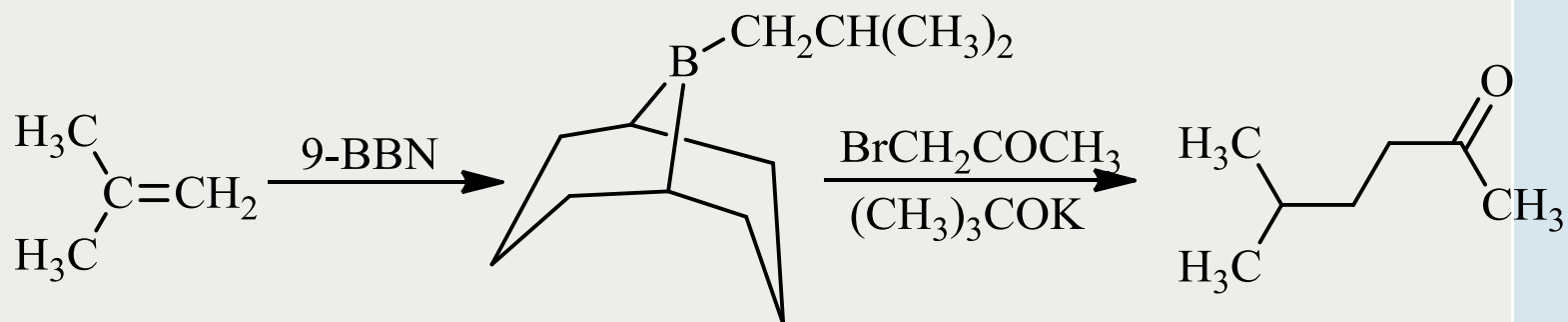
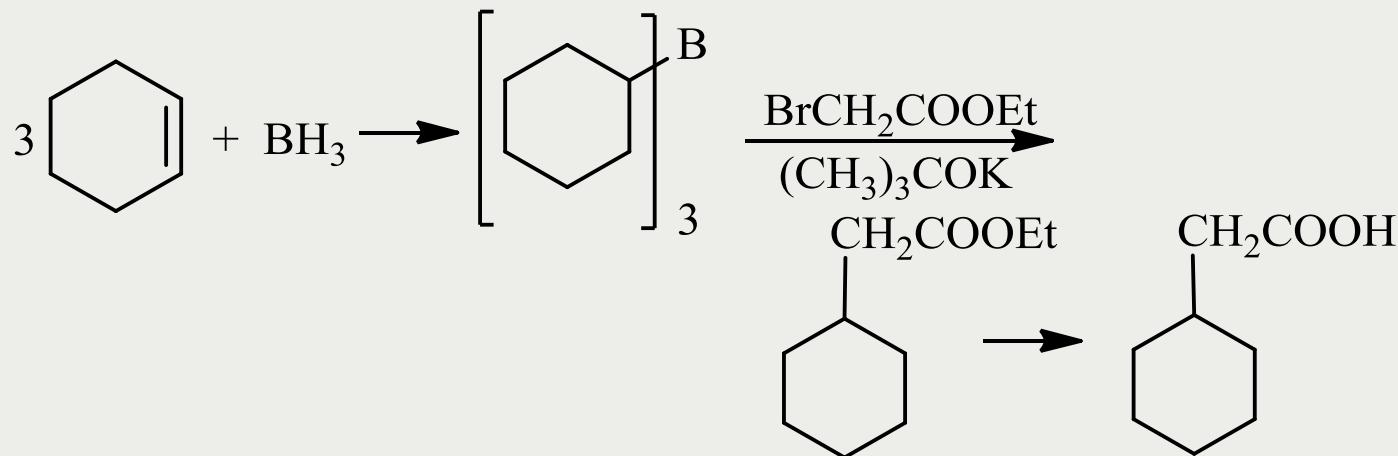
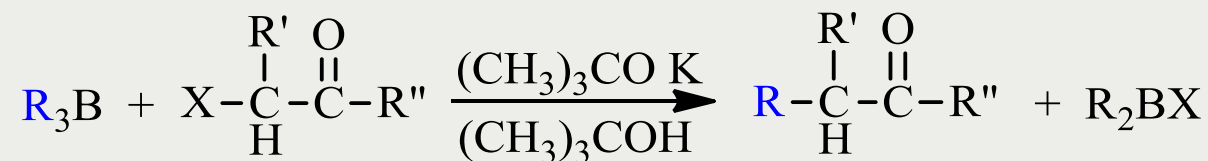
三、有机硼化合物

1、硼烷与烷基硼

2、化学性质

2、化学性质

➤ 烷基化反应:



第十六章

元素有机化合物

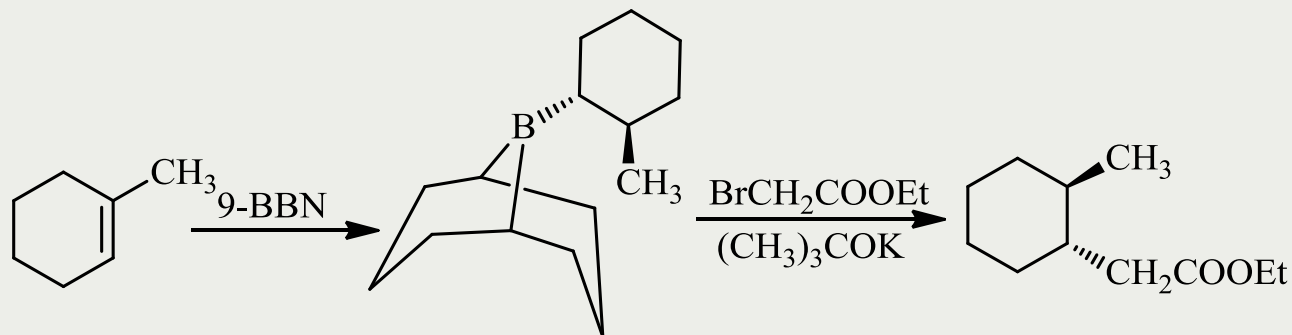
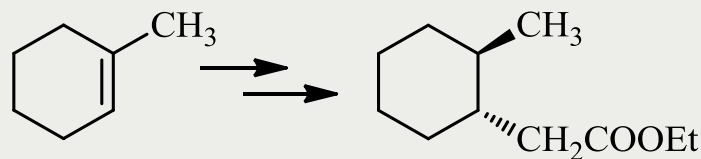
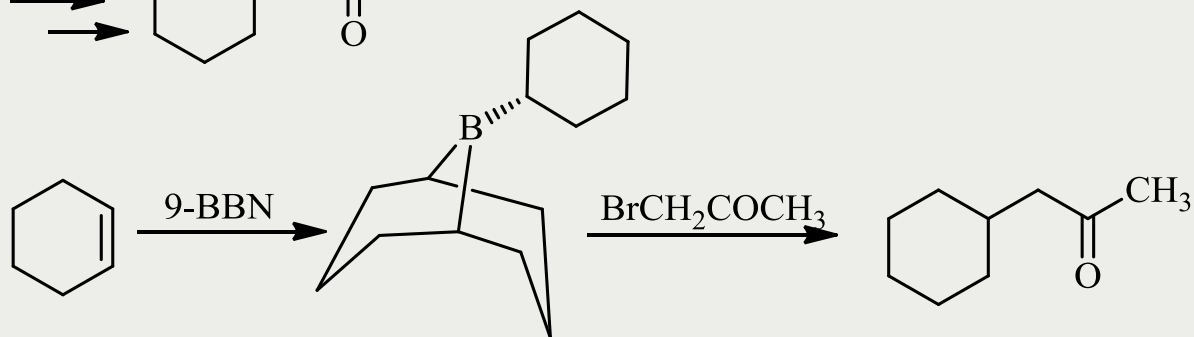
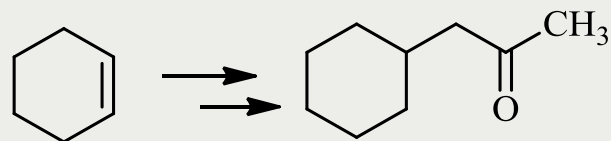
三、有机硼化合物

1、硼烷与烷基硼

2、化学性质

2、化学性质

➤ 烷基化反应:



第十六章

元素有机化合物

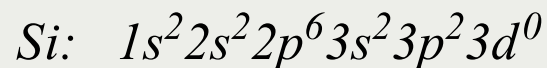
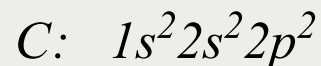
四、有机硅化合物

1、概述

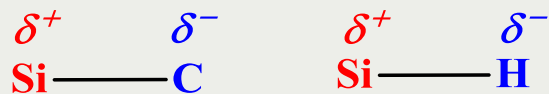
2、化学性质

1、概述

➤ 结构:



☞ 电负性: C: 2.5 Si: 1.7 H: 2.2



☞ Si原子的杂化方式:

sp^3 四价 四面体型

sp^3d 五价 三角双锥

sp^3d^2 六价 正八面体

☞ Si原子的成键:

Si-Si 键比C-C键弱;

Si=O; Si=Si 不稳定。

第十六章

元素有机化合物

四、有机硅化合物

1、概述

2、化学性质

1、概述

➤ 分类及命名:

☞ 硅烷:

SiH_4 甲硅烷

$\text{H}_3\text{Si}-\text{SiH}_3$ 乙硅烷

$\text{H}_3\text{Si}-\text{SiH}_2-\text{SiH}_3$ 丙硅烷

Si_6H_{14} 己硅烷

CH_3SiH_3 甲基硅烷

$(\text{CH}_3)_4\text{Si}$ 四甲基硅烷

$(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)\text{SiH}_2$ 甲基乙基硅烷

其他：聚硅烷（课本p170）

第十六章

元素有机化合物

四、有机硅化合物

1、概述

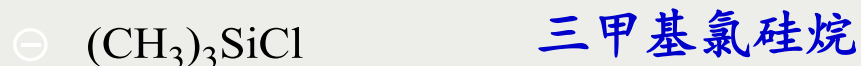
2、化学性质

1、概述

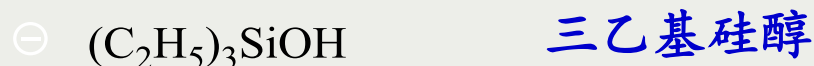
➤ 分类及命名:

☞ 其他:

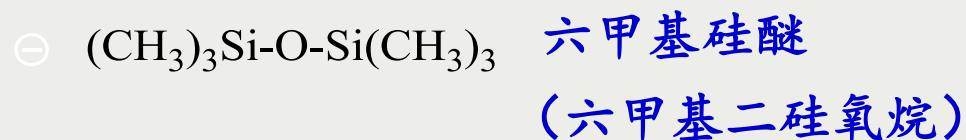
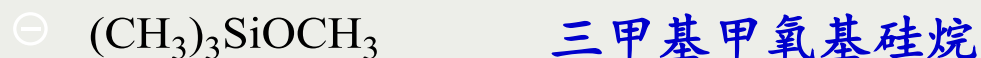
➤ 硅烷中的氢被卤素取代-卤硅烷



➤ 硅烷中的氢被羟基取代-硅(烷)醇



➤ 硅烷中的氢被烷氧基取代-硅氧烷(硅醚)



第十六章

元素有机化合物

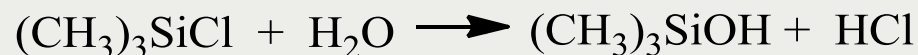
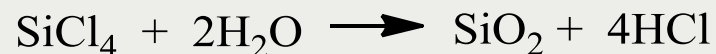
四、有机硅化合物

1、概述

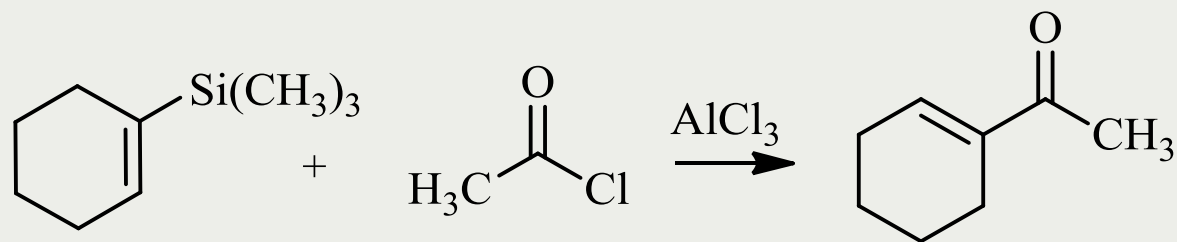
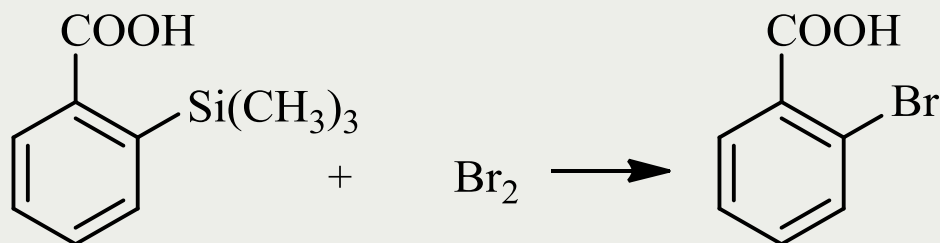
2、化学性质

2、化学性质

➤ 水解反应:



➤ 亲电取代: 芳环及乙烯基的有机硅化合物



第十六章

元素有机化合物

四、有机硅化合物

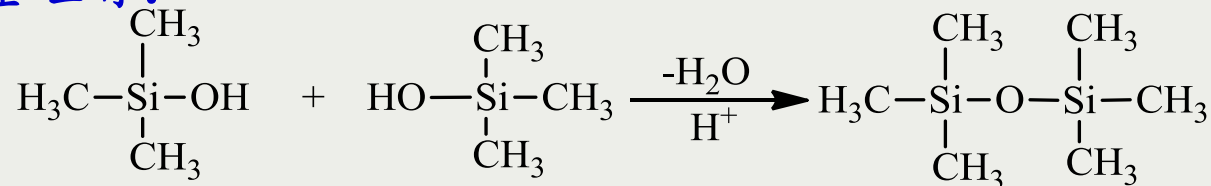
1、概述

2、化学性质

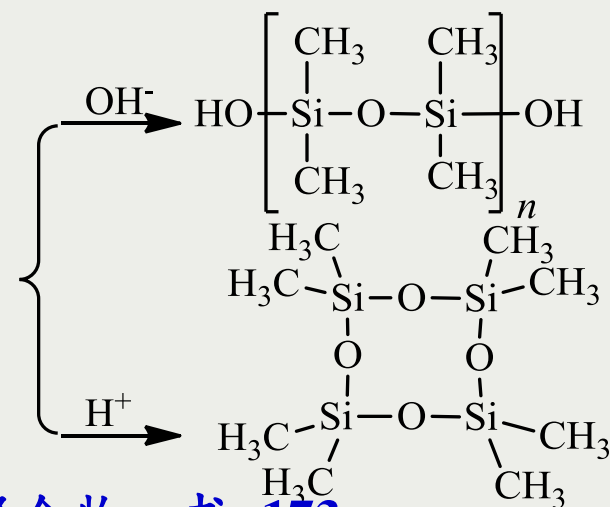
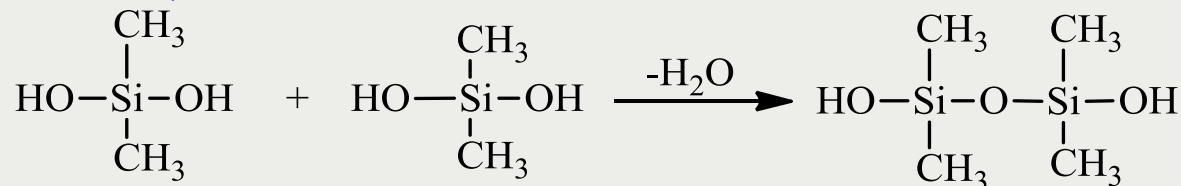
2、化学性质

➤ 脱水反应:

☞ 三甲基硅醇:



☞ 二甲基硅二醇:



☞ 甲基硅三醇: 网状聚合物。书p173.

第十六章

元素有机化合物

四、有机硅化合物

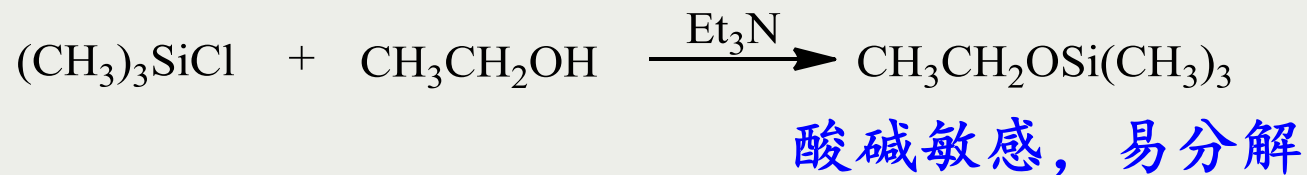
1、概述

2、化学性质

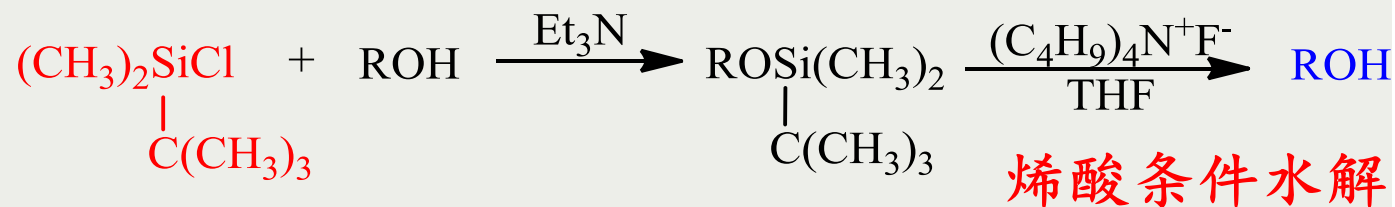
2、化学性质

➤ 与醇的反应:

☞ 基本反应:



☞ 作为保护基团:



强碱、氧化、金属氢化物还原、催化加氢等条件稳定。

第十六章

元素有机化合物

四、有机硅化合物

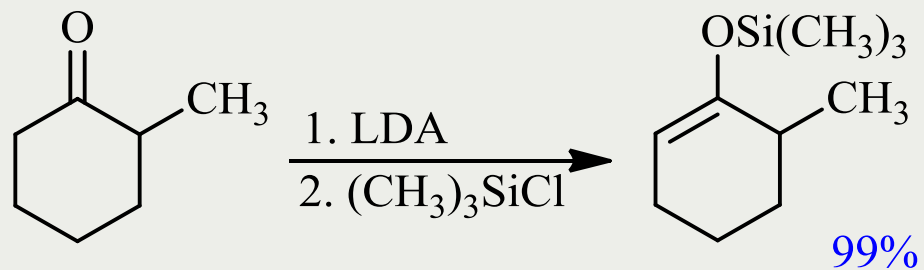
1、概述

2、化学性质

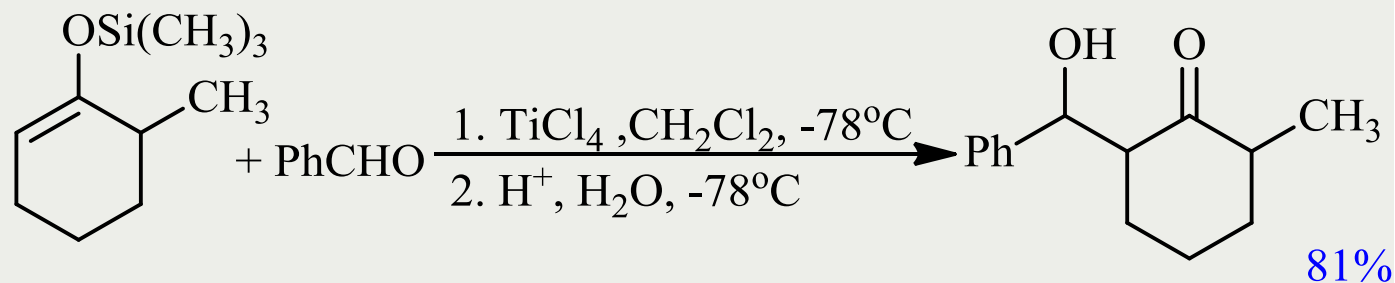
2、化学性质

➤ 烯醇硅醚的生成及反应:

☞ 基本反应:



取代少的化合物



混合羟醛缩合，避免副反应，产率高。

第十六章

元素有机化合物

四、有机硅化合物

1、概述

2、化学性质

2、化学性质

➤ 烯醇硅醚的生成及反应:

其他类碳负离子的反应:

