

七、硅烷和硼烷

硅烷是在 1858 年由武勒首先制备的。他在一个坩锅里加热硅和镁，制备了硅化镁 Mg_2Si 。这个硅化物与盐酸反应生成氯化镁和一种气态氢化硅的混合物，其中硅烷可能含量最多。由于硅和碳在周期表是同族元素，因此可能存在与烃类相类似的硅化合物，氢化硅就引起了普遍兴趣。然而氢化硅易挥发，在空气中可自燃，从而它们的研究极为困难和令人气馁，阻碍了对它做细致的分析。虽然有几位化学家制备出了带有有机基团的硅化合物，然而这些氢化物的研究却是在 20 世纪斯托克发展了在密封玻璃仪器中制备和处理这种化合物的真空技术以后，才获得了真正成功。

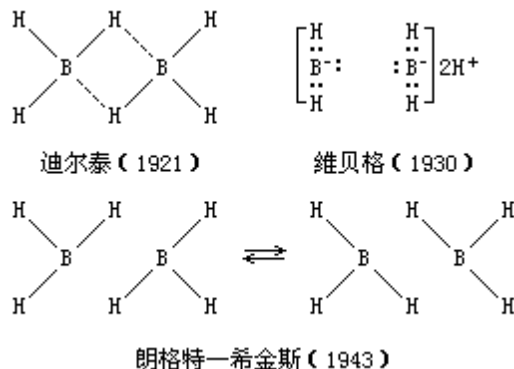
采用分馏技术，斯托克研究了 SiH_4 、 Si_2H_6 、 Si_3H_8 、 Si_4H_{10} 和较高的氢化物。这些化合物都是高度活泼的，因而与脂肪烃的对应物是有限的。

制备带有 $\text{Si}=\text{Si}$ 和 $\text{Si}=\text{C}$ 键的化合物的努力失败了。

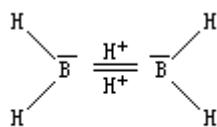
斯托克的技术在研究硼的氢化物时也证明是有用的。氢化硼是 1879 年由 F·琼斯通过硼化镁和盐酸反应首先制备的。该反应中放出的气体被拉姆赛和哈特菲尔证实是一种氢化物的混合物，并可用液态空气冷凝。最简单的氢化物证实是乙硼烷 B_2H_6 ，单体甲硼烷 BH_3 还是未知的。斯托克和他的学生对氢化硼研究了几十年，为我们提供了许多关于这些稀有化合物的知识。

乙硼烷的结构提出了一个难题，引起了许多争论。要形成类似于乙烷 C_2H_6 那样的结构，它没有足够的电子。早期的提法认为电子是按离子分布的，但斯托克的工作证实这是无根据的。其他作者提出：硼在成键时有 K 电子参加，但这是一种其它化合物中不存在的现象。人们还提出了其它一些不常见的键，如单电子键（西奇维克，鲍林）和无电子键（路易斯）。1921 年 W·迪尔泰提出了一种通过两个氢原子成键而不去注意电子位置的未定形式。还有一个理论提出：硼原子间存在双键。

所有这些建议都具有这种或那种缺陷。实验研究揭示其中两个氢原子须以一种与其它氢原子稍微不同的方式成键。由于这个原因，斯托克以前的学生 E·维贝格提出：氢化硼可能是不饱和多元酸。H·C·朗格特—希金斯提出了一种含有氢桥的共振结构。这一理论被扩大到硼氢化铍 $\text{Be}(\text{BH}_4)_2$ 、氢化铍 $(\text{BeH}_2)_x$ 和氢化铝 $(\text{AlH}_3)_x$ 。



1945 年，K·S·皮策引用了“质子化双键”的概念，其中有两个正常共价双键，它含有两个浸在电子云中的质子，而两个硼原子各带一个负电荷。



皮策 (1945)

罗伯特·E·朗德尔在其缺电子键的理论论述中，提出了一种硼—硼键，其中两个氢原子分别与一个硼原子形成半个键。这个概念与皮策尔的很相似，但没设想键内存在质子；并且与朗格特—希金斯理论很相似，但没设想共振。此后这个概念被扩大到其它硼的化合物、 $\text{Al}_2(\text{CH}_3)_6$ 以及某些硼氢化合物。

利普斯科姆 (Lipsom, William Nunn, 1919—)，1946 年在加州理工学院获哲学博士学位，受业于鲍林，是卢嘉锡的同学。1959 年他转到哈佛大学任化学教授。利普斯科姆运用鲍林的 X 射线衍射技术和鲍林共振论，解决了硼烷的结构问题。这个问题的困难所在，在于这类分子不遵从一般的电子键合理理论，而是一种“缺电子结构”。利普斯科姆使用低温 X 射线分析，着手研究众所周知不稳定的硼烷问题，得到了某些值得注意的结构证据。利普斯科姆证明，通常情况下将两个原子结合在一起的两个电子，在一定的条件下能将三个原子结合在一起。这不仅解释了这种结构，还指出了获得一大类这种新物质的可能性。为此，他获得了 1976 年的诺贝尔化学奖。

氢化硼所引起的成键问题，使得芝加哥的 H·I·施莱辛格 (Schlesinger, 1882—1960) 从 30 年代开始从事这些化合物的研究。他的小组设计出改进了的氢化硼及其衍生物的合成方法。在他们了解到三甲基铝是以二聚体存在时，就尝试制备含 H_3B 和 $\text{Al}(\text{CH}_3)_3$ 的一种化合物。这个预想的化合物并没有制得，但却得到了硼氢化铝 $\text{Al}(\text{BH}_4)_3$ 。不久又制备了硼氢化铍和硼氢化锂，后一物质是一种稳定的水溶性盐状化合物。这种铝和铍的化合物是所有这些元素化合物中挥发性最高的。

美国化学家布朗 (Brown, Herbert Charles, 1912—) 由于他在硼化合物上的成就而特别有名。他发现了制备一种在有机化学中广泛用作还原剂的硼氢化钠 (NaBH_4) 的方法。他还找到了制备二硼烷 (B_2H_6) 的简便方法。用二硼烷与烯 (含双键的不饱和烃) 反应，他制出一类新的化合物——有机硼，这种有机硼在有机化学中也是很有用的。布朗还用胺化合物与硼化合物加成以了解有机化学中位阻效应的作用。人称布朗开辟了硼化合物的新大陆。他获得了 1979 年诺贝尔化学奖。

1941 年，当人们对易挥发的铀化合物产生兴趣的时候，施莱辛格制备了硼氢化铀 ()，这一物质证明是四价铀的化合物中挥发性最高的。然而，它极易燃烧，没被用于分离铀的同位素的气体扩散过程中，当时氟化铀 () 却证明是一种良好的气态铀化合物。

因为硼氢化锂和硼氢化钠能由水中放出氢，所以它们在战争期间被用作固态氢的来源；在发现它们后不久，工业生产就蓬勃开展起来，这两个化合物也被证实是相当好的还原剂，特别是用于不饱和醛和酮时，因为它们双键不能氢化。相关的氢化铝锂 LiAlH_4 和氢化铝钠 NaAlH_4 不久就制备了出来，并且它们既在实验室也在工业操作中占据了还原剂的位置。

过去数十年里，氢化硼已显示出重大意义。它们在燃烧时所产生的高能火箭燃料方面有着重要的作用。

硼氮化合物。当硼原子和氮原子成键时，所参加的电子数与两个碳原子成键时的电子数相等。碳化合物的许多相应硼—氮相似物已制备出来。氮化硼 $(\text{BN})_x$ 的结构类似于石墨，它对大多数试剂都是惰性的。硼嗟 $\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_6$ 是伯胺与乙硼烷加热制备的，其物理性质类似于苯，但化学性质却由于 B—N 键的极性而改变了。

