

# 元素有机化学

赵玉芬 赵国辉 编著

5 B 10.811	6 C 12.011	7 N 14.00674	8 O 15.9994	9 F 18.9984032
13 Al 26.981539	14 Si 28.0855	15 P 30.973762	16 S 32.066	17 Cl 35.4527

清华大学出版社

<http://www.tup.tsinghua.edu.cn>

# 元素有机化学

赵玉琴 赵国辉 编著

清华大学出版社

B007/12

**(京)新登字 158 号**

### 内 容 简 介

元素有机化合物是指非金属元素的有机化合物。它们在有机合成、医学、农药、国防和生命科学等领域具有重要的意义,近代发展十分迅速。

本书主要讨论硼、硅、磷、硫和氟等元素的有机化学。着重介绍它们的结构、制备、理化性质,以及它们在有机合成中的应用。

本书由知名的有机化学专家赵玉芬院士和赵国辉教授合作撰写。在书中融汇了她(他)们丰富的教学经验和丰硕的科研成果。

本书是化学专业的硕士生教材,也是博士生和科技工作者的参考书。

### 图书在版编目(CIP)数据

元素有机化学/赵玉芬,赵国辉编著. —北京:清华大学出版社,1998  
ISBN 7-302-03154-1

I. 元… II. ①赵… ②赵… III. 元素有机化学 IV. 062

中国版本图书馆 CIP 数据核字(98)第 28216 号

出版者:清华大学出版社(北京清华大学校内,邮编 100084)

<http://www.tup.tsinghua.edu.cn>

印刷者:清华大学印刷厂

发行者:新华书店总店北京科技发行所

开 本: 787 × 1092 1/16 印张: 19.75 字数: 463 千字

版 次: 1998 年 12 月第 1 版 1998 年 12 月第 1 次印刷

书 号: ISBN 7-302-03154-1/O·200

印 数: 0001 ~ 3000

定 价: 25.00 元

光华基金会为支持学术专著和研究生教材的出版,给予我社资助,本书即为由光华基金会资助出版的著作之一。

# 前 言

近数十年来,除了一般的含碳、氢、氧、氮、氯的有机化合物外,含其它元素的有机化合物已有了很大的发展,大大增加了有机化合物的品种,扩大了它们的应用,丰富了有机化学的知识。元素有机化学已是现代有机化学工作者必不可少的知识。按长期的习惯,我们把金属元素的有机化学称为“金属有机化学”,而把非金属元素的有机化学称为“元素有机化学”。本书主要介绍和讨论重要的非金属元素化合物的化学,故称为《元素有机化学》。

在清华大学化学系,从80年代末开始,赵玉芬院士就为研究生开出了“金属与元素有机化学”。赵国辉教授也长期从事元素有机化学的教学,1991年后到清华大学与赵玉芬合作共同讲授该课程。本书是我们两人根据自己的教学实践经验编写而成的。

因限于篇幅,本书只能重点介绍和讨论几种非金属元素的有机化合物,主要是硼、硅、磷、硫、氟化合物。每类元素有机物着重讨论化合物成键的特点、制备方法、化学性质和用途,还介绍该类化合物在有机合成中的用途。

由于我们都是主要从事有机磷化合物的研究,因此,在本书中又突出讨论有机磷化合物,分两章来介绍。其中还包括作者自己在科研工作中的成果。这些也可以作为本书的特点。但本书主要还是一本供化学专业的研究生用的教材,编写方式也是按教材的要求进行的。

本书重点讨论非金属元素有机化学,但为了进行比较,在第1章内,很简单地介绍了一些有关第1,2,3族金属和过渡金属的有机化合物及其应用方面的常识。

本书在编写方法和内容方面肯定还会有不少不足,甚至错误的地方,希望读者和同行们提出宝贵的意见,我们将不胜感谢。

作者

1997年8月

# 目 录

<b>1 绪论</b> .....	1
1.1 元素有机化合物的含义 .....	1
1.2 各元素的有机化学和元素周期表的关系 .....	1
1.3 决定元素—碳(M—C)键特性的因素 .....	2
1.4 B区元素有机化合物分子的结构、性质和用途 .....	3
1.4.1 B区元素有机化合物中的多中心共价键 .....	3
1.4.2 锂、镁有机化合物的性质和用途 .....	5
1.4.3 锌、镉、汞有机化合物 .....	7
1.4.4 铝有机化合物的性质和用途 .....	9
1.5 C区元素(过渡金属)有机化合物分子的结构、性质和用途 .....	10
1.5.1 过渡金属有机化合物分子的结构 .....	10
1.5.2 过渡金属配合物的特性 .....	11
1.5.3 过渡金属有机化合物在有机合成上的应用 .....	13
参考文献 .....	16
<b>2 有机硼化合物</b> .....	17
2.1 有机硼化合物的分类和硼的成键 .....	17
2.1.1 有机硼化合物的分类 .....	17
2.1.2 有机分子中硼的成键 .....	18
2.2 有机硼烷的基础知识 .....	18
2.2.1 有机硼烷的制备 .....	18
2.2.2 有机硼烷的性质 .....	20
2.2.3 有机硼烷的反应 .....	20
2.3 有机硼杂环化合物 .....	22
2.3.1 硼杂环烷 .....	22
2.3.2 硼杂环烯与硼杂芳烃 .....	23
2.3.3 硼杂苯 .....	24
2.3.4 烷基硼酸 $RB(OH)_2$ 的缩合物 .....	25
2.3.5 氨基硼烷的多聚体 .....	25
2.4 有机硼烷在有机合成中作为还原剂 .....	26
2.4.1 作为还原剂的二硼烷的制备和反应 .....	26
2.4.2 二硼烷和硼氢化钠的还原机理比较 .....	26
2.5 有机合成中的氢硼化反应 .....	28
2.5.1 硼烷起氢硼化反应时的特点 .....	28

2.5.2	氢硼化反应的机理	29
2.5.3	区域选择性和立体选择性	30
2.5.4	通过氢硼化反应合成各种产物的例子	31
2.6	有机硼氢化合物用于建立碳—碳键	34
2.6.1	由炔制烯或共轭双烯	34
2.6.2	硼烷的羰基化	35
2.7	利用有机硼试剂进行的立体选择性合成	37
2.8	有机硼化合物用在有机合成上的其它反应	38
2.8.1	质子化反应	39
2.8.2	氧化	39
2.8.3	异构化	40
2.8.4	环化反应	41
2.8.5	偶合化	41
	参考文献	41
<b>3</b>	<b>有机硅化合物</b>	<b>42</b>
3.1	硅和碳的化学性质的比较以及硅的成键	42
3.1.1	与氧成键	42
3.1.2	与氢成键	43
3.1.3	与硫、磷、氮和卤素成键	44
3.2	硅碳成键和含硅碳键的基团	44
3.2.1	硅和碳成键	44
3.2.2	三甲基硅基的特点	48
3.2.3	有机硅化合物中的硅正离子、硅负离子和硅自由基	49
3.2.4	硅的不同配位数的化合物	50
3.2.5	硅碳单键的异裂	51
3.2.6	硅原子上的亲核取代反应	53
3.3	有机硅化合物制备的起始物质、有机硅氧聚合物和常见的有机硅商品	53
3.3.1	起始物质及其制备	53
3.3.2	硅氧化合物的制备	55
3.3.3	有机硅商品以及有关的硅无机物	55
3.4	有机硅化合物的分类、制备和性质	57
3.4.1	四烷基硅烷	57
3.4.2	氢有机硅烷	58
3.4.3	卤代有机硅烷	59
3.4.4	有机硅氧化合物	60
3.4.5	有机硅硫化合物	63
3.4.6	有机硅氮化合物	64
3.5	在有机合成中有机硅化合物作为还原剂	65

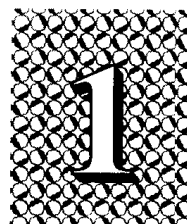
3.5.1	氢有机硅烷在 $H^+ / H^-$ 系统中作为还原剂	65
3.5.2	有过渡金属存在下的氢有机硅烷作为还原剂	66
3.5.3	其它氢有机硅烷应用于还原的例子	67
3.6	在有机合成中有机硅化合物作为保护试剂	67
3.6.1	对羟基的保护	67
3.6.2	对氨基的保护	69
3.6.3	对炔、烯基团的保护	69
3.7	烯醇硅醚的制备及其在有机合成中的应用	70
3.7.1	在 Claisen 缩合反应中应用有机硅试剂	70
3.7.2	烯醇硅醚的制备和它的特点	70
3.7.3	烯醇硅醚用于对羰基的保护	72
3.7.4	烯醇硅醚的其它反应	72
3.8	烷基硅氰醇醚的应用	73
3.8.1	烷基硅氰醇醚的制备	73
3.8.2	烷基硅氰醇醚的应用	74
3.8.3	烷基硅氰醇醚的锂化物	75
3.9	四烷基硅烷作为烷基化剂	76
3.10	Peterson 烯炔合成和应用	78
3.10.1	硅叶立德	78
3.10.2	Peterson 反应	78
3.10.3	Peterson 反应的特点	79
	参考文献	81
<b>4</b>	<b>有机磷化合物之一(磷在有机化合物中的成键,一、二、三、四配位有机磷化合物)</b>	<b>82</b>
4.1	磷原子在有机化合物中的成键特点	82
4.1.1	磷、硫、硅原子的电子结构与 $3d$ 轨道的参与成键	82
4.1.2	磷与氧成键的方式与特点	84
4.2	有机磷化合物的分类和命名	85
4.2.1	有机磷化合物分类的方法	85
4.2.2	有机磷化合物的中英文命名	89
4.3	一配位和二配位有机磷化合物简介	94
4.3.1	一配位有机磷化合物	94
4.3.2	二配位有机磷化合物	97
4.4	三配位有机磷化合物(I)	102
4.4.1	$\sigma^3\lambda^5$ 磷化合物	102
4.4.2	$\sigma^3\lambda^5$ 磷负离子	105
4.5	三配位有机磷化合物(II)	105
4.5.1	$\sigma^3\lambda^3$ 磷化合物的制备	105
4.5.2	$\sigma^3\lambda^3$ 磷化合物的化学性质之一——与卤代烃的反应	106



4.5.3	$\sigma^3\lambda^3$ 磷化合物化学性质之二——Perkow 反应	112
4.5.4	$\sigma^3\lambda^3$ 磷化合物化学性质之三——双亲反应	114
4.6	四配位有机磷化合物(I)	117
4.6.1	磷盐	117
4.6.2	磷酸衍生物	118
4.6.3	有机磷酸衍生物	123
4.6.4	次磷酸衍生物	125
4.6.5	氧化磷及其相关物	126
4.7	四配体有机磷化合物(II)	128
4.7.1	磷叶立德	128
4.7.2	Wittig 反应	132
4.7.3	Wittig 反应的改进	137
4.8	四配位有机磷化合物(III)	139
4.8.1	单磷氮烯	139
4.8.2	环状磷氮烯	141
	参考文献	143
5	有机磷化合物之二(有机磷的五、六配位物,自由基,有机磷立体化学,有机磷的波谱学,有机磷化合物的生理活性)	144
5.1	五配位有机磷化合物	144
5.1.1	五配位有机磷化合物的分类、成键和结构	144
5.1.2	五配位有机磷化合物的假旋转理论	146
5.1.3	五配位有机磷化合物的制备	151
5.1.4	五配位有机磷化合物的化学性质	153
5.2	六配位有机磷化合物	157
5.2.1	成键、分类和立体结构	157
5.2.2	制备方法	157
5.2.3	化学性质	160
5.3	有机磷自由基	161
5.3.1	结构和分类	161
5.3.2	二配位磷自由基	162
5.3.3	三配位磷自由基	163
5.3.4	四配位磷自由基	164
5.4	有机磷立体化学(光活性有机磷化合物)	165
5.4.1	有手性的光活性有机磷化合物的合成	166
5.4.2	光活性有机磷化合物的化学性质	170
5.4.3	光活性有机磷化合物的分离和光纯度测定	175
5.5	有机磷化学中的核磁共振	177
5.5.1	基本原理和方法	177

5.5.2	磷核磁共振的进一步研究 .....	181
5.6	有机磷化学中的质谱 .....	186
5.6.1	基本有机磷化合物的质谱 .....	186
5.6.2	磷酰化氨基酸及其衍生物的质谱 .....	190
5.7	有机磷化合物的生理活性 .....	192
5.7.1	在生物体内正常生理活动中的有机磷化合物 .....	192
5.7.2	有机磷化合物的毒性 .....	205
	参考文献 .....	211
<b>6</b>	<b>有机硫化合物 .....</b>	<b>212</b>
6.1	有机硫化合物的分类 .....	212
6.1.1	有机硫化合物按硫原子的价数分类 .....	212
6.1.2	有机硫化合物按硫原子的配位数分类 .....	216
6.1.3	有机硫化合物按硫原子的氧化数分类 .....	217
6.2	有机硫化合物的酸性 .....	217
6.2.1	从各种元素和氢的成键看化合物的酸碱性 .....	217
6.2.2	有机硫化合物中 $dp\pi$ 配键对酸碱性的影响 .....	218
6.3	有机硫化合物作为亲核试剂和亲电试剂 .....	218
6.3.1	有机硫化合物作为亲核试剂 .....	218
6.3.2	有机硫化合物作为亲电试剂 .....	220
6.4	与二价硫相接的碳负离子的化合物 .....	222
6.4.1	$sp^3C^\ominus$ 联有 1 个硫原子的化合物 .....	222
6.4.2	$sp^3C^\ominus$ 联有 2 个或更多硫原子的化合物 .....	224
6.4.3	$sp^2C^\ominus$ 的硫化合物 .....	226
6.5	与四价硫相接的碳负离子的化合物 .....	227
6.5.1	$\alpha$ -亚磺基碳负离子及其它 .....	227
6.5.2	硫叶立德的结构和制备 .....	228
6.5.3	硫叶立德的反应 .....	230
6.5.4	氧化硫叶立德和噻唑鎓叶立德 .....	232
6.6	与六价硫相接的碳负离子的化合物 .....	233
6.6.1	与六价硫相接的 $\alpha$ -碳负离子 .....	233
6.6.2	与六价硫相接的 $\beta$ -碳负离子 .....	236
6.6.3	含硫物的 $\alpha$ -C—H 的 $pK_a$ 的比较 .....	238
6.7	用含硫亲电试剂建立碳-碳键与脱硫方法 .....	238
6.7.1	用含硫亲电试剂建立碳-碳键的方法 .....	238
6.7.2	脱硫的方法及其在有机合成中应用 .....	242
6.8	含硫的自由基 .....	247
6.8.1	含硫的碳自由基 .....	247
6.8.2	以硫为中心的自由基 .....	251

6.9 含硫有机化合物的立体化学 .....	253
6.9.1 三配位有机硫化合物的立体化学 .....	253
6.9.2 四配位有机硫化合物的立体化学 .....	258
6.9.3 五配位和六配位有机硫化合物的立体化学 .....	259
6.9.4 $\alpha$ -亚磺基碳负离子的立体化学 .....	260
6.9.5 $\alpha$ -磺基碳负离子的立体化学 .....	262
参考文献 .....	262
<b>7 有机氟化合物 .....</b>	<b>263</b>
7.1 氟原子引入有机分子中的影响 .....	263
7.1.1 氟原子的特点与伪拟效应 .....	263
7.1.2 碳氟键的特性和诱导效应 .....	263
7.1.3 氟原子对不饱和键的影响和共轭效应 .....	264
7.1.4 氟原子的其它影响 .....	264
7.1.5 单氟代、多氟代和全氟代化合物 .....	265
7.2 有机物中引入氟原子的方法 .....	265
7.2.1 加成反应 .....	265
7.2.2 取代反应 .....	266
7.3 含氟有机化合物的反应性能 .....	270
7.3.1 还原反应 .....	270
7.3.2 氧化反应 .....	272
7.3.3 亲电反应 .....	273
7.3.4 亲核反应 .....	276
7.3.5 加成反应 .....	282
7.3.6 消去反应 .....	282
7.3.7 分子重排反应 .....	283
7.3.8 热裂反应 .....	283
7.4 含氟有机化合物的应用 .....	284
7.4.1 氟利昂 .....	284
7.4.2 工业用含氟高分子化合物 .....	287
7.4.3 有生理活性的含氟有机化合物 .....	289
7.4.4 含氟化学试剂 .....	292
参考文献 .....	295
<b>各章部分名词中英对照表 .....</b>	<b>296</b>



# 绪 论

## 1.1 元素有机化合物的含义

有机化合物是指碳的化合物。除碳外,一般有机化合物还含有氢、氧、氮、卤素等元素。习惯上,把有机化合物中含有的除这些元素以外的元素称为杂元素,如硫、磷、硅、硼等。含有这些杂原子的有机化合物就称杂原子有机化合物。但近年来也有将除碳、氢、氧、氮、溴、碘以外的元素都称为杂原子,也就是说含氮的化合物也属于杂原子化合物。

杂原子元素还可分成两大类:即金属元素和非金属元素。由于含金属原子的有机化合物性质、制备和用途上有一定的特点,当前,金属有机化合物作为有机物的一大分支,也由此有了“金属有机化学”一门学科。这方面的教材和专著较多。习惯上又将非金属元素有机化学称为元素有机化学。世界著名的《化学文摘》(Chemical Abstracts)就是这样区别的。

由于元素有机化合物的发展很快,已经发现的各类元素(非金属元素)化合物,在性质、制备和用途上又各有其特点。从整个有机化学来说,这些元素有机化合物在有机合成上都有较大的用处,为有机合成开创了很多新的合成方法和合成试剂。这方面的教材和专著目前还不多。这就是编写本教材的目的。

本书着重介绍和讨论硼、硅、磷、硫、氟等元素的有机化合物。每类化合物又着重讨论它们的成键和结构方面的特点,由此产生的特殊性质,它们的分类和命名,常见的合成方法,以及它们的主要用途,尤其是在有机合成上的用途。对于有些元素有机化合物还要简单介绍一些它们在生物体中的生物化学特性。

## 1.2 各元素的有机化学和元素周期表的关系

从元素周期表上看,如不把H计在内,各种元素可分成5大区(见图1-1):

(1) A区 从Na往下到Fr,是碱金属,它们的有机化合物基本上是离子化合物,金属原子以离子状态存在,没有与碳成共价键,有机部分以负离子状态存在。

(2) B区 表中有Li, Be, Mg, B, Al 5个元素(硼是非金属,其它都是金属),在有机化合物中,它们与碳容易形成共价的多中心键。

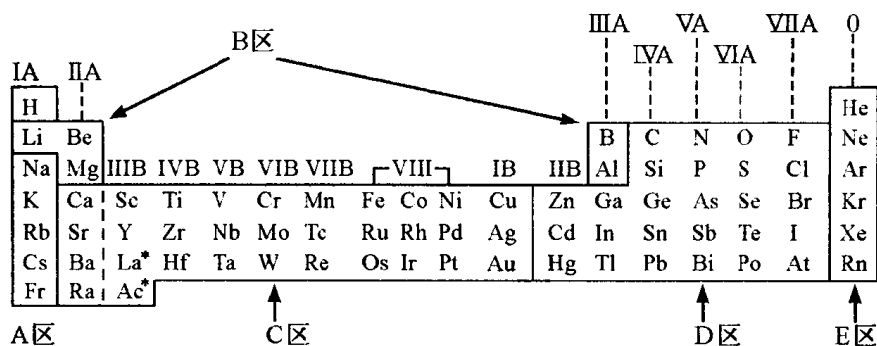


图 1-1 元素在周期表中的分区

(3) C区 此区内多数是过渡金属,能与碳形成两种键:  $M-C \sigma$  键和  $M-C \pi$  键,都是共价键。M 给出电子,呈  $\delta+$ ; C 接受电子,呈  $\delta-$ 。钙族元素虽也属此类,但金属性较强(周期表中左侧元素愈向下,金属性愈强。钙的金属性比镁强。同样,锂的金属性比钠弱,故划入 B 区),可能形成离子键,因而也可将它们划入 A 区。此区内的镧系金属和锕系金属另有特点:前一系与碳优先成离子键化合物,后一系与碳优先成共价键化合物。

(4) D区 此区内元素多数是非金属元素,少数是金属性较弱的金属元素(在该区的左下角)。它们与碳能成共价键,主要是  $E-C \sigma$  键, E 是接受电子的元素,呈  $\delta-$ ,而 C 给出电子,呈  $\delta+$ 。也有少数化合物是  $E-C \pi$  键。

(5) E区 此区为惰性元素,一般不与碳成键组成有机分子。

以上 5 区也不是绝对划分的,一些位于界线附近的元素常处在过渡状态,有中介的性质。

### 1.3 决定元素—碳(M—C)键特性的因素

元素有机化合物分子中的元素—碳键(以 M 表示各元素)的活性决定于下列因素:

(1) 元素原子成键时的共价半径( $r$ )以及与碳成键的键长( $d$ )。  $r = d - r_c$ 。  $r_c$  是碳原子的共价半径。表 1-1 是常见元素的  $r$  和  $d$  值。

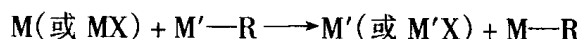
表 1-1 常见元素的共价半径和与碳成键的键长

M	Be	Mg	Zn	Cd	Hg	B	Al	Ga	C	Si	Ge	Sn	Pb	N	P	As	Sb	Bi
$r$	102	142	119	134	133	79	120	121	77	111	118	140	147	70	110	119	135	149
$d$	179	219	196	211	210	156	120	198	154	188	195	217	224	147	187	196	212	226

当然,键长愈长,键愈不牢固,易断裂,活性就大。

(2) 键的生成自由能( $\Delta G^\ominus$ ),也可以热焓( $\Delta H^\ominus$ )来表示。与此有关的是键能( $E$ )。表 1-2 是常见元素与碳成键时的键的生成热焓和键能。

从表上看,所列数值相差很大。生成热焓有的是正值,有的是负值。这说明  $M-C$  键的断裂,有的是吸热反应,有的是放热反应。在反应



中,有的能进行,有的不能进行。各种不同元素互相取代时,有一定的顺序,前者可以取代后者,而后者不能取代前者。这一点对元素化合物的合成有很大用处。一种元素的有机化合物往往是从另一种元素有机化合物中,依靠元素间的取代来制得。用自由能或热焓来研究 M—C 键的活泼性是从热力学角度来说的。

表 1-2 常见元素有机化合物中 M—C 键的生成热焓和键能 kJ/mol

族 II B MMe <sub>2</sub>			族 III A MMe <sub>3</sub>			族 IV A MMe <sub>4</sub>			族 V A MMe <sub>3</sub>		
M	$\Delta H_f^\ominus$	E	M	$\Delta H_f^\ominus$	E	M	$\Delta H_f^\ominus$	E	M	$\Delta H_f^\ominus$	E
			B	-123	365	C	-167	358	N	-24	314
			Al	-81	274	Si	-245	311	P	-101	276
Zn	50	177	Ga	-42	247	Ge	-71	249	As	13	229
Cd	106	139	In	173	160	Sn	-19	217	Sb	32	214
Hg	94	121	Tl	—	—	Pb	136	152	Bi	194	141
其它键			B—O	526		Si—O	452		As—O	301	
			B—Cl	456		Si—Cl	381		Bi—O	274	
			Al—O	500		Si—F	565				
			Al—Cl	420		Sn—Cl	323				

(3)除了从热力学角度以外,还可从动力学角度,即研究键的易变性,或者不是严格的从动力学数据(反应速率),而是从动态的角度上(从元素化合物的反应过程),分析键的活泼性是弱(即惰性)还是强(即易变)。从热力学的角度来说,是不稳定,还是稳定。注意:从热力学角度和从动力学角度来说,不一定是相同的。例如:二乙基锌,燃烧热 -1920kJ/mol,从热力学看,是不稳定;从动力学看,是易变。实际上,在空气中确易自燃。但四甲基锡,燃烧热 -3590kJ/mol,从热力学看,不稳定;从动力学看,却是惰性的,在空气中不会自燃。其它化合物还可见表 1-3。

表 1-3 某些元素有机化合物在空气中和在水中的活泼性

化合物	Me <sub>3</sub> In	Me <sub>4</sub> Sn	Me <sub>3</sub> Sb	Me <sub>3</sub> B	Me <sub>3</sub> Al	SiH <sub>4</sub>	SiCl <sub>4</sub>	SiMe <sub>4</sub>
在空气中的活泼性	自燃	惰性	自燃	自燃	自燃	自燃	惰性	惰性
在水中的活泼性	水解	惰性	惰性	惰性	水解	水解	水解	惰性

本书以讨论 D 区内主要元素有机物为主,但为了对整个元素(包括金属和非金属)有一个整体的认识,在本章中先简单介绍 B 区和 C 区有机化合物最基本的知识。

## 1.4 B 区元素有机化合物分子的结构、性质和用途

### 1.4.1 B 区元素有机化合物中的多中心共价键

B 区内有锂、铍、镁、硼、铝等元素。当它们与碳成键组成有机化合物时,分子结构的特点是能组成多中心共价键。

先以 I A 族的锂有机化合物为例来讨论多中心共价键。锂是 1 价元素,如与甲基成

键组成甲基锂有机物,应该是  $\text{Li}-\text{CH}$ ,但实际上,甲基锂是成四聚体形式,即  $(\text{Me}-\text{Li})_4$ 。这就是因为存在着多中心共价键的缘故,见图 1-2。

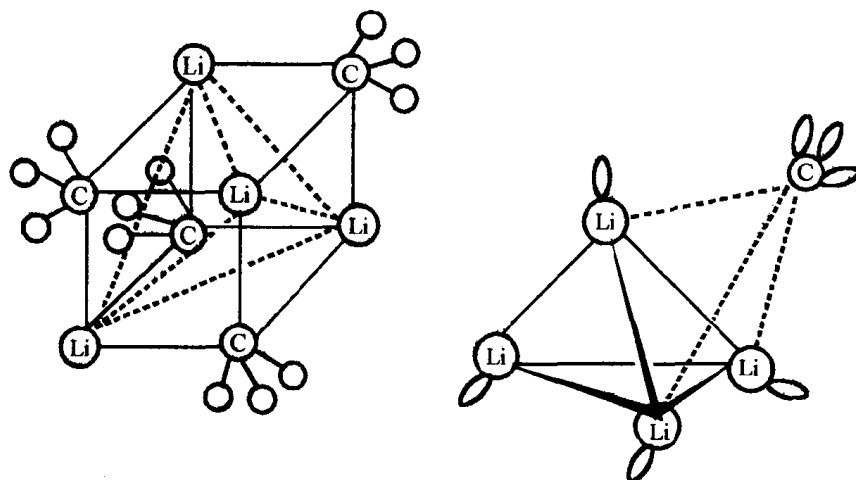
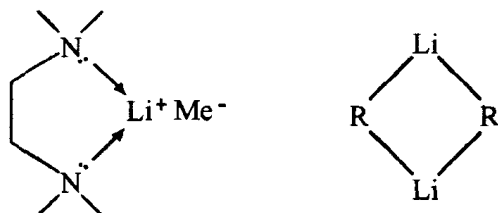


图 1-2 甲基锂的分子结构  
(○代表氢,图中 4 个锂旁应有 4 个碳,只画出 1 个碳)

从图中明显看出,每个碳原子四周除 3 个氢外,有 3 个锂原子;每个锂原子四周也有 3 个碳原子。锂原子和碳原子的分子轨道都是四面体形,即有  $sp^3$  杂化。 $(\text{Me}-\text{Li})_4$  的立方体 4 个锂原子相联也成一个四面体。它的每个锂原子还多一个  $sp^3$  轨道,因而锂原子四面体的每一个三角形的面都可接受 1 个碳原子。此时,碳原子只用了 1 个  $sp^3$  轨道。3 个锂与 1 个碳组成“二电子三中心(2e4c)多中心键”。碳剩下的 3 个  $sp^3$  轨道与 3 个氢(氢用  $1s$  轨道)相联成甲基。这种 3 个相同原子和 1 个另一种原子组成  $A_3B$  型四面体共有 4 个 4 中心分子轨道。这些就是典型的多中心键。如果把四聚体的甲基锂的每一个  $\text{CH}-\text{Li}$  键孤立起来看,就是  $2e2c$  键。实际上相当于单体的甲基锂,就看不出多中心键。

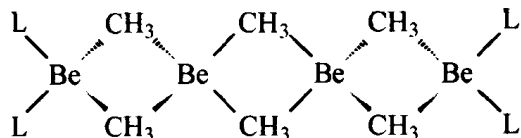
事实上,甲基锂在乙醚、四氢呋喃中是四聚体,在烃类溶剂中成六聚体,这是更复杂的多聚体,也有多中心共价键。在四甲基乙二胺 TMEDA ( $\text{Me}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2$ ) 中却是单体。这是因为 TMEDA 的 2 个氨基头对锂原子有螯合作用,阻止了单分子甲基锂的聚合。甲基锂成离子状态:



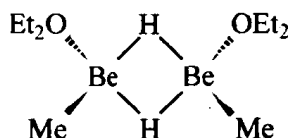
正丁基锂在乙醚中是四聚体,在环己烷中是六聚体。苯基锂是二聚体。 $\text{R}_2\text{Li}_2$  分子从整个来看是  $4e4c$  多中心键,也可以上下一分为二,则有 2 个  $2e3c$  多中心键。

还有一点要说明的:烃基锂即使在聚合状态下,锂原子仍可再接受外来的电子,因而可以与有给电子原子的溶剂配合,有  $\text{Ph}_4\text{Li}_4(\text{OEt}_2)_4$  的分子结构存在。

再看ⅡA族的铍和镁的有机化合物。二烷基铍一方面本身能聚合,另一方面又能与溶剂配合,因而有下列结构(此化合物是固体,其中L是溶剂分子):

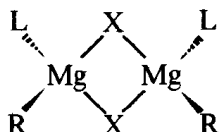


也有如下结构:



在两个铍原子之间有氢桥。对 Be—H—Be 来说,仍是 2e3c 多中心键。两个环戊二烯分子中也可夹 1 个铍原子而成夹心化合物(sandwich compound)。

镁有机化合物中的格氏试剂,也有与铍有机化合物相似的结构:

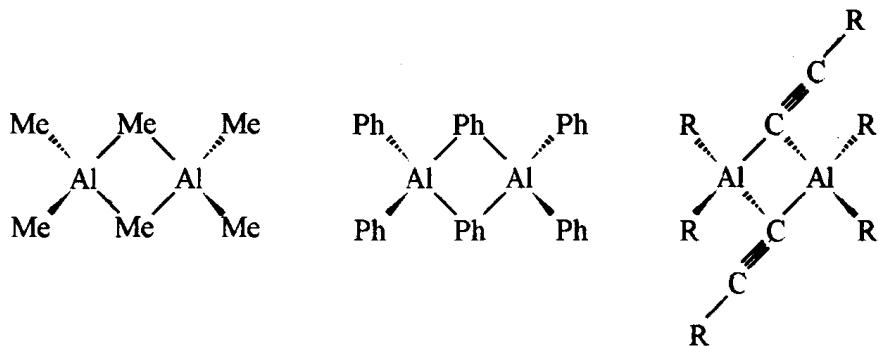


实际上,镁也有如下结构:



镁和环戊二烯也能成配合物(2Cp)Mg,其中 Cp 是环戊二烯。

ⅢA 族金属中铝也能以多中心共价键组成铝有机化合物:

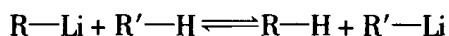


硼当然也有此种性质,由于硼有机化合物是本书重要内容之一,在下一章中再详细讨论。

### 1.4.2 锂、镁有机化合物的性质和用途

#### (1) 锂有机化合物

##### 1) 金属化反应





可用于利用一种烷基锂制备另一种烷基锂,必要条件是 R'-H 中 C-H 的酸性要比 R-H 中 C-H 的大,见图 1-3。

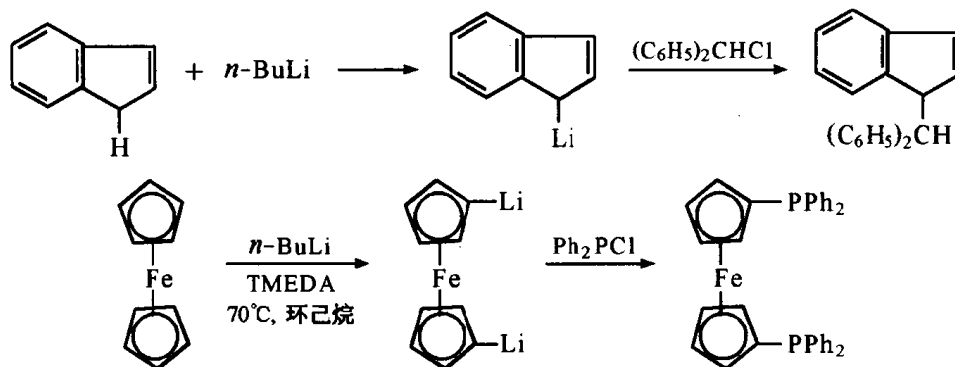
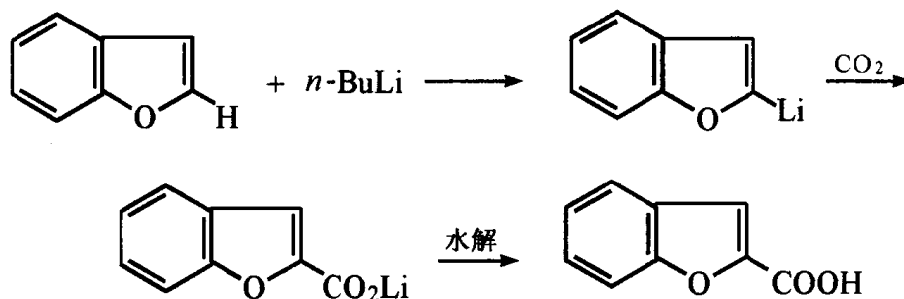


图 1-3 锂有机化合物金属化反应实例

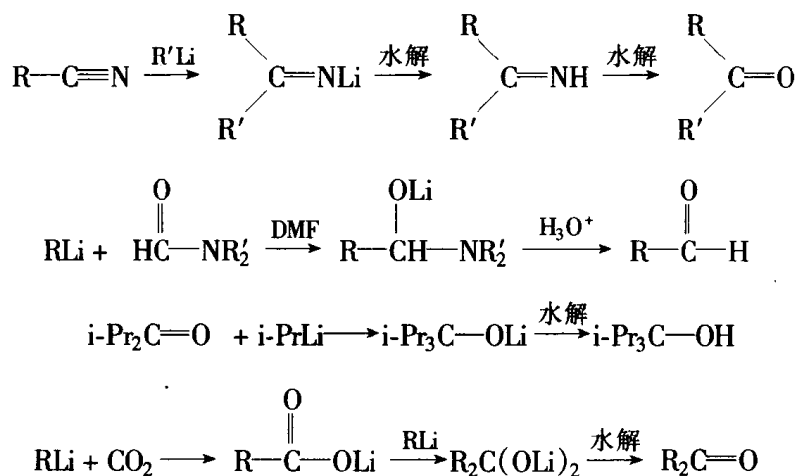
加 TMEDA 是为了利用螯合作用使丁基锂极性增加(减少聚合),反应能力增大。 $\text{Ph}_2\text{PCl}$  不能直接与环戊二烯反应,必须先金属化(锂化)。

### 2) 烷基锂和二氧化碳加成(类似于格氏试剂)



### 3) 烷基锂与重键的加成(碳锂化反应)

烷基锂对重键加成能力小于格氏试剂,强于烷基铝(或硼)。



烷基锂对碳碳重键也有加成反应。工业上可用烷基锂促进异戊二烯的聚合,制备合成橡胶: