

化学知识丛书 15

元素有机化合物

梁述尧 编著

科学出版社

内 容 简 介

本书简要介绍了元素有机化合物的定义、范围、分类、重要性、周期表中各族元素的重要元素有机化合物的命名、制法、结构、性质、应用和重要的反应机理等基本知识。可供大专院校师生和中学化学教师，以及有关科技人员、技术工人阅读参考。

化学知识丛书 15

元素有机化合物

梁述尧 编著

责任编辑 王玉生

科学出版社出版

北京东黄城根北街 16 号

中国科学院印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

*

1989 年 10 月第 一 版 开本：787×1092 1/32

1989 年 10 月第一次印刷 印张：11 7/8

印数：0001—1 540 字数：271 000

ISBN 7-03-001187-2/O·265

定 价：11.10 元

前 言

元素有机化学是一门重要的新兴边缘学科。元素有机化合物由于各有其独特的性能，已在原子能工业、超音速飞机、火箭、导弹、宇航工业和其他国防工业、工农业、医药卫生等部门获得应用。元素有机化合物已经成为尖端科学技术所不可缺少的材料。随着我国社会主义现代化建设的进程，元素有机化合物将会更加显示出其特殊的重要性。

本书内容涉及元素周期表中各族元素的重要元素有机化合物，目的是使读者在读完本书以后，对重要的、有代表性的元素有机化合物的基本知识、基础理论，以及它们在各个领域中的重要应用有一个基本的了解，对元素有机化学这一重要新兴边缘学科有一个初步的认识。

本书名为《元素有机化合物》，故侧重点在于介绍各重要的元素有机化合物的结构、性质、用途、制备方法、重要的反应机理以及有关的一些基础理论。对于那些繁杂的命名、结构与性质的关系，以及元素有机反应机理等，均分散于各有关章节，结合典型化合物进行介绍。

编写本书时，既考虑了要有一定的知识普及性，也考虑了对某些内容要达到一定的深度；既考虑了要反映元素有机化学的新成就，也考虑了要反映元素有机化学不同发展阶段的经典内容，以便满足多方面读者的需要和反映元素有机化学的概貌。

本书初稿曾蒙南开大学化学系王积涛教授审阅，作者根据他的指教作了修改。但限于本人水平，书中仍难免有错误或不妥之处，恳请读者批评指正。

编著者

目 录

前言.....	v
第一章 元素有机化合物概述.....	1
一 什么是元素有机化合物	1
二 元素有机化合物的分类	2
三 元素有机化合物的重要性	4
第二章 有机镁化合物.....	7
一 格氏试剂的制法	7
二 格氏试剂的结构	10
三 格氏试剂的性质与应用	13
第三章 有机锂化合物.....	30
一 有机锂化合物的制法	30
二 有机锂化合物的结构	31
三 有机锂化合物的性质与应用	33
第四章 有机铝化合物.....	43
一 烷基铝的制法	44
二 烷基铝的结构	46
三 烷基铝的性质与应用	49
第五章 有机硼化合物.....	55
一 有机硼化合物的分类与命名	55
二 硼烷	55
三 三烷基硼	64
第六章 有机硅化合物.....	80
一 有机硅化合物的命名	80
二 烷基卤硅烷的制法	83
三 烷基卤硅烷的性质与应用	87

四 聚硅氧烷具有特别优良性能的原因	90
第七章 有机锡化合物	92
一 四烷基锡	92
二 烷基卤化锡	94
三 烷基羧酸锡	95
四 烷基氧化锡	97
第八章 有机铅化合物	99
一 制法	99
二 性质与应用	100
第九章 有机磷化合物	104
一 有机磷化合物的分类与命名	105
二 磷	110
三 维提希试剂	115
四 阿尔布佐夫重排反应	124
五 有机磷农药	124
六 有机磷军用毒剂	143
第十章 有机砷化合物	158
一 砷	158
二 烷基砷酸	160
三 有机砷军用毒剂	169
四 砷叶立德	176
第十一章 有机铋化合物	188
第十二章 有机氟化合物	190
一 有机氟化合物的命名	191
二 有机化合物中引进氟的重要方法 —— 有机氟化合物的 制备	192
三 几类有机氟化合物的特殊性能	209
四 氟利昂	214
五 四氟乙烯	219
六 聚四氟乙烯	220

七 氟橡胶	223
八 氟碳人造血	226
九 有机氟药物	232
第十三章 过渡元素有机化合物	238
一 过渡元素与不饱和烃的 π 络合物	240
二 夹心结构化合物	266
三 关于过渡金属烷基 σ 键化合物	304
四 过渡金属有机化合物的主要反应类别	307
第十四章 ds 区金属有机化合物	315
一 有机锌化合物	315
二 有机镉化合物	320
三 有机汞化合物	322
四 有机铜化合物	331
五 有机银化合物与有机金化合物	346
第十五章 元素有机化合物的一般合成方法	350
一 非过渡元素有机化合物的合成方法	350
二 过渡金属 σ 键有机化合物的合成方法	356
三 过渡金属 π 络合物的合成方法	366

第一章 元素有机化合物概述

一 什么是元素有机化合物

有机化合物可以分为普通有机化合物和元素有机化合物两大类。

一切有机化合物都含有碳。普通有机化合物除含有碳外,一般还含有氢,此外,最常见的元素是氧和氮,其次是硫和氯,有些则含有溴和碘。如果在有机化合物中,含有除此八种元素以外的其他元素,而这些“其他元素”的原子又是同有机基团的一个或多个碳原子直接键合时,则这类有机化合物称为元素有机化合物。也就是说,含有碳-元素(碳、氢、氧、氮、硫、氯、溴、碘等除外)键的有机化合物,统称元素有机化合物。例如,四乙基铅(C_2H_5)₄Pb、溴化乙基镁 $\text{C}_2\text{H}_5\text{MgBr}$ 、三甲基氯硅烷 $(\text{CH}_3)_3\text{SiCl}$ 、三乙基硼 $(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{B}$ 等,它们分别是 Pb、Mg、Si、B 与碳直接相连。

元素有机化合物中所含 C、H、O、N、S、Cl、Br、I 以外的元素,有时叫作“异元素”^①。

对于含 C—F 键的链状有机高分子化合物,有人把它们排除在元素有机化合物之外,但是,鉴于含 C—F 键的链状有机高分子化合物与含 C—F 键的有机低分子化合物,都具有由 C—F 键决定的相似性质,而且,含 C—F 键的链状有

① “异”字相当于 hetero-这个词头,中文文献往往译作“杂”。但为避免与普通有机化学中杂环化合物的杂原子(主要是指 O、N、S)概念混淆,这里不用“杂元素”概念,而采用“异元素”概念。

机高分子化合物一般都是由有机氟低分子化合物合成的，所以，本书把含 C—F 键的链状有机高分子化合物列入元素有机化合物范畴，称为有机氟高分子化合物，并对一些重要的有代表性的有机氟高分子化合物酌加讨论。对于只含金属-羰基 ($M-CO$) 的化合物以及金属氰化物 ($M-CN$ ，例如 $NaCN$)、金属碳化物 (例如 CaC_2) 等，由于它们的性质与许多其它无机化合物的性质密切相关，故本书不予讨论。对于异元素通过 O、S、N 原子间接连于碳原子上的有机化合物，即含异元素-O-碳键、异元素-S-碳键、异元素-N-碳键的有机化合物，有人把它们列入元素有机化合物的范畴，称为“广义元素有机化合物”(例如敌敌畏、乐果、对硫磷等大多数含磷有机杀虫剂和核酸、卵磷脂、脑磷脂、三磷酸腺苷等在生物体内的重要的含磷有机化合物)。但本书还是从严格的元素有机化合物定义出发，只讨论异元素原子与有机基团的一个或多个碳原子直接键合的元素有机化合物，不讨论异元素原子通过 O、S、N 等原子间接与 C 原子结合的有机化合物。

元素有机化合物一般都是合成产品，只有极少数存在于自然界，如氟乙酸等。

在周期表中，除了惰性气体以外，绝大多数元素都能生成含碳-元素键的元素有机化合物。

碳-元素键不一定是共价键，可以是其他类型的键。

二 元素有机化合物的分类

元素有机化合物的分类方法很多，这里只介绍几种常用的分类方法

按照异元素的种类，可将元素有机化合物粗略地分成金属有机化合物和非金属有机化合物两大类。除去 C、H、O、

N、S、Cl、Br、I 等八种元素是普通有机化合物中含有的元素外,实际上只有 B、Si、P、Se、Te、F 六种元素所成的元素有机化合物属于非金属有机化合物,其余元素所成的元素有机化合物都是金属有机化合物。性质介于非金属与金属之间的元素(例如砷)所成的元素有机化合物,习惯上归入金属有机化合物一类。金属有机化合物又可分为过渡金属有机化合物和非过渡金属有机化合物。

如果按异元素的名称,则可将元素有机化合物分成有机镁化合物、有机锂化合物、有机硼化合物、有机硅化合物、有机磷化合物、有机氟化合物等等。

如果按元素周期表的族别来分类,可以分为第一族元素有机化合物、第二族元素有机化合物等等。这样,在每族属下还可按上面所述的异元素名称进行细分类。如第五族(主族)元素有机化合物,可分成有机磷化合物、有机砷化合物、有机锑化合物和有机铋化合物。还可进一步分成元素有机低分子化合物及元素有机高分子化合物,如有机磷化合物可分成有机磷低分子化合物及有机磷高分子化合物。

根据异元素与碳成键的类型,元素有机化合物又可大体分为离子型化合物、 σ 键化合物和非经典键化合物三大类。非经典键化合物包括多中心键化合物、过渡金属与不饱和烃或芳烃(包括非苯芳烃)形成的 π 络合物等。离子型元素有机化合物一般由电负性小的金属元素形成,例如 IA 族的钠(Na)、钾(K)、铷(Rb)、铯(Cs)、钫(Fr)等,其中的碳-金属键为离子键 R^-M^+ 。锂(Li)既可形成离子键有机锂化合物,亦可形成 σ 键有机锂化合物,这要视有机基团的结构而定。IIA 族的镁(Mg)有时能形成离子键有机镁化合物,例如双环戊二烯化镁 $(C_5H_5)_2Mg^{2+}$,这是由于有机基团环戊二烯负离子 $C_5H_5^-$ 可以通过共轭作用而趋于稳定,负电荷分散

在由五个碳原子组成的共轭体系中:



一般的烷基镁,如二丁基镁 ($n\text{-C}_4\text{H}_9$)₂Mg^① 是 σ 键有机镁化合物。离子型金属有机化合物是典型的离子型化合物,纯品为结晶固体,不溶于烃类溶剂,但它们在水中容易水解。锂 (Li)、铍 (Be)、镁 (Mg)、硼 (B)、铝 (Al)、铂 (Pt) 等可形成多中心键元素有机化合物,例如四聚甲基锂 (CH_3Li)₄、二聚或三聚二甲基铍 [(CH₃)₂Be]_n、二聚烷基卤化镁 (RMg·X)₂、碳硼烷、二聚三甲基铝 [(CH₃)₃Al]₂、四聚四甲基铂 [(CH₃)₄·Pt]₄。其他的非过渡元素主要形成 σ 键元素有机化合物,即有机基团与异元素之间的键为 σ 键。下列诸元素的烷基和芳基化合物,通常是典型的金属-碳 σ 键元素有机化合物:

IIB 族的 Zn、Cd、Hg

IIIA 族的 Ga、In、Tl

IVA 族的 Si、Ge、Sn、Pb

VA 族的 P、As、Sb、Bi

VIA 族的 Se、Te

各类键型化合物的典型例子将在有关章节中介绍。

三 元素有机化合物的重要性

元素有机化合物在理论上和实际应用上都具有十分重大的意义。

① n 表示正构、直链,是英文 normal 开头的字母。

研究元素有机化合物，在理论上丰富和发展了化学结构理论。19世纪中叶，科学家在研究碘乙烷与锌作用形成二乙基锌时受到启发，在继续研究的基础上提出了原子价概念。1929年，由于对四甲基铅的研究，证明了脂肪族游离基的存在。20世纪40年代对二硼烷结构的研究，导致了多中心键理论的建立。后来，在20世纪50年代，由于对双环戊二烯基铁化合物的研究，又发现了一种特殊类型的化学键。

元素有机化合物由于各有其特殊的性能，已经应用于工农业、医药卫生以及科学实验等各个方面，特别是在现代尖端科学技术领域内，元素有机化合物正充分显示其特殊的重要性，业已成为国防工业和尖端科学技术所不可缺少的材料。例如，四乙基铅是一种非常有效的汽油抗震剂，只要在汽油中加入万分之几(体积)，就可大大提高汽油的辛烷值。从它1921年被应用以来，持续用了60多年，它每年生产几十万吨，已成为元素有机化合物中每年消耗量最大的化合物。有机锡化合物用作聚氯乙烯塑料的稳定剂，自30年代就已开始，至今还常常少不了它。50年代，有机铝和有机锂化合物用作催化剂成功地使 α -烯烃或二烯烃发生定向聚合，不但在理论上丰富了高分子立体化学，而且在生产实践中导致在工厂里合成了天然橡胶。近20年来，由于应用过渡元素有机化合物，使得有机合成可在非常温和的条件下用非常简单的有机及无机物合成一些重要的有机化工产品，例如乙烯直接氧化制乙醛，丙烯直接氧化制丙酮，甲醇羰基化反应合成醋酸等。有机氟化合物氟利昂广泛用作致冷剂；有机磷农药具有高效、低毒、无残毒的优越性，替代了六六六等高毒、高残毒氯系农药。元素有机化合物在医疗卫生方面可以作为有效的化学治疗剂，例如六〇六、九一四等有机砷药物以及有机氟药物、有机锑药物；大家都很熟悉的红汞则是一种有机汞化合物；有些有机氟

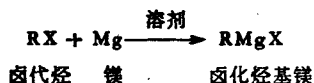
化合物被用于治癌；60年代至70年代研制成功的一种全氟碳化合物是一种很好的血液代用品，就象人身上的血一样能携带氧气，把氧气从肺部输送到全身各个组织，而且适用于各种血型。有机镁化合物卤化烃基镁 RMgX 是有名的格氏 (Grignard) 试剂，它和有机磷化合物维提希 (Wittig) 试剂都可用于进行种种有机合成，已经成为有机合成的重要试剂之一。液体全氟烷(氟油)用于原子能工业，作润滑油及封闭剂。氟橡胶作为耐高温橡胶，它和有名的“塑料王”聚四氟乙烯都已应用于火箭、导弹、超音速飞机、人造卫星以及宇宙飞船中。有机硅化合物如硅油、硅绝缘漆、硅树脂、硅橡胶，由于具有耐高温、耐严寒、抗水、防潮、电绝缘、耐辐射等特殊性能，已广泛应用于国民经济各部门，成为国防工业和尖端技术所不可缺少的材料。硼烷的某些烃基衍生物可用作导弹、火箭的高能燃料。由于硼有吸收中子的特殊性能，有机硼化合物也许能在未来战争中作为刚刚出现的中子弹的有效防御武器。有机磷毒剂则业已成为最重要的军用毒剂。

第二章 有机镁化合物

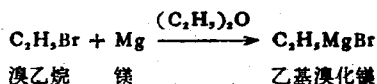
第二族元素的元素有机化合物都是已知的,其中,最重要的是有机镁化合物——有名的格氏试剂。格氏试剂也是最重要的一种金属有机化合物,它是1900年法国化学家格里尼雅(V. Grignard)首次制成,并加以系统的研究。它是有机合成的重要试剂,使有机合成化学得到迅速的发展。据统计,应用格氏试剂的合成不下1.3万余例。由此可见,这种试剂在有机合成上的应用是十分广泛的。

一 格氏试剂的制法

将卤代烃(卤代烷、卤代烯烃、卤代芳烃等)和金属镁在溶剂中直接作用,即可制得格氏试剂——卤化烃基镁:



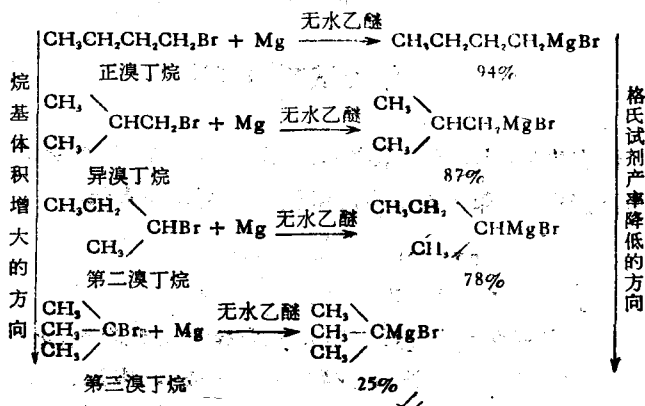
所用溶剂是无水无醇乙醚或其它惰性有机溶剂,如丙醚、异丙醚、正丁醚、正戊醚、异戊醚、苯甲醚或苯、甲苯、二甲苯、四氢呋喃(THF)等。最常用的溶剂是乙醚与四氢呋喃,例如溴乙烷与金属镁屑在干燥的乙醚中,于室温下进行反应,即生成乙基溴化镁:



反应生成的格氏试剂 RMgX 在醚中所成的溶液,通常为灰

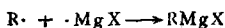
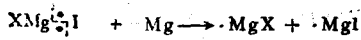
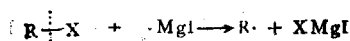
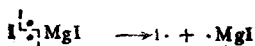
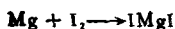
白色或浅褐色的混浊溶液，不必分离即可直接应用，比较方便。格氏试剂溶液在暗处且无空气进入时，可保存数月，但最好是制得后立即应用。

格氏试剂生成的难易与烃基的结构以及卤素的种类有关。同一烷基的卤化物以碘化物最为活泼，氯化物最困难，实验室中最常用的是溴化物，因为它起反应的速度比氯化物快，产量比碘化物高，价格比碘化物便宜。但制备含甲基的格氏试剂时，多用碘甲烷，因为它在常温时为液体（溴甲烷和氯甲烷在常温时为气体），操作比较方便。制备含第二或第三烷基的格氏试剂时，有时用氯化物可以得到较高的产量。当烷基不同时，随着烷基体积的增大，反应渐趋困难，生成格氏试剂的产率随之降低。从下面的反应可以看出：



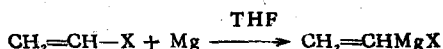
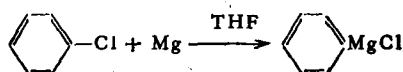
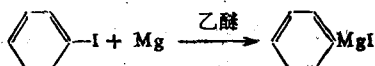
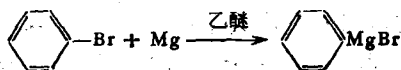
一般说来，第一卤代烷产率高，第二卤代烷次之，第三卤代烷最低。

碘对格氏试剂的形成反应有催化作用，因此，常常加入少许碘以促使反应开始。关于碘的催化作用机理，曾经有人认为是由于碘先与镁作用，然后分解而形成了 $\cdot\text{MgI}$ 游离基。其催化作用如下：



卤代烯烃（乙烯式卤代烯烃 $\text{C}=\text{C}-\text{X}$ ）和卤代芳烃，

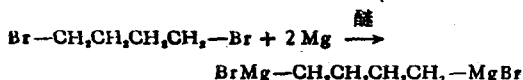
由于卤素原子的未共用电子对与烯烃或芳环的 π 键形成 $p-\pi$ 共轭，使 $\text{C}-\text{X}$ 键的键能较大，卤素原子与碳原子结合较牢，与金属镁作用形成格氏试剂就比较困难，反应没有卤代烷那样快。例如，当一卤代芳烃与镁作用制备格氏试剂时，如果用乙醚作溶剂，一般要用溴代芳烃或碘代芳烃，如用氯代芳烃作原料，溶剂要改用四氢呋喃（THF）或其他高沸点溶剂。乙烯式卤代烯烃在乙醚中很难生成格氏试剂，必须改用四氢呋喃作溶剂才能顺利得到相应的格氏试剂：



从以上讨论可知，所有一卤代烃都能生成格氏试剂，只是起反应的难易程度随卤代烃的类型不同（烃基及卤素不同）而不同。溴代芳烃形成格氏试剂的反应性能与氯代烷基本相

同。

对于二卤代烃,一般来说,只有两个卤素相隔四个以上的碳原子时,才与镁反应生成格氏试剂,这种格氏试剂为 $\text{XMg}(\text{CH}_2)_n\text{MgX}$ 型(其中 $n \geq 4$)。例如 1,4-二溴丁烷与镁反应生成格氏试剂的反应方程式如下:



如果二卤代烃分子中,两个卤素只隔两个碳原子(如 1,2-二溴乙烷)或三个碳原子(如 1,3-二溴丙烷),则在与镁的反应中得不到格氏试剂,只生成不饱和烃。

对于合成格氏试剂的机理,至今还不能说已经完全搞清楚了。但是,机理的主要特征已经得到证明,如果简化一点说,它是一个游离基两步历程:



反应开始时,卤代烃与镁作用首先生成烷基游离基和卤镁游离基,接着,游离基对彼此结合而得到格氏试剂。

通过卤代烃与有关元素的单质直接作用来合成元素有机化合物的方法,称直接合成法。直接合成法的应用范围只限于比较活泼的金属和硅、碲以及铅钠合金(制备四乙基铅)等,但由于许多种类的元素有机化合物是通过格氏试剂(或有机锂化合物)来合成,所以,这种直接合成法是合成元素有机化合物的一种最基本的合成方法。

二 格氏试剂的结构

前面把烷基卤化镁 RMgX 当作格氏试剂是非常简单化了的。事实上,格氏试剂的组成和结构远为复杂,自 1900 年合成格氏试剂至今,几十年来,一直是一个热烈讨论的课题。

各国化学家进行了不少的研究,提出了各种各样的说法,现在才基本上趋于统一。根据高分辨核磁共振谱提供的资料,以及从格氏试剂溶液中结晶出来的各种络合物的分析,目前比较肯定的观点是:格氏试剂不是单分子烷基卤化镁在醚中的简单溶液,而是在这个溶液中包含有许多物种,这些物种可以互相转化,它们的相互转化经过一个希兰克 (Schlenk) 平衡^①的扩展形式进行。可以用图 2-1 来表示组成格氏试剂的动态平衡体系。

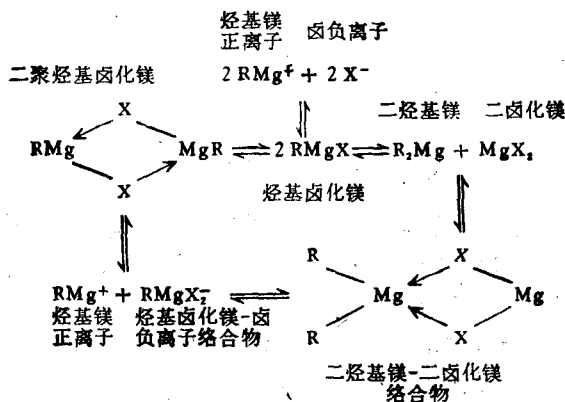
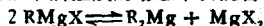


图 2-1 格氏试剂的组成^②

组成格氏试剂的各种物质的相对数量取决于许多因素,这些因素包括烷基 R 和卤素 X 的结构与性质、溶剂的种类、浓度的大小、温度的高低等等。由此可见格氏试剂组成的复杂性。所以,有的文献把卤代烃与金属镁在醚中反应所生成的浑

① 希兰克 (Schlenk) 平衡是指三种镁化合物——烷基卤化镁、二烷基镁和二卤化镁在醚溶液中所组成的动态平衡混合体系,即:



由于这一平衡体系是由希兰克对格氏试剂的醚溶液进行研究后提出来的,故称希兰克平衡。

② 所有物种通常都被溶剂化,但为了表达简明,图中略去了溶剂分子。