

有机金属化合物

王积涛

生物无机化学

杨维达

2	He
10	Ne
18	Ar
36	Kr
54	Xe
86	Rn

IIIA	IVA	V A	VIA	VII A
5 B	6 C	7 N	8 O	9 F
15 P	16 S	33 As	34 Se	35 Br
31 Ga	32 Ge	51 Sb	52 Te	53 I
69 Tl	80 Pb	83 Bi	84 Po	85 At

ICS

科学出版社

《无机化学丛书》

第十五卷

有机金属化合物 王积涛  
生物无机化学 杨维达

科学出版社

1991

(京)新登字 092 号

## 内 容 简 介

《无机化学丛书》第十五卷把“有机金属化合物”和“生物无机化学”两个新兴分支学科合编为一册。前一个专题介绍金属与碳和少数非碳配体形成的化合物,按元素在周期表上的顺序,先介绍非过渡金属的,后介绍过渡金属的化合物。内容反映了这类化合物的结构特点,及其性质和用途。“生物无机化学”专题共分十章,前三章介绍生物体内金属离子、重要配体以及金属酶的功能和特性,第四至第八章分别介绍含铁、铜、铝、钴和锌的金属酶(或蛋白),第九章讨论金属离子与核苷酸和核酸的相互作用,最后一章概述生物无机化学在医学中的应用。

本书可供高等院校教师、高年级学生和研究生以及有关科技人员参考。

《无机化学丛书》

第十五卷

有机金属化合物 王积涛

生物无机化学 杨维达

责任编辑 林长青

科学出版社出版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码: 100707

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

\*

1991 年 11 月 第 一 版 开本: 850×1168 1/32

1991 年 11 月 第一次印刷 印张: 14 1/8

印数: 平 1—1 300 插页: 精 2

精 1—650 字数: 365 000

ISBN 7-03-002237-8/Q·419(平)

ISBN 7-03-002238-6/O·420(精)

平 装 14.40 元  
定价: 布脊精装 16.00 元

## 《无机化学丛书》总目

- 第一卷 1. 稀有气体 2. 氢 3. 碱金属
- 第二卷 4. 铍 5. 碱土金属 6. 硼 7. 铝  
8. 镓分族
- 第三卷 9. 碳 10. 硅 11. 锗分族
- 第四卷 12. 氮 13. 磷 14. 砷分族
- 第五卷 15. 氧 16. 硫 17. 硒分族
- 第六卷 18. 卤素 19. 铜分族 20. 锌分族
- 第七卷 21. 钪 22. 稀土元素
- 第八卷 23. 钛分族 24. 钒分族 25. 铬分族
- 第九卷 26. 锰分族 27. 铁系 28. 铂系
- 第十卷 29. 钨系 30. 钨系后元素
- 第十一卷 31. 无机结构化学
- 第十二卷 32. 配位化学
- 第十三卷 33. 无机物热力学 34. 无机物动力学
- 第十四卷 35. 无机物相平衡 36. 非整比化合物
- 第十五卷 37. 有机金属化合物 38. 生物无机化学
- 第十六卷 39. 放射化学
- 第十七卷 40. 稳定同位素化学
- 第十八卷 41. 地球化学

# 《无机化学丛书》编委会

顾 问

戴安邦 顾翼东

主 编

张青莲

副 主 编

申泮文

编 委

尹敬执 曹锡章 吕云阳

唐任寰

## 序

无机化学是化学科学的一个重要分支,也是最早发展起来的一门化学分支学科。无机化学研究的对象是周期系中各种元素及其化合物,不包括碳氢化合物及其衍生物。本世纪中叶以来,无机化学又进入了新的发展阶段。这是和许多新的科学技术领域,如原子能工业、空间科学技术、使用半导体材料的通信和计算技术等兴起密切相关的。这些科技部门要求人们利用无机化学的理论探索和研制种种具有特殊性能的新材料,研究极端条件下物质的性质和反应机理,以及提出新的无机物的工艺流程。与此同时,现代物理学、生命科学、地质科学以及理论化学的新进展等因素也都在日益推动着无机化学的发展进程。

我国在解放前缺少与无机化学有关的工业基础,因此无机化学人才培养得较少,科学研究工作的基础也比较薄弱。解放后我国无机化学虽有了很大发展,但仍然比较落后。为了扭转这种局面,加速无机化学科学人员的培养和提高,促使教学和研究工作的迅速发展,以及为了解决我国丰富的矿产资源的综合利用、新型材料的合成、无机化学新观点和新理论的提出等问题,有必要编辑出版一套中型的无机化学参考书。为此,科学出版社和中国化学会共同组织了《无机化学丛书》编辑委员会主持本丛书的编写工作。经过多次讨论和协商,拟订了丛书的编辑计划和写作大纲。确定丛书分十八卷,共四十一专题,从1982年起

陆续出版。全丛书共约六百余万字,前十卷为各族元素分论,后八卷为无机化学若干重要领域的专论。

本丛书适合高等学校教师、高年级学生和研究生、科学研究人员和技术人员参阅。编委会竭诚欢迎广大读者对本书的内容提出宝贵的意见,以便在再版时加以修改。

《无机化学丛书》编委会

1982年9月

## 第十五卷 前 言

本书为《无机化学丛书》第十五卷，阐述有机金属化学和生物无机化学两个分支学科的近代概貌。它们的共同特点是，两者都是本世纪的新兴边缘学科，都属无机化学与其他学科相互交融渗透的产物。前一专题以元素在周期表中的族次为序，分别介绍主族元素和过渡金属与碳和少数非碳配体形成化合物的化学。金属与有机配体形成化合物部分的内容属配位化学，复杂有机配体的化合物的性质更接近于有机化学。为了介绍它们的结构和性质规律，南开大学王积涛撰写了有机金属化学部分。后一专题分别介绍生物体内金属离子、重要配体以及含铁、铜、钼、钴和锌的金属酶（或蛋白）的功能和特性，金属离子与核苷酸和核酸的相互作用以及生物无机化学在医学中的应用，由华东师范大学杨维达执笔编写。

鉴于以上两个学科领域的研究工作十分活跃，成果报道众多，新技术的应用和不同理论观点的更迭，发展异常迅速，以及本卷篇幅有限，因此专题的选材均以典型的事实为主，恕不能作较系统的叙述。为了便于从事无机专业的读者参阅，在**38**专题中还提供了有关蛋白质、核酸和酶的必要背景材料。专题初稿承北京大学刘元方教授审阅并提出宝贵意见，对此深表谢意。由于专题涉及范围宽广和限于作者的学识水平，不妥和错误之处在所难免，热诚希望广大读者批评指正。

王积涛 杨维达

# 目 录

## 37. 有机金属化合物

<b>37.1 绪言</b> .....	3
1.1 有机金属化学的历史回顾与展望 .....	3
1.2 有机金属化学的范围 .....	4
1.3 主要结构类型的分类 .....	5
1.4 有机配体简介 .....	8
1.4.1 键焓 .....	9
1.4.2 金属的原子轨道能级 .....	10
1.4.3 非过渡金属有机物与过渡金属有机物的配体 .....	12
1.4.4 配体的配位电子数与金属的氧化态 .....	14
参考文献 .....	16
<b>37.2 非过渡金属有机物</b> .....	17
2.1 非过渡金属有机物总论 .....	17
2.2 八电子的扩大 .....	18
2.3 金属有机化合物的重键 .....	19
2.4 惰性对的效应 (inert pair effect) .....	19
2.5 金属与 $\pi$ 授体的作用 .....	20
2.6 若干烷基金属的热解键能 .....	20
参考文献 .....	22
<b>37.3 有机锌、镉、汞化合物</b> .....	23
3.1 有机锌化合物 .....	23
3.1.1 烃基锌 .....	23
3.1.2 有机锌络合物 .....	25
3.2 有机镉化合物 .....	25

3.2.1	二烷基镉	25
3.3	有机汞化合物	26
3.3.1	烃基卤化汞	26
3.3.2	二烷基汞	29
3.3.3	$\alpha$ -卤代烷基汞	31
3.3.4	$\alpha$ -羰基甲基有机汞化合物	32
	参考文献	34
<b>37.4</b>	<b>有机砷、锑、铋化合物</b>	<b>35</b>
4.1	有机砷化合物	36
4.1.1	烃基砷	36
4.1.2	含砷杂环	37
4.1.3	胂内鎓盐 (ylide)	39
4.1.4	有机砷的卤化物	41
4.1.5	含氧的有机砷化合物	42
4.1.6	含 As—As 键的有机胂	44
4.2	有机锑化合物	46
4.2.1	烃基锑	46
4.2.2	不饱和杂环有机锑	47
4.2.3	有机锑卤化物	48
4.2.4	有机锑氧化物	50
4.2.5	有机锑氢化物	51
4.2.6	含 Sb—Sb 键的有机物	51
4.3	有机铋化合物	51
	参考文献	52
<b>37.5</b>	<b>有机锗、锡、铅化合物</b>	<b>53</b>
5.1	有机锗化合物	53
5.1.1	四烷基锗	53
5.1.2	锗杂环化合物	54
5.1.3	锗自由基、锗卡宾及锗烯	55
5.1.4	有机锗卤化物、锗醇等	56
5.1.5	有机锗氢化物	58
5.1.6	含 Ge—Ge 键的化合物	58

5.2	有机锡化合物	59
5.2.1	四烷基锡	59
5.2.2	烷基卤化锡	61
5.2.3	含氧的有机锡化合物	63
5.2.4	含硫的有机锡化合物	65
5.2.5	有机锡氢化合物	66
5.2.6	二价的有机锡化合物	67
5.3	有机铅化合物	68
5.3.1	四烷基铅	68
5.3.2	卤化有机铅	70
5.3.3	烷氧基有机铅	71
5.3.4	含 Pb—Pb 键的有机物	71
5.3.5	有机铅氢化物	72
	参考文献	73
<b>37.6</b>	<b>有机硅化合物</b>	<b>74</b>
6.1	四烷基硅	75
6.1.1	制法	75
6.1.2	四烷基硅的性质	76
6.1.3	硅杂环化合物	81
6.2	有机硅烯化合物	83
6.2.1	含 Si=C 键的硅烯 (silene)	84
6.2.2	含 Si=Si 双键的二硅烯 (disilene)	84
6.2.3	硅卡宾	86
6.3	硅自由基	87
6.4	有机硅卤化合物	88
6.4.1	单卤化有机硅的反应	88
6.4.2	二卤化和三卤化有机硅	89
6.5	有机硅氢化合物	90
6.6	有机硅氧烷和硅氮烷	91
6.7	硅杂噁唑烷 (silatrane)	93
	参考文献	93

<b>37.7</b>	<b>第三主族金属有机化合物</b>	94
7.1	硼有机化学	94
7.1.1	烷基硼	94
7.1.2	硼碳环化合物	98
7.1.3	硼氮和硼氧杂环化合物	101
7.1.4	碳硼烷及其衍生物	103
7.2	有机铝化合物	107
7.2.1	烷基铝的制备	108
7.2.2	烷基铝的性质	110
7.2.3	有机铝杂环化合物	113
7.3	有机镓、铟、铊化合物	115
7.3.1	有机镓的化合物	115
7.3.2	有机铟的化合物	117
7.3.3	有机铊的化合物	118
	参考文献	120
<b>37.8</b>	<b>第二主族金属有机物</b>	121
8.1	有机铍化学	121
8.1.1	二烷基铍	121
8.1.2	单烷基铍 (RBeX)	123
8.1.3	有机铍与硼烷的配合物	124
8.1.4	有机铍的氢化物	125
8.1.5	有机铍的化学性质	126
8.2	有机镁化学	127
8.2.1	有机镁化合物的结构	127
8.2.2	有机镁的制备中的一些理论问题	129
8.2.3	有机镁化合物的反应	130
8.3	有机钙、锶、钡的化学	133
8.3.1	制备	134
8.3.2	性质	134
	参考文献	136
<b>37.9</b>	<b>第一主族金属有机化合物</b>	137

9.1	有机锂化学 .....	137
9.1.1	有机锂的结构 .....	137
9.1.2	有机锂的 Li—C 键 .....	139
9.1.3	有机锂的制备 .....	139
9.1.4	有机锂的反应 .....	144
9.2	有机钠、钾的化学 .....	147
9.2.1	有机钠、钾的制法 .....	148
9.2.2	有机钠、钾的性质 .....	150
	参考文献 .....	153
<b>37.10</b>	<b>过渡金属有机化合物概论 .....</b>	<b>154</b>
10.1	过渡金属有机化合物的分类 .....	154
10.2	过渡金属有机物的化合价和氧化态 .....	155
10.3	<i>d</i> 轨道的空间分布和分子的八面体构型 .....	157
10.4	<i>d</i> 轨道与烯烃的 $\pi$ 配位 .....	162
10.5	过渡金属有机化合物的一般制法 .....	164
10.5.1	金属无机物与格氏试剂的反应 .....	164
10.5.2	金属无机物与烯烃的反应 .....	165
10.5.3	金属或金属无机物和 CO 的反应 .....	166
10.5.4	从金属有机络合物制取其它过渡金属有机物 .....	167
10.5.5	以金属蒸气与有机物的反应 .....	170
	参考文献 .....	170
<b>37.11</b>	<b>按照配体性质来看过渡金属有机化合物 .....</b>	<b>171</b>
11.1	羰基金属的化学物理特性 .....	171
11.2	膦合过渡金属化合物 .....	175
11.3	$\sigma$ -烃基金属化合物 .....	177
11.3.1	一般制备法 .....	178
11.3.2	烃基过渡金属的一般性质 .....	179
11.3.3	其它烃基过渡金属 .....	182
11.4	过渡金属氢化物 .....	183
11.4.1	制取 M—H 的一般方法 .....	184
11.4.2	一般 M—H 的性质 .....	184

11.5	$\pi$ -烯烃过渡金属	185
11.5.1	$\pi$ -烯烃金属的结构	185
11.5.2	$\pi$ -烯烃金属的制法	187
11.5.3	$\pi$ -烯烃金属的通性	189
	参考文献	192
<b>37.12</b>	<b>按照过渡金属族性来看金属有机物</b>	<b>193</b>
12.1	前言	193
12.2	镍、钯、铂族有机化合物	196
12.2.1	有机镍、钯、铂的制备	197
12.2.2	有机镍、钯、铂的性质	199
12.3	钴、铑、铱族有机化合物	201
12.3.1	M(III) 有机物的制备和性质	201
12.3.2	钴、铑、铱作为均相催化剂	204
12.4	铁、钌、钨族有机化合物	206
12.4.1	$\pi$ -络合铁的有机物	206
12.4.2	有机钌、钨的化合物	209
12.5	有机锰、铬、钼、钨化合物	211
12.5.1	锰的 $\sigma$ -烃基和 $\pi$ -烯有机物	211
12.5.2	有机铬化合物	213
12.5.3	有机钼、钨的化合物	216
12.6	有机钒族和钛族化合物	219
12.6.1	有机钒、铌、钽化合物	219
12.6.2	有机钛、锆、铪化合物	222
12.7	有机稀土及镧系金属化合物	226
12.7.1	环戊二烯基稀土配合物	226
12.7.2	稀土有机化合物的催化和反应性能	228
12.7.3	镧系有机化合物	229
12.8	有机铜、银、金化合物	230
12.8.1	$\sigma$ -炔基化物	230
12.8.2	“ate”型化合物	231
12.8.3	有机金化合物	231
12.8.4	$\pi$ -络合物	232
	参考文献	233

## 38. 生物无机化学

<b>38.1 生物无机化学的研究范围</b> .....	237
参考文献 .....	240
<b>38.2 生物体中的金属离子和配体</b> .....	241
2.1 生物体中的无机元素 .....	241
2.1.1 生命必需元素的自然选择 .....	242
2.1.2 生命必需元素的功能 .....	248
2.1.3 污染元素 .....	253
2.2 生物配体 .....	256
2.2.1 氨基酸和蛋白质 .....	258
2.2.2 核苷酸与核酸 .....	267
参考文献 .....	275
<b>38.3 金属酶和金属蛋白</b> .....	276
3.1 酶的概念 .....	277
3.1.1 酶的组成和催化作用 .....	277
3.1.2 酶动力学基础 .....	283
3.2 金属离子在生物大分子中的作用 .....	288
3.2.1 金属离子作为 Lewis 酸 .....	288
3.2.2 金属离子作为氧化还原催化剂 .....	291
3.2.3 调节生物大分子的结构 .....	294
3.3 金属酶的化学模拟 .....	297
3.3.1 模型研究的意义 .....	297
3.3.2 化学模拟的方法 .....	298
3.3.3 模型研究的局限性 .....	303
参考文献 .....	306
<b>38.4 铁蛋白和含铁酶</b> .....	307
4.1 血红蛋白和肌红蛋白 .....	307
4.1.1 分子结构 .....	307
4.1.2 合作效应 .....	310

4.1.3	FeO <sub>2</sub> 单元的电子结构 .....	313
4.1.4	血红蛋白的化学模拟 .....	317
4.2	细胞色素 .....	320
4.2.1	概述 .....	320
4.2.2	细胞色素 c .....	323
4.2.3	其它细胞色素 .....	327
4.2.4	细胞色素 P-450 .....	329
4.3	铁硫蛋白 .....	332
4.3.1	红氧还蛋白: FeS <sub>0</sub> (Cys) <sub>4</sub> .....	333
4.3.2	植物铁氧还蛋白: Fe <sub>2</sub> S <sub>2</sub> (Cys) <sub>4</sub> .....	333
4.3.3	细菌铁氧还蛋白和高电势铁硫蛋白: Fe <sub>4</sub> S <sub>4</sub> (Cys) <sub>4</sub> .....	334
	参考文献 .....	337
<b>38.5</b>	<b>铜蛋白和含铜酶</b> .....	<b>338</b>
5.1	铜蛋白中铜的结合部位 .....	338
5.1.1	铜蛋白的电子光谱与波谱特征 .....	338
5.1.2	蛋白质中铜结合部位的分类 .....	342
5.2	蓝铜蛋白 .....	344
5.3	蓝铜氧化酶 .....	346
5.4	血蓝蛋白 .....	350
5.5	非蓝铜氧化酶 .....	351
5.5.1	半乳糖氧化酶 .....	351
5.5.2	细胞色素氧化酶 .....	352
5.5.3	超氧化物歧化酶 .....	354
	参考文献 .....	356
<b>38.6</b>	<b>含钼酶</b> .....	<b>357</b>
6.1	概述 .....	357
6.2	固氮酶 .....	357
6.2.1	主要组成和功能 .....	358
6.2.2	固氮酶的化学模拟——分子氮配合物 .....	361
	参考文献 .....	364
<b>38.7</b>	<b>维生素 B<sub>12</sub> 和 B<sub>12</sub> 辅酶</b> .....	<b>366</b>

7.1	分子结构 .....	366
7.2	钴胺素的衍生物 .....	368
7.2.1	命名和表示式 .....	368
7.2.2	钴胺素衍生物的重要化学性质 .....	369
7.3	B <sub>12</sub> 辅酶参与的反应类型 .....	371
7.3.1	1,2-氢原子转移反应 .....	371
7.3.2	核苷酸的还原反应 .....	373
7.3.3	生物甲基化作用 .....	374
	参考文献 .....	375
<b>38.8</b>	<b>含锌酶</b> .....	<b>376</b>
8.1	概述 .....	376
8.2	碳酸酐酶 .....	377
8.2.1	功能和结构 .....	377
8.2.2	可能的反应机制 .....	380
8.3	羧肽酶 A .....	381
8.3.1	功能与结构 .....	381
8.3.2	可能的反应机制 .....	384
8.4	醇脱氢酶 .....	385
8.4.1	功能和组成 .....	385
8.4.2	可能的反应机制 .....	386
	参考文献 .....	387
<b>38.9</b>	<b>金属离子与核苷酸和核酸的作用</b> .....	<b>388</b>
9.1	概述 .....	388
9.2	金属的核苷酸配合物 .....	388
9.2.1	核苷酸配合物的稳定性 .....	389
9.2.2	金属离子与核苷酸的结合部位 .....	392
9.3	金属离子与核酸的相互作用 .....	397
9.3.1	金属离子对核酸功能的影响 .....	398
9.3.2	金属离子对 DNA 构象的影响 .....	401
9.3.3	金属离子与 RNA 的作用 .....	405
	参考文献 .....	407