

# 第 1 章 绪 论

## 1.1 概 述

### 1.1.1 金属有机化合物

金属有机化合物 (organometallic compounds) 是一类至少含有一个金属-碳键的化合物。除金属-碳键之外,金属还可以与氢、氧、氮或其他金属等成键<sup>[1]</sup>。

按照这一定义,不含金属-碳键的烷氧基、烷硫基金属化合物 (ROM、RSM),碳酸盐不能称为金属有机化合物有些化合物虽然含有金属-碳键,如  $\text{CaC}_2$ 、 $\text{NaCN}$  等属于典型的无机化合物,通常也不在金属有机化学中讨论。

研究金属有机化合物的化学就是金属有机化学。

### 1.1.2 金属有机化学的发展史<sup>[2]</sup>

社会需要是推动金属有机化学发展的动力;众多学者的辛勤劳动才形成了金属有机化学。

第一个金属有机化合物是 1827 年,由丹麦药剂师采斯 (W.C.Zeise) 在加热  $\text{PtCl}_2/\text{KCl}$  的乙醇溶液时得到的。现证明,这个化合物具有  $\text{K}[(\text{C}_2\text{H}_4)\text{PtCl}_3]\cdot\text{H}_2\text{O}$  结构,铂与乙烯以  $\pi$ -键键合。为了纪念他,人们称这个化合物为采斯盐。

第一个系统研究金属有机化学的要首推英国化学家福朗克兰 (E.Frankland)。1849 年 7 月 12 日,他用碘甲烷和锌反应得到了二甲基锌  $(\text{CH}_3)_2\text{Zn}$ ,这是第一个含金属-碳  $\sigma$ -键的金属有机化合物。由于他对有机锌化学进行了详细研究,而总结出了以上的金属有机化合物定义和基的概念。

1890 年蒙特 (L.Mond) 发现  $\text{Ni}(\text{CO})_4$  这是第一个金属羰基化合物。

1899 年法国化学家巴比尔 (P.Barbier) 和格林雅 (V.Grignard) 在研究锌有机化合物的基础上,发现了镁有机化合物  $\text{RMgX}$  并将它用于有机合成。由于他及以后几十年各国化学家的努力,形成了用镁有机化合物进行有机合成的巨大宝库。现在人们称这些镁有机化合物为格林雅试剂 (Grignard Reagent) 镁有机化合物与有机化合物的反应称为格林雅反应 (Grignard Reaction)。由于他的贡献,1912 年他获得了诺贝尔化学奖。这是第一个获

诺贝尔奖的金属有机化学家

1922年美国的米基里 (T. Midgeley) 发现了四乙基铅  $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$  及其优良的汽油抗震性。1923年四乙基铅在工业上大规模生产, 用做汽油抗震剂, 这是第一个工业化生产的金属有机化合物。但四乙基铅严重污染环境, 现在已被淘汰。

1931年赫伯 (W. Hieber) 合成出羰基金属氢化物  $\text{HCo}(\text{CO})_4$ ,  $\text{H}_2\text{Fe}(\text{CO})_4$ 。

1951年鲍森 (P. L. Pauson) 和米勒 (S. A. Miller) 分别发现了二茂铁  $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ 。由于它特别的化学性质, 引起化学家的深入研究, 开拓出了茂金属化学, 提出了夹心式分子结构及新的化学键理论。

1962年柯登 (F. A. Cotton) 发现含金属-金属重键的有机化合物

1964年费雪 (E. O. Fischer) 发现金属卡宾配合物

1965年威金森 (G. Wilkinson) 发现铑-膦配合物及优良的催化性能。

1971年黑克等发现黑克偶联反应。

1973年费雪 (E. O. Fischer) 发现金属卡拜配合物

工业上第一次用金属有机化合物作为催化剂的配位催化过程是1938年罗伦 (O. Rölen; Ruhrchemie) 发现的羰基钴催化烯烃与一氧化碳生成醛的反应, 称为氢甲酰化反应。此后, 瑞伯 (R. Reppe; BASF) 又发现炔烃与一氧化碳反应生成不饱和羧酸。从此开创了著名的羰基合成化学及配位催化学科。此后, 配位催化得到快速地发展。

1953年德国的齐格勒 (K. Ziegler) 使用第四族金属盐或配合物同烷基铝组成的催化剂实现了低压聚乙烯。1955年意大利的纳塔 (G. Natta) 用此类催化剂实现了丙烯的等规聚合, 为现代合成材料工业奠定了基础。

1958年史密特等 (J. Smidt, W. Hafner, R. Jira; Waker Chemie) 实现了在钨催化下乙烯氧化合成乙酸, 即著名的瓦克工艺。

1968年鲍里克等 (F. E. Paulik, J. F. Roth; Monsanto) 实现了甲醇羰基化制乙酸。这是典型的绿色化学工业。

1971年诺威尔斯 (W. S. Knowles, Monsanto) 合成了治疗帕金森病特效药 L-Dopa, 开创了不对称催化的新纪元。

1977年凯姆 (W. Keim) 发现了镍配合物催化乙烯齐聚合成  $\alpha$ -烯烃 (SHOP), 开创了均相催化复相化的成功先例, 解决了催化剂与产物分离的难题。1978年柯茨等 (E. G. Kuntz, B. Cornils) 在氢甲酰化反应中利用水溶性膦配位体制成的催化剂, 也在工业上实现了均相催化复相化。

现在金属有机化学、配位催化已形成学科。有专门的刊物和专门的学术会议, 成为化学与化工领域中最活跃的部分。

## 1.2 金属有机化合物的命名法

按照 1979 年国际纯化学和应用化学会议通过的决议，金属有机化合物可按下列方法命名

(1) 仅含有机基团、氢金属  $\sigma$ -键的金属有机化合物 将化合物中基团的英文名称按字头字母的先后次序排列在金属之前，如  $n$ -Bu<sub>3</sub>GeEt 称  $\eta$ -正丁基乙基锗；MeBeH 称为氢甲基铍

(2) 缔合的金属有机化合物如 (Me<sub>3</sub>Al)<sub>2</sub> 仍叫三甲基铝，当需要强调它的缔合性质时才称为双- $\mu$ -甲基-四甲基二铝。 $\mu$  表示桥键， $\mu$  后的甲基是成桥基团。

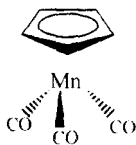
(3) 当金属有机化合物中有负离子时 (如 BuSnClBr<sub>2</sub>) 有两种命名方式

① 有机基团仍按英文名称字头字母的顺序排列在金属前面。金属之后加一个“合”字，然后是负离子。负离子的顺序按元素符号第一个字母的顺序，即丁基锡合二溴一氯。

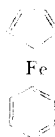
② 金属有机化合物中有机的、无机的配位体均按英文名称第一个字母的顺序排列，在金属名称之前加一个合字，即二溴丁基氯合锡。

(4)  $\pi$ -配合物的命名法

含  $\pi$ -键配位的金属有机化合物命名时，首先要指出  $\pi$ -配位的配位体中有多少碳原子与金属原子成键，用  $\eta^n$  表示其中  $n$  是正整数，表示配位体与金属成键的碳原子数目。例如， $\eta^3$ -C<sub>3</sub>H<sub>5</sub> 表示烯丙基中的三个碳原子均参与同金属以  $\pi$ -键键合。 $\eta^1$ -C<sub>3</sub>H<sub>5</sub> 则表示烯丙基仅以一个碳原子与金属以  $\sigma$ -键键合。按照上述规定，下面的金属有机化合物：



$\eta^5$ -CpMn(CO)<sub>3</sub>，读成三羰基- $\eta^5$ -5-环戊二烯基合锰。



$\eta^6$ -C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>Fe- $\eta^4$ -CpH，读成  $\eta^6$ -6-苯- $\eta^4$ -4-环戊二烯合铁。

表 1.1 为金属有机化合物命名时常用基团的英文名及其缩写。

表 1.1 金属有机化合物命名时常用基团的英文名及其缩写

| 中文名   | 英文名                   | 缩写   |
|-------|-----------------------|------|
| 甲基    | methyl                | Me   |
| 乙基    | ethyl                 | Et   |
| 丙基    | propyl                | Pr   |
| 丁基    | butyl                 | Bu   |
| 乙酰丙酮基 | acetylacetonate anion | acac |
| 羰基    | carbonyl              | CO   |
| 环辛二烯  | cycloocta-1,5-diene   | COD  |
| 环辛四烯  | cyclooctatetraene     | COT  |
| 环戊二烯基 | cyclopentadienyl      | Cp   |
| 苯基    | phenyl                | Ph   |
| 吡啶    | pyridine              | Py   |
| 四氢呋喃  | tetrahydrofuran       | THF  |

### 1.3 金属有机化合物的分类

由于出发点不同，人们采用了不同的分类方法。在无机化学中已详细阐述了周期表中，同族元素的无机化合物性质相似。金属有机化合物也有类似的规律，故选择按新周期表分类法，将金属有机化合物分为十八族，三大类。

- (1) 主族金属有机化合物 这是金属有机化学的基础。
- (2) 过渡金属有机化合物 这是金属有机化学中研究最多、应用最广的。
- (3) 稀土金属有机化合物 这类化合物研究得还不多，本书也未讨论

### 1.4 有效原子序数

过渡金属有机化合物的金属外层包括 s、p、d-电子，所以稳定的金属有机化合物外层电子应是 18 个。如不足 18 个电子它将通过缔合、配位，尽量达到最接近 18 个电子的水平。为方便计算过渡金属有机化合物中金属外层的电子数而提出有效原子序数<sup>[3]</sup>概念 (EAN = effective atom number)，它被定义为：过渡金属有机化合物金属原子外层电子数，包括金属的价电子数加上配位体提供电子数的总和。当这个数与该元素最近的一个第十八族元素外层电子数相等时叫做遵守 EAN 规则，该化合物稳定。

### 1.5 金属有机化合物中的配位体

金属有机化合物，通常由金属原子或离子及围绕它的其他原子、离子、小分子组成，这后者就叫配位体或配体。

在配位化学和金属有机化学中，把金属看成中心原子（离子），其他的原子、离子、小分子或基可以通过不同的化学键而配位，它们都是配位体。由于一个金属有机化合物中可存在不同的化学键，所以配合物和化合物的概念在这里很难严格区分。

以离子键键合的金属有机化合物中的配位体，同负离子一样，如  $n\text{-C}_4\text{H}_9\text{Li}$  中的丁基带有一个负电荷。实际上，负电荷在与锂原子相连的那个碳原子上。

以共价键键合的配位体情况比较复杂，不同的配位体将提供不同的配位电子，相同配位体在不同的情况下，也可能提供不同的配位电子。现将一些典型的配位体提供电子的情况列入表 1.2 中。

表 1.2 配位体提供配位电子数

| 提供电子数 | 配位体   |
|-------|---|
| -2    | $\text{BH}_3, \text{BF}_3$  |
| 1     | $\text{X}, \text{R}, \text{R}_3\text{Sn}, \text{H}, \text{SCN}, \text{NO}_2$  |
| 2     | $\text{R}_2\text{O}, \text{R}_2\text{S}, \text{R}_3\text{N}, \text{R}_3\text{P}, \text{R}_3\text{As}, \text{RC}_2=\text{CH}_2, \text{CO}$ |
| 3     | $\text{C}_3\text{H}_5, \text{NO}, \text{RN}_2, \text{C}_6\text{H}_7$ (环己二烯基)  |
| 4     | $\text{C}_4\text{H}_4$ (环丁二烯), $\text{C}_4\text{H}_6$ (丁二烯), $\text{H}_2\text{NCHCHNH}_2$   |
| 5     | $\text{C}_5\text{H}_5$ (环戊二烯基), $\text{C}_9\text{H}_7$ (茚基)   |
| 6     | $\text{C}_6\text{H}_6, \text{C}_7\text{H}_8$ (环庚三烯)   |
| 7     | $\text{C}_7\text{H}_7$ (环庚三烯基)  |
| 8     | $\text{C}_8\text{H}_8$ (环辛四烯)   |

以上这些配位体可分为五类：

(1) 缺电子配位体如  $\text{BH}_3, \text{BF}_3$ ，它们在配位时，不仅不能提供电子，而且从中心金属（原子、离子）获得一对电子而成键，它们使中心金属的电子云密度下降；

(2) 单电子配位体如  $\text{X}, \text{H}, \text{R}$  等，它们同中心金属配位时提供一个电子，形成共价键，它们被称为  $\sigma$ -给予体；

(3) 双电子配位体如  $\text{NH}_3, \text{R}_3\text{P}, \text{CO}, \text{CH}_2=\text{CH}_2$  等，这些配位体使用自己的孤对电子或  $\pi$ -电子与中心金属配位，向中心金属提供一对电子使中心金属的电子云密度增加，它们被称为  $\pi$ -给予体；

(4) 多电子配位体如  $\text{C}_6\text{H}_6, \text{CP}$  等，这类配位体以  $\pi$ -键同过渡金属配位，向中心金属提供电子，它们也被称为  $\pi$ -给予体；

(5) 螯合配位体 具有二或多重配位能力并能同时和中心金属形成稳定化学键的那些配位体，如  $\text{C}_4\text{H}_6$  (丁二烯),  $\text{H}_2\text{NCHCHNH}_2$ ,  $\text{acac}$ ,  $\text{cod}$  等

## 1.6 金属有机化合物的特性及实验室处理方法<sup>[4,5]</sup>

许多金属有机化合物对空气是敏感的，必须首先解决安全处理这类物质

的方法，才能很好地研究它们。经过几代科学家的努力现已总结出一套处理空气中敏感物质的有效方法——许林克（Schlenk）技术，其基本思想是将金属有机化合物置入含水、氧量极低的惰性气体气氛中进行处理

### 1.6.1 纯惰性气体的获得

在一些城市，已有超纯惰性气体出售但价格昂贵，有时还不能满足要求。经常使用超纯惰性气体的实验室还是应该自己建精制设备。已有成套的惰性气体精制设备及手套箱出售但价格也不便宜。国内外许多实验都是根据自己的需要建设惰性气体精制系统和处理空气中敏感物质的设备。

#### 1.6.1.1 脱氧剂

原则上讲，只要能与氧迅速反应并使氧固定在上面的试剂都可用来脱氧。表 1.3 列出了常用的脱氧剂。

表 1.3 常用脱氧剂

|                         |   |
|-------------------------|---|
| 载在硅胶上的 MnO              | 在室温下脱氧  |
| 载在硅胶上的 Cr <sup>2+</sup> | 用 Cr <sup>3+</sup> 溶液浸渍硅胶，然后在 500℃ 下用 H <sub>2</sub> 还原，室温下脱氧稍差 |
| 负载铜(BTS 催化剂)            | 脱氧中氧 70℃，脱 CO 中氧 30~40℃，脱氮中氧 180~200℃，再生 150℃                   |
| 银分子筛                    | 室温下脱氧，80℃ 以下再生  |

实际上它们是一些负载型的催化剂。以上负载型的 Cu、Ni、Ag、Mn 在使用前必须用氢气还原活化。还原时要特别注意氢气的空速，避免通氢过快，局部温度过高，烧毁脱氧剂表面。

负载铜或线状氧化铜还原成铜后能将惰性气体中的氧含量降至 10<sup>-9</sup> 级，虽脱氧能力尚差但铜的价格便宜可以制造脱氧容量较大的脱氧剂。负载型

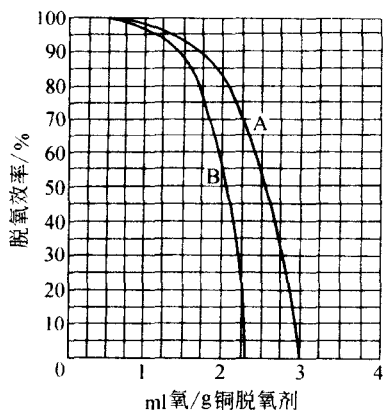


图 1.1 空速与脱氧效率的关系

A = 3000h<sup>-1</sup>、B = 6000h<sup>-1</sup>

MnO、银分子筛可使惰性气体中氧含量降至 10<sup>-12</sup> 级且能在常温下工作，但容量较小。如将这两类脱氧剂结合使用并用铜作前级就可达到处理量大，残留氧浓度低的效果。

脱氧剂可装在固定床反应塔中使用。惰性气体流过脱氧剂的空速对脱氧效果有明显影响图 1.1 给出了空速与脱氧效率的关系空速高，脱氧剂中含氧量大会使脱氧效率下降

#### 1.6.1.2 脱水

原则上，能与水反应而不放出有害物质或者能吸附水的化合物均可用作脱

水剂。表 1.4 是常用干燥剂。

表 1.4 常用干燥剂

| 干燥剂                                | 平衡蒸汽压(25℃) Pa      | 特点                               |
|------------------------------------|--------------------|----------------------------------|
| P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>      | $3 \times 10^{-3}$ | 酸性, 表面易结膜                        |
| Mg(ClO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> | $7 \times 10^{-3}$ | 氧化性, 容量大, 可在 250℃ 再生             |
| BaO                                | $1 \times 10^{-1}$ | 碱性, 容量小                          |
| γ-Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>   | $1 \times 10^{-1}$ | 容量大, 真空 400℃ 再生                  |
| SiO <sub>2</sub>                   | $3 \times 10^{-1}$ | 容量大, 120℃ 再生                     |
| KOH                                | $3 \times 10^{-1}$ | 碱性, 容量小                          |
| CaO                                | $4 \times 10^{-1}$ | 碱性, 容量有限, 遇 CO <sub>2</sub> 容量更小 |
| 分子筛 4, 5A                          | $1 \times 10^{-1}$ | 容量大, 真空 400℃ 再生                  |

干燥剂也可装在固定床反应塔中, 使用时除注意控制惰性气体的空速外, 还要注意平衡蒸汽压与脱水剂容量间的关系。图 1.2 是某些干燥剂的平衡蒸汽压与容量关系。

### 1.6.2 处理空气中敏感物质常用的玻璃仪器及操作技术

原则上, 普通玻璃仪器增加高纯惰性气体入口和带液封的出口就可以用于处理对空气敏感的物质。最方便的惰性气体导入口, 可在 BZ19 磨口上接一个单向三通活塞, 如图 1.3 (a), (b)。

这类活塞的特点是可防止活塞芯中的空气进入仪器中

为了节约高纯惰性气体, 对长时间进行反应的装置, 可在出口接上一个

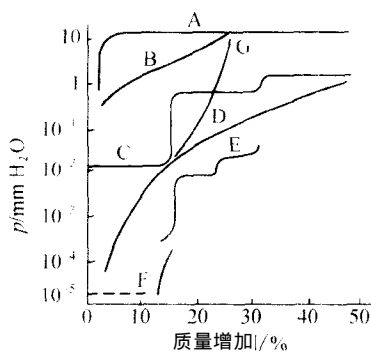


图 1.2 某些常用干燥剂的平衡蒸汽压容量图

A--大孔硅胶 B 细孔硅胶; C--CaCl<sub>2</sub>;  
D--H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; E--Mg(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>; F--P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>;  
G--4A 分子筛

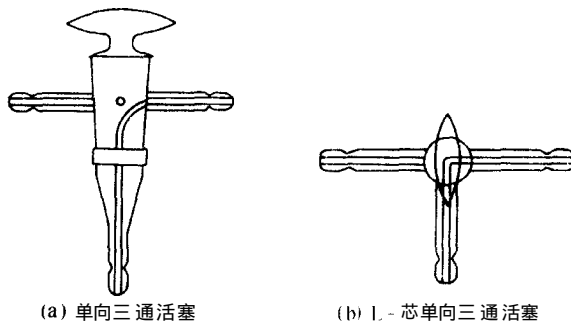


图 1.3

气球它既可隔绝空气，使之不能进入仪器，又可调节仪器内部的压力以免发生爆炸。

为了除去仪器内的空气、吸附水，可先将它抽真空并同时烘烤，然后置换成高纯惰性气体，如此反复三次。图 1.4 是具有高纯惰性气体保护的反应仪器。

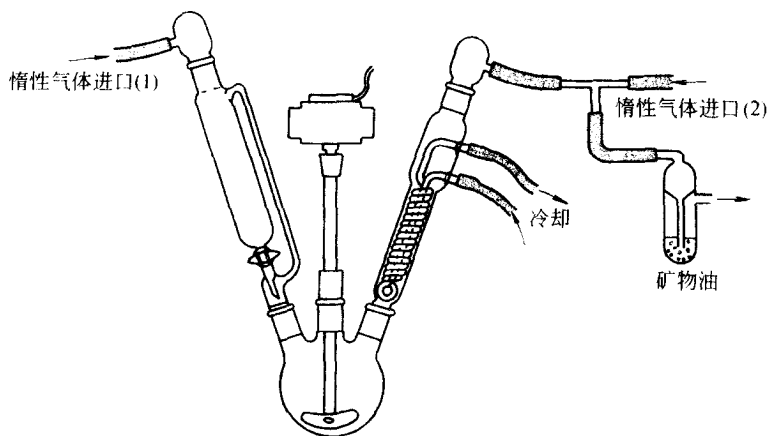


图 1.4 高纯惰性气体保护下的反应仪器

### 1.6.3 液体转移技术

对空气敏感的液体或溶液，不能用普通方法转移。实验室常用的方法有两种，见图 1.5。对于少量液体可以用医用注射器转移。使用之前应该用高纯惰性气体置换注射器中的空气。转移高度敏感的物质，针尖需插入一块硅橡胶中；注射器尾部涂上一点硅脂，可提高针管密封性能，这样可较长时间

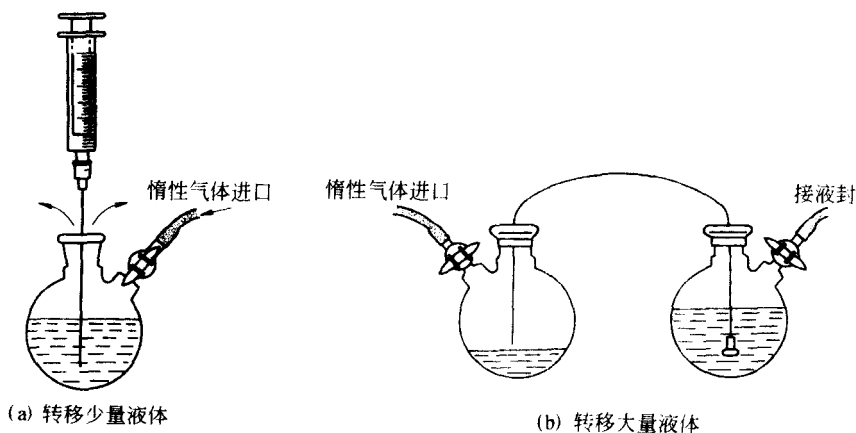


图 1.5 液体转移技术

进行如称量等操作。注射器上有刻度，可计量转移物质的量。但要精确计量时，需将移液管接在注射器上使用。

转移较大的液体，可用导管法或双针头法将导管一头插入存有液体容器的液面下，另一端插入待装液体的容器中用高纯惰性气体将液体压出

#### 1.6.4 固体的转移

手套箱是处理空气中敏感物质的典型设备。箱内用高纯惰性气体置换，人带上箱上的手套处理箱内的对空气敏感物质图 1.6 的干袋是一种经济实用的处理空气中敏感物质的办法，它是一个底部有一惰性气体进出口的大聚乙烯口袋。待处理的固体物先置于袋中，经充高纯惰性气体、排空反复几次后，袋中已是高纯惰性气体气氛了，人可在袋子外面进行操作。

使用大字管也可以方便地进行固体物质转移操作，见图 1.7

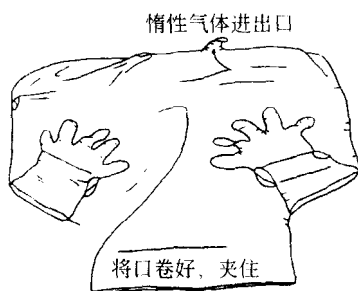


图 1.6 干袋

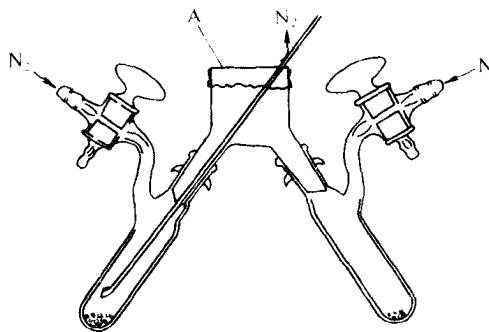


图 1.7 大字管

#### 1.6.5 过滤

对空气敏感物质一般用高纯惰性气体进行压滤，而不用吸滤。各种形式的砂芯漏斗是主要过滤工具图 1.8 (a)、(b) 是两种常用漏斗。过滤前漏斗需干燥并用高纯惰性气体冲洗。宁可选用较粗的砂芯漏斗过滤，如果过滤器堵塞会出危险。沉淀物太细，也可采用离心分离法

#### 1.6.6 许林克型玻璃仪器及空气敏感物质的贮存

许林克型玻璃仪器是带有一个支管的玻璃仪器长期贮存或贮存对空气特别敏感的物质，可用图 1.9 (a) 型许林克管，管口熔封短期贮存或贮存对空气不特别敏感的物质，可用图 1.9 (b) 型许林克瓶

#### 1.6.7 金属有机化合物的分析鉴定方法

只要将有机化合物的分析鉴定方法与处理空气中敏感物质的技术相结合，就可进行金属有机化合物的分析鉴定。下面举几个例子。

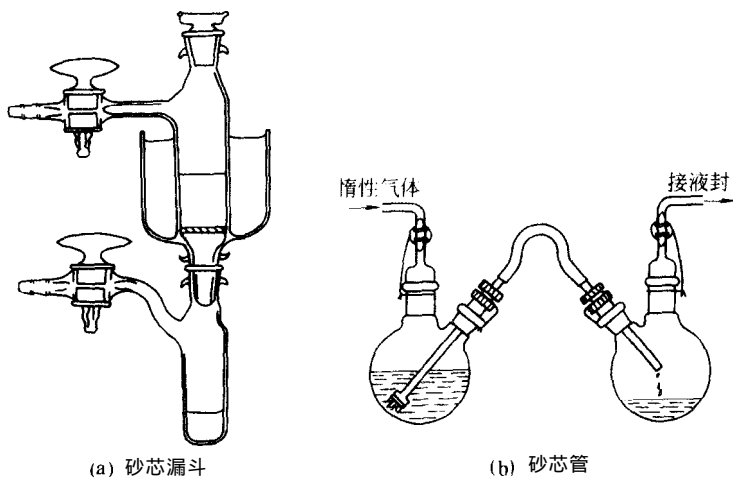


图 1.8 常用过滤漏斗

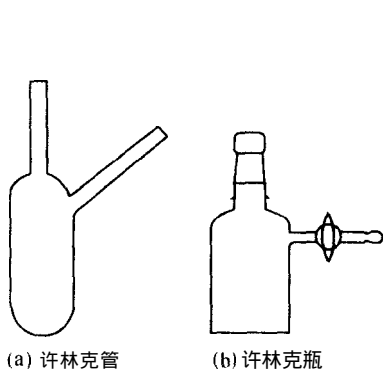


图 1.9 许林克型玻璃仪器

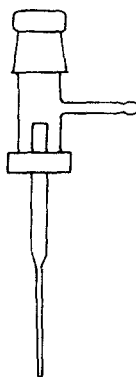


图 1.10 测定金属有机化合物熔点装置

### 1.6.7.1 熔点测定

只要对测熔点的毛细管及装样品方法进行适当改进，通用的测熔点方法即可用于测定对空气敏感的金属有机化合物图 1.10 是用于测定金属有机化合物熔点的毛细管及装样品装置。

测熔点用的毛细管与滴管相似，可自行拉制。测熔点时，将它插入装样品器中，拧紧螺旋盖，经抽空、用高纯惰性气体置换后，用 1.5.4 叙述的方法将样品转移至毛细管中。在高纯惰性气流下将毛细管口塞住，取下熔点管，按通用方法进行熔点测定。上述方法也可用于制作核磁共振样品。

### 1.6.7.2 红外光谱

固体的金属有机化合物也可以用  $\text{KBr}$  压片制成分析样品。由于  $\text{KBr}$  中

微量水很难除尽，所以使用前应该小心的处理固体样品与 KBr 压片可在图 1.11 所示装置中进行。液体样品可用针管将样品加入用惰性气体置换过的样品池中

### 1.6.7.3 X-衍射和中子衍射分析

许多大分子金属有机化合物、原子簇合物是结晶，X-衍射仪可有效地测定它们的结构进行 X-衍射分析的样品必须是单晶样品的处理方法参看上述章节，在毛细管中测量

与金属相连，原子半径小的原子如氢，很难用 X-衍射方法准确地确定它的位置。用中子衍射法更加方便不过受中子源的限制，所用样品的单晶比 X-衍射法大，因而不常使用。

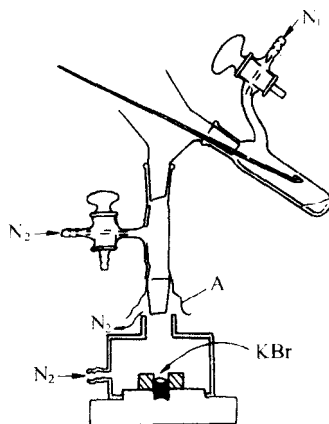


图 1.11 IR 样品制备仪器

### 参 考 文 献

- 1 Coates G E. Organometallic Compound. 1st and 2st edns.. London; Methuen, 1956 and 1960
- 2 Cornils B, and Herrmann W A. Applied Homogeneous Catalysis with Organometallic Compounds New York: Weinheim, 1996. p3-25
- 3 Basolo F, and Johnson R. Coordination Chemistry. W. A. Benjamin, Inc: Menlo Park, 1964
- 4 Shriver D F, and Drezdson M A. The Manipulation of Air-Sensitive Compounds. John Wiley & Sons, Inc: 1986, Part 1
- 5 Yamamoto A. Organotransition metal Chemistry. John & Sons: 1986

# 第一篇 主族金属有机化合物

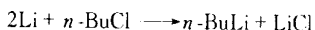
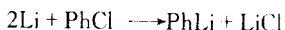
## 第 2 章 第一主族金属有机化合物

在这族中最重要的是锂有机化合物，它们在有机合成方面有很多应用，称锂试剂。Li—C 是离子键，是重要的碳负离子源，用作阴离子聚合催化剂。关于碱金属有机化合物，已有一些综述性文章<sup>[1~4]</sup>。

### 2.1 锂有机化合物的制法

#### 2.1.1 金属锂与卤代烷反应

1930 年齐格勒发现，金属锂与卤代烃可直接反应，得到锂有机化合物。该制备方法简便但只能合成结构不复杂的烷基锂、芳基锂，通常使用石油醚、环己烷、苯等烃类溶剂。



显然，生成的锂有机化合物可以继续与原料发生伍尔茨-费梯希 (Wurtz-Fittig) 反应，得到偶合产物，如用碘代烷，这个副反应更为严重



将除去氧化皮层的金属锂切碎置入溶剂中。在搅拌和室温或较低温度下，滴入卤代烷。采用锂沙或含有少量金属钠的锂-钠合金都有利于反应进行。滤掉未反应的金属锂和 LiCl 即可直接使用。此法也是主族金属有机化合物的通用制法和工业生产方法。

#### 2.1.2 金属锂与汞有机化合物反应

此法可合成结构复杂的锂有机化合物。



当 R = Et、Ph 时，产物是固体，与液体 Hg 或 Hg-Li 齐很容易分离

#### 2.1.3 锂有机化合物与卤代烃反应

1938 年吉尔曼 (Gilman) 发现，2.1.1 叙述的反应中存在如下平衡：



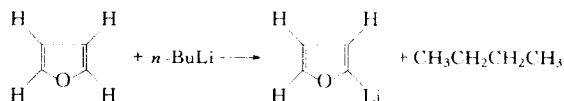
由于丁基锂已商品化，人们可以利用这一反应由丁基锂合成其他所需的

锂有机化合物。芳基锂微溶于烃类溶剂，如用卤代芳烃与丁基锂烃溶液反应则生成的芳基锂沉淀下来，使平衡向右移动，产率一般很高。

## 2.2 锂有机化合物的化学性质

### 2.2.1 金属化反应

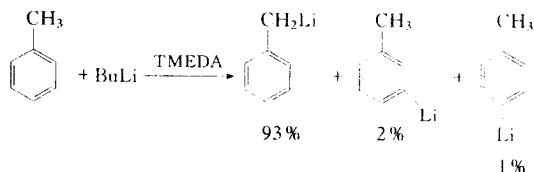
金属化反应 (metallation) 是含活泼 C—H 键的有机化合物与金属有机化合物发生金属—氢交换的反应<sup>[5]</sup>。这一反应与金属有机化合物与水、无机酸的反应类似，只是此时生成的不是金属氢氧化物或无机盐，而是另一个金属有机化合物。金属化反应可以从一个金属有机化合物制备另一个金属有机化合物，所以这一反应不仅是金属有机化合物性质，也是金属有机化合物的通用制法。



锂有机化合物金属化能力与它的聚集状态有关。单体时，金属化能力最强。各种烷基锂对 THF 的金属化反应速度顺序为：

苯基锂 > 烯丙基锂 > 正丁基锂 > 苯基锂 > 乙烯基锂 > 甲基锂

四甲基乙二胺 (TMEDA) 能将 BuLi 溶解成活性更高的单体的形式在它的作用下，BuLi 可以使苯、甲苯等芳烃金属化。



从产物比例可以看出，金属化反应主要发生在甲基上。当 BuLi 过量时，还可以发生第二次金属化反应。

有机化合物 C—H 键的活泼程度可以用它的  $pK_a$  值来量度。 $pK_a$  值小则表示该 C—H 键的酸性较强，更易被金属化。一些典型的有机化合物 C—H 键的  $pK_a$  值列于表 2.1 中。

表 2.1 烃类的  $pK_a$  数据

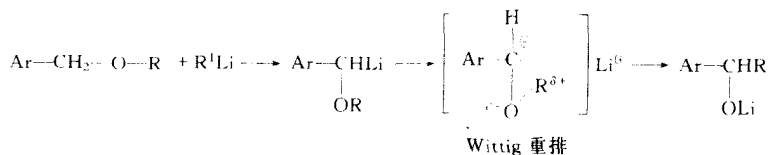
| 烃          | $pK_a$ | 烃      | $pK_a$ |
|------------|--------|--------|--------|
| 环戊二烯, 5 位氢 | 15     | 乙烯     | 36.5   |
| 蒽, 1 位氢    | 18.5   | 苯      | 37     |
| 苯乙炔, 炔氢    | 18.5   | 环丙烷    | 39     |
| 蒽, 9 位氢    | 22.9   | 甲烷     | 40     |
| 乙炔         | 25     | 乙烷     | 42     |
| 三苯甲烷, 叔氢   | 32.3   | 丙烷, 仲氢 | 44     |
| 甲苯, 甲基氢    | 35     | 环戊烷    | 44     |
| 丙烯, 3 位氢   | 35.5   | 环己烷    | 45     |

以上数据说明：

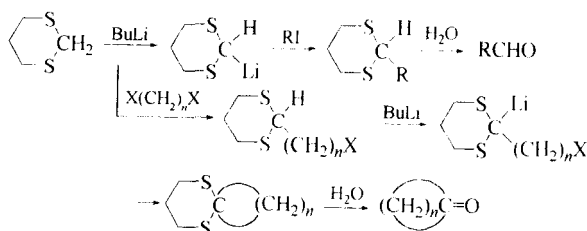
(1) 处在双键  $\alpha$ -碳上的氢最活泼，炔键上的氢次之；

(2) 碳数相同时，脂环烃 C—H 键的活泼性高于直链烷烃。

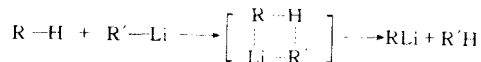
处在强吸电子基  $\alpha$ -C 上的氢较活泼，所以在制备锂有机化合物时不宜使用醚类作溶剂，否则生成的锂有机化合物会对醚的  $\alpha$ -C 上的氢进行金属化。



1,3-二硫杂环己烷分子中亚甲基上的氢较活泼，可以用锂有机化合物进行金属化，它是合成一定结构醛酮的重要前体



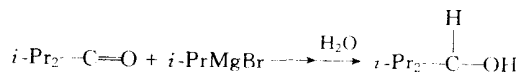
金属化反应的机理还不太清楚，多数学者认为中间可能经过一个环状过渡态



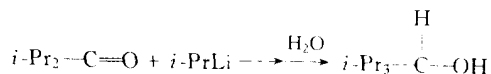
## 2.2.2 与极性不饱和化合物的加成反应

### 2.2.2.1 与羰基化合物的加成反应

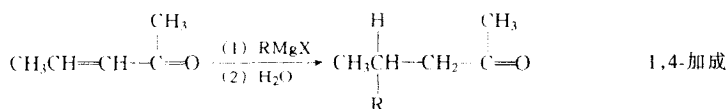
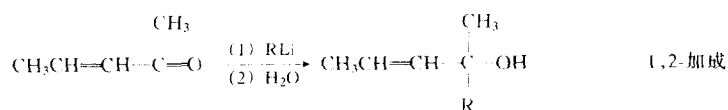
锂有机化合物与羰基化合物加成、水解可得醇类，与格氏反应相似。但是锂试剂的活泼性高于格氏试剂。它能用于那些格氏试剂不能胜任的反应。



主要得到还原产物，用锂试剂则是加成产物



$\alpha$ 、 $\beta$ -不饱和羰基化合物与这二种试剂反应的产物不同。用锂试剂主要得到 1,2-加成物。用镁试剂则主要得到 1,4-加成物。

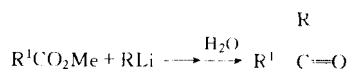


### 2.2.2.2 与羧酸衍生物的加成反应

锂有机化合物很容易与酰氯、酐分子中的羰基发生加成反应，水解得到叔醇。



与酯羰基加成的反应速度较慢，产物经水解得到酮如在过量的锂有机化合物存在下也会得到叔醇。

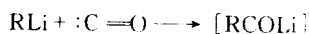


与  $\alpha$ 、 $\beta$ -不饱和酯的加成反应主要发生在羰基上

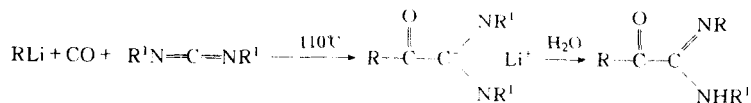
*N,N*-二甲基甲酰胺与锂有机化合物加成，水解后可得到醛，用其他酰胺则得到酮。

### 2.2.2.3 与一氧化碳的加成反应

锂有机化合物与一氧化碳反应生成极活泼的酰基锂，它不能游离存在

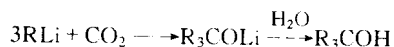


赛佛斯 (Seyferth) 采用低温原位法 (low temperature in situ procedure) 已成功地将它用于醛、酮、酯、碳二亚胺等直接酰化，产率很好，成为有机合成中一种新的酰化剂<sup>[6,7]</sup>



### 2.2.2.4 与二氧化碳的加成反应

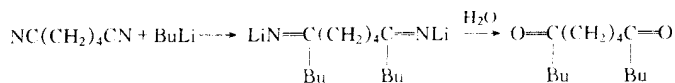
将锂有机化合物加入干冰中，加成反应即发生。当二氧化碳过量，锂有机化合物中的烷基又较大时，加成产物水解可得到羧酸，产率很好。如锂有机化合物过量则可得到酮甚至叔醇。



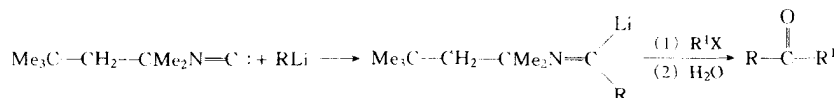
### 2.2.2.5 与腈和异腈的加成反应

锂有机化合物可以对腈和异腈的碳—氮键进行加成，水解得到各种含氧

化合物。如由己二腈可得到二酮



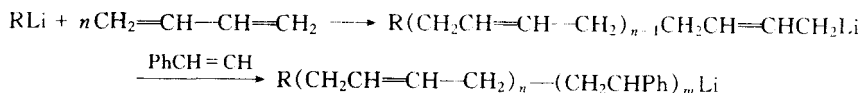
异腈与锂有机化合物的加成产物是一个活泼的中间体，它与亲电试剂反应生成酰基化衍生物。



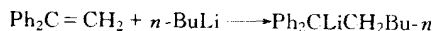
$\text{C}-\text{Li}$  可与各种  $\text{C}=\text{O}$  加成，水解后  $\text{C}=\text{N}$  转变成羰基，在有机合成上可用来高选择性地合成各种含氧化合物。

### 2.2.3 与烯烃的加成反应

锂有机化合物中  $\text{Li}^+ - \text{C}^-$  是离子键，碳负离子容易与烯烃，特别是共轭二烯烃的双键加成，这是阴离子聚合的基础<sup>[8,9]</sup>。由碳负离子引发的阴离子聚合，理论上不会终止，也就是说如果聚合单体反应完后再加入新单体，聚合反应将继续进行下去。如果第二次加入的是另一种单体，则得到在高分子链上具有不同单体单元的共聚物 (Block Copolymer)，这是调变高分子化合物性能的有效方法之一。



当烯烃双键上有大体积的取代基时，只能发生简单加成反应。



在 3.5MPa、37 °C 下锂有机化合物可以引发乙烯聚合。



阴离子聚合是合成材料工业上重要的反应类型。顺丁橡胶、合成天然橡胶都是按阴离子聚合机理进行的，聚合物的等规性好。在戊烷中用乙基锂引发异戊二烯聚合，产物中顺式-1,4 结构占 94%，3,4- 加聚物占 6%。

## 2.3 其他碱金属有机化合物的制法与性质

其他碱金属，Na、K、Rb、Cs 的金属有机化合物制法和化学性质与锂相似。值得一提的是，这些金属可以直接同萘、蒽等稠环芳烃反应生成  $\text{ArH}^- \cdot \text{M}^+$  型化合物。它们既有顺磁性又有导电性，说明它们具有自由基和离子双重性。蒽能与两个碱金属原子反应，形成稳定的二价负离子  $\text{C}_{14}\text{H}_{10}^{2-} \cdot \text{M}_2^+$ ，它是反磁性的。稠环芳烃与碱金属反应形成负离子倾向为：蒽 > 萘 > 苯。

## 2.4 碱金属有机化合物的物理性质及结构

碱金属有机化合物在烃类溶剂中溶解度较小，在极性有机溶剂中溶解度较大。同 THF、乙醚等会发生反应。它们具有典型离子键化合物的特性。

在室温下  $n\text{-BuLi}$  是液体，但相对分子质量小得多的甲基锂、乙基锂则为固体。X-射线结晶分析证明甲基锂是四聚体，由两个互相贯穿的四面体组成，形成扭曲的  $\text{C}_4\text{Li}_4$  立方体<sup>[10]</sup>。每个碳原子都同处于四面体三角形面上的三个锂原子相连， $\text{Li}-\text{C}$  键长为 231pm， $\text{Li}-\text{Li}$  为 256pm

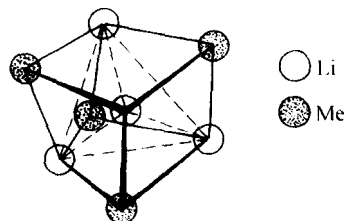


图 2.1 甲基锂的结构

( $2 \times r_{\text{cov}} = 246\text{pm}$ )， $\text{C}-\text{C}$  为 368pm， $\text{Li}-\text{C}-\text{Li}$  键角为  $68^\circ$ ，如图 2.

随着烷基增大缔合度降低，挥发性增加。其次序为： $\text{CH}_3\text{Li}$   
 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{Li} < \text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Li} < (\text{CH}_3)_3\text{CLi}$

在具有配位能力的溶剂中，锂有机化合物缔合度降低

### 参 考 文 献

- 1 Kaiser E M. *J. Organomet. Chem.* 1980, **203**, 1
- 2 Kaiser E M. *J. Organomet. Chem.* 1980, **203**, 149
- 3 Wilkinson G, Stone F G A and Abel E W. *Comprehensive Organometallic Chemistry*. Vol. 1. Oxford: Pergman, 1982
- 4 Houben—Weyl's Methoden der Organischen Chemie. Band 13-I. Metallorganische Verbindungen Li, Na, K, Rb, Cs, Cu, Ag, Au. Stuttgart: Thieme Verlag, 1970
- 5 W. von Doering E and Depuy C H. *J. Am. Chem. Soc.* 1953, **75**: 5955
- 6 Seyferth D, Weistein R M, Wang W L and Hui R C. *Tetrahedron Lett.* 1983, **24**, 4907
- 7 Seyferth D, and Hui R C. *J. Org. Chem.* 1985, **50**: 1985
- 8 Szwarc M. *Nature*. 1956, **178**, 1168
- 9 Kalyanaraman V and George M V. *J. Organomet. Chem.* 1973, **47**: 225
- 10 Weise E and Lucken E A C. *Organomet. Chem.* 1964, **2**: 197