# 第十六章　元素有机化合物

1. 解释下列名词，并举例说明：

(1). 金属有机化合物　　(2). π 络合物

(3). 金属化反应　　(4). 氢金属化反应

(5). 氧化－加成反应　　(6). 羰基化反应

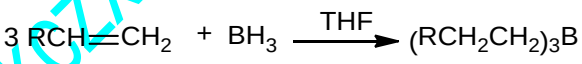
解答：

(1). 金属有机化合物：是指烃基直接以 C—M 键与金属相连接而成的化合物。例如: $Et_2Zn$, MeLi.

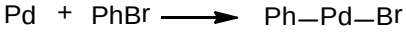
(2). □络合物：是指有机化合物以□键体系与金属成键形成的金属有机化合物。例如: 蔡塞(Zeise)盐 $K[PtCl_3{\cdot}C_2H_4]$.

(3). 金属化反应：是指某些具有活性氢的烃类或杂环化合物与金属或金属有机化合物直接反应，形成活性氢被金属置换后的金属烃基化物。例如:

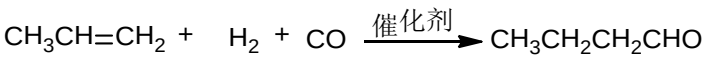
(4). 氢金属化反应：是指ⅢA～ⅥA 元素的氢化物 M—H 易与碳碳不饱和键进行加成而生成相应的烃化物的反应。例如:



(5). 氧化加成反应：过度金属和 A-B 型的化合物反应时，A—B 键发生断裂，同时加成到过渡金属上的反应，称为氧化加成反应。例如:



(6). 羰基化反应：烷基过渡金属与 CO 反应，CO 插入到 R—M 形成酰基过渡金属 RCOM 的反应，称为羰基化反应。例如:



2. 命名下列各化合物：

(1). $(CH_3)_3Si\text{-}O\text{-}Si(CH_3)_3$　　(2). $CH_2=CH\text{-}Si(CH_3)_3$

(3). $(C_6H_5)_3SiOH$　　(4). $(CH_3)_2BCH(CH_3)_2$

(5). $CH_3OBCl_2$　　(6). $(C_6H_6)_2Cr$

解答：

(1). 六甲基二硅氧烷　　(2). 三甲基乙烯基硅烷

(3). 三苯基硅醇　　(4). 二甲基异丙基硼

(5). 二氯硼酸甲酯　　(6). 二苯铬

3. 写出下列物质的结构式：

(1). 齐格勒－纳塔催化剂　　(2). 9-BBN

(3). 三甲基硅烯醇醚　　(4). 三苯膦羰基镍

(5). 蔡塞盐　　(6). 威尔金逊催化剂

解答：

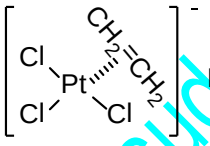
(1). $TiCl_4 + AlEt_3$

(2).


(3). $(CH_3)_3Si—OCH=CH_2$

(4). $Ph_2PNi(CO)_3$

(5).




(6). $RhCl(PPh_3)_3$

4. 写出下列各反应的主产物：

(1). $2\ CH_3Li + CuI \longrightarrow$

(2). $(CH_3)_3B + CH_3Li \longrightarrow$

(3). $4\ n\text{-}C_4H_9Li + SnCl_4 \longrightarrow$

(4). $Mn(CO)_5^- + CH_3Br \longrightarrow$

(5). $Ni(CO)_4 + (C_6H_5)_3P \longrightarrow$

(6).

$+ NiCl_2 + Na \longrightarrow$

解答：

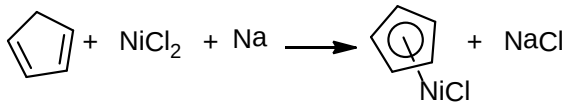
(1)· $2\ CH_3Li + CuI \longrightarrow (CH_3)_2CuLi + LiI$

(2)· $(CH_3)_3B + CH_3Li \longrightarrow (CH_3)_4B^{\ominus} + Li^{\oplus}$

(3)· $4\ n\text{-}C_4H_9Li + SnCl_4 \longrightarrow n\text{-}(C_4H_9)_4Sn + 4\ LiCl$

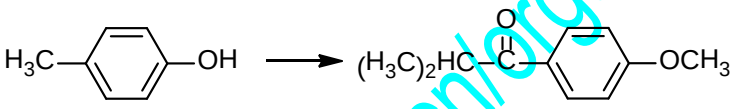
(4)· $Mn(CO)_5^- + CH_3Br \longrightarrow CH_3Mn(CO)_5 + Br^-$

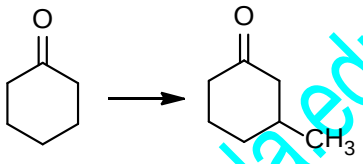
(5)· $Ni(CO)_4 + (C_6H_5)_3P \longrightarrow Ni(CO)_3PH(C_6H_5)_3 + CO$

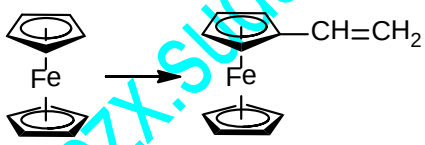
(6)· 


5. 完成下列转化：

(1)· $(CH_3)_3CHCH_3 \longrightarrow (CH_3)_3CCH_2COOH$

(2)· 

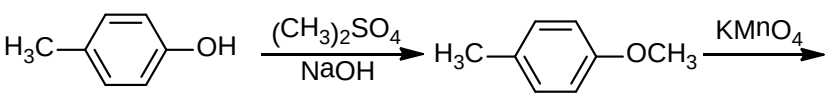

(3)· 

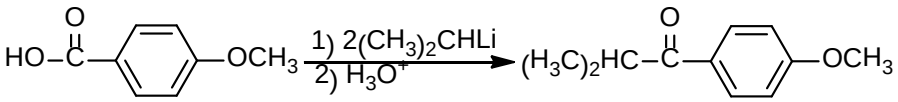

(4)· 


解答：

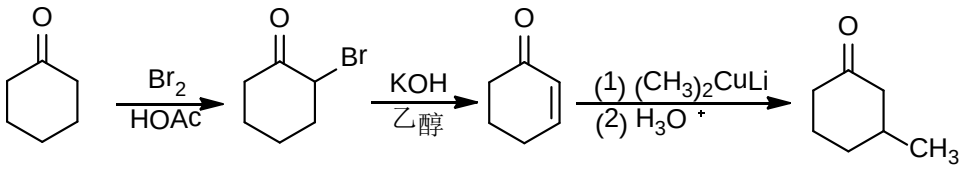
(1)· $(CH_3)_3CHCH_3 \xrightarrow[Cl_2]{h\nu} (CH_3)_3CCH_2Cl \xrightarrow[\text{乙醚}]{Mg} (CH_3)_3CCH_2MgCl$

$\xrightarrow[(2)\ H_3O^+]{(1)\ CO_2} (CH_3)_3CCH_2COOH$

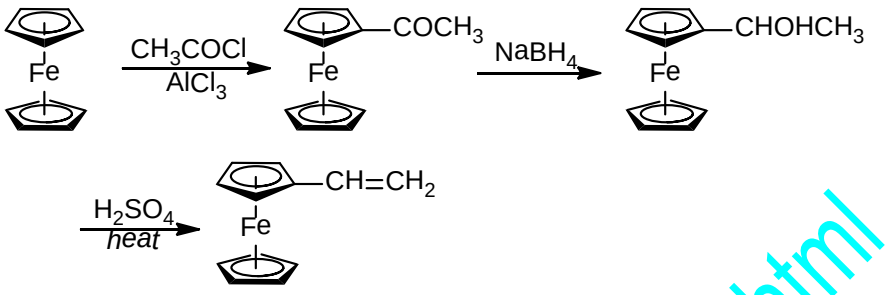
(2)· 

(3)·

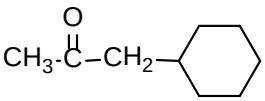



(4)·




6. 对下列化合物，你能提出哪几种合理的合成步骤。分别用反应式表示。

(1)·



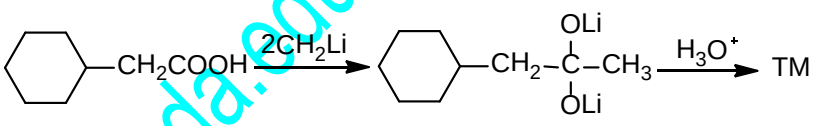

(2)· $(CH_3CH_2)_2CHCOOH$

(3)· $C_6H_5CH{=}CHCOC_6H_5$

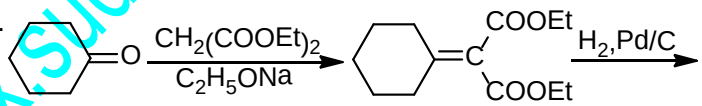
解答：

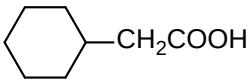
(1)·

<a>

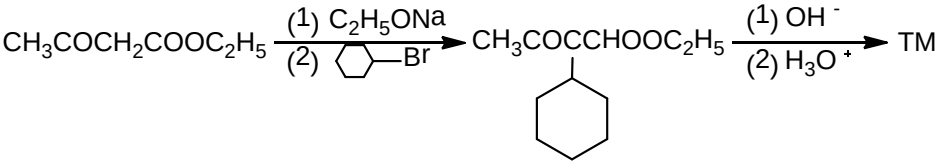



PS·

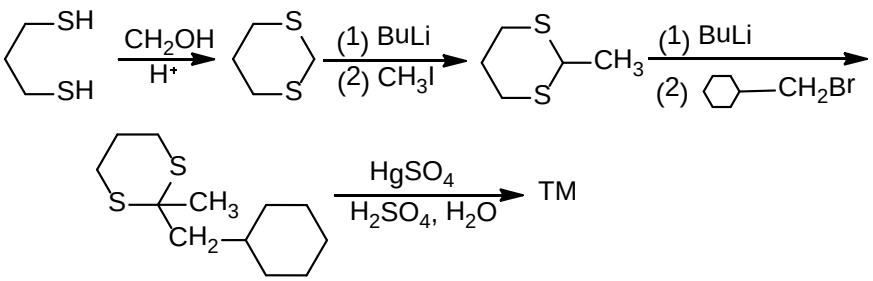


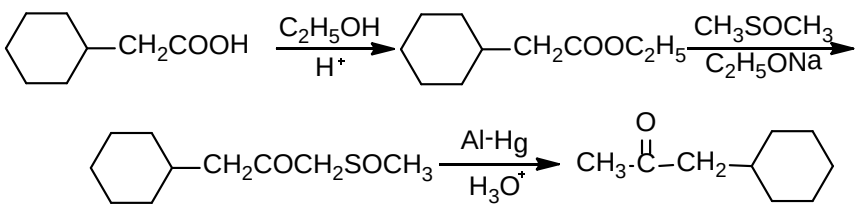




<b>




<c>



<d> 

(2)·

<a> $CH_2(COOC_2H_5)_2 \xrightarrow[C_2H_5Br]{C_2H_5ONa} (CH_3CH_2)_2C(COOC_2H_5)_2 \xrightarrow[(2)\ H_3O^+]{(1)\ OH^-} TM$

<b> $CH_3CH_2\underset{\underset{Br}{|}}{C}HCH_2CH_3 \xrightarrow[乙醚]{Mg} CH_3CH_2\underset{\underset{MgBr}{|}}{C}HCH_2CH_3 \xrightarrow[(2)\ H_3O^+]{(1)\ CO_2} TM$

<c> $CH_3CH_2\underset{\underset{Br}{|}}{C}HCH_2CH_3 \xrightarrow{NaCN} CH_3CH_2\underset{\underset{CN}{|}}{C}HCH_2CH_3 \xrightarrow{H_3O^+} TM$

(3)·

<a> $C_6H_5CHO \xrightarrow[CH_3COC_6H_5]{C_2H_5ONa} TM$

<b> $C_6H_5CH{=}CHCOOH_2 \xrightarrow{SOCl_2} C_6H_5CH{=}CHCOCl \xrightarrow[C_6H_6]{AlCl_3} TM$

<c> $C_6H_5COCH_2Br \xrightarrow{P(OC_2H_5)_3} C_6H_5COCH_2\overset{O}{\overset{\|}{P}}(C_2H_5)_2 \xrightarrow{C_2H_5O^-}$

$C_6H_5\overset{-}{C}OCH\overset{O}{\overset{\|}{P}}(C_2H_5)_2 \xrightarrow{C_6H_5CHO} TM$