

Si-C-H

301

 C_2H_5Li (Tm)

Talalaeva T.V., Kocheshkov K.A.

Doklady Akad.Nauk SSSR, 1951, 77,
621-4

New methods of preparation ...

Be

LiC_2H_5

Borikowitz Y., Bafus D. A., Brown T. L.,
J. Phys. Chem., 1961, 65, 1380
Mass-energy vapor enthalpy

Mass-
energy

enthalpy

LiC_2H_5

39-X-488

1962

✓ 8 Б381. Давление насыщенного пара и теплота сублимации этиллития. Чайкин А. М. «Ж. физ. химии», 1962, 36, № 1, 130—131 (рез. англ.)

50-60°C

Эффузионным методом измерено давление насыщ. пара этиллития. Описан прибор. $\lg(P(\text{мм рт. ст.}) = 16,28 - 6,09 \cdot 10^3/T (25-60^\circ)$. Теплота сублимации этиллития равна $27,9 \pm 0,2$ ккал/моль. С. Рубинчик

X-1963-9

состав, анализ и т.д.

LiC₂H₅-

BP-X-488

1962

Vapor pressure and the heat of sublimation of ethyllithium.
A. M. Chaikin. *Zh. Fiz. Khim.* 36, 130-1(1962). The effusion
method was used to measure the vapor pressure of EtLi at temps.
of 25-60° and the equation $\log p_{\text{mm.}} = 16.28 - (6.09 \times 10^3)/T$
was obtained by the method of least squares. From the data
the heat of sublimation was calcd. to be 27.9 ± 0.2 kcal./mole.

CA

-Pass

DUV

C.A. 1963-58-8

7384e

X 364

1962

$\text{LiC}_2\text{M}_5 (\Delta \text{M}_c, \Delta \text{M}_f, \text{D}_0)$

Лебедев Ю. А., Смирнов Николай Е. А.,
Чайкин А. М.,

Докл. АН СССР, 1962, 145, № 6,
1288 - 1289

РЖ Хим., 1963, ● есть
16 5286 ориг.

X $(CH_3Li)_4$

cr. str.

10

1970

Weiss E., Klenken G.

X 4901-Bop

J. Organometal. Chem., 1970, 21, 285-288

"
Über Metall-Alkyl-Verbindungen.

XII. Verfeinerung der Kristallstruktur
des Methylolithiums.

PX 155 481 (1970).



ZrCH_3 ; $(\text{ZrCH}_3)_4$; $\text{B}(\text{CH}_3)_3$; (paeëm) 1972
 $\text{Zn}(\text{CH}_3)_2$ E 7449

Guest M.F., Hillier I.H., Saunders
V.R.

J. Organometal. Chem., 1972, 114,
11, 59-68 (area.)

A theoretical study of the bonding in methyl lithium trimethyl borane and dimethyl zinc.

Proc. R. Soc. 1973, 8550.

10 10 (D)

Li_2 ; C_2 ; F_2 ; LiF ; C_2H_6 ; H_2O_2 ;
 C_2H_4 ; HCHO ; LiCCl ; FeOH ; CF
 N_2 , BF ; CO ; C_2H_2 ; HCN ; FCN , OF ;
 CO_2 ; C_2N_2 ; Na_2O ; O_2 ; LiO ; NO ;

1973
 ΔH_f°
 кв. мех.
 парем
 $\bar{x}$ 7896

Hueley A.C.,

Advan. Quantum Chem, 1973, 7, 315-34

Thermochemistry in the Hartree-Fock
 approximation. (Annot.)
 ESTD P. R.

M, 10 (CP)

CA, 1973, 78, 1122, 141076B

LiCCH

ВФ- $\bar{x}$ -7896

1973

Hirley A.C.,
Advan. Quantum Chem.
1973, 7, 315-34 (ann).

ΔH_f°
кб. экв.
расчет.

(ср. Li_2 ; I)

С.А. 1973, 78, N22, 141076 В.

CH₃Li, C₂H₅Li (ΔH_f) 1° 1974

Holm Torril X 8756

J. Organometal. Chem., 1974, 77, N1,
27-30 (ann.)

The thermochemistry of alkyllithium
reagents.

PHXum., 1975

55874

6 M (95)

ΔH_f° , D_0 ,
vacuum wave cm⁻¹, ($HC \equiv CLi$, 1977
 C_2H_2 , $HC \equiv C^-$) BX-753

Hinchcliffe et al.,

J. mol. Struct., 1974, 37, vi, 145-152
(ann)

The electronic structure of lithium
acetylene and related molecules.

PuXia, 1977, 18561

10 (90)

C_2H_2 Li_2

[number 10625] 1970

C_2H_2 Li_2

Aug R., Wanda D.N.

C_2H_2 Li_2

Theor. chim. acta,
1980, 54, 131-144

(CH)

reb. ex.
fact-

$(\text{CH}_2\text{Li}_2)_n$

1982

17 Б117. Характеристика дилитийметана в парообразном состоянии с помощью масс-спектрометрии при быстром нагреве и синтез дилитийметана по Циглеру. Gurak John A., Chinn John W., Jr., Lagow Richard J. Characterization of the vapor species of dilithiomethane by flash vaporization mass spectroscopy and the Ziegler synthesis of dilithiomethane. «J. Amer. Chem. Soc.», 1982, 104, № 9, 2637—2639 (англ.)

синтез

Путем нагревания не содержащего солей $(\text{CH}_3\text{Li})_4$ в вакууме при $223\text{—}226^\circ\text{C}$ при энергичном перемешивании получен $(\text{CH}_2\text{Li}_2)_n$ (I) с выходом 95—96%. Масс-спектр (МС) I получен нанесением образца на вольфрамовую нить, введением ее в ионный источник масс-спектрометра и нагреванием до $1500\text{—}2000^\circ\text{C}$ в течение 2 с. В МС I имеются молек. ионы ($n=1\text{—}6$), а также ионы $[(\text{CH}_2\text{Li}_2)_m(\text{CH}_2\text{Li})]^+$ (II) и $[(\text{CH}_2\text{Li}_2)_m\text{Li}]^+$ (III), образующиеся, вероятно, термич. путем. Да-

X, 1982, 19, N 17

лее $[M]^+$, II и III распадаются путем последовательно-
го отщепления CH_2Li_2 ; параллельно происходит отщеп-
ление одного или нескольких атомов водорода. Приве-
дены относит. интенсивности важнейших ионов в МС I.
А. Кирюшкин



$\text{CH}_{4-n}\text{Li}_n$

1983

22 Б127. Синтез литийметанов ($\text{CH}_{4-n}\text{Li}_n$) и характеристика газообразных частиц литийметанов при помощи масс-спектропии с импульсным испарением. Synthesis of lithiomethanes ($\text{CH}_{4-n}\text{Li}_n$) and characterization of the vapor species of lithiomethanes by flash vaporization mass spectroscopy. Landro F. J., Gurak J. A., Chinn J. W., Lagow R. J. «J. Organomet. Chem.», 1983, 249, № 1, 1—9 (англ.)

Сокоонденсацией паров CH_3Li , CH_2Li_2 , CHLi_3 или CLi_4 с Li (750—850°С) получены продукты состава $(\text{CH}_{4-n}\text{Li}_n)_m$, гидролиз к-рых при помощи D_2O приводит к $\text{CH}_{4-n}\text{D}_n$. Состав р-ционных смесей проанализирован методом масс-спектрометрии с импульсным испарением образца. В спектрах присутствуют ионы типа $(\text{CH}_{4-n}\text{Li}_n)_m^+$, $(\text{CH}_{4-n}\text{Li}_n)_m\text{Li}^+$, $(\text{CLi}_2)_m^+$, $(\text{CLi}_4)_m^+$ и др., где $m=1-6$.

Д. В. Загоревский

синтез

X. 1983, 19, N 22

CH_3LiH

1984

6 Б1064. Неэмпирический расчет методом самосогласованного поля внедрения атома лития в связь углерод—водород молекулы метана. Ab initio self-consistent field calculations of lithium atom insertion into a carbon—hydrogen bond of methane. McCaffrey John G., Poirier Raymond A., Ozin Geoffrey A., Csizmadia Imre G. «J. Phys. Chem.», 1984, 88, № 13, 2898—2902 (англ.)

Рассчитана энергия и равновесная геометрия молекулы CH_3LiH , образующейся при внедрении атома Li в связь C—H молекулы метана. Расчет проведен ограниченным методом Хартри—Фока для основного состояния 2A_1 (конфигурация $\dots 1e^4 5a_1^1$) и возбужденных состояний $1^2E(\dots 5a_1^2 1e^3)$, $2^2E(\dots 4a_1^2 1e^4 2e^1)$ и $3^2E(\dots 3a_1^2 1e^4 2e^3)$. Использованы базисы сгруппированных гауссовых ф-ций ОСТ-3ГФ, 3-21ГФ и 6-31ГФ**. Геомет-

геометр.,
структура,
 ΔH , D_0

Х. 1985, 19, № 6

рия CH_3LiH оптимизирована при фиксированной симметрии C_{3v} . Молекула CH_3LiH в состоянии 2A_1 может рассматриваться как радикал CH_3 , слабо взаимодействующий с молекулой LiH ; CH_3 имеет почти плоскую форму (расстояние C—Li 2,480 Å, угол HCLi 97,0°). В состоянии 1^2E взаимодействие между CH_3 и LiH более сильное: расстояние C—Li 2,179 Å, угол HCLi 126,1°. При расширении базиса расстояние C—Li возрастает. Разность энергий между состояниями 1^2E и 2A_1 составляет 525,2 кДж/моль, между 2^2E и 1^2E — 224,2 кДж/моль и между 3^2E и 1^2E — 1910 кДж/моль. Основное состояние CH_3LiH устойчиво к распаду на $\text{CH}_3 + \text{LiH}$ и $\text{CH}_3\text{—Li} + \text{H}$ (энергия диссоциации 30 и 88 кДж/моль соотв.), но неустойчиво к распаду на $\text{CH}_4 + \text{Li}$. Исследованы возможные пути внедрения Li в связь C—H молекулы CH_4 . Рассчитаны геометрия переходного состояния и потенциальный барьер реакции.

А. А. Сафонов

LICH

1991

Sana Michel, Leroy G.

J. Mol. Struct. Theorchem.

M. N.,

1991. 226, N3-4. C. 307-

LfM

325.

(cor. ● LfM; ~~III~~^I)

C_3H_7Li

1994

2 Б2030. Кристаллическая структура изопропиллития.
Crystal structure of isopropyllithium /Siemeling U., Red-
ecker T., Neumann B., Stämmler H. G. //J. Amer. Chem. Soc.
— 1994 .— 116 ,№ 12 .— С. 5507 — 5508 .— Англ.

В продолжение изучения особенностей стереохимии
орг. пр-ных Li проведен РСТА (λ Mo, R 0,0584 для 4039
отражений) C_3H_7Li (I). Кристаллы трикл., при 173° К а
9,272, b 10,049, c 13,734 Å, α 85,12, β 84,77, γ 63,75°, Z 12,
ф. гр. P1. В кристалле есть 2 кристаллографически неза-
висимые центросимм. гексамерные молекулы. 6 Атомов
Li образуют искаженный октаэдр с 6 короткими (2,388—
2,404 Å) и 6 длинными (2,926—3,014 Å) связями Li—Li
6 из 8 треугольных граней октаэдра имеют «шапки» —
молекулы изопропила (свободны 2 псевдо-эquat. проти-
волежащие треугольные грани октаэдра). Каждый атом
C_α имеет 2 короткие связи C—Li с 2 атомами Li_(1,2)
(среднее 2,180 Å) и одну длинную с атомом Li₍₃₎ (2,308 Å).
Кроме того, атом Li₍₃₎ координирован с атомом C_β сосед-
ней изопропильной группы (Li—C среднее 2,308 Å). В ре-
зультате каждый атом Li имеет контакты с 4 атомами Li
и 4 атомами C (по 2 коротких и по 2 длинных), и по 2

Кристал-
структура

X. 1995, № 2

контакта с 2 атомами Н (H_o и H_p ; $Li...H$ средн. 1,936 и 2,038 Å). Г. Г. Александров

