

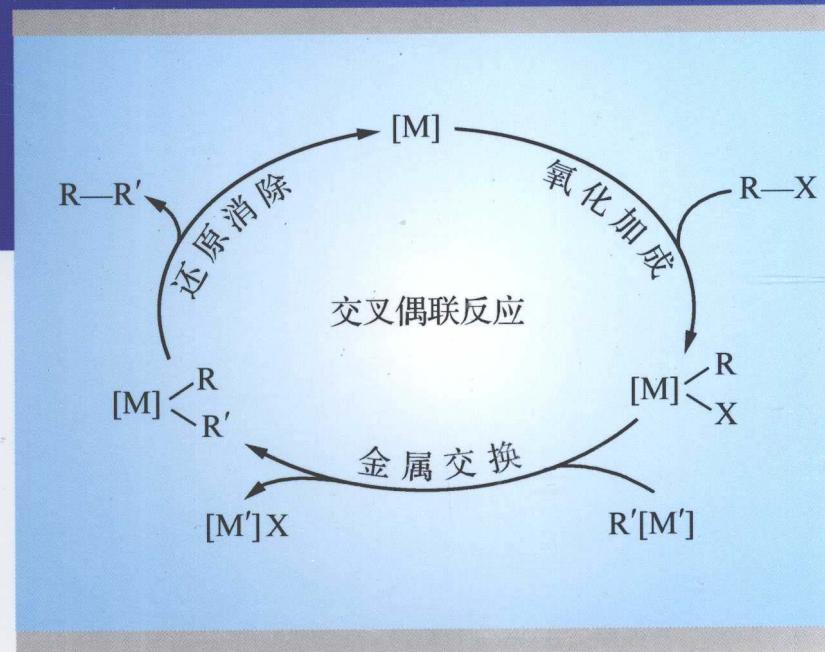
“十一五”国家重点图书出版规划项目

现代化学基础丛书 **30**

过渡金属有机化学

The Organometallic Chemistry of the Transition Metals
(5th Edition)

〔美〕 R. H. 克拉布特里 编著
江焕峰 祝诗发 主译



科学出版社



图字：01-2012-4538

内 容 简 介

本书译自美国耶鲁大学 Robert H. Crabtree 教授编著的教材 “*The Organometallic Chemistry of the Transition Metals (5th Edition)*”。原著 4 次再版，是美国高等学校研究生广泛使用的专业经典教材。原著以 505 页的篇幅，详细介绍了过渡金属有机化学的基本概念、基本理论以及过渡金属有机化合物在有机合成、纳米科学、绿色化学、生命科学、医药等领域中的广泛应用，具有“厚基础、重前沿”的特点。该书理论水平深厚，知识点全面系统，阐述深入浅出、难度合适，章节安排合理，全书篇幅适中。

本书可作为有机合成化学、金属有机化学、配位化学等专业研究生教材或高年级本科生选修课教材，也可作为从事上述专业工作的教师、研究人员的参考书籍。

The Organometallic Chemistry of the Transition Metals, 5th Edition

Robert H. Crabtree

Copyright © 2009 by John Wiley & Sons, Inc. All Right Reserved. This translation published under license.

版权所有。译本经授权译自威立出版的英文版图书。

图书在版编目(CIP)数据

过渡金属有机化学 / (美) 克拉布特里(Crabtree, R. H.) 编著；江焕峰，祝诗发主译. —北京：科学出版社，2012

(现代化学基础丛书：30)

ISBN 978-7-03-035016-9

I. ①过… II. ①克… ②江… ③祝… III. ①过渡金属化合物-金属有机化学 IV. ①O627

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2012)第 133222 号

责任编辑：周巧龙 丛红杰 韩 赞 / 责任校对：宣 慧

责任印制：钱玉芬 / 封面设计：陈 敏

科学出版社出版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码：100717

<http://www.sciencep.com>

隆 主 印 刷 厂 印 刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

*

2012 年 6 月第 一 版 开本：B5 (720×1000)

2012 年 6 月第一次印刷 印张：29 1/2

字数：562 000

定 价：88.00 元

(如有印装质量问题，我社负责调换)

《现代化学基础丛书》编委会

主 编 朱清时

副主编 (以姓氏拼音为序)

江元生 林国强 佟振合 汪尔康

编 委 (以姓氏拼音为序)

包信和 陈凯先 冯守华 郭庆祥

韩布兴 黄乃正 黎乐民 吴新涛

习 复 杨芃原 赵新生 郑兰荪

卓仁禧

《现代化学基础丛书》序

如果把牛顿发表“自然哲学的数学原理”的 1687 年作为近代科学的诞生日，仅 300 多年中，知识以正反馈效应快速增长：知识产生更多的知识，力量导致更大的力量。特别是 20 世纪的科学技术对自然界的改造特别强劲，发展的速度空前迅速。

在科学技术的各个领域中，化学与人类的日常生活关系最为密切，对人类社会的发展产生的影响也特别巨大。从合成 DDT 开始的化学农药和从合成氨开始的化学肥料，把农业生产推到了前所未有的高度，以致人们把 20 世纪称为“化学农业时代”。不断发明出的种类繁多的化学材料极大地改善了人类的生活，使材料科学成为了 20 世纪的一个主流科技领域。化学家们对在分子层次上的物质结构和“态-态化学”、单分子化学等基元化学过程的认识也随着可利用的技术工具的迅速增多而快速深入。

也应看到，化学虽然创造了大量人类需要的新物质，但是在许多场合中却未有效地利用资源，而且产生了大量排放物造成严重的环境污染。以至于目前有不少人把化学化工与环境污染联系在一起。

在 21 世纪开始之时，化学正在两个方向上迅速发展。一是在 20 世纪迅速发展的惯性驱动下继续沿各个有强大生命力的方向发展；二是全方位的“绿色化”，即使整个化学从“粗放型”向“集约型”转变，既满足人们的需求，又维持生态平衡和保护环境。

为了在一定程度上帮助读者熟悉现代化学一些重要领域的现状，科学出版社组织编辑出版了这套《现代化学基础丛书》。丛书以无机化学、分析化学、物理化学、有机化学和高分子化学五个二级学科为主，介绍这些学科领域目前发展的重点和热点，并兼顾学科覆盖的全面性。丛书计划为有关的科技人员、教育工作者和高等院校研究生、高年级学生提供一套较高水平的读物，希望能为化学在 21 世纪的发展起积极的推动作用。

朱清时

译者的话

过渡金属有机化学是现代有机化学中最具活力、发展最迅速的学科分支之一，为 20 世纪最重要、最激动人心的科学发现做出了不可替代的贡献。如今，过渡金属有机化学更加呈现出崭新的面貌，在有机合成、纳米科学、绿色化学、生命科学、医药等领域中的应用越来越广泛和重要。毋庸置疑，拥有一本过渡金属有机化学的高水平综合性教科书已经成为越来越多从事有机化学基础研究及技术开发的本科生、研究生和众多科技工作者的迫切希望。

萌生翻译《过渡金属有机化学》的念头源于 2009 年春译者间的一次偶然谈话。当时在聊到平时设计一个过渡金属参与的反应或解释由过渡金属催化反应的机理时，每每感到理论功底不深，急需再学习。如果能系统精读甚至翻译一本国际上最经典的过渡金属有机化学教科书，有可能加深我们对过渡金属有机化学的理解，有效地夯实自身的理论功底。由此，我们选择了世界知名金属有机化学家，美国耶鲁大学 Robert H. Crabtree 教授主编的《过渡金属有机化学》(*The Organometallic Chemistry of the Transition Metals*)。该书是一部在美国高等院校中广泛采用的研究生教材，自 1985 年面世以来，深受广大读者喜爱，目前已连续四次再版(1985 年第一版、1994 年第二版、2001 年第三版、2005 年第四版、2009 年第五版)。经过多次再版，第五版的《过渡金属有机化学》已成为有机化学中一本不可多得的经典教科书。我们希望通过翻译此书，一者充实自我，二者与国内化学同仁分享其精彩内容。经过商讨，翻译小组由华南理工大学化学与化工学院江焕峰教授、祝诗发教授、刘海洋教授和展树中副教授等从事金属有机化学、有机合成和无机配位化学教学科研工作的教师和研究生组成。

在看似简单的翻译中，在翻译工作真正开始后，才意识到要做到“信、达、雅”真的一点都不简单，原本计划一年之内完成的翻译工作到最后实际花了近三年的时间。虽然进度安排大大超出了我们的预期，但为保证质量我们不敢急进赶工。因为我们深深体验到翻译工作责任重大，深恐误人误己。在遇到对原书意思表达把握不准的时候，我们多方查找专业资料，反复推敲，字斟句酌，力求准确；每个译者负责的部分翻译完后，几位教师还要交换译稿，对照原文通读，尽可能地做到表达通顺、前后一致。尽管如此，由于译者水平有限，翻译不当或错误之处在所难免，真诚希望广大读者能够谅解和指正。

在化学领域中，英语已经成为一种最通行的语言，并已为业界科研人员和化学专业的学生普遍接受和习惯。尤其是一些反应式和反应图示中的英文表示简洁明

了,若翻译成中文,反而显得啰嗦了。因此,对于原著图表中的英文,译者绝大部分没有翻译,而只选择性地对一些不太常见的部分进行了翻译或注释。另外,书末附有每章练习题的参考答案,此部分仅供读者参考,因此,也未翻译成相应的中文。

在本书即将出版之际,我们要感谢所有参与翻译工作的人员。他们的具体贡献如下:

第1章:祝诗发、江焕峰

第2章:江焕峰、杨少容、祝诗发、展树中

第3章:江焕峰、展树中、祝诗发、申艳霞

第4章:祝诗发、展树中、江焕峰

第5章:江焕峰、祝诗发、展树中

第6章:江焕峰、祝诗发、展树中、申艳霞

第7章:江焕峰、祝诗发、展树中

第8章:江焕峰、祝诗发、展树中、曹华

第9章:江焕峰、刘海洋、王阿忠、祝诗发

第10章:展树中、祝诗发、刘海洋、江焕峰

第11章:祝诗发、刘海洋、江焕峰

第12章:戚朝荣、刘海洋、江焕峰、祝诗发

第13章:展树中、祝诗发、江焕峰

第14章:尹标林、祝诗发、江焕峰

第15章:任颜卫、展树中、祝诗发、江焕峰

第16章:刘海洋、祝诗发、江焕峰

我们非常感谢曾伟教授在审读书稿时所提出的宝贵意见,伍婉卿博士和研究生沈涌达在全书图片扫描和格式修订方面所做的大量工作。我们还要感谢那些为本书的翻译工作默默付出过,但又未能在书中一一提及的同事、朋友以及学生们。当然,特别要感谢负责本书出版工作的科学出版社周巧龙编辑的热情帮助,正是在她的理解、支持和鼓励下,才使得本书得以与读者见面。

最后,谨把此书献给我们的导师们,是他们培养了我们对科学的研究的浓厚兴趣。如果此书能够让更多的年轻科技工作者受益,薪火相传,对我们而言将是莫大的荣幸。

江焕峰(jianghf@scut.edu.cn)

祝诗发(zhusf@scut.edu.cn)

2012年4月于华南理工大学

缩写符号表

[]	络合物分子或离子
□	空配位点或配位不稳定配体
1°, 2°, …	一级,二级, …
A	缔合取代(4. 4 节)
acac	乙酰丙酮
AO	原子轨道
atm	大气压, $1 \text{ atm} = 1.01325 \times 10^5 \text{ Pa}$
bipy	2,2'-联吡啶
Bu	丁基
cata	催化剂
CIDNP	化学诱导动态核极化(6. 3 节)
CN	配位数
cod	1,5-环辛二烯
coe	环辛烯
Cot	环辛四烯
Cp, Cp*	$\text{C}_5\text{H}_5, \text{C}_5\text{Me}_5$
Cy	环己烷
δ	部分电荷, 化学位移(NMR)
Δ	晶体场分裂能(1. 4 节)
D	解离取代机理(4. 3 节)
d_σ, d_π	σ 受电子和 π 授电子金属轨道(1. 4 节)
diars	$\text{Me}_2\text{AsCH}_2\text{CH}_2\text{AsMe}_2$
dpe 或 dppe	$\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2$
DMF	N,N -二甲基甲酰胺
dmg	丁二酮肟
dmpe	$\text{Me}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PMe}_2$
DMSO	二甲基亚砜
d^n	电子构型(1. 4 节)
η	π 键配体的齿合度 (2. 1 节)
E, E ⁺	泛指亲电试剂, 如 H^+

e	电子,如 18e 规则
e. e.	对映体过量(9.2 节)
en	$\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$
eq	当量
Et	乙基
EPR	电子顺磁共振
eu	熵的单位
Fp	$(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{Fe}$
fac	面式(立体化学)
Hal	卤素
HBpz ₃	三吡唑基硼
HOMO	最高占有轨道
I	核自旋
IPR	同位素共振微扰(10.8 节)
IR	红外
κ	σ 键配体的齿合度(2.1 节)
L	泛指配体,特指 2e 配体(L 型配体成键模式在 2.1 节中有讨论)
L_nM	泛指配位有 n 个配体的金属碎片
Lin 或 lin	线形
LUMO	最低空轨道
μ	桥联(1.1 节)
m^-	间位
Me	甲基
mer	经式(立体化学)
m_r	约化质量
MO	分子轨道
ν	频率
nbd	降冰片二烯
NMR	核磁共振(10.2~10.8 节)
NOE	核磁 Overhauser 效应(10.7 节)
Np	新戊基
Nu, Nu^-	泛指亲核试剂,如 H^-
o^-	邻位
OAc	乙酸根

OS	氧化态(2.4节)
p-	对位
Ph	苯基
py	吡啶
solv	溶剂
T_1	自旋晶格弛豫时间
thf	四氢呋喃
triphos	$\text{MeC}(\text{CH}_2\text{PPh}_2)_3$
TBP 或 trig. bipy	三角双锥(表2.6)
tmeda	$\text{Me}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NMe}_2$
TMS	三甲基硅基
TPP	三帽三棱柱体
X	泛指 1e 阴离子配体(2.1节)

目 录

《现代化学基础丛书》序

译者的话

缩写符号表

第1章 引言	1
1.1 为什么学习有机金属化学	1
1.2 配位化学	2
1.3 瓦尔纳配合物	2
1.3.1 立体化学	3
1.3.2 聚合效应	3
1.3.3 瓦尔纳配合物	4
1.4 反位效应	6
1.5 软配体对硬配体	7
1.6 晶体场理论	8
1.6.1 高自旋与低自旋	9
1.6.2 惰性配位和活性配位	10
1.6.3 姜-泰勒畸变	11
1.6.4 低自旋与高自旋配体(Low- versus High-Field Ligands)	12
1.6.5 奇数与偶数 d^n 电子构型(Odd versus Even d^n Configurations)	13
1.6.6 其他几何构型	13
1.6.7 等电子离子	14
1.7 配位场	14
1.8 反馈键理论	17
1.8.1 前线轨道理论	20
1.8.2 π 授电子配体	20
1.9 电中性	21
1.9.1 氧化态趋势	21
1.9.2 周期性趋规律	21
1.10 配体的类型	22
1.10.1 两可配体	24
1.10.2 观众配体与演员配体(Spectator versus Actor Ligands)	26

1.10.3 有机金属化合物与配位化合物	27
参考文献	28
练习题	28
第2章 有机金属配合物的一般性质	30
2.1 18电子规则	30
2.1.1 离子模型与共价模型	31
2.1.2 常见配体的电子数和齿合度	32
2.1.3 零电子配体	35
2.2 18电子规则的局限	35
2.3 反应中的电子数	37
2.4 氧化态	38
2.4.1 形式氧化态	39
2.4.2 不确定的氧化态	39
2.4.3 价态	41
2.4.4 最大氧化态	41
2.4.5 净离子电荷(Net Ionic Charge)	41
2.5 配位数和几何结构	41
2.5.1 d^n 构型和几何结构	43
2.5.2 流变性和几何构型	44
2.5.3 空间效应和几何结构	44
2.5.4 非八面体配合物 18电子规则总结	44
2.6 配合效应	45
2.6.1 极化	46
2.6.2 游离的 ≠ 键合的	47
2.7 金属间的差异	47
2.8 超分子化学	49
参考文献	50
练习题	51
第3章 金属烷基化物、金属芳基化物、金属氢化物以及相关的 σ 键合物	53
3.1 过渡金属烷基化物和芳基化物	53
3.1.1 金属烷基化物作为稳定的碳负离子	53
3.1.2 β 消除	55
3.1.3 稳定的金属烷基化物	56
3.1.4 抓氢金属烷基化物	57
3.1.5 卤素消除	58

3.1.6 还原消除 ······	59
3.1.7 大取代基带来的动力学稳定性 ······	59
3.1.8 金属烷基化物的制备 ······	60
3.1.9 氧化加成 ······	61
3.1.10 插入反应 ······	62
3.1.11 桥烷基金属化合物及相关配体 ······	63
3.1.12 金属环化物 ······	64
3.1.13 η^1 和 η^2 -酰基或烯基金属配合物 ······	66
3.2 相关的 σ 键合配体 ······	66
3.2.1 第 14 族元素 ······	66
3.2.2 第 15~17 族元素 ······	66
3.3 金属氢化物 ······	68
3.3.1 表征 ······	69
3.3.2 合成 ······	69
3.3.3 反应 ······	70
3.3.4 桥联金属氢化物 ······	71
3.4 σ 配合物 ······	71
3.4.1 H ₂ 配合物和非经典氢化物 ······	72
3.4.2 表征 ······	73
3.4.3 二氢键 ······	73
3.4.4 抓氢物种 ······	74
3.4.5 其他 σ 配合物 ······	75
3.5 经典 σ 键配体的键强度 ······	75
参考文献 ······	78
练习题 ······	78
第 4 章 羰基配合物、膦配合物以及配体取代反应 ······	80
4.1 CO、RNC、CS 及 NO 的金属配合物 ······	80
4.1.1 CO 配合物的制备 ······	83
4.1.2 金属羰基配合物的反应 ······	84
4.1.3 桥羰基 ······	85
4.1.4 异腈 ······	86
4.1.5 硫代羰基(CS) ······	87
4.1.6 亚硝酰基 ······	87
4.1.7 氰基 ······	89
4.1.8 分子氮 ······	89

4.2 脲及其相关配体.....	89
4.2.1 结构与成键方式	90
4.2.2 Tolman 电子参数和圆锥角	91
4.2.3 咬角	93
4.2.4 计算处理的 Tolman 参数	93
4.2.5 氮杂环卡宾(NHCs)	93
4.3 配体的解离取代反应.....	94
4.3.1 动力学	94
4.3.2 解离取代反应的立体化学	95
4.3.3 反位效应	96
4.3.4 电子和空间效应	97
4.4 缔合取代反应.....	98
4.4.1 动力学	98
4.4.2 反位效应的缘由	98
4.4.3 溶剂参与	99
4.4.4 配体的重排	100
4.5 取代中的氧化还原效应、I 机理和重排	101
4.5.1 17 e 和 19 e 物种	101
4.5.2 互换机理	102
4.5.3 配位不饱和物种的重排	102
4.6 光化学取代	104
4.6.1 羰基	104
4.6.2 其他光化学反应	105
4.7 取代反应的空间和溶剂效应	106
4.7.1 溶剂及弱配位能力的配体	106
4.7.2 “非配位”阴离子	107
参考文献.....	108
练习题.....	109
第 5 章 π 键合配体配合物	111
5.1 烯烃和炔烃配合物	111
5.1.1 合成	113
5.1.2 反应	114
5.1.3 炔烃配合物	115
5.2 烯丙基配合物	116
5.2.1 合成	117

5.2.2 反应	118
5.2.3 其他配体	119
5.3 二烯配合物	120
5.3.1 环丁二烯配合物	122
5.3.2 其他配体	123
5.4 环戊二烯基配合物	123
5.4.1 弯曲茂金属	127
5.4.2 合成	128
5.4.3 Cp 的类似配体	130
5.5 芳烃和其他脂环族配体	130
5.5.1 合成	131
5.5.2 其他芳烃配体	132
5.5.3 η^1 配体	132
5.5.4 η^5 配体	133
5.5.5 碳氟化合物	134
5.6 金属环化物和等瓣置换	135
5.7 多烯和多烯基配合物的稳定性	136
参考文献	137
练习题	138
第6章 氧化加成与还原消除反应	139
6.1 协同加成	141
6.2 S _N 2 反应	144
6.3 自由基机理	145
6.4 离子机理	147
6.5 还原消除	149
6.5.1 八面体配合物	150
6.5.2 其他配合物	151
6.5.3 双核还原消除反应	153
6.6 σ 键复分解反应	154
6.7 氧化偶联和还原断裂	155
参考文献	157
练习题	158
第7章 插入和消除	160
7.1 涉及 CO 的反应	161
7.1.1 提高插入反应速率	163

7.1.2 表观插入	164
7.1.3 双插入	165
7.1.4 异腈	166
7.2 烯烃的插入	166
7.2.1 M—R 与 M—H 插入的对比	169
7.2.2 二烯	171
7.2.3 CO/烯烃的交替插入	172
7.3 其他插入反应	172
7.4 α 、 β 、 γ 和 δ 消除	173
7.4.1 β 消除	173
7.4.2 α 消除	174
7.4.3 其他类型的消除反应	175
参考文献	176
练习题	177
第 8 章 亲核、亲电加成和攫取反应	179
8.1 对 CO 的亲核加成	181
8.2 对多烯和多烯基的亲核加成	183
8.2.1 Davies-Green-Mingos 规则	184
8.2.2 Wacker 过程	187
8.3 金属氢化物、烷烃和酰化物的亲核攫取	190
8.3.1 金属氢化物	190
8.3.2 金属烷烃和金属酰化物	190
8.4 亲电加成	191
8.4.1 对金属的加成	191
8.4.2 对 M—L 键的加成	192
8.4.3 对配体的加成	192
8.5 烷基的亲电攫取	194
8.6 单电子转移途径	196
8.7 带有金属配合物的有机自由基的反应	197
参考文献	199
练习题	199
第 9 章 均相催化	202
9.1 烯烃的异构化	205
9.1.1 烷基机理	206
9.1.2 烯丙基机理	207

9.2 烯烃的加氢反应	207
9.2.1 氧化加成	207
9.2.2 诱导效应	210
9.2.3 不对称催化	211
9.2.4 反应动力学竞争	214
9.2.5 可逆性	214
9.2.6 手性中毒	215
9.2.7 H ₂ 异裂活化	215
9.2.8 H ₂ 均裂活化	216
9.2.9 芳烃加氢	217
9.2.10 转移加氢	218
9.2.11 醇活化	218
9.3 烯烃的氢甲酰化	219
9.4 丁二烯的氢氰化反应	221
9.5 烯烃的氢硅烷化和硼氢化反应	224
9.5.1 氢硅烷化反应	224
9.5.2 硼氢化反应	225
9.6 偶联反应	226
9.7 有机金属的“氧化酶”反应	228
9.8 表面和固载的有机金属催化剂	229
9.8.1 表面有机金属化学	229
9.8.2 聚合物固载有机金属化物	230
9.8.3 均相/多相催化不确定性	231
参考文献	231
练习题	233
第 10 章 有机金属化学中的物理方法	235
10.1 分离	235
10.2 ¹ H NMR 谱	235
10.2.1 形式偶合	236
10.2.2 非对映异位	237
10.2.3 化学位移	239
10.2.4 顺磁性化合物	239
10.3 ¹³ C NMR 谱	240
10.4 ³¹ P NMR 谱	241
10.5 动态核磁共振	243

10.5.1 流变速率	243
10.5.2 流变机理	245
10.6 自旋饱和转移	246
10.7 T_1 和 NOE	247
10.7.1 T_1 和氢分子的配合物	249
10.7.2 仲氢诱导核极化(PHIP)	249
10.7.3 NOE	250
10.8 同位素共振微扰	250
10.9 红外光谱	253
10.9.1 羰基化合物	253
10.9.2 其他配体	255
10.9.3 利用同位素识别谱带	255
10.9.4 拉曼光谱	255
10.10 晶体学	255
10.10.1 方法的局限性	256
10.10.2 结果解释	257
10.11 其他方法	257
10.11.1 顺磁性金属有机配合物	257
10.11.2 挥发性物种	258
10.11.3 计算方法	259
10.11.4 单分子成像	260
10.11.5 解释结果	260
参考文献	260
练习题	262
第 11 章 金属配体多重键	264
11.1 卡宾	264
11.1.1 Fischer 卡宾和 Schrock 卡宾	264
11.1.2 Fischer 卡宾	267
11.1.3 Schrock 卡宾	272
11.1.4 介于 Fischer 和 Schrock 卡宾之间的中间体	276
11.1.5 硼配合物	277
11.1.6 联烯	277
11.2 卡拜	278
11.2.1 合成	278
11.2.2 结构和谱图	279