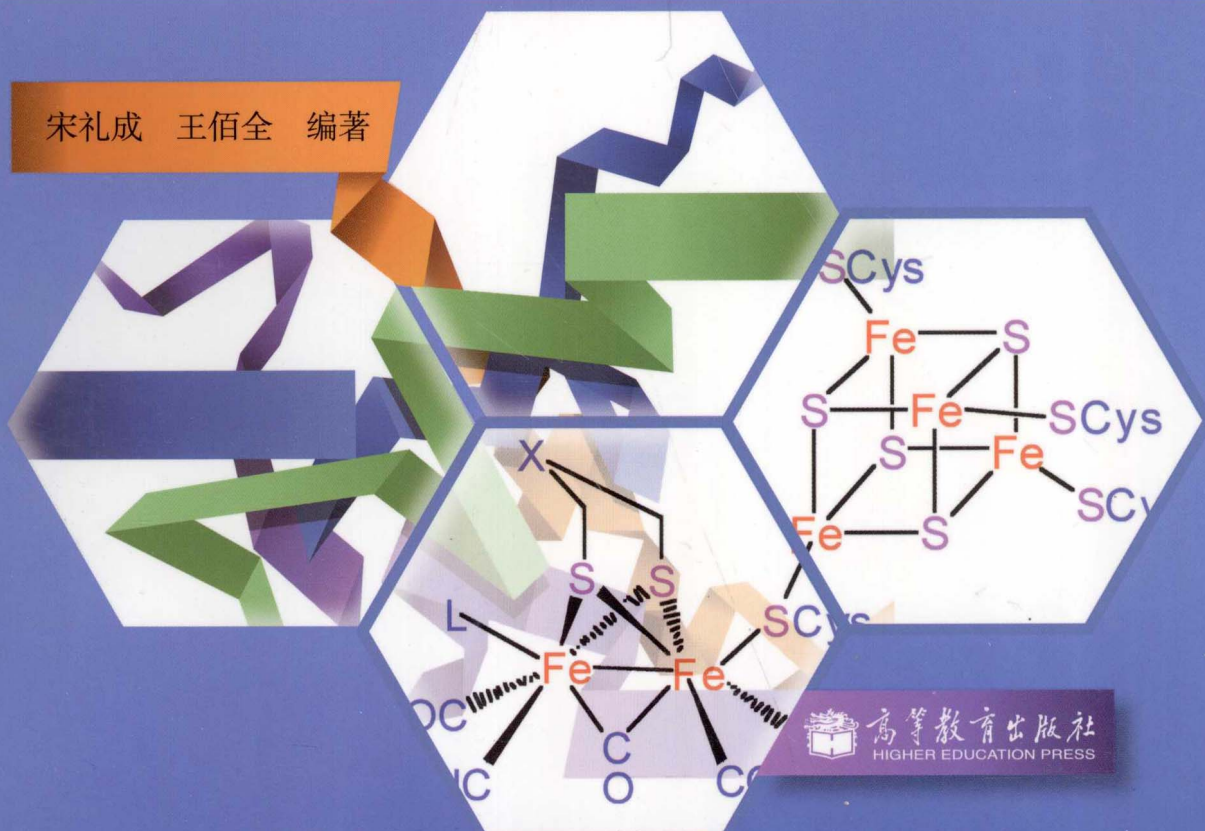


金属有机化学原理及应用

Principles and Applications of Organometallic Chemistry

宋礼成 王佰全 编著



高等教育出版社
HIGHER EDUCATION PRESS

JINSHU YOUJI HUAXUE YUANLI JI YINGYONG

金属有机化学原理及应用

Principles and Applications
of Organometallic Chemistry

宋礼成 王佰全 编著

 高等教育出版社·北京
HIGHER EDUCATION PRESS BEIJING

内容简介

本书系统地介绍了金属有机化学的基本原理和金属有机化合物的合成、结构、反应、性能及应用。全书包括四大部分,共17章。第一部分绪论包括第1章和第2章,概括地介绍了金属有机化学的发展史、研究对象、研究内容、基本反应、常见合成方法以及某些重要概念、规则和理论,如18电子规则、分子轨道理论和配体场理论。第二部分包括第3章至第8章,是主族金属有机化学部分。第三部分包括第9章至第14章,是过渡金属有机化学部分。这两部分对具有代表性的主族金属和过渡金属有机化合物进行了系统深入的讨论,尤其是在过渡金属有机化学部分不仅对d区过渡金属而且对f区过渡金属也进行了系统深入的讨论。第四部分包括金属原子簇化合物、金属有机催化和生物金属有机化学三个专章,它们是当前金属有机化学中非常活跃的三个重要研究领域。本书内容丰富新颖、结构合理、叙述简洁规范、系统性强,并附有大量参考文献。

本书可作为高等学校相关专业高年级学生和研究生课程的教材,亦可供从事研究和生产的有关专业人员参考。

图书在版编目(CIP)数据

金属有机化学原理及应用 / 宋礼成, 王佰全编著.

— 北京: 高等教育出版社, 2012.10

ISBN 978-7-04-035161-3

I. ①金… II. ①宋… ②王… III. ①金属有机化学—研究生—教材 IV. ①O62

中国版本图书馆CIP数据核字(2012)第184356号

策划编辑 殷 英 责任编辑 岳延陆 封面设计 李卫青 版式设计 马敬茹
插图绘制 尹 莉 责任校对 陈旭颖 责任印制 朱学忠

出版发行	高等教育出版社	咨询电话	400-810-0598
社 址	北京市西城区德外大街4号	网 址	http://www.hep.edu.cn
邮政编码	100120		http://www.hep.com.cn
印 刷	涿州市星河印刷有限公司	网上订购	http://www.landraco.com
开 本	787mm×1092mm 1/16		http://www.landraco.com.cn
印 张	41.75	版 次	2012年10月第1版
字 数	1030千字	印 次	2012年10月第1次印刷
购书热线	010-58581118	定 价	74.00元

本书如有缺页、倒页、脱页等质量问题,请到所购图书销售部门联系调换

版权所有 侵权必究

物料号 35161-00

前 言

众所周知,金属有机化合物是一类含金属-碳键的化合物,而金属有机化学是研究这类化合物的合成、结构、反应、性能及应用的一门学科。从金属有机化学的发展史可以看到,金属有机化学既是一门古老的学科也是一门后起的新兴学科。说它是一门古老的学科是指作为金属有机化学一部分的主族金属有机化学而言,这是因为第一例主族金属有机化合物四甲基二肼早在1760年就已合成,其后锌、汞、铅、铝、硅、镁等主族金属有机化合物的化学相继得到了迅速的发展。说它是一门新兴学科主要是指作为金属有机化学另一部分的过渡金属有机化学而言,这是因为虽然第一例过渡金属有机化合物 Zeise 盐早在1827年就已合成,但随后却经历了一段漫长的停滞期,直到20世纪50年代人们意外地合成二茂铁之后,过渡金属化学才开始蓬勃地发展起来。近年来金属有机化学的发展有两个主要特征,一个是在主族金属和d区过渡金属有机化学保持继续发展的同时,f区过渡金属的有机化学获得了突飞猛进的发展。另一个是金属有机化学的发展与生命科学、材料科学、能源及环境科学相互交叉、相互渗透从而形成了诸如生物金属有机化学和金属有机催化等专门研究领域。考虑到金属有机化学发展的现状以及我国许多高等院校和科研单位急需一本既系统又能比较全面地反映这一现状的金属有机化学新教材,我们应高等教育出版社的邀请编写了这本《金属有机化学原理及应用》,希望这本书能满足当前高等院校金属有机化学教学工作的需要。此外,它也可作为有关科研人员进修和从事科研工作的参考书。

本书包括绪论、主族金属有机化学、过渡金属有机化学及金属有机化学专题四部分,共17章。绪论包括第1章和第2章。第1章概括地介绍了金属有机化学的发展史、研究对象和内容,金属有机化合物的定义、命名和分类,以及与学习主族和过渡金属有机化学有关的基本概念、常见术语及八隅律和18电子规则。第2章概括地介绍了金属有机化合物的一些基本反应(或称基元反应)及常见的合成方法,也介绍了金属有机化合物的主要键型和代表性结构,以及形成这些类型的价键和结构所基于的分子轨道理论和配体场理论。绪论在这里起着统领全书的作用,为进一步系统深入地学习金属有机化学的基本原理及应用奠定了必要的基础。第3章至第8章是主族金属有机化学部分,这部分是按金属所在周期表中的族分章,也就是说把处于同一族内的金属有机化合物放在同一章内,然后按金属的种类以及与金属相连的配体选取代表性化合物依次介绍。这样既有利于反映主族金属所在的族对化合物的合成、结构和性质所产生的共性影响,也有利于比较各种金属和配体对其化合物的不同影响。第9章至第14章是过渡金属有机化学部分,在这一部分内从第9章至第13章介绍的是d区过渡金属有机化学。考虑到d区过渡金属有机化合物中的配体对它们的合成方法、结构和性质的影响远比主族金属有机化合物的配体对其影响大得多,因此这几章是按配体的类型分章,即把结构和性质相近的几种配体的金属有机化合物放在同一章中进行介绍。然后再分别对含某一配体的典型金属有机化合物进行讨论。鉴于d区过渡金属钪和钇与处于f区的镧系金属(两者合称稀土金属)和锕系金属都在周期表第3族内,而且这些金属所处的族像主族金属一样对决定其化合物的结构和性质起关键作用,因此将稀

II 前言

上和铜系金属有机化合物放在同一章即第 14 章中作介绍。这样的编排同样也有利于反映它们的共性和显现它们的特性,从而有利于学习和掌握这部分内容。第 15 章至第 17 章为第四部分,分别介绍了三类金属有机化学专题,它们是金属原子簇化合物、金属有机催化和生物金属有机化学。这三个专题既涉及主族金属有机化学又涉及过渡金属有机化学,它们是综合性的并与生命科学、材料科学、能源和环境科学密切相关。

本书在编写过程中特别注重金属有机化学的系统性、整体性、实用性和先进性。例如,本书除了与普遍使用的金属有机化学教科书一样既包括主族金属有机化学也包括 d 区过渡金属有机化学之外,还增设了涉及 f 区过渡金属的一个专章即第 14 章稀土及铜系金属有机化合物,也增设了处于金属有机化学前沿研究领域的三个专题。此外本书自始至终注重理论的指导作用,例如用分子轨道理论阐明二茂铁和二苯铬的结构和性质,以及用等瓣相似原理阐明和预示金属原子簇化合物的结构和性质。本书也注重把化合物的合成方法、反应、结构和性能的介绍与典型实例有机地结合起来。本书每章都援引了部分原始论文、评论和专著,供读者开阔视野和深入学习之用。

我们在编写本书 3 年多的过程中,得到了高等教育出版社策划编辑殷英、责任编辑岳延陆以及曹瑛所给予的关心和帮助,感谢他们对本书顺利出版所做的大量工作;也感谢我们研究组的教师和研究生,他们曾为本书撰写检索了大量过去和最新的化学文献,并阅读和校对了本书初稿。本书承蒙中国科学院院士吴养洁教授审阅并提出了宝贵意见,对此我们表示诚挚的谢意。由于金属有机化学发展十分迅速而内容又极其丰富,加之我们能力所限,书中难免会有这样或那样的缺点和错误,敬请读者批评指正。

中国科学院院士 南开大学教授 宋礼成
南开大学教授 王佰全

2012 年 3 月

目 录

第一部分 绪 论

第 1 章 金属有机化合物的历史、定义、 分类及相关术语和概念	3	2.1.5 分子重排	27
1.1 金属有机化学发展史	3	2.1.6 金属化反应	28
1.2 金属有机化合物的定义和分类	7	2.1.7 反金属化反应	29
1.2.1 定义	7	2.2 金属有机化合物的合成方法	29
1.2.2 分类	8	2.2.1 直接合成法	29
1.3 金属有机化合物中心原子及 配体的属性	9	2.2.2 金属化法	31
1.3.1 配体属性	10	2.2.3 金属-金属交换法	31
1.3.2 中心金属原子的属性	13	2.2.4 金属-卤素交换法	32
1.4 八隅律及 18 电子规则	14	2.2.5 基于对不饱和和底物加成的合成法	33
1.4.1 八隅律	14	2.2.6 基于不饱和和底物取代的合成法	33
1.4.2 18 电子规则	16	2.3 金属有机化合物的价键及结构	34
参考文献	18	2.3.1 σ 共价键化合物	35
第 2 章 金属有机化合物的反应、合成 方法、价键、结构及相关原理	21	2.3.2 π 共价键化合物	37
2.1 金属有机化合物的反应	21	2.4 分子轨道理论及其应用	39
2.1.1 配位与解离	21	2.4.1 羰基金属配合物的价键与结构	39
2.1.2 氧化加成与还原消除	22	2.4.2 π -烯烃配合物的价键与结构	40
2.1.3 插入与去插入	24	2.5 配体场理论及应用	41
2.1.4 配体官能化	26	2.5.1 八面体配合物	41
		2.5.2 其他几何构型的配合物	45
		参考文献	49

第二部分 主族金属有机化学

第 3 章 碱金属有机化合物	55	3.2.2 钠、钾有机化合物的价键及结构	79
3.1 锂有机化合物	55	3.2.3 钠、钾有机化合物的性质和反应	82
3.1.1 锂有机化合物的制备	56	3.3 铷、铯有机化合物	87
3.1.2 锂有机化合物的组成及结构	59	3.3.1 铷、铯有机化合物的制备	88
3.1.3 锂有机化合物的性质和反应	61	3.3.2 铷、铯有机化合物的价键和结构	88
3.1.4 锂有机化合物的分析	73	3.3.3 铷、铯有机化合物的性质及反应	90
3.2 钠、钾有机化合物	74	参考文献	91
3.2.1 钠、钾有机化合物的制备	75		

II 目录

第4章 碱土金属有机化合物	95	6.1.5 有机硅卡宾、硅自由基和 硅正离子	176
4.1 铍有机化合物	96	6.1.6 有机硅卤化物	179
4.1.1 二烷基铍	96	6.1.7 有机硅氧烷	181
4.1.2 有机铍杂环化合物	99	6.1.8 有机硅氢化物	182
4.1.3 有机铍氢化物	100	6.2 锆有机化合物	184
4.1.4 有机铍硼氢化物	100	6.2.1 四烷基锆及锆杂碳环化合物	184
4.1.5 环戊二烯基铍	102	6.2.2 有机多锆烷	185
4.2 镁有机化合物	104	6.2.3 有机锆烯和锆炔化合物	186
4.2.1 格氏试剂	104	6.2.4 有机锆卡宾、锆自由基和 锆阳离子	188
4.2.2 双格氏试剂	112	6.2.5 有机锆卤化物、氧化物和氢化物	189
4.2.3 二烷基镁	114	6.3 锡有机化合物	190
4.2.4 含杂原子的镁有机化合物	116	6.3.1 四烷基锡及锡杂碳环化合物	190
4.2.5 环戊二烯基镁及其取代衍生物	117	6.3.2 有机多锡烷	191
4.3 钙、锶、钡有机化合物	119	6.3.3 有机锡烯和锡炔化合物	192
4.3.1 烷基金属卤化物	119	6.3.4 有机锡卡宾、锡自由基和 锡阳离子	195
4.3.2 二烷基金属	121	6.3.5 有机锡卤化物、氧化物和氢化物	196
4.3.3 含环戊二烯基配体的钙、锶、 钡衍生物	122	6.4 铅有机化合物	198
4.3.4 异金属盐型配合物	123	6.4.1 四烷基铅	198
参考文献	124	6.4.2 含 Pb—Pb 键的有机化合物	199
第5章 硼族金属有机化合物	129	6.4.3 有机铅卡宾	200
5.1 硼有机化合物	129	6.4.4 有机铅卤化物、氧化物和氢化物	201
5.1.1 烷基硼	130	参考文献	202
5.1.2 硼杂碳环化合物	136	第7章 氮族金属有机化合物	206
5.1.3 碳硼烷及其衍生物	139	7.1 砷有机化合物	207
5.2 铝有机化合物	141	7.1.1 烷基砷	207
5.2.1 烷基铝	142	7.1.2 不饱和和含砷有机化合物	209
5.2.2 含 Al—Al 键的有机化合物	148	7.1.3 砷叶立德	213
5.3 镓、铟、铊有机化合物	149	7.1.4 有机砷卤化物	216
5.3.1 三价的烷基镓、铟、铊化合物	150	7.1.5 有机砷氢化物	218
5.3.2 一价的烷基铟和烷基铊化合物	156	7.1.6 含 As—As 键的有机化合物	219
5.3.3 含 M—M 键的镓、铟、铊有机 化合物	157	7.2 锑有机化合物	221
参考文献	161	7.2.1 烷基锑	221
第6章 碳族金属有机化合物	165	7.2.2 不饱和和含锑有机化合物	224
6.1 硅有机化合物	165	7.2.3 锑叶立德	226
6.1.1 四烷基硅	166	7.2.4 有机锑卤化物	226
6.1.2 硅杂碳环化合物	168	7.2.5 有机锑氢化物	228
6.1.3 有机多硅烷	171	7.2.6 含 Sb—Sb 键的有机化合物	229
6.1.4 有机硅烯和硅炔化合物	171	7.3 铋有机化合物	230

7.3.1 烃基铋	230	8.1.4 碘甲基碘化铋和有机铋酸盐	252
7.3.2 不饱和含铋有机化合物	232	8.1.5 有机铋化合物的应用	253
7.3.3 铋叶立德	233	8.2 铋有机化合物	255
7.3.4 有机铋卤化物	234	8.2.1 烃基卤化铋和二烷基铋	255
7.3.5 有机铋氢化物	236	8.2.2 环戊二烯基铋化合物	257
7.3.6 含 Bi—Bi 键的有机化合物	237	8.2.3 一价铋有机化合物	258
参考文献	238	8.3 汞有机化合物	258
第 8 章 铋、镉、汞有机化合物	242	8.3.1 烃基汞盐	258
8.1 铋有机化合物	243	8.3.2 二烷基汞	263
8.1.1 二烷基铋	243	8.3.3 一价汞有机化合物	268
8.1.2 烃基卤化铋	246	8.3.4 有机汞化合物的应用	268
8.1.3 环戊二烯基铋	249	参考文献	270

第三部分 过渡金属有机化学

第 9 章 σ -烃基、 σ -酰基过渡金属 化合物及过渡金属氢化物	277	10.1 羰基金属的价键、结构及表征	320
9.1 σ -烃基与 σ -酰基过渡金属 化合物的稳定性	277	10.2 全羰基金属配合物	323
9.1.1 热力学稳定性及影响因素	278	10.2.1 单核全羰基金属配合物	323
9.1.2 动力学稳定性及影响因素	278	10.2.2 双核及多核全羰基金属配合物	326
9.2 σ -烃基金属	282	10.3 混合配体型羰基金属配合物	329
9.2.1 σ -烷基金属	282	10.3.1 四面体 Fe_2E_2 ($E=S, Se, Te$) 配合物	329
9.2.2 σ -芳基金属	285	10.3.2 蝶状 $Fe/E/\mu-CO$ ($E=S, Se, Te$) 配盐	334
9.2.3 σ -烯基金属	289	10.3.3 线状 Cr_2E ($E=S, Se$) 配合物	341
9.2.4 σ -炔基金属	290	10.3.4 蝶状 Fe_2P_2 配合物	345
9.2.5 σ -环戊二烯基和 σ -碳硼烷基 金属衍生物	292	10.4 硫羰基、硒羰基及碲羰基金属 配合物	346
9.2.6 过渡金属杂环化合物	294	10.5 异腈配合物	350
9.3 σ -酰基金属	299	10.6 亚硝基配合物	352
9.3.1 σ -甲酰基配合物	299	参考文献	355
9.3.2 σ -高酰基配合物	301	第 11 章 金属卡宾及卡拜	359
9.4 过渡金属氢化物	303	11.1 金属卡宾	359
9.4.1 过渡金属氢化物的分类和结构 表征	304	11.1.1 分类、结构、价键和反应方式	360
9.4.2 过渡金属氢化物的合成	306	11.1.2 金属卡宾的合成	362
9.4.3 过渡金属氢化物的性质和反应	308	11.1.3 金属卡宾的反应	367
9.5 非经典过渡金属氢化物	313	11.2 金属卡拜	377
参考文献	316	11.2.1 金属卡拜的结构特征	377
第 10 章 羰基金属及相关配合物	320	11.2.2 金属卡拜的合成	378
		11.2.3 金属卡拜的性质	382

IV 目录

11.3 桥卡宾和桥卡拜金属化合物	388	13.2 π -环戊二烯基过渡金属有机化合物	455
11.3.1 桥卡宾金属化合物	388	13.2.1 平行夹心式二茂金属化合物	456
11.3.2 桥卡拜金属化合物	391	13.2.2 弯曲夹心式二茂金属化合物	464
参考文献	393	13.2.3 单茂金属化合物	467
第12章 π -烯炔、 π -炔烃及 π -芳炔过渡金属有机化合物	397	13.3 π -杂环戊二烯基过渡金属有机化合物	470
12.1 π -烯炔过渡金属有机化合物	397	13.3.1 含第15族元素的 π -杂环戊二烯基金属化合物	470
12.1.1 π -烯炔过渡金属有机化合物的种类、键型与结构	397	13.3.2 π -硅或锗杂环戊二烯基金属化合物	473
12.1.2 π -烯炔过渡金属有机化合物的制备	401	13.3.3 π -硼杂环戊二烯基金属化合物	474
12.1.3 π -烯炔过渡金属有机化合物的性质	404	参考文献	475
12.2 π -炔烃过渡金属有机化合物	411	第14章 稀土及钢系金属有机化合物	479
12.2.1 π -炔烃过渡金属有机化合物的结构	411	14.1 稀土金属有机化学概述	480
12.2.2 π -炔烃过渡金属有机化合物的制备	413	14.2 含 π -环戊二烯基配体的稀土金属有机化合物	481
12.2.3 π -炔烃过渡金属有机化合物的性质	415	14.2.1 三价和二价稀土金属配合物的制备	482
12.3 π -芳炔过渡金属有机化合物	420	14.2.2 三价和二价稀土金属配合物的反应	485
12.3.1 二(π -芳炔)过渡金属有机化合物	420	14.3 不含 π -环戊二烯基配体的稀土金属有机化合物	490
12.3.2 单(π -芳炔)过渡金属有机化合物	428	14.3.1 σ -炔基稀土配合物	490
参考文献	438	14.3.2 π -烯丙基稀土配合物	493
第13章 π -烯丙基、 π -环戊二烯基及 π -杂环戊二烯基过渡金属有机化合物	442	14.3.3 π -芳炔稀土配合物	496
13.1 π -烯丙基过渡金属有机化合物	442	14.3.4 π -环辛四烯稀土配合物	498
13.1.1 成键与结构	442	14.4 钢系金属有机化学概述	502
13.1.2 制备方法	444	14.5 含 π -环戊二烯基配体的钢系金属有机化合物	503
13.1.3 π -烯丙基钯配合物	446	14.6 不含 π -环戊二烯基配体的钢系金属有机化合物	507
13.1.4 π -烯丙基镍配合物	451	参考文献	510

第四部分 金属有机化学专题

第15章 金属原子簇化合物	517	15.1.1 分子碎片及其几何形态	518
15.1 等瓣相似原理	518	15.1.2 分子碎片及其前线轨道	519

15.1.3 等瓣相似性	520	16.5.2 费歇尔-托普士反应	564
15.2 骨架成键电子对理论	523	16.6 烯烃的氢氰化反应	566
15.3 双核金属簇合物	527	16.7 烯烃和炔烃的复分解反应	568
15.3.1 金属键的分类及判断方法	527	16.7.1 烯烃复分解反应	568
15.3.2 含金属四键的双核簇合物	528	16.7.2 炔烃复分解反应	572
15.3.3 含金属三键的双核簇合物	531	16.7.3 烯-炔复分解反应	573
15.3.4 含金属双键的双核簇合物	533	16.8 偶联反应	574
15.3.5 含金属单键的双核簇合物	535	16.8.1 Heck 反应	574
15.4 三核金属簇合物	535	16.8.2 Suzuki 反应	577
15.4.1 含非金属元素的过渡金属三核 簇合物	535	16.8.3 Negishi 反应	580
15.4.2 含主族金属的线形三金属 簇合物	539	16.8.4 Stille 反应	582
15.5 四核金属簇合物	540	16.8.5 Sonogashira 反应	586
15.6 五核以上金属簇合物	543	16.9 芳烃的胺化反应	588
15.6.1 羰基钼簇合物	543	16.10 烯烃双键异构化	590
15.6.2 嵌入非金属元素的金属簇合物	544	参考文献	592
15.7 富勒烯金属簇合物	547	第 17 章 生物金属有机化学	596
参考文献	551	17.1 氢化酶	596
第 16 章 金属有机催化	555	17.1.1 [FeFe]氢化酶	597
16.1 烯烃的均相催化氢化	555	17.1.2 [NiFe]氢化酶	608
16.1.1 金属单氢化物催化剂	555	17.1.3 [Fe]氢化酶	613
16.1.2 Wilkinson 催化剂	556	17.2 固氮酶及分子氮配合物	616
16.1.3 阳离子催化剂及不对称氢化	557	17.2.1 固氮酶	617
16.2 氢甲酰化反应	559	17.2.2 分子氮配合物	618
16.3 甲醇羰基化反应	562	17.3 维生素 B ₁₂	621
16.4 瑞普羰基化反应	563	17.4 生物甲基化和去甲基化	624
16.5 水-气转化和费歇尔-托普士 反应	563	17.5 金属有机药物	626
16.5.1 水-气转化反应	564	17.5.1 抗癌金属有机药物	627
		17.5.2 抗疟疾的金属有机药物	628
		17.5.3 金属有机放射性药物	629
		参考文献	630
常见略语表	635		
索引	637		

Principles

Applications

第一部分

绪 论

第 1 章

金属有机化合物的历史、定义、分类及 相关术语和概念

金属有机化学是研究金属有机化合物的合成、结构、反应、性能及应用的一门学科,它交跨于无机化学和有机化学之间,并与能源、材料、环境和生命科学密切相关。近几十年来,金属有机化学以它前所未有的速度迅猛发展,见证这一高速发展的实例不胜枚举。例如,1963年为适应金属有机化学论文骤增的需求而创刊了专门登载金属有机化学论文的期刊 *Journal of Organometallic Chemistry*。随后,美国化学会于1982年又创刊了一种专门登载金属有机化学领域论文的期刊 *Organometallics*。1960年出版的 Coates 编写的教科书《金属有机化合物》(*Organometallic Compounds*)只有 300 多页^[1],而1982年出版的《金属有机化学大全》(*Comprehensive Organometallic Chemistry*)是包括 9 卷 8000 多页的巨著,而且于1995年和2007年连续两次出版了它的补编,共 27 卷^[2~4]。此外,自1963年至今已有 20 位金属有机化学家获诺贝尔化学奖,而在这之前只有 Grignard 和 Sabatier 两人获奖。金属有机化学之所以获得如此快速的发展,不仅在于它所具有的重大科学意义,而且在于它对推动人类社会和经济发展所起的积极作用。

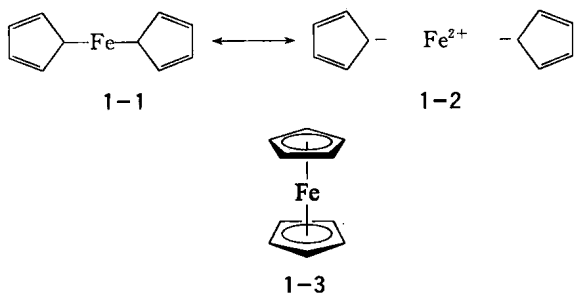
1.1 金属有机化学发展史

金属有机化合物的起源最早可追溯到 1760 年。这一年在法国巴黎军用药所研究隐形墨水的 Cadet 报道了他的意外发现,即当把含砷的钴矿石与醋酸钾一起加热时可生成一种具有恶臭

气味的发烟液体。这一液体当时被称为卡可基(cacodyl,源于希腊字,意为恶臭),后来经 Bunsen 研究确定,它含有四甲基二肿和氧化四甲基二肿等有机肿化合物^[5]。1827 年丹麦化学家 Zeise 制得第一个过渡金属有机化合物 $K[(C_2H_4)PtCl_3] \cdot H_2O$ ^[6~7]。当时人们无法理解现在称之为 Zeise 盐的这个化合物竟然是一种在通常条件下以气态存在的乙烯与金属铂相结合的化合物! 1849 年 Bunsen 的学生 Frankland 为验证有机自由基的存在而意外地合成了二乙基锌^[8~9]。尽管二乙基锌在空气中的可燃性使它在合成及应用时相当困难,但二乙基锌在格林雅试剂(Grignard reagent)发现之前是人们常用的一种烷基化试剂。伴随二乙基锌的发现,1852 年合成了首例有机汞化合物 $MeHgI$ ^[10], 1853 年合成四乙基铅^[11~12], 1859 年合成烷基碘化铝 R_nAlI_{3-n} ^[13], 1863 年合成烷基氯化硅 R_nSiCl_{4-n} ^[14~15], 1868 年合成首例羰基金属化合物 $[Pt(CO)Cl_2]_2$ ^[16], 以及 Mond 于 1890 年制得 $Ni(CO)_4$ ^[17] 并用它提炼金属镍。1899—1900 年 Barbier 的学生 Grignard 发现了后来以他的名字命名的 Grignard 试剂^[18~19], 并因这项成就与 Sabatier 分享了 1912 年的诺贝尔化学奖。Pope 于 1909 年通过甲基碘化镁与 $PtCl_4$ 反应合成了首例过渡金属与碳以 σ 键相结合的金属有机化合物 Me_3Pt ^[20], 而 Hein 于 1919 年通过苯基溴化镁与 $CrCl_3$ 反应制得了结构不明的多苯基铬化合物^[21]。令人意外的是 Hein 的多苯基铬化合物在它被合成 35 年之后由 Zeiss 和 Tsutsui 证明它实际上是一些含 η^6 -苯环的 π -芳烃铬夹心化合物^[22~24]。1922 年 Midgley 及其同事发现四乙基铅可用作汽油抗爆剂^[25], 这一发现使四乙基铅成为当时汽车时代进行最大规模工业生产的一种金属有机化合物。1925 年发现的 Fischer-Tropsch 法可用于合成汽油^[26~27], 但它的工业化被当时廉价石油的发现所抑制。近年来随着石油资源的日益枯竭, 人们又重新对这一方法的理论意义和实际应用产生了浓厚的研究兴趣。1928 年 Hieber 开始对羰基铁化合物进行系统的研究并于 1931 年合成首例过渡金属氢化物 $H_2Fe(CO)_4$ ^[28]。1938 年 Roelen 发现了氢甲酰化(hydroformylation)反应, 它是工业生产上真正可行的由烯烃、一氧化碳和氢气生产饱和醛的均相催化过程^[29~30]。这一年 Lucas 的学生 Winstein 合成了银-烯烃配合物^[31], 而 Reppe 及其学生开始对过渡金属催化的烯烃和炔烃反应进行系统的研究^[32]。1940 年美国化学家 Rochow 发现了由气相氯甲烷及 Si/Cu 合金粉末直接合成二甲基二氯硅烷及其他甲基氯硅烷的直接合成法(direct synthesis)^[15,33], 为大规模工业生产有机硅化合物奠定了坚实的基础。

20 世纪 50 年代最令人瞩目的重大发现是二茂铁及 Ziegler 烯烃聚合催化剂。二茂铁的发现金属有机化学的发展中具有里程碑意义, 它是在 1951—1952 年由美国 Pauson 和英国 Miller 两个研究组分别独立而意外发现的^[34~35]。Miller 是通过加热二聚环戊二烯和铁粉的方法制得二茂铁, 而 Pauson 是通过环戊二烯基溴化镁同 $FeCl_3$ 反应制得二茂铁。Pauson 曾用含 Fe—C σ 共价键及常规离子键的两个极限式 1-1 和 1-2 描述二茂铁的结构, 但 Wilkinson, Rosenblum, Whiting 和 Woodward 根据二茂铁的 IR 和 1H NMR 数据指出这一描述是错误的。他们提出二茂铁是由两个平行的环戊二烯基环将一个铁原子夹在中间所形成的一种夹心面包(sandwich)式结构的化合物, 这一结构如 1-3 所示很快被它的单晶 X 射线衍射分析所证实^[36]。与二茂铁的发现时隔只有 4 年, 德国化学家 Ziegler 发现了以他的名字命名的 Ziegler 催化剂^[37]。Ziegler 催化剂是一种由 $TiCl_4$ 和 Et_3Al 组成的混合物, 它可以催化乙烯聚合, 后来被大量地用于工业生产聚乙烯。这一事件可以作为金属有机化学如何从基础理论研究转化为工业大生产的一个范例。鉴于 Ziegler 催化剂的发现及其在聚烯烃生产上的大规模利用, 他与另一位在这一领域

作出杰出贡献的意大利化学家 Natta^[38] 共享了 1963 年的诺贝尔化学奖。



除二茂铁和 Ziegler 催化剂重大发现外,20 世纪 50 年代还有许多令人瞩目的新发现。例如,列在表 1-1 中的 π -烯烃金属价键理论^[39~40]、Wittig 反应^[41]、配物流变行为(fluxional behavior)^[42]、硼氢化反应^[43]和 Wacker 法^[44]等新发现。Wacker 法是由乙烯生产乙醛的工业方法,它与 Ziegler 的聚烯烃合成法一起对当时迅速发展的石油工业起到积极的推动作用。

表 1-1 金属有机化学发展大事记

年代	大事
1760	合成含 Me ₂ AsAsMe ₂ 的发烟液体(L. -C. Cadet)
1827	Zeise 盐 K[(C ₂ H ₄)PtCl ₃]·H ₂ O 的合成(W. C. Zeise)
1837—1843	Cadet 发烟液体组成及其结构的确定(R. W. Bunsen)
1849	二乙基锌的合成(E. Frankland)
1852	首例有机汞化合物的合成(E. Frankland)
1853	四乙基铅的合成(C. J. Löwig, M. E. Schweizer)
1859	首例有机铝化合物的合成(W. Hallwachs, A. Shafarik)
1863	首例有机硅化合物的合成(C. Friedel, J. M. Crafts)
1868	首例羰基金属 [Pt(CO)Cl ₂] ₂ 的合成(M. P. Schützenberger)
1869	D. I. Mendeleev 提出周期表
1890	Ni(CO) ₄ 的合成(L. Mond)
1899—1900	Grignard 试剂的发现(P. A. Barbier, V. Grignard)
1909	首例过渡金属 σ -烃基化合物的合成(W. J. Pope)
1912	V. Grignard 和 P. Sabatier 分享诺贝尔化学奖
1919	合成含苯环的 π -芳烃铬(F. Hein; M. Tsutsui, H. H. Zeiss 阐明结构, 1954)
1922	四乙基铅用作汽油抗爆剂(T. Midgley, T. A. Boyd)
1925	Fischer-Tropsch 法的发现
1931	首例过渡金属氢化物的合成(W. Hieber)
1938	钴催化氢甲酰化反应的发现(O. Roelen)
1938	银-烯烃配合物的合成(S. Winstein, H. J. Lucas)
1938—1945	Reppe 反应的发展(W. Reppe)
1940	直接法合成有机硅(E. G. Rochow)
1951—1952	二茂铁的发现(T. J. Kealy, P. J. Pauson; S. A. Miller, J. A. Tebboth, J. F. Tremaine)
1951	π -烯烃金属价键理论的提出(M. J. S. Dewar, J. Chatt, L. A. Duncanson, 1953)
1953	Wittig 反应的发现(G. Wittig)
1955	Ziegler 催化剂的发现(K. Ziegler)

年代	大事
1955	配合物流变行为的发现(G. Wilkinson, T. S. Piper)
1956	硼氢化反应的发现(H. C. Brown)
1957	硅氢化反应的发现(J. L. Speier)
1957	Wacker 法的发现(J. Smidt)
1958	丁二烯齐聚反应的发现(G. Wilke)
1961	Vaska 配合物 $\text{IrCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$ 的发现(L. Vaska)
1961	维生素 B_{12} 的 X 射线结构分析(D. C. Hodgkin)
1963	K. Ziegler 和 G. Natta 分享诺贝尔化学奖
1963	召开第一届国际金属有机化学会(Cincinnati, Ohio)
1963	金属有机化学期刊 <i>Journal of Organometallic Chemistry</i> 问世
1964	D. C. Hodgkin 获诺贝尔化学奖
1964	金属卡宾配合物的发现(E. O. Fischer)
1964	烯烃复分解反应的发现(R. L. Banks)
1965	环丁二烯三羰基铁的合成(R. Pettit)
1965	Wilkinson 催化剂 $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ 的发现(G. Wilkinson, R. S. Coffey)
1965	双氮配合物的发现(A. D. Allen, C. V. Senoff)
1968	首例 f 区元素环辛四烯夹心配合物 $(\text{C}_8\text{H}_8)_2\text{U}$ 的合成(A. Streitwieser Jr., U. Müller-Westerhoff)
1972	Heck 反应的发现(R. F. Heck)
1973	金属卡拜配合物的发现(E. O. Fischer)
1973	G. Wilkinson 和 E. O. Fischer 分享诺贝尔化学奖
1976	W. N. Lipscomb 获诺贝尔化学奖
1979	H. C. Brown 和 G. Wittig 分享诺贝尔化学奖
1981	R. Hoffmann 和 K. Fukui 分享诺贝尔化学奖
1981	首例 $\text{Si}=\text{Si}$ 双键化合物的合成(R. West)
1982	过渡金属活化烷烃 C—H 键(R. G. Bergman)
1982	金属有机化学期刊 <i>Organometallics</i> 问世
1983	H. Taube 获诺贝尔化学奖
1985	Kaminsky 催化剂的发现
1986	全甲基二茂硅 Cp^*_2Si 的合成(P. Jutzi)
1991	首例富勒烯过渡金属配合物 $(\eta^2-\text{C}_{60})\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2$ 的合成(P. J. Fagan)
1993	过渡金属活化 C—C 键(D. Milstein)
1994	二茂锂阴离子 $(\text{Cp}_2\text{Li})^-$ 的合成(S. Harder)
1998—1999	唯铁氢化酶 X 射线结构分析(J. W. Peters, 1998; J. C. Fontecilla-Camps, 1999)
2001	W. S. Knowles, R. Noyori, K. B. Sharpless 分享诺贝尔化学奖
2004	一价铰全甲基二茂化合物 $\text{Cp}^*\text{Zn}-\text{ZnCp}^*$ 的合成(E. Carmona)
2004	首例 $\text{Si}=\text{Si}$ 三键化合物的合成(A. Sekiguchi)
2005	Y. Chauvin, R. H. Grubbs, R. R. Schrock 分享诺贝尔化学奖
2010	R. F. Heck, E. Negishi, A. Suzuki 分享诺贝尔化学奖

20 世纪 60~70 年代是金属有机化学飞速发展的黄金时期。人们在 1963 年召开了第一届

国际金属有机化学会,并创立了金属有机化学专门期刊 Journal of Organometallic Chemistry,这标志着金属有机化学已经成为一个独立和重要的化学分支学科。在这一时期人们继续合成了许多具有重大理论意义和实际应用价值的金属有机化合物,例如 Vaska 配合物^[45]、金属卡宾和金属卡拜^[46~47]、Wilkinson 催化剂^[48]、双氮配合物^[49]和首例 f 区元素夹心配合物 $(C_8H_8)_2U$ ^[50~51]。此外,Hodgkin 于 1961 年用单晶 X 射线衍射法确证维生素 B₁₂ 辅酶是含有 Co—C 键的一个真正的天然金属有机化合物^[52],而 Pettit 于 1964 年通过合成环丁二烯三羰基铁发现反芳香性的环丁二烯可以与金属配位而得以稳定^[53]。1972 年 Heck 发现,在过渡金属催化剂的存在下反应物乙烯基上的氢原子可以被芳基和苄基卤化物的烃基所取代而生成相应的偶联产物。这类被称为 Heck 反应的 C—C 键偶联反应对过渡金属催化下的有机合成反应的发展有重要影响^[54~56]。

金属有机化学从 20 世纪 80 年代开始至今一直在继续快速地发展。它在这一时期内不仅解决了金属有机化学所遗留下的某些科学难题,而且开辟了它与生命科学、能源、环境和材料科学相互交叉相互渗透的一些新研究领域。例如,首例 Si=Si 双键及 Si≡Si 三键化合物的合成^[57~58]、全甲基二茂硅的合成^[59]、首例富勒烯金属有机化合物的合成^[60]、最轻最小的一种二茂金属衍生物二茂锂阴离子的合成^[61],以及 2004 年合成的一价锌全甲基二茂化合物 Cp*Zn—ZnCp*^[62]。值得提及的是 Bergman 于 1982 年率先开展了金属钷化合物活化烷烃 C—H 键的研究^[63],而 Milstein 于 1993 年率先开展了金属铈配合物活化 C—C 键的研究^[64]。这一时期内与生命科学和材料科学密切相关的重大成果中包括 1985 年新一代丙烯等规聚合催化剂二茂二氯锆/甲基铝氧烷(MAO)的发现^[65]以及 1998—1999 年唯铁氢化酶单晶结构的成功解析^[66~67]。

2001 年 Knowles, Noyori 和 Sharpless 因研究不对称催化反应的杰出成就而荣获诺贝尔化学奖, Chauvin, Grubbs 及 Schrock 因烯烃复分解反应的杰出成就获 2005 年诺贝尔化学奖,而 Heck, Negishi 及 Suzuki 因在交叉偶联反应研究领域所取得的杰出成就获 2010 年诺贝尔化学奖。关于金属有机化学发展的详细历史可进一步参见历史专著^[68~74]。

1.2 金属有机化合物的定义和分类

1.2.1 定义

金属有机化合物(organometallic compounds)是指含有直接金属—碳键(M—C)的一类有机化合物。按照这一定义,金属烷氧基化合物、烷硫基化合物、金属胺化物、磷化物以及羧酸盐不能称为金属有机化合物。这是因为它们不含直接金属—碳键,其金属原子是通过杂原子氧、硫、氮和磷与有机基团的碳原子间接相连。含乙酰丙酮阴离子配体的金属铂化合物 1-4 由于不含直接金属—碳键而不算金属有机化合物,属无机配合物。无机配合物通常以配位化学奠基人(A. Werner, 1913 年获诺贝尔化学奖)的名字称为 Werner 型配合物。据报道,Werner 型配合物可以转化为金属有机化合物^[75~77]。例如,Werner 型配合物 1-4 在吡啶的作用下可转化为含 Pt—C 键的金属有机化合物 1-5。尽管乙炔钙和氰化钠含直接金属—碳键,但不算金属有机化合物,它们是典型的无机化合物。此外按照长期所形成的传统,类金属(metalloid)硼、硅、砷与碳直接键