

“十三五”国家重点图书
经典化学高等教育译丛

过渡金属有机化学

(原著第六版)

THE ORGANOMETALLIC
CHEMISTRY OF THE
TRANSITION METALS
(6th Edition)

[美] Robert H. Crabtree 著 马海燕 译



华东理工大学出版社
EAST CHINA UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY PRESS

“十三五”国家重点图书
经典化学高等教育译丛

过渡金属有机化学

(原著第六版)

The Organometallic Chemistry of the
Transition Metals

(6th Edition)

[美] Robert H. Crabtree 著
马海燕 译



华东理工大学出版社
EAST CHINA UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY PRESS

· 上海 ·

图书在版编目(CIP)数据

过渡金属有机化学: 原著第六版/(美) 罗伯特·H. 克拉布特里(Robert H. Crabtree)著; 马海燕译. —
上海: 华东理工大学出版社, 2017. 9

(经典化学高等教育译丛)

书名原文: The Organometallic Chemistry of the
Transition Metals (6th Edition)

ISBN 978-7-5628-5111-0

I. ①过… II. ①罗… ②马… III. ①过渡金属化合物-金属有机化学 IV. ①0627

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2017)第 159951 号

原著 ISBN: 978-1-118-13807-6

Copyright © 2014 by John Wiley & Sons, Inc.

All Rights Reserved. This translation published under license.

著作权合同登记号: 图字 09-2014-855 号。

Copies of this book sold without a Wiley sticker on the cover are unauthorized and illegal.

策划编辑 / 周永斌

责任编辑 / 陈新征

装帧设计 / 方 雷 靳天宇

出版发行 / 华东理工大学出版社有限公司

地址: 上海市梅陇路 130 号, 200237

电话: 021-64250306

网址: www.ecustpress.cn

邮箱: zongbianban@ecustpress.cn

印 刷 / 江苏凤凰数码印务有限公司

开 本 / 710 mm × 1000 mm 1/16

印 张 / 28.25

字 数 / 552 千字

版 次 / 2017 年 9 月第 1 版

印 次 / 2017 年 9 月第 1 次

定 价 / 138.00 元

版权所有 侵权必究

译者前言

凡是学习过金属有机化学的学生或研究者都会将美国耶鲁大学 Robert. H. Crabtree 教授编写的《过渡金属有机化学》一书奉为经典,译者本人也不例外。该书自 1985 年出版以来,至今已陆续出版至第六版(2013 年)。译者本人保存了第四至第六版,通过对比可以发现该书涵盖的内容随着金属有机化学这一学科领域的发展有着较大的变迁,特别是在第六版中补充了许多新兴领域的内容,更加体现出当今金属有机化学的研究热点。可能限于篇幅,第六版在对一些经典内容的阐述方面略有删减,但并不影响对内容的理解。对于特别希望寻根究底的读者,建议可以参阅前几个版本。当然这仅仅是译者自己的理解。

译者在学生时代因缘际会系统性地上过三次不同深度的《金属有机化学》课程。进入高校任教以来,也一直教授《金属有机化学》这门课程。因此对 Robert. H. Crabtree 教授编写的《过渡金属有机化学》一书有着极深的感情,每每参阅,都会怀有些许膜拜的心情,感叹 Crabtree 教授对金属有机化学理论理解的深度。受邀进行该书第六版的翻译工作,难免诚惶诚恐,毕竟以往只是阅读英文原文,理解意思即可,而在真正的翻译中,不仅要很好地体现作者的原意,还要以通顺、符合中文语言习惯的方式进行表达,做到“信、达、雅”。考虑到本书的专业性,译者在翻译时,以准确表达意思为主,兼顾语句的变换。此外,Crabtree 教授有着比较鲜明的语言特色,断句较多,在翻译时也尽量体现。尽管如此,由于译者的理论水平和汉语功底有限,难免有翻译不当之处,敬请广大读者批评指正。

在本书的翻译过程中,参阅了华南理工大学江焕峰和祝诗发等教授对第五版的翻译(科学出版社),对译者有很大的帮助,在此向几位老师表示诚挚的谢意。本组的研究生参与了本书大部分章节的初译和部分校对工作,非常感

谢他们辛勤的付出。他们的具体贡献如下：杨漾(第 3 章)、胡建文(第 4 章)、周洁(第 5 章)、褚文蕾(第 6 章、附录和索引)、周海燕(第 7 章)、刘思思(第 8 章)、阚超(第 9 章)、郭建双(第 11 章)、张雷(第 12 章)、罗梦天(第 14 章)、李波(第 16 章)。

马海燕

(haiyanma@ecust.edu.cn)

2017 年 6 月于华东理工大学

原著序言

本书介绍了金属有机化学的原理及主要应用,为初学者提供了进入该领域所必需的知识,使他们能发展自己的方法和思想。我希望再次谢谢我的许多同事以及读者,他们热心地指出了第五版以及其他版本中的错误: Pat Holland、Jack Faller、Yao Fu、Lin Pu、Samuel Johnson、Odile Eisenstein、Ann Valentine、Gary Brudvig、Alan Goldman、Ulrich Hintermair 及 Nilay Hazari 等各位教授,以及众多学生, Liam Sharninghausen、Nathan Schley、Jason Rowley、William Howard、Joshua Hummel、Meng Zhou、Jonathan Graeupner、Oana Luca、Alexandra Schatz 和 Kari Young。能源部对我们在该领域的研究工作给予了经费支持,在此表示感谢。

Robert H. Crabtree

康涅狄格州,新港

2013 年 8 月

元素周期表

1 H 1.0079	2 He 4.0026																
3 Li 6.941	4 Be 9.0122																
11 Na 22.990	12 Mg 24.305																
19 K 39.088	20 Ca 40.078	21 Sc 44.956	22 Ti 47.867	23 V 50.942	24 Cr 51.996	25 Mn 54.938	26 Fe 55.845	27 Co 58.933	28 Ni 58.693	29 Cu 63.546	30 Zn 65.39	31 Ga 69.723	32 Ge 72.61	33 As 74.922	34 Se 78.96	35 Br 79.904	36 Kr 83.80
37 Rb 85.468	38 Sr 87.62	39 Y 88.906	40 Zr 91.224	41 Nb 92.906	42 Mo 95.94	43 Tc 98.906*	44 Ru 101.07	45 Rh 102.91	46 Pd 106.42	47 Ag 107.87	48 Cd 112.41	49 In 114.82	50 Sn 118.71	51 Sb 121.76	52 Te 127.60	53 I 126.90	54 Xe 131.29
55 Cs 132.91	56 Ba 137.33	57 La ★ 138.91	72 Hf 178.49	73 Ta 180.95	74 W 183.84	75 Re 186.21	76 Os 190.23	77 Ir 192.22	78 Pt 195.08	79 Au 196.97	80 Hg 200.59	81 Tl 204.38	82 Pb 207.2	83 Bi 208.98	84 Po 209.98*	85 At 209.99*	86 Rn 222.02*
87 Fr 223.02	88 Ra 226.03*	89 Ac ▲ 227.03	104 Rf (261)	105 Db (262)	106 Sg (266)	107 Bh (262)	108 Hs (269)	109 Mt (266)	110 (273) (273)	111 (272) (272)	112 (294) (294)						
★ 镧系																	
		58 Ce 140.12	59 Pr 140.91	60 Nd 144.24	61 Pm 146.92*	62 Sm 150.36	63 Eu 151.96	64 Gd 157.25	65 Tb 158.93	66 Dy 162.50	67 Ho 164.93	68 Er 167.26	69 Tm 168.93	70 Yb 173.04	71 Lu 174.97		
▲ 锕系																	
		90 Th 232.04*	91 Pa 231.04*	92 U 238.03	93 Np 237.05*	94 Pu 239.05*	95 Am 241.06*	96 Cm 244.06*	97 Bk 249.08*	98 Cf 252.08*	99 Es 252.08*	100 Fm 257.10*	101 Md 258.10*	102 No 259.10*	103 Lr 262.11*		

注：原子质量来源于1993年IUPAC的数据，最多包含五位有效数字(T.B. Coplen *et al.*, *Inorg. Chim. Acta* 1994, 217, 217)。
星号表示通常所知放射性同位素的质量。括号中的数据是相应更长寿命同位素的质量。

缩写列表

[]	表示配合物分子或离子
□	空配位或不稳定配位的配体
°C ^①	摄氏度
1°, 2°, 3°.....	一级, 二级, 三级.....
A	缩合型取代反应(4.5 节)
acac	乙酰丙酮
AO	原子轨道
at.	压力单位, 大气压
bipy	2,2'-联吡啶
Bu	丁基
ca.	大约, 大概
cata	催化剂
CIDNP	化学诱导动态核极化(6.4 节)
CN	配位数
cod	1,5-环辛二烯
coe	环辛烯
cot	环辛四烯
Cp, Cp [*]	C ₅ H ₅ , C ₅ Me ₅
Cy	环己基
D	解离型取代反应(4.4 节)
D-C	涉及弱反馈 M(C≡C)键的 Dewar-Chatt 模型(5.1 节)
d ⁿ	电子构型(1.4 节)
d _σ , d _π	σ-接受和 π-给予金属轨道(1.4 节)
diars	Me ₂ AsCH ₂ CH ₂ AsMe ₂
dmf	N,N-二甲基甲酰胺
dmg	丁二酮肟

① 译者注: 原著中用°表示。

dmpe	$\text{Me}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PMe}_2$
DMSO	二甲基亚砷
dpe 或 dppe	$\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2$
e	电子, 如 18e 规则
E, E^+	泛指亲电试剂, 如 H^+
e.e.	对映异构体过量(9.3 节)
en	$\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$
EPR	电子顺磁共振
eq	当量或赤道的
Et	乙基
eu	熵的单位
eV	电子伏特($1\text{ eV}=23\text{ kcal/mol}$)
fac	面式(立体化学)
Fp	$(\text{C}_5\text{H}_5)(\text{CO})_2\text{Fe}$
Hal	卤素
HBpz ₃	三吡唑基硼
HOMO	最高占有分子轨道
hs	高自旋
<i>I</i>	核自旋
I	中间型取代机理
IR	红外
L	泛指配体, 更常用来表示一个 2e 配体(关于配体成键的 L 模型见 2.1 节)
L_nM	泛指含有 n 个配体的金属片段
lin	线型
lp	孤对电子
ls	低自旋
LUMO	最低未占有分子轨道
m^-	间位
m_r	约化质量
MCP	涉及强反馈 $\text{M}(\text{C}=\text{C})$ 成键的金属杂环丙烷模型(5.1 节)
Me	甲基
mer	经式(立体化学)
MO	分子轨道
<i>N</i>	金属的族数(=中性原子的价电子数)
nbd	降冰片二烯

NHC	<i>N</i> -杂环卡宾(4.3 节)
NMR	核磁共振(10.2~10.7 节)
NOE	核的 Overhauser 效应(10.7 节)
Np	新戊基
Nu, Nu ⁻	泛指亲核试剂,如 H ⁻
<i>o</i> -	邻位
OA	氧化加成
OAc	乙酸盐
oct	八面体
OS	氧化态(2.4 节)
oz.	盎司(28.35 g)
<i>p</i> -	对位
Ph	苯基
pin	频哪醇盐
py	吡啶
RE	还原消除反应
RF	射频,无线电频率
SET	单电子转移(8.6 节)
solv	溶剂
sq. pl.	平面正方形
sq. py.	四方锥(图 1.5)
T	T 型,指三个配体以字母 T 的形式排布的结构
T_1	自旋晶格弛豫时间
tacn	1,4,7-三氮杂环壬烷
tacn [*]	<i>N,N',N''</i> -三甲基-1,4,7-三氮杂环壬烷
tbe	^t BuCH=CH ₂
TBP 或 trig. bipy	三角双锥(图 4.4)
tet	四面体的
thf	四氢呋喃
TMEDA	Me ₂ NCH ₂ CH ₂ NMe ₂
TMS	三甲基硅基
Tp	三吡唑基硼盐(5.26)
triphos	MeC(CH ₂ PPh ₂) ₃
Ts	对甲苯磺酸根(<i>p</i> -tolylSO ₂)
TTP	三加帽三棱柱体(图 2.1)
VB	价键
X	泛指 1e 的阴离子型配体(2.1 节)

Y	Y 型,指三个配体以字母 Y 的形式排布的结构
δ^+	部分正电荷
δ	化学位移(NMR)
Δ	晶体场分裂能(1.6 节)
Δ_{EN}	电负性差异
$\Delta G^\ddagger$ $\Delta H^\ddagger$ $\Delta S^\ddagger$	一个反应达到过渡态所需要的活化自由能、焓和熵
η	具有连续配位原子的配体的齿合度(如 C_2H_4 , 2.1 节)
κ	具有非连续配位原子的配体的齿合度(如 $\text{H}_2\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$, 2.1 节)
μ	表示“桥”的符号,用上标表述桥联金属的数目,如 $\text{M}_3(\mu^3-\text{CO})$
ν	频率

目 录

缩写列表	i
------	---

第 1 章 前言	1
----------	---

- 1.1 为什么学习金属有机化学? 1
- 1.2 配位化学 2
- 1.3 Werner 配合物 3
- 1.4 反位效应 8
- 1.5 软配体和硬配体 9
- 1.6 晶体场理论 10
- 1.7 配位场理论 16
- 1.8 sd^n 模型与超化合价 18
- 1.9 反馈键 20
- 1.10 电中性 23
- 1.11 配体的类型 25
- 参考文献 31
- 思考题 32

第 2 章 了解金属有机化合物	34
-----------------	----

- 2.1 18 电子规则 34
- 2.2 18 电子规则的局限 40
- 2.3 反应中的电子数计算 42
- 2.4 氧化态 44
- 2.5 配位数和几何构型 48
- 2.6 配合效应 51
- 2.7 金属间的差异 54
- 参考文献 56
- 思考题 57

第3章 烷基化物和氢化物 58

- 3.1 烷基和芳基化物 58
- 3.2 其他 σ -键合配体 72
- 3.3 金属氢化物 73
- 3.4 σ -配合物 76
- 3.5 键强 78
- 参考文献 81
- 思考题 83

第4章 羰基配合物、膦配合物以及取代反应 84

- 4.1 金属羰基配合物 84
- 4.2 膦配体 94
- 4.3 氮杂环卡宾(NHC) 97
- 4.4 解离型取代反应 100
- 4.5 缔合型取代反应 103
- 4.6 氧化还原效应和交换取代反应 106
- 4.7 光化学取代反应 107
- 4.8 取代反应的抗衡离子和溶剂 110
- 参考文献 111
- 思考题 113

第5章 π -配合物 115

- 5.1 烯烃和炔烃配合物 115
- 5.2 烯丙基配合物 120
- 5.3 二烯配合物 123
- 5.4 环戊二烯基配合物 126
- 5.5 芳烃和其他脂环族配体 132
- 5.6 等瓣置换和金属环化物 136
- 5.7 多烯和多烯基配合物的稳定性 137
- 参考文献 138
- 思考题 139

第6章 氧化加成与还原消除反应 140

- 6.1 引言 140
- 6.2 协同加成 143

- 6.3 S_N2 路径 145
- 6.4 自由基机理 147
- 6.5 离子机理 149
- 6.6 还原消除 150
- 6.7 σ -键复分解反应 154
- 6.8 氧化偶联和还原碎片化 156
- 参考文献 157
- 思考题 158

第 7 章 插入和消除反应 160

- 7.1 引言 160
- 7.2 CO 的插入 161
- 7.3 烯烃的插入 166
- 7.4 外层插入反应 170
- 7.5 α -, β -, γ -和 δ -消除 171
- 参考文献 173
- 思考题 174

第 8 章 加成和攫取反应 176

- 8.1 引言 176
- 8.2 对 CO 的亲核加成 178
- 8.3 对多烯和多烯基的亲核加成 179
- 8.4 氢化物、烷基化物和酰基化物的亲核攫取 185
- 8.5 亲电加成和攫取 186
- 8.6 单电子转移和自由基反应 189
- 参考文献 190
- 思考题 191

第 9 章 均相催化 193

- 9.1 催化循环 193
- 9.2 烯烃异构化 198
- 9.3 加氢反应 200
- 9.4 烯烃的氢甲酰化反应 208
- 9.5 烯烃的氢氰化反应 210
- 9.6 烯烃的氢硅化和硼氢化反应 211

- 9.7 偶联反应 213
- 9.8 金属有机的氧化催化 215
- 9.9 表面、固载及协同催化 216
- 参考文献 218
- 思考题 221

第 10 章 物理方法

223

- 10.1 分离 223
- 10.2 核磁共振谱 223
- 10.3 ^{13}C NMR 谱 227
- 10.4 ^{31}P NMR 谱 229
- 10.5 动态核磁 230
- 10.6 自旋饱和转移 234
- 10.7 T_1 和 NOE 234
- 10.8 红外光谱 237
- 10.9 晶体学 240
- 10.10 电化学与 EPR 241
- 10.11 计算 243
- 10.12 其他方法 244
- 参考文献 246
- 思考题 247

第 11 章 M—L 多重键

249

- 11.1 卡宾 249
- 11.2 卡拜 260
- 11.3 桥联型卡宾和卡拜 262
- 11.4 氮杂环卡宾 263
- 11.5 与杂原子之间的多重键 267
- 参考文献 269
- 思考题 271

第 12 章 应用

273

- 12.1 烯烃复分解反应 273
- 12.2 烯烃的二聚、低聚和高聚反应 279
- 12.3 CO 和 CO_2 的活化 286

12.4 C—H 键活化 289

12.5 绿色化学 295

12.6 能源化学 296

参考文献 298

思考题 301

第 13 章 簇合物、纳米颗粒、材料及表面 303

13.1 簇合物的结构 303

13.2 等瓣相似性 313

13.3 纳米颗粒 316

13.4 金属有机材料 318

参考文献 325

思考题 327

第 14 章 有机的应用 329

14.1 碳-碳键的偶联 329

14.2 复分解反应 335

14.3 环丙烷化和 C—H 键插入 337

14.4 氢化反应 338

14.5 羰基化反应 340

14.6 氧化反应 343

14.7 C—H 键活化 345

14.8 点击化学 348

参考文献 349

思考题 351

第 15 章 顺磁性和高氧化态配合物 353

15.1 磁性与自旋态 354

15.2 多烷基化物和多氢化物 360

15.3 环戊二烯基配合物 364

15.4 *f* 区金属配合物 366

参考文献 372

思考题 373

第 16 章 生物有机金属化学	374
16.1 引言	374
16.2 辅酶 B ₁₂	379
16.3 固氮	385
16.4 镍酶	392
16.5 生物医学与生物催化的应用	397
参考文献	398
思考题	401
附录 A 相关专题有价值的参考书	402
附录 B 主要反应类型及思考题解答提示	404
索引	420