

金属参与的 现代有机合成反应

麻 生 明

广东科技出版社

策划编辑：陈述华
责任编辑：启 文
封面设计：陈维德
版式设计：余笑文

Jinshu Canyu de Xiandai Youji Hecheng Fanying



ISBN 7-5359-2718-1
0.90 定价：60.00 元

金属参与的 现代有机合成反应

麻生明

广东科技出版社
广 州

图书在版编目 (CIP) 数据

金属参与的现代有机合成反应/麻生明著. —广州:
广东科技出版社, 2001. 6

ISBN 7-5359-2718-1

I. 金… II. 麻… III. 有机金属-反应
IV. 0621.25

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2000) 第 81184 号

出版发行: 广东科技出版社

(广州市环市东路水荫路 11 号 邮码: 510075)

E-mail: gdkjzbb@21cn.com

出版人: 黄达全

经 销: 广东新华发行集团股份有限公司

排 版: 广东科电有限公司

印 刷: 广东省佛山市粤中印刷公司

(广东省佛山市普澜公路石头乡 邮码: 528041)

规 格: 787mm×1092mm 1/16 印张 17.25 字数 350 千

版 次: 2001 年 6 月第 1 版

2001 年 6 月第 1 次印刷

印 数: 1~800 册

定 价: 60.00 元

如发现因印装质量问题影响阅读, 请与承印厂联系调换。

本书承广东省优秀科技专著出版基金会推荐与资助出版



广东优秀科技专著出版基金会

广东优秀科技专著出版基金会

顾问：钱伟长

(以姓氏笔画为序)

王 元	卢良恕	伍 杰	刘 杲
许运天	许学强	许溶烈	李 辰
李金培	李廷栋	肖纪美	吴良镛
汪家鼎	宋木文	宋叔和	陈元直
陈幼春	陈芳允	周 谊	钟南山
钱迎倩	韩汝琦	焦树德	

名誉会长：(以姓氏笔画为序)

马万祺	任仲夷	庄世平	刘皇发
何克勤	余国春	柯正平	梁广大
曾宪梓	黎子流		

评审委员会

主任：谢先德

委员：(以姓氏笔画为序)

邓铁涛	卢永根	卢明高	伍尚忠
刘振群	刘颂豪	李任先	李岳生
李宝健	张士勋	张展霞	陈兴业
赵元浩	高惠广	容柏生	黄达全
黄衍辉	彭文伟	傅家谟	谢先德
蔡荣波	欧阳莲		

内 容 提 要

金属有机化学是现代合成化学的基石之一,本书着重介绍有机合成中的金属有机化学,系统总结 20 世纪 70 年代以来金属有机化学与有机合成化学这两支学科相互渗透的前沿领域的成就,是一本理论上有创见性的学术专著。

本书以金属有机基元反应为纲。内容分为九章,头两章介绍金属有机化学的基本原理和基元反应,接着六章从基元反应的角度对金属有机化合物参与的有机合成反应进行归纳和详尽分析,最后一章介绍如何从基元反应出发设计新的有机合成反应。包涵了国内外著名化学家和作者科研组的最新研究成果,充分反映了当前有机合成中金属有机化学的发展动态,而且对于反应设计能力的培养具有明显的指导意义。

书的内容包括了作者荣获 1992 年、1997 年中国科学院自然科学一等奖和 1999 年国家自然科学二等奖的获奖成果,学术上处于国内领先地位,也处于国际先进行列。

本书可供从事有机合成化学的科研人员参考,也可作为高等院校有机合成专业高年级学生和研究生专业课教材。

谨以此书

纪念生我、养我、培育我的母亲。



序

《金属参与的现代有机合成反应》一书终于出版了。它取材新颖，通俗易懂，包括了国内外最近的文献，对于我国从事有机合成的研究者、教育工作者，以及化工厂的工程师们，是一本非常有用的参考书和教材。

阅读本书之后可以知道，书中介绍的是70年代之后才发展起来的一门学科。它是金属有机化学和有机合成化学这两支学科相互渗透的结果，也是70年代以来最活跃的科学领域。

如果读一点历史就可以知道，人类是逐步认识自然界的。从偶然发现茜草可以用作染料发展到从煤焦油中合成染料，以及后来药物、塑料的发展，一直到人类现在享受的20世纪的美好生活，都充分说明了人类认识客观世界的最后目的是为了改造客观世界。而在这一漫长的过程中，有机合成在改造客观世界的同时，本身也发展成了一门真正的学科。合成不再是一种原始的工艺、偶然的机遇，而是有逻辑、有规律的内涵。今天的合成新反应，已可以用设计来完成，就充分说明了这一点。

另一个学科是金属有机化学，它和所有学科一样，也是逐步发展起来的。20世纪50年代初，二茂铁的发现给金属有机化学以新的生命。半个世纪以来，人们已认识了各种金属与各种元素之间所成键的性质，正是在这一前提下，发现了金属有机化合物的基元反应，这也是本书所述合成反应的关键所在。

时代在前进，人类要适应时代的进步。近十年来，手性合成达到了火热的程度。这可以看到，过渡金属促进的有机合成方法，给人类带来了许多发展的机会。

时代在前进，机遇在不断出现，重要的是我们要掌握好科学的规律。只要我们能掌握好有机合成化学和金属有机化学这两门学科的规律，就一定会有所发现，有所创新。是为序。

陆熙炎
1999.5.12

前言

本书是笔者自1997年4月由美国回到中国科学院上海有机化学研究所工作后开始整理的。上海有机所研究生部一直开设有《有机合成中的金属有机化学》这门课程，长期以来一直由陆熙炎院士担任主讲，深受广大研究生的好评。陆先生在20世纪80年代初，最先给我国化学界介绍金属有机四大基元反应，并率先开展“导向有机合成的金属有机化学”研究，为我国金属有机化学的发展作出了巨大的贡献。笔者回到上海有机所之后，受陆先生重托开始主讲这门课。期间，深感自己肩上的担子和压力，尽力尽职，力求不负陆先生和有机所广大研究生的厚望。在讲课同时，笔者在陆先生讲授的金属有机四大基元反应章节的基础上，利用多年来手头积累的资料，整理撰写成这本书，希望对于有机合成工作者有所帮助。陆先生建议书名定为《金属参与的现代有机合成反应》，实际上用“综述”这两个字来描述本书的格调更为合适。书中的第二章是在陆先生的《有机合成中的金属有机化学》(上海有机所研究生课程讲义)的基础上整理的。

值此本书的稿子匆匆完成，提笔写这一前言之际，使我倍加缅怀我在美求学深造期间早逝的母亲！我的童年生活虽然艰辛，但她给了我无以伦比的母爱，在用鸡蛋换日常用品的生活条件下，让我上了高中、念完大学。油灯下伴子练字的情景一直鼓舞我、促我上进。谨以本书献给我深切怀念的母亲。

在本书的写作过程中，中国科学院金属有机化学开放实验室的龚华和本研究组的许斌、李林涛在工作之余为本书完成了打字和绘图工作。本研究组的施章杰、张爱斌、赵士民、张俊良、魏琦、谢贺新、王光伟等为本书做了大量的校对工作。没有他们的辛勤劳动，是不可能完成本书的，在此表示深深的谢意。

我的学位论文导师陆熙炎先生为本书写了序言，是他带我进入有机化学殿堂，教我如何进行研究的，言传身教，终生收益。本书部分内容是在陆先生领导下的科研小组完成的，分别获得过：(1)中国科学院自然科学一等奖(1992年)；(2)中国科学院自然科学一等奖(1997年)；(3)1999年国家自然科学二等奖。

武侠小说中描述的各种武功是令人向往的，而金属有机化学也有类似之处，其中的奥秘只有通过不断地努力才能达到一定的“火候”。由于本人水平有限，错

误之处在所难免, 恳请广大读者写信或Email (masm@pub.sioc.ac.cn) 指出, 以便日后修正。

麻生明

1999 年 5 月于上海有机所

后记：本书稿完成后到现在正式出版已一年有余，金属有机化学方面的发展很快，这次又增加了金属卡拜在有机合成中应用一节（第六章）。

目 录

第一章 绪 论

§ 1.1 历史背景	(1)
§ 1.2 络合物及其价键理论	(2)
1.2.1 轨道杂化及配位化合物的几何构型	(2)
1.2.2 18 电子规则	(3)
§ 1.3 晶体场理论	(5)
§ 1.4 络合物的英文命名	(7)
§ 1.5 几种重要的配位化合物	(8)
参考文献	(9)

第二章 过渡金属有机化合物的基元反应

§ 2.1 配体的配位和解离	(10)
2.1.1 配体的配位和解离	(10)
2.1.2 过渡金属和烯烃的配位	(11)
2.1.3 叔膦作为配体	(13)
§ 2.2 氧化加成与还原消除	(14)
2.2.1 氧化加成	(16)
2.2.2 还原消除	(23)
§ 2.3 插入反应和反插入反应	(25)
2.3.1 CO 的插入和脱羧反应	(25)
2.3.2 烯烃的插入与 β -H 消除	(29)
2.3.3 其它分子的插入反应	(31)
2.3.4 氢以外的 β -攫取反应	(32)
§ 2.4 络合物中配体接受外来试剂的进攻	(35)
2.4.1 配位的烯烃的反应	(35)
2.4.2 配位的炔烃的反应	(36)
2.4.3 配位苯环的反应	(36)
2.4.4 配体 CO 的反应	(37)
参考文献	(38)

第三章 偶 联 反 应

§ 3.1 Kumada 反应	(41)
§ 3.2 Suzuki 偶联反应	(46)
§ 3.3 Stille 偶联反应	(52)
§ 3.4 Negishi 偶联反应	(58)

§ 3.5 钯催化硅试剂与卤化物的偶联反应	(60)
§ 3.6 碳-氮键形成的偶联反应	(63)
§ 3.7 碳-氧键形成的偶联反应	(65)
§ 3.8 酮的 α -芳基化反应	(67)
参考文献	(69)

第四章 Heck 反应

§ 4.1 分子间 Heck 反应	(75)
§ 4.2 分子内 Heck 反应	(81)
4.2.1 以 β -H 消除终止的分子内 Heck 反应	(82)
4.2.2 不能以 β -H 消除而终止的分子内 Heck 反应	(97)
§ 4.3 不对称分子内 Heck 反应	(105)
参考文献	(108)

第五章 π -烯丙基金属和炔丙基金属化学

§ 5.1 烯丙基钯化学	(111)
5.1.1 π -烯丙基钯络合物的制备	(111)
5.1.2 π -烯丙基钯络合物的反应	(112)
§ 5.2 钯催化的烯丙基类化合物的反应	(113)
§ 5.3 钯催化的烯丙基化合物的亲核取代反应	(116)
§ 5.4 π -烯丙基钯接受亲核进攻反应中的立体化学	(126)
§ 5.5 π -烯丙基钯中间体的不对称亲核取代反应	(128)
§ 5.6 其它 η^3 -烯丙基金属 1/3-位碳接受亲核进攻的反应	(134)
5.6.1 η^3 -烯丙基镍	(134)
5.6.2 烯丙基钼	(136)
5.6.3 烯丙基钨	(137)
§ 5.7 中间碳接受亲核进攻的 π -烯丙基金属化学	(137)
§ 5.8 丙炔醇碳酸酯的反应	(142)
参考文献	(145)

第六章 金属卡宾、卡拜

§ 6.1 金属卡宾	(149)
6.1.1 金属卡宾的制备与性质	(149)
6.1.2 金属卡宾的复分解反应	(156)
6.1.3 金属卡宾与碳-碳叁键的反应	(165)
6.1.4 当场产生的金属卡宾的反应	(168)
6.1.5 羰基化合物的烯化反应	(172)
§ 6.2 金属卡拜	(174)
6.2.1 金属卡拜的合成	(174)

6.2.2 金属卡拜在有机合成中的应用	(175)
参考文献	(182)

第七章 金属氢化和金属碳化反应

§ 7.1 金属氢化反应	(186)
7.1.1 铝氢化反应	(186)
7.1.2 锆氢化反应	(189)
7.1.3 硼氢化反应	(191)
7.1.4 锡氢化反应	(193)
7.1.5 镁氢化反应	(193)
§ 7.2 金属碳化反应	(194)
7.2.1 铝碳化反应	(194)
7.2.2 铜碳化反应	(198)
7.2.3 镍碳化反应	(200)
7.2.4 锌碳化反应	(208)
7.2.5 锂碳化反应	(210)
参考文献	(218)

第八章 双烯、烯炔、双炔等在过渡金属催化下的反应

§ 8.1 分子内双烯、烯炔、双炔等的环化反应	(222)
8.1.1 双烯的成环反应	(222)
8.1.2 烯炔的成环反应	(223)
8.1.3 双炔的成环反应	(226)
8.1.4 烯-联烯的成环反应	(227)
8.1.5 双共轭双烯的成环反应	(228)
§ 8.2 Pauson-Khand 型烯炔、烯炔和双烯等的成环反应	(229)
8.2.1 Pauson-Khand 反应	(229)
8.2.2 IV族元素络合物促进的 Pauson-Khand 型反应	(230)
参考文献	(235)

第九章 从金属有机化学基元反应出发设计新的有机合成反应

§ 9.1 分子内烯炔酸酯的内酯环化反应	(238)
9.1.1 新反应设计与发展	(238)
9.1.2 新反应在天然产物合成中的应用	(248)
§ 9.2 丙炔酸及其类似物的立体专一性氢卤化反应及其应用	(252)
§ 9.3 分子间 3- 卤代 -2(Z)- 烯酸与末端炔的内酯环化反应	(254)
参考文献	(258)

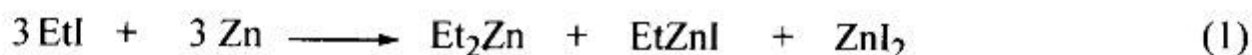
英文索引(中文索引)	(260)
------------------	-------

第一章 绪 论

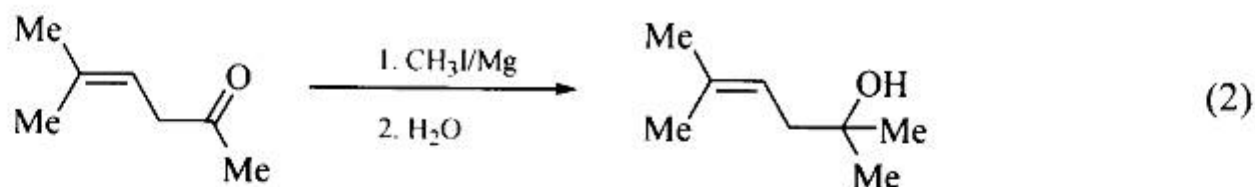
§ 1.1 历史背景

金属有机化学具有悠久的历史，可以追溯到 1760 年。当时巴黎的一家军用药房正在合成一种含砷药物，这里往往被称为金属有机化学的发源地。到了 1827 年，第一个烯烃金属络合物 Zeise 盐 $\text{Na}[\text{PtCl}_3\text{C}_2\text{H}_4]$ 的合成，标志着过渡金属化学的开始。

许多金属有机化合物对空气敏感。但是，E. Frankland 早在 1849 年在研究 EtI 与锌粉的反应 [方程式 (1)] 时，就发展了一整套处理空气敏感化合物的技术，为金属有机化学的发展奠定了技术基础。



1890 年 L. Mond 合成了第一个金属羰基络合物 $\text{Ni}(\text{CO})_4$ ，1899 年 P. Barbier 研究酮、卤代烷和金属镁一锅法生成相应的醇的反应，即著名的 Barbier 反应 [方程式 (2)]。



在 Barbier 工作的基础上，他的学生 V. Grignard 仔细地研究了这类反应，发展了制备镁试剂的新纪元，并由于这方面的贡献获得了 1912 年度的诺贝尔化学奖。1917 年 W. Schlenk 从有机汞试剂出发合成了烷基锂试剂，并发展了金属有机化学实验中常用的 Schlenk 系列玻璃仪器及其相关操作。

1953 年 G. Wittig 发现了后来以他名字命名的 Wittig 反应——磷叶立德与羰基化合物的反应，并于 1979 年荣获诺贝尔化学奖。两年后 (1955 年)，E. O. Fisher 合成了具有三明治夹心结构的二苯铬 $(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{Cr}$ 。同年，K. K. Ziegler 和 G. Natta 发展了利用过渡金属卤化物和 AlR_3 作为催化剂催化乙烯、丙烯的低压聚合，这两位科学家获得 1963 年度诺贝尔化学奖。1956 年美国 Purdue 大学 H. C. Brown 教授发展了著名的烯烃、炔烃的硼氢化反应 (Hydroboration)，此工作荣获 1979 年诺贝尔化学奖。1964 年 E. O. Fischer 合成了第一个金属卡宾络合物 $(\text{CO})_5\text{W}(\text{C}(\text{OMe})\text{Me})$ 。1965 年 G. Wilkinson 和 R. S. Coffey 发展了烯烃催化氢化的 Wilkinson 催化剂 $(\text{PPh}_3)_3\text{RhCl}$ 。1973