

金属有机化学基础

〔英〕 F.R.哈特利 著

化学工业出版社

金属有机化学基础

〔英〕F. R. 哈特利 著

王从厚 译

贝浣智 校

化 学 工 业 出 版 社

内 容 提 要

本书比较系统地介绍了金属-碳键的金属有机化合物,特别是过渡金属有机化合物的定义、分类、制备、结构和成键等基本知识,并扼要地总结了各类金属有机化合物的基本反应和在络合催化中的应用。另外,书的最后一章详细地叙述了几个专为学校教学设计的金属有机化学实验。

本书可供从事石油化学、催化、无机和有机化学等方面的科技人员和高等院校有关专业的师生参考。

F. R. Hartley

Elements of Organometallic Chemistry

The Chemical Society, London, 1974

金属有机化学基础

王从厚 译

贝浣智 校

化学工业出版社出版

(北京和平里七区十六号楼)

化学工业出版社印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行

开本 $787 \times 1092 \frac{1}{32}$ 印张 4 插页 1 字数 86 千字 印数 1—6,050

1982年11月北京第1版 1982年11月北京第1次印刷

统一书号 15063·3441 定价 0.46 元

译者的话

自五十年代初成功地合成二茂铁并确定其结构以来，金属有机化学获得了迅速的发展，并与合成化学，结构化学，络合物化学，催化以及仿生学等多种学科相互渗透，成为化学学科领域里一个极为重要而活跃的新学科。

六十年代在国外曾出版过金属有机化学的专著，但后未见继续出版，在国内更感缺少这方面的著译资料。因此，特将F.R.哈特利(F. R. Hartley)著《金属有机化学基础》这本小册子翻译出来，供读者参考。

本书是英国化学会为教师编写的化学专著丛书之一。着重讨论了金属-碳键化合物，特别是过渡金属-碳键化合物。以配位体分类，重点介绍了它们的化学键、结构、制备、化学反应以及在催化方面的应用等基本知识。同时比较注意联系化工生产实际。另外，书的最后一章还介绍了作者为学校教学专门设计的几个简单易行的金属有机化合物合成和反应的实验。因此，本书对从事有关专业的教学和科研人员都有一定的参考价值。

本书译稿承蒙胥海熊同志审阅和指导，特此致谢。

由于译者水平有限，译文难免还有不少缺点和错误，欢迎读者批评指正。

目 录

第一章 导论	1
什么是金属有机化合物	1
金属有机化合物的类型	1
配位体的分类	4
氧化态	9
稳定性	11
第二章 金属有机化合物的制备	17
实验须知	17
为什么会形成金属有机化合物	17
金属有机化合物的制备	18
第三章 金属有机化合物的结构	33
单碳键合的烃类络合物	33
碳烯(卡宾)类络合物	35
二碳键合的络合物	36
三碳键合的络合物	38
四碳键合的无环型配位体络合物, 如丁二烯	39
4-, 5-, 6-, 7-和8-碳环键合的配位体络合物	40
瞬变分子	42
第四章 金属有机化合物的成键	44
金属轨道	44
配位体轨道	45
金属-配位体轨道	47
第五章 金属有机化合物的化学	55
烃类化合物	55

烯烃类化合物	60
炔烃类化合物	75
π -烯丙基化合物	77
丁二烯基化合物	82
环丁二烯基化合物	83
π -环戊二烯基化合物	83
碳环金属有机化合物的芳香性质	84
第六章 均相催化和多相催化	87
均相催化剂的优点	87
多相催化剂的优点	88
第七章 金属有机化学实验	90
实验 I 用威尔金森催化剂 $[\text{Rh}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}]$ 进行烯烃均相加氢反应	90
引言	91
原料的成本和来源(节译)	91
威尔金森催化剂 $[\text{Rh}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}]$ 的制备	91
$[\text{Rh}(\text{PPh}_3)_3\text{Br}]$ 的制备	93
环己烯的催化加氢	94
植物油的催化加氢	99
实验 II 在钨(II)盐存在下的烯烃均相氧化反应(瓦克法)	101
引言	101
原料的成本和来源(节译)	101
乙烯的制备	101
烯烃的氧化	103
实验工作的安排	108
实验 III 二茂铁的制备	108
引言	109
药品和试剂	109

实验	109
实验IV 四苯基铅的制备	115
引言	115
药品和试剂	116
实验	116
实验V 三苯基磷及其一些过渡金属络合物的制备	118
引言	118
药品和试剂	118
实验	119
推荐读物	122

第一章 导 论

什么是金属有机化合物

金属有机化合物是金属和一个或多个碳原子之间直接键合的一类化合物。而金属-羰基物 ($M-CO$)、金属 氰化物 ($M-CN$) 以及金属碳化物 (如 CaC_2) 不在本书讨论范围之内, 这是因为它们的性质和通常在无机化学中所讲的许多其他化合物的性质是密切相关的。

金属有机化合物的类型

金属有机化合物最实用的分类方法是按金属把它分成五种类型: 离子键型, 共价键型, 缺电子键型, 过渡金属类和其他类型。

离子键型

通常只有电正性最大的那些元素 (如钠、钾、铷、铯和钫) 才能形成离子键型金属有机化合物。但是, 像镁这样的电正性略差的金属, 当有机部分 (organic moiety) 上的负电荷能够非定域地分散在几个碳原子上时, 有时也能形成离子键型化合物。因此, 钠形成离子键型丁基钠, 而正电性差的镁则形成共价键型丁基化合物。但是镁还可以形成离子键型环戊二烯基化合物 ($Mg^{2+}\{C_5H_5\}_2$), 这是因为在该化合物上的负电荷能非定域地分散在环戊二烯的五个碳原子上。

离子键型金属有机化合物是典型的离子型化合物, 因此

不溶于烃类溶剂，纯化后可得到晶体。然而，因为它们容易水解和氧化，所以提纯是不容易的。

共价键型

挥发性的共价键型金属有机化合物是由锌、镉、汞、第Ⅲ族(铝除外)、第Ⅳ族和第Ⅴ族的非过渡金属形成的。它们是已知金属有机化合物中最简单的类型，它们的电子对键是由金属和有机基团各提供一个电子形成的。它们的性质类似典型的有机化合物，如可挥发、溶于有机溶剂而不溶于水。这类化合物包括像四乙基铅这样大家所熟悉的汽油抗爆添加剂。

缺电子键型

锂、铍、镁和铝都能形成缺电子键型结构的金属有机化合物，在这类化合物中，因价电子不足，所以不能按通常的二电子双中心键把所有的原子键合起来。这四种金属都能形成非常强的极化阳离子，也就是它们具有很高的“电荷/离子半径”比，使得阳离子能够“把电子密度从阴离子拉开”(即极化阴离子)。由于在可能离子化的甲基化合物中



电荷分离减少的结果，而产生极性的共价键结构。



很明显，这样一种高度极化的结构将会牢固地相互结合，以至可以预料整个结构是聚合型的。事实也正是如此。另外，还有一种有趣的降解性质，其中烷基铝形成二聚物，烷基铍和烷基镁形成线型聚合物，而烷基锂形成体型聚合物。这些化合物的不同结构反映在它们的挥发性上，尽管从甲基锂、二甲基铍到三甲基铝其单体的分子量是依序递增的，但它们的挥发性却是迅速增加的(表1)

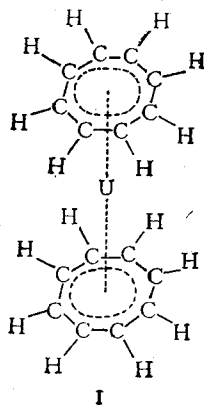
表 1 缺电子键型化合物的性质

化 合 物	单体分子量	结 构 类 型	挥 发 性
LiMe	21.96	体型聚合物	难熔
BeMe ₂	39.08	线型聚合物	在200℃升华
AlMe ₃	72.09	二 聚 物	在15.4℃熔化

过渡金属类

过渡金属和非过渡金属之间的最重要区别在于前者具有与一个以上碳原子成键的能力，这是由过渡金属的价键层中存在对称性的 d-轨道引起的，因而能形成各种不同的络合物，所以，络合物按有机配位体分类比用金属分类更为方便。

虽然镧系和锕系的金属有机化学不像过渡金属那样已被详细地研究过，但它们和过渡金属一样，也能与有机配位体上的多个碳原子成键形成络合物，如 $U(C_6H_5)_2$ (I)



其他类型

钙、锶、钡和镭的金属有机化合物没有被广泛地研究

过，可能是由于这些金属比较难以得到，加之它们的烷基物并不比烷基镁和烷基锂具有特殊的优点。一般，它们的性质介于烷基镁和烷基碱金属的性质之间。

配位体的分类

过渡金属可与大多数有机基团形成络合物，而非过渡金属只与少数配位体（如烷基、芳基和 σ -环戊二烯基）形成金属有机化合物。按配位体的类型而不按金属本身来分类这些化合物是很重要的。过渡金属和非过渡金属之间的最重要区别是，过渡金属具有与有机配位体的多个碳原子成键的能力。因此，按照配位到金属上的配位体碳原子数目来进行配位体分类是适宜的*。

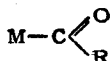
单碳键合的配位体

单碳键合的配位体是指配位体中只有一个碳原子直接跟金属键合。这类配位体可以再分成三类，即烃类配位体、酰基配位体和碳烯基配位体。

烃类配位体包括烷基（ $-\text{CH}_3$ ），芳基（ $-\text{C}_6\text{H}_5$ ），烯基（ $-\text{CR}=\text{CR}_2$ ）， σ -环戊二烯基（ $-\text{C}_5\text{H}_5$ ）和炔基（ $-\text{C}\equiv\text{CR}$ ）。所有这些基团和过渡金属及非过渡金属都能形成化合物。

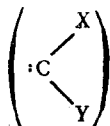
酰基配位体络合物是酰基的碳原子直接和金属成键

* 这里按键合到金属上的碳原子数目来分类和由Green提出的以配位体给出的电子数目为基础的分类（见推荐读物，Green等著Organometallic Compounds, Vol. 2）本质上是一致的。现在提出的分类不是单纯地为了区分络合物的种类，而是希望在概念上比较容易掌握。另外，它可以使我们保留在无机化学中沿用的表现氧化态概念（p9~11）。



这类络合物是由过渡金属而不是由非过渡金属形成的。

碳烯基配位体络合物是碳烯基的碳原子配位到金属上。



金属通常是过渡金属，基团X和Y常常是像—OR 和 —NR₂ 这样的一些基团。

二碳键合的配位体

烯烃和炔烃为二碳键合配位体，因为在多重键两端的碳原子都和金属原子成键。



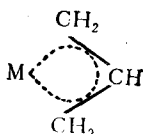
应该指出的是，从金属到两个碳原子的距离是不一定等同的。实际上，在很多像 RCH=CH₂ 这样不对称取代的烯烃和炔烃络合物中（并非全部），它的两个金属-碳键的键长是略有差别的。像前面已经提到的，烯烃和炔烃只和过渡金属形成络合物*。

三碳键合的配位体

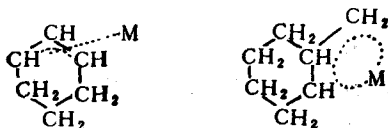
三个碳原子直接键合到过渡金属上的络合物就是通常所说的 π -烯丙基络合物或 π -烯基络合物。这些配位体中最简

* 通常所说的 π -络合物就是这类络合物成键结果的一种标记 (p50~51)。它们不同于由烯烃和炔烃上的碳原子失掉一个氢原子后而和金属结合形成的 σ -络合物 (M—CR=CR₂ 和 M—C≡CR)。当然这类络合物是属于烃类配位体的。

单的是 π -烯丙基(π - C_3H_5)，而且它的所有碳原子上都可带有取代基，或其三个碳原子是环的一部分。这种络合物一般用简图表示如下：



但应该把它和烯丙基作为单碳键合的配位体而结合的 σ -烯丙基络合物($M-CH_2-CH=CH_2$)区别开来。 π -烯丙基配位体的其他例子是：

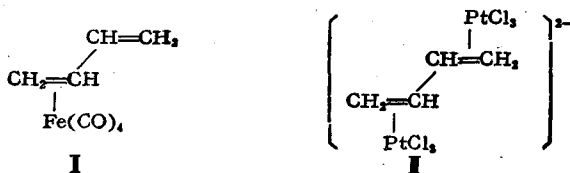


四碳键合的配位体

四碳键合的配位体主要有两种类型，(a) 无环型配位体，如丁二烯；(b) 环状配位体，如环丁二烯。

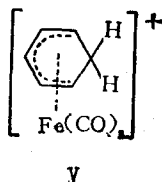
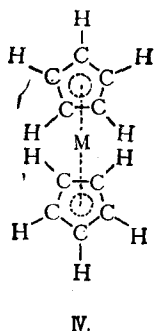


环丁二烯总是作为四碳键合的配位体，而丁二烯却不是都如此。有时它可作为一个二碳键合的配位体和一个金属原子(I)或和两个金属原子配位(II)。



五碳键合的配位体

五个或五个以上的碳原子直接键合到过渡金属上的配位体一般是环状配位体。五碳键合的配位体就是通常所说的“双烯基”(dienyl)配位体,虽然它是以五员环“ π -环戊二烯基”配位体为代表的,但是它也可以由六员或七员烃类配位体所形成。 π -环戊二烯基络合物,即有名的茂金属络合物,如:二茂铁,二茂镍和二茂钪。在这类络合物中,过渡金属为二价,被夹在环戊二烯环的两个平面之间(IV)。 $[(\pi-C_5H_7)Fe(CO)_3]BF_4$ (V)是由六员环己二烯环形成五碳键合配位体络合物的一个例子。



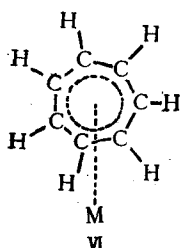
六碳键合的配位体

毫无疑问,苯是最重要的六碳键合的配位体,但其他配位体,像环庚三烯和环辛四烯也可形成其中只有六个碳原子直接跟金属键合的络合物。另外,像吡啶和噻吩这样的杂环配位体也可形成这类络合物,它们和苯的络合物在电子和结构上是相似的。

七碳键合的配位体

π -环庚三烯络合物(VI)是由钒、铬、锰、铁、钴、

钼、钨和铪过渡金属形成的，其中配位体上的七个碳原子都跟过渡金属相键合。



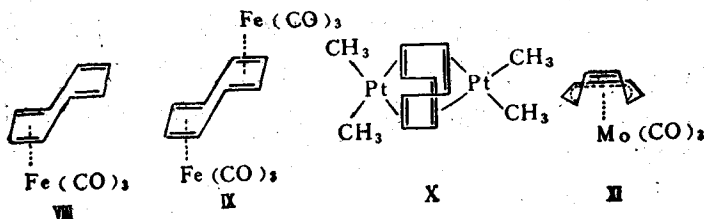
八碳键合的配位体

环辛四烯 (VII) 特别和铜系元素形成许多络合物。在这些络合物中，环辛四烯的八个碳原子处于一个平面内，并与



VII

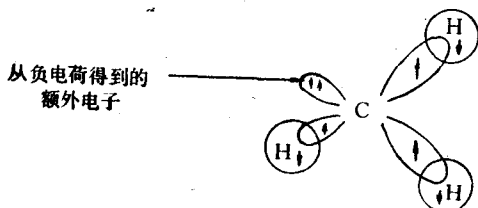
铜系金属等距离 [如 $U(C_8H_8)_2$ ，见 p3]。但环辛四烯还形成一些其他络合物，在这些络合物中，它可作为一个四碳键合的配位体 (VIII)，两个四碳键合的配位体 (IX)，四个二碳键合的配位体 (X) 和一个六碳键合的配位体 (XI)。



氧化态

虽然一种元素的氧化态只是由于采用了一套规则而得到的一种形式，因此是没有绝对意义的，尽管如此，它已经成为一种非常有用的形式。人们把金属的氧化态定义为“把所有的配位体在闭壳条件下除掉后（如氯作为 Cl^- ）以及把任何金属—金属键均裂，即金属—金属键的存在不改变其氧化态的情况下，在金属上保留着的电荷”。所以在 MgCl_2 中把氯作为 Cl^- 除去后，镁成为 Mg^{2+} ，所以镁的氧化态是 (+2) 写作 $\text{Mg}(\text{I})$ 。同样在 $(\text{PPh}_3)_2\text{PtCl}_2$ 络合物中，把氯作为 Cl^- 和把三苯基膦 (PPh_3) 当作中性配位体除去后，剩下的 (+2) 为铂的氧化态，即 $\text{Pt}(\text{I})$ 。

这些规则怎样应用于金属有机化合物上呢？偶数碳键合的配位体如乙烯、丁二烯和苯，在它们的闭壳构型中都是中性的，所以不影响金属的氧化态。而奇数碳键合的配位体则相反，在它们的闭壳构型中形式上都是带负电荷的，对金属的氧化态贡献一个单位。因此，我们要在围绕甲基碳原子的 sp^3 轨道里充满 8 个电子，其中 4 个电子需从碳的价键轨道中得到，3 个从氢原子得到，另一个则从负电荷得到。所以，甲基在形式上是 CH_3^- 。



下面让我们用这些规则来计算一些金属有机化合物的氧

化态。

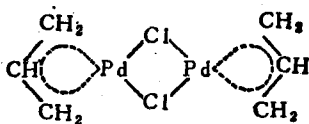
1. $\text{MeMn}(\text{CO})_5$

一氧化碳是中性的。甲基带一个形式上的负电荷。
所以锰的氧化态是(+1)。

2. $\text{K}^+[\text{Pt}(\text{C}_2\text{H}_4)\text{Cl}_2]^-$

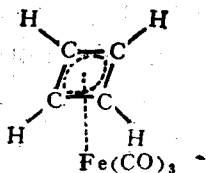
乙烯是中性的。氯带一个形式上的负电荷。络合离子一共带一个负电荷。所以铂的氧化态是(+2)。

3.



π -烯丙基是一个奇数碳键合的配位体，因此带一个形式上的负电荷。氯带一个形式上的负电荷。因此两个钯原子分享4个形式上的正电荷，所以钯的氧化态是(+2)。

4.



环丁二烯是一个偶数碳键合的配位体，所以在形式上是中性的。一氧化碳是中性的。所以铁的氧化态是(0)。

如何进一步来确定配位体上的形式电荷呢，人们发现名字以一ene结尾的那些配位体是偶数碳键合的配位体，在形