

有机过渡金属化学

历程的探讨

[美]R.F.黑克 著

科学出版社

内 容 简 介

本书是根据美国学术出版社出版的 R. F. 黑克 (Richard F. Heck) 所著的《有机过渡金属化学》(Organotransition Metal Chemistry) 1974 年版译出。

本书主要从理论上把有机过渡金属化合物的反应给以系统化, 但对某些有重要应用价值的问题亦予以应有的讨论。全书共分十章, 分别讨论了历史和化学背景; 氢-过渡金属和碳-过渡金属键的形成; 过渡金属 σ -和 π -键合衍生物的反应; 均相加氢反应; 烯类化合物的加成和消除反应; 双烯, 三烯和四烯与过渡金属化合物的反应; 过渡金属与炔的反应; 混合的烯, 双烯和炔的化合反应; 过渡金属络合物与一氧化碳及有机羰基化合物的反应; 二氮, 二氧, 碳烯及二氧化硫过渡金属络合物。

本书可供综合性大学化学系作为研究生及高年级学生选修课的教学参考书, 也可作为从事有机金属化学、无机化学及络合物化学的教学、科研工作人员的阅读参考书。

Richard F. Heck

Organotransition Metal Chemistry

A Mechanistic Approach

Academic Press, 1974

有机过渡金属化学

历程的探讨

[美] R. F. 黑克 著

南开大学化学系有机组 译

责任编辑 尚久方

科学出版社出版

北京朝阳门内大街 137 号

中国科学院印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

*

1984 年 4 月 第 一 版 开本: 850 × 1168 1/32

1984 年 4 月 第一次印刷 印张: 10 7/8

印数: 0001—5,600 字数: 283,000

统一书号: 13031 · 2535

本社书号: 3476 · 13-4

定价: 2.10 元

译 者 前 言

廿年来,有机过渡金属化学在国际上发展迅速,现已成为一个独立的分支.我国在这方面的研究工作开展较晚,但近年来亦已取得不少成绩,有些高等院校还开设了“有机过渡金属化学”选修课.

目前国内尚缺这方面的书籍. R. F. 黑克的这本书,内容充实,从理论上把有机过渡金属化合物加以总结和系统化,还以一定篇幅讨论了某些有重要应用价值的问题. 我们希望这个中译本,能对此领域的教学、研究工作的开展有所裨益.

本书第一至第四章由还振威翻译,第五、第十章由薛价猷翻译,第六、第七章由林少凡翻译,第八、第九章由唐士雄翻译.

蒙高振衡教授的推荐及帮助,使本书翻译工作得以进行;承王积涛、周秀中两位教授审校全书. 特表深切的谢意.

序 言

有机合成化学家使用有机金属试剂至今已有五十余年了。有机镁、有机锂和有机锌等化合物是应用非常广泛的反应物。近来还发现了铈、铜、硼和铝的有机金属化合物在合成上的应用。而新近加入到实用有机金属试剂这个行列里来的，则是有机过渡金属化合物。过渡金属化学所涉及的范围非常广阔而又独具特色，正在发展成为独立的领域。庞大数量文献的不断发表，致使有机化学家在阅读时不能不愈来愈有所选择，因而在很大程度上忽略了有机过渡金属化学。本书旨在为有机化学家提供有机过渡金属化学的背景及其概要，着重点尽可能多地放在反应历程方面。这样做势必引入许多推测，因为相对来说，这个领域的工作做得还很少。然而，就所获得的大量实验资料，已开始可以说明一些问题。尽管大多数反应的历程目前还不能十分肯定，但已是可以解释的了。

本书所讨论的有机过渡金属反应，是那些与特殊的官能团或者特定类型化合物有关联的反应，而不是依据金属本身来划分和讨论反应。因为愈来愈清楚，多数过渡金属的基本反应即使不尽相同，也是类似的。这种讨论方法注重于金属的相似性，而不是它们的差异，这至少可以为预测未曾进行过的反应的产物提供某些依据。毫无疑问，过渡金属化合物在有机化学中的合成应用终将非常广泛，因为即使在现在，我们也已知道许多独特的和合成上非常有价值的反应。

本书不打算包罗万象，而仅对这一日益迅速扩展的化学领域内极为重要的课题提出个人的看法。希望本书将鼓励更多的有机化学家把过渡金属化合物用作合成试剂，并促使这一化学领域内的研究得到更广泛的开展。

我谨向曾阅读本书手稿并提出许多有益建议的人，特别是 J.

G. Blann, T. B. Brill, P. M. Maitlis, H. Sternberg, F. G. A. Stone
和 I. Wender 等教授致以谢忱，并对帮助打印手稿的 Christine
Young 女士表示谢意。

R. F. 黑克

目 录

第一章 历史和化学背景	1
A. 有机过渡金属化学的发展和应用	1
B. 有用的概念	4
C. 配位体	9
D. 立体化学上的非刚性金属络合物	15
E. 配位化合物的命名	16
F. 配位体置换历程	17
阅读参考材料	26
第二章 氢-过渡金属和碳-过渡金属键的形成	27
A. 氢络合物的制备方法	28
B. 制备碳-过渡金属键的方法	30
阅读参考材料	45
第三章 过渡金属 σ -和 π -键合衍生物的反应	46
A. 保留金属的反应	46
B. 从过渡金属化合物上移去有机基团的方法	48
阅读参考材料	55
第四章 均相加氢反应	56
A. 烯的还原反应	56
B. 均相-非均相催化剂	63
C. 共轭双烯的还原	64
D. 酮和醛的还原	67
E. 氢转移还原反应	71
F. 脱氢反应	74
阅读参考材料	77
第五章 烯类化合物的加成和消除反应	78
A. 烯的异构化	78
B. 氢化物转移反应	83

C. 烯的二聚、齐聚与聚合	85
D. 乙烯基和烯丙基的取代反应	99
E. 烯烃的催化 1:2 加成	111
阅读参考材料	113
第六章 双烯, 三烯和四烯与过渡金属化合物的反应	114
A. 双烯 π 络合物和它们的重排	114
B. 氢负离子转移反应	119
C. 双烯与金属氢化物的反应	122
D. 配位双烯, 三烯和四烯的质子加成和氢负离子夺取反应	127
E. 配位的双烯与亲核试剂的反应	133
F. 有机过渡金属化合物对双烯的加成反应	138
G. 被金属稳定的双烯络合物及有关的碳正离子络合物	141
H. 芳香 π 络合物和它们的反应	145
I. 三亚甲基甲烷络合物	152
J. 双烯的二聚, 三聚及有关反应	153
阅读参考材料	169
第七章 过渡金属与炔的反应	170
A. π -炔络合物	170
B. 炔的加成反应	171
C. 炔的二聚、三聚、四聚和高聚	177
D. 有烷基和芳基配位体掺入的炔烃环化	185
阅读参考材料	188
第八章 混合的烯, 双烯和炔的化合反应	189
A. 烯-双烯反应	189
B. 炔-烯反应	195
C. 炔-双烯反应	197
第九章 过渡金属络合物与一氧化碳及有机羰基化合物的反应	202
A. 一氧化碳的反应	202
B. 有机过渡金属络合物与有机羰基化合物的反应	262
阅读参考材料	268

第十章 二氮,二氧,碳烯及二氧化硫过渡金属络合物.....	269
A. 二氮络合物	269
B. 二氧络合物	275
C. 碳烯络合物	280
D. 二氧化硫络合物.....	288
阅读参考材料.....	294
参考文献.....	295
英汉对照索引.....	312
中文索引.....	328

第一章

历史和化学背景

A. 有机过渡金属化学的发展和应

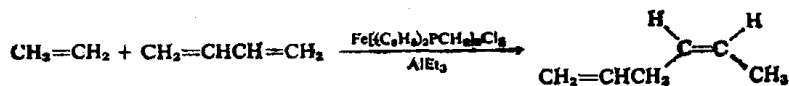
有机过渡金属化学在化学上自成一个独特的领域还不到二十年。大约在 1960 年以前，人们对它几乎没有什么兴趣。虽然早在 1827 年就制得了第一个公认的有机金属络合物 Zeise 盐， $K[PtCl_3(C_2H_4)]^{[1]}$ ，但直到 1952 年二茂铁结构被测定后，才对这些化合物产生了极大的兴趣^[2]，接着又了解到过渡金属能够生成各种各样可离析出来的有机金属化合物。由于这些化合物的稳定性主要取决于在金属上连接的特有基团，而且并未发现过它们之间的稳定结合，因此早期制取这些化合物的尝试大都归于失败。在发现二茂铁之前，工业上对于应用过渡金属来催化有机反应虽已进行了相当大量的工作，但是，对反应中所生成的有机金属中间体却了解甚少。

过渡金属化合物在合成有机化学领域中的应用，不论现在还是将来都可能是至关重要的，而且由于在这些化合物中发现了许多新的结构和新的键型，因而它们在理论上也有重要的意义。由于许多在生物学上有重要意义的化合物含有过渡金属，而它们的特殊的生物功能至少部分地是由这些金属引起的，因此某些生物化学领域也属于有机过渡金属化学的范畴。在含有过渡金属的生物活性化合物中，人们比较熟悉的有维生素 B_{12} （钴），血红素（铁）和细胞色素 c（铁）等。由于过渡金属以痕迹量广泛存在于所有各类有生命的机体中，所以毫无疑问尚有许多这样的化合物有待发现。然而，这些化合物的大多数生物反应可能并不涉及碳-金属键化合物。

有机过渡金属化学以其极大的活动性区别于有机主族金属化学。虽然活泼的主族有机金属化合物对羰基化合物和某些活泼的碳-碳双键通常可以进行加成反应,但是过渡金属化合物却常常在催化的情况下和许多不活泼、不饱和的有机化合物发生反应。过渡金属化合物的反应性能与它和各种有机及无机化合物的强烈络合倾向有关,这种倾向是为了要获得(共享)更多的电子,以完成其配位范围并达到最邻近的较高原子序数的惰性气体的电子构型。和主族金属相比,过渡金属同氧及其衍生物的化合倾向较小,这是有机过渡金属化学和有机主族金属化学的又一重要而基本的差别。

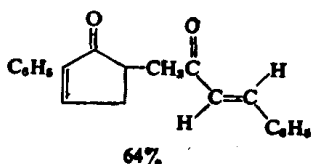
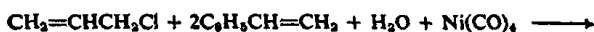
在温和的温度条件下(通常低于200℃),过渡金属络合物所引起的最重要的反应是:各种不饱和分子(例如,烯、炔和一氧化碳)之间,以及它们和其它试剂之间,以各种特定方式进行化合,生成含有新的碳-碳键的产物。在多数情况下,过渡金属和不饱和分子的络合显然是引起不饱和基团发生反应的关键所在。现已知道由过渡金属化合物所引起的大量新的、独特的反应,但是,这个领域仍处于幼年时期。研究的最终目标在于掌握如何选择过渡金属催化剂,使得二个或多个活性分子能按照人们的要求,专一地以线型或环化方式化合在一起。这方面虽已获得一些进展,可是为了挖掘这个领域的全部潜力,还需要做更多的工作。有机过渡金属化学的巨大价值就在于应用有机过渡金属化合物常常可使有机反应比通常的有机化学反应更容易进行。

倘若使用铁催化剂,由乙烯和丁二烯可以高产率地、专一地生成顺-己二烯-1,4,这是现在所能实现的这类反应中的一个典型



例子^[3]。一个更引人注目的例子是六个较简单的分子一起化合,出乎意料地产生一个结构复杂的有机物。一分子的烯丙基氯、两分子的苯乙烯、一分子水和由过渡金属试剂(四羰基镍)所提供的两分

子一氧化碳发生下述反应,以 64% 的产率生成一个二取代的环戊酮衍生物^[4]。反应中虽也生成少量其它产物,但此结果仍然是令

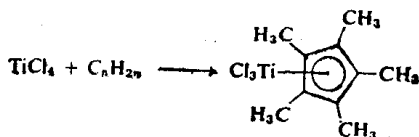


人惊异的,它说明过渡金属具有引起独特而复杂的转变的能力。

过渡金属所能引起的两类重要反应(而不是更复杂分子的合成)是分子重排和降解。降解既可以是复杂的分子变成较简单分子的反应,也可以是较小分子降解成许多碎片,随即又再化合为结构更复杂的碎片的反应。重排反应的范围,包括由简单的双键迁移到复杂的骨架改组。许多过渡金属化合物常常使具有张力的烃重排为张力较小的异构体。一个典型的例子是立方烷(cubane)在室温下被氯化钯催化重排为楔形烷(cuneane)^[5]。



降解反应的范围包括由醛变成烃或烯的较简单的脱羰反应到复杂的重键断裂和再化合反应。在可能发生的再化合反应中,一个特别有趣的例子是:在 300°C 下,任何一种烯烃和四氯化钛反应,生成 π -五甲基环戊二烯基三氯化钛,其产率约为 25%^[6]。



在许多应用过渡金属催化有机合成的反应中,所使用的催化剂在反应过程中一直以分离的固相存在。这类反应叫做异相催化反应。反应物可在液相或气相中提供给催化剂。某些反应既可在异

相中进行,亦可用同一种或其它的催化剂在均相中进行.均相反应中,所有的试剂同处于一相之中,通常为液相.另一方面,人们知道许多反应只能在异相中进行,而另一些反应则只能在均相中进行.这些差异是由于不同的化合物可在不溶相中存在,而不能在溶液中存在的缘故.过渡金属络合物的反应性能常常由键合在金属上的分子或配位基及其数目所决定.因为异相催化剂易于回收而被重新使用(或连续使用),又没有从反应产物中分离催化剂的问题,因此,工业上一般优先选用它.尽管这些实际的考虑在经济上非常重要,并且许多有用的反应又只能在异相中进行,但是,研究起这类异相反应来却很复杂.人们对异相催化已进行了大量的研究,但对反应历程却知道得甚少.问题主要在于异相催化剂不是由单一的活性物质组成的,并且没有一个很好的方法去纯化、鉴定活性组分或反应中间体.很幸运,均相反应却没有这些困难,且均相催化的许多研究结果看来也适用于相应的异相反应.因此,下面我们将重点讨论均相反应.

目前正在研究兼有均相和异相催化剂优点的新型催化剂.它们是已知的有机金属络合物与固相载体上的特定基团进行化学键合的催化剂,关于这些问题,将在第四章B节中更详细地讨论.在其它情况下,用固体催化剂作为第二相(固相),在气相中进行已知的均相反应有时也是可能的.此时,在催化剂表面一层薄薄的液膜上可能发生一个均相反应.

B. 有用的概念

过渡金属具有仅是部分充满的 d 轨道,这一特征使它们有别于其它元素,基本上由此而形成了独特的过渡金属化学.内层有五个 d 轨道,每个 d 轨道能容纳二个电子,这个次电子层中最多容纳 10 个电子.过渡元素及离子具有 0 至 10 个 d 电子,过渡金属的化学性质就取决于它所具有的 d 电子数.虽然常常不能确定电子何时在 d 轨道或在能量近似的高一级的 s 轨道上,但任一给定

的金属或离子所具有的 d 电子数可以容易地从周期表中确定。为了简单起见,即使在基态,较高能级的 s 轨道也含有电子。但为了计数,这些电子通常也计为 d 电子。如,零价镍 ($\text{Ni}(0)$) 的基态电子结构是 $[\text{Ni}]3s^23p^63d^84s^2$, 但习惯上仍称它是 d^{10} 元素。在任何一个真实分子中,金属无论如何也不处于基态,因此,这个习惯做法并不合理。按同样的规则, $\text{Ni}(\text{I})$ 是 d^9 离子, $\text{Ni}(\text{II})$ 是 d^8 离子。

如前所述,过渡金属元素具有得到更多电子的强烈倾向,通常它和其它分子共享这些电子以达到最邻近的惰性气体的电子结构。例如, $\text{Ni}(0)$ 需要 8 个电子才达到氦的电子结构。每一个一氧化碳分子能提供一对孤对电子,因此, $\text{Ni}(0)$ 能和四个一氧化碳共享 8 个电子而达到氦的电子结构。稳定的过渡金属化合物通常总具有高一级惰性气体元素的电子结构。但亦有许多例外——有些显然电子过多,而有些则电子太少。电子明显过多的化合物可能并不使用这些额外的电子。比惰性气体结构少二个以上电子的稳定络合物是很难生成的^[7]。事实上,如果这些化合物仅限于由第 IVB 族到 VIII 族的抗磁性有机金属络合物,那么违反“16-或 18-电子规律”的例子看来还没有证实^[7]。下面将讨论 16-电子结构的化合物为什么可以形成的原因。

过渡金属化合物独特的反应性能时常是由于这个金属和具有孤对电子的二个或多个分子进行配位,然后在金属配位范围内,这些分子互相反应形成一些新键并重新连接在金属上。过渡金属具有获得电子的强烈倾向可由以下事实看出,于高真空下所制得的单分子态的过渡金属(因此不和空气反应)在低温下迅速地和各类有机化合物,甚至和饱和烃发生反应,生成各种金属氢化物、烷基化合物、烯烃络合物和碳化物^[8]。另一方面,晶态过渡金属由于存在着强烈的金属-金属键,因此它们是比较不活泼的^[8]。我们知道许多具有金属-金属单键的化合物,它们往往十分稳定。金属-金属重键一定存在于纯金属晶体中,其相互作用强烈,结果使这些元素的熔点和沸点很高。

键合在过渡金属上的基团数可由该金属从这些基团上所能得

到的电子数来确定。金属上通常连有(配位)足够数量的基团,以达到惰性气体结构所必需的电子数。然而,在金属周围基团的几何排布情况却取决于以下几个因素:金属原子上的 d 电子数,配位基团(配位体)的电子特性和配位体的大小等。对于反应的络合物说来,配位体的几何排布状况可决定哪些配位基团靠得足够近而能引起反应,所以这些因素将依次予以讨论。

s 轨道是球对称的。而 p 和 d 轨道在空间的伸展是有方向性的。每一个 p 轨道沿着以金属为原点的互相垂直的 x 、 y 、 z 三个轴中的一个方向伸展。 d 轨道更为复杂。在孤立原子中的五个 d 轨道在能量上是等同的。其中四个 d 轨道在各自的平面上有四个等同的瓣,而第五个轨道主要沿着一个轴的方向伸展。图 1-1 指出了这些瓣的波函数的形状,取向和符号。轨道成键时,只有符号相同的波函数的瓣才能互相作用而重叠。

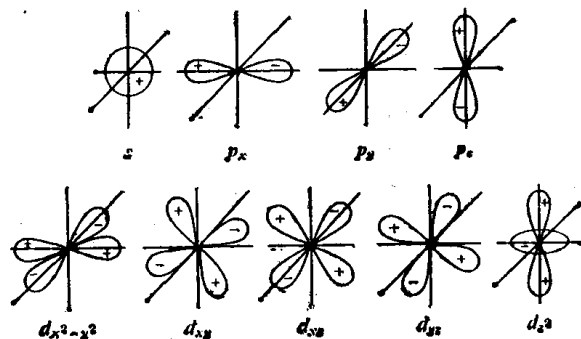


图 1-1 类氢轨道的角度几率分布图

有机过渡金属化合物中经常既有 σ 键,也有 π 键。按分子轨道的说法, σ 键的定义为:一个没有包含核间轴节面的键(节面的定义是波函数通过节面的符号为零);而 π 键却具有一个包含核间轴的节面。图 1-2 指出了各种可能的轨道结合方式。通常,配位体和金属间既有 σ 又有 π 的相互作用,因此它们之间的 π 键不同于正常情况下轻原子间的 π 键。本章第 C, 2 节将详细讨论一些例子。

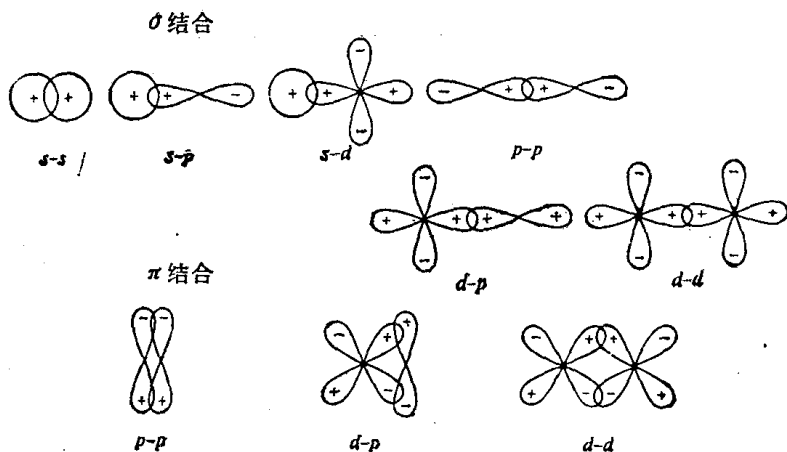


图 1-2 生成 σ 和 π 键的原子轨道间的重叠

配位体中空的低能级的反键 π^* 轨道在过渡金属与 CO 和烯烃成键时，也许是特别重要的。反键轨道另外还有一个垂直于核间轴的节面。这类成键形式将在后面的图 1-4 和图 1-5 中描绘。

在一个过渡金属周围排布配位体会使原先等价的五个 d 轨道（能量上简并）的相对能量发生改变，这是因为具有电子并指向配位体（也有电子）的那些 d 轨道的能量高于没有对着配位体的那些 d 轨道。这种作用称为 d 轨道分裂。只要按照 d 轨道朝配位体逐步增加的伸展程度的次序来排列 d 轨道，就可以容易地对各种络合物中 d 轨道的相对能量大小作出近似估计。图 1-3 中列出了最常见配位体几何形状的某些 d 轨道近似能级次序。

例如在正方形平面的情况中， $d_{x^2-y^2}$ 轨道向四个配位体伸展。 d_{xy} 轨道和配位体的相互作用要比 d_{xz} （在 xy 平面的中心有小圆轨道）轨道和配位体的相互作用更大。而 d_{xz} 和 d_{yz} 轨道与配位体的相互作用最小。这些简图能够用来解释过渡金属化学的种种特征。例如，许多 d^8 离子为什么倾向只配置四个（给出两个电子的）配位体形成 16- 电子体系的平面正方结构，而不倾向于配置五个配位体形成的 18- 电子结构？对这一问题的解释就是一个很好的例子。金属的 8 个 d 电子当然填入能量最低的四个轨道里。在


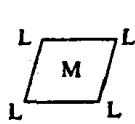
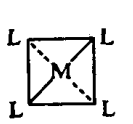
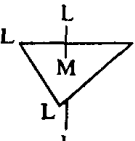
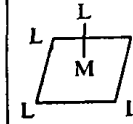
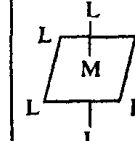
E 	$d_{x^2-y^2}$	$d_{xy}d_{yz}d_{zx}$	d_{z^2} $d_{x^2-y^2}d_{xy}$	$d_{x^2-y^2}$ d_{z^2} d_{xy}	$d_{z^2}d_{x^2-y^2}$
	d_{xy} d_{z^2} $d_{xz}d_{yz}$	$d_{xy}d_{yz}d_{zx}$ $d_{z^2}d_{x^2-y^2}$	$d_{yz}d_{zx}$	$d_{xz}d_{yz}$	$d_{xy}d_{xz}d_{yz}$
配位体 几何形状	 正方形平面	 四面体	 三角双锥	 正方形锥体	 八面体

图 1-3 具有普通配位体几何形状的络合物中, d 轨道的相对近似能量

平面正方体系中, 可以看到电子不必填入能量最高的 $d_{x^2-y^2}$ 轨道。然而, 如果有第五个配位体 (带有两个以上电子) 要加到络合物上而形成 一个正方锥体的话, d_{z^2} 轨道就会直接指向这个新配位体。这样, 因加入第五个配位体就产生了静电排斥, 这种排斥所消耗的能量要多于因完成惰性气体电子结构所获得的能量。许多 d^8 离子为什么不倾向于形成五配位的三角双锥体络合物, 也能够用类似的论点得到解释。

采用分子轨道法比上述简单的静电理论描述更接近于金属络合物的真实情况。因为, 简单的静电描述忽略了配位体和金属间的相互作用。为了获得更多的实例和对这一专题更彻底的了解, 读者可以去参阅几本最近出版的有关配位场理论的书刊^[9-11]。

当络合物中 d 电子是 8 个或少于 8 个时, 这些电子的去向可以有选择余地。在裸离子中, d 轨道内的电子不配对是有利的。而在络合物中, 配位体使电子配对更为有利。譬如, 像氟离子这样一些称之为高自旋的强电负性配位体 [又称为自旋自由 (spin-free), 或弱场配位体] 只引起 d 轨道小的分裂并异乎寻常地有利于电子不配对。这个结果可以用 FeF_6^{3-} 离子 (一个具有高自旋配位体的 d^5 离子) 来说明, FeF_6^{3-} 具有五个未配对电子, 而 $\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$

(一个具有低自旋配位体的 d^5 离子)。只有一个未成对电子。如果配位体是多配位的(不止一个基团和金属相连),而且在形成的络合物中,配位体的配位基团不得不进入已被 d 轨道占据的位置时,即使用正常的低自旋配位体中也可以观察到不成对的电子。然而,这些效应在有机过渡金属化学中,相对来说是不重要的,因为有机配位体通常是些低自旋的单基或双基配位体。具有奇数电子的有机过渡金属络合物也相当稀少,并且在某些情况下十分稳定。

如果配位体大到足以妨碍那些相邻的配位体占据它们最有利的键合位置时,配位体相对于金属的大小自然会影响到一个络合物的几何形状。这类立体效应偶尔也可遇到,有关实例将在以后讨论。

通过测量一系列的间位和对位(金属取代甲基)吡啶的碱性强度,已经确定了各种 σ 键合过渡金属基团的电子效应。所使用的各种取代基有 $-\text{Mn}(\text{CO})_5$ 、 $-\text{Mo}(\text{CO})_3\text{Cp}^*$ 、 $-\text{W}(\text{CO})_3\text{Cp}$ 、 $-\text{Co}(\text{CN})_3^-$, 和 $-\text{Fe}(\text{CO})_2\text{Cp}$ 。人们发现这些金属基团是已知的最有效的给电子基团^[12,13]。然而,当这些金属是 π 络合而不是 σ 键合时,它们的电子效应会颠倒过来。例如,当苯乙酸以芳香环和一个三羰基铬基团络合时,其酸性比未络合时要强,三羰基铬的吸电子效应与在苯基乙酸中的一个对位硝基不相上下^[14]。

C. 配位体

在有机过渡金属化学中可以遇到各种各样的配位体。大多数的无机反应是在水溶液中,并常常是通过带有配位水分子的离子络合物形式进行的。与此相反,有机化学家感兴趣的反应通常是在非水溶液中进行的。所使用的络合物通常是非离子型的,并带有一个或多个有机配位体,而很少带有配位水分子。

按照授与金属的电子数将配位体进行分类最为实用。然而,

* “Cp” = C_5H_5 , 环戊二烯基