

● [日] 日本化学会 编
● 化学工业出版社

有机金属络合物化学

有机金属络合物化学

〔日〕日本化学会编

张正之 译 白明章 校

化学工业出版社

内 容 提 要

该书由日本化学会组织从事有机金属络合物化学方面的著名学者和专家所著，着重介绍了有机金属络合物化学的基本理论、概念以及基础理论研究的最新成果，在很多方面提出了新观点和新的分类方法。

日本化学会

有機金属錯体の化学

学会出版センター1981

有机金属络合物化学

张正之译 白明章校

责任编辑：江 莹

封面设计：季玉芳

化学工业出版社出版发行

(北京和平门七区十六号楼)

化学工业出版社印刷厂印刷

新华书店北京发行所经销

开本850×1168 $1/32$ 印张12 字数327千字

1990年4月第1版 1990年4月北京第1次印刷

印 数 1—800

ISBN 7-5025-0407-9/O·6

定 价 8.25元

译 者 的 话

有机金属络合物化学近一二十年来有了飞速的发展。基础理论的研究,丰富和发展了化学领域的很多基本原理和概念,在实际应用方面,尤其是在化学工业上,有机金属络合物也起着越来越重要的作用。有机金属络合物化学无疑已成为化学领域中独立而重要的一个科学分支。目前在国内外有很多大学的化学系已讲授有机金属络合物化学的课程,遗憾的是,在这方面目前尚未有公认的教科书可供学习。

本书是由日本化学会编的《有機金属錯体の化学》(化学総説, 1981年第32期)一书翻译的。该书是由日本化学会组织从事这方面研究的著名学者和专家所編集而成的。着重介绍了有机金属络合物化学的基本理论和概念以及基础理论研究的最新成果。本书编排新颖,简明扼要,重点突出并且在很多方面提出了新的观点和新的分类方法,因此,可作为一本很好的教学参考书。除对大学化学专业师生外,对于从事化学化工、生物化学、药物化学等方面的专家、学者、研究人员和师生也将是有所裨益的。

原文中一些错误已进行更正。对文中非国际单位制数据,以加注的方式予以换算。

限于水平,译文中难免有错误和不妥之处,诚恳希望广大读者批评指正。

译 者

前 言

自从二茂铁的合成，齐格勒催化剂的发现以及 Wacher 法的实际应用以来，有机过渡金属络合物化学发生了急剧的迅猛发展。最近二十多年来，合成了无数新型络合物，确定了结构，发现了新的反应，其例是不胜枚举的。然而，这实际上也只不过是处在一种更大发展的前夜。这里只将目前这种概况加以整理和叙述，以迎接即将来临的更大飞跃。

在委托各位有机金属化学第一线的工作者们撰写本书时，曾嘱咐不必包罗万象，只希望整理那些对今后发展有促进作用的内容并提出自己的设想。

有机金属络合物化学是一门新兴的学科，它对理解化学工业上的催化作用，开拓金属在有机合成中的应用，阐明金属酶的作用等方面是至关重要的。但是，它必竟是一门年轻的学科，即使在受过大学化学教育的人中间，恐怕有半数以上未上过有机金属化学这门课。本书如能使读者理解到掌握有机金属络合物化学的基本概念的必要性，并能填补一些与现实的鸿沟，则深感荣幸。

编辑代表
山本明夫

目 录

前言

一 有机金属络合物化学最新的进展	1
1. 有机金属化学方面	1
2. 催化化学方面	7
3. 有机合成化学方面	9
4. 其他方面	11
文献	13

(有机金属络合物化学——基础)

二 金属有机物络合的稳定性和反应性能	15
1. 引言	15
2. 过渡金属—烯烃 π -络合物的稳定性和反应性能	17
烯烃以外的 π -络合物的稳定性	27
3. 过渡金属—碳 σ -键的稳定性和反应性能	27
3.1 过渡金属—烷基键的共价键性质	28
3.2 M—R键的断裂反应	30
3.3 热分解反应速率控制步骤和影响M—R键稳定性的因素	35
3.4 M—R键的稳定性和反应性能的关系——以与CO的反应 为例	42
文献	44

三 简单络合物分子的分子轨道和立体结构	48
1. 引言	48
2. MR_3 络合物	49
3. ML_2 络合物	51
4. MR_3 络合物	55
5. ML_4 络合物	57
6. MR_4 络合物	62
7. ML_4 络合物	65

文献	67
四 电子结构和立体效应——以五配位络合物和茂金属化合物为主	
讨论	72
1. 引言	72
2. 五配位络合物	72
2.1 五配位络合物的立体化学	72
2.2 五配位主族金属化合物	73
2.3 五配位有机过渡金属络合物	75
3. 茂金属化合物	83
3.1 环戊二烯基络合物	83
3.2 五甲基环戊二烯基络合物	88
3.3 η^5 -芳烃络合物	89
文献	91
五 氧化加成和插入反应	93
1. 引言	93
2. 氧化加成反应	94
2.1 氧化加成反应按反应形式分类	94
2.2 氧化加成反应按机理分类	96
2.2.1 协同三中心机理	96
2.2.2 由金属进行亲核取代的反应机理	98
2.2.3 包含单电子过程的机理	103
2.3 还原消除反应的分类	107
2.3.1 协同三中心机理	107
2.3.2 亲核取代反应	108
2.3.3 碳—金属键的均裂反应	109
3. 插入反应	109
3.1 烯烃的插入	109
3.1.1 协同顺式加成	109
3.1.2 配位不饱和中间体	110
3.1.3 d -电子组态与插入反应机理	112
3.1.4 β -氢消除反应	116
3.1.5 亲核反式加成	117
3.2 一氧化碳的插入	117

3.2.1 分子内插入(烷基的重排反应)	117
3.2.2 向羰基碳的亲核进攻	121
文献	122
六 有关结构和反应性能的理论	125
1. 引言	125
2. 各种分子轨道(MO)计算方法特征	125
3. 关于有机金属络合物结构的理论	128
3.1 具有 η^2 配体的络合物	129
3.2 η^2 与 η^1 配位	134
3.3 羰基络合物的结构	139
3.4 多核络合物的结构	143
4. 有机金属络合物的反应性能	146
5. 有机金属络合物中键的性质和核自旋偶合常数	148
5.1 配体的反位效应和核自旋偶合常数	148
5.2 核自旋偶合常数的理论	152
6. 对有机金属络合物反应性能的理解——以羰基插入反应为例	158
6.1 在烷基迁移反应中d轨道的参与	158
6.2 烷基—酰基分子内迁移平衡	160
6.3 迁移反应速度与烷基的依赖关系	163
6.4 配体对迁移反应速度的影响	167
6.5 五配位中间体的性质	169
文献	171
七 金属络合物的动态行为——分子内金属重排	177
1. 引言	177
2. 分子内重排速率常数和活化参数	178
2.1 速率常数	178
2.2 活化参数	180
3. 环戊二烯基和茚基过渡元素络合物	181
4. 环戊二烯基和茚基主族元素络合物	185
5. 其他环状多烯基金属络合物	191
6. 环状多烯单核络合物	194
7. 环状多烯双核络合物	201
8. 丙二烯和硫化二亚胺金属络合物	202

9. 在固态中的分子运动	205
--------------	-----

文献	206
----	-----

(有机金属络合物化学——最新课题)

八 金属杂环化合物和碳烯络合物	210
-----------------	-----

1. 引言	210
-------	-----

2. 金属杂环化合物的合成	211
---------------	-----

2.1 炔烃的环化加成反应	211
---------------	-----

2.2 烯烃的环化加成反应	215
---------------	-----

2.3 小环化合物的环扩张反应	219
-----------------	-----

2.4 σ -烷基金属络合物的环金属化反应	221
------------------------------	-----

2.5 双格氏试剂或双锂试剂与金属盐的反应	222
-----------------------	-----

2.6 其他反应	222
----------	-----

3. 碳烯络合物的合成	224
-------------	-----

3.1 对金属羰基化合物或金属异腈化合物的亲核反应	224
---------------------------	-----

3.2 烯烃的断裂反应	225
-------------	-----

3.3 烷基金属络合物的 α -氢消除反应	226
------------------------------	-----

3.4 其他反应	228
----------	-----

4. 金属杂环化合物的反应	229
---------------	-----

4.1 β -氢转移反应	229
--------------------	-----

4.2 还原消除反应	231
------------	-----

4.2.1 金属周围的配位数及立体构象的变化	231
------------------------	-----

4.2.2 由中心金属的电荷转移	233
------------------	-----

4.2.3 环的张力及其配体的反位效应	233
---------------------	-----

4.2.4 金属杂环化合物的不饱和性	234
--------------------	-----

4.3 C—C键的断裂	235
-------------	-----

4.3.1 四元金属杂环化合物	235
-----------------	-----

4.3.2 五元金属杂环化合物	236
-----------------	-----

4.3.3 六元金属杂环化合物	236
-----------------	-----

4.3.4 铂杂环丁烷的异构化	239
-----------------	-----

4.4 向金属—碳键的插入反应	240
-----------------	-----

4.4.1 一氧化碳的插入	242
---------------	-----

4.4.2 碳烯的插入	243
-------------	-----

4.4.3 炔烃和烯烃的插入	243
----------------	-----

4.4.4 其他化合物的插入	245
4.5 β -氢转移以外的开环反应	246
5. 碳烯络合物的反应	247
6. 催化反应	250
6.1 烯烃的复分解	250
6.2 烯烃的齐聚	253
6.3 炔烃的齐聚	256
6.4 烯烃和炔烃共三聚	257
6.5 高张力环状化合物的开环反应	258
6.6 其他反应	259
文献	260
九 转移金属化反应	266
1. 引言	266
2. 格氏试剂的反应	267
3. 有机锂化合物的反应	279
4. 硼化合物的反应	284
5. 铝化合物的反应	285
6. 锌化合物的反应	290
7. 汞化合物的反应	290
8. 锡化合物的反应	295
9. 硅化合物的反应	296
10. 镉、铅、铊、碲化合物的反应	298
文献	299
十 催化不对称合成	305
1. 引言	305
2. 不对称氢化反应	306
2.1 不对称膦配体和C=C键的氢化	306
2.2 不对称氢化反应的机理	314
2.3 C=O, C=N键的氢化	320
3. 不对称硅氢化反应	322
3.1 C=C键的硅氢化	322
3.2 C=O, C=N键的硅氢化	324
4. 不对称碳—碳键的生成反应	325

4.1 羰基化反应	325
4.2 HCN的加成反应	326
4.3 烯烃的齐聚和调聚反应	327
4.4 烯丙基化	328
4.5 格氏试剂的交叉偶联	328
4.6 环丙烷化	331
5. 不对称氧化反应	333
6. 不对称异构化反应	334
文献	336
十一 氮的固定和二氧化碳的固定	340
1. 引言	340
2. 氮的固定	340
2.1 分子氮络合物的合成和性质	341
2.2 配位分子氮的反应	345
2.2.1 配位 N_2 转变为氨和肼	345
2.2.2 C—N键的生成反应	350
2.3 固氮酶模型	355
3. 二氧化碳的固定	359
3.1 二氧化碳的配位和插入	360
3.2 有关二氧化碳的催化反应	364
文献	369
略语表	373

一、有机金属络合物化学最新的进展

自本世纪五十年代初期制备了二茂铁以及发现了Ziegler-Natta催化剂以来,有机金属化学有了飞速的发展,现在他不仅成为化学领域的一个重要的分支,而且与化学的其他分支有着很广泛的联系。例如,在催化化学上作了均相催化剂,在有机化学上作为合成试剂,在生物化学上作为金属酶的模式物,在分子化学上,作为聚合催化剂和分子络合物以及在物理化学上对其新的键型和物理性质等方面,有机金属络合物都成了新的研究对象,而且兴趣正在不断增长。

有机金属化合物,特别是有机过渡金属络合物,在50年代以前确切知道的化合物是非常少的,而现在这个数目已非常庞大。其原因是大多数有机化合物可与过渡金属以某种形式键合,而且在碳、氢、氧、氮之间不能形成的键型和结构,在有过渡金属存在时则往往可能形成。此外,与有机金属络合物有关的,内容新颖的东西在文献中也有所增加,以最近刊登快报的杂志为例,在J.Chem.Soc., Chem.Comm., 1980, No.1~10的324篇报告中有86篇,在J. Am. Chem. Soc., 102, No. 7(1980)的39篇快报中有14篇涉及到有机金属。由于有机金属络合物有多种多样的可能性,因此今后将会有持续的更大发展。

1. 有机金属化学方面

由于过渡金属参与成键的轨道多而且很复杂,因此对有机金属络合物过去很少用分子轨道法进行研究,但最近这方面的研究有所增加。例如,以往只能用Dewar-Chatt-Duncanson模型定性地说以说明的烯烃络合物 $(CH_2=CH_2)ML_{2-5}$ [ML_{2-5} : $Ni(CO)_2$, $PtCl_3^-$, $Fe(CO)_4$, $Cr(CO)_5$ 等]和多烯烃络合物(polyene) ML_{2-4} (多烯

烃：苯，环丁二烯，戊二烯等），现在可用烯烃—金属键的旋转以及构象等在理论上加以处理⁽¹⁾。对双核和三核络合物用量子化学方法研究结构和电子构型的关系⁽²⁾及其对反应性能的影响⁽³⁾，以及用扩展的Hückel理论对 $d^4-d^4M_2L_{10}$ 络合物确定是M—M多重键还是 ML_2M 桥键结构的研究⁽⁴⁾也有所报道。同样由于过渡金属轨道数目多，在用从头算起SCF-LCAO-MO计算方面没有很大发展，但将此方法适当简化并应用现代计算机技术，则可用从头算起法计算Ziegler-



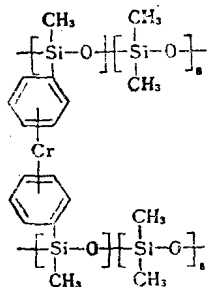
金属-金属间的多重键和桥键

Natta催化过程 ($TiCl_4 \cdot Al(CH_3)_3 + C_2H_4 \longrightarrow TiCl_4 \cdot Al(CH_3)_2 + C_3H_7$) 的活化能，其值为 $15 kcal \cdot mol^{-1}$ ①与实测值大体一致⁽⁵⁾。对二甲基镍的结构和还原消除反应等也有从头算起法计算的报道⁽⁶⁾。此外，后面将要叙述的金属杂环化合物的理论处理⁽⁷⁾以及由分子几何结构、电子理论说明金属络合物结构和反应性能间关系的尝试⁽⁸⁾，均是十分引人注目的。

从有机金属络合物合成方法上看，已可由金属蒸气在极温和的条件下合成热力学不稳定的化合物。为了产生金属蒸气，可在高真空中用电阻加热或用激光以及电子束等方法实现⁽⁹⁾。由铬到铜的第一列过渡金属在 $1300 \sim 1700^\circ C$ 加热很容易气化，而铪 ($2700^\circ C$) 和锆 ($2700^\circ C$) 可用电子枪进行气化⁽¹⁰⁾。这些金属蒸气几乎均以单原子形态存在，因此具有高反应活性。它们在由液氮冷却的表面上可与不饱和有机化合物等共凝结而形成各种金属络合物。除得到烯烃、双烯烃、炔烃、芳烃、 PF_3 等络合物外，还可得到 $C_6H_5CH_2PdCl$ 、

① $62.7 kJ \cdot mol^{-1}$ 。——译者

C_6F_5Cu 以及不稳定的 CH_3NiH 等络合物^[11]。用这种方法还研究了 $Ni(N_2)_4$ 和 $Ni(N_2)_2(O_2)$ 等在室温不稳定络合物的存在和其键型^[12]。此外,使用这种方法也可制备由溶剂或聚合物稳定化的金属微粒催化剂^[13]。将金属蒸气凝结在被冷却的各种溶剂或液体高分子膜上,则金属为溶剂和聚合物所稳定化。根据条件可形成适当大小的金属簇,它们可用作催化剂。目前已得到 Ni -甲苯、 Ni -THF 以及 Cr -聚(甲基苯基硅氧烷)等聚合物稳定的金属簇,也得到了 CrV -聚



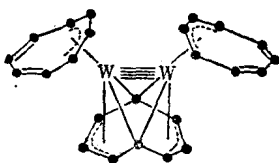
为聚(甲基苯基硅氧烷)所稳定的铬

合物这种二元金属簇化合物^[14]。

$M-C \sigma$ -键与络合催化剂的活性中心有密切关系,已合成了各种过渡金属烷基化合物,其稳定性和反应性能的综述参见文献[15]。此外,对于 $M-C$ 多重键的研究,从 15 年前 Fischer^[16] 合成由电负性基团稳定的碳烯络合物 $(OC)_5W=C(OCH_3)(C_6H_5)$ 以来已广泛开展,并已得到 $(OC)_5W=C(C_6H_5)_2$ 等高反应活性的碳烯络合物^[17]。Fischer 还在研究碳烯络合物反应性能过程中,用 BX_3 处理上述碳烯络合物, X 取代 OCH_3 并转移到金属上,形成了电子配位的碳炔(carbyne)络合物 $(OC)_4XW \equiv R$ ^[18]。X-射线结构分析表明 $W-C$ 距离为 $1.90 \pm 0.05 \text{ \AA}$ ($1 \text{ \AA} = 10^{-10} \text{ m}$),证实为碳炔结构。此外,由 $(C_5H_5)_3TaCl_2(=CHMe_3)$ 经 α -氢消除可得到热稳定的 $(Me_3P)_2ClTa \equiv C-CMe_3$ ^[19],也还得到象 $(Me_3P)_3W(-CH_2CMe_3)(=CHCMe_3)(\equiv CCMe_3)$ 这样的混合型络合物并确定了结构^[20]。这些碳烯或碳炔络合物已用于后面叙述的反应机理的研

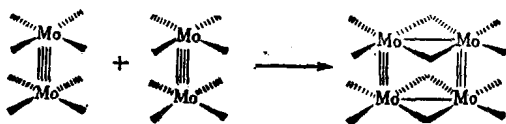
究，并成为有机合成的重要中间体。

关于M—M多重键，到60年代初几乎还不知道具有 $M \equiv M$ 或 $M \equiv M$ 键的络合物，其后逐渐增多，尤其是1974年以后由于理论和各种分光光度法（单晶电子谱、ESR、光电子能谱等）的发展，进行了很多新的 $M \equiv M$ 四重键络合物的合成和结构研究。例如， $Me_4Mo \cdot MoMe_3 \cdot 4(Et_2O)$ （红色结晶，25℃稳定，极易自燃）的Mo—Mo距离为2.148 Å（1 Å = 10^{-10} m），在 $Mo \equiv Mo$ 四重键的范围（2.09~2.15 Å）内^[21]。当时尚不知钨的四重键，最近已报道 $W_2Cl_4(PMe_3)_4$ （2.262 Å）（1 Å = 10^{-10} m）和 $W_2(C_8H_8)_3$ （2.375 Å）（1 Å = 10^{-10} m）具有 $W \equiv W$ 四重键的络合物^[22]。



$W_2(C_8H_8)_3$ ●为C，W—W 2.375 Å

将具有 $Mo \equiv Mo$ 四重键的 $Mo_2Cl_4(PPh_3)_2 \cdot 2(CH_3OH)$ 在25℃时溶于苯中并放置，则四重键打开形成 $Mo \equiv Mo$ 和 $Mo—Mo$ 相交替的方形结构的 $Mo_4Cl_3(PPh_3)_4$ （这里 $Mo—Mo$ 为单键，Cl为桥接原子）^[23]。
 $[Pt^0(C_2H_4)(PMe_3)_2]$ 等 Pt^0 络合物易与具有吸电子取代基的烯烃

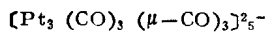
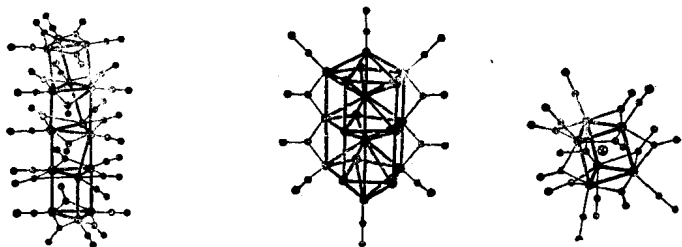


由 $Mo \equiv Mo$ 络合物 Mo_4 方形络合物的形成

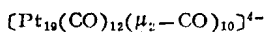
和炔烃进行加成，并且这种 Pt^0 络合物可与 $Mn \equiv C$ 和 $W \equiv C$

等碳烯和碳炔络合物以及M—M多重键加成形成3元环也是值得注意的^[24]。

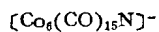
在金属簇方面的研究最近也很活跃。以层积结构的铂羰基簇为列,几年前报道了以 $\text{Pt}_3(\text{CO})_6$ 3元环结构为基础的2~5层棱锥结构的 $[\text{Pt}_3(\text{CO})_6]_2^{2-}$ ^[25],最近已确定了更多核的 $[\text{Pt}_{19}(\text{CO})_{12}(\mu-\text{CO})_{10}]^{4-}$ 的结构^[26]。后一化合物5元铂环以全重合方式重迭,剩下的4个铂原子成直线 $(\text{OC})\text{Pt}-\text{Pt}-\text{Pt}-\text{Pt}(\text{CO})$ 通过5元环中心构成五重旋转轴,中央的两个铂原子以夹心形式包藏在金属簇的内部,整体近似为 D_{5h} 对称性。这种非结晶学的对称性在金属须晶和其他微晶材料实验中曾发现过。它可以作为固态金属催化剂的模型物,是很值得注意的。



● Pt, 细线连接的为CO配体



● pt, 细线连接的为CO配体
(这里仅画了两侧铂上的配体, 其他配体省略)



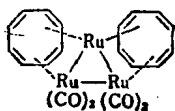
● Co, ⊗ N, 细线连接的为CO配体

此外,也已知在金属簇内包藏各种元素原子的内包型络合物。除以前所知的 $[\text{Fe}_5(\text{CO})_{15}\text{C}]$, $[\text{Rh}_6(\text{CO})_{15}\text{C}]^{2-}$ 等内包碳的络合物外,还得到包藏C、Si、P、S等原子的很多络合物,例如, $[\text{Co}_4(\text{CO})_{13}\text{Si}]$, $[\text{Rh}_9(\text{CO})_{21}\text{P}]^{2-}$, $[\text{Rh}_{17}(\text{CO})_{22}(\text{S})_2]^{3-}$ 等^[27]。最近经X-衍射结构分析和 ^{15}N -NMR还确定了 $[\text{Co}_6(\text{CO})_{15}\text{N}]^{-}$, $[\text{Rh}_6(\text{CO})_{15}\text{N}]^{-}$ 等氮原子在 Co_6 或 Rh_6 三棱柱中心的内包型包藏簇化物^[28]。

也还发现金属簇化物有各种流变性(fluxionality)。以前面所

述的 $[\text{Pt}_3(\text{CO})_6]_n$ 络合物为例,该络合物由 ^{195}Pt -NMR和 ^{13}C -NMR测定结果表明,铂3元环围绕三重旋转轴旋转其结构保持不变(旋转时外侧环比内部的环速度快),当 $n=4,5$ 时分子间的3元环彼此交换^[29]。对于包藏磷原子的 $[\text{Rh}_9(\text{CO})_{21}\text{P}]^{2-}$ 络合物由 ^{31}P -NMR和 ^{103}Rh -NMR测定结果认为,在35℃铑的骨架是非刚性的,Rh-Rh键反复进行伸缩运动^[30]。这也是金属簇骨架流变性的一个特征。

对于有机金属络合物结构的分析和测试最近也采用了很多新的方法。例如,由共振拉曼光谱对铁卟啉络合物中铁原子氧化态和自旋状态的研究^[31], $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$ 和 $\text{Os}_6(\text{CO})_{18}$ 的紫外光电子能谱数据和分子轨道能级图之间关系的研究^[32],以及由过渡金属簇络合物的光电子能谱得到的电离势来考察配体电子给予性的研究^[33]。此外,由于多种核的FT-NMR和超导NMR的发展,已开展了如前所述的由 ^{195}Pt -NMR对 $[\text{Pt}_3(\text{CO})_6]_n$ 流变性的研究,由 ^{103}Rh -NMR对 $[\text{Rh}_9(\text{CO})_{21}\text{P}]^{2-}$ 和 $[\text{Rh}_{17}(\text{CO})_{32}(\text{S})_2]^{3-}$ 簇化物中铑原子电荷分离和流变性的研究^[34],由 ^{51}V -NMR和 ^{183}W -NMR对 $[\text{V}(\text{CO})_5\text{L}]^-$ 和 $[\text{CpTi}(\text{PW}_{11}\text{O}_{39})]^{4-}$ 的表征性研究^[35],以及由魔法角取样进行固体状态的研究^[36],今后将成为更强有力的研究手段。在质谱分析上,对芳烃三羰基铑由化学电离(CI)可比由电子轰击(EI)提供更多的信息^[37]。用场解吸质谱可对血红素和叶绿素提供良好的分析,它也可用于有机金属阴离子和Werner型配位络盐^[38]。此外,离子回旋加速共振分析法(ICR)可进行气相中有机金属络离子(如由 $\text{Fe}(\text{CO})_5$



固态下COT环的流变性(由魔法角取样 ^{13}C NMR确定)

得到的 $\text{Fe}(\text{CO})_5^+$ 离子)动态行为的研究^[39]。再之,中子衍射用于金属氢化络合物结构分析也很广泛^[40]。非晶型分子结构用XAES