

有机金属化合物 化学基础

戚冠发 编著

东北师范大学出版社



有机金属化合物化学基础

戚冠发 编著

东北师范大学出版社

有机金属化合物化学基础

yǒujī jīnshǔ huàhéwù huàxué jīchǔ

戚冠发 编著

•

东北师范大学出版社出版

(吉林省长春市斯大林大街 110 号)

吉林省新华书店发行

长春市科技印刷厂印刷

•

开本 850×1168 毫米 1/32 印张 7.25 字数 180 千字

1986 年 12 月第 1 版 1986 年 12 月第 1 次印刷

印数 1—2 000 册

统一书号: 13334·17 定价: 1.20 元

前 言

有机金属化合物化学是六、七十年代以来,发展起来的新兴学科。它的研究对象是以金属和有机烃基相结合形成的一类含有金属—碳键的化合物化学。它是从无机化学与有机化学的交叉中发展起来的新的边缘学科。

本书的特点是在元素周期系的基础上,按“周期”、“族”分类编写的。应用了无机化学的基础知识、基本原理,对有机金属化合物的性质、结构、制备、反应等作了一般性的系统介绍,对过渡元素有机金属化合物的性质和反应也作了重点讨论。

本书为无机化学开拓新的研究领域提供了一些专业性基础知识,是高等无机化学的教学内容重要组成部分。

本书可作为高师和其他高等院校化学系本科生、研究生、进修生学习高等无机化学参考教材,也可供中学化学教师,从事化学、化工科研工作者,为开拓新的化学研究领域自学参考。

本书在编写过程中,参阅了七十年代以来国内外有关参考文献,同时也参阅了国内兄弟院校编写的交流教材,并吸取了许多有益的内容,对此深表感谢。

本书承蒙辽宁师范大学黎明付教授审阅、谨此致谢。

由于编者水平有限,而且在匆促中写成的,因此书中出现错误或不足之处,在所难免,热烈欢迎广大读者批评指正。

编著者 戚冠发

1986年3月于辽宁师范大学化学系

目 录

第一章 有机金属化合物化学概述	1 ~40
第一节 有机金属化合物化学的产生、发展、以及它的研 究对象和任务	1
第二节 有机金属化合物的定义	4
第三节 有机金属化合物的分类和键型	7
第四节 有机金属化合物的命名	25
第五节 有机金属化合物的形成原理	28
第六节 有机金属化合物的应用	33
第七节 有机金属化合物的键合和结构	36
第二章 有机金属化合物的稳定性	41~54
第一节 有机金属化合物中金属—碳键的稳定性	41
第二节 有机金属化合物的稳定性	45
第三章 非过渡元素的有机金属化合物	55~97
第一节 碱金属有机金属化合物	55
第二节 碱土金属有机金属化合物	66
第三节 第Ⅲ _A 族元素的有机金属化合物	71
第四节 第Ⅳ _A 族元素的有机金属化合物	77
第五节 第Ⅴ _A 、Ⅵ _A 族元素的有机金属化合物	86
第六节 Ⅶ _A 族元素的有机金属化合物	89
第七节 非过渡元素有金属化合物的典型反应	91
第四章 过渡元素有机金属化合物	98~158
第一节 金属羰基化合物	98
第二节 烯、炔烃有机金属化合物—— π -键有机	

金属化合物·····	127
第三节 流变型有机金属分子·····	143
第四节 金属簇状化合物·····	144
第五章 夹心结构化合物 ·····	159~181
第一节 茂金属化合物·····	159
第二节 二茂铁·····	168
第三节 苯系夹心化合物·····	176
第六章 有机金属化合物的化学反应 ·····	182~203
第一节 有机金属化合物的主要反应类型·····	182
第二节 E、A、N规则与有机过渡金属化合物的反应·····	192
第三节 过渡元素有机金属化合物固定二氧化碳的反应·····	198
第七章 钨、钼系有机金属化合物 ·····	204~210
第一节 钨系、钼系有机金属化合物简介·····	204
第二节 稀土元素有机金属化合物·····	207
附录 ·····	210~224
一、略语表·····	210~212
二、键能和键长·····	212~224
主要参考文献·····	224

第一章

有机金属化合物化学概述

第一节 有机金属化合物化学的产生、发展，以及它的研究对象和任务

一、有机金属化合物化学的产生与发展

化学的发展是从研究无机物开始的，因此最初的化学主要是无机化学。

1828年德国人武勒 (Wöhler) 人工合成尿素成功之后，迅速发展起来系统的有机化合物，开始建立了完整学科体系。于是产生了系统有机化学。

无机化学的现代化，开始于化学键理论的建立和新型仪器的应用，使无机化合物的研究由宏观深入到微观，从而将它们的性质和反应同结构联系起来。

现代化学的特点是化学、物理和生物等学科的紧密联系，互相渗透，并已深入到人们生活的各个方面。六十年代以来，由于有机化学、物理化学、电化学、催化化学、生物化学等对无机化学的渗透和影响，进一步开拓了新的无机化学研究内容，使无机化学得到了复兴。有人称为当前是无机化学的复兴时代。当前无机化学的面貌为之一新，不断地发展成为电子技术、信息、能源工业等方面的科研成果。因此无机化学已发展成为当代化学家们极感兴趣的新的研究领域。

有机和无机交界的有机金属化合物化学为无机化学开辟了一个新的研究领域。一般认为凡金属元素与碳成键的 $M-C$ 键的一类化合物称之为有机金属化合物。这类化合物虽在百余年前即被

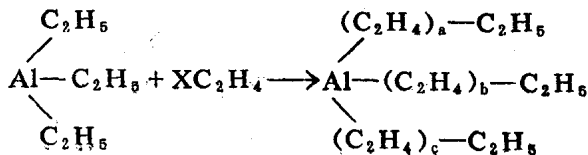
发现,其最初发展可追溯到1828年W.C蔡氏(Zeise)盐的发现。但成键的本质却到本世纪五十年代初期才搞清楚。1951年人工合成二茂铁(Ferrocene),自此以后,涌现出一大批过渡元素的有机金属化合物,新的无机化合物层出不穷。称为有机过渡金属化合物化学的兴起与产生。假如我们将有机金属化合物列为无机物,则无机化合物由四十年代的3、4万种发展成54万种之多,其中有机金属化合物占绝大部分。如果说在五、六十年代里最活跃的配位化合物化学是无机化学的活跃领域,其重要成就,有:配位场理论的建立、配合物的电子光谱测定、配合物的立体化学及高配位数或不常见的配位几何构型的研究等方面,那末当前无机化学的最活跃领域已发展成为与配位化学密切相关的有机金属化合物化学。特别是以M—C键为基础的过渡金属的有机金属化合物化学的发展,尤其迅速。当前,无机化学已发展成为新的三级学科:一个是以配位场理论为基础的金属有机化学(metallo organic chemistry);另一个是以过渡金属为中心的原子并有复杂有机配体的有机金属化学(Organometallic Chemistry)和生物无机化学这个新的三级化学。有机金属化合物化学就是这样产生并迅速发展起来的。

当前从事有机金属化合物化学研究的人数和发表的文章、报告,正以等比级数的增加和发展。研究之兴盛,称之为热门,并不过分。例如在1961年创刊的《有机金属化合物文摘》,开始为月刊,现改为双周刊;1963年创刊的有机金属化学杂志(Journal of Organometallic Chemistry),开始为双月刊,第二年就改为月刊。1971年改为半月刊,到1974年改为周刊。1982年美国化学学会又创办了有机金属化学(Organometallies)月刊,可见有机金属化学的研究,方兴未艾。从1963年到1979年先后在15年里,有齐格勒(Ziegler),纳塔(Natta),威金逊(Wilkinson)和费西(Fisher)等七位化学家在有机金属学领域中,因作出优异的科研成果,荣获诺贝尔化学奖。

二、有机金属化合物化学的研究对象和任务

金属与有机烃基相结合的一类化合物是有机金属化合物化学研究的对象。即含 $R-M$ ($C-M$) 键的一类化合物是有机金属化合物化学研究的对象。从无机化学角度看：这类化合物是以有机烃为配体的配合物，其中的金属为配合物的形成体。从有机化学角度看：对这类配合物的有机基团或中性烃基发生兴趣，他们注意通过这类化合物的合成方法，探讨有机合成的反应机理。当前无机化学家、有机化学家皆以不同的角度研究这一类的化合物，因此它又是有机与无机交叉的边缘学科。此外，结构化学家对这一类化合物的特殊结构——多种化学键性 (muliti bonded) 发生兴趣。催化剂化学家对这一类化合物的多种催化性能感兴趣，特别是均相催化是这类化合物的反应特点，反映出这类化合物的特殊活泼性。总之国内、外的无机化学家、有机化学家、结构化学家、催化剂化学家等，均以自己学科的任务和兴趣出发，去探讨有机金属化合物的新的研究领域。

目前科学家感兴趣的方向是：与能源开发，环境保护，新反应的探索有关的小分子如： CO ， N_2 ， CO_2 ， O_2 ， H_2 ， SO_2 等的催化活性的研究；合成各类有机金属化合物的研究；对金属有机体系中反应性能的研究等。近三十年来，有 50% 以上的有机合成方法是用有机金属化合物作催化剂来完成的。其优点是选择性高，推动了有机化学和有机工业的发展。例如齐格勒 (Ziegler) 制出的新型催化剂烷基铝 $Al(C_2H_5)_3$ 等，它具有高催化活性性能，开辟了聚烯烃的新的研究领域。在 $100^\circ C$ 和加压下，用三乙基铝与乙烯反应，可通过插入反应生成上百个乙烯分子的高碳数的烷基铝。

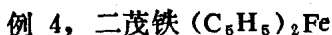
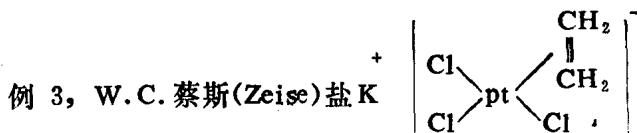
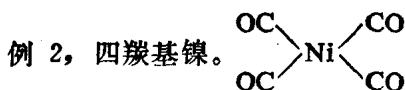
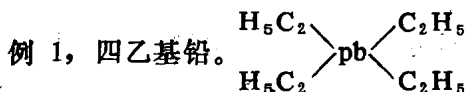


$$a + b + c = x$$

此反应为具有12—16个碳原子伯醇合成的基础。再如齐格勒—纳塔(Ziegler—Natta)催化剂 $\text{Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3 - \text{TiCl}_3$ 用于聚合丙烯所得的结晶聚丙烯,被称为维尼龙之后的最大发明。随着新的有机金属化合物不断产生和发展,相信今后定将会有更多的发现和成就。本书从无机化学的基本研究任务出发,介绍一些有机金属化合物化学方面的基础知识,基本反应原理,并应用无机化学的原理对有机金属化合物的性质变化规律,作了一定的解释。希望它能吸引并鼓舞聪明勤奋,富有想象力的青年化学家们,勇于探索,为祖国的四化建设攀登科学高峰。

第二节 有机金属化合物的定义

有机金属化合物化学是以有机金属化合物为研究对象的一门学科。凡含有金属—碳($\text{M}-\text{C}$ 或 $\text{M}-\text{R}$)键的一类化合物皆称为有机金属化合物。



还有其它等。

应当指出的是:含有 $\text{M}-\text{C}$ 键一类化合物中的碳还包括:各种烃的衍生物($\text{R}-\text{M}$);金属羰基化物(metal Carbonyls);含碳的螯合配合物(Chelates);有机硅化物(Organo silicon)(例如烃

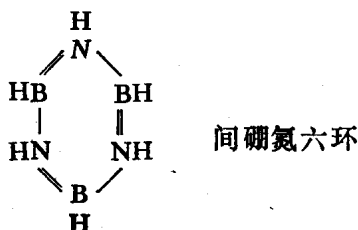
基氯硅烷： RSiCl_3 ， R_2SiCl_2 ， R_3SiCl 等）等。其中的金属还包括准金属 metalliods（电负性在 1.8~2.0 之间的元素，如 B，Si，As，Te，Se，P……），和各种主、付族过渡金属。因此又扩大了有机金属化合物的定义。

例如： $\text{B}(\text{CH}_3)_3$ ， R_3P （R 为烃基或芳基）， R_3SiOH （Silanol）等。

但是，凡碳元素不是直接与金属原子相连，而是通过 S、O、N 原子与金属相连者，则不能称为有机金属化合物，例如： $(\text{C}_3\text{H}_7\text{O})_4\text{Ti}$ 、金属的碳酸盐类、金属与有机胺的配合物、有机酸的金属盐类等。它们皆不是有机金属化合物。

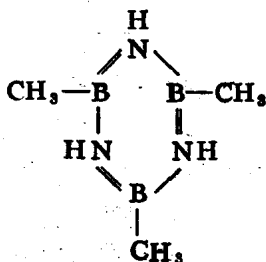
因此，F. A 科顿（Cotton）定义为凡金属与碳，包括半金属（B、Si、P、As……），贵重气体与碳键合形成的大量的一类化合物皆称为有机金属化合物。可见有机金属化合物的范围是很广泛的。

但是有机金属化合物与元素有机化合物并不相同。例如硼吡嗪（Borazine） $\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_6$ 其结构式为：



因其中无 B—C 键，列为元素有机化合物的分类。

但 Borazine 的衍生物如 $\text{B}_3\text{N}_3\text{H}_3(\text{CH}_3)_3$ 则为有机金属化合物，其结构式为：



这是因为其中含有 B—C 键之故。

因此，凡化合物中含有 B—P、B—N、M—X—C、R—O—M (Alcoholate 醇化物) 键者，则不是有机金属化合物，而称之为元素有机金属化合物 (elementorganic Compounds) 或称为金属有机化合物 (metallorganic Compounds)。可见元素有机化合物 (即金属有机化合物) 研究的范围更广，它既包括直接的金属与碳、非金属与碳 (如 B—C、P—C、X—C…)、直接相连的化学键也包括间接的通过元素 O、S、P… 将有机基与金属或非金属相连形成的化学键 (如 M—O—C、M—S—C、M—P—C 等) 的一大类化合物。

当分子中，仅含有一个碳原子相连者，如 $\text{CH}_3\text{—B}(\text{OCH}_3)_2$ ，仍称为有机金属化合物，但硼酸甲酯 $\text{B}(\text{OCH}_3)_3$ 却不是有机金属化合物，因其中无 B—C 键之故。

但是有的有机金属化合物，是很难辨认的，例如、 $[(\text{B}_2\text{C}_2\text{H}_{11})_2\text{Cu}]^{2+}$ 、 $[\text{B}_3\text{N}_3(\text{CH}_3)_6]\text{Cr}(\text{CO})_3$ ，其中似有 M—C 键、但从结构上、电性上看，这种 M—C 键与真正的芳香基金属化合物并不一样，其中的 M—C 键为一种离域的 π 键，对此类化合物，有人同意它为有机金属化合物，也有人则不同意称它为有机金属化合物。本书列为有机金属化合物的一种。

过渡元素的有机金属化合物已发现很多，并在继续发现之中。

含有 M—C 键的碳化物、氰化物以及羰基化物等，尽管其中含有 M—C 键，但一般常不认为它们为有机金属化合物。但是由于过渡金属的有机金属化合物很容易从羰基化物中制得，因此本书将羰基化物也列为有机金属化合物的一种。

从以上讨论，可见有机金属化合物是一门广泛的化学学科，目前甚至已发展成为分支的研究领域，它的范围很广，包括金属羰基化物，金属烃基化物、卤化有机镁化物、有机硅化物 (包括硅酮类 Silicones)、金属通过 π -键与配位体形成的一类化合物 (例

如金属茂化合物，其它环状不饱和烃等）。

总之，从无机化学角度出发，研究含 $M-C$ 键的一类特殊的配合物称为有机金属化合物 (Organometallic-Compounds)，从有机化学角度出发，研究这一类的化合物常称为金属有机化合物 (metallorganic Compounds)，二者无严格界限。但是这一门介于无机化学和有机化学之间的边缘学科，对有机化学家、无机化学家的研究任务是各有侧重的。

第三节 有机金属化合物的分类和键型

一 有机金属化合物的分类基础

按元素周期系分类法，是有机金属化合物分类的基础。

根据元素周期系和 $M-C$ 键的结合方式，可分成：

(1) 以共价键型为主的有机金属化合物

(2) 以离子键型为主的有机金属化合物。

(3) 以离域化电子为主的 π -键结合的有机金属化合物 (参看表1-1)。今以金属与烃基形成的有机金属化合物为例，

凡形成共价键的烃基金属化合物，一般具有挥发性，易溶入有机溶剂中，其性质接近于有机化合物。凡形成离子性较强的烃基金属化合物其挥发性较差，难溶入有机溶剂中 (但在极性较强的有机溶剂中如 D、M、A (二甲基乙酰胺)，DMSO (二甲基亚砷) 等，则易溶解。在某些极性溶剂中具有导电性，其性质接近无机化合物。以离域化电子为主的 π -键结合的有机金属化合物的结合方式往往是很复杂的，既有共价键、离子键，也有特殊的配价键。过渡金属并不形成简单烃基化合物，因为它们原子结构是以具有未填满电子的 d 轨道为特征，它们可形成羰基或茂基金属化合物。

从以上讨论越发看出，金属与有机基团结合时服从元素周期

二、聚

H

H

L

11

10

張墨

張

系和有机结构的特点。说明化合物的分类基础应以分子中，对结构起决定因素的元素的价格电子状态和成键方式为主。但是也不能把分类绝对化，因为凡处于分类边缘的元素所形成的有机金属化合物其区别与分类无甚严格的界限。这里我们要看到周期系对有机金属化合物分类的指导意义。

二 按不同有机配体分类

重要的有机配体，参看表1-2。

表1-2 按有机配体分类的有机金属化合物示例

电子数	例	
	配位体	配合物
1	烷基 Alkane · R	$[(CH_3)_3PtCl]_4$
	Alkyl	$R_3pAu(CH_3)_3$
	芳香基 Arene · C_6H_5	
	Aryl	
2	酰基 Acyl · $C \begin{smallmatrix} \nearrow O \\ \searrow R \end{smallmatrix}$	$RC \begin{smallmatrix} \nearrow O \\ \searrow \end{smallmatrix} Co(CO)_2L_2$
	羰基 Carbonyl :CO	$Cr(CO)_6$
3	链烯基 Alkene $R_2C=CR_2$	$Pt(C_2H_4)_2Cl_2$
	烯丙基 Allyl $H_2C \begin{smallmatrix} \nearrow CH \\ \searrow \end{smallmatrix} CH_2$	$Ni(C_3H_5)_2$
4	环丙烯基 CycloAllyl $\begin{smallmatrix} \cdot CH \\ \diagup \quad \diagdown \\ HC=CH \end{smallmatrix}$	$[Ni(CO)(C_6H_5)_3(C_3H_5)Br]_2$
	丁二烯 butadiene $H_2C \begin{smallmatrix} \nearrow CH-CH \\ \searrow \end{smallmatrix} CH_2$	$Fe(CO)_5(C_4H_6)$
4	环丁二烯 CyClobutadiene $\begin{smallmatrix} HC-CH \\ \quad \\ HC-CH \end{smallmatrix}$	$Fe(CO)_5(C_4H_4)$

电子数	例	
	配位体	配合物
5	环戊二烯 Cyclopentadienyl 	$\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$
6	苯 benzene 	$\text{Cr}(\text{C}_6\text{H}_6)_2$
	环庚三烯 Cycloheptatrienyl 	$\text{Mo}(\text{C}_7\text{H}_7)(\text{CO})_2$
7	环庚三烯基 Cycloheptatrienyl radical 	$[\text{Mo}(\text{C}_7\text{H}_7)(\text{CO})_3] \text{BF}_4$

因此,根据有机配体含有电子数,可分成,单电子配体、双电子配体、三电子配体、四电子配体、五电子配体、六电子配体、七电子配体等各类有机金属化合物。

三 按M—C键的性质分类

(一) 离子型化合物

在金属—碳(M—C)键中,金属M的电负性总是小于碳,所以M—C键为极性键,而最高的极性键,就是离子键。例如乙基钠($\text{C}_2\text{H}_5\text{Na}$)乙炔钾($\text{HC}\equiv\text{CK}$)等,皆属于离子型的有机金属化合物。

离子型有机金属化合物的特点是:

- (1) 它们的熔点、沸点高;为无色、盐状固体。
- (2) 可形成有规则的晶体,这是离子型特点所决定的。
- (3) 将离子型有机金属化合物放入非水溶剂中能导电。例如乙基钠放入乙基锌中,则乙基钠就具有导电性。

凡易形成离子型金属—碳键的金属主要分布在元素周期系的I_A、II_A、III_A族,它们也包括稀土金属和镧系元素参看表1—3

表1-3 环戊二烯基的稀土金属化合物的性质

环戊二烯化物	化 学 式	熔点(°C)	彦 色
La	$(C_5H_5)_3La$	395(分解)	无
Ce	$(\eta^5C_5H_5)_3Ce$	435(分解)	橙
Pr	$(C_5H_5)_3Pr$	415(分解)	绿
Nd	$(C_5H_5)_3Nd$	350	红—兰
Sm	$(C_5H_5)_3Sm$	365	橙
Gd	$(C_5H_5)_3Gd$	350	黄
Er	$(C_5H_5)_3Er$	385	粉红
Yb	$(C_5H_5)_3Yb$	273	暗绿

大多数的钠、钾、铷、铯碱金属的有机金属化合物属于离子型。凡与含有体积较大的阳离子结合，形成的有机金属化合物，其离子性愈强。如 CH_3C_2 的离子性就很强。其次凡含有碳阴离子如 CH_3^- 、炔属烃 $RC \equiv C^-$ （其中因 sp 杂化，使碳有了较强的电负性）者、含有共轭体系为 $-CH_2-CH=CH_2$ （其中含有离域 π 键者）阴离子者，皆能使阳、阴离子稳定而存在。但这些含有较大共振稳定的碳阴离子化物常呈深色，这是因为当离子中的一个电子从 π 轨道激发到 π^* 轨道上时，其吸收的能量，发生在可见光区之故。

由于原子核对 s 态电子较 p 态电子控制得较紧些，因此，在原子中，随 s 成分的增加，元素的电负性增大（参看图1-1）

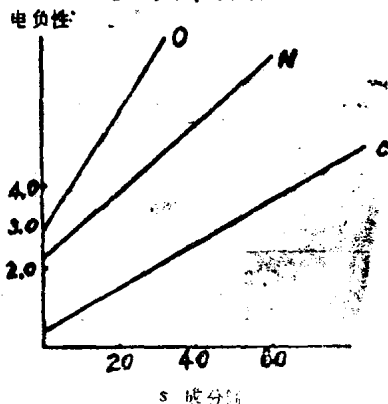


图1-1 碳、氮、氧的电负性随 s 成分增大而增大图

将碳和氮原子可折算成鲍林 (L. Pauling) 电负性标度，参看表1-4