

国外优秀化学著作译丛

国外优秀科技著作出版专项基金资助



# 现代芳烃化学

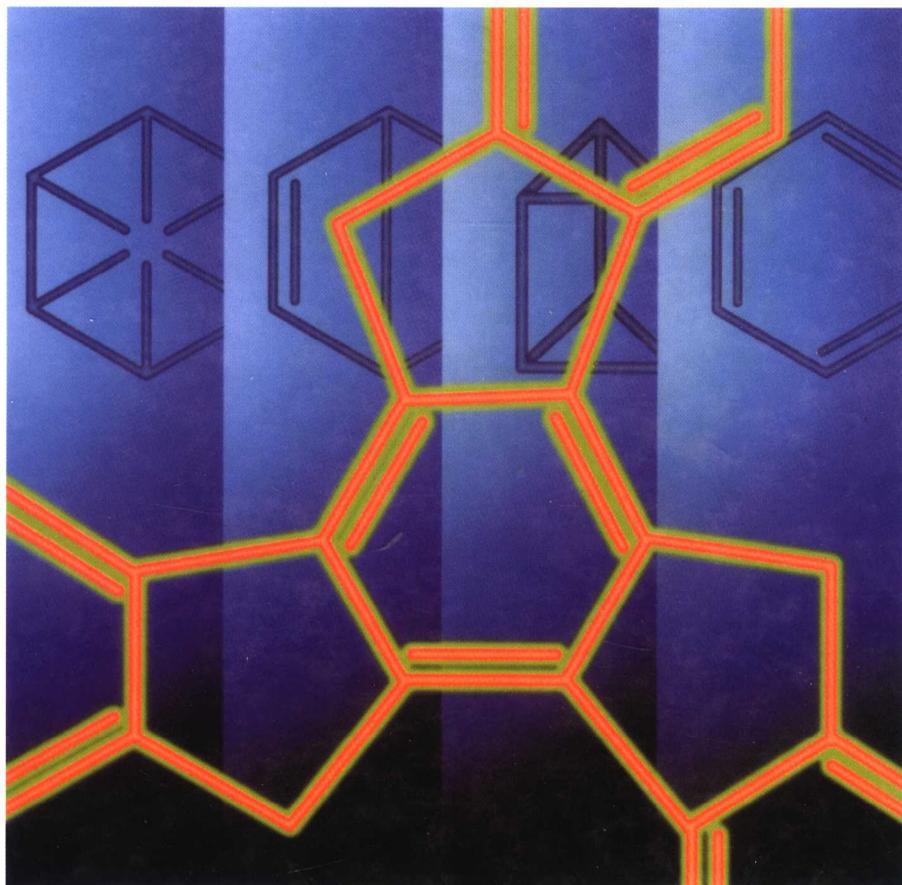
## ——概念、合成及应用

[法] 迪迪埃·阿斯特吕克 主编

Didier Astruc

张书圣 钟惠民 温永红 等译

Modern Arene Chemistry  
Concepts, Synthesis, and Applications



化学工业出版社  
化学与应用化学出版中心



国外优秀科技著作出版专项基金资助

国外优秀化学著作译丛

# 现代芳烃化学

——概念、合成及应用

Modern Arene Chemistry

Concepts, Synthesis, and Applications

[法]迪迪埃·阿斯特吕克 主编  
张书圣 钟惠民 温永红 等译



化学工业出版社  
化学与应用化学出版中心

· 北京 ·

(京)新登字 039 号

图书在版编目(CIP)数据

现代芳烃化学/[法]阿斯特吕克(Astruc, D.)主编;  
张书圣等译.—北京:化学工业出版社,2005.4

(国外优秀化学著作译丛)

书名原文:Modern Arene Chemistry

ISBN 7-5025-6892-1

I. 现… II. ①阿… ②张… III. 芳香族烃-有机化学  
IV. 0625.1

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2005)第 029229 号

Modern Arene Chemistry/Edited by Didier Astruc.

ISBN 3-527-30489-4

Copyright © 2002 by Wiley-VCH. All rights reserved.

Authorized translation from the English language edition published by Wiley-VCH.

本书中文简体字版由 Wiley-VCH 授权化学工业出版社独家出版发行。

未经许可,不得以任何方式复制或抄袭本书的任何部分。

北京市版权局著作权合同登记号:01-2004-3771

国外优秀化学著作译丛

现代芳烃化学

——概念、合成及应用

[法]迪迪埃·阿斯特吕克 主编

张书圣 钟惠民 温永红 等译

责任编辑:梁虹 杜进祥

文字编辑:李晓红

责任校对:洪雅姝

封面设计:郑小红

\*

化学工业出版社 出版发行

化学与应用化学出版中心

(北京市朝阳区惠新里3号 邮政编码 100029)

购书咨询:(010) 64982530

(010) 64918013

购书传真:(010) 64982630

<http://www.cip.com.cn>

\*

新华书店北京发行所经销

大厂聚鑫印刷有限责任公司印刷

三河市前程装订厂装订

开本 720mm×1000mm 1/16 印张 38½ 字数 729 千字

2005年7月第1版 2005年7月北京第1次印刷

ISBN 7-5025-6892-1

定价:78.00元

版权所有 违者必究

该书如有缺页、倒页、脱页者,本社发行部负责退换

# 译 序

芳烃化学是整个有机化学的重要组成部分，芳烃是分子工程、晶体工程、药物设计、分子电子学以及无机、有机金属化学等方面的主要构建单元。该书由16位化学界知名人士撰写，由法国著名化学家 Didier Astruc 任主编。内容从芳烃化学的历史到最新发展现状，覆盖芳烃化学的各个研究领域，其中包括环番、过渡金属配合物、芳烃功能化及偶联反应等。本书共16章，翻译工作具体分工及主要内容如下。

**序言** 芳烃化学：从历史发展到艺术现状，由杜锋博士、李英老师和张书圣教授翻译。对苯的发现及其平面环状结构的提出及确认、有机化合物的分类、芳香性定义的标准等历史进行了详细的描述，分析了现代芳烃化学的一些重要趋势，并简单介绍了全书的内容及编写安排。

**第1章** 环酮的羟醛缩合三聚合成三轮烯苯，由张书圣教授翻译。本章对三轮烯苯类化合物的发展进行了概括并提出了以下假设：从环酮生成一个 $\alpha, \beta$ -不饱和（共轭）二聚体是合成三轮烯苯的关键；而对于只能生成 $\beta, \gamma$ -不饱和（非共轭）二聚体的酮类，不能发生羟醛缩合三聚反应。这一假设与许多实验结果相一致，并被理论计算所证实。

**第2章** 同族低不饱和度五元碳环化合物——同一族中的芳香与反芳香化合物，由张书圣教授翻译。本章介绍了含低不饱和度五元碳环的化合物的发展近况，包括稳定的环戊二烯阳离子、富烯及螺增环环戊二烯衍生物、线型及角型的五元稠环体系，并涉及到一些有机过渡金属化合物。重点介绍了高度不稳定的 $C_{20}$ 富勒烯的合成和性质，因为它是这类物质的典型代表。

**第3章** 芳烃化学中芳基硼化物的 Suzuki 反应，由许泳吉副教授翻译。本章主要描述了芳基硼化物或杂芳基硼化物与卤代芳烃或卤代杂芳烃的偶联反应，该反应生成相应的二芳基衍生物。也讨论了这类偶联反应在分子化学中的应用。

**第4章** 钨催化下卤代芳烃和磺酸芳酯的胺化反应，由张晓茹副教授翻译。在过渡金属催化下，卤代芳烃或三氟甲磺酸芳酯与伯胺或仲胺反应合成芳胺是一种重要的合成方法，并且获得广泛应用。该方法可用于合成单烷基或二烷基苯胺、混合二芳基胺或混合三芳基胺。本章综述了钨催化作用下合成芳胺的各种方法，并描述了整个催化循环过程中的反应机理，包括循环中的每步基元反应及竞争副反应。

**第5章 从乙炔到芳烃：新颖的路线—新颖的产物**，由张晓茹副教授翻译。本章描述了从乙炔到芳香族化合物的合成方法，并对这种芳香化合物的合成机理提出了新的依据，其最后一步是由1,3-己二烯-5-炔热环化生成苯。作为乙炔合成芳香化合物的实例，探讨了异构化的二乙炔基苯在合成上的应用，根据取代方式的不同可以构建多种 $\pi$ -体系或环状衍生物。

**第6章 四乙炔基乙烯构建的光电功能共轭材料**，由李英老师翻译。通过引入芳基，可以改善以四乙炔基乙烯为骨架的化合物的物理性质。利用分步炔化法，很容易将功能优异的TEE单元引入到 $\pi$ -共轭骨架中，从而得到大的多环全碳原子中心结构和长的聚三乙炔低聚物。本章描述了由四乙炔基乙烯分子骨架制备的光电共轭材料，阐述了芳烃单元对材料物理性能的影响。

**第7章 非环二炔烃易位反应：聚（二烷基对亚苯基亚乙炔）的合成及性质研究**，由杨波副教授翻译。本章介绍了通过炔烃易位法或非环二炔烃易位法（ADIMET）制备有机炔桥材料的方法和及其特性。主要探讨了在简单催化体系中，采用ADIMET法合成二烷基聚（对亚苯基亚乙炔），其主链结构决定了它具有奇特的光学性质和液晶性质。并讨论了二烷基聚（对亚苯基亚乙炔）的结构、显色性以及电子学性质间的相互影响。

**第8章 多官能团芳烃的合成——以铬为模板的卡宾苯环化反应（Dötz反应）**，由杨波副教授翻译。本章描述了以铬为模板的卡宾苯环化反应在合成多官能团稠环芳烃中的应用。芳基或乙烯基卡宾铬配合物可以跟炔类发生苯环化反应，得到连有 $\text{Cr}(\text{CO})_3$ 的多官能团单环和稠环芳烃。铬片断受芳烃取代方式的影响可发生配位点金属迁移，可活化与之配位的苯环，使苯环易于发生选择性亲核加成和芳烃取代反应。另外，卡宾配体或炔烃上的手性因素，决定了苯环化的非对映选择性。

**第9章 铑和铱参与的芳烃脱芳构化反应**，由温永红副教授翻译。本章介绍了用过渡金属使一个共轭 $\pi$ -体系更富电子的方法。铑和铱与芳烃形成 $\eta^2$ -配合物后，使芳烃分子与其它物质发生化学反应的活性增强，这是芳烃脱芳构化和芳烃官能团化较好的方法。

**第10章 邻位定向金属化反应——新芳烃合成化学的初步探讨**，由温永红副教授翻译。本章介绍了合成多取代芳烃的有效方法——直接邻位金属化反应。主要内容为：邻位定向金属化（DoM）在制备多取代芳香化合物和芳香杂环化合物中的应用；DoM与过渡金属催化的芳基-芳基交叉偶联反应的协同作用；联芳基化合物中DoM向远位定向金属化（DreM）的延伸，这种延伸提供了许多合成稠合芳香化合物和杂环化合物的方法；DoM与其它现代合成方法之间的联系。重点描述了一些常用且可行的定向金属化基团的特点及在合成化学中的应用，另外对 $\pi$ -富电子杂环邻位定向金属化（HetDoM）和 $\pi$ -缺电子杂环邻位定向金属化

的内容也进行了简要的描述。

**第 11 章 芳烃三羰基合铬配合物：原位、邻位、远位芳烃亲核取代反应**，由李舫老师翻译。由于  $\text{Cr}(\text{CO})_3$  具有较强的吸电子能力，它与芳烃配位后，增强了亲核试剂对芳烃的加成反应。本章首先描述了三羰基合铬配合物在芳烃合成中的应用，然后对  $\text{Cr}(\text{CO})_3$  参与的亲核取代反应及其机理进行了总结。

**第 12 章  $\text{CpFe}^+$  基对简单芳烃的活化及其在合成树枝状分子电池中的应用**，由袁瑾教授翻译。本章介绍用强吸电性的 12 电子碎片  $\text{CpFe}^+$  对芳烃的活化作用，以及它在合成枝状体核心、子枝状体、枝状体和金属化枝状体（包括分子电池）中的应用。

**第 13 章 电荷转移对芳烃结构和反应性能的影响**，由钟惠民教授翻译。芳烃能与许多电子受体生成分子间 1:1 配合物。根据 Mulliken 电荷转移 (CT) 理论，本章对这些供体/受体缔合物的光谱、结构和热力学性质进行了描述，这对理解有机反应和有机金属反应的机理有重要的意义。

**第 14 章 合成中的氧化芳基偶联反应**，由钟惠民教授翻译。富电子芳烃的氧化偶联是获得联芳基单元的一种重要方法。氧化剂性质和反应条件的不断改善使人们对 C—C 键形成的控制水平不断提高，化学选择性、区域选择性以及立体选择性形成联芳化合物的反应可以在许多体系中完成。本章纵览了这些领域中的最新进展。

**第 15 章 芳醇氧化生成邻醌醇和邻苯醌单缩酮——一种有效的有机合成方法**，由李凤起副教授翻译。芳烃的氧化活化可使芳烃脱芳构化生成有用的合成子，芳烃脱芳构化的中心是羟基化的芳烃或芳醇，芳醇的酚官能团能促进双电子氧化脱芳构化过程。借助于氧基或碳基亲核试剂，可将芳醇转化为邻苯醌单缩酮和邻醌醇。芳醇衍生的邻苯醌单缩酮和邻醌醇类化合物多样的反应活性使其广泛应用于现代有机合成之中。本章综述了芳醇脱芳构化的各种方法并详细论述了这些方法在天然产物合成中的应用。

**第 16 章 芳烃结构单元构建的分子开关与分子器件**，由李雪梅博士、李风华博士、钟惠民教授翻译。分子水平的器件就是可以被诱导产生机械运动的不同数量分子部件的聚集体。分子开关是可以在不连续状态之间发生可逆转换的分子。激发分子水平器件和开关的最好方法是通过光子和电子的作用。因此，必须合理地设计，把具有电化学活性和光化学活性的组分引入分子中以驱动机械过程和开关过程。本章叙述了几个使用含常见芳烃结构单元来构造独特的分子开关和分子马达的典型事例。

**索引** 由李英老师翻译。

全书由张书圣教授统稿。

译者在翻译过程中力求忠实于原著；对于部分天然有机化合物名称未进行翻

译。本书取材新颖，内容丰富。适合有机化学、生物有机化学、金属有机化学、催化化学及材料化学等领域的研究人员使用，也可作为相关专业研究生、本科生的教学参考书。

由于译者水平所限，译文中可能还有欠缺，不当之处在所难免，敬请同行和读者们批评指正。

译者

2004年9月

# 作者名单

Didier Astruc  
Laboratoire de Chimie Organique et  
Organométallique  
UMR CNRS No. 5802  
Université Bordeaux I  
F-33405 Talence Cedex  
France

Margaret M. Boorum  
Department of Chemistry  
Merkert Chemistry Center  
Boston College  
Chestnut Hill, MA02467-3860  
U. S. A.

Uwe H. F. Bunz  
Department of Chemistry and Biochemistry  
The University of South Carolina  
Columbia, SC 29208  
U. S. A.

Armin de Meijere  
Institute für Organische Chemie  
Georg-August-Universität Göttingen  
Tammannstraße 2  
D-37077 Göttingen  
Germany

Francois Diederich  
Laboratorium für Organische Chemie  
ETH Hönggerberg  
HCI, G 313  
CH-8093 Zürich

Switzerland

Karl Heinz Dötz  
Institut für Organische Chemie und Biochemie  
Universität Bonn  
Gerhard-Domagk-Straße 1  
D-53121 Bonn  
Germany

Ken S. Feldman  
Department of Chemistry  
Eberly College of Science  
The Pennsylvania State University  
152 Davey Laboratory  
University Park, PA16802-6300  
U. S. A.

Rainer Hagg  
Institute für Organische Chemie  
Georg-August-Universität Göttingen  
Tammannstraße 2  
D-37077 Göttingen  
Germany

W. Dean Harman  
Department of Chemistry  
University of Virginia  
Charlottesville, VA 22901  
U. S. A.

Christian G. Hartung  
Department of Chemistry

Queen's University  
Kingston, ON  
K7L 3N6  
Canada

John F. Hartwig  
Department of Chemistry  
Yale University  
P. O. Box 208107  
New Haven, CT 06520-8107  
U. S. A.

Henning Hopf  
Institut für Organische Chemie  
Technische Universität Braunschweig  
Hagenring 30  
D-30106 Braunschweig  
Germany

Joseph M. Keane  
Department of Chemistry  
University of Virginia  
Charlottesville, VA 22901  
U. S. A.

Jay K. Kochi  
Department of Chemistry  
University of Houston  
University Park  
Houston, TX 77204-5003  
U. S. A.

Guillaume Lessene  
Department of Chemistry  
Eberly College of Science  
The Pennsylvania State University  
152 Davey Laboratory  
University Park, PA 16802-6300  
U. S. A.

Mogens Brøndsted Nielsen  
Laboratorium für Organische Chemie  
ETH Hönggerberg  
HCI, G 313  
CH-8093 Zürich  
Switzerland

Sylvain Nlate  
Laboratoire de Chimie Organique et  
Organométallique  
UMR CNRS No. 5802  
Université Bordeaux I  
F-33405 Talence Cedex  
France

Stéphane Quideau  
Laboratoire de Chimie des Substances  
Végétales  
Centre de Recherche en Chimie Moléculaire  
Université Bordeaux I  
351, Cours de la Libération  
F-33405 Talence Cedex  
France

Eric Rose  
Laboratoire de Synthèse Organique et  
Organométallique  
UMR CNRS 7611  
Université Pierre et Marie Curie  
Boite Postale 181  
Tour 44-1<sup>er</sup> étage  
4, Palae Jussieu  
F-75252 Paris Cedex 05  
France

Françoise Rose-Munch  
Laboratoire de Synthèse Organique et  
Organométallique

UMR CNRS 7611

Université Pierre et Marie Curie  
Boite Postale 181  
Tour 44-1<sup>er</sup> étage  
4, Palace Jussieu  
F-75252 Paris Cedex 05  
France

Sergiy V. Rosokha  
Department of Chemistry  
University of Houston  
Houston, TX 77204-5003  
U. S. A.

Jaime Ruiz  
Laboratoire de Chimie Organique et  
Organométallique  
UMR CNRS No. 5802  
Université Bordeaux I  
F-33405 Talence Cedex  
France

Lawrence T. Scott  
Department of Chemistry  
Merkert chemistry center  
Boston College  
Chestnut Hill, MA 02467  
U. S. A.

Victor Snieckus  
Department of Chemistry  
Queen's University  
Kingston, Ontario K7L 3N6  
Canada

Joachim Stendel Jr.  
Institut für Organische Chemie und Biochemie  
Universität Bonn  
Gerhard-Domagk-Straße 1  
D-53121 Bonn  
Germany

J. Fraser Stoddart  
Department of chemistry and biochemistry  
University of California, Los Angeles  
405 Hilgard Avenue  
Los Angeles, CA 90095  
U. S. A.

Akira Suzuki  
Department of Chemistry and Bioscience  
Kurashiki University of Science and the Arts  
Kurashiki-shi, 712-8505  
Japan

Hsian-Rong Tseng  
Department of Chemistry and Biochemistry  
University of California,  
Los Angeles  
405 Hilgard Avenue  
Los Angeles, CA 90095  
U. S. A.

Mark T. Valahovic  
Department of Chemistry  
University of Virginia  
Charlottesville, VA 22901  
U. S. A.

## 内 容 提 要

本书译自法国著名化学家 Didier Astruc 主编的《现代芳烃化学——概念、合成及应用》一书。全书共有 16 章，内容覆盖芳烃化学的各个研究领域，其中包括超分子化学、材料化学、催化化学、有机金属化学、环番及富勒烯等。主要内容为：用环酮醛缩合三聚反应、偶联反应、Suzuki 反应、胺化反应、非环二炔烃易位反应、卡宾苯环化反应和定向金属化反应等方法合成各种芳烃化合物及其衍生物； $[\text{Os}(\text{NH}_3)_5]^{2+}$ 、 $\text{TpRe}(\text{CO})$ 、 $\text{Cr}(\text{CO})_3$ 、 $\text{CpFe}^+$  等对芳烃的活化作用及其在合成中的应用；光电功能材料、分子开关与分子器件等的制备、性能及应用。

本书取材新颖，内容丰富。适合有机化学、生物有机化学、金属有机化学、催化化学及材料化学等领域的研究人员使用。

# 目 录

|  |    |
|--|----|
| 芳烃化学：从历史发展到艺术现状 .....  | 1  |
| 苯的历史 .....   | 1  |
| 芳香性的历史 .....   | 4  |
| 现代芳烃化学的一些重要趋势 .....  | 9  |
| 芳烃化学：从 19 世纪工业到艺术状态 .....  | 10 |
| 本书及内容的组织 .....   | 13 |
| 参考文献 .....   | 15 |
| 第 1 章 环酮的羟醛缩合三聚合成三轮烯苯 .....  | 20 |
| 摘要 .....   | 20 |
| 1.1 引言 .....   | 20 |
| 1.2 吐昔烯和吐昔酮：三轮烯苯类化合物的奠基石 .....                                       | 20 |
| 1.3 其它实例 .....   | 23 |
| 1.4 局限性 .....  | 26 |
| 1.4.1 实验现象与假设 .....  | 26 |
| 1.4.2 理论计算的指导作用 .....  | 28 |
| 1.5 结论 .....   | 30 |
| 参考文献 .....   | 30 |
| 第 2 章 同族低不饱和度五元碳环化合物——同一族中的芳香与反芳香化合物 .....                           | 32 |
| 摘要 .....   | 32 |
| 2.1 引言 .....   | 32 |
| 2.2 环戊二烯阳离子 .....  | 33 |
| 2.3 富烯和螺增环环戊二烯衍生物 .....  | 36 |
| 2.4 多不饱和二、三及寡奎烷 .....  | 38 |
| 2.4.1 戊搭烯、二价戊搭烯化合物及戊搭烯金属配合物 .....                                    | 38 |
| 2.4.2 环戊 $[c, d]$ 戊搭烯、环戊 $[c, d]$ 戊搭烯二价离子及环戊 $[c, d]$ 戊搭烯金属配合物 ..... | 41 |
| 2.4.3 $C_{20}$ -富勒烯的生成 .....   | 44 |
| 参考文献 .....   | 49 |
| 第 3 章 芳烃化学中芳基硼化物的 Suzuki 反应 .....                                    | 53 |

|   |           |
|---|-----------|
| 摘要 .....                                      | 53        |
| 3.1 引言 .....                                  | 53        |
| 3.2 与卤代芳烃和三氟甲磺酸苯酯的反应：联芳化合物的合成 .....           | 54        |
| 3.2.1 芳基-芳基偶联反应 .....                         | 54        |
| 3.2.2 芳环-芳杂环和芳杂环-芳杂环的偶联反应 .....               | 62        |
| 3.2.3 具有空间位阻或吸电子取代基的芳基硼化物的偶联反应 .....          | 71        |
| 3.2.4 催化剂和配体的改进 .....                         | 74        |
| 3.2.5 固相合成（组合学方法） .....                       | 78        |
| 3.3 与1-烯基卤化物及1-烯基三氟甲磺酸酯的反应 .....              | 81        |
| 3.4 与氯代芳烃及其它有机亲电试剂的反应 .....                   | 85        |
| 3.5 其它类型的反应 .....                             | 89        |
| 3.6 在分子化学中的应用 .....                           | 89        |
| 参考文献 .....                                    | 92        |
| <b>第4章 钯催化下卤代芳烃和磺酸芳酯的胺化反应 .....</b>           | <b>99</b> |
| 摘要 .....                                      | 99        |
| 4.1 引言 .....                                  | 99        |
| 4.1.1 合成思路 .....                              | 99        |
| 4.1.2 与卤代芳烃胺化相关的早期 C—X 键的偶联反应 .....           | 100       |
| 4.1.3 新型有机金属化学 .....                          | 100       |
| 4.1.4 本文的主要内容 .....                           | 101       |
| 4.2 研究背景 .....                                | 101       |
| 4.2.1 早期钯催化胺化反应 .....                         | 101       |
| 4.2.2 早期解决的合成问题 .....                         | 102       |
| 4.3 钯催化下卤代芳烃与胺的胺化反应 .....                     | 103       |
| 4.3.1 早期工作 .....                              | 103       |
| 4.3.1.1 早期非锡催化作用下卤代芳烃的分子间胺化反应 .....           | 103       |
| 4.3.1.2 早期卤代芳烃的分子内胺化反应 .....                  | 103       |
| 4.3.2 第2代催化剂：芳基双膦化物 .....                     | 103       |
| 4.3.2.1 卤代芳烃的胺化反应 .....                       | 103       |
| 4.3.2.2 三氟甲磺酸芳酯的胺化反应 .....                    | 107       |
| 4.3.2.3 卤代杂环芳烃的胺化反应 .....                     | 108       |
| 4.3.2.4 卤代芳烃的固相胺化反应 .....                     | 110       |
| 4.3.2.5 多卤代芳香底物的胺化反应 .....                    | 110       |
| 4.3.3 含有烷基单膦配体的第三代催化剂 .....                   | 110       |
| 4.3.3.1 以 $P(t-Bu)_3$ 作为配体催化剂作用下的高温胺化反应 ..... | 111       |

|         |   |     |
|---------|---|-----|
| 4.3.3.2 | 具有空间位阻的双膦配体 .....   | 111 |
| 4.3.3.3 | P, N 配体和二烷基二芳基膦配体 .....   | 112 |
| 4.3.3.4 | 由苯骨架衍生的 P, O 配体 .....   | 114 |
| 4.3.3.5 | 以 P( <i>t</i> -Bu) <sub>3</sub> 为配体的低温反应 .....  | 115 |
| 4.3.3.6 | 杂环卡宾配体 .....  | 116 |
| 4.3.3.7 | 氧化膦配体 .....   | 119 |
| 4.3.4   | 多相催化剂 .....   | 119 |
| 4.4     | 利用非胺底物和氮替代物形成芳香 C—N 键 .....   | 120 |
| 4.4.1   | 酰胺、磺酰胺和氨基甲酸酯 .....  | 121 |
| 4.4.2   | 以烯丙胺作为氮替代物 .....  | 122 |
| 4.4.3   | 亚胺 .....  | 122 |
| 4.4.4   | 被保护的胂 .....   | 123 |
| 4.4.5   | 吡咯 .....  | 124 |
| 4.5     | 对碱敏感的卤代芳烃的胺化反应 .....  | 126 |
| 4.6     | 胺化反应的应用 .....   | 127 |
| 4.6.1   | 合成有生物活性的分子 .....  | 127 |
| 4.6.1.1 | 烷基仲胺的芳基化反应 .....  | 127 |
| 4.6.1.2 | 烷基伯胺的芳基化反应 .....  | 129 |
| 4.6.2   | 在材料科学中的应用 .....   | 131 |
| 4.6.2.1 | 聚合物的合成 .....  | 132 |
| 4.6.2.2 | 分散低聚物的合成 .....  | 135 |
| 4.6.2.3 | 氮杂环香的合成 .....   | 136 |
| 4.6.2.4 | 应用于材料领域小分子化合物的合成 .....  | 137 |
| 4.6.3   | 钯催化胺化反应用于配体的合成 .....  | 138 |
| 4.7     | 卤代芳烃胺化反应机理 .....  | 139 |
| 4.7.1   | 卤代芳烃对 L <sub>2</sub> Pd[L = P( <i>o</i> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Me) <sub>3</sub> 、BINAP 及 DPPF]<br>配合物的氧化加成反应及机理 ..... | 139 |
| 4.7.2   | 氮化物中间体的形成 .....   | 141 |
| 4.7.2.1 | 由胺形成钯氮化物的反应机理 .....   | 141 |
| 4.7.3   | 氨基 Pd(II) 配合物还原消除胺 .....  | 143 |
| 4.7.4   | 氨基配合物的竞争性 β-氢消除 .....   | 145 |
| 4.7.5   | 还原消除反应与 β-氢消除反应的选择性 .....   | 146 |
| 4.7.6   | 涉及具体中间体的催化循环 .....  | 148 |
| 4.7.6.1 | P( <i>o</i> -C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> Me) <sub>3</sub> 钯配合物催化的胺化反应机理 .....   | 148 |
| 4.7.6.2 | 含有螯合配体的钯配合物催化胺化的反应机理 .....  | 148 |

|                                       |            |
|---------------------------------------|------------|
| 4.7.6.3 具有位阻的烷基单膦化物与钯的配合物催化的胺化反应      |            |
| 机理 .....                              | 150        |
| 4.8 结论 .....                          | 150        |
| 参考文献 .....                            | 151        |
| <b>第5章 从乙炔到芳烃：新颖的路线—新颖的产物</b> .....   | <b>162</b> |
| 摘要 .....                              | 162        |
| 5.1 引言 .....                          | 162        |
| 5.2 由1,3-己二烯-5-炔芳构化制备苯：机理和应用研究 .....  | 163        |
| 5.3 从乙炔基苯衍生物构建扩展芳香体系 .....            | 169        |
| 5.4 含有三键的桥联芳烃（环番炔） .....              | 179        |
| 参考文献 .....                            | 184        |
| <b>第6章 四乙炔基乙烯构建的光电功能共轭材料</b> .....    | <b>189</b> |
| 摘要 .....                              | 189        |
| 6.1 引言 .....                          | 189        |
| 6.2 芳基化的四乙炔基乙烯 .....                  | 190        |
| 6.2.1 非线性光学性能 .....                   | 191        |
| 6.2.2 光化学控制的顺-反异构化：分子开关 .....         | 192        |
| 6.2.3 电化学控制的顺反异构化 .....               | 194        |
| 6.3 四乙炔基乙烯二聚体 .....                   | 195        |
| 6.4 二维骨架：碳原子中心的扩展 .....               | 197        |
| 6.4.1 全乙炔化脱氢轮烯 .....                  | 197        |
| 6.4.2 全炔化扩展辐射烯 .....                  | 198        |
| 6.4.3 四乙炔基乙烯的环状 $\sigma$ -炔铂化合物 ..... | 201        |
| 6.5 线性 $\pi$ -共轭低聚物和高聚物：聚三乙炔 .....    | 202        |
| 6.5.1 侧链芳基取代 .....                    | 202        |
| 6.5.2 芳香间隔单元 .....                    | 203        |
| 6.5.3 给体-给体和受体-受体末端功能化 .....          | 205        |
| 6.6 结论 .....                          | 206        |
| 缩略语 .....                             | 206        |
| 参考文献 .....                            | 206        |
| <b>第7章 非环二炔烃易位反应：聚(二烷基对亚苯基亚乙炔)</b>    |            |
| 的合成及性质研究 .....                        | 211        |
| 摘要 .....                              | 211        |
| 7.1 引言 .....                          | 211        |

|       |   |     |
|-------|---|-----|
| 7.1.1 | 内容概述 .....                                  | 211 |
| 7.1.2 | 历史回顾 .....                                  | 211 |
| 7.2   | 合成 .....                                    | 213 |
| 7.2.1 | 应用 Schrock 钨碳炔配合物通过非环二炔烃易位法<br>合成 PPE ..... | 213 |
| 7.2.2 | 用 Mori 体系合成二芳基炔 .....                       | 214 |
| 7.2.3 | 成环反应 .....                                  | 215 |
| 7.2.4 | 通过 ADIMET 法合成炔桥聚合物 .....                    | 217 |
| 7.3   | PPE 的反应活性 .....                             | 222 |
| 7.4   | PPE 的固态结构和液晶性能 .....                        | 224 |
| 7.4.1 | 有机金属聚(亚芳基亚乙炔) .....                         | 224 |
| 7.4.2 | 聚(二烷基对亚苯基亚乙炔) .....                         | 226 |
| 7.5   | 二烷基-PPE 12 的分光性质 .....                      | 229 |
| 7.5.1 | 二烷基-PPE 12 的紫外/可见光谱 .....                   | 229 |
| 7.5.2 | 荧光光谱法: 激发态 .....                            | 232 |
| 7.6   | PPE 的表面自组装: 从阻塞凝胶相到纳米电缆和纳米电线 .....          | 234 |
| 7.7   | 基于 PPE 的有机发光二极管 (OLED) .....                | 235 |
| 7.8   | 结论与展望 .....                                 | 237 |
|       | 参考文献 .....                                  | 238 |

## 第 8 章 多官能团芳烃的合成——以铬为模板的卡宾苯环化反应 (Dötz 反应) .....

|         |                         |     |
|---------|-------------------------|-----|
|         | 摘要 .....                | 242 |
| 8.1     | 引言 .....                | 242 |
| 8.2     | 苯环化反应的机理与化学选择性 .....    | 244 |
| 8.2.1   | 反应机理 .....              | 244 |
| 8.2.2   | 化学选择性 .....             | 246 |
| 8.3     | 适用范围和局限性 .....          | 248 |
| 8.3.1   | 卡宾配合物 .....             | 248 |
| 8.3.1.1 | 实用性 .....               | 248 |
| 8.3.1.2 | 卡宾配体 .....              | 249 |
| 8.3.1.3 | 铬模板 .....               | 252 |
| 8.3.2   | 炔烃 .....                | 254 |
| 8.3.3   | 区域选择性 .....             | 254 |
| 8.3.4   | 非对映选择性 .....            | 257 |
| 8.3.5   | 热化学苯环化反应和光化学苯环化反应 ..... | 258 |

|            |  |            |
|------------|--|------------|
| 8.3.6      | 后续转换反应   | 260        |
| 8.4        | 基本实验步骤   | 261        |
| 8.5        | 特殊芳烃的合成  | 261        |
| 8.5.1      | 联芳   | 261        |
| 8.5.2      | 环番   | 263        |
| 8.5.3      | 轮烯和枝状体分子                                       | 266        |
| 8.5.4      | 角型、线型及其它稠合多环芳烃                                 | 267        |
| 8.5.5      | 稠杂环  | 270        |
| 8.6        | 生物活性化合物的合成                                     | 272        |
| 8.6.1      | 维生素  | 272        |
| 8.6.2      | 抗生素  | 273        |
| 8.6.3      | 甾族化合物  | 275        |
| 8.6.4      | 生物碱  | 276        |
| 8.7        | 总结与展望  | 277        |
|            | 参考文献   | 277        |
| <b>第9章</b> | <b>铱和镍参与的芳烃脱芳构化反应</b>                          | <b>285</b> |
|            | 摘要   | 285        |
| 9.1        | 引言   | 285        |
| 9.2        | $[\text{Os}(\text{NH}_3)_5]^{2+}$ -五氨合铱(II)阳离子 | 286        |
| 9.2.1      | $\eta^2$ -芳烃配合物的制备                             | 286        |
| 9.2.2      | 成键选择性  | 286        |
| 9.2.3      | 氢化反应   | 286        |
| 9.2.4      | 苯和烷基苯  | 288        |
| 9.2.4.1    | 苯  | 288        |
| 9.2.4.2    | 甲苯   | 289        |
| 9.2.4.3    | 二甲苯  | 289        |
| 9.2.5      | 萘  | 290        |
| 9.2.5.1    | 串联加成反应   | 290        |
| 9.2.5.2    | 环化反应   | 291        |
| 9.2.6      | 苯甲醛  | 293        |
| 9.2.6.1    | 亲电取代反应   | 293        |
| 9.2.6.2    | 串联加成反应   | 294        |
| 9.2.6.3    | 环化反应   | 296        |
| 9.2.7      | 苯胺   | 302        |
| 9.2.7.1    | 亲电取代反应   | 302        |