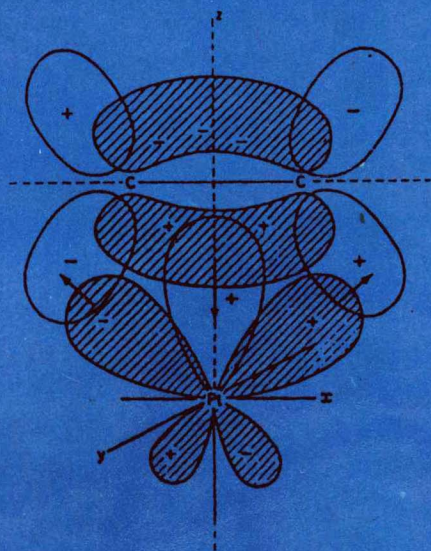


有机过渡金属化学

[英] M.L.H. 格林 著

刘德海 译

何金兰 校



新疆大学出版社

有机过渡金属化学

[英] M. L. H. 格林 著

刘德海 译

何金兰 校

江苏工业学院图书馆
藏书章

新疆大学出版社

(新)新登字 08 号

责任编辑:王少杰

封面设计:海 兰

有机过渡金属化学

(英)M. L. H 格林 著

刘德海 译

何金兰 校

出版发行:新疆大学出版社

(乌鲁木齐市胜利路 14 号 邮编:830046)

经 销:新华书店

印 刷:湛江恒辉彩色印刷有限公司

开 本:850×1168 毫米 1/32

印 张:18.5

字 数:398.8 千字

版 次:1993 年 5 月第一版 1993 年 5 月第 1 次印刷

印 数:1-1000 册

ISBN7-5631-0684-7/G·380 定价:34.00 元

内 容 简 介

本书是根据 G.E.Coates, M.L.H.Green, K.Wade 合著的“有机金属化合物”(Organometallic Compounds)(第三版)的第2卷“过渡元素”(The Transition Elements)一书译出的。

本书对于有机过渡金属化合物的合成、反应和结构进行了系统的归纳,并对某些重要的概念和理论问题作了较详细的描述。本书体系新颖,把有机过渡金属化合物按配位体来分类。全书内容有:导论;二电子配体;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,混式夹心配合物,有关的萘衍生物和环辛三烯重要的概念和理论问题;由炔形成的有机金属配合物;有机过渡金属化合物催化反应中的作用。

本书可供综合性大学、师范院校化学系作为研究生及高年级学生选修课的教科书、化学学参考书,也可以成为从事有机金属化学、有机化学、有机化学及配位化学的化学、科研工作人员的阅读参考书。

译者前言

本世纪五十年代以来,有机金属化学有了迅速的发展;它在工业上的应用也越来越广泛。在有机金属化学的教学方面,作为大学无机化学和有机化学的教学大纲,有机金属化学的内容,正在不断的增加。其中,有机过渡金属化学在有些高校还开设了选修课。

本书是 G. E. Coates, M. L. H. Green, K. Wade 合著《有机金属化合物》(Organometallic Compounds)(第三版)的第二卷,Green 博士执笔《过渡元素》的译本。著者把这一领域的工作,进行了全面、系统地总结和介绍。虽然在该书完稿之后,有机过渡金属化学又有了许多惊人的、重要的发展,但在成键理论、结构理论、合成与反应性等诸方面的基本思想仍然没有改变。本书作为综合性大学、师范院校化学专业本科学生的选修课教材,和研究生的参考用书,都是适合的。

译者出于对此领域教学、研究的热爱,和日文版译者——熊田诚教授等的愿望一样,希望本书的出版,能在本国引起读者对有机过渡金属化学的兴趣。

译者

1993 年 5 月于湛江

第二卷第三版序言

与前两个版本相比,本书新版中,大量增加的过渡元素的篇幅反映出在过去十年中,过渡金属化学有了很大的发展。

现在,过渡金属有机衍生物按配位体分类比按周期族分类更为合适。这是因为这类化合物受有机基团性质的支配——特别是当它有效地占有几个配位键时——往往多于受金属本身的支配。为了在某种程度上弥补这种对金属影响估计不足的情况,在题目索引中列出了按金属对金属化合物的分类。

在认为合适的情况下,首先比较概括地论述一个主要的论题,继而某些特殊化合物和概念作更详细的描述。这是为了便于用一些比较概括的章节向大学本科生介绍这门学科,从而省略了其中被视为累赘的细节。书中描述这些配合物中键合方式的图形处理,就是为此目的而特意安排的。

尽管引用了在部分较为重要的参考资料,但并未试图把全部文献都包罗进去。同样地,书中也没有篇幅去讨论这个领域中的一些化合物和许多概念的妙趣横生的小史。一般说来,有明显错误的著作,书中都略去未提。可是也有这样的例子,即有的论文虽有不正确之处,但却可能含有有用的东西,譬如以错误的反应式所表示出来的一种化合物的制备方法,在这样的情况下,书中就列出了参考文献。因此,为了便于了解现状和查核原文的准确程度,读者有必要查阅有关特定化合物的所有参考资料。由于所讨论到的所有著作都注明了资料的来源,所以书中就较少地提到作者的名字了。

我深切感谢对于本书的出版给予了帮助的人们。我要向阅读并修改了部分书稿的 G.E.Coates 教授、R.J.R.Williams 博士和 D.J.Jones 博士表示我的感谢,特别是要向对本书手稿和校样作出重要的修订和改进的 D.F.Evans 博士和 L.Dratt 博士表示感谢。我还要向协助查找原文和参考资料以及编制索引的 J.R.Sanders、W.E.Lindsell 和 M.G.Swanwick 三位先生表示感谢。

最后,我还想要谢谢我的妻子在撰写和出版这本书的过程中她所给予我的巨大帮助。

M.L.H.G.

第二卷导论

十九世纪后半叶,正如在第一卷中所叙述的那样,当时主族元素的金属有机化学才建立,人们还普遍认为,过渡元素不能形成有机衍生物。本世纪初,制得了一些甲基铂类化合物(Pope 和 Peacgy[1]),而金(Ⅲ)的有机化学主要是在三十年代得到了广阔的发展(Gibson[2])。在四十年代,过渡元素的有机化合物就略多于金和铂的化合物了。当时铂和钯的烯烃配合物还不清楚,而 Hein 的苯-铬化合物(1919—1931)还相当的神秘。

五十年代初,发生了一个戏剧性的转变,著名的二茂铁或称双环戊二烯基铁, $(C_5H_5)_2Fe$, 被 Miller, Tebboth, Tremaine [3] 和 Kealy, Pauson [4] 同时发现。二茂铁很快就被人们确认是一种全然新型的化合物,在这种化合物中,金属原子以一种前所未有的方式与芳环成键(Wilkinson, Rosenblum, Whiting 和 Woodward [5], 1952; Fischer 和 Pfab [6], 1952)。

从五十年代初到现在,对过渡金属有机衍生物进行了大量的工作,许多令人振奋的新型化合物已被分离出来,并加以研究。

分类

在以下各章中所讨论的化合物是按与金属相联结的有机配体来分类的,其根据乃着眼于在形式上由配体而产生且参与形成金属——配体键的电子数。这一分类法和以后各章的安排,如下表和下图。

作为过渡金属配体的有机基团的分类

电子数	类别名称	有机基团举例
1	基(Y1)	烷基或芳基, 以 $\text{Cl}^\cdot$, $\text{CN}^\cdot$ 和 $\text{H}^\cdot$ 作对照
2	链烯	乙烯, 以一氧化碳为对照
3	烯丙基	π -烯丙基, 以氧化氮为对照
4	二烯	环丁二烯, 丁二烯
5	二烯丙基	π -环戊二烯基
6	三烯	苯, 环庚三烯
7	三烯丙基	π -环庚三烯基

上述分类的基础是 18 - 电子规则, 因此, 在这里讨论这个规则是合适的。

18 - 电子规则

大多数带有金属 - 碳有机基、羰基或是氢基配体的过渡金属配合物, 在室温下都是可分离的, 可以认为在它们的价层中都具有 18 个电子。这是“含有 18 - 电子的价层可给出稳定配合物”经验规则的基础。在第七章中阐明了与 18 电子价层有关的稳定性, 可能是由于热力学和动力学两方面因素引起的。

为了检验 18 电子规则对于某一化合物的应用, 这就需要

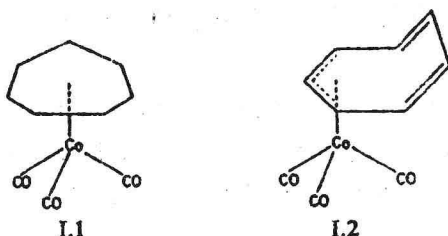
数金属原子上的价层电子数。用下面的方法,这是很容易做到的:

(a)用没有配合的金属原子的价层电子数加上或者减去金属配合物上的总电荷数。于是,一价阳离子的铁就有 $8 - 1 = 7$ 个电子;在中性化合物中,有 8 个电子;而其一价阴离子则有 9 个电子。

(b)根据上述配体的分类,可在形式上算出各配体贡献给金属的总电子数。再将它与由(a)得来的金属电子数相加。

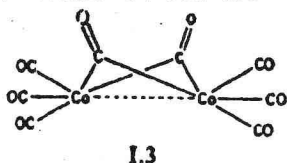
以这个方法为例,我们首先考虑配合阳离子 $[\pi - \text{C}_5\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2\text{C}_2\text{H}_4]^+$, 在数电子数目之前并不要求知道它的更多的结构知识。这些电子来自: $\text{Fe}^+ = 7$, $\pi - \text{C}_5\text{H}_5 = 5$; $(\text{CO})_2 = 4$; $\text{C}_2\text{H}_4 = 2$; 因此,总数等于 18 电子。另一个例子是 $\pi - \text{C}_5\text{H}_5(\text{Me})_2\text{Re}(\text{C}_5\text{Me})$; 在这种情况下,我们在计算电子数目之前,必须要知道 $\text{ReC}_5\text{H}_5\text{Me}$ 基团的结构。此分子的电子数来自 $\text{Re} = 7$; $\pi - \text{C}_5\text{H}_5 = 5$; $\text{Me}_2 = 2$; X 射线衍射表明,甲基环戊二烯配体中所有四个二烯碳都与金属成键,即 $\text{C}_5\text{H}_5\text{Me} = 4$; 所以其电子总数也等于 18。这一配合物与环戊二烯配合物 $\pi - \text{C}_5\text{H}_5\text{Re}(\text{CO})_2\text{C}_5\text{H}_5$ 大不一样,后者的环戊二烯基仅仅是用一个碳-碳双键与金属成键的(见 p.22)。

最后,让我们来考虑一下配合物 $\text{C}_7\text{H}_7\text{Co}(\text{CO})_3$, 虽然它的结构还不知道,但可以运用 18 - 电子来预示结构。初看起来,它似乎是 $7 + 9 + 6 = 22$ 个电子的配合物。因此,提出 C_7H_7 环贡献给 Co 的电子只是 3 个,而不是 7 个,这样,就不是 π -环庚三烯配合物 I.1, 而应是 π -烯丙基配合物 I.2 了:



在数电子数时,会碰到含有金属-金属键的配合物。这些配合物经 X-射线衍射清楚地确证了此键,例如 $(\text{CO})_5\text{Mn}-\text{Mn}(\text{CO})_5$, 此键是以实线描述的。在这些配合物中,每一个金属都是作为一个单电子配体与另一个相联。

那些在两个金属原子之间含有桥式配体的配合物,在按照 18-电子规则的要求,并能得到实验数据,譬如磁性数据支持的时候,可以假设在这些配合物中含有金属-金属键。八羰基二钴 I.3 和双核配合物 $[\pi-\text{C}_6\text{H}_5\text{Fe}(\text{CO})_2]_2$ 都具有两个桥联的羰基,并且它们都是抗磁性的。因此,通常假定通过一个金属-金属键来体现金属原子间的自旋配对,否则,金属原子将会是奇数,具有 17 电子的环境。但是,自旋配对也可能并不是由金属-金属的直接相互作用的机理而引起的,例如它也可能是通过一桥式配体而引起的。所以,金属-金属相互作用,无论假定它是以磁性数据为基础,还是根据 18-电子规则,在本书中均用虚线来表示(见 I.3)。



(I)18-电子规则的基础

第一长周期的过渡元素,随着原子序数的增加,4s,4p 和 3d 轨道的能量变化如图 1 所示。这个图给出了某些有趣之点:

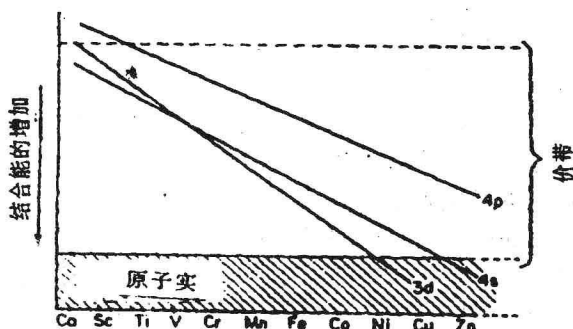


图 1, 第一过渡周期的 3d, 4s 和 4p 轨道的能量变化

(根据 Phillips 和 Williams[7])

(a) 对钪和钛, 3d 轨道处于较高的能量, 但在金属—配体键合中, 这是无关紧要的。

(b) 按 V, Cr, Mn, Fe, Co 的顺序, 3d 轨道比 4s 和 4p 轨道其能量降低要更快, 虽然所有这三种轨道在能量上十分相近, 而在金属—配体的键合中, 合适的能量是重要的。

(c) 按 Ni, Cu, Zn 的顺序, d 轨道在能量上继续减少, 并且在 Cu 和 Zn 中, 它们可看成是原子实电子, 即它们不是远距离的“价电子”, 所以不能期望它们会对金属—配体键合有重大的贡献。

还应该注意到, 对于所有的过渡金属, 金属上的正电荷效应会使所有轨道的能量降低。然而更重要的是会使 3d 轨道与 4s 和 4p 轨道之间的分裂增加。从这些十分定性方法的观察中, 我们能够理解如下所说 18 - 电子规则的产生和界线。

当 3d, 4s 和 4p 轨道的能量十分接近并适合于金属—配

体键合时,即当轨道处于价带,在他们被填满时则会产生最大键合,当然,此时金属原子具有 18 电子环境。由(b)得知,金属 V, Cr, Fe 和 Co 的低氧化态(和负氧化态)预计会遵守 18-电子规则。然而,在 Ni 的情况下,无论我们把 3d 轨道看成是价轨道还是原子实轨道,都会产生一点小偏差,因为在这两种情况下,都保留了价层 4s 和 4p 轨道,当它们被填满时,就会得到四面体镍的一些配合物,如 $\text{Ni}(\text{CO})_4$ 。

(ii) 18-电子规则的例外

根据上述的(a)和(c),我们可以认为过渡族两端的低氧化态过渡金属违背了 18 电子规则,因为它们 3d 轨道能量不是太高(Ti),就是太低(Cu)。实际上,对 Ti 的 18 电子配合物我们是一无所知,而 Cu 的也知之甚少。

同样也可以看出,当第一列过渡金属处于高氧化态时,18-电子规则也不成立。这可能是空间限制生成高氧化态的 18 电子配合物。曾以设想的阳离子 $[\text{Cr}(\text{CO})_9]^{++}$ 作为一个例子。空间限制也可以解释为什么钒只能得到单核的顺磁性的 17 电子羰基化合物, $\text{V}(\text{CO})_6$; 不能得到抗磁性的并遵守 18-电子规则的双核配合物 $[\text{V}(\text{CO})_6]_2$ 。

曾发现,镍常常形成具有 16 电子环境的配合物,如像 $(\text{PR}'_3)_2\text{NiR}_2$ 这样的平面正方形配合物。还有,铜有时候,金常常形成 PR_3MR 型的 14 电子配合物。这些现象我们能够从图 1 中得到了解。

按照 Co, Ni, Cu 和 Zn 的顺序,3d 轨道进入金属原子实,而 4s 和 4p 轨道能差的增加,4s 轨道在键合中就变得更为重要,而 4p 轨道便成为无关紧要的了。逐步地移去三个 4p 轨道中的二个,可以认为会生成 Co、Ni 和 Cu 的稳定配合物,在这些配合物中金属分别处于 18, 16 和 14 电子环境。

应该注意到,上述所有论点也适用于第二和第三 d 区的过渡族,而 ns, np 与 $(n-1)d$ 轨道之间的相对能差也可能是

很重要的。例如, ns 和 np 轨道之间的分裂随着 Cu , Ag 和 Au 的顺序而加大。可以认为, 14 电子的金配合物 PR_3AuR 比之相类似的铜配合物明显地具有更大的稳定性。

最后, 必须强调指出, 18 电子规则只是一种直观的描述, 它并不能对金属有机配合物的化学提供详细的洞察。

参 考 文 献

- [1] W. J. Pope and S. J. Peachy, *Proc. Chem. Soc.*, 1907, 23, 86; and *idem*, *J. Chem. Soc.*, 1909, 571.
- [2] 见第七章, 参考文献[171 - 175]和[177 - 179].
- [3] S. A. Miller, J. A. Tebboth and J. F. Tremaine, *J. Chem. Soc.*, 1952, 632.
- [4] T. J. Kealy and P. L. Pauson, *Nature*, 1951, 168, 1039.
- [5] G. Wilkinson, M. Rosenblum, M. C. Whiting and R. B. Woodward, *J. Amer. Chem. Soc.*, 1952, 74, 2125.
- [6] E. O. Fischer and W. Pfab, *Z. Naturforsch.*, 7b, 377.
- [7] C. S. G. Phillips and R. J. P. Williams, *Inorganic Chemistry*, Vol. 2, P. 218, Oxford University Press, 1966.

目 录

译者前言	(I)
第二卷第三版序言	(II)
第二卷导论	(IV)
分类	(IV)
18 - 电子规则	(VI)
(i)18 - 电子规则的基础 (ii)18 - 电子规则的例外	
参考文献	(XII)
第一章 二电子配体	(1)
A 分类	(1)
B 过渡金属 - 烯烃配合物的制备	(1)
(a)溶剂配体的置换 (b)由羰基金属配合物来制备	
(c)特殊的制备方法,还原烯烃化方法	
C 有机金属配合物中键合的分子轨道的描述 ...	(10)
(a)概述 (b)对称性的考虑 (c)分子轨道的能量	
D 2 - 电子配体与过渡金属的键合的描述	(12)
E 2 - 电子配体的一般解释	(17)
(a)红外光谱研究 (b)烯烃的取代效应 (c)乙	
烯绕配体 - 金属键的旋转 (d)化学性质	
F 金属与 2 - 电子配体生成的个别配合物	(24)
(a)铜、银和金 (b)镍、钯和铂 反位效应 (c)铈、	
铀、钒、钨及铼 (d)其它	
参考文献	(38)