

胡跃飞 主编

# 现代有机合成试剂 **6**

## 配位金属试剂



化学工业出版社

胡跃飞 主编

# 现代有机合成试剂⑥

## 配位金属试剂



化学工业出版社

·北京·



本书筛选并总结了常用的配位金属试剂，分别介绍了每一种试剂的理化性质、制备方法和试剂使用中应注意的事项，重点讨论了试剂在有机合成中的应用。每种试剂给出了相应的应用实例及参考文献，方便读者学习、了解并比对这类试剂的性质与功能。

#### 图书在版编目 (CIP) 数据

现代有机合成试剂. 6, 配位金属试剂/胡跃飞主编.  
北京: 化学工业出版社, 2011. 7  
ISBN 978-7-122-11125-8

I. 现… II. 胡… III. ①有机合成-有机试剂②金属-  
催化剂 IV. O621.25

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2011) 第 073305 号

---

责任编辑: 李晓红  
责任校对: 王素芹

装帧设计: 刘丽华

---

出版发行: 化学工业出版社 (北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)  
印 装: 大厂聚鑫印刷有限责任公司  
880mm×1230mm 1/32 印张 6 $\frac{1}{4}$  字数 191 千字  
2011 年 7 月北京第 1 版第 1 次印刷

---

购书咨询: 010-64518888 (传真: 010-64519686) 售后服务: 010-64518899  
网 址: <http://www.cip.com.cn>  
凡购买本书, 如有缺损质量问题, 本社销售中心负责调换。

---

定 价: 26.00 元

版权所有 违者必究

# 现代有机合成试剂

主 编 胡跃飞

副主编 付 华 华瑞茂 巨 勇 刘 磊

麻 远 王歆燕 席婵娟

- ① 氧化反应试剂
- ② 还原反应试剂
- ③ 保护基和酸碱试剂
- ④ 配体和手性辅助试剂
- ⑤ 金属盐和有机金属试剂
- ⑥ 配位金属试剂

# 前 言

经各位编者和作者的不懈努力,《现代有机合成试剂——性质、制备和反应》第二卷在今年伊始就已经出版发行。和第一卷一起统计,总共有 730 个重要而常用的有机合成试剂在性质、制备和反应方面得到综述,并提供了 7696 条重要而新颖的参考文献。现在,这两本专著已经成为许多从事有机化学教学和科研的学者日常重要的参考书和工具书。

但是,许多大学生和研究生对这两本专著比较集中地提出了两条意见:在出版形式上,精装本因篇幅太大而不方便携带;在编辑格式上,试剂前后之间缺乏关联而不利于比较和选择。为此,他们提出了出版适合大学生和研究生学习和使用的“学生版本”的建议。

经过对众多建议进行归纳和讨论,我们感觉到对所综述的试剂按照功能进行分类编辑最有可能符合“学生版本”的需求。所以,我们根据现有试剂的功能将它们分类和编辑成为六个单行本:《氧化反应试剂》、《还原反应试剂》、《保护基和酸碱试剂》、《配体和手性辅助试剂》、《金属盐和有机金属试剂》和《配位金属试剂》。将具有类似功能的试剂集中编辑,可以使读者快捷地纵览和了解同类试剂的发展现状和水平。而最重要的是可以方便地将具有类似功能的试剂的性质、制备和反应进行全方位的比较,有利于通过对试剂的选择而有效实现有机合成研究中的化学、区域和立体选择性。

根据各个试剂在有机合成中的功能,原著中的试剂还有一百多种没有被编入到上述六个单行本中。但是,也有几种试剂因具有多重功能而

同时出现在两个单行本中。由于单行本的制作实际上是对精装本第一卷和第二卷的一次再编辑过程,因此我们趁此机会对原著中出现的文字和结构式错误进行了系统的更正。

我们衷心地期望新编辑的《现代有机合成试剂》单行本能够对大学生和研究生的有机化学学习和研究有所帮助。事实上,该工作也是我们在大学生和研究生教育方面的一种有益的探索。该工作是在“北京市有机化学重点学科”建设项目经费(XK100030514)的支持下立项和完成的,编者在此表示衷心感谢。

编者

清华大学, 清华园

2011年4月18日

# 目 录

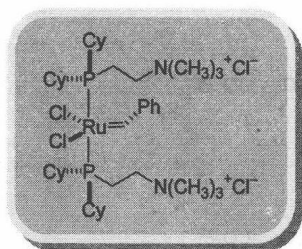
苯基次甲基-二[2-(二环己基膦- <i>P</i> )- <i>N,N,N</i> -三甲基氯乙铵]-二氯化钨	1
苯基次甲基-二(三环己基膦基)-二氯化钨	3
苯基次甲基-[1,3-二(2,4,6-三甲基苯基)-2-咪唑啉基]- 二氯-(三环己基膦基)钨	5
1,4-二(二苯膦基)丁烷二氯化钨	7
1,4-双(二苯膦基)丁烷二氯化镍	10
( <i>R,R</i> )-(-)- <i>N,N'</i> -二(3,5-二叔丁基亚水杨基)-1,2-二氨基 环己基氯化锰(III)	12
二环戊二烯基二苯基锆	14
二环戊二烯基二甲基钛	18
二环戊二烯基氯化亚钛(III)	22
(2,2-二甲基丙炔)三(2-甲基-2-丙氧基)钨	23
二(六氟乙酰丙酮)铜	26
3,3-二甲基-1-丁炔基亚铜	29
二氯[1,1'-二(二苯基膦)二茂铁]钨	31
二氯-[1,2-二(二苯膦基)乙烷]钨	33
二氯二环戊二烯基锆	34
二氯二环戊二烯基钛	37
二氯二(三苯基膦)镍	40
二氯化亚乙基双(四氢茛)基钛	44
二氯化锆-二噁烷复合物 (1:1)	46
二氯(1,5-环辛二烯)钨	49

二氯[2,3-邻亚异丙基-2,3-二羟基-1,4-二(二苯基膦)丁烷]钼	50
二氯三(三苯基膦)钇	52
二茂铁	54
二(三苯基膦)醋酸钇	56
二羰基二环戊二烯基锆	58
二羰基二环戊二烯基钛	59
二羰基乙酰丙酮铈(I)	61
二溴二(三苯基膦)钇	64
二溴二(三苯基膦)镍	65
2,6-二[(S)-4-异丙基噁唑啉-2-基]吡啶三氯化铈	68
二异丙氧基二氯化钛	70
二正丁基二环戊二烯基锆	72
环戊二烯基双三苯基膦合铈(I)	75
(1,5-环辛二烯)(1,3,5-环辛三烯)钇	77
(1,5-环辛二烯)氯化铈二聚体	81
镧(III)-锂-BINOL 配合物	84
镧系位移试剂	88
氯化锌乙醚复合物	90
$\mu$ -氯- $\mu$ -亚甲基[二(环戊二烯基)钛]-二甲基铝	93
三苯基膦氯化金	95
三(二亚苄基丙酮)二钇	98
三(三苯基膦)氯化铈	100
三(三苯基膦)羰基氢化铈(I)	104
三乙酰丙酮合钆	107
三乙酰丙酮合铁	109
三乙酰丙酮合钆	112
施罗克催化剂	115



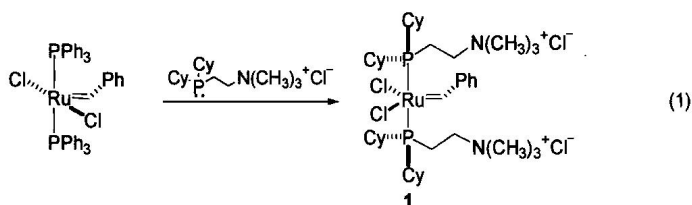
十二羰基三钨	118
十羰基二铈	121
双(二羰基环戊二烯铁)	124
双环戊二烯合钴	126
双(1,5-环辛二烯)镍	129
双- $\mu$ -氯-四羰基二铈	132
双(氰基苯)二氯化钇	135
双(氰基苯)二氯化铂	138
双(三苯基膦)二羰基镍	140
双(三环己基膦)二氯化钇	142
双(乙腈)二氯化钇	145
四(己内酰胺)合二铈	148
四氯合铜酸二锂	151
四(三苯基膦)钇	156
四(三苯基膦)镍	159
四异丙氧基钛	161
五羰基氯化铈	164
五羰基溴化铈	166
烯丙基氯化钇二聚体	169
溴化镁乙醚配合物	172
乙酰丙酮锰(III)	174
乙酰丙酮镍(II)	177
乙酰丙酮铜(II)	179
乙酰丙酮亚铜	181
Hoveyda-Grubbs 催化剂	183

## 苯基次甲基-二[2-(二环己基磷-*P*)-*N,N,N*-三甲基氯乙铵]-二氯化钌



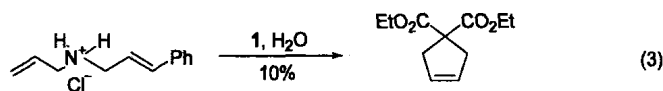
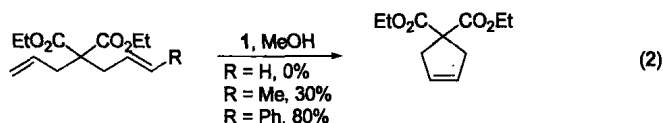
【英文名称】 Dichlorobis[2-(dicyclohexyl phosphino-*P*)-*N,N,N*-trimethylethanaaminium] (phenylmethylene)ruthenium Chloride 【分子式】  $C_{41}H_{76}Cl_4N_2P_2Ru$  【分子量】 901.87 【CA 登录号】 181864-83-5 【物理性质】 紫色固体，可溶于水或甲醇等极性质子有机溶剂；不溶于

丙酮、四氢呋喃和苯，也不溶于路易斯酸、路易斯碱以及氯铝酸咪唑离子液体。【制备和商品】 可由  $(PPh_3)_2Ru(=CHPh)(Cl)_2$  (1) 与水溶性膦配体交换而成(式 1)<sup>[1]</sup>，粗品可以通过在二氯甲烷和戊烷的混合溶液中反复沉淀来纯化。【注意事项】 在空气中不稳定，需在惰性气体下保存和使用。对溶剂中的氧气很敏感，使用的所有溶剂必须经过严格脱气。其甲醇溶液可以稳定存在三周，但水溶液经过两天即出现分解现象。

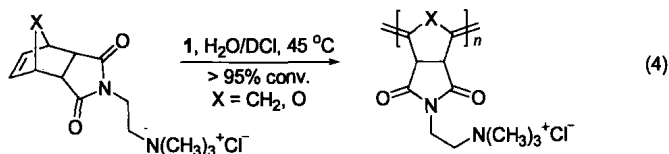


Grubbs 系列催化剂是烯烃复分解反应中高效的催化剂。虽然它们中的大多数具有很强的官能团兼容性，可以在水和醇等质子溶剂存在时也不会失活。但是，它们本身不溶于这些溶剂，因而不能催化那些不溶于有机溶剂的底物的反应。为此，Grubbs 等人又陆续开发出了一系列水溶性钌卡宾催化剂，试剂 1 是其中具有代表性的例子。该试剂具有稳定的理化性质，不仅在水或甲醇中存在数天不会发生分解，而且也可以在这些溶剂中进行相关的催化反应。

如式 2 所示<sup>[2]</sup>：试剂 1 可以在水或甲醇中催化一系列非环二烯发生关环复分解反应 (RCM)。烯烃上的取代基对该反应具有很大的影响。当二烯分子中两个双键均为末端烯烃时，该反应不能发生。但是，当其中一端的烯烃上连有甲基时，可以得到 30% 的成环产物。将甲基换为苯基后，产率可进一步提高至 80%。但遗憾的是，试剂 1 对含氮二烯 RCM 反应的催化效果不佳 (式 3)<sup>[3]</sup>。



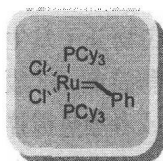
试剂 1 也可以在水或甲醇中催化烯烃的开环聚合复分解反应 (ROMP)<sup>[4]</sup>。但是，该反应通常不能进行完全，加入少量 Brønsted 酸可以提高反应的转化率。其中 Brønsted 酸的负离子必须限制为氯离子，以避免与试剂 1 存在配体交换的可能。如式 4 所示：水溶性的降冰片烯衍生物在试剂 1 的作用下转化率低于 80%。当在体系中加入 Brønsted 酸 DCI 后，所得转化率大于 95% (式 4)<sup>[5,6]</sup>。



## 参 考 文 献

1. Mohr, B.; Lynn, D. M.; Grubbs, R. H. *Organometallics* **1996**, *15*, 4317.
2. Grubbs, R. H.; Chang, S. *Tetrahedron* **1998**, *54*, 4413.
3. Kirkland, T. A.; Lynn, D. M.; Grubbs, R. H. *J. Org. Chem.* **1998**, *63*, 9904.
4. Hillmyer, M. A.; Lepetit, C.; McGrath, D. V.; Novak, B. M.; Grubbs, R. H. *Macromolecules* **1992**, *25*, 3345.
5. Lynn, D. M.; Mohr, B.; Grubbs, R. H.; Henling, L. M.; Day, M. W. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 6601.

## 苯基次甲基-二(三环己基膦基)-二氯化钌



【英文名称】 Benzylidene Bis(tricyclohexylphosphine)- dichlororuthenium 【分子式】  $C_{47}H_{72}Cl_2P_2Ru$  【分子量】 822.96

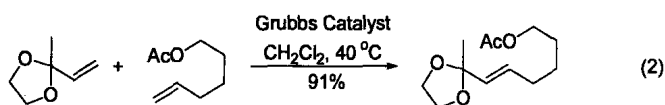
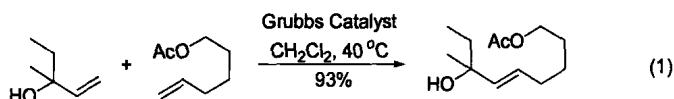
【CA 登录号】 172222-30-9 【缩写和别名】 第 I 代 Grubbs 催化剂 【物理性质】 紫红色粉末状固体, 153 °C (分解)。

易溶于有机溶剂, 通常在  $CH_2Cl_2$ 、苯或者甲苯的溶液中使用。【制备和商品】 国际大型试剂公司有销售, 也可参考文献的标准实验步骤来制备<sup>[1,2]</sup>。【注意事项】 对空气和湿气较稳定, 即使放置在空气中也不会分解。其催化活性一般不受到溶剂中空气、水气以及痕量杂质的影响。

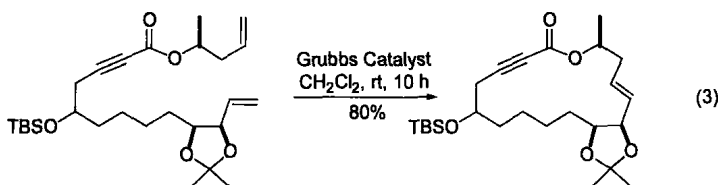
Grubbs 催化剂 (第 I 代) 是一个物理性质和化学性质比较稳定的“烯烃复分解反应”的标准催化剂。自从 1993 年 Grubbs 小组<sup>[1,2]</sup>报道该试剂以后, 它在有机合成中的应用已经非常广泛, 是含有多种官能团的不饱和碳环和杂环的重要合成方法。许多文献对该试剂的性质和应用进行了非常详细的综述<sup>[3-7]</sup>。

从机理上讲, Grubbs 催化剂参与的金属复分解反应实际上是金属卡宾参与的碳骨架重排反应。在催化剂的参与下, 含有两个烯键的分子发生复分解反应, 伴随着失去一分子烯烃, 同时形成新的分子间或者分子内烯烃。第 I 代 Grubbs 催化剂的化学选择性高, 但反应活性较低。因此, 大多情况下催化剂的用量在 5 mol % 以上, 有时必须使用高达 50% 的摩尔用量才能得到满意的结果。

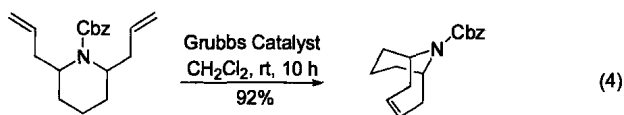
Grubbs 催化剂可以选择性地使双键和三键发生复分解反应, 而对大多数其它官能团不产生明显的影响, 是一个适用范围非常广泛的试剂。例如: 它可以催化分子间的复分解反应, 主要得到两分子交叉复分解的产物。同时, 又可以很好地兼容底物分子中的羟基和酯基 (式 1 和式 2)<sup>[5]</sup>, 这是 Schrock 催化剂所不具备的特点。



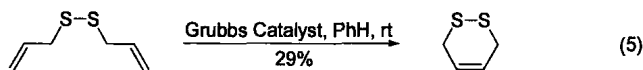
Grubbs 催化剂的特征反应类型是催化含有两个双键的底物分子发生分子内“成环复分解反应”(RCM Reaction)。该反应条件温和简单,一般只需将底物与催化剂在  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ 、苯或者甲苯的溶液中室温下或者加热搅拌数小时即可完成。在大多数情况下,反应产物单一且产率维持在中等偏上的水平,有时可达到几乎定量的水平。“成环复分解反应”常常被用于大环天然产物全合成中的关键步骤,使得复杂的合成变得异常简单(式 3)<sup>[8]</sup>。



Grubbs 催化剂还被成功地用于含氮杂环类天然产物的合成。直接使用游离的仲胺和叔胺会导致产率较低,提高产率的简单方法是将它们转化为相应的酰胺或者季铵盐(式 4)<sup>[9]</sup>。



第 I 代 Grubbs 催化剂一般不适用于含硫底物的反应,可能的原因是底物分子中硫原子参与了催化剂中金属原子的配位,导致催化剂活性降低。例如:二烯丙基硫醚的“成环复分解反应”收率只有 29%(式 5)<sup>[10]</sup>。

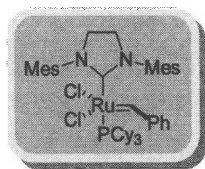


## 参考文献

1. Fu, G. C.; Nguyen, S. T.; Grubbs, R. H. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 9856.
2. Nguyen, S. T.; Grubbs, R. H.; Ziller, J. W. *J. Am. Chem. Soc.* **1993**, *115*, 9858.
3. Fürstner, A. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2000**, *39*, 3012.
4. Grubbs, R. H.; Chang, S. *Tetrahedron* **1998**, *54*, 4413.
5. Arnab, K.; Grubbs, R. H. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 11360.
6. Deiters, A.; Martin, S. F. *Chem. Rev.* **2004**, *104*, 2199.
7. Nicolaou, K. C.; Bulger, P. G.; Sarlah, D. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2005**, *44*, 4490.
8. Geng, X.; Danishefsky, S. J. *Org. Lett.* **2004**, *6*, 413.
9. Neipp, C. E.; Martin, S. F. *J. Org. Chem.* **2003**, *68*, 8867.
10. Shon, Y. S.; Lee, T. R. *Tetrahedron Lett.* **1997**, *38*, 1283.

[胡跃飞, 清华大学化学系 (HYF)]

## 苯基次甲基-[1,3-二(2,4,6-三甲基苯基)-2-咪唑啉基]-二氯-(三环己基膦基)钌



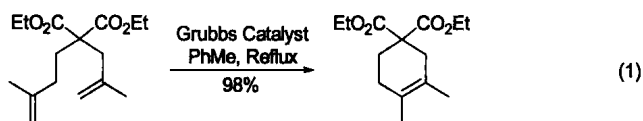
【英文名称】 Benzylidene[1,3-bis(2,4,6-trimethylphenyl)-2-imidazolidinylidene]dichloro(tricyclohexylphosphine)-ruthenium 【分子式】  $C_{46}H_{65}Cl_3N_2Pru$  【分子量】 848.98  
【CA 登录号】 246047-72-3 【缩写和别名】 第 II 代

Grubbs 催化剂 【物理性质】 紫红色粉末状固体, mp 143.5~148.5 °C。易溶于有机溶剂, 通常在  $CH_2Cl_2$ 、苯或甲苯的溶液中使用。【制备和商品】 国际大型试剂公司有销售。也可参考文献的标准实验步骤来制备<sup>[1-3]</sup>, 但制备过程比较繁琐。【注意事项】 对空气和湿气较稳定, 即使放置在空气中也不会分解。其催化活性基本上不受到溶剂中的空气、水气以及痕量杂质的影响。

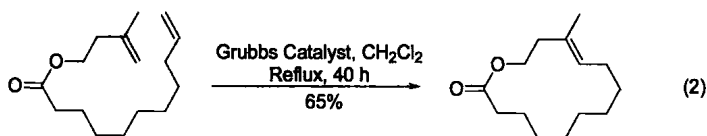
Grubbs 第 II 代催化剂是将第 I 代催化剂中的三环己基膦配体置换为二取代二氢咪唑配体。由于配体中氮原子取代基的空间位阻效应和电子效应, 催化剂在反应过程中比较稳定, 自身不容易发生分解<sup>[4-6]</sup>。与第 I 代催化剂相比, 它具有更强的稳定性和更高的反应活性。反应条件更加温和, 用量也相对更小。大多情况下, 催化剂的用量在 5 mol% 即可。而且反应

时间也相应缩短，具有更加广阔的应用前景。

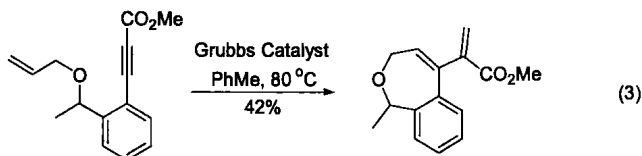
与第 I 代催化剂不同的是，该试剂在催化多取代烯烃的 RCM 反应时能够克服位阻的影响，可以高产率地得到三取代和四取代的环烯产物 (式 1)<sup>[7]</sup>。



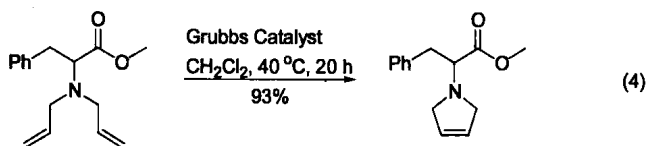
在催化分子内 RCM 反应生成大环类化合物时，第 I 代催化剂很容易发生分子间复分解反应，而使用第 II 代催化剂可以有效地提高分子内 RCM 反应的产率 (式 2)<sup>[8]</sup>。

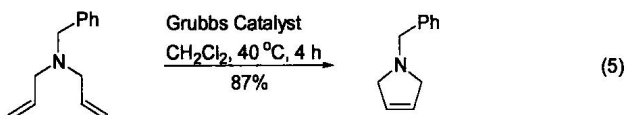


在缺电子烯烃或者炔烃发生 RCM 反应时，如果使用第 I 代催化剂必须添加路易斯酸试剂来提高反应的活性。由于第 II 代催化剂自身较高的反应活性，即使不使用路易斯酸试剂也能得到较好的收率 (式 3)<sup>[3,9]</sup>。



在含氮类底物的 RCM 反应中，第 II 代催化剂对于游离胺仍然无能为力。但是，在 Ti(O<sup>*i*</sup>Pr)<sub>4</sub> 的帮助下，无需将胺转化为酰胺或者季铵盐便可得到很好的收率 (式 4 和式 5)<sup>[10]</sup>。



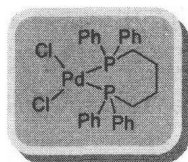


## 参 考 文 献

1. Huang, J.; Stevens, E. D.; Nolan, S. P.; Petersen, J. L. *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, *121*, 2674.
2. Scholl, M.; Trnka, T. M.; Morgan, J. P.; Grubbs, R. H. *Tetrahedron Lett.* **1999**, *40*, 2247.
3. Furstner, A.; Ackermann, L.; Gabor, B.; Goddard, R.; Lehmann, C. W.; Mynott, R.; Frank Steizer, F.; Oliver R. Thiel, O. R. *Chem. Eur. J.* **2001**, *7*, 3236.
4. Herrmann, W. A.; Kocher, C. *Angew. Chem., Int. Ed.* **1997**, *36*, 2162.
5. Bourissou, D.; Guerret, O.; Gabbai, F. P.; Bertrand, G. *Chem. Rev.* **2000**, *100*, 39.
6. Arduengo, A. J. *Acc. Chem. Res.* **1999**, *32*, 913.
7. Furstner, A.; Thiel, O. R.; Ackermann, L.; Schanz, H. J.; Nolan, S. P. *J. Org. Chem.* **2000**, *65*, 2204.
8. Bielawski, C. W.; Grubbs, R. H. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2000**, *39*, 2903.
9. Chatterjee, A. K.; Morgan, J. P.; Scholl, M.; Grubbs, R. H. *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, *122*, 3783.
10. Yang, Q.; Xiao, W.-J.; Yu, Z. *Org. Lett.* **2005**, *7*, 871.

[胡跃飞, 清华大学化学系 (HYF)]

## 1,4-二(二苯膦基)丁烷二氯化钯



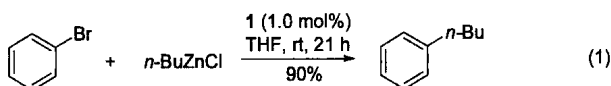
【英文名称】 Dichloro[1,4-bis(diphenylphosphino)butane] palladium(II) 【分子式】  $C_{28}H_{28}Cl_2P_2Pd$  【分子量】 603.80  
 【CA 登录号】 29964-62-3 【缩写和别名】  $PdCl_2(dppb)$

【物理性质】 灰白色固体, mp 213 °C。溶于苯、二氯甲烷和三氯甲烷等溶剂。【制备和商品】 国际大型试剂公司有销售,也可以在苯或氯仿溶剂中由  $PdCl_2(PhCN)_2$  与 1,4-二(二苯膦基)丁烷 (dppb) 反应制备<sup>[1]</sup>。【注意事项】 固体状态在空气中有一定的稳定性,但在溶液中使用时应 在惰性气体保护下进行。

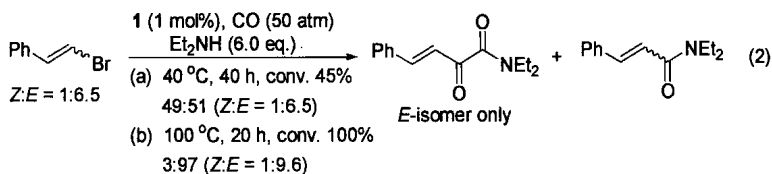
$PdCl_2(dppb)$  (1) 是一个在空气中较为稳定和实验室常用的二价钯催化剂,主要用于催化 C-C 键形成的交叉偶联反应。例如:在室温下,试剂 1



催化溴苯与正丁基氯化锌的交叉偶联反应，高产率地得到正丁基苯。这是制备长链烷基取代苯的有效方法，没有异构化产物生成 (式 1)<sup>[2]</sup>。



在钯催化剂存在下，卤代芳烃、烯烃与一氧化碳和仲胺的反应可以生成共轭不饱和酰胺。例如：试剂 1 催化的  $\beta$ -溴代苯乙烯的酰胺基化反应可以得到  $\alpha$ -羰基- $\beta,\gamma$ -不饱和酰胺和  $\alpha,\beta$ -不饱和酰胺两种产物 (式 2)，前者是卤代烯烃的双羰基化反应产物。若提高反应温度，生成的主产物则是  $\alpha,\beta$ -不饱和酰胺<sup>[3]</sup>。



试剂 1 催化 1,1-二氯烯烃与格氏试剂或有机锌试剂的偶联反应时，可以高选择性地生成单偶联产物，且偶联反应发生在位阻小的一侧 (式 3)<sup>[4]</sup>。若要实现第二个 C-Cl 键与格氏试剂的偶联反应，则必须使用  $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$  作为催化剂。值得注意的是：若用  $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$  为催化剂，即使只用等量的金属试剂，反应也有一定的双偶联副产物产生。试剂 1 高选择性地催化 1,1-二氯烯烃与有机锌试剂的偶联反应已经被应用于天然产物的合成中<sup>[5]</sup>。此外，该试剂催化的  $\beta$ -氟- $\beta$ -碘代烯烃与有机锌试剂的偶联反应可以制备氟代烯烃衍生物 (式 4)<sup>[6]</sup>。

