

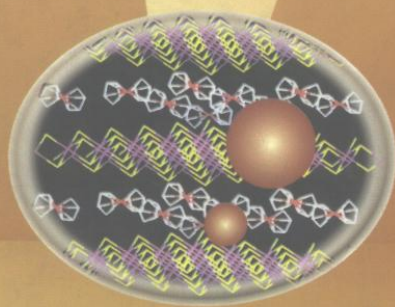
钱延龙 陈新滋 主编



J
I
N
S
H

U
J
I
H
U
A
X
U
E
Y
V
C
U
E
I
H
U
A

金属有机化学 与催化



化学工业出版社

金属有机化学与催化

钱延龙 陈新滋 主编

化学工业出版社

北京 1997年

(京) 新登字 039 号

图书在版编目 (CIP) 数据

金属有机化学与催化/钱延龙 陈新滋等编著. —北京: 化学工业出版社, 1997
ISBN 7-5025-1747-2

I. 金… II. 钱… III. ①金属有机化学-研究②有机金属化合物-有机化工-催化-研究 IV. TQ203.2

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (96) 第 16240 号

* 本书得到香港理工大学和上海市研究生教育基金资助出版。

金属有机化学与催化
钱延龙 陈新滋 主编
责任编辑: 何曙霓
责任校对: 陶燕华 关雅君
封面设计: 郑小红

化学工业出版社出版发行
(北京市朝阳区惠新里 3 号 邮政编码 100029)
新华书店北京发行所经销
北京市燕山联营印刷厂印刷
三河市前程装订厂装订

*
开本 850×1168 毫米 1/32 印张 28½ 字数 817 千字
1997 年 1 月第 1 版 1997 年 1 月北京第 1 次印刷
印数: 1—3000
ISBN 7-5025-1747-2/TQ. 919
定 价: 53.50 元

版权所有 盗印必究

凡购买化工版的图书, 如有缺页、倒页、脱页者, 请与本社发行部调换。

序

金属有机化学及其在催化反应中的应用，是近数十年来化学界中发展极快的领域。在过去二三十年里，科学家经过不断努力，不但合成了数以万计的新金属有机化合物，更求证及建立了相当重要的新概念，使这类研究由简单的尝试而演变成理性的设计，在基础研究及实际应用上取得了辉煌的成就。

催化反应的研究是化学工业发展的重要环节之一。回顾过去半个世纪，化学工业的主要革新，有90%以上是和催化反应有关的。随着科学家对金属有机化学的深入了解，催化剂的设计也越来越有理论根据。近年来，最热门的不对称催化研究更是基础研究与实际应用相结合的典型例子。20年前，孟山都公司利用不对称催化氢化反应，成功地发展了制造左旋多巴的新工艺，开创了不对称均相催化在工业应用上的先河。随后，中、美、日科学家在萘普森、薄荷醇、 β -内酰胺、舞毒蛾性信息素、除虫菊酯等重要手性药物及农药的新制造工艺方面的发展，都充分利用了均相不对称催化的威力。这些研究的成功，不但把催化科技推上另一高峰，也直接对改善人类生活起了极大的作用。

中国科学家长期以来对近代化学的发展都有很大的贡献。在过去十多年中，随着中国经济建设的改革与开放，大批中国科学家到欧美留学研究，结合了国内外的经验，努力耕耘，目前已成为国际科研领域的一股强大力量。

过去几年里，在台湾的科学研究基金委员会与香港的研究拨款委员会的大力支持下，台湾及香港的化学研究也有了长足的发展。特别是在金属有机化学与催化方面的研究，已有不少部分达到国际水平。但由于资源的限制，目前无论在中国大陆，还是香港或台湾，在科学研究上仍然存在许多困难。要把中国的科研提升到国际最先进水平，还需要科学家的加倍努力。为了充分利用有限资源，加快科研步伐，合

作研究相信是个很有效的途径。由于大陆、台湾与香港在人才及资源方面各有特色，三地科学家的合作就更具有实质的意义了。

华东理工大学钱延龙教授与香港理工大学陈新滋教授为了增强两岸三地化学家的互相了解，及介绍我国各地科学家在金属有机化学与催化方面研究的最新动向，组织了在我国大陆、香港及台湾地区的一批著名化学家，编写了这本《金属有机化学与催化》。这些专论，对从事这方面研究的科研人员及高等院校的师生来说，相信都具有极高的参考价值。

这本论文集的内容包含极广。除了金属有机化合物的合成、结构与性能的探讨外，也包含了多种新材料的研究及新型催化反应的设计与应用。其中既有各位作者多年钻研的心得，也介绍了很多目前国际上热门研究领域中的最新结果及动向。

我谨以长期从事金属有机化学研究的教育工作者身份，向大家极力推荐这本论文集。

潘宗光

1996年于香港理工大学

作者简介

潘宗光 男，1940年生。1991年1月出任香港理工大学校长。曾获香港大学一级荣誉理学士（深造学位），英国伦敦大学哲学、理学博士资深学衔，英国皇家学会院士，英国皇家学会特许化验师。1979年获“香港十大杰出青年奖”。1991年获颁OBE勋衔。目前兼任多个中外大学名誉讲座教授，包括香港大学、英国华威大学、中山大学、南开大学和华东理工大学等，亦为国际科技协进会创会委员，世界合作教育协会委员。已在国际知名刊物发表学术论文100余篇。曾于1985年和1991年两次应瑞典皇家科学院邀请为诺贝尔化学奖提名得奖人。

内 容 简 介

本书由36篇综述性文章组成,分别由大陆、香港和台湾两岸三地的从事金属有机化学和催化研究多年的科学家参与撰写,重点介绍了该领域内90年代以来国际上的最新进展和我国学者的长期研究成果。主要包括:当代金属有机化学与催化的发展现状与趋势,金属有机催化精细有机合成,均相、多相及酶催化中的金属有机化学,不对称催化,过渡金属和稀土催化聚合,金属有机电催化,纳米级金属胶体与金属氢化物的制备与催化,原子簇化学,金属卡宾化学,金属卟啉化学,各种取代茂配体的合成、金属茂络合物的配位化学以及其在有机合成与聚合中的应用,胺基膦、水溶性膦和桥膦配体的合成以及其过渡金属络合物与催化,金属有机抗癌药物,金属有机化学气相沉积,金属有机光电功能材料、液晶材料和磁性材料等方面。

本书可供从事有机化学、无机化学、金属有机化学、配位化学、催化和分子化学等学科教学与科研人员参考,也可以作为研究生及大学高年级选修课的教学参考书。

5459
6

目 录

序	潘宗光	
1. 当代金属有机化学与催化的发展现状与趋势	陈新滋 钱延龙	1
2. 我与金属有机化学	黄耀曾	14
3. 钌和钨的高价络合物化学	支志明	29
4. 原子簇的结构和结构规则	唐敖庆 李前树	41
5. 磷硫混合配位钴簇合物及其协同效应	刘汉钦 康北笙	61
6. 金属有机化学汽相沉积 (MOCVD) 前体物进展	孙红随 孙祥祯 游效曾	83
7. 金属有机催化在有机合成中应用的新进展	钱延龙 黄清澜 章明 陈新滋	107
8. 均相、多相及酶催化反应中的金属有机化学	高景星 万惠霖 蔡启瑞	165
9. 金属有机与手性催化	杨振云	198
10. 不对称氢化反应的新发展及其工业应用	陈新滋 陈志强 曹荣 黄亭凯	233
11. 可溶性金属茂烯烃聚合催化剂	田军 刘胜生 黄葆同	265
12. 稀土催化聚合进展	沈之荃	286
13. 稀土有机络合物在催化聚合反应中的应用	沈琪	324
14. 桥联夹心结构过渡金属配合物在 Ziegler-Natta 催化剂中的应用	王积涛 陶纬国	341
15. 金属催化的降冰片二烯聚合反应	周大新	362
16. 用金属络合物实现二氧化碳的活化和共聚合	陈立班	384
17. 分子氢配合物的合成、表征、性质及应用	贾国成 刘泽甫 陈羽仲	394

18. 二亚胺基、二胺基和二酰胺基双膦配体的合成与化学	黄伟国	446
19. 官能团环戊二烯基过渡金属有机化合物的研究进展	宋礼成 申金玉	466
20. 钌氧络合物的电催化作用	黄国贤 朱高忠	506
21. 金属及相转移催化的反应	林志彪 叶品秋	519
22. 过渡金属卡宾络合物在有机合成上的应用	张会昌 陈建成	537
23. 含金属的生物催化剂——金属酶	黄仲贤	567
24. 金属有机光电功能材料研究进展	秦金贵 杨楚罗 刘道玉	598
25. 金属有机液晶的介晶性和光电功能特性	张良辅 丁涪江 李 莉	618
26. 金属有机(高分子)磁性材料的研究及应用	林展如	655
27. 纳米尺寸的碱/碱土金属氢化物和金属粉末的合成及其应用	廖世健 徐 筠	675
28. 纳米级金属胶体及催化	刘汉范	697
29. 环戊二烯基钛络合物的配位化学	钱延龙 黄吉玲	720
30. 二茂铁化学	李逢泽	737
31. 具有新结构新成键的含桥磷配体过渡金属羰化物	胡 襄 刘树堂	769
32. 6-取代富烯与活泼金属及有机金属试剂反应的研究	陈寿山 贺峰杰	790
33. 水溶性膦配体与两相(水/有机)羰基合成	金子林 王艳华	808
34. 金属卟啉化学研究进展	李早英	842
35. 茂钛族化合物在有机合成中的应用	王家喜	856
36. 金属配合物抗癌药物的研究进展	黄吉玲 金军挺 钱延龙	887

1

当代金属有机化学与催化的 发展现状与趋势

陈新滋

(香港理工大学, 应用生物与化学科技系, 香港, 九龙, 红磡)

钱延龙

(华东理工大学, 金属有机化学研究室, 上海, 200237)

- 一、引言
 - 二、新型金属有机化合物的合成、结构与反应的研究
 - 三、金属有机催化在化学工业和精细有机合成中的应用
 - 四、金属有机化学在新材料方面的应用
 - 五、金属有机化学与生命科学
 - 六、结束语
- 主要参考资料

一、引言

金属有机化学与催化是当代化学的前沿领域之一, 它的发展最为活跃、最为迅速和最富有生命力。第一个金属有机化合物 Zeise 盐 $K [C_2H_4PtCl_3]$ 发现于 1827 年。此后, 人们对主族元素的化学, 特别是有机锌、有机镁、有机锂和有机铝化合物的合成与应用进行了初步的

1107532

研究。50年代初，二茂铁的发现与 π -键型的夹心结构的阐明，以及Ziegler 催化剂使乙烯在温和条件下聚合成功，使金属有机化学的发展，特别是过渡金属化学的发展出现了一个飞跃。从此金属有机化学逐渐发展成为一门独立的分支学科。40年来，成千上万的新型金属有机化合物在实验室中合成成功，为数众多的金属有机催化的有机合成反应不断出现，使金属有机化学的发展呈现出一派前所未有的欣欣向荣、百花齐放的景象。自60年代以来，先后已有8位从事金属有机化学研究的科学家(K. Ziegler, G. Natta, E. O. Fischer, G. Wilkinson, N. N. Lipscomb, H. C. Brown, G. Wittig, H. Taube)获得了诺贝尔化学奖。

金属有机化学是由多学科交叉渗透而发展起来的一门分支学科，它的繁荣发展必然会有力地推动相关学科的发展。金属有机化学与催化科学紧密相关，它的发展不仅提供了一系列高活性和高选择性的新型催化剂，而且为在分子水平上研究现代催化理论提供了科学依据。金属有机化合物多种多样的结构类型，在键型、键长、键角、空间相对位置与排列对化学活性与反应选择性的影响等方面的规律性结果，为结构化学的发展提供了丰富的信息。含有金属原子的聚合物已成了金属有机化学的重要组成部分，它们不仅可以用作高分子催化剂，还可以成为具有多种特殊性能的功能高分子材料。新型金属有机催化剂或试剂提供了众多的高活性和高选择性的有机合成方法，使有机合成技术提高到崭新的水平。不少金属元素在生命过程中起着重要的作用，而许多金属有机化合物本身就是有效的抗癌药物、杀菌剂和抗生素，所以金属有机化学的发展对于深入了解生命现象的化学本质具有重要意义。

当前，金属有机化学与催化的研究与发展，内容丰富，多方位交叉渗透，构成了一幅绚丽多采的画面。本文拟对其几个重要方面的发展现状和趋势加以评述。

二、新型金属有机化合物的合成、结构与反应的研究

探索金属有机化合物的新的合成方法，新的结构类型，新的理化性质，谱学规律和新的反应以及研究金属有机化合物的基元反应，如

氧化加成、还原消除、插入反应、 β -消除、脱羰反应等，一直是金属有机化学的基本研究内容。其中心课题是M—C键的生成和转化的规律。由于前一阶段在金属有机化学基本理论的建立与完善方面已经奠定了坚实的基础，目前正蓬勃向纵深发展。现在，可以说周期表中几乎每一种金属都可以与碳成键，各类新化合物层出不穷。在主族元素化学方面继续进行深入的研究，而过渡金属的化学是现阶段的研究重点。

第VIII族元素的化学，由于其结构特征，丰富多采的化学现象和优异的催化性能，仍然受到人们的重视。而同时稀土元素的化学和钛族化合物化学受到了特别的注意。由于稀土金属的4*f*轨道与正常价电子轨道6*s*，6*p*和5*d*相比，处于内层，受到的屏蔽作用较大，和配体轨道相互作用较弱，成键能力相对较低，因此，稀土金属有机化学的发展曾经一度滞缓。但是，近年来，在国际上稀土金属有机化学与催化发展迅速，结构新颖的化合物和独特的催化反应类型不断涌现，显示出潜在的应用前景。最近，钛族络合物的化学已成为研究热点之一。有关各种新型取代茂基钛和锆的络合物的合成、结构与催化聚合反应的结果报道与日俱增。为了探索中心金属的电荷状态和配位环境的变化对烯烃催化聚合的活性与选择性的影响规律，使得合成各种类型的桥联和带有可配位杂原子的茂基或茛基钛和锆的络合物成为争相研究的重点。

过渡金属原子簇化合物由于在结构上的多样性和新颖性，以及其催化反应特性与工业催化剂和生物催化剂的密切相关而引起了化学家们持久的浓厚兴趣。随着原子簇化学研究的不断深入，人们逐渐开始进行具有期望结构和含有过渡金属原子的新型簇合物的分子设计和合成方法的研究，并探寻其催化规律。

过渡金属杂环化合物往往被认为是催化反应的中间体，近年来，发现它们本身有时就是优良的催化剂，因而，这类化合物的合成、结构与反应的规律十分重要。

过渡金属卡宾和卡拜化合物，具有多种奇特的结构和反应性能，它们已在合成天然产物和催化聚合方面得到广泛应用。目前，这方面的研究仍处发展阶段，不断出现新颖的化合物、独特的结构类型、奇异

的化学反应以及相关的反应机理的报道。

近年来，过渡金属氢化物的化学在金属有机化学中占有日益重要的地位。过渡金属双氢络合物的发现是80年代金属有机化学领域中的一项重大突破。由于氢化、异构化、聚合等一系列重要反应的过渡态都涉及到氢配体，因此，目前在过渡金属双氢络合物和氢化物的合成与转化，反应与应用等方面的深入研究，必将对学科发展和工业生产两个方面都带来重大影响。

过渡金属有机化合物中，茂和膦是最常见的两大配体。各种新颖的取代茂，桥联茂，手性茂，官能团茂，含B、P及其他元素的杂茂以及 η^5 -戊二烯之类的开链型类茂配体的设计与合成，相应的过渡金属络合物的合成、结构与催化性能的研究，始终是人们关注的研究课题。同样，由于含磷配体的过渡金属络合物往往具有优异的催化性能，多种新型膦配体，例如，桥基含磷配体，多齿含磷螯合配体，齐聚物多膦配体，以及形形色色的手性膦配体（如BINAP型配体）等合成方法的研究，及其过渡金属络合物的合成与催化反应的研究，正是目前众多化学家致力以求的工作目标。

过渡金属络合物的研究日益引起人们的兴趣。其中，混合双核或多核络合物的研究尤为重要。过渡金属和主族金属由于在电子结构和反应特性方面的显著差异，将这两类不同的金属引入同一分子中，必然在结构和反应性能方面出现新的特点，从而使金属有机化学的内容更加丰富。

三、金属有机催化在化学工业和精细有机合成中的应用

催化是化学工业的支柱。现代化学工业中，有百分之八十以上的化工过程是催化反应，其中相当一部分是金属有机催化反应。一般来说，金属有机催化活性中心结构与性质比较明确，反应动力学和机理也比较清楚。为了发展我国石油化工、精细化工和一碳化学，必须大力开发新型高效催化剂和催化过程，而其关键是要加深对反应分子的活化和催化循环过程的认识。因此，研究金属有机化学与催化，其意义一方面是在于开发它们在工业上的直接应用；另一方面，在现阶段，

是从分子水平上揭开催化作用原理的奥秘。例如，中心金属及其价态的选择，配位体的电子效应和空间环境，活化物的组成和结构，同核和异核多金属催化剂结构本质，催化循环的控制步骤等，从而认识催化过程中影响催化活性和选择性的种种因素，为设计新型高效和高选择性催化剂提供理论依据。

目前，石油化工仍然是化学工业的基础，它的产品高达 3000 种以上，而 90% 的有机化学产品也是以石油为起始原料的。据了解，世界上已探明并可开采的石油储量为 2700 亿 t 左右，足够人类开采 40~50 年。因此在石油化学工业中，乙烯、丙烯、丁二烯、苯乙烯等烯烃的聚合占有最重要的地位，这些大品种聚合物构成了世界高分子工业的主要部分。所以，金属有机催化烯烃聚合的研究不仅具有重要的学术意义，还具有巨大的经济效益。

50 年代初，Ziegler-Natta 催化剂的出现，既为金属有机化学、催化科学和高分子化学的理论研究开辟了新的领域，也大大促进了高分子工业的迅速发展，开创了烯烃聚合工业的新纪元。

现在，世界上聚烯烃的年产量已高达数千万吨，经济效益十分可观，成为人类社会不可缺少的组成部分。80 年代初，Kaminský 等首先发现由三甲基铝和水的产物， $[\text{Al}(\text{CH}_3)_2\text{O}]_n$ ，即甲基铝氧烷 (MAO) 与二甲基二茂锆组成了溶于甲苯的均相催化体系，在 40°C ， $4 \times 10^5 \text{ Pa}$ 的乙烯压力下聚合反应 1h，以每克锆计可得聚乙烯树脂 100t，亦即催化效率达到 1 亿倍，还证明在 -20°C 时约有 30% 的锆生成了活性物种，在 $70^\circ\text{C} \sim 90^\circ\text{C}$ 时达到 100%，且催化活性可保持 5 天不变。不久，Ewen 和 Kaminsky 又相继发现 $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{Ph})_2$ ， $\text{Et}(\text{Ind})_2\text{TiCl}_2$ ， $\text{Et}(\text{H}_4\text{Ind})_2\text{TiCl}_2$ ， $\text{Et}(\text{H}_4\text{Ind})_2\text{ZrCl}_2$ 为催化剂，以甲苯为溶剂，合成了全同立构的等规聚丙烯。这一结果，彻底否定了均相催化剂不能产生全同立构聚丙烯的观点。最近又发现，硅氮取代茂钛杂环络合物是又一类极有应用前景的烯烃聚合催化剂。现在，金属茂催化剂，即环戊二烯基过渡金属络合物催化剂已经成为当前国际上的研究热点。初步结果表明，这类单中心催化剂具有极高的催化活性，克服了传统多相催化剂所生成的聚烯烃产物分子量分布宽和结构难以调控的缺点，所得到的高分子产物

分子量分布狭窄，组成分布均匀，并能有效的进行立体控制聚合；还可以实现一些用多相催化剂难以实现的聚合反应，在高性能化聚合和共聚合以及光学活性聚合方面表现出优异的特性。这主要是因为金属茂催化剂中中心金属、配体可在很大的范围内调控，从而影响中心金属周围的电荷密度和配位空间环境，使形形色色的聚合反应的活性和选择性得到控制。以聚丙烯为例，可以立体选择性地分别制出无规，等规，半等规，间规，嵌段等一系列品种。因此，金属茂催化剂的研究，不仅在发展聚合理论方面具有重要的科学意义，而且有可能使高分子工业面临一场新的革命。尽管如此，目前的金属茂催化聚合反应还有一些缺陷，在工业应用中尚存在不少问题。正因为如此，世界各大化工集团都已瞄准这个课题，拨出数以百亿美元计的巨资，正在展开一场激烈的竞争。

最近，杜邦公司与北卡罗林那大学的 M. S. Brookhart 合作开发了一种新型聚合催化体系，以钨和镍的二亚胺络合物为主催化剂，使乙烯、丙烯和其他 α -烯烃生成高分子量聚合物，催化转换数高达 2×10^6 次/h，可与金属茂催化剂媲美，而且，通过调节催化剂结构与反应条件，能高选择性地得到线性聚合物或支链聚合物。

当前，虽然石油是能源和有机合成的主要支柱，但毕竟资源有限，供应又不十分稳定，因此，化学工业的原料路线和产品结构要向多元化发展，实行油、煤、气并举的方针。煤炭和天然气转化利用的主要途径是先转化为水煤气、合成气、或 CO 和氢气，再转化为目标产物。凡含一个碳原子的化合物，如 CH_4 、CO、 CO_2 、HCN、 CH_3OH 等，参与的反应化学，都可以定义为 C1 化学即一碳化学。作为一门创造未来的化学，C1 化学中催化基础研究的主要内容，实质上是金属有机化学中的小分子活化，即这些一碳小分子在一定条件下通过和过渡金属配位而获得活化，从而可以进行插入、氧化加成、还原消除等一系列基元反应，实行定向催化转化。通过可溶性的过渡金属化合物或簇合物为催化剂，对 C1 化学过程进行深入的研究，使煤、气、油在能源和化工原料中得到合理应用，提供新的生产工艺或合成路线，已是世界上具有战略意义的热门课题。其研究重点是从合成气经过甲醇合成醋酸、

酸酐、乙二醇、汽油和芳烃等化学过程的催化反应。羰基合成（或 Oxo 反应）是在有机化合物分子中引入羰基和其他基团而成为含氧化合物的一类反应，在基本有机原料和精细化工产品的生产中占有重要地位。羰化反应以合成气（ $\text{CO} + \text{H}_2$ ）与烯烃、炔烃、甲醇和卤代烃等基本原料反应，能够生产醇、醛、酮、酸、酸酐、酯、内酯、酰胺、醌等一系列精细化学品。在羰基合成反应中，烯烃羰化合成醇，乙炔羰化合成丙烯酸或丙烯酸酯，甲醇羰化制醋酸、酸酐或甲酸甲酯，醇的羰氧化制草酸酯和碳酸二甲酯，氯苯羰化制苯乙酸，二硝基甲苯羰化制甲苯二异氰酸酯，卤代烃进行双羰化合成酮醛、酮醇、酮酸、酮酯和酮酰胺等化合物，都是金属有机催化反应中的重要课题。

在石油化工初级产品中，碳二和碳三已经得到了充分利用，碳四已大部分得到利用，而碳五和重芳烃的利用水平还较低。在我国，目前碳四烃的利用率为 41%，碳五烃为 10%，重芳烃为 15%，合成纤维副产物为 11%。在大规模的石化工业面前，这些未利用的部分都是亟待开发的宝贵资源，应成为精细化工的重要原料来源。精细化工是当前各国化学工业致力发展的一个战略重点，已经形成一个新型产业群。截止 1990 年，化工产品的精细化率在日本已达到 57%，美国 53%，德国 56%，而我国则低于 40%。预计到 2000 年，发达国家的精细化率将达到 60%~65%。在可以预料的将来，精细化工产品的开发将在世界范围内进一步迅速发展。精细化工产品主要包括药物，农用化学品，油田化学品，香精，电子化学品，皮革化学品，表面活性剂，胶粘剂，多种特殊用途的工业助剂和化学中间体等。这些精细化工产品之中，往往具有复杂的化学结构，甚至多个手性中心，必须运用高选择性的合成技术。

同时，现代有机合成也正向高选择性（包括化学选择性、区域选择性、立体选择性和对映选择性）、催化、高产率、温和简便、原料易得，不产生或少产生废料的方向发展。要实现上述要求，金属有机化学是最有希望的途径。因此，近年来以合成化学为目标的金属有机化学，简称 OMCOS 化学（Organometallic Chemistry Directed to Organic Synthesis），发展得十分迅速。其核心研究内容就是以金属有机催化为

基础的精细有机合成方法学的研究，其中不对称催化有机合成是近年发展较快的研究领域，而不对称均相催化氢化又是最成功的例子。带有 BINAP 配体或其他手性双磷配体的过渡金属络合物往往可以在温和的条件下使 $C=C$ 或 $C=O$ 不饱和键高效和高选择性地氢化，e. e. 值常可达到 95% 以上，成为合成光活性氨基酸和某些重要医药中间体的理想途径。Sharpless 发现的烯丙醇衍生物的催化环氧化，经过众多化学家的共同努力，e. e. 值一般可以达到 90% 以上，反应时间大大缩短，反应条件温和简便。这个方法在人工合成复杂的天然产物中发挥了很大的作用。Sharpless 所报道的催化不对称双羰基化反应最近也有重大进展。此外，在手性催化剂作用下，许多重要的有机反应，例如羰基化合物的还原与分子内环化、醛的烷基化、环丙烷化、Diels-Alder 反应、Aldol 反应、Michael 反应、Ene 反应等等，均可得到 90% 以上的光学纯度。

在催化不对称合成之外，金属有机催化反应在其他高选择性精细有机合成反应中也可以大有作为。本书其他章节将对此已有详细介绍，在此仅略举数例。比如， π -烯丙基过渡金属络合物用于烯丙基烷基化，环化和环加成；过渡金属化合物催化的交叉偶联反应（cross coupling reaction）；金属卡宾络合物的环加成反应及其他有关反应；低价钛用于醛酮的还原偶联，醇和桥氧化合物的还原消去；卤化物的还原偶联和烃化；氮化物的还原偶联和还原环合反应；有机钴催化的不饱和酮和醛的分子内环化和羰基钴催化的环氧开环反应；有机锆催化的 α, ω -双烯的环化；铝催化的 Claisen 重排和 Diels-Alder 反应；锰催化烯烃的环氧化；稀土化合物催化或促进的多种多样的有机合成反应等都具有独特的选择性，方法简便，反应条件温和及原料来源易得的优点。

综上所述，金属有机催化或其所介入的高选择性有机合成反应，日益受到人们的重视，必将对化学工业的发展和精细有机合成方法的开拓起到重大的作用。

四、金属有机化学在新材料方面的应用

材料是一切科学技术的物质基础。现代科学技术对新材料提出了

功能化和智能化的要求。一方面要求材料能具有优异的光、电、磁、热性能；另一方面还要求材料本身具有感知、识别、自我调节和反馈的能力。目前，由于金属有机化合物或高聚物本身往往具有奇特的光、电、磁方面的特性，因而是能够满足这些要求的最有希望的途径之一。这就是为什么金属有机光电功能材料在 80 年代末得以迅速发展起来成为一门新兴分支学科。在金属有机化合物或高聚物分子中，中心金属特别是具有空 d 轨道的过渡金属和空 f 轨道的稀土金属的引入，由于它们的价电子数多变和分子结构奇特，材料性能可以在很大的范围内调变。在金属有机光电功能材料领域内，金属有机液晶，金属有机磁体和金属有机非线性光学材料是最有发展前景的三个方面，本书中的有关篇幅对此有详尽的介绍。我国学者在这些方面也已取得了值得骄傲的成绩。

目前，世界上高新技术的发展一日千里，竞争十分剧烈，而新型功能材料与器件的研制是关键因素。其中，制造激光二极管、太阳能电池、光阴极、光量子检测器、半导体薄膜、高 T_c 超导薄膜等多种高新薄膜材料的技术十分重要。金属有机化学气相沉积 (Metal Organic Chemical Vapour Deposition, 简称 MOCVD), 金属有机气相外延 (Organometallics for Vapor Phase Epitaxy, 简称 OMVPE), 化学束外延 (Chemical Beam Epitaxy, 简称 CBE) 和分子束外延 (Molecular Beam Epitaxy, 简称 MBE) 等是近年发展的用于制造高技术薄膜材料的基本方法。MOCVD 技术的关键问题是金属有机化合物 (MO) 源, 在国际上, 最早于 1964 年由美国 Alfa 公司生产供应, 现在它所提供的电子级超纯金属有机化合物已超过 30 余种, 主要是 II - VI 族主族元素的烷基化合物。随着高新技术的进一步发展, 对于 MO 源的需求将必然增加, 不仅在纯度上至少要达到 99.9999%, 即杂质含量应控制在 10^{-6} 以下; 而且金属种类要增加, 化合物稳定性要提高, 安全性要有保障等等, 从而对金属有机化合物提出了更高的要求。

现代科学技术发展中的关键问题之一是新能源。氢是未来的新能源, 干净无毒, 可用于不同的能量转换器。氢燃烧产生水, 水再经过光解产生氢。以取之不尽的水为原料, 以太阳能为初次能源, 从而构