



化学进展丛书

金属有机化学进展

黄耀曾 钱延龙 主编

化学工业出版社

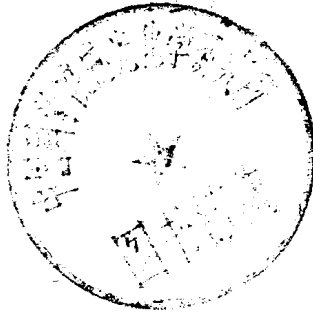
KG22/104

化学进展丛书

金属有机化学进展

黄耀曾 主编
钱延龙

(KG22/35)



化学工业出版社

ADVANCES IN ORGANOMETALLIC CHEMISTRY

**Edited by
Huang Yaozeng and Qian Yanlong**

*Shanghai Institute of Organic Chemistry
Chinese Academy of Sciences*

**Chemical Industry Press, Beijing, China
1987**

内 容 简 介

本书系《化学进展丛书》之一。全书由26篇总结性文章组成,分别由我国从事金属有机化学研究多年的科学家撰写,介绍了金属有机化学各个方面近年来国际上的最新进展和我国化学家的研究成果。主要内容包括金属有机化学展望,金属有机化学与配位化学、催化、光化学、原子簇化学、不对称合成、储氢和光解水等相邻学科的关系,饱和C—H键及小分子的活化,过渡金属络合物在高选择性有机合成中的应用,含氮金属有机络合物化学,高分子金属络合物催化剂,稀土有机化学,有机钛、锆和铈的化学等。

本书可供从事有机化学,金属有机化学,催化,无机化学及络合物化学的教学及科研工作人员参考,也可以作为高等学校化学系研究生及高年级学生选修课的教学参考书。

化学进展丛书 金属有机化学进展

黄耀曾 主编
钱延龙

责任编辑: 何曙霓

封面设计: 许 立

※

化学工业出版社出版

(北京和平里七区十六号楼)

化学工业出版社印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行

※

开本850×1168 1/32 印张18 1/4 字数518千字 印数1—3,170

1987年12月北京第1版 1987年12月北京第1次印刷

统一书号15063·4058 定价5.00 元

编 者 的 话

在各位作者的热心支持与关怀下,《金属有机化学进展》出版了。我们希望,这本书能对我国金属有机化学的发展起到促进和推动的作用。

在科学技术飞速发展的今天,化学在现代社会生活中占有极为重要的地位。然而,到目前为止,人们只是对碳、氢、氧、氮等少数元素进行了详细的研究;而对于元素周期表中占了极大多数的金属和类金属元素的有机化学还所知甚少。在这个广阔的领域内,可能蕴藏着极为丰富的化学现象,有待于人们去开发和探索。因此,可以预言,未来化学的主要发展方向之一必然是金属有机化学。

金属有机化学是化学领域中一门交叉学科。首先,它是在有机化学和无机化学相互渗透中发展起来的;此外,它还和一系列相邻学科具有密切的联系。例如,过渡金属和稀土元素的 π -络合物化学大大丰富了经典的络合物化学的内容;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关系方面,为结构化学提供了丰富的信息;对金属有机化合物进行分子轨道理论的计算,键能的计算和反应过渡态的能量计算,是现代量子化学的主要研究内容之一;金属有机化合物的化学反应特点和反应机理成为物理有机化学的主要研究对象之一;立体化学概念在金属有机化学中获得广泛应用;金属有机化学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的现代催化理论提供了科学依据;在分子化学中,到处可以见到金属有机化合物作为聚合催化剂的实例,而含有金属原子的高分子络合物又成为金属有机化学的重要方面;新型金属有机分析试剂使分析化学的发展出现了新的局面;金属有机试剂和催化剂提供了众多的高活性、高选择性的有机合成方法,成为合成化学家手中的强有力的武器;许多金

属有机化合物可以有效地用作抗癌药物、杀菌剂和抗生素；金属酶的化学，微量金属元素对植物生长与抑制的关系，以及微量金属在人体生命过程中的重要作用，实际上是自然界的金属有机化学的过程。上述种种充分说明，发展金属有机化学必然会促进和带动一系列相邻的学科。总之，发展金属有机化学不仅具有重要的科学意义，还和开辟新能源、开发新型化学反应、研究新的合成方法、探索生命现象的本质、合成新型材料、试制抗癌药物和其他特效药物以及环境保护等一系列当前世界上最重要的研究课题，有着十分密切的关系。

在国际上，金属有机化学成为近年来化学学科中发展得比较迅速的领域之一。在我国，金属有机化学虽然起步较晚，但发展很快，已经形成了一支初具规模的研究队伍。几年来，以中国科学院为我国召集单位，已举办了四次国际性的“中、日、美金属有机化学讨论会”。国内也每两年举行一次全国学术讨论会。目前的情况可以概括为“全面铺开，各具特色”。经过几年来的共同努力，中国化学家在金属有机化学方面的工作，已开始受到国际同行们的注意，不少外国学者对于我国近年来在这个领域中的迅速进展和达到的水平留有深刻的印象。但是，也应该看到我们与国际水平相比，在工作的纵深方面还有较大的差距。为了进一步发展我国的金属有机化学事业，既要从发展学科的基础研究角度出发，又要具有从长远考虑的重大应用背景；既要力争进入国际学术界的前沿，又要符合我国目前的现状与条件。我们必须加快步伐，认真规划，互相合作，迎头赶上，为我国的四化建设贡献一份力量。

黄耀曾 钱延龙

一九八七年二月于上海

目 录

编者的话

1. 金属有机化学的今昔 黄耀曾 钱延龙(1)
2. 金属有机化学与配位化学——
它们的成键和结构 游效曾(11)
3. 金属有机化学与不对称合成 戴立信(28)
4. 金属有机化学与储氢材料 廖世健(41)
5. 金属有机化学与光解水 顾婉贞 顾长立(59)
6. 有机催化反应中金属环状中间态的
形成和转化 万惠霖(80)
7. 金属络合物光化学研究的近期进展 梁晓光(92)
8. 原子簇化合物的结构规则 唐敖庆 李前树(122)
9. 钼铁硫原子簇化合物与化学模拟生物固氮
康北笙 庄伯涛 刘秋田 卢嘉锡(143)
10. 钼簇合物的结构化学 黄金陵 黄建全 商茂虞(162)
11. 铁硫原子簇化学 宋礼成(181)
12. 饱和烃 C—H键的配位催化活化 李广年 张良辅(205)
13. 温和条件下分子氧的催化活化 吴越 叶兴凯 赵德超(234)
14. 二氧化碳的催化活化 钱延龙(258)
15. 过渡金属络合物在高选择性有机
合成反应中应用的某些进展 徐元耀(281)
16. 含氮金属有机络合物
化学的新进展 顾以健 曾宪谋 陈希文(304)
17. 金属卡宾在有机合成中的应用 许肖龙(330)
18. 高分子金属络合物催化剂 江英彦(360)
19. 稀土络合催化聚合的进展 沈之荃(374)

20. 稀土金属有机化学的最新进展	钱长涛 谢作伟 (401)
21. 稀土有机化学	沈 琪 (431)
22. 钛、锆、铪有机化学进展	陈寿山 刘以寅 (452)
23. 有机钛杂环化学的进展	王积涛 (473)
24. 有机钛烯丙基络合物化学	钱延龙 (495)
25. 近年来有机锆化学的进展	贝浣智 王 梅 (519)
26. 有机硼化学的新进展	赵德杰 张 伦 张国敏 (548)
常 用 缩 写 表	(572)

CONTENTS

Foreword

1. Organometallic Chemistry—Yesterday and Today

Huang, Yaozeng and Qian, Yanlong

Shanghai Institute of Organic Chemistry

Chinese Academy of Sciences

2. Organometallic Chemistry and Coordination Chemistry —their bonding and structures

You, Xiaozeng

Department of Chemistry

Nanjing University

3. Organometallic Chemistry and Asymmetrical Synthesis

Dai, Lixin

Shanghai Institute of Organic Chemistry

Chinese Academy of Sciences

4. Organometallic Chemistry and Hydrogen Storage Materials

Liao, Shihtsien and Gu, Changli

Dalian Institute of Chemical Physics

Chinese Academy of Sciences

5. Organometallic Chemistry and Photocleavage of Water

Gu, Wanzhen and Gu, Changli

Dalian Institute of Chemical Physics

Chinese Academy of Sciences

6. Formation and Transformation of Metallocycles

Intermediate in Organic Catalytic Reactions

Wan, Huilin

Department of Chemistry

Xiamen University

7. Recent Advances in Photochemistry of Metal Complexes

Liang, Xiaoguang

Institute of Photographic Chemistry
Chinese Academy of Sciences, Beijing

8. Structural Rules of Cluster Compounds

Tao, Aoqing and Li, Qianshu

Institute of Theoretical Chemistry
Jilin University, Changchun

9. Mo-Fe-S Cluster Compounds

Kang, Beisheng; Zhuang, Batao; Liu, Qiutian and Lu, Jiaxi

Fujian Institute of Research on the Structure of Matter
Chinese Academy of Sciences, Fuzhou, Fujian

10. Structural Chemistry of Mo Cluster Compounds

Huang, Jinling and Huang, Jianquan

Department of Chemistry
Fuzhou University, Fuzhou, Fujian

Shang, Maoyu

Fujian Institute of Research on the Structure of Matter
Chinese Academy of Sciences, Fuzhou, Fujian

11. Fe-S Cluster Chemistry

Song, Licheng; Ye, Xingkai and Zhao, Dechao

The Institute of Elemento-Organic Chemistry
Nankai University, Tientsin

12. Coordinational Catalytic Activation of Saturated C—H Bond

Li, Guangnian and Zhang, Liangfu

Chengtū Institute of Organic Chemistry
Chinese Academy of Sciences

13. Catalytic Activation of Molecular Oxygen in Mild Condition

Wu, Yue; Ye, Xingkai and Zhao, Dechao

Changchun Institute of Applied Chemistry
Chinese Academy of Sciences

14. Catalytic Activation of Carbon Dioxide

Qian, Yanlong

Shanghai Institute of Organic Chemistry
Chinese Academy of Sciences

15. Some Advances in Application of Transition Metal

Complexes in Highly Selective Organic Synthesis

Xu, Yuanyao

Shanghai Institute of Organic Chemistry

Chinese Academy of Sciences

16. New Advances in Chemistry of Nitrogen-Containing Organometallic Complexes

Gu, Yijian; Zeng, Xianmou and Chen, Xiwen

Dalian Institute of Chemical Physics

Chinese Academy of Sciences

17. Application of Metal Carbene Complexes in Organic Synthesis

Xu, Xiaolong

Changchun Institute of Applied Chemistry

Chinese Academy of Sciences

18. Polymer-Supported Metal Complex Catalysts

Jiang, Yingyan

Institute of Chemistry

Chinese Academy of Sciences, Beijing

19. Advances in Rare Earth Metal Catalyzed Polymerization

Shen, Zhiquan

Department of Chemistry

Zhejiang University, Hangzhou

20. Recent Advances in Organolanthanide Chemistry

Qian, Changtao and Xie, Zuowei

Shanghai Institute of Organic Chemistry

Chinese Academy of Sciences

21. Organolanthanide Chemistry

Shen, Qi

Changchun Institute of Applied Chemistry

Chinese Academy of Sciences

22. Advances in Organotitanium, Zirconium, Hafnium Chemistry

Liu, Yiyin and Chen, Shoushan

The Institute of Elemento-Organic Chemistry

Nankai University, Tientsin

23. Advances in Organotitanium Metallacycles Chemistry

Wang, Jitao

Department of Chemistry

Nankai University, Tientsin

24. Organotitanium Allyl Complexes

Qian, Yanlong

Shanghai Institute of Organic Chemistry

Chinese Academy of Sciences

25. Recent Advances in Organozirconium Chemistry

Bei, Meizhi Wang, Mei

Dalian Institute of Chemical Physics

Chinese Academy of Sciences

26. New Advances in Organoborane Chemistry

Zhao, Dejie, Zhang, Lun and Zhang, Guomin

Department of Chemistry

Wuhan University

Glossary of Abbreviations

金属有机化学的今昔

黄耀曾 钱延龙

(中国科学院上海有机化学研究所)

- 一、有机化学和无机化学的汇流
- 二、金属有机化学发展年表
- 三、发展金属有机化学为人类造福
- 四、基础研究与应用研究的关系
- 五、国际间金属有机化学的发展与我国历史的对比
- 六、中国金属有机化学的进展
- 七、展望

一、有机化学和无机化学的汇流

化学肇始于无机化合物的研究。虽从Wöhler (1828)发现氰酸胺加热变为尿素, 生命力学说宣布破产以后, 化学仍然被区分为有机化学和无机化学两大支流。重新把这股支流汇成一派巨流, 则是本世纪50年代以后的事。这派巨流的汇合处, 在有机化学中为金属有机化学, 在无机化学中则为配位化学。事实上, 金属有机化学和配位化学是密切联系又相互交叉的。世界上有些大学把金属有机化学属于无机化学系, 有些则属于有机化学系, 只是侧重点有所不同而已。近三十年来, 这派巨流, 正汹涌澎湃地发展, 成为一门前沿科学。

从下列数字可以看出：金属有机化学由Coats写的一本“Organometallic Compounds”（1956年版）300多页的书，经过30年，发展为由Wilkinson, Stone, Abels编的“Comprehensive Organometallic Chemistry”7,000多页的巨著。其中总结性的书籍和综述（采自Accounts of Chemical Research, Chemical Reviews, Quarterly Review, Advances in Organometallic Chemistry, Journal of Organometallic Chemistry等）就有993篇之多，而每篇综述所搜集的文献又十、百倍于此数。况且这些综述多数是1970~1980年发表的。诺贝尔奖金授予金属有机化学家的，自1963年迄今就有七人。追溯到1963年以前，金属有机化学家得诺贝尔奖的只Grignard一人（1912），配合物得诺贝尔奖的只Werner一人（1913）。从1913到1963年正好相隔50年。足见近三十年来，金属有机化学和配位化学发展之迅速。现将金属有机化学发展年表列下。

二、金属有机化学发展年表

1827	Zeise盐 $K[C_2H_4PtCl_3]$ 的发现
1837	Cacodyl $(CH_3)_2As-As(CH_3)_2$ 的合成 (Bunsen, R.)
1849	烷基锌应用于合成 (Frankland, E.)
1855	Wurtz反应的发现
1869	Mendeleev周期表的发现
1876	Wurtz-Fittig反应的发现
1887	Reformatsky反应的发现
1890	$Ni(CO)_4$ 合成 (Mond, L.)
1893	Werner八面体，平面四边形构造假设的提出 (Werner, A.)
1901	Grignard反应的发现 (Grignard V., Barbier, P.A., 1899)
1912	Grignard获得诺贝尔奖
1913	Werner获得诺贝尔奖
1919	Hein发现有机铬化合物 (1954年 Tsutsui, M., Zeiss, H. H. 修正其结构)
1925	Fischer-Tropsch法发现
1930	有机锂应用于有机合成 (Ziegler, K.)
1938	$PdCl_2$ 催化乙烯水合为乙醇
1939	应用铈催化剂均相催化氢化的发现 (Iguchi, M.) (Winstein, S., Lucas, H. J.)
1938~45	Reppe合成的发展
1944	直接法合成有机硅 (Rochow, E. G.)

1950	有机铝应用于合成 (Ziegler, K.)
1951	二茂铁的发现 (Kealey, T. J., Pauson, P. L.) (Miller, S. A., Tebboth, J. A., Tremain, J. F., 1952) (Woodward 等确定了结构) 烯烃金属 π -络合理论的提出 (Dewar, M. J. S., 1951; Chatt, J., Duncanson, L. A., 1953)
1953	Ziegler 催化剂的发现 缺电子结合理论的提出 (Lewis, G. H., Rundle, R. E.)
1954	Wittig 反应的发现 (Wittig, G.)
1955	络合物瞬变现象的发现 (Cotton, F. A., Wilkinson, G.)
1956	硼氢化的发现 (Brown, H. C.)
1957	硅氢化的发现 (Speier, J. L.) Wacker 法的发现 (Smidt, J.)
1958	丁二烯齐聚反应的发现 (Wilke, G.)
1961	Vaska 络合物 $\text{IrCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$ 的发现
1963	Ziegler 和 Natta 分享诺贝尔奖
1964	过渡金属固氮的发现 (Vol'pin, M. E.) 金属卡宾络合物的发现 (Fischer, E. O.) 烯烃复分解 (Metathesis) 的发现 (Banks, R. L.)
1965	Wilkinson 络合物 $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ 的发现; 氮的配合络合物的发现 (Allen, A. D., Senoff, C. V.)
1973	Wilkinson 和 Fischer 分享诺贝尔奖
1976	Lipscomb 获得诺贝尔奖 (Lipscomb, W. M.)
1979	Brown 和 Wittig 分享诺贝尔奖
1981	有机钯催化双烷基化反应的发现 (Yamamoto, A. 山本明夫) 等瓣类似性概念的提出 (Hoffmann, R.) Hoffmann 和福中谦一 (Fukui, K.) 分享诺贝尔奖

三、发展金属有机化学为人类造福

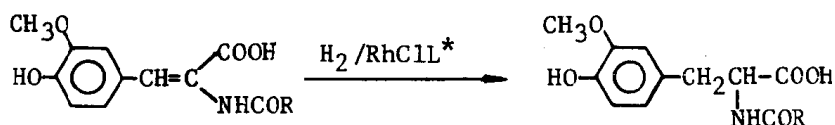
从上表可以看出：本世纪二十年代至五十年代，重要的有机反应有从水煤气合成汽油的 Fischer-Tropsch 法 (1925)，有机锂 (1930)、 PdCl_2 催化乙烯水合为乙醛 (1938)、Reppe 反应 (1938~1945)、有机铝 (1950) 应用于有机合成，Ziegler-Natta 催化剂应用于高分子合成 (1954)。这些反应或者在基础化工，或者在精细有机化工，或者在 高分子化工方面建立了功勋，造福人类。

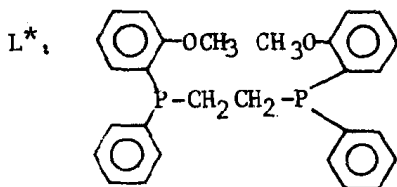
1945 年第二次世界大战结束。1951 年发现了二茂铁，使得人们认识到碳与元素周期表上的所有元素无一不可以形成键。Dewar, Chatt,

Duncanson 提出了烯烃的 π 电子与金属轨道相互作用成键, Wilkinson 和 Woodward 提出的夹心键, 大大地丰富了结构化学和价键理论的内容。Lipscomb 提出硼氢化合物三中心二电子共价键, 使得数十年前发现的硼氢化物 (1879) 乃至一百多年前 (1827) 发现的第一个金属有机化合物 Zeise 盐 $K[C_2H_4PtCl_3]$ 的结构才阐明清楚。此外羰基化合物、亚硝基化合物以及带各种有机基团的金属化合物, 有些是早经发现的, 但分子结构则在五十年代以后才弄清楚。这是和量子化学、配位化学、结构化学、物理有机、生物化学、高分子化学、分析化学相互渗透分不开的。

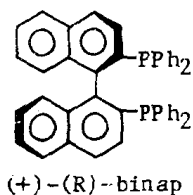
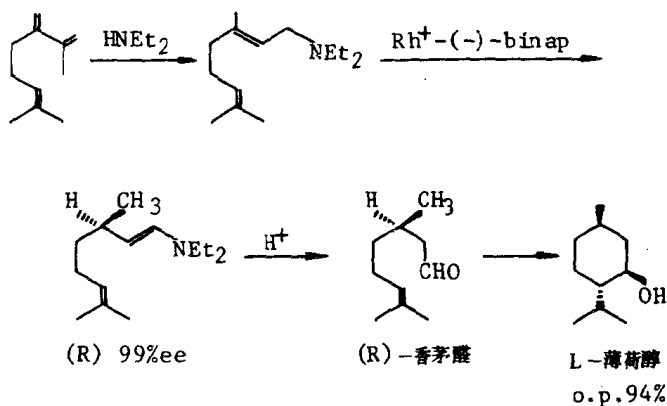
在基本有机化工方面, 有三个里程碑: 由煤出发制成乙炔, 转化为乙醛是在汞盐催化下完成的; 由石油气出发, 乙烯水合为乙醛是应用有机钯 $PdCl_2(C_2H_4)$ 完成的, 在反应过程中加入氯化铜为辅助催化剂, 完成了催化循环, 其净反应则为乙烯氧化为乙醛 (Wacker 法, 1957); 由煤出发的合成气制成甲醇, 羰基化变为乙酸是应用有机铑化合物完成的。此外, 用丙烯和合成气在羰基钴存在下合成丁醛的方法, 代替了过去从乙醛出发的醇醛缩合法; 丙烯和水、一氧化碳以五羰基铁为催化剂生成正丁醇的 Reppe 法也已工业化, 代替过去用粮食发酵制丁醇的方法。所以基础有机化工原料很多是以金属有机化学反应为基础的。

在精细有机化工方面, 这里仅举两个从基础研究出发进入到工业化的例子: 一是孟山都公司利用不对称磷原子作为配体 L 的铑化合物 (Wilkinson 催化剂) 与潜手性的烯烃配位络合, 氧化, 生产治疗帕金森病的 L-Dopa 及某些 D 氨基酸。光学纯度很高。





第二个例子是日本高砂公司生产L-薄荷醇（大塚齐之助和野依良治等），1984年已投入生成。产量已达每年数百吨。



我们不可想像如果没有Grignard反应、Wittig反应（Wittig试剂不能算是金属有机化合物，而只能算是元素有机化合物）、硼氢化等的发现，精细有机化工如制药工业、香料工业等怎能如此迅速发展。

金属有机化合物除作为基本有机化工的催化剂，精细有机化工的试剂而外，它们还各有其独特的用途。世界上年产量一度很大的有机铅（四乙基铅、四甲基铅），它们是汽油的抗震剂。有机硅主要用作硅树脂，有机硅杀鼠剂美国已有商品。有机锡化合物仍广泛用作为聚氯乙烯的稳定剂，和聚烯烃、橡胶等的防老化剂等。铂的络合物及某些钛、钒、钨的环戊二烯基化合物，据称有抗肿瘤的作用。将金属原子引入高分子，以期获得各种特殊性能材料的研究，也有进展。二茂铁