

参考书

金属

有机化学

编著



高等学校教学参考书

金属有机化学

王积涛 宋礼成 编著

高等教育出版社

内 容 提 要

本书系统地介绍了金属有机化学的发展、基本原理,以及各类金属有机化合物的结构、性质、制备、反应和应用。全书共分十七章,选材较新,并注意到材料的代表性。前六章为非过渡金属部分,是按金属所在族分章叙述的;后十一章为过渡金属部分,是按配体类别分章叙述,其中十五至十七章专门论述金属有机化合物的氧化加成、还原消除、迁移插入、络合物催化等重要反应。全书每章末附有一些习题和参考文献,书后附有索引,以配合学习之用。本书可用作高等学校高年级学生和研究生课程的教材,亦可供从事研究和生产的有关专业人员参考。

本

高等学校教学参考书

金属有机化学

王积涛 宋礼成 编著

高等教育出版社出版

新华书店上海发行所发行

商务印书馆上海印刷厂印装

开本 787×1092 1/16 印张 34 字数 779,000

1989年10月第1版 1989年10月第1次印刷

印数 0001—1,130

ISBN 7-04-001078-X/O·665

定价 7.60 元

序

自五十年代人们发现二茂铁和齐格勒催化剂以来,金属有机化学获得了迅速的发展。迄今它已成为跨于无机和有机之间并与结构、催化、环境、生命和材料等方面研究密切相关的一门综合性边缘学科。

近年来,我国许多高等院校陆续开设了金属有机课,因此广大师生迫切需要一本“金属有机化学”教材;另外随着我国金属有机化学科研工作的蓬勃发展,一些研究人员也盼望能有一介绍金属有机化学基本原理和某些实际应用的参考书。本书正是在这种形势下,为适应这种需要而进行编写的。它包括非过渡金属及过渡金属有机化学两部分,共十七章。前六章为非过渡金属部分,是以金属所在的族分章叙述;后十一章为过渡金属部分,其中第七章为概论,第八至第十四章是按配体类别逐章讲述的,第十五至第十七章是关于过渡金属有机化合物的几种基本反应。此外每章末还附有一定数量的习题和参考文献,供领会各章内容和深入学习之用。

在本书编写过程中,我们的许多学生,校内外不少朋友以及美国麻省理工学院(MIT)的D. Seyferth教授曾给予过热情的鼓励和帮助;周秀中教授为有机硅一节提供过部分材料;师书简教授认真审阅过本书初稿,提过一些宝贵意见。在此,我们一并表示衷心的感谢。

由于金属有机化学发展十分迅速,加之我们水平所限,某些预想的目的和效果并不一定全部付诸实现,书中也难免会有其他缺点和错误。对于这些,欢迎读者批评指正。

王积涛 宋礼成
1987年7月于南开大学

常用略语

Ac	acetyl 乙酰基
acac	acetylacetonate anion 乙酰丙酮负离子
AIBN	azoisobutyronitrile 偶氮异丁腈
Ar	aryl 芳基
9-BBN	9-borabicyclo [3.3.1] nonane 9-硼杂双环[3.3.1]壬烷
BINAP	bis(2,2'-diphenylphosphino)-1,1'-binaphthalene 双[2,2'-(二苯膦基)-1,1'-联萘
bipy(dipy)	2,2'-bipyridine(dipyridyl) 2,2'-联吡啶
Bu	butyl 丁基
Bz	benzyl 苄基
CG	coordination geometry 配位几何
CN	coordination number 配位数
COD	1,5-cyclooctadiene 1,5-环辛二烯
COT	cyclooctatetraene 环辛四烯
Cp	cyclopentadienyl 环戊二烯基
Cy	cyclohexyl 环己基
DGM(diglyme)	diethyleneglycol dimethyl ether 一缩乙二醇二甲醚
diars	<i>o</i> -phenylenebisdimethylarsine 邻苯撑双二甲基胂
DIOP	2,3- <i>O</i> -isopropylidene-2, 3-dihydroxyl-1, 4-bis (diphenylphosphino) butane 2,3- <i>O</i> -异丙叉-2,3-二羟基-1, 4-双(二苯膦基)丁烷或 1, 2-双(二苯基膦基亚甲基)丙酮缩乙二醇
DME(glyme)	1,2-dimethoxyethane 1,2-二甲氧基乙烷或乙二醇二甲醚
DMF	<i>N,N</i> -dimethylformamide <i>N,N</i> -二甲基甲酰胺
DMSO	dimethyl sulfoxide 二甲亚砜
dppb	1, 4-bis(diphenylphosphino)butane 1,4-双(二苯膦基)丁烷
dppe(diphos)	1,2-bis (diphenylphosphino) ethane 1,2-双(二苯膦基)乙烷
dppm	bis (diphenylphosphino) methane 双(二苯膦基)甲烷
dppp	1,3-bis(diphenylphosphino) propane 1,3-双(二苯膦基)丙烷
Et	ethyl 乙基
ESR	electron spin resonance 电子顺磁共振
Fp	Fe(CO) ₂ Cp 环戊二烯基二羰基铁
HMPA	hexamethylphosphoric triamide(Me ₂ N) ₃ PO 六甲基磷酸三酰胺
HOMO	highest occupied molecular orbital 最高占有分子轨道
LUMO	lowest unoccupied molecular orbital 最低未占分子轨道
Me	methyl 甲基
MO	molecular orbital 分子轨道
Mes	mesityl 均三甲苯基
Np	α -naphthyl α -萘基
NMP	<i>N</i> -methylpyrrolidinone <i>N</i> -甲基吡咯烷酮
OS	oxidation state 氧化态
Ph	phenyl 苯基
Pr	propyl 丙基
Py	pyridine 吡啶
THF	tetrahydrofuran 四氢呋喃
TMEDA(TMED)	<i>N,N,N',N'</i> -tetramethylethylenediamine <i>N,N,N',N'</i> -四甲基乙二胺

目 录

导言	1
§ 0.1 金属有机化学的起源和现状	1
§ 0.2 金属有机化合物的分类	3
§ 0.3 非过渡金属有机物和过渡金属有机物	3

第一部分 非过渡金属有机化学

第一章 第一主族金属有机化合物	5
§ 1.1 有机锂化学	5
1.1.1 有机锂的结构	5
1.1.2 有机锂的制备	6
1.1.2.1 金属锂-卤代物	6
1.1.2.2 金属化反应	7
1.1.2.3 金属-卤素交换法	11
1.1.2.4 其他方法	13
1.1.3 有机锂的反应	15
1.1.3.1 对不饱和碳-碳键的加成	15
1.1.3.2 对极性碳-氮重键的加成	18
1.1.3.3 对碳-氧双键的加成反应	20
1.1.3.4 有机锂化合物的烷基化反应	24
1.1.3.5 硫-硫键的还原断裂	27
1.1.4 有机锂的检测和定量	28
1.1.4.1 定性检测	28
1.1.4.2 定量分析	29
§ 1.2 有机钠、钾的化学	30
1.2.1 有机钠、钾化合物的制法	30
1.2.2 有机钠(钾)的性质	32
习题	33
参考文献	34
第二章 第二主族金属有机化合物	35
§ 2.1 有机铍化学	35
2.1.1 二烷基铍	35
2.1.1.1 二烷基铍的制备方法	35
2.1.1.2 二烷基铍的结构和性质	36
2.1.2 环戊二烯基铍衍生物	39
2.1.2.1 二环戊二烯基铍	39

2.1.2.2 单环戊二烯基铍衍生物.....	39
2.1.3 其他有机铍化合物.....	40
2.1.3.1 有机铍与硼烷的络合物.....	40
2.1.3.2 有机铍的含氮和含氧化合物.....	41
2.1.3.3 有机铍的氢化物.....	42
§ 2.2 有机镁化学	43
2.2.1 有机镁化合物的结构	43
2.2.2 有机镁的制备及机理研究	45
2.2.3 有机镁化合物的反应	47
2.2.3.1 氢化物的形成.....	47
2.2.3.2 偶联反应.....	48
2.2.3.3 硫-硫键的亲核断裂反应	49
2.2.3.4 亲核取代反应.....	49
2.2.3.5 加成反应.....	50
§ 2.3 有机钙、锶、钡的化学.....	52
2.3.1 钙、锶、钡有机物的制备	53
2.3.1.1 烃基金属卤化物.....	53
2.3.1.2 二烃基金属.....	53
2.3.2 有机钙、锶、钡的化学反应	53
2.3.2.1 烃基金属卤化物的反应.....	53
2.3.2.2 二烃基金属的反应.....	54
习题.....	54
参考文献.....	55
第三章 第三主族金属有机化合物.....	58
§ 3.1 硼有机化学	58
3.1.1 烃基硼	58
3.1.1.1 烃基硼的制法.....	59
3.1.1.2 烃基硼的性质.....	60
3.1.2 硼碳环化合物	60
3.1.2.1 硼杂环戊烷及环己烷.....	60
3.1.2.2 硼杂茚烷.....	61
3.1.2.3 硼杂不饱和碳环.....	61
3.1.2.4 硼杂螺环化合物.....	61
3.1.3 硼氮和硼氧环化合物	61
3.1.3.1 含氮的硼杂环.....	61
3.1.3.2 含氧的硼杂环化合物.....	61
3.1.3.3 含氧、氮的硼杂环	61
3.1.4 碳硼烷及其衍生物	61
3.1.4.1 碳硼烷及其衍生物的合成.....	61
3.1.4.2 碳硼烷的反应.....	61
3.1.5 原子簇及簇结构	61
§ 3.2 有机铝化学	61
3.2.1 有机铝化学概要.....	61

3.2.2 烷基铝	77
3.2.2.1 制法	78
3.2.2.2 烷基铝的结构	79
3.2.2.3 烷基铝的性质	79
3.2.3 有机铝杂环化合物	84
3.2.3.1 铝杂碳环化合物	84
3.2.3.2 铝氧或铝氮等杂环化合物	85
§ 3.3 有机镓、铟、铊化学	86
3.3.1 有机镓的化学	86
3.3.1.1 烷基镓	86
3.3.1.2 有机镓杂环化合物	87
3.3.2 有机铟的化学	88
3.3.2.1 三烷基铟	88
3.3.2.2 有机铟杂环化合物	88
3.3.2.3 环戊二烯基铟	89
3.3.3 有机铊的化学	89
3.3.3.1 三烷基铊	89
3.3.3.2 二烷基铊衍生物 R_2TlX	90
3.3.3.3 烷基二卤化铊(III)	90
3.3.3.4 烷基铊(I)	91
习题	91
参考文献	91
第四章 第四主族金属有机化合物	93
§ 4.1 有机硅化学	93
4.1.1 四烷基硅	96
4.1.1.1 制法	96
4.1.1.2 四烷基硅的性质	98
4.1.2 硅杂碳环化合物	101
4.1.2.1 制法	101
4.1.2.2 性质	102
4.1.3 有机多硅烷	102
4.1.3.1 制法	103
4.1.3.2 性质	103
4.1.4 有机硅烯化合物	103
4.1.4.1 含 $Si=C$ 双键的化合物	103
4.1.4.2 含 $Si=Si$ 双键的化合物	104
4.1.5 硅卡宾和硅自由基	104
4.1.5.1 硅卡宾	104
4.1.5.2 硅自由基	105
4.1.6 有机硅卤化物	106
4.1.6.1 单卤化合物	106
4.1.6.2 二卤及三卤化合物	108
4.1.7 有机硅氢化物	109

4.1.8	有机硅氧烷	109
4.1.8.1	命名和结构	109
4.1.8.2	制法和性质	110
4.1.9	有机硅氮烷	112
4.1.10	硅杂噁唑烷	114
§ 4.2	有机锆化学	114
4.2.1	四烷基锆	114
4.2.1.1	制法	114
4.2.1.2	四烷基锆的性质	115
4.2.2	锆杂碳环化合物	115
4.2.3	锆卡宾、锆自由基及锆烯	116
4.2.4	有机锆卤化物、锆醇等官能团化合物	116
4.2.5	有机锆氢化物	118
4.2.6	含 Ge—Ge 键化合物	118
§ 4.3	有机锡化学	118
4.3.1	四烷基锡	119
4.3.1.1	四烷基锡的制法	119
4.3.1.2	四烷基锡的性质	119
4.3.2	烷基卤化锡	120
4.3.2.1	制法	120
4.3.2.2	性质	120
4.3.3	有机锡含氧化合物	121
4.3.4	有机锡硫化物	123
4.3.5	有机锡氮化合物	124
4.3.5.1	制法	124
4.3.5.2	性质	124
4.3.6	有机锡氢化物	125
4.3.6.1	制法	125
4.3.6.2	性质	125
4.3.7	二价的有机锡化合物	127
§ 4.4	有机铅化学	128
4.4.1	四烷基铅	128
4.4.1.1	制法	128
4.4.1.2	性质	129
4.4.2	卤化有机铅	129
4.4.3	羟基有机铅和烷氧基有机铅	130
4.4.4	含 Pb—Pb 键的有机物	131
4.4.5	有机铅氢化物	131
4.4.6	二烷基铅	132
	习题	133
	参考文献	134
第五章	第五主族金属有机化合物	137

§ 5.1 有机砷化学	138
5.1.1 烃基砷	138
5.1.1.1 三烃基砷	138
5.1.1.2 五烃基砷	139
5.1.2 不饱和含砷杂环	140
5.1.3 砷叶立德	141
5.1.4 有机砷卤化物	142
5.1.4.1 三价砷卤化物	143
5.1.4.2 五价砷卤化物	143
5.1.5 含氧的有机砷化合物	143
5.1.5.1 三烃基氧化砷(V)	144
5.1.5.2 三烃基羟基卤化砷(V)	144
5.1.5.3 二烃基砷(V)酸	145
5.1.5.4 一烃基砷(V)酸	145
5.1.5.5 氧化双二烃基砷(III)	146
5.1.5.6 烃基亚砷酸及一烃基氧化亚砷	146
5.1.6 含硫有机砷	147
5.1.7 含氢的有机砷化合物	147
5.1.8 含 As—As 键的有机化合物	148
§ 5.2 有机铋化合物	151
5.2.1 烃基铋	151
5.2.1.1 三烃基铋	151
5.2.1.2 五烃基铋	152
5.2.2 不饱和杂环有机铋	153
5.2.3 铋叶立德	153
5.2.4 有机铋卤化物	154
5.2.4.1 五价铋卤化物	154
5.2.4.2 三价铋卤化物	155
5.2.5 有机铋氧化物	155
5.2.5.1 一烃基铋(V)酸	156
5.2.5.2 氧化双[二烃基铋(III)]与羟基氧化铋(III)	156
5.2.6 有机铋氢化物	157
5.2.7 含 Sb—Sb 键的化合物	158
§ 5.3 有机铊	158
习题	159
参考文献	160
第六章 锌、镉、汞有机化合物	162
§ 6.1 有机锌化合物	162
6.1.1 烃基锌	162
6.1.2 有机锌络合物	164
§ 6.2 有机镉化合物	165
§ 6.3 有机汞化学	166

6.3.1 烃基卤化汞及烃基醋酸汞	166
6.3.1.1 制法	166
6.3.1.2 性质	163
6.3.2 二烃基汞	169
6.3.2.1 二烃基汞的制法	169
6.3.2.2 二烃基汞的性质和结构	170
6.3.3 α -卤代烃基汞衍生物	173
6.3.4 α -羰甲基汞衍生物	174
6.3.5 金属有机化合物在环境中的污染和迁移	176
6.3.5.1 可被甲基化的金属	176
6.3.5.2 生物甲基化和去甲基化	177
6.3.5.3 巯基化合物对汞、铅、镉的络合和迁移	178
习题	180
参考文献	181

第二部分 过渡金属有机化学

第七章 过渡金属有机化学概论	183
§ 7.1 历史的回顾	183
§ 7.2 过渡金属有机物的中心原子和配位体	184
7.2.1 配体的齿数、电子数、电荷及配位数	184
7.2.2 金属原子的氧化态、 d^n 、配位数及 18 电子规则	186
§ 7.3 过渡金属有机物的价键	189
§ 7.4 配位场理论与八面体络合物的结构	190
§ 7.5 若干配位几何的配位场对 d -轨道裂分	195
§ 7.6 过渡金属有机化合物的反应	199
习题	203
参考文献	204
第八章 σ-烃基和 σ-酰基过渡金属有机化合物	207
§ 8.1 σ -烃基和 σ -酰基物的稳定性	207
8.1.1 热力学稳定性及影响因素	207
8.1.2 动力学稳定性及影响因素	208
8.1.3 σ -烃基金属的热稳定性	209
§ 8.2 σ -烃基过渡金属有机物	213
8.2.1 σ -烷基金属有机物	213
8.2.1.1 全烷基金属	213
8.2.1.2 含其他配体的烷基金属	214
8.2.2 σ -芳基金属有机物	219
8.2.2.1 制法	219
8.2.2.2 性质	220
8.2.3 烯基金属有机物	221

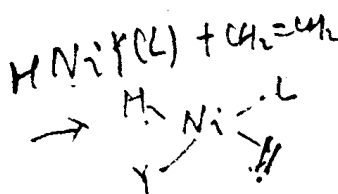
8.2.3.1 σ -烯基络	221
8.2.3.2 σ -烯基铜酸锂	222
8.2.4 σ -炔基金属有机物	223
8.2.4.1 仅含 σ -炔基配体的络合物	223
8.2.4.2 混合配体炔基金属络合物	224
8.2.5 σ -环戊二烯基金属有机物	225
§ 8.3 σ -酰基过渡金属有机物	226
8.3.1 σ -甲酰基络合物	226
8.3.2 σ -高级酰基络合物	228
习题	229
参考文献	229
第九章 羰基金属及有关络合物	232
§ 9.1 羰基金属	232
9.1.1 羰基金属的价键、结构及表征	232
9.1.2 单核全羰基金属	233
9.1.2.1 单核羰基物的合成	235
9.1.2.2 单核羰基物的性质	235
9.1.3 多核全羰基金属	237
9.1.3.1 多核羰基金属的合成	239
9.1.3.2 多核羰基物的性质	240
9.1.4 混合配体羰基金属	241
9.1.4.1 双核羰基铁	241
9.1.4.2 三核羰基钴	246
§ 9.2 硫羰基及硒羰基金属	250
§ 9.3 异腈络合物	252
§ 9.4 亚硝基络合物	253
习题	256
参考文献	257
第十章 金属卡宾及金属卡拜	260
§ 10.1 金属卡宾	260
10.1.1 分类、结构、价键和反应方式	260
10.1.2 金属卡宾的合成	263
10.1.3 金属卡宾的反应	270
10.1.3.1 分解反应	270
10.1.3.2 配位体置换反应	272
10.1.3.3 卡宾配体迁移反应	272
10.1.3.4 烯基化	273
10.1.3.5 插入反应	274
10.1.3.6 同炔烃环化反应	275
10.1.3.7 同烯胺或西佛碱的环化	277
10.1.4 合成天然产物	277

10.1.4.1 肽的合成	278
10.1.4.2 维生素 K 和 E 的合成	273
§ 10.2 金属卡拜	280
10.2.1 金属卡拜的结构特征	280
10.2.2 金属卡拜的制备	281
10.2.3 金属卡拜的性质	282
习题	283
参考文献	285
✓ 第十一章 π -烯烃-, π -炔烃及 π -烯丙基络合物	287
§ 11.1 π -烯烃金属	287
11.1.1 π -烯烃金属的种类、键型及结构	287
11.1.2 π -烯烃金属的制备	291
11.1.3 π -烯烃金属的性质	294
§ 11.2 π -炔烃金属	303
11.2.1 π -炔烃金属的结构	303
11.2.2 π -炔烃金属的制备	305
11.2.3 π -炔烃金属的性质	307
§ 11.3 π -烯丙基金属	309
11.3.1 制备方法	310
11.3.2 类型与结构	311
11.3.3 π -烯丙基氯化钨	314
11.3.4 双- π -烯丙基镍和 π -烯丙基卤化镍	316
11.3.4.1 双- π -烯丙基镍	316
11.3.4.2 π -烯丙基卤化镍	317
习题	319
参考文献	321
✓ 第十二章 π -环戊二烯基和 π -苯金属络合物	323
§ 12.1 π -环戊二烯基金属	323
12.1.1 二茂金属	323
12.1.1.1 制备方法	323
12.1.1.2 二茂金属的价键和结构	325
12.1.1.3 二茂金属的性质	327
12.1.2 弯曲二茂金属	333
12.1.2.1 制备方法	333
12.1.2.2 结构和性质	335
12.1.3 单茂金属	336
12.1.3.1 单茂羰基金属的制备方法	337
12.1.3.2 单茂羰基金属的结构和性质	338
§ 12.2 π -苯金属及其类似物	342
12.2.1 二- π -苯金属	342
12.2.1.1 二- π -苯金属的价键结构	342

12.2.1.2 制备方法	344
12.2.1.3 二- π -苯金属的性质	346
12.2.2 π -苯羰基金属	346
12.2.2.1 制法	346
12.2.2.2 π -苯羰基金属的性质	348
12.2.3 类似物	351
习题	353
参考文献	355
第十三章 过渡金属氢化物	357
§ 13.1 氢化物的种类、结构特点和表征	357
§ 13.2 金属氢化物的合成	360
§ 13.3 金属氢化物的计量反应	361
§ 13.4 均相催化氢化	368
13.4.1 单氢催化剂	368
13.4.2 双氢催化剂	369
13.4.3 不对称均相氢化催化剂	374
§ 13.5 负载催化氢化	377
13.5.1 聚合物负载催化剂	378
13.5.2 硅胶负载催化剂	380
习题	383
参考文献	384
第十四章 其他配体金属有机物	387
§ 14.1 磷配体及其金属有机物	387
§ 14.2 大环亚胺	390
§ 14.3 双氮络合物	391
§ 14.4 N_2O 络合物	396
§ 14.5 亚硝基芳烃络合物	397
§ 14.6 重氮络合物	398
§ 14.7 重氮烷、亚胺基和氮川基络合物	399
§ 14.8 双氧络合物	400
14.8.1 双齿双氧络合物	401
14.8.2 单齿双氧络合物	402
§ 14.9 CO_2 和 CS_2 络合物	404
§ 14.10 二氧化硫络合物	406
§ 14.11 离子型环戊二烯基络合物	408
14.11.1 双环戊二烯基锰	408
14.11.2 稀土环戊二烯基络合物	408
14.11.2.1 类型、结构和物理性质	409
14.11.2.2 制法和反应	410

习题	414
参考文献	414
第十五章 氧化加成和还原消除	417
§ 15.1 氧化加成反应	418
15.1.1 双电子氧化加成	418
15.1.1.1 和质子的反应	419
15.1.1.2 形成金属-碳键的反应	421
15.1.1.3 氢的氧化加成	429
15.1.1.4 Si-H 的氧化加成反应	431
15.1.1.5 酮的氧化加成	431
15.1.1.6 氧化加成反应的相对活性	431
15.1.1.7 C-H 键的氧化加成	433
15.1.2 单电子氧化加成反应	441
15.1.2.1 单核体系	441
15.1.2.2 双核体系	442
§ 15.2 还原消除反应	442
15.2.1 单核还原消除	443
15.2.1.1 形成碳-碳键的反应	443
15.2.1.2 形成碳-氢键的反应	449
15.2.2 双核还原消除	449
习题	453
参考文献	453
第十六章 插入反应	456
§ 16.1 迁移插入反应	456
16.1.1 涉及端配位体的迁移插入	456
16.1.1.1 迁移至 CO	456
16.1.1.2 迁移至其他端配位体	472
16.1.2 涉及侧配位体的迁移插入	474
16.1.2.1 烯-氢迁移插入	474
16.1.2.2 烯或炔-烷基迁移插入	476
§ 16.2 分子间亲核加成	478
16.2.1 对 CO 配体的进攻	478
16.2.1.1 格氏试剂、有机锂和氢化物	478
16.2.1.2 胺	479
16.2.1.3 水、氢氧化物和烷氧化物	479
16.2.1.4 叠氮离子	480
16.2.1.5 N-氧化胺	480
16.2.2 对配位酰基的进攻	481
16.2.3 对配位烯烃的亲核进攻	481
16.2.4 对配位炔烃的亲核进攻	482
16.2.5 对配位芳烃的进攻	482
16.2.6 对 η^3 -烯丙基的进攻	483

16.2.7 对 η^5 -环戊二烯基的进攻	483
16.2.8 对卡宾和卡拜配位体的亲核进攻	483
习题	485
参考文献	487
第十七章 过渡金属络合物的催化反应	489
§ 17.1 氢甲酰化 Oxo 反应	489
17.1.1 钴催化剂	491
17.1.2 铑催化剂	494
17.1.3 其他 Oxo 催化剂	496
§ 17.2 瑞普 (Rupe) 反应	497
§ 17.3 孟山都醋酸合成法	499
§ 17.4 费歇尔-托普许 (Fischer-Tropsch) 反应	500
17.4.1 非均相费-托催化剂	501
17.4.2 费-托均相模拟反应	504
17.4.3 均相 CO 氢化反应	509
§ 17.5 烯的氢氰化反应 (Hydrocyanation)	511
§ 17.6 烯炔和炔炔的复分解反应	512
习题	515
参考文献	516
索引	518



导 言

§0.1 金属有机化学的起源和现状

金属有机化合物 (organometallic compound) 是含有金属-碳键 (M—C) 的一类化合物^[1-3]。根据这一定义, 不含有 M—C 键的金属烷氧基化合物、烷硫基化合物或羧酸盐不是金属有机化合物。通过其氮、氧、硫等原子与金属配位的化合物也不算金属有机化合物。然而硼、硅、砷与碳键合的化合物, 按照习惯被放在金属有机化学中讨论。这是由于硼、硅、砷是类金属元素, 它们的碳化合物属于类金属有机化合物 (organometaloid), 其类型、制法、性质等许多方面与真正的金属有机化合物非常相似。苏联学者把金属有机化合物与磷、氟、硅、硼的有机化合物放在元素有机化学 (elemento-organic chemistry) 之中来讨论, 把 C、H、O、N 以外的其他元素与碳键合的化合物统称为元素有机化合物。这一分类尚未得到许多国家的承认, 元素有机化学名词可能过于广泛, 它的涵义也不太明确。实际上, 许多磷有机化合物一般是自然界存在或仿照自然界化合物的结构模拟的有生理活性的化合物。磷有机化学可单独地作为一个分支学科。含氟的有机化合物只是卤代物的一种, 多氟化合物具有其化学特性, 也可以单独作为一个分支来讨论。金属有机化学是研究金属有机化合物和类金属有机化合物的化学。它界于无机化学和有机化学之间, 是一门边缘学科。

金属有机化学的起源可以追溯到一百多年前, 这一学科发展中的大事按年编入表 0-1 中^[4-5]。

由表 0-1 可见, 第一个合成的非过渡金属有机化合物是四甲基二肼; 但最早在有机合成上得到广泛应用的是弗兰克兰于 1849 年由碘乙烷与锌粉作用制得的二乙基锌。这是一个锌原子与乙基碳共价结合的金属有机化合物。以后人们又以锂、镁、汞、硼、铝、硅、锡等非过渡金属制得了类似的烷基金属化合物。从性质上讲, 它们与有机化合物有共性, 如挥发性、易燃性、热稳定性等。尤其值得指出的是 20 世纪初格林雅发现了镁有机化合物, 并通过它制取各种官能团化合物。鉴于格林雅试剂的发现, 格林雅在 1912 年获得诺贝尔奖金。

五十年代以前过渡金属有机化学不占主要地位。因为多数过渡金属不与烃基简单地结合。甚至 150 年前丹麦化学家蔡斯 (Zeise) 制得的化合物——含铂和乙烯的络合物长期未曾引起人们的注意。这可以说是最早的过渡金属有机化合物, 人们不知道它是什么结构, 通称它为蔡斯盐 (Zeise's salt)。直到 1951 年化学家 Kealy, Miller 两个研究组等偶然从铁的无机物与环戊二烯反应合成出二茂铁, 并证明了它是夹心结构化合物后, 过渡金属有机化学才迅速发展起来。不久齐格勒-那塔催化剂的发现和工业上的应用进一步推动了金属有机化学的发展。近 30 年来金属有机化学已成为化学中的重点学科。理论和应用研究十分活跃, 成果卓著。从 1963 年至 1983 年 20 年间共有 10 位化学家因金属有机化学成就而获诺贝尔奖。金属有机化合物已