

《中日文化交流丛书》第三辑

有机金属化学

— 基础与应用 —

[日] 山本明夫 著

科学出版社

《中日文化交流丛书》第三辑

有机金属化学

——基础与应用——

〔日〕山本明夫 著

陈惠麟 陆熙炎 译

郭和夫 校

KG24/18



科学出版社

1997

内 容 简 介

本书是根据原著1991年第10版翻译的。

有机金属化学是近年来发展迅猛而又十分重要的学科领域。本书力图从基础知识出发对这门学科作综合性、系统性的介绍,取材广泛,理论与应用兼顾。全书共10章,前7章介绍络合物化学的基础、金属-碳键的性质、主族元素和过渡元素的有机金属化合物的合成、有机金属化学的实验方法和研究方法及过渡金属络合物的基本反应等;后3章介绍有机金属化学的应用,主要包括络合催化剂的应用及络合物在有机合成中的应用。本书可作为从事一般化学、有机合成、催化剂研制、石油化工、医药研究等方面的科技工作者的参考书,亦可作大学高年级学生和研究生的教材。

山本明夫

有机金属化学

——基础与应用——

第10版

袁华芳, 1991

图字: 01—97—1064号

《中日文化交流丛书》 第三辑

有机金属化学

——基础与应用——

〔日〕山本明夫 著

陈惠麟 陆熙炎 译

郭和夫 校

责任编辑 王丽云

化学工业出版社 出版

北京东城区朝内大街16号

邮政编码: 100717

中国科学院印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

*

1997年9月第一版 开本: 850×1168 1/32

1997年9月第一次印刷 印张: 13 1/8

印数: 1—2000 字数: 341 000

ISBN 7-03-003744-8/O·662

定价: 28.00 元

《中日文化交流丛书》

编辑委员会

《中日文化交流丛书》编辑委员会指导委员

顾问 黄 华 韩天石 孙平化

(以姓氏笔划为序)

小川平四郎(日)	山田浩之(日)	山根幸夫(日)
王 元	王佛松	王家福
王梦奎	中川久定(日)	冈松庆久(日)
水原渭江(日)	北川普太郎(日)	厉以宁
刘又宁	刘国光	刘海年
竹内实(日)	沈宗灵	吴敬琏
张岱年	张政烺	李启欣
李步云	周一良	季羨林
岛田正郎(日)	赵忠贤	谈德颜
梅原 郁(日)	葛庭燧	游仲 勳(日)
滋贺秀三(日)	滕文生	

主 编 杨一凡

常务副主编 甘功仁

《中日文化交流丛书》 编辑委员会

主 编	杨一凡		
常务副主编	甘功仁		
编 委	(以姓氏笔划为序)		
	马小红	马心丹	王 娟
	王振锁	甘功仁	乔丛启
	曲英杰	刘恒煊	刘嘉善
	刘翠霄	池曦朝	杨一凡
	杜刚建	李 泽	李毅多
	宋国范	郑剑豪	贲永中
	胡华强	钟朋荣	高鸿斌
	鲁 人	燕 鸣	

对日联络部

主 任	高鸿斌(东京地区)
	李毅多(大阪、京都地区)

4G24/118
第一版 前言

有机金属化合物在很多方面都十分有用，作为研究对象也是十分有趣的。尽管如此，金属有机化学还不能说已被充分了解了。即使是化学系本科毕业生，系统地听过有机金属化学课的人还很少，而且适用于一般读者的教科书、参考书几乎没有。不仅日文书这样，外文书也如此。现有的有机金属化学著作可以说几乎都是专论。

造成这种状况的主要原因是有机金属化学发展过猛。50年代初，以二茂铁及 Ziegler 催化剂的发现为契机，有机金属化学爆发似地急速发展，一个个新化合物被合成，一个个新反应被发现，真是应接不暇。每翻开新的学报，总是担心正在从事的研究是否又落在别人之后。然而，发展初期的那种“混沌状态”，即所谓“星云状时期”，目前已近于结束。虽然还有几个领域仍在不断“爆发”，但总的来说有机金属化学正处于“定形”时期，需要整理的时期已经到来了。

为适应这个时期，装华房的「化学选书」編集委员会希望我写一本以本科高年级学生、研究生以及一般化学工作者、化学技术人员为对象的有机金属化学。由于尚无同类书，且作者经验不足，编写过程深感艰辛。然而，试图自己编写一部有机金属化学，也确实是一种苦中有乐的工作。笔者力图编写一部通俗易懂并且赏心悦目的书。本书将全面地概括有机金属化学，包括从基本知识到尖端问题，涉及面十分广泛。按「化学选书」的宗旨要求，全书始终避免过细地讨论，以讲述基本问题为主，尽量减少引用文献，引文仅限于综述及直接有关的论文。但也有部分章节，由于与作者专业相近，自然多花些笔墨，稍加评论。行文在一定程度上带有作者的“独断与偏见”，就请看作本书的一个特点吧。

本书以笔者在东京工业大学研究生院给硕士生讲课的讲义为基础，讲课时，为了驱散学生的困倦穿插了一些“题外话”，本书已将其写入  插曲  中。作为主餐中的小菜，适当品尝可也。

(致谢从略)

山本明夫

1982 年 2 月

本书缩略语

acac	乙酰丙酮基 (正式地为 2,4-戊二酮基)	Hz	赫兹, 秒 ⁻¹
Ac	乙酸根	L	单齿配位的配位体
Ar	芳基	LUMO	最低空轨道
bipy	2,2'-联吡啶	M	中心金属
Bu	丁基	Me	甲基
Bz	苄基	MO	分子轨道
COD	1,5-环辛二烯. 作配位体时用 小写	Nu	亲核取代基
COT	环辛四烯	OAc	乙酰氧基
Cp	环戊二烯基, $\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5$	Ph	苯基
Cy	环己烷基	phen	1,10-菲咯啉
DMF	<i>N,N</i> -二甲基甲酰胺	pr	丙基
DMSO	二甲基亚砷	py	吡啶 (配位体)
dppe	1,2-双(二苯膦基)乙烷	R	烷基或芳基
en	乙二胺	s	溶剂
E	亲电子性取代基	spl	平面正方型
Et	乙基	spy	正方锥型
ESR	电子自旋共振	TCNE	四氰基乙烯
fac	面的	THF	四氢呋喃
HOMO	最高占据轨道	tbp	三角双锥型
		VB	原子价键法
		X	卤素原子或离子

目 录

第一章 绪论	1
§ 1.1 引言.....	1
§ 1.2 有机金属化学的背景.....	3
§ 1.3 有机金属化合物的定义.....	7
参考文献.....	9
第二章 络合物化学的基础	12
§ 2.1 过渡金属络合物的多样性.....	12
§ 2.2 轨道与能量.....	14
§ 2.3 晶体场理论.....	16
2.3.1 八面体络合物	16
2.3.2 四面体络合物	23
2.3.3 平面正方形络合物及其他	25
§ 2.4 分子轨道理论.....	25
2.4.1 分子轨道理论的基础	26
2.4.2 用分子轨道理论处理过渡金属络合物	32
§ 2.5 原子价键理论.....	37
参考文献.....	41
第三章 金属—碳键的性质与电子组态	43
§ 3.1 金属—碳键的性质.....	43
3.1.1 共价键性与离子键性	43
3.1.2 有金属—碳 σ 键的化合物	44
3.1.3 缺电子型化合物中的多中心键	50
3.1.4 酸根型络合物	52
3.1.5 π 键的性质与 MO 理论解释.....	53
3.1.6 有金属—金属多重键的络合物	73
§ 3.2 过渡金属络合物的分类与 18 电子规则	73

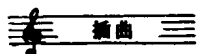
3.2.1 配位体的标记法	74
3.2.2 18电子规则及 EAN 规则	75
3.2.3 18电子规则成立的理由	82
3.2.4 “软”与“硬”	85
参考文献	88
第四章 主族元素的有机金属化合物	91
§ 4.1 概论	91
§ 4.2 合成方法	92
4.2.1 直接合成法	92
4.2.2 间接合成法	94
4.2.3 氢化物和烯烃、炔烃的反应	96
4.2.4 应用其它插入反应的合成法	97
4.2.5 和活泼氢化合物的反应	98
§ 4.3 含 1 族和 2 族元素的有机金属化合物	100
4.3.1 碱金属	100
4.3.2 碱土金属	103
4.3.3 2B 族元素 (Zn, Cd, Hg)	106
§ 4.4 含 3 族元素 (B, Al, Ga, In, Tl) 的有机金属化合物	111
§ 4.5 含 4 族元素的有机金属化合物	128
§ 4.6 含 5 族和 6 族元素的有机金属化合物	140
参考文献	141
第五章 有机过渡金属络合物的合成	146
§ 5.1 过渡金属络合物的合成	146
5.1.1 烯烃- π 络合物	146
5.1.2 η^5 -芳烃络合物	148
5.1.3 π -烯丙基络合物	149
5.1.4 环戊二烯基络合物	149
§ 5.2 具有过渡金属-碳 σ 键的络合物的合成	152
5.2.1 烷基过渡金属络合物	153
5.2.2 芳基过渡金属络合物	158
§ 5.3 烷基过渡金属络合物的分解过程	158

§ 5.4	金属杂环络合物	160
§ 5.5	卡宾和卡拜络合物	163
5.5.1	Fischer 型卡宾络合物	163
5.5.2	亚烷基络合物 (Schrock 型卡宾络合物)	165
§ 5.6	氢基络合物的合成	167
§ 5.7	羰基络合物与类似络合物	170
5.7.1	单核羰基络合物	170
5.7.2	多核羰基络合物	172
5.7.3	阴离子型羰基络合物及羰基氢基络合物	173
5.7.4	其它羰基络合物	175
§ 5.8	分子氮络合物	179
§ 5.9	二氧化碳、二硫化碳配位络合物	185
§ 5.10	双氧配位络合物	188
	参考文献	191
第六章	有机金属化合物的操作方法与研究方法	195
§ 6.1	对空气敏感的化合物的操作方法	195
§ 6.2	有机金属化合物的结构研究	199
6.2.1	化学分析	199
6.2.2	红外光谱、Raman 光谱	201
6.2.3	分子量测定	202
6.2.4	质谱分析	202
6.2.5	X 射线解析、中子射线解析	203
6.2.6	可见、紫外光谱(电子光谱)	203
6.2.7	光电子能谱	205
6.2.8	Mössbauer 谱	206
6.2.9	偶极矩	206
6.2.10	磁化率、电子自旋共振谱	207
§ 6.3	用 NMR 研究有机金属化合物	209
6.3.1	烷基金属化合物的 NMR 研究	210
6.3.2	用 NMR 研究反位影响	214
6.3.3	π 络合物的 NMR	217
6.3.4	呈动态行为的络合物的 NMR 研究	218

参考文献	227
第七章 有机过渡金属络合物的基元反应	230
§ 7.1 概论	230
§ 7.2 配位体的配位和解离	230
7.2.1 平面正方形络合物的配位体取代反应	233
7.2.2 配位体的立体影响	238
7.2.3 电子的影响	241
7.2.4 烯烃对过渡金属络合物的配位	244
§ 7.3 氧化加成和还原消除	251
7.3.1 氧化加成反应	252
7.3.2 氢的氧化加成	254
7.3.3 具有碳—卤素键的化合物的氧化加成	255
7.3.4 具有C—H键的化合物的氧化加成	258
7.3.5 伴随有C—O键断裂的氧化加成	260
7.3.6 其它氧化加成反应	262
7.3.7 氧化环化反应	263
7.3.8 还原消除反应	263
§ 7.4 插入和反插入反应	268
7.4.1 CO的插入和脱羰基化	268
7.4.2 其它底物的插入反应	276
7.4.3 烯烃的插入和消除	278
7.4.4 双烯的插入反应	285
§ 7.5 成键配位体的反应	286
7.5.1 配位烯烃的反应	286
7.5.2 配位羰基的反应	289
§ 7.6 烷基过渡金属化合物的稳定性	290
参考文献	295
第八章 络合催化剂的应用	300
§ 8.1 络合催化的特征——温和的反应条件与高的反应 选择性	300
§ 8.2 烯烃的反应	302
8.2.1 用 Ziegler 催化剂的烯烃聚合机理	303

8.2.2	立体定向聚丙烯的合成	306
8.2.3	烯烃的低聚	309
8.2.4	环烯烃聚合	313
8.2.5	乙炔的高聚和低聚	314
8.2.6	二烯类的高聚和低聚	317
§ 8.3	用一氧化碳的合成	325
8.3.1	烯烃的氢甲酰化	325
8.3.2	烯烃的羧基化	327
8.3.3	甲醇羰基化合成乙酸	328
8.3.4	合成气的反应	329
§ 8.4	氧化反应	332
8.4.1	Hoechst-Wacker 法烯烃氧化	332
8.4.2	烯烃的乙酰基化	334
§ 8.5	烯烃的复分解反应	336
	参考文献	339
第九章	应用络合物的有机合成	344
§ 9.1	原理和特征	344
§ 9.2	应用络合物催化剂的氢化反应及有关反应	345
9.2.1	氢化	345
9.2.2	不对称氢化	347
9.2.3	硅氢化反应	351
9.2.4	腈氢化反应	353
9.2.5	烯烃的异构化	353
§ 9.3	应用络合物催化剂的 C—C 键生成反应	355
9.3.1	由氧化加成、烷基化、还原消除组合而成的 C—C 偶 联反应	356
9.3.2	由烯烃对 M—C 键的插入和 β -消除组成的反应	361
9.3.3	利用向金属配位的配位体上的亲核进攻的合成	363
§ 9.4	应用过渡金属化合物的非催化的合成反应	370
9.4.1	应用有机铜络合物的合成	370
9.4.2	应用羰基金属的合成	372
	参考文献	374

第十章 关于催化剂的课题与展望	378
§ 10.1 维生素 B ₁₂ 及其相关络合物	378
§ 10.2 担载络合催化剂	383
§ 10.3 金属簇催化剂	389
§ 10.4 结束语	395
参考文献.....	397
索引	400



π 键理论是谁提出的?	58
是 Grignard 反应, 还是 Barbier 反应?	103
有先见之明的 H. C. Brown 的双亲	113
把有机硅高分子丢掉的 Kipping——暗地里作出贡献...	131
又是毒物又是药物的化合物——有机砷化合物.....	141
是夹心面包型还是手鼓型?	148
“耶稣基督! 这不可能是那样!”	150
从发现到发明.....	171
Vaska 络合物的发现.....	175
“偶然的运气”.....	179
向有机金属化学的前辈致敬.....	199
Ziegler 催化剂的发现与烯烃的聚合	302

第一章 绪 论

有机金属化学虽被认为是化学领域的新成员,其实,它的历史很悠久,并且点缀着十分有趣的插曲。

什么是有机金属化合物?这里有必要与似是而非的含金属的有机化合物加以区别。

§ 1.1 引 言

有机金属化合物的化学,近 25 年来取得了飞速发展。国际性学会杂志上发表的有关有机金属化合物的论文逐年增加,有机金属化学的国际性专业杂志《有机金属化学杂志 (*Journal of Organometallic Chemistry*)》从 1975 年改为周刊,仍然每期登载着近 300 页论文。1964 年《有机金属化学综述 (*Organometallic Chemistry Review*)》杂志上引用的论文达 431 篇,5 年后的 1969 年增加到 1645 篇,而 1976 年超过了 2000 篇。1977 年在京都召开的第八届国际有机金属化学会议上,来自各国的参加者超过 600 人,而第一届国际会议 1963 年在美国辛辛那提召开时,参加者不过 80 人,可见其发展之快,确实惊人。

为什么有机金属化学这样引人注目?这是由于有机金属化学**有趣而又有用**,并且,预期将会有更多有趣而又有用的东西出现。有机金属化学的研究如何有趣,说明较难。因为有趣与无趣本来就是主观的东西。自己觉得有趣的,也许别人看来只不过是辛苦劳累之事而已。有机金属化学的有趣之处,分析起来主要是**多样性与意外性**。这一点,回顾一下有机金属化学的历史就可以明瞭。

表 1.1 有机金属化学发展年表

1827	发现 Zeise 盐 (W. C. Zeise)
1837	合成最初的有机砷化合物 cacodyl (四甲基二肿) (R. Bunsen)
1849	发现烷基锌 (E. Frankland)
1859	最初合成有机铝化合物 (W. Hallwachs; A. Schaferik; A. Cahours)
1863	最初合成有机硅化合物 (C. Friedel, J. M. Crafts)
<1869>	门捷列夫周期表发表
1890	合成 $\text{Ni}(\text{CO})_4$ (L. Mond 等)
<1893>	A. Werner 提出八面体结构、平面四边形结构假说
1900	发现 Grignard 试剂 (V. Grignard; Barbier, 1899)
1907	最初合成烷基铂络合物 (W. J. Pope, S. J. Peachey)
1917	有机碱金属化合物合成 (W. Schlenk, J. Holtz)
1919	发现 Hein 络合物 (F. Hein; 其后判明为 π -芳基络的络合物, M. Tsutsui, H. H. Zeiss, 1954)
1921	发现四乙基铅 (T. Midgeley, T. A. Boyd)
1925	发现 Fischer-Tropsch 法
1930	发现有机锂化合物直接合成法 (K. Ziegler, H. Colonius) 发现丁二烯络合物 $\text{Fe}(\text{C}_4\text{H}_6)(\text{CO})_3$ (H. Reihlen)
1938	发现 Oxo 法 (Roelen) 发现 Kharash 反应 (Kharash) 发现银-烯烃络合物
1938—1945	发展 Reppe 合成
1939	发现铑催化剂均相催化加氢反应 (M. Iguchi; S. Winstein, H. J. Lucas)
1944	发现有机硅的直接合成法 (E. G. Rochow)
1951	发现二茂铁 (T. J. Kealey, P. L. Pauson; S. A. Miller, J. A. Tebboth, J. F. Tremain, 1952) 提出烯烃—金属 π 键理论 (M. J. S. Dewar, 1951; J. Chatt, L. A. Duncanson, 1953)
1952	合成最早的苯基钛化合物 (D. F. Herman, W. K. Nelson)
1953	发现 Ziegler 催化剂 (K. Ziegler 等) 提出缺电子键理论 (G. H. Lewis, R. E. Rundle)
1954	发现 Wittig 反应 (G. Wittig)
1955	发现络合物的流动性 (fluxional) (P. S. Piper, G. Wilkinson)
1956	发现硼氢化反应 (H. C. Brown)
1957	发现硅氢化反应 (J. L. Speier 等) 发现 Wacker 法 (J. Smidt)
1958	发现丁二烯低聚反应 (G. Wilke)