

“十一五”国家重点图书

化学与应用化学研究生教学用书

金属有机化学

何 仁
陶晓春 编著
张兆国



华东理工大学出版社

EAST CHINA UNIVERSITY OF SCIENCE & TECHNOLOGY PRESS

B

“十一五”国家重点图书
化学与应用化学研究生教学用书

金属有机化学

何 仁 陶晓春 张兆国 编著



华东理工大学出版社
EAST CHINA UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY PRESS

图书在版编目(CIP)数据

金属有机化学/何仁等编著. —上海:华东理工大学出版社,2007.9
(化学与应用化学研究生教学用书)
ISBN 978-7-5628-2086-4

I. 金… II. 何… III. 金属有机化学—研究生—教材 IV. O627

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2007)第 072049 号

“十一五”国家重点图书

化学与应用化学研究生教学用书

金属有机化学

.....

编 著 / 何 仁 陶晓春 张兆国

责任编辑 / 徐惠娟 周永斌

责任校对 / 张 波

出版发行 / 华东理工大学出版社

地 址:上海市梅陇路 130 号(200237)

电 话:(021)64250306(营销部)

传 真:(021)64252707

网 址:www.hdlgpress.com.cn

印 刷 / 常熟华顺印刷有限公司

开 本 / 787 mm×1092 mm 1/16

印 张 / 23.75

字 数 / 529 千字

版 次 / 2007 年 9 月第 1 版

印 次 / 2007 年 9 月第 1 次

印 数 / 1—4050 册

书 号 / ISBN 978-7-5628-2086-4/O·182

定 价 / 39.80 元

(本书如有印装质量问题,请到出版社营销部调换。)

“十一五”国家重点图书 ● 化学与应用化学丛书 ●

化学与应用化学研究生教学用书——系列书目

书 名	主 编
《高等无机化学》	穆 劲 康诗钊
《高等无机合成》	宁桂玲
《高等配位化学》	朱龙观
《高等有机化学》	荣国斌 袁履冰
《现代有机合成化学》	谢如刚
《精细有机合成》	王利民 邹 刚
《金属有机化学》	何 仁 陶晓春 张兆国
《绿色化学与化工》	胡常伟
《分析分离化学》	张文清
《波谱分析》	林贤福
《现代仪器分析方法》	杜一平
《量子化学》	陈光巨 黄元河
《统计热力学》	李浩然

序

1835年,世界上首次人工合成尿素的德国著名化学家维勒在给他的老师——瑞典化学大师贝采利乌斯的信中写道:“有机化学当前足以使人发狂。它给人的印象就好像是一片充满了最神奇事物的原始热带森林;它是一片狰狞的、无边无际的、使人没法逃得出来的丛莽,也使人非常害怕走进去。”

维勒把有机化学描绘得如此富有魅力而又充满了恐怖,确实道出了有机化学刚从其他学说分离出来时的复杂与艰难。他最终在“原始森林”面前退缩了,放弃了有机化学的研究。

但这并没有使所有的人望而却步,无数的无畏者勇敢地闯进这片“原始森林”,为有机化学的发展,开辟了一条崭新的道路。自从有机化学成为一门学科以来,人们了解了分子的结构、性能,合成出各种各样有用的化工产品,这种根据一定的结构建立有机分子的手段,称为有机合成。我们今天的生活,几乎离不开有机物了。例如一百多年前,染料来自于动植物,自从发现煤焦油后,在很短的时间内合成出千百种鲜艳的产品代替了天然染料;从20世纪50年代起蓬勃发展的石油工业是把来源丰富的石油转化成众多的化工材料及产品;绝大多数药物是通过各种途径合成的有机物;我国资源丰富的中草药,长期以来用于治疗各种疾病,有机化学工作者通过提取、分离、搞清楚其有效成分,达到了更有效的利用或合成的目的;农业上广泛使用的肥料、植物生长激素、除草剂、杀虫剂、昆虫信息激素等绝大多数是人工合成的有机物;香料工业中合成香料已代替天然香料,人们还开发、合成了很多新型香料、感光材料(如彩色胶卷中所用的染料)以及液晶显示的材料等等,不胜枚举。

我国的有机化学已不再是限于少数领域,现在正在做大量有特色的工作,而且还有很多令人瞩目的新创造,尤其在金属参与的有机合成方法学、不对称催化与不对称合成以及生物活性天然产物的全合成等方面。但是作为一个发展中的有机化学大国,我们的有机化学也正在向其他的领域进军,从经典的物理有机化学到计算化学、分子识别超分子化学、化学生物学、有机材料化学乃至更广受瞩目的绿色化学和化学生物学都可以领略到前进的步伐。

华东理工大学出版社联合华东理工大学、四川大学、大连理工大学等院校开发编写“化学与应用化学”研究生教学用书之有机化学部分共有五套教材——高等有机化学、精细有机合成、现代有机合成化学、金属有机化学、绿色化学与化工。这些教材根据理工科硕士研究生的教学要求和特点编写而成,很好地体现了研究生教育是本科生教育

的有机衔接、拓展和提升。并且,这些教材反映了现代有机化学的全貌和发展趋势,对系统地提高我国高等理工科院校研究生教材的质量大有益处。

是以序。

中国工程院院士



前 言

本书是“十一·五”国家重点图书规划中的“化学与应用化学”研究生教学用书。由华东理工大学出版社邀请大连理工大学何仁教授、华东理工大学陶晓春教授、上海交通大学张兆国教授编著,全书分为12章。其中,第1,2,4,8,9,12章由何仁教授撰写;第3,6,7章由陶晓春教授撰写;第5,11章由张兆国教授撰写;第10章由三位作者合著;全书最后由何仁教授统稿。

本书分为三大部分:

1. 金属有机化学基础

由于金属有机化学还是一门新兴学科,在我国只有少数高等学校将它列入本科教学计划。所以,书中的第1~8章介绍了金属有机化学中的基本概念、基本理论和基本知识并力图联系本科的化学知识来进行论述。这不仅为了弥补部分学生知识局限,也为随后内容打下了基础。

第1章除阐述了一些基本概念外,还介绍了金属有机化学的发展史。从中可以看到,自金属有机化学概念提出后的100多年间,首先进行了基础研究,随后金属有机化合物作为有机合成试剂也取得了辉煌成果。20世纪30年代后,金属有机化合物,特别是过渡金属有机化合物,开始从化学计量反应中的试剂发展成为催化反应中的催化剂,形成了配位催化学科并很快建立了庞大的配位催化工业,它又推动了金属有机化学发展。

第2章总结了一些金属有机化学的研究方法及作者多年从事该领域研究的心得,包括获取高纯惰性气体、Schlenk设备、Schlenk技术、金属有机化合物的分析鉴定等。

第3章介绍了晶体场理论、分子轨道理论并将它们应用到金属有机化学中,将抽象的量子化学与金属有机化学结合,也使得金属有机化学建立在现代理论基础之上。

第4章将较成熟、内容丰富的非过渡金属有机化合物归纳成一章。虽然传统内容较多,但它是金属有机化学的基础。它与过渡金属有机化学结合又产生了新的学科发展生长点。

第5章是过渡金属有机化学基础,其中内容是目前最活跃的领域之一。本章从分子轨道理论出发介绍了过渡金属有机化合物的结构,采用以点带面的方法归纳了过渡金属有机化合物的制法。用过渡金属有机化合物的基元反应来说明它们的化学性质,为后面讨论配位催化机理做了准备。

第6~8章分别介绍了以羰基、卡宾和茂为配体的三类重要过渡金属有机化合物的结构,合成方法以及化学性质,并在第7章简述了最新诺贝尔化学奖获得者的研究工作,反映

了学科前沿的新动态。

2. 金属有机化学与配位催化工业

配位催化多用过渡金属有机化合物作催化剂。以金属有机化学为基础,配位催化已成为当今实现有机合成化学及其工业绿色化的重要手段和发展方向。第9章汇集了重要的配位催化及其工业发展的情况。

3. 金属有机化学的前沿

第10~12章的内容是当前金属有机化学和配位催化化学的前沿。第10章通过三个较成熟的不对称催化反应介绍了该领域的发展状况;第11章集中阐述了配位催化交叉偶联反应,它们是高选择性的现代有机合成方法;第12章介绍了金属有机化学、配位催化与其他学科结合而产生的学科新生长点。这三章按专论形式撰写,引用了较多的新文献和实例,希望提高读者综合文献和使用文献的能力。在这部分还引用了本书作者有关的一些工作,希望用亲身经历来引证如何从事本学科的研究工作。

本书在每章后面还附有一些习题,以帮助读者理解该章的重点内容。

本书虽然是研究生教材,但经教师选择也可作为高年级本科生教材,还可供从事金属有机化学和配位催化的研究者参考。

本书部分内容已在大连理工大学、华东理工大学、上海交通大学相关专业的本科生、研究生课程中试讲过,但还很不成熟。作者希望通过出版此书能得到各方面的批评、帮助,也希望通过今后教学实践摸索经验,不断完善。

由于作者水平有限、缺乏经验,书中的不足与不当之处很难避免,敬请读者批评指正。

编 者

2007年6月

目 录

第1章 绪论	1
1.1 前言	1
1.2 金属有机化合物定义及范围	1
1.3 金属有机化学的发展史	2
1.4 金属有机化合物的命名法	6
1.5 金属有机化合物的分类	7
习题	7
第2章 金属有机化学的研究方法	8
2.1 金属有机化合物的特性	8
2.2 处理空气中敏感物质的基本思想	8
2.3 高纯惰性气体系统	9
2.3.1 惰性气体的种类	9
2.3.2 惰性气体脱氧	9
2.3.3 惰性气体脱水	10
2.3.4 惰性气体脱氮	11
2.3.5 高纯惰性气体系统装置	12
2.4 处理空气中敏感物质的玻璃仪器及操作技术	13
2.4.1 高纯惰性气体导入口	13
2.4.2 获取脱氧、脱水的有机溶剂	13
2.4.3 高纯惰性气体气氛中进行反应的仪器	14
2.4.4 转移对空气敏感的液体	15
2.4.5 转移对空气敏感的固体	15
2.4.6 过滤	17
2.4.7 Schlenk 型玻璃贮存仪器	17
2.5 金属有机化合物的分析与鉴定	18
2.5.1 熔点测定	18
2.5.2 红外光谱(IR)	18
2.5.3 可见-紫外光谱(UV)	23

2.5.4 顺磁共振谱(ESR)	23
2.5.5 核磁共振谱(NMR)	23
2.5.6 X射线与中子射线单晶分析	28
参考文献	28
习题	29
 第3章 金属有机化学理论基础	 30
3.1 原子结构与轨道	30
3.1.1 波函数 φ	30
3.1.2 四个主量子数	31
3.2 过渡金属配合物的晶体场理论	32
3.2.1 晶体场中 d 轨道能级的分裂	33
3.2.2 晶体场理论的应用	36
3.3 分子轨道理论	39
3.3.1 分子轨道的形成	39
3.3.2 常见配体的分子轨道能级和结构	41
3.3.3 过渡金属配合物的分子轨道	43
3.4 π -烯烃金属配合物	47
3.4.1 链状烯烃-金属 π 键	47
3.4.2 环状多烯 π -金属配合物	51
参考文献	54
习题	54
 第4章 非过渡金属有机化合物	 55
4.1 非过渡金属有机化合物的通用制法	55
4.1.1 金属与卤代烃反应	55
4.1.2 非过渡金属与卤代烃反应的热力学	59
4.1.3 用非过渡金属有机化合物对金属的烃基化反应	59
4.1.4 亲核置换反应	60
4.1.5 由重氮化合物制备	62
4.1.6 金属有机化合物对不饱和烃的加成反应	63
4.1.7 由金属化反应制备	66
4.1.8 通过亲电取代反应合成芳香族金属有机化合物	67
4.2 非过渡金属有机化合物的化学性质	68
4.2.1 非过渡金属有机化合物与极性不饱和化合物加成	68
4.2.2 非过渡金属有机化合物与碳-碳不饱和键的加成	76

4.2.3 非过渡金属有机化合物的偶联反应	78
4.2.4 非过渡金属有机氢化化合物的还原作用	80
4.2.5 非过渡金属有机化合物的缔合与配合反应	82
4.3 非过渡金属有机化合物的应用	84
4.3.1 锂有机化合物	84
4.3.2 镁有机化合物	85
4.3.3 硼烷的反应	85
4.3.4 铝有机化合物	86
4.3.5 铊有机化合物	88
4.3.6 有机硅化合物及有机硅高分子	89
4.3.7 三烷基氯合锡	94
参考文献	96
习题	97
 第5章 过渡金属有机化学基础	 99
5.1 中心金属的轨道杂化及配合物的几何构型	99
5.1.1 中心金属的氧化态	99
5.1.2 中心金属的 d 电子数、配位数及几何构型	99
5.1.3 配体的种类及电子数	101
5.2 有效原子序数规则(18 电子规则)	102
5.3 过渡金属有机配合物的合成	104
5.3.1 钪有机配合物	105
5.3.2 镍有机配合物	106
5.3.3 钕有机配合物	107
5.3.4 铈有机配合物	109
5.4 过渡金属有机配合物的化学性质	110
5.4.1 过渡金属有机配合物的配体置换反应	110
5.4.2 氧化加成与还原消除反应	113
5.4.3 插入和脱出(反插入)反应	120
5.4.4 过渡金属有机配合物配体上的反应	123
参考文献	126
习题	127
 第6章 过渡金属羰基配合物及原子簇合物	 129
6.1 过渡金属羰基配合物及羰基簇合物	129
6.1.1 单核过渡金属羰基配合物的合成	129

6.1.2 过渡金属羰基簇合物的合成	130
6.2 过渡金属羰基配合物及羰基簇合物的反应	131
6.2.1 单核过渡金属羰基配合物的反应	131
6.2.2 过渡金属羰基簇合物的反应	132
6.3 过渡金属羰基配合物及羰基簇合物的价键与构型	133
6.3.1 过渡金属羰基配合物的化学键	133
6.3.2 过渡金属羰基配合物及羰基簇合物的结构	133
6.4 原子簇合物的结构理论与 Wade 规则	135
6.4.1 硼烷及杂硼烷的结构理论	135
6.4.2 过渡金属羰基簇合物的 Wade 规则	139
参考文献	140
习题	141
 第 7 章 过渡金属卡宾和卡拜配合物	142
7.1 过渡金属卡宾配合物的结构与类型	142
7.2 过渡金属卡宾配合物的制法	144
7.2.1 由过渡金属-碳单键转化法	144
7.2.2 卡宾前体法	147
7.2.3 过渡金属卡宾转化法	148
7.3 过渡金属卡宾配合物的化学性质	148
7.3.1 Fischer 卡宾的化学性质	149
7.3.2 Schrock 卡宾的化学性质	152
7.4 Schrock 卡宾配合物在有机合成中的应用	153
7.4.1 烯烃的交互置换反应	153
7.4.2 烯烃的环丙烷化反应	162
7.4.3 Tebbe - Petasis 试剂	163
7.5 Fischer 卡宾配合物在有机合成中的应用	165
7.6 过渡金属卡拜配合物	167
7.6.1 过渡金属卡拜的制法	167
7.6.2 过渡金属卡拜配合物的化学性质	168
参考文献	169
习题	171
 第 8 章 茂金属配合物	172
8.1 茂金属配合物的制法	172
8.1.1 用非过渡金属有机化合物对过渡金属盐烃化	172

8.1.2	二茂金属衍生物	174
8.1.3	含羰基的单茂金属配合物	175
8.1.4	含其他配体的茂金属配合物	176
8.1.5	类茂金属配合物	177
8.1.6	茂金属离子	178
8.1.7	桥联茂金属配合物	178
8.1.8	双茂金属配合物	178
8.1.9	低价茂金属配合物	179
8.2	茂金属配合物的结构	179
8.2.1	二茂铁结构	179
8.2.2	与铁同周期的茂金属配合物	180
8.2.3	低价二茂金属配合物	181
8.2.4	四茂钛化合物	181
8.2.5	茂金属羰基化合物	182
8.3	茂金属配合物的催化作用	182
8.3.1	催化烯烃聚合	182
8.3.2	茂金属配合物催化脱烯丙基	183
8.3.3	茂金属配合物催化羰基化合物的反应	183
8.3.4	催化烯烃环氧化及脱氧反应	184
8.4	茂金属配合物在有机合成中的应用	185
8.4.1	茂金属氮卡宾配合物	185
8.4.2	低价茂金属与亚胺的加成物	186
8.4.3	低价茂金属环己烯配合物的反应	187
8.4.4	低价茂金属配合物与炔烃的反应	187
8.4.5	低价茂金属配合物参与二烯的闭环反应	188
8.4.6	低价茂金属配合物参与合成四元环衍生物的反应	189
8.5	茂金属高分子	190
8.5.1	用于加成聚合的茂金属单体	190
8.5.2	用于缩聚的茂金属单体	191
8.5.3	金属有机化合物的聚合反应	191
8.6	茂金属超分子化合物	192
8.6.1	金属有机超分子化合物中分子间作用力的类型	192
8.6.2	通过 Lewis 酸-碱作用形成的金属有机超分子化合物	192
8.6.3	通过副键形成金属有机超分子化合物	192
8.6.4	通过氢键自组装成超分子	193
8.6.5	通过正负离子自组装成超分子化合物	194

8.6.6 通过 π -配位自组装成超分子	194
参考文献	194
习题	195
 第 9 章 过渡金属有机配合物对小分子的活化	197
9.1 氢分子的活化及催化加氢	197
9.1.1 氢分子催化活化	197
9.1.2 过渡金属分子氢配合物	198
9.1.3 过渡金属有机配合物催化碳-碳双键加氢反应	199
9.1.4 过渡金属有机配合物催化碳-氧双键加氢反应	202
9.1.5 过渡金属有机配合物催化氮-氧双键加氢反应	204
9.2 分子氧的催化活化及选择性氧化	206
9.2.1 氧分子的催化活化	206
9.2.2 过渡金属有机配合物催化分子氧对烯烃的环氧化反应	207
9.2.3 Wacker 法氧化反应	209
9.2.4 烯丙位氧化	211
9.2.5 炔类氧化	212
9.2.6 Baeyer-Villiger 氧化	214
9.3 一氧化碳的活化及羰基合成	214
9.3.1 氢甲酰化反应	214
9.3.2 羰基化反应	219
9.3.3 烯烃与一氧化碳共聚合	223
9.4 烯烃的催化聚合	224
9.4.1 茂金属有机配合物催化烯烃高聚合	224
9.4.2 后过渡金属有机配合物催化烯烃高聚合	228
9.4.3 烯烃的齐聚合反应	229
9.4.4 共轭二烯烃的调聚合反应	236
参考文献	241
习题	244
 第 10 章 不对称催化概论	246
10.1 不对称催化	246
10.1.1 不对称催化定义	246
10.1.2 不对称催化工业	246
10.1.3 手性催化剂	248
10.2 手性配体	249

10.2.1 手性配体的不对称性	249
10.2.2 含手性碳的膦配体	250
10.3 不对称加氢	256
10.3.1 碳-碳双键的不对称加氢	256
10.3.2 碳-氧双键的不对称加氢	263
10.3.3 碳-氮双键的不对称加氢	267
10.4 不对称氧化	268
10.4.1 官能团化烯烃不对称环氧化反应	268
10.4.2 α,β -不饱和酮的不对称环氧化	272
10.4.3 非官能团化烯烃不对称环氧化	272
10.4.4 Katsuki 对催化剂的改进	274
10.4.5 Kharasch 型不对称氧化	275
10.4.6 Wacker 型不对称氧化环化	276
10.4.7 外消旋仲醇不对称动力学拆分	278
10.5 不对称环丙烷化反应	279
10.5.1 手性铜配合物催化不对称环丙烷化反应	280
10.5.2 手性铑配合物催化不对称环丙烷化反应	283
参考文献	286
习题	290
 第 11 章 过渡金属有机配合物催化的交叉偶联反应	291
11.1 Kumada 偶联反应	291
11.1.1 Kumada 偶联反应催化剂	291
11.1.2 Kumada 偶联反应底物	292
11.1.3 Kumada 偶联反应的选择性	292
11.1.4 Kumada 偶联反应机理	294
11.2 Suzuki 偶联反应	294
11.2.1 Suzuki 偶联反应催化剂	294
11.2.2 Suzuki 偶联反应底物	298
11.2.3 Suzuki 偶联反应的选择性	299
11.2.4 Suzuki 偶联反应机理	300
11.3 Stille 偶联反应	300
11.3.1 Stille 偶联反应催化剂	300
11.3.2 Stille 偶联反应底物	301
11.3.3 Stille 偶联反应选择性	302
11.4 Negishi 偶联反应	303

11.4.1 Negishi 偶联反应的添加剂	303
11.4.2 Negishi 偶联反应底物	304
11.4.3 Negishi 偶联反应的选择性	306
11.4.4 Negishi 偶联反应机理	306
11.5 Heck 反应	306
11.5.1 Heck 反应催化剂	307
11.5.2 Heck 反应的底物	308
11.5.3 Heck 反应的选择性	311
11.5.4 Heck 反应机理	314
11.6 Sonogashira 偶联反应	314
11.6.1 Sonogashira 偶联反应催化剂	314
11.6.2 Sonogashira 偶联反应机理	315
11.7 交叉偶联反应总结	316
11.7.1 二价过渡金属有机配合物还原方式	316
11.7.2 各种交叉偶联反应的特点及适用范围	317
11.7.3 其他偶联反应	317
参考文献	317
习题	321
第 12 章 金属有机化学与配位催化的新发展	322
12.1 两相体系中的配位催化	322
12.1.1 全氟烃/有机两相中的氢甲酰化反应	322
12.1.2 可溶性高分子催化剂	324
12.2 离子液体中的配位催化	325
12.2.1 离子液体的结构及类型	325
12.2.2 离子液体的物理性质	326
12.2.3 离子液体的化学性质	329
12.2.4 离子液体中的配位催化反应	330
12.3 超临界条件下的配位催化	335
12.3.1 超临界状态	335
12.3.2 超临界 CO ₂ 的物理特性	335
12.3.3 超临界状态下的化学热力学	338
12.3.4 超临界状态下的化学动力学	338
12.3.5 在超临界流体中合成金属有机化合物	338
12.3.6 超临界条件下的催化反应	339
12.4 酶催化概论	346

12. 4. 1 酶的组成	346
12. 4. 2 金属酶	347
12. 4. 3 金属酶的催化作用	347
12. 4. 4 酶催化的特征	351
12. 4. 5 化学修饰酶	353
12. 4. 6 酶催化工业	354
12. 4. 7 超临界流体中的酶催化反应	355
参考文献	356
习题	358
缩写字表	359

内 容 提 要

本书共分 12 章,主要介绍了金属有机化学中的基本概念、基本理论和基本知识,并且详细介绍了不同类型金属有机化合物尤其是过渡金属有机化合物的结构,性质和特征反应,以及合成这些化合物的特殊方法,技术和设备等。还重点介绍了过渡金属配位催化和当前金属有机化学的前沿内容。本书可作为应用化学、有机化学等专业的研究生及本科高年级学生教学用书,也可作为专业技术人员的参考用书。

第1章 绪 论

1.1 前言

自然界中存在着大量的无机和有机化合物,但其中的金属有机化合物很少。维生素 B₁₂ 是少数已知的天然金属有机化合物,绝大多数的金属有机化合物是人工合成的。到 20 世纪中叶,由于金属有机化合物在有机合成、配位催化等领域中的作用日益增强,激起了无机化学和有机化学家的研究热情并由这两门学科相互渗透逐渐形成了金属有机化学这一新学科。20 世纪末,由于人们对环境保护和节约资源日益关注,强烈要求化学家寻找高效率、高选择性的化学反应和方法,金属有机化学及配位催化是最有希望满足这一需求的。所以,金属有机化学及配位催化已成为化学学科中的新生长点,成为绿色化学的重要方面。

1.2 金属有机化合物定义及范围

金属有机化合物(organometallic compounds),是一类至少含有一个金属-碳(σ 或 π)键的化合物。按照这一定义,烷氧基、巯基与金属的化合物(ROM、RSM)及碳酸盐等不能称为金属有机化合物。有些化合物虽然含有金属-碳键,如 CaC_2 、 NaCN 等属于典型的无机化合物,通常也不在金属有机化学中讨论。但金属氢化物,尤其是过渡金属氢化物包括在金属有机化合物中。研究金属有机化合物的化学就是金属有机化学。

含 B—C, Si—C, P—C 等键的有机化合物,在制法、性质、结构等方面与金属有机化合物很相似,一些作者称它们为元素有机化合物或类金属有机化合物并把它们放在金属有机化学中讨论。本书只在有关章节中介绍那些重要的类金属有机化合物。

通常,在金属有机化学中都包含配位催化,作为应用化学专业教材,更应加大配位催化篇幅,其原因是:

(1) 配位催化是金属有机化学最重要的应用方向,许多配位催化中的催化剂前体就是金属有机化合物。实际上,配位催化的巨大需求是推动金属有机化学发展的动力。当然,作为催化剂前体的金属有机化合物应是配位不饱和的或分子中的配位基团较容易被底物分子置换的。

(2) 虽然,配位催化剂前体不一定是金属有机化合物而可能是一个金属配合物,但它在

催化有机化学反应时,中心金属必然与有机分子配位,形成金属有机化合物中间体。

(3) 过渡金属有机化合物的化学性质,实际上就是配位催化的基元反应。研究配位催化就是在研究过渡金属有机化合物的化学性质。

1.3 金属有机化学的发展史

第一个金属有机化合物是 1827 年,由丹麦药剂师 W. C. Zeise 在加热 PtCl_2/KCl 的乙醇溶液时得到的。现在证明这个化合物具有 $\text{K}[(\text{C}_2\text{H}_4)\text{PtCl}_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$ 结构,铂与乙烯以 π 键键合,是典型的金属有机化合物。为了纪念他,人们称这个化合物为 Zeise 盐。

第一个系统研究金属有机化学的是英国化学家 E. Frankland。1849 年 7 月 12 日,他用碘甲烷和锌反应得到了二甲基锌 $(\text{CH}_3)_2\text{Zn}$ 。这是第一个含金属-碳 σ 键的金属有机化合物。1852 年,他又用碘甲烷与汞反应合成了 CH_3HgI ; 1860 年又用同样方法合成了 $\text{B}(\text{CH}_3)_3$ 、 $\text{Sn}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$,他开创了用锌、汞有机化合物合成其他金属有机化合物及有机化合物的新领域。由金属与卤代烷反应合成金属有机化合物的方法沿用至今,成为金属有机化合物重要的通用制法之一。

Frankland 在总结实践经验的基础上提出了金属有机化合物定义和基的概念。

1852 年 C. J. Löwig 用 Pb/Na 合金与碘乙烷反应合成了 $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$,用同样的方法还合成了 $\text{Sb}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ 、 $\text{Bi}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ 。

1859 年 W. Hallwachs 用碘乙烷与金属铝反应,得到倍半乙基碘合铝 $\text{Et}_3\text{Al}_2\text{I}_3$ 。

1863 年 C. Friedel 和 J. M. Crafts 用烷基锌与 SiCl_4 反应,得到有机氯硅烷。

1866 年 J. A. Wanklyn 用 $\text{Hg}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ 与金属镁反应,得到 $\text{Mg}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$,这是合成金属有机化合物的又一通用方法。

1890 年 L. Mond 在研究 CO 对不锈钢阀门的腐蚀原因时发现,CO 能与镍反应,生成 $\text{Ni}(\text{CO})_4$ 而腐蚀阀门。 $\text{Ni}(\text{CO})_4$ 是第一个过渡金属羰基化合物。次年他又合成了 $\text{Fe}(\text{CO})_5$,这就解释了长期装 CO 的钢瓶会爆炸的原因。

19 世纪末,研究锌有机化学的学者较多,但烷基锌很活泼,在空气中易燃烧。1899 年法国里昂大学 P. Barbier 教授用碘甲烷/镁与 5-甲基-4-己烯-2-酮反应,水解后得到羰基加成产物 2,5-二甲基-4-己烯-2-醇。他的学生 V. Grignard 作为博士论文课题继续研究这一反应。1900—1901 年间在一次实验中,Grignard 将卤代烷和金属镁放入乙醚中时,发现溶液开始变浑,接着又沸腾起来,最终金属镁溶解了。分析证明,得到的是镁有机化合物,用 RMgX 表示。在 1901—1905 年的五年间,他发表了 200 余篇有关镁有机化合物及它们与有机化合物的反应方面的文章。1912 年他获得诺贝尔化学奖。Grignard 一生发表了 600 多篇论文,由于他及以后百余年来各国化学家的努力,形成了用镁有机化合物进行有机合成的巨大宝库。现在人们称镁有机化合物为格氏试剂(Grignard reagent),镁有机化合物同有机化合物的反应称为格氏反应(Grignard reaction)。

1893年 A. Werner 提出配合物八面体、平面四边形结构理论,他于 1913 年获得诺贝尔化学奖。

1901年 L. F. S Kipping 得到了 $[\text{Si}(\text{C}_6\text{H}_5)_2\text{O}]_n$ 高分子,开创了有机硅高分子新领域。

1908年 P. Ehrlich 因发明治疗梅毒的化学药物 606 而获得诺贝尔化学奖。606 是砷有机化合物 $[\text{AsC}_6\text{H}_3(\text{OH})\text{NH}_2]_2 \cdot 2\text{HCl} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。

1909年 W. J. Pope 合成了 $(\text{CH}_3)_3\text{PtI}$,这是第一个含金属-碳 σ 键的后过渡金属有机化合物。

1917年 W. Schlenk 用金属锂与烷基汞反应并分离得到烷基锂。

1919年 W. Hein 用苯基溴合镁与三氯化铬反应得到二苯铬。1955年, E. O. Fischer 证实它具有夹心面包结构。

1922年美国的 T. Midgeley 和 T. A. Boyd 发现 $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ 具有优良的汽油抗震性。1923年四乙基铅在工业上大规模生产,用于汽油抗震剂,这是第一个工业化生产的金属有机化合物。但 $\text{Pb}(\text{C}_2\text{H}_5)_4$ 有毒,大量使用含铅汽油造成了严重环境污染,现在含铅汽油已基本被淘汰。

1930年 K. Ziegler 在 Schlenk 的基础上改进了烷基锂的制法并将它用于有机合成上,发展成为几乎能与 Grignard 试剂相提并论又各有特点的一种有机合成新试剂。

以上近 100 年之中,人们主要研究的是主族金属有机化合物。

1931年 W. Hieber 首次合成出了过渡金属羰基氢化物 $\text{H}_2\text{Fe}(\text{CO})_4$ 。

1938年 Ruhr 公司的 O. Rölen 发现烯烃氢甲酰化反应;1939年 BASF 公司的 W. Reppe 开发了炔烃羰基化反应并实现了工业化,这是配位催化重要的里程碑。现在,已形成了大规模的羰基合成工业。

1943年 R. G. Rochow 用氯甲烷与元素硅直接合成 $(\text{CH}_3)_2\text{SiCl}_2$ 并实现了工业化,解决了含硅高分子原料问题。

1951年 P. L. Pauson 和 S. A. Miller 分别发现了二茂铁 $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$,这是首例茂金属化合物。次年, G. Wilkinson 等确定了它具有夹心面包式分子结构及新的化学键,激起了化学家对过渡金属有机化合物研究的热情。

1952年 H. Gilman 合成出了 $\text{LiCu}(\text{CH}_3)_2$,开创了铜有机化合物作为有机合成试剂的新领域。

到 20 世纪 50 年代,处理空气中敏感物质的技术日臻完善,加上相关学科的发展,如 X 射线结晶学、IR 和 NMR 的出现,使过渡金属有机化学逐渐成为金属有机化学的主角。金属有机化学也自然地成为一门独立的学科。

1953—1955 年间, K. Ziegler 在研究铝有机化合物时,发现 $\text{TiCl}_4/\text{Et}_3\text{Al}$ 体系能在低压下催化乙烯聚合。G. Natta 将此体系用作丙烯、二烯烃聚合的催化剂,得到等规聚合物。他们的工作开创了现代聚烯烃工业的新纪元,1963 年他们分享了诺贝尔化学奖。

G. Wittig 在 20 世纪 40 年代,希望合成五取代的氮、磷、砷有机化合物,但未获成功。1953 年 Wittig 却得到了 $\text{Ph}_3\text{P}^+-\text{CH}_2^-$,称磷叶立德。在研究它与醛、酮反应时,发现生成了

结构确定的烯烃,成为一个新的合成烯烃方法。到1960年已有百余篇论文报道磷叶立德在有机合成中的应用,并称它为 Wittig 反应。Wittig 退休后还继续工作了10年,又发表了50余篇论文。1979年,82岁的 Wittig 与 H. C. Brown 分享了诺贝尔化学奖。

其实,1937年 Heffke 在做博士论文时,也得到了 $\text{Ph}_3\text{As}=\text{CHCOPh}$,并用它与苯甲醛反应得到了 $\text{PhCH}=\text{CHCOCPh}$,这与 Wittig 反应已很相似,但他没有继续深入,错过了机会。

1955年 E. O. Fischer 报道了第一批 η^6 -芳基过渡金属有机化合物。同年,他又提出二芳铬也具有夹心面包式分子结构。

1956年 H. C. Brown 发现了烯烃的硼氢化反应,并将其用于工业上。1979年他与 Wittig 分享诺贝尔化学奖。

1958年 G. Wilke 发现镍配合物催化丁二烯的环齐聚反应并第一次通过分离鉴定反应活性物种来确定反应机理。他还发现了 $[\text{CpMo}(\text{CO})_3]_2$ 分子中存在 Mo—Mo 共价键,为过渡金属原子簇化合物的研究奠定了基础。

1959年 B. L. Shaw 发现了过渡金属有机化合物氧化加成性质。同年,J. Smidt 和 W. Hafner 合成了 $[(\eta^3-\text{C}_3\text{H}_5)\text{PdCl}]_2$,开创了 π -烯丙基过渡金属有机化合物新领域及开发了钯催化乙烯直接氧化制乙醛,也称 Wacker 法,这也是工业化了的配位催化实例之一。

1960年 M. F. Hawthorne 合成了封闭式二十面体硼烷负离子 $[\text{B}_{12}\text{H}_{12}]^{2-}$ 。同年, Nesmeyanov 用芳香族重氮盐与氯化汞合成芳香族汞有机化合物并应用在有机合成中。

1961年 D. C. Hodgkins 通过 X 射线衍射结晶分析,确定了辅酶维生素 B_{12} 的分子结构是钴卟啉,并存在 Co—C 共价键。这是自然界中存在的为数不多的金属有机化合物。该工作也表明生命科学与金属有机化学之间的关系。为此,这位英国的女科学家获得1964年诺贝尔化学奖。

1963年 L. Vaska 系统地研究了 $\text{trans}-(\text{PPh}_3)_2\text{Ir}(\text{CO})\text{Cl}$ 与分子氧的氧化加成反应,成为活化分子氧的先驱。

1964年 E. O. Fischer 发现过渡金属卡宾配合物 $(\text{CO})_5\text{W}=\text{C}(\text{OCH}_3)\text{CH}_3$,1973年他与 Wilkinson 分享了诺贝尔化学奖。

G. Wilkinson 早在20世纪50年代初就合成了许多过渡金属的茂金属配合物。他与 Fischer 分别在自己研究工作基础上提出二茂铁具有夹心面包式结构。1965年他又发现 $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$,俗称 Wilkinson 配合物。这个铑-膦配合物是高选择性的加氢催化剂,也为以后的不对称催化做了前期准备。1973年他还分离出 $(\text{CH}_3)_6\text{W}$,同年他与 Fischer 分享了诺贝尔化学奖。

1968年 Monsanto 公司的 F. E. Paulik 发现在铑配合物催化下甲醇羰基化制乙酸,这是典型的原子经济反应。1974年 Monsanto 公司用低压法和 BASF 公司用高压法分别实现了工业化,解决了过去乙酸生产对环境的污染。1976年 Halcon 公司实现了铑配合物催化下甲醇羰基化制乙酸的工业化。

1969年 A. Streitwieser 合成了 $\text{U}(\text{C}_8\text{H}_8)_2$ 。

1970年 G. Wilkinson 发现 β -H 消除反应,这是配位催化中重要的基元反应之一。

1971年 R. F. Heck 发现钯催化卤代芳烃与烯烃的偶联, 俗称 Heck 反应。同年, Monsanto 公司的 W. S. Knowles 用含手性双膦配位的铑配合物催化不对称加氢, 合成了治疗帕金森疾病用的 L-多巴(L-Dopa), 这是第一个工业化的不对称催化成功范例。2001 年 Knowles 是诺贝尔化学奖获得者之一。

1973年 E. O. Fischer 发现过渡金属卡拜化合物 $\text{I}(\text{CO})_4\text{Cr} \equiv \text{CR}$ 。

1976年 W. N. Lipscomb 提出了二电子三中心键理论, 解释了硼烷、三甲基铝的结构, 这是一种全新的化学键概念。为此, 他获得了诺贝尔化学奖。同年, M. F. Lappert 合成了 $[(\text{Me}_3\text{Si})_2\text{CH}]_2\text{Sn} = \text{Sn}[\text{CH}(\text{Me}_3\text{Si})_2]_2$, 它含金属-金属双键。

1977年 W. Keim 发明了乙烯齐聚合成直链高碳 α -烯烃的 SHOP 法, 开创了均相催化反应复相化的成功先例, 解决了均相催化剂与原料、产物难分离的缺点, 成为绿色化工的典型代表之一。

1978年 Ruhr 化学公司的 E. G. Kuntz 用水溶性的三苯基膦-间-三磺酸(TPPTS)配位的铑配合物催化丙烯氢甲酰化合成丁醛, 反应在水/有机两相中进行。这是又一个均相催化反应复相化的成功实例。

1981年 R. Hoffmann 因提出等瓣类似性概念而和 K. Fukui 分享诺贝尔化学奖。R. West 合成出了 $(\text{Mes})_2\text{Si} = \text{Si}(\text{Mes})_2$, 这是第一个稳定的含 $\text{Si} = \text{Si}$ 的有机化合物。同年, A. Suzuki 发现钯催化卤代芳烃与芳基硼酸间的交叉偶联反应, 带动了其他高选择性的交叉偶联反应发展。

1983年 H. Taube 因研究配位催化甲烷 C—H 键的活化而获得了诺贝尔化学奖。

1982—1985年间, W. Kaminsky 在研究 Ziegler-Natta 体系催化乙烯聚合时发现了 $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ 乙烯聚合催化剂, 国内称为茂金属催化剂。它是新一代聚烯烃工业催化剂。

1986年 Royori 发现有机锌化合物与羰基化合物的不对称催化加成。

1991年 W. Uhl 合成出 $[i\text{-Bu}_{12}\text{Al}_{12}]^{2-}$, 这是与硼烷类似的铝烷, 具有封闭式二十面体结构。

1996—1999年间, V. C. Gibson 和 B. L. Brookhart 同时报道了后过渡金属吡啶二亚胺配合物/MAO 烯烃聚合催化体系, 打破了后过渡金属配合物不能催化烯烃高聚合的传统观念, 开辟了烯烃高聚合催化剂的新领域。

1997年 G. M. Robinson 合成出了 $\text{Na}_2[\text{ArGaGaAr}]$ 并提出存在 $\text{Ga} \equiv \text{Ga}$ 叁键。

2001年 W. S. Knowles, K. B. Sharples 和 R. Noyori 同获诺贝尔化学奖, 以表彰他们在不对称催化加氢和氧化反应研究领域所做出的贡献, 推动了世界范围内研究不对称催化的热潮。

2005年 Y. Chauvin, R. H. Grubbs 和 R. R. Schrock 同获诺贝尔化学奖, 以表彰他们在用交互置换反应进行有机合成, 开辟合成药物、高聚物等新工业路线方面做出的卓越成就。同年, A. Sekiguchi 证实了 $\text{R}-\text{Si} \equiv \text{Si}-\text{R}$ 的叁键。

从1827年第一个金属有机化合物——Zeise 盐问世至今, 金属有机化学已有 180 年历史了, 但在化学领域中还属年青学科。这期间已有 19 位科学家获诺贝尔化学奖。从 1938 年 Ruhr 公司发明了氢甲酰化反应, 开创了以过渡金属有机配合物为基础的配位催化学科至今才 70 年, 已

有 11 位主要从事配位催化的科学家获诺贝尔化学奖。进入 21 世纪的前 6 年中就有两年、共 6 位主要从事配位催化的科学家获诺贝尔化学奖,这也说明金属有机化学的发展方向。

从发展史还可看到,金属有机化学是由无机化学和有机化学的互相交叉、渗透逐渐形成的,它们有着千丝万缕的联系。

从确定辅酶维生素 B₁₂ 的结构,可看到金属有机化学与酶学、酶催化的联系。现在普遍承认,酶催化属于配位催化。

由于人们的环保意识不断增强,产生了“绿色化学、绿色化工”的要求。配位催化因反应条件温和、选择性好而成为实现绿色化学、绿色化工的重要手段,这也促进了金属有机化学和配位催化的发展。

现在金属有机化学、配位催化已形成了一门学科,成为化学与化工中最活跃的领域之一。

1.4 金属有机化合物的命名法

金属有机化学是无机化学和有机化学互相渗透、交叉而产生的,它们的命名也是从无机化合物和有机化合物的命名法衍生出来的。1979 年国际纯化学和应用化学会议通过决议,对金属有机化合物命名作了补充规定。按此规定并结合我国的实际情况,确定金属有机化合物的命名法如下:

(1) 对于仅含有机基团和氢/金属 σ 键的金属有机化合物,将化合物中基团的英文名称按字头字母的先后次序排列在金属之前,如 $n\text{-Bu}_3\text{GeEt}$ 就叫三-正丁基乙基锗; MeBeH 称为氢甲基铍。含双金属的 Et_3GeK ,叫三-乙锗基钾。

(2) 缔合的金属有机化合物,如 $(\text{Me}_3\text{Al})_2$ 通常还是叫三甲基铝,当需要强调它的缔合性质时才称为双- μ -甲基-四甲基二铝。 μ 表示桥键, μ 后的甲基是成桥基团。

(3) 当金属有机化合物中有负离子时,如 BuSnClBr_2 ,有两种命名方式:

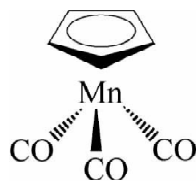
1) 有机基团仍按英文名称字头字母的顺序排序在金属前面。金属之后加一个“合”字,然后是负离子。负离子的顺序按元素符号第一个字母的顺序,即丁基锡合二溴一氯。

2) 金属有机化合物中有机的、无机的均按英文名称第一个字母的顺序排列,在金属名称之前加一个合字,即二-溴丁基氯合锡。

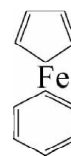
(4) π 配合物的命名法:

含 π 键配位的金属有机化合物命名时,首先要指出 π 配位的配位体中有多少碳原子与金属原子成键,用 η^n 表示。其中 n 是正整数,表示配位体与金属成键的碳原子数目。例如, $\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5$ 表示烯丙基中的三个碳原子均参与同金属以 π 键键合。 $\eta^1\text{-C}_3\text{H}_5$ 则表示烯丙基仅以一个碳原子与金属以 σ 键键合。按照上述规定,下面的金属有机化合物称为:

$\eta^5\text{-CpMn(CO)}_3$,读成三羰基-eta-5-环戊二烯基合锰。



$\eta^6 - \text{C}_6\text{H}_6 \cdot \text{Fe} \cdot \eta^4 - \text{CpH}$, 读成 eita-6-苯-eita-4-环戊二烯合铁。



1.5 金属有机化合物的分类

由于出发点不同,人们采用不同的分类方法。在无机化学中已详细阐述了元素周期律,同族元素及其无机化合物性质相似。金属有机化合物也有类似的规律,故选择按周期表分类法,将金属有机化合物分为三大类。

(1) 非过渡金属有机化合物:包括主族金属有机化合物,类金属有机化合物和 11、12 族。它们的 d 层轨道中已填满了电子,用 s、p 轨道中的电子与有机基团成键(有时 11、12 族 d 也可受激发而参加成键)。主族金属有机化合物与主族无机化合物一样遵循八隅体规则。当主族金属有机化合物金属的外层电子不足 8 个时,它们将自身缔合或与能提供电子的分子、离子配位,尽量达到八隅体。

(2) 过渡金属有机配合物:过渡金属除 s、p 轨道外,d 轨道的电子也参加成键。由于中心金属可以有不同氧化态,也就出现了同一金属有不同配位数、不同价键状态的复杂情况。配位不饱和的过渡金属有机配合物存在空轨道,为它们作为催化剂和有机合成试剂提供了条件。通常,稳定的过渡金属有机配合物外层电子应是 18 个,即遵循 18 电子规则,也称有效原子序数(EAN)规则,参阅 5.2 节。

(3) 稀土金属有机配合物:也是过渡金属有机配合物,其特点是 f 轨道电子参加成键。这类化合物研究得还不够系统。

习题

1. 判断下列化合物中哪些是金属有机化合物?

- (1) NaCN (2) Bu_2SnCl_2 (3) EtCO_2K (4) Et_3Al
(5) $\text{Co}_2(\text{CO})_8$

2. 对下列金属有机化合物命名:

- (1) Bu_3GeLi (2) Et_2AlCl (3) $^i\text{PrMgCl}$ (4) $(\text{CO})_4\text{MnPPh}_3$
(5) $\text{K}[(\text{CH}_2\text{CH}_2)\text{PtCl}_3] \cdot \text{H}_2\text{O}$ (6) $\eta^5 - \text{CpMn}(\text{CO})_3$
(7) $\eta^5 - \text{Cp}_2\text{ZrCl}_2$ (8) $\text{Co}_2(\text{CO})_8$
(9) $\text{IrCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$ (10) $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$

3. 从金属有机化学发展史的介绍中,可以得到哪些启示?

第 2 章 金属有机化学的研究方法

2.1 金属有机化合物的特性

金属有机化合物与有机化合物、无机化合物之间的主要区别是分子中存在着金属-碳键,由此产生了一系列的特性。

(1) 许多金属有机化合物化学性质活泼,一些惰性分子也可能与金属有机化合物反应。

(2) 许多金属有机化合物对空气敏感,在空气中迅速氧化甚至自燃,遇水迅速水解甚至发生爆炸,这就必须在隔绝空气的条件下处理。

(3) 许多金属有机化合物的热稳定性较差,容易发生热分解,应尽量在较低的温度下合成、使用并保存在低温冰箱中。

(4) 配位不饱和的金属有机化合物遇到有配位能力的溶剂会与之配位;配位饱和的金属有机化合物也可能与有配位能力强的溶剂发生配体交换,对在溶液中研究金属有机化合物带来不便。所以,应尽量避免使用含官能团、有配位能力的有机溶剂,而首选无配位能力的烃类。

(5) 金属有机化合物中的金属会对化合物波谱性质产生不同程度的影响。

2.2 处理空气中敏感物质的基本思想

金属有机化合物最重要的特性是对空气敏感,实验室和工业上都必须解决安全处理这类物质的技术。经过几代科学家的努力,现已总结出一套处理空气中敏感物质的有效方法——Schlenk 技术。其基本思想是将金属有机化合物置入含水、含氧量极低的高纯惰性气体气氛中进行反应,分离和鉴定。下面介绍获得高纯惰性气体的方法及处理空气中敏感物质的常用设备和技术。

2.3 高纯惰性气体系统

2.3.1 惰性气体的种类^[1]

这里所指的惰性气体是氮、氩和氦。在一般情况下首选高纯氮,它不仅廉价、易得,而且相对密度和空气差不多,在高纯氮气氛中准确称量物质时无需校正。

然而,在室温下氮就能与锂反应;有些过渡金属有机化合物也可以与氮配位甚至反应。此时,不得不用氩,只有在氩气也难胜任时才会用氦,因为它比氩更稀少、更昂贵。

目前,在一些城市,已有高纯氩气和氮气出售;获得高纯惰性气体的成套精制设备及手套箱也有出售,只是价格昂贵。经常大量使用高纯惰性气体的国内外实验室,都根据自己的需要建设高纯惰性气体精制系统,这不仅更经济,而且质量也有保证。不过,当遇到微量氮也对反应有影响的极端情况时,就必须在纯化氩、氦的系统中再增加脱氮装置。

2.3.2 惰性气体脱氧

原则上,只要能与氧迅速反应并使氧固定在表面上的物质都可用来脱氧。含零价或低价过渡金属的负载型多相催化剂是目前常用的脱氧剂,这些催化剂非常活泼,可与惰性气体中的氧迅速反应形成金属氧化物而被固定,残留氧含量在 10^{-6} 甚至 10^{-9} 级,如表 2-1 所示。

表 2-1 常用脱氧剂

脱 氧 剂	使 用 条 件
负载在硅胶上的 MnO	室温下脱氧, 120°C 用 H_2 还原再生
载在硅胶上的 Cr^{3+}	室温下脱氧稍差, 500°C 下用 H_2 还原再生
负载铜(BTS 催化剂)	$180\sim 200^\circ\text{C}$ 脱氮中氧, 150°C 用 H_2 还原再生
银分子筛(X 型)	室温下脱氧, 100°C 以下用 H_2 还原再生

负载氧化锰的多相催化剂是常用的脱氧剂,它在室温下就能与氧反应生成 Mn_3O_4 , 提高温度,效率更高。如 150°C , $2\,000\text{ h}^{-1}$ 空速氧残留量为 10^{-12} L/L 。

负载铜或线状氧化铜还原成铜后也能将惰性气体中的氧含量降至 10^{-6} 级,虽脱氧深度不如氧化锰,但铜的价格便宜,线状氧化铜的脱氧容量较大,作为前级使用,可达到处理量大、氧残留量低的效果。

银分子筛脱氧效果很好,只是较昂贵,不常使用。

用上述脱氧剂处理惰性气体时,其效果与使用条件关系很大。首先,是惰性气体流过脱氧剂床层的空速,它对脱氧效果的影响如图 2-1 所示。

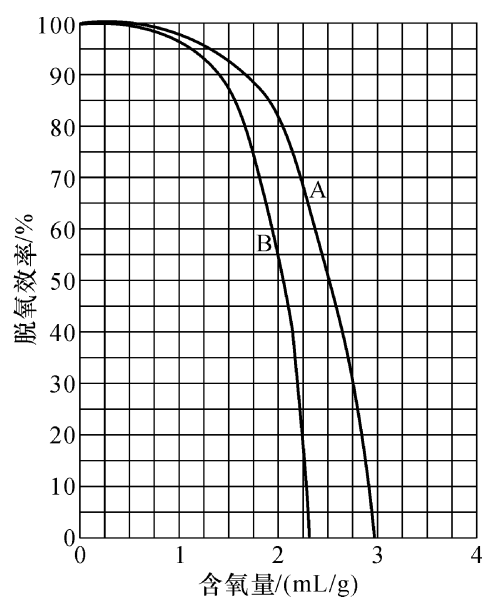


图 2-1 空速与脱氧效率关系

A—3 000 h⁻¹; B—6 000 h⁻¹

从图 2-1 可见,提高空速脱氧效率下降;其次,空速不变,脱氧剂消耗过多,即催化剂活性组分减少,也等于提高了空速,脱氧效率也会下降。所以,确定设备的最佳空速、及时再生催化剂是正确使用脱氧塔的关键。

脱氧剂在使用前必须用氢气还原活化,还原时要特别注意氢气的空速,避免通氢过快,局部温度过高,烧毁脱氧剂表面而失效,再生时也有同样的问题。为避免活化或再生时烧毁脱氧剂表面,可在脱氧塔前装惰性气体、氢气流量计各一支,塔后也装一支氢气流量计(也可用三支鼓泡器代替)。活化或再生时先通惰性气体,然后逐渐提高氢气比例直至纯氢,这样反应比较缓和。在纯氢还原时,可从进、出脱氧塔的氢气流量之差判断反应状况。当塔后无氢气甚至倒吸,说明反应太剧烈,应立即通惰性气体稀释氢,并防止倒吸造成氢、氧混合而爆炸。当塔前、塔后氢气流量计读数相同时,表明反应

结束,抽除水后,停止加热,切换成惰性气体,冷却、密封。

2.3.3 惰性气体脱水

原则上,能吸附水或能与水反应并将水保存在表面上的物质均可用作脱水剂。通过吸附脱水的干燥剂使用、再生都较方便。目前常用的吸附水干燥剂如表 2-2 所示。

表 2-2 常用吸附水干燥剂

干燥剂	平衡蒸气压(25℃)/Pa	特点
分子筛 3~5Å ^①	1×10^{-1}	容量大,真空 350℃再生
γ - Al_2O_3	1×10^{-1}	容量大,真空 400℃再生
SiO_2	3×10^{-1}	容量大,120℃再生

与水反应而脱水的干燥剂不易再生,不宜作为固定设备的干燥剂,但用于临时的移动装置还是方便的,如表 2-3 所示。

表 2-3 常用与水反应的干燥剂

干燥剂	平衡蒸气压(25℃)/Pa	特点
P_2O_5	3×10^{-3}	酸性,表面易结膜
$\text{Mg}(\text{ClO}_4)_2$	7×10^{-2}	氧化性,容量大,可在 250℃再生

① $1\text{Å} = 10^{-10}\text{ m}$ 。

续 表

干燥剂	平衡蒸气压(25℃)/Pa	特点
BaO	1×10^{-1}	碱性, 容量小
KOH	3×10^{-1}	碱性, 容量小
CaO	4×10^{-1}	碱性, 容量有限, 遇 CO ₂ 容量更小

除干燥剂本身的性质外,脱水效果也与使用条件有很大关系,图 2-2 给出了一些干燥剂上水的平衡蒸气压与吸水容量的关系。目前,最常用的脱水剂是分子筛,从 G 的曲线可见,当 4Å 分子筛吸附了自身质量 16%的水后,惰性气体中残留水量在 10^{-5} g/g 以下,超过此界限则效率迅速下降。为保持最佳脱水状况,应该及时再生。分子筛的再生性能很好,在真空、350℃ 条件下可再生 2 000 次,吸附量仅下降 30%左右。

分子筛通过物理吸附而脱水。所以,脱水温度对吸附量有直接影响,图 2-3 是 5Å 分子筛吸附水蒸气的等温线。

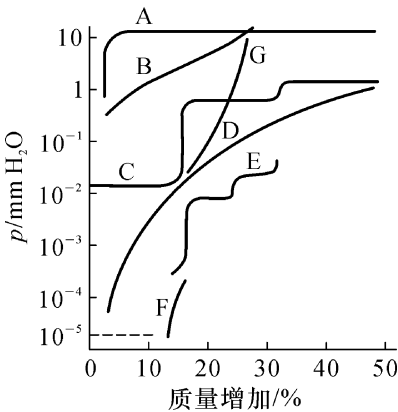


图 2-2 常用干燥剂上水的平衡蒸气压与吸水容量的关系(25℃)

A—大孔硅胶;B—细孔硅胶;C—CaCl₂;D—H₂SO₄;
E—Mg(ClO₄)₂;F—P₂O₅;G—4Å 分子筛

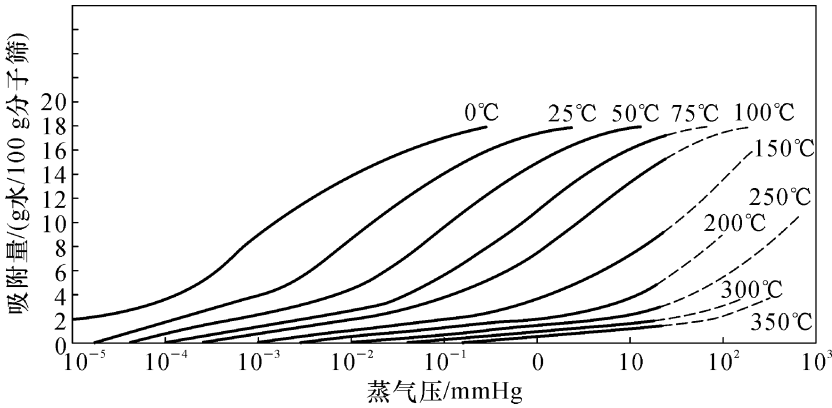


图 2-3 5Å 分子筛吸附水蒸气的等温线

图 2-3 说明,在 350℃ 时 5Å 分子筛几乎不能吸附水,故再生温度不应低于此界限。再生时抽真空不仅可加速脱水,而且可避免分子筛在高温下长时间与水蒸气接触而降低强度。

2.3.4 惰性气体脱氮

氮、氩、氦都是从液化空气中分离出来的,在氩、氦气中会含有少量氮。当不能使用氮气做保护气体而需用氩、氦时,氮也就变成有害杂质了,必须脱除。

氮在高温下能与金属反应,可用此法除去氩、氦气体中微量氮。下面是可选用的金属,

括号内是脱氮温度:Ba(400℃), Ca(650℃), Mg/Ca=9(500℃), La(800℃), Mg(640℃), Th(800℃), Zr(1 000℃)。

2.3.5 高纯惰性气体系统装置^[2]

脱氧剂和脱水剂都可装在外有加热设施的玻璃或钢制的固定床脱氧、脱水塔中使用。玻璃柱的造价低、安装比较简单,但只能在常压下运行,高纯惰性气体不便长距离输送,使用前的准备时间长。钢制系统的一次投资大,但可在 0.3~0.5 MPa 下运行,脱氧、脱水的效率高,可长距离输送到各间实验室使用。停止使用时只要充惰性气体到 0.5 MPa 左右,第二天无需准备就可直接使用。

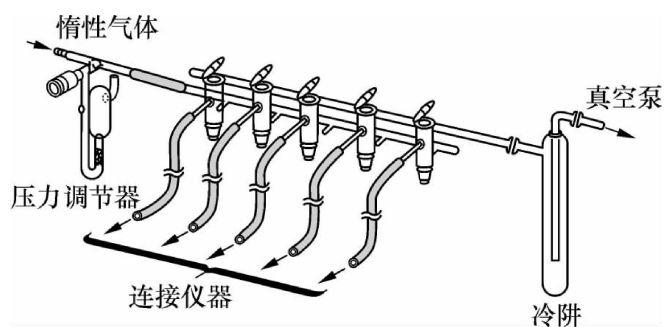


图 2-4 双排管式玻璃分配管

多数的实验室采用玻璃分配管将高纯惰性气体分成多个终端使用。因为分配管是要在真空下操作的,微小的泄漏都会降低高纯惰性气体质量。用高频火花检漏器很容易准确地找到玻璃分配管上的微小漏点,也很容易用熔封法消除漏点。玻璃分配管主要有两种形式,图 2-4 是双排管式玻璃分配管。

双排管式玻璃分配管是在两根粗管间用一组(通常 4~5 个)双路单通活塞连接,后面那根管与真空系统和真空计相连。为保护真空泵,系统与泵之间加一个冷阱或吸附系统。前面那根管与高纯惰性气体系统连接,活塞上装有厚壁橡胶管,用它与仪器、设备连接。双排管式玻璃分配管的优点是每一根橡胶管都是独立的,一根橡胶管所连设备在抽真空时,另一根可以同时充高纯惰性气体,这对做金属有机化合物合成非常的方便,但要求真空泵有较高的抽气速率,否则真空度波动较大影响效果。它的缺点是结构较复杂,制造成本高、容易破碎。

另一种是单管式玻璃分配管,如图 2-5 所示。它是在一根粗玻璃管的一端接上一个 L-芯双路单通活塞,一支管接高纯惰性气体,另一支管接真空系统,转动活塞可切换成真空、充气。通常,也在管上接 4 个二通活塞和厚壁橡胶管。

单管式玻璃分配管的结构简单、制造容易、便宜。但是,4 根管只能同时抽真空或通高纯惰性气体,对主要从事配位催化研究的实验室比较适用。

处理空气中敏感物质的仪器、设备先要抽除空气(为加速清除吸附在设备内壁上的氧和水,可在抽真空的同时烘烤设备),然后才充入高纯惰性气体。通常,反复三次就可达到要求。

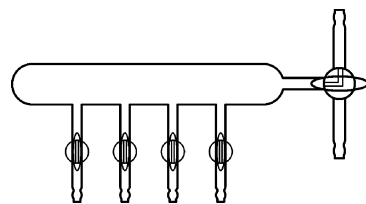


图 2-5 单管式玻璃分配管

2.4 处理空气中敏感物质的玻璃仪器及操作技术

原则上,普通玻璃仪器增加高纯惰性气体导入口和带液封的出口就可以用来处理对空气敏感的物质。

2.4.1 高纯惰性气体导入口

最简便的高纯惰性气体导入口是在 BZ19 磨口上接一个三路两通活塞,如图 2-6 所示。如在活塞右边通入高纯惰性气体,则可将活塞芯中空气吹出,避免这点空气对高纯惰性气体污染。各种不同型式的三路两通活塞都可以实现这一目的,如图 2-6(a) T-芯三路两通活塞、图 2-6(b) L-芯三路两通活塞等。

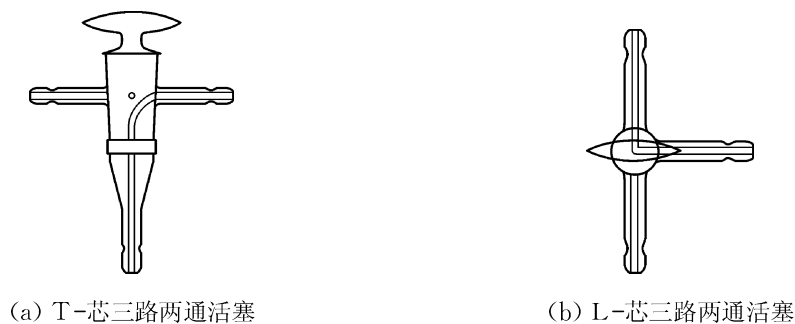


图 2-6 三路两通活塞示意图

国外实验室多用 T-芯三路两通活塞。L-芯三路两通活塞制造简单(只要在制造活塞芯时钻成 L 型即可),几何尺寸小,使用方便,价格便宜,国内实验室常用。

2.4.2 获取脱氧、脱水的有机溶剂

由于金属有机化合物的特性,在合成和使用它们时所用溶剂必须进行严格脱氧、脱水处理。在有机化学实验中,有机溶剂也有需严格脱水的,但并不强调脱氧。所以,这里介绍有机溶剂同时脱氧、脱水的方法。

各种形式的仪器都可实现此目的。分馏塔无疑是最好的,但操作复杂、一次投资大,只有在回收溶剂或溶剂纯度不高时使用。在处理市售纯溶剂时,可用如图 2-7 所示的装置,也可以按此原理,用分水器改制而成。

用于金属有机化学实验的溶剂,水含量应小于 10^{-5} g/g。常用的脱水剂是分子筛、金属钠、NaOH、 P_2O_5 、 CaH_2 等,视溶剂性质而定。对水含量较高的溶剂应先用普通干燥剂预干燥。

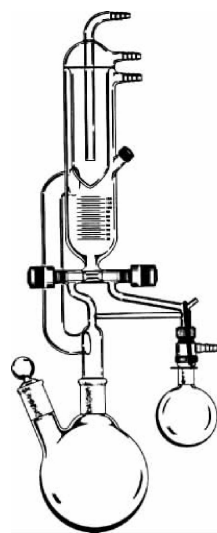


图 2-7 脱除有机溶剂中氧和水的仪器

分子筛适用面广,使用方便还可再生。它通过吸附而脱水。为达到吸附平衡而获得最佳效果,分次加入分子筛和延长浸泡时间都是有益的。

烃类溶剂常用金属钠,它可同时脱除溶剂中的水和氧。为提高效率可将金属钠压成丝或制成钠沙使用,用二苯甲酮作指示剂。当溶剂颜色变蓝,说明含水量已在 10^{-5} g/g 以下。

有机碱可用 NaOH 或金属钠,有机酸可用 P_2O_5 。分次加入干燥剂,可提高干燥效率。 CaH_2 的脱水能力很强(水的平衡蒸气压可达 1.33×10^{-3})还可除去溶剂中的氧化性杂质,如过氧化物,但它具有强碱性并有一定还原能力,要慎用。

脱除溶剂中氧的主要方法是让溶剂在高纯惰性气体气氛中回流。高纯惰性气体应从烧瓶进入,从冷凝器顶排出,气流速度要缓慢,过快会降低冷凝效率,带走溶剂。通常,溶剂中的溶解氧量并不多,溶剂在气化时溶解氧也进入气相。当溶剂蒸气在高纯惰性气体气氛中冷凝时溶解的气体主要就是惰性气体了。那些没有进入液相的氧被惰性气体经液封(鼓泡器)带出。如此反复,溶剂中氧会不断减少,直至 10^{-5} g/g 以下。如使用反应性干燥剂,则脱氧、脱水可同时进行。

溶剂量太少就不便使用上述方法脱氧了。可以长时间地将高纯惰性气体直接通入溶剂中,也能达到高纯惰性气体置换溶剂中的溶解氧的目的。为提高效率、减少带走溶剂的量,高纯惰性气体通入速度不宜过快并用高速电磁搅拌分散气体。如溶剂沸点较低,应适当冷却。

脱除溶剂中水和氧的手段是重要的,但保存溶剂的设备绝不可忽视。用磨口玻璃仪器保存已精制溶剂的时间不能长,磨口难免会渗漏,经严格脱水、脱氧后的溶剂有很强的吸水、吸氧能力,特别是对水溶解度较大的溶剂。如实验室要经常大量使用某种溶剂,可用钢制容器,在 0.5 MPa 高纯惰性气体之下保存。

2.4.3 高纯惰性气体气氛中进行反应的仪器

图 2-8 是在高纯惰性气体气氛中进行反应的仪器。为了除去仪器内的空气和吸附水,可先将它抽真空并同时烘烤,置换成高纯惰性气体,如此反复三次。在高纯惰性气体保护下可向仪器中加料和进行反应。反应过程中要保持鼓泡器中有缓慢气体流出。为节约高纯惰性气体,需长时间进行反应,而反应中又不生成气体时,可在开始反应后在出口处换上一

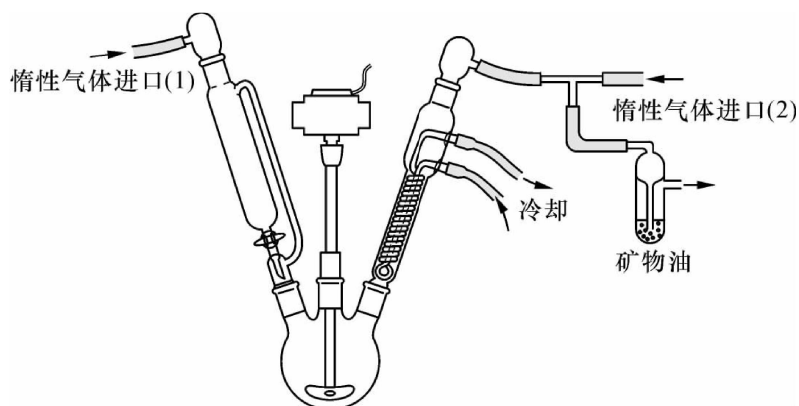


图 2-8 高纯惰性气体气氛中进行反应的仪器

个用高纯惰性气体置换过的气球,它既可隔绝空气进入仪器,又可调节仪器内部的压力,不至于因系统密闭造成爆炸。

小量或半微量反应就大可不必像图 2-8 那样复杂,可用电磁搅拌代替电动搅拌及使用注射器进样等。

如果产物也对空气敏感,反应后应用高纯惰性气体将反应混合物转移到 Schlenk 瓶中,具体操作参阅 2.4.4 节。

2.4.4 转移对空气敏感的液体

实验室常用两种方法转移对空气敏感的液体。

(1) 少量液体可以用医用注射器转移,如图 2-9(a)所示。最好把洗净的注射器放在干燥器中,使用之前用高纯惰性气体置换注射器中的空气至少三次。用注射器转移对空气高度敏感的液体时,针尖需插入一块硅橡胶中,注射器尾部涂上一层硅脂可提高针管密封性能并可较长时间进行如称量等的操作;也可在注射器尾部固定一个气球或塑料袋,从针头处置换,在吸取液体时从尾部漏进去的也是高纯惰性气体。注射器上有刻度,可计量转移物质的量。但需精确计量时,需将移液管接在注射器上使用。

(2) 转移较大量的液体,可用导管(双针头)法。其原理是将已用高纯惰性气体置换过的导管一头插入存有液体容器的液面下,另一端插入待装液体的容器中,用高纯惰性气体将液体压出,如图 2-9(b)所示。如将接受液体的瓶子抬高一点,把导管口放在希望的位置,当完成操作,输出瓶泄压时,由于虹吸作用,多压出的液体会自动从接受瓶返回,原理同自动滴定管,也可控制转移液体的量。

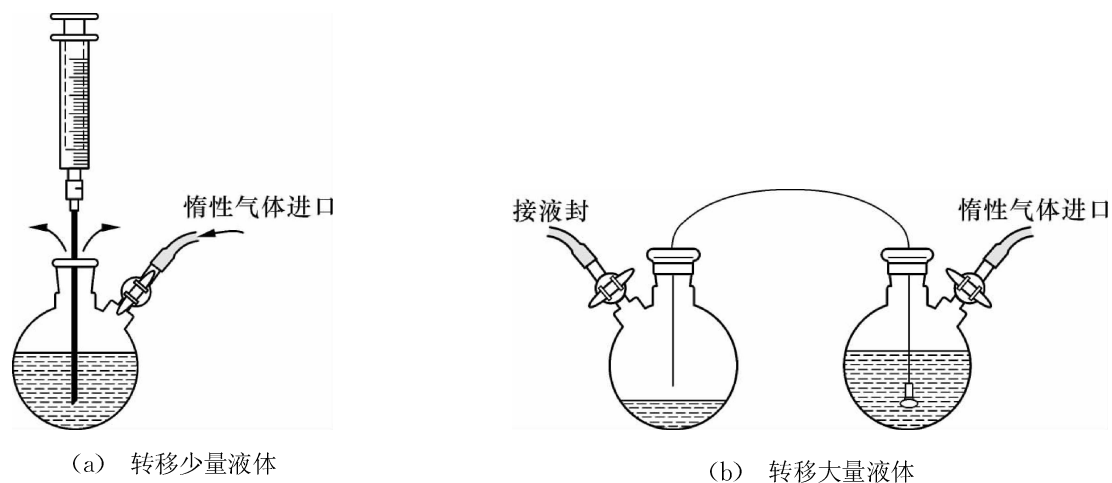


图 2-9 转移液体

2.4.5 转移对空气敏感的固体

1. 手套箱

手套箱是处理空气中敏感物质的典型设备,如图 2-10 所示。箱内用高纯惰性气体置

换, 操作者带上箱上的手套处理箱内的对空气敏感物质。但手套箱价格昂贵, 运转费用也高, 现在已有简单而有效的办法完成过去需在手套箱中进行的工作。所以, 只在有特殊需要的实验室才配备它。

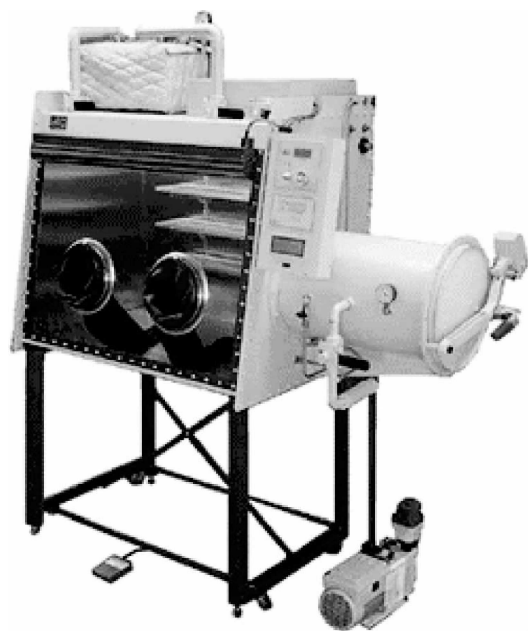


图 2-10 手套箱

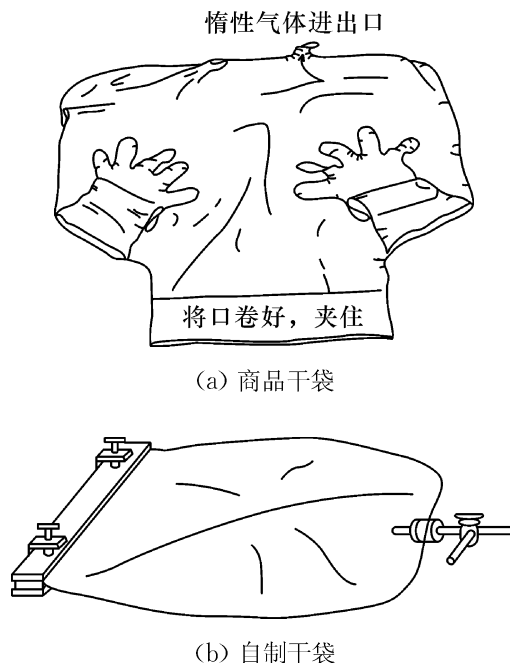


图 2-11 干袋

2. 干袋

干袋已在许多实验室使用, 是一种经济实用、操作简单、大小随意, 可替代手套箱但又无需固定位置的装备。它是一个底部有高纯惰性气体进、出口的大聚乙烯口袋, 袋口夹住或扎住。作为商品出售的, 袋上还有两只手套。其实, 用没有手套的普通的大聚乙烯口袋既便宜又方便, 如图 2-11 所示。

待处理的固体物、仪器、设备先置于袋中, 充入高纯惰性气体, 排空反复至少 5 次后, 袋中就成为高纯惰性气体气氛了, 人可在袋子外面进行操作。但是聚乙烯膜有半透性, 袋外的空气也会慢慢渗入袋中, 应连续地通入高纯惰性气体并保持袋内正压, 减少空气渗入。

3. 裤形管和羊角瓶

图 2-12 中两个 Schlenk 瓶上面连接部分称为裤形管, 在高纯惰性气体保护下可用药勺

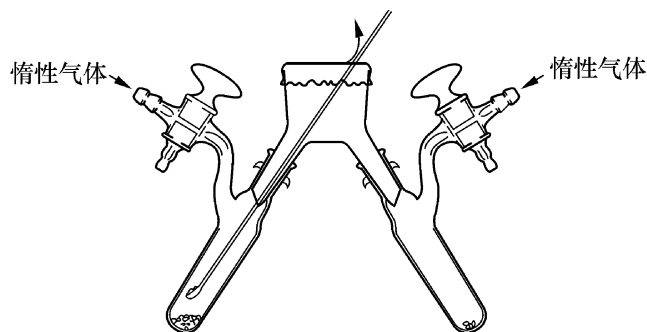


图 2-12 Schlenk 瓶与裤形管

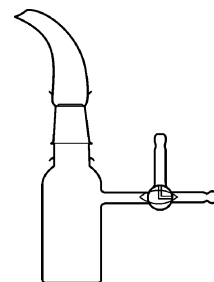


图 2-13 羊角瓶

将少量固体物质从一个 Schlenk 瓶转移另一个 Schlenk 瓶中。用一支接引管装在存有固体物质的 Schlenk 瓶口上就成了羊角瓶,如图 2-13 所示,在高纯惰性气体保护下将接引管口插入另一个 Schlenk 瓶中就可直接倒入,这是转移大量固体物质更简单的方法。

2.4.6 过滤

过滤大量对空气敏感的物质时,可用高纯惰性气体置换过的砂芯漏斗,用 2.4.4 节或用羊角瓶的方法将含对空气敏感物质的混合物转移到漏斗中,用高纯惰性气体压滤。有各种形式的砂芯漏斗,图 2-14(a)是一种保温过滤砂芯漏斗,滤液、滤饼都不会接触空气。宁可选用较粗的砂芯,如 G2 或 G3 漏斗过滤,以免空气敏感物堵塞在砂芯中,清洗时会出现麻烦。如沉淀物较细,也可采用离心分离法,但要注意到隔绝空气。

在做小量、半微量实验时,需过滤的量很小,可用图 2-14(b)所示的过滤管,它是将过滤膜固定在聚乙烯管或玻璃管上,插入需过滤的瓶中,用高纯惰性气体压滤。现在有商品过滤膜出售,它可装在针管上使用。

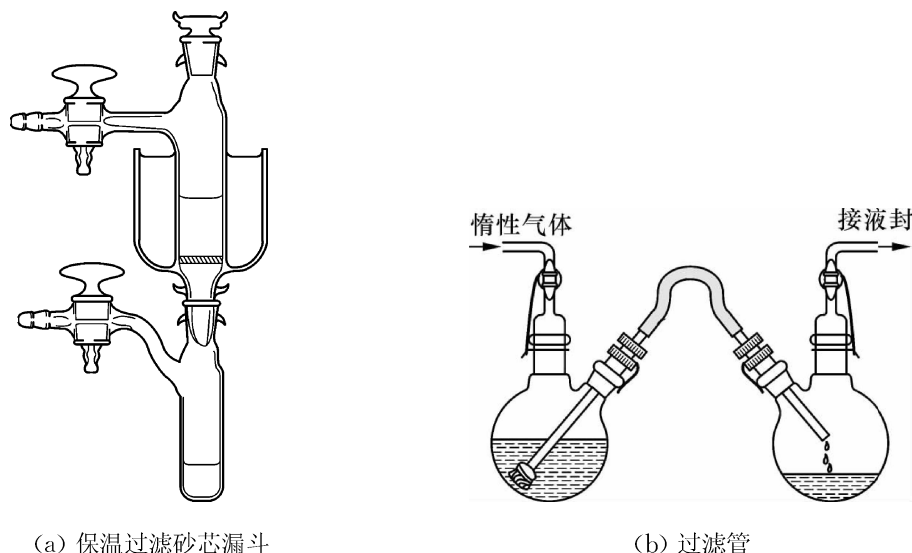


图 2-14 敏感物质过滤仪器

2.4.7 Schlenk 型玻璃贮存仪器

根据不同使用目的可制成各种样式的 Schlenk 瓶。长期贮存或对空气特别敏感的物质可用图 2-15(a)的 Schlenk 管,它是带有两个支管的玻璃瓶,管口熔封后保存。这种方法是可靠的,但要求使用者有良好的玻璃加工技能。

短期贮存或对空气不特别敏感的物质可用图 2-15(b)所示的 Schlenk 瓶,它可用磨口或螺旋盖,使用方便,但磨口、螺旋盖、活塞都难免漏气。

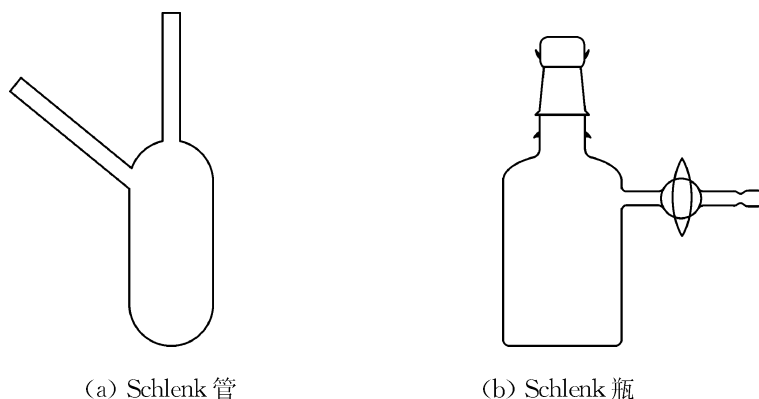


图 2-15 Schlenk 玻璃仪器

2.5 金属有机化合物的分析与鉴定^[3,4]

无机、有机化合物的分析鉴定方法比较成熟,其方法、仪器都可以用来分析鉴定金属有机化合物,文献资料也可参考。主要问题是许多金属有机化合物对空气敏感,分析鉴定工作必须在隔绝空气的条件下才能完成。另外,化合物中含有金属也会对分析方法和谱峰位置产生一定影响。

2.5.1 熔点测定

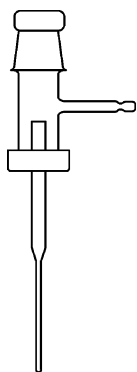


图 2-16 测定金属有机化合物熔点装置

市售的熔点测定仪在空气中操作,不适合测定金属有机化合物的熔点。将经典的测熔点毛细管进行适当改进并确定合理的装样品方法,就可用于测定对空气敏感的金属有机化合物熔点。图 2-16 是用于测定金属有机化合物熔点的毛细管及装样品装置。

将滴管底熔封就制成了测熔点用的毛细管,可自行拉制。测熔点时,将它插入装样器中,拧紧螺旋盖。经抽空、用高纯惰性气体置换三次后,用 2.4.5 节叙述的方法将样品转移至毛细管中,手指轻弹毛细管使样品堆实。在高纯惰性气体保护下将毛细管口塞住,取下熔点管,按经典方法进行熔点测定。也可将上述装置放入双浴式熔点测定器中,在高纯惰性气体流下测熔点。

该方法也可用于装核磁共振样品管。

2.5.2 红外光谱(IR)

红外光谱可用来研究金属有机化合物中配体的官能团及其配位状况,它是研究金属有

机化合物结构的有效手段之一。金属有机化合物与有机化合物的红外和拉曼光谱测试方法及谱图解析都相似,现有的文献资料均可参考。主要的是许多金属有机化合物对空气敏感,必须采用 Schlenk 技术制备样品。

2.5.2.1 制备对空气敏感样品

对空气不十分敏感的固体金属有机化合物,也可以用 KBr 压片制成样品。裤形管的两腿上配好 Schlenk 瓶,抽空、置换三次后,一个腿上换上存有固体样品的 Schlenk 瓶,另一个腿上换上存有经严格脱水 KBr 的 Schlenk 瓶,用 2.4.5.3 节的方法将 KBr 加入样品中,搅匀。取下装 KBr 的 Schlenk 瓶,将带着样品的裤形管移到压片保护罩上,如图 2-17 所示。将样品加入模具中,移走裤形管,在高纯惰性气体流下压片,取出压好的样品立即进行红外测量。

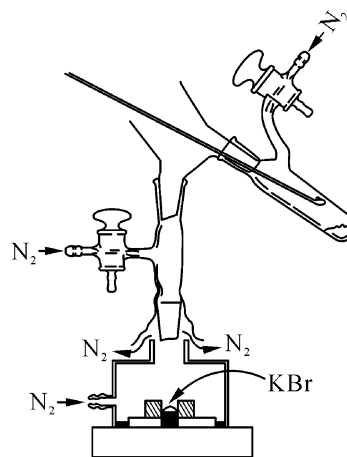


图 2-17 IR 样品制备仪

对空气高度敏感的固体金属有机化合物,可将一块聚乙烯膜、样品、KBr 和压片机都置入大干袋中,在那里进行混合样品并将一定量的样品转移到聚乙烯膜上包好后压片。聚乙烯只存在碳-碳、碳-氢单键及少量碳-碳双键,它覆盖样品中官能团的红外吸收可能性不大。最好先将要使用的聚乙烯膜做个空白试验,避免谱峰重叠。

对空气不十分敏感的液体金属有机化合物或溶液,可先将液体样品的红外池用高纯惰性气体吹扫后,按 2.4.4 节所述方法,用注射器将样品加入池中,立即进行红外测量。

对空气高度敏感的液体金属有机化合物或溶液,可将两块盐片、一支注射器及一条聚乙烯膜放在干袋中,按 2.4.4 节所述方法置换成高纯惰性气体气氛,用注射器取少量样品滴在盐片上,盖上另一盐片并用聚乙烯膜将边封好,立即进行红外测量。

2.5.2.2 金属有机化合物的 IR 吸收

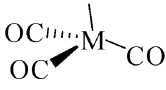
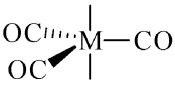
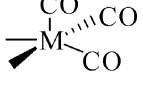
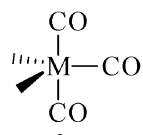
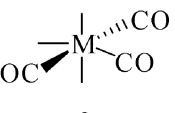
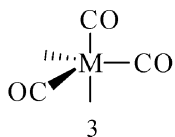
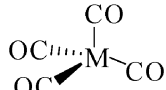
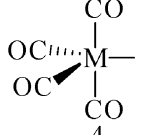
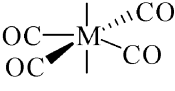
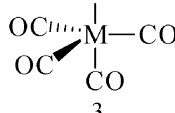
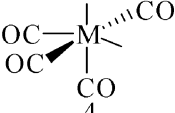
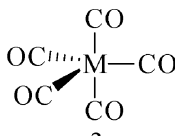
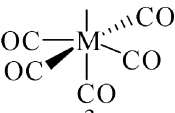
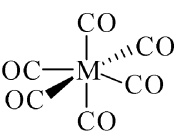
金属有机化合物的 IR 吸收峰的个数与分子的对称性有关,现用羰基金属为例。M—CO 羰基的伸缩振动在 IR 谱上只有一个单峰。OC—M—CO 中的两个羰基和金属可以成一直线,也可以成三角形。成直线型时,只有羰基成不对称振动才能在 IR 谱图上出现谱峰,两个羰基对称振动并不改变分子的偶极矩,IR 谱图上没有表现。如分子成三角形,对称和不对称振动都会改变分子的偶极矩,在 IR 谱图上都有谱峰。所以,从谱峰数可以推测分子的结构。

含有更多羰基的金属有机化合物情况比较复杂,要用基团理论才能知道它的波谱数量^[5]。表 2-4 列出最多含六个羰基的金属有机化合物的羰基伸缩振动的 IR 吸收峰数,一般已够用了。

有时,实际观察到的谱峰数要比表 2-4 预计的少,这是由于谱峰间的重叠或峰强度太

弱而至。例如 $\text{M}(\text{CO})_4$ 是完全对称的四面体, $\text{M}(\text{CO})_6$ 是完全对称的八面体, 它们的谱峰位置相同, 只能有一个 IR 吸收峰。

表 2-4 羰基金属中羰基的伸缩振动吸收峰数

羰基数	羰基金属化合物结构及 IR 吸收峰数		
3			
			
			
4			
			
5			
6			

2.5.2.3 金属有机化合物的 IR 吸收峰位置

从谱峰的位置可以看出过渡金属羰基配合物羰基的配位情况, 如 $[\text{V}(\text{CO})_6]^-$ 、 $\text{Cr}(\text{CO})_6$ 、 $[\text{Mn}(\text{CO})_6]^+$ 三个羰基金属有机化合物的 EAN(参阅 5.2 节)相同, 但中心金属

的价态不同,负电荷增加则电子通过 π 反馈键从金属流向配位体,C—O 键能降低(参阅 3.3.3.2 节),影响到这个键的 IR 谱峰位置。羰基在不同配位状况下键能下降的次序如下:端位羰基>成桥羰基>三重成桥羰基(参阅 6.3.2 节)。

金属有机化合物中羰基的 IR 谱峰位置还受其他配位体的影响,特别是对位的配体(参阅 5.4.1.1 节)。下面是三个钼有机化合物,它们的配位状况相同,由于膦配体的变化,羰基的 IR 谱峰位置也随之而变化,如表 2-5 所示。

表 2-5 对位配体对羰基 IR 谱峰位置影响

序号	钼有机化合物	$\nu(\text{CO})/\text{cm}^{-1}$
1	$\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{PF}_3)_3$	2 704, 2 026
2	$\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{PCl}_3)_3$	2 041, 1 989
3	$\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_3$	1 937, 1 841

在这三个钼有机配合物中,从上到下膦配体的 σ -给予能力增强, π -接受能力减小。 $\text{Mo}(\text{CO})_3(\text{PPh}_3)_3$ 中的钼电子云相对密度最高,它将电子反馈到羰基反键 π^* 轨道的能力最强,也就是 C—O 键最弱,伸缩振动的频率最低(红移)。这一规律也可用到其他配体上。

Tolman^[6]选择了平面四边形的 $\text{Ni}(\text{CO})_3\text{L}$ 作为研究模型,研究处在羰基对(反)位的叔膦对羰基 IR 伸缩振动频率的影响,由此建立了配体通过电子效应影响过渡金属有机配合物中反位羰基的定量关系(参阅 5.4.1.2 节)。

在金属有机化合物中,配体中的化学键、官能基团的 IR 谱峰与在有机化合物中有一些差别。表 2-6 列出了金属有机化合物中配体上的化学键、官能团的特征 IR 吸收谱峰参考范围。

表 2-6 金属有机化合物中配体特征 IR 吸收峰范围

化学键	C—H	(C—H) _{asym}	M—H	端位 CO	桥位 CO	(CH ₃) _{sym}	(CH ₃) _{asym}	$\rho(\text{CH}_3)$	M—C
ν/cm^{-1}	2 750~ 2 950	2 810~ 3 050	1 800~ 2 000	1 850~ 2 125	1 750~ 1 850	1 100~ 1 350	1 300~ 1 475	650~ 975	400~ 600

烯烃与金属配位后,碳-碳双键的伸缩振动红移,如未配位的环辛二烯双键伸缩振动是 $1\,658\text{ cm}^{-1}$,在配合物 $(\text{COD})\text{PdCl}_2$ 中是 $1\,534\text{ cm}^{-1}$, $1\,511\text{ cm}^{-1}$,在 $(\text{COD})\text{PtCl}_2$ 中是 $1\,496\text{ cm}^{-1}$,在 $(\text{COD})\text{RhCl}_2$ 中是 $1\,475\text{ cm}^{-1}$ 。

金属有机化合物在激光照射下常发生分解,所以拉曼光谱用得不多,但不排除稳定性好的金属有机化合物使用这个工具。

2.5.2.4 高压红外光谱

高压红外光谱仪可在不同温度、压力下,原位、连续地对反应过程进行测量,成为研究配位催化反应的有力工具。高压红外光谱仪的关键是设计一个高压红外光谱池,它必须耐压和耐溶液腐蚀。常用的高压红外光谱池有透射池和反射池,如图 2-18 所示。

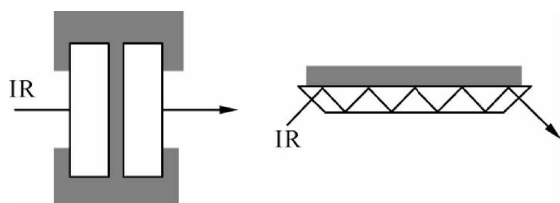


图 2-18 透射池和反射池原理

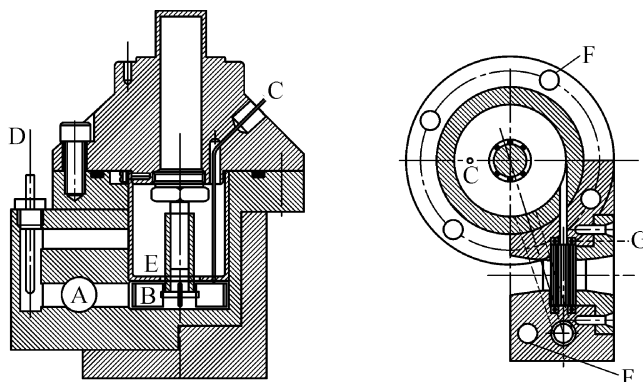


图 2-19 Amsterdam 流动池(正视和上视图)

A—透射窗;B—涡轮式搅拌桨;C—加料口;D—热电偶;
E—上下隔板(开孔);F—电热器;G—O型环

1. 高压红外透射池

高压红外透射池必须使用高强度的红外光透射窗,此窗通常由 CaF_2 或 ZnS 制成。样品夹在中间,红外光束通过样品而出现吸收。已有许多成功的高压红外光谱透射池设计,图 2-19 就是其中之一,称为 Amsterdam 流动池^[7]。它将一个高压釜与红外光透射窗结合在一起,用涡轮搅拌产生的压力使反应溶液从釜底经过红外光透射窗又流回到釜的上层。高压釜体积 50 ml,循环液体的体积是 0.35 ml,流速在 1.4~7.7 ml/s,透射窗的间隙 0.4 mm。将这个池子与 FT-IR 扫描仪组合,即成高压红外光谱仪。

2. 高压红外反射池

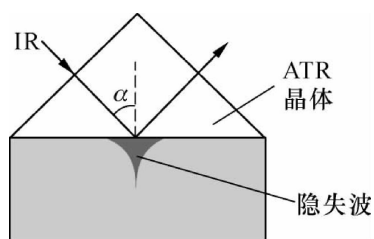


图 2-20 衰减全反射(ATR)原理图

反射池是利用红外光束直接照射到与样品溶液密切接触的红外传导晶体上,红外光束在晶体内表面上做多次全反射。每次反射的红外光束都会因折射进入样品内一个很短距离(微米级),产生隐失波。样品吸收了其中某些频率的红外光,从隐失波衰减的能量就可得到红外吸收的信息。隐失波衰减随离开晶体界面,成指数级衰减,如图 2-20 所示。

通常,使用反射指数较高的硅、硒化锌晶体作为红外传导晶体,典型的内反射(CIR)高压红外池,如图 2-21^[8]所示。

硅晶体通过高压釜上的孔插入,用聚四氟乙烯密封,红外光束直接照射到晶体的圆锥形的一端。当光束通过晶体时,按锯齿形做多次内反射并与反应液有多次接触。因为晶体是浸泡在反应液中的,故可进行连续原位红外测量。

另一种设计是晶体装在高压釜底上,红外光束也从底下进、出,如图 2-22^[9]所示。

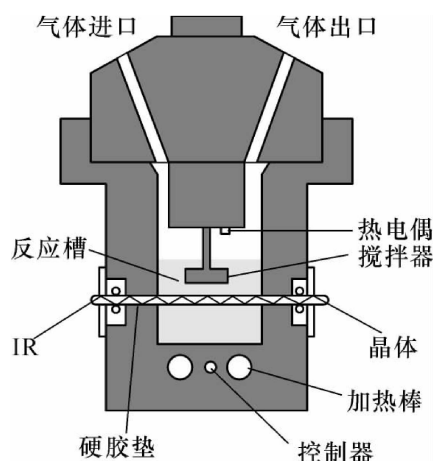


图 2-21 CIR 高压红外池

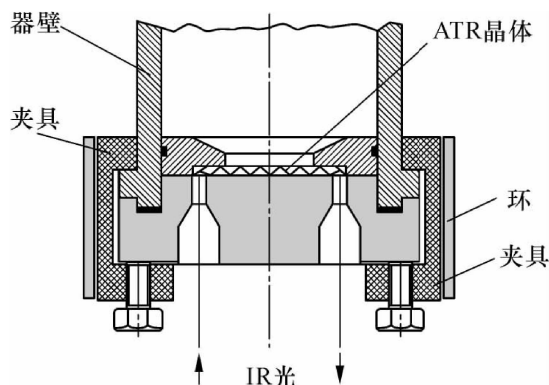


图 2-22 ATR 高压红外池

2.5.3 可见-紫外光谱(UV)

由于许多金属有机化合物不太稳定,可见-紫外光谱用得不多。测定金属有机化合物的样品池如图 2-23 所示。实际上也可用更简单的带高纯惰性气体进出口的样品池,按 2.4.4 节所述方法用注射器将样品加入。

配位后配体的可见-紫外光谱红移,如 $R_2Ni(bpy)$ 在 410 nm 和 650 nm 处有吸收。

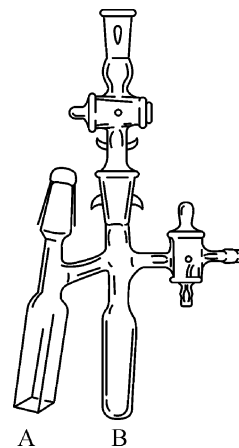


图 2-23 可见-紫外光谱样品池

2.5.4 顺磁共振谱(ESR)

金属有机化合物与有机化合物在顺磁共振谱的测试方法和谱图解析方面都相似,现有的文献资料均可参考。许多金属有机化合物对空气敏感,制备液体顺磁共振样品可用 2.5.1 节描述的方法;制备固体顺磁共振谱样品可用 2.5.2 节描述的方法,但要加内标。

顺磁共振谱给出金属有机化合物的中心金属是否存在未配对电子及金属未配对的电子与配位体的互相作用引起的顺磁共振谱精细分裂,由此可看出金属未配对电子的周围环境信息。

何仁等^[10]曾用顺磁共振谱研究了 $ZrCl_4/Et_2AlCl/PhONa$ 体系催化乙烯齐聚过程中锆价态的变化。当锆处在四价时无未配对的电子,无顺磁共振信号,四价锆配合物主要催化乙烯齐聚。三价锆有未配对的电子,出现顺磁共振信号,三价锆配合物主要催化乙烯高聚。

2.5.5 核磁共振谱(NMR)

现在,核磁共振已成为研究金属有机化合物最重要的手段之一, 1H 、 ^{13}C 、 ^{19}F 、 ^{31}P 等的核磁共振谱较成熟,也是常用的。 ^{11}B 、 ^{15}N 、 ^{17}O 、 ^{77}Se 、 ^{125}Te 等的核磁共振谱正逐渐成熟。过渡金属核的核磁共振还不成熟,实用者不多。将来用多种元素核磁共振谱研究一个金属

有机化合物将会得到更全面、有效的信息。

多数金属有机化合物是反磁体,它们可以进行核磁共振测量,得到化学位移、峰强度、自旋偶合常数和峰形等定性或定量数据。核磁共振,特别是高压核磁共振还可原位、连续地研究金属有机化合物合成反应及配位催化过程。金属有机化合物的核磁共振谱随测试温度不同而改变,这就为研究分子内、分子间的反应动力学提供了方便。

虽然,已有固体核磁共振仪,但通常还是将固体的金属有机化合物配成约 10% 的溶液进行测量。当然,要排除溶剂的干扰和测量时锁场的需要,要使用无氢原子的 CDCl_3 、 D_2O 、 C_6D_6 等作溶剂。不过,在不同溶剂中测得的核磁共振数据是有差别的。

测量金属有机化合物与有机化合物核磁共振谱的方法及谱图解析都相似,现有的文献资料均可参考。不同点主要有以下三个方面:

(1) 许多金属有机化合物对空气敏感,必须采用 Schlenk 技术制备样品。

Schlenk 瓶经抽空、置换成高纯惰性气体三次,按 2.4.4 节(2.4.5 节)所述方法将液(固)体样品及溶剂转移到这个 Schlenk 瓶中摇均匀,配成大约 10% 的溶液。再按 2.5.1 节方法(熔点管换成清洁的核磁管)抽空、置换成高纯惰性气体三次。在高纯惰性气体流下打开装样器上盖,按 2.4.4 节所述方法用注射器将样品、内标转移到核磁管中并加盖(通常核磁管都备盖)。松开装样器下面的螺丝,取出核磁管。由于金属有机化合物在溶液中对空气更加敏感;在溶液中还会发生配体离解、交换等反应,制备好的样品应立即进行测量。

(2) 金属有机化合物中的金属对有机基团的影响。

在过渡金属有机化合物中金属有核自旋时,可观察到与金属相连的有机基团的 ^1H 、 ^{13}C 、 ^{31}P 等的化学位移变化,它给出了金属有机化合物配体中的 H、C、P 原子的数量和位置信息。另外,偶合常数提供了金属与配体及配体间各原子的相互作用的信息,如从金属与 ^1H 、 ^{13}C 的偶合常数来判断有机基团中的碳、氢的位置;从金属与 ^{31}P 的偶合常数来判断金属与磷之间的键强度,也可间接测定其键长。自旋偶合还反映出金属有机化合物中,价电子的互相作用情况。如 sp^2 杂化轨道中的 s 电子特性比 sp^3 的少,一个核的 s 电子特性减少会传递到其他核,结果偶合常数减小。当然,不能说键的强度与偶合常数成正比。

(3) 如金属有机化合物中金属有顺磁性,则不宜做核磁共振测量。

2.5.5.1 ^1H NMR

1. 金属-氢键

分子氢与过渡金属配位后偶合常数在 17~34 Hz 间,比游离的 $^2\text{D}-^1\text{H}$ 的 43.2 Hz 小了许多。

过渡金属多氢配合物分子内或分子间的氢会发生交换,故测得的偶合常数都很大且与温度直接有关。如 $[(\eta^5-\text{C}_5\text{H}_5)\text{Ir}(\text{H}_3)(\text{PPh}_3)]$ 在 150 K 的偶合常数 $J(^1\text{H}, ^1\text{H})$ 为 150 Hz, 200 K 时为 400 Hz。

含膦配体的过渡金属氯配合物中 M—H 键的 δ 在 -2~-15 之间、桥位的 $\mu_2-\text{HM}_2$ 和 $\mu_3-\text{HM}_3$ 化学位移向高场移动^[11]。在羰基簇合物中,如 $[\text{HRu}_6(\text{CO})_{18}]^-$ 的 δ 为 16.4,

$[\text{HC}_6(\text{CO})_{15}]^-$ 的 δ 为 23.2。Hg-H 的 δ 也在低场, 如 MeHgH 的 δ 为 16.8, PhHgH 的 δ 为 13.3。偶合常数 $J(^{199}\text{Hg}, ^1\text{H})$ 在 2 300~3 000 Hz 之间。

2. 金属-烷基 σ 键上的氢

^1H NMR 是研究烷基金属有效的手段之一。影响烷基金属有机化合物中烷基碳-氢键氢化学位移的因素虽更复杂些(如烷基参加金属有机化合物间缔合等), 但基本规律与有机化合物类似。如三乙基铝中乙基上的氢, 受到电正性金属的去屏蔽作用, 共振峰大幅度地移向低场。其中, 亚甲基上的氢受到影响较强, 移动也较大; 甲基上氢受到影响较弱, 移动也较小。室温下、氘代苯中三乙基铝亚甲基的 δ 为 9.61, 甲基的 δ 为 8.89。在低温下, 三乙基铝缔合, 参加成桥的乙基的亚甲基氢的 δ 为 8.92, 未成桥乙基亚甲基氢的 δ 为 9.92。

3. 金属- π 键上的氢

烯烃配位到过渡金属上后 ^1H 、 ^{13}C 的化学位移都发生变化。如乙烯在未配位前的 ^1H 化学位移为 6.0, 在 Zeise 盐中为 4.7。环状 π 配位的配体, 如 $\eta^5-\text{C}_5\text{H}_5$ 和 $\eta^6-\text{C}_6\text{H}_6$ 的 δ 在 4~7 之间。

低价过渡金属的屏蔽效应很明显, 如一价铑配合物 $\text{RhCp}(\text{C}_2\text{H}_4)_2$ 中的乙烯有两种氢的化学位移, 分别是 2.75 和 1.0。 ^{13}C 也有类似现象。

某些金属有机化合物中氢的化学位移如表 2-7 所示。

表 2-7 某些金属有机化合物的 ^1H 化学位移

序 号	金属有机化合物	^1H 化学位移(SiMe_4 为内标)
1	$\text{Mn}(\text{CO})_5\text{H}$	-7.50
2	$\text{W}(\text{CH}_3)_6$	1.80
3	$\text{Ni}(\eta^2-\text{C}_2\text{H}_4)_3$	3.06
4	$\text{Fe}(\eta^5-\text{C}_5\text{H}_5)_2$	4.04
5	$\text{Cr}(\eta^6-\text{C}_6\text{H}_6)_2$	4.12

2.5.5.2 ^{13}C NMR

^{13}C 的丰度只有 1.1%, 核磁共振的灵敏度也只是 ^1H 的 1.7×10^{-4} 倍。由于使用了傅立叶变换技术, 现在也能准确地获得它的核磁共振信号。 ^{13}C 谱的化学位移要比 ^1H 谱分得开, 信号更明确, 更便于归属谱峰, 成为非常有实用价值的表征手段。 ^{13}C NMR 谱至少有如下用途:

- (1) 研究不含氢的配体, 如 CO 、 CF_3 。
- (2) 直接研究有机配体的碳骨架。
- (3) 研究金属有机化合物的结构。

1. ^{13}C NMR 谱化学位移

表 2-8 列举了一些金属有机化合物 ^{13}C NMR 谱的化学位移范围。金属与碳因为键合方式不同, 化学位移变化很大, 这对分辨金属-碳键的状况很有利。

表 2-8 金属有机化合物中不同 M—C 的 ^{13}C 化学位移

序 号	配 位 体	^{13}C 化学位移(SiMe_4 为内标)
1	$\text{M}-\text{CH}_3$	$-28.9\sim 23.5$
2	$\text{M}=\text{CR}_2$	$190\sim 400$
3	$\text{M}\equiv \text{CR}$	$235\sim 401$
4	$\text{M}-\text{CO}(\text{桥位})$	$177\sim 275$
5	$\text{M}-\text{CO}(\text{端位})$	$195\sim 225$
6	$\text{M}-\eta^5-\text{Cp}$	$-790\sim 1430$
7	$\text{Fe}-\eta^5-\text{Cp}_2$	69.2
8	$\text{M}-(\eta^3-\text{C}_3\text{H}_5)$	$\text{C}_2: 91\sim 129, \text{C}_1 \text{ 和 } \text{C}_3: 46\sim 79$
9	$\text{M}-\text{C}_6\text{H}_5$	$\text{M}-\text{C}: 130\sim 193, \text{邻}: 132\sim 141, \text{间}: 127\sim 130, \text{对}: 121\sim 131$

2. 金属正离子对羰基碳的去屏蔽作用

金属正离子对羰基碳有去屏蔽作用,如 $[\text{Rh}(\text{CO})_4]^+$, $\delta(^{13}\text{C}) = 173$, $J(^{103}\text{Rh}, ^{13}\text{C}) = 61.1 \text{ Hz}$; $[\text{Pd}(\text{CO})_4]^{2+}$, $\delta(^{13}\text{C}) = 144$; $[\text{Pt}(\text{CO})_4]^{2+}$, $\delta(^{13}\text{C}) = 137$, $J(^{195}\text{Pt}, ^{13}\text{C}) = 1550 \pm 101 \text{ Hz}$ 。

同样都是四个羰基配位的 Rh^+ 和 Pd^{2+} , 羰基碳的化学位移相差 29。同样都是四个羰基配位、正二价的 Pd 与 Pt 的羰基配合物, 由于不同金属正离子的去屏蔽作用, 相连羰基 ^{13}C 核的化学位移相差 7。

对那些溶解度低、含碳量少、有顺磁性的金属有机化合物及反应速度快的反应都不宜使用 ^{13}C NMR。

2.5.5.3 ^{31}P NMR

^{31}P 核的天然丰度为 100、磁矩大, 核磁测试灵敏度是 ^1H 的 0.066 5 倍, 远高于 ^{13}C 核。磷有机化合物广泛用作金属有机化合物的配体, 故 ^{31}P NMR 是研究含磷配体金属有机化合物的重要手段之一^[12]。磷与过渡金属配位后, 由于孤对电子云相对密度减少, 对 P 核屏蔽下降, 其化学位移向低场移动, 由此可了解它与金属的配位状态。

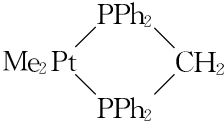
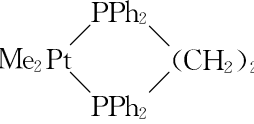
当中心金属为磁活性核, 偶合常数 $^1J(\text{P}-\text{M})$ 也很重要。如 $\text{PtCl}_2(\text{PBU}_3)_2$ 和 $\text{PtCl}_4(\text{PBU}_3)_2$ 的 $^1J(\text{P}-\text{Pt})$ 分别为 2392 Hz 和 1474 Hz, 表明在不同配位状态下, 因 P—Pt 键差别而引起 $^1J(\text{P}-\text{Pt})$ 这样大的变化。

$\text{PtCl}_2(\text{PBU}_3)_2$ 中两个叔磷可以取顺、反两种配位形式, 测得 $^1J(\text{P}-\text{Pt})$ 是顺 > 反, 从而得到配合物的结构信息。也可以用此法研究金属有机化合物中不同磷配体反位影响的定量关系。 $^1J(\text{P}-\text{M})$ 愈小, 反位影响愈大, 也就是反位 P—M 键削弱更多, P—M 键更长。

双磷配体通常与过渡金属形成螯合配位, 但也不是绝对的。 $\text{Fe}(\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{PPh}_2)_3$ 的 ^{31}P 谱证明, 它是五配位的三角双锥, 其中一个在轴向的配体是单齿配位, 参阅 5.2 节。从表 2-9 中可见配位前单齿 PMePh_2 和双齿 $\text{PPh}_2(\text{CH}_2)_n\text{PPh}_2$ ($n=1$ 或 2) 的化学位移均为负值, 相

差较小。但当与 Pt 配位后,化学位移变化很大,发生明显的配位位移($\Delta\delta$),因形成螯合环而产生的成环位移(Δ_r)也很大。

表 2-9 螯合配合物的 ^{31}P 化学位移

序 号	配 合 物	$\delta_{\text{配位}}$	$\delta_{\text{未配位}}$	$\Delta\delta$	Δ_r	环元数
1	$\text{cis-Me}_2\text{Pt}(\text{PMePh}_2)_2$	+6.4	-28.0	+34.4		0
2		-40.0	-22.6	-17.4	-51.8	4
3		+54.5	-13.3	+67.8	+33.4	5

2.5.5.4 固体核磁

当金属有机化合物的溶解度太小或在溶液中不稳定时,可用固体核磁。除此之外,固体核磁还可避免溶剂和金属有机化合物中的配体交换作用所产生的影响。固体核磁数据也可作为解释结晶结构的根据。但在金属有机化学中固体核磁用得不多,而宁可用 X 射线单晶分析。

2.5.5.5 高压核磁共振

许多金属有机化合物催化的反应是在一定温度、压力下完成的。普通的核磁共振管不耐压,也就无法用来原位研究这些反应了。高压核磁共振的关键是要设计一个耐压的核磁共振管。

核磁共振管要与样品溶液接触,必须使用化学性质稳定、无磁性的材料。要满足上述条件只能选用石英、玻璃、宝石、陶瓷、聚四氟乙烯等非金属材料制造。但是,这些非金属材料的强度较差,如何解决耐压问题就成了设计的焦点。

现已有多种高压核磁共振管的设计,图 2-24 是石英毛细管高压核磁共振管^[13,14]。将外径 5 mm,内径 1 mm 的高压毛细管装入耐压池,用一种液体在管外来平衡管内压力,这样的毛细管最高可耐 400 MPa 的压力,工作压力为 200 MPa。

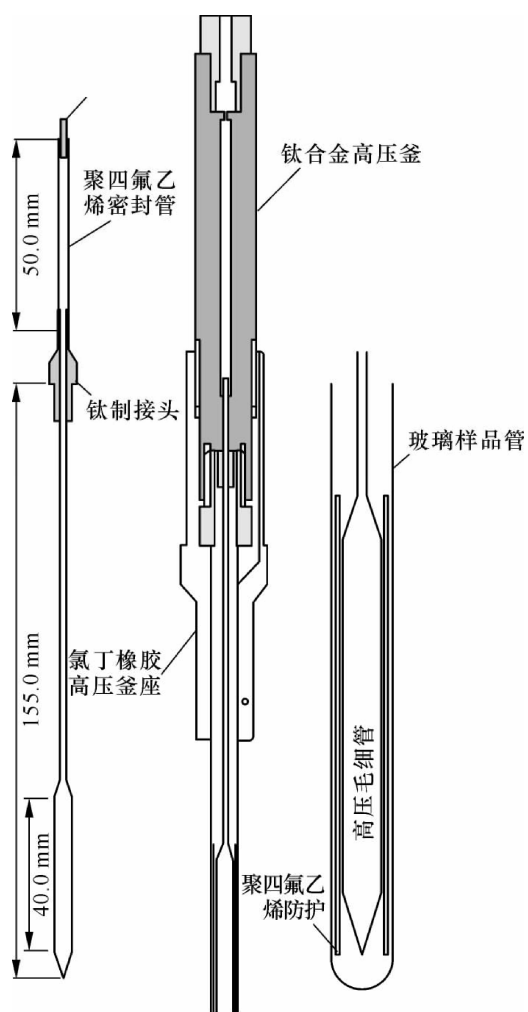


图 2-24 高压毛细管和高压釜

2.5.6 X射线与中子射线单晶分析

现在,X射线单晶分析已较方便,如能培养出金属有机化合物的单晶并用X射线衍射测得它的结构,自然是比用波谱手段推测结构更直接、更准确。像有顺磁性的,在可选用溶剂中溶解度小的或虽溶解度较大,但在溶液中易发生离解、配体交换等都不宜做核磁共振的金属有机化合物,测单晶结构应是首选的替代方法。通常原子簇合物是结晶,用X射线单晶分析可有效地测定它们的结构。

进行X射线单晶分析的样品必须是单晶。培养金属有机化合物单晶的方法与无机、有机化合物类似,都需要用已精制的化合物为原料。只是许多金属有机化合物对空气敏感,必须在高纯惰性气体中进行单晶培养。

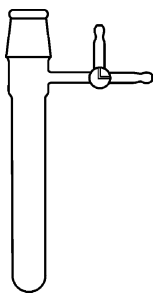


图 2-25 培养金属有机化合物单晶的仪器

图 2-25 是在高纯惰性气氛中培养金属有机化合物单晶的仪器,它是一个细长的 Schlenk 瓶。培养单晶通常需要较长时间,为避免磨口处泄漏,Schlenk 瓶盖子和活塞都是高真空型的。Schlenk 瓶内可放 1~3 根培养单晶用的玻璃结晶管。

整套仪器抽空、置换高纯惰性气体至少三次。按 2.4.4 节所述方法用注射器将溶液转移到结晶管中。培养无机、有机及金属有机化合物单晶的原理和方法是相同的,如常用的挥发法,是让溶剂慢慢挥发而析出单晶。可用适合的物质吸收或在仪器的出口连一个液封,蒸发出的溶剂蒸气可通过液封排出。

如溶剂蒸气压较低,可在盖上接一个活塞,固定好仪器,缓慢通入高纯惰性气体,将溶剂蒸气通过液封带出。

如在结晶管中加进溶入极性溶剂的金属有机化合物溶液,在外管中放入蒸气压较高的(至少沸点比内管中溶剂低)适当非极性溶剂。让外管中的溶剂慢慢进入内管,直至析出单晶。

用于做X射线和中子射线单晶分析的单晶几何尺寸,与使用的仪器有关。最好培养出适合仪器要求的单晶,太小自然不行,太大切割起来也很麻烦。

可按 2.5.1 节的方法安装单晶样品管。在高纯惰性气体流下将大小合适的单晶移入滴管中(可带少量母液)。用手指轻弹毛细管,使晶体落到合适位置,熔封毛细管,送分析。

氢的原子半径很小,很难用X射线衍射方法准确地确定它的位置,但用中子射线单晶分析法可以做到。不过,受中子源及需用尺寸更大的单晶样品的限制而不常使用。

参考文献

- [1] 周科衍. 有机化学实验技术. 北京: 高等教育出版社, 1992.
- [2] Shriver F, Drezdson M A. The manipulation of Air-Sensitive compounds. 2nd ed.

- John Wiley & Sons, 1986.
- [3] Yamamoto A. Organotransition Metal Chemistry. John Wiley & Sons, 1986.
 - [4] Gielen M, Willem R, Wrackmeyer B. Unusual Structure and Physical Properties in Organometallic Chemistry. John Wiley & Sons, 2002.
 - [5] Miessler G L Tarr D A. Inorganic Chemistry. New York: Prenntice Hall, 1991.
 - [6] Tolman C A. Chem Rev, 1977,77:313.
 - [7] Kamer P C J, van Rooy A. Schoemaker G C, et al. Coord Chem Rev, 2004, 248:2409.
 - [8] Moser W R. Marshik-Guerts B J. , Okarasinski S J. J Mol Catal A: Chem, 1999, 143:57.
 - [9] Wolf U, Leiberich R, Seeba J. Catal Today, 1999,49:411.
 - [10] 何仁,蒋景阳,王禹等. 分子催化. 1988,2:283.
 - [11] Abdur - rashid K, Fong T P, Greaves B, et al. J Am Chem Soc, 2000,122:9155.
 - [12] Meer D W, Mazance T J. Acc Chem Res, 1981,14:266.
 - [13] Arnold M R, Kremer W, Lüdemann H D, et al. Biophys Chem, 2002,96:129.
 - [14] Yamada H, Nishikawa K, Honda M, et al. Rev Sci Instrum, 2001,72:1463.

习题

1. $(\eta^5 - \text{C}_5\text{Me}_5)\text{Rh}(\text{CO})_2$ 在低压下加热放出气体,得到一个新化合物。它的 ^1H NMR 是一个单峰,IR 也只有 $1\,850\text{ cm}^{-1}$ 一个单峰,请推测新化合物的结构。
2. $[\text{Ru}(\text{Cl})(\text{NO})_2(\text{PPh}_3)_2]^+$ 的 N—O 伸缩振动为 $1\,687\text{ cm}^{-1}$ 和 $1\,845\text{ cm}^{-1}$,为什么这两个 N—O 的谱峰位置相距这么远?
3. 将 $[(\eta^5 - \text{Cp})\text{Fe}(\text{CO})_3]^+$ 与 NaH 共热得到 A(实验式 $\text{FeC}_7\text{H}_6\text{O}_2$)并放出气体 B。A 在室温下放出气体 C 并生成固体物 D(实验式 $\text{FeC}_7\text{H}_5\text{O}_2$),它有两个强的 IR 峰($1\,850\text{ cm}^{-1}$ 和 $2\,000\text{ cm}^{-1}$),并能和碘反应生成固体物 E(实验式 $\text{FeC}_7\text{H}_5\text{O}_2\text{I}$),E 与 NaCp 反应生成固体物 F(实验式 $\text{FeC}_{12}\text{H}_{10}\text{O}_2$),加热 F 放出气体 B 得到一个能升华的橙色固体 G(实验式 $\text{FeC}_{10}\text{H}_{10}$),请推测 A 和 G 的结构。
4. 阅读文献(Cotton F A, Hunter D L. J Am Chem Soc, 1976,98:1697)并写出用 NMR 研究反应机理的体会。

第 3 章 金属有机化学理论基础

金属有机化合物价键的显著特点是至少含有一个 M—C 键。除此之外,还存在有机、无机分子或基团作为配体与中心金属配位,形成不同形式的化学键。金属有机化合物,特别是过渡金属有机配合物的价键状况是很复杂的,研究它们形成、变化的本质与规律是金属有机化学的最重要的理论问题。公认的金属有机化合物化学键理论是晶体场理论和分子轨道理论,为此,有必要简单复习一下原子轨道与分子轨道的基础知识。

3.1 原子结构与轨道

3.1.1 波函数 φ

从化学的角度,原子是由原子核与核外电子组成。通常,研究化学反应时不涉及原子核的变化,只是考虑原子核外电子,特别是“价电子”的运动状态的变化。

电子具有波粒二象性,电子的运动规律可用量子力学的波动方程,即 Schrödinger 方程来描述:

$$\frac{\partial^2 \varphi}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \varphi}{\partial y^2} + \frac{\partial^2 \varphi}{\partial z^2} + \frac{8\pi^2 m}{h^2} (E - V) \varphi = 0$$

这是一个二阶偏微分方程。式中, E 是体系的总能量; V 是体系的电子势能; m 是电子的质量,体现了电子的微粒性; φ 是核外电子运动状态的函数,称为波函数,体现了电子的波动性。所以,Schrödinger 方程能正确反映出电子的运动状态。

解 Schrödinger 方程的目的,是求出波函数 φ 以及相对应的 E 。具体的求法涉及复杂的数学运算,不属于本书的范围,但可以从相关的教科书上查到。这里就直接使用波函数 φ 解的结论来理解化学键的形成和本质。

- (1) 波函数 φ 描述了电子运动的区域,但不能确定出现的具体时间和位置。
- (2) 对于任何原子,波动方程有许多解,每个解都描述了原子的一个轨道。
- (3) 波函数的平方(φ^2)可由一系列坐标(x, y, z)来表示,它是指空间某一点的单位体积内电子出现的概率。 φ^2 越大,单位体积内出现的概率也越大。
- (4) φ 的数学表达式结合量子数,决定了原子轨道的能量大小和形状。

3.1.2 四个主量子数

对于原子核外的电子,可用 n, l, m 三个量子数表征它的波函数 φ ,也就是描述电子的轨道运动状态。

1. 主量子数 n

决定轨道能量高低和电子层。 $n = 1, 2, 3, 4, 5, \dots$ n 越大,电子层离核越远,电子势能越高。也可以用符号表示电子层,与主量子数对应的符号为 K, L, M, N, O, \dots

2. 角量子数 l

决定轨道的形状, $l = 0 \sim (n-1)$ 的正整数。它与主量子数一起决定电子轨道运动的能量。 l 的每一个值代表轨道的每一种形状,一个主层中 l 有多少值,就表示该主层中有多少个形状不同的亚层。也可用光谱符号 s, p, d, f, \dots 表示。

l 的值与亚层符号以及轨道形状的对应关系如下:

角量子数 l :	0	1	2	3
亚层符号:	s	p	d	f
轨道形状:	球形	哑铃形	多为花瓣形	

3. 磁量子数 m

决定电子运动轨道在空间不同亚层的方向。 m 数值受 l 值的限制,其数值可以取 $+1$ 到 -1 ,包括 0 在内的整数。

4. 自旋量子数 m_s

决定电子运动的方向。 m_s 取值为 $\frac{1}{2}$ 或 $-\frac{1}{2}$,对应电子按顺时针或逆时针方向转动:

自旋量子数 m_s	$\frac{1}{2}$	$-\frac{1}{2}$
自旋方向	顺时针	逆时针
箭头方向	\uparrow	\downarrow

角量子数 l 和磁量子数 m 以及与轨道的数量与种类如表 3-1 所示。

表 3-1 l, m 取值与轨道名称的关系

l	m	轨 道 名 称	亚层中轨道数
0	0	s	1
1	$-1, 0, +1$	p_x, p_y, p_z	3
2	$-2, -1, 0, +1, +2$	$d_{xy}, d_{yz}, d_{xz}, d_{z^2}, d_{x^2-y^2}$	5

图 3-1 是 s, p, d 原子轨道的立体图,图 3-2 是 s, p, d 原子轨道的角度分布剖面图。从图 3-1 可见,s 轨道是球形的,无方向性。p 有三个能量相同的轨道,分别沿 x, y, z 轴分

布呈哑铃形,有方向性。原点称为节面(nodal plane),其 φ (电子分布概率)为零。哑铃两头的 φ 符号,一头为“+”,另一头为“-”。五个能量相等d轨道的形状并不相同,其中 d_{xy} , d_{yz} , d_{zx} 三个轨道分别在 xy , yz , xz 平面上,分布在过原点的 45° 轴上,具有花瓣的形状。 $d_{x^2-y^2}$ 是沿 x 和 y 轴的轨道, φ 的符号沿 x 轴为“+”,沿 y 轴的为“-”。 d_{z^2} 沿 z 轴分布, φ 的符号为“+”,沿 x 轴中间还有一个 φ 的符号为“-”的环形轨道。

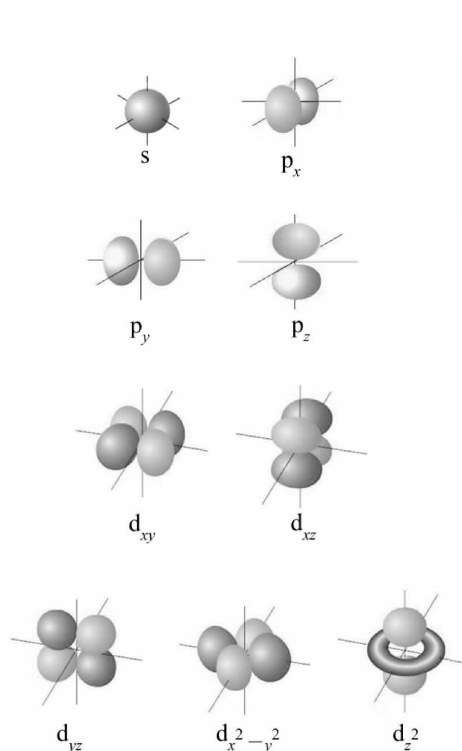


图 3-1 s, p, d 轨道形状

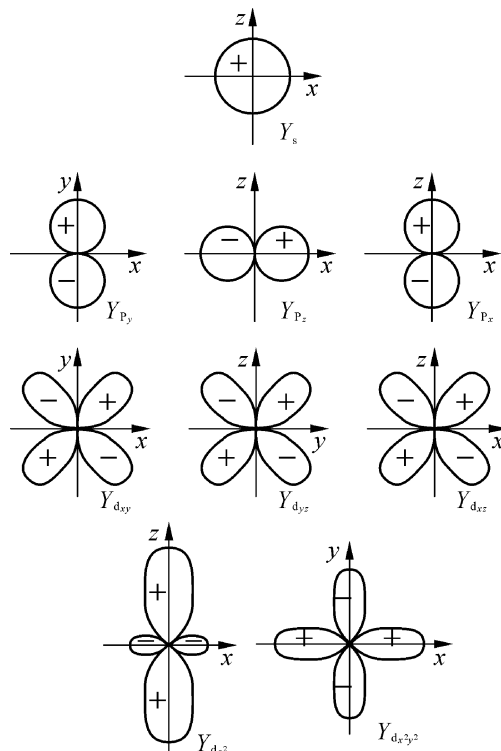


图 3-2 原子轨道的角度分布图

综上所述,原子轨道是指由三个量子数 n , l , m 确定的电子运动区域,而电子运动的状态则要由 n , l , m , m_s 四个量子数来描述。

原子轨道的能级按 $1s < 2s < 2p < 3s < 3p < 4s < 3d < 4p < 5s < 4d \cdots$ 顺序增加。电子按照能量最低原理、Pauli 不相容原理和 Hund 规则填充。由此可以确定,各轨道分别可以填充 2 个自旋方向相反的电子,即 s 轨道的填充量为 2 个, p 轨道为 $2 \times 3 = 6$ 个, d 轨道为 $2 \times 5 = 10$ 个,每一个电子层中电子的最大容量,即主量子数 $n = 1$ (K 层),只有一个 1s 轨道,最多可有 2 个电子; $n = 2$ (L 层),有一个 2s 轨道,三个 2p 轨道,可容纳 8 个电子。依次推算出 $n = 3$ (M 层), $n = 4$ (N 层), $n = 5$ (O 层),电子的最大容量分别为 18, 32, 50, ..., $2n^2$ 个。

3.2 过渡金属配合物的晶体场理论

1929 年 Bethe 提出了晶体场理论, Van Vleck 等又做了完善。晶体场理论的基本要点是:

- (1) 配合物的中心金属与配体之间的作用,类似于晶体中正负离子之间的静电作用。
- (2) 中心金属价层中能量相等的 5 个 d 轨道,受到配体所产生的晶体场影响而发生能级分裂。
- (3) d 轨道能级的分裂,导致 d 轨道上电子重新排布,从而使整个体系总能量降低,配合物稳定。
- 这一理论,可以很好地解释配合物的一些结构、磁性、光学性质以及反应机理等。

3.2.1 晶体场中 d 轨道能级的分裂

在形成配合物以前,过渡金属原子的 5 个 d 轨道,虽然在空间的伸展方向不同但能量完全相等,称为简并轨道 E_0 ,如图 3-3(a)所示。如果把中心金属离子置于带负电的球形对称场中,由于负电场与轨道中带负电的电子排斥作用,所有 d 轨道的能量升高,但仍然是简并的,不会产生裂分即 E_s ,如图 3-3(b)所示。

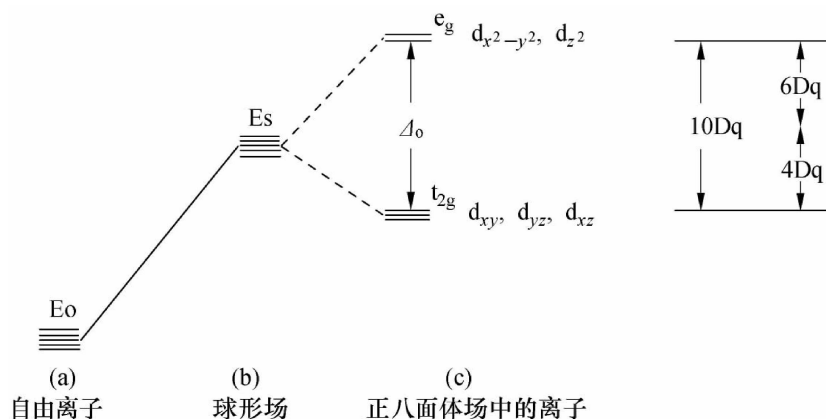


图 3-3 中心金属离子在八面体场中 d 轨道的分裂

当发生配位后,由于配体影响,原来简并的 d 轨道会发生分裂,不同金属配合物的构型,将形成不同能级的 d 轨道。

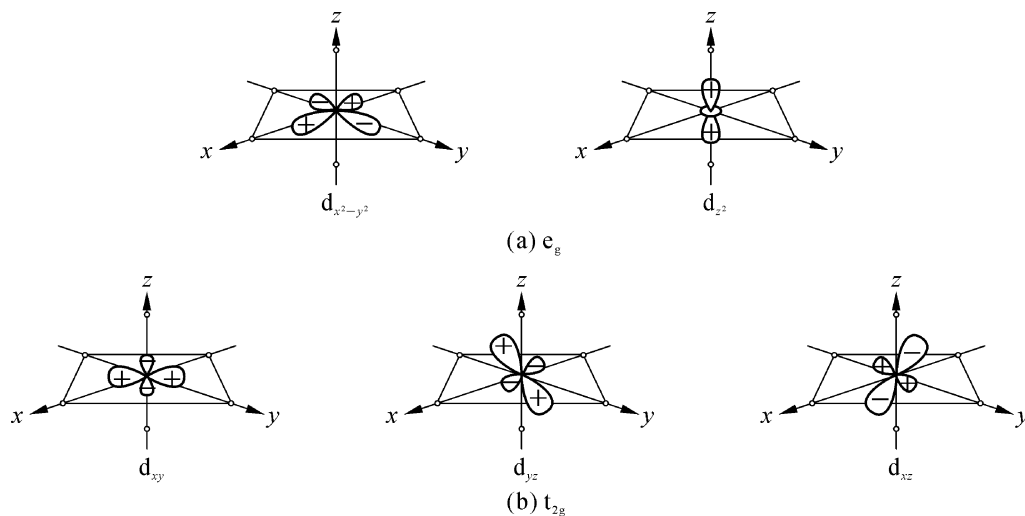
1. 六配位八面体金属配合物

对于六配位八面体的金属配合物来说,中心金属离子或原子处在坐标原点,六个配体分别沿 x , y , z 三个坐标轴的两边接近中心离子或原子。若为纯静电作用,它们之间可分为两种情况:

(1) 沿 x , y , z 三个轴向伸展的 $d_{x^2-y^2}$ 和 d_{z^2} 两个轨道正好与配体迎头相遇,受到配体物的排斥最大,因而它们的能量升高,如图 3-4(a)所示。

(2) 夹在坐标轴之间的 d_{xy} , d_{yz} 和 d_{zx} 三个轨道,受到配体静电的排斥小,而使能量降低,如图 3-4(b)所示。

因此,在八面体配合物中,由于配体静电场的作用把原来能量相同的 5 个轨道分裂为两组,一组为能量较高的 $d_{x^2-y^2}$ 和 d_{z^2} 轨道,称为 e_g 轨道,另一组为能量较低的 d_{xy} , d_{yz} 和 d_{zx} 轨道,称为 t_{2g} 轨道(e_g 和 t_{2g} 是群论的对称性符号, e_g 为高能双重简并, t_{2g} 为低能三重简并)。在

图 3-4 八面体场中(a) e_g 和(b) t_{2g} 的轨道

e_g 和 t_{2g} 之间的能级差叫做晶体场分裂能,用 Δ 表示,并人为地定义为 $10 Dq$ 。

$$E_{e_g} - E_{t_{2g}} = \Delta_o = 10 Dq$$

Δ 下的“o”代表八面体场 O_h 。

在外界电场作用下产生的 d 轨道分裂前后,其总能量不变。

$$2E_{e_g} + 3E_{t_{2g}} = 0$$

解这个方程组,可以得到 $E_{e_g} = 6 Dq$, $E_{t_{2g}} = -4 Dq$ 。也就是说,在正八面体场中,d 轨道能级分裂的结果是, e_g 轨道能量上升了 $6 Dq$,而 t_{2g} 能量下降了 $4 Dq$,如图 3-3(c)所示。

2. 四配位的正四面体金属配合物

对于四配位的正四面体金属配合物,中心离子或原子处于正四面体的中心,即坐标的原点上,四个配位体分别处于立方体的四个相互间隔的顶点位置,如图 3-5(a)所示。也就是说四个配体正好与坐标轴 x 、 y 、 z 错开。因此, d_{xy} 、 d_{yz} 、 d_{zx} 轨道受到的排斥较之 $d_{x^2-y^2}$ 、 d_{z^2} 大,如图 3-5(b)、(c)所示,5 个 d 轨道的能级分裂次序正好与正八面体相反。 d_{xy} 、 d_{yz} 、 d_{zx} 三个轨道能量较高,用 t_2 表示, $d_{x^2-y^2}$ 和 d_{z^2} 两个轨道能量较低,用 e 表示。因正四面体无对称中心,所以不含下标 g 。在四面体场中, t_2 轨道与 e 轨道都没有和配体迎头相遇的状况,所以其分裂能 Δ_t (t 代表四面体场 T_d) 比八面体场小,仅为 $\frac{4}{9}\Delta_o$,按 $\Delta_o = 10 Dq$ 的定义可知,

$$E_{t_2} - E_e = \frac{4}{9} \times 10 Dq$$

同样解方程组:

$$\begin{cases} E_{t_2} - E_e = \frac{4}{9} \times 10 Dq \\ 2E_e + 3E_{t_2} = 0 \end{cases}$$

得到

$$E_{t_2} = 1.78 Dq$$

$$E_e = -2.67 Dq$$

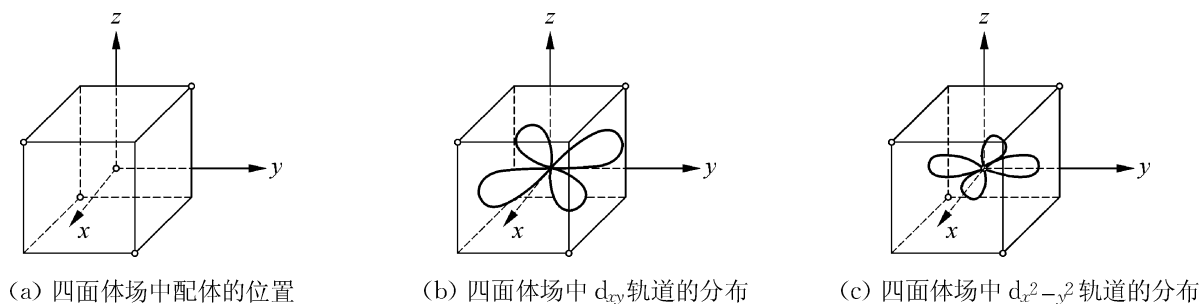


图 3-5 四面体场中 d_{xy} 和 $d_{x^2-y^2}$ 轨道的分布

同样可以说,相对于原来的 E_s 轨道的四面体场中, t_2 轨道上升了 $1.78 Dq$, e 轨道下降了 $2.67 Dq$ 。

3. 四配位平面正方形金属配合物

对于四配位平面正方形金属配合物,可以看作八面体型配合物在 z 轴上取走两个处于反位的配体,剩下的四个配体沿 $\pm x$ 和 $\pm y$ 轴方向接近中心离子,使其 5 个 d 轨道出现四种情况:

(1) 沿 x, y 两个轴向伸展的 $d_{x^2-y^2}$ 轨道正好与配体相遇,受到的排斥作用最强,如图 3-6(a)所示。

(2) xy 平面上的 d_{xy} 轨道受到配体的排斥作用次之,如图 3-6(b)所示。

(3) 沿 z 轴向伸展的 d_{z^2} 轨道的中间环形轨道部分在 xy 平面上,受到配体的作用更小一些,如图 3-5(c)所示。

(4) d_{yz}, d_{zx} 两个轨道分别与 xy 平面成 45° 角,受配体排斥作用最弱。

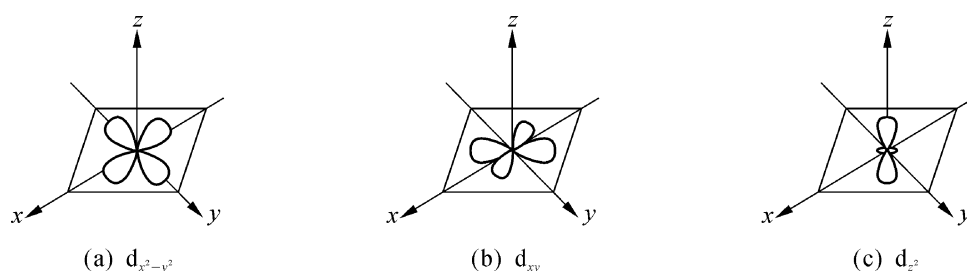
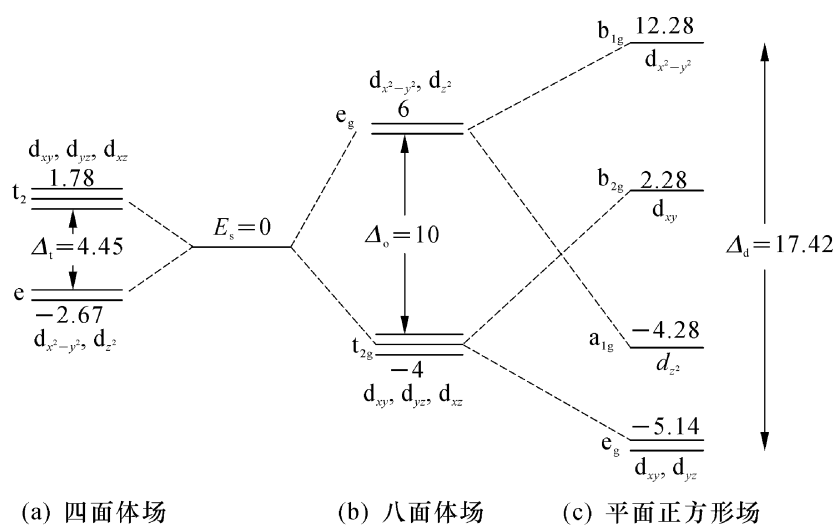


图 3-6 平面正方形场中的 d 轨道

以上四类轨道分裂分别用 $b_{1g}(d_{x^2-y^2})$, $b_{2g}(d_{xy})$, $a_{1g}(d_{z^2})$ 和 $e_g(d_{yz}, d_{zx})$ 表示,通过计算,它们的能量次序为 $b_{1g}(12.28 Dq) > b_{2g}(2.28 Dq) > a_{1g}(-4.28 Dq) > e_g(-5.14 Dq)$,如图 3-7(c)所示。

上述三种对称场作用下的 d 轨道分裂情况,总结如图 3-7 所示:

图 3-7 各种对称场中 d 轨道能级分裂(单位: Dq)

3.2.2 晶体场理论的应用

1. 解释配合物光谱性质

由上一节可知,分裂能 Δ 的大小与配合物的几何构型密切相关。对同一金属的八面体配合物,配体对 Δ 值影响很大。不同配体对 Δ 值影响大小有如下顺序,称之为光谱化学序列:



I^- 、 Br^- 、 Cl^- 等属弱场配体, NO_2^- 、 CH_3^- 、 CN^- 、 CO 等则属强场配体。由于分裂后有 d 轨道中并没有充满电子,在配体的影响下,处于低能级(t_{2g})轨道上的电子可以吸收可见光而跃迁到高能级(e_g)轨道上去,这个过程称之为 d-d 跃迁。最典型的例子是具有 d^1 电子结构的三价钛水合物 $[Ti(H_2O)_6]^{3+}$, 是紫色的。其水溶液在 490 nm ($20\,400\text{ cm}^{-1}$) 处显弱吸收峰,这紫色是由于 t_{2g} 轨道上的一个电子激发到 e_g 轨道上时,吸收了 $20\,400\text{ cm}^{-1}$ 的光能。因此 d 轨道的能级分裂可以由配合物的吸收光谱的实验数据求得。

表 3-2 列出了一些八面体配合物的 Δ 值,从表中还可以看到当配位体一定时, Δ 值随中心原子而变。同一元素中心原子的电荷数越大, Δ 值也越大。过渡金属三价离子水溶液颜色往往比二价离子水溶液的颜色要深;同族同价的过渡金属,周期数越大, Δ 值也越大。

表 3-2 一些八面体配合物的 Δ 值(单位: cm^{-1})

电子构型	中心原子	配 位 体				
		$6Br^-$	$6Cl^-$	$6H_2O$	$6NH_3$	$6CN^-$
$3d^1$	Ti^{3+}			20 400		
$3d^2$	V^{3+}		11 000	17 700		22 000
$3d^3$	V^{2+}			12 600		

续 表

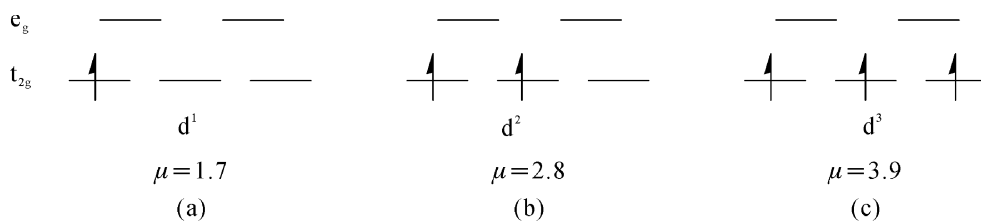
电子构型	中心原子	配 位 体				
		6Br ⁻	6Cl ⁻	6H ₂ O	6NH ₃	6CN ⁻
3d ³	Cr ³⁺		13 600	17 400	21 600	26 300
4d ³	Mo ³⁺		19 200	24 000		
3d ⁴	Cr ²⁺			13 900		
3d ⁴	Mn ³⁺			21 000		
3d ⁵	Mn ²⁺			7 800		
3d ⁵	Fe ³⁺			13 700		35 000
3d ⁶	Fe ²⁺			10 400		32 800
3d ⁶	Co ³⁺			18 600	23 000	34 000
4d ⁶	Rh ³⁺	18 900	20 300	27 000	33 900	45 500
5d ⁶	Ir ³⁺	23 100	24 900			
5d ⁵	Pt ⁴⁺	24 000	29 000			
3d ⁷	Co ²⁺			9 300	10 000	
3d ⁸	Ni ²⁺	7 000	7 300	8 500	10 800	
3d ⁹	Cu ²⁺			12 600	15 100	

2. 解释配合物的稳定性、磁性

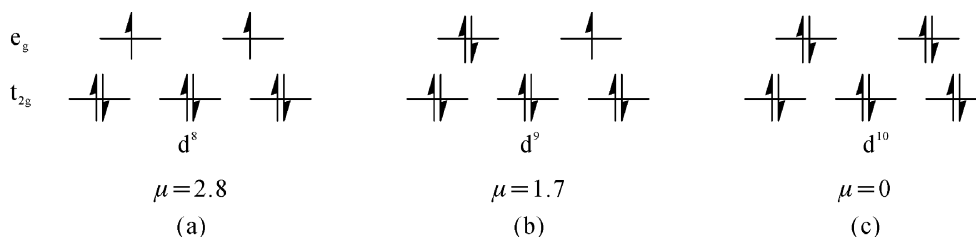
由于配体静电场的作用,d轨道的能级发生分裂,d电子进入分裂后的轨道比处于未分裂轨道时的总能量降低了,称为晶体场稳定化能,以 *CFSE* (crystal field stabilization energy)表示。下降得越多,*CFSE* 的绝对值越大,配合物也就越稳定,因此配合物的稳定性可用 *CFSE* 的大小来衡量。

对于八面体场配合物,d轨道分裂为 e_g 和 t_{2g} 两组后,在 e_g 轨道上有一个电子,总能量就升高 6 Dq ,而在 t_{2g} 轨道上有一个电子,总能量就降低 4 Dq 。根据电子在轨道中的排列有以下几种不同的情况,得到不同的 Dq 值。

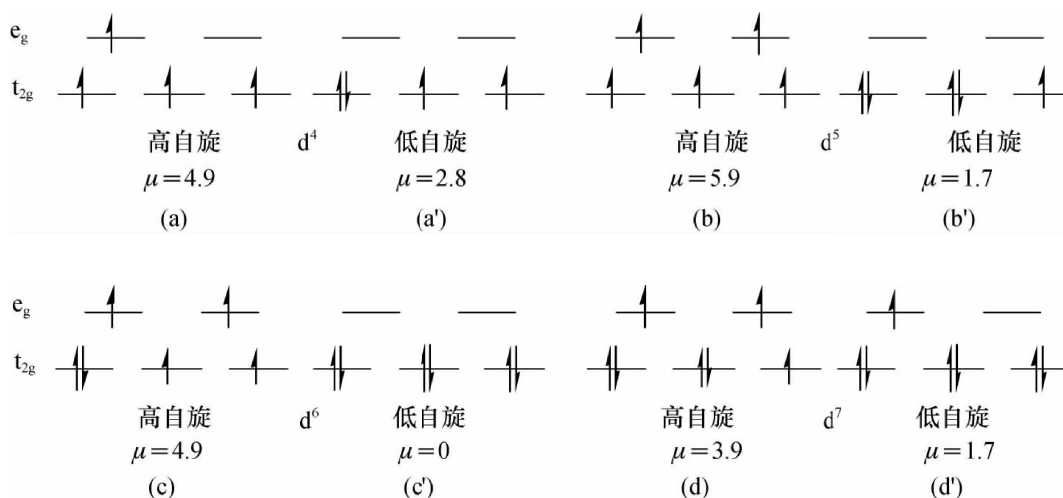
(1) 中心金属离子具有 d^1 、 d^2 、 d^3 电子结构,不管配体是弱场还是强场,各自电子都进入能量较低的 t_{2g} 轨道,如图 3-8 所示,其 *CFSE* 分别为 -4 Dq 、-8 Dq 、-12 Dq (表 3-3)。

图 3-8 八面体配合物 d^1 、 d^2 、 d^3 的电子组态

(2) 中心金属离子具有 d^8 、 d^9 、 d^{10} 电子结构, t_{2g} 轨道全部排满了电子,各自剩余的电子也只有一种排布形式(图 3-9),其 *CFSE* 分别为 -12 Dq 、-6 Dq 、0(表 3-3)。

图 3-9 八面体配合物 d^8 、 d^9 、 d^{10} 的电子组态

(3) 中心金属离子具有 d^4 、 d^5 、 d^6 和 d^7 的电子结构时,都有两种电子排布方式。第四个电子可以进入已有一个电子的 t_{2g} 轨道并与这个电子成对,也可以进入高能级的空的 e_g 轨道,第五、第六、第七个电子也存在这种情况。究竟采取哪种方式排布,取决于分裂能 Δ 和电子配对能 P 的相对大小。当 d 轨道中已有一个电子,另一个电子进入并与之配对时,必须克服电子间的相互排斥作用,所需的能量称为电子配对能,以符号 P 表示。前面已提到,配体的弱场与强场对 Δ_o 的影响较大。因此,若 $P > \Delta_o$ (弱场配体),电子进入 e_g 轨道,形成高自旋构型(成单电子数多),如图 3-10 中(a)、(b)、(c)、(d)所示;若 $\Delta_o > P$ (强场配体),则电子进入 t_{2g} 轨道配对,形成低自旋结构,如图 3-10 中(a')、(b')、(c')、(d')所示。

图 3-10 八面体配合物 d^4 、 d^5 、 d^6 和 d^7 的电子组态

以上 d 电子的排布方式决定了中心金属离子或原子 d 轨道上的未成对电子数,也就决定了金属配合物的磁性质。磁性的大小可以用磁矩 μ 来表示, μ 的单位为 μ_B (波耳磁矩),例如由 Fe^{2+} 组成的 $[Fe(H_2O)_6]^{2+}$ 与 $[Fe(CN)_6]^{4-}$ d^6 型两种配合物, H_2O 的配体场较弱,6 个 d 电子的排布为 $t_{2g}^4 e_g^2$,属于高自旋化合物,磁矩为 $4.9\mu_B$ 。 CN 的配体场较强,6 个 d 电子的排布为 $t_{2g}^6 e_g^0$,属于低自旋化合物, $\mu = 0$,反磁性物质。对于四面体场配合物,中心离子 d 轨道分裂为低能量的二重简并 e 轨道和高能量的三重简并 t_2 轨道。 d^1 、 d^2 、 d^7 、 d^8 和 d^9 的电子结构体系只存在一种排布形式。 d^3 、 d^4 、 d^5 和 d^6 体系,应当是既有高自旋状态,又有低自旋状态。由于四面体场配合物的分裂能 Δ_t 只有 Δ_o 的 $4/9$,即便在强配位场中, Δ_t 也小于电

子配对能 P 。因此,已知的四面体配合物总是高自旋型的。

表 3-3 各种晶体场中金属离子的 $CFSE$ (单位: Dq)

d^n	弱 场			强 场		
	平面正方形	正八面体	正四面体	平面正方形	正八面体	正四面体
d^0	0	0	0	0	0	0
d^1	-5.14	-4	-2.67	-5.14	-4	-2.67
d^2	-10.28	-8	-5.34	-10.28	-8	-5.34
d^3	-14.56	-12	-3.56	-14.56	-12	-8.01+ P
d^4	-12.28	-6	-1.78	-19.70+ P	-16+ P	-10.68+2 P
d^5	0	0	0	-24.82+2 P	-20+2 P	-8.90+2 P
d^6	-5.14	-4	-2.67	-29.12+2 P	-24+2 P	-7.12+ P
d^7	-10.28	-8	-5.34	-26.84+ P	-18+ P	-5.34
d^8	-14.56	-12	-3.56	-24.56+ P	-12	-3.56
d^9	-12.28	-6	-1.78	-12.28	-6	-1.78
d^{10}	0	0	0	0	0	0

对于平面正方形场配合物,中心离子 d 轨道分裂为四组,分别为 $b_{1g}(d_{x^2-y^2})$, $b_{2g}(d_{xy})$, $a_{1g}(d_{z^2})$ 和 $e_g(d_{yz}, d_{xz})$ 。 b_{1g} 轨道能量最高,通常不填充电子。常见的形成平面正方形配合物的过渡金属主要是 d^8 电子构型的离子,如 Ni^{2+} 、 Pd^{2+} 、 Pt^{2+} 、 Rh^+ 、 Ir^+ 等,正好填满 b_{2g} 、 a_{1g} 和 e_g 轨道,均形成反磁性的物质。

3.3 分子轨道理论

晶体场理论较好地说明了过渡金属配合物的稳定性、磁性及吸收光谱等问题。但是,由于它没有考虑金属原子或离子的原子轨道与配体轨道之间的重叠形成共价键,即对配体性质缺乏应有的重视,因此不能解释结构复杂的过渡金属配合物,尤其是过渡金属有机配合物的形成与性质。分子轨道理论在这些方面有了很大的改善。

3.3.1 分子轨道的形成

分子轨道是由原子轨道线性组合而成,电子是在整个分子空间内运动。分子的状态和能量也可以用波函数 φ 来描述。并用 φ^2 来表示分子中电子在各处出现的概率相对密度。

原子轨道能否有效地组成分子轨道,必须符合能量近似、轨道最大重叠及对称性匹配这三个成键原则。分子轨道可分为:

(1) 原子轨道沿着连接两个核的轴线发生重叠,所形成的分子轨道称为 σ 分子轨道,具有圆柱对称性。

(2) 原子轨道以侧面发生平行重叠形成的分子轨道称为 π 分子轨道,处在通过两核连接的对称面上。

由两个 s 原子轨道组合成 1 个成键分子轨道 σ_s 和一个反键分子轨道 σ_s^* ,如图 3-11 所示。成键分子轨道能量比原子轨道低,而反键分子轨道能量比原子轨道高。

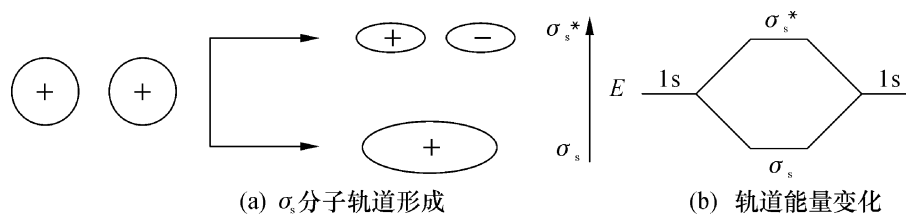


图 3-11 σ_s 分子轨道形成及其能量变化示意图

由 p 原子轨道组合成分子轨道有两种情况,一种情况是沿 x 轴方向的一对 p_x 原子轨道,头对头重叠,组合成一个成键的 σ_p 分子轨道和一个反键的 σ_p^* 分子轨道,如图 3-12 所示。

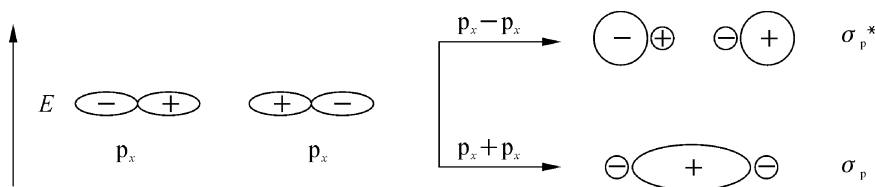


图 3-12 σ_p 分子轨道形成示意图

另一种情况是分别垂直于键轴的 p_y 或 p_z 原子轨道,肩并肩重叠组合,形成成键的 π_{p_y} 或 π_{p_z} 分子轨道和反键 $\pi_{p_y}^*$ 或 $\pi_{p_z}^*$ 分子轨道。图 3-13 是 π_{p_y} 的分子轨道形成图, π_{p_z} 与 π_{p_y} 的分子轨道图形相同,但相互垂直, $\pi_{p_z}^*$ 与 $\pi_{p_y}^*$ 也同样。

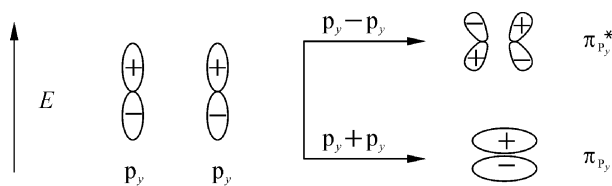


图 3-13 π_{p_y} 分子轨道形成示意图

只要符合成键三原则,不同原子轨道之间也能组合成分子轨道。例如,s 原子轨道与 p_x 原子轨道组合成成键轨道 σ_{sp} 和反键轨道 σ_{sp}^* ,如图 3-14 所示。

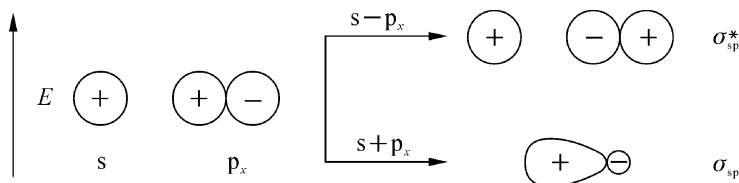


图 3-14 s- p_x 轨道重叠形成 s- p_x 分子轨道

当两个 φ 符号相同原子轨道重叠时,形成成键和反键分子轨道。两个 φ 符号不同的原子轨道重叠,不能有效组成分子轨道,称之为非键轨道,如 s 轨道与 p_y 或 p_z 轨道;s 轨道与 d_{xy} 轨道,如图 3-15 所示。

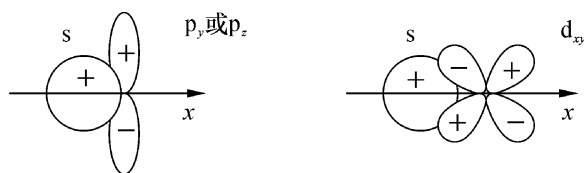


图 3-15 原子轨道的非键结合

其他原子轨道线性组合的对称性关系如表 3-4 所示。

表 3-4 原子轨道沿 x 轴线性组合对称条件

原子轨道	允许组合的原子轨道	禁止组合的原子轨道
s	s, p_x , $d_{x^2-y^2}$	p_y , p_z , d_{xy} , d_{yz}
p_x	s, p_x , $d_{x^2-y^2}$	p_y , p_z , d_{xy} , d_{xz} , d_{yz}
p_y	p_y	s, p_x , p_z , d_{yz} , $d_{x^2-y^2}$, d_{z^2}
d_{xy}	d_{xy}	s, p_x , p_z , d_{yz} , d_{xz} , $d_{x^2-y^2}$, d_{z^2}
d_{yz}	d_{yz}	s, p_x , p_y , p_z , d_{xy} , d_{xz} , $d_{x^2-y^2}$, d_{z^2}
$d_{x^2-y^2}$	s, p_x , $d_{x^2-y^2}$	p_y , p_z , d_{xy} , d_{xz} , d_{yz}

这样,原子轨道相互重叠组成三种分子轨道:

- (1) 成键分子轨道;
- (2) 反键分子轨道;
- (3) 非键分子轨道。

电子在分子轨道中的排布,也需遵守能量最低原理、Pauli 不相容原理和 Hund 规则。

3.3.2 常见配体的分子轨道能级和结构

在金属有机化合物中,双原子分子是最重要的配体之一。双原子分子又分为同核双原子和异核双原子,用分子轨道理论可以说明它们的结构与一些性质。

3.3.2.1 同核双原子分子的结构

1. 氢的分子轨道

氢分子是最简单的双原子分子,由 2 个氢原子的 1s 轨道组合成一个成键分子轨道 σ_{1s} 和一个反键分子轨道 σ_{1s}^* 。一个氢原子只有一个电子,氢分子共有 2 个电子,均填入能量较低的 σ_{1s} 成键分子轨道中,这样组合的氢分子是很稳定的,如图 3-16 所示。

成键分子轨道上的电子总数与反键分子轨道上的电子总数之差的 1/2 值称为键级,它也可以粗略估计分子的稳定性。

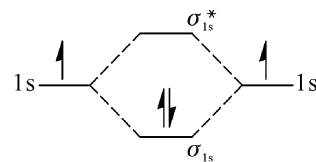


图 3-16 氢分子轨道

$$\text{键级} = \frac{1}{2}(\text{成键分子轨道上的电子数} - \text{反键分子轨道上的电子数})$$

一般来说,键级越大,键越强,分子越稳定。

在氢分子中,键级 $=\frac{1}{2}(2-0)=1$ (一个单键),符合氢分子的结构。同一周期氦的原子轨道中含有 2 个电子,若组成分子轨道,就有 4 个电子。2 个应在成键分子轨道,2 个应在反键分子轨道上。它的键级 $=\frac{1}{2}(2-2)=0$ 。因此,氦原子不能形成双原子分子。

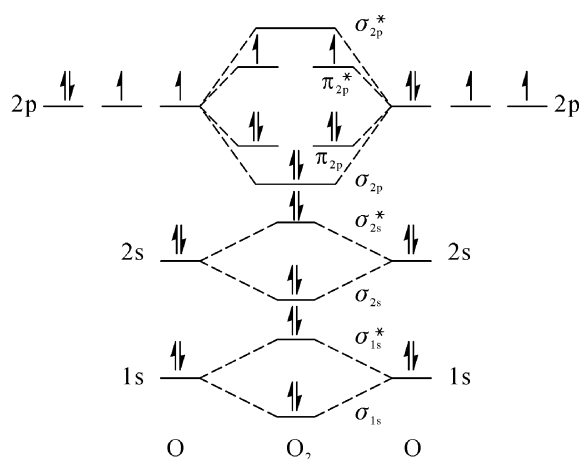


图 3-17 氧分子轨道示意图

2. 氧的分子轨道

氧分子是由 2 个氧原子组成。氧原子的电子层结构为 $1s^2 2s^2 2p^4$, 氧分子共有 16 个电子。按分子轨道中电子由低到高填充, π_{2p} 轨道是双重简并的, 填入 4 个电子, 剩下的 2 个电子排在 π_{2p}^* 上, 各占一个轨道, 自旋取同一方向, 是未成对电子, 具有磁性, 实验也证实了这一点。 π_{2p}^* 能级上的两个电子抵消了一个 π_{2p} 轨道上的两个电子的成键效应, 因此, 两个氧原子是以一个 σ 键和一个 π 键相结合的。

氧分子的键级 $=\frac{1}{2}(10-6)=2$ (一个双键), 氧分子中氧原子之间的距离 120.75 pm, 接近双键的键距。

3.3.2.2 异核双原子分子的结构

由两种不同元素组成的异核双原子分子, 如 NO、CO 等, 与同核双原子分子有所不同。这要从组成的原子的轨道能量及电负性去理解, 如表 3-5 所示。

表 3-5 第二周期元素的轨道能量与电负性

原子序数	元素	轨道能量/eV		电负性
		2s	2p	
5	B	-14.0	-8.3	2.04
6	C	-19.5	-10.7	2.55
7	N	-25.5	-13.1	3.04
8	O	-32.4	-15.9	3.44
9	F	-46.4	-18.7	3.98

以碳原子与氧原子组成的 CO 分子为例。氧的电负性(3.44)比碳的电负性(2.55)大, 氧的 2p 轨道的能量(-15.9 eV)比碳的 2p 轨道的能量(-10.7 eV)低。碳原子的电子结构

($1s^2 2s^2 2p^2$)和氧原子的电子结构($1s^2 2s^2 2p^4$)因此 CO 一共有 14 个电子,其中氧原子比碳原子多 2 个电子。CO 分子的轨道能级图与电子排布如图 3-18(1s 成键轨道和反键轨道未画出)所示。

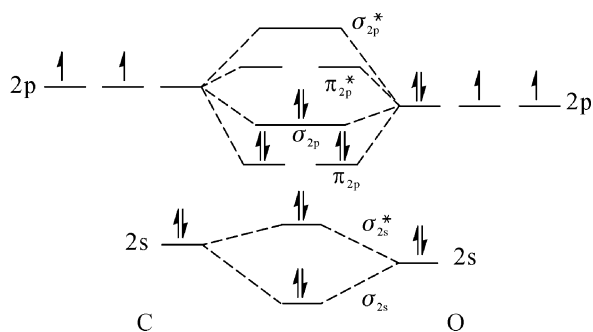


图 3-18 CO 分子轨道的能级示意图

成键的 π 分子轨道应偏向于电负性大的氧,反键 π^* 分子轨道则偏向于碳,而能量最高的一对孤对电子也集中在碳上。CO 比 O_2 少两个电子,6 个价电子正好布满 3 个 2p 轨道,因而分子中含有一个 σ 键和两个简并的 π 键。由于这些原因,CO 与金属组成的配合物通常是 M—CO 形式,而不是 CO—M 形式,参阅第 6 章。

3.3.3 过渡金属配合物的分子轨道

原则上,建立过渡金属配合物分子轨道的过程与双原子分子轨道相同。能够有效组成配合物分子轨道的原子轨道,也应满足成键三原则。

3.3.3.1 正八面体过渡金属配合物的分子轨道

过渡金属的价原子轨道有 1 个 ns 轨道,3 个 np 轨道和 5 个 $(n-1)$ 的 d 轨道,共 9 个。6 个配体则可能是 σ 或 π 两种价轨道,它们分别与金属的对称性相应的轨道成键。

1. 金属与配体间的 σ 键

金属离子或原子的 9 个原子轨道中,具有 σ 对称性的只有 6 个,与配体成键后可分为三类:

(1) 金属的 s 原子轨道与配体 σ 轨道生成成键 a_{1g} 分子轨道与反键 a_{1g}^* 分子轨道,如图 3-19(a)所示。

(2) 金属的 3 个 p 原子轨道与配体 σ 轨道生成成键三重简并的 t_{1u} 分子轨道与反键 t_{1u}^* 分子轨道,如图 3-19(b)所示。

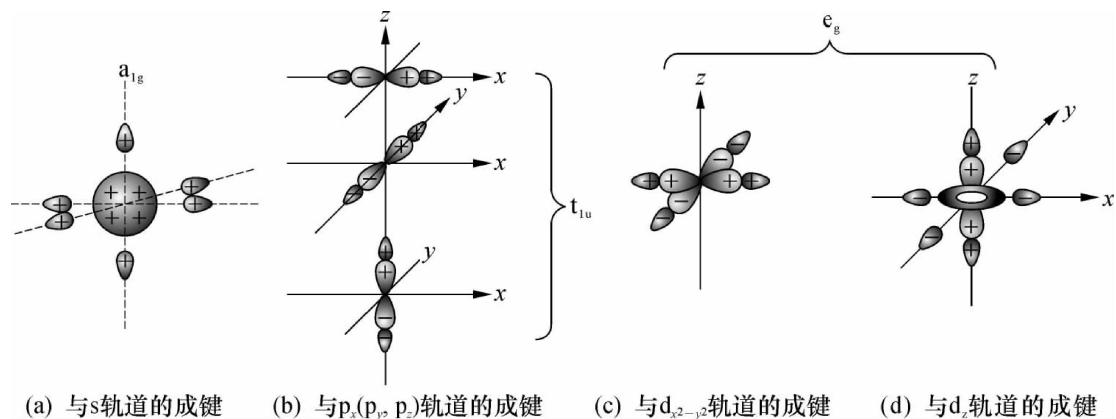


图 3-19 八面体配合物中形成的轴对称分子轨道

(3) 金属的 $e_g(d_{x^2-y^2}, d_{z^2})$ 原子轨道与配体 σ 轨道生成二重简并的成键性 e_g 分子轨道与反键性 e_g^* 分子轨道,如图 3-19(c)、(d)所示。

金属 t_{2g} (即 d_{xy}, d_{yz}, d_{zx}) 原子轨道,不是指向配体,因此不能与配位体形成 σ 键,属非键轨道,能量保持不变。

根据以上成键的原理,可以画出六配体正八面体(ML_6)的分子轨道能级图,如图 3-20 所示。从图 3-20 中可以看出,配体的 σ 轨道能级低于金属的 d 轨道能级。在过渡金属配合物的分子轨道中,金属的 ns 和 np 原子轨道与配体的 σ 轨道重叠程度较大,形成的 a_{1g} 及 t_{1u} 成键分子轨道与 a_{1g}^* 及 t_{1u}^* 反键分子轨道,能级分离也较大。因此,成键分子轨道 a_{1g} 、 t_{1u} 的能级最低,反键分子轨道 a_{1g}^* 、 t_{1u}^* 的能级最高。

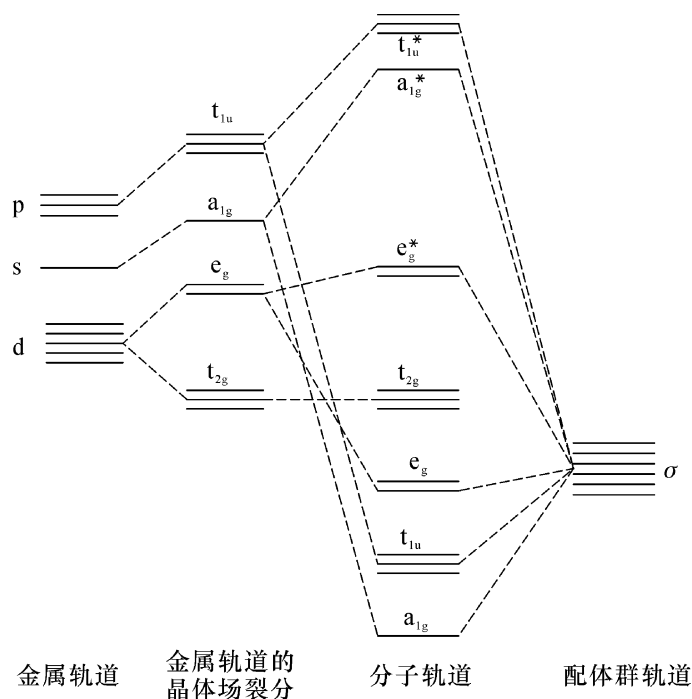


图 3-20 无 π 键的八面体配合物分子轨道能级图

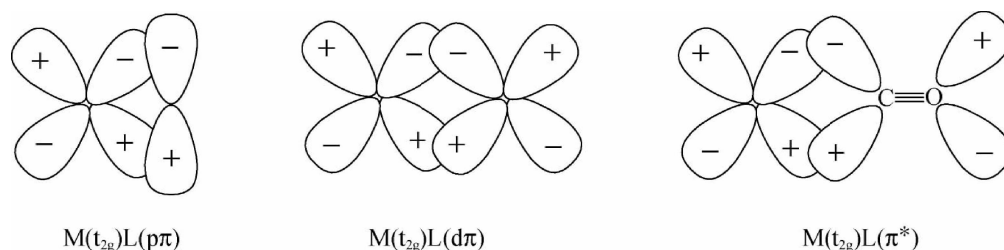
金属的原子轨道 e_g 与配体原子轨道的重叠程度较差, e_g 与 e_g^* 分子轨道分离程度较小。前一节已介绍过双原子分子轨道中,两个不同能级原子轨道组成分子轨道时,一个分子轨道的能级接近于其中一个原子轨道的能级,则此分子轨道含有该原子轨道的成分较多。因此,6 个 σ 成键分子轨道中,即 a_{1g} 、 t_{1u} 和 e_g 含配体轨道的成分较多,6 个配体的 12 个电子进入这些成键分子轨道中,相当于形成共价配键。

金属的 d 电子进入非键的 t_{2g} 和反键的 e_g^* 分子轨道中, e_g^* 反键分子轨道较为接近金属的 e_g 轨道,因此,含有较多的 e_g 轨道成分。 e_g^* 和 t_{2g} 轨道的能级差,相当于晶体场理论中的分裂能 Δ_o (10 Dq), 金属的 d 电子如何在 t_{2g} 和 e_g^* 轨道中排布,取决于它们之间的能量间隔 Δ_o 。因而,分子轨道理论得到和晶体场理论相同的结论,只是分子轨道理论进一步指出了 e_g^* 轨道的反键性质。

2. 金属与配体间的 π 键

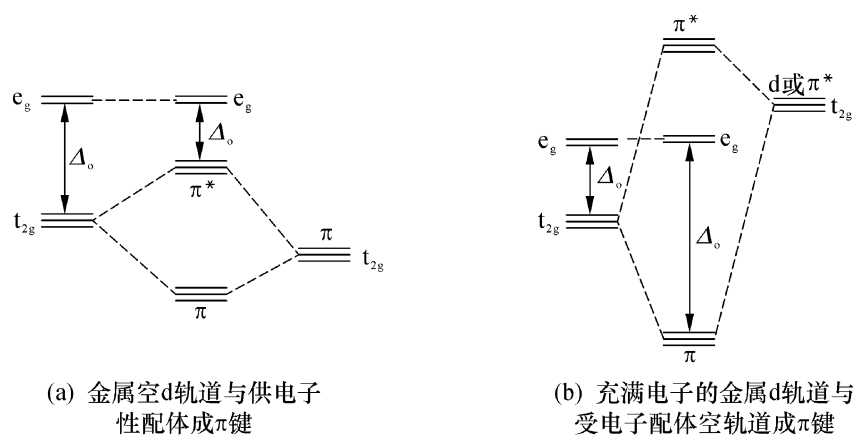
在晶体场理论中不存在金属离子或原子与配体间的 π 键合,但在分子轨道理论中可从 σ 成键理论推广到 π 键。实际上,在金属配合物中,带 π 轨道的配体是很多的。

前面已经提到中心金属离子或原子的 $t_{2g}(d_{xy}, d_{yz}, d_{zx})$ 轨道不指向配体,因而不能和配体形成 σ 键,属非键轨道。但是,如果配体具有 π 对称轨道,就能和金属离子或原子的 t_{2g} 轨道重叠而形成 π 成键分子轨道和反键的 π^* 分子轨道。配体的 π 轨道可以是简单的 $p\pi$ 原子轨道如 F^- 、 Cl^- ,简单的 $d\pi$ 原子轨道如磷、砷、硫等或者是反键的 π^* 分子轨道如 CO 、 CN^- 、烯烃等。中心金属的 t_{2g} 轨道与配体的 π 键形成分子轨道,如图 3-21 所示。

图 3-21 金属的 π 轨道与配体的 π 轨道间的重叠

由于配体的 d 轨道和 π^* 反键轨道通常是未填充电子的空轨道,因此在形成的配合物分子轨道中,配体的 d 轨道或 π^* 反键轨道是电子接受体,称为 π 接受配体。配体的 p 轨道通常填充了电子,与金属形成配合物的分子轨道中充当电子给予体,称为 π 给予配体。这两类配体,在形成配合物分子轨道时,对分裂能 Δ 值的影响是不一样的。

例如, p 轨道中填充了电子的卤素离子,能级低于中心金属 d 轨道能级,生成的成键 $t_{2g}\pi$ 分子轨道基本上具有配体的特征,而反键的 $t_{2g}^*\pi$ 分子轨道基本上具有金属的特征。因此,配体的 π 电子进入 t_{2g} 轨道,中心原子的 d 电子进入 t_{2g}^* 轨道。这样的 π 成键结果使金属离子 t_{2g} 轨道的能量升高,而与 e_g 轨道间的能级差,即分裂能 Δ 值减小,如图 3-22(a)所示。该类配合物为高自旋型,也说明了卤素离子配体在光谱化学序中属弱场配体的原因。

图 3-22 有 π 键的 ML_6 型八面体配合物的分子轨道能级图

膦配体等除利用 s 和 p 原子轨道与金属 d 原子轨道形成 σ 分子轨道之外,其空的 d 轨道还可以与金属的 t_{2g} 原子轨道形成 π 分子轨道。但是,这类配体 d 原子轨道的能级比金属的 d 原子轨道要高,在形成 π 分子轨道时,反键的 t_{2g}^* 轨道主要含有配体成分,能量升高。成键的 t_{2g} 轨道主要含有金属 t_{2g} 轨道成分,能量降低了,从而使得与 e_g 轨道间的能量差,即分裂能增大,如图 3-22(b) 所示。这类配体均为强场配体,形成的配合物为低自旋型配合物。

由于金属离子或原子 t_{2g} 轨道上的电子进入 π 成键分子轨道,从而使 d 电子通过 π 成键轨道移向配体,成为 π 电子给予体,而配体成为 π 电子接受体。这种金属离子或原子与配体间 π 电子的相互作用称为 π 反馈作用,即反馈键。过渡金属羰基配合物中的反馈键,如图 3-23 所示。

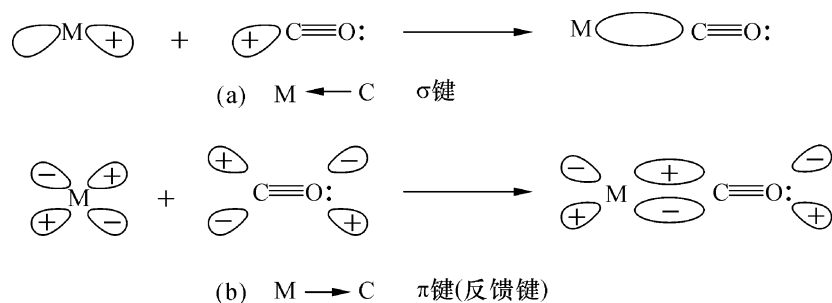


图 3-23 $M-CO$ 的化学键

图 3-23 中的(a),配体 CO 用碳原子的一个 σ 轨道同过渡金属未填充电子的空 d 轨道发生重叠,电子由碳原子流向过渡金属,形成 σ 配位键,又称 σ 给予键。图 3-23 中的(b),过渡金属填充电子的 d 轨道与 CO 的 $2\pi^*$ 反键轨道重叠形成 π 反馈键,电子从过渡金属流向 CO,形成 π 反馈键,又称 π 接受键。这种 σ 给予与 π 接受的作用是协同的。当碳原子向过渡金属供给电子时,CO 上的电子云相对密度降低,并有利于通过反馈键从过渡金属获得电子。这样的结果导致 CO 中的碳氧叁键被削弱,接近于双键性质;而过渡金属与碳之间的键加强,也接近于双键。

从羰基的红外光谱和原子间的键长数据验证了这些结果。CO 在配位前伸缩振动频率在 2143 cm^{-1} ,单核羰基过渡金属中 CO 吸收移向低频,一般在 $2125\sim 1850\text{ cm}^{-1}$ 之间。配位前 CO 的碳-氧键长 112.8 pm ,单核羰基过渡金属中的 CO 键长在 $114\sim 116\text{ pm}$ 之间,稍有增长。而 $M-CO$ 的过渡金属-碳键长在 $181\sim 206\text{ pm}$ 之间,比正常的 $M-C$ 键长 218 pm 有明显缩短。

3.3.3.2 正四面体过渡金属配合物的分子轨道

正四面体配合物可以按正八面体对称性类别来分类。中心金属原子的原子轨道仍是 9 个。由群论可知,这 9 个轨道可分为三类:

(1) s 轨道属于 a_1 。

(2) p_x, p_y, p_z 三个 p 轨道和 d_{xy}, d_{xz}, d_{yz} 三个 d 轨道都属于 t_2 。

(3) $d_{x^2-y^2}$ 和 d_{z^2} 两个 d 轨道属于 e。

当中心金属原子轨道仅与配体 σ 群轨道组成 σ 分子轨道时,可以采用 s 和 p_x 、 p_y 、 p_z 轨道或 s 和 d_{xy} 、 d_{xz} 、 d_{yz} 轨道成键,其能级如图 3-24 所示。

此时没有 π 键合,中心金属原子的 e 轨道为非键轨道。 t_2^* 与 e 之间的能量差相当于晶体场理论中的 t_2 和 t 之间的能级差 Δ_1 。

金属的 d_{xy} 、 d_{xz} 、 d_{yz} 原子轨道处在两个坐标轴之间,不直接指向配体,中心金属原子轨道与配体轨道之间的重叠程度小,形成弱的 σ 键, t_2^* 的能级上升不大。所以, Δ_1 比 Δ_0 小,这个结论与晶体场理论的结论完全一致。

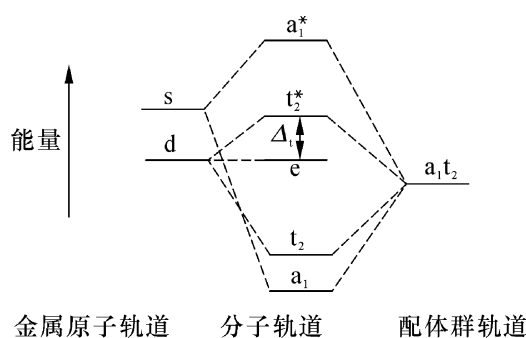


图 3-24 正四面体配合物中 σ 分子轨道的能级

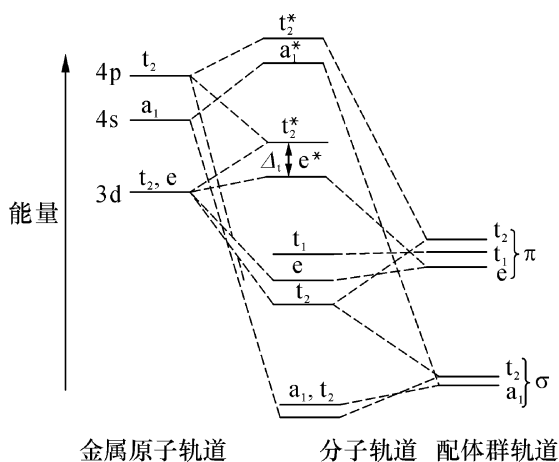


图 3-25 正四面体配合物的 π 分子轨道能级

如果是 π 成键作用,四个配体的 8 个 π 群轨道分属于 e, t_1 和 t_2 ,如图 3-25 所示。其中对称性为 e 和 t_2 的两组 π 轨道与中心金属原子的 e 和 t_2 对称性的原子轨道相互作用形成 π 键,而 t_1 这一组轨道,因中心金属原子上没有与其对称性相同的轨道,故为非键轨道。 t_2^* 和 e^* 能级差即为分裂能 Δ_1 ,分子轨道理论明确说明了 t_2^* 与 e^* 的反键性质,因而解释了正四面体 π 配合物也较稳定。

3.4 π -烯烃金属配合物

烯烃是重要的有机化合物。烯烃与金属配位在金属有机化学中不仅很常见,而且是齐聚、高聚、调聚、交互置换、氢甲酰化等催化反应的活性物种。所以,应该对烯烃与金属成键的本质进行了解。

3.4.1 链状烯烃-金属 π 键

烯烃可分为单烯烃、多烯烃、共轭烯烃,其中又可分为链状烯烃和环状烯烃。它们均能

与过渡金属形成配合物。现在,按链状烯烃和环状烯烃金属配合物分别进行介绍。

1. π -乙烯金属配合物

乙烯是最简单的链状烯烃分子,含有一个 π 键,是由两个碳原子的 2p 原子轨道相互作用而成,p 轨道的相互作用形成一个成键分子轨道和一个反键分子轨道,如图 3-26 所示。

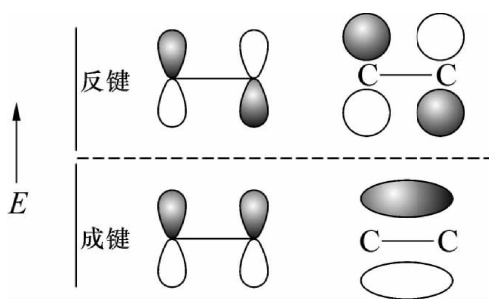


图 3-26 乙烯的分子轨道

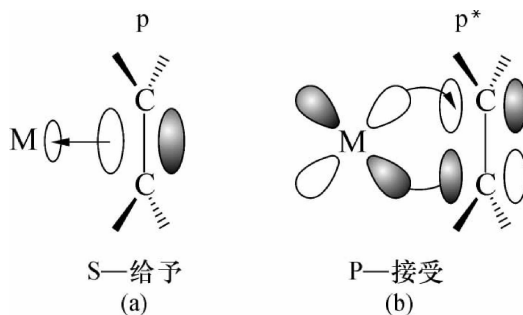


图 3-27 乙烯与金属的配位

第一个金属有机化合物 Zeise 盐就是典型的乙烯与铂的 π 配合物 $[\text{Pt}(\eta^2\text{-C}_2\text{H}_4)\text{Cl}_3]^-$ 。乙烯与金属配合物的价键如图 3-27 所示。

(1) 烯烃的成键 π 分子轨道向金属的空 d 轨道提供电子形成 π 给予的配价键,它是轴对称的,称为 σ 键。电子从烯烃流向金属,如图 3-27(a)所示。

(2) 同时,金属填充了电子的 d 轨道将电子反馈到烯烃的反键分子轨道 π^* 中,形成反馈键,它是反对称的,称为 π 键。电子从金属流向烯烃,所以烯烃是一种 π 受体,又称为 π 酸,如图 3-27(b)所示。

烯烃与过渡金属配位后, π 成键分子轨道中电子云相对密度降低, π^* 反键分子轨道因填充了部分电子使分子能量升高,两者都使烯烃双键被削弱,这就是烯烃被活化的原因。烯烃的活化可以从键长的数据得到证明。正常的 C—C 双键长 134 pm,配位后的键长为 140~147 pm,增长了 6~13 pm,已具有某些单键的性质。乙烯与过渡金属配位后双键的 IR 吸收波数明显降低,也说明双键被削弱了。配位后烯烃的 ^1H NMR 化学位移向高场移动,这是因为反馈键增加了对氢的屏蔽而造成的。

烯烃的亲电加成反应是它最重要的化学性质,但当它与金属配位后,烯烃的碳微带正电荷,因而可以发生亲核进攻。例如,由乙烯合成乙醛——著名的 Wacker 反应,就是配位在 Pd^{2+} 的乙烯受 OH^- 的亲核进攻作为反应的关键步骤。烯烃的齐聚、高聚、调聚、交互置换、氢甲酰化等催化反应等都是烯烃与金属配位而活化才能进行的,参阅 9.3~9.6 节。

2. π -烯丙基金属配合物

烯丙基与金属能形成 σ 键的配合物,例如 $(\text{CO})_5\text{MnCH}_2\text{—CH=CH}_2$,但更多的是形成 π -烯丙基配合物,如图 3-28 所示。

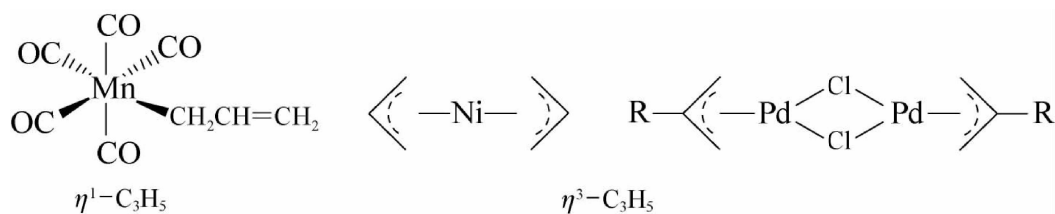
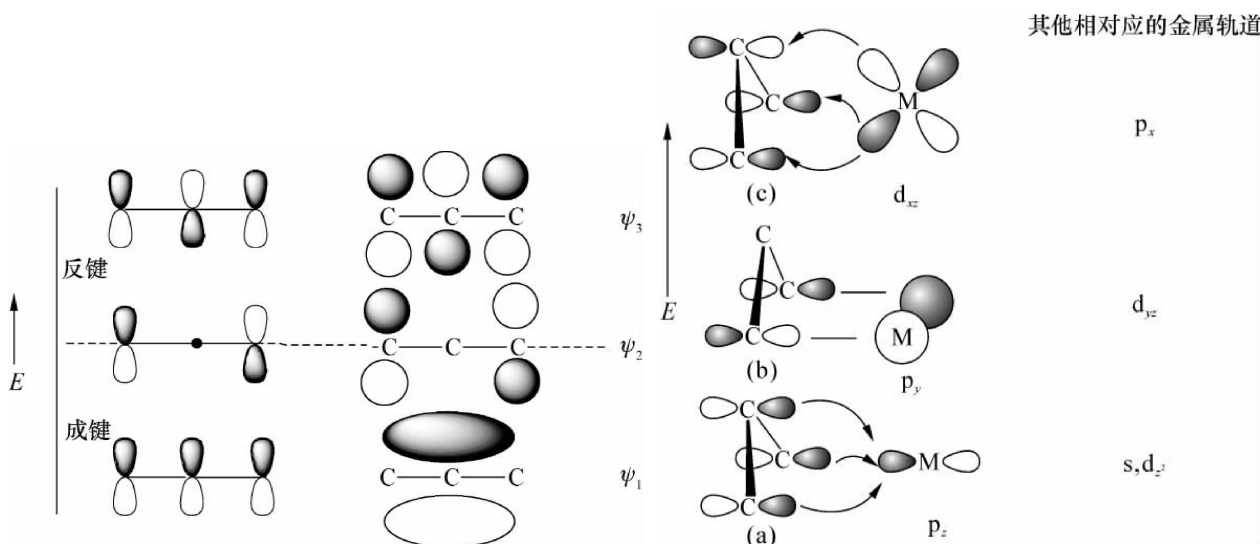


图 3-28 烯丙基金属配合物

烯丙基三个碳上的 p 轨道组成三个分子轨道,即 ψ_1 , ψ_2 和 ψ_3 ,如图 3-29 所示。 ψ_1 是成键轨道, ψ_3 是反键轨道, ψ_2 轨道只环绕两个端位的碳(在中间的碳上有一个节点),并且与孤立的 p 轨道有同样的能量,所以是一个非键轨道。

π -烯丙基与金属成键的分子轨道如图 3-30 左侧所示,与它相对应的金属原子轨道列于右侧。 π -烯丙基能量最低的成键分子轨道是 ψ_1 ,三个碳原子的价电子在其中是离域化的,并围绕着所有的三个碳原子。当 ψ_1 轨道与对称性的金属轨道重叠,离域的电子流向金属,形成 σ -给予键[图 3-30(a)]。非键分子轨道 ψ_2 只有一个电子能与金属原子轨道中的电子配对形成 π -键[图 3-30(b)]。能量最高的反键分子轨道 ψ_3 是空的,可接受金属原子轨道的电子反馈或者称为 π -接受[图 3-30(c)]。 σ 给予与 π 接受是协同的,在这样的结构中,烯丙基两端的 CH_2 是等价的,中间碳原子的距离更接近金属,三个碳原子成等腰三角形,键角约 120° 。

图 3-29 π -烯丙基分子轨道图 3-30 π -烯丙基与金属成键

3. 1,3-丁二烯与金属配合物

非共轭的双烯或多烯配体,通过各自的双键与金属成键,与乙烯类似。1,3-丁二烯是最简单的共轭双烯,四个碳原子上的 p 轨道组成四个分子轨道 ψ_1 , ψ_2 , ψ_3 , ψ_4 (图 3-31)。其中 ψ_1 , ψ_2 为成键分子轨道,各填充 2 个电子,它们分别与对应的金属原子轨道重叠,电子流向金属[图 3-32(a)、(b)]。 ψ_3 是最低未被占轨道,与对应填满电子的金属原子轨道重叠,

电子向丁二烯反馈[图 3-32(c)]。

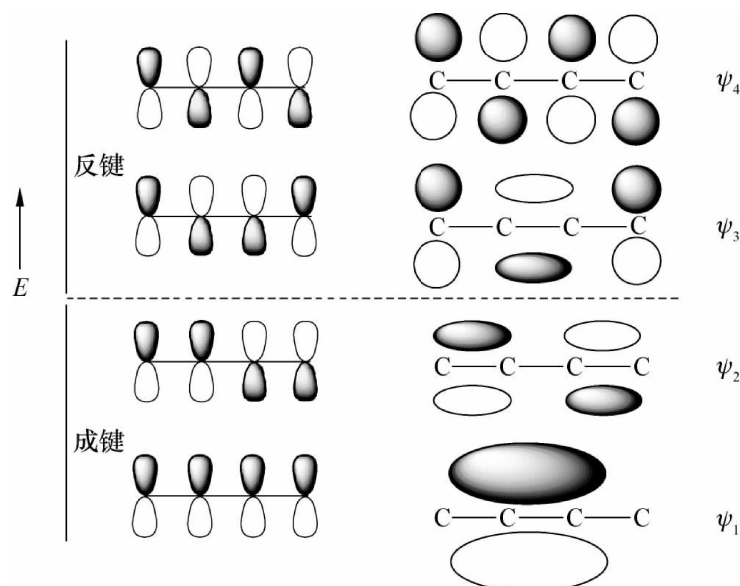


图 3-31 丁二烯的分子轨道

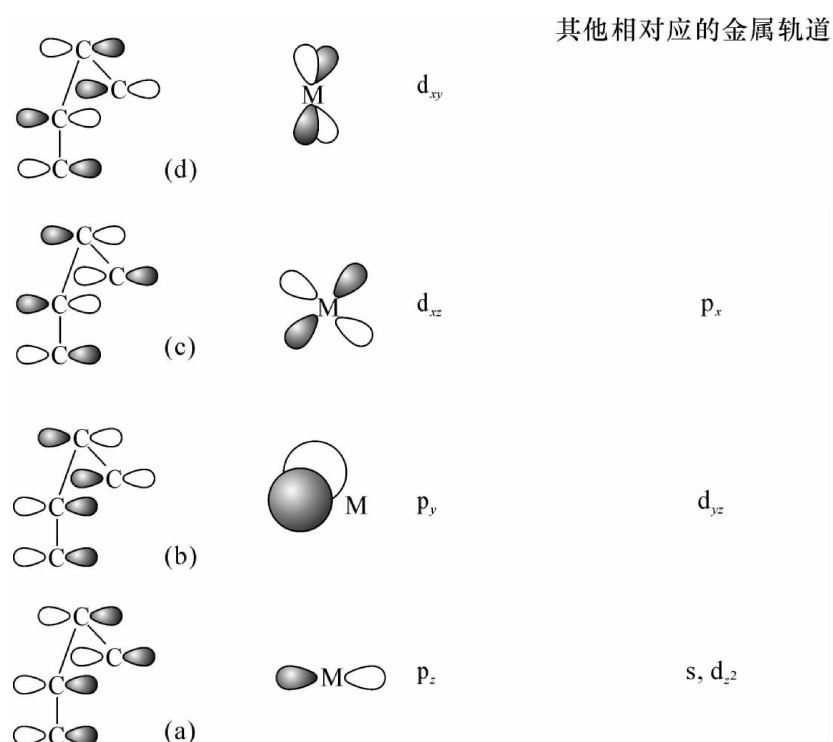


图 3-32 丁二烯与金属成键

1,3-丁二烯有顺、反式,它相应的金属配合物已被合成出来,例如三羰基丁二烯铁是顺式的,二茂丁二烯锆是反式的。



图 3-33 顺式和反式的丁二烯金属配合物

3.4.2 环状多烯 π -金属配合物

与链烯烃和金属配合物一样,环状多烯分子中充满电子的离域 π 分子轨道也能和金属的空轨道作用生成环多烯配合物。其中,金属原子夹在两个环烯烃之间的称作夹心化合物。后来它被广义地定义为,金属原子等价地与环中所有碳原子结合,金属原子处于环的多重对称轴上。这样,单环、混合环、多环等也都属于夹心化合物。

1. 环丁二烯与金属配合物

环丁二烯的分子轨道如图 3-34 左侧所示,与之配位的金属原子轨道如图 3-34 右侧所示。 ψ_1 是环丁二烯 π -成键分子轨道,含有两个电子,与之匹配的金属原子轨道是 s 、 p_z 或 d_{z^2} 轨道,形成 σ -环丁二烯金属键[图 3-34(a)]。 ψ_2 、 ψ_3 是非键轨道,各填充一个电子,成游离状,因此,环丁二烯是非常活泼的化合物,不稳定。当金属 p_x 或 d_{xz} 及 p_y 或 d_{yz} 轨道中的各一个电子与环丁二烯分子轨道中的电子配对时,环丁二烯的游离基性质消失[图 3-34(b)、(c)]。 ψ_4 是 π^* -反键轨道,它能够从填满电子的金属 $d_{x^2-y^2}$ 轨道中接受电子反馈[图 3-34(d)]。

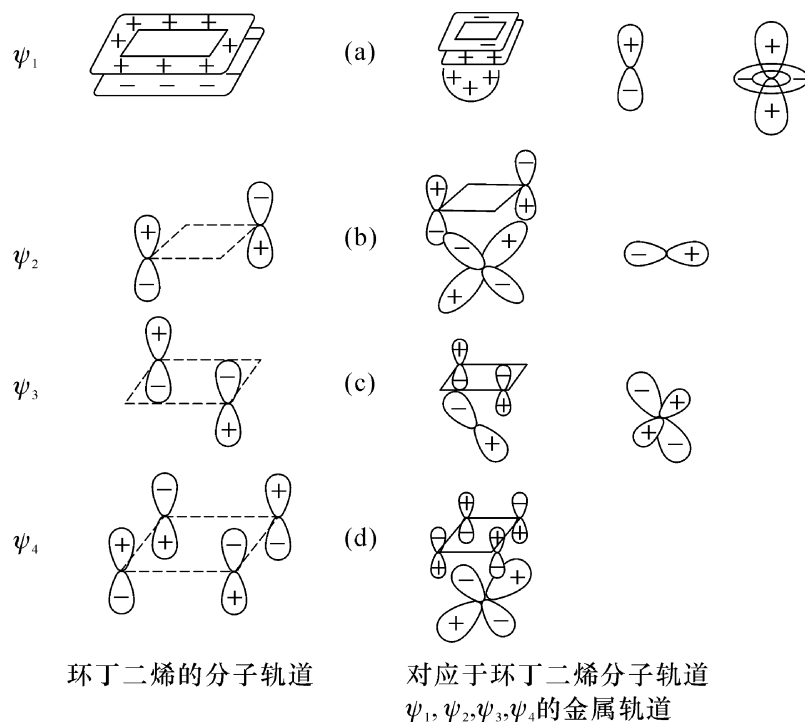


图 3-34 环丁二烯与金属成键

所以,环丁二烯与金属的配合物是稳定的,如双钯、镍环丁二烯配合物以及环丁二烯三羰基铁配合物,如图 3-35 所示。

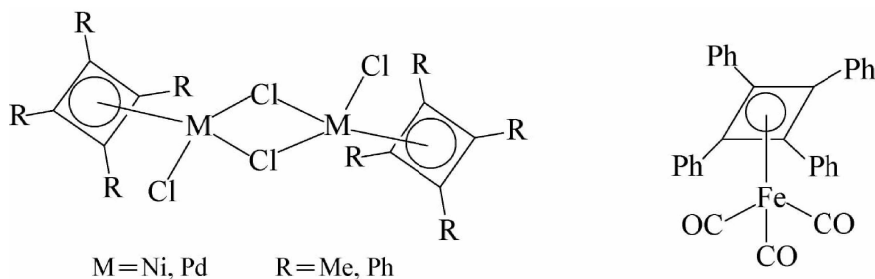


图 3-35 环丁二烯金属配合物

2. 环戊二烯与金属的配合物

环戊二烯与金属的配合物中,最有代表性的是二茂铁。X 射线单晶测定表明,二茂铁中,铁原子对称地夹在两个茂环平面之间,所有的 C—C、Fe—C 键键长都相等,是个十分稳定的化合物。二茂铁分子是由环戊二烯离域的 π 分子轨道与铁的原子轨道作用而成键。

在量子化学计算时,二茂铁可看成是由两个环戊二烯基负离子与二价铁正离子组成,也可将它们看成铁原子与中性的环戊二烯组成,两种方法的结果相同。

环戊二烯基负离子(C_5H_5^-)五个碳的 $p\pi$ 原子轨道可线性组合成 5 个非定域的分子轨道,按能级分为三类,如图 3-36 所示。

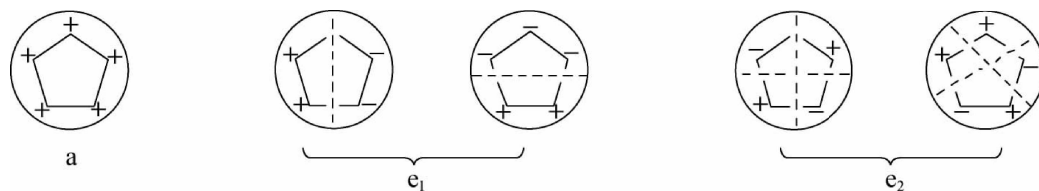


图 3-36 C_5H_5^- 的分子轨道

a—没有节面,能级最低; e_1 —有一个节面的一组二重简并分子轨道,能级稍高;
 e_2 —有两个节面的一组二重简并分子轨道,能级最高

环戊二烯基负离子的 6 个电子按轨道的能级顺序填充。首先是在 a 分子轨道中填充 2 个电子,然后是 e_1 两个简并轨道各填 2 个电子, e_2 是空轨道,如图 3-37 左侧所示。

两个 C_5H_5^- 环上的非定域分子轨道,按对称性匹配组成 10 个配体群轨道。两个茂环的 a 轨道,可以线性组合成 a_{1g} 成键和 a_{2u} 反键配体群轨道(图 3-37 中间下)。二重简并的 e_1 轨道组合成两个 e_{1g} 和两个 e_{1u} 反键配体群轨道[图 3-37 中间中(未全画出)]。 e_{2g} 轨道同样得到 4 个配体群轨道,分别为 e_{2g} 和 e_{2u} (图 3-37 中间上)。

配体群轨道与铁的原子轨道按能量近似和对称性匹配原则组合成二茂铁的分子轨道(图 3-37 右边)。配体群轨道 a_{1g} 和 a_{2u} 分别与铁原子的 4s、 $3d_{z^2}$ 和 $4p_z$ 形成 σ 键; e_{1g} 和 e_{1u} 分别与铁原子的 $3d_{xz}$ 、 $3d_{yz}$ 和 $4p_x$ 、 $4p_y$ 重叠生成四个 π 键,其中 e_{1g} 与 $3d_{xz}$ 、 $3d_{yz}$ 形成的轨道对称性与能量都非常接近,相互重叠程度大,形成的 π 键最强;空的配体群轨道 e_{2g} 与铁的填充

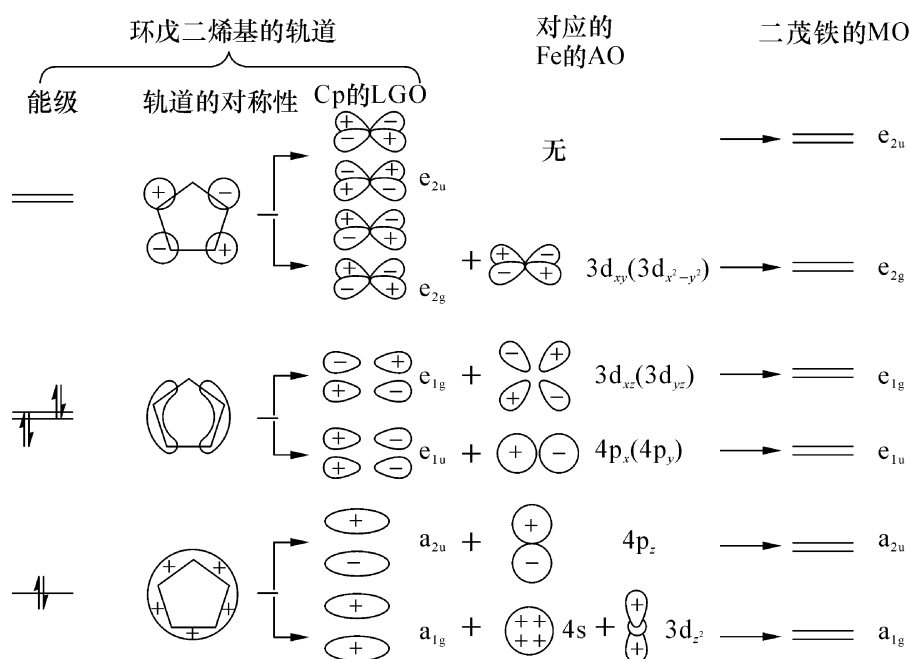


图 3-37 二茂铁分子轨道

电子的 $3d_{xy}$ 和 $3d_{x^2-y^2}$ 轨道重叠形成的分子轨道, 相当于烯烃 π 配合物的反馈键; 铁原子轨道中没有配体群轨道 e_{2u} 的对称性轨道, 因此 e_{2u} 为非键轨道。

图 3-38 为二茂铁分子轨道的能级图。二茂铁的 18 电子分别按能级高低填入 a_{1g} 、 a_{2u} 、 e_{1g} 、 e_{1u} 、 e_{2g} 、 a_{1g}^* 等 9 个轨道, 正好填满, 余下的 10 个能量高的反键轨道未填充电子, 所以二茂铁分子是反磁性、稳定的配合物。类似夹心结构的二茂钴(19 电子)和二茂镍(20 电子), 多于 18 的电子必然进入反键 e_{1g}^* 轨道, 降低了它们的稳定性, 易氧化失去电子; 二茂钒(15 电子), 二茂铬(16 电子)均不满 18 电子, 它们可接受另外的配体而稳定化, 参阅 8.2 节。

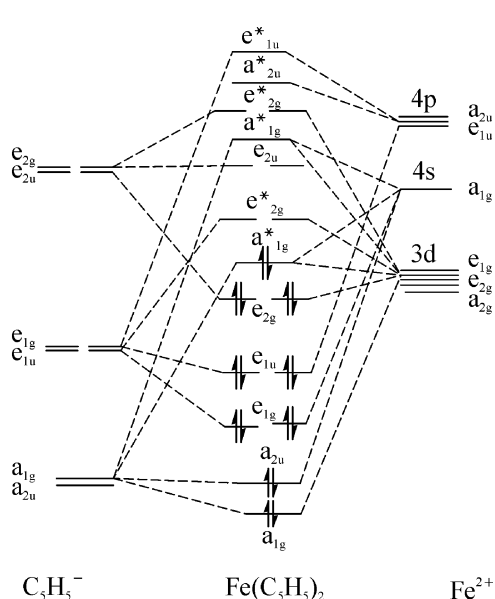


图 3-38 二茂铁分子轨道能级图

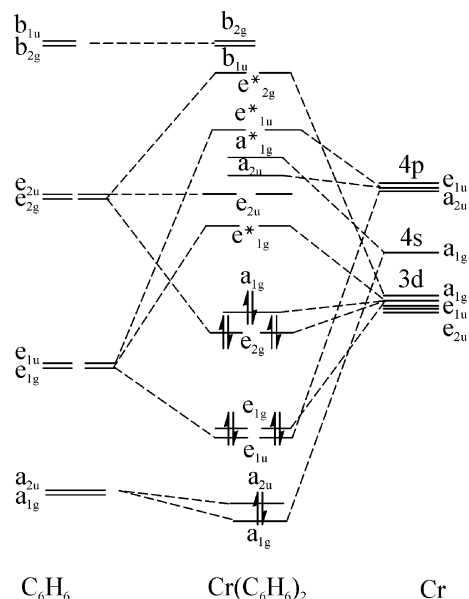


图 3-39 二茂铬的分子轨道能级图

2. 苯与金属的配合物

二苯铬是另一类金属夹心配合物。它是利用苯环的离域分子轨道与金属铬原子轨道成键(图 3-39)。

苯的分子轨道由 6 个碳原子的 2p 原子轨道线性组合而成 6 个分子轨道。两个苯环就有 12 个配体群轨道。此 12 个配体群轨道与铬原子的 3d、4s、4p 原子轨道组成 21 个分子轨道,其中 9 个是成键分子轨道。所以,二苯铬的 18 个电子都填充在这 9 个分子轨道中,反键轨道中没有电子,故二苯铬也是稳定的。

参考文献

- [1] Spessard G O, Miessler G L. Organometallic Chemistry. Prentice-Hall, 1996.
- [2] 山本明夫. 有机金属化学. 陈惠麟, 陆熙炎, 译. 北京: 科学出版社, 1997.
- [3] 朱裕贞, 顾达, 黑恩成. 现代基础化学. 北京: 化学工业出版社, 1998.
- [4] 河南大学, 南京师范大学, 河南师范大学, 等. 配位化学. 郑州: 河南大学出版社, 1989.
- [5] 张季爽, 申成. 基础结构化学. 2 版. 北京: 科学出版社, 2006.

习题

1. 在 $3s$, $3p_x$, $3p_y$, $3p_z$, $3d_{xy}$, $3d_{yz}$, $3d_{zx}$, $3d_{x^2}$ 和 $3d_{x^2-y^2}$ 轨道中,
(1)对氢原子来说,哪些是等价轨道;(2)对磷原子来说,哪些是等价轨道?
2. 在八面体场中,分裂能是一个固定值吗?
3. 计算 O_2^+ 离子的键级,试与 O_2 的键级比较强度。
4. 试用分子轨道理论解释 $Cr(CO)_6$ 的稳定性。

第4章 非过渡金属有机化合物

在20世纪中叶,非过渡金属有机化合物还是金属有机化学的主体。现在非过渡金属有机化学已成熟,新的重要研究成果已不多见。

但是,许多非过渡金属有机化合物是高活性、高选择性的有机合成试剂,如 Grignard 试剂、锂试剂、硼试剂等在现代有机合成中占有重要位置。

虽然,过渡金属有机配合物是配位催化的催化剂,但也离不开非过渡金属有机化合物作为助催化剂,如著名的 Ziegler-Natta 催化剂中起催化作用的钛必须用一个非过渡金属有机化合物活化。

许多过渡金属有机配合物可借鉴合成非过渡金属有机化合物的方法并用非过渡金属有机化合物作为试剂来制备。

过渡金属有机配合物的一些基本化学性质、结构也与非过渡金属有机化合物密切相关。

总之,非过渡金属有机化学仍然是金属有机化学的基础,人们可以不再研究它,但不可不了解它、不使用它。为此,把非过渡金属有机化合物浓缩成一章,介绍它们的重要制法、性质、结构的共同点和差别,概括它们在有机合成中的应用是必要的。

4.1 非过渡金属有机化合物的通用制法

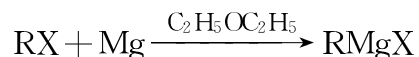
这里介绍的多数非过渡金属有机化合物通用制法也可用于合成过渡金属有机配合物。

4.1.1 金属与卤代烃反应

Grignard 试剂(简称格氏试剂)是大家熟悉的镁有机化合物。百余年来,它一直是人们青睐的有机合成试剂。

制备 Grignard 试剂的最简单、最重要方法就是金属镁与卤代烃直接反应。根据制备 Grignard 试剂的目的,这个反应可以在不同溶剂中进行^[1,2]。

4.1.1.1 金属镁和卤代烃在醚类溶液中反应



用于制备 Grignard 试剂的市售镁条表面已被氧化,使用前必须清除氧化层。最简单、

实用的方法是,在三个烧杯中分别加入 3 mol/L 盐酸、去离子水及乙醚。将镁条依次在上述三个烧杯中洗涤后、在装乙醚的杯中剪碎,转入 Schlenk 瓶中抽干、称量。

溶剂乙醚需彻底干燥,否则会影响产率,甚至使反应失败。清除表面氧化层的镁与活泼卤代烃较易反应,镁表面处理得不彻底或使用活性较低的卤代烃,反应较难启动。如将金属用溶剂润湿,再加入少量碘可引发反应。对于活性较差的卤代烃,应选用沸点较高的醚类,如用正丁醚、四氢呋喃等作溶剂,可提高反应温度,加速反应进行。

金属镁和卤代烃反应是强放热的,反应开始后,应该控制加卤代烃速度并采用适当的方式冷却。

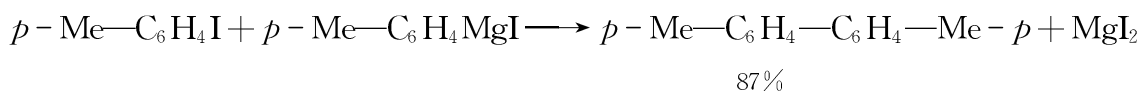
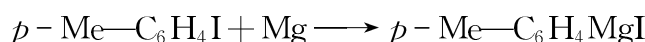
在醚类溶液中制备的 Grignard 试剂是一个溶液,进行简单相分离除去固体物后就可直接用于下一步的反应。

4.1.1.2 在烃类溶剂中制备 Grignard 试剂

在常压、烃类溶剂中,金属镁与卤代烃不能反应。1931 年 Schlenk 将精制的镁粉、卤代烷和苯在玻璃封管中振荡两个月,得到了非醚 Grignard 试剂。用 $n\text{-BuI}$, 产率 96%; $n\text{-C}_8\text{H}_{17}\text{I}$, 96%; $n\text{-BuCl}$, 55%; $n\text{-BuBr}$, 38%。Tschelinzeff 在烃类溶剂中加入少量的叔胺或醚类,反应可以顺利地进行,说明醚类在制备 Grignard 试剂中的重要作用。

4.1.1.3 无溶剂存在下制备 Grignard 试剂

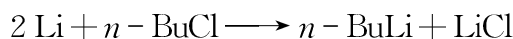
卤代烃本身就是一个溶剂,可用纯净的卤代烃与金属镁反应制备 Grignard 试剂。但生成的 Grignard 试剂会与过量的原料继续反应生成偶联产物,类似 Wurtz 反应,特别是用碘代烷反应,故无制备价值。



4.1.1.4 金属锂与卤代烃反应^[3-6]

锂有机化合物也是现代重要的有机合成试剂并有商品出售。1930 年 Ziegler 在烃类溶剂中用金属锂与卤代烃直接反应合成了锂有机化合物,这是最简单、最重要的制备锂有机化合物的方法,可以合成结构较简单的烷基锂、芳基锂,再由它们合成结构复杂的锂有机化合物。

由于锂有机化合物比 Grignard 试剂更活泼,甚至可以与醚类反应,故不能照搬制备 Grignard 试剂的方法。通常,是在石油醚、环己烷、苯等烃类溶剂中制备锂有机化合物。



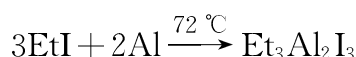
还是因为锂有机化合物的活泼性,生成的产物与原料发生偶合反应的倾向更大。为此,在制备锂有机化合物时不得不选用氯代烃,甚至氯代芳烃为原料;在室温或更低的温度、强烈搅拌下向分散的锂中滴加卤代烷。制备的锂有机化合物浓度也不能太高,这除了减少副反应外,锂有机化合物在非极性烃类中的溶解度也有限。与 Grignard 试剂一样,滤掉未反应的金属锂和 LiCl 即可直接使用。

虽然,商品金属锂是浸在石蜡油中出售的,但表面还是有一层氧化膜,在制备锂有机化合物时也应该除去。但不能照套清除镁表面氧化膜的方法,那是危险的。做成锂沙不仅可除去氧化膜而且也有利反应,但金属锂熔点高(180.5℃),必须选用高沸点烃类溶剂。如在做锂沙时加入约 5% 金属钠,既可降低熔点还能提高反应效率。在要求不高时,也可在烃类溶剂中刮去氧化膜剪成细条使用。

其他碱金属,如金属钠与卤代烃反应,主要发生 Wurtz 反应。

4.1.1.5 金属铝与卤代烃反应

铝的金属性比锂、镁要弱,须用活泼的卤代烃才能顺利地发生反应。1859 年 Hallwachs 和 Schafarik 用碘代烷与铝屑反应得到了倍半乙基碘合铝^[7,8]。

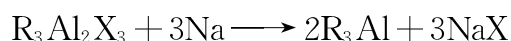


因为在这个化合物中,一个铝原子同 1.5 倍的乙基和碘相结合,所以俗称倍半烷基铝。实际上它是由 Et_2AlI (118℃~120℃/0.5~0.6 kPa) 和 EtAlI_2 (158℃~160℃/0.5 kPa) 组成,而且还存在如下平衡:



由于这两个化合物沸点相差较大,可以蒸出 Et_2AlI 使平衡向右移动,得到纯品。

氯(溴)代烷与铝反应没有碘代烷那么容易,需要用碘、三氯化铝、烷基铝等引发,生成的倍半烷基铝也不能用蒸馏法分离,但可用金属钠脱去卤素,得到三烷基铝^[9]。



上面的反应启发人们用合金来制备三烷基铝。铝镁合金是飞机制造工业的重要材料,有工业来源,镁虽没有钠活泼但足以用来脱卤。所以,可直接用 $\text{Al}_2 - \text{Mg}$ 来合成一氯二烷基铝。提高镁的含量,如使用 $\text{Al} - \text{Mg}_2$ 合金与氯代烃反应甚至可直接得到三烷基铝。

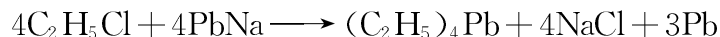


曾用这个方法进行过小规模生产。但此法只能合成烷基较小的铝有机化合物,铝镁合金在粉碎时易着火,不安全;副产物 MgX_2 曾作为废物,不好处理,所以现代工业已不用。

4.1.1.6 其他非过渡金属与卤代烃反应

20 世纪 20 年代四乙基铅是普遍使用的汽油抗震剂,曾大量生产。铅的活性比铝更差,

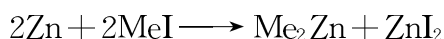
不能直接与卤代烃反应,工业上用铅-钠合金与氯乙烷来生产四乙基铅。



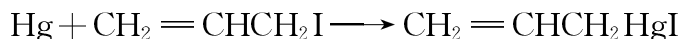
由于四乙基铅有毒,严重地污染环境,所以多数国家已禁止使用它作为汽油抗震剂。锡与卤代烃的反应比较困难,但在六甲基磷酰胺中,CuI 催化下,反应也很顺利。



1849 年 Frankland 用碘甲烷和锌反应得到了二甲基锌 $(\text{CH}_3)_2\text{Zn}$,这是含金属-碳 σ 键的金属有机化合物,反应也是在醚类等给电子溶剂中进行。

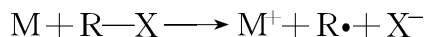


1885 年 Zinin 发现汞能与活泼的碘代烃反应。在 300°C 汞能与 $\text{C}_6\text{F}_5\text{I}$ 反应,生成 $\text{C}_6\text{F}_5\text{HgI}$,还能与烯丙基碘反应,生成烯丙基碘合汞。

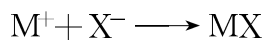
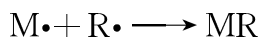


4.1.1.7 金属与卤代烃反应的机理

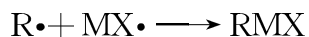
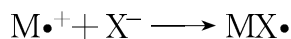
非过渡金属与卤代烃反应,生成金属有机化合物的机理大致相同。用化学诱导动态核极化法(chemical induced dynamic nuclear polarization)研究证明,它们属自由基型反应^[10,11]。非过渡金属易失去价电子,卤代烃接受了这个电子后生成烷基自由基,这是速度控制阶段。



对不同族的非过渡金属随后的反应稍有差别。对第 1 族金属,烷基自由基与另一个零价金属反应生成金属有机化合物,金属正离子与卤素负离子形成盐,如合成锂有机化合物。



第 2 族金属失去一个价电子后与卤素负离子生成一价的盐,但这个金属上还有一个价电子,它立即与烷基自由基结合得到金属有机化合物,如合成 Grignard 试剂。



与第 2 族金属一样,第 14 族金属先失去一个价电子后与卤素负离子形成 RMX ,但它是不稳定的,继续与卤代烃反应,得到第 14 族金属有机化合物。



既然金属与卤代烃反应是自由基机理,就应该经过碳自由基阶段。碳自由基与金属反

应时不可能保持原烃基构型；如发生异构化，就得不到希望结构的产物了。

4.1.2 非过渡金属与卤代烃反应的热力学

图4-1是第14族元素与氯甲烷反应的热力学情况。从图4-1可见，随原子序数增加反应焓变减少，也就越不易反应，产物稳定性也越差。图4-2是氯甲烷与某些非过渡元素反应的热力学分析。从图4-2可见，第二周期的硼、氮与氯甲烷反应与同族元素不同，它们的焓变较小。第13、15两族元素与氯甲烷反应的焓变随原子序数增大而减少，且第13族的焓变要比第15族的大得多，生成的化合物也更稳定。大多数元素与氯甲烷反应是放热的，焓变是负值，说明可以作为合成方法。实际上，Cd和Hg与氯甲烷不能直接反应。

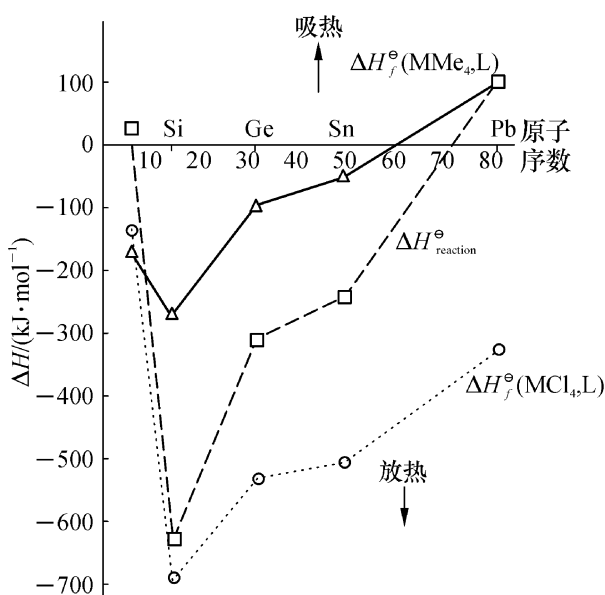


图4-1 氯甲烷与第14族元素反应的焓变

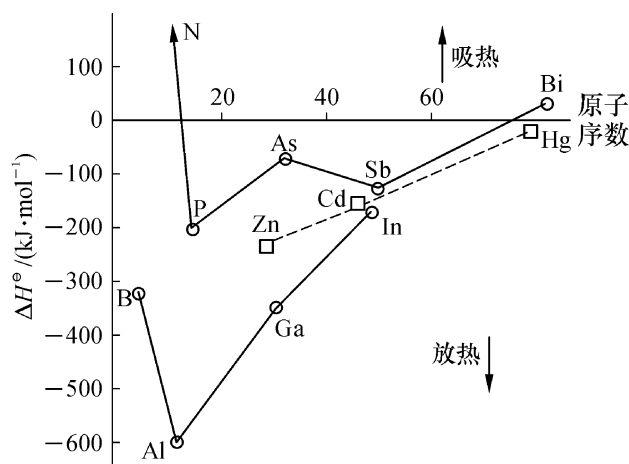
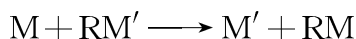


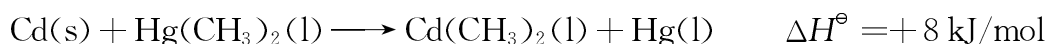
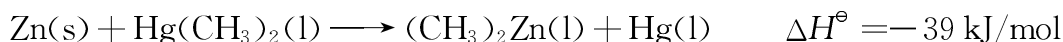
图4-2 氯甲烷与某些非过渡元素反应的热力学分析

4.1.3 用非过渡金属有机化合物对金属的烃基化反应

这是由一种金属有机化合物制备另一种金属有机化合物的方法，也称为金属交换反应。



一个金属交换反应能否进行，可由原料非过渡金属有机化合物与生成的金属有机化合物之间的生成焓之差来判断。从实验现象看，反应放热，即生成的金属有机化合物更加稳定。Hg、Tl、Pb和Bi有机化合物是常用的试剂，特别是在空气中稳定又容易制备的汞有机化合物。虽然多数汞有机化合物有毒，但早年在实验室中还是得到广泛使用。

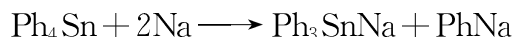


上面由二甲基汞与锌反应制备二甲基锌在热力学上是不利的,但生成的金属汞从反应混合物中分离了出来,所以反应基本可进行到底。二烷基或二芳基汞与碱金属、碱土金属、Al、Ga、Sn、Pb、Sb、Bi 及 Se、Te、P、As 等非金属元素反应都能得到令人满意的结果,如金属锂与汞有机化合物反应,生成的汞与锂形成锂汞齐有利于反应进行到底,只是要多消耗锂。



当 $\text{R}=\text{Et}$ 、 Ph 时,产物是固体,与液体 Hg 或 $\text{Hg}-\text{Li}$ 很容易分离。

非过渡金属有机化合物与碱金属反应除得到碱金属有机化合物外,还可得到双金属有机化合物。

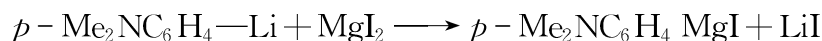


4.1.4 亲核置换反应

用一个非过渡金属有机化合物对另一个金属(包括过渡金属和非过渡金属)卤化物烃基化,是合成金属有机化合物有效的通用制法。如把非过渡金属有机化合物看成试剂,则该反应属亲核置换反应。

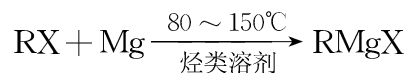
4.1.4.1 金属卤化物的烃基化

目前,像锂、镁、铝、锡等有机化合物已有商品供应。用它们特别是锂、镁有机化合物对另一金属卤化物烃基化是实验室应用最广泛的制备所需金属有机化合物的方法。显然,锂有机化合物是最活泼的,它甚至可以对卤化镁实施烃化,得到镁有机化合物。



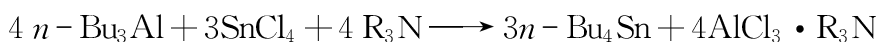
虽然,用卤代烃与金属镁反应是制备镁有机化合物的常用方法,但 $p\text{-Me}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{—X}$ 分子中 C—X 键不活泼,很难用它与金属镁直接反应,而金属锂与 $p\text{-Me}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{—X}$ 反应,生成 $p\text{-Me}_2\text{NC}_6\text{H}_4\text{—Li}$ 并不难,随后的烃化反应也很顺利。

在烃类溶剂中制备的 Grignard 试剂也是很好的烷基化试剂,它可以将三氯化铝烃基化得到铝有机化合物。



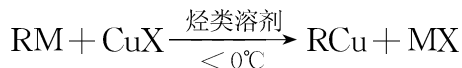
这是在实验室中制备高碳烷基铝化合物的方法。

烷基铝的烃基化能力稍弱,反应生成的 AlCl_3 又能与被部分烃基化了的金属有机化合物配位,故反应不能进行到底。所以,在用 $n\text{-Bu}_3\text{Al}$ 对 SnCl_4 烃基化时加入叔胺来束缚住 AlCl_3 ,使反应向右进行,才能得到目的产物。



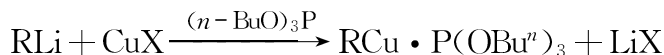
从以上介绍可以看出,常用的非过渡金属有机化合物的烃基化活性是 $\text{Li} > \text{Mg} > \text{Al}$ 。另外,锂有机化合物是在烃类中使用,生成的氯化锂会沉淀出来,只要过滤就可以分开,比较方便。在醚类中使用镁有机化合物烃基化,产物也会与醚配位,要彻底脱去并不容易,必须使用在烃类溶剂中制备的 Grignard 试剂。

烃基铜是重要的有机合成试剂,用非过渡金属有机化合物对氯化亚铜烃化是首选的制备方法。

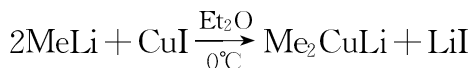


$\text{M} = \text{Li}, \text{Mg}, \text{Al}, \text{Pb}; \text{R} = \text{烷基}, \text{烯丙基}, \text{乙烯基}, \text{芳基}$

由于许多烃基铜不溶于有机溶剂,限制了它的使用,在制备过程中加入适当的油溶性配体则可增加产物的溶解度。



用过量的锂有机化合物对卤化亚铜进行烃基化时,得到二烃基铜锂,它也是重要的有机合成试剂^[12]。



为了比较金属卤化物的烃基化反应,现将一些元素的卤化物与相应的甲基化合物标准生成焓之差对原子序数作图,如图 4-3 所示。

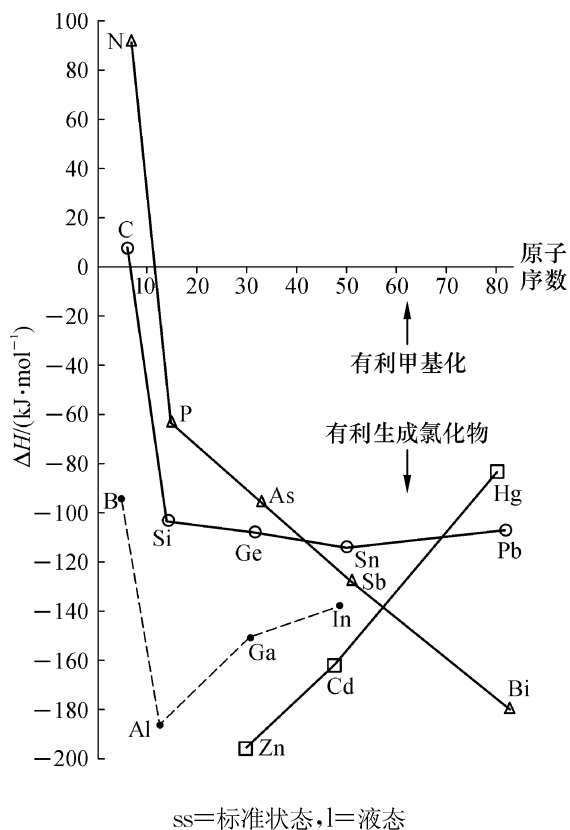
从图 4-3 可见,除第二周期的硼、碳、氮外,第 13 族的焓变随原子序数增加而减少;第 14 族的变化都不大;第 15 族随原子序数增加而焓变增大。总之,锌、铝的氯化物不易被甲基化。

在金属卤化物被烃基化的反应中,都是卤素与电正性更强的元素结合。

金属卤化物被烃基化,属亲核置换反应机理,与有机化学中的卤代烷亲核取代反应机理类似。

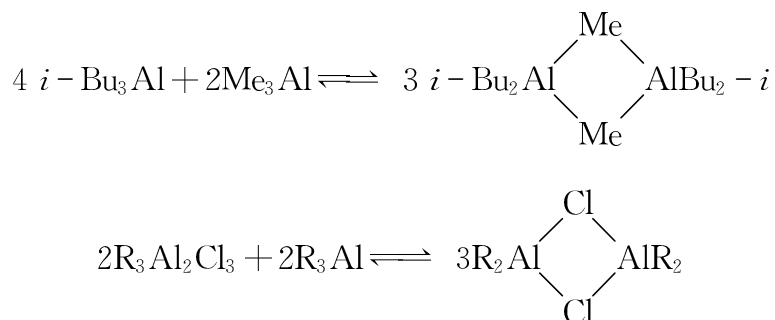
4.1.4.2 再分配反应

再分配反应就是两个非过渡金属有机化合物分子间配体的交换反应。如混合两种不同的铝有机化合物,它们配位体就发生再分配,使适宜成桥的基团(或原子)进入成桥位置,形

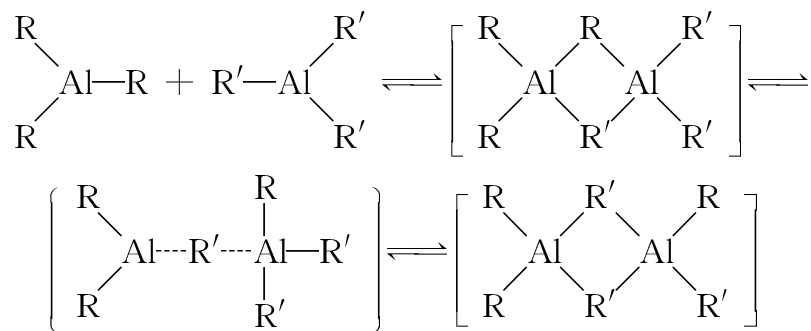


ss=标准状态, l=液态
图 4-3 $1/n\{\Delta H_f^0[\text{MCl}_n(\text{ss})] - \Delta H_f^0[\text{M}(\text{CH}_3)_n(\text{l})]\}$ 与原子序数关系

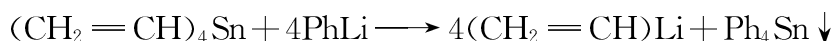
成新的铝有机化合物,如生成甲基、氯桥联的铝有机化合物。



再分配反应是参加反应的两个非过渡金属有机化合物经过缔合、配体交换、离解而完成的反应。不管对哪个金属有机化合物来说,配体交换反应都是按亲核置换反应机理进行的。



再分配反应是一个平衡,反应的结果是负电性较强的基团与正电性较强的金属相结合。这样,用锡、汞、硼、硅有机化合物可制备相应的乙烯基、烯丙基、烃基锂化合物。在下面的例子中,因 Ph_4Sn 不溶而沉淀下来使反应顺利进行。

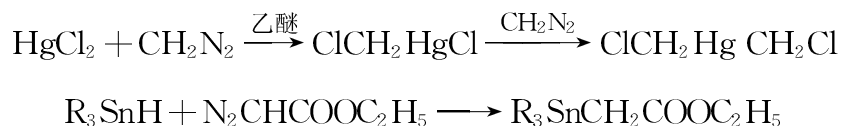


4.1.5 由重氮化合物制备

脂肪和芳香族重氮化合物都能与金属盐反应,得到金属有机化合物。

4.1.5.1 脂肪族重氮化合物

在温和的条件下,重氮甲烷、重氮乙酸乙酯都可以与许多金属卤化物或氢化物反应,烃基插入 $\text{M}-\text{X}$ 或 $\text{M}-\text{H}$ 中。

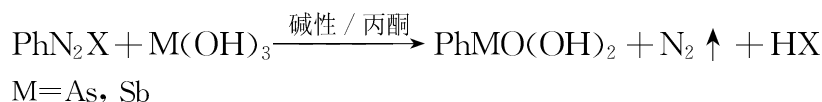


如果反应物是一个强电子接受体,易发生聚亚甲基副反应。

4.1.5.2 芳香族重氮化合物

1. Bart 反应

芳香族重氮盐是容易制备的,用它可以方便地合成芳香族重金属和非金属元素的有机化合物。

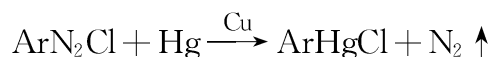


2. Nesmeyanov 反应^[13]

在铜催化下,重氮盐对 HgCl_2 进行烃化生成汞有机化合物的反应,称 Nesmeyanov 反应。这是合成芳香族汞有机化合物最重要的方法。



在 $0 \sim 5^\circ\text{C}$ 间,强烈搅拌下重氮盐也能直接与金属汞反应生成芳基卤合汞。反应可能是自由基型的,铜粉能促进重氮盐均裂。



4.1.6 金属有机化合物对不饱和烃的加成反应

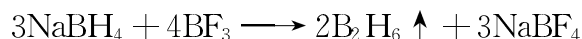
用金属有机化合物对不饱和烃加成,合成新的金属有机化合物包括两类反应:其一,是含金属-氢键的金属有机化合物与不饱和烃加成,最重要的是硼氢化、硅氢化、铝氢化等反应;另一类是金属有机化合物中的金属-碳键与不饱和烃加成,它可用来合成高碳烷基铝,也是高聚合、齐聚合等反应的基础。

4.1.6.1 金属-氢键对不饱和烃加成反应

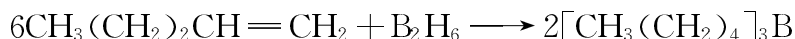
1. 硼氢化反应

1956 年 Brown 发现了烯烃与硼氢化化合物的加成反应,称硼氢化反应^[14]。这是硼烷重要的化学性质,也是实验室制备硼有机化合物方便的方法。

最常用的硼氢化试剂是二硼烷,它可用三氟化硼与硼氢化钠反应而制备。



二硼烷与烯烃加成的反应条件较温和,反应分步进行,首先生成烷基硼,最终得到三烷基硼。



在室温下乙酸乙酯/乙醚中, LiBH_4 就能对烯烃硼氢化^[15],炔烃、丙二烯也能发生同样

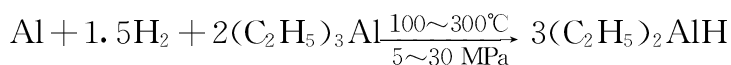
的反应。

Brown 系统地研究了该反应的机理,发现在进行硼氢化反应时硼烷二聚体需先离解成单体,这是决定反应速度的步骤,单体对烯烃加成很快,所以这个反应是离解机理,符合一级反应动力学,得到反 Markovnikov 规律加成产物。Lewis 碱能促进二聚硼烷离解成单体,故醚类等中等强度的 Lewis 碱对硼氢化反应有催化作用。

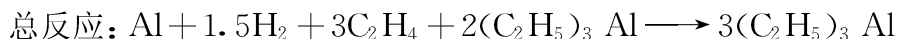
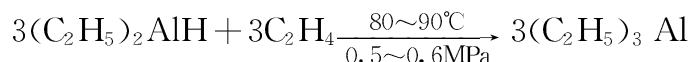
2. 铝-氢化反应^[16]

R_2AlH 与烯烃的加成反应称为铝-氢化反应。铝-氢化反应在有机合成上远不如硼氢化反应重要,但它是工业上 Ziegler 法直接合成三乙基铝的基础。

Ziegler 在 20 世纪 50 年代发明了用金属铝、烯烃和氢气合成三烷基铝的方法^[17]。铝粉和氢气在高温、高压下可将三乙基铝转变成二乙基氢合铝。

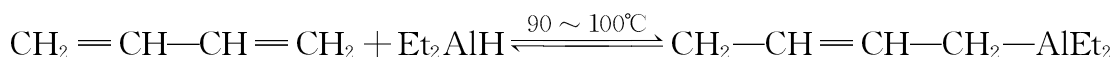


二乙基氢合铝在较温和条件下与烯烃通过铝-氢化反应得到三乙基铝。

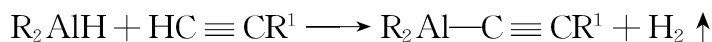


从总反应可见,整个过程中有 2/3 烷基铝在循环,每次只能得到 1/3 产品。但它仍然是现在工业上生产三乙基铝的最经济、最合理的方法。

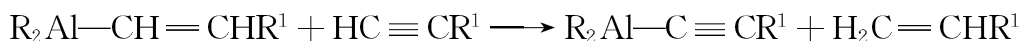
R_2AlH 与非共轭二烯烃反应时,首先加成到二烯烃的端位双键上。 R_2AlH 与共轭二烯烃可以发生 1, 2 或 1, 4 加成反应。水解加成产物,分析生成烯烃的结构即可推断加成方式。



R_2AlH 与端位炔烃发生金属化反应放出氢,然后再发生加成反应,生成同碳二铝化合物。



当炔烃过量时,还可以发生置换反应。



内炔烃虽活性较差,但第一次铝-氢化反应还是可以进行的。

烯烃结构对铝-氢化反应速度有明显影响,并有如下次序: $CH_2=CHR > CH_2=CRR^1 > RCH=CHR^1$, 看来主要是空间效应。

铝-氢化反应也按顺式加成,得到反 Markovnikov 加成产物。

3. 第 14 族元素氢化物与不饱和烃加成反应

第 14 族元素氢化物, R_3MH ($M=Si, Ge, Sn, Pb$) 的金属-氢键的键能随原子序数增加

而减小。 R_3SiH 与烯烃的加成反应需在铂、钯配合物如 $H_2PtCl_6 \cdot 6H_2O$ 的催化下才能顺利进行^[18]。硅-氢化反应在工业和有机合成方面都有重要意义,研究该反应催化剂也是一个重要课题。

R_3GeH 与 α -烯烃的加成在 $120^\circ C$ 下进行,并不需要催化剂。

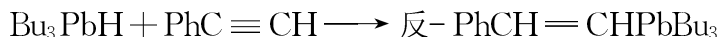


R_3SnH 与 α -烯烃的加成在 $90^\circ C$ 条件下就可进行,也无需催化剂。它与含官能团烯烃加成在有机合成上很有用,加入自由基引发剂可加速反应。



R_3SnH 在自由基引发下与取代炔烃加成,主要得到 E-型结构的产物。

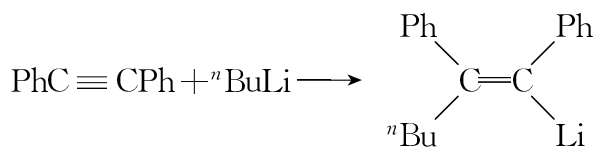
在乙醚溶液中 Bu_3PbH 与烯、炔烃反应非常容易,甚至在 $0^\circ C$ 就能顺利地地完成反应。



4.1.6.2 金属-碳键与不饱和烃加成反应

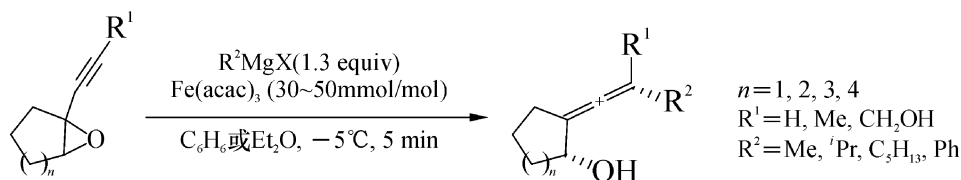
金属有机化合物中极性的金属-碳键能与不饱和烃发生加成反应。当不饱和烃分子中有吸电子取代基时,不仅增加了不饱和键的极性而且能稳定带负电荷的中间活性物种。

锂有机化合物与内炔烃发生加成反应,从水解产物看也是顺式加成。

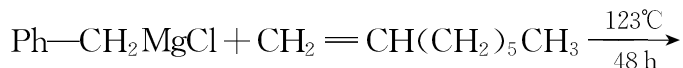


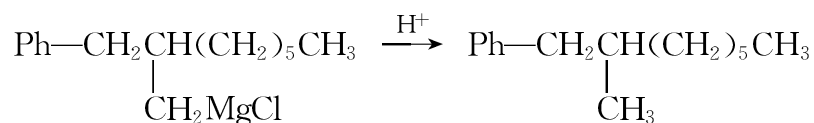
锂有机化合物与共轭烯烃不是发生加成反应而是催化它聚合,参阅 4.2.2.1 节。但是, Coleman 报道锂有机化合物与苯乙烯衍生物发生加成反应,得到一个新的锂有机化合物,它可用作有机合成的中间体,参阅 4.2.2 节^[19]。

在三乙酰丙酮铁催化下,Grignard 试剂也能与炔烃发生加成反应,水解得到含聚集双键醇类,反应条件温和,产率在 $64\% \sim 98\%$ 之间^[20]。



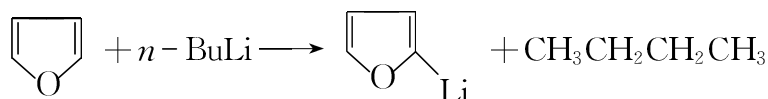
1973 年 Lehmkuhl 发现苄基氯合镁能与 1-辛烯发生加成反应,水解得到烷烃^[21,22]。





4.1.7 由金属化反应制备

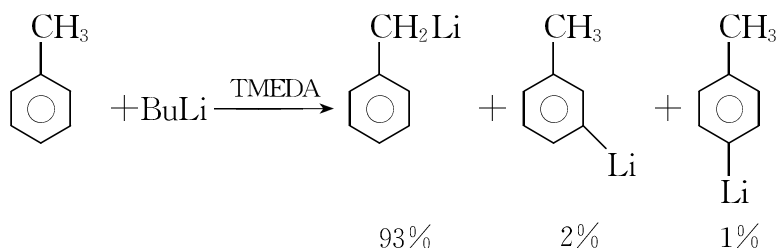
金属化反应,是含活泼 C—H 键的有机化合物与金属有机化合物发生金属-氢交换的反应^[23]。这既是非过渡金属有机化合物的重要化学性质,也是有效的制备方法。



各种烷基锂对呋喃的金属化反应速度顺序为:

苄基锂 > 烯丙基锂 > 正丁基锂 > 苯基锂 > 乙烯基锂 > 甲基锂

锂有机化合物金属化能力与它的聚集状态有关。单体时,金属化能力最强。四甲基乙二胺(TMEDA)能将 BuLi 离解成活性更高的单体的形式,在它作用下, BuLi 可以使苯、甲苯等芳烃金属化。从产物比例可以看出,金属化反应主要发生在侧链甲基上,当 BuLi 过量时,还可以发生第二次金属化反应。



有机化合物 C—H 键的活泼程度可以用它的 pK_a 值来量度, pK_a 值越小则表示该 C—H 键的酸性越强,更易被金属化。一些典型的有机化合物 C—H 键的 pK_a 值列于表 4-1 中。

表 4-1 烃类的 pK_a 数据

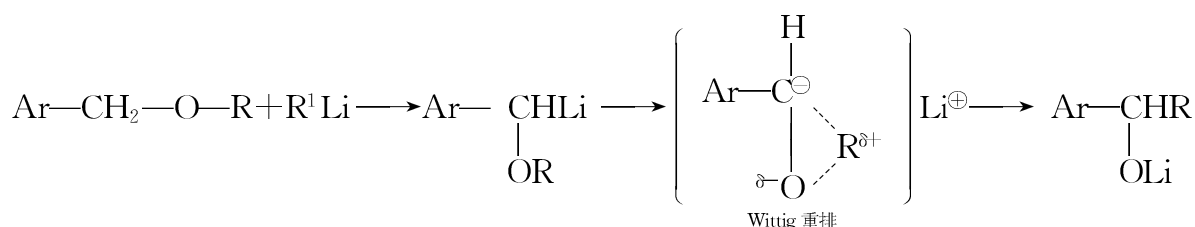
序号	烃	pK_a	序号	烃	pK_a
1	环戊二烯-1 位氢	15	9	乙烯	37
2	茛-1 位氢	19	10	苯	37
3	苯乙炔-炔氢	19	11	环丙烷	39
4	茛-9 位氢	23	12	甲烷	40
5	乙炔	25	13	乙烷	42
6	三苯甲烷-叔氢	32	14	丙烷-仲氢	44
7	甲苯-甲基氢	35	15	环戊烷	44
8	丙烯-3 位氢	36	16	环己烷	45

从表 4-1 中数据可见：

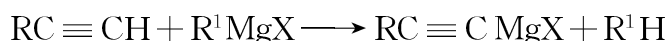
(1) 处在双键 α -碳上的氢和炔键上的氢比较活泼。

(2) 碳数相同时，脂环烃 C—H 键的活泼性高于直链烷烃。

与烷氧基相连 C 上的氢较活泼，所以在制备锂有机化合物时不宜使用醚类作溶剂，否则生成的锂有机化合物会对醚的 α -C 上的氢进行金属化。



Grignard 试剂的有机基团被含活泼 C—H 键的有机化合物置换，形成新的 Grignard 试剂。

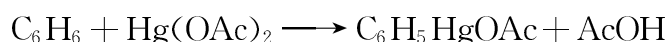


这种含有叁键的 Grignard 试剂不能用相应的卤代烃和镁直接反应制得。正是由于存在金属化反应，在制备和使用 Grignard 试剂时，溶剂不应该含有活泼氢。不过，Grignard 试剂的金属化能力不如锂有机化合物，尚不能与醚 α -碳上的氢发生金属化反应。

4.1.8 通过亲电取代反应合成芳香族金属有机化合物

4.1.8.1 芳烃汞化

用汞盐对芳烃汞化，可直接得到芳香族汞化合物。醋酸汞就是一种亲电试剂，它对芳烃的亲电取代，可得到芳香族的汞化合物，环上有第一类定位基有利于汞化，可得到邻、对位产物。



环上有第二类定位基，汞化反应比较困难，加入高氯酸可以提高醋酸汞的活性，使卤苯、硝基苯汞化。



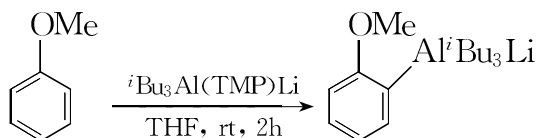
高氯酸的作用是使得醋酸汞成为带正电荷的离子，因而具有很强的汞化能力。

非苯杂环芳烃由于环上电子云相对密度较高，可以进行多次汞化。如 HgCl_2 的水/醇溶液在室温下就能对噻吩汞化，用此法可以除去苯中的噻吩。

4.1.8.2 芳烃铝化

在室温和四氢呋喃中，三异丁基铝与四甲基哌啶锂(LTMP)混合物能直接对苯甲醚铝化，而且不管原料芳烃上存在第一类还是第二类定位基，主要得到邻-三异丁基铝锂。它是

一个活泼的中间体,用作有机合成试剂,参阅 4.3.4.2 节。



4.2 非过渡金属有机化合物的化学性质

4.2.1 非过渡金属有机化合物与极性不饱和化合物加成

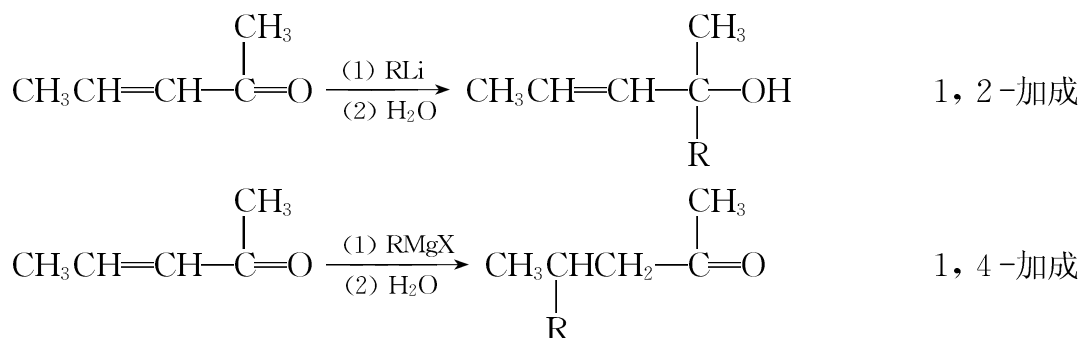
4.2.1.1 非过渡金属有机化合物与羰基化合物加成反应

非过渡金属有机化合物与羰基化合物的加成反应是它们最重要的化学性质之一。加成产物经水解可得醇类,这是合成结构复杂醇类的有效的方法。不同非过渡金属有机化合物与羰基化合物的加成活性差别较大,选择适当的非过渡金属有机化合物可以高选择性地得到希望的产物。

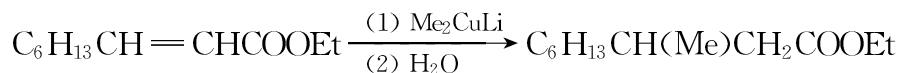
锂有机化合物是活性最高的非过渡金属有机化合物,就是羰基受到很大的空间障碍,也能得到很好的结果。如异丙基锂与二异丙基酮反应,水解得到了三异丙基甲醇。而异丙基溴合镁与二异丙基酮反应,得到的是二异丙基甲醇。显然,镁有机化合物并没有与酮羰基发生亲核加成而是发生了还原反应。这表明,非过渡金属有机化合物与羰基化合物反应时存在两个竞争反应,通常主要得到羰基加成产物。当羰基受到两个体积很大的异丙基屏蔽时,又加上镁有机化合物分子中也是一体积很大的异丙基,加成反应很难发生,使还原反应变成为主反应了。



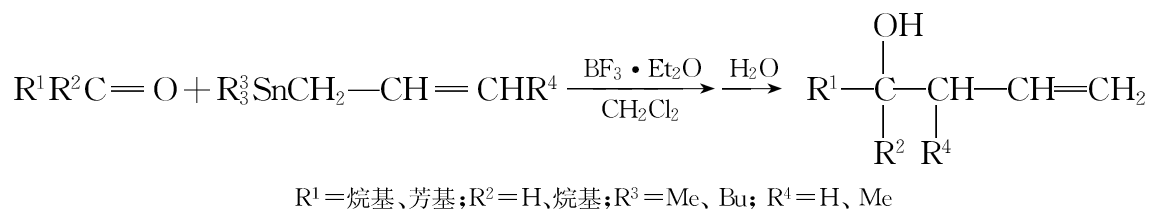
α 、 β -不饱和羰基化合物与锂有机化合物主要发生 1, 2-加成,即得到羰基加成产物;用镁有机化合物则主要发生 1, 4-加成,水解生成烯醇结构产物,经异构化,最终得到碳-碳双键加成的产物。



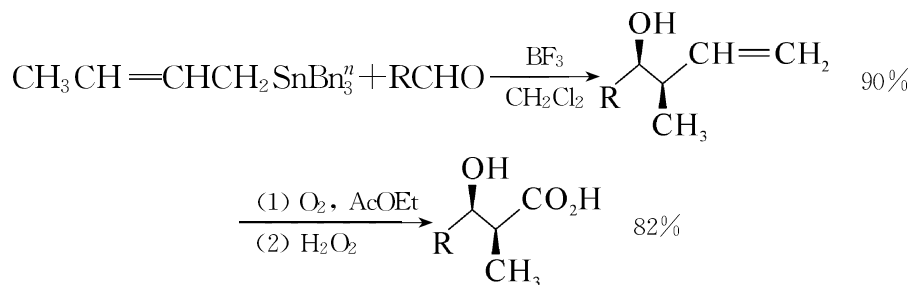
用有机铜锂,也主要得到1,4-加成产物,产率一般很好。



锡有机化合物对羰基化合物的亲核加成能力较差,为实现这一反应需要 Lewis 酸作催化剂。如烯丙基三烷基锡在 $\text{BF}_3 \cdot \text{Et}_2\text{O}$ 催化下与羰基化合物反应,得到 β -烯丙醇衍生物,产率高,选择性好。



利用这一反应已成功地合成了欧洲榆树甲虫的昆虫激素。



但是,Shibata 等人用烯丙基-二正丁基氯合锡对羰基化合物的亲核加成时,无需 Lewis 酸性催化剂,选择性高,产率也不错^[24]。

Charlene 报道,在草酸钠稀溶液中,CuI、Zn/InCl 催化下卤代烷直接与芳香醛基发生亲核加成反应,得到相应的醇类^[25]。这是 Barbier-Grignard 型反应,在常温、常压下进行,产率尚好,结果如表 4-2^[26]所示。

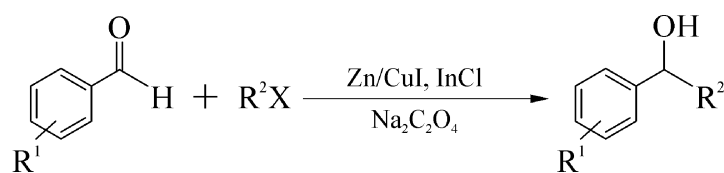


表 4-2 Barbier-Grignard 型反应结果

序 号	R^1CHO	R^2X	产率/%
1	4-CNC ₆ H ₄ CHO	环己基碘	71
2	4-CNC ₆ H ₄ CHO	环己基溴	41
3	4-CNC ₆ H ₄ CHO	环戊基碘	67
4	4-CNC ₆ H ₄ CHO	异丙基碘	85

续 表

序 号	R ¹ CHO	R ² X	产率/%
5	4 - CNC ₆ H ₄ CHO	叔丁基碘	30
6	4 - CNC ₆ H ₄ CHO	异丁基碘	32
7	4 - CNC ₆ H ₄ CHO	正己基碘	14
8	4 - BrC ₆ H ₄ CHO	环己基碘	58
9	4 - ClC ₆ H ₄ CHO	环己基碘	53
10	PhCHO	环己基碘	46
11	3 - MeC ₆ H ₄ CHO	环己基碘	47
12	4 - MeC ₆ H ₄ CHO	异丙基碘	30
13	4 - CF ₃ C ₆ H ₄ CHO	异丙基碘	83
14	4 - MeOC ₆ H ₄ CHO	环己基碘	56
15	3 - HOC ₆ H ₄ CHO	异丙基碘	47
16	3 - ClC ₆ H ₄ CHO	环己基碘	66

从表 4-2 数据可见,提高羰基碳的正电性,有利于卤代烃的亲核加成;仲卤代烃的活性比伯卤代烃高;碘代烃比溴代烃更活泼。

Grignard 试剂与酮反应时容易发生还原副反应,锂有机化合物的强碱性又会引起羟醛缩合。Ishihara 发现, n -BuLi 和 n -Bu₂Mg 混合物既有很高的亲核加成能力,又可避免副反应^[27]。表 4-3 是以苯乙酮为底物的结果。

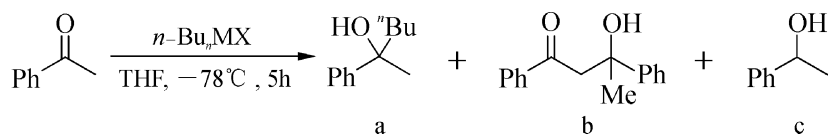


表 4-3 四种试剂与苯乙酮反应

序号	n -Bu _{<i>n</i>} MX	a/%	b/%	c/%
1	n -BuLi	62	7	0
2	n -BuMgCl	50	9	8
3	n -Bu ₂ Mg	48	27	20
4	n -Bu ₃ MgLi	82	0	0

从表 4-3 中数据可见,用 n -BuLi 加成产物为 62%,虽无还原产物但有 7%的缩合产物。用 Grignard 试剂,不仅加成产物产率不高而且还有缩合、还原副产物。特别是用 n -Bu₂Mg,主副反应产物几乎各占一半。但用 n -Bu₃MgLi 就没有缩合、还原副产物,加成产

率很高。用 $\text{RLi}/\text{RMgCl}=2$ 的混合物也有同样的效果,这就更方便了。

R_3MgLi 与不活泼的二苯酮也能顺利地进行亲核加成反应,几乎不发生副反应,结果如表 4-4 所示。

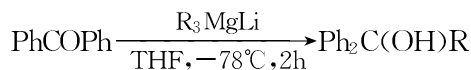


表 4-4 R_3MgLi 与二苯酮亲核加成反应

序号	R_3MgLi	产率/%	序号	R_3MgLi	产率/%
1	Ph_3MgLi	87	3	Et_3MgLi	64
2	$n\text{-Bu}_3\text{MgLi}$	95	4	Me_3MgLi	99

表 4-5 列出了含不同烃基的 R_3MgLi 与苯乙酮反应的结果,可见正丁基的亲核加成产物始终占优势。



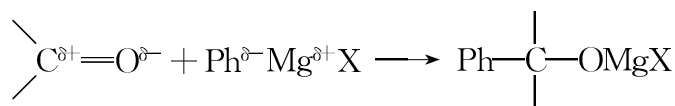
表 4-5 R_3MgLi 中不同烃基的活性

序号	$n\text{-Bu}_n\text{R}_{3-n}\text{MgLi}$	a/%	b/%	序号	$n\text{-Bu}_n\text{R}_{3-n}\text{MgLi}$	a/%	b/%
1	$n\text{-Bu}_2\text{MeMgLi}$	78	8	4	$n\text{-BuPh}_2\text{MgLi}$	57	41
2	$n\text{-Bu}_2\text{PhMgLi}$	77	8	5	$n\text{-Bu}(t\text{-Bu}_2)\text{MgLi}$	61	23
3	$n\text{-BuMe}_2\text{MgLi}$	72	26				

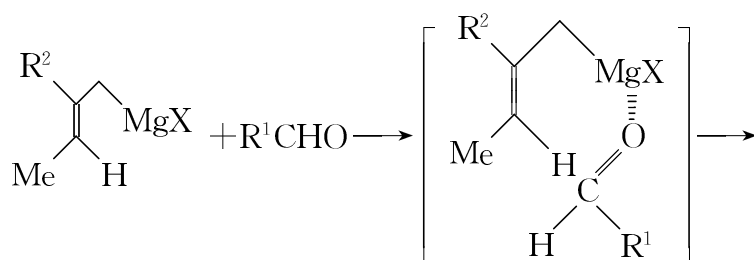
4.2.1.2 非过渡金属有机化合物与羰基化合物加成反应机理

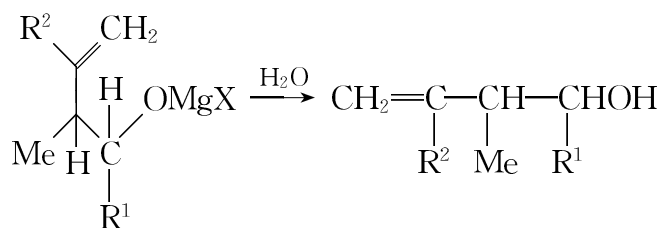
非过渡金属有机化合物与羰基化合物加成反应机理大体相同,现用 Grignard 试剂与羰基化合物的加成反应为例进行讨论。

简单的醛酮按下面加成反应机理进行^[28]。首先,Grignard 试剂中带负电性的烃基进攻羰基带电正性的碳,是典型的亲核加成机理。



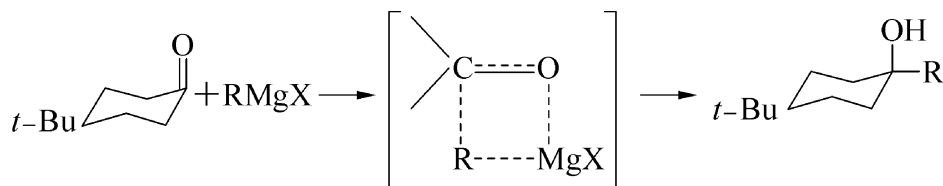
然而,当反应底物和 Grignard 试剂中烃基的结构及反应条件不同时,虽机理基本特征未变,但却各有特点。





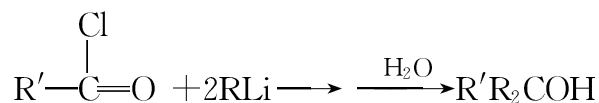
烯丙基卤合镁与醛类反应,中间经过一个六元环过渡状态,结果不是与镁直接相连的碳加成到羰基碳上而是远离镁的双键碳。这是因为镁与羰基配位后提高了镁的电子云密度,通过离域的烯丙基链传递到远离镁的双键碳上,使它变成带部分负电荷的碳,具备进攻羰基碳的能力。而且,远离镁的双键碳进攻羰基碳在空间位置上也更有利,可以形成一个较稳定的环状中间体^[29]。

4-叔丁基环己酮与 Grignard 试剂加成产物中,直立羟基醇的产率与 Grignard 试剂中烃基体积大小有关。烃基越大,直立键醇的产率也越高,如用 MeMgBr 是 60%,而用 *t*-BuMgCl 则是 100%。这一结果证明,Grignard 试剂中的烃基是从平伏键的方向进攻羰基的。只有烃基处在平伏键位置,羟基才可能处于直立键位置;也只有反应经过如下的四元环过渡状态,烃基才能从平伏键的方向进攻羰基^[30]。

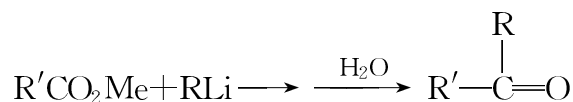


4.2.1.3 非过渡金属有机化合物与羧酸衍生物的羰基加成反应

锂有机化合物很容易与酰氯、酸酐分子中的羰基发生亲核加成反应,水解得到叔醇。产物中含有两个由锂有机化合物带来的烷基,但进入的方式不同,第一个烷基是通过置换酰氯中的氯进入的,第二个烷基才是经过亲核加成反应而进入的。



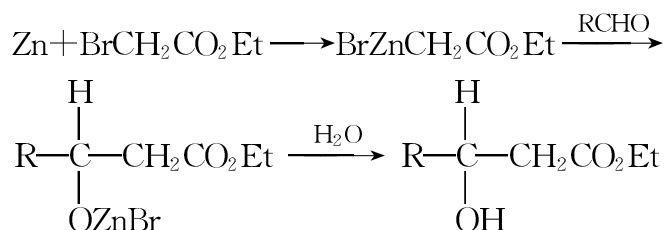
与酯羰基加成的反应速度较慢,产物经水解得到酮。如在过量的锂有机化合物存在下也能得到叔醇。



锂有机化合物与 α 、 β -不饱和酯的羰基加成,主要发生 1,2-加成反应。

锌有机化合物的反应能力较弱,它只能对醛、酮的羰基进行加成而不与羧酸衍生物中的羰基反应。将锌粉、 α -溴代酸酯和醛或酮的醚溶液共热、水解得到 β -羟基酸,称

Reformatsky 反应^[31]。虽然,这是一个传统反应,但在生物化学中,现在还用它经 β -羟基酸来合成 β -氨基酸。



N,N -二甲基甲酰胺与锂有机化合物加成,水解后可得到醛,用其他酰胺则得到酮。

邻位被叔丁氧(Boc)酰胺取代的苯乙烯与锂有机化合物的加成反应产物是一个活泼的中间体,锂有机化合物中的烃基进入苯乙烯双键的端位。它可对 N,N -二甲基甲酰胺的羰基进行亲核加成,水解得到取代吲哚。结果如表 4-6 所示,产率还是不错的。

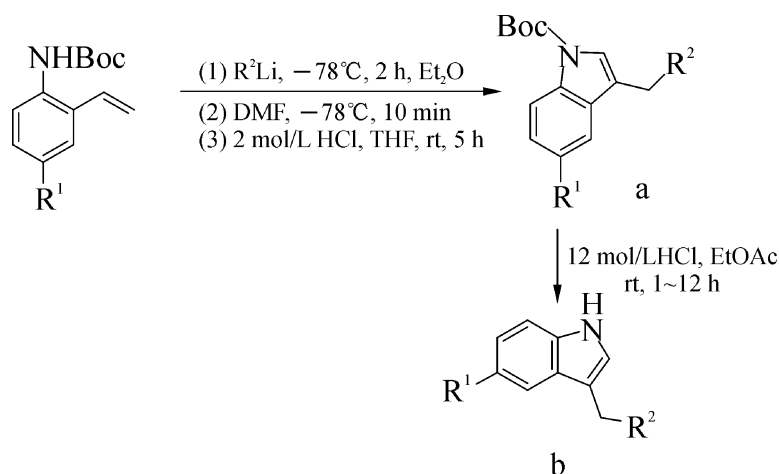


表 4-6 底物中烃基对反应的影响

序号	R ¹	R ²	a/%	b/%	序号	R ¹	R ²	a/%	b/%
1	H	<i>t</i> -Bu	75	88	5	F	<i>n</i> -Bu	71	90
2	H	<i>n</i> -Bu	84	97	6	F	<i>s</i> -Bu	43	70
3	H	<i>s</i> -Bu	62	83	7	OMe	<i>t</i> -Bu	77	85
4	F	<i>t</i> -Bu	70	87	8	OMe	<i>n</i> -Bu	80	65

4.2.1.4 与二氧化碳的加成反应

二氧化碳是碳酸酐,锂有机化合物与它的反应也属羰基亲核加成反应。将锂有机化合物倒入干冰中,加成反应即发生。当二氧化碳过量,锂有机化合物中的烷基又较大时,加成产物水解可得到羧酸,产率很好。如锂有机化合物过量则可得到酮甚至叔醇。

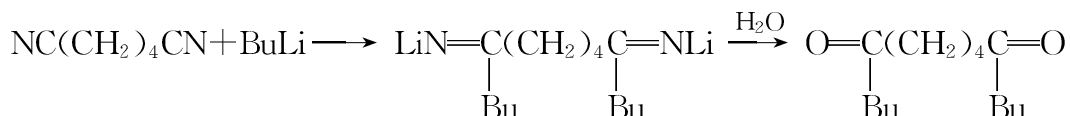




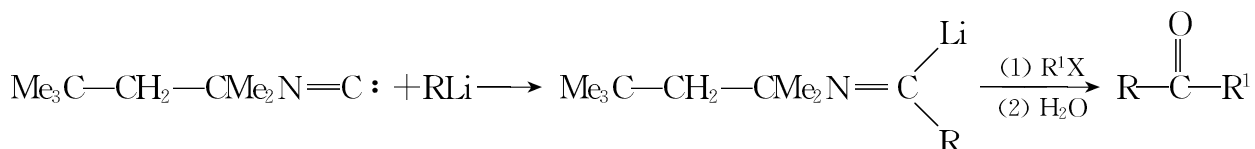
镁、铝的有机化合物与二氧化碳也能发生亲核加成反应,得到羧酸。

4.2.1.5 与腈和异腈的加成反应

锂有机化合物可以对腈和异腈的碳-氮叁键进行亲核加成,水解得到各种含氧化合物,如由己二腈可得到己二酮衍生物。



异腈与锂有机化合物的加成产物是一个活泼的中间体,生成的 C—Li 与亲电试剂,如卤代烷反应,水解后 C=N 转变成羰基,在有机合成上可用来高选择性地合成各种含氧化合物。



邻位被叔丁氧酰胺取代的苯乙烯与锂有机化合物的加成产物还可以对腈基进行亲核加成,虽速度较慢但反应还是能顺利完成,水解得到二取代吡啶。锂有机化合物中的烃基进入苯乙烯双键的端位,腈分子中的烃基进入吡啶的 2-位,产率中等^[19],结果如表 4-7 所示。

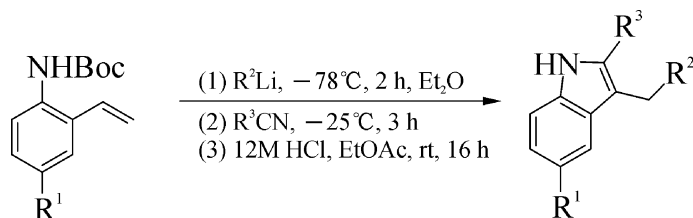


表 4-7 烃基对反应的影响

序号	R ¹	R ²	R ³	产率/%	序号	R ¹	R ²	R ³	产率/%
1	H	<i>t</i> -Bu	Ph	65	5	F	<i>n</i> -Bu	<i>t</i> -Bu	54
2	H	<i>t</i> -Bu	<i>t</i> -Bu	67	6	OMe	<i>t</i> -Bu	Ph	57
3	H	<i>n</i> -Bu	COMe	44	7	OMe	<i>n</i> -Bu	Ph	68
4	F	<i>t</i> -Bu	Ph	40					

4.2.1.6 非过渡金属有机化合物与环氧化合物的反应

Hodgson 报道了在 2,2,6,6-四甲基哌啶锂(LTMP)存在下,端位环氧烷烃与锂有机化合物反应。首先,是环氧烷烃亚甲基上酸性较强的氢被锂有机化合物金属化,生成反式

α -锂化的环氧烷烃。接着是锂有机化合物中烃基的亲核加成、开环反应,脱掉 Li_2O 得到烯烃。这是一个新的合成烯烃方法,结果如表 4-8^[32] 所示。

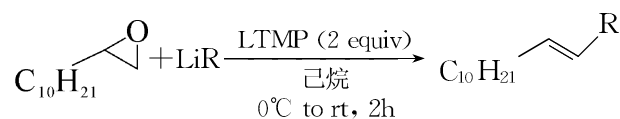


表 4-8 锂有机化合物与环氧烷烃反应

序号	LiR	烯 烃 产 物	产率/%	E/Z
1	LiPh		93	98 : 2
2	Li(p-OMeC ₆ H ₄)		70	98 : 2
3			73	98 : 2
4			85	仅有 E 产物
5			82	98 : 2
6			84	99 : 1
7			72	98 : 2
8			70	90 : 10
9			80	91 : 9
10			85	91 : 9

从表 4-8 数据可见,烯烃产物的立体选择性很好,E-型烯烃均超过 90%,而且产率也不错,但锂有机化合物的用量较大。

在 2,2,6,6-四甲基哌啶锂存在下,Grignard 试剂与端位环氧烷烃反应结果如表 4-9 所示。

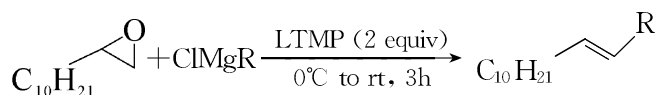


表 4-9 锂/镁有机化合物与环氧烷烃反应

序号	ClMgR	烯 烃 产 物	产率/%	E/Z
1	ClMgBu	$\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{CH=CHBu}$	69	96 : 4
2	ClMgMe	$\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{CH=CHMe}$	71	98 : 2
3	$\text{ClMgCH=CHC}_6\text{H}_{13}$	$\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{CH=CHCH=CHC}_6\text{H}_{13}$	67	91 : 9
4	$\text{ClMgCH=CHC}_4\text{H}_9$	$\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{CH=CHCH=CHC}_4\text{H}_9$	70	94 : 6

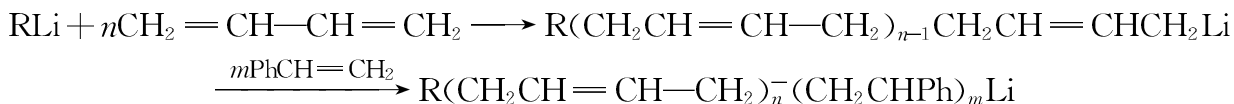
从表 4-9 中数据可见, 烯烃产物的立体选择性还是很好的, *E*-型烯烃也都超过 90%, 只是产率稍低一点。

4.2.2 非过渡金属有机化合物与碳-碳不饱和键的加成

非过渡金属有机化合物与碳-碳不饱和化合物的简单加成反应已在 4.1.6.2 节叙述过, 这里介绍它们在有机合成方面的应用及作为烯烃加成聚合的催化剂。

4.2.2.1 锂有机化合物催化共轭二烯烃的阴离子聚合

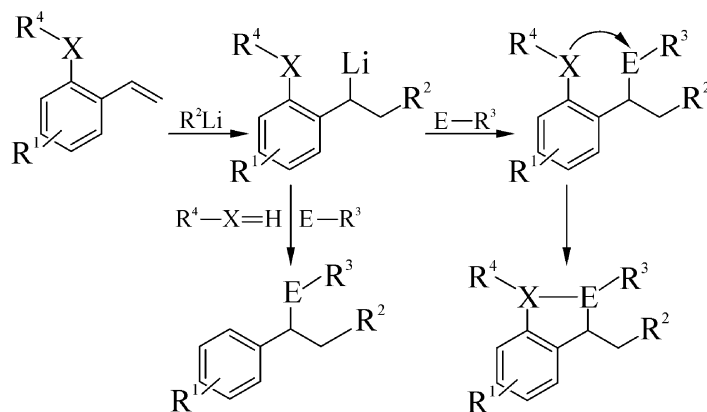
锂有机化合物中的碳负离子容易与烯烃, 特别是共轭二烯烃的双键发生加成, 生成新的碳负离子^[33, 34]。理论上, 这个反应不会终止, 继续加成, 即碳负离子引发的阴离子聚合。如果第一次加入的聚合单体反应完后再加入另一种单体, 聚合反应将继续进行下去, 得到在聚合物链上具有不同单体结构单元的共聚物(block copolymer), 这是调节高分子化合物性能的有效方法之一, 如 1, 3-丁二烯与苯乙烯的共聚合反应。



阴离子聚合是合成材料工业上重要的反应类型, 顺丁橡胶、合成天然橡胶都是按阴离子聚合机理进行的, 聚合物的等规性好。在戊烷中用乙基锂催化异戊二烯聚合, 产物中顺式-1, 4 结构占 94%, 3, 4-加聚物仅占 6%。

当烯烃双键上有大体积的取代基时聚合反应不能发生, 如苯乙烯衍生物与烷基锂只发

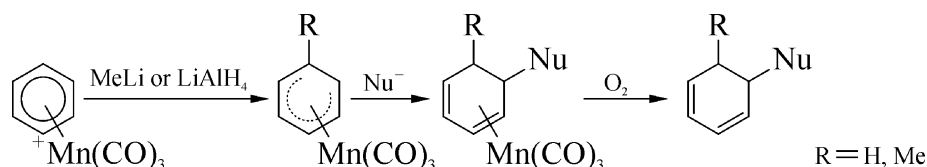
生简单加成反应,得到锂有机中间体,它再与亲电试剂 $E-R^3$ 反应则得到取代芳烃。当邻位有取代基 R^4-X ,则锂有机化合物的加成物与 $E-R^3$ 反应并继续环化得到苯并五元杂环化合物,参阅 4.2.1.3 节和 4.2.1.5 节^[19]。



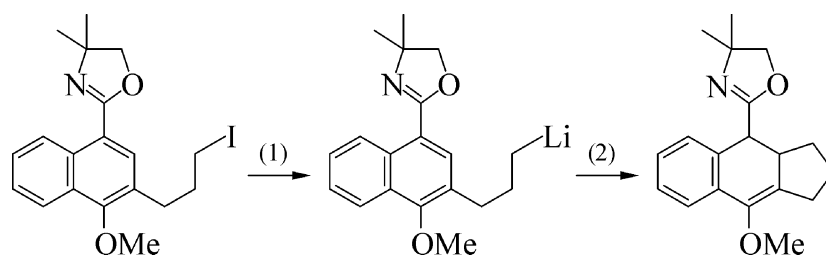
4.2.2.2 锂有机化合物对芳环加成及去芳香化反应

芳烃是一类容易得到的原料,将它们去芳香化得到相应的脂环化合物,在有机合成上具有重要意义。2000 年 Kündig 总结了通过金属有机化合物与芳香环加成而实现去芳香化的各类反应^[35]。

芳烃是稳定的,不易发生加成反应,但与 Lewis 酸性的金属有机化合物配位后芳香环的电子云密度降低,给亲核加成提供了机会。如 $Mn(CO)_3$ 与苯配位后, $MeLi$ 或 $LiAlH_4$ 就可以与它发生亲核加成而去芳香化,氧化只是为了脱去 $Mn(CO)_3$ 。



Clayden 发现,下面的萘衍生物在叔丁基锂作用下发生闭环-去芳香化反应,中间应该经过亲核加成步骤^[36]。

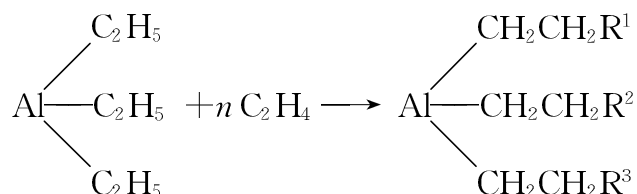


(1) $t-BuLi$ (2.1 equiv), THF, $-78^\circ C$ 进行碘-锂交换反应;

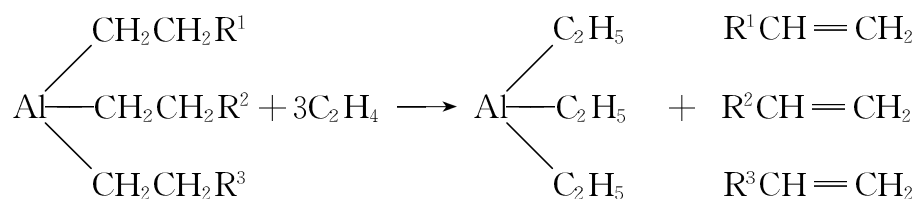
(2) $-78^\circ C$, 1 h 进行环化反应的同时,去芳香化

4.2.2.3 铝有机化合物催化烯烃齐聚反应

20 世纪 60 年代 Ziegler 发现,三乙基铝可催化乙烯齐聚。Al—C 只是极性共价键并非离子键,其聚合机理也不是 4.2.2.1 节中所说的阴离子聚合,而是乙烯插入 Al—C 键,故该反应称为链增长反应更好。



增长了烷基可被乙烯或其他烯烃置换下来,生成 α -烯烃。乙烯是气体,链增长反应又强放热,故提高乙烯压力,降低反应温度,是有利的;置换反应使体积增大,而且是吸热反应,故提高反应温度,降低反应压力更有利。在改进的两步法工艺条件中,第一步是 60~100℃,10~20 MPa;第二步是 245~300℃,0.7~2 MPa。



铝有机化合物催化下乙烯齐聚合成直链高碳烷基铝,再经置换生成 α -烯烃,是工业上合成直链高碳 α -烯烃的方法,称为 Alfene 法^[37]。虽然,已有更先进的乙烯齐聚合成直链高碳 α -烯烃方法,但该法生产的 α -烯烃的质量好,尚有竞争力。

直链高碳烷基铝经氧化、水解得到高碳醇,称为 Alfol 法^[38],产物的质量远好于烯烃羰基化法合成的高碳醇,可在许多场合下代替天然高碳醇,是目前合成高碳醇的主要工业方法之一。

4.2.3 非过渡金属有机化合物的偶联反应

碱金属、碱土金属有机化合物可发生偶联反应,生成碳-碳键。

在 4.1.1.4 节中,已介绍用卤代烷与金属锂合成锂有机化合物时会发生偶联副反应。在有机化学中也叙述过由卤代烷与金属钠经偶联反应生成烷烃(Wurtz 反应),中间经过烷基钠。

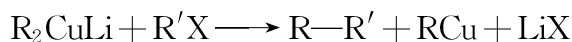


Grignard 试剂与活泼卤代烃之间很容易发生交叉偶联反应,这在制备 Grignard 试剂时是讨厌的副反应。但在催化剂存在下,这种交叉偶联反应的选择性提高了,使它成为合成一定结构的烃类的方法之一,参阅 11.1 节。三乙酰丙酮铁催化下乙烯基卤代烃与 Grignard 试剂的交叉偶联反应产率从中等到良好,结果如表 4-10^[39]所示。

表 4-10 卤代烃与 Grignard 试剂交叉偶联反应

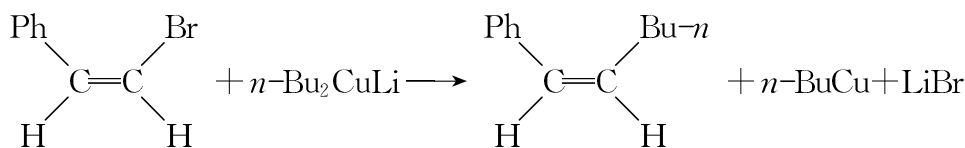
序号	RMX	R'X	产率/%
1			60
2			69
3			60
4	$i\text{-PrMgBr}$		73
5	$n\text{-BuMgBr}$		72
6	MeMgBr		80
7	$n\text{-BuMgBr}$		68
8	$n\text{-BuMgBr}$		79
9	$c\text{-C}_6\text{H}_{11}\text{MgBr}$		64
10	$n\text{-BuMnCl}$		82
			74

二烷基铜锂与伯卤代烷、苄卤、烯丙基卤、卤代环烷烃等反应生成偶联产物。卤代烷中卤素的活泼性是： $\text{I} > \text{Br} > \text{Cl}$ 。



仲卤代烷与二烷基铜锂的偶联反应比较困难,但用仲卤代烷制备铜有机化合物是容易的,它与伯卤代烷反应可以达到同样目的。叔卤代烷几乎不与铜试剂反应。

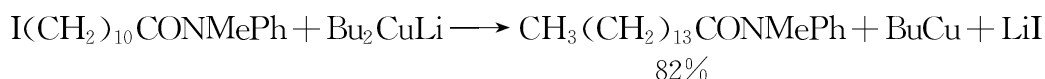
卤乙烯型化合物中的卤原子被认为是不活泼的,但它却能与二烷基铜锂反应,烷基取代卤原子的位置,构型保持不变,双键也不参加反应。



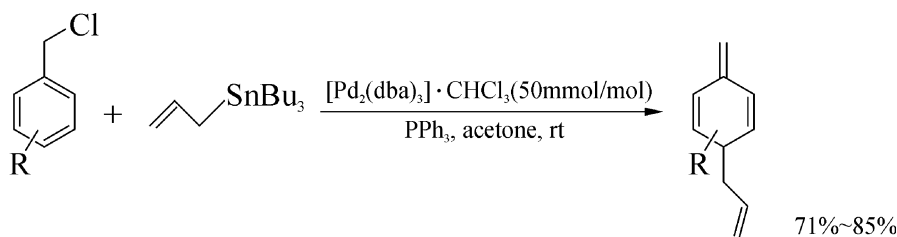
卤代芳烃和卤乙烯的结构相似,它们也能与二烷基铜锂反应。但是,除得到偶联产物外还有基交换反应产物。



铜有机化合物和卤代烃反应时,其他官能团通常不受影响,为增长碳链提供了一个方便的方法。二烷基铜锂参加的偶联反应按 $\text{S}_{\text{N}}2$ 亲核取代反应机理进行。



在钯配合物催化下卤代烃与锡有机化合物发生 Stille 偶联反应,参阅 11.3 节。但是 Yamamoto 等人发现,苄氯与三丁基烯丙基锡反应,得到去芳香化产物^[40]。



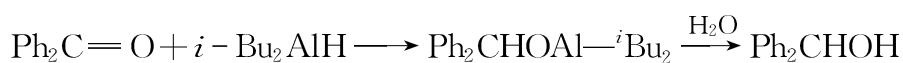
4.2.4 非过渡金属有机氢化物的还原作用

LiAlH_4 、 NaBH_4 是两个非过渡金属氢化物,它们是有机合成上著名的还原剂,活性与选择性都很好,这里要介绍的是非过渡金属有机氢化物对有机化合物的还原作用。

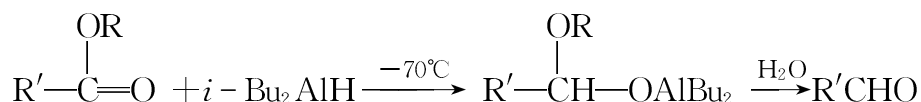
4.2.4.1 R_2AlH 的还原作用

$i\text{-Bu}_2\text{AlH}$ 是常用的非过渡金属有机氢化合物,它可通过 $i\text{-Bu}_3\text{Al}$ 热分解制备,也有

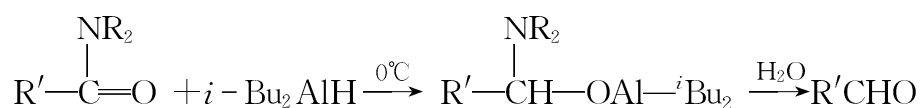
商品出售。 $i\text{-Bu}_2\text{AlH}$ 能将醛、酮还原到醇类,选择性很好。



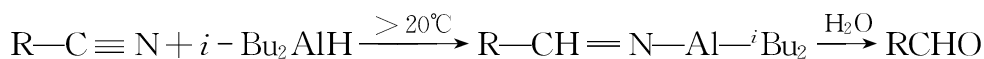
$i\text{-Bu}_2\text{AlH}$ 能将羧酸酯(内酯)还原、水解得醛,一般产率都在 70%~90%之间。



由仲胺形成的酰胺和内酰胺同样可被 $i\text{-Bu}_2\text{AlH}$ 还原成醛。

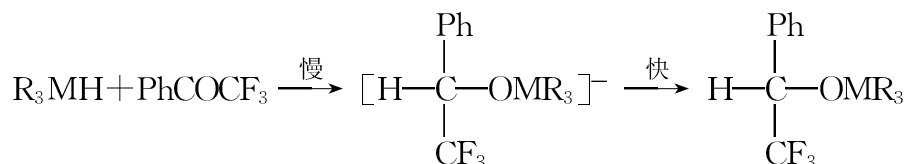


在室温下 $i\text{-Bu}_2\text{AlH}$ 可将腈类还原成醛亚胺衍生物,水解得到醛。提高反应温度可以得到胺,产率 80%~90%。

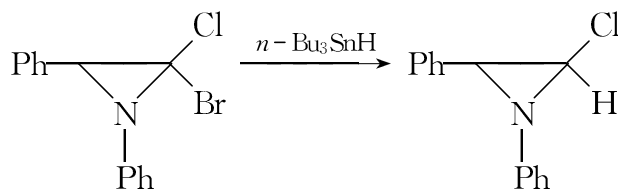


4.2.4.2 第 14 族金属有机氢化物的还原作用

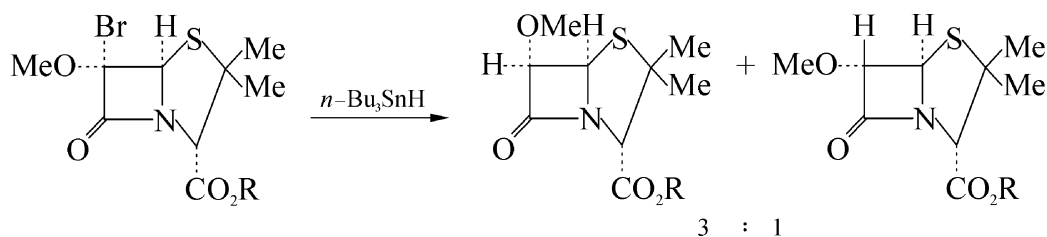
第 14 族金属有机氢化物的还原能力较弱,只有羰基被强吸电子基团活化,反应才能顺利进行。



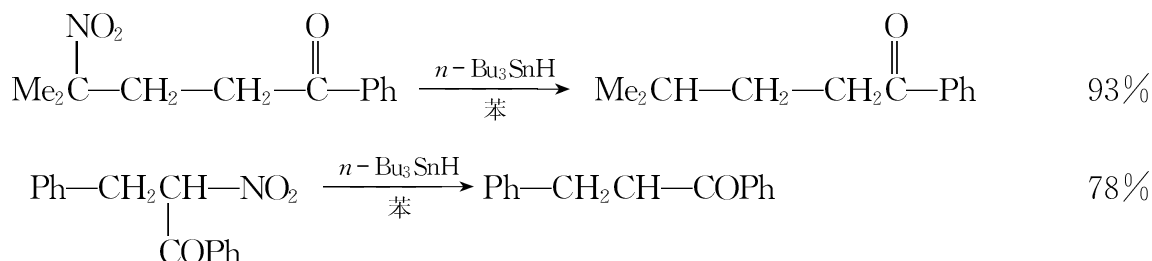
第 14 族金属有机氢化物还原 C—X 键的能力虽差但选择性却很好^[41]。它们甚至可选择性地还原同一分子内,不同卤素中的某一原子,卤素原子对还原反应的活泼性次序为: $\text{Br} > \text{Cl} > \text{F}$ 。第 14 族金属有机氢化物中常用的是 Bu_3SnH 。



用 $n\text{-Bu}_3\text{SnH}$ 还原 6-溴代青霉酸酯的结果表明,仅 C—Br 键被还原,产率接近 100%。



叔碳上硝基的 C—N 键可被 $n\text{-Bu}_3\text{SnH}$ 还原成 C—H 键。在吸电子基团存在下,仲碳上的硝基也能被还原,分子中酮基、酯基、氯等基本上不受影响。



4.2.5 非过渡金属有机化合物的缔合与配合反应

非过渡金属有机化合物中,金属外层价电子数没有达到稳定的八隅体时,它们就有通过缔合、配合等方式达到稳定的八隅体结构。

4.2.5.1 锂有机化合物

在室温下 $n\text{-BuLi}$ 是液体,但相对分子质量小的甲基锂、乙基锂则为固体。X 射线单晶分析证明,甲基锂通过缔合形成了四聚体,结构如图 4-4 所示。这个四聚体由两个互相贯穿的四面体组成,形成扭曲的 C_4Li_4 立方体^[42],每个碳原子都与处于四面体三角形面上的三个锂原子相连, $\text{Li—C} = 231\text{ pm}$, $\text{Li—Li} = 256\text{ pm}$ ($2 \times \gamma_{\text{cov}} = 246\text{ pm}$), $\text{C—C} = 368\text{ pm}$, $\text{Li—C—Li} = 68^\circ$ 。

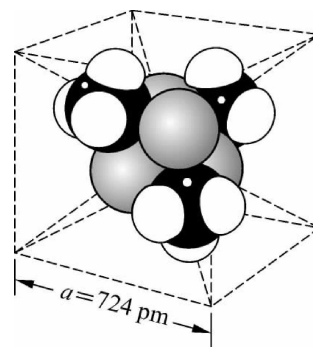


图 4-4 甲基锂缔合物结构

4.2.5.2 镁有机化合物

脱除 Grignard 试剂中的乙醚溶剂后得到白色固体,它是镁有机化合物与二分子乙醚的配合物。X 射线单晶分析证明,该化合物是四面体,镁原子在中心,其他四个原子或基在四面体的顶点上。在真空下加热可脱除这二分子乙醚,得到白色固体,它是缔合物,在烃类溶剂中溶解度很小,易溶于给电子性溶剂。

在乙醚溶液中制备的 Grignard 试剂是镁有机化合物与乙醚的配合物,并存在着单体、二聚体、二烷基镁、烷基氯合镁及二氯化镁之间平衡,也称 Schlenk 平衡,如图 4-5 所示。Grignard 试剂的二聚体中存在着卤桥和碳桥。当是碳桥时,是与金属直接相连的那个碳原

子参与成桥。从图 4-5 就可以理解 Grignard 试剂乙醚溶液有一定的导电性。

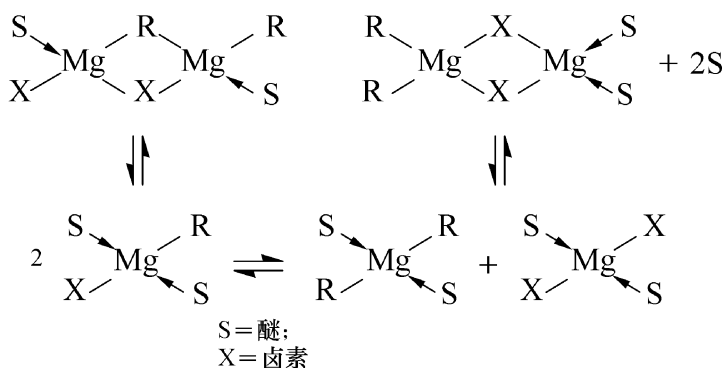


图 4-5 Schlenk 平衡

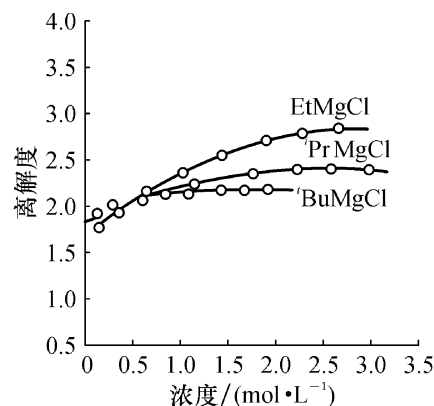


图 4-6 离解度与浓度关系

当 Grignard 试剂乙醚溶液的浓度很低时,镁有机化合物主要以溶剂的配合物形式存在。浓度超过 $0.1 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 就出现直链或环状缔合物,如图 4-6 所示。另外,当烃基体积较大,如叔丁基也不利于缔合^[43]。

Schlenk 在 Grignard 试剂的乙醚溶液中加入二噁烷,由于它与 MgX_2 能生成不溶的配合物而析出,平衡向右移动,用此法可以得到 R_2Mg 。

4.2.5.3 铝有机化合物

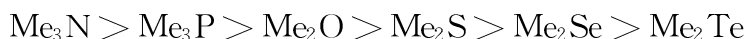
1. 铝有机化合物的配合物

铝有机化合物能与碱金属及其盐类生成稳定的配合物。对同一种烷基铝与碱金属卤化物形成配合物的难易程度是: $\text{Li}^+ < \text{Na}^+ < \text{K}^+ < \text{Rb}^+ < \text{Cs}^+$ 。对于同一种烷基铝,同一种碱金属离子,负离子的影响有如下关系: $\text{RO}^- > \text{PhO}^- > \text{Et}^- > \text{H}^- > \text{F}^- > \text{Cl}^- > \text{Br}^- > \text{I}^-$ 。

碱金属氢化物与铝有机化合物的配合物是很好的还原剂。人们可以利用上述规律制备具有某种还原能力的配合物,提高选择性,在有机合成上有重要的意义。

著名的 Ziegler-Natta 乙烯聚合催化剂中则是铝有机化合物与过渡金属化合物(如 TiCl_3)形成的配合物。

铝有机化合物能同周期表中第 15、16 族元素的有机化合物形成配合物,配合物的稳定性有如下规律:



即第 15 族大于第 16 族。同族中,原子序数小的比原子序数大的稳定。对同一有机化合物,不同铝有机化合物形成配合物的稳定性次序是: $\text{RAlCl}_2 > \text{R}_2\text{AlCl} > \text{AlR}_3$ 。

2. 铝有机化合物缔合及三中心键

相对分子质量较小的铝有机化合物大多是以缔合物形式存在。三甲基铝在 90°C 时还有 90% 以上是二聚体。在 -75°C 下三甲基铝的 ^1H NMR 谱有两种氢,说明三甲基铝分子中存在两种甲基。提高温度,则只能测到一种氢。由此推断,三甲基铝是一个桥式二聚体,并可

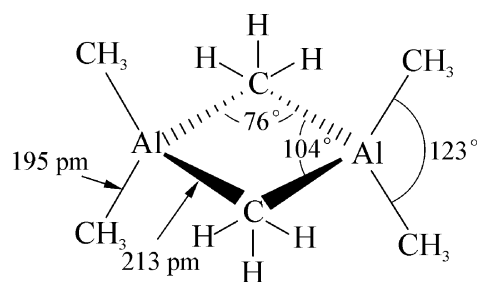


图 4-7 三甲基铝结构

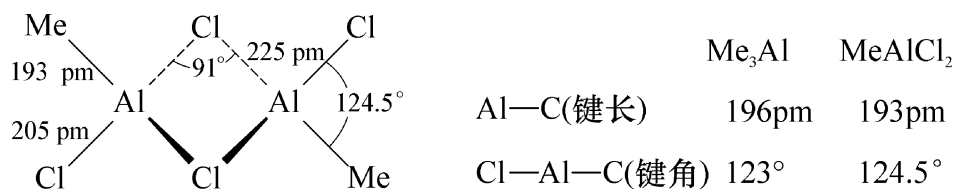
用图 4-7 表示它的结构^[44]。

这个结构的价键状况与众不同。两个铝原子和两个桥碳原子处在同一个平面上,其他四个碳原子则分布在与此平面垂直的平面内。分子中存在两种 Al—C 键,一种的 Al—C 键键长是 195 pm,稍小于它们的共价半径之和 202 pm,是正常的 Al—C 键。而另一种的 Al—C 键键长是 213 pm 比共价半径之和大得多,显然是一种非正常的化学键。

按照分子轨道理论,三甲基铝二聚体的结构是:铝原子有三个价电子,在三甲基铝二聚体中,铝原子采取 sp^3 杂化,形成四个 sp^3 杂化轨道。其中,两个 sp^3 杂化轨道分别与甲基碳原子的 sp^3 杂化轨道形成正常的 Al—C 分子轨道,即 σ 键。另外两个 sp^3 杂化轨道中只存在一个价电子。

处在成桥位置上的甲基碳原子也是用 sp^3 杂化轨道成键。其中,三个杂化轨道与氢的原子轨道形成正常的分子轨道,即 C—H σ 键。余下一个 sp^3 杂化轨道与两个铝原子的 sp^3 杂化轨道形成桥键。在这个桥键分子轨道中有三个原子(两个铝,一个碳)即三中心,但只有两个自旋相反的电子。所以,这个桥键称双电子三中心键,简称三中心键。它是缺电子的,故桥键的键长比正常的 Al—C 键要长一些。三中心键是最简单的多中心键^[45],在硼簇合物中还将继续讨论,参阅 6.4.1。

二氯甲基合铝由两个铝和两个氯组成四元环二聚体。处在成桥位置的 Al—Cl 键键长要比正常的 Al—Cl 键长得多,如图 4-8 所示。但是它们只是缔合物,并不存在三中心键。

图 4-8 MeAlCl₂ 结构

烷基铝的缔合能力有如下规律:三甲基铝>三乙基铝>三异丁基铝;烯、炔基铝>芳基铝>烷基铝。另外,烷基卤合铝和烷基氢合铝的缔合能力也都大于烷基铝。

4.3 非过渡金属有机化合物的应用

4.3.1 锂有机化合物

锂有机化合物是广泛使用的有机合成试剂,在这里将其归纳如图 4-9 所示。

图 4-9 中涉及如下反应:

(1) 锂有机化合物对醛、酮、羧酸衍生物(含 CO₂)、腈、环氧化合物等极性不饱和重键的

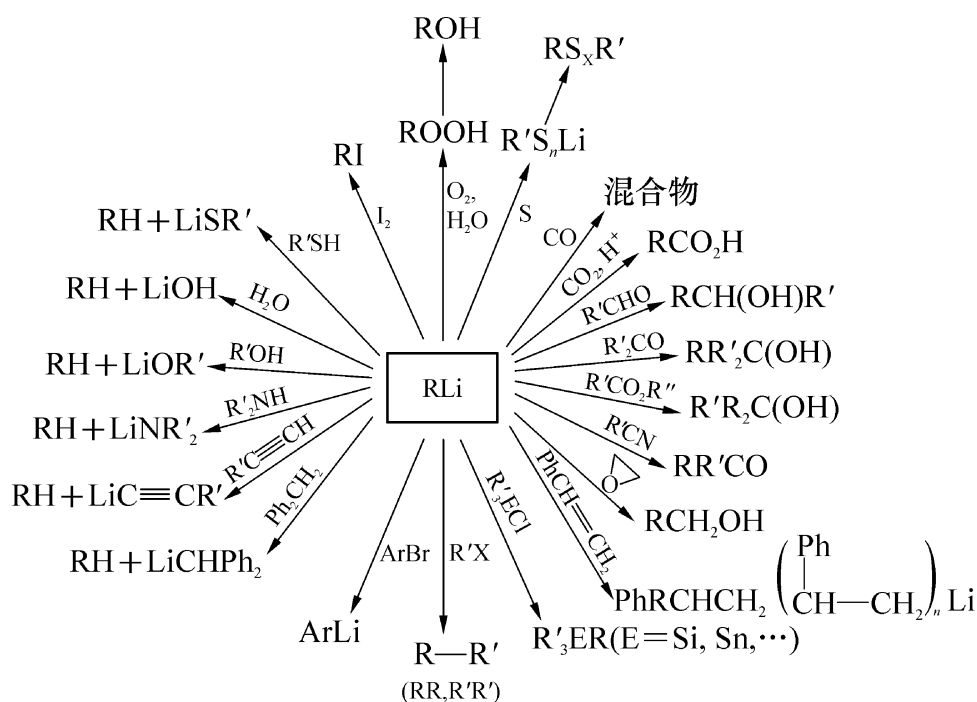


图 4-9 锂有机化合物在有机合成中的应用

亲核加成反应。

- (2) 锂有机化合物作为烯烃阴离子聚合催化剂。
- (3) 锂有机化合物作为烷基化试剂,特别是用于合成金属有机化合物。
- (4) 锂有机化合物参加的偶联反应。
- (5) 锂有机化合物对活泼 C—H 键的金属化反应。

4.3.2 镁有机化合物

在有机化学教科书中已介绍的很详细,这里不再重复了。

4.3.3 硼烷的反应

硼烷的反应归纳如图 4-10 所示。

硼烷的主要反应类型:

- (1) 在常温下硼烷对水和无机酸是稳定的,但与羧酸反应得到烃类。
- (2) 硼烷可氧化偶联,得到烃类。在钨配合物催化下 $\text{ArB}(\text{OH})_2$ 与卤代烃交叉偶联得到烃类,参阅 11.2。
- (3) 硼烷经氧化、水解得到醇、醛、酮等含氧有机化合物。
- (4) 硼烷羰基化得到酰基硼烷,经氧化、水解后得到多一个碳原子的醇、醛、酮、酯等含氧有机化合物。

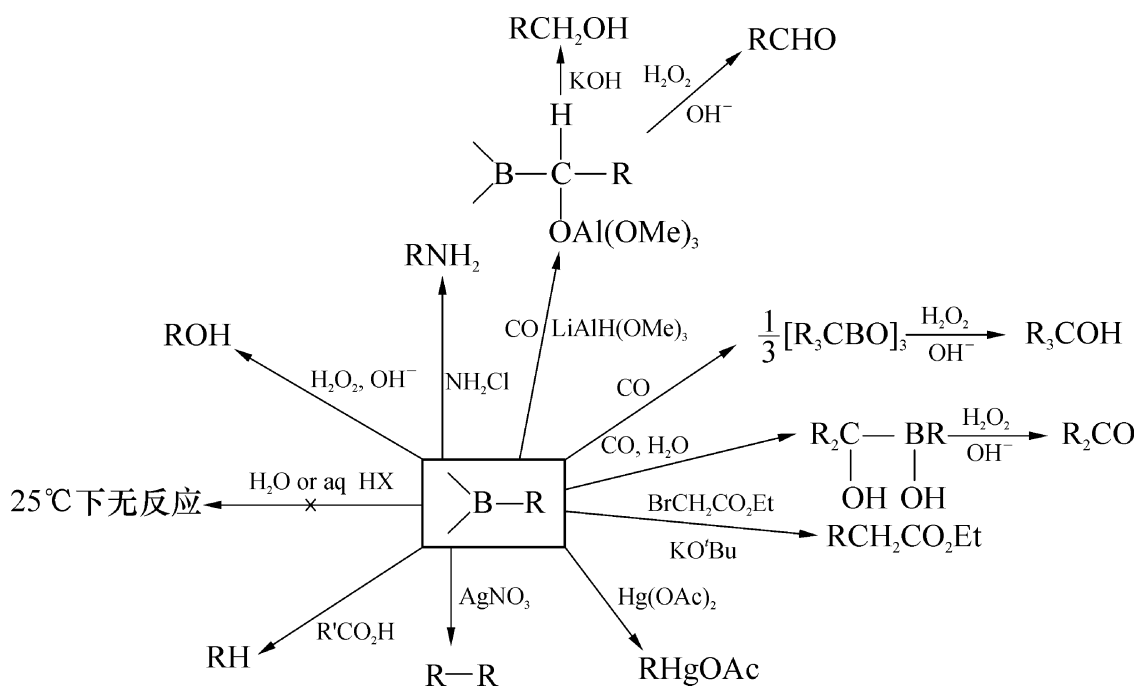


图 4-10 硼烷的反应

4.3.4 铝有机化合物

4.3.4.1 脂肪族铝有机化合物

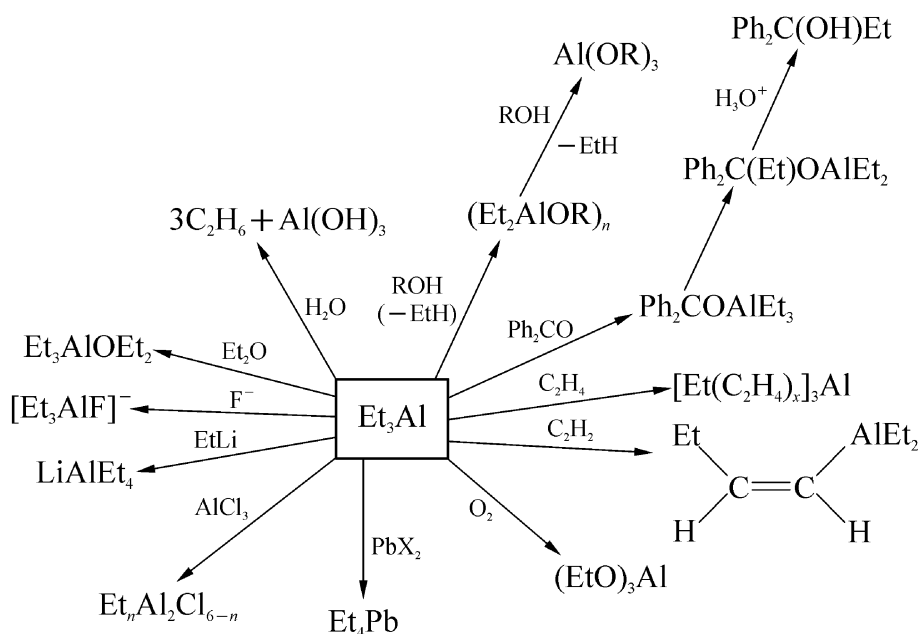


图 4-11 三乙基铝的反应

铝有机化合物中, Me_3Al 、 Et_3Al 、 $i-Bu_3Al$ 是工业上大量生产的产品, 主要作为聚烯烃工业催化剂组分。在这里以三乙基铝为例, 说明它参加的反应:

- (1) 催化乙烯齐聚,合成高碳烷基铝。由它氧化、水解得到高碳醇,称为 Alfol 工艺。
- (2) 用低碳烯烃,如乙烯、十二烯置换高碳烷基铝得到直链高碳 α -烯烃,称为 Alfene 工艺。
- (3) 作为烷基化试剂,特别是用在烯烃高聚合反应催化剂的组分。

4.3.4.2 芳香族铝有机化合物

由于过去无方便地合成芳香族铝有机化合物方法,它们在有机合成和工业上应用很少。Uchiyama 等发现,在温和条件下用三异丁基铝/四甲基哌啶锂(LTMP)可对苯甲醚的直接铝化反应^[46]。

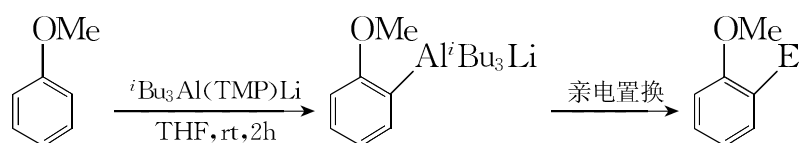


表 4-11 给出了含不同官能团的芳烃直接铝化及该中间物的亲电置换反应结果。

表 4-11 含官能团芳烃经铝化及亲电置换合成取代芳烃

序号	底物	产物	产率/%	序号	底物	产物	产率/%
1			99	7			92
2			100	8			74
3			94	9			74
4			83	10			72
5			90	11			100
6			40	12			82

从表 4-11 可见,不管原料芳烃上存在第一类还是第二类定位基,都主要是邻位铝化,该中间物经亲电置换反应得到取代芳烃,产率都不错。

实际上,铝代芳烃是一个芳烃负离子,可以用做为有机合成中间体。由它可合成各种取代芳烃、酚、酮等芳香族的含氧化合物。

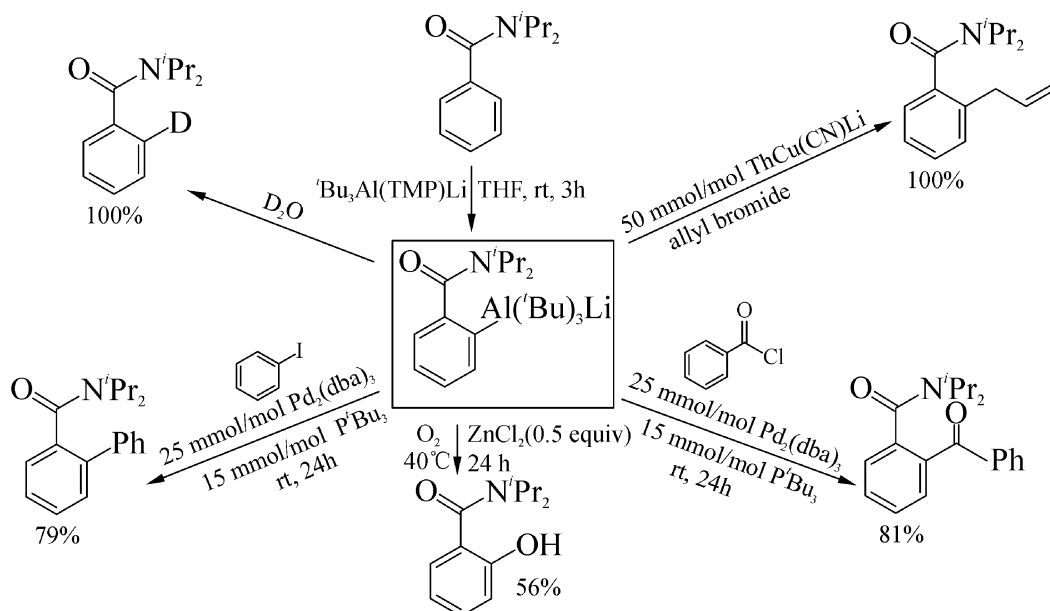
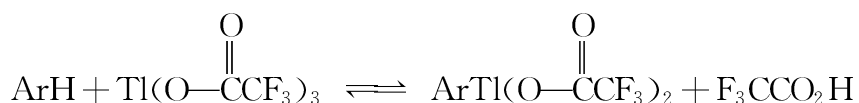


图 4-12 铝代芳烃的反应

4.3.5 铊有机化合物

用三氟乙酸与氧化铊反应可得到三-三氟乙酸铊。它是一个强亲电试剂,用它对芳烃进行亲电取代反应,得到二-三氟乙酸芳基铊^[47]。



该反应属芳香环上的亲电取代反应,也是可逆的并按芳香烃亲电取代规律定位。二-三氟乙酸芳基铊是有机合成的重要中间体,如图 4-13 所示。涉及反应如下:

1. 亲核取代反应

(1) 二-三氟乙酸芳基铊与卤化物反应,生成卤代芳烃,产率很高,这是由芳烃直接合成卤代芳烃的方法。

(2) 与氰化钾反应得到芳腈。

(3) 二-三氟乙酸芳基铊在氨存在下光解,可得到芳香胺,这是在芳香环上直接引入氨基的方法。

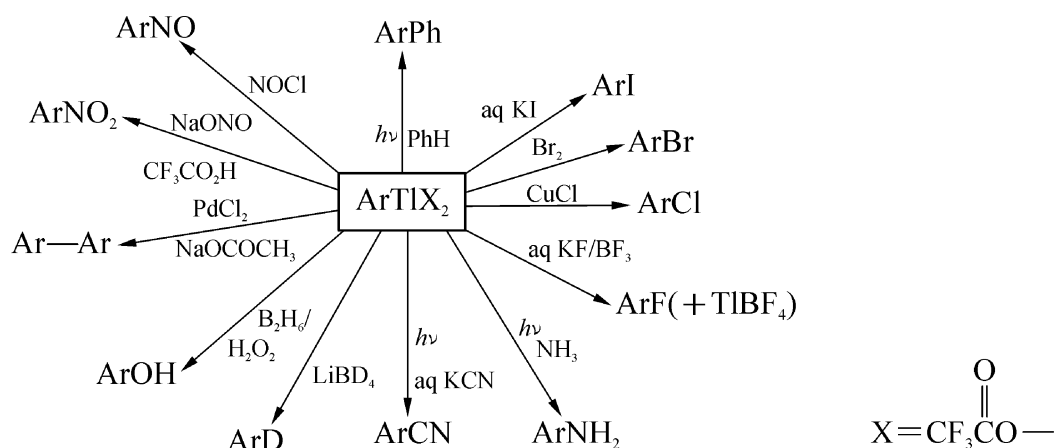


图 4-13 二-三氟乙酸芳基铊在有机合成中的应用

2. 合成酚

在芳环上直接引入羟基是比较困难的。将铊试剂氧化、水解可方便地得到酚，选择性良好，反应结果是羟基进入原二-三氟乙酸铊在芳香环上的位置。人们可以充分利用芳烃亲电取代定位规律，得到希望的产物。

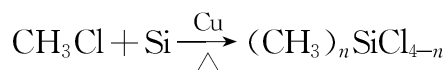
3. 光反应

二-三氟乙酸芳基铊能发生光解自偶联反应，选择性良好。环上带有第一类定位基的芳烃更易进行铊化及自偶联反应，如在这类芳烃中加入三氟乙酸铊的三氟乙酸溶液即可得到偶联产物。

铊有机化合物是剧毒的，使用时要注意安全。

4.3.6 有机硅化合物及有机硅高分子

早年，用锌、镁有机化合物对 SiCl_4 烷基化制备硅烷和含不同氯原子的氯硅烷。1942 年 Dow 化学公司开始生产甲基苯基硅树脂和二甲基硅油，原合成有机硅化合物的方法显然不适合工业化要求。Rochow 发明了由氯甲烷与硅粉直接合成含不同氯原子的氯硅烷，参阅 4.1.1 节。



4.3.6.1 氯硅烷的反应

氯硅烷与氯代烷相似，但 $\text{Si}-\text{Cl}$ 键更活泼，可发生许多重要反应，如图 4-14 所示。

(1) 对硅原子上的亲核进攻，氯被其他负电性的原子或基团置换，如水解得到硅醇、脱水得硅醚。二或三氯硅烷水解、脱水得到直链或环状硅醚，醇解得到混合硅醚。与硫醇反应得硫硅醚，与伯胺反应得硅胺等。

(2) 氯硅烷还原得到硅氢化合物，作为硅氢化试剂。

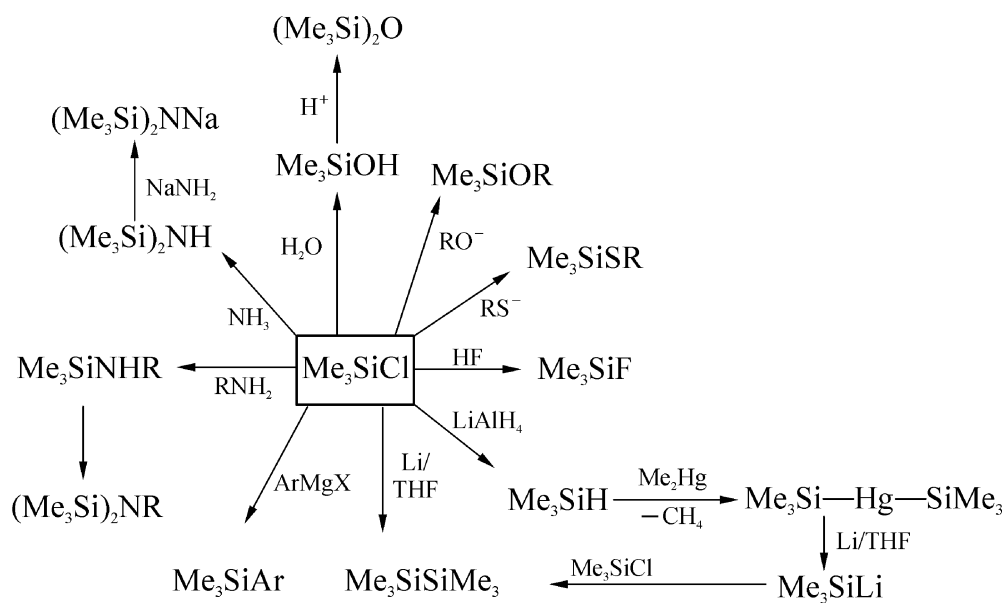


图 4-14 氯硅烷的反应

(3) 氯硅烷与碱金属反应,得到含两个硅原子的偶联产物,类似 Wurtz 反应。二或三氯硅烷偶联可得到聚硅烷。

(4) 氯硅烷可被 Grignard 试剂烷基化,这是合成硅烷的通用方法。

在 $\text{NiBr}_2 \cdot \text{二乙二醇二甲醚 (diglyme)}$ /4, 7 - 二苯基 - 1, 10 - 菲罗啉 (bathophenanthroline) 催化下,芳基-三氟硅烷可与仲卤代烃发生交叉偶联反应得到取代芳烃,结果如表 4-12^[48]所示。

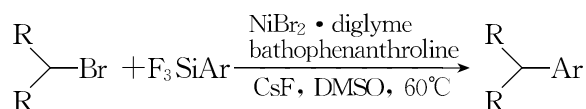
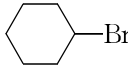
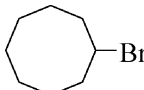
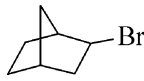
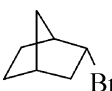
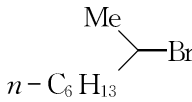
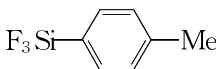
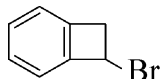
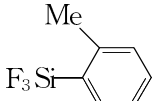
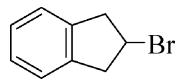

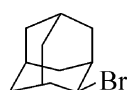
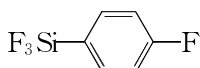
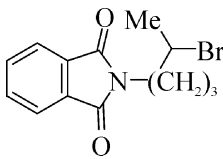
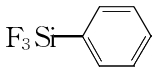
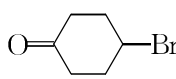
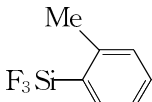
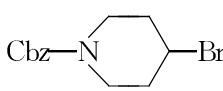
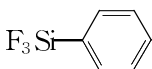
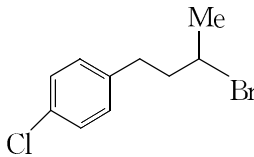
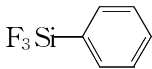
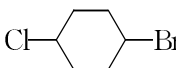
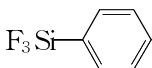


表 4-12 镍配合物催化下仲卤代烃与芳基三氟化硅的交叉偶联反应

序号	卤代烃	F_3SiAr	产率/%
1		$\text{F}_3\text{Si}-\text{C}_6\text{H}_5$	80
2		$\text{F}_3\text{Si}-\text{C}_6\text{H}_5$	62
3		$\text{F}_3\text{Si}-\text{C}_6\text{H}_5$	66
4		$\text{F}_3\text{Si}-\text{C}_6\text{H}_5$	70

续 表

序号	卤代烃	F_3SiAr	产率/%
5			55
6			80
7			71
8			68
9			70
10			82
11			63
12			72
13			60

该反应的条件温和,耐官能团性好,芳基三氟化硅分子中电子和空间影响不大。溴代烃的反应性能比相应的氯代烃好,伯碘代烷也可以进行这一反应。

4.3.6.2 硅烷的反应

以芳基三甲基硅烷为例,介绍它的亲核置换反应。反应中失去三甲硅基,芳基与正电性原子或基团相结合,如图4-15所示。

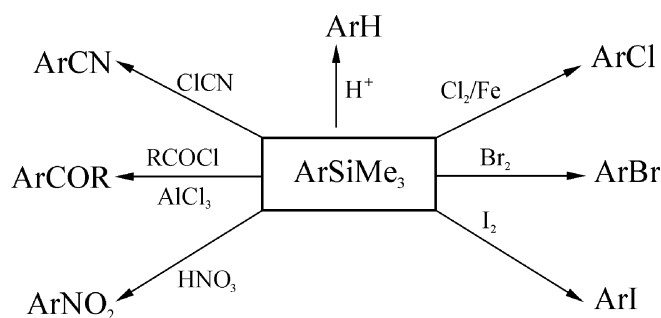


图 4-15 硅烷的反应

4.3.6.3 有机硅高分子^[49]

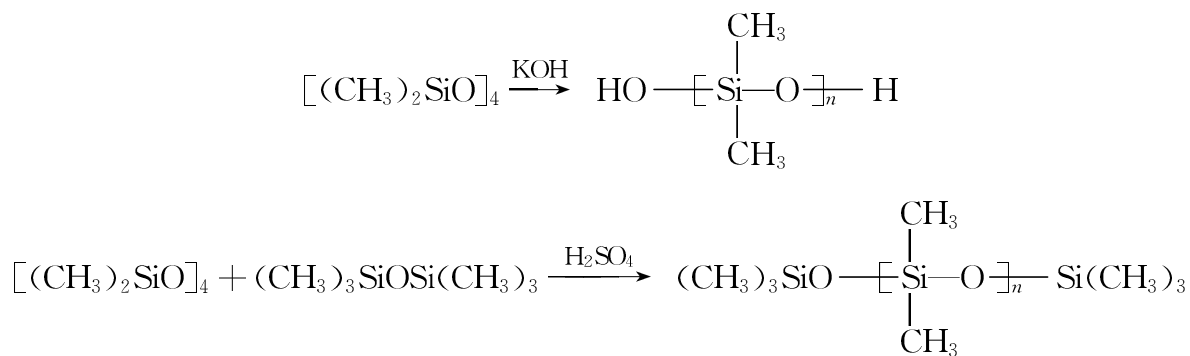
有机硅高分子是第一个在工业上得到应用的非过渡金属高分子,其结构特征是含有重复的 Si—O、Si—Si、Si—杂原子主链。

含有重复的 Si—O 主链的聚硅氧烷是最先发现的并用作硅油、硅橡胶、硅树脂。它们的耐温变、耐老化、耐候性能好,绝缘、难燃、憎水、生理惰性等都是其他高分子材料所不能替代的,是现代重要的合成材料之一。

合成有机硅高分子的聚合反应和方法并无特殊之处,现简述如下。

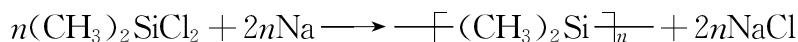
1. 聚硅氧烷

在碱催化下二氯硅烷水解后再脱水,则生成线型聚硅氧烷。用多氯硅烷为原料生成交联型聚硅氧烷,这是最早工业化和应用最广泛的有机硅高分子,如硅油、硅橡胶和硅树脂。



2. 聚硅烷

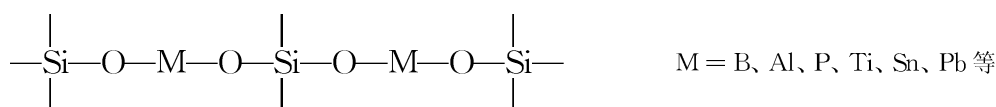
聚硅烷的主键完全由硅原子组成,包括线型和环状聚硅烷。最常用的合成方法是通过 Wurtz 反应。



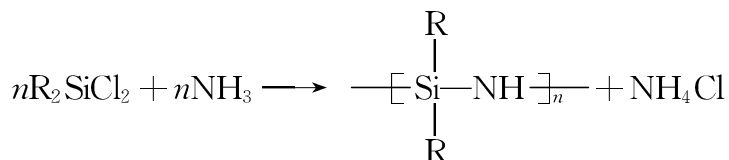
聚硅烷是新近出现的有机硅高分子,由于电子在主链上的离域性,使它具有特殊的电子光谱、热致变色、光谱烧孔、场致发光、导电及非线性光学特性,可望成为新材料。但聚硅烷的溶解、熔融性能都不好,加工不便,还需进一步研究。

3. 杂链有机硅聚合物

杂链有机硅聚合物是主链上除 Si、O 外还有其他原子。



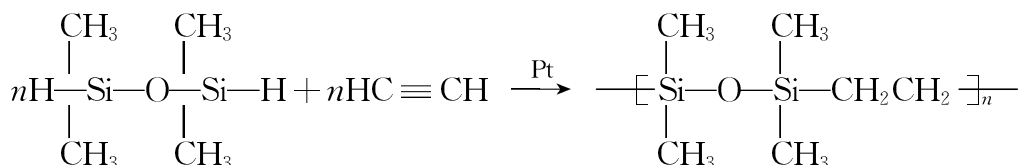
当然也有主链上不含氧的杂链有机硅聚合物,如聚有机硅氮烷。



Si-杂原子主链的有机硅高分子虽发现较晚,但它们优异的性质可望成为新材料。

4. 有机硅共聚物

在有机硅聚合物的主链上引入碳链是一种改性方法,如乙炔与硅-氢化合物,通过硅-氢化反应而聚合。



当然,也可用含硅取代基的不饱和烃加成聚合。

5. 有机硅树状大分子(dendrimer)^[50]

树状大分子是具有规整的分子构型,像树一样的高度枝化,纳米级单分散大分子。这是一门新兴的学科,现已合成各种各样的树状大分子,这里仅用有机硅树状大分子为例做一简述。树状大分子在磁共振显影造影、纳米功能材料、催化、DNA 转染、分子机器、储能等方面的应用前景推动着这一学科的快速进步。

树状大分子主要有两条合成路线:

(1) 发散法。发散法是从内向外通过一系列重复的增长反应生成树状大分子。每一次反应称为“一代”,用 G 表示,产生相应倍数的枝化点,枝化点数目取决于单体官能团数和反应的“代数”。随着“代数”增加,反应是越来越难,结构的完整性不易保持,也不易精制,这是它的缺点。

(2) 收敛法。收敛法克服了发散法的不足,它是先合成外层单元,然后再把它们逐级地接到内层核上,最终得到结构完整的树状大分子。

当然,将外层单元接到内层核上同样也不容易。将两种方法结合,用其所长,避其所短会取得更好的效果。

不管是发散法还是收敛法,都是利用单体的化学反应将它们接起来,如图 4-16 所示。这是最早采用发散法合成的 Si—O—Si 键型的有机硅树状大分子的例子,上面的反应式是合成该树状大分子的反应原理。二乙氧基甲基硅醇钠与甲基三氯硅烷反应,脱去三分子 NaCl 而得到“一代”产物。它用 SOCl₂ 氯化,将乙氧基转为氯,如此重复上述反应,即可得到 G₄(四代)Si—O—Si 型有机硅树状大分子。

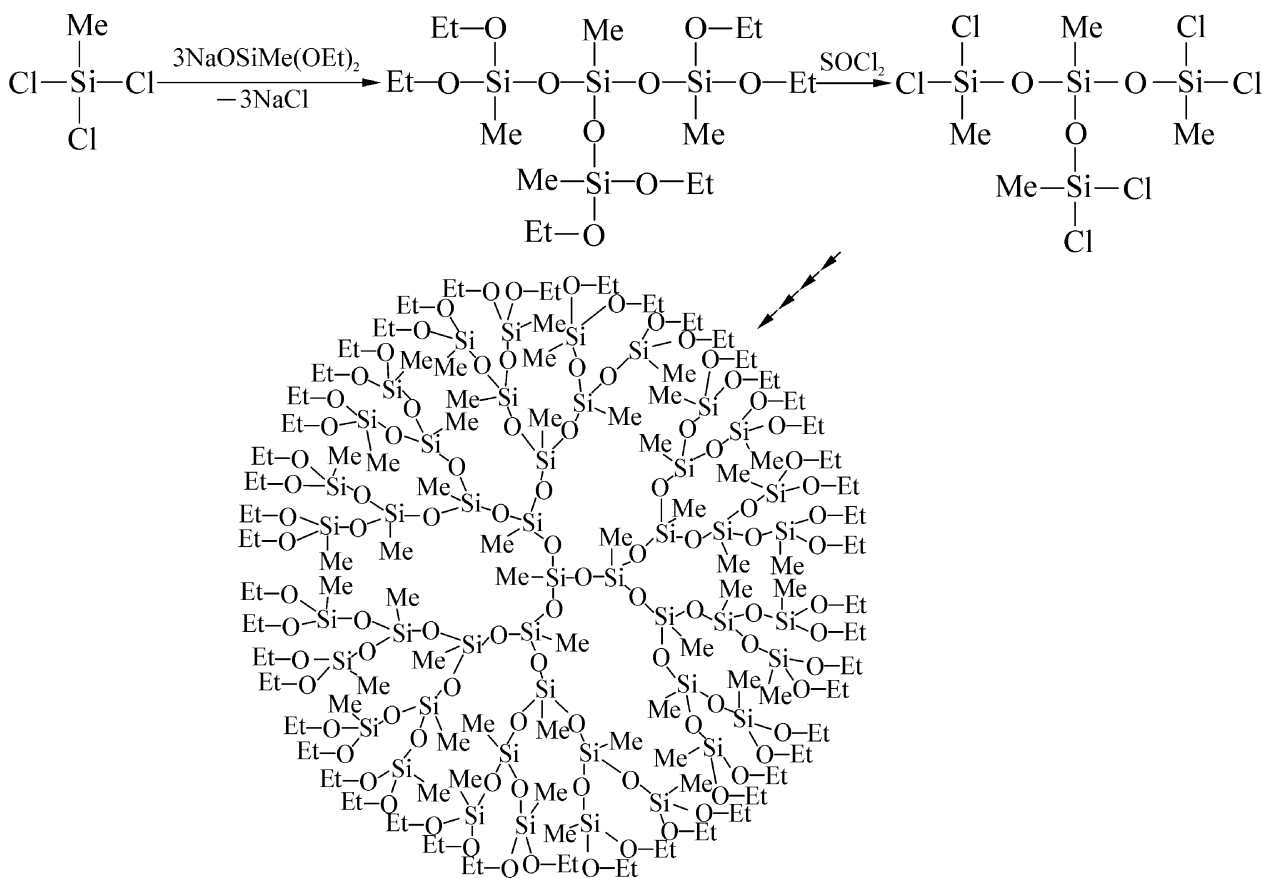


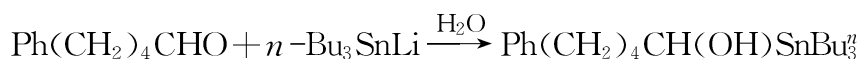
图 4-16 Si—O—Si 型有机硅树状大分子

4.3.7 三烷基氯合锡

四烷基锡是稳定的,对水、空气不敏感。而三烷基氯合锡的 Sn—Cl 键很活泼,是有机合成重要的中间体。

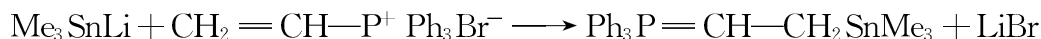
4.3.7.1 Stille 试剂

R_3SnCl 在 THF 中与金属锂反应,得到 R_3SnLi ,称为 Stille 试剂,它很容易与羰基化合物加成,得到含锡的醇类。

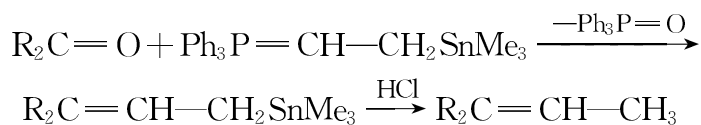


4.3.7.2 含锡 Wittig 试剂

三甲基锡锂与乙烯基三苯基溴化磷反应可得到一个含锡的 Wittig 试剂。



它也能同羰基化合物反应,选择性地得到烯烃。

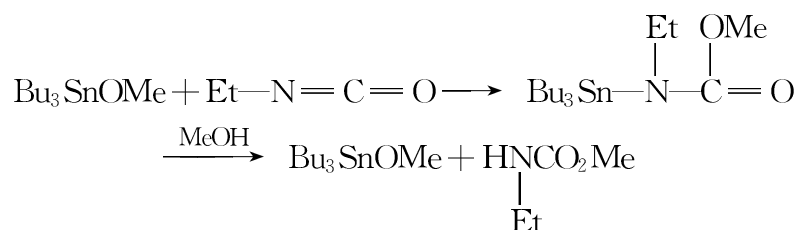


4.3.7.3 Sn—H 化合物

R_3SnCl 用 LiAlH_4 还原得到三烷基氢合锡, 它是一个温和的还原剂, 还原能力并不强, 但选择性好, 参阅 4.2.4.2 节。

4.3.7.4 锡醚

R_3SnCl 与醇钠反应得到的混合锡醚, 能与聚集双键化合物发生加成反应, 醇解后又回到锡醚, 因而被用作氨基甲酸酯生产时的催化剂^[51]。



总反应: $\text{EtN}=\text{C}=\text{O} + \text{MeOH} \longrightarrow \text{EtNHCOOMe}$

图 4-17 概括了三烷基氯合锡的反应。

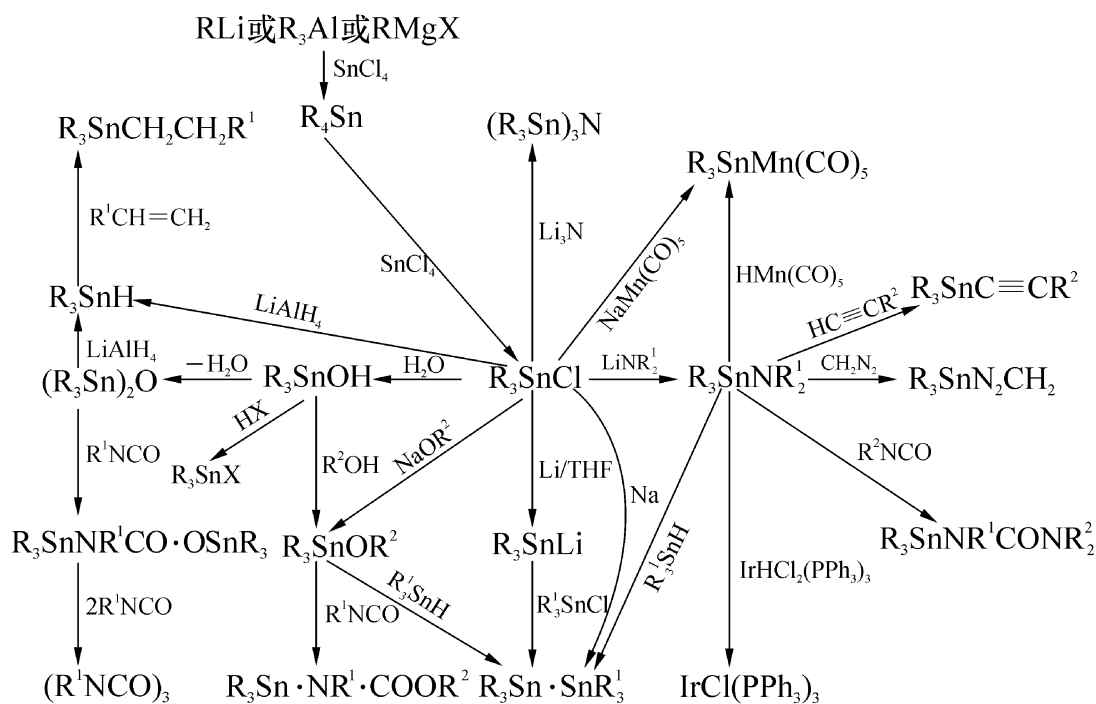


图 4-17 三烷基氯合锡的反应

烃基锡参加的 Stille 偶联反应,参阅 11.3 节。

参考文献

- [1] Thayer J S. *Adv Organomet Chem*, 1975,13:1.
- [2] Grignard V. *Compt Rend*, 1900,130:132.
- [3] Kaiser E M. *J Organomet Chem*, 1980,203:1.
- [4] Kaiser E M. *J Organomet Chem*, 1980,203:149.
- [5] Wilkinson G, Stone F G A, Abel E W. *Comprehensive Organometallic Chemistry*: Vol. 1, Oxford: Pergman, 1982.
- [6] Houben — Weyl's *Methoden der Organischen Chemie*, Band 13—I, 'Metallorganische Verbindungen Li, Na, K, Rb, Cs, Cu, Ag, Au', Thieme Verlag, Stuttgart, 1970.
- [7] 袁履冰,何仁. *有机铝化合物*. 北京:人民教育出版社,1980.
- [8] Hallwachs W, Schafarik A. *Libigs Ann Chem*, 1859,109:207.
- [9] Ziegler K, Köster R. *Annalen*, 1957,608:1.
- [10] Ward H R, Lawler R G. *J Am Chem Soc*, 1967,89:5518.
- [11] Bodewitz H W H J, Blomberg C, Bickelhaupt F. *Tetrahedron*, 1973,29:719.
- [12] Posner G H. *Org React*, 1975,22,253.
- [13] Nesmeyanov A N. *Angew Chem*, 1960,72:198.
- [14] Brown H C, Subbo Rao B C. *J Am Chem Soc*, 1956,78:2582.
- [15] Brown H C, Somayaji V, Narasimhan S. *J Org Chem*, 1984,49:4822.
- [16] Wilke G, Müller H. *Justus Liebigs Ann Chem*, 1960,629:222.
- [17] Ziegler K. *Justus Liebigs Ann Chem*, 1960,629:1.
- [18] Chalk A J, Harrod J F. *J Am Chem Soc*, 1965,87:16.
- [19] Coleman C M, O'Shea D F. *J Am Chem Soc*, 2003,125:4054.
- [20] Bolm C, Legros J, Pailh J L, Zani L. *Chem Rev*, 2004,104:6217.
- [21] Lehmkuhl H, Reinehr D. *J Organomet Chem*, 1973,57:29.
- [22] Lehmkuhl H, Reinehr D, Brandt J, Schroth G. *J Organomet Chem*, 1973,57:39.
- [23] Doering W von E, Depuy D C H. *J Am Chem Soc*, 1953,75:5955.
- [24] Shibata I, Kato H, Kanazawa N, et al. *J Am Chem Soc*, 2004,126:466.
- [25] Keh C K, Wei C, Li C J. *J Am Chem Soc*, 2003,125:4062.
- [26] (a) Li C J. *Tetrahedron*, 1996,52:5643;
(b) Chan T H, Isaac M B. *Pure Appl Chem*, 1996,68:919;
(c) Molander G A, Etter J B. *Tetrahedron Lett*, 1984,25:3281.
- [27] Hatano M, Matsumura T, Ishihara K. *Org Lett*, 2005,7:573.
- [28] Laemmle J, Ashby E C, Neumann H M. *J Am Chem Soc*, 1971,93:5120.

- [29] Ashby E C, Yu S H, Roling P V. J Org Chem, 1972,37:1918.
- [30] Morrison J D, Atkins R L, Tomaszewski J E. Tetrahedron Lett, 1970:4635.
- [31] Reformatsky S. Chem Ber, 1887,20:1210.
- [32] Hodgson D M, Fleming M J, Stanway S J. J Am Chem Soc, 2004,126:12250.
- [33] Szwarc M. Nature, 1956,178:1168.
- [34] Kalyanaraman V, George M V. J Organomet Chem, 1973,47:225.
- [35] Pape A R, Kaliappan K P, Kündig P. Chem Rev, 2000,100:2917.
- [36] Clayden J, Kenworthy M N. Org Lett, 2002,4:787.
- [37] Fernald M B, Hay G R, Kresge A N. USA. [P]3510539. 1970.
- [38] Acciary J A, Carter W B, Kennedy F. Chem Eng Progr, 1962,58:85.
- [39] Terao J, Watabe H, Kambe N. J Am Chem Soc, 2005,127:3656.
- [40] Bao M, Nakamura H, Yamamoto Y. J Am Chem Soc, 2001,123:759.
- [41] Rahmann W, Kuivila H G. J Organomet Chem, 1966,31:772.
- [42] Weise E, Lucken E A C. Organomet Chem, 1964,2:197.
- [43] Ashby E C. Pure Appl Chem, 1980,52:545.
- [44] Williams K C, Brown T L. J Am Chem Soc, 1966,88:5460.
- [45] Vranka R G, Amma E L. J Am Chem Soc, 1967,89:3121.
- [46] Uchiyama M, Naka H, Matsumoto Y, et al. J Am Chem Soc, 2004,126:10526.
- [47] Challenger F, Parker B. J Am Chem Soc, 1962,84:1462.
- [48] Powell D A, Fu G C. J Am Chem Soc, 2004,126:7788.
- [49] 冯圣玉,张洁,李美江,等. 有机硅高分子及应用. 北京:化学工业出版社,2004.
- [50] Ciardelli F, Tsuchida E, Woehrle D. Macromolecule - metal Complexes. Berlin Heideberg: Springer-Verlag, 1996.
- [51] Lappert M F, Prokai B. Adv Org Chem, 1967,5:225.

习题

1. 合成下列金属有机化合物

- (1) $\text{CO}_2 + ? \longrightarrow n\text{-BuCO}_2\text{H}$
- (2) $i\text{-Pr}_2\text{CO} + ? \longrightarrow i\text{-Pr}_3\text{COH}$
- (3) $\text{CH}_3\text{CH}=\text{CHCOCH}_3 + ? \longrightarrow \text{CH}_3\underset{\text{C}_2\text{H}_5}{\text{CH}}\text{CH}_2\text{COCH}_3$
- (4) $\text{Ph}_3\text{SnLi} + ? \longrightarrow \text{Ph}_3\text{SnCH}_2\text{OH}$
- (5) $\text{RCH}=\text{CH}_2 + \text{Bu}_2\text{AlH} \longrightarrow ?$
- (6) $\text{Ar}_2\text{N}_2\text{HgCl}_3 \xrightarrow{\text{Cu}} ?$

2. 在室温下 CH_3MgCl 的氘代 THF 溶液的 ^1H NMR 只有一个单峰,而在 -80°C 时出现两

个峰,相对强度为 0.55 : 1 且在高场的峰更强。如在 -80°C 再加入 $(\text{CH}_3)_2\text{Mg}$ 则高场的相对强度增强。请说明为什么出现这个现象?

3. 金属 A 与二甲基汞反应得到金属汞和不含汞的化合物 B。B 中碳含量 50.0%, 实验式 $\text{C}_3\text{H}_9\text{A}$; 质谱分析得到 $m/z=144$; 20°C 的 ^1H NMR 得到一个尖锐的单峰 $\delta=-0.31$, -65°C 变成两个尖锐的单峰 $\delta=0.07$ 和 -0.50 , 相对强度为 1 : 2。B 与二甲胺形成配合物 C, 分子式 $\text{C}_4\text{H}_{14}\text{NA}$ 。C 在 70°C 加热 4 h, 生成化合物 D 并放出甲烷, D 实验式 $\text{C}_3\text{H}_{10}\text{NA}$ 。质谱分析得到 $m/z=261$ 。将 D 小心地重结晶, 得到两个几何异构体。将 D 加热到 180°C , 24 h 生成化合物 E 并放出甲烷。E 实验式 $\text{C}_3\text{H}_{10}\text{NA}$, 质谱分析得到 $m/z=497$ 。E 的 ^1H NMR, 显示出有六种不同的甲基峰: $\delta=2.83, 2.66, 2.49, -0.31, -0.33$ 和 -0.41 ; 相对强度 = 1 : 3 : 3 : 1 : 3 : 3。

写出 A、B、C、D 的名称, 画出 B、C、D 和 E 的结构。

第5章 过渡金属有机化学基础

金属有机化合物,由金属原子或离子以及围绕它的原子、离子或小分子组成,其中至少含有一个金属碳键。前者称为中心金属,后者称为配位体或配体。金属有机化合物的构型及配位数是由中心金属和配体共同决定的。通常,过渡金属有机化合物中存在着多种键型,很难严格区别金属有机化合物和配合物,为区别于非过渡金属有机化合物,以下就统称为过渡金属有机配合物。

5.1 中心金属的轨道杂化及配合物的几何构型^[1]

5.1.1 中心金属的氧化态

在过渡金属有机配合物 $M-L$ 中,配体 L 以满壳层离开时,金属所保留的正电荷数,即为中心金属在过渡金属有机配合物中的氧化态。例如, $(Ph_3P)_3RhCl$ 中氯满壳层是负一价,三苯基磷的磷是零价,所以,铑应是正一价。下面四个过渡金属有机配合物中金属的氧化态分别为:



5.1.2 中心金属的 d 电子数、配位数及几何构型

1. d^{10}

Pt 的外层电子结构是 $5d^9 6s^1$ 。由于 $5d$ 和 $6s$ 轨道能量相近,在生成过渡金属有机配合物时,容易发生 $d \rightarrow s$ 跃迁。在过渡金属有机化学中,人们更关注 d 电子,所以也把 Pt^0 称为 d^{10} 元素。同样, Ni^0 、 Pd^0 、 Pt^0 、 Cu^+ 、 Ag^+ 、 Au^+ 、 Zn^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Hg^{2+} 等也都称为 d^{10} 元素。

具有这样价态的过渡金属有机配合物,外层五个 d 轨道全充满,一个 s 轨道和三个 p 轨道,采取 sp^3 杂化,中心金属的配位数为 4,所生成的配合物为四面体构型,如 $Pd(PPh_3)_4$ 的四个配体相同,具有正四面体构型。

2. d^9

Cu^{2+} 配合物中铜的一个 d 电子跃迁到 p 轨道上,因此中心金属离子采取 dsp^2 杂化,中心金属的配位数为 4,形成平面四边形构型。如 $[Cu(NH_3)_4]^{2+}$ 的四个配体相同,则为正

方形。

3. d^8

Ni^{2+} 、 Pd^{2+} 、 Pt^{2+} 、 Rh^+ 、 Ir^+ 等都形成 d^8 配合物,中心金属离子采用 dsp^2 杂化,中心金属的配位数为 4,按平面四边形排布。

4. d^7 , d^6

d^7 , d^6 的中心金属,如 $[Co(CN)_6]^{4-}$ 中钴的 3d 轨道上一个电子被激发到能量更高的 5s 轨道上,采取 d^2sp^3 杂化,中心金属的配位数为 6,所生成的配合物为正八面体构型。

5. d^5 , d^4

d^5 , d^4 的中心金属,同样采取 d^2sp^3 杂化,中心金属的配位数为 6,所生成的配合物为八面体构型。

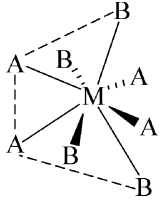


6. d^2

d^2 中心金属采取 d^4sp^3 杂化,中心金属的配位数为 8,所生成的配合物为十二面体构型。过渡金属有机配合物的配位数与几何构型,如表 5-1 所示。

表 5-1 常见过渡金属有机配合物的立体构型

配位数	构型	图形	实例
2	直线形	—M—	$(Me_3SiCH_2)_2Mn$
3	三角形	—M— 	$Fe[N(SiMe_3)_2]_3$
	T 型	—M— 	$Rh(PPh_3)_3^+$
4	平面四边形	—M— 	$RhCl(CO)(PPh_3)_2$
	四面体		$Ni(CO)_4$
5	三角双锥	—M— 	$Fe(CO)_5$
	四角锥		$Co(CNPh)_5^{2+}$
6	八面体	—M— 	$Mo(CO)_6$
7	一面心八面体		$ReH(PR_3)_3(MeCN)_3^{2+}$
	五角双锥		$IrH_5(PPh_3)_2$

续 表

配位数	构型	图形	实例
8	十二面体		$\text{MoH}_4(\text{PR}_3)_4$
	反四方棱柱体		TaF_8^{3-}
9	三面心三棱柱体		ReH_9^{2-}

5.1.3 配体的种类及电子数

以离子键键合的过渡金属有机配合物中的配体,同负离子一样,如正丁基锂中的正丁基带有一个负电荷。实际上,负电荷在与锂原子相连的那个碳原子上。

以共价键键合的配体情况比较复杂,不同的配体将提供不同的配位电子,相同配体在不同的情况下,也可能提供不同的配位电子。现将一些典型的配体提供电子的情况列入表5-2中。

表5-2 配体提供电子数

提供电子数	配位体
-2	BH_3 , BF_3
1	X , R , R_3Sn , H , CN , SCN , NO_2 , COR
2	R_2O , R_2S , R_3N , R_3P , R_3As , $\text{RCH}=\text{CH}_2$, $\text{RC}\equiv\text{CH}$, CO
3	C_3H_5 , NO
4	C_4H_4 , C_4H_6 , $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{NH}_2$, $\text{C}_8\text{H}_{10}(\text{COD})$, $\text{Ph}_2\text{PCH}_2\text{CH}_2\text{PPh}_2$
5	C_5H_5^- (环戊二烯基), C_9H_7^- (茛基)
6	C_6H_6 , C_7H_8 (环庚三烯), $\text{C}_{10}\text{H}_{14}$ (甲基异丙基苯)
7	C_7H_7^- (环庚三烯基)
8	C_8H_8 (环辛四烯)

以上配体可以分为五类:

(1) 缺电子配体,如 BH_3 , BF_3 , 它们在与金属配位时,不仅不能提供电子,而且从中心

金属获得一对电子,使得中心金属的电子云密度下降。

(2) 单电子配体,如卤素、氢、烷基等,同中心金属配位时提供一个电子,通常被称为 σ 配体。

(3) 双电子配体,如 NH_3 , R_3P , CO 等分子中含有孤对电子,它们与中心金属配位时,可以提供一对电子,也是 σ 配体。烯烃、炔烃用双、叁键与中心金属配位,提供一对 π 电子故称为 π 配体。

(4) 多电子配体,如苯、环戊二烯基、环辛二烯等,它们的多个双键可以向中心金属提供电子,因此被称为多电子配体。

(5) 螯合配体,具有双重或多重配位能力并能同时与中心金属配位,形成稳定配位键的配体,如丁二烯、2, 2'-联吡啶(bpy)、乙酰丙酮(acac)、1, 2-二(二苯膦基)乙烷(dppe)等。

5.2 有效原子序数规则(18 电子规则)

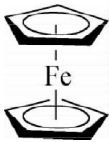

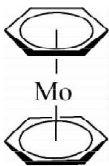
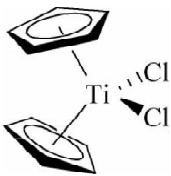
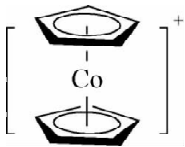
过渡金属有机配合物中,金属原子的外层包括 s、p、d 三个电子层,共 9 个轨道,完全填满应该有 18 个电子。当金属的外层电子和配体提供的电子的总和为 18 时,该过渡金属有机配合物是热力学稳定的^[2],这就是有效原子序数规则(effective atom number,缩写为 EAN)或称为 18 电子规则。 $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 、 $\text{Ni}(\text{CO})_4$ 、 $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ 等都是 EAN 为 18 的配合物,它们是热力学稳定的,但反过来并不成立。有许多过渡金属有机配合物,特别是作为催化剂的配合物,通常 EAN 小于 18。如 Wilkinson 配合物 $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ 是著名的催化剂,EAN 为 16。另外,中心金属的价电子数是奇数,又与提供偶数电子的配体配位时,就不可能达到 18 电子,如 $\text{V}(\text{CO})_6$ 的 EAN 为 17,它能够稳定存在。 MeTiCl_3 , EAN 为 8; Me_2NbCl_3 , EAN 为 10; WMe_6 , EAN 为 12 以及 $\text{Pt}(\text{PCy}_3)_2$, EAN 为 14 等都离 18 电子很远,也能得到。 Cp_2Co , EAN 为 19; Cp_2Ni , EAN 为 20,超过了 18 电子,也能合成出来。

过渡金属有机配合物是否遵守有效原子序数规则与成键状态有关。过渡金属有机配合物分子中,电子不仅填充在成键分子轨道中,也可以填充在非键分子轨道中,但一般不填充在反键分子轨道中。3d 金属与光谱序列中较弱的配体形成配合物时轨道间能差小,故总电子数可以是 12~22。对于 4d、5d 金属(特别是处于高价态)与光谱序列中中等强度以上的配体配位,以及 3d 金属与光谱序列中具有特别强的配位场的配体形成的配合物的轨道间能差比较大,故其非键分子轨道不能容纳电子,总电子数一般少于 18 电子。3d 金属与光谱序列中强的配体形成的配合物的轨道间能差大,只有成键轨道能容纳电子,故服从有效原子序数规则。所以,某种过渡金属处于某一氧化态的配合物外层电子数,不仅与金属本身有关,而且还受到配体的强弱的影响,具体影响请参阅 3.2 节。

过渡金属有机配合物外层电子数的计算方法有两种。其一,是共价模型算法,即不考虑金属的氧化态,把金属都当成零价,配体也看成中性的;其二,是离子模型算法,即计算金属

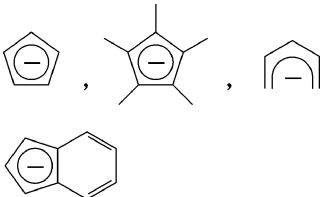

的正电荷及配体的负电荷。表 5-3 列出了用两种方法计算的过渡金属有机配合物的有效原子序数。

表 5-3 有效原子序数的计算方法

离子模型算法		实 例	共价模型算法	
C_5H_5^-	6e		C_5H_5	5e
C_5H_5^-	6e		C_5H_5	5e
Fe^{2+}	6e		Fe	8e
	18e			18e
Mo^{4+}	2e	$\text{MoH}_4(\text{PR}_3)_4$	Mo	6e
$4 \times \text{H}^-$	8e		$4 \times \text{H}$	4e
$4 \times \text{PR}_3$	8e		$4 \times \text{PR}_3$	8e
	18e			18e
Ni^{2+}	8e		Ni	10e
$2 \times \text{C}_3\text{H}_5^-$	8e		$2 \times \text{C}_3\text{H}_5$	6e
	16e			16e
Mo	6e		Mo	6e
$2 \times \text{C}_6\text{H}_6$	12e		$2 \times \text{C}_6\text{H}_6$	12e
	18e			18e
$2 \times \text{Cl}^-$	4e		$2 \times \text{Cl}$	2e
Ti^{4+}	0e		Ti	4e
$2 \times \text{C}_5\text{H}_5^-$	12e		$2 \times \text{C}_5\text{H}_5$	10e
	16e			16e
Co^{3+}	6e		Co	9e
$2 \times \text{C}_5\text{H}_5^-$	12e		$2 \times \text{C}_5\text{H}_5$	10e
	18e		Positive charge	-1e
				18e

例如, Cp_2Fe 按共价模型算法, 每个环戊二烯基提供 5 个电子, 共 10 个电子, 铁的外层有 8 个电子, Cp_2Fe 的 EAN 为 18, 它是稳定的, 与事实相符; 如按离子模型算法计算, 每个环戊二烯基负离子提供 6 个电子, 共 12 个电子, 二价铁的外层有 6 个电子, Cp_2Fe 的 EAN 还是等于 18。其实, 两种方法计算的结果都是一样的, 只是方法二在计算带电荷的过渡金属有机配合物时更方便。表 5-4 列出了常见的配体用两种不同的计算方法时所提供的电子数。

表 5-4 常见配体提供的电子数

配 体	中性/共价	氧化态/离子
$\text{R (H, Me, Et, Pr 等), RC(=O)}$ $\text{Cl, Br, I, CN, OH, OR(sp}^3\text{), NO (弯曲型)}$	1	2
$\text{PR}_3, \text{胺, 醚, CO, R}_2\text{S, RCN}$ RNC, 烯烃, 炔烃, 酮	2	2
π -烯丙基, OR (R=乙烯基)	3	4
NO (线型)	3	2
环丁二烯, 丁二烯, 1, 5-环辛二烯, 环己二烯	4	4
$\text{M}=\ddot{\text{N}}-\text{R}, \text{M}=\ddot{\text{O}}$	2	4
$\text{M}=\text{N}^+-\text{R}, \text{M}=\text{O}^+$	4	6
	5	6
芳烃	6	6
	7	6 (阳离子) 8 (阴离子)
环辛四烯	8	10 (阴离子)

含两个或两个以上金属的簇合物的有效原子序数规则情况,参阅 6.4.2 节。

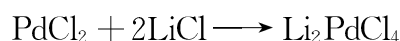
5.3 过渡金属有机配合物的合成

非过渡金属有机化合物和过渡金属有机配合物的合成方法有许多相似的地方,如用非过渡金属有机化合物对过渡金属盐的烃基化,可引入 $\text{M}-\text{C}$ σ 键配位的配体,参阅 4.1.4.1 节。但是,利用氧化加成反应引入 $\text{M}-\text{C}$ σ 键或 $\text{M}-\text{C}$ π 键的配体只在合成过渡金属有机配合物中才有。本书第 6~8 章还要对重要的过渡金属有机配合物合成方法进行系统阐述,这里仅介绍几个第 VIII 族的过渡金属有机配合物合成的方法。

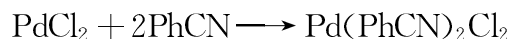
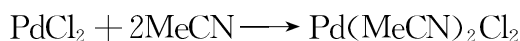
5.3.1 钯有机配合物

1. 合成钯有机配合物的初始原料

$\text{Pd}(\text{MeCN})_2\text{Cl}_2$ 、 $\text{Pd}(\text{PhCN})_2\text{Cl}_2$ 、 $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ 等是合成钯有机配合物的重要原料。氯化钯是合成钯配合物常用的初始原料,但它在大多数有机溶剂中的溶解度很小,不便使用。氯化钯能与碱金属、碱土金属氯化物反应,生成可溶性的氯钯酸盐,作为合成钯配合物的初始原料更方便些^[3]。

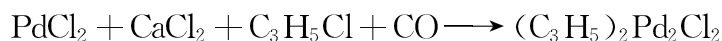


将氯化钯悬浮在乙腈或苯甲腈中加热,则生成易溶解的 $\text{Pd}(\text{MeCN})_2\text{Cl}_2$, $\text{Pd}(\text{PhCN})_2\text{Cl}_2$ ^[4]。



实际上,就是将氯化钯转变成一个既能溶入有机溶剂,配位的乙腈或苯甲腈又容易解离的过渡性钯配合物,便于随后的反应。

将氯化钯和过量氯化钙溶入甲醇中加入烯丙基氯,通入一氧化碳能得到烯丙基钯配合物 $(\text{C}_3\text{H}_5)_2\text{Pd}_2\text{Cl}_2$,这是将多个反应合并成一步完成的。



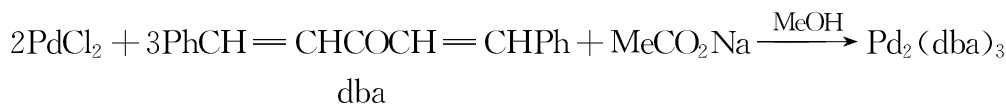
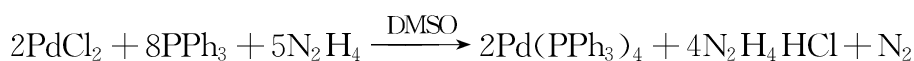
2. 用配体置换反应合成二价钯有机配合物

配体置换反应是合成过渡金属有机配合物的重要方法之一,参阅 5.4.1 节。上述配合物在多种有机溶剂中都具有良好的溶解性,可用来合成二价钯配合物或直接用作二价钯催化剂。如 $\text{Pd}(\text{acac})_2$ 就可以用 Li_2PdCl_4 和乙酰丙酮,在氢氧化钠水溶液中,通过配体置换制备^[5]。

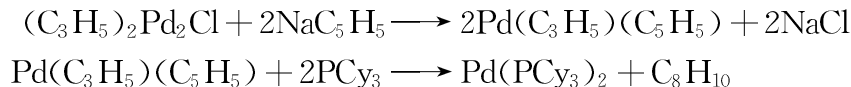


3. 在还原剂、配体存在下由氯化钯合成零价钯配合物

$\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ ^[6]、 $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ ^[7] 是两个最常用的零价钯配合物,它们可以在配体存在下,直接还原氯化钯得到。还原剂的范围很广,肼是常用的还原剂,溶剂如醇类,反应底物如一氧化碳,膦配体等都可能在反应中起还原剂作用。但操作不当容易还原成钯黑,使反应失败。

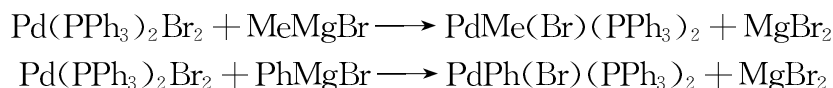


配位不饱和的零价钯有机配合物,如 $\text{Pd}(\text{PCy}_3)_2$,先用 $(\text{C}_3\text{H}_5)_2\text{Pd}_2\text{Cl}_2$ 和 NaC_5H_5 发生烷基化反应,生成二价的 $\text{Pd}(\text{C}_3\text{H}_5)(\text{C}_5\text{H}_5)^{[8]}$,然后用配位能力更强的三环己基膦置换,并促使其还原消除来合成^[9]。



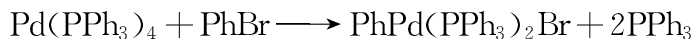
4. Pd—X 键烃化

M—X 用非过渡金属有机化合物烃基化可得到 M—C 键,参阅 4.1.4.1 节。 $\text{PdMe}(\text{Br})(\text{PPh}_3)_2$, $\text{PdPh}(\text{Br})(\text{PPh}_3)_2$ 是含有一个烃基的二价钯配合物,用非过渡金属有机化合物对二价钯卤化物烃基化就可得到^[10]。



5. 氧化加成反应

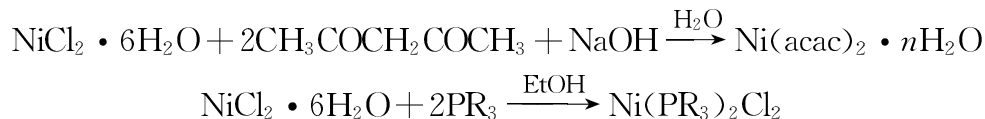
氧化加成反应,参阅 5.4.2 节。EAN 小于 18 的过渡金属有机配合物可以发生氧化加成反应,如零价钯有机配合物与卤代烃氧化加成就引入烃基和卤素^[11]。



5.3.2 镍有机配合物

镍有机配合物也是重要的催化剂。常见的镍有机配合物有 $\text{Ni}(\text{acac})_2$ 、 $\text{Ni}(\text{PR}_3)_2\text{X}_2$ 、 $\text{Ni}(\text{COD})_2$ 、 $\text{Ni}(\text{PPh}_3)_4$ 、 $\text{Ni}(\text{C}_3\text{H}_5)_2$ 等。

与氯化钯不同,含结晶水的氯化镍,在水和醇中都有很好的溶解度,它可直接使用。所以,二价 $\text{Ni}(\text{acac})_2$ 就可以直接用卤化镍和乙酰丙酮在碱性水溶液反应得到。含结晶水的卤化镍与膦配体在醇溶液加热就可得到 $\text{Ni}(\text{PR}_3)_2\text{X}_2^{[12]}$ 。



因为氯化镍不像氯化钯那样易被还原,所以氯化镍不仅可以与三苯基膦直接反应生成 $\text{Ni}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$,而且还能与还原性更强的三甲基膦、三丁基膦等直接反应生成 $\text{Ni}(\text{PR}_3)_2\text{Cl}_2$ 型配合物,也能直接与双膦配体,如 dppe、dppp、dppb、dppf 等反应制备相应的含有双膦配体的镍有机配合物。

$\text{Ni}(\text{COD})_2$ 是重要的零价镍有机配合物,它可由 $\text{Ni}(\text{acac})_2$ 与 1,5-环辛二烯(COD)通过配体置换反应制备,但必须用三乙基铝作还原剂^[13]。



$\text{Ni}(\text{COD})_2$ 很活泼,可以与多种配体发生置换反应,制备相应的零价镍有机配合物,如

图 5-1 所示。

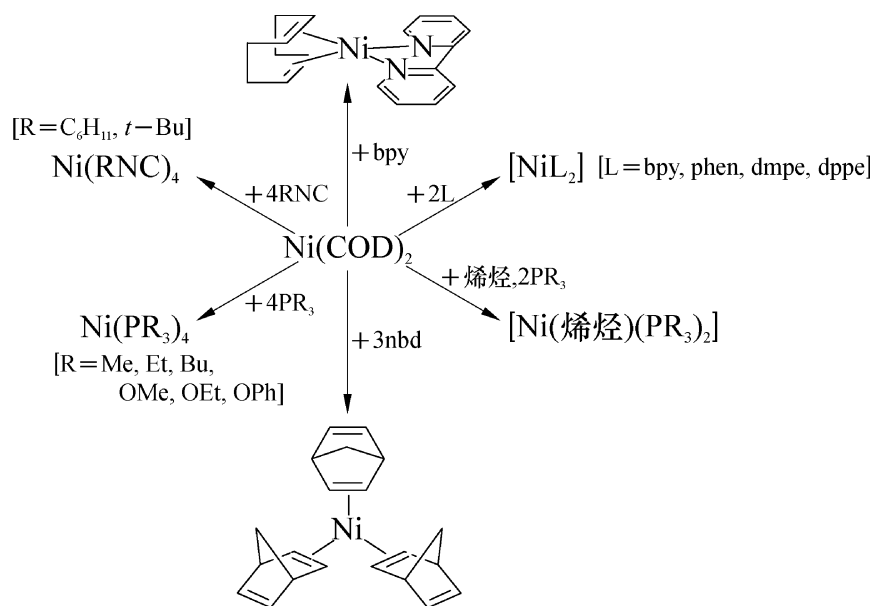
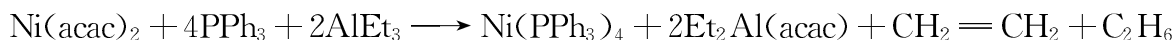
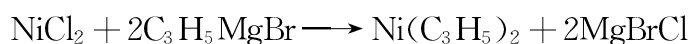


图 5-1 $\text{Ni}(\text{COD})_2$ 配体置换反应

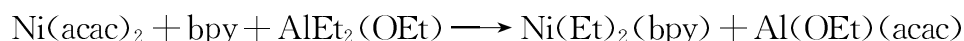
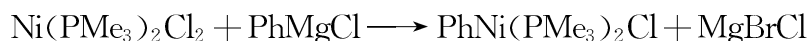
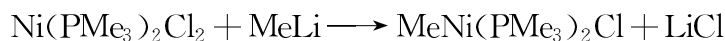
同样,在三乙基铝存在下,由 $\text{Ni}(\text{acac})_2$ 和三苯基膦可合成 $\text{Ni}(\text{PPh}_3)_4$ 。用类似的方法还可用 $\text{Ni}(\text{acac})_2$ 制备其他零价镍有机配合物,如 $\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)(\text{PR}_3)_2$ 等^[14]。



烯丙基镍可以通过无水氯化镍和烯丙基 Grignard 试剂直接反应而制得^[15],这是典型的亲核置换反应,参阅 4.1.4 节。烯丙基镍配合物不稳定,需要冷藏在无水无氧且避光的环境中。



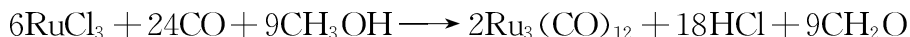
通常不选用由零价镍有机配合物与卤代烃氧化加成来制备含有一个烷基或芳基的镍有机配合物,而是用 Grignard 试剂^[16]、锂试剂^[17]或烷基铝试剂^[18]烃化相应的可溶性二价镍有机配合物制备。



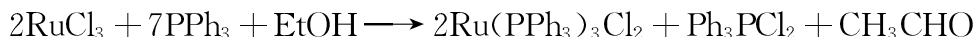
5.3.3 钌有机配合物

钌的价态多,配位情况复杂,可形成多种钌有机配合物。常见的钌有机配合物中有三价、二价和零价,其中二价钌有机配合物更常见。

$\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ 是最重要的零价钌有机配合物。将三氯化钌的水合物溶解于甲醇中, 在 125°C 以下充入一氧化碳到 6.0 MPa, 即可获得在空气稳定的桔黄色晶体 $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$, 甲醇为还原剂, 参阅 6.1 节^[19]。



$\text{Ru}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}_2$ 是常用的二价钌有机配合物。加热 RuCl_3 和 PPh_3 的乙醇溶液即可得到, 乙醇为还原剂, 反应中三价钌被还原成二价钌^[20]。



$\text{Ru}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}_2$ 也是一个重要中间体, 可用它为原料合成其他钌有机配合物, 如图 5-2 所示。

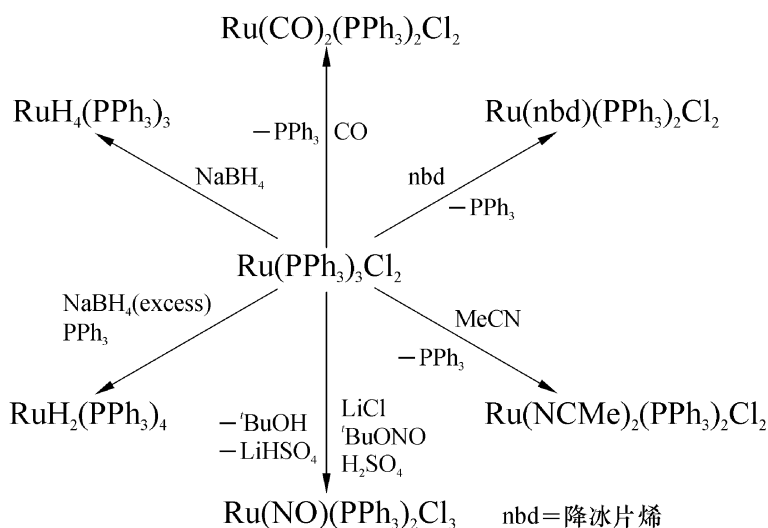
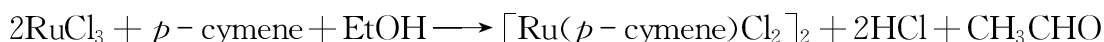
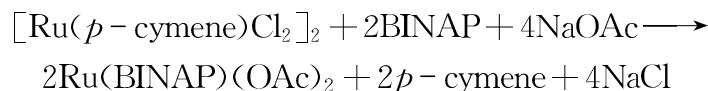


图 5-2 由 $\text{Ru}(\text{PPh}_3)_3\text{Cl}_2$ 合成其他钌有机配合物

在醇溶液中, RuCl_3 与 1, 5-环辛二烯或蒎烯反应, 生成 $[\text{Ru}(\text{COD})\text{Cl}_2]_n$ ^[21] 或 $[\text{Ru}(p\text{-cymene})\text{Cl}_2]_2$ ^[22], 醇充当了还原剂。



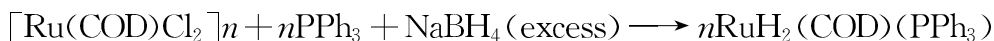
上述钌有机配合物, 是合成手性钌有机配合物的重要前体。例如, 广泛用于不对称加氢的 $\text{Ru}(\text{BINAP})(\text{OAc})_2$ 就是通过 $[\text{Ru}(p\text{-cymene})\text{Cl}_2]_2$ 和 BINAP 的配体置换反应合成的^[23]。



在 RuCl_3 醇溶液中, 加入烯烃和膦配体, 生成含有烯烃和膦配体的钌配合物, 醇是还原剂^[24]。



钌-卤键还原是合成钌-氢有机配合物的通用方法,上述的还原剂均可选用^[25]。也可直接在 RuCl_3 和 PPh_3 醇溶液中,用 NaBH_4 还原可制备 $\text{RuH}_2(\text{PPh}_3)_4$ ^[26]。



$\text{RuH}_2(\text{PPh}_3)_4$ 也是重要的中间体,它可以与许多配合物发生配体置换,生成新的钌有机配合物,如图 5-3 所示。

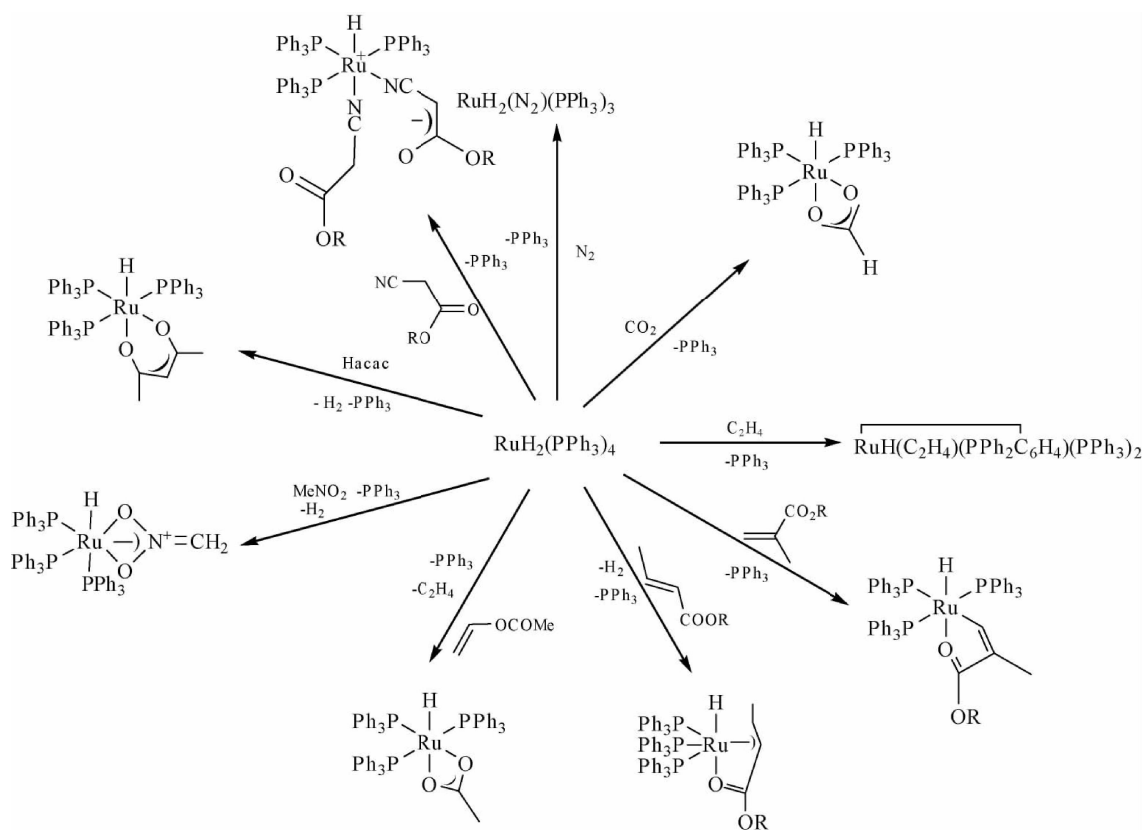


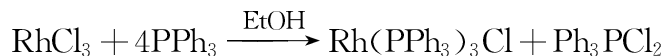
图 5-3 $\text{RuH}_2(\text{PPh}_3)_4$ 配体置换反应

5.3.4 铑有机配合物

1. 一价铑配合物

虽然铑的价态比较简单,但配位数较多,可以形成种类繁多的铑有机配合物,最著名的是 Wilkinson 配合物。用三价的 RhCl_3 和 PPh_3 在乙醇中加热回流,就可制备一价铑有机配

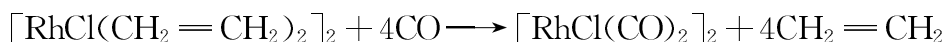
合物^[27]。



加热 RhCl_3 和烯烃的乙醇溶液,则得到铑的烯烃配合物^[28, 29]。



铑烯烃配合物也是合成其他铑有机配合物的重要原料。配位着的烯烃容易被配位能力更强的配体置换,如用一氧化碳置换乙烯^[29]。



用手性膦置换环辛二烯,可得到手性铑有机配合物。



加入高氯酸银是为了交换负离子,提高手性铑配合物在有机溶剂中的溶解度^[30]。

2. 铑-氢配合物

铑-氢配合物可以用 RhCl_3 与膦配体在乙醇的碱性溶液中回流合成,乙醇是还原剂^[31]。



当然,也可以用 NaBH_4 还原。



5.4 过渡金属有机配合物的化学性质

过渡金属有机配合物的化学性质非常复杂。但随着人们认识的不断深化,已将众多的过渡金属有机配合物的化学性质归纳为若干基元反应,它们也构成了配位催化反应机理的基本框架^[32]。过渡金属有机配合物有四个最重要的基元反应:

- (1) 配体置换反应;
- (2) 氧化加成和还原消除反应;
- (3) 插入反应和消除(反插入)反应;
- (4) 过渡金属有机配合物配体上的反应。

5.4.1 过渡金属有机配合物的配体置换反应^[33,34]

配位饱和的过渡金属有机配合物的配体置换是它们的重要化学性质,也是它们实现催

化作用的首要条件。原有配体被另一个配体——反应底物置换,使底物进入配位圈,改变了底物的化学键状态而得到活化,并接着在配位圈内发生反应。这是配位催化中第一种反应底物进入配位圈的途径。

过渡金属有机配合物的配体置换反应有两种机理。高氧化态的过渡金属有机配合物易发生亲核置换反应,低氧化态的则易发生亲电置换反应。在动力学上它们又可各分为一级和二级反应。配体先离解,新配体(底物)再配位属一级反应;原有配体的离去及新配体的配位过程同时发生的属二级反应。

由于配体置换是个平衡反应,配位能力较强的配体会把配位能力较弱的配体置换下来。但提高配位能力较弱配体的浓度,也可将配位能力较强的配体置换下来。配体置换反应也是制备过渡金属有机配合物的重要手段,参阅 5.3 节。

5.4.1.1 平面四边形结构过渡金属有机配合物的配体置换反应

处于 d^8 (Ni^{2+} 、 Pd^{2+} 、 Pt^{2+} 、 Rh^+ 、 Ir^+ 、 Au^{3+})、 d^9 (Cu^{2+}) 状态下的过渡金属,容易形成平面四边形配合物。实验证明,这类配合物中的一个配体在发生配体置换反应时,对位配体的性质对反应有明显影响,这一现象称为“反位影响”。这是一个热力学概念,是指过渡金属有机配合物处在基态时,一个配体削弱对位配体与金属之间化学键的程度。在反应过程中这种影响表现为“反位效应”,这是一个动力学概念,是指过渡金属有机配合物中的某一配体对处于它对位配体的置换反应速度的影响。

在研究了大量 Pt^{2+} 配合物配体置换反应后,总结出了常见配体“反位效应”的强弱次序: H_2O , OH^- , NH_3 , $Py < Cl^-$, $Br^- < SCN^-$, I^- , NO_2^- , $C_6H_5^- < CH_3^-$, $SC(NH_2)^- < H^-$, $PR_3 < C_2H_4$, CN^- , CO 。

这一次序也同样适合于其他过渡金属有机配合物的配体置换反应。反位影响主要取决于配体的电子效应, C_2H_4 、 CO 、 CN^- 、 NO 、 PR_3 等能产生强烈反位影响,这是与它们同过渡金属形成反馈键而更多地降低了反应的活化能有关。

在某些情况下,配体的立体因素也会对配体置换反应产生影响。例如,用吡啶置换反(*o*-tolyl) $NiCl(PEt_3)_2$ 和反(mesityl) $NiCl(PEt_3)_2$ 中的 Cl^- 时,在相同的反应条件下,前者的反应速度是后者的 6 000 倍。

5.4.1.2 配体电子效应的量度

叔膦是一类非常重要的配体,它们的电子和立体性质均可随磷原子上取代基不同而改变。当它们配位到过渡金属上时,通过 σ -给予及 π -反馈键而对过渡金属有机配合物中反位配体产生影响。叔膦配体的碱性及空间体积都影响到它们与中心金属形成的配位键强弱,这可被用来考察配体的电子效应和空间效应。

Tolman 选择了 $Ni(CO)_3L$ 作为研究模型,他合成了 70 多个 $Ni(CO)_3L$ 配合物(L =叔膦),然后研究了不同叔膦对配合物中羰基 IR 伸缩振动频率变化的影响。在这类配合物中与叔膦相邻的两个羰基情况相同,IR 伸缩振动频率位置重叠而加强,很容易与对位羰基的

IR 伸缩振动区分开。研究对位羰基的 IR 伸缩振动频率变化,就可推算出该叔磷对反位羰基的影响。结果发现影响最大的是碱性最强的 $\text{P}(\text{Bu}^t)_3$,此时 $\nu(\text{CO}) = 2056.1 \text{ cm}^{-1}$ 。由此建立了配体电子效应对过渡金属有机配合物反位配体影响的定量关系:

$$\nu_{(\text{CO})} = 2056.1 + \sum_{i=1}^3 X_i \text{ cm}^{-1}$$

X_i 表示各种叔磷或亚磷酸酯中的取代基。常见的取代基 X 如下:

$t\text{-Bu}=0$, $i\text{-Pr}=1$, $n\text{-Bu}=1.4$, $\text{Et}=1.8$, $\text{Me}=2.6$, $\text{Ph}=4.3$, $\text{H}=8.3$, $\text{OPh}=9.7$, $\text{Cl}=14.8$, $\text{F}=18.2$, $\text{CF}_3=19.6$ 。由此可见,参与配位的叔磷或亚磷酸酯的碱性愈小则 $\nu_{(\text{CO})}$ 的数值愈大。例如 $\text{Ni}(\text{CO})_3(\text{Et}_2\text{PPh})$, $\nu_{(\text{CO})}$ 的计算值 $2056.1 + 1.8 \times 2 + 4.3 = 2064.0 \text{ cm}^{-1}$,与实验值 2063.7 cm^{-1} 吻合。

5.4.1.3 配体空间影响的量度

对多数配体而言,空间影响也不容忽视,有时甚至比电子效应还明显。Tolman 研究了零价 $\text{Ni}(\text{R}_3\text{P})_4$ 的离解、配位平衡反应与叔磷配体空间角之间的关系。在这个分子中四个配体相同,任一个配体的离解、配位都是等效反应,另外也只需测量一种叔磷的空间角,这大大地简化了研究工作,也使结果更加清晰。

Tolman 选择一个精确制造的叔磷空间角测量分子模型(如 CPK 模型)作为测量物。将这个模型固定在一个木块上并使磷和镍原子的中心距离为 228 pm (P 和 Ni 的共价半径之和,对 CPK 模型则为 2.57 cm)。旋转模型的 P-Ni 轴,测出以镍原子中心为顶点至 PR_3 分子中 R 基团最外边原子的空间角,用 θ 表示,如图 5-4(a)所示。如果一个配体的空间角大于 180° ,则按图 5-4(b)所示的办法测量。

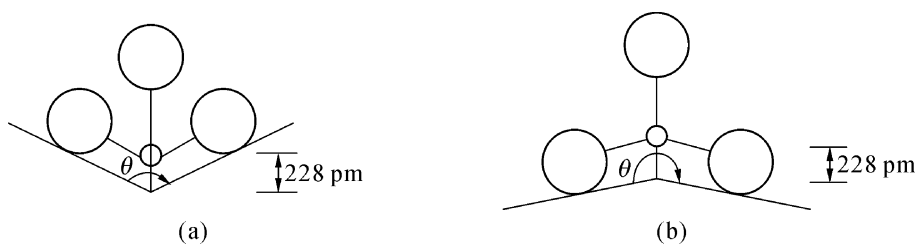


图 5-4 $\text{Ni}(\text{R}_3\text{P})_4$ 的空间角测量

由此, Tolman 提出了配体空间角(Tolman 圆锥角)的概念并将它与测得的离解常数 K_d 关联,用测出的空间角数据来衡量各种配体的空间影响,如表 5-5 所示。从表中数据可见,磷配体的空间角增大, K_d 也增大。

实际上分子是在不断运动,用这种方法测量空间角显然不够精确,如环己基因绕键轴旋转和构型变化使测量空间角与实际有较大的偏差,造成与实验结果无法关联。但是,这一方法至少给出了一个衡量配体空间效应的相对值,而且在许多情况下还是适用的。

表 5-5 NiL_4 中膦配体的空间角与离解常数的关系 $\text{NiL}_4 \rightleftharpoons \text{NiL}_3 + \text{L}$ (25°C, 在苯中)

L	K_d/M	θ	L	K_d/M	θ
$\text{P}(\text{OEt})_3$	$<10^{-10}$ (70°C)	109	PPh_3	很大	145
PMe_3	$<10^{-9}$ (70°C)	118	$\text{P}(^i\text{Pr})_3$	很大	160
$\text{P}(o\text{-C}_6\text{H}_4\text{Cl})_3$	2×10^{-10}	128	PBn_3	很大	165
$\text{P}(p\text{-tolyl})_3$	6×10^{-10}	128	PCy_3	很大	170
$\text{P}(^o\text{Pr})_3$	2.7×10^{-5}	130	$\text{P}(^t\text{Bu})_3$	很大	182
PEt_3	1.2×10^{-2}	132	$\text{P}(o\text{-tolyl})_3$	很大	194
$\text{P}(o\text{-tolyl})_3$	4.0×10^{-2}	141	$\text{P}(\text{mesityl})_3$	很大	212
PMePh_2	5.0×10^{-2}	136			

5.4.2 氧化加成与还原消除反应^[32, 35-38]

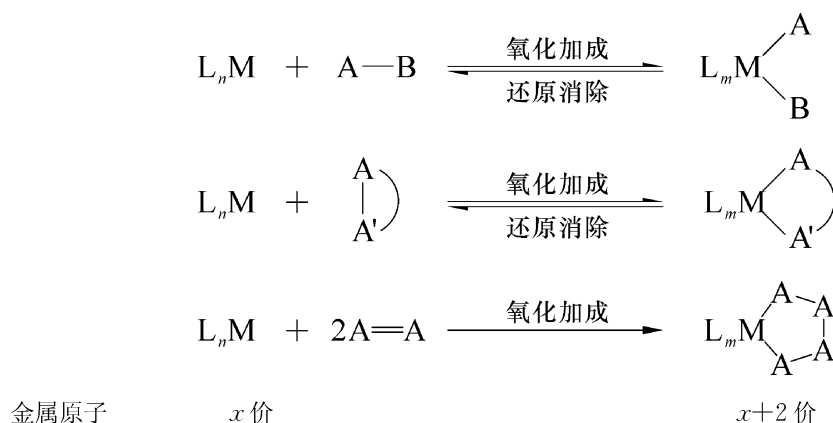
中性分子加成到配位不饱和的低价过渡金属有机配合物上,使过渡金属的氧化态和配位数均升高的反应称氧化加成反应,它的逆反应称为还原消除反应。氧化加成反应又分为两种情况:

1. 氧化加成反应使氧化态和有效原子序数都增加“2”

(1) 中性的 A—B 分子间化学键断裂,加成到一个过渡金属原子上。

(2) 环状化合物开环加成到一个过渡金属原子上。

(3) 不饱和化合物与金属原子形成环状金属配合物。



2. 氧化加成反应使氧化态和有效原子序数都增加“1”

(1) 中性的 A—B 分子间化学键断裂,分别加成到两个过渡金属原子上。

(2) 中性的 A—B 分子间化学键断裂,加成到 M—M 键之间,参阅 6.2.2 节。

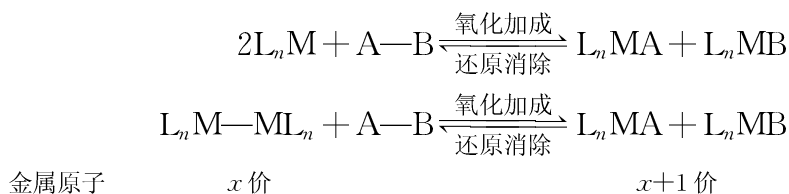


表 5-6 列出各种过渡金属有机配合物发生氧化加成后金属 d 电子数,几何构型的变化情况。

表 5-6 过渡金属有机配合物氧化加成后 d 电子数、几何构型的变化

d 电子数	几何构型	实 例	族	备 注
d ¹⁰ →d ⁸	Lin. $\xrightarrow{X_2}$ Sq. Pl.	Au(I)→(III)	11	
	Tet. $\xrightarrow{-2L, X_2}$ Sq. Pl.	Pt, Pd(0)→(II)	10	
d ⁸ →d ⁶	Sq. Pl. $\xrightarrow{X_2}$ Oct.	M(II)→(IV)	10	M=Pd, Pt
		Rh, Ir(I)→(III)	9	常见
		M(0)→(II)	8	少见
	TBP. $\xrightarrow{-L, X_2}$ Oct.	M(I)→(III)	9	
		M(0)→(II)	8	
d ⁷ →d ⁶	2Sq. Pyr. $\xrightarrow{X_2}$ 2Oct.	2Co(II)→(III)	8	双核
	2Oct. $\xrightarrow{-L, X_2}$ 2Oct.	2Co(II)→(III)	8	双核
d ⁶ →d ⁴	Oct. $\xrightarrow{X_2}$ 7-c	Re(I)→(III)	7	
		M(0)→(II)	6	
		V(-I)→(I)	5	
d ⁴ →d ³	2Sq. Pyr. $\xrightarrow{X_2}$ 2Oct.	2Cr(II)→(III)	6	双核
	2Oct. $\xrightarrow{-LX_2}$ 2Oct.	2Cr(II)→(III)	6	双核
d ⁴ →d ²	Oct. $\xrightarrow{X_2}$ 8-c	Mo, W(II)→(IV)	6	
d ² →d ⁰	Various	M(III)→(V)	5	
		M(II)→(IV)	4	

缩写: Lin=直线形, Tet.=四面体, Oct.=八面体, Sq. Pl.=平面四边形, TBP=三角双锥, Sq. Pyr.=四方锥; 7-c, 8-c=7和8配位。

氧化加成是反应底物进入过渡金属有机配合物配位圈的第二种途径。

5.4.2.1 Vaska 配合物的氧化加成反应

Vaska 配合物 Ir(CO)Cl(Ph₃P)₂ 中铱是正一价,即 d⁸,采取 dsp² 杂化,具有平面四边形

结构。它的 EAN 为 16, 配位不饱和, 是研究氧化加成反应的典型实例。它与分子氢氧化加成得到顺式产物, 铱的氧化态从“1”升高至“3”, 配位数从 4 增至 6。此时为 d^6 , 采取 d^2sp^3 杂化, 形成八面体结构, EAN 为 18, 如图 5-5 上面方程式所示。

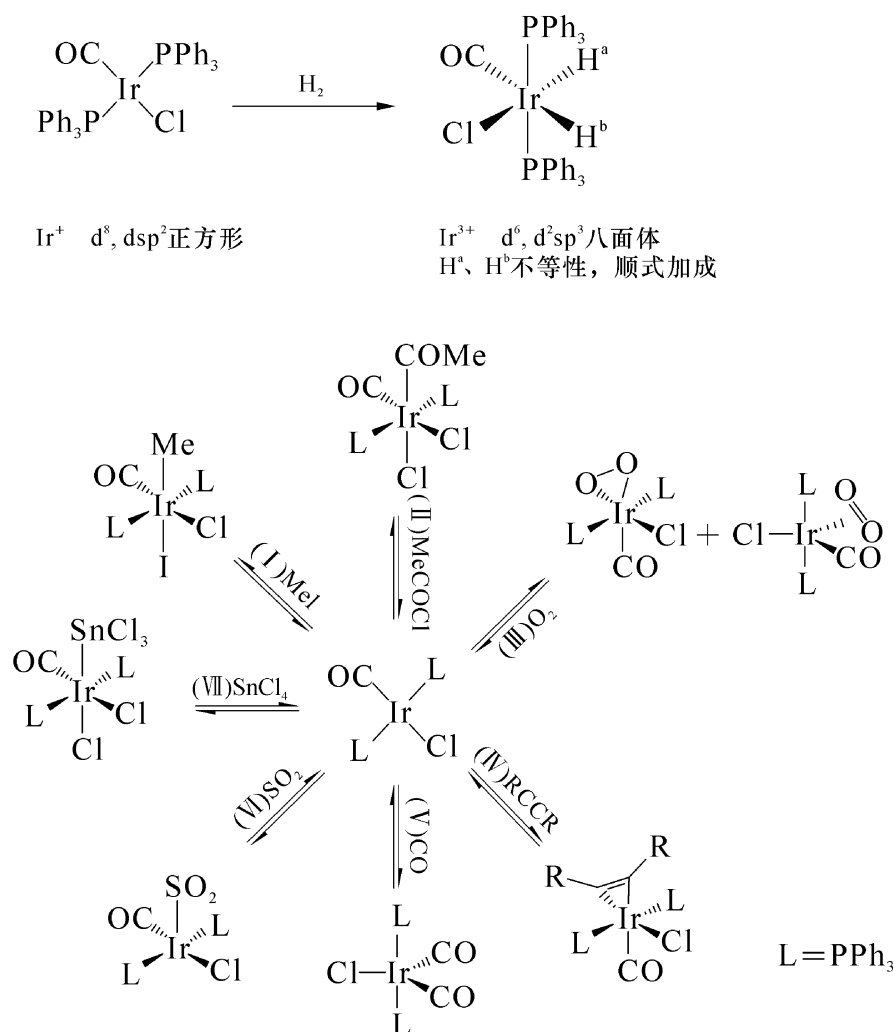


图 5-5 Vaska 配合物的氧化加成反应

图 5-5 中还包括如下氧化加成反应类型:

- (1) (I)、(II) 是 MeI、MeCOCl 等对 Vaska 配合物的氧化加成, 得到反式加成产物。
- (2) (III) 是分子氧氧化加成到 Vaska 配合物上时生成两种产物。其一是超氧配合物 (参阅 9.2.1 节) 具有扭曲的八面体结构, 金属的氧化态升高“2”。另一个是分子氧通过 π 键配位, 具有三角双锥结构。
- (3) (IV) 是与烯、炔氧化加成, 生成三角双锥配合物。
- (4) (V)、(VI) 是 CO、 SO_2 用孤对电子对铱进行氧化加成, 生成三角双锥配合物。
- (5) (VII) 是通过与 SnCl_4 氧化加成反应可以合成 Ir—Sn 型双金属配合物。

不同配合物与同一分子的氧化加成可能得不同结构的加成产物。铑和铱是同族元素, 其 Wilkinson 和 Vaska 配合物都是平面四边形结构, 但氧化加成反应还是存在差别的, 如图

5-6 和表 5-7 所示。

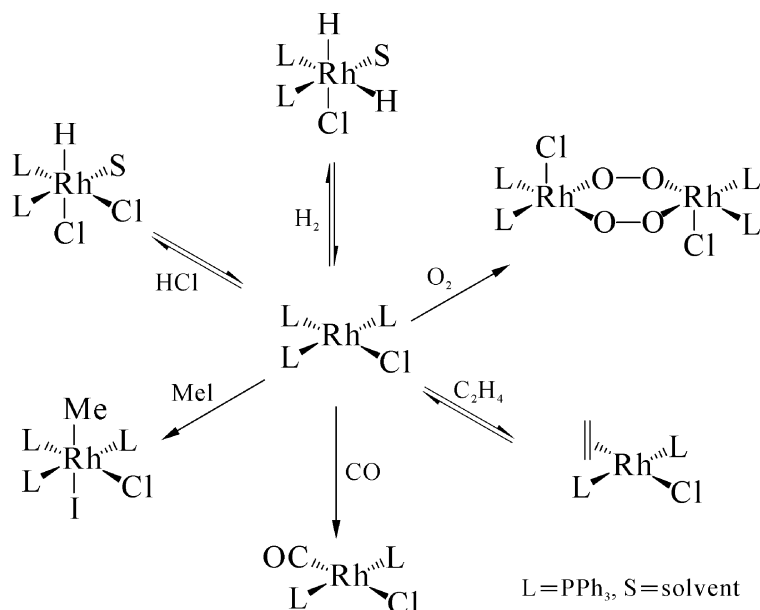


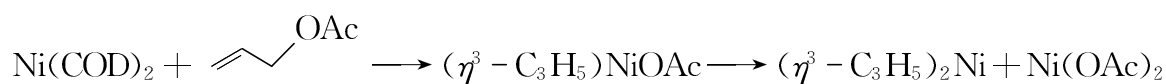
图 5-6 Wilkinson 配合物的氧化加成反应

表 5-7 Vaska 和 Wilkinson 配合物氧化加成比较

反 应	Vaska 配合物	Wilkinson 配合物
加氢	顺式八面体结构产物	顺式八面体结构产物, 含配体置换
加氧	π -配位的超氧配合物	双- μ -过氧配合物, 含配体置换
碘甲烷	反式八面体结构产物	顺式八面体结构产物, 含配体置换
烯、炔、CO	三角双锥结构产物	配体置换产物

5.4.2.2 C—O 键与过渡金属有机配合物的氧化加成反应

含 C—O 单键的有机化合物与过渡金属有机配合物的氧化加成反应, 是活化 C—O 键的重要方法, Yamamoto 等发现零价镍有机配合物 $\text{Ni}(\text{COD})_2$ 和醋酸烯丙酯的碳-氧键发生氧化加成反应, 并歧化生成 $(\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5)_2\text{Ni}$ 及 $\text{Ni}(\text{OAc})_2$, 即著名的 π -烯丙基化反应。

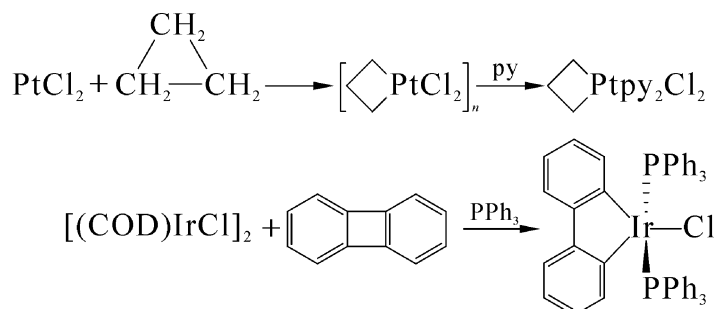


碳酸烯丙酯、烯丙基醚等也都能与低价过渡金属有机配合物, 如 $\text{Ni}(\text{COD})_2$, $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ 发生氧化加成反应, 生成过渡金属 π -烯丙基配合物。

5.4.2.3 含 C—C 键的有机化合物与过渡金属有机配合物的氧化加成反应

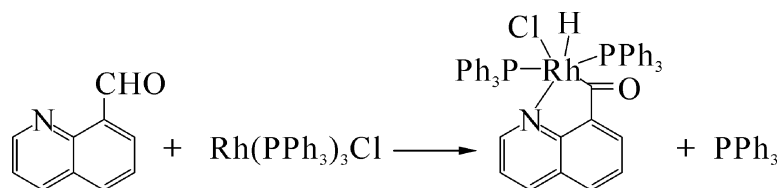
由于 C—C 键的键能较大, 它的氧化加成比较困难。但存在环张力的环烷烃却可发生

开环氧化加成反应。



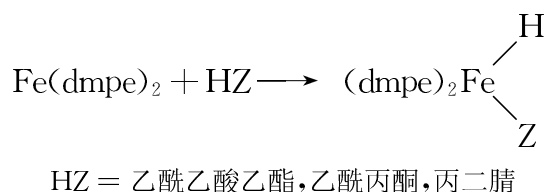
5.4.2.4 醛基 C—H 键与过渡金属有机配合物的氧化加成反应

醛羰基上的 C—H 键与过渡金属有机配合物的氧化加成反应,特别是与低价铑的氧化加成反应,是常见的。这是以醛为原料,合成含羰基配合物的重要手段,也是脱羰基反应的中间过程。如果醛分子内还有一个配位原子,则生成的配合物甚至可以分离出来。下面反应包括氧化加成和配体置换两个基元反应。



5.4.2.5 活泼 C—H 键与过渡金属有机配合物的氧化加成反应

乙腈、乙酰乙酸乙酯、乙酰丙酮等分子中存在活泼 C—H 键,它们也可以与低价过渡金属有机配合物,如 $[\text{Fe}(\text{dmpe})_2]$ 发生氧化加成反应。



烯烃、芳烃、特别是饱和烃的 C—H 键不是不能而是很难发生氧化加成。所以, C—H 键的活化仍是这一领域的研究热点。

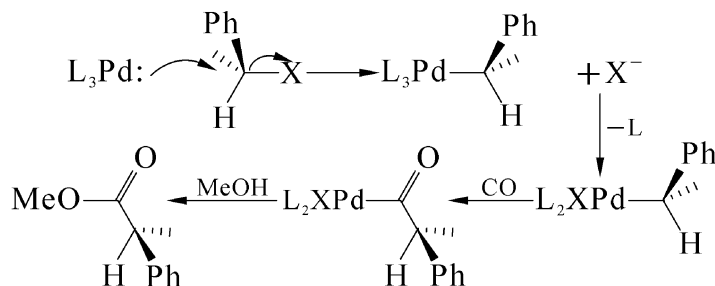
5.4.2.6 氧化加成的机理

氧化加成反应机理有多种说法,如把过渡金属有机配合物看成一个试剂,它与卤代烷的氧化加成可参照有机化学的 $\text{S}_{\text{N}}1$ 、 $\text{S}_{\text{N}}2$ 和自由基机理。

1. 氧化加成的 $\text{S}_{\text{N}}2$ 反应机理

烷基、烯丙基、苄基、乙酰基-卤与过渡金属有机配合物进行氧化加成时,过渡金属有机

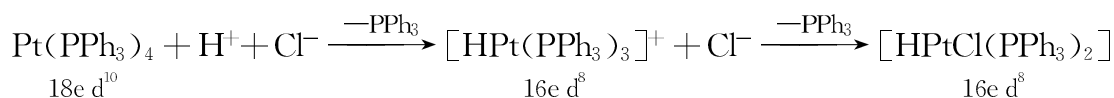
配合物向 C—X 键进攻的同时, 卤素离去, 类似 S_N2 亲核取代反应, 故称为 S_N2 型氧化加成:



金属上的电子密度越高, 碳原子上电子密度越低反应就更容易。同一个卤代烷, 对零价镍有机配合物的反应顺序: $Ni(PR_3)_4 > Ni(PAr_3)_4 > Ni(PR_3)_2(R') > Ni(PAr_3)_2(R') > Ni(COD)_2$ ($R = \text{alkyl}$, $R' = \text{alkene}$)。对同一个零价镍有机配合物, 卤代烷的反应顺序: $MeI > EtI > i-PrI > RBr > RCl$ 。磺酸酯的活性与 MeI 相似。

2. 氧化加成的 S_N1 反应机理

氧化加成的 S_N1 反应机理也就是离子机理, 只有那些在反应溶液中容易离解为阴、阳离子的反应物, 与过渡金属有机配合物的氧化加成才按 S_N1 反应机理进行。由于零价铂有机配合物中铂上的电子密度较大, HX 与 $Pt(PPh_3)_3$ 的氧化加成反应就是按 S_N1 反应机理进行的。铂有机配合物先进攻质子, 即质子化, 然后再与 X^- 结合而完成氧化加成反应。

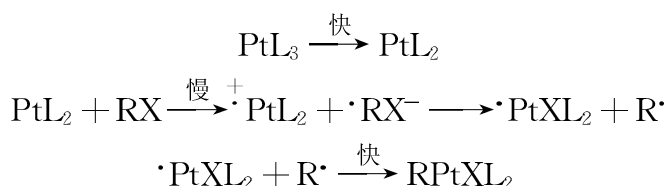


$[Ir(COD)L_2]^+$ 中, 铱上带正电荷, 它当然先进攻 X^- , 然后再和质子结合完成氧化加成反应。



3. 氧化加成的自由基机理

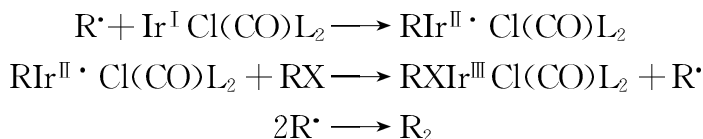
氧化加成也可按自由基机理进行。自由基氧化加成机理又可分为非链式和链式自由基两种机理。例如, 卤代烷与 $Pt(PPh_3)_4$ 的氧化加成就是按非链式自由基机理进行的。



铂有机配合物中金属的一个电子转移到 RX 上, 形成 $\overset{+}{Pt}L_2$ 和 $\cdot RX^-$ 。 X^- 与 $\overset{+}{Pt}L_2$ 结合, 并释放出 $\cdot PtXL_2$ 和 $R\cdot$, 两个自由基结合就形成氧化加成产物 $RPtXL_2$ (参阅 4.1.1.7 节)。同 S_N2 氧化加成反应机理类似, 金属的电子密度越大, 越容易按自由基机理进行反应。卤代烷的反应活性顺序是 $RI > RBr > RCl$, 但是磺酸酯反应速度极慢。

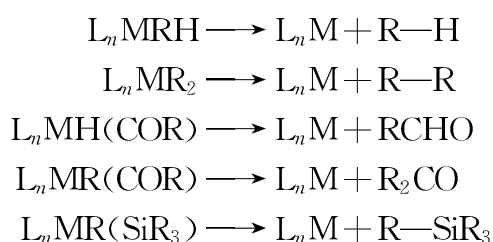
在自由基引发下(有时候是反应体系中的氧气), 氧化加成反应可按链式自由基反应机理进行。如 Vaska 配合物与卤代烷的氧化加成反应, 是烷基自由基首先与 Vaska 配合物加成, 生

成的产物自由基再与卤代烷反应攫取 RX 中的 X^\cdot , 放出烷基自由基而完成氧化加成反应。



5.4.2.7 还原消除反应

还原消除反应是氧化加成的逆反应。发生还原消除反应时, 配合物的氧化态及有效原子序数均下降“2”, 形成 A-B 型的消除产物。下面是常见的还原消除的反应类型:



还原消除经过一个非极性、非自由基的三中心过渡态, 如图 5-8 所示。所以, 在还原消除过程中, 碳原子上的立体结构保持不变。

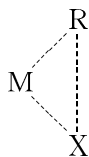
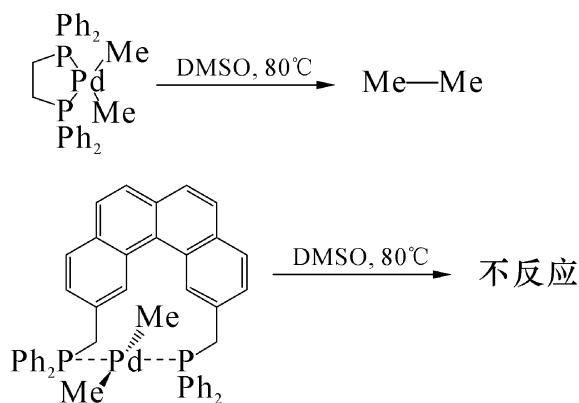
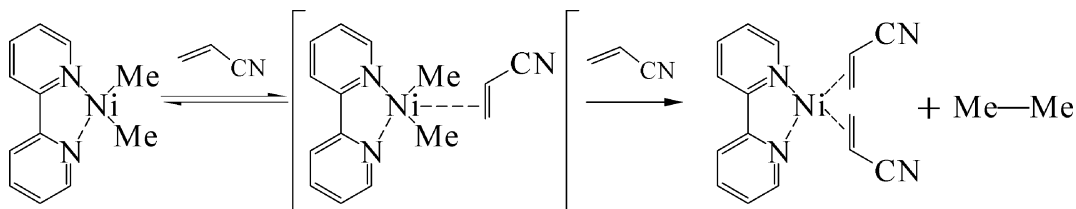


图 5-8 还原消除的三中心过渡态

由于还原消除反应按三中心过渡态机理进行, 发生消除反应的两个配体在过渡金属有机配合物中必须处在顺位。平面四边形结构配合物中两个顺式的烷基很易还原消除, 得到烷烃, 如果这两个烷基处于反位, 则不能发生反应, 如下列两个反应方程式所示。当然, 如果它在反应时能异构化成四面体或顺式结构, 还原消除反应还是可以进行的。故反式的 $PtAr_2L_2$ 比顺式异构体热稳定性好。



在反应过程中加入吸引电子的配体,如顺丁烯二酸酐、丙烯腈等可加速还原消除反应。如 $\text{Me}_2\text{Ni}(\text{bpy})$ 的热稳定性非常好,当加入丙烯腈则易消除两个甲基,得到乙烷。

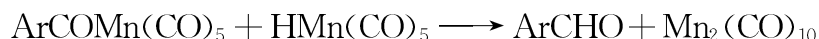


这是因为丙烯腈与镍化合物配位后,通过反馈键使镍的电子云密度降低,吸电子基又增强了双键接受金属 d 轨道中电子的反馈,更弱化了金属-碳键,即有利于还原消除反应。含吸电子基团的烯烃是一种“ π -酸”,其他具有此性质化合物,也能促进还原消除反应。最常见的是 CO,在反应体系中通入 CO 还原消除速度加快。使中心金属的电子云密度降低,也会加速还原消除反应。如配合物 $\text{Pt}(\text{PEt}_3)_2\text{Ph}_2\text{I}_2$ 在苯中是稳定的,但在 MeOH 中变成了以 I^- 为负离子的带正电荷的配合物 $[\text{Pt}(\text{PEt}_3)_2\text{Ph}_2\text{I}(\text{MeOH})]^+\text{I}^-$,该配合物很容易发生还原消除,失去一分子碘苯。

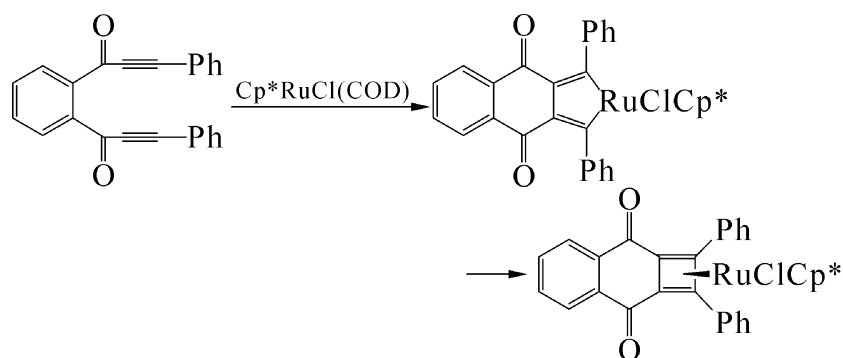
配合物的热稳定性主要与消除反应有关,提高温度会加速还原消除反应,导致配合物热分解。

在研究配位催化反应机理时,经常把还原消除作为催化循环的最后一个基元反应。此时,释放出反应产物,得到低价过渡金属有机配合物而完成催化循环。如果这个低价过渡金属有机配合物没有立刻与底物氧化加成,就可能使配合物进一步分解。所以,经常遇到随着反应进行,催化剂分解而失活的情况。

除了上述的单核还原消除反应外,还存在所谓的“双核”还原消除。它在形式上是双核金属配合物氧化加成反应的逆反应。



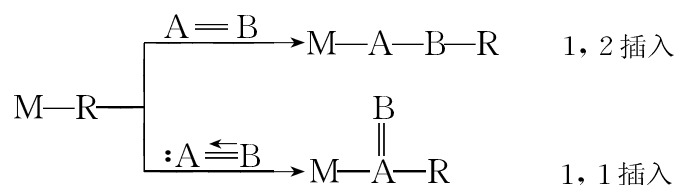
金属环化的逆反应也是一种常见的还原消除反应。



5.4.3 插入和脱出(反插入)反应^[39-41]

不饱和烃或含有孤对电子的化合物插入过渡金属有机配合物的 $\text{M}-\text{C}$ 、 $\text{M}-\text{X}$ 或 $\text{M}-$

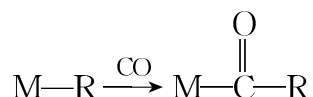
H 键的反应称为插入反应,逆反应称脱出(反插入)反应。插入反应有两种类型,分别为 1,2 插入和 1,1 插入:



R 为烷基、芳香基或氢等;A=B 代表含 C=C、C=O、C=N 键的有机化合物;:A≡B 代表 :CO、:CR₂ 等

5.4.3.1 羰基的插入及脱出反应

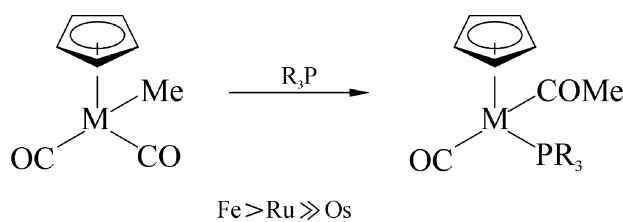
许多含 M—R 键的过渡金属有机配合物能插入 CO,得到酰基配合物。



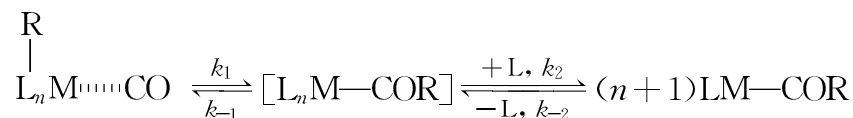
CO 插入 M—R 键可能有两种途径,即 CO 直接插入到 M—R 键中和 R 基团迁移到 CO 上:



研究表明是烷基迁移而不是 CO 插入。烷基迁移的速度与烷基的性质有关,如 CpMo(CO)₃R 的 R 的迁移速度顺序为:Et>Me>Bn>烯丙基;RMn(CO)₅在 CO 存在下,R 的迁移顺序为:n-Pr>Et>Ph>Me>>Bn, CF₃。在同族过渡金属有机配合物中,上一周期的比下一周期的过渡金属有机配合物更容易发生烷基迁移反应。

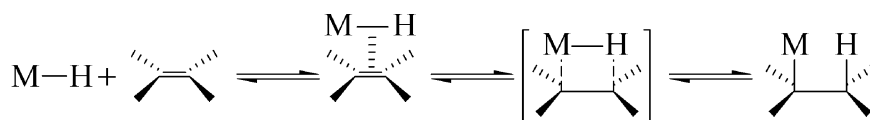


动力学研究证明,CO 插入反应分两步进行。第一步是一级反应,是分子内的烷基迁移,形成一个配位不饱和的中间体。第二步是二级反应,是这个中间体加成一个新配体如 CO 或叔膦。SO₂, RNC, CS, NO 等也能进行类似的插入反应。

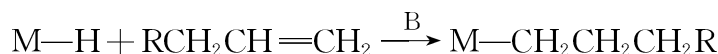
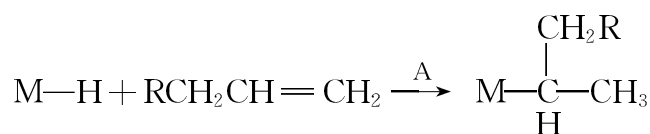


5.4.3.2 烯烃插入 M—H 键和 β -H 消除反应

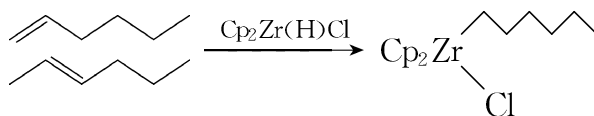
烯烃对 M—H 键的插入反应是烯烃催化加氢、金属-氢化反应的基础。烯烃插入 M—H 键的逆反应是 β -H 消除反应。烯烃要插入 M—H 键,必须首先配位到过渡金属上,经过一个环状活性物种,按顺式插入而完成反应。



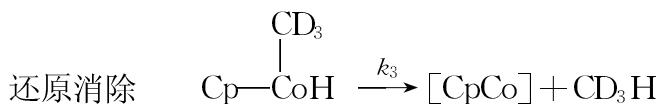
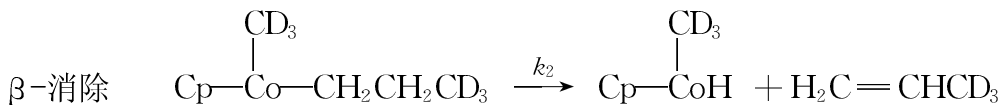
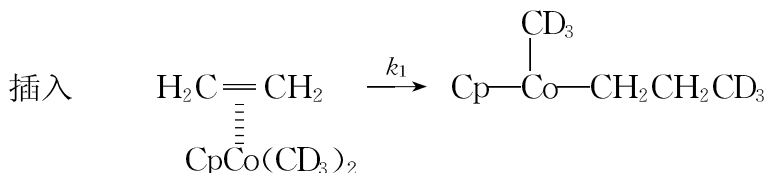
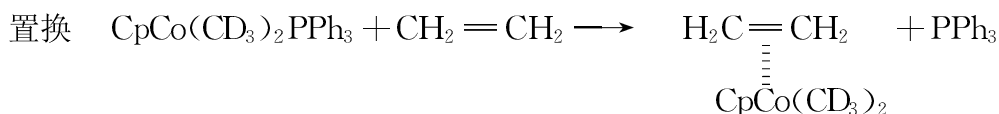
不对称烯烃 $RCH_2CH=CH_2$ 插入 M—H 键有两种途径:



A 按 Markovnikov 规则加成,得到带支链的烷基配合物,这就是烯烃聚合、齐聚时产生支链产物的原因。B 按反 Markovnikov 规则加成,得到直链的烷基金属配合物。Schwartz 等发现 $Cp_2Zr(H)Cl$ 与烯烃加成时, Cp_2ZrCl 总是与空间位阻较小的碳原子相连,结果使内烯烃异构成 α -烯烃^[33]。



5.4.3.3 烯烃插入 M—R 键和 β -H 消除反应



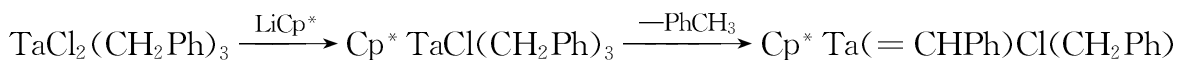
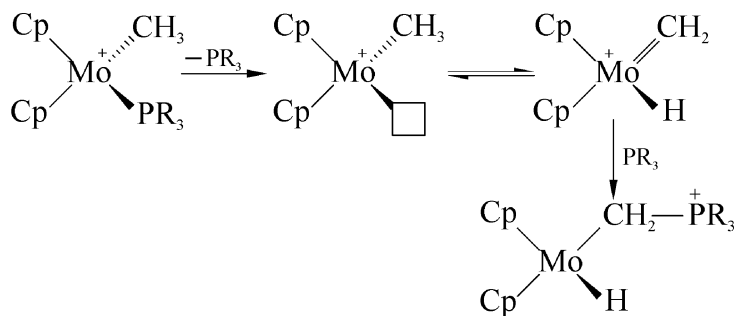
烯烃对 M—C 键的插入反应也是齐聚、高聚等反应的基元反应,也是烯烃插入 M—H 键后的串联反应。烯烃对 M—C 键的插入总伴随着 β -氢消除逆反应及还原消除反应。

当 $k_1 \gg k_2 + k_3$, 则链增长反应占优势,得到高聚物。当 $k_1 > k_2 + k_3$, 就是增长反应速度稍大于消除反应速度,则得到齐聚物。调节过渡金属原子上电子和空间状态,可控制这一反应朝着所需要的方向进行。

5.4.3.4 其他的消除方式

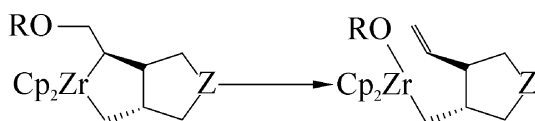
1. α -氢消除反应

当一个过渡金属有机配合物没有 β -H 时,其他位置的氢也可发生消除,如 α -消除反应。 $[\text{Cp}_2\text{Mo}(\text{PPh}_3)(\text{CH}_3)]^+$ 的甲基配体只能发生 α -H 消除反应,形成过渡金属卡宾配合物,这是最早合成 Schrock 卡宾配合物的方法,参阅 7.2.1 节。Mo、Ta 的配合物,容易发生 α -H 消除,在有 β -H 的情况下, α -H 的消除速度也是 β -H 的 10^6 倍^[34]。

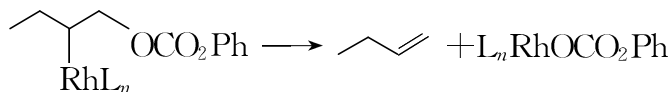


2. β -杂原子消除反应

在过渡金属有机配合物中, β -杂原子消除反应也是常见的。下面的锆有机配合物就发生了 β -OR 消除反应。



铑有机配合物也会发生类似的反应。



5.4.4 过渡金属有机配合物配体上的反应^[42]

有机分子与过渡金属配位后,化学性质与配位前往往有较大差别。

5.4.4.1 配位在过渡金属有机配合物上的芳烃

芳香族化合物配位在缺电子的过渡金属有机配合物上后,芳环上的电子云密度降低,如苯甲酸、苯乙酸与 $\text{Cr}(\text{CO})_6$ 配位后酸性都增强了,其酸性与对位有一个硝基差不多。

表 5-8 所示为配位后芳酸的酸性。

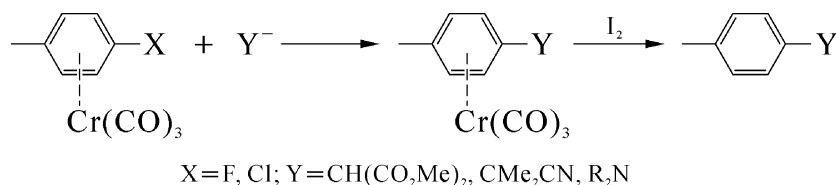
苯胺的 $\text{p}K_{\text{b}}=11.70$, 如与 $\text{Cr}(\text{CO})_3$ 配位后, $\text{p}K_{\text{b}}=13.31$, 碱性减弱了。

$(\eta^6-\text{C}_6\text{H}_6)\text{Cr}(\text{CO})_3$ 中 CO 的 IR 吸收峰为 1987 cm^{-1} 和 1917 cm^{-1} ; 未与苯配位时, $\text{Cr}(\text{CO})_6$ 中 CO 的 IR 吸收峰在 2000 cm^{-1} , 也说明芳环上的电子通过铬转移到了 CO 的 π^* 轨道中了。

表 5-8 配位后芳酸的酸性

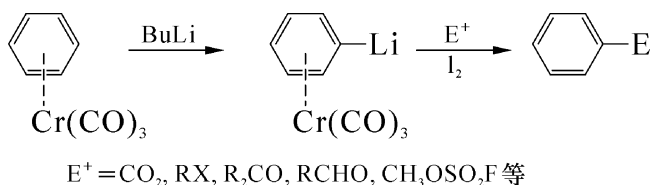
芳酸	PhCO_2H	$(\eta^6-\text{PhCO}_2\text{H})\text{Cr}(\text{CO})_3$	$p-\text{NO}_2-\text{C}_6\text{H}_4\text{CO}_2\text{H}$
pKa	5.68	4.77	4.48
芳酸	$\text{PhCH}_2\text{CO}_2\text{H}$	$(\eta^6-\text{PhCH}_2\text{CO}_2\text{H})\text{Cr}(\text{CO})_3$	$p-\text{NO}_2-\text{C}_6\text{H}_4\text{CH}_2\text{CO}_2\text{H}$
pKa	5.64	5.02	5.01

卤代芳烃上的卤素原子是不活泼的,不易发生亲核置换反应,但与过渡金属有机配合物配位后,反应就容易进行了,而且氟比氯更易被置换。由于过渡金属有机配合物不仅使芳环上电子云相对密度降低,而且可稳定反应中间物种,使反应顺利进行。



配位在过渡金属有机配合物上的芳烃还可以发生亲核取代反应,碳负离子对芳烃的亲核取代反应为芳烃的烷基化提供了另一条途径。当芳环上有第一类定位基时,则主要得到间位取代产物,如环上有两个第一类定位基,亲核取代反应就困难了。相反,当环上有第二类定位基,芳环上的亲核取代反应更易进行并得到邻、对位取代产物。配位着的芳烃进行亲核取代反应时定位规律与未配位芳烃的亲电取代反应相反,是很易理解的。亲核试剂是从 $\text{Cr}(\text{CO})_3$ 的反面进攻芳环的。

配位在缺电子过渡金属有机配合物上的芳烃,环上氢的酸性增强,易发生金属化反应,芳烃侧链上的 α -氢更易金属化。金属化反应所得产物可与一系列亲电试剂反应得到芳香族的取代衍生物。

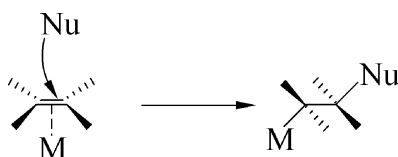


当芳环上有 MeO、F、Cl 等取代基时,主要得邻位的金属化产物,如大体积的含氧、氮的取代基,主要是间位产物。

除用锂有机化合物进行金属化外,有时也用铜、汞的有机化合物,而且金属化产物与 RX、BnX、RCOX 等反应比锂化产物还好。

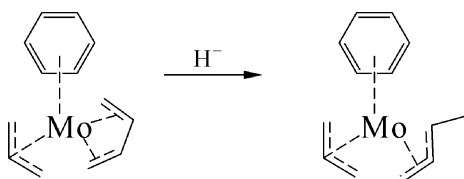
5.4.4.2 配位在过渡金属有机配合物上的不饱和烃

配位在过渡金属有机配合物上的烯烃,双键上的电子云密度降低,能被亲核进攻。亲核试剂是从金属原子的反面进攻烯烃的,得到亲核试剂处于金属反位的立体专一产物。



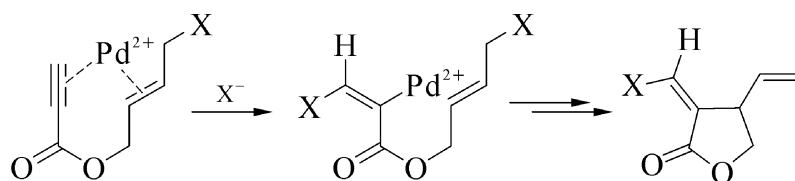
当配位的烯烃不止一个时,亲核反应遵循如下规则:

- (1) 亲核进攻优先发生在偶数多烯上;
- (2) 亲核进攻优先发生在开式配位的多烯上;
- (3) 亲核试剂优先进攻偶数开式多烯的末端碳原子;只有当过渡金属有机配合物的吸电子能力很强时,才进攻奇数开式的多烯末端碳原子。



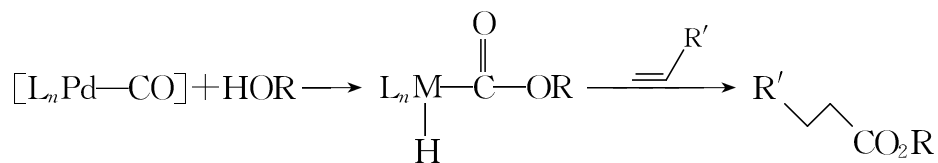
上图中钼有机配合物上配位着三种不同的配体,按(1)、(2)规则丁二烯应受到攻击,按(3)规则亲核试剂应进攻丁二烯的末端碳原子。

配位在过渡金属有机配合物上的炔烃,还可以受卤阴离子进攻而得到加成产物。如 2-丙炔酸-1-卤-2-丁烯酯的叁键与二价钯配位后,与卤阴离子发生亲核加成反应。



5.4.4.3 配位在过渡金属有机配合物上的 CO

CO 与过渡金属有机配合物配位而得到活化,碳原子上的电子云密度降低,可以受到 ROH 的亲核进攻生成的过渡金属羧酸酯配合物。



这是著名的 Reppe 反应(参阅 9.3.2.1 节)^[43]和 Mansanto 公司的醋酸合成工艺(参阅 9.3.2.2 节)^[44]的基元反应。

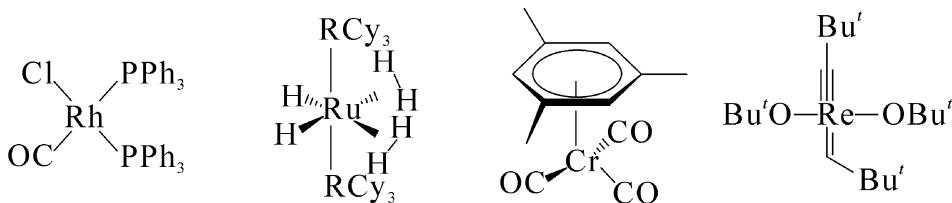
参考文献

- [1] (a) 麻生明. 金属参与的现代有机合成反应. 广州: 广东科技出版社, 2003;
 (b) 何仁. 配位催化与金属有机化学. 北京: 化学工业出版社, 2002;
 (c) Crabtree R H. The Organometallic Chemistry of the Transition Metals. John Wiley & Sons Inc, 2005;
 (d) Komiya S. Synthesis of Organometallic Compounds-A Practical Guide. John Wiley & Sons Inc, 1997.
- [2] Tolman C. Chem Soc Rev, 1972,1:337.
- [3] Jenkins J M, Shaw B L. J Chem Soc (A), 1966:770.
- [4] Doyle J R, Slade P E, Jonassen H B. Inorg Synth, 1960,6:218.
- [5] Okeya S, Ooi S, Matsumoto K, et al. Bull Chem Soc Jpn, 1981,54:1085.
- [6] Coulson D R. Inorg Synth, 1990,28:107.
- [7] Ukai T, Kawazura H, Bonnet Y I J, Ibers J A, Ishii Y. J Orgnomet Chem, 1974, 65:253.
- [8] Miyashita A, Takahashi M, Takaya H. J Am Chem Soc, 1981,103:6257.
- [9] Yoshida T, Otsuka S. Inorg Synth, 1990,28:113.
- [10] Calvin G, Coates G E. J Chem Soc, 1960:2008.
- [11] Fitton P, Rick E A. J Orgnomet Chem, 1971,28:287.
- [12] Venazi L M. J Chem Soc, 1958:719.
- [13] Schunn R A, Itell S D, Cushing M A. Inorg Synth, 1990,28:94.
- [14] (a) Jolly P W, Jonas K. Inorg Synth, 1974,15:29;
 (b) Schunn R A. Inorg Synth 1972,13:124.
- [15] O'Brien S, Fishwick M, McDermott B, et al. Inorg Synth, 1971,13:79.
- [16] Smith G, Kochi J K. J Orgnomet Chem, 1980,198:199.
- [17] Klein H F, Karsch H H. Chem Ber, 1972,105:2628.
- [18] Saito T, Uchida Y, Misono A, et al. J Am Chem Soc, 1966,88:5198.
- [19] Mantovani A, Cenini S. Inorg Synth, 1976,16:51.
- [20] Hallman P S, Stephenson T A, Wilkinson G. Inorg Synth, 1970,12:237.

- [21] Bennett M A, Wilkinson G. Chem Ind (London), 1959:1516.
- [22] Bennett M A, Smith A K. J Chem Soc Dalton trans, 1974:233.
- [23] Noyori R, Ohta M, Hisao Y, et al. J Am Chem Soc, 1986,108:7117.
- [24] Bruce M I, Windson N J. Aust J Chem, 1977,30:1061.
- [25] (a) Ito T, Kitazume S, Yamamoto A, et al. J Am Chem Soc, 1970,92:3011;
(b) Harris R O, Hota N K, Sadvoy L, et al. J Organomet Chem, 1973,54:259.
- [26] Yamamoto A, Kitazume S, Ikeda S. J Am Chem Soc, 1968,90:1089.
- [27] (a) Osborn J A, Jardine F H, Young J F, et al. J Chem Soc A, 1966:1711;
(b) Osborn J A, Wilkinson G. Inorg Synth, 1967,10:67.
- [28] Cramer R. Inorg Synth, 1974,15:14.
- [29] Chatt J, Venazi L M. J Chem Soc, 1957:4735.
- [30] Tani K, Yamagata T, Akutagawa S, et al. J Am Chem Soc, 1984,106:5208.
- [31] Ahmad N, Leveson J J, Robinson S D, et al. Inorg Synth, 1974,15:58.
- [32] Collman J P, Hegedus L S, Norton J R, et al. Principles and Application of Organotransition metal Chemistry, University Science Books, Mill Valley, 1987.
- [33] Chatt J, Duncanson L A, Venanzi L M. J Chem Soc, 1975,4:4456
- [34] Brown T L. Inorg Chem, 1992,31:1286
- [35] Vaska L. Acc Chem Res. 1968,1:335
- [36] Yamamoto A, Ishizu J. Chem Lett, 1976,1091
- [37] Perthuisot C, Edelbach B L, Zubris D L. J Mol Cat A, 2002,189,157
- [38] Norton J K. Acc Chem Res, 1979,12,139
- [39] Kuhlmann E J, Alexander J J. Coord Chem Rev, 1980,33:195
- [40] Schwartz J, Labinger J A. Angew Chem Int Ed Engl, 1976,88:402.
- [41] Schrock R R, Seidel S W, Mosch-Zanetti N C, et al. J Am Chem Soc, 1997, 119:11876.
- [42] Green M C H, Mitchkard L C, Siverthorn W E. J Chem Soc Dalton, 1973,1952
- [43] Reppe J W. Annalen, 1953,582:121.
- [44] Forster D. Adv Organomet Chem, 1979,17:255.

习题

1. 计算下列过渡金属有机配合物的 EAN 数,氧化态以及价电子数。



2. 下列过渡金属有机配合物,怎样才能达到 18 电子结构? 如不加入配体又怎样才能达到 18 电子结构?
- (1) $\text{Re}(\text{CO})_3\text{Cl}$ (2) $\text{Cr}(\text{CO})_3(\text{C}_6\text{H}_5)_2$
3. $\text{CH}_2=\text{CF}_2$ 插入到 $\text{M}-\text{H}$ 键中时,插入方向如何,为什么?
4. 有一种 16 电子 $\text{M}-\text{H}$ 配合物能够将 1-丁烯转化为 2-丁烯,写出转化的过程。
5. 比较下列三组过渡金属有机配合物与烯烃配位后,烯烃接受亲核进攻的难易程度:
- (1) $\text{PdCl}_2(\text{H}_2\text{O})$, $\text{PtCl}_2(\text{H}_2\text{O})$;
- (2) $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2$, $\text{Pd}^+(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}$;
- (3) $\text{CpMo}^{3+}(\text{NO})\text{P}(\text{OMe})_3$, $\text{CpMo}^{3+}(\text{NO})\text{PMe}_3$ 。
6. 计算 $[\text{PtCl}_3(\text{CH}_2=\text{CHCH}_3)]^-$ 有几种异构体?
7. $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ 既可以从 $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4$ 和 HCl 反应来合成,也可以通过 $\text{Pt}(\text{PPh}_3)_4$ 和 $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$ 反应来合成,写出反应的过程。
8. 预计下列配合物与 HCl 进行氧化加成反应的难易顺序:
- (1) $\text{IrCl}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_2$; (2) $\text{IrCl}(\text{CO})(\text{PMe}_3)_2$;
- (3) $\text{IrMe}(\text{CO})(\text{PMe}_3)_2$; (4) $\text{IrPh}(\text{CO})(\text{PMe}_3)_2$ 。

第6章 过渡金属羰基配合物及原子簇合物

CO 与过渡金属组成的配合物称之为过渡金属羰基配合物。自 1890 年 Mond 首次制得 $\text{Ni}(\text{CO})_4$ 以来,已经合成了大量各种过渡金属羰基配合物。它可分为含一个过渡金属的单核羰基配合物及含两个以上过渡金属并存在金属-金属键的多核配合物,也称之为羰基簇合物。它们在合成过渡金属有机配合物、精细有机化学品及配位催化等方面都有广泛的应用。表 6-1 给出了已报道过的典型的过渡金属单核与多核羰基配合物。表中列出元素符号者,只存在负离子或混合配位体的羰基配合物。

表 6-1 过渡金属羰基配合物

4	5	6	7	8	9	10	11
Ti	$\text{V}(\text{CO})_6$	$\text{Cr}(\text{CO})_6$	$\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$	$\text{Fe}(\text{CO})_5$, $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$, $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$	$\text{Co}_2(\text{CO})_8$, $\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$	$\text{Ni}(\text{CO})_4$	Cu
Zr	Nb	$\text{Mo}(\text{CO})_6$	$\text{Tc}_2(\text{CO})_{10}$	$\text{Ru}(\text{CO})_5$, $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$	$\text{Rh}_2(\text{CO})_8$, $\text{Rh}_4(\text{CO})_{12}$, $\text{Rh}_6(\text{CO})_{16}$	Pd	Ag
Hf	Ta	$\text{W}(\text{CO})_6$	$\text{Re}_2(\text{CO})_{10}$	$\text{Os}(\text{CO})_5$, $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$	$\text{Ir}_2(\text{CO})_8$, $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$	Pt	Au

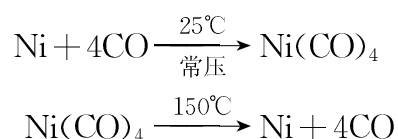
6.1 过渡金属羰基配合物及羰基簇合物

6.1.1 单核过渡金属羰基配合物的合成

制备单核过渡金属羰基配合物通常有两条途径。

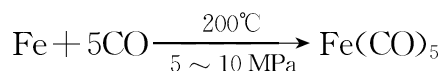
1. 直接羰(基)化

用过渡金属粉末与 CO 在适当的温度和压力下直接反应,生成过渡金属羰基配合物。



$\text{Ni}(\text{CO})_4$ 是液体,沸点 41°C ,剧毒。在常温、常压下就可以由金属镍和 CO 直接合成。

提高温度、降低压力, $\text{Ni}(\text{CO})_4$ 分解成金属镍和 CO。向不纯的镍粉中通入 CO 得到羰基镍, 蒸馏得到高纯 $\text{Ni}(\text{CO})_4$, 再经热分解, 可制得高纯金属镍。

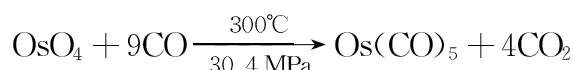
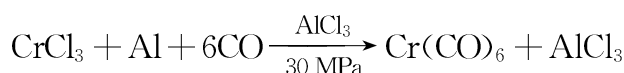
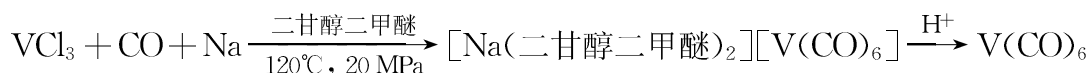


$\text{Fe}(\text{CO})_5$ 也是液体, 沸点 103°C 。在高温、高压下, 由铁粉与 CO 直接反应制得。同样可热分解制取高纯铁, 用于做磁铁心、催化剂等。

某些羰基配合物如 $\text{Mo}(\text{CO})_6$ 和 $\text{Ru}(\text{CO})_5$ 等, 可以在高温 ($200 \sim 300^\circ\text{C}$), CO 的高压 ($25 \sim 35 \text{ MPa}$) 下由金属钼或钌制得。

2. 还原羰(基)化

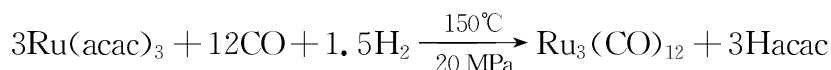
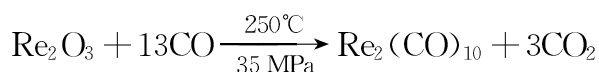
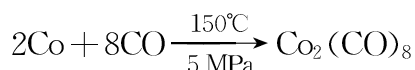
除铁、镍外, 其他过渡金属羰基配合物, 多用还原羰基化法合成。在还原剂的存在下, 高氧化态的过渡金属氧化物或盐都可以与 CO 反应, 得到过渡金属羰基配合物。还原剂可以是 CO 本身, 也可以是活泼的金属、烷基金属等。



合成过渡金属羰基负离子及混合配位的过渡金属羰基配合物的方法, 参阅 6.2.1 节和 8.1.3 节。

6.1.2 过渡金属羰基簇合物的合成

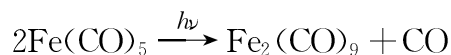
过渡金属羰基簇合物也可用直接羰化法和还原羰化法来合成。



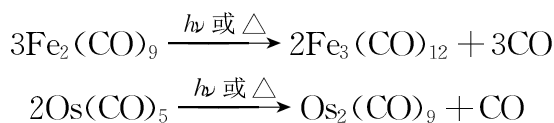
但是, 以单核过渡金属羰基配合物为原料合成簇合物更普遍。

1. 光照或加热法

过渡金属羰基配合物对光敏感, 在紫外光的照射下, 单核过渡金属羰基配合物失去部分 CO 转变为多核羰基簇合物。

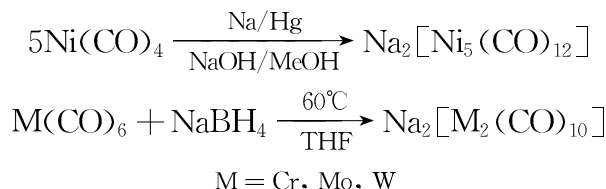


加热也能同样进行这一反应。



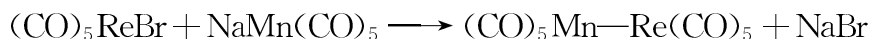
2. 还原偶联法

将单核过渡金属羰基配合物还原,则发生偶联反应得到过渡金属羰基簇合物负离子。



3. 缩合法

含卤素的过渡金属羰基配合物与含碱金属的过渡金属羰基配合物反应,脱掉一分子盐而形成过渡金属羰基簇合物。这个方法适用制备异核过渡金属羰基簇合物。



用过渡金属羰基负离子与无机盐反应也能合成异核过渡金属羰基簇合物。

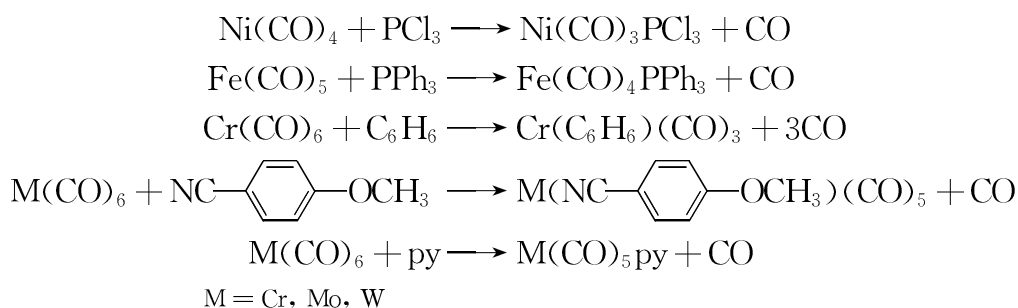


6.2 过渡金属羰基配合物及羰基簇合物的反应

6.2.1 单核过渡金属羰基配合物的反应

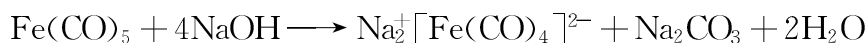
1. 置换反应

在光照或加热下,单核过渡金属羰基配合物中的羰基可被更强的 σ -给予和较弱的 π -接受能力的配体置换,这是制备混合配体过渡金属羰基配合物的方法。



2. 与碱反应

五羰基铁与碱反应可转化为羰基铁阴离子。



羰基铁阴离子是一个有用的有机合成试剂,它能与卤代烷、酰氯等反应生成烷烃、醛、酮

以及羧酸衍生物等,如图 6-1 所示。

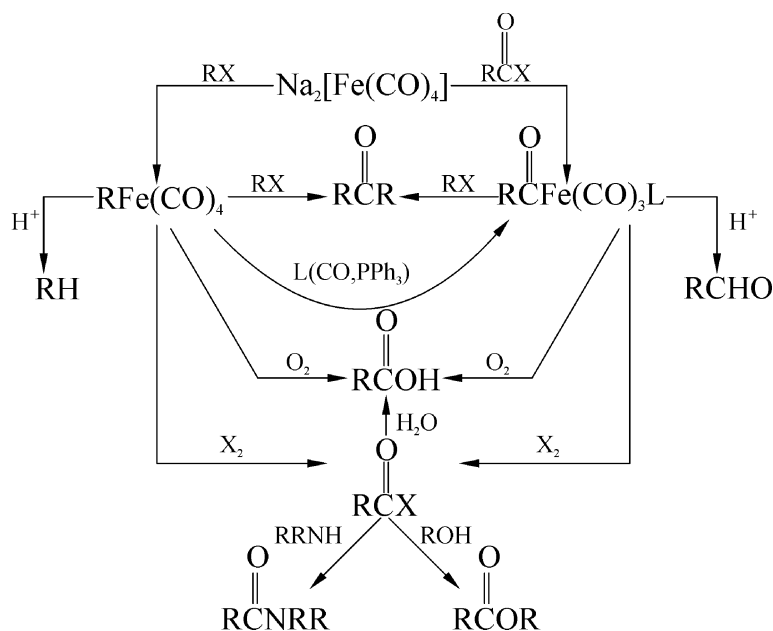
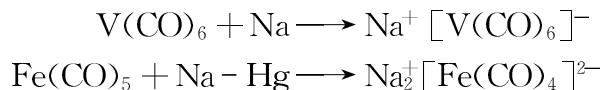


图 6-1 羰基铁阴离子的反应

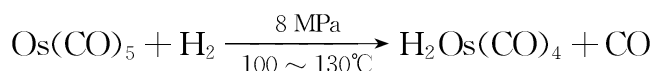
3. 还原反应

过渡金属羰基配合物可被碱金属还原,形成过渡金属羰基阴离子。



4. 氢解反应

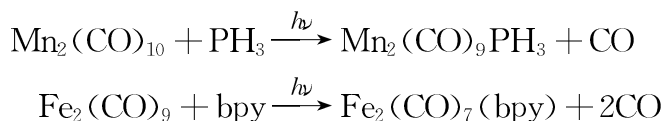
在氢气压力下,单核羰基配合物可被氢解成过渡金属羰基氢化物。



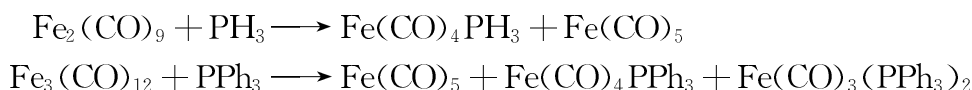
6.2.2 过渡金属羰基簇合物的反应

1. 置换反应

与过渡金属单核羰基配合物类似,过渡金属羰基簇合物中的羰基也可以被配位能力更强的分子置换。

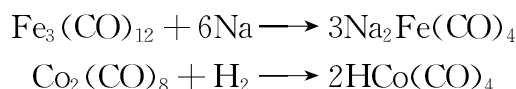


但是,在叔膦等的作用下有时也会发生金属-金属键断裂,生成单核混合配位的过渡金属羰基配合物。



2. 裂解反应

过渡金属羰基簇合物中的金属-金属键能被 H_2 、金属钠等裂解,生成单核的过渡金属羰基配合物。



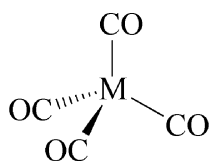
6.3 过渡金属羰基配合物及羰基簇合物的价键与构型

6.3.1 过渡金属羰基配合物的化学键

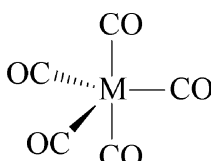
按照分子轨道理论,CO 与过渡金属的成键过程,参阅 3.3.3.1 节。

6.3.2 过渡金属羰基配合物及羰基簇合物的结构

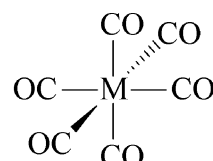
1. 过渡金属单核羰基配合物 $[\text{M}(\text{CO})_x]$



$\text{M}=\text{Ni}, \text{Pd}$



$\text{M}=\text{Fe}, \text{Ru}, \text{Os}$



$\text{M}=\text{V}, \text{Cr}, \text{Mo}, \text{W}$

过渡金属羰基配合物中,因羰基配位数目不同,其过渡金属单核羰基配合物的空间结构也不同,分为四面体(四配位),三角双锥体(五配位),八面体(六配位)等。

2. 过渡金属双核羰基簇合物 $[\text{M}_2(\text{CO})_x]$

双核过渡金属羰基簇合物结构如图 6-2 所示。它们可以看作由两个单核过渡金属羰基配合物的缩合而成,如 $\text{M}_2(\text{CO})_{10}$ 中的 10 个 CO 与两个过渡金属原子组合成两个八面体,各失去一个顶点上的 CO,中间由金属-金属键相连。

3. 过渡金属多核羰基簇合物

$\text{M}_3(\text{CO})_{12}$ 、 $\text{M}_4(\text{CO})_{12}$ 与 $\text{M}_6(\text{CO})_{16}$ 型配合物结构的基本骨架一般是由过渡金属原子构成的三角形,如图 6-3 所示。由于存在金属-金属键及 CO 可以按端基或桥式与过渡金属配位,使得羰基簇合物的空间结构变得十分复杂。就是同一族的过渡金属即使分子式相同,也会出现不同的空间结构,如 $\text{Fe}_2(\text{CO})_9$ 与 $\text{Os}_2(\text{CO})_9$ 、 $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ 与 $\text{M}_3(\text{CO})_{12}$ ($\text{M}=\text{Ru}, \text{Os}$) 等。甚至同一个过渡金属羰基簇合物在固态和溶液中的结构也有所不同,如 $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ 。5 个核以上的过渡金属羰基簇合物,结构更复杂,将在 6.4 节中阐述。

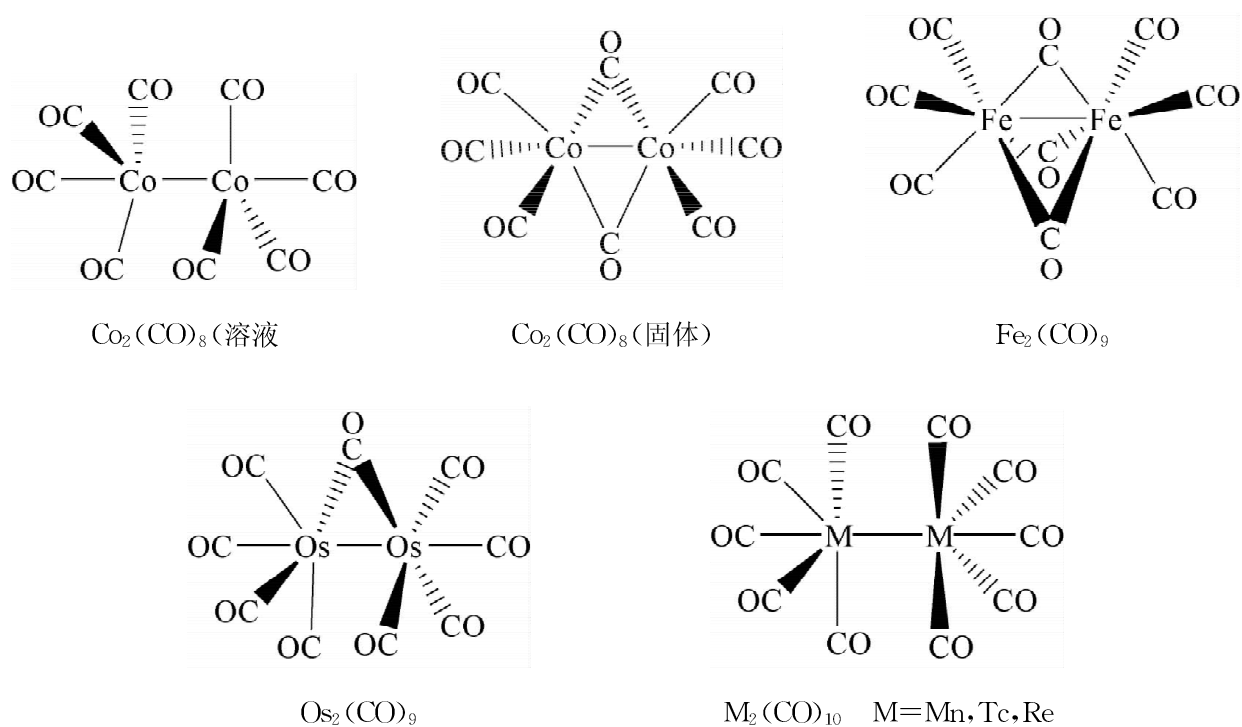
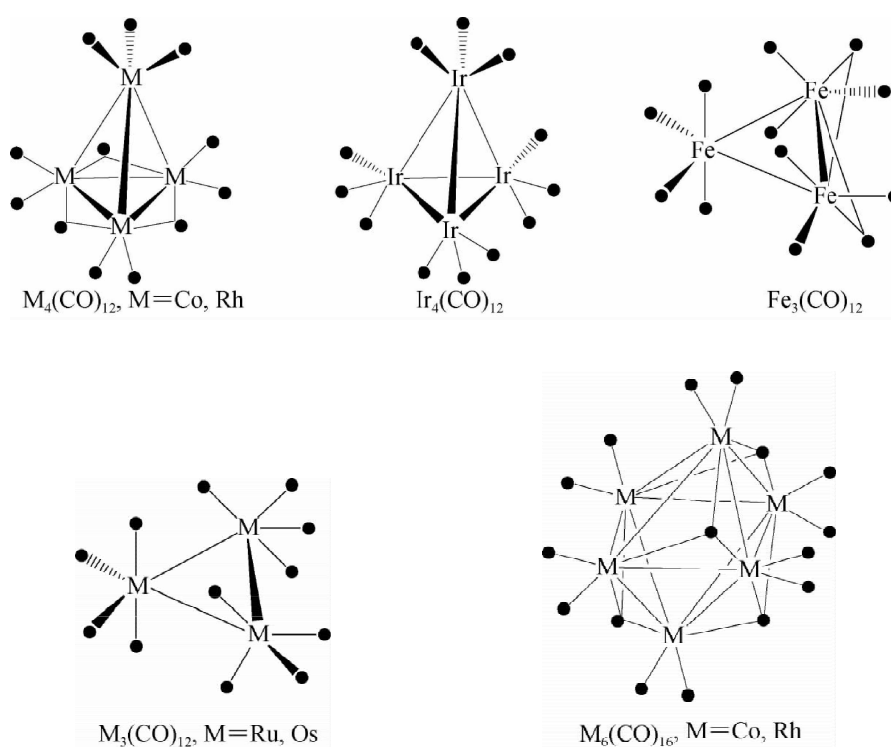


图 6-2 过渡金属双核羰基簇合物结构



图中“●”表示 CO 配体

图 6-3 过渡金属多核羰基簇合物结构

CO 以桥式与两个或三个过渡金属配位,分别称之为 μ_2 -CO 或 μ_3 -CO,如图 6-4 所示。

红外光谱是表征 CO 与过渡金属配位价键的有效手段。未配位的 CO 伸缩振动频率在 2143 cm^{-1} ,配位后移向低频。按 μ_2 -CO 或 μ_3 -CO 配位的羰基向低频移动更明显,且过渡金属-碳键的键长分别拉长 $20\sim 30\text{ pm}$,见表 6-2 并参阅 2.5.2.3 节。

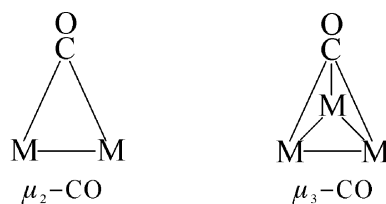


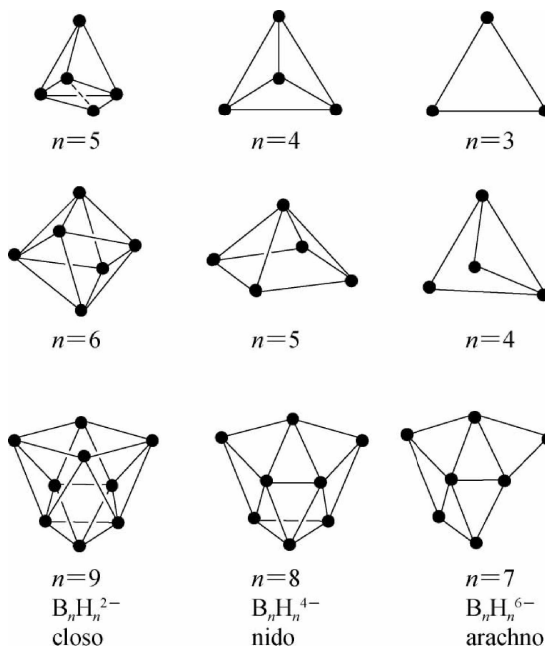
图 6-4 CO 的桥式配位

表 6-2 过渡金属羰基配合物的红外光谱数据

CO 类型	IR/ cm^{-1}	CO 类型	IR/ cm^{-1}
游离 CO	2 143	μ_2 -CO	1 700~1 860
端基 CO	1 850~2 120	μ_3 -CO	1 600~1 700

6.4 原子簇合物的结构理论与 Wade 规则

从图 6-3 可见,过渡金属羰基簇合物一般是由三角形构成的多面体,由成簇的过渡金属原子构成骨架,两个过渡金属原子之间构成骨架边。对于那些由 4 个以下的过渡金属原子组成的簇合物,骨架边是由两电子双中心构成的化学键,它们都符合 EAN 规则。但是,对于含有 5 个或 5 个以上的过渡金属原子组成的簇合物,金属-金属成键的数目增加,明显偏离 EAN 规则。随着研究的深入,人们发现,过渡金属羰基簇合物与多面体硼烷、杂硼烷等的电子结构有共性。20 世纪 70 年代,Wade 等人提出的解决多面体硼烷、杂硼烷结构问题的骨架成键电子对理论,它同样也适合于过渡金属羰基簇合物。



图中●代表硼原子,省略 H

图 6-5 三类硼烷簇合物的结构

6.4.1 硼烷及杂硼烷的结构理论

1. 硼烷簇合物的结构

硼烷簇合物可以分成三大类,如图 6-5 所示。

(1) $\text{B}_n\text{H}_n^{2-}$ (B_nH_{n+2}), 顶点全被硼原子占据,构成“闭式”多面体笼形结构,用 closo 表示。

(2) $\text{B}_n\text{H}_n^{4-}$ (B_nH_{n+4}), 空出一个顶点,形成的笼开一个口子,称为“巢式”结构,用 nido

表示。

(3) $B_nH_n^{6-}$ (B_nH_{n+6}), 空出两个顶点, 称为“网式”结构, 用 arachno 表示。

Wade 根据量子化学定量计算结果得出结论: 硼烷、硼烷衍生物及其他原子簇合物的结构, 由其骨架成键电子对的数目决定, 因而也称为骨架成键电子对理论。若骨架成键电子对数以 b 表示, 形成骨架的硼原子数以 n 表示, 那么:

$b=n+1$ n 个顶点的闭式多面体 $B_nH_n^{2-}$ (B_nH_{n+2})

$b=n+2$ $n+1$ 个顶点的巢式多面体 $B_nH_n^{4-}$ (B_nH_{n+4})

$b=n+3$ $n+2$ 个顶点的网式多面体 $B_nH_n^{6-}$ (B_nH_{n+6})

2. Wade 规则的分子轨道理论

现以闭式正八面体的 $B_6H_6^{2-}$ 为例介绍 Wade 规则的分子轨道理论。

硼的价电子组态为 $2s^2 2p^1$, 占有一个 s 和三个 p 原子轨道。 $B_6H_6^{2-}$ 分子中的每个硼原子的 $2s$ 原子轨道与 $2p_z$ 原子轨道形成 2 个 sp_z 杂化轨道, 其中一个 sp_z 杂化轨道与氢的原子轨道形成 B—H 键 (处于八面体之外), 如图 6-6(a) 所示。另一个 sp_z 杂化轨道朝向八面体内部, 用于骨架成键, 如图 6-6(b) 所示。

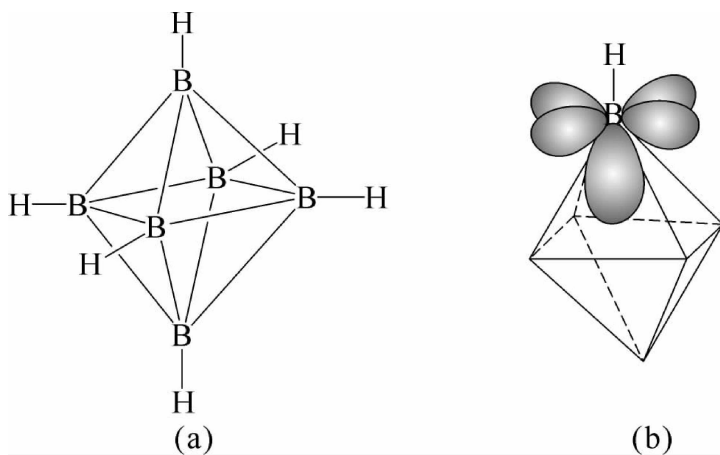


图 6-6 $B_6H_6^{2-}$ 的八面体结构

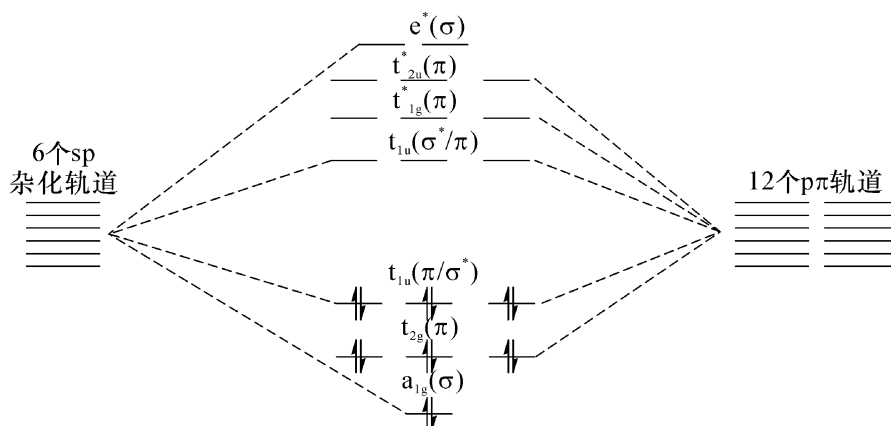
硼原子另外的 2 个 $2p$ 原子轨道, p_x 、 p_y 分别与 sp_z 杂化轨道垂直, 其中一个是空轨道。 p_x 、 p_y 也可用于骨架成键, 这样, 6 个硼原子共有 18 个可参与骨架成键的原子轨道, 其中 6 个是空轨道。这些轨道按正八面体 (O_h) 点对称性组成以下两种类型:

(1) 朝向八面体内部, 用于骨架成键的 6 个 sp_z 杂化轨道分裂为 a_{1g} 、 t_{1u}^* (三重简并) 和 e_g^* (二重简并)。它们属 σ 轨道, 能级次序为 $a_{1g} < t_{1u}^* < e_g^*$, 其中 a_{1g} 为成键轨道, t_{1u}^* 、 e_g^* 为反键轨道。

(2) 12 个 $p\pi(p_x, p_y)$ 轨道分裂为 t_{2g} 、 t_{1u} 、 t_{2u}^* 和 t_{1g}^* (都是三重简并), 能级次序为 $t_{2g} < t_{1u} < t_{2u}^* < t_{1g}^*$, t_{2g} 和 t_{1u} 为成键轨道, t_{2u}^* 和 t_{1g}^* 为反键轨道。

图 6-7 是骨架分子轨道能级图。从中可以看出, 由 sp_z 杂化轨道得到的 t_{1u}^* σ 与 $p\pi$ 原子轨道组合得到的 t_{1u} 有相同的对称性, 它们相互作用, 引起 $\sigma-\pi$ 轨道的混合, 从而使 t_{1u} (π/σ^*) 轨道能级降低。

$B_6H_6^{2-}$ 的价电子总数为 $3 \times 6 + 6 + 2 = 26$, 6 个 B—H 键用去 12 个, 余下的 14 个电子全部用于骨架成键, 在轨道中的排布为 $(a_{1g})^2 (t_{2g})^6 (t_{1u})^6$, 共有 7 对骨架成键电子对, 等于 $n+$

图 6-7 八面体 $B_6H_6^{2-}$ MO 能级图

1, 是闭式多面体(图 6-5, $n=6$)。由于所有的骨架电子都进入成键分子轨道, 且高度离域, 以及最高占有轨道 t_{1u} 与最低未占轨道 t_{1u}^* 的能级又相差较大, 所以 $B_6H_6^{2-}$ 是非常稳定的。

若 $B_6H_6^{2-}$ 移去 1 个 BH 单元, 并加上一对电子, 则得到 5 个 BH 单元的 $B_5H_5^{1-}$ 离子, 此时, 5 个 BH 单元占据了八面体 6 个顶点中的 5 个, 属 $n+1$ 四方锥的巢式结构(图 6-5, $n=5$)。在 $B_5H_5^{1-}$ 中总共有 $3 \times 5 + 5 + 4 = 24$ 个电子, 5 个 B—H 键用去 10 个电子, 余下的 7 对 ($n+2$) 电子也填充在 7 个骨架成键轨道上。

$B_6H_6^{2-}$ 移去 2 个 BH 单元, 并加上两对电子, 则得到 4 个 BH 单元的 $B_4H_4^{6-}$ 离子, 只占据八面体 4 个顶点, 呈畸变四面体网式结构(图 6-5, $n=4$), 也是 7 对 ($n+3$) 电子填充在 7 个成键轨道上。

3. 骨架成键电子对数与硼烷及碳硼烷构型的关系

对于一般的硼烷离子或分子($B_nH_n^{m-}$ 或 B_nH_{n+m}), 共有价电子数为 $3n+n+m$, 形成 n 个 B—H 键时, 用去 $2n$ 个电子, 那么参与骨架成键的电子对数 b , 可以由下列式子算出:

$$b = (3n + n + m - 2n) / 2 = (2n + m) / 2$$

根据骨架成键电子对数 b 与多面体顶点 n 的关系, 参考表 6-3 原子簇的结构及其对称性, 即可以知道某一特定硼烷离子或分子的结构, 如:

$$\begin{array}{lll} B_6H_6^{2-} & b = (2 \times 6 + 2) / 2 = 14 / 2 = 7 & \text{八面体(Oh)} \\ n = 6 & 7 = n + 1 & \text{closo 式} \end{array}$$

如果配合物不是八面体对称而是其他几何构型, 成键电子对数就不会是 7, 如

$$\begin{array}{lll} B_5H_{11} & b = (2 \times 5 + 6) / 2 = 8 & \text{五角双锥(D}_5\text{h)} \\ n = 5 & 8 = n + 3 & \text{arachno 式} \end{array}$$

碳硼烷以及其他主族元素组成的杂原子硼烷, 可以从表 6-4 中列出的各种可能的簇单位提供的电子数来推测其结构。当 V 是主族元素的价电子数, X 是配体提供的电子数, 则原子 M 或基团 ML 对于骨架成键提供的电子数是 $(V-2+X)$, 式中系数 2 是碳及其主族元素

的四个价电子轨道中的一个用来结合配体的电子数。

表 6-3 原子簇的结构及其对称性

骨架成键电子数(b)	多面体几何构型	多面体对称性	多面体骨架结构(n)		
			clos	nido	arachno
5	四面体	Td	4	3	2
6	三角双锥体	D _{3h}	5	4	3
7	八面体	Oh	6	5	4
8	五角双锥体	D _{5h}	7	6	5
9	十二面体	D _{2d}	8	7	6
10	三棱三棱柱体	D _{3h}	9	8	7
11	双顶四方反棱柱体	D _{4d}	10	9	8
12	十八面体	C _{2v}	11	10	9
13	二十面体	Ih	12	11	10

表 6-4 非过渡金属簇单位可能提供的电子数($V-2+X$)

V	E	簇 单 位		
		M($X=0$)	ML($X=1$)	ML ₂ ($X=2$)
1	Li, Na		0	1
2	Be, Mg, Zn, Cd, Hg	0	1	2
3	B, Al, Ga, In, Tl	1	2	3
4	C, Si, Ge, Sn, Pd	2	3	4
5	N, P, As, Sb, Bi	3	4	5
6	O, S, Se, Te	4	5	
7	F, Cl, Br, I	5		

利用表 6-4, 可以计算出下列碳硼烷的骨架电子对数, 然后推测出其结构。例如 C₂B₄H₈, C₂B₄H₈=(CH)₂(BH)₄H₂, 则

$$b=[2\times 3+4\times 2+2]/2=8 \quad \text{五角双锥(D}_5\text{h)}$$

$$n=6 \quad 8=n+2 \quad \text{nido 式}$$

又如 C₂B₇H₁₃, C₂B₇H₁₃=(CH)₂(BH)₇H₄, 则

$$b=[2\times 3+7\times 2+4]/2=12 \quad \text{十八面体(C}_2\text{v)}$$

$$n=9 \quad 12=n+3 \quad \text{arachno 式}$$

含有其他主族元素的杂硼烷, 也可以推测出结构:

例如 B₁₀CPH₁₁, B₁₀CPH₁₁=CH(BH)₁₀P

$$b=[3+10\times 2+3]/2=13 \quad \text{二十面体(C}_2\text{v)}$$

$$n=12 \quad 13=n+1 \quad \text{clos o 式}$$

6.4.2 过渡金属羰基簇合物的 Wade 规则

对于单核的过渡金属羰基配合物,除了个别的例子,如 $\text{V}(\text{CO})_6$ 外,绝大多数符合有效原子序数规则,参阅 5.2 节。对于大多数四核以下的羰基簇合物,也可以用有效原子序数规则去解释,但要考虑到金属—金属(M—M)成键的数目。过渡金属羰基簇合物中,过渡金属原子的骨架价电子总数不是 18,则由生成 N 个 M—M 键来补足。即有下列关系:

$$N_{\text{M-M}} = \frac{1}{x} [18x - (Vx + 2y)]$$

式中, x 为过渡金属原子的数目; V 为金属的价电子数; 2 为配体羰基提供的电子数; y 为配体数目。由这个式子得到 M—M 键的数目,如(表 6-5)所示。从表 6-5 中可以看出,四核以下的羰基簇合物,每个金属的价电子总数加上 M—M 成键的数目符合 EAN 规则,但多于四核以上的羰基簇合物,不能得到确切的 M—M 成键数,显然不符合 EAN 规则。而上一节介绍的 Wade 规则——骨架成键电子对理论可以推广到过渡金属羰基簇合物。

表 6-5 某些簇合物的 $N_{\text{M-M}}$ 及结构

羰基配合物 $\text{M}_x(\text{CO})_y$	结 构	价电子总数 ($\text{M}+\text{CO}$)	电子数/ M 原子	$N_{\text{M-M}}$
$\text{Cr}(\text{CO})_6$	八面体	$6+12=18$	18	0
$\text{Mn}_2(\text{CO})_{10}$	两个八面体(M—M 连接)	$14+20=34$	17	1
$\text{Co}_2(\text{CO})_8$	两个八面体(M—M 连接)	$18+16=34$	17	1
$\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$	三角形骨架	$24+24=48$	16	2
$\text{Co}_4(\text{CO})_{12}$	四面体骨架	$36+24=60$	15	3
$\text{Os}_5(\text{CO})_{16}$	三角双锥	$40+32=72$	$14\frac{2}{5}$?
$[\text{Ru}_6(\text{CO})_{18}]^{2-}$	八面体骨架	$48+36+2=86$	$14\frac{1}{3}$?

以正八面体的十八羰基六合钌离子 $[\text{Ru}_6(\text{CO})_{18}]^{2-}$ 为例,如图 6-8 所示。每个顶上的一个 $\text{Ru}(\text{CO})_3$ 相当于正八面体 $\text{B}_n\text{H}_n^{2-}$ 中顶上的 B—H 单元,参阅图 6-6(b)。与硼配合物不同的是,钌有 9 个价层轨道,其中 6 个轨道用于 M—CO 的成键,填充了 12 个电子,剩下的 3 个轨道用来形成多面体骨架成键,一个是向心轨道,另两个与之垂直,这是与 $\text{B}_n\text{H}_n^{2-}$ 一致的,因此符合 Wade 规则。

骨架成键电子对数 b 与过渡金属羰基簇的结构也符合以下关系:

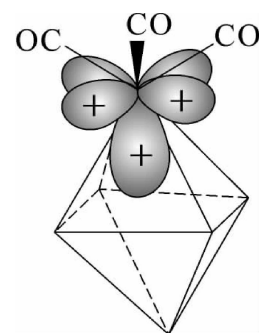
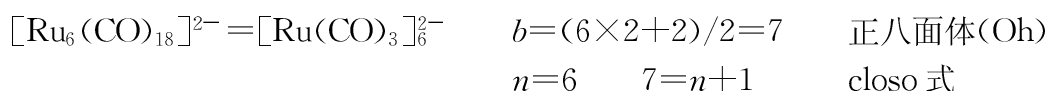


图 6-8 $[\text{Ru}_6(\text{CO})_{18}]^{2-}$ 离子中钌原子成键轨道的取向

$b=n+1$	闭式结构(closo)
$b=n+2$	巢式结构(nido)
$b=n+3$	网式结构(arachno)

但这里每个簇单位提供给骨架成键的电子数是 $(V-12+X)$ 。式中, V 为M的价电子数; X 为配体羰基提供的电子数;系数12为过渡金属与配体成键的电子数(硼烷及主族元素簇合物系数是2)。表6-6列出各过渡金属簇单位提供的电子数。由此可以计算出簇合物的骨架电子对数 b ,进而参考表6-3推测出它们的分子结构。如上面提到的羰基钌阴离子:

表 6-6 过渡金属簇单位提供的电子数($V-12+X$)

V	M	簇 单 位			
		M(CO) ₂ X=4	M(CO) ₃ X=6	M(CO) ₄ X=8	
6	Cr, Mo, W		0	2	
7	Mn, Te, Re		1	3	
8	Fe, Ru, Os	0	2	4	
9	Co, Rh, Ir	1	3	5	
10	Ni, Pd, Pt	2	4	6	

少于5个过渡金属原子的簇合物,用以上方法也可以推测出结构。

例如, $\text{M}_3(\text{CO})_{12}$, $\text{M}_3(\text{CO})_{12} = [\text{M}(\text{CO})_4]_3$,

$\text{M} = \text{Fe, Ru, Os}$ 则 $b = (4 \times 3)/2 = 6$ 三角双锥(D_3h)
 $n = 3 \quad 6 = n + 3$ arachno 式 \rightarrow 三角形(图 6-5)

Wade 规则也可以用于其他类型的配体,只要了解这些配体与过渡金属成键提供的电子数目就可以了。

例如 $\text{Ru}_5\text{C}(\text{CO})_{15}$, $\text{Ru}_5\text{C}(\text{CO})_{15} = [\text{Ru}(\text{CO})_3]_5\text{C}$, 则

$b = (2 \times 5 + 4)/2 = 7$ 正八面体(Oh)
 $n = 5 \quad 7 = n + 2$ nido 式 \rightarrow 四方立锥(图 6-4)

Wade 规则虽可以预言许多三角形多面体羰基簇合物中的过渡金属原子骨架结构,但还不能明确提出在各种巢式与网式结构究竟选择哪一种,也不能提出过渡金属与羰基之间键合的形式是端基还是桥连等。

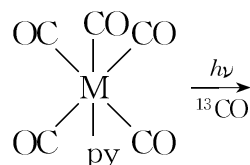
参考文献

[1] Spessard G O, Miessler G L. Organometallic Chemistry. Prentice-Hall, 1996.

- [2] 唐宗薰. 中级无机化学, 北京: 高等教育出版社, 2003.
- [3] 何仁. 配位催化与过渡金属有机化学. 北京: 化学工业出版社, 2002.
- [4] 朱声逾, 周永信, 申津文. 配位化学简明教程. 天津: 天津科学技术出版社, 1990.
- [5] 洛克哈特 C M. 过渡金属有机化学. 史应祯, 高忆慈, 薛舜卿, 译. 兰州: 兰州大学出版社, 1989.
- [6] Wade K. Adv Inorg Chem Radiochem, 1980, 18: 1.
- [7] Wade K. "Some Bonding Considerations" in B. F. G. — Transition Metal Clusters, New York: John Wiley & Son, 1980.

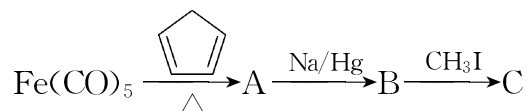
习题

1. 六配位八面体 $M(\text{CO})_5\text{py}$ 在光照下, 能发生离解, 并与其他配体发生置换反应. 设想在一份 ^{13}CO 的作用下, 可得到几种产物? 请画出这些产物的空间构型。



M=Cr, Mo, W

2. $\text{Fe}(\text{CO})_5$ 在环戊二烯存在下, 加热得到一个二聚体 A, A 在钠汞齐的作用下, 生成离子型的配合物 B, B 与碘甲烷反应得到一个橙色的晶体 C, 其红外光谱在 2010 cm^{-1} , 1955 cm^{-1} 有吸收峰, $^1\text{H NMR}$ 的化学位移在 0.17 处呈现一单峰(3 个 H), 4.78 处也是一个单峰(5 个 H)。



- (1) 画出 A, B, C 的结构;
 - (2) 解析配合物 C 的 $^1\text{H NMR}$ 。
3. 在 CO 和还原剂存在下, 以 $\text{Mn}(\text{OAc})_2$ 为原料可制备配合物 A, 这是合成许多羰基锰配合物的重要原料。配合物 A 用钠汞齐(Na/Hg)继续反应, 可得到配合物 B。B 与碘甲烷反应得到无色的结晶 C, 配合物 C 在红外光谱中有 2085 cm^{-1} 和 1960 cm^{-1} 吸收峰, $^1\text{H NMR}$ 的化学位移在 0.05 处呈现一单峰。当在 CO 压力下, 加热, 配合物 C 能转变成 D, D 的红外光谱在 2090 cm^{-1} 和 1633 cm^{-1} 有吸收峰, $^1\text{H NMR}$ σ 为 1.50。
- (1) 解析配合物 C 和 D 的红外光谱数据的不同;
 - (2) 画出配合物 A, B, C, D 的结构式;
 - (3) 若用 ^{13}CO 代替 CO, 画出配合物 D 的空间结构式。
4. 用 Wade 规则预言下列原子簇合物的骨架结构:
- (1) $\text{B}_{10}\text{H}_{15}^-$ (2) $\text{C}_2\text{B}_4\text{H}_8$ (3) $[\text{Ni}_6(\text{CO})_{12}]^{2-}$ (4) $\text{H}_2\text{Ru}_6(\text{CO})_{18}$

第 7 章 过渡金属卡宾和卡拜配合物

碳卡宾以双键与过渡金属键合的化合物,称为过渡金属卡宾配合物(transition metal carbene complexes)。碳卡拜以叁键与过渡金属键合的化合物,称为过渡金属卡拜配合物(transition metal carbyne complexes)。

1964 年 Fischer 首次报道了 $(\text{CO})_5\text{W}=\text{C}(\text{OMe})\text{Ph}$ 的合成,这是碳卡宾与钨形成的配合物,比较稳定。它的结构特点是与卡宾碳原子相连的除烷基或芳基外还含有一个其他杂原子,常见的是氧、氮,人们称这类配合物为 Fischer 卡宾,1973 年 Fischer 获诺贝尔化学奖^[1]。1974 年 Schrock 合成了 $(\text{Me}_3\text{CCH}_2)_3\text{Ta}=\text{CCMe}_3\text{H}$,这是碳卡宾与钽形成的配合物,不太稳定。它的结构特点是与卡宾碳原子相连的仅有含碳基团或氢原子,由于它的化学性质与 Fischer 卡宾配合物差别较大,人们称这类配合物为 Schrock 卡宾,2005 年 Schrock 获诺贝尔化学奖^[2]。他们都因发现过渡金属卡宾配合物而获诺贝尔化学奖,说明了这两类化合物的重要性,故引起了众多化学家的兴趣,数以千计的过渡金属卡宾配合物被合成出来。它们在有机合成、配位催化方面的应用也展现了广阔的应用前景。

7.1 过渡金属卡宾配合物的结构与类型^[3]

Fischer 等对铬卡宾配合物进行了 X 射线单晶分析,证明它的结构如图 7-1 所示。卡宾碳与 Cr、Ph、 OCH_3 是共平面的,键长以及 $\text{C}_{\text{卡}}-\text{O}-\text{CH}_3$ 的夹角数据表明,铬与卡宾碳之间有部分双键性质,卡宾碳与氧原子之间也有部分双键性质。

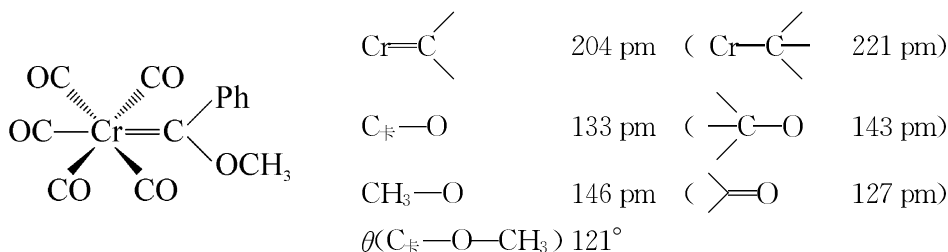


图 7-1 Fischer 铬卡宾配合物结构数据

Fischer 卡宾配合物的卡宾碳上连有含氧、氮、硫取代基或卤素等强 π -供电子体,一般是单线态碳卡宾。这对电子占有碳原子一个 sp^2 杂化轨道,如图 7-2(a)所示。

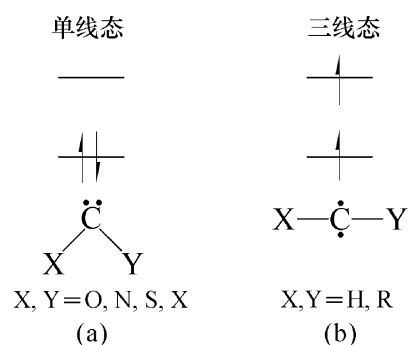


图 7-2 卡宾碳的结构

卡宾碳的 sp^2 杂化轨道将两个电子提供给过渡金属的空 d 轨道, 过渡金属充填了电子的 d 轨道又将电子反馈到卡宾碳的空 p 轨道, 形成 σ -给予与 π -反馈键。当过渡金属上还配位着强 π -电子接受体时, 如 CO 等, 可使这个过渡金属卡宾配合物稳定。通常, 中、后过渡金属呈低氧化态, 容易形成 Fischer 卡宾配合物。由于这类卡宾配合物的 σ -给予强于 π -反馈, 卡宾碳上带有正电荷, 故又称为亲电性卡宾, 如图 7-3 所示。

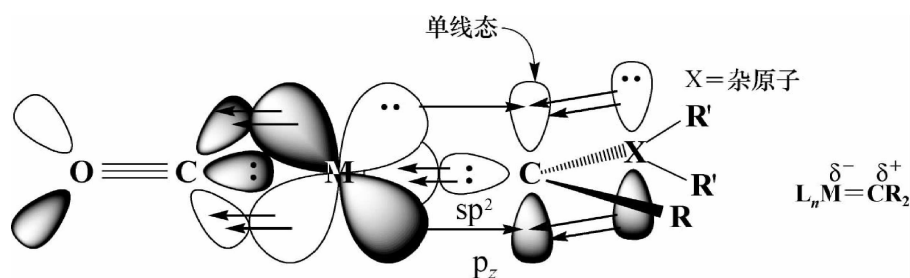


图 7-3 Fischer 卡宾配合物结构

Schrock 卡宾配合物的卡宾碳上只有氢或烷基等 σ -供电子体的取代基, 一般是三线态碳卡宾, 碳原子两个 sp^2 轨道中各有一个电子, 如图 7-2(b) 所示。卡宾碳上填充单电子的两个 p 轨道, 与过渡金属填充单电子的两个 d 轨道相互作用, 形成了过渡金属卡宾分子轨道。配合物还常有 π -供电子体, 如 Cp 或 Cl^- 等, 过渡金属呈现高氧化态。过去前过渡金属 Schrock 卡宾配合物研究较多, 近年来钨 Schrock 卡宾配合物发展很快。由于卡宾碳上取代基的 σ -供电子性质, 使得卡宾碳上带有部分负电荷, 因此又称为亲核性卡宾, 如图 7-4 所示。

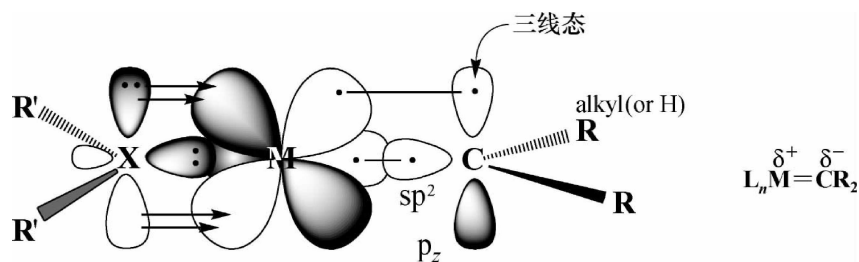


图 7-4 Schrock 卡宾配合物结构

表 7-1 归纳了两类过渡金属卡宾配合物的不同点,由此决定了它们的化学性质也有较大差别。

表 7-1 过渡金属卡宾配合物的类型

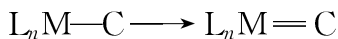
类 型	Fischer 卡宾	Schrock 卡宾
典型例子	$(\text{CO})_5\text{Cr}=\text{C}\begin{matrix} \text{OR}' \\ \text{R} \end{matrix}$	$(\text{MeCCH}_2)_3\text{Ta}=\text{C}\begin{matrix} \text{H} \\ \text{CMe}_3 \end{matrix}$
共振式	$\text{L}_n\text{M}=\text{C}\begin{matrix} \text{OR}' \\ \text{R} \end{matrix} \longleftrightarrow \text{L}_n\text{M}^-\text{C}^+\begin{matrix} \text{OR}' \\ \text{R} \end{matrix} \longleftrightarrow \text{L}_n\text{M}^-\text{C}=\text{O}^+\text{R}'$	$\text{L}_n\text{M}=\text{C}\begin{matrix} \text{H} \\ \text{R} \end{matrix} \longleftrightarrow \text{L}_n\text{M}^+\text{C}^-\begin{matrix} \text{H} \\ \text{R} \end{matrix}$
金属	Fe, Mn, Cr, W...	Ti, Ta, Nb, Ru...
卡宾碳上的取代基	含杂原子 O, N, S	只有 H, R
电子数	18	10~18
典型配体	CO, PR ₃	R, X, Cp

7.2 过渡金属卡宾配合物的制法^[4-5]

不管是制备 Fischer 型还是 Schrock 型过渡金属卡宾配合物,其关键就是要在过渡金属有机配合物分子中引入卡宾配体。

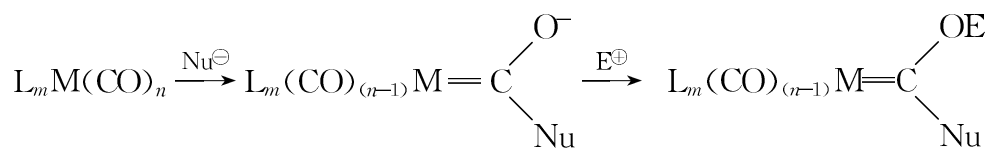
7.2.1 由过渡金属-碳单键转化法

过渡金属-碳单键转化法,就是将已存在的 M—C 键转变为 M=C。

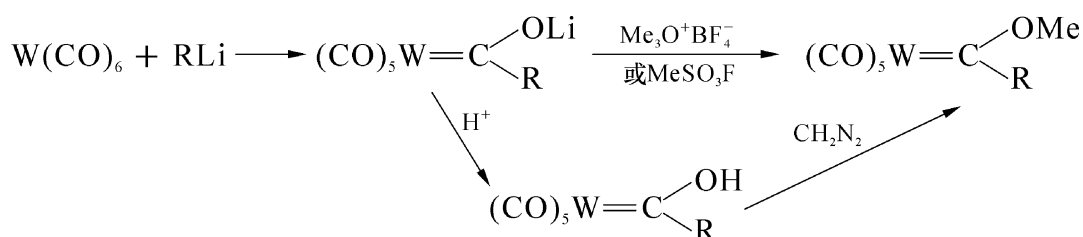


1. 由过渡金属羰基配合物及类似物制备

配位在过渡金属上的羰基易受亲核试剂进攻,它再与亲电试剂反应,则生成含烷氧基的 Fischer 卡宾配合物。这是制备 Fischer 型卡宾最常用的方法。

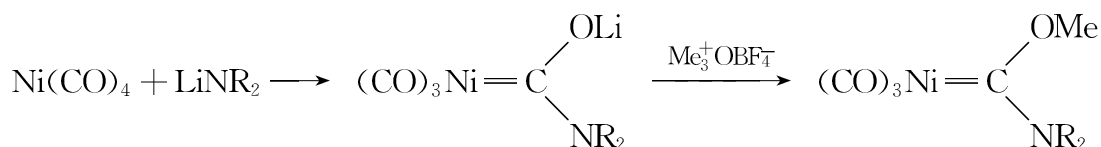


常用的亲核试剂是锂有机化合物,它的碳阴离子亲核性很强且容易得到。常用的亲电试剂是 $R_3O^+BF_4^-$ ($R=Me, Et$), $ROSO_3F$ ($R=Me, Et$) 以及质子等。

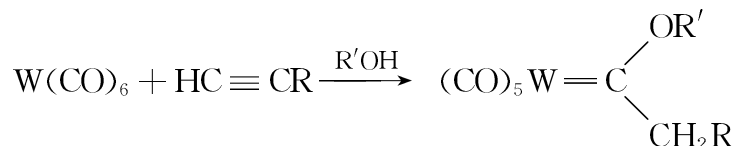


由 $Mo(CO)_6$, $Cr(CO)_6$, $Mn_2(CO)_{10}$, $Re_2(CO)_{10}$, $Fe(CO)_5$, $Ni(CO)_4$ 等过渡金属羰基化合物为原料,用此法都可以制得相应的卡宾配合物。

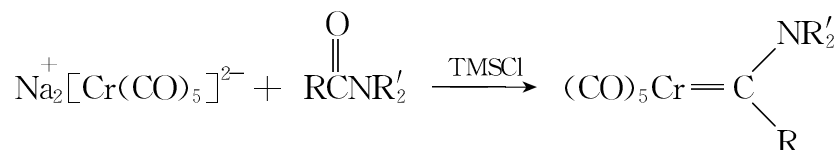
使用含杂原子的锂有机化合物作亲核试剂,可以得到含有两个杂原子的 Fischer 卡宾配合物。



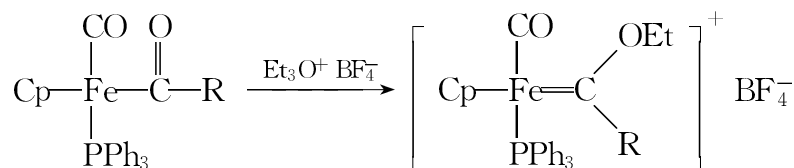
过渡金属羰基化合物与端炔烃^[6]、醇反应,可得到过渡金属卡宾配合物,该法的优点是无需使用有机锂和强亲电试剂。



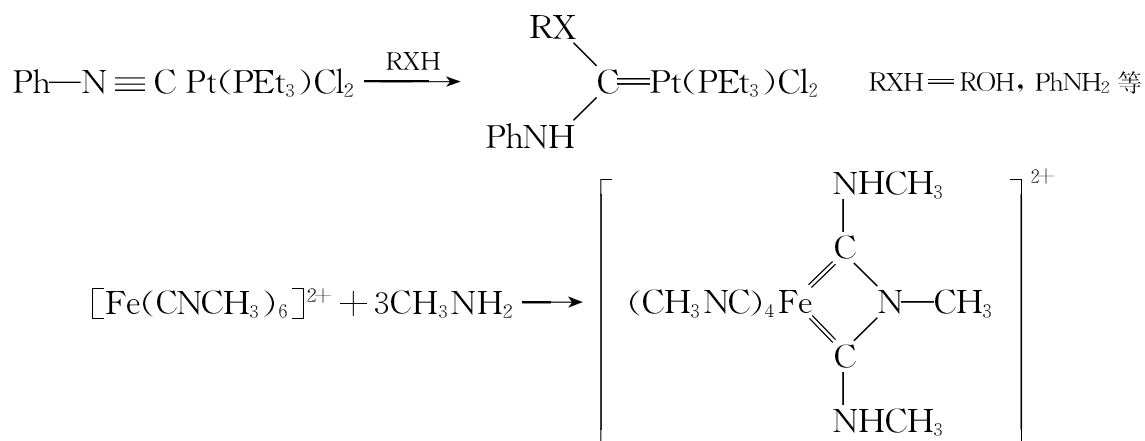
过渡金属羰基阴离子在三甲基氯硅烷(TMSCl)存在下与酰氯或酰胺直接反应,也可制得 Fischer 卡宾配合物,此法具有实用价值。



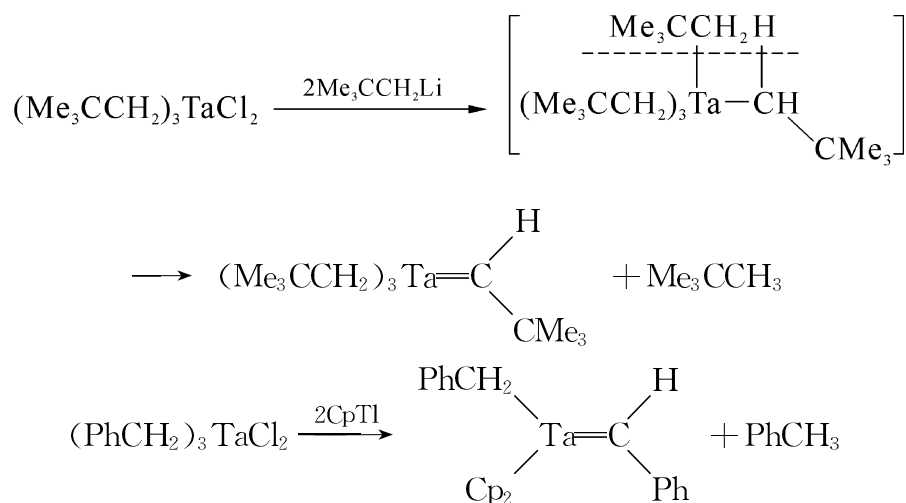
过渡金属酰基配合物,可被看作是配位在过渡金属上的羰基插入了烃基的产物,它可直接与亲电试剂反应,得到过渡金属卡宾阳离子。



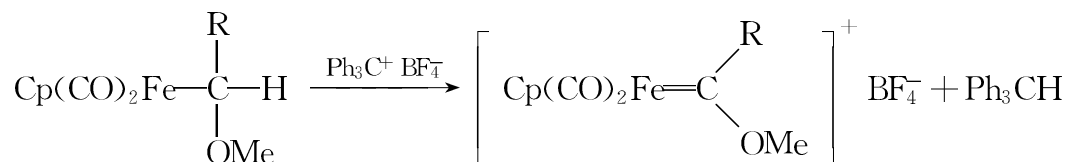
异腈在结构上与羰基相似,配位在过渡金属上的异腈碳原子也易受亲核试剂进攻,得到卡宾碳上连有两个杂原子的过渡金属卡宾配合物。

2. α -消除反应

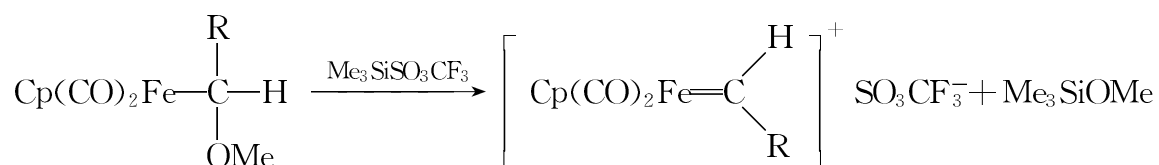
第一个 Schrock 卡宾配合物就是因为五新戊基合钽分子中,配体太拥挤而发生了 α -氢消除反应得到的。



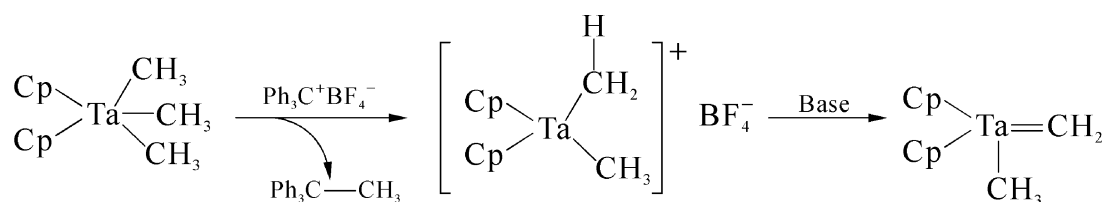
与过渡金属直接相连碳上的氢在适当的试剂作用下,可发生消除,如羰基铁配合物中的 α -H 被三苯甲基阳离子夺去生成 Fischer 卡宾阳离子。



同样是这个化合物,如 α -碳上的甲氧基被三甲基硅阳离子夺去,则生成 Schrock 卡宾阳离子。



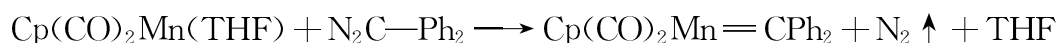
三苯甲基阳离子也能夺去钽上的甲基继而发生 α -H 消除,生成稳定的 18 电子 Schrock 卡宾配合物。



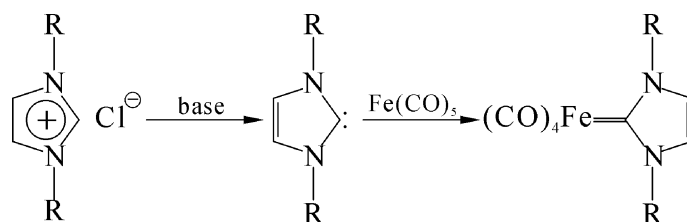
7.2.2 卡宾前体法

含有卡宾结构单元的化合物,如重氮化合物^[7]、咪唑盐^[8]、氮杂环烯烃^[9]、二氯甲烷衍生物^[10]等与过渡金属有机配合物通过氧化加成、配体置换等反应,得到过渡金属卡宾配合物。

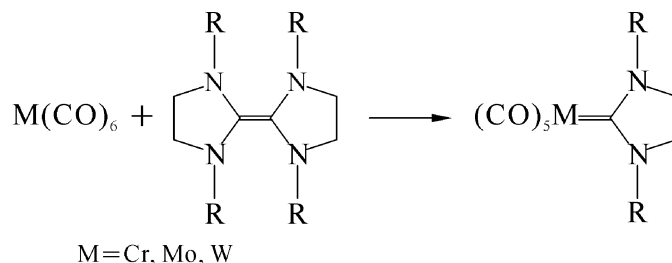
配位不饱和的过渡金属有机配合物与重氮化合物反应放出氮气,得到过渡金属卡宾配合物,这是合成 Schrock 卡宾配合物常用的方法。如果把溶剂 THF 也看成一个配体,就是配体置换反应。



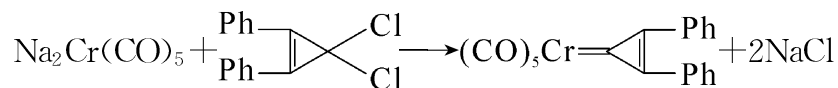
咪唑盐在碱性条件下原位生成的氮杂环卡宾立即与羰基铁反应,置换掉一分子 CO 配体,生成铁卡宾配合物。



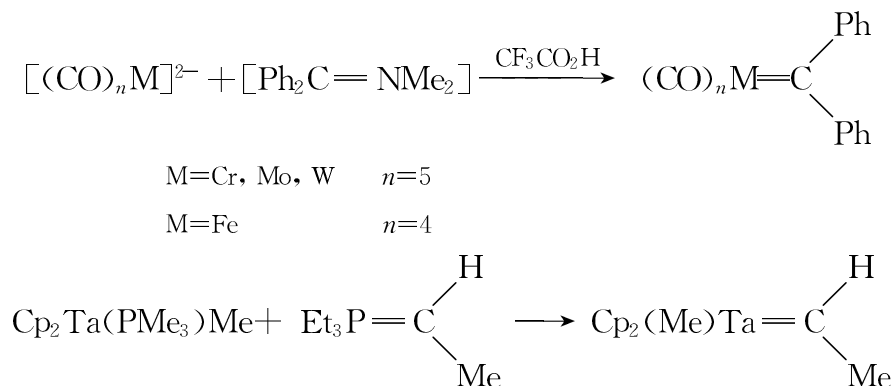
富电子的四氨基乙烯与过渡金属羰基配合物反应,双键断裂生成过渡金属卡宾配合物。



1,1-二氯-2,3-二苯基环丙烯分子中的氯很活泼,能与五羰基铬合二钠反应,脱掉两分子氯化钠得到三元碳环结构的铬卡宾配合物。

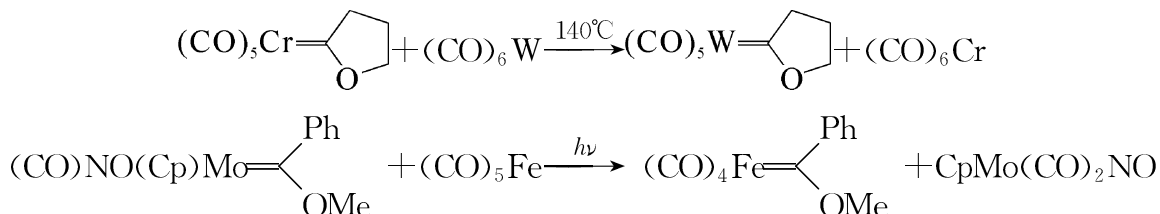


亚胺、磷叶立德等化合物与过渡金属羰基配合物反应,提供一个亚烃基生成 Schrock 卡宾配合物。



7.2.3 过渡金属卡宾转化法

通过配体置换反应,使一个过渡金属卡宾配合物上的卡宾配体置换另一个过渡金属有机配合物分子中的一个配体,如在加热或光照的条件下,铬和钨的 Fischer 卡宾配合物的卡宾基可分别置换羰基钨和羰基铁中的一个羰基,生成新的过渡金属卡宾配合物。



7.3 过渡金属卡宾配合物的化学性质^[11]

过渡金属卡宾配合物中卡宾配体上的反应,是它们的主要化学性质,也是它们衍生物的合成方法。

过渡金属 Fischer 和 Schrock 卡宾配合物在结构上存在许多差别,使它们的化学性质也相差很大,如图 7-5 所示。

1. Fischer 卡宾配合物类似羧酸酯的性质,可能发生的反应如图 7-5(a)所示

- (1) 卡宾碳原子具有正电性,易接受亲核试剂的进攻。
- (2) 卡宾碳的 α -氢具有酸性,可与碱反应。
- (3) 亲电试剂可进攻连接在卡宾碳上,带有孤对电子的杂原子。
- (4) 配位的羰基可被其他类型的配体置换。

2. Schrock 卡宾化合物类似叶立德的性质,可能发生的反应如图 7-5(b)所示

- (1) 卡宾碳原子是负电性的,易接受亲电试剂进攻。

(2) 卡宾碳上的氢较活泼,可与碱发生反应。

(3) 烷基配体可被其他配体置换。

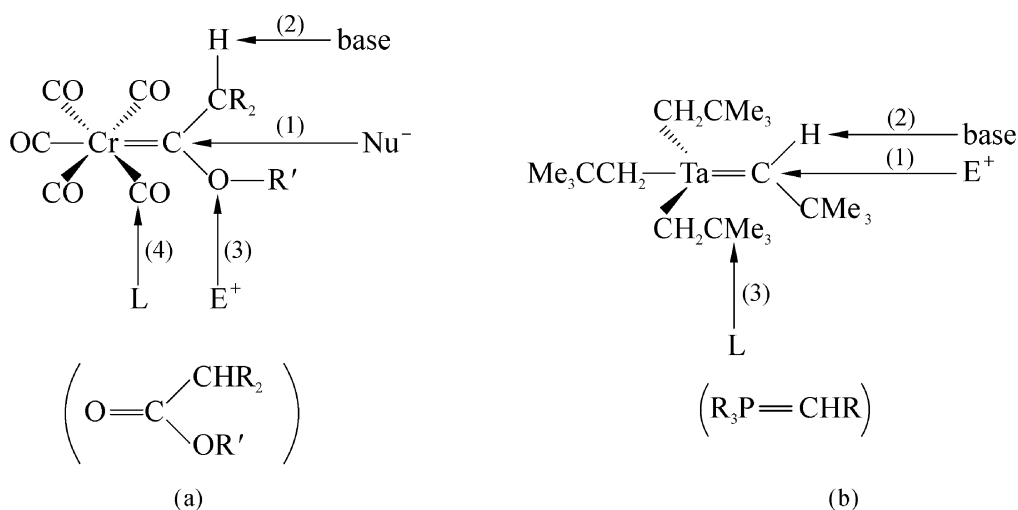


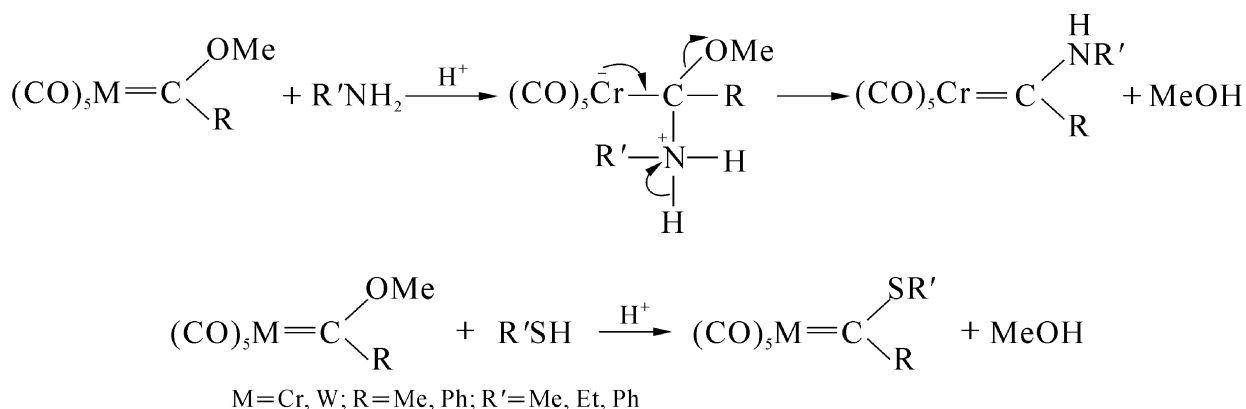
图 7-5 两类过渡金属卡宾配合物的结构分析

7.3.1 Fischer 卡宾的化学性质

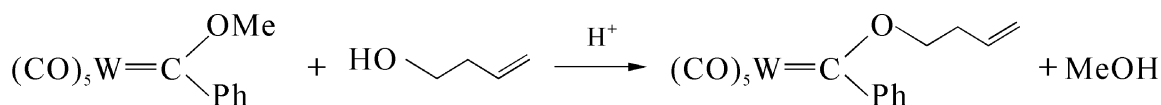
现按图 7-5(a)的分析分别叙述。

1. 卡宾碳上亲核取代反应

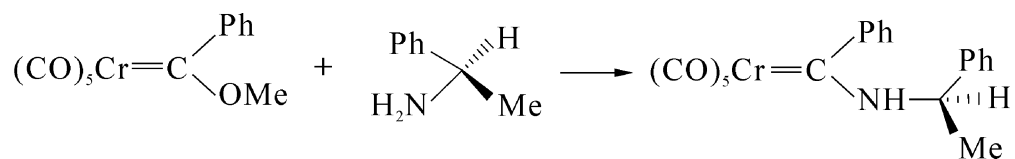
在氢质子催化下,一些含氮、硫的有机化合物可对卡宾碳进行亲核进攻,取代该碳原子上的烷氧基,得到含这些杂原子取代的 Fischer 卡宾配合物。



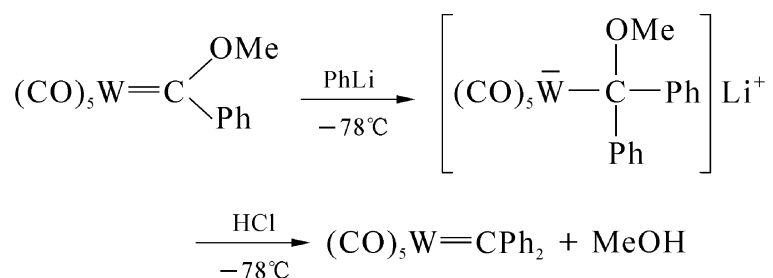
丁烯-3-醇,也可取代卡宾碳上的甲氧基,生成丁烯-3-氧基过渡金属卡宾配合物。这可能是由于丁烯-3-氧基分子中的双键与钨发生配位,有利于这个反应。



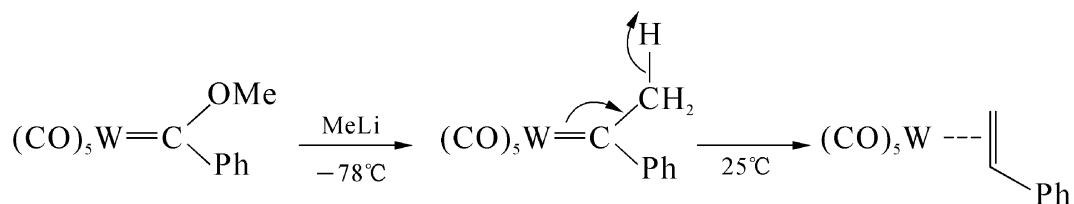
用手性的亲核试剂,例如 α -氨基乙苯,可得到手性的过渡金属卡宾配合物。



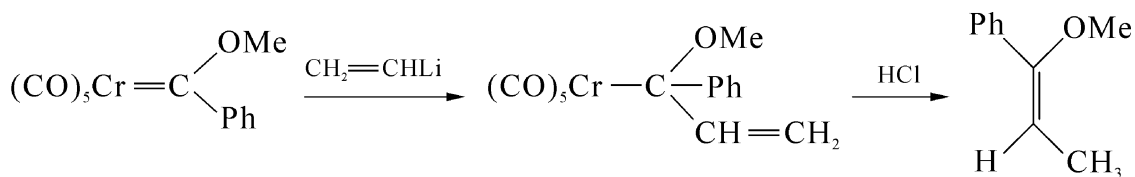
烷基阴离子也可以进攻卡宾碳,产物与烷基阴离子的结构有关。用苯基锂与钨卡宾配合物反应,得到了 Schrock 类型的卡宾配合物。



用甲基锂,生成的卡宾配合物不稳定,很容易重排成过渡金属烯烃配合物。

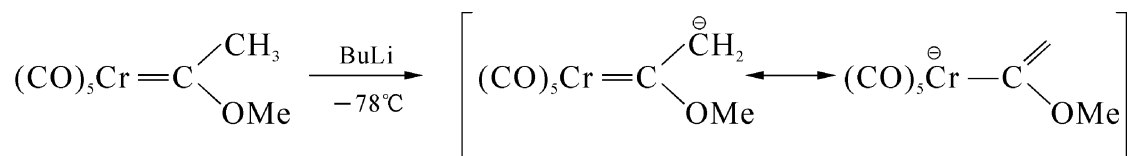


用乙烯基锂,得到的却是乙烯基醚衍生物。

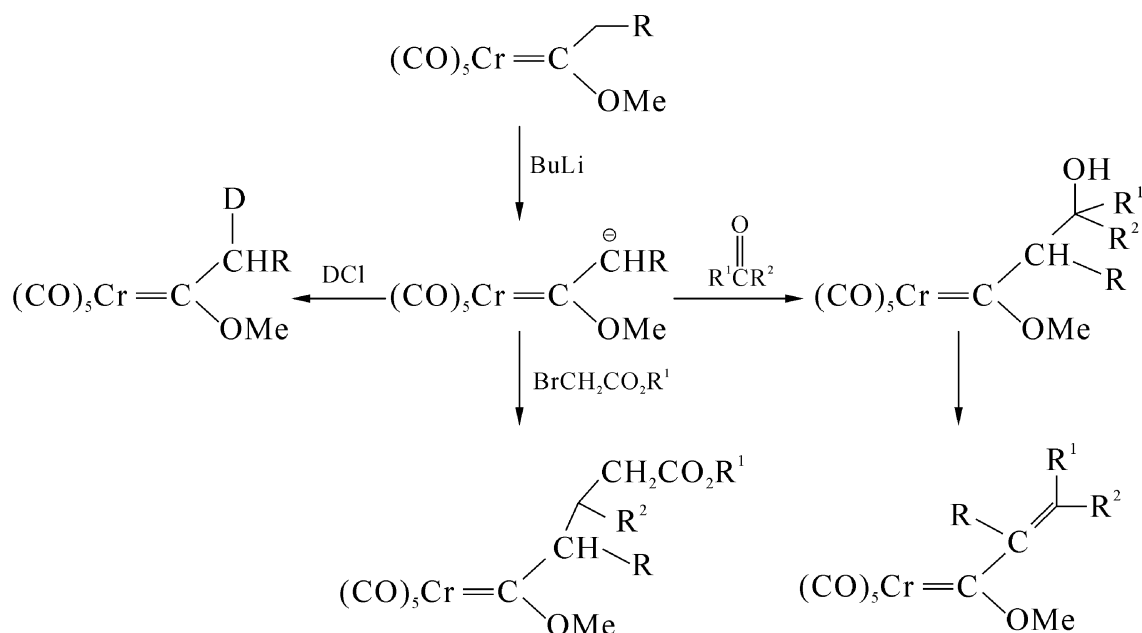


2. 过渡金属卡宾阴离子的反应

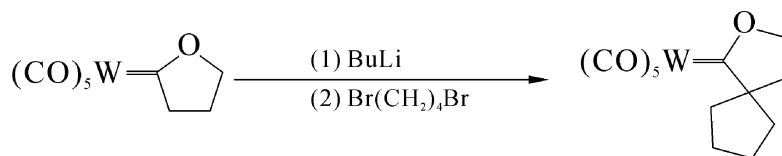
卡宾基上的 α -氢是活泼的,与丁基锂反应放出丁烷,生成卡宾阴离子。



它是一个亲核试剂,可发生亲电取代、加成反应。例如它与 DCl 反应,得到氘代的过渡金属 Fischer 卡宾配合物。

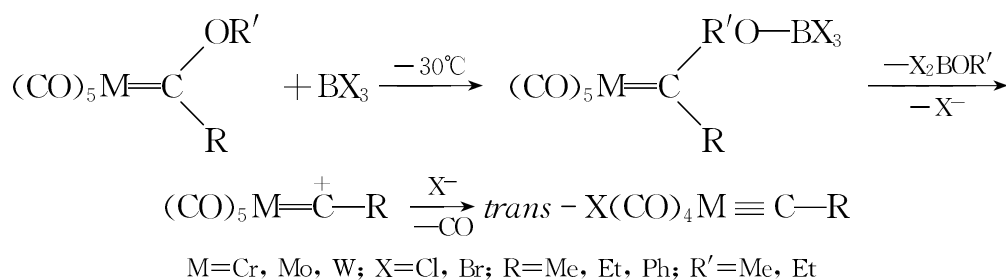


与醛或酮亲核加成,得到 β -羟基卡宾配合物,脱水生成 α 、 β -不饱和卡宾配合物。卡宾配合物阴离子与溴代烃进行亲核取代反应,得到烷基化的卡宾配合物。若与双溴化物反应,生成环状取代的过渡金属卡宾配合物。



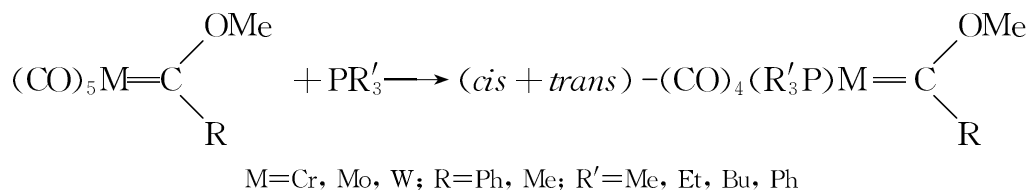
3. 亲电试剂与卡宾碳上杂原子反应

Fischer 卡宾配合物中的杂原子有一孤对电子,它易受亲电试剂进攻,生成物再发生消除反应,得到过渡金属卡拜配合物。

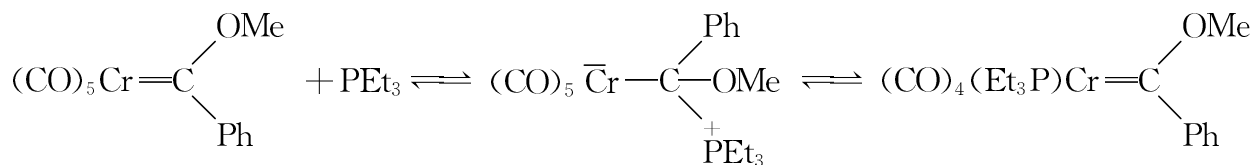


4. 其他配体的置换反应

Fischer 卡宾配合物中常带有羰基配体,在较温和的条件下,可被叔膦配体置换。



在低温时,还可分离出磷与卡宾配合物加成中间物。

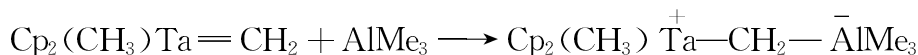


7.3.2 Schrock 卡宾的化学性质

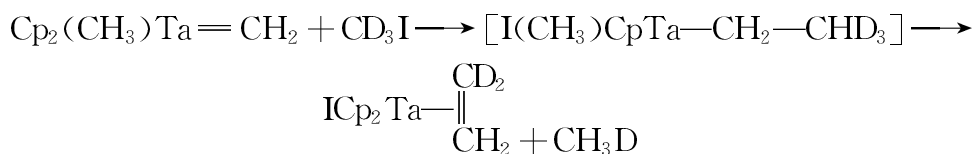
现按图 7-5(b)的分析分别叙述。

1. 与亲电试剂的反应

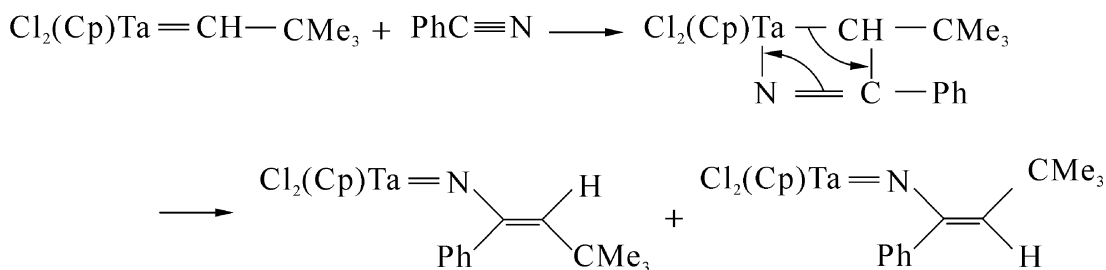
Schrock 卡宾碳与亲电试剂 AlMe_3 反应,生成双金属配合物。



与卤代烃反应生成的中间体不稳定,分解出的烯烃与钽配合物配位,形成含烯烃配体的钽配合物。

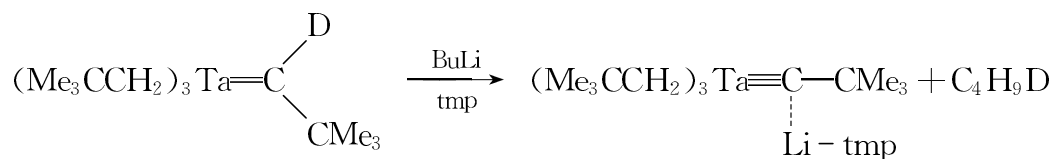


苯甲腈首先对卡宾碳进行亲电进攻,生成物经过四元过渡金属氮杂环中间体,再分解得到过渡金属氮卡宾配合物。



2. 碱与卡宾碳上氢的反应

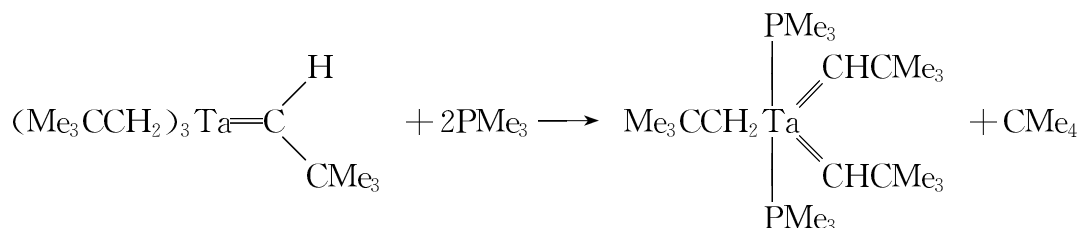
Schrock 卡宾配合物卡宾碳上的氢有酸性,丁基锂可夺去它,生成过渡金属卡拜配合物。



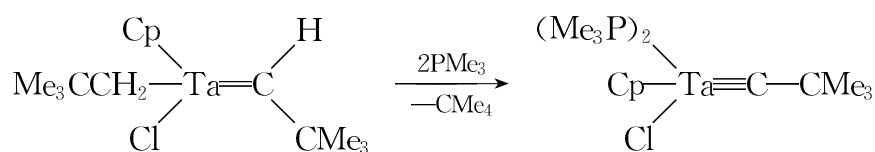
3. 配体置换反应

典型的 Schrock 钽卡宾配合物,与两分子叔磷反应后钽周围就更拥挤了,只能发生 α -

消除反应,生成双卡宾配合物。



也可以发生新戊基配体与卡宾碳上氢的消除反应,得到钽卡拜配合物。

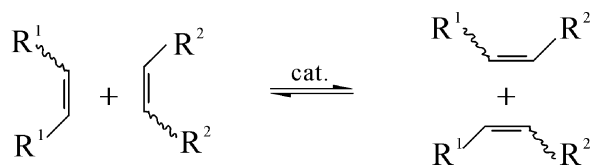


7.4 Schrock 卡宾配合物在有机合成中的应用

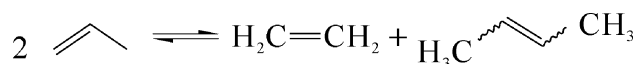
2005 年诺贝尔化学奖授予 Y. Chauvin, R. H. Grubbs 和 R. R. Schrock,表彰他们将烯烃交互置换反应应用到有机合成、制药、高分子材料等方面取得的重大成就。这个反应的催化剂就是 Schrock 卡宾配合物^[11,12]。

7.4.1 烯烃的交互置换反应

Metathesis 一词,在国内有各种不同的译法,如交互置换、歧化、移位、易位、复分解等,一般认为“交互置换”更确切些。烯烃交互置换反应,是在过渡金属 Schrock 卡宾配合物催化下两分子烯烃的碳-碳双键重新组合的反应。



由丙烯经交互置换反应得到乙烯和 2-丁烯,称为三烯过程,这是最早工业化的实例^[13]。

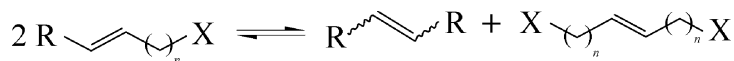


SHOP 工艺中也用交互置换反应来平衡 α -烯烃生产,参阅 9.4.3.1 节^[14]。

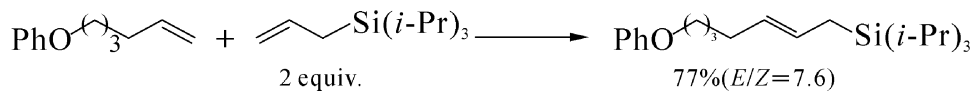
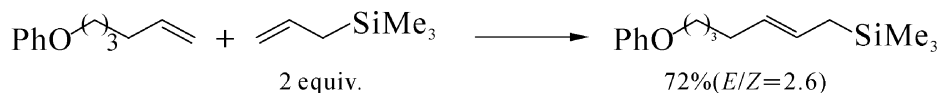
7.4.1.1 交叉交互置换反应 (CM)

交叉交互置换反应是两种不同的烯烃分子之间的交互置换反应。早年的三烯过程和

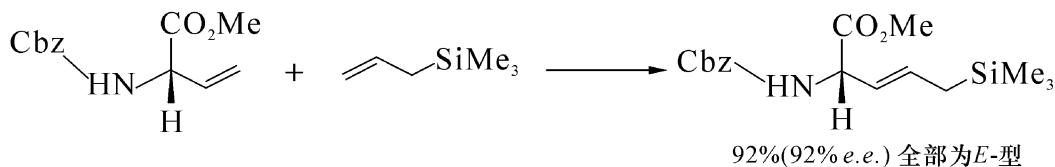
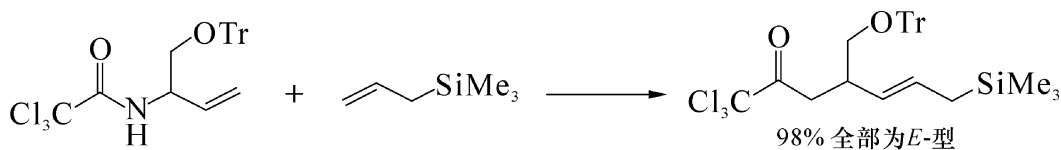
SHOP 法都是直链烯烃交叉交互置换反应的成功范例。直链不饱和醚、酯、酮、胺、腈、卤代烃等的交互置换反应可合成结构明确的取代烯烃,是有效的有机合成新方法。



显然,两种底物也会发生“自身交互置换反应”,得到副产物。所以,提高反应的选择性是关键。Crowe 等用钼卡宾配合物催化 3-(三烷硅基)-1-丙烯与烯基醚交叉交互置换反应。当硅烷取代基体积的增大,不仅提高了产率,而且 *E*-型产物选择性也有提高^[15]。


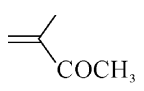
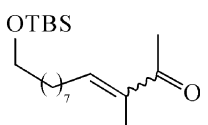
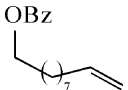
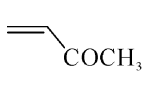
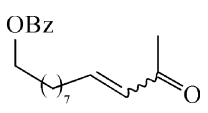


Blechert 等发现 3-(三甲硅基)-1-丙烯与不饱和醚、酯交叉交互置换反应产率大于 90%,且只有 *E*-型产物^[16]。



Grubbs 等报道,钨卡宾配合物催化 α 、 β -不饱和羰基化合物与含官能团 α -烯烃交叉交互置换反应,产率从中等到优良、产物主要是 *E*-型,结果如表 7-2^[17,18]所示。

表 7-2 α 、 β -不饱和羰基化合物与含官能团 α -烯烃交叉交互置换反应

α -烯烃	α 、 β -不饱和烯炔(equiv)	产 物	产率/%(<i>E/Z</i>)
	 (0.5)		62(>20 : 1)
	 (2.0)		91(4.5 : 1)

续 表

α -烯烃	α, β -不饱和烯烃(equiv)	产 物	产率/%(E/Z)
	(0.5)		92(>20 : 1)
	(2.0)		62(>20 : 1)
	(2.0)		99(>20 : 1)
	(2.0)		95(>20 : 1)

钌卡宾催化丙烯腈的交叉交互置换反应结果一般不好^[19]。何仁等认为丙烯腈与官能团烯烃交叉交互置换反应产率不高与氰基和烯烃双键对催化剂的竞争配位有关,并研究了在 $\text{Al}(\text{OPr}^i)_3$ 、 $\text{Ti}(\text{OBu})_4$ 等 Lewis 酸协助下,钌卡宾催化丙烯腈与含官能团烯烃交叉交互置换反应,希望 Lewis 酸先与官能团配位,抑制官能团竞争配位能力,结果如表 7-3^[20]所示。

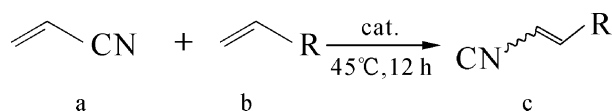


表 7-3 丙烯腈与含官能团链烯烃的交叉交互置换反应

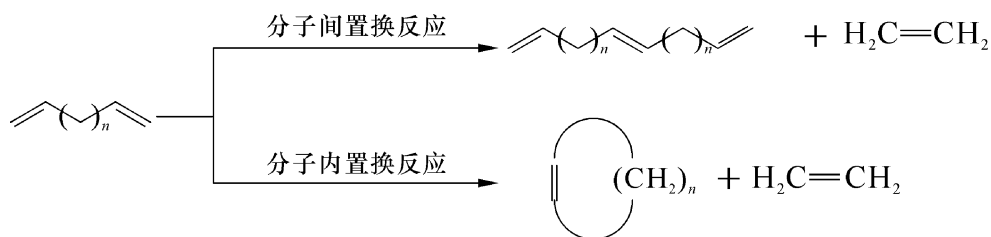
官能团烯烃(b)	产物(c)	产率/%
烯丙醇	3-氰基-2-丁烯醇	75
3-丁烯醇	4-氰基-3-戊烯醇	87
1-甲基-2-丁烯醇	1-甲基-3-氰基-2-丁烯醇	68
丙烯酸甲酯	3-氰基-2-丙烯酸甲酯	61
甲基丙烯酸甲酯	3-氰基-2-甲基-2-丙烯酸甲酯	55
丙烯醛	3-氰基-2-丙烯醛	79
丙烯酸	3-氰基-2-丙烯酸	65

从表 7-3 可见,不饱和醇结果最好,其中 3-丁烯醇的产率达 87%;丙烯醛次之,产率达 79%;不饱和羧酸及其衍生物最差。

7.4.1.2 非环二烯烃的交互置换聚合(ADMET)

非环二烯烃包括链状二烯烃和多烯烃。双键在两端的链状二烯烃和多烯烃分子间的交互置换反应,生成乙烯使聚合链逐步增长,得到线型的缩聚产物,这是一种新的缩聚方法^[21]。在结构允许的条件下也可发生分子内的交互置换反应,放出乙烯而闭环,得到环状副产物。

发生分子内还是分子间反应,主要由底物分子的结构及产物的热力学稳定性决定,如由1,7-辛二烯反应主要生成乙烯与环己烯。



1990年 Wagener 等成功地实现了 α, ω -二烯烃的交互置换聚合^[22]。使用含羟基的二烯烃,经交互置换聚合得到含羟基的聚合物,这是制备官能团聚合物的新方法^[23]。图7-6是典型的交互置换聚合单体,包括不饱和醚、酯、酰胺等。

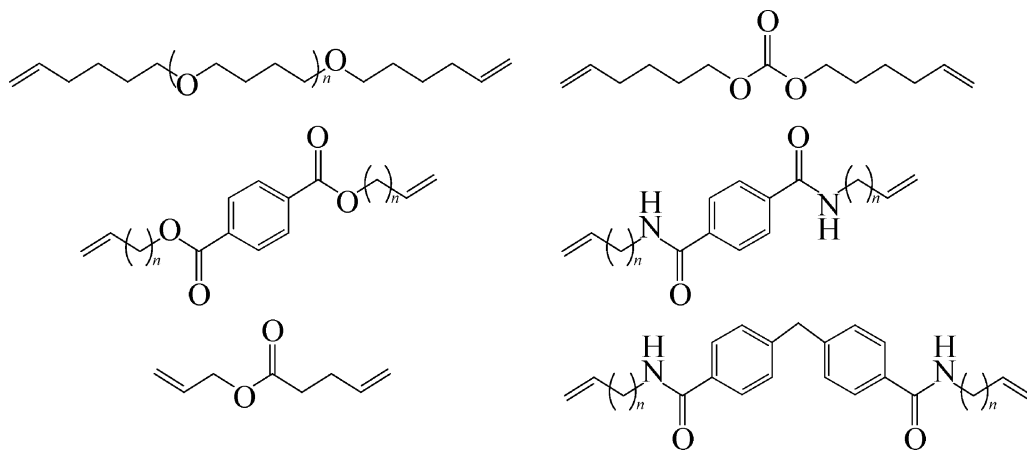


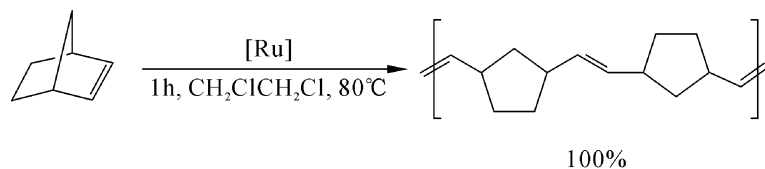
图7-6 典型的 ADMET 单体

7.4.1.3 开环交互置换聚合反应 (ROMP)

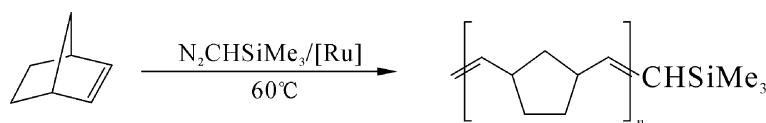
单环或多环烯烃发生开环交互置换反应生成高聚物,也是一种新的合成功能高分子的方法。在过渡金属 Schrock 卡宾配合物的催化下,3、4、8等环烯烃,因环张力较大,易发生开环聚合,得到高聚物^[24]。

1. 降冰片烯的开环聚合

降冰片烯的开环聚合是一个典型例子,这个反应实际上是不可逆的^[25]。用 IR、¹H NMR 以及 ¹³C NMR 测得聚降冰片烯中含 90%~95% 的反式双键,这是由于在开环聚合时双键并未打开,所以立体结构也保持不变。1976 年 CDF-Chimie 公司首先生产聚降冰片烯,商品名 Norsorex。

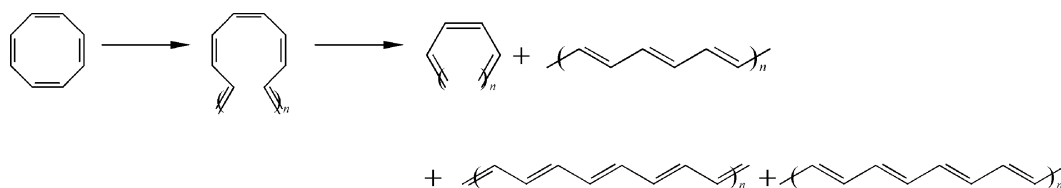


在催化体系中加入三甲基硅重氮甲烷,对反应有利^[26]。

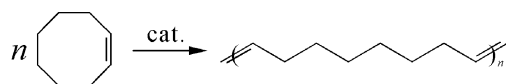


2. 环辛四烯的开环聚合

在 Schrock 钌卡宾配合物催化下,1,3,5,7-环辛四烯发生开环聚合,得到不同相对分子质量的产物。在产物中再加入少量催化剂,在室温下放置一周后,得到了反式聚合物^[27,28]。



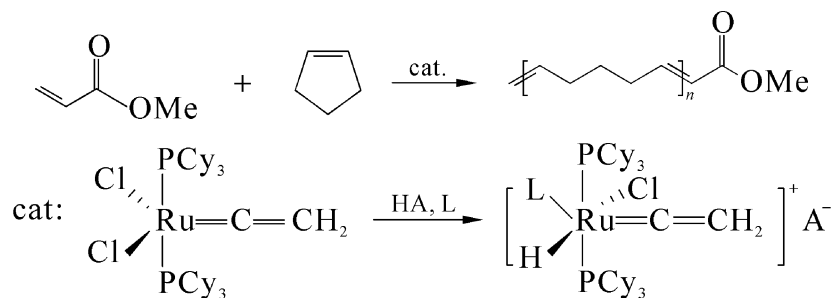
1980 年德国的 Hüls 公司用环辛烯开环交互置换聚合,生产开链的聚合物,商品名 Vestenamer 8012,用作复合材料。



德国 Bayer 正在开发由环戊二烯合成弹性体。

3. 开环共聚合反应

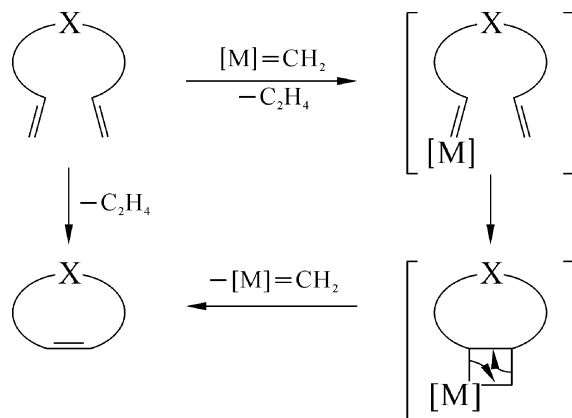
Schrock 钌卡宾配合物催化含官能团烯烃与环烯烃开环交互置换反应的结果较差。Grubbs 发现离子型的钌卡宾配合物催化效果更好些^[29]。下面是环戊烯与丙烯酸甲酯的开环交互置换共聚合反应例子。



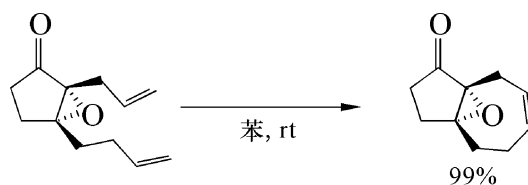
A	L
BF_4	OEt_2
BF_4	OH_2
$\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4$	NMe_2Ph
$\text{B}(\text{C}_6\text{H}_3(\text{CF}_3)_2)_4$	OEt_2

7.4.1.4 闭环交互置换反应(RCM)

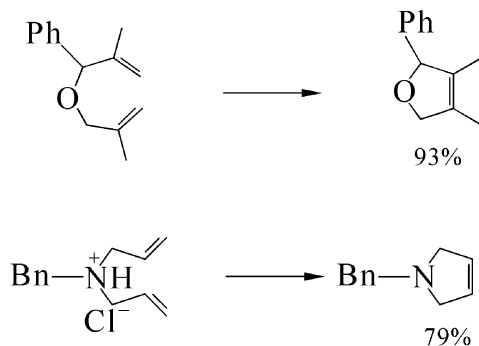
在 Schrock 钼、钨卡宾配合物催化下 α, ω -二烯烃进行分子内的交互置换反应, 消除乙烯生成环烯烃, 称为闭环交互置换反应(RCM)^[30]。闭环交互置换反应的主要副反应是非环二烯烃的交互置换聚合, 参阅 7.4.1.2 节^[31]。

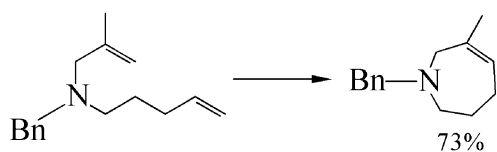


5,6,7 元环热力学较稳定, 很易用闭环交互置换反应来合成。如在 Schrock 钼、钨卡宾配合物催化下由 α, ω -二烯烃合成七环烯烃, 这是合成环烯烃有效方法。

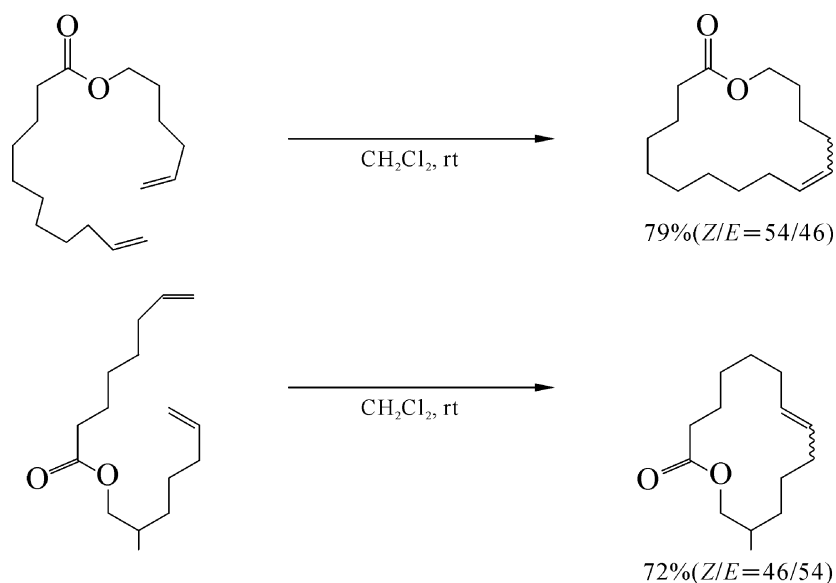


用闭环交互置换反应来合成各种杂环化合物是很实用的方法, 如在 Schrock 钼、钨卡宾配合物催化可以合成 5~7 元氧杂和氮杂环烯烃。

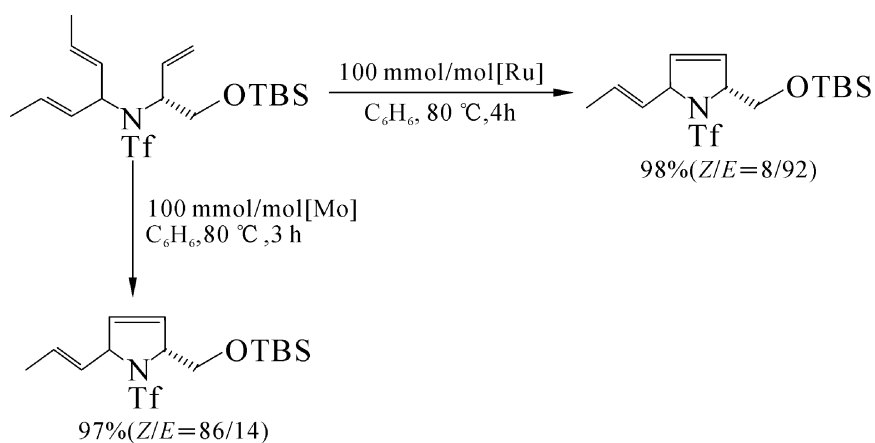




闭环交互置换反应还提供了一个有效地合成热力学稳定性较差的大环化合物方法^[32,33]。下式的饱和醚上有三个碳-碳双键,应有三种可能的反应途径,结果得到最大环的不饱和醚,产率 79%。由不饱和酸不饱和酯反应,只生成大环不饱和酯,但立体选择性较差^[34]。



不同金属的催化剂对闭环交互置换反应的立体选择性影响较大^[35]。



在上面的两个反应中,反应底物和产物都相同,产率也基本相同。当用钌卡宾催化剂时,产物主要是 Z-型;而用钼卡宾催化剂,则主要得到 E-型产物。

7.4.1.5 交互置换反应催化剂

图 7-7 是交互置换反应及催化剂发展史。图的下方是有代表性交互置换反应催化剂,它们都是 Schrock 卡宾配合物。钨、钼、钌 Schrock 卡宾配合物是目前研究得最多的交互置换反应催化剂^[36],其中,以 Grubbs 等发明的 Schrock 钌卡宾配合物的性能最好^[37]。

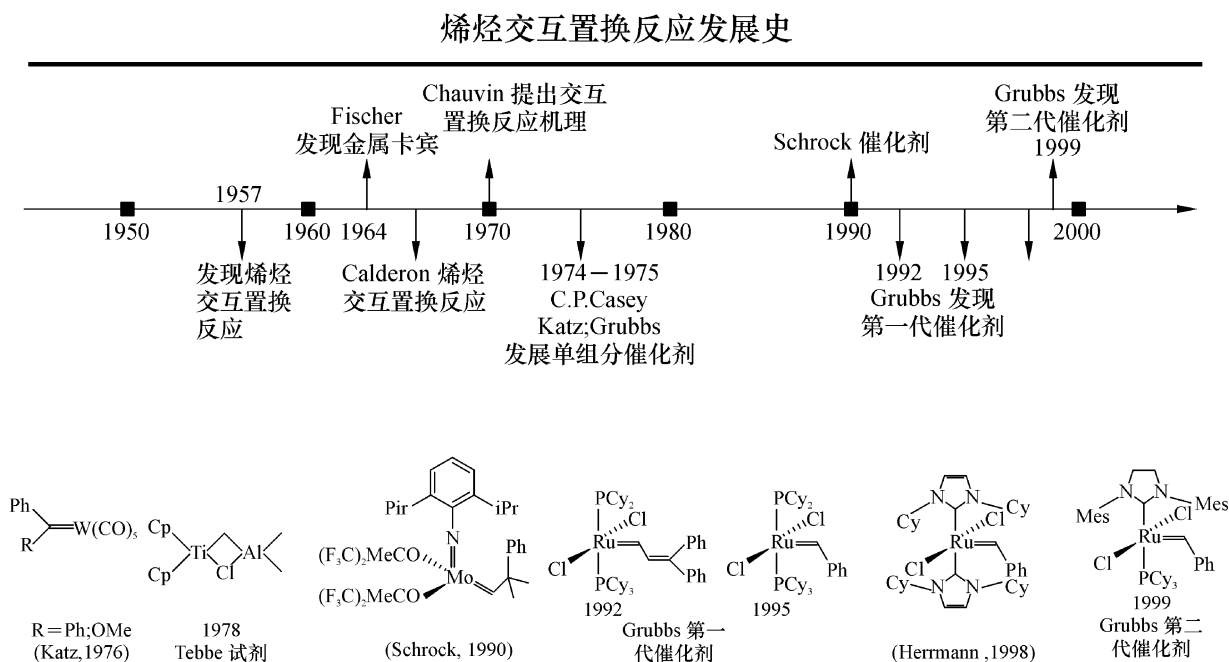


图 7-7 交互置换反应及催化剂发展史

钌卡宾配合物催化剂的特点是:

(1) Grubbs 催化剂的通式为 $L_2X_2Ru=CHR$, X 射线单晶分析表明,它是一个扭曲的四方锥,膦和卤素在一个平面中,卡宾在四方锥的顶端。

(2) 卡宾碳上 R 对催化活性的影响有如下次序: $H < CHCHC(Me)_2 < Ph < Et$ ^[38]。Grubbs 催化剂中都含卤素,催化剂活性与卤素的关系有如下顺序 $I < Br < Cl$,吸电子能力强,更有利^[39]。

(3) 配合物中 L-的结构对活性有很大影响,它是改进催化剂性能的主要研究方向。从现有例子看 $L = PR_3$ 到 $L = NHC$ (氮杂环卡宾),活性逐渐增强,主要是给电子效应。但 1998 年 Herrmann 将 Grubbs 第一代催化剂中的两个 PCy_3 都用氮杂环卡宾取代,结果并不理想,也许是中心金属的电子云密度过高。

(4) 1999 年 Grubbs 等将第一代催化剂中的一个 PCy_3 用氮杂环卡宾取代后结果很好,即第二代 Grubbs 催化剂。

(5) Hoveyda 等将第二代 Grubbs 催化剂的卡宾、 PCy_3 换成环状含氧配体,它活性高,在空气中稳定,对官能团适应性较好^[40,41]。催化官能团烯烃和二取代烯烃交互置换反应的

立体选择性良好。负载在高分子上得到负载化催化剂可循环使用^[42]。Hoveyda 催化剂的典型例子如图 7-8 所示。

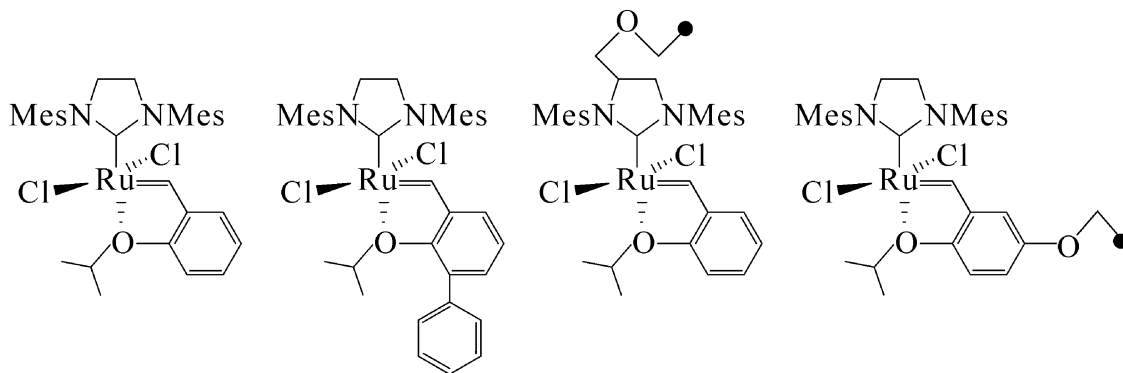


图 7-8 Hoveyda 型催化剂

7.4.1.6 交互置换反应机理

目前,被广泛接受的交互置换反应机理是 Chauvin 提出的 $[2+2]$ 环加成的机理,生成包括金属在内的四元环活性中间体,如图 7-9^[43]所示。尽管没有实验事实与此理论矛盾,但是也缺乏充分的实验证据。根据这一理论,烯烃与金属卡宾配位生成 π 配合物,然后烯烃进攻金属卡宾键,生成包括金属在内的四元环活性中间物。旧键断裂,消除得到产物并生成新的烯烃 π 配合物,完成催化循环。

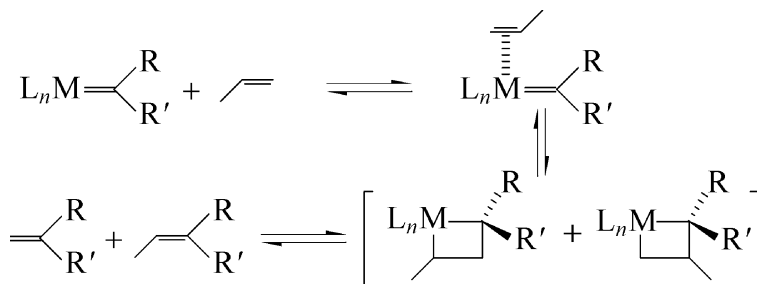
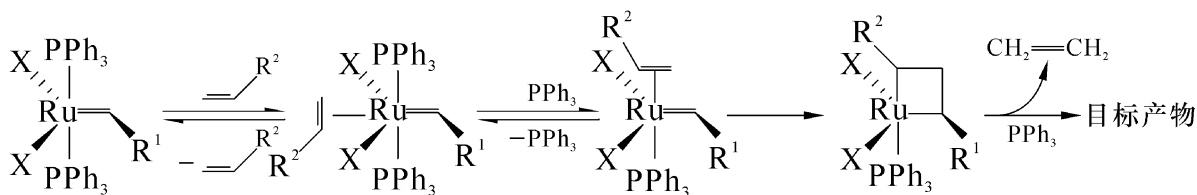


图 7-9 交互置换反应机理

Grubbs 等提出 $(\text{PCy}_3)_2\text{Cl}_2\text{Ru}=\text{CHPh}$ 催化烯烃交互置换反应有两种机理。烯烃配位到金属中心上,离解一个膦配体使卡宾与烯烃处在顺位,有利于发生 $[2+2]$ 环加成形成金属环丁烷活性物种。由于第一步反应是烯烃与钌卡宾配合物配位,故称缔合机理^[44]。也可能是膦配体先从钌卡宾配合物上离去,烯烃再配位,随后的步骤相同,这就是解离机理,如图 7-10 所示。Adlhart 等用量子化学方法计算了这两个机理每步的能量变化,认为两个机理均可能,但解离机理占优势^[45]。

缔合机理



离解机理

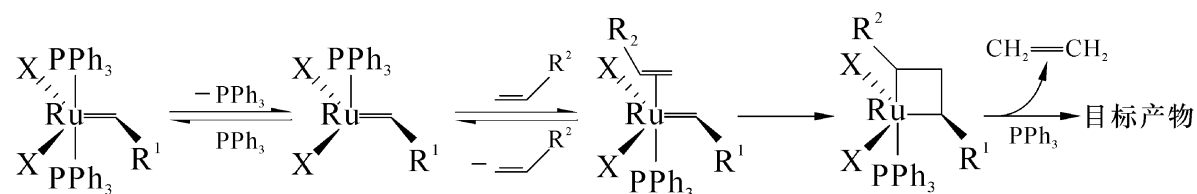
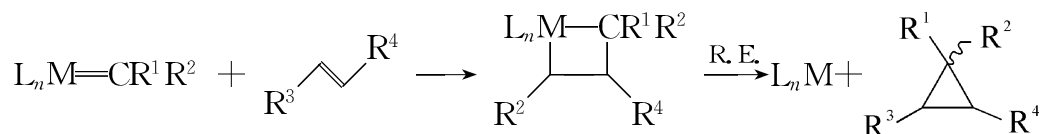


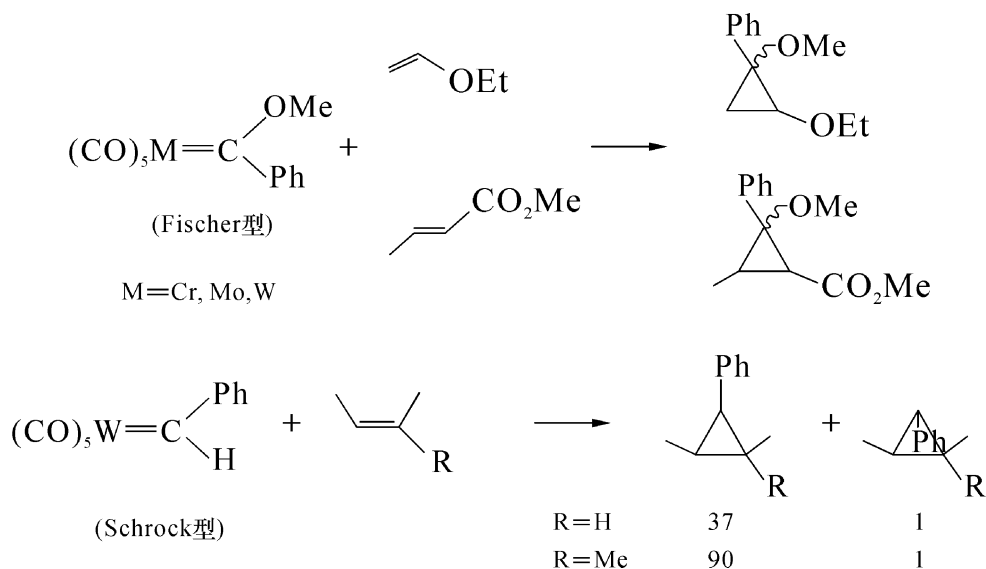
图 7-10 钌卡宾配合物催化交互置换反应机理

7.4.2 烯烃的环丙烷化反应

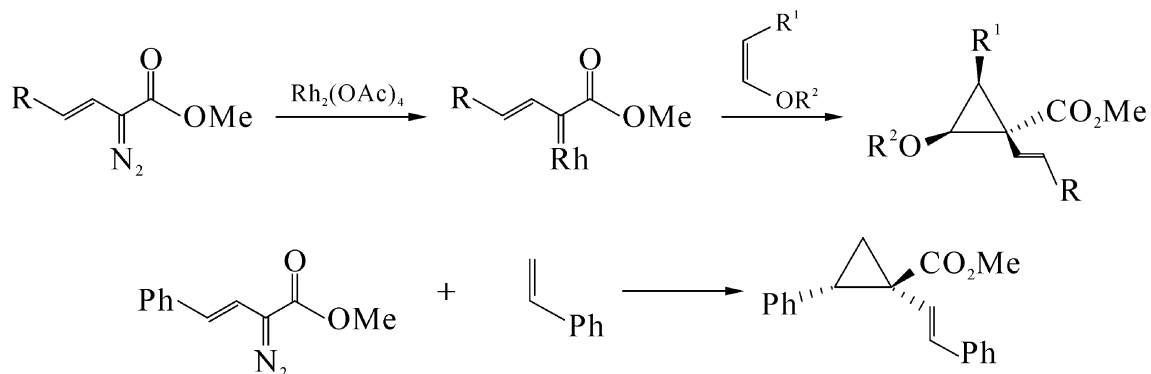
烯烃与过渡金属卡宾配合物反应生成的过渡金属环丁烷中间体,如发生还原消除反应,则得到环丙烷衍生物^[46]。



虽然,两类过渡金属卡宾配合物都可发生这个反应,但 Fischer 卡宾配合物只能与较活泼的烯烃反应,Schrock 卡宾配合物则可以与不活泼的烯烃反应,如下列式子所示,反应需要当量的过渡金属卡宾配合物。

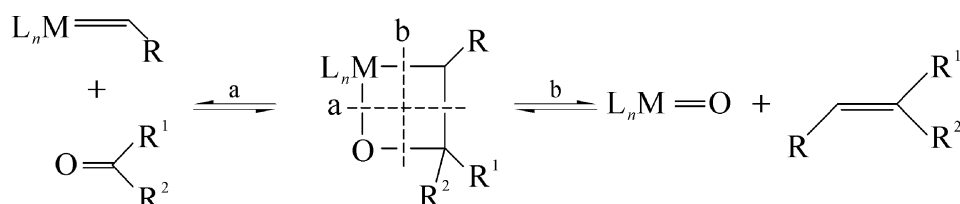


当含有卡宾结构单元的底物(如重氮化合物)与过渡金属盐反应,原位生成的过渡金属 Schrock 卡宾配合物与烯烃反应生成环丙烷后自身被还原消除进入催化循环^[47]。这是过渡金属有机配合物催化环丙烷化的基础,在 10.5 节中将介绍不对称环丙烷化反应。

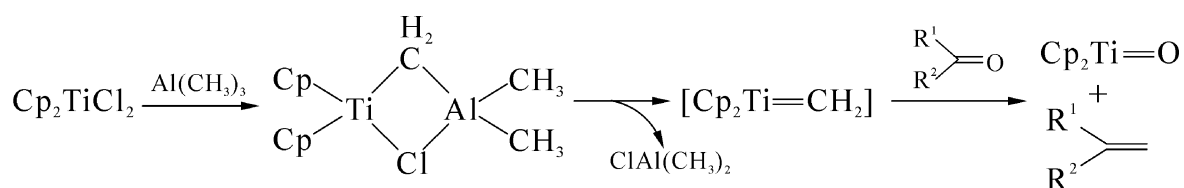


7.4.3 Tebbe-Petasis 试剂

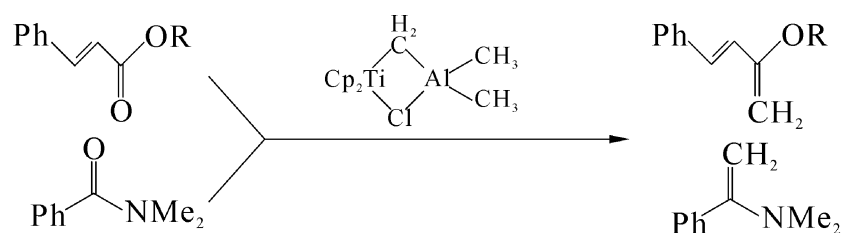
过渡金属 Schrock 卡宾配合物与羰基化合物反应,生成的中间物是一个包括过渡金属和氧在内的四元杂环。按 b 方式断裂,生成过渡金属氧化物与烯烃^[48]。

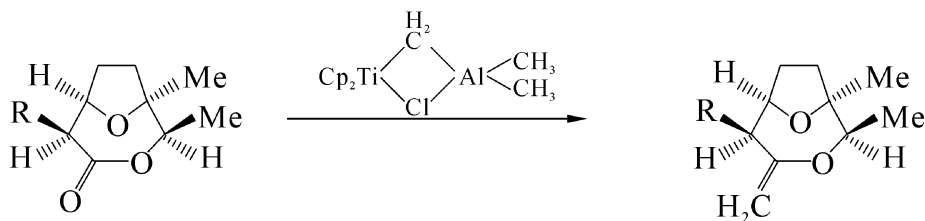


1978 年 Tebbe 等报道,由 Cp_2TiCl_2 与 AlMe_3 反应原位生成钛-铝双金属配合物,该配合物脱去铝后生成的 Schrock 卡宾中间体能与羰基化合物反应得到 α -烯烃,类似 Wittig 反应,但活性要高得多,这个双金属配合物被称为 Tebbe 试剂^[49]。



Tebbe 试剂还能与酯、内酯、酰胺的羰基反应,得到 α -烯烃,反应过程中 α -碳原子的立体结构保持不变^[50]。

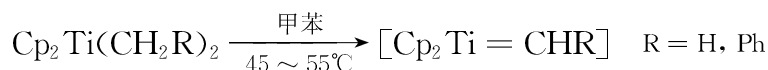




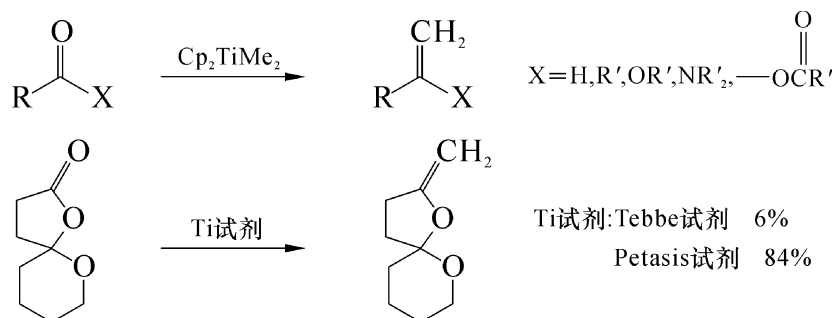
这些含羰基的化合物与 Tebbe 试剂反应的活性有如下次序：

酰氯 > 羧酸酐 > 醛 > 酮 > 酯 > 酰胺

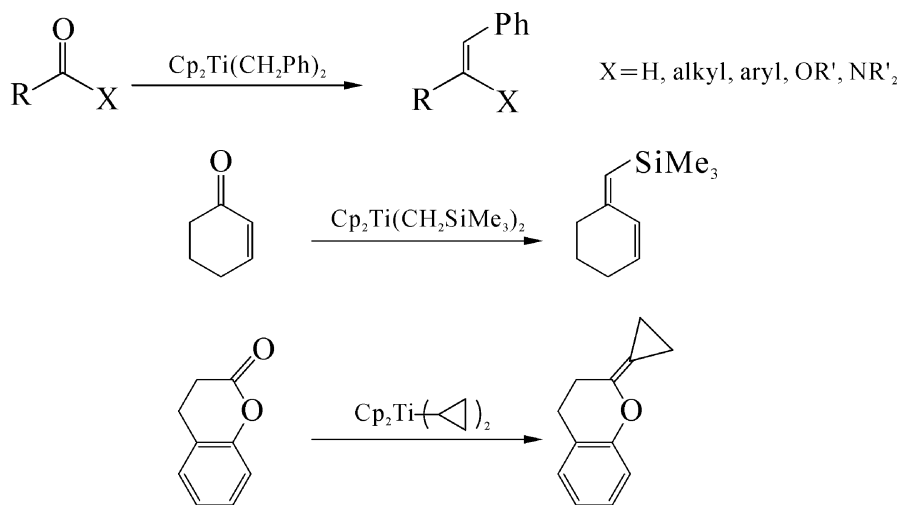
Tebbe 试剂对水和空气非常敏感,使用不方便。Petasis 等发现 $\text{Cp}_2\text{Ti}(\text{CH}_2\text{R})_2$ 热分解就生成茂钛 Schrock 卡宾配合物^[51]。所以,他用 Cp_2TiMe_2 代替 Tebbe 试剂,反应中原位生成茂钛 Schrock 卡宾中间体,使用起来很方便。 Cp_2TiMe_2 在室温下是稳定的,甚至在溶液中也保存较长时间,实用价值更高,被称为 Petasis 试剂。



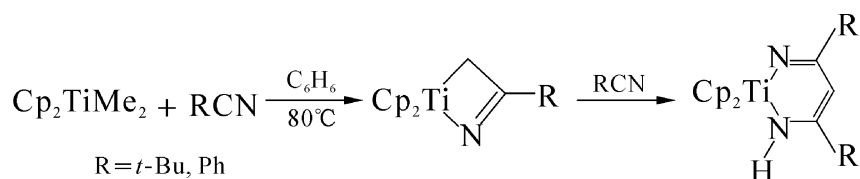
Cp_2TiMe_2 具有 Tebbe 试剂的所有反应性能,有时甚至活性更高^[52]。



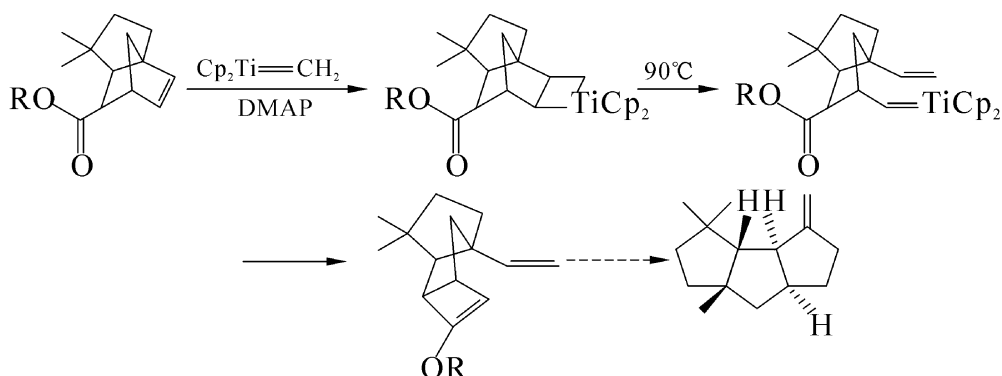
用一定结构的二茂二烷基钛配合物与羰基化合物反应,可用来合成希望结构的烯烃及取代烯烃。



Petasis 试剂与腈反应生成包括钛原子在内的不饱和氮杂环。

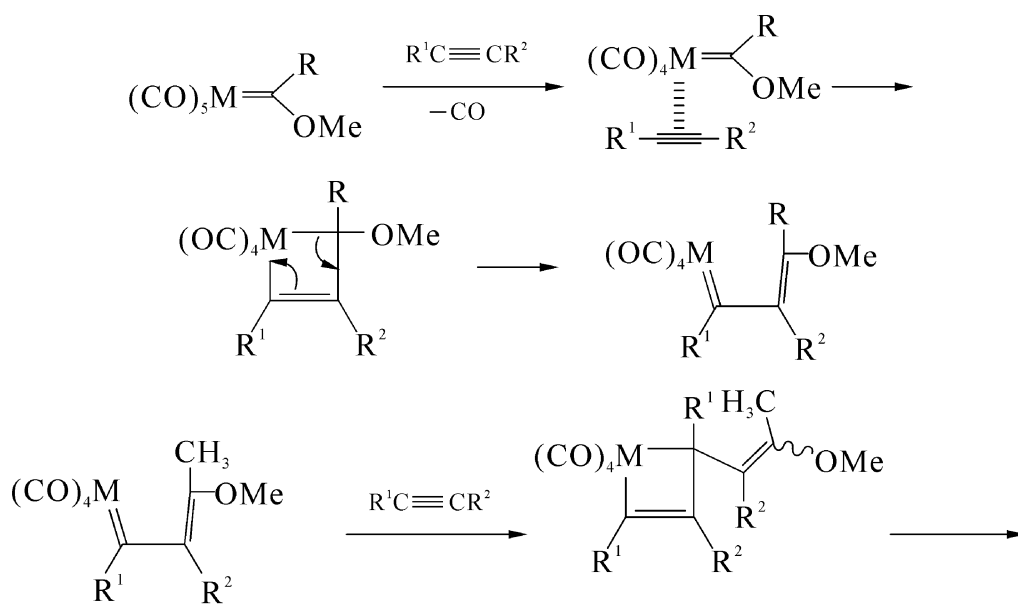


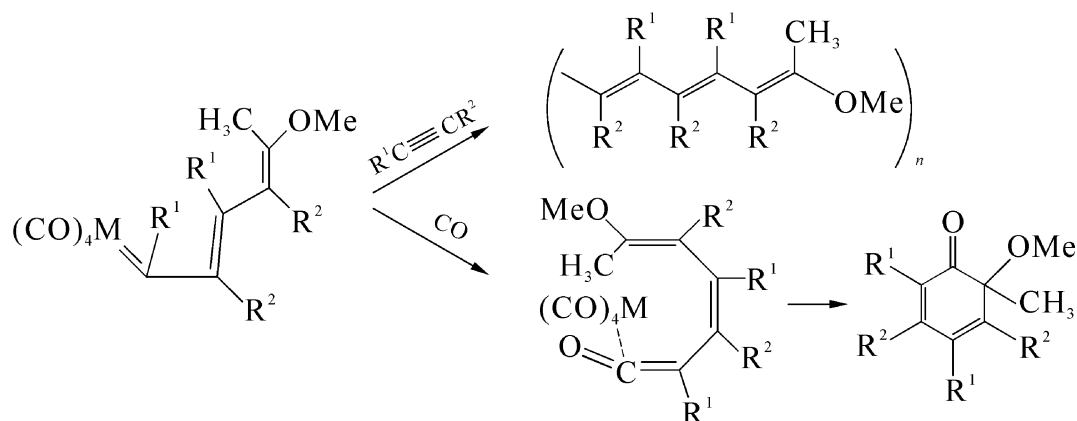
Petasis 试剂也能与烯烃的 $\text{C}=\text{C}$ 双键发生加成反应,生成包括钛原子在内的四元环化合物,这在合成天然产物中也很有用^[53]。



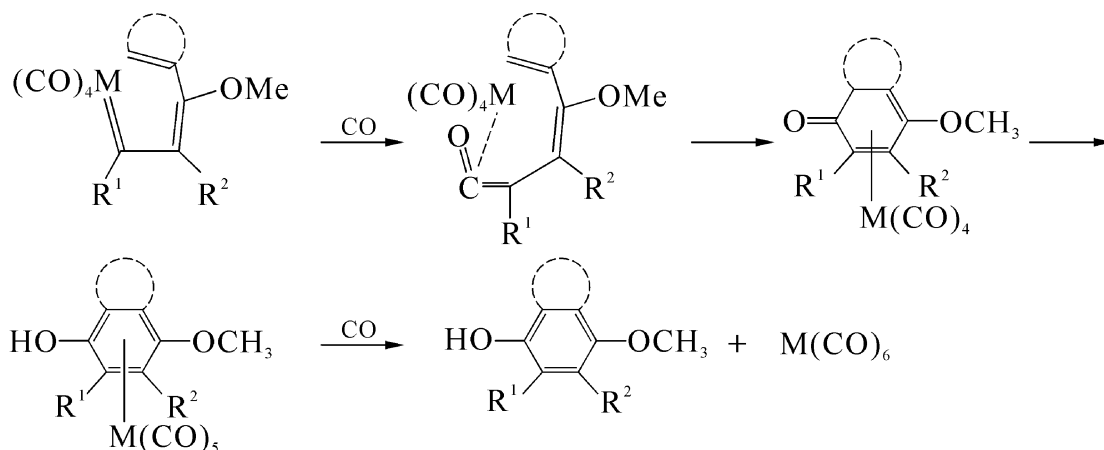
7.5 Fischer 卡宾配合物在有机合成中的应用^[11,54]

过渡金属 Fischer 卡宾配合物与取代炔烃发生配位,生成金属杂环丁烯中间体,卡宾碳上烷基取代基及反应条件不同,可得到不同的产物。当 $\text{R}=\text{CH}_3$ 时,在过量的炔烃存在下,插入反应可继续进行得到聚乙炔;若在 CO 气氛中,则得到环己烯酮衍生物。

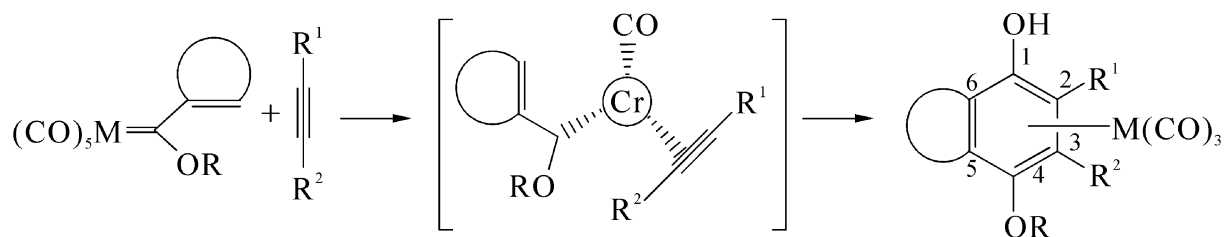




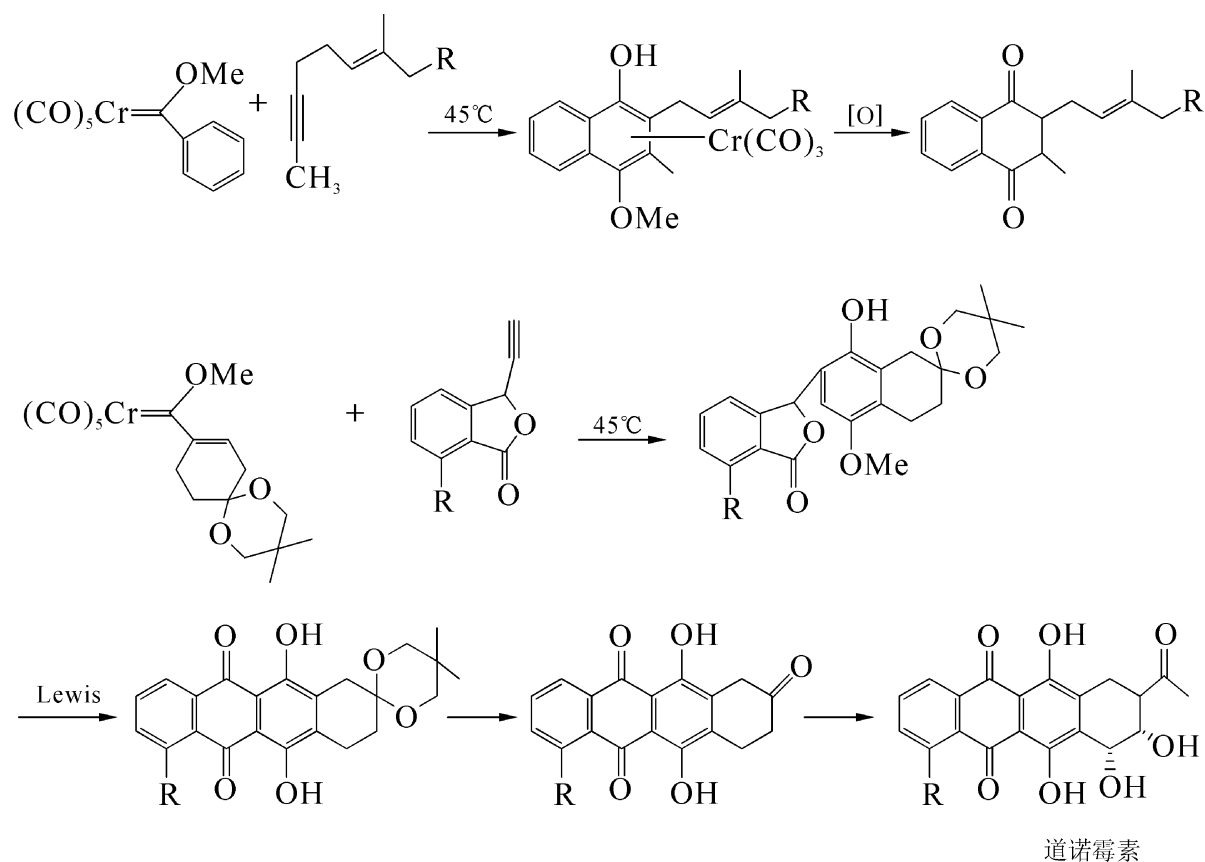
当 $\text{R}=\text{sp}^2$ 碳取代基时,在 CO 的气氛下发生 CO 插入反应,生成过渡金属烯酮配合物中间体,然后发生[2+2+2]电环化反应,最终生成多取代苯。



实际上,是卡宾碳与配位在中心金属上的炔烃以及 CO 形成[3+2+1]共环化产物。其中 C_1 源于 CO 配体, C_2-C_3 取自炔烃,而 C_4-C_6 则来自 sp^2 基团取代的卡宾碳。



该反应是 Dötz 在 1975 年发现的^[55],它反应条件温和,产率较高(60%~90%),并具有高度的区域选择性和化学选择性。任何含 α 、 β -不饱和的 Fischer 卡宾配合物均可发生反应,因而引起了广泛的研究。在合成药物和天然产物方面有许多应用的实例,如维生素 K、维生素 E、七尾霉素、道诺霉素等^[54]。



7.6 过渡金属卡拜配合物

1973年Fischer以过渡金属卡宾配合物为原料合成了过渡金属卡拜。图7-11是铬卡拜配合物的结构数据。与图7-1 Fischer铬卡宾配合物相比,铬-碳的键长缩短了35 pm, $\text{Cr}-\text{C}-\text{R}$ 的键角约 180° 。这些都说明卡拜碳是以 sp 杂化与金属铬成键。这类化合物稳定性较差,现在仅合成了Cr、Mo、Ta、Os等金属卡拜配合物。

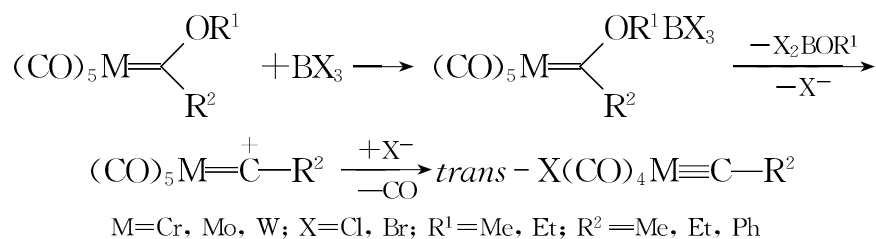


图7-11 铬卡拜配合物结构数据

7.6.1 过渡金属卡拜的制法^[56]

1. 用Fischer卡宾配合物制备

在7.3.1节中已提到Fischer卡宾配合物与路易斯酸反应生成过渡金属卡拜配合物。



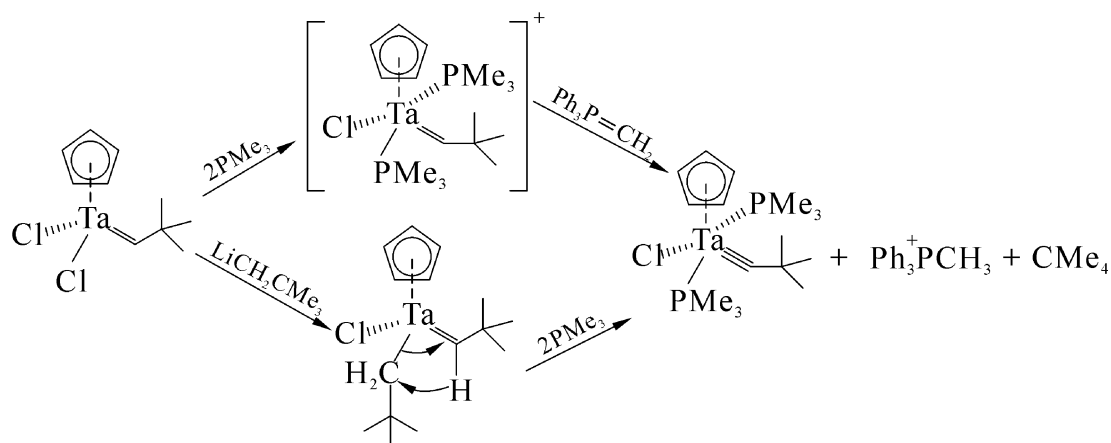
当过渡金属是低价态的并带有 CO 配体时,被称为 Fischer 卡宾配合物。

2. 用 Schrock 卡宾配合物制备

7.3.2 节中已提到 Schrock 卡宾中卡宾碳上的氢具有酸性,易受亲核试剂进攻而除去。用不同的方法处理二氯茂钽叔丁基卡宾,都可得到相同的钽金属卡拜。

(1) 用 PMe_3 脱去二氯茂钽叔丁基卡宾分子中一个氯,得到离子型卡宾配合物,然后与磷叶立德反应,攫去 α -氢得到卡拜配合物。

(2) 用叔丁基锂置换二氯茂钽叔丁基卡宾分子中一个氯,然后与两份 PMe_3 配位并消除特戊烷,得到卡拜配合物。



这类高价态的金属配合物,被称为 Schrock 卡拜。

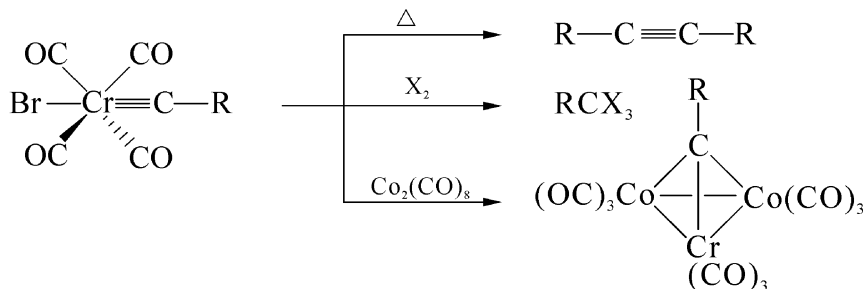
7.6.2 过渡金属卡拜配合物的化学性质^[57]

1. 分解反应

(1) 过渡金属卡拜配合物易发生热分解,卡拜偶联得到炔烃。

(2) 过渡金属卡拜配合物与卤素反应,得到多卤代烷烃。

(3) 过渡金属卡拜配合物与过渡金属羰基化合物共热得到异核原子簇合物。

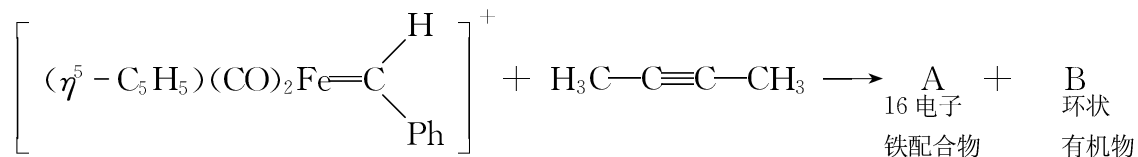


- [13] Drake C A, Reusser R E. US, 4575575. 1986.
- [14] Lin J J, DePue R T, Fong H L. US, 5098876. 1992.
- [15] Crowe W E, Goldberg D R, Zhang Z J. *Tetrahedron Lett*, 1996, 37: 2117.
- [16] Brümmer O, Rückert A, Blechert S. *Chem Eur J*, 1997, 3: 441.
- [17] Chatterjee A K, Grubbs R H. *Angew Chem Int Ed*, 2002, 41: 3171.
- [18] Morgan J P, Grubbs R H. *Org Lett*, 2000, 2: 3153.
- [19] Gessler S, Randl S, Blechert S. *Tetrahedron Lett*, 2000, 41: 9973.
- [20] Bai C X, Zhang W Z, He R. *Tetrahedron Lett*, 2005, 46: 7225.
- [21] Valenti D J, Wagener K B. *Macromolecules*, 1998, 31: 2764.
- [22] Wagener K B, Nel J G, Konzelman J, Boncella J M. *Macromolecules*, 1990, 23: 5155.
- [23] Wolfe P S, Gomez F J, Wagener K B. *Macromolecules*, 1997, 30: 714.
- [24] Novak B M, Risse W, Grubbs R H. *Advances in Polymer Synthesis*, 1992, 102: 47.
- [25] Ignacio R, Kotten G. *Tetrahedron Lett*, 1999, 40: 1401.
- [26] Demonceau A, Stumpf A W, Saive E, et al. *Macromolecules*, 1997, 30: 3127.
- [27] Scherman O A, Grubbs R H. *Synth Met*, 2001, 124: 431.
- [28] Blechert S. *Angew Chem Int Ed Engl*, 1997, 36: 2036.
- [29] Floyd L K, Grubbs R H. *J Am Chem Soc*, 1988, 110: 7807.
- [30] Scott J M, Soong H K, Zhong R C, et al. *J Am Chem Soc*, 1995, 117: 2108.
- [31] Grubbs R H, Chang S. *Tetrahedron*, 1998, 54: 4413.
- [32] Herman S O, Overkleeft, Upendra K P. *Tetrahedron Lett*. 1996, 37: 547.
- [33] Furstner A, Langemann K. *J Org Chem*, 1996, 61: 3942.
- [34] McKervey M A, Pitarch M. *Chem Commun*, 1996, 14: 1689.
- [35] Huwe C M, Velder J, Blechert S. *Angew Chem Int Ed*, 1996, 35: 2376.
- [36] Schrock R R. *J Mol Catal A: Chem*, 2004, 213: 21.
- [37] Trnka T M, Grubbs R H. *Acc Chem Res*, 2001, 34: 18.
- [38] Schwab P, Grubbs R H, Ziller J W. *J Am Chem Soc*, 1996, 118: 100.
- [39] Sanford M S, Love J A, Grubbs R H. *J Am Chem Soc*, 2001, 123: 6543.
- [40] Randl S, Gessler S, Wakamatsu H, et al. *Synlett*, 2001: 430.
- [41] Cossy J, BouzBouz S, Hoveyda A H. *J Organomet Chem*, 2001, 634: 216.
- [42] Garber S B, Kingsbury J S, Gray B L, et al. *J Am Chem Soc*, 2000, 122: 8168.
- [43] Hérisson P L, Chauvin Y. *Macromol Chem*, 1971, 141: 161.
- [44] Dias E L, Nguyen S T, Grubbs R H. *J Am Chem Soc*, 1997, 119: 3887.
- [45] Adlhart C, Hinderling C, Baumann H, et al. *J Am Chem Soc*, 2000, 122: 8204.
- [46] Spessard G O, Miessler G L. *Organometallic Chemistry*. PrenticeHall, 1996, 332 – 335.
- [47] Davies H M L, Lake D H, Bruzinski P R. *J Am Chem Soc*, 1996, 118: 6897.

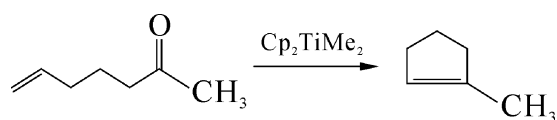
- [48] 麻生明. 金属参与的现代有机合成反应. 广州: 广东科技出版社, 2003, 172.
 [49] Febble F N, Parshall, Reddy C S. J Am Chem Soc, 1978, 100: 3611.
 [50] 雍莉, 黄吉玲, 钱延龙. 有机化学, 2000, 20: 138.
 [51] Petasis N A, Bzowej E I. J Am Chem Soc, 1990, 112: 6392.
 [52] Petasis N A, Bzowej E I. J Org Chem, 1992, 57: 1327.
 [53] Stille J R, Grubbs RH. J Am Chem Soc, 1986, 108: 855.
 [54] Dötz K H. Pure Appl Chem, 1983, 55: 1689.
 [55] Dötz K H. Angew Chem Int Ed Engl, 1975, 14: 644.
 [56] 何仁. 配位催化与金属有机化学. 北京: 化学工业出版社, 2002, 75.
 [57] Fischer E O, Schubert U. J Organomet Chem, 1975, 100: 59.

习题

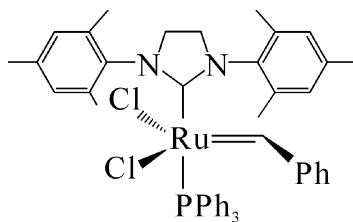
1. Fischer 铬卡宾配合物 $[(\text{CO})_5\text{Cr}=\text{C}(\text{OCH}_3)\text{CH}_3]$ 在丁基锂的作用下与环氧乙烷反应, 生成新的卡宾配合物与甲醇, 请写出该卡宾配合物的结构与反应机理。
2. 请写出合成 $[(\text{CO})_5\text{Mo}=\text{C}(\text{OCH}_3)\text{SiPh}_3]$ 的方法。
3. 18 电子的 Schrock 铁卡宾阳离子与二甲基乙炔反应, 得到一个 16 电子的铁配合物 A 和环状有机物 B, 该有机物不稳定, 在酸性条件下很容易生成环状正离子盐, 请画出 A 与 B 的结构。



4. 6-庚烯-2-酮与二茂二甲基钛反应, 生成取代的环戊烯衍产物, 试说明反应机理。



5. 请写出典型的 Schrock 卡宾配合物与酰氯反应的产物。
6. 如果已合成了下面的配合物, 请问怎样用波谱手段表征它的结构? 如果是用作交互置换催化剂, 最重要的波谱数据是什么?



7. 如何合成环十八酮?

第 8 章 茂金属配合物

1951 年 Pauson 和 Miller 分别发现了二茂铁 $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$ ^[1], 次年 Wilkinson 和 Woodward 证明了它具有夹心结构并呈现芳香性, 故又称为 Ferrocene^[2]。二茂铁的发现及其特殊的结构, 激起了化学家对茂金属配合物(metallocenes)的研究热情。

1982—1985 年间, Kaminsky 发现 $\text{Cp}_2\text{ZrCl}_2/\text{MAO}$ 体系是高活性的乙烯聚合催化剂(参阅 9.4.1 节)。为了改进催化剂性能, 大量的各种类型茂金属配合物已被合成出来, 大大丰富了茂金属化学的内容。现在, 茂金属配合物不仅用作聚烯烃催化剂, 还作为 Diels-Alder 反应、环氧化反应、形成 C—C 键等反应的催化剂及有机合成试剂。茂金属配合物化学已成为当今金属有机化学领域中研究热点之一。

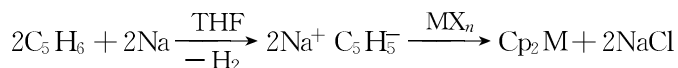
8.1 茂金属配合物的制法

8.1.1 用非过渡金属有机化合物对过渡金属盐烃化

8.1.1.1 碱金属茂化合物(参阅 4.1.4.1 节)

用环戊二烯基钠和过渡金属盐反应是最常用的制备方法。环戊二烯具有弱酸性(1-位氢的 $\text{p}K_{\text{a}}=15$), 它能与强碱如 Na、NaOH 在 THF 或其他醚类中反应形成 $\text{Na}^+\text{C}_5\text{H}_5^-$ 。但是, 商品环戊二烯是二聚体, 需解聚后使用; 金属钠也应制成钠砂才能顺利地进行反应。在溶液中 $\text{Na}^+\text{C}_5\text{H}_5^-$ 对空气是敏感的, 为保证质量, 最好在高纯惰性气体保护下实施, 反应完成后应立即加入过渡金属氯化物生成二茂金属^[3,4]。表 8-1 是用此法合成的茂金属配合物实例。

表 8-1 已合成的部分茂金属配合物



MX_n	Cp_2M 产率/%	MX_n	Cp_2M 产率/%
VCl_3	55	FeCl_2	73
VCl_4	47	RuCl_3	52
CrCl_2	82	OsCl_4	22
CrCl_3	82	CoCl_2	90
MnBr_2	70	NiCl_2	37