

金属有机化学基础

复习提纲

第1章 绪 论

1. 金属有机化学的专业期刊

Journal of Organometallic Chemistry

Organometallics

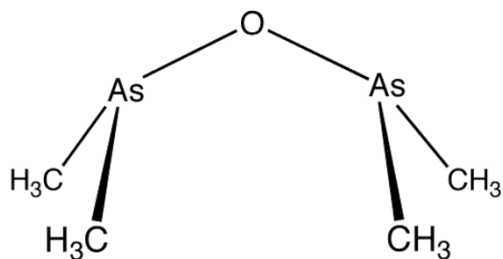
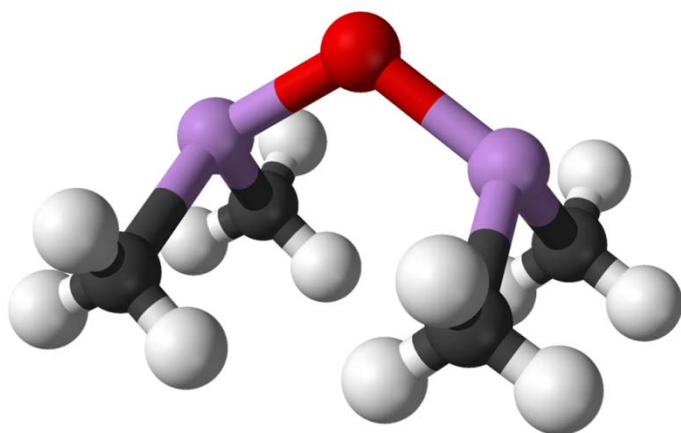
Advanced Organometallic Chemistry

Applied Organometallic Chemistry

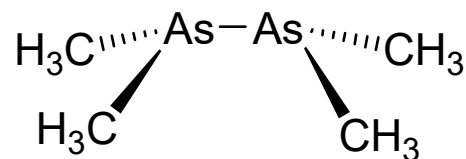
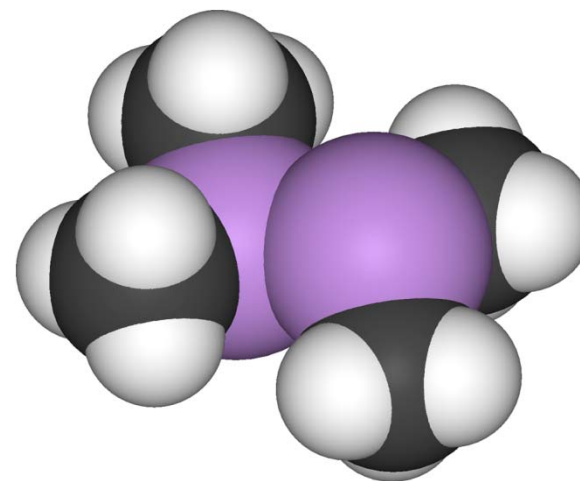
2. 金属有机化学发展史中几个里程碑事件及重要的金属有机络合物

- **1760年** 卡可砷的发现
第一个主族金属与烷基以“ σ -键”键合的化合物
- **1827年** Zeise盐的合成
第一个以“ π -键”形式键合的金属有机化合物
- **1849年** 烷基锌的发现
第一个过渡金属与烷基以“ σ -键”键合的化合物
- **1890年** L. Mond 合成 **$\text{Ni}(\text{CO})_4$**
第一个过渡金属羰基化合物
- **1951, 1952年** **二茂铁**: 一种崭新的 π -金属络合物
第一个茂金属化合物
- **1965年** **Wilkinson配合物** (催化剂) **$\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$**
高选择性加氢催化剂

Cacodyl, dicacodyl, tetramethyldiarsine, alkarsine



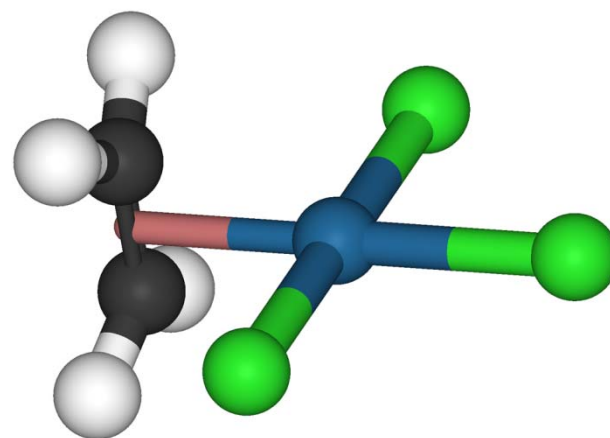
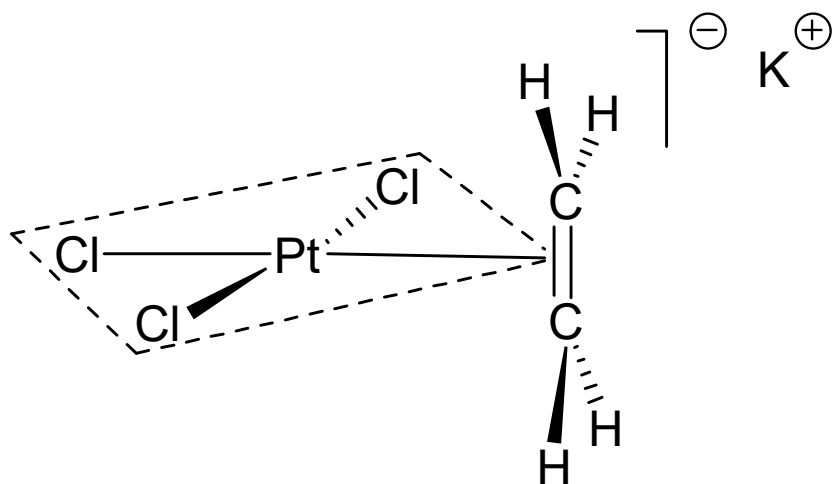
氧化二甲砷
Cacodyl oxide



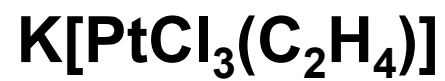
二甲砷 (卡可砷)
Cacodyl



Zeise盐的结构



阴离子部分



Zeise 盐



3. 四大配位催化工业（第13章小分子活化）

- 羰基合成工业

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**；

1968年 Monsanto公司的**甲醇羰基化反应**。

（相应催化剂结构）

- **Wacker反应**

钨催化直接氧化乙烯制乙醛，催化剂

- **烯烃聚合 Ziegler-Natta烯烃聚合催化剂**

- **SHOP工艺**

1977年 W. Keim **乙烯齐聚合成直链高碳 α -烯烃**
绿色化工的典型代表之一。

4. 定义、概念和命名

金属有机化学

金属有机化合物 判断什么样的结构属于金属有机化合物

离子型化合物（金属电负性明显小于碳）

共价型化合物（金属电负性与碳相近）

缺电子化合物（Li, Be, Mg, Al, B）

π -酸配合物（ π -酸配体（哪些典型配体）， π -反馈键）

π -配合物

5. 金属有机化合物的结构等

根据分子式写出可能的立体几何结构

金属有机化学 —— 研究金属有机化合物、类金属有机化合物的化学是金属有机化学。更进一步，研究金属-碳键的形成与变化的科学，包括瞬间形成的金属-碳键在内。

金属有机化合物 —— 金属与有机基团以金属与碳直接成键而形成的化合物。换句话说，是一类分子中至少含有一个**金属—碳键**（ σ 或 π 键）的化合物。

M-H （是）

M-C （来自**有机的碳**，是）

M-P, M-O, M-N, M-S （不是）

B-C, Si-C, As-C （是，不含金属，但被定义为金属有机化合物）

小分子活化络合物 （是）



π -酸配体， π -反馈键， π -酸配合物

定义： π -酸配体可以给出**一对 σ 电子**和中心金属形成 **σ -键**，又具有**空的 π^* -轨道**接受金属的 **$d\pi$ 电子**而形成 **π -反馈键**。以此方式与过渡金属通过 σ -配键/ π -反馈键形成的配合物，称为 π -酸配合物。

典型的 π -酸配体：**CO**，NO（氧化氮，亚硝酰），CNR（分子氮异氰）， **R_3P** （膦）， **R_3As** （胂）， **R_3Sb** （锑），吡啶，联吡啶。



π -配体、 π -配合物

定义：含碳不饱和键的配体以 π 电子与中心金属形成 σ -键，同时以空的 π^* -轨道接受金属的 $d\pi$ 电子而形成 π -反馈键；以此方式与一个金属原子或离子形成的配合物，称为 π -配合物。

碳不饱和键：链烯烃，炔烃

环烯烃（苯，环戊二烯，环庚三烯等）



烯烃是不是 π -酸配体？

从金属提供 d 电子给烯烃的 π^* -轨道这一点来说，烯烃也是 π -酸配体。



π -酸配体	π -配体
都是通过 σ 键/ π -反馈键与过渡金属相结合；金属以d电子进入配体的空 π^* -轨道	
配体给出 σ 电子与金属成 σ 键	配体提供 π -电子和金属形成 σ 键
结构上，金属原子处于直线型配体的轴上，或处于平面型配体的平面上	金属原子或离子处于配体分子的平面之外



第3章 金属有机化学理论基础

- 晶体场理论

- 分子轨道理论

群轨道的方法，环状 π 体系的多边形法

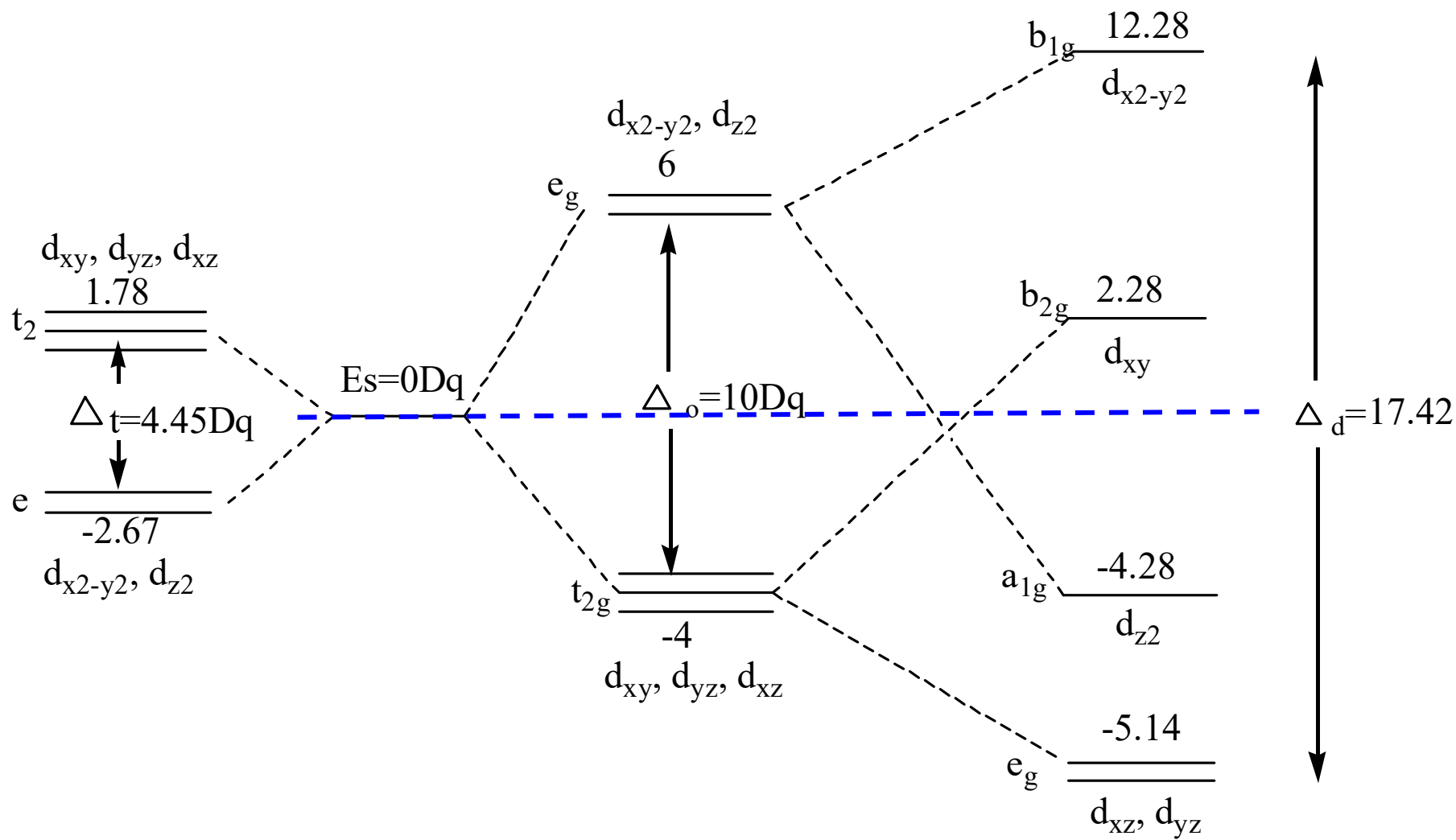
用分子轨道理论研究金属与配体作用的本质

- 杂化轨道理论

本章不作为单独考试内容

晶体场理论要点:

- 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。
- 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**。
- 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。



(a)
四面体场

(b)
八面体场

(c)
平面正方形场

这一理论，可以很好地解释配合物的结构、磁性光学性质以及反应机理等。

d-d 跃迁

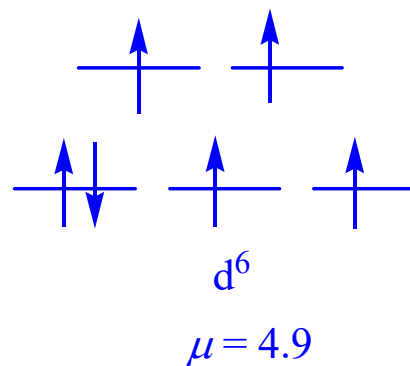
稳定性

磁性（高自旋，低自旋）

分析并估计 $[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ 与 $[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ 的磁性，是高自旋型还是低自旋型？

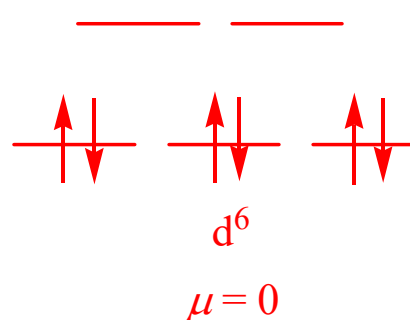
Fe单质， d^8

$[\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ d^6 , H_2O 弱场配体
八面体场



高自旋型

$[\text{Fe}(\text{CN})_6]^{4-}$ d^6 , CN^- 强场配体
八面体场



低自旋型





配体的电子要考虑吗？



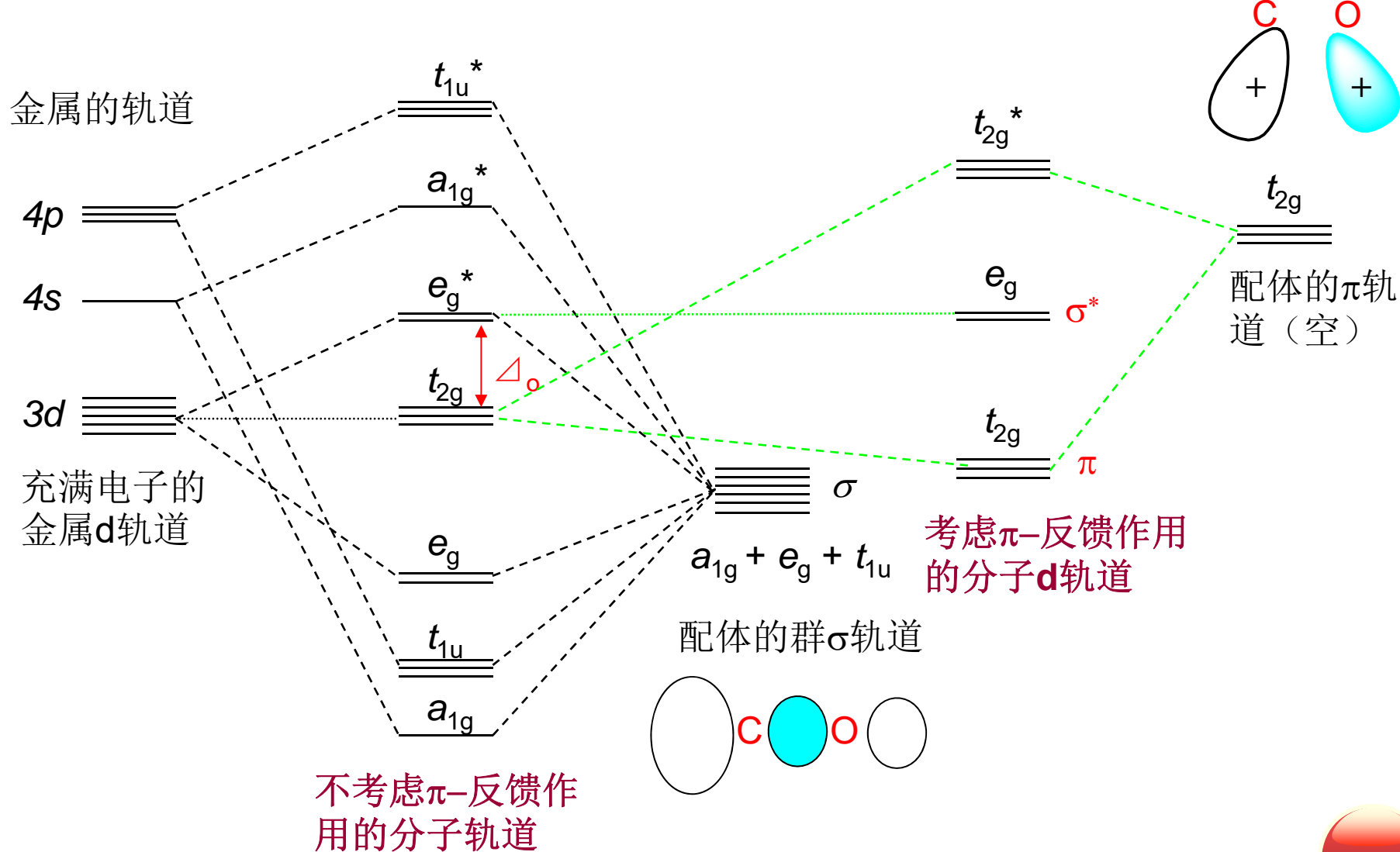
分子轨道的形成

- 能量相近的原子轨道通过线性组合形成分子轨道，轨道数目不变，轨道能级改变。
- 组成分子轨道时，能量低于原子轨道的称为**成键轨道**，高于原子轨道的称为**反键轨道**，等于原子轨道的称为**非键轨道**。

由两个原子轨道有效地组合成分子轨道，必须满足：

- 能量高低相近
 - 轨道最大重叠
 - 对称性匹配
- }  决定组合的效率问题
-  首要条件，决定原子轨道能否组合成成键轨道

CO作为配体时，金属络合物分子轨道示意



杂化轨道理论

- 原子在化合成分子的过程中，根据原子的成键要求，在周围原子的影响下，将原有的原子轨道进一步线性组合成新的原子轨道，杂化后的轨道称为杂化轨道。

sp	直线型杂化 (s, p_z)
sp^2	三角形杂化 (s, p_x, p_y)
sp^3	四面体杂化 (s, p_x, p_y, p_z)
d^3s	四面体杂化 ($s, d_{xy}, d_{xz}, d_{yz}$)
d^2sp^3	八面体杂化 ($s, p_x, p_y, p_z, d_{z^2}, d_{x^2-y^2}$)
dsp^2	平面正方形杂化 ($s, p_x, p_y, d_{x^2-y^2}$)
dsp^3	三角双锥杂化 ($s, p_x, p_y, p_z, d_{z^2}$)
dsp^3	正方锥杂化 ($s, p_x, p_y, p_z, d_{x^2-y^2}$)



第4章 过渡金属有机化学基础

■ 18电子规则及EAN规则

1. 定义

2. 氧化态

3. 配位数和几何构型

4. 配体的种类及电子数

中性配体的情况 (L , X 表示法, 及电子数)

考虑电荷的情况

5. 怎样计算外层价电子数

共价模型算法

离子模型算法

- **EAN规则**-----金属原子的外围总电子数称为金属的有效原子序数 (**effective atomic number**), 简称**EAN**; 稳定的过渡金属有机化合物的外围总电子数与下一个惰性气体相同, 即为**EAN**规则。
- **18电子规则**-----对于**稳定的单核反磁性过渡金属有机化合物**, 其金属的**d**电子数与配体配键电子数总和等于**18**。



- 中心金属的氧化态-----在金属有机化合物M-L中，配体L以满壳层离开时，金属所保留的正电荷数，即为中心金属在该金属化合物中的氧化态。
- 配位数-----金属中被占用的配位点的数目。一个L型或X型配体占一个配位数，L₂占两个，L₃或X₃占三个。配位数等于L型配体数加X型配体数。

两配位

直线型

三配位

平面三角形

四配位

四面体（大部分络合物）

平面四边形（Co¹⁺，Rh¹⁺，Ir¹⁺，Pd²⁺，Ni²⁺，Pt²⁺等， $d^8 + 8e = 16e$ ）

五配位

三角双锥

六配位

正八面体

七配位

五角双锥



阳离子 **2e⁻** 给电子体:

NO⁺ (亚硝酰基, 线性结构)

中性 **2e⁻** 给电子体:

PR₃ (膦配体), **CO** (羰基), **R₂C=CR₂** (烯烃), **RC≡CR** (炔烃, 也能提供**4e⁻**), **N≡CR** (腈)

阴离子 **2e⁻** 给电子体:

Cl⁻ (氯), **Br⁻** (溴), **I⁻** (碘), **CH₃⁻** (甲基), **CR₃⁻** (烷基), **Ph⁻** (苯基), **H⁻** (氢), **NO⁻** (弯曲结构)

以下各基团如果需要也能提供**4e⁻**: **OR⁻** (烷氧基), **SR⁻** (硫氧基), **NR₂⁻** (胺基), **PR₂⁻** (膦基)

阴离子 **4e⁻** 给电子体:

C₃H₅⁻ (烯丙基), **O²⁻** (氧化物), **S²⁻** (硫化物), **NR₂²⁻** (亚胺), **CR₂²⁻** (烷叉)

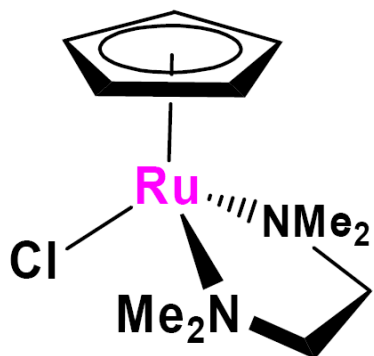
以及上一类的: **OR⁻**, **SR⁻**, **NR₂⁻** (胺基), **PR₂⁻**

阴离子 **6e⁻** 给电子体:

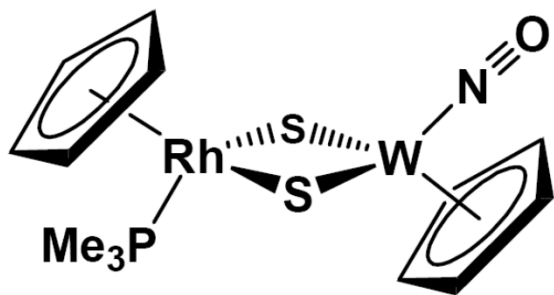
Cp⁻ (环戊二烯基), **N³⁻** (氮化物), **CR₃³⁻** (烷川)

具有可变电子数的基团, 一开始以较少的电子数计算, 计算完毕后复查使用高给电子数时能否使金属中心达到**16e⁻**或**18e⁻**, 如果可以则采用高给电子数。



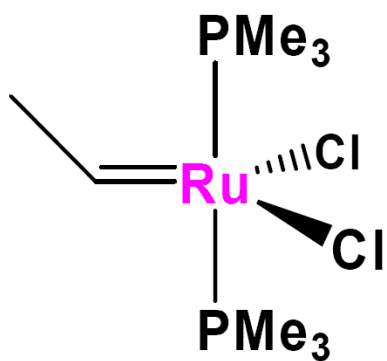


Ru(+2)	d6
Cp ⁻	6e ⁻
2 NR ₃	4e ⁻
Cl ⁻	2e ⁻
<hr/>	
Total	18e ⁻

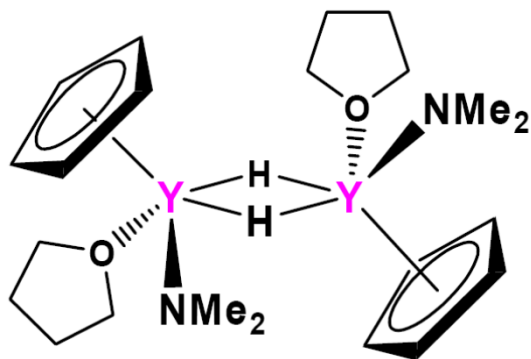
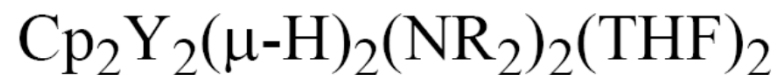


Rh(+3)	d ⁶
PR ₃	2e ⁻
Cp ⁻	6e ⁻
2μ-S ²⁻	4e ⁻
<hr/>	
Total:	18e ⁻

W(+2) (+4)	d ⁴	d²
NO [±]	2e ⁻	2e⁻
Cp ⁻	6e ⁻	6e⁻
2μ-S ²⁻	4e ⁻	4e⁻
<hr/>		
Total:	16e ⁻	14e⁻



Ru(+4)	d4
=CHR ²⁻	4e-
2 PR ₃	4e-
2 Cl ⁻	4e-
<hr/>	
Total	16e-



Y(+3)	d0
Cp ⁻	6e-
2 μ-H ⁻	2e-
THF	2e-
NMe ₂ ⁻	4e-
<hr/>	
Total	14e-

第5章 非过渡金属有机化合物

1. 概念

转金属化反应

金属交换反应

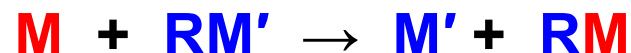
金属化反应

金属氢化反应 硼氢化 铝氢化（反马氏规则）

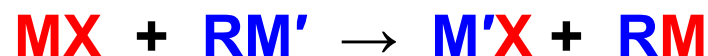
二电子三中心键 B_2H_6 , $\text{Al}_2(\text{CH}_3)_6$

二电子四中心键 $(\text{CH}_3\text{Li})_4$

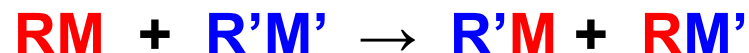
转金属化反应——由一种金属有机化合物制备另一种金属有机化合物的方法。



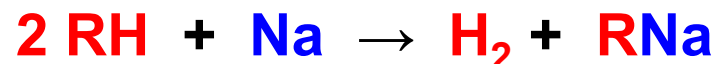
亲核置换反应——用一个非过渡金属有机化合物对另一个金属卤化物（包括过渡金属和非过渡金属）烃基化。也称为**转金属化反应**。



金属交换反应——由两种金属有机化合物互换制备金属有机化合物的方法。



金属化反应——是含活泼**C—H**键的有机化合物与金属或金属有机化合物发生金属-氢交换的反应。



在 B_2H_6 中，每个B原子和桥H原子各提供1个电子，这样4个电子形成2组B-H-B键，一对电子用3个原子，这样的键称为二电子三中心键。



2. 非过渡金属有机化合物的通用制法

金属与卤代烃反应 (oxidative addition)

- 格氏试剂，锂试剂，烷基锌

转金属化反应 (transmetalation)

- 非过渡金属有机化合物对金属烃基化

亲核置换反应 (methathesis, 金属有机化合物对金属卤化物烃基化)

- 烃基化能力 $\text{Li} > \text{Mg} > \text{Al}$ ，烷基铝的烷基化能力弱，使用
敷酸剂束缚 AlX_3

金属交换反应 (两种金属有机化合物互换)

- 主要利用汞有机化合物制备其它金属有机化合物
(汞以液态的形式从产物中分离出来，有利于反应进行)

金属-卤交换反应

- 金属有机化合物和卤代芳烃的反应

金属化反应

- 含活泼氢的化合物与金属或金属有机化合物的反应

金属氢化物对不饱和烃的加成（**M-H**）

- 顺式，反马氏规则（金属加到取代基少的一端）

金属-碳键对不饱和烃的加成

- 锂试剂，格氏试剂：顺式，反马氏规则

3. 非过渡金属有机化合物的化学反应

1) 非过渡金属有机化合物对极性不饱和化合物的加成

- 对羰基的加成
 - 对 α,β -不饱和羰基化合物
 - 对 CO_2 的加成
- } 格氏试剂和锂试剂反应性的区别

2) 金属-碳键与不饱和烃的反应

- 锂有机化合物催化烯烃的阴离子聚合
- 铝有机化合物催化烯烃齐聚

3) 铝氢化合物作为还原剂

- $i\text{Bu}_2\text{AlH}$ 的还原作用（负氢离子的亲核进攻）

第6章 过渡金属有机化合物的 基元反应

- 配体置换反应
- 氧化加成和还原消除
- 插入和脱出（反插入）反应
- 过渡金属有机化合物配体上的反应

1. 配体置换反应

1) 定义

2) 解离和缔合（络合）

- 配位饱和的配合物需要先发生配体的解离，才能再次缔合一个新的配体（注意计算外层价电子数）

配位数的易变性：Allyl, Ind（注意Cp与Ind的不同）；
双齿配体难解离；L型配体易解离；对于X配体，溶剂效应，极性溶剂有利

3) 平面四边形配合物的反位效应、反位影响

常见配体“反位效应”的强弱次序： H_2O , OH^- , NH_3 ,
 $\text{Py} < \text{Cl}^-$, $\text{Br}^- < \text{SCN}^-$, I^- , NO_2^- , $\text{C}_6\text{H}_5^- < \text{CH}_3^-$, $\text{SC}(\text{NH}_2)^- <$
 H^- , $\text{PR}_3 < \text{C}_2\text{H}_4$, CN^- , CO 。

能否有效地与金属形成 π -反馈键，使得金属与该配体的键强更大。

配体置换反应

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。



平面四边形结构过渡金属有机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**”，是一个热力学概念。

它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。



2. 氧化加成与还原消除

1) 定义

2) Vaska络合物

- 分子式: $\text{IrCl}(\text{CO})(\text{Ph}_3\text{P})_2$ 结构: 平面四边形
- 对非极性键（顺式），极性键（反式）的氧化加成

非极性键

H-H , H-SiMe_3 , Ar-Br , C(O)-H

三中心过渡态

极性键

R-Br , H-Cl

$\text{S}_{\text{N}}2$, $\text{S}_{\text{N}}1$, 自由基机理

3) 还原消除反应的特点

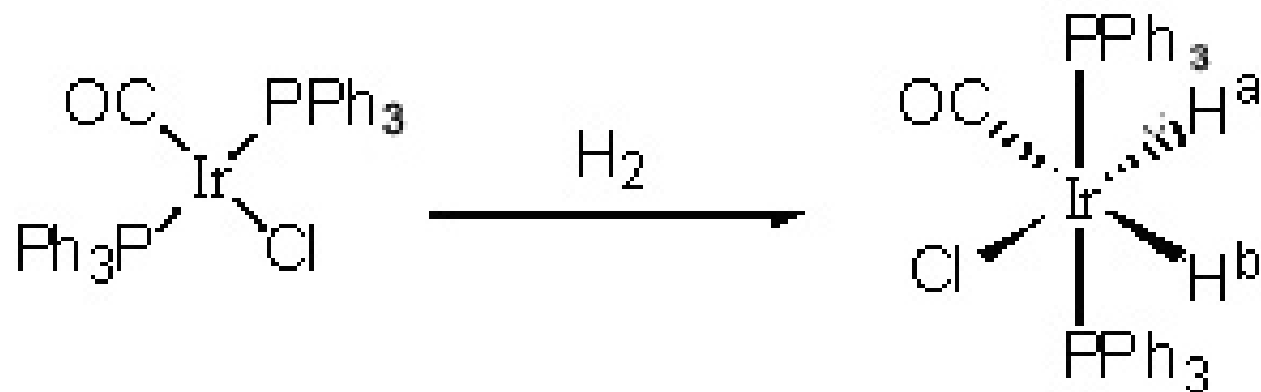
- 三中心过渡态
- 顺式消除，构型保持

待消除的两个基团必须处于顺位（可以发生其他配体解离、形成顺式构型后再消除）

氧化加成与还原消除

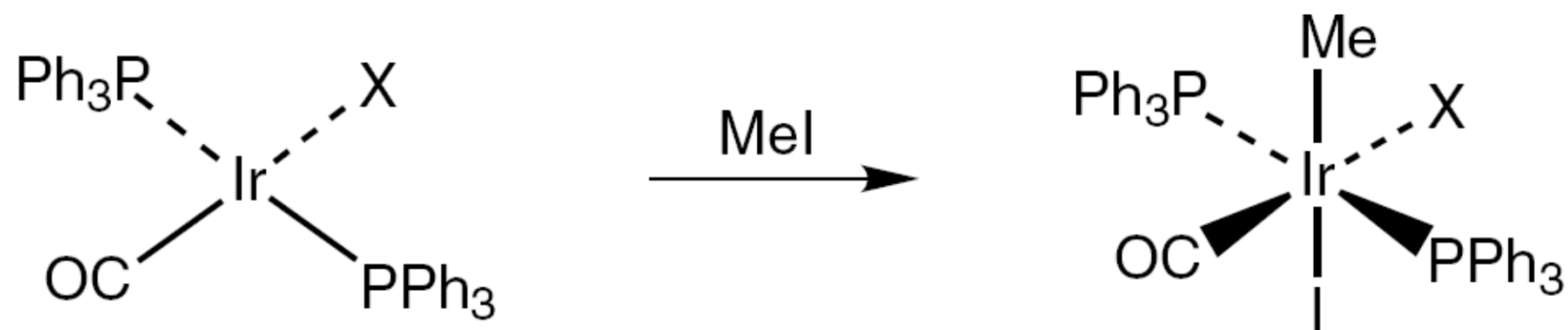
中性分子加成到配位不饱和的**低价（至少 d^2 ）**过渡金属有机配合物上，使过渡金属的氧化态和配位数均升高的反应称氧化加成反应。氧化加成反应的逆反应称为还原消除反应。





$\text{Ir}^{+1} \text{d}^8, \text{dsp}^2$ 正方形

$\text{Ir}^{+3} \text{d}^6, \text{d}^2\text{sp}^3$ 八面体
 H^a, H^b 不等性, 顺式加成



卤代烃为反式加成



3. 插入反应与脱出反应

1) 定义

2) 类型

- 1,1-插入 CO, 卡宾
- 1,2-插入 烯烃, 炔烃

3) CO插入机理

- 烷基迁移 (CO插入, 羰基碳带正电, 分子内亲核进攻)

4) 烯烃插入机理

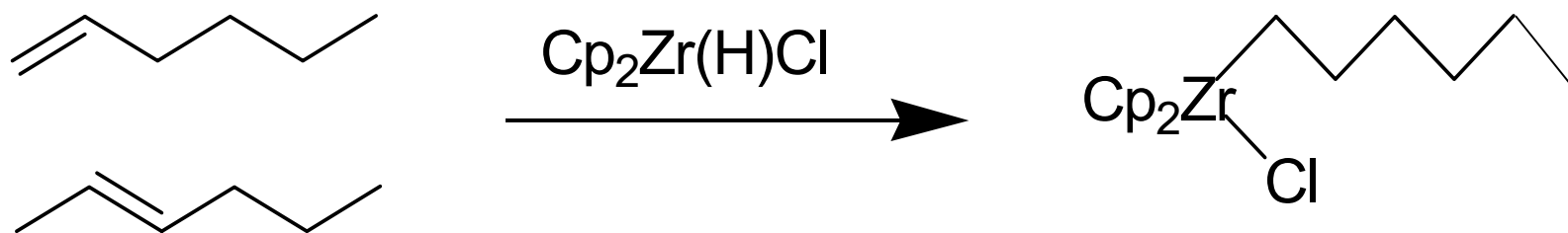
- 四员环状过渡态; 顺式;
- 马氏或反马规则; Schwartz试剂: $\text{Cp}_2\text{Zr(H)Cl}$ (反马式)
- 逆反应: $\beta\text{-H}$ 消除 (顺式空配位, 构型允许)

插入反应与脱出反应

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**M-C**、**M-X**或**M-H**键的反应称插入反应，逆反应称脱出(反插入)反应。



Schwartz试剂



4. 配体上的反应

1) 苯环与金属配位

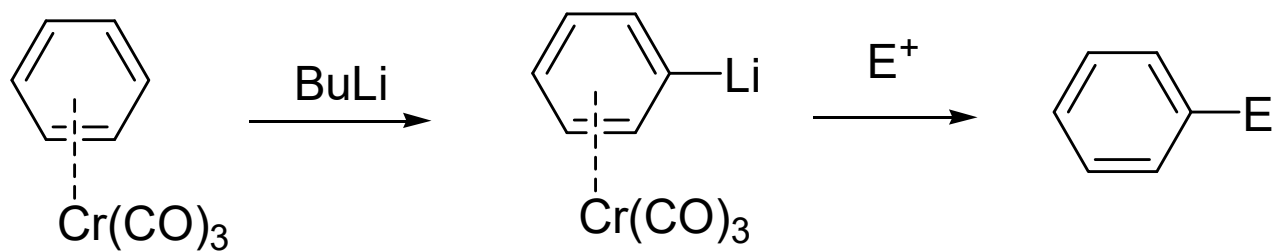
- 酸性增加
- α -氢更易金属化
- 可发生亲核置换反应

2) 烯烃与金属配位

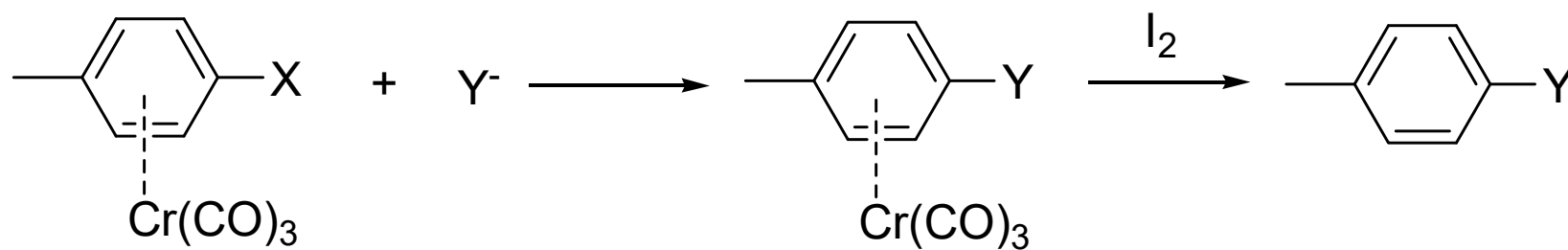
- 可被亲核进攻
- 烯烃反位，立体专一

3) **CO**与金属配位

- 羰基碳电子云密度降低，可接受亲核进攻



$\text{E}^+ = \text{CO}_2, \text{RX}, \text{R}_2\text{CO}, \text{RCHO}, \text{CH}_3\text{OSO}_2\text{F}$ etc



$\text{X} = \text{F}, \text{Cl}; \text{Y} = \text{CH}(\text{CO}_2\text{Me})_2; \text{CMe}_2\text{CN}; \text{R}_2\text{N}$



第7章 过渡金属羰基配合物及原子簇合物

1. 羰基与金属成键方式 (σ -给予、 π -反馈)

1) 端基

2) 桥基

3) 半桥基

4) σ -/ π -桥基

5) 影响CO红外伸缩振动频率的因素

主要考虑金属上能用于形成 π -反馈键的电子云密度;

形成的 π -反馈键越强, $\text{C}\equiv\text{O}$ 的红外伸缩振动频率越低、 $\text{C}\equiv\text{O}$ 键的强度越低、键长越长, 同时 $\text{M}-\text{C}$ 键进一步增强, $\text{M}-\text{C}$ 键变短。

2. 羰基配合物的合成方法

1) 直接羰基化法

- Ni(CO)_4
 - Fe(CO)_5
- MOCVD, 制高纯Ni, Fe金属

2) 还原羰基化法

- 除Ni, Fe外
- 加还原剂 H_2 、CO、活泼金属、烷基金属

3) 利用单核羰基配合物合成羰基簇合物

- 光照、加热
- 还原偶联
- 缩合法——制备异核簇合物

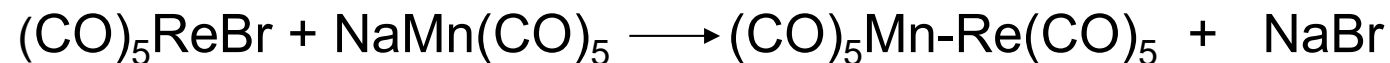
光照、加热法



还原偶联法



缩合法



3. 羰基配合物的反应

1) 羰基置换反应

2) 还原反应

- 制备金属羰基阴离子：偶电子数的金属得双阴离子；奇电子金属得单阴离子。

3) 氧化反应

- 双核羰基配合物与卤素反应

4) 羰基上的反应

- 羰基碳接受亲核进攻，制备Fischer卡宾

第8章 过渡金属磷配合物

1. 磷配体与金属的成键

1) σ -给予 2) π -反馈

2. 磷配体给电子能力的量度

1) σ -给电子能力

烷基磷 > 芳基磷 > 烷氧基磷 > 卤化磷

$\text{PMe}_3 > \text{PPh}_3 > \text{P(OMe)}_3 > \text{PF}_3$

2) 接受 π -反馈能力

烷基磷 (PMe_3) < 芳基磷 (PPh_3) < 烷氧基磷 (P(OMe)_3) < 卤化磷 (PF_3)

3. 膦配体立体位阻的量度

1) 锥角 2) 支链烷基位阻大于直链烷基

4. 常见的膦配体

dppm, dppe, dppp, dppf,
dmpe, dmpp,
binap

第9章 过渡金属烷基化物、氢化物以及其他X型配体的配合物

1. 过渡金属氢配合物的酸性

- 金属片段容纳电子能力越强，金属氢配合物酸性越强

2. 过渡金属氢配合物的合成方法

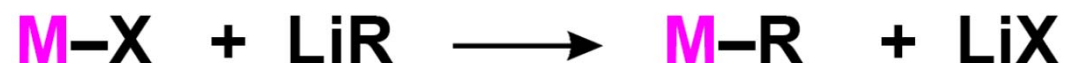
- 分子氢 H_2 对配位不饱和金属化合物的氧化加成
- 含活泼氢化合物（ HSiR_3 ， HX ）对金属化合物的氧化加成

3. 过渡金属烷基、芳基化物的稳定性

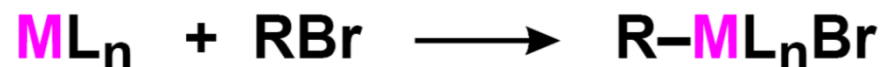
- 是否具有 $\beta\text{-H}$ 消除的条件
- 其它（六配位构型， π 基配体等）

4. 金属烷基、芳基化合物的合成方法

1) 转金属化反应（亲核置换反应）



2) 氧化加成反应



3) 羰基阴离子的反应



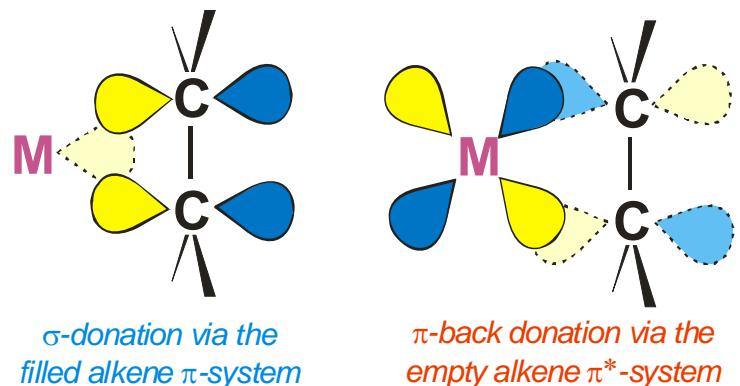
4) 对M-H键的插入反应

5) 酰基金属化合物的羰基脱出反应

第10章 单或多烯烃、炔烃 π -络合物

1. 烯烃与金属成 π -键

1) π -给予 2) π -反馈



2. 烯烃与金属成 π -键的稳定性

影响烯烃与金属成键的因素，会判断M-烯烃成键的强弱。

3. 炔烃与金属成 π -键

4. 金属烯炔、炔炔 π -配合物的合成

- 1) 利用缔合或取代反应
- 2) 利用金属蒸气的方法
- 3) 金属交换反应
奇数电子的烯炔
- 4) 氧化加成反应
- 5) 亲核、亲电加成反应

5. 金属烯烃、炔烃 π -配合物的反应性

1) 配体置换反应

2) 对配位烯烃的亲核进攻

- 立体选择性, 区域选择性
- 配位芳烯烃的亲核反应

3) 烯烃C-H的酸性:

4) 氧化偶联反应

第11章 茂金属配合物

1. 茂金属配合物

主要类型、成键方式、提供电子数

金属-茂配体成键强弱的判断

2. 茂金属配合物的合成方法

1) 利用环戊二烯配体的活泼氢的反应

与金属、碱（锂试剂）、卤化物（加敷酸剂）

2) 利用环戊二烯基阴离子的反应

3) 茂金属配合物的进一步反应 二茂铁的反应

4) 茂Ti、Zr、Hf配合物的合成

第12章 过渡金属卡宾和卡拜配合物及催化应用

1. 过渡金属卡宾配合物的类型、结构特点

1) 类型

Fischer卡宾

Schrock卡宾

单线态卡宾

三线态卡宾

} 离子模型法：二价
阴离子，4e-给体

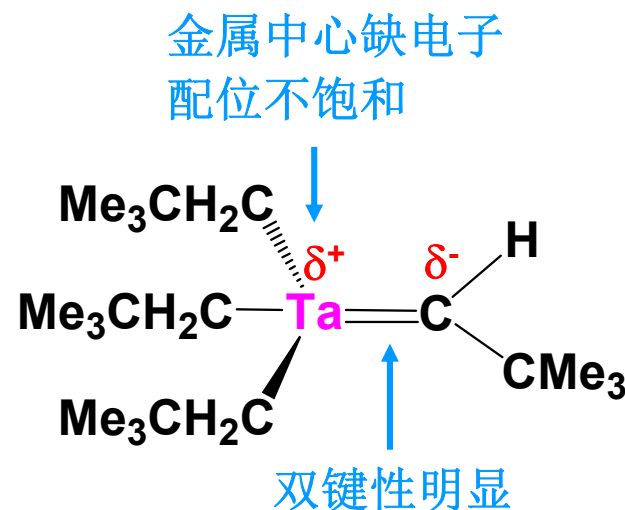
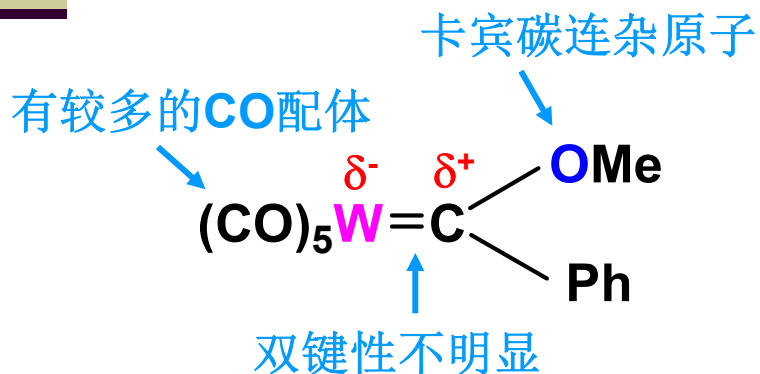
判断**Fischer**、**Schrock**卡宾的方法：中性卡宾模型

$d^6, 18e$

$d^2, < 18e$

2) 结构特点

Fischer卡宾



2. 卡宾的合成方法

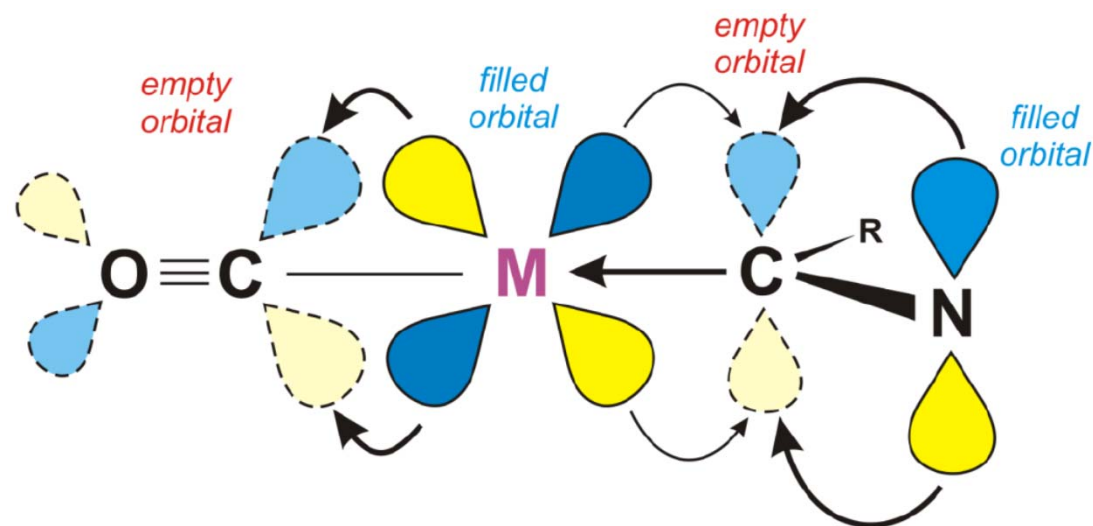
- 1) Fischer卡宾的合成方法
- 2) Schrock卡宾的合成方法
- 3) 卡宾前体的配体置换法
- 4) 过渡金属卡宾转化法（金属交换反应）

3. 卡宾的性质

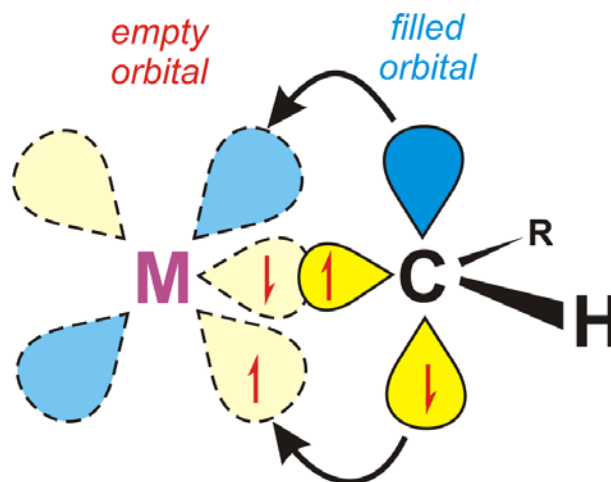
Fischer卡宾和Schrock卡宾反应性的区别

4. 卡拜的合成方法

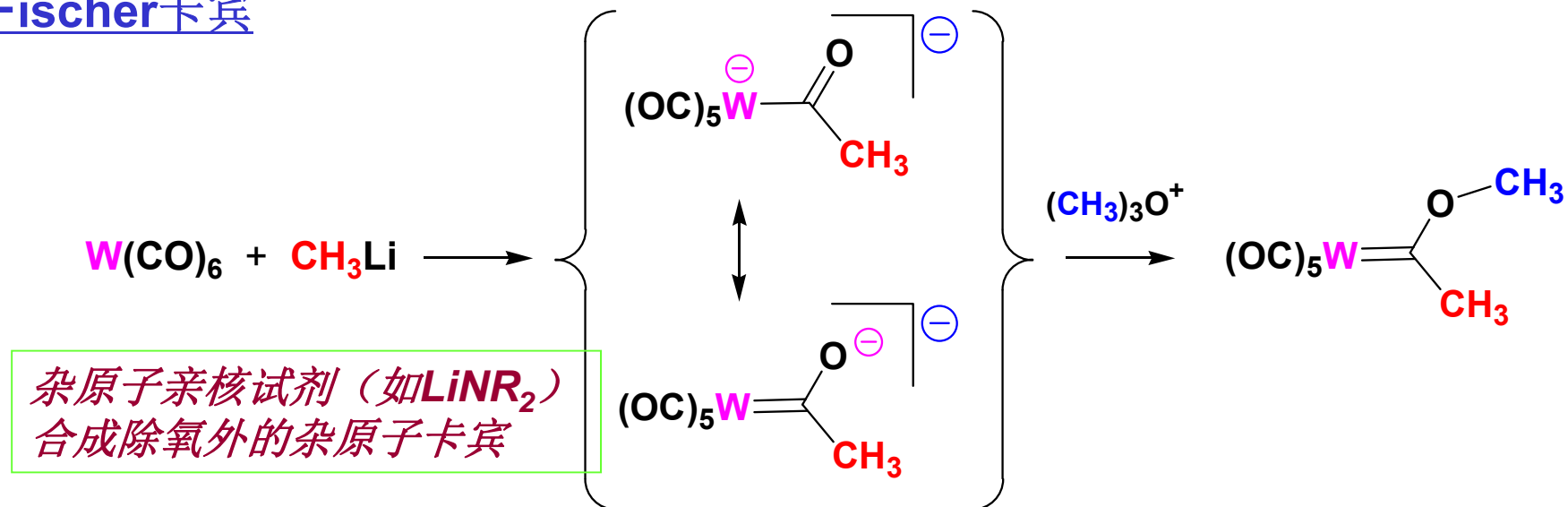
Fischer卡宾
单线态卡宾



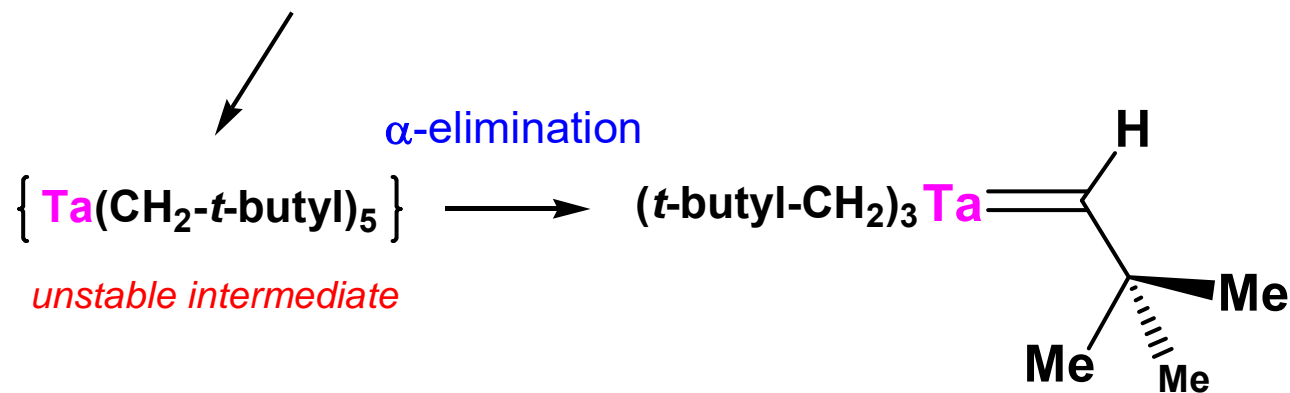
Schrock卡宾
叁线态卡宾



Fischer卡宾



Schrock卡宾

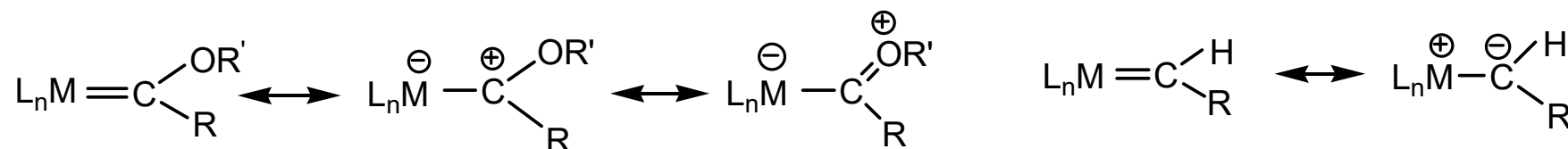


+ neopentane

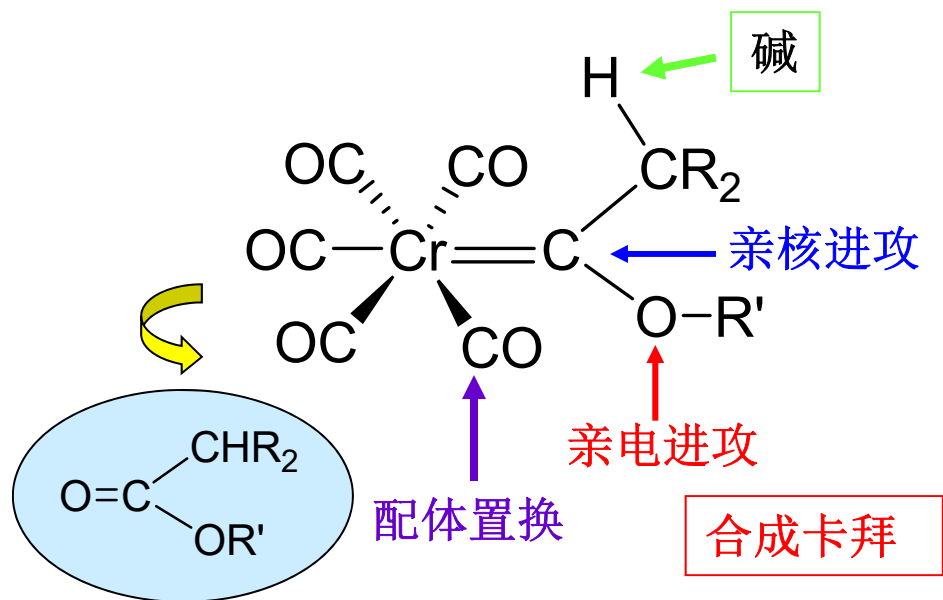


Fischer卡宾和Schrock卡宾 结构和反应性的对比:

Fischer Carbenes	Schrock Alkylidenes
卡宾碳易受亲核进攻 (卡宾碳缺电子)	亚烷基碳易受亲电进攻 (亚烷基碳富电子)
金属中心易受亲电进攻 (金属中心有多的电子, 常为 d^6 18 e^- 体系)	金属中心易受亲核进攻 (金属中心通常是缺电子的, 通常是 d^2 或 d^0 , 外层电子数为16或14 e^-)
卡宾碳由相邻的杂原子的 π -键作用而获得稳定 (如 NR_2 , SR , OR , 或 Ph 等基团)	与亚烷基碳相邻杂原子的 π -键作用反而使其不稳定。倾向于与 H 或简单烷基相连
中、后过渡金属具有 d^6 易形成 Fischer卡宾 (卡宾部分是中性 $2e^-$ 给体) Fe , Mn , Cr , W	前过渡金属 d^0 , d^2 易形成 Schrock卡宾 (亚烷基是二价阴离子 $4e^-$ 给体) Ti , Ta , Nb , Ru

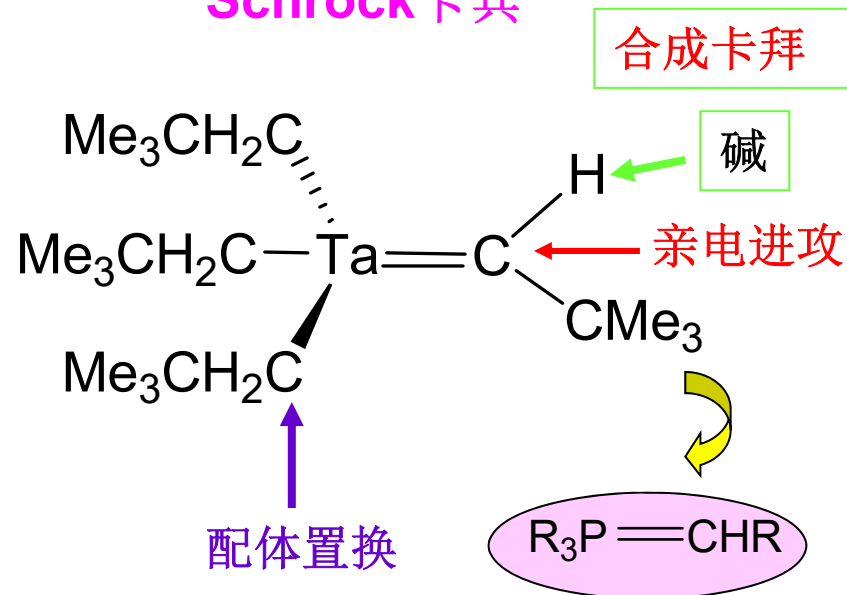


Fischer卡宾



- 1) 卡宾碳具有电正性，易受亲核进攻；
- 2) 卡宾碳的 α -氢有酸性，与碱反应；
- 3) 亲电试剂可以进攻卡宾碳相邻杂原子
- 4) 羰基配体可发生配体置换；

Schrock卡宾



- 1) 卡宾碳具有电负性，易受亲电进攻；
- 2) 卡宾碳氢有酸性，与碱反应；
- 3) 烷基配体可发生配体置换；

5. 应用

1) **Schrock**卡宾的应用

烯烃的交互置换（移位，易位，复分解）反应

A) 定义

B) 类型（**CM**, **RCM**, **ROMP**）

C) 机理

D) 催化剂的类型 **Schrock**, **Grubbs** 第一代, 第二代

Tebbe试剂, **Petasis**试剂

组成, 反应

第13章 过渡金属有机配合物

对小分子的活化

1. 氢分子的活化及催化加氢

- **Wilkinson**催化剂
- 催化烯烃加氢机理 催化循环、基元反应
- 选择性、活性
炔烃优先；取代基越少的烯烃优先；

2. 分子氧的催化活化及选择性氧化

- **Wacker**法 乙烯氧化制乙醛
- 催化剂组成 $\text{PdCl}_2/\text{CuCl}_2$
- 催化循环机理

3. CO的催化活化及羰基合成

1) 氢甲酰化反应

- 定义 ($\text{H}_2 + \text{CO}$) 烯烃制多一个碳的醛
- 催化剂发展阶段



使用水溶性膦配体



活性物种



- 催化循环机理

催化循环、基元反应

2) Reppe反应

- 定义 乙炔, CO , H_2O (醇) 生成丙烯酸 (酯)
- 催化剂 $\text{Ni}(\text{CO})_4$

3) 甲醇羰化反应

- 定义
- 催化剂组成 $[\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}]_2 / \text{CH}_3\text{I}$
- 催化循环机理

4. 烯烃的催化活化及应用

1) 烯烃聚合

- **Ziegler-Natta**催化体系

组成

- 茂金属催化剂 / **MAO**助催化剂

催化活性物种的形成，即链引发机理

链增长机理

链终止机理

- 茂金属催化剂的结构与聚烯烃立体结构之间的联系

等规，间规，半等规，无规等

2) 烯烃齐聚

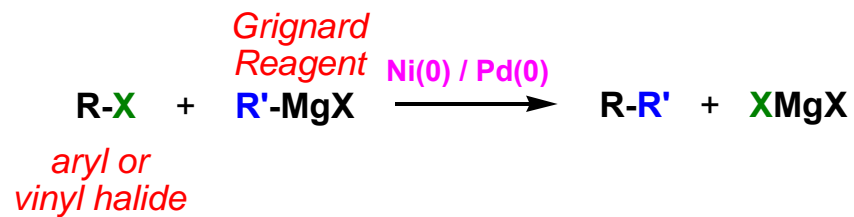
SHOP乙烯齐聚的机理、完整工艺

第14章 过渡金属有机配合物 催化的交叉偶联反应

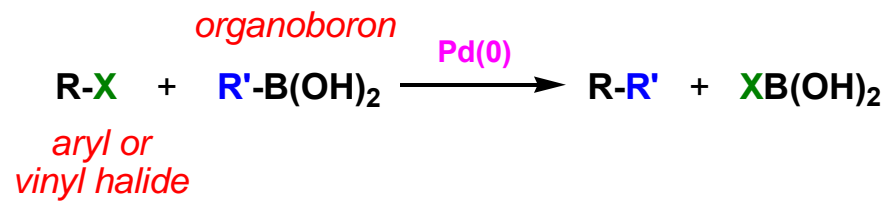
1. 定义、类型

- **Kumada**反应
- **Suzuki**反应
- **Heck**反应

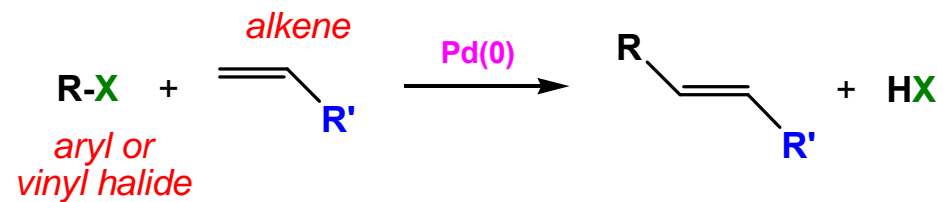
Kumada偶联反应:



Suzuki偶联反应:



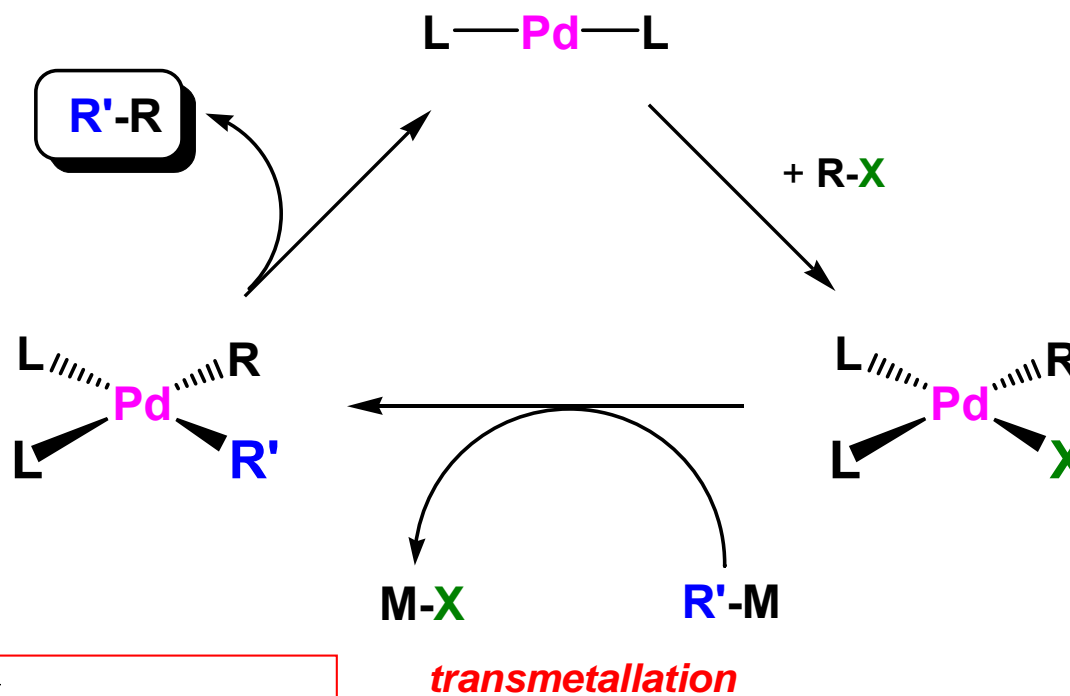
Heck偶联反应:



2. 催化循环机理

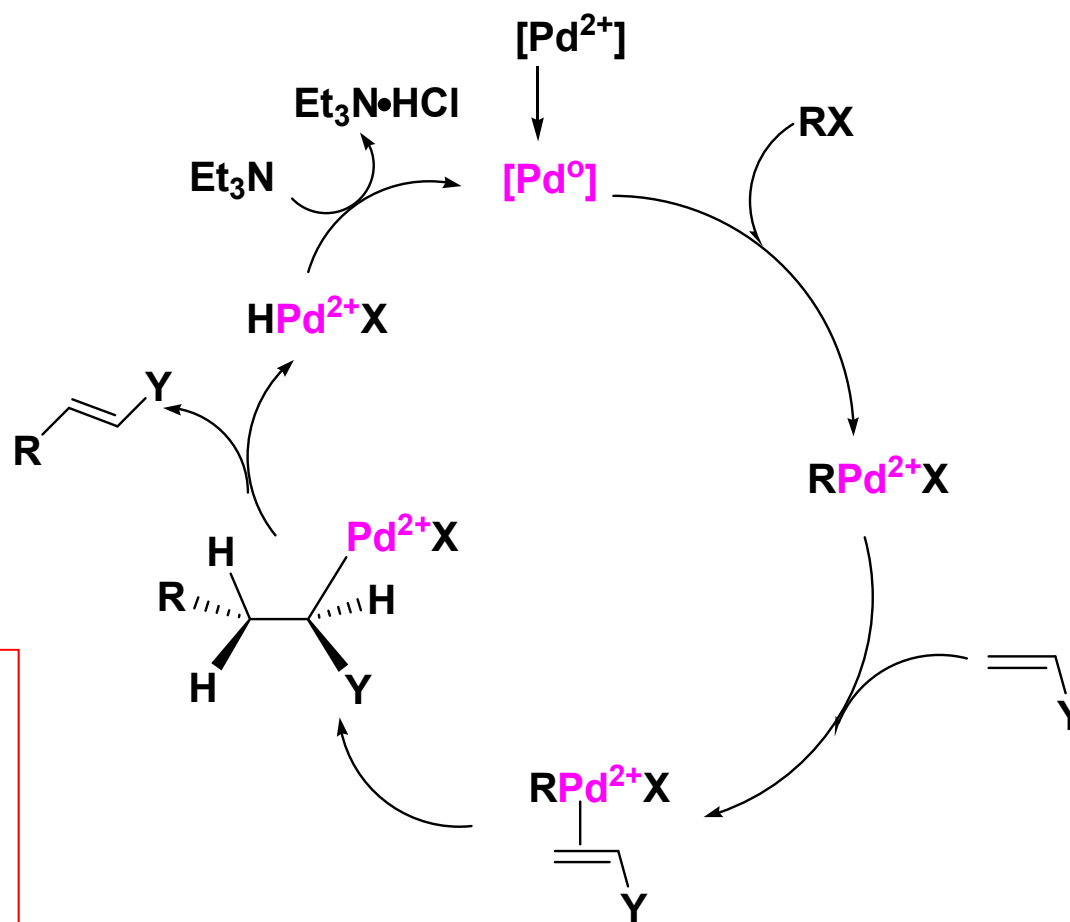
➤ Kumada反应

➤ Suzuki反应



基元反应：氧化加成
转金属化（亲核置换）
还原消除

➤ Heck反应



基元反应：氧化加成
迁移插入
β-H消除
还原消除

3. 共同点、不同点

Pd(0), Ni(0)为催化剂

- **Kumada**反应 官能团兼容性一般，具一定立体选择性
- **Suzuki**反应 加碱，温和，立体选择性好、官能团兼容性好，无毒
- **Heck**反应 需要加入等当量的碱、强极性溶剂

考试题型：

1. 判断金属有机化合物（**5分**）
2. 名词解释（**10分**）
3. 根据分子式写出金属化合物的立体结构式，并计算价电子数（**18分**）
4. 对比题，解释题（**16分**）
5. 判断基元反应（**16分**）
6. 合成题（填空形式）（**15分**）
7. 反应机理（**8分**）
8. 催化循环机理、基元反应（**12分**）