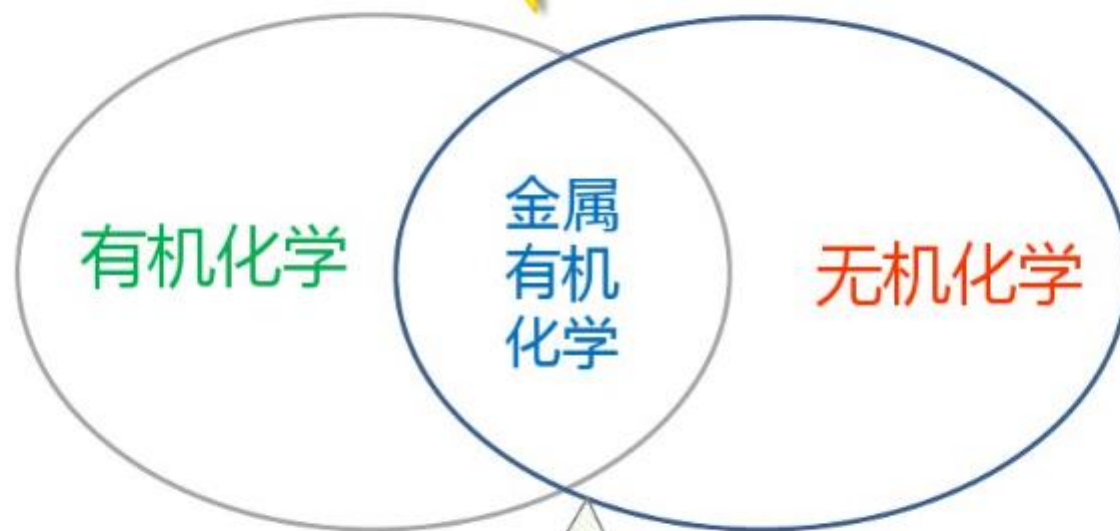


# 有机金属化学绪论和基本概念

# 1. 有机金属化学绪论

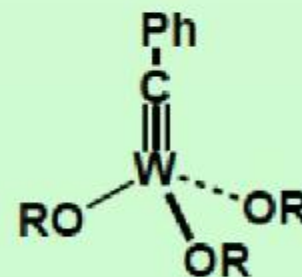
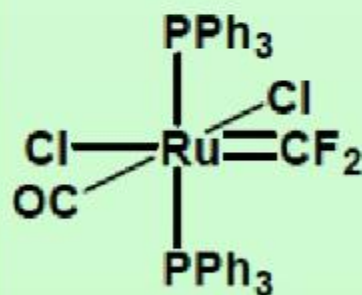
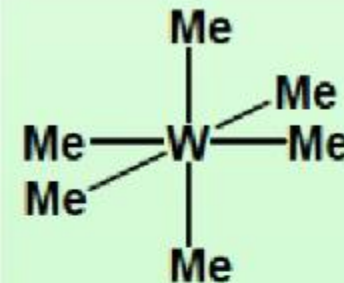
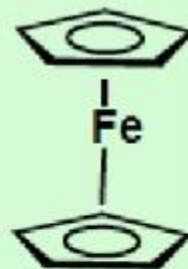
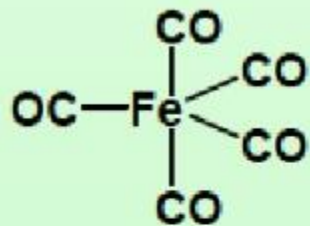
金属有机化学是有机化学与无机化学之间的交叉学科:富有创造性



研究“碳—金属”、“氢—金属”键形成、断裂与转化的规律

# 常见的有机金属络合物

$t\text{BuLi}$ ,  $\text{MeLi}$ ,  $\text{PhMgBr}$  ...

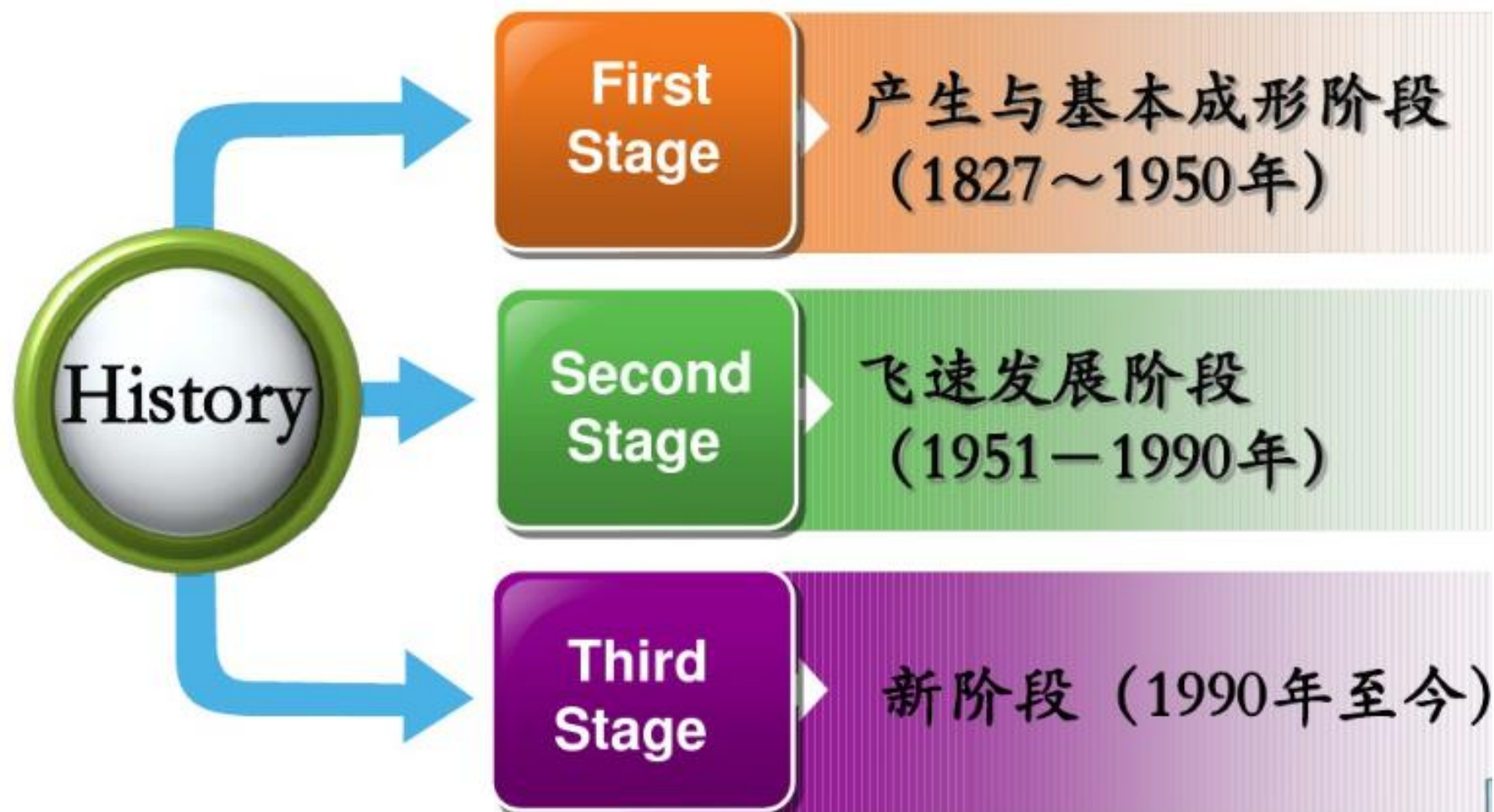


$\text{Ti}(\text{OMe})_4$ ,  $[\text{Co}(\text{NH}_3)_6]^{3+}$  ...

# 有机金属化学与诺贝尔化学奖

- ◆ 1912年 V. Grignard
- ◆ 1963年 Ziegler和Natta
- ◆ 1973年 E. O. Fisher和G. Wilkinson
- ◆ 1976年 W. N. Lipscomb
- ◆ 1979年 H. C. Brown 和 G. Wittig
- ◆ 2001年 W.S. Knowles, R. Noyori和K. B. Sharpless
- ◆ 2004年 Yves Chauvin, Robert H. Grubbs和  
Richard R. Schrock
- ◆ 2010年 Richard F. Heck, Ei-ichi Negishi和Akira  
Suzuki

## 2. 有机金属化学发展史

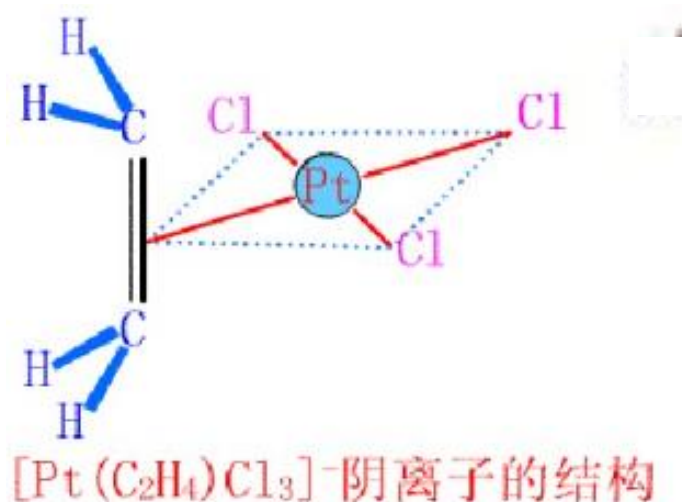


## 2.1 产生和形成阶段

1827 Zeise (丹麦药剂师)

Zeise's salt:  $\text{K}[\text{PtCl}_3(\text{C}_2\text{H}_4)]$ , First olefin complex (乙醇+氯铂酸盐  $\text{PtCl}_4$ )

Liebig(有机化学之父): 空想! 1868年: Birnbaum以乙烯为原料合成证实



## 2.1 产生和形成阶段

1899年，V. Grignard发现了有机镁化合物 $\text{RMgX}$ 并将它用于有机合成。

这是本阶段金属有机化学发展的最重要的一页。

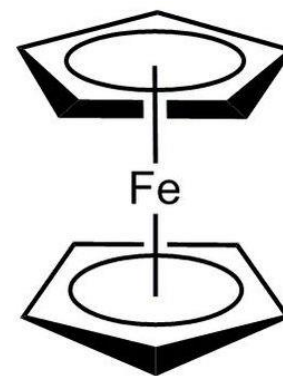
1912年，他获得了诺贝尔化学奖，这也是第一个获得诺贝尔奖的金属有机化学家。





## 2.2 飞速发展阶段 (1951-1990)

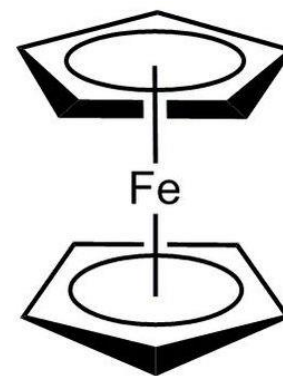
- 1951年，美国林肯大学的P. L. Pauson和S. A. Miller发现二茂铁。
- G. Wilkinson和R. B. Woodward以及E. O. Fischer借助当时X射线衍射、核磁共振、红外光谱等先进的检测技术手段，二茂铁的结构得以确认为三明治(sandwich)夹心型结构。





## 2.2 飞速发展阶段 (1951-1990)

- 1951年，美国林肯大学的P. L. Pauson和S. A. Miller发现二茂铁。
- G. Wilkinson和R. B. Woodward以及E. O. Fischer借助当时X射线衍射、核磁共振、红外光谱等先进的检测技术手段，二茂铁的结构得以确认为三明治(sandwich)夹心型结构。



## 2.2 飞速发展阶段 (1951-1990)

### 二茂铁

➤ 二茂铁具有芳香性、低毒性、和易取代性，可制备不同的系列衍生物，在不同的化合物中引入不同的二茂铁基，可表现出特殊的性质。随着研究和应用的深入，它的应用已扩展到医学、生物、燃料、液晶材料、感光材料等多个领域。

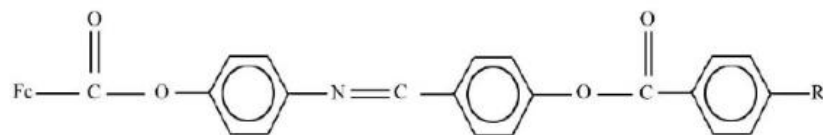
A. **燃料添加剂**：如，应用柴油中，减少烟度；二茂铁衍生物是应用最广泛的火箭燃料催化剂之一。

B. **催化剂**：应用在不对称催化、羟醛缩合等.....

C. **医药领域**：如：抗贫血、抗肿瘤、抗菌.....

临羟基苯甲酰二茂铁钠盐、顺-二氨基二氯化铂（cis-DDP）、

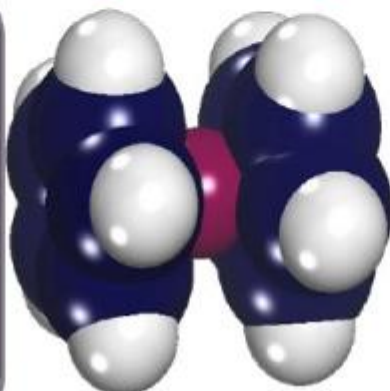
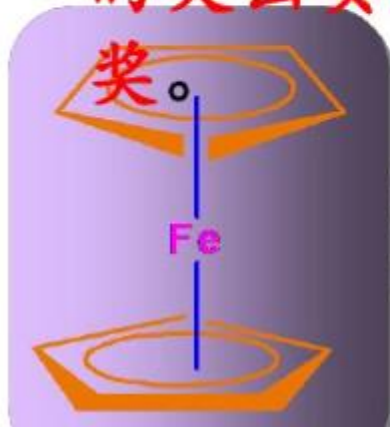
D. **液晶材料**：



## 2.2 飞速发展阶段 (1951-1990)

- 二茂铁, 是一个典型的金属有机化合物; 夹心型结构; 促进了化学键理论的发展, 扩大了配合物的研究领域。

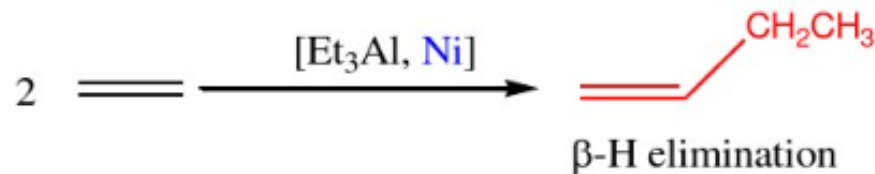
为了表彰**G. Wilkinson**和**E. O. Fischer**的突出贡献, 他们于**1973**年获得诺贝尔



## 2.2 飞速发展阶段 (1951-1990)

1953—1955年德国齐格勒 (K. Ziegler) 和意大利纳塔(G. Natta)发现了著名的乙烯、丙烯和其它烯烃聚合的Ziegler—Natta催化剂-四氯化钛-三乙基铝  $\text{TiCl}_4\text{-Al}(\text{C}_2\text{H}_5)_3$ 。

定向聚合技术，不仅使高分子材料的生产上了一个台阶，也为配位催化作用开辟了广阔的研究领域，为现代合成材料工业奠定了基础。同时，这一发现还是高分子科学发展的一个重要里程碑。



K. Ziegler 和 G. Natta 于 1963 年获得诺贝尔奖，以表彰他们在金属有机化学方向的卓越贡献！





## 2.3 新阶段 (1990-)

### ➤ 2001年诺贝尔化学奖

“**不对称催化合成**”领域，使用过渡金属来对手性分子进行氢化反应，以获得具有所需镜像形态的最终产品。



William S. Knowles 诺尔斯



Ryoji K. Nozaki 野依良治



Barry Sharpless 夏普莱斯

## 2.3 新阶段 (1990-)

### ➤ 2005年诺贝尔化学奖



Yves Chauvin 伊夫肯万



Richard R. Schrock 施罗特

Robert H. Grubbs 格拉布

- 表彰他们在烯烃复分解反应研究领域的贡献。--在金属烯烃配合物（金属卡宾 $M=CR_1R_2$ ）催化不饱和碳-碳双键或者三键之间的碳架重排反应机理研究。

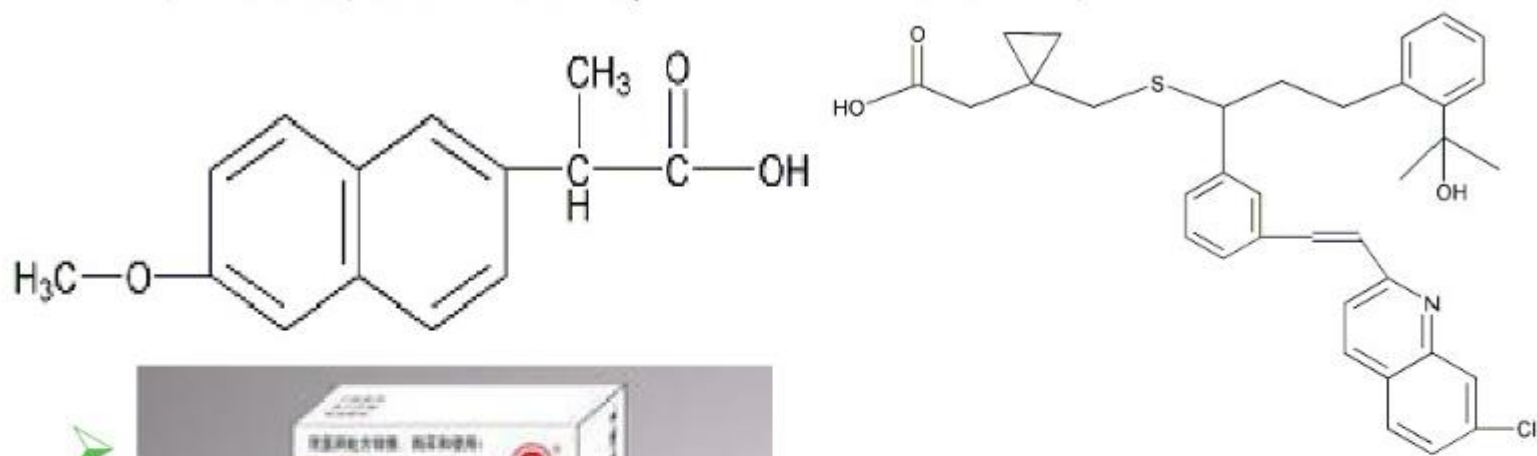


## 2.3 新阶段 (1990-)



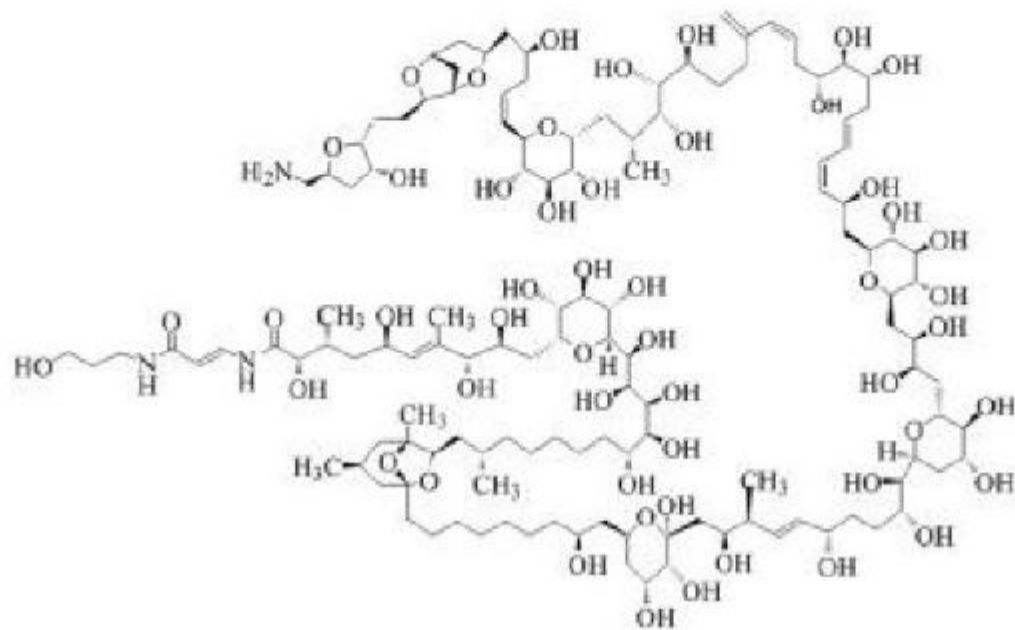
- 2010年诺贝尔化学奖：理查德·赫克（Richard F. Heck），根岸英一（Ei-ichi Negishi）及铃木章（Akira Suzuki）分享该奖。获奖理由是“有机合成中钯催化交叉偶联”研究。

以下两类典型的钯催化交叉偶联反应：



- 最受人赞誉的是提供了一种全新的合成方法。

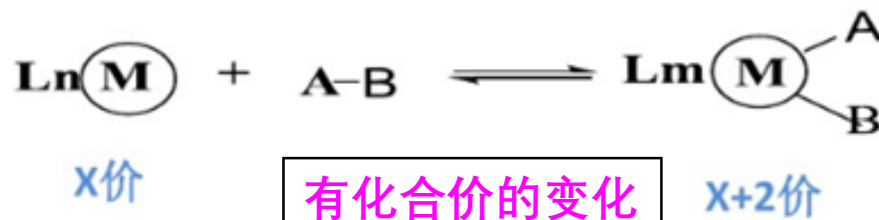
海葵毒素：从海洋生物中提取的毒性物质，有很大药用价值。分子量巨大，看成有机化学界的“恐龙”。哈佛大学Kishi研究小组历时8年，将其合成出来。



## 二. 有机金属化学中的基元反应

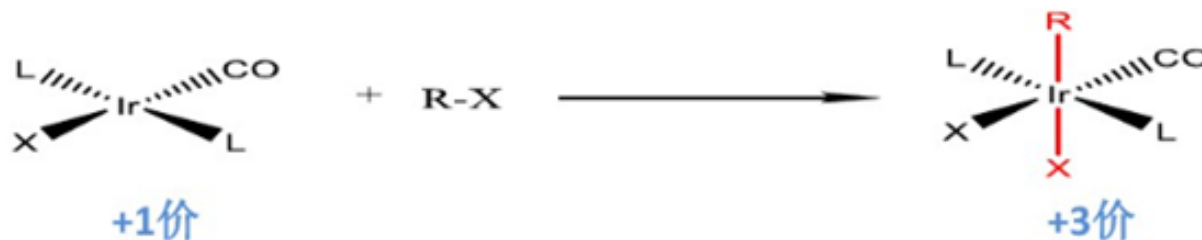
### 1. 氧化加成反应(Oxidative Addition)

第一类： $\sigma$  键的活化

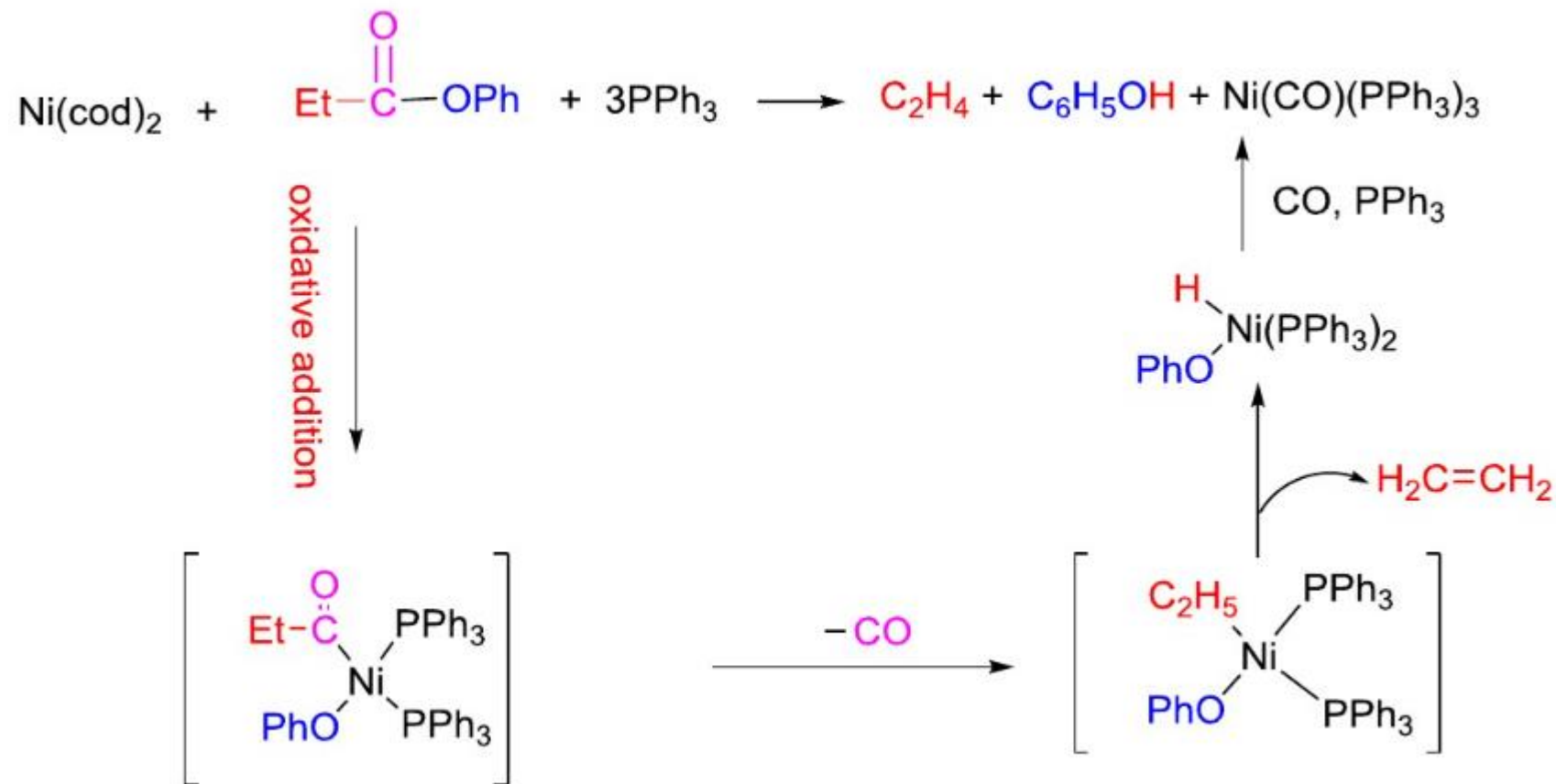


A-B:  
RSX, R-X, RCN, Ar-H

例如：



## 二. 有机金属化学中的基元反应



## 二. 有机金属化学中的基元反应

### 第二类：金属环化(cyclometalation)



A-A':  
RCH=CHR, RN=NR, CS<sub>2</sub>

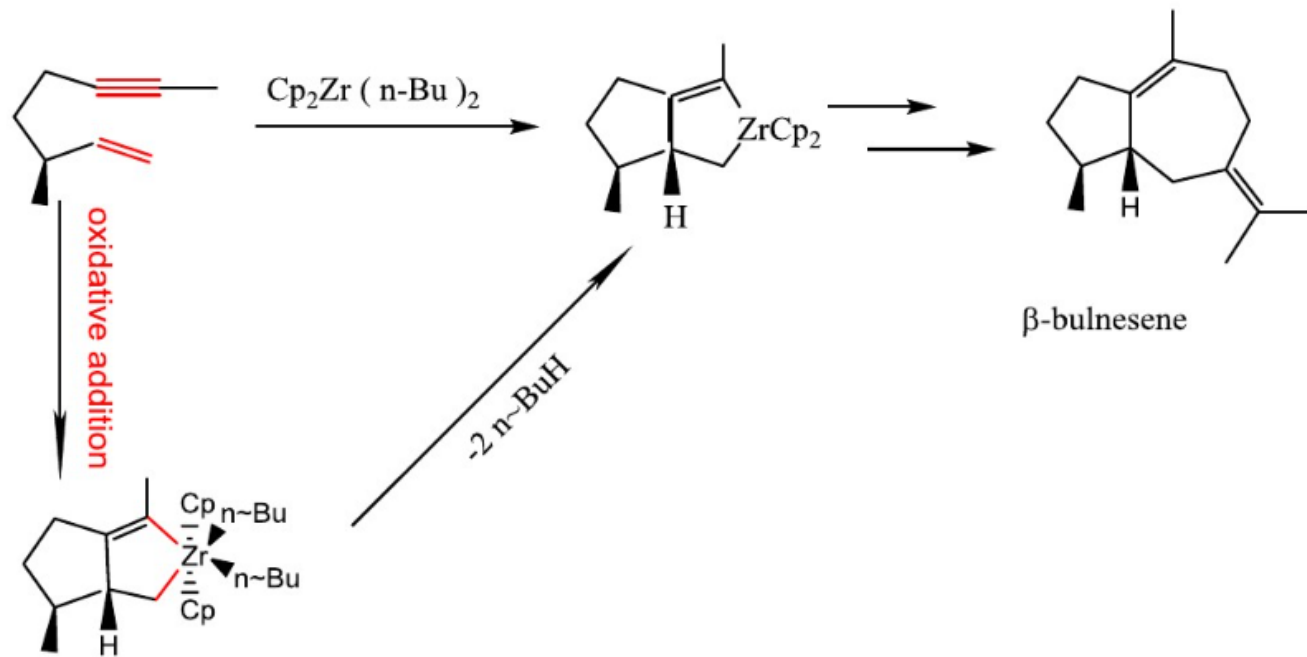
例如：





## 二. 有机金属化学中的基元反应

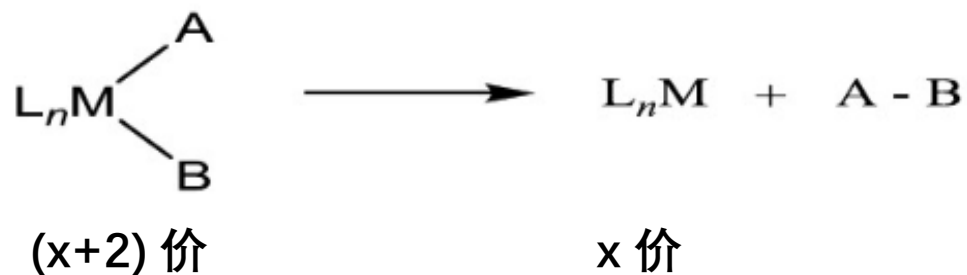
### 第二类：金属环化(cyclometalation)



Negishi, E.; Ma, S.; Sugihara, T.; Noda, Y. *J. Org. Chem.* **1997**, 62, 1922

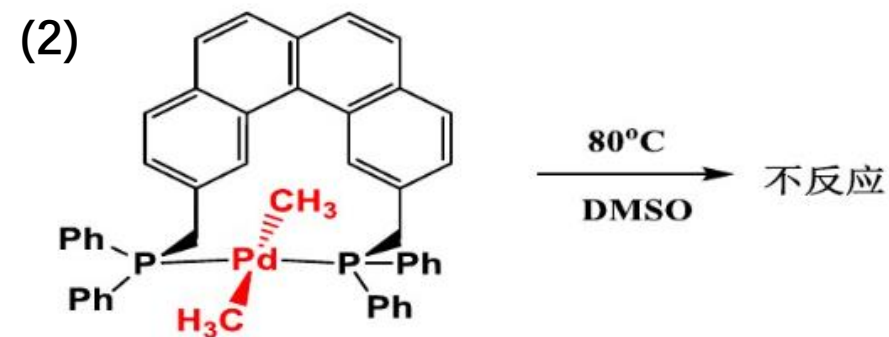
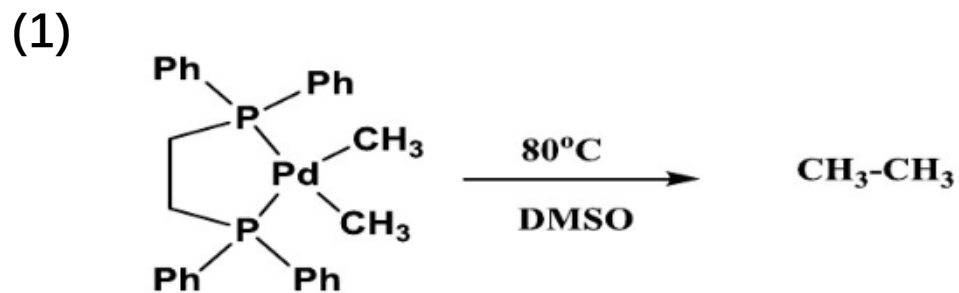
## 二. 有机金属化学中的基元反应

### 2. 还原消除(reductive elimination)



逆反应: 氧化加成

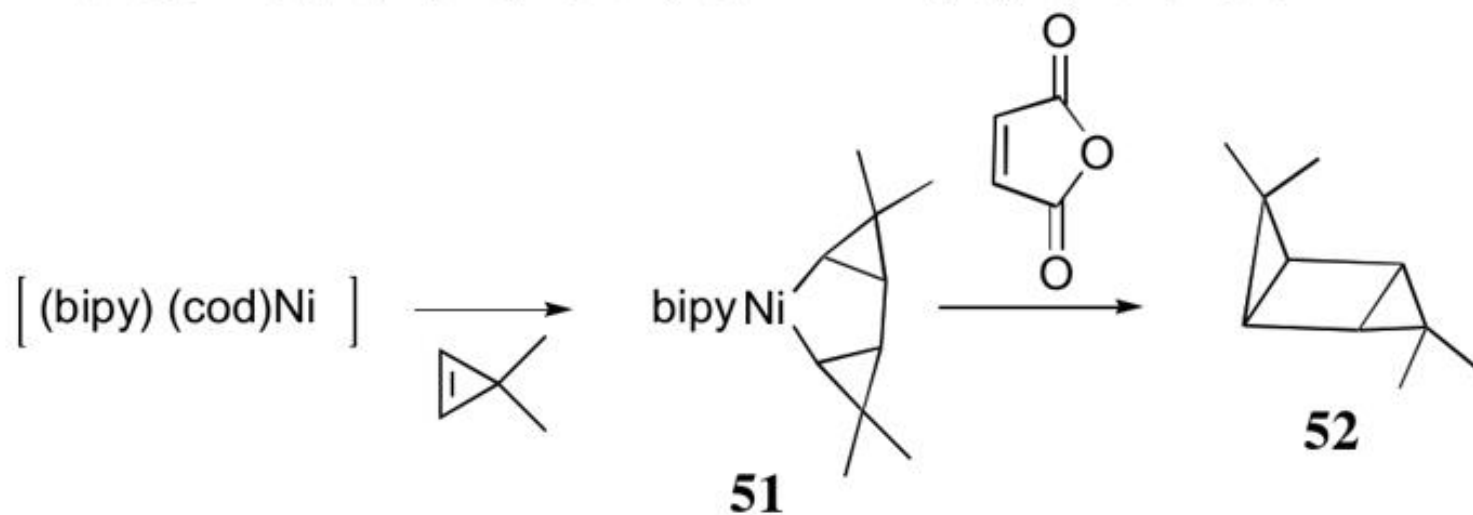
还原消除反应对比空间立体结构的要求: **脱去基团必须在同一侧**



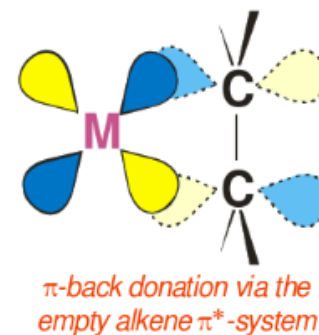
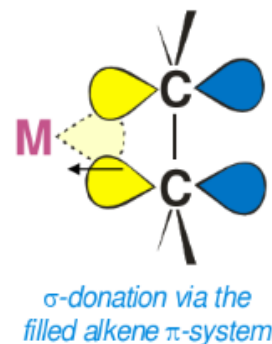
# 促进还原消除反应的因素

## (1) 吸电子烯烃

联吡啶配位的二烷基镍络合物是对热相当稳定的，但加入吸电子烯烃如丙烯腈等，由于烯烃和金属配位，金属向吸电子烯烃上的双键反馈成为主导地位，造成 Ni-R 键的电荷密度降低，也即 Ni-R 键被活化，在常温下发生还原消除反应生成烷烃 52 及低价镍络合物。



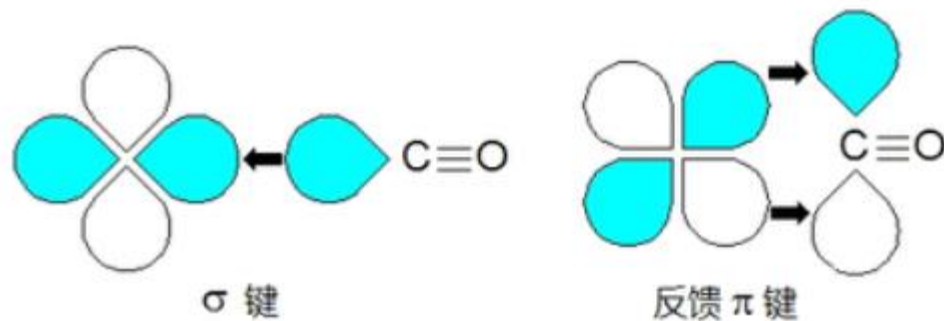
cod=1,5 cyclooctadiene



# 促进还原消除反应的因素

## (2) CO ( $\pi$ - acid )

从结构上来看，吸电子烯烃能接受金属 d 电子的反馈，是一种 $\pi$ -酸，除吸电子烯烃外，其它的 $\pi$ -酸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 即能促进还原消除。

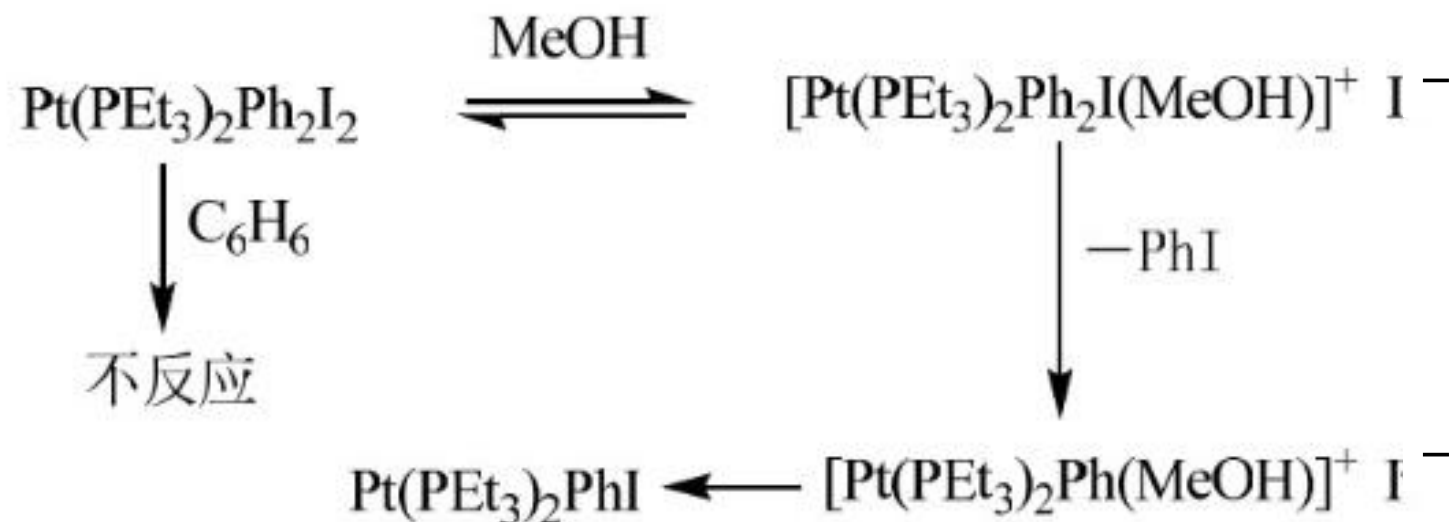


# 促进还原消除反应的因素

## (3) 加 热

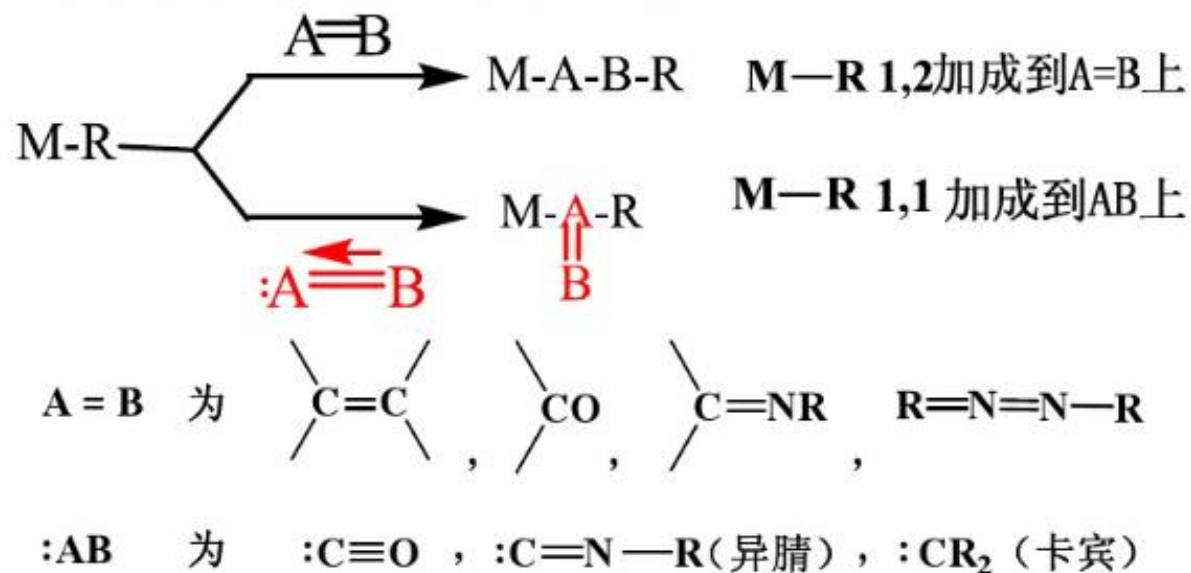
加热也能促进还原消除反应。

## (4) 正电荷有利于还原消除



## 二. 有机金属化学中的基元反应

### 3. 插入反应(insertion reaction)

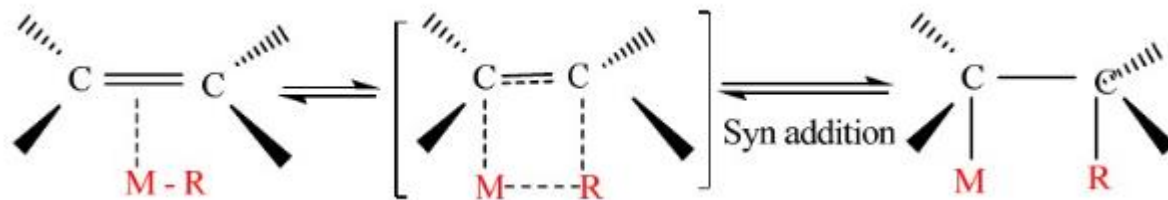


插入反应是指有机分子的多重键插入到 $M-R$ 键中，开成新的金属有机中间体的过程。这一过程是金属有机中间体 $M-R$ 键转换的重要途径，尤其是过渡金属参与的分子内环化反应中插入反应是非常重要的步骤。插入反应的逆过程即为反插入反应，其中最重要的是 $\beta$ -消除反应。



## 二. 有机金属化学中的基元反应

### 4. 烯烃插入和 $\beta$ -H消除

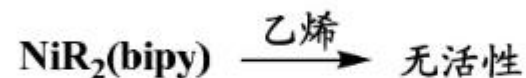


插入反应发生的原因:

- ① 烯烃和金属配位, 金属电子向烯烃反馈, 烯烃被活化。
- ② 烯烃和金属配位, 金属电子向烯烃反馈, 使原来的M-R键被削弱, 易于断裂。
- ③ 由于上列二个因素生成了新的C-C和M-C键。

影响因素:

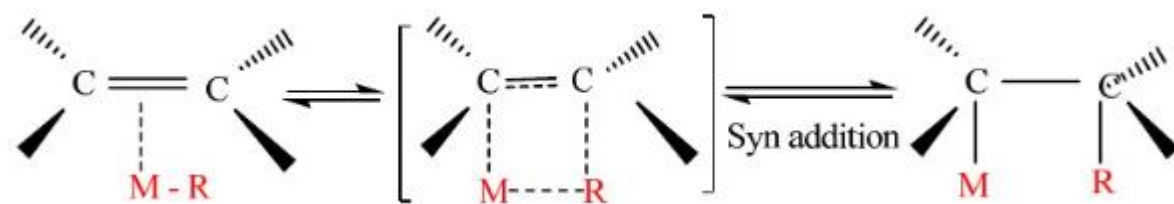
- ① Lewis酸和 $\pi$ 酸的加入可以活化M-C或M-H键。



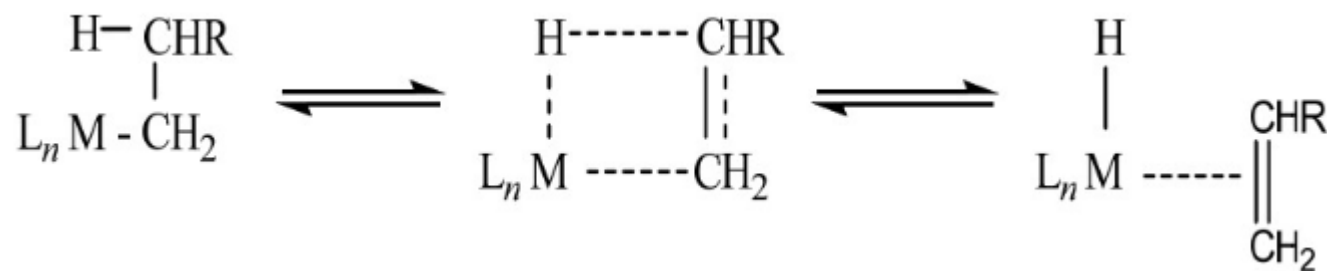
- ② 吸电子基团。吸电子愈强的烯烃愈易活化M-C, M-H键。

## 二. 有机金属化学中的基元反应

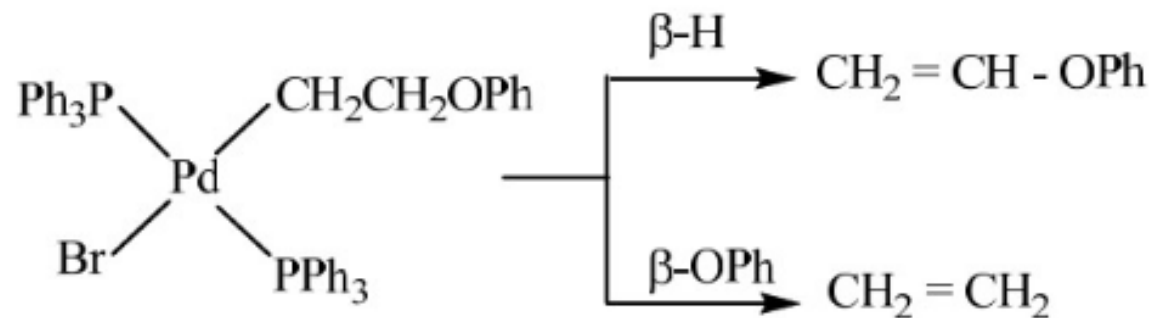
### ➤ 烯烃插入



### ➤ $\beta$ -H消除



### ➤ 氢以外的 $\beta$ 消除

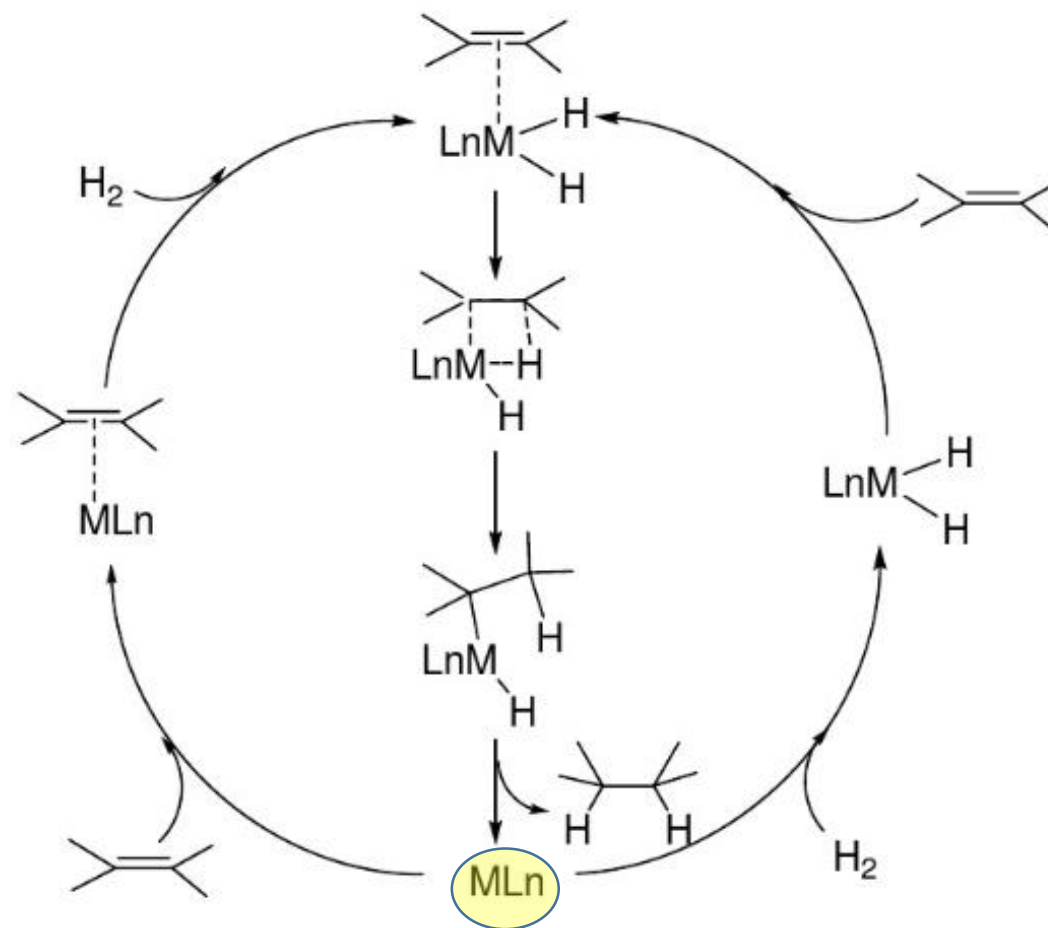


### 三.络合物催化反应举例

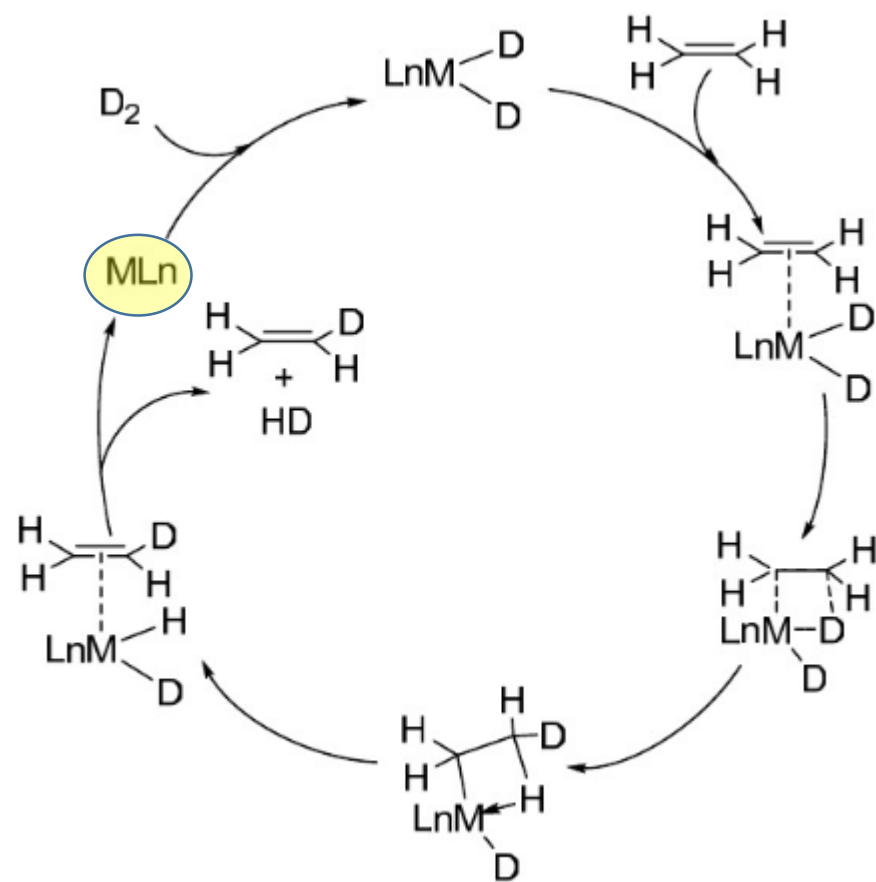
络合催化反应就是通过上述基元反应进行的。必须经过下述各步：

- (1) 配位体的解离，构成金属上的空配位。
- (2) 底物的配位。
- (3) 另一底物的氧化加成。
- (4) 插入反应。
- (5) 还原消除或 $\beta$ -消除反应。
- (6) 金属络合物的再生，以重新进入循环。

### 三.络合物催化反应举例: 氢化



### 三.络合物催化反应举例: 氢-氘交换反应

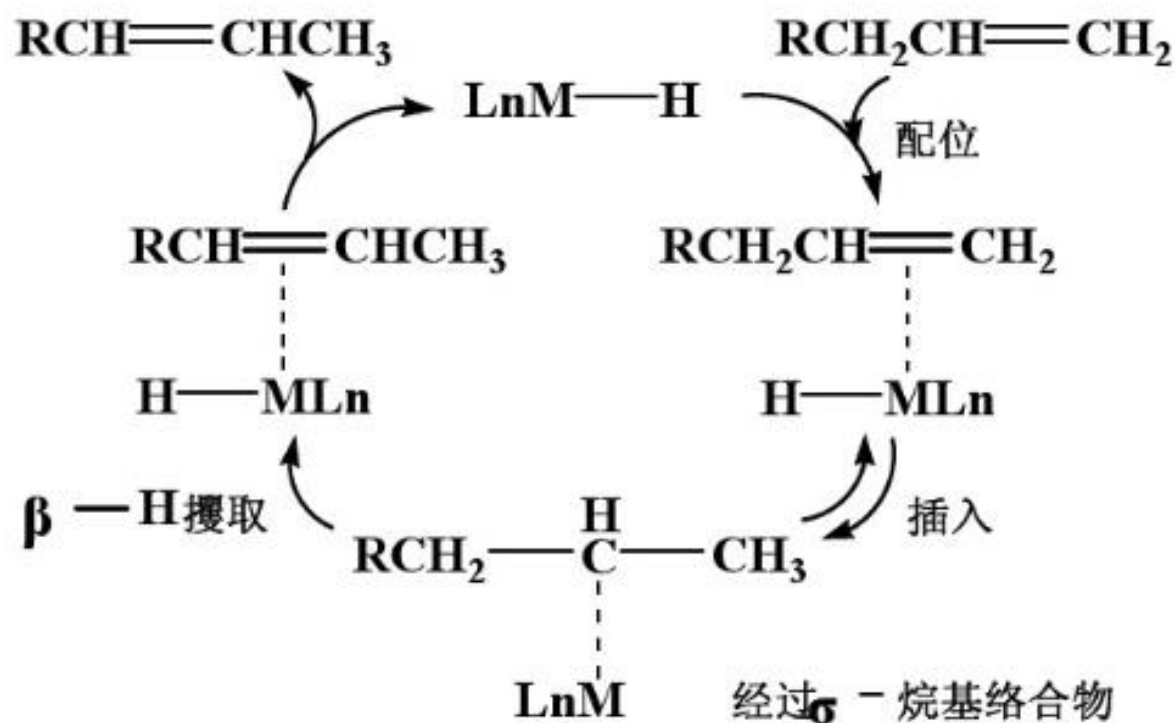


### 三.络合物催化反应举例: 烯烃异构化反应

无 $H_2$ 存在时, 过渡金属络合物可以作为双键在烯烃分子中迁移的催化剂。

烯烃异构化的机理有两种:

1) 烯烃插入到金属-氢键之间, 再发生 $\beta$ -消除。

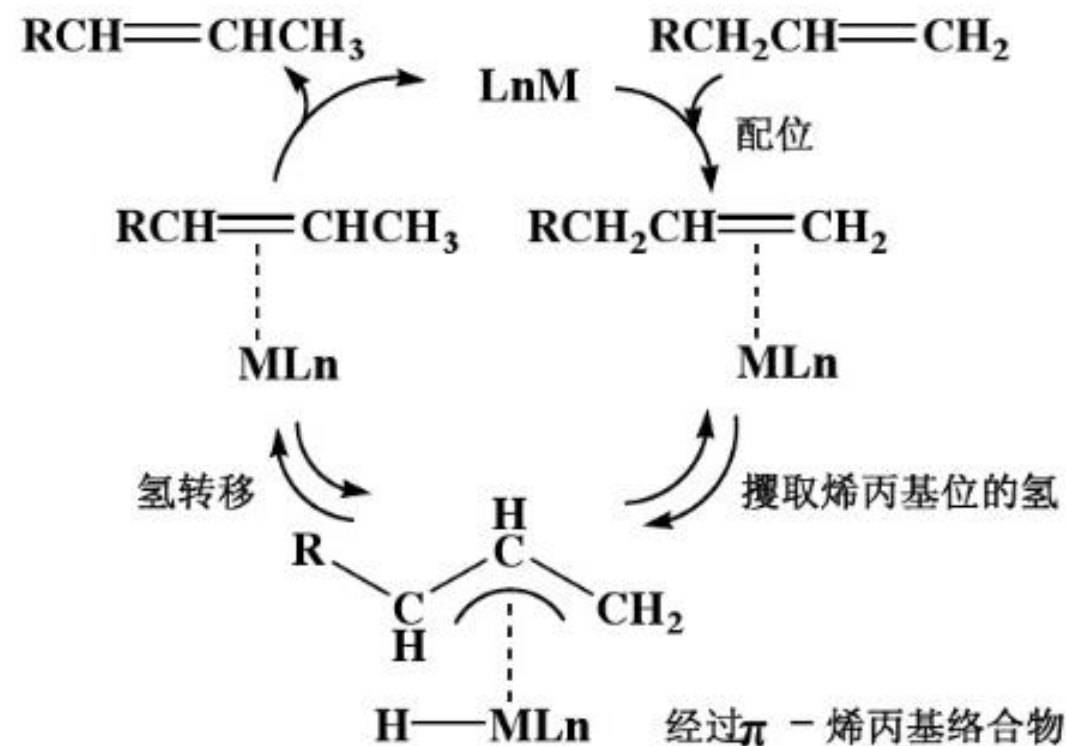


用金属氢化物或在反应中生成任何金属氢化物时, 一般属于这种机理。



### 三.络合物催化反应举例: 烯烃异构化反应

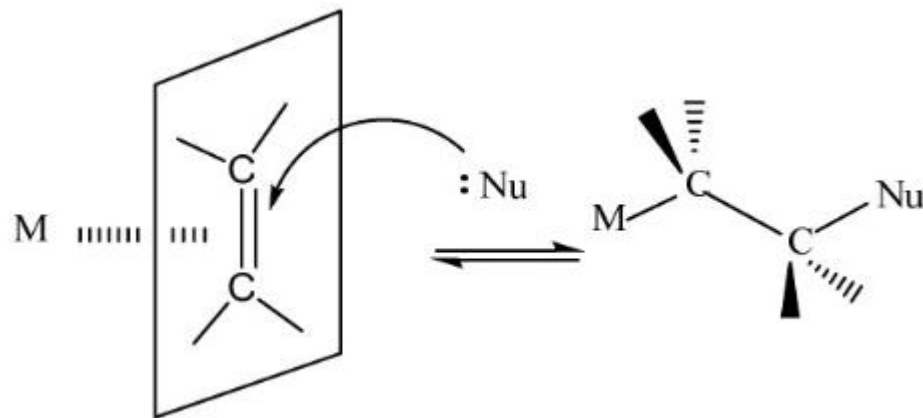
2) 金属攫取烯丙基位的H, 经过  $\pi$ -烯丙基-氢络合物中间体



经过  $\pi$ -烯丙基络合物的机理是1, 3-转移反应, 用  $\text{Fe}_3(\text{CO})_{12}$ ,  $\text{PdCl}_2(\text{PhCN})_2$  等催化剂属于这一类。

## 四.络合物中配体接受外来试剂进攻

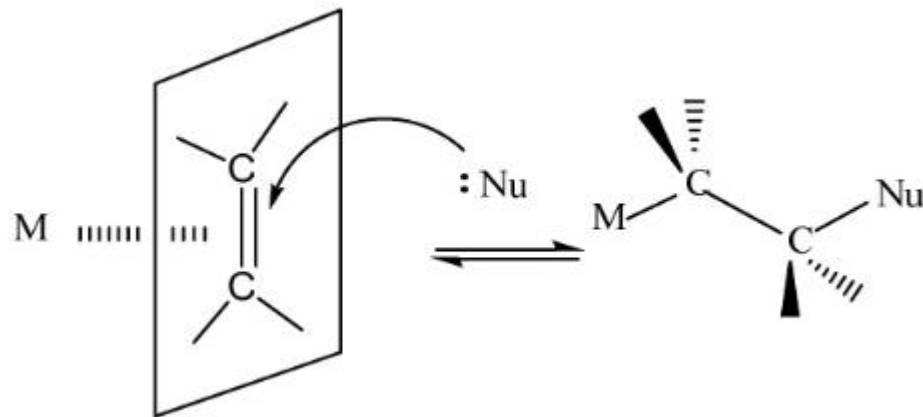
### 1. 配位的烯烃



烯烃本来只接受亲电进攻，但和金属配位后可接受亲核进攻。它与插入反应形式上类似，但立体化学上不同。插入反应是顺式加成，而亲核试剂进攻是反式加成：

## 四.络合物中配体接受外来试剂进攻

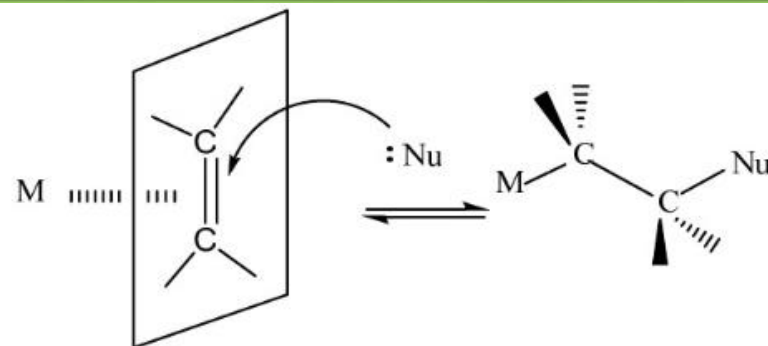
### 1. 配位的烯烃



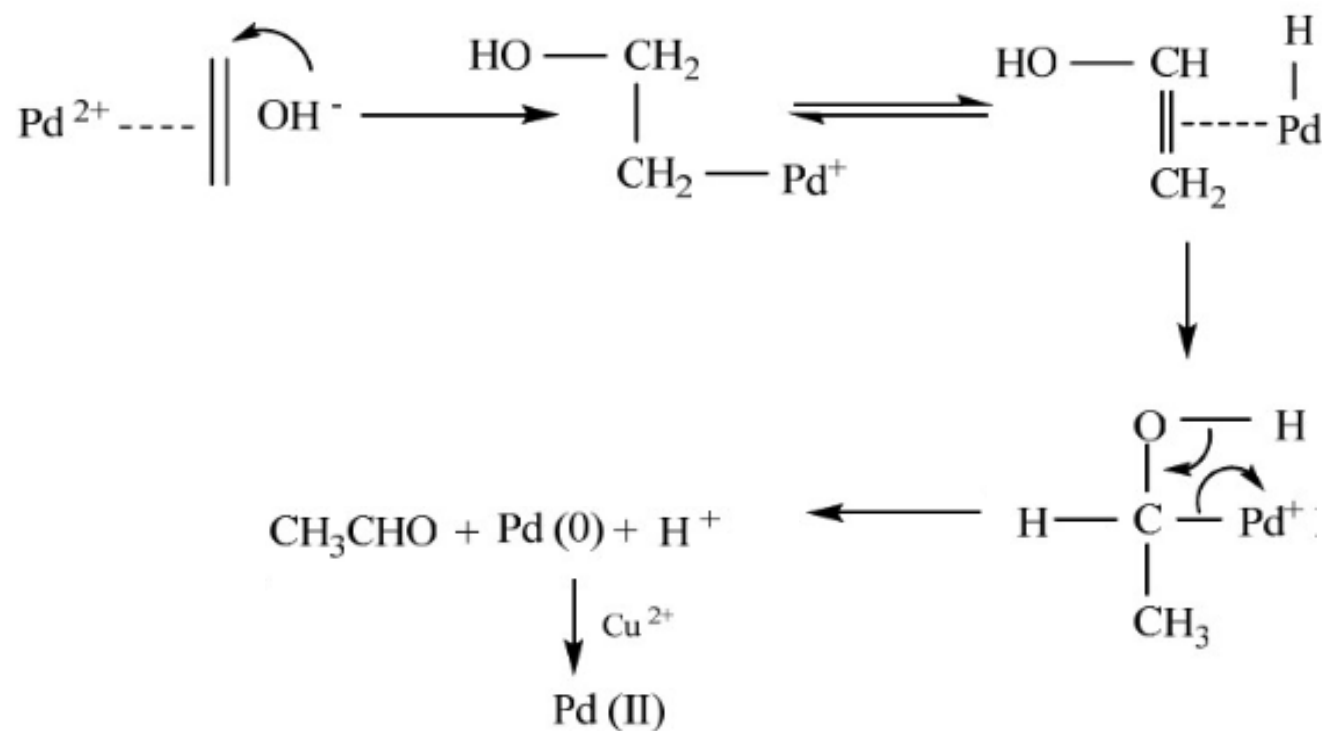
烯烃本来只接受亲电进攻，但和金属配位后可接受亲核进攻。它与插入反应形式上类似，但立体化学上不同。插入反应是顺式加成，而亲核试剂进攻是反式加成：

## 四.络合物中配体接受外来试剂进攻

### 1. 配位的烯烃

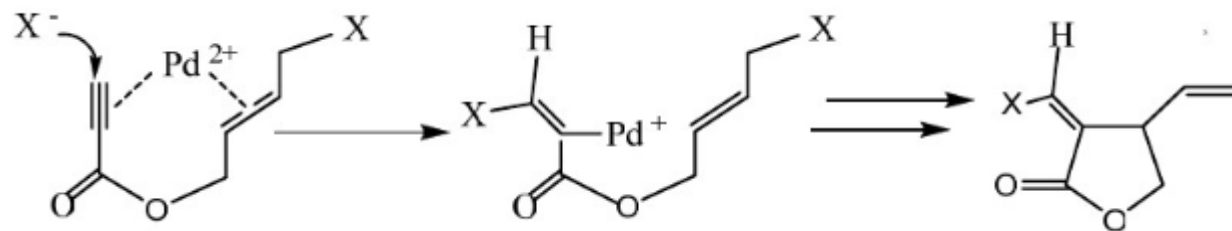


### Wacker Process

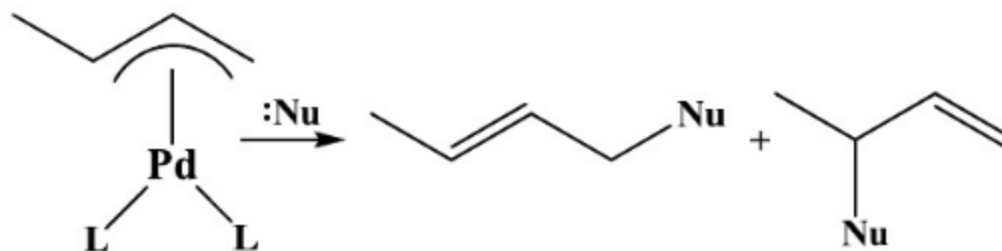


## 四.络合物中配体接受外来试剂进攻

### 2. 配位的炔烃反应

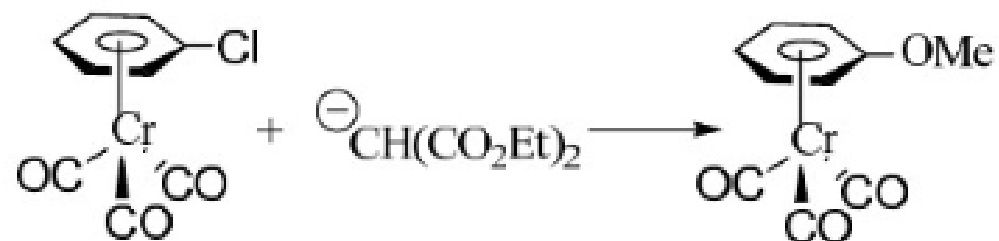


### 3. 配位的烯丙基反应



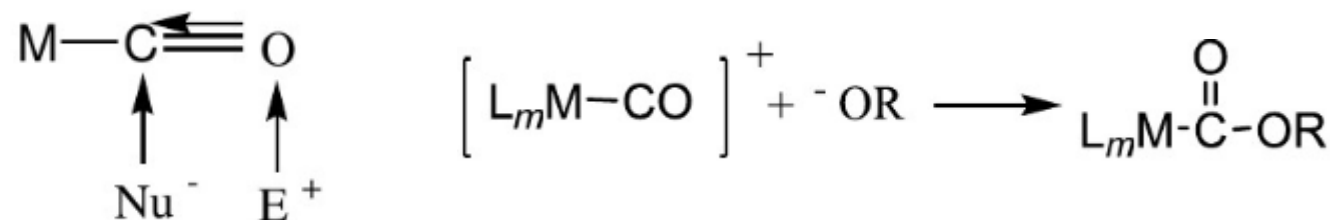
## 四.络合物中配体接受外来试剂进攻

### 4. 配位的苯环反应



苯只接受亲电进攻，和金属配位以后可接受亲核进攻。

### 5. 配位的CO插入反应



CO本身活性不变，但和金属配位后由于金属向它反馈电子，使其氧上电荷密度增加，碳上电荷密度降低，可以接受亲电或亲核进攻