

有机化学中的催化作用

下 册

Б. Н. 多尔郭夫著
李忠福 裘桂元等译

人 民 教 育 出 版 社

有机化学中的催化作用

王 德

编 著 潘家骅(校订)
化学工业出版社 北京

中 国 科 学 出 版 社

有机化学中的催化作用

下册

Б. Н. 多尔郭夫著
李忠福 裘桂元等译

人民教育出版社

本书系根据苏联国立化学科技书籍出版社出版的鲍里斯·尼古拉耶维奇·多尔郭夫 (Борис Николаевич Долгов) 教授著“有机化学中的催化作用”(Катализ в органической химии) 一书 1959 年修订版(第二版)重新翻译的。

全书详细地叙述了催化过程的原理和基础, 催化作用的因素以及催化理论的现状; 反映了有机催化作用领域中最新成就及其在工业中的应用。

本书可作为综合大学化学专业和化工院校的教学参考书, 也可供有关方面的研究生、科学工作者和工程技术人员参考。

全书分上下两册出版。

参加本书翻译工作的有成都工学院有机化工系刘双成、刘栋昌、李忠福、黄世英、袁桂元、熊学谦; 由李忠福校。

有机化学中的催化作用

下 册

Б. Н. 多尔郭夫 著

李忠福 袁桂元等译

北京市书刊出版业营业许可出字第 2 号
人民教育出版社出版(北京景山东街)

商务印书馆上海厂印装
新华书店上海发行所发行
各地新华书店经售

统一书号 K15010·262 开本 850×1168 1/32 印张 14
字数 320,000 印数 13,501—14,500 定价(6) 1.30
1956 年 12 月第 1 版 1963 年 12 月第 2 版
1964 年 7 月上海第 5 次印刷

目 录

第七章 氢的催化重排(催化脱氢氢化作用).....	473
总分类	473
1. 不可逆催化作用.....	473
2. 耦合氢化.....	480
3. 分子内的脱氢氢化作用.....	485
文献.....	486
第八章 催化脱水.....	488
总分类	488

A. 分子内脱水反应

1. 醇的脱水.....	489
2. 从二元醇制备二烯烃.....	495
3. 羰基化合物和羧基化合物的脱水.....	497
4. 分子内脱水的各种情况.....	498

B. 分子间脱水反应

I. 同缩合反应

1. 由醇制取醚.....	499
2. “二缩醇”的制备.....	502
3. 二元醇和高级多元醇的脱水.....	502
4. 羧酸的脱水.....	504
5. 从羧酸及羧酸混合物制备酐.....	505

II. 异缩合反应

1. 酯的制备.....	507
2. 缩醛和缩酮的制备.....	515
3. 环烃与醇、酚的缩合反应.....	516
4. 芳香烃及其衍生物与醛、酮的缩合反应.....	520
5. 氮甲基化反应[T. 布郎(G. Blanc)反应].....	521
6. 芳基丙烯酸及其衍生物的合成.....	525

7. 杂环化合物的共同催化脱水反应(杂环的相互转变).....	529
B. 缩聚反应(缩合聚合反应)	
1. 多元醇酸树脂和环氧树脂的制备.....	533
2. 酚醛树脂的制备.....	539
3. 氨基树脂的制备.....	546
4. 合成纤维的制备.....	550
5. 蛋白质的再合成.....	555
文献.....	557
第九章 催化水合作用、水解和醇解.....	560
总分类	560
A. 水合作用	
1. 烯烃的水合作用.....	560
2. 炔烃的水合作用.....	567
3. 烯炔化合物的转变.....	571
4. 烯炔氧化物的水合作用.....	575
B. 水解	
I. 分子不破裂的水解	
(各种官能基置换成羟基)	
1. 由卤代烷制醇.....	576
2. 脂肪族二卤及多卤衍生物的水解.....	577
3. 芳香族卤素衍生物的水解.....	580
4. 含氮化合物的水解.....	581
II. 分子破裂的水解	
(真正的水解)	
1. 醚的水解.....	582
2. 酯的水解.....	583
3. 高分子化合物的水解.....	588
B. 醇解	
I. 水解的学说	
文献.....	607

第十章 炔类的催化异构化.....610

一般原理.....610

1. 炔烃的异构化.....611

2. 烯炔的异构化.....618

3. 炔炔的异构化.....622

4. 二烯炔和更不饱和炔类的异构化.....627

5. 环炔的异构化.....630

6. 异构化过程的工业意义.....645

文献.....647

第十一章 聚合.....650

一般原则和分类.....650

A. 聚合

1. 概論.....653

2. 烯炔的聚合.....654

3. 丙二烯型二烯炔的聚合.....663

4. 具有共轭双键的二烯炔的聚合.....664

5. 合成橡胶.....665

6. 乙炔、氯丁二烯、氟丁二烯的聚合.....668

7. 环烯的聚合.....674

8. 乙烯衍生物的聚合.....676

9. 苯乙烯及其他芳香族衍生物的聚合体.....679

10. 乙烯树脂.....682

11. 聚乙烯醚.....684

12. 聚丙烯酸树脂.....685

13. 羧基化合物的聚合.....686

14. 不饱和化合物聚合的机理.....689

B. 共聚合

1. 概論.....699

2. 共聚橡胶及其他类似物.....701

3. 接枝共聚体.....710

4. 嵌段共聚体.....712

B. 调节聚合

文献.....717

第十二章 催化烷基化和芳基化	721
1. 概述.....	721
2. 烃类的烷基化.....	721
3. 烃类烷基化的机理.....	733
4. 含氧有机化合物的烷基化.....	737
5. 制备含氮化合物的烷基化反应.....	744
6. 硅有机化学中的催化烷基化.....	747
文献.....	751
第十三章 以含碳气体为基础的合成	753
A. 天然气和石油加工气的利用	
B. 以碳的氧化物为基础的合成	
I. 烃类的合成	
1. 甲烷的合成.....	756
2. 液体燃料(合成油)的合成.....	759
3. 烃的合成过程的技术发展.....	769
4. 由一氧化碳和氢合成烃的各种方向.....	771
5. 烃类合成过程的理论.....	781
II. 含氧化合物的合成	
1. 合成醇的合成.....	788
2. 甲醇的合成.....	790
3. 高级醇的合成.....	797
4. 个别高级醇的合成.....	800
5. 高级醇合成的机理.....	802
6. 醛和酮的合成.....	808
7. 羧酸及其衍生物的合成.....	817
III. 含氮和含硫化合物的合成	
1. 含氮化合物的合成.....	824
2. 含硫化合物的合成.....	826
B. 乙炔化学利用的某些途径	
文献.....	844

第十四章 催化卤化	848
1. 烷烃的卤化	848
2. 烯烃的卤化	857
3. 卤代烯烃的制备	858
4. 乙炔的卤化	863
5. 橡胶的氯化	863
6. 芳香烃的卤化	864
7. 卤氢酸的加成	868
文献	870
結束語	872
人名譯名对照表	873
索引	884

第七章 氢的催化重排

(催化脱氢氢化作用)

总 分 类

除了为数甚多的脱氢作用和氢化作用以外，还有很多关系到分子中氢的重排的反应，而且氢的这种迁移作用是催化地进行的，并不需自外界供给氢。借助于化合氢^①而发生的反应，具有很重要的理论意义和实际意义，按照其本身的性质这种反应可以分类如下：

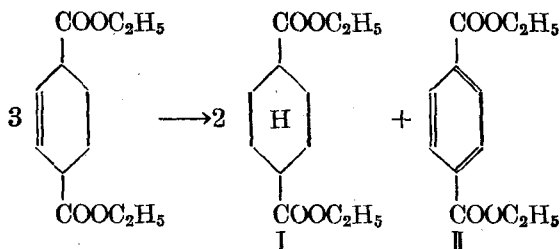
1. 氢在同一物质的分子间，重排而发生分子间的脱氢氢化作用，在苏联文献中这种作用叫做不可逆催化作用。
2. 氢在不同物质的分子间，重排而发生分子间的脱氢氢化作用，在这些物质中一种是氢的供给者，另一种是氢的接受者——耦合氢化。
3. 分子内的脱氢氢化作用——氢在一个分子内的重排。

1. 不可逆催化作用

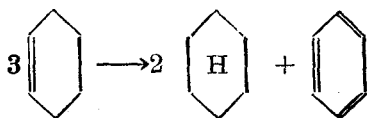
当很多未全氢化的芳香族化合物的分子相互作用时，氢可能这样重排：有一些分子脱氢，而另一些分子则被氢化。这种反应是 H. A. 泽林斯基发现的，并且得到了广泛的研究。

H. A. 泽林斯基和 H. J. 格林卡^[1]发现，四氢化对苯二甲酸酯在铂催化剂上生成六氢化对苯二甲酸酯 (I) 和对苯二甲酸酯 (II) 的混合物：

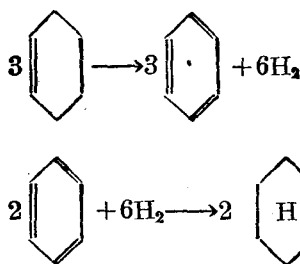
① 此处的化合氢是指结合在分子中的氢——译者。



在同样的条件下,从环己烯生成环己烷与苯的混合物:

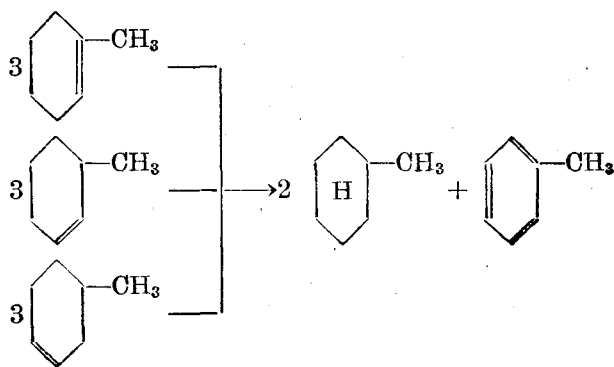


由于这个反应只有在催化剂存在时才能进行,并且从得到的苯和环己烷混合物不能反过来生成环己烯,因此泽林斯基把这个反应和类似的反应叫做不可逆催化作用。这个反应在 Pt 或 Pd 催化剂上,甚至在室温下也能进行,但是 Ni 催化剂并不显出这种效应。这个反应似乎是通过脱氢氢化阶段而进行的:

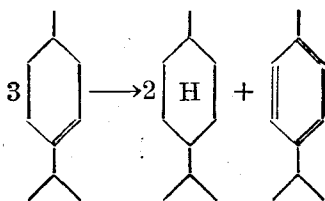


И. Д. 泽林斯基及其同事用为数甚多的各种未全氢化环状烃来进行不可逆催化反应的研究。

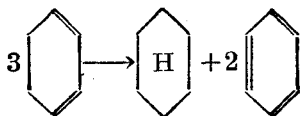
118° 时,甲基环己烯的各种异构体在 Pt 上转变成甲基环己烷和甲苯:



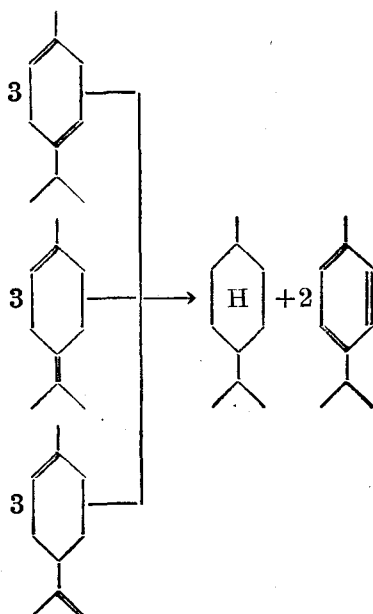
Δ^3 蒾烯类似地生成蒾烷和对繖花烃:



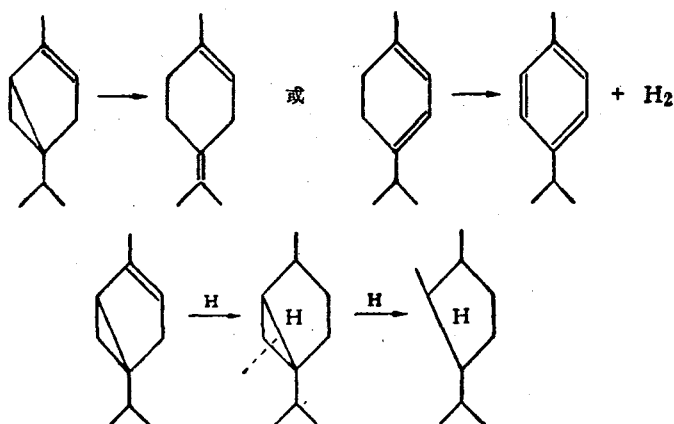
具有两个共轭双键的环更容易进行不可逆催化作用。例如环己二烯-1,3, 甚至冷至 -70° , 当加入少量 Pd 时, 就由于重排成环己烷和苯的放热作用而沸腾:



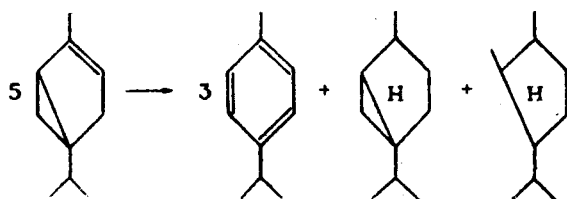
蒾二烯的各种异构体 $160-180^\circ$ 时, 在载于石棉上的 Pd 的作用下转变成蒾烷和对繖花烃:



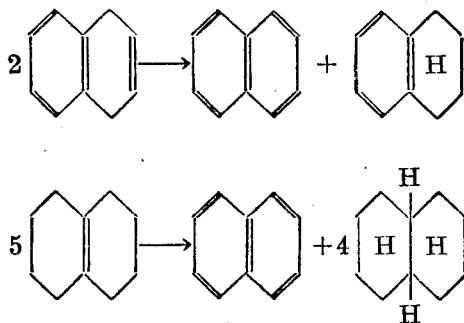
Н. Д. 澤林斯基与 В. А. 卡桑斯基^[2]确定, 等烯进行不可逆催化作用时, 三节内环破裂:



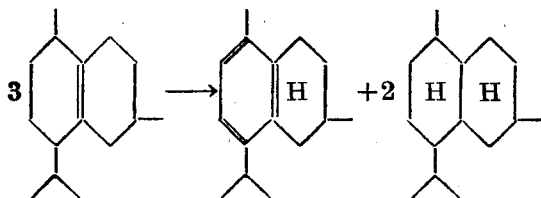
总括起来, 反应是按下式进行的:



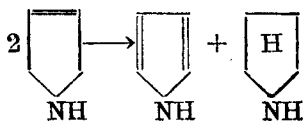
在更复杂的碳氢化合物中, 也有不可逆催化的现象。1, 4-二氢化萘和八氢化萘按下式进行氢的重排:



1, 6-二甲基 4 异丙基八氢化萘在铂催化剂的作用下转变成四氢化物和十氢化物的混合物:

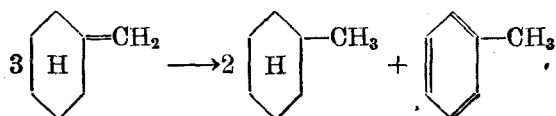


在杂环化合物中也进行类似的氢的重排作用, 二氢化吡咯在 Pt 的作用下转变成吡咯和四氢化吡咯:

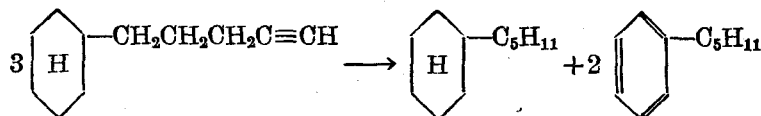
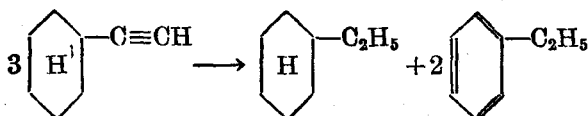
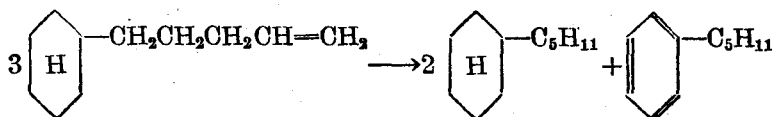
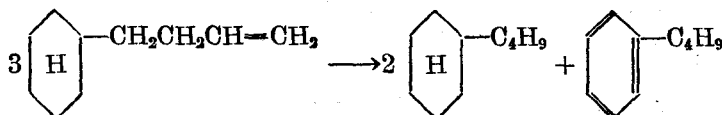
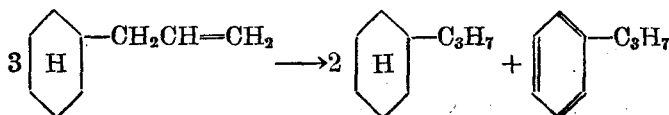


从上述事例可以看出, 不可逆催化作用具有普遍的意义。环越不饱和, 则进行得越容易, 并且热效应越大。不能脱氢的化合物就不能进行氢的重排作用, 例如, 1, 1-二甲基环己烷或 1, 3, 3-三甲基环己烷。

在侧链上有双键的烃类也能进行不可逆催化作用。亚甲基环己烷在 Pt 的作用下转变成甲基环己烷和甲苯^[3,4]的混合物:



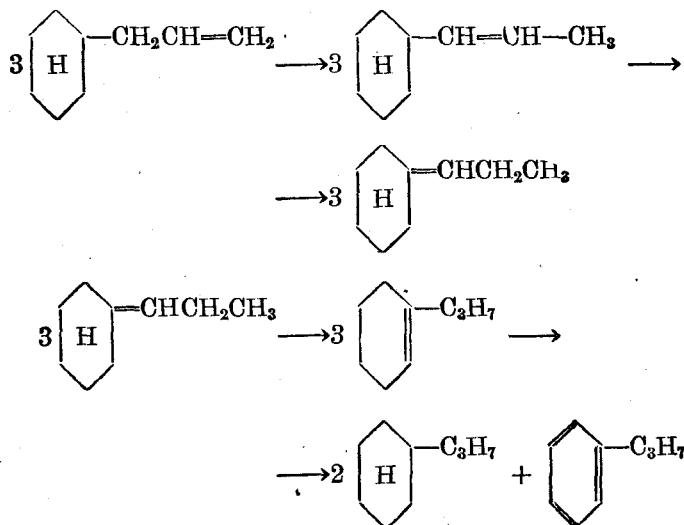
侧链上有双键或叁键的环己烷(或环己烯)其行为与此相似, 转变成芳烃和环己烷类烃的混合物; 而且侧链的长度, 以及双键或叁键在链中的位置, 对于重键转移到环上去的作用不发生影响^[5]。



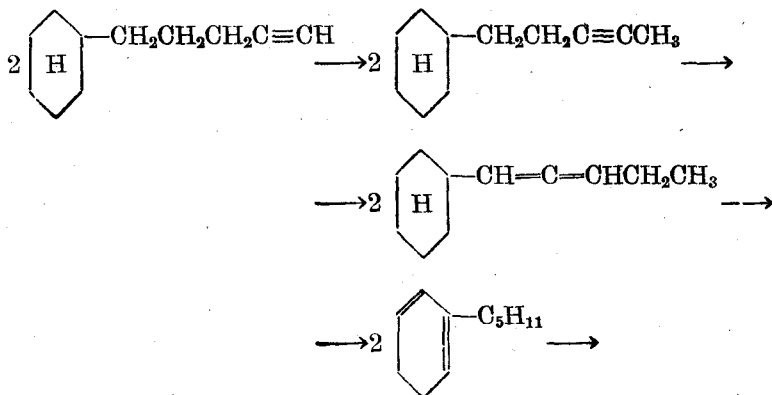
И. Д. 澤林斯基所提出来的最早的反应机理——先是脱氢作用放

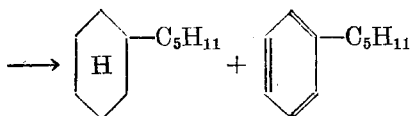
出氢, 然后氢化——对于具有不饱和侧链的烃类是不够的。P. Я. 列維娜提出了另一个历程^[3]: 第一步是重键从侧链迁移到环上, 然后发生不可逆催化作用。例如可以用下列式子来表示不可逆催化作用:

对于丙烯基环己烷



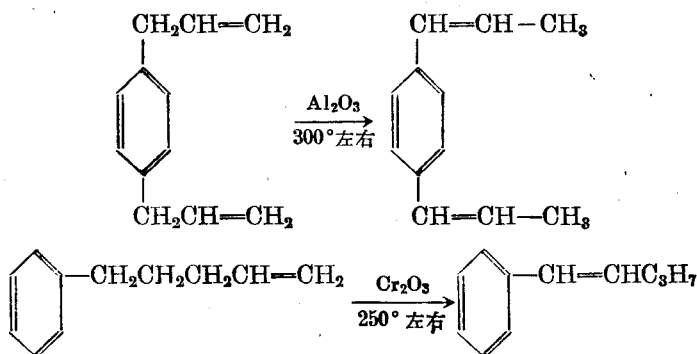
对于 4-环己烷基戊炔-1



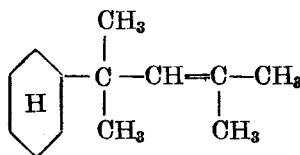


P. Я. 列維娜认为, 双键或叁键从侧链向着环上这种逐步过渡的作用是“爬着”进行的。

这种机理已得到了实验的证明。当具有不饱和侧链的苯的同系物通过 Al_2O_3 或 Cr_2O_3 (它们能促进异构化作用) 时, 双键就向着链的内部迁移:



双键的迁移作用应该受到季碳原子的阻碍。事实上, 碳氢化合物



就不可能进行不可逆催化作用, 这证明了 P. Я. 列維娜提出的机理的正确性。

2. 氢合氢化

如果混合物中的一种物质可能供给氢, 另一种物质可能接受氢, 把这个混合物通过催化剂时就会发生氢从一个分子重排至另一分子的作用。