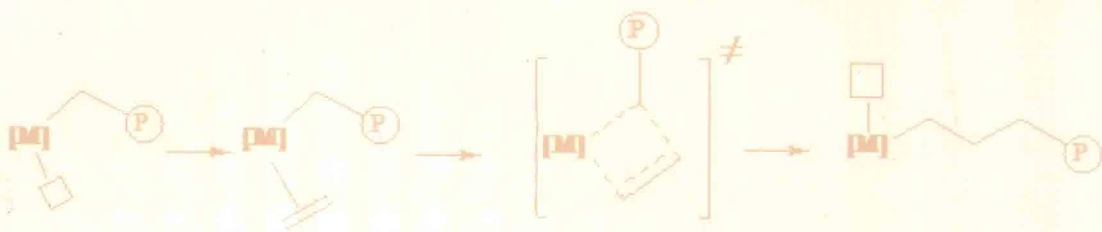


JUNXIANG CUIHUA YUANLI
JI YINGYONG

均相催化原理 及应用

李贤均 陈 华 付海燕 编著



化学工业出版社

本书系统阐述了均相催化的原理和应用。全书共分五章,前两章介绍了催化的基本概念,均相催化的特点,热力学和动力学以及配位化学的基本知识。第3、4章分别阐述了均相催化原理、各类均相催化反应过程和机理,以及相关的工业应用。第5章对均相催化发展进行了简要介绍。

本书可供从事催化、石油化工、精细化工以及药物研究和开发的科研人员参考,也可作为高等学校研究生和高年级本科生教材之用。

图书在版编目(CIP)数据

均相催化原理及应用/李贤均,陈华,付海燕编著.

北京:化学工业出版社,2011.7

ISBN 978-7-122-11073-2

I. 均… II. ①李…②陈…③付… III. 均相催化 IV. O643.32

中国版本图书馆CIP数据核字(2011)第068817号

责任编辑:成荣霞

文字编辑:孙凤英

责任校对:郑捷

装帧设计:王晓宇

出版发行:化学工业出版社(北京市东城区青年湖南街13号 邮政编码100011)

印刷:北京永鑫印刷有限责任公司

装订:三河市万龙印装有限公司

710mm×1000mm 1/16 印张12¼ 字数236千字 2011年8月北京第1版第1次印刷

购书咨询:010-64518888(传真:010-64519686) 售后服务:010-64518899

网址: <http://www.cip.com.cn>

凡购买本书,如有缺损质量问题,本社销售中心负责调换。

定 价:39.00元

版权所有 违者必究

催化是现代化学工业、石油炼制和石油化工的支柱，是化学学科中一个十分重要的前沿研究领域。均相催化又是催化领域中发展最为迅速和活跃的一个分支，它从分子水平上研究催化现象，使催化学科进入到分子催化为基础的发展阶段。

均相催化在石油化工、精细化工、医药和农药化工发展中起着至关重要的作用。均相催化剂的组成和结构一般比较明确，反应动力学比较清楚，因此为从分子水平上研究催化剂活性中心的结构与性能的关系和催化反应机理，为新催化剂的设计提供了有利条件。它可以指导和帮助我们选择不同价态和不同种类的中心金属，以及电子和空间结构各异的配体构筑新的催化剂；有利于进行催化活性中间物的分析鉴定，确定催化循环控制步骤；深入认识影响催化活性和选择性的因素，调变反应微环境，提高选择性，以创造清洁生产和绿色化的化学反应过程。

均相催化是催化学科与有机金属化学和配位化学相互交叉渗透迅速发展起来的学科，要认识均相催化反应规律和均相催化剂的结构和性能关系，需要了解一些催化的基本概念，反应热力学和动力学，以及配位化学的基本知识，本书第1、2章对此作了简要讲解。均相催化是理论与实践紧密结合的学科，因此对均相催化反应过程和机理的了解是认识各类均相催化反应的基础，这和它们的工业应用也密切相关。第3、4章作为本书重点，对此进行了详细阐述。在均相催化反应中使用的许多有机金属配位催化剂，虽然具有优异的性能，但是反应完成后催化剂与产物难以分离和循环使用，制约了它们在工业生产上的应用，因此，探索均相催化剂固载化，或将均相催化剂固定于与有机溶剂不相混溶的另一溶剂相的研究工作备受关注。此外，仿酶催化、金属原子簇催化和有机功能小分子催化在均相催化的发展中越来越显示出其重要性。这些领域的一些研究成果在本书第5章中作了扼要介绍。

本书的目的是向读者介绍均相催化的原理和一些成功应用于工业生产的实例，供从事催化、石油化工、精细化工以及医药和农药化工的科研与工程技术人员，以及相关专业的研究生和高年级本科生阅读参考。

本书引用了许多发表的论文和出版的著作，在此向这些论文和著作的作者致以诚挚的谢意。

限于笔者水平，书中难免有不当之处，敬请专家、学者不吝赐教，予以批评指正，不胜感激。

编著者

2011. 1

目 录

CONTENTS

第 1 章 绪论	1
1.1 催化剂和催化作用	1
1.1.1 催化剂和催化反应	1
1.1.2 催化剂的活性	2
1.1.3 催化剂的选择性	3
1.1.4 催化剂如何降低反应过程活化能	4
1.2 均相催化的反应	6
1.3 均相催化的相互联系	7
1.4 均相催化特点	7
1.4.1 均一性	7
1.4.2 专一性	9
1.5 催化反应的热力学和动力学基础	10
1.5.1 热力学活化参数测定和计算	10
1.5.2 活化参数的物理意义	12
1.5.3 反应动力学	13
1.6 Michaelis-Menten 速率方程	16
参考文献	18
第 2 章 配位化合物和配位键理论	19
2.1 配位化合物	19
2.1.1 配位化合物的定义	19
2.1.2 配位化合物的组成	20
2.1.3 配位化合物的类型	21
2.2 配位化合物的化学键理论	22
2.2.1 价键理论	22
2.2.2 共价键	23
2.2.3 电价配键	25
2.3 晶体场理论	26
2.3.1 过渡金属离子 d 轨道的能级分裂	27
2.3.2 强配位场和弱配位场中 d 电子的排布	30
2.3.3 晶体场稳定化能	34

2.3.4 Jahn-Teller 效应与配位化合物的畸变	38
2.4 分子轨道理论	39
2.4.1 金属羰基配合物	39
2.4.2 金属与烯、炔的配位化合物	40
参考文献	42
第3章 均相配位催化作用原理	43
3.1 过渡金属配合物	43
3.1.1 过渡金属配合物中的成键类型	43
3.1.2 过渡金属配合物中的配体	45
3.1.3 配体对过渡金属配合物性质的影响	46
3.1.4 反式影响和反式效应	47
3.1.5 配体空间因素的影响	48
3.1.6 过渡金属价态的可变性与催化性能	51
3.2 均相配位催化的基元反应	52
3.2.1 配体的配合和解离	52
3.2.2 氧化加成与还原消去	53
3.2.3 插入反应和去插入反应	58
3.2.4 流变性和多面体重排	60
3.2.5 成键配体的反应	62
3.2.6 σ - π 重排反应	63
3.3 18-电子规则	65
参考文献	67
第4章 均相催化反应	68
4.1 烯烃的加氢与异构化反应	68
4.1.1 氢分子的活化	69
4.1.2 加氢机理	69
4.1.3 烯烃的异构化反应	73
4.2 氧化反应	74
4.2.1 氧与金属配合物的反应	74
4.2.2 氧与烃类的反应	76
4.2.3 环己烷的氧化反应	77
4.2.4 环己醇和环己酮的氧化反应	79
4.2.5 芳烃侧链氧化反应	80
4.3 羰化反应	83
4.3.1 甲醇羰化反应制醋酸	83
4.3.2 醋酸甲酯羰化制醋酐	88

4.3.3	Reppe 型羰化反应	88
4.3.4	卤代烃羰化反应	89
4.4	氢甲酰化反应	91
4.4.1	烯烃氢甲酰化的催化剂	92
4.4.2	催化循环机理	93
4.4.3	氢甲酰化反应中的膦配体	95
4.4.4	长链烯烃氢甲酰化反应	98
4.4.5	内烯烃酰化反应	98
4.5	氢胺甲基化反应	99
4.6	氢氰化反应	101
4.7	硅氢化反应	105
4.8	C—C 偶联反应	108
4.8.1	Ullmann 偶联反应	108
4.8.2	Suzuki 偶联反应	109
4.8.3	Stille 偶联反应	110
4.8.4	Kumada 偶联反应	111
4.8.5	Sonogashira 偶联反应	111
4.8.6	Heck 反应	111
4.9	聚合、低聚和共聚反应	112
4.9.1	聚合反应	112
4.9.2	烯烃低聚反应	119
4.9.3	共聚反应	124
4.10	不对称催化反应	126
4.10.1	手性配体及其过渡金属配合物	127
4.10.2	不对称加氢	131
4.10.3	不对称转移加氢反应	136
4.10.4	不对称环氧化反应	137
4.10.5	不对称氢甲酰化反应	139
参考文献		141

第5章 均相催化的发展

145

5.1	均相催化剂的多相化	145
5.1.1	固载化金属配合物体系	145
5.1.2	液-液两相催化体系	155
5.2	模拟酶催化剂	164
5.2.1	酶的催化基团的模拟	164
5.2.2	酶的结构模拟	166

5.2.3 酶功能的模拟	168
5.3 原子簇催化剂	170
5.4 有机功能小分子催化	174
5.4.1 氨基酸催化反应	174
5.4.2 卡宾催化	177
5.4.3 氢键促进	179
5.4.4 相转移催化	183
参考文献	184

第1章

绪论

1.1 催化剂和催化作用

化学是研究物质在分子或亚分子水平进行变化的科学。在化学变化过程中人们最关心的两个问题：一是化学变化向何方进行，二是变化速度如何。前者属热力学的范畴，后者是动力学考虑的问题。热力学往往告诉我们可能有几个反应方向都是允许的，然而在生产过程中人们总是希望反应尽可能朝专一方向进行，以便大幅度减少副反应产物，获得更多所期待的产品，这就要求反应过程要有高选择性。如何实现这一目标呢？最经济有效的手段是采用催化剂控制反应方向。

为提高生产效率、降低能耗，人们希望化学反应速度在可控制的范围内尽可能快。这有多种方法可以达到此目的，例如提高反应温度或/和提高反应压力，但是最经济有效的手段仍是采用加入催化剂促进反应加速。因此首先要了解催化剂在反应过程中是如何发挥催化作用的。

1.1.1 催化剂和催化反应

催化剂是指能加速化学反应趋向平衡，而在反应前后其化学组成和数量都不发生变化的物质。催化剂使化学反应加速的作用称为催化作用。在催化剂参与下进行的反应称为催化反应。

上述催化剂性能不变仅是理想的情况。实际上催化剂在使用过程中，它的组成和结构都在发生缓慢的变化，这将引起它的催化活性和选择性改变，因此催化剂仅在一定的使用期内其催化性能才保持稳定。

催化反应一般可分为均相催化和多相催化两大类。反应物和催化剂都处于同一相中，而不存在相界面的反应称为均相催化反应。例如：硫酸催化乙醇和醋酸生成醋酸乙酯的反应；铈配合物催化甲醇羰化生成醋酸的反应。若反应物和催化剂不是处于同一相，它们之间存在相界面，反应是在两相界面上进行，则称为多相催化反应。多相催化常见的催化剂是固体，反应物为气体或液体的反应，例如铁催化剂催化氢和氮合成氨；以石油为原料经分子筛催化裂化生产汽油、柴油、煤油等反应。在溶液中的两相催化反应，例如水-有机物、含氟烃-有机物、离子液-有机物等两相体系中的催化反应，也属于多相催化反应，但是常常又把它们作为均相催化体系的拓展来研究。

1.1.2 催化剂的活性

催化剂的活性是指单位质量或物质的量催化剂在单位时间内转化的反应物的质量或物质的量，它是催化剂所催化的化学反应速度的量度。在均相催化中，常用转化频率 TOF (turn over frequency) 来表示，经常是以 1mol 催化剂在单位时间所转化的反应物物质的量来衡量。

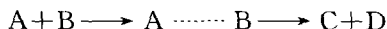
在化学变化的微观过程中，反应物分子要发生电子云的重新排布，发生化学键的形成和断裂而转化为新的产物。在化学键的“破旧立新”过程中，往往需要一定活化能 E 。在一般反应温度条件下，从反应物分子的能量按 Boltzman 分布 ($n^{\neq}/n = e^{-E/RT}$) 来看，仅有很少部分反应物分子能够获得足够的能量 (E)，成为活化分子而参与化学反应。按照 Arrhenius 方程，反应速度常数 k 与 E_a 的关系为：

$$k = Ae^{-E_a/RT}$$

式中， R 为气体常数； A 为频率因子。当活化能 E_a 大而反应温度 T 低时，反应速度很慢。要提高反应速度有两种方法：一是提高反应温度 T ，增大活化分子比例；二是降低反应过程的活化能，这也可增大活化分子比例，但是提高反应温度显然对反应的选择性不利。当反应可向几个方向进行时，要想达到所希望的反应速度，温度升高，将使副反应增多。因此采用加入催化剂降低活化能的途径，是既可提高反应速度又可控制反应方向的最有效手段。

根据过渡状态理论，当具有一定能量的分子相互碰撞时，首先形成一个活化配合物，然后此配合物分解形成产物。反应物分子沿反应途径的能量变化如图 1-1 所示。反应体系在能量最高峰时处于过渡态，所形成的中间物称为活化配合物。

根据反应过程的微观可逆原理，正、逆反应总是沿着同一反应途径，按相反方向进行的，中间经过相同的过渡态。设想在绝对零度时将反应体系过渡态与初始态和终态的能量变化进行比较，那么过渡态与初始态或终态的能量差即是正、逆反应的活化能。例如下列双分子反应：



按此理论，如果知道了始态、终态和过渡态的分子结构，原则上可以应用量子力学和量子统计力学原理计算正、逆反应的速度常数：

$$k_{\text{反}} = \frac{kT}{h} e^{\Delta S^{\neq}/R} e^{\Delta H^{\neq}/R}$$

式中， k 为 Boltzman 常数； h 为 Plank 常数； $\Delta S^{\neq}$ 为活化熵； $\Delta H^{\neq}$ 为活化焓 ($\Delta H^{\neq}$ 与活化能 E 相近)。当正、逆反应速度相等时，达到化学平衡，平衡常数为：

$$K = \frac{k_{\text{正}}}{k_{\text{逆}}}$$

这一表达式对基元反应是正确的，但对总包反应不完全正确，因为总包反应一般包含了多个基元反应。

催化剂借助化学作用力参与反应而起催化作用。催化剂的介入反应，使反应体系终态和始态之间由于增加了化学因素，因而可使反应沿着一条更省能量的反应途径进行。一般反应步骤和位能高坡增多了，但主要高坡的位能高度下降了，如图 1-1 所示。

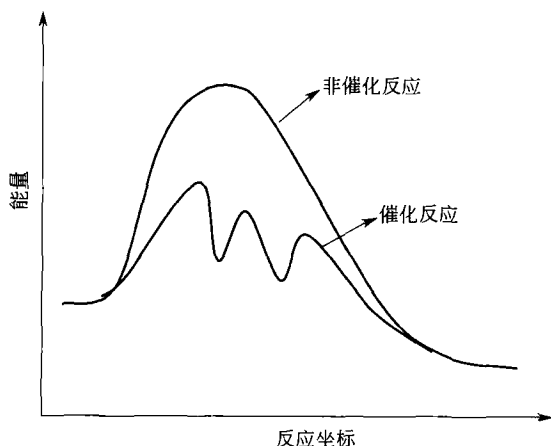


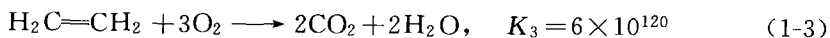
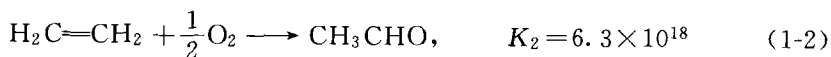
图 1-1 非催化与催化反应途径与活化能对比

根据 Arrhenius 方程和微观可逆原理，逆反应也按同样的比例加速，因此，平衡常数不变。因为催化剂参与反应后既然可恢复到原来的状态，就不会对体系的标准自由能变化 $\Delta E^\ominus$ 产生影响，即催化剂不能改变化学平衡，这是催化作用的基本特征之一。

1.1.3 催化剂的选择性

催化剂的选择性包括如下几方面。

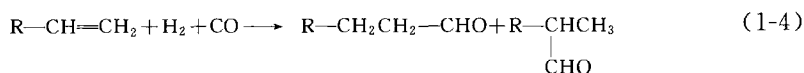
(1) 化学选择性 当反应物在反应过程中可以同时生成多种反应产物时，催化剂的加入可以抑制副反应，大大提高生成目标产物的比例，则此催化剂的化学选择性高。例如乙烯氧化有几个反应是可能发生的：



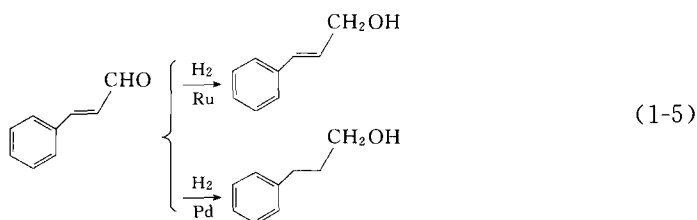
从上面所列平衡常数看，热力学上式(1-3)是可能性最大的反应，但这是最不希望发生的反应。式(1-2)的可能性也较大，若用钯催化剂，主要加速的反应是式

(1-2), 生成产物乙醛。式(1-1) 反应发生的可能性最小, 但如果选择合适的银催化剂, 控制好反应条件 (主要是接触时间), 可选择性地加快反应 (1-1), 抑制其他两个反应, 从而获得满意的环氧乙烷收率。因此选择合适的催化剂和反应条件可以显著提高化学反应的选择性。

(2) 区域选择性 当反应物分子中有几个部位可以发生反应时, 催化剂的加入使反应主要在某一部位发生, 生成需要的目标产物, 则此催化剂的区域选择性高。例如烯烃氢甲酰化反应可以生成正构醛和异构醛 [式(1-4)], 如果应用铑-双膦配位催化剂, 烯烃氢甲酰化反应主要生成正构醛, 正构醛与异构醛之比可高达 98 : 2 (摩尔比) 以上, 因此区域选择性大幅度提高。



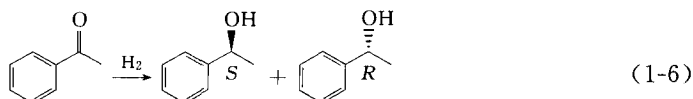
又如肉桂醛的选择性加氢, 由于肉桂醛分子中既有不饱和的 $\text{C}=\text{C}$ 双键, 又有醛基, 如果采用钌催化剂, 加氢反应主要发生在 $\text{C}=\text{O}$ 双键上, 产物主要为肉桂醇, 如果采用钯催化剂, $\text{C}=\text{C}$ 双键和醛基都被加氢, 主要产物为苯丙醇 [式(1-5)]。



(3) 对映选择性 当具有潜手性中心的反应物分子进行不对称催化反应时, 催化剂主要促进产物中某一种对映异构体生成, 则此催化剂的对映选择性高。对映选择性往往以两种对映异构体中一种异构体的过量百分数来表示, 称为 ee (enantiomer excess, %) 值。

$$\frac{[R] - [S]}{[R] + [S]} \times 100\% = ee$$

例如: 苯乙酮的不对称加氢反应 [式(1-6)]。



用手性铑配合物催化这一反应, 生成 R 构型异构体的 ee 值可达 99%。

1.1.4 催化剂如何降低反应过程活化能

催化剂加快反应是由于它的参与降低了反应过程的活化能, 这里以乙烯加氢反应为例来说明。

乙烯加氢生成乙烷要断裂一个 C—C 键和一个 H—H 键，同时形成两个新的 C—H 键。在无催化剂时，假设此反应为基元反应，其活化能的粗略估值为要断裂键能总和的 28%~30%，即大约 46kcal/mol (1cal=4.1840J，下同)。氢和乙烯的前沿分子轨道作用可以图 1-2 表示。

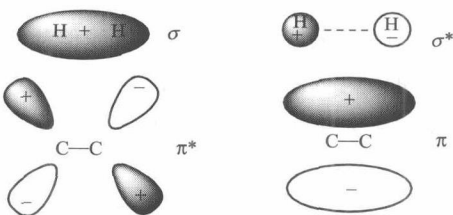
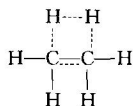


图 1-2 氢和乙烯的前沿分子轨道相互作用图示

从图 1-2 可以看出，电子从氢转移到乙烯或从乙烯转移到氢都是对称禁阻的，即通过四中心过渡态的协同反应是对称性不允许的。



但是在均相催化反应中，例如 Wilkinson 催化剂 $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ 存在下，可通过 σ - π 配合，削弱以致断裂 H—H 键，形成两个配合在铑上的带部分负电荷的氢基。这类 M—H 键的键能大约只有 H—H 键能的一半。同时乙烯分子再通过 σ - π 配合，以侧基形式配位于铑上，使乙烯分子活化，这样就使得 H—H 键的断裂和 C—H 键的形成变得容易进行了（图 1-3）。由此可见，催化剂的作用是对化学反应中的化学键断裂和新的化学键形成的促进作用，它降低了反应过程的活化

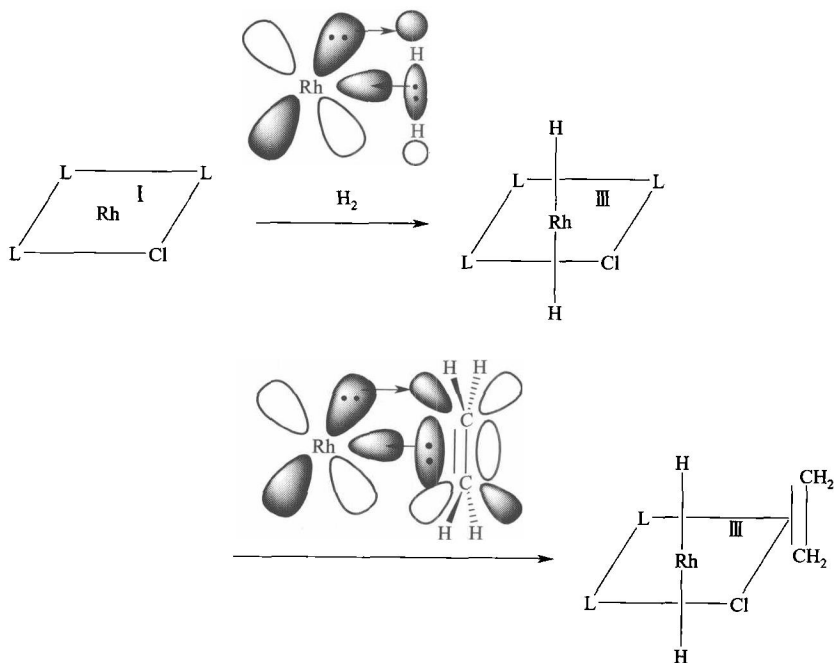


图 1-3 Wilkinson 催化剂在催化乙烯加氢中的作用

能，并使对称禁阻的反应转化为对称允许的反应。

归纳起来，催化剂之所以能促使反应加速是因为：①通过与反应物的相互作用，使反应按新的活化能降低的，或空间上有利的途径进行的结果；②催化剂能消除量子力学规则所产生的限制，引进有效反应途径。

1.2 均相催化的反应

均相催化是化学中一个十分活跃的研究领域，它包括了从简单的酸、碱催化直到极其复杂的酶催化。均相催化发展十分迅速，在化学工业中占的比重增长很快。1960 年以前只有少数均相催化剂用于工业生产，然而近 40 多年来，已开发出了一大批新的、重要的均相催化剂体系，并已成功地用于大约 20 多种重要的工业生产过程，在精细化学品和药物合成中更广泛应用了众多的催化剂。均相催化剂大多数都是过渡金属配合物，因此，研究它们的催化作用已成为均相催化发展的主流。过渡金属由于具有很强的配位能力，所以能和许多配位体生成多种类型的配合物。某些分子（或离子）和金属配合后容易进行特定的反应，金属在其中所起的作用是通过中间配合步骤使配位的反应物分子活化，从而加速反应。因此这种作用称为配位催化作用，这样的反应叫做配位催化反应。广义地说，配位催化包括催化剂对反应物有配合作用，并使之加速反应的一切过程。因此，它既包括均相配位催化，也包括许多固体催化剂参与的非均相催化，但通常是指前者而言。本书的重点是阐明与均相催化作用有关的过渡金属配合物催化化学。

均相催化剂虽然具有高活性、高选择性和反应条件较缓和等优点，但仍有两个重要问题有待解决：一是反应后催化剂的分离回收；二是均相催化剂应用于大规模的工业生产上重要反应的问题，例如石油烃类的转化、水煤气转化、合成氨等。在这些领域内多相催化占有绝对优势。分离问题现已着手将金属配位催化剂载于高聚物或无机载体上，使均相催化剂固相化，或者开发仅溶解于水或离子液体之类溶剂的金属配合物催化剂，在两相催化体系中进行反应，催化剂与反应产物的分离就容易解决了。那些大规模的工业生产上重要反应现在也是均相催化剂试图影响的目标。这是通过合成适当的金属原子簇化合物作为催化剂活性物种正在开创的一条途径。利用过渡金属原子簇催化剂于水煤气转化、一氧化碳加氢、合成氨等研究工作已取得一定进展。

均相催化的迅速发展也促进了我们对比较复杂的多相催化的了解。多相催化中反应物分子配位于表面活性中心上进行配位催化转化的观点已普遍被接受，许多均相催化研究的结果已用来解释表面催化反应。而过渡金属原子簇催化剂的发展又在均相催化和多相催化之间架起了一座桥梁。因此，传统的均相催化与多相催化之间的鸿沟正在逐渐填平，集均相催化剂和多相催化剂优点于一身的高活性、高选择性和多功能的新催化剂将取代某些传统的催化剂，使原料和能源的利

用更加有效和合理，这是可以期待的。

1.3 均相催化的相互联系

均相催化包括了从简单的酸碱催化、金属离子催化、有机金属配合物催化和复杂的酶催化等。

特殊酸 (H^+ ，也包括 H_3O^+ 作为催化上唯一有效的活性物种)、碱 (OH^-) 是最简单的均相催化剂，它们的催化活性仅限于一些特殊的作用物，因为这类催化物种的改性是不大可能的。物理化学研究已揭示了广义酸 (亲电的) 和广义碱 (亲核的) 的催化作用现象。广义酸催化作用中包括质子酸即 Brønsted 酸参与的催化反应。这里结构上的改性是可能的。这类催化剂特别是多功能酸、碱催化剂，对极性分子参与的反应具有高活性。有些金属离子起着超强酸 (或者超亲电性试剂) 的作用，从而大大加速某些反应。某些过渡金属离子 (如 Cu^+ 和 Cu^{2+}) 已有效地用于电子转移反应。配合物化学的发展使我们对这些金属离子催化剂的了解更深入了，并为我们对催化上活泼的金属组分的寻找和对具有新的独特性能的配位体的探索提供了帮助。

有机金属配合物是均相催化剂的主体。有机金属化学的迅速发展，很大程度上就是由于这些配合物作为催化剂在某些重要的工业生产上得到了广泛的应用，例如聚合反应、烯烃氢甲酰化反应和甲醇羰基化反应等过程。现在已经发现配位体的空间效应和电子效应的微妙结合对不稳定的、催化上活泼的有机金属配合物的结构和反应性能有很大影响。随着对这领域认识的加深，人们在尝试研制一种对特定反应有恰好合适结构的催化剂方面已取得可喜进展。当金属配合物的这种结构裁剪过程能进行时，活泼的金属配合物的催化性能就越来越接近于金属酶，因此，从这一点上来说，金属酶可以看作是大自然这个伟大的艺术大师裁剪成的金属配合物。同样的观点也适用于非金属酶，因为合成有机催化剂 (如环糊精或胶束) 就是单纯模拟酶的活性部位的结构和功能。

虽然在酶或相似的催化剂中，反应物和催化剂之间的相互作用是比较复杂的，但最重要的基本相互作用可分为三种简单的类型：①酸-碱相互作用；②电子交换相互作用；③电子转移相互作用 (电子给体-受体相互作用)。利用这三种类型的相互作用，可以将它们相互关联起来。可以预期，进一步的研究将会使我们更深入地了解均相催化作用中各种催化剂之间的相互联系。

1.4 均相催化特点

1.4.1 均一性

均相催化是由它最显著的物理特征而得名，即催化剂与反应物是处于同一相

中。实际上在配位催化反应中它们大多数都是处于液相。这种特点使它明显地不同于多相催化。因此,这两种催化体系在外表上、实验技术上、理论解释上和工业运用上都有许多不同之处。然而仔细研究一下这些基元过程中所涉及的基本化学原理,又可以发现某些相似之处。例如,多相催化中的某些类型的“化学吸附”,现在在均相配位催化中被理解为反应物分子在金属原子或离子上的“配位”。又如吸附分子在固体催化剂的表面活性中心间的转移与作为均相催化剂的过渡金属原子簇上的配体迁移相似。因此,多相催化作用已经开始用均相催化中使用的化学原理来描述。

催化中这两个领域的差别,由于最近提出的“多相化的均相催化剂”或“均相催化剂多相化”这些说法变得更为模糊了。它们被称为“均相-多相催化剂”、“聚合物负载均相催化剂”或“聚合物键联催化剂”。这些催化剂是不溶于溶剂的固体,但催化剂的活性中心是和连接在聚合物原子上的原均相催化剂的活性中心相同的。例如将 $\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}_2$ 通过配位键键联于含有磷或氨基等官能团的苯乙烯和二乙烯基苯共聚物上(图 1-4),进行烯烃的氢甲酰化反应,得到与均相催化剂 $\text{HRh}(\text{CO})_x(\text{PPh}_3)_3$ 近似的结果。

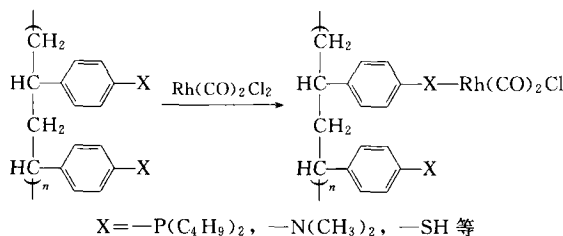


图 1-4 催化剂 $\text{Rh}(\text{CO})_2\text{Cl}_2$ 负载图示

固定化酶也属于这一类。这类“杂化催化剂”被看做均相催化剂,因为所涉及的化学原理与均相催化剂相同。

一般都认为均相催化剂的活性部位是均一的,但外表上的均一性并不能保证一定存在均一的催化活性部位。实验上已经发现,并不是所有均相催化剂分子都具有相同的催化活性,有的时候在真实的反应条件下只有少量的催化剂分子在催化上是活泼的。由于在均相催化中越来越多地观察到催化活性部位的不均一性(这种不均一性在固体催化剂中是普遍存在的),这使得均相剂与多相剂之间的差别进一步减小了。

均相催化剂与多相催化剂比较起来,常常活性更高,选择性更好,具有较好的重现性,但是反应后一般难以分离,而且易受外来杂质的影响,寿命较短,热稳定性较差。均相催化反应可用通常的化学方法来分析,在温和的条件下可用不破坏结构的分析测试手段,如核磁共振、电子顺磁共振和红外光谱等来监测和跟踪反应过程,对活泼金属配位催化剂结构可用 X 射线分析进行准确的测定。这

些现代化学技术的适当结合,将会获得更详细的反应机理信息,为改进均相催化剂的活性和选择性指明方向。正是均相催化剂的结构和均相催化作用机理容易研究这一突出特点,加上现代测试技术的发展,使均相催化成为近年来在催化领域中发展最快和研究最活跃的学科。

1.4.2 专一性

专一性是众所周知的均相催化特点。所谓专一性 (specificity) 被定义为一种很高的选择性,一般认为超过 98% 以上的选择性才称为“专一性”。酶催化的专一性是非常突出的,例如图 1-5 所示,只有一个乳酸的对映异构体被 L-乳酸脱氢酶催化脱氢,即使在大量过剩的 D-乳酸的存在下,这种酶催化 L-乳酸的脱氢也是专一的。

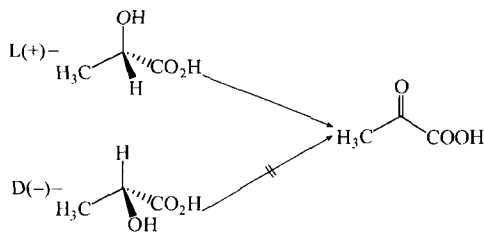


图 1-5 L-乳酸脱氢酶催化乳酸的对映异构体脱氢

近年来广泛研究的手性金属配位催化剂是一种具有高对映异构选择性 (enantioselectivity) 的催化剂,用于不对称催化加氢反应中,其对映异构选择性已超过 98% 的 ee 值已有众多的例子。例如图 1-6 用 SpirOP 具有 C2 对称轴的手性氧磷配体与铑的配合物催化剂催化脱氢氨基酸加氢,其 ee 值为 98.5%。

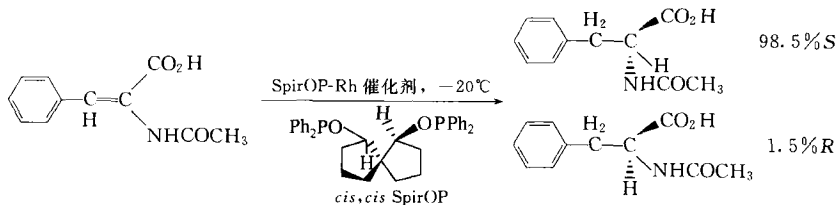
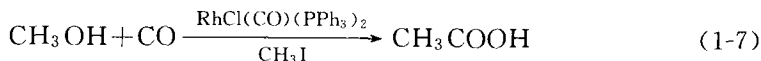


图 1-6 脱氢氨基酸加氢

因为对映异构选择性被认为是化学反应中最难以实现的一种选择性,此例就足以说明催化科学发展到今天,人工合成的某些均相催化剂已经达到可与酶催化剂相媲美的程度。



高专一性并不限于酶催化,近年来过渡金属配位催化剂的发展,已研制出许多对一般催化反应也具有高度专一性的新催化剂。例如甲醇羰基化合成醋酸的铑配合物催化剂以碘甲烷作助催化剂,甲醇羰基化生成醋酸的选择性高达 99% 以上 [式(1-7)]。

1.5 催化反应的热力学和动力学基础

催化反应和普通化学反应一样，其反应速度和化学平衡状态都遵循热力学第一和第二定律，它们都是反应物转化为产物过程中能量变化的函数。为了解催化剂如何影响化学反应，需要知道反应物、过渡态和产物的能级，这一点已在反应坐标图中反映出来。反应物和产物的热函、自由能和熵的变化，即反应物和产物之间的热力学参数 ΔH 、 ΔF 和 ΔS 可以用实验方法测定，也可以用计算热力学活化参数 $\Delta H^\ddagger$ 、 $\Delta F^\ddagger$ 和 $\Delta S^\ddagger$ 的方法求得。

1.5.1 热力学活化参数测定和计算

(1) 活化能 E_a 和频率因子 A 根据 Arrhenius 公式，反应速度常数随温度升高是以指数形式增加的，即：

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E_a}{RT^2}$$

这里 k 为反应速率常数； E_a 为活化能，积分后上式变为： $\ln k = -\frac{E_a}{RT} + \ln A$

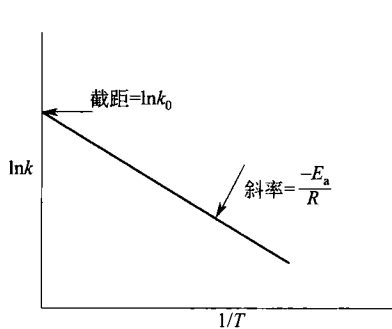
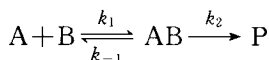


图 1-7 典型的 Arrhenius 图

或 $k = Ae^{-\frac{E_a}{RT}}$ ， A 称为指数前因子，如果把反应测得的 $\ln k$ 对热力学温度倒数 $\frac{1}{T}$ 作图，在较窄的温度范围内将得到一条直线，此直线与纵坐标的交点为积分常数 $\ln k_0$ ，它的斜率为 $-E_a/R$ ，由此可求得该反应的活化能 E_a 。如图 1-7 所示。

(2) 活化参数间关系 根据 H. Eyring 提出的过渡态理论，当反应物转化成产物时，它们必须从初始态转变为活化配合物的过渡态，而反应速度和处于过渡态的活化配合物浓度成正比，以简单双分子反应为例：



按过渡态理论，反应速度为

$$-\frac{d[A]}{dt} = k^\ddagger [AB^\ddagger]$$

当活化配合物的生成速度与反应物的消耗速度之间达到平衡时

$$\frac{k_1}{k_{-1}} = \frac{[AB^\ddagger]}{[A][B]} = K^\ddagger$$