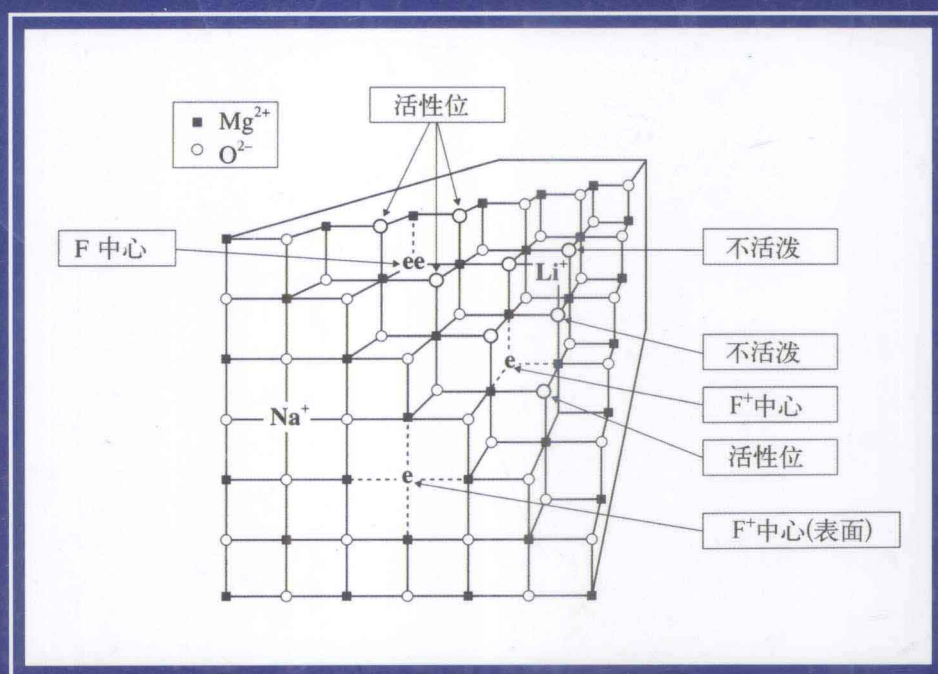


固体碱催化

Solid Base Catalysis

〔日〕 Yoshio Ono Hideshi Hattori 著

高 滋 乐英红 华伟明 译



固体碱催化

Yoshio Ono Hideshi Hattori 著

高 滋 乐英红 华伟明 译

复旦大学出版社

图书在版编目(CIP)数据

固体碱催化/[日]小野嘉夫,[日]服部英著;高滋,乐英红,华伟明译. —上海:
复旦大学出版社,2013.5

书名原文: Solid base catalysis

ISBN 978-7-309-09535-7

I. 固… II. ①小…②服…③高…④乐…⑤华… III. 固体-碱-酸碱催化剂-研究
IV. 0643.36

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2013)第 037181 号

Translation from English language edition:

Solid Base Catalysis

by Yoshio Ono and Hideshi Hattori

Copyright © 2011 Springer Berlin Heidelberg

Springer Berlin Heidelberg is a part of Springer Science + Business Media

All Rights Reserved

固体碱催化

[日]小野嘉夫 [日]服部英 著

高 滋 乐英红 华伟明 译

责任编辑/张如意

复旦大学出版社有限公司出版发行

上海市国权路 579 号 邮编:200433

网址: fupnet@fudanpress.com http://www.fudanpress.com

门市零售:86-21-65642857 团体订购:86-21-65118853

外埠邮购:86-21-65109143

浙江新华数码印务有限公司

开本 787×1092 1/16 印张 23 字数 504 千

2013 年 5 月第 1 版第 1 次印刷

ISBN 978-7-309-09535-7/O · 509

定价:65.00 元

如有印装质量问题,请向复旦大学出版社有限公司发行部调换。

版权所有 侵权必究

译 序

国际著名的酸碱催化学者日本 Tanabe 教授 1970 年出版了《固体酸和碱》一书。1989 年 Tanabe, Misono, Ono 和 Hattori 教授又出版了《新固体酸和碱》, 增加了许多新的内容, 但重点还是在固体酸催化剂。这两本书都已译成中文出版。由于固体酸碱在催化领域的应用日益广泛, 两本中译本深受中国读者的欢迎, 已成为有关专业入门的向导。

2010 年 Ono 和 Hattori 教授根据近 20 年来固体碱催化剂的迅速发展, 编写出版了《固体碱催化》一书。2012 年初蒙 Hattori 教授厚爱, 送了我一本该书的英文版原著。阅后深感内容十分丰富, 尤其是介绍了固体碱催化剂在有机合成领域中的飞速发展, 令人鼓舞。许多在液相中进行的以液体碱为催化剂的有机反应, 现在都已可以用环境友好的固体碱催化反应代替。我和同事们决定尽快将此书译成中文出版, 以飨读者。

中译本第一、第五章由我完成, 第二、第四、第六章由乐英红教授完成, 第三章由华伟明教授完成。全书由我负责审校, 乐英红教授负责文字和图表的处理。由于时间急促, 我们学识有限, 错误在所难免, 希望读者谅解和指正。

译者要借此机会特别感谢 Tanabe 和 Hattori 教授对我们长期的关心和帮助, 还要感谢复旦大学出版社在本书出版过程中给予的指导和帮助。

高 滋

2013 年 3 月于复旦

前 言

本书对固体碱催化剂及其在化学反应中的应用作了全面的介绍。与大量的固体酸催化研究工作相比,固体碱催化的研究有些相形见绌。1970年 Kozo Tanabe 教授出版了《固体酸和碱》一书,这个书名具有划时代的意义,它使“固体碱”在催化界变得众所周知。此书汇集了20世纪50和60年代固体酸和碱催化方面的主要研究工作。1989年 Tanabe, Misono 教授及本书作者又出版了一部《新固体酸和碱》,补充和增加了20世纪70和80年代该领域的新研究进展。然而这两本书的重点还是在固体酸方面。从20世纪90年代初开始,因为人们认识到固体碱催化的绿色环保优势,固体碱催化材料和催化反应的研究得到了飞速发展。

与液体碱相比较,固体碱有很多优点。许多有机反应能在含可溶性碱如氢氧化钠的溶液中进行,但在反应时通常使用高于化学计量的碱,反应后会产生化学计量的金属盐,如氯化钠。用固体碱代替液体碱可以使产物、催化剂和溶剂的分离和回收更为简单,同时也可以减少废弃物,而且固体碱是非腐蚀性的。与均相催化相比较,固体碱另一个重要优点关系到溶剂问题。在均相反应中,碱催化剂和反应原料必须同时溶解于一种溶剂中,使溶剂的选择受到了限制。在固体碱催化的反应中,溶剂能溶解反应物(和产物)即可,并且反应还能在无溶剂甚至气相中进行,因此避开了溶剂选择产生的局限性,增加了开发新反应体系的机会。固体碱催化的这些优点,带来了许多新的环境友好反应体系,使固体碱在有机合成中的应用日益广泛。本书中有许多例子证明了固体碱催化在绿色化学中的重要作用。

本书共有六章。第一章介绍固体碱催化的概念和重要性。第二章介绍固体碱的各种表征方法,包括谱学方法和探针反应。第三和第四章介绍了固体碱材料的制备和性质。第五和第六章详细介绍了固体碱催化的各种反应。通过本书读者不仅可以了解固体碱催化剂的全貌,还能发现适用固体碱催化剂的反应比比皆是。

作者衷心感谢 Kozo Tanabe 教授,是他开启了固体碱催化的大门,他对催化科学的热忱不断地教育着我们。Yoshio Ono 还要对已故的 Tominaga Keii 教授的长期鼓励表示衷心的感谢。

2 固体碱催化

作者特别要感谢新加坡国立大学 Chuah Gaik Khan 教授、三菱化学公司 Hideto Tsuji 博士、东京工业大学 Toshihide Baba 和 Masaki Okamoto 教授对本书作出的贡献。作者还要感谢东京工业大学出版社 Ippei Ohta 先生为本书的编辑和出版所做的工作。最后也是最重要的,我们感谢科学和工程促进基金慷慨的资助。

Yoshio Ono

Hideshi Hattori

2010 年 11 月

目 录

前言	1
第一章 引言	1
1.1 固体碱和碱催化反应	1
参考文献	2
1.2 固体碱的优点	3
参考文献	4
1.3 固体碱和碱性位的催化作用	4
1.3.1 酸和碱的定义	4
1.3.2 提取质子	5
1.3.3 不经过质子提取的反应物活化	5
参考文献	5
1.4 酸碱位协同作用	5
参考文献	7
1.5 碱催化剂分类	7
第二章 固体碱催化剂的表征	9
2.1 表征方法	9
参考文献	9
2.2 指示剂法	9
2.2.1 均相中酸性函数 H_{-} 的定义	9
2.2.2 固体表面碱性位的 H_{-} 尺度	10
2.2.3 滴定法测量固体碱的碱性位数目	12
2.2.4 指示剂法的缺点	13
参考文献	13
2.3 探针分子的吸附-脱附方法	14
2.3.1 探针分子的吸附	14
2.3.2 中毒法	15
2.3.3 程序升温脱附	16

2 固体碱催化

2.3.4 吸附热	17
参考文献	19
2.4 通过与探针分子的作用以光谱法研究固体碱	20
2.4.1 吸附态二氧化碳的红外光谱	20
2.4.2 吸附态吡咯的光谱研究	23
2.4.3 吸附态 CHCl_3 和 CDCl_3 的红外光谱和 MAS NMR 谱	24
2.4.4 吸附态炔烃的红外光谱	26
2.4.5 硝基甲烷的吸附	28
2.4.6 吸附态碘甲烷的 ^{13}C MAS NMR	29
参考文献	31
2.5 探针反应	33
2.5.1 用探针反应表征碱性位	33
2.5.2 丁烯异构化	34
2.5.3 醇脱水和脱氢反应	38
2.5.4 2-甲基-3-丁炔-2-醇的反应	44
2.5.5 Knoevenagel 缩合	48
2.5.6 丙酮的醛醇加成生成双丙酮醇以及双丙酮醇的反加成	50
2.5.7 丙酮基丙酮的环化	52
参考文献	54
第三章 固体碱催化剂的制备和催化性能——I. 金属氧化物	57
3.1 碱土金属氧化物	57
3.1.1 活性位的产生	57
3.1.2 制备	58
3.1.3 碱性位表征	61
3.1.4 反应类型与碱性位最佳强度	71
参考文献	72
3.2 稀土氧化物	75
3.2.1 制备	75
3.2.2 表征	76
3.2.3 催化性能	76
参考文献	78
3.3 氧化锆	79
3.3.1 制备和相变	79
3.3.2 表征	83
3.3.3 催化性能	85
3.3.4 形态依赖性	88
参考文献	88

3.4 氧化钛	90
3.4.1 制备	90
3.4.2 表征	92
3.4.3 催化性能	92
参考文献	93
3.5 氧化锌	94
3.5.1 制备	94
3.5.2 表征	94
3.5.3 催化性能	95
参考文献	96
3.6 氧化铝	96
3.6.1 氧化铝的结构和制备	97
3.6.2 氧化铝的表面性质	98
3.6.3 催化性能	101
参考文献	103
3.7 混合氧化物	105
3.7.1 含 MgO 的混合氧化物	105
3.7.2 含 CeO ₂ 的混合氧化物	106
3.7.3 含 Al ₂ O ₃ 的混合氧化物	107
参考文献	108
3.8 负载碱金属化合物的金属氧化物	108
3.8.1 负载碱金属化合物的 Al ₂ O ₃	109
3.8.2 负载碱金属化合物的碱土金属氧化物	110
3.8.3 负载碱金属化合物的 SiO ₂ 和其他载体	112
3.8.4 KF/Al ₂ O ₃ 和 CsF/Al ₂ O ₃	114
3.8.5 KNH ₂ /Al ₂ O ₃	117
参考文献	118
3.9 负载碱金属的金属氧化物和碳材料	121
3.9.1 碱金属修饰的催化剂的制备	121
3.9.2 碱金属的状态	122
3.9.3 碱性位的强度	122
3.9.4 碱性位的模型	124
3.9.5 催化性能	124
参考文献	126
第四章 固体碱催化剂的制备和催化性能——II. 特殊的固体碱材料	128
4.1 水滑石和由水滑石制备的混合氧化物	128
4.1.1 水滑石的结构	128

4.1.2	水滑石的合成	128
4.1.3	水滑石的热分解	129
4.1.4	焙烧水滑石的再水合	130
4.1.5	层间引入阴离子	130
4.1.6	类水滑石材料用作碱催化剂	132
	参考文献	136
4.2	沸石	139
4.2.1	碱金属离子交换的沸石	139
4.2.2	负载碱金属氧化物的沸石	145
4.2.3	负载碱金属的沸石	149
	参考文献	151
4.3	磷酸盐、磷灰石	153
4.3.1	金属磷酸盐	153
4.3.2	羟基磷灰石、氟磷灰石	154
4.3.3	天然磷酸盐	156
	参考文献	156
4.4	金属氮氧化物	157
4.4.1	制备	157
4.4.2	氮化机理	158
4.4.3	碱性位的表征	159
4.4.4	催化性能	160
	参考文献	163
4.5	阴离子交换树脂	164
	参考文献	167
4.6	接枝在固体表面的胺和铵离子	167
4.6.1	在高比表面氧化硅材料上接枝碱性功能基团	167
4.6.2	接枝了碱性功能基团的氧化硅催化剂	171
4.6.3	酸-碱双功能催化	173
4.6.4	包含结构导向剂的催化剂	176
	参考文献	176
第五章	固体碱催化反应	179
5.1	烯烃和炔烃异构化	179
5.1.1	烯烃异构化	179
5.1.2	炔烃异构化	182
	参考文献	182
5.2	醛醇加成和醛醇缩合	183
5.2.1	丙醛和丁醛缩合	183

5.2.2	甘油醛丙酮化合物和丙酮缩合	184
5.2.3	Claisen-Schmidt 缩合反应	185
5.2.4	Mukaiyama 醛醇反应	187
5.2.5	醛和亚胺与重氮乙酸乙酯反应	188
5.2.6	气相醛醇缩合反应	189
	参考文献	190
5.3	硝基醛醇反应(Henry 反应)	191
	参考文献	195
5.4	Knoevenagel 缩合	195
5.4.1	催化剂	197
5.4.2	催化反应	200
	参考文献	203
5.5	Michael 加成(共轭加成)	204
5.5.1	活泼的亚甲基化合物加成到 α, β -不饱和羰基化合物上	205
5.5.2	H_2S 和硫醇的 Michael 加成	213
5.5.3	胺加成到 α, β -不饱和化合物上	216
5.5.4	胺加成到丁二烯上	219
5.5.5	醇的氰乙基化	219
5.5.6	醇加成到乙烯基酮和乙烯基砜上	221
	参考文献	222
5.6	Tishchenko 反应	224
	参考文献	226
5.7	烷基化反应	227
5.7.1	酚烷基化	227
5.7.2	烷基芳烃的侧链烷基化	232
5.7.3	由活化的亚甲基化合物和甲醇合成 α, β -不饱和化合物	234
5.7.4	醇缩合(Guerbet 反应)	236
5.7.5	腈烷基化(C-烷基化)	238
5.7.6	N-烷基化反应	238
5.7.7	硫醇与碳酸二甲酯 S-甲基化(S-烷基化)	241
	参考文献	242
5.8	加成反应	245
5.8.1	加成到环氧化合物	245
5.8.2	炔烃亲核加成	249
5.8.3	Baylis-Hillman 反应	252
5.8.4	羰基化合物的氰基-O-乙氧羰基化	254
	参考文献	255
5.9	加氢反应	256

5.9.1 烯烃加氢	256
5.9.2 丁二烯加氢	257
5.9.3 苯甲酸加氢	259
参考文献	259
5.10 转移加氢反应(Meerwein-Ponndorf-Verley 还原和 Oppenauer 氧化)	260
5.10.1 固体碱催化剂上反应机理	261
5.10.2 醇对酮的加氢	261
5.10.3 醇还原硝基化合物和腈	266
5.10.4 Oppenauer 氧化	267
5.10.5 烃类还原	269
参考文献	269
5.11 酯化和酯基转移	271
5.11.1 酯化和酯基转移催化剂	271
5.11.2 碳酸烷基酯与酸和醇的反应	275
5.11.3 碳酸烷基酯与胺反应	277
5.11.4 合成单酸甘油酯	279
5.11.5 合成聚氧乙二醇酯	280
参考文献	280
5.12 液相氧化	281
5.12.1 分子氧氧化	281
5.12.2 烯烃由烷基过氧化物环氧化	283
5.12.3 烯烃由过氧化氢环氧化	284
5.12.4 H_2O_2 的 Baeyer-Villiger 氧化反应	287
5.12.5 硫醇、硫醚和吡啶氧化	288
5.12.6 醇由分子氧氧化	288
5.12.7 胺由过氧化氢氧化	288
参考文献	290
第六章 专用的固体碱催化剂	292
6.1 绿色化学固体碱催化剂	292
6.1.1 生物柴油合成	292
6.1.2 合成碳酸二甲酯	295
6.1.3 H_2S 和 SO_2 反应	298
6.1.4 精细化学品的绿色合成	299
参考文献	304
6.2 杂环化合物合成和环转化	307
6.2.1 合成杂环化合物	307
6.2.2 杂环化合物环转化	312

参考文献	315
6.3 含磷化合物的反应	316
6.3.1 Wittig 反应	316
6.3.2 Wittig-Horner 反应	317
6.3.3 Pudovik 反应	319
参考文献	321
6.4 含硅化合物的反应	321
6.4.1 硅的取代反应	321
6.4.2 三甲基氟硅烷对环氧化物的开环	326
6.4.3 硅烷对双键的加成	327
6.4.4 氧化硅与碳酸二甲酯的反应	332
参考文献	335
6.5 固体碱催化不对称合成	335
6.5.1 手性助剂存在下金属氧化物催化不对称合成	335
6.5.2 负载型手性化合物催化不对称合成	338
6.5.3 手性沸石类材料催化不对称合成	340
参考文献	340
6.6 固体碱作催化剂载体	341
6.6.1 固体碱对金属催化剂的促进作用	341
6.6.2 双功能催化	344
参考文献	352

1.1 固体碱和碱催化反应

已有大量的工作投入到了多相酸催化剂(固体酸催化剂)的研究,因为在炼油和石油化工领域中有许多重要的工业过程都采用了固体酸催化剂,例如石脑油裂解、二甲苯异构化、芳烃烷基化等等。

与固体酸相比,对于多相碱催化剂(固体碱催化剂)的研究较少。历史上首次报道多相碱催化剂的是 Pines 和 Haag,他们指出氧化铝上分散的金属钠是烯烃双键异构化的有效催化剂。^[1]1970 年 Tanabe 出版了一本书,名为《固体酸和碱》。^[2]这是一本具有划时代意义的著作,由此开始“固体碱”的提法在催化界得到更为广泛的传播。该书中引用了 20 世纪 50 和 60 年代所有重要的工作。此后,对于固体碱催化材料和催化反应的研究取得了迅速进展,但比起固体酸来,还存在一定的差距。

1972 年 Tanabe 和他的同事们报道了经真空处理的氧化钙和氧化镁对 1-丁烯异构化反应具有非常高的催化活性。^[3,4]此工作清楚地指出了碱催化剂制备和预处理方法的重要性。20 世纪 70 年代 Tanabe 和他的同事们对各种金属氧化物和混合氧化物的碱性质和催化反应性能进行了大量的研究。与此同时,一些新材料也开始出现在固体碱的行列中。例如,Yashima 等报道了碱金属离子交换 X 和 Y 沸石可催化甲苯侧链烷基化反应,并将其催化作用归因于沸石的碱性。^[5]关于固体表面碱性表征和反应中间体测定的方法也逐步建立。1989 年 Tanabe 等又出版了《新固体酸和碱》一书,总结了 20 世纪 70 和 80 年代该领域的进展情况。^[6]

关于固体碱材料和固体碱催化反应的研究始终不断地在发展。近年来发表的一些综述文章指出固体碱发展的加速是由于人们认识到它是一类环境友好的催化剂。本书第三至第六章列举的大量固体碱及其反应是有力的证明。

下面是 1995 年以来固体碱方面有代表性的综述文章:

- ★ H. Hattori, “Heterogeneous basic catalysis” *Chem. Rev.*, **95**, 527 (1995).
- ★ D. Barthomeuf, “Basic zeolites: Characterization and uses in adsorption and catalysis” *Catal. Rev. -Sci. Eng.*, **38**, 521 (1996).
- ★ Y. Ono, T. Baba, “Selective reactions over solid base catalysts” *Catal. Today*, **338**, 21 (1997).
- ★ J. W. Frail, J. I. Garcia, J. Mayoral, “Base solids in the oxidation of organic compounds” *Catal. Today*, **57**, 3 (2000).
- ★ Y. Ono, “Catalysis by strong bases” in *Catalysis*, vol. 15, p. 1, The Royal Society of

- Chemistry, John Wiley & Sons, 2000.
- ★ F. J. Doscocil, S. Bordawekar, R. J. Davis, "Catalysis by solid bases — Industry" in *Catalysis*, vol. 15, p. 40, The Royal Society of Chemistry, John Wiley & Sons, 2000.
 - ★ M. Weitkamp, U. Hunger, "Base catalysis on microporous and mesoporous materials: recent progress and perspectives" *Micropor. Mesopor. Mater.*, **48**, 255 (2001).
 - ★ H. Hattori, "Solid base catalyst, generation of basic sites and application to organic synthesis" *Appl. Catal. A*, **222**, 247 (2001).
 - ★ B. F. Sels, D. E. De Vos, P. A. Jacobs, "Hydrotalcite-like anionic clays in catalytic organic reactions" *Catal. Rev. -Sci. Eng.*, **43**, 443 (2001).
 - ★ Y. Ono, "Base and base catalysis" in *Encyclopedia of Catalysis*, John Wiley & Sons, 2003.
 - ★ R. J. Davis, "New perspectives on basic zeolites as catalysts and catalyst supports" *J. Catal.*, **216**, 396 (2003).
 - ★ Y. Ono, "Solid bases for the synthesis of fine chemicals" *J. Catal.*, **216**, 406 (2003).
 - ★ D. Ticht, B. Coq, "Catalysis by hydrotalcites and related materials" *Cattech.*, **7**, 206 (2003).
 - ★ H. Hattori, "Solid base catalysts: generation, characterization and catalytic behavior of basic sites" *J. Jpn. Petrol. Inst.*, **47**, 67 (2003).
 - ★ F. Figueras, "Base catalysts in the synthesis of the fine chemicals" *Top. Catal.*, **29**, 189 (2004).
 - ★ A. Corma, S. Iborra, "Optimization of alkaline earth metal oxide and hydroxide catalysts for base-catalyzed reactions" *Adv. Catal.*, **49**, 239 (2006).
 - ★ F. Figueras, M. L. Kantam, B. M. Choudary, "Solid base catalysts in organic synthesis" *Curr. Org. Chem.*, **10**, 1627 (2006).
 - ★ G. Busca, "Bases and basic materials in industrial and environmental chemistry: A review of commercial process" *Ind. Eng. Chem. Res.*, **48**, 6486 (2009).

参考文献

- [1] H. Pines, W. O. Haag, *J. Org. Chem.*, **23**, 328 (1958).
- [2] K. Tanabe, *Solid Acids and Bases*, Kodansha/Academic Press, 1970.
- [3] K. Tanabe, N. Yoshii, H. Hattori, *Chem. Commun.*, 464 (1971).
- [4] H. Hattori, N. Yoshii, K. Tanabe, *Proceedings of the 5th International Congress on Catalysis*, 1972, Miami Beach, p. 233.
- [5] T. Yashima, Y. Sato, T. Hayasaka, N. Hara, *J. Catal.*, **26**, 303 (1972).
- [6] K. Tanabe, M. Misono, Y. Ono, H. Hattori, *New Solid Acids and Bases*, Kodansha/Elsevier, 1989.

1.2 固体碱的优点

负碳离子是许多有机反应(例如异构化、加成、缩合和烷基化)的重要中间体。在均相中它们通常是由碱从有机分子的 C—H 键上夺取一个质子后形成的。

这类有机反应往往需要用化学计量的液体碱产生负碳离子,反应后还会形成化学计量的金属盐副产物。例如,苯乙腈和碘甲烷的甲基化反应是一个碱存在下的相转移反应。



反应中需要加入高于化学计量的氢氧化钠去中和产生的碘化氢,使反应体系保持碱性,同时又要将生成的化学计量的碘化钠去除,因此反应是非催化的。若要消除上面这些问题,必须将反应变成催化的。

以碱交换沸石为催化剂,甲醇或碳酸二甲酯为甲基化试剂,苯乙腈甲基化反应就能发生,而且反应可以在气相中进行。^[1]



这个反应是催化的,无碘化钠生成,也无须加化学计量的碱性化合物。从这一点讲,可减少废弃物,是更符合原子经济的。同时,对这个反应体系,还可以避免采用有毒的碘甲烷或硫酸二甲酯等甲基化试剂。

固体碱另一个重要的优点关系到溶剂。对均相反应来说,碱催化剂和反应物必须溶解于同一溶剂中,溶剂的选择往往成为反应的一个限制条件。常常还不得不采用有毒的溶剂,如氯代甲烷和二甲基亚砷(DMSO),否则就要采用相转移反应体系,如反应(1.2.1),从而引起反应工艺中许多麻烦的问题,如分离。在固体碱催化反应中,溶剂只要能溶解反应物(和产物)即可,大大增加了选择的余地。人们还发现固体碱催化反应的溶剂效应与相应的均相反应的溶剂效应是不相同的。^[2,3]例如在硬硅钙石(硅酸钙)上 2-糠醛和氰基乙酸乙酯的 Knoevenagel 缩合反应的最佳溶剂是水和烃类,如戊烷。^[2]在无溶剂情况下反应也可以进行。^[3,4]甚至如前所述,在气相中也能进行。显然,在这些情况下因无须溶剂分离使反应流程大大简化,也除去了由溶剂引起的各种废料,如含有机物的水或含碱性水的有机溶剂。分离的简化意味着能耗降低。同时,固体碱分离后还能反复使用,使催化剂制备也实现了原子经济。更重要的是去除了溶剂选择引起的各种障碍,可以增加发现新反应的机会。

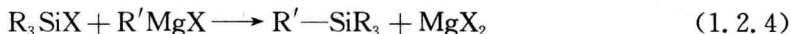
含碱(如氢氧化钠)的溶液有腐蚀性,因此所用的反应器和仪器必须耐腐蚀,对固体碱催化的反应体系不存在这类问题。

大部分精细化学品和药品是用化学计量反应或均相催化反应合成的,这类化学工业中生产单位质量产物产生的废物较多。将均相过程改变成固体碱(或固体酸)催化剂的复相过程显得十分重要,因为后者具有上述各种优点。

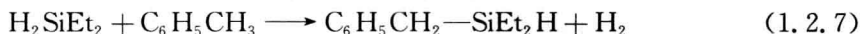
另外,对许多反应只有固体碱催化剂才具有高活性和选择性。酸性位和碱性位的协

同作用往往使许多反应能顺利地进行,例如某些加氢、氢转移、醛醇缩合反应等。碱催化剂上的反应通常不会结焦,而在酸催化反应中结焦常常是一个麻烦的问题。功能化的有机化合物,如胺,与碱性位的作用比酸性位弱,这类化合物不会被催化剂表面截留,更容易从表面脱附。因此有这类分子参与的反应在固体碱上能更顺利地进行。

有机金属化合物,如格氏试剂和烷基锂,是负碳离子的供体。例如,通过下面的反应可以形成 Si—C 键。



这里再次需要消耗化学计量的有机金属化合物。采用固体碱则可以提供一种简单且环境友好的方式来生产同样的产品。



有 $\text{KF}/\text{Al}_2\text{O}_3$ 和 $\text{KNH}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ 存在时,上面这两个催化反应可以分别顺利地进行。^[5,6]

如上所述,固体碱能够比液体碱提供更多的环境友好催化反应体系,然而更重要的是增加了发现均相催化无法实现的新催化反应的可能性。

参考文献

- [1] Z.-H. Fu, Y. Ono, *J. Catal.*, **145**, 166 (1994).
- [2] P. Laszlo, *Acc. Chem. Res.*, **19**, 121 (1986).
- [3] X. Wang, Y.-H. Tseng, J. C. C. Chan, S. Cheng, *J. Catal.*, **233**, 266 (2005).
- [4] M. J. Climent, A. Corma, S. Iborra, A. Velty, *J. Catal.*, **221**, 474 (2004).
- [5] T. Baba, A. Kato, H. Yuasa, F. Toriyama, H. Handa, Y. Ono, *Catal. Today*, **44**, 271 (1998).
- [6] T. Baba, H. Yuasa, H. Handa, Y. Ono, *Catal. Lett.*, **50**, 83 (1998).

1.3 固体碱和碱性位的催化作用

1.3.1 酸和碱的定义

均相体系中的酸和碱有很多定义。^[1]其中 Brønsted-Lowley 和 Lewis 的定义对固体表面的酸碱化学最为重要。按照 Brønsted-Lowley 定义,酸(AH)能提供一个质子,而碱(B^-)能接受一个质子。



在逆反应中,BH 是酸,而 A^- 是碱。AH 和 A^- 是共轭酸碱对,BH 和 B^- 也是共轭酸碱对。符合此定义的酸和碱分别称为 Brønsted 酸和 Brønsted 碱。

按照 Lewis 的定义,碱(:B)提供一对孤对电子,酸(A)接受一对孤对电子。