

“十三五”国家重点图书
当代化工学术精品译库

氢甲酰化反应的 原理、过程和工业应用(上)

HYDROFORMYLATION:
FUNDAMENTALS, PROCESSES,
AND APPLICATIONS
IN ORGANIC SYNTHESIS
(VOLUME 1)

[德] Armin Börner, Robert Franke 著
祁昕欣, 张宝昕, 郑兴 译



华东理工大学出版社
EAST CHINA UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY PRESS

“十三五”国家重点图书
当代化工学术精品译库

氢甲酰化反应的原理、过程 和工业应用(上)

Hydroformylation: Fundamentals, Processes,
and Applications in Organic Synthesis (Volume 1)

[德] Armin Börner, Robert Franke 著
祁昕欣, 张宝昕, 郑兴 译



华东理工大学出版社
EAST CHINA UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY PRESS

· 上海 ·

图书在版编目(CIP) 数据

氢甲酰化反应的原理、过程和工业应用, 上/(德)阿明·波尔纳
(Armin Börner), (德)罗伯特·弗兰克(Robert Franke)著; 祁昕欣,
张宝昕, 郑兴译. —上海: 华东理工大学出版社, 2018. 11

(当代化工学术精品译库)

ISBN 978-7-5628-5576-7

I. ①氢… II. ①阿… ②罗… ③祁… ④张… ⑤郑…
III. ①醛化-研究 IV. ①O621.25

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2018)第 205753 号

Hydroformylation: Fundamentals, Processes, and Applications in Organic Synthesis (Volume 1)
Copyright © 2016 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Boschstr. 12, 69469 Weinheim, Germany.
All Rights Reserved. Authorised translation from the English language edition published by John
Wiley & Sons Limited. Responsibility for the accuracy of the translation rests solely with East China
University of Science and Technology Press and is not the responsibility of John Wiley & Sons
Limited. No part of this book may be reproduced in any form without the written permission of the
original copyright holder, John Wiley & Sons Limited.

著作权合同登记号: 图字 09-2018-134 号

Copies of this book sold without a Wiley Sticker on the cover are unauthorized and illegal.

策划编辑/ 周 颖

责任编辑/ 赵子艳

出版发行/ 华东理工大学出版社有限公司

地 址: 上海市梅陇路 130 号, 200237

电 话: 021-64250306

网 址: www.ecustpress.cn

邮 箱: zongbianban@ecustpress.cn

印 刷/ 上海中华商务联合印刷有限公司

开 本/ 710mm×1000mm 1/16

印 张/ 16.5

字 数/ 354 千字

版 次/ 2018 年 11 月第 1 版

印 次/ 2018 年 11 月第 1 次

定 价/ 86.00 元

版权所有 侵权必究

... while in mathematics, presumably one's imagination may run riot without limit, in chemistry, one's ideas, however beautiful, logical, elegant, imaginative they may be in their own right, are simply without value unless they are actually applicable to the one physical environment we have—in short, they are only good if they work!

Robert Burns Woodward

……数学允许人的想象力信马由缰,然而在化学中,我们的想法或许美妙、合理、别致而看起来充满想象力,但所有的一切在付诸实践之前都是毫无价值的——简而言之,只有实用的想法才是真正的好想法!

罗伯特·伯恩斯·伍德沃德

译者序

2014 年底,我来到了莱布尼茨催化研究所工作,跟随 Börner 教授,在赢创 (Evonik) 高级催化实验室进行铑催化氢甲酰化的研究。这一实验室由研究所和赢创集团合作创建,专注与应用相关的配体和催化研究。每年来自这两个机构的化学家和工程师们都会会面三次,探讨实验室内研发的新技术,并将工业应用中的问题反馈给研究人员。在多次这样的研讨会议中,我逐渐与赢创氢甲酰化部门的研究主管 Franke 教授相熟。而当时,他和 Börner 教授正在共同撰写本专著。

Börner 教授的研究生涯一直与应用息息相关。除了赢创集团,他的研究组还与许多其他的企业在不同领域的催化研究上开展着合作。在我们的一次讨论中,他曾对我说:“我更喜欢对人类的经济生活有直接作用的、实在的化学,使用公众的资源满足自己好奇心的行为是可耻的。”

2016 年,本专著由 Wiley 出版社第一次出版。当时两位作者向我询问了将它翻译成中文的可能性。我觉得虽然从题目上看,这是一本专业性极强的书籍,但其内容以氢甲酰化反应为中心,辐射到整个应用有机化学领域。书中既有基本的概念讲解,也有复杂的合成应用,几乎涵盖这一技术发现以来所有方面的重要成果,如同一部应用有机化学的断代史。把这样一本书带给中国读者,也是我个人的心愿。但这本书走进我国市场的路也并非一路平坦,中间几经波折,多亏方显杰博士、吴晓峰博士的联络,以及华东理工大学出版社周颖女士、Wiley 出版社宋志慧女士的倾力协助,才让它在今天得以和读者见面。

本书从绪论到第 8 章由 Börner 教授撰写,第 9 章由 Franke 教授撰写。两位作者文字风格的不同在书中体现得淋漓尽致。品味其中,也算另一种阅读乐趣。

特别要感谢我的夫人,也是本书译者之一的郑兴的辛苦付出。在翻译的过程中,我们力求通俗易懂,以便更多非专业读者也能够体会到化学的生动和有趣。当然,翻译中难免存在疏漏之处,我们也期待着读者的及时指正。

张宝昕

2018 年 4 月于罗斯托克

序

能被邀请为这本出色的著作《氢甲酰化反应的原理、过程和工业应用》作序我感到无比荣幸。

过去 35 年来,这是第一本清晰、系统的,且涵盖这一重要反应所有方面的书籍,其内容远不仅仅局限在某一类中心原子或配体的情形。

当我在 1967 年于鲁尔化学第一次进入氢甲酰化领域时,我对氧合反应,以及它的发现者 Otto Roelen——2 年前刚刚从这个公司退休——一无所知。我的学术背景是氟化学以及流动操作式小型实验装置化工,重点研究极端反应条件。在奥伯豪森我听到的当时关于氢甲酰化的一条大新闻是配体修饰的钴催化剂被首次成功运行——就是我们现在熟知的 Shell 过程。当时我还听说了有关氧合反应机理的一场激烈的讨论(还有在产物中出现的除了一般所期待的直链醛之外的支链异构产物的来源)。这场争论,尽管表面上属于学术范畴,但当时世界上很多大公司的董事会成员都参与其中——这在现今的情境下完全不可想象!争论终止于 1972 年在匈牙利威斯普雷姆举行的氢甲酰化和相关反应年会,大会的组织者是我们极其尊敬和永远缅怀的 Lazlo Márko。

接下来的十年为我们带来了许多激动人心和具有决定性的成果:比如威尔金森(Wilkinson)铑催化剂在氧合反应中的启用;Union Carbide/Johnson Matthey 对铑催化的低压氧合过程(尽管这一用法多年前就被 BP 引入)的商用化。在清楚了全部反应机理,以及添加剂的启用,特别是能让整个氧合化工运行更有效的磷配体研究的开创性进展后,技术研发的成功接踵而至。首次商用水相氢甲酰化装置投入运行为这一个十年的结束写下了浓重的一笔,其为氢甲酰化工艺向不间断式过程改进打下了基础。

过去的 30 年见证了氧合知识的爆炸式发展,其中包括:未官能化烯烃的转化;不对称、串联作用,或分步反应;还有通过非常复杂的工艺设计使反应在其他和非传统介质中进行。这份成就单现在仍在扩充。我很幸运地参与了其中的一些发展,并且直到 20 世纪 90 年代,一直与 Otto Roelen 先生保持联系,向他汇报这一学科的发展近况。我至今以此为荣。

后续的发展以不断加速的步伐进行。能够写这样一本最新、最全面的关于氢甲酰化及其基础、过程和应用的专著,我们要向两位作者 Börner 和 Franke 表示祝

贺。作者用吸引人的叙述笔法,成功地对这一课题的各个方面进行了讲述。科技前进的步伐不会放缓,将来对这一反应的新发现也肯定不会减少,因此留给他们修订第二版的时间要远远少于过去的 35 年。作为一名在科技书籍撰写和出版领域积累了一些经验的同行,我祝福他们,也希望将来的再版能如这一版一样成功!

Boy Cornils
Hofheim/Taunus

目 录

绪论	001
参考文献	003
1 氢甲酰化中的金属	004
1.1 含氢配合物的重要作用	004
参考文献	006
1.2 双金属催化剂	007
参考文献	008
1.3 有机配体的作用	008
参考文献	012
1.4 钴催化的氢甲酰化	013
1.4.1 相关历史与评论	013
1.4.2 反应原理、催化剂和配体	014
1.4.3 近期应用和特殊应用	018
参考文献	020
1.5 铑催化的氢甲酰化	021
1.5.1 历史和工艺要点	021
1.5.2 催化剂母体	022
1.5.3 总结和结论	028
参考文献	028
1.6 钌催化的氢甲酰化	032
1.6.1 概述	032
1.6.2 催化剂前体	033
1.6.3 配体	034
1.6.4 反应机理	037
1.6.5 使用反向水煤气变换(RWGS)或甲酸甲酯的氢甲酰化反应.....	038
1.6.6 使用钌催化剂的连锁反应	038
参考文献	041
1.7 钯催化的氢甲酰化	042
1.7.1 概述	042
1.7.2 机理的研究、配合物和配体	043
1.7.3 一些应用	044

参考文献	045
1.8 铂催化的氢甲酰化	046
1.8.1 概述	046
1.8.2 机理研究、配合物和配体	046
1.8.3 一些应用	050
参考文献	053
1.9 铑催化的氢甲酰化	055
1.9.1 概述	055
1.9.2 机理研究、配合物和配体	055
1.9.3 一些应用	057
参考文献	058
1.10 铁催化的氢甲酰化	059
1.10.1 概述	059
1.10.2 单金属铁催化剂	060
1.10.3 铁配合物作为传统氢甲酰化催化剂的添加剂	061
参考文献	062
2 有机配体	064
参考文献	067
2.1 膦——典型结构和个体、合成及部分特性	068
2.1.1 单齿膦	068
2.1.2 二膦	075
2.1.3 三膦	080
2.1.4 四膦	081
2.1.5 特殊应用中的配体	083
2.1.6 膦的分解	103
参考文献	111
2.2 亚磷酸三酯——合成、典型示例和降解	120
2.2.1 一般性质	120
2.2.2 醇的合成	122
2.2.3 亚磷酸三酯的合成——典型的路径和问题	133
2.2.4 种类和选择的配体	139
2.2.5 立体化学相关因素	144
2.2.6 氢甲酰化中的结构-活性关系	146
2.2.7 铑的亚磷酸三酯催化剂前体	147
2.2.8 亚磷酸三酯的降解路径	148
参考文献	160
2.3 亚磷酰胺——合成、结构选择和降解	167

2.3.1	简介	167
2.3.2	在铈催化的氢甲酰化中使用亚磷酸胺	169
2.3.3	亚磷酸胺的稳定性	177
2.3.4	结论	184
	参考文献	185
2.4	立体选择氢甲酰化中的手性磷配体	187
2.4.1	概述	187
2.4.2	手性配体的合成	188
2.4.3	一些优选配体催化表现的比较	201
2.4.4	结论	203
	参考文献	203
2.5	<i>N</i> -杂环卡宾(NHCs)作为过渡金属催化的氢甲酰化中的配体	206
2.5.1	简介	206
2.5.2	NHCs 的电子特性和立体特征	207
2.5.3	历史	209
2.5.4	配体中使用的唑盐和 NHCs 的典型结构	210
2.5.5	卡宾配体和其金属配合物的合成	211
2.5.6	结论	233
	参考文献	233
3	合成气和其替代来源	236
3.1	概述	236
3.2	由甲醛或仲甲醛产生合成气	237
3.3	从 CO ₂ 产生合成气	242
3.4	从甲醇产生合成气	245
3.5	甲酸或者甲酸甲酯作为氢气的来源	245
3.6	来自生物质的醇作为合成气的来源	247
3.7	结论	249
	参考文献	249

下册目录

4	氢甲酰化反应
5	含有氢甲酰化步骤的连锁反应和其他连续反应
6	通过氢甲酰化合成特殊产物
7	非传统媒介中的氢甲酰化
8	醛的脱羰化和脱氢羰化
9	生产过程选讲

2013 年,世界上许多大型化工企业和研究机构都在庆祝一个重要的纪念日:氢甲酰化 75 周年。其中尤其重要的是在德国奥伯豪森的 Oxera GmbH 举办的活动^[1]。1938 年,当这里还是鲁尔化学工厂时,Otto Roelen 意外地发现,在钴、铑和氧化镁组成的催化剂存在的条件下,乙烯和一氧化碳及氢气反应,不仅生成了烷类,还生成了二乙基甲酮和丙醛,也就是人们所称的氧合产物。所以他也将此反应命名为氧合过程,此术语至今仍然被化学家们使用。同样是在奥伯豪森,这里建成了世界上第一个相关化工技术设备,虽然由于第二次世界大战的爆发,导致原计划的 10 000 t 的产量根本无法实现。1945 年以后,人们立刻意识到这一反应过程的巨大潜力。近年来,每年全世界范围内要生产超过千万吨的不同链长的脂肪族醛:约 1×10^5 t/y 由大型化工企业生产,较少的产量来自小公司的精细化工。此外,纵观 2010 年至 2015 年的专利和学术文献不难发现,氢甲酰化仍旧是工业研究的重要关注点(如表 1 所示)。

表 1 最近 5 年与氢甲酰化相关的专利与文献^[2]

	2010	2011	2012	2013	2014	2015
专利	81	80	79	82	109	48
学术论文	192	153	163	195	162	106
综述	38	31	29	26	21	8

氢甲酰化可以直接用由特殊反应物、试剂、催化剂和反应产物组成的化学方程式描述(图 1)。

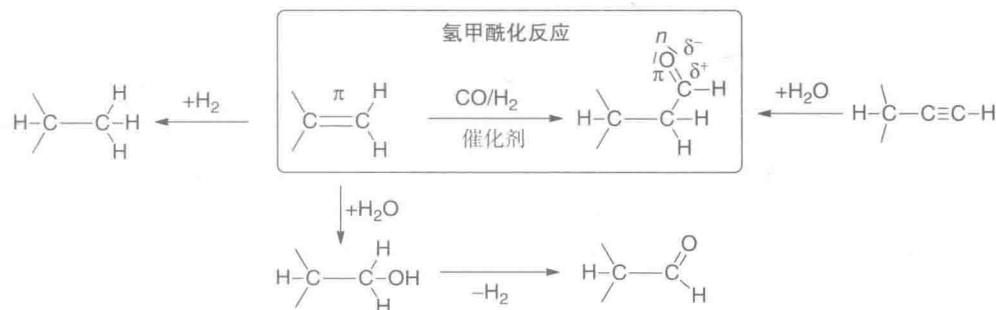


图 1 其他转化框架中的氢甲酰化反应

① 边栏方框内页码对应原版图书页码,与索引(见下册)中的页码对应。

起始的反应物通常是烯烃(环氧化合物除外),其反应活性来自双键的 π 电子。在诸如氢化反应的相关反应中,这一化学键变换为化学(近似)惰性的烷;而氢甲酰化产生二价的甲酰基团,由于碳氧双键的存在以及碳和氧不同的电负性,它比起始的碳碳双键结构更加具有反应活性。此外,氧的自由电子对为羰基提供了路易斯碱的特性。

自然界中,羰基是最重要的基团之一。它能够和众多的亲核基团反应,同时也是许多碳碳单键生成和周围位置的断裂反应的起点和先决条件。但是只有很少的微生物能结合有毒的 CO 生成有机化合物。迄今为止,通过酶的途径来制备产品只适用于生产低相对分子质量的产物,比如醋酸盐、乙醇、丁酸盐和丁醇^[3]。在高级生命体中,羰基只能由烯烃的水合作用及随后的除氢作用形成。另一种得到羰基的可能性是通过炔烃的水合经由烯醇得到醛。但是由于三键的高反应性,炔类在生物体中十分罕见。在合成化学中,这一途径就更加困难了,因为水到端碳碳双键的反马氏加成并不容易^[4]。

氢甲酰化反应由过渡金属来催化。这其中,除了钴之外,其他过度金属对于生物体均无作用。这些金属包括钌、钨、铑和铂,它们通常既罕见又昂贵。

因为在自然界中几乎没有先例,所以氢甲酰化应该可以代表人类的一大发现。它与现代化学合成息息相关且意义重大。CHO 基作为功能基团,其氧化数介于醇和羧酸之间。这些重要的化合物类别就可以简单地通过氧化或还原来得到。类似地,甲酰基可以转化为亚胺、胺、半缩醛、缩醛、缩醛胺等,依此类推。另外,碳碳单键偶联反应会因为甲酰基的活化而变得容易。氢甲酰化反应的产物大多用于原料化工,也用于制药工业和香料化工。最近,由于 Otto Roelen 的发现,再生能源化学研究也开始启动了。

近几十年,出现了不少优秀的关于氢甲酰化的综述和书籍。但是由于此领域发展十分迅速,新发现和成果层出不穷,这些总结很快就变得不够完善,而且相对落后。不仅如此,在过去的 75 年中的一些关于氢甲酰化的重要发现也面临着遗失的危险。在一本著作中总结有关氢甲酰化的所有相关内容已经不太可能,故本书主要阐述有关氢甲酰化的基础以及有关氢甲酰化合成方面的一些新的重要的内容。我们原本还想要涵盖氢甲酰化的物理化学研究和原理方面,但经过详细讨论后,认为这不可能简单地实现,因为太多的材料需要考虑。(但这不表示否定了本书会有第三卷的可能)

关于本书的勘误和补充材料读者可以访问以下网页:

<http://www.theochem.rub.de/go/hydroformylation-book.html>

在这里我们要特别感谢编写了 2.5 章节的 Susan Lühr。我们还要感谢我们在工业领域和研究所的同事们,是他们的建议和意见让本书更加充实。他们是 Wolfgang Baumann, Arno Behr, Matthias Beller, Stefan Buchholz, Kathrin Marie Dyballa, Dirk Fridag, Frank Geilen, Irina Gusevskaya, Harald Häger, Bernd Hannebauer, Dieter Hess, Ralph Jackstell, Christoph Kubis, Ronald

Piech, Detlef Selent, Ivan Shuklov, Marcelo Vilches, Dieter Vogt 和 Klaus-Diether Wiese. 同样还要感谢 Wiley-VCH 的编辑 Anne Brennfürher 和 Stefanie Volk, 还有他们来自 SPi Global, Chennai 的同事们, 感谢他们优秀的组织和编辑工作。

参考文献^①

1. Frey, G. and Dämbkes, G. (eds) (2013) *75 Jahre Oxo-Synthese, 75 Years of Oxo Synthesis*, Oxea GmbH.
2. *Chem. Abstr.* Search at 06.06.2015.
3. Henstra, A.M., Sipma, J., Rinzema, A., and Stams, A.J.M. (2007) *Curr. Opin. Biotechnol.*, **18**, 200–206.
4. Alonso, F., Beletskaya, I.P., and Yus, M. (2004) *Chem. Rev.*, **104**, 3079–3159.

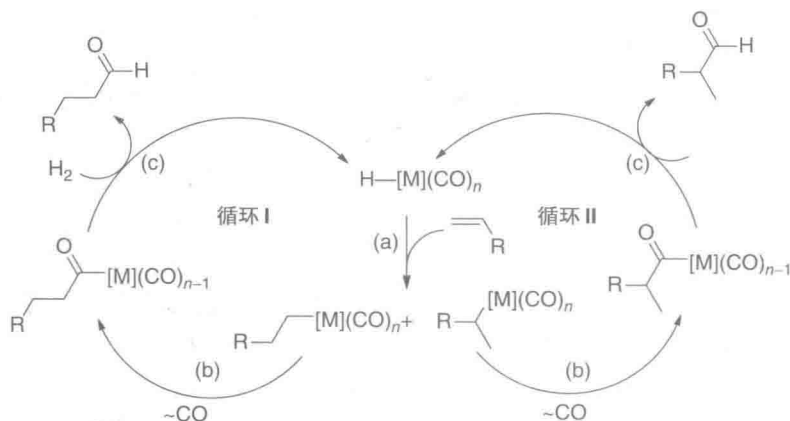
^① 为方便读者查阅, 本书按原版复制参考文献

1 氢甲酰化中的金属

1.1 含氢配合物的重要作用

在文献中有许多关于评估氢甲酰化中不同金属及对应有机配体的研究。2013年, Franke 和 Beller^[1]对不同金属在氢甲酰化反应中的应用性给出了简明的总结。同年, 一家法国、意大利合资公司也做出了纵览^[2]。为了避免重复, 我们将只提及某些在上述两份综述中没有讨论到的基本结论。

若干种含氢金属羰基配合物可以催化氢甲酰化反应(图解 1.1)。前提条件是生成相关中间产物的能力和重要步骤的通路, 比如对烯烃加入金属—H 键形成烷基金属配合物[(a)], 接下来通过配位的 CO 配体的迁移实现将 CO 插入金属—烷基键[(b)], 最后由金属—酰基键的氢解作用释放我们期望得到的醛并回收催化剂[(c)]。中间产物金属—酰基配合物的类型决定了醛的异构体的形成。在此处我们用循环 I 和循环 II 区分。若要形成成功的催化通道, 除了反应条件外, 选择适合的金属和配体也是十分重要的。



图解 1.1 简化的氢甲酰化催化循环

在早期(大多数为专利)文献中,除了钴、铑、镍、铱和其他 VIII 族金属,铬、钼、钨、铜、锰甚至是钙、镁和锌都曾被建议或声明可以用于氢甲酰化^[3]。但是,其中一部分金属并不能表现出任何活性。

含氢羰基配合物带有的足够的氢甲酰化活性主要归功于金属—H 键的极

性^[4]。据推测,强酸性有利于烯烃的加入和随后的中间产物金属-酰基配合物在催化循环内的氢解。在这里, $\text{HCo}(\text{CO})_4$ 较之 $\text{H}_2\text{Ru}(\text{CO})_4$, $\text{H}_2\text{Fe}(\text{CO})_4$, $\text{H}_2\text{Os}(\text{CO})_4$ 或 $\text{HMn}(\text{CO})_5$ 酸性更强^[5]。此外,阴离子性的含氧配合物,如 $[\text{HRu}(\text{CO})_4]^-$, 则表现为强碱^[6]。后者转化为 $\text{H}_2\text{Ru}(\text{CO})_4$ 有可能是成功进行氢甲酰化的先决条件,也解释了为何 $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ 比 $[\text{HRu}(\text{CO})_4]^-$ 活性更强。前者与 H_2 反应生成 $\text{H}_2\text{Ru}(\text{CO})_4$ ^[7]。 $[\text{HOS}_3(\text{CO})_{11}]^-$ 经观测同样具有低活性和低热稳定性^[8]。 $[\text{Co}(\text{CO})_4]^-$ 也不是好的氢甲酰化催化剂^[9]。但是加入强酸后,生成的 $\text{HCo}(\text{CO})_4$ 具有活性。

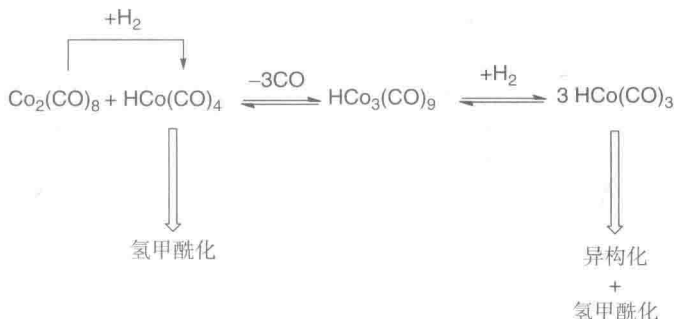
6

值得注意的是, $\text{HCo}(\text{CO})_4$ 倾向生成 $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ 的不稳定性部分来源于分子间氢气的快速消除反应。如果是这样,在烯烃的氢化作用中,烷的形成也可被理解为一个重要步骤。另一方面, $\text{HCo}(\text{CO})_4$ 的酸性也使其可以转化为水溶性的钴盐,为氢甲酰化后产物和催化剂的分离提供了便利(俗称“去钴”)^[10]。

强酸性金属含氢配合物例如 $\text{HCo}(\text{CO})_4$ 或具有路易斯酸特性的配合物例如 $\text{Rh}_2\text{Cl}_2(\text{CO})_4$ 、 $[\text{Ru}(\text{MeCN})_3(\text{triphos})](\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ 、 $[\text{Pt}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{dppe})](\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ (dppe 为二苯基膦乙烷的简称)、 $[\text{Pd}(\text{H}_2\text{O})_2(\text{dppe})](\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$ 或 $[\text{Ir}(\text{MeCN})_3(\text{triphos})](\text{CF}_3\text{SO}_3)_3$ 能够在醇中充当具有缩醛作用的催化剂。这意味着它们可以促使新生成的醛转化为缩醛(见第 5.3 节)。

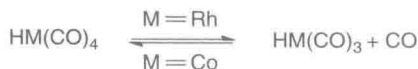
同一金属对应不同的 CO 配体的数量可能会影响其催化特性(图解 1.3)^[11]。钴(铑也一样)的四碳或三碳配合物被认为是催化剂(图解 1.2)。人们认为不饱和的配合物 $\text{HCo}(\text{CO})_3$ 比 $\text{HCo}(\text{CO})_4$ 更具活性。而且,由于金属中心的空间排列状况不同,人们认为这两种配合物在形成中间产物烷的时候具有不同的区域辨别倾向,并由此导致不同的异构体的生成。因此,对由不同的 CO 分压力下产生的效应的最好解释应为:假设在含有 $\text{HCo}(\text{CO})_4$ 和其母体 $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ 的溶液中,在氢气条件下,生成了 $\text{HCo}_3(\text{CO})_9$ ^[12]。 $\text{HCo}_3(\text{CO})_9$ 与氢气反应生成 $\text{HCo}(\text{CO})_3$ ^[13]。后者在异构化时更活跃,所以生成的醛的异构体是最终产物。

7



图解 1.2 与 CO 压力相关的异构化和氢甲酰化的竞争

与 $\text{HCo}(\text{CO})_4$ 相比,铑的同类化合物更倾向于放出一个 CO 配体^[14]。也就是说,在见图解 1.3 的平衡中,与基于钴的系统相比,此平衡向左侧的移动并不显著。



图解 1.3 具有催化活性的含氢羰基配合物之间的平衡

铑比钴有着更大的原子半径。这就不难解释为何未修饰的铑催化剂与同类钴催化剂相比能形成更多数量的支链醛。比如,在 1-戊烯的氢甲酰化中,前者和后者催化得到的 *l/b* 比例分别为 1.6 : 1 和 4 : 1。人们推测还有一种相似的关联是,当反应由金属簇 $\text{Ru}_3(\text{CO})_{12}$ 、 $\text{Os}_3(\text{CO})_{12}$ 和 $\text{Ir}_4(\text{CO})_{12}$ 推进时,由于有着较大的原子半径,在氢甲酰化中这些催化剂催化的反应与 $\text{Co}_2(\text{CO})_8$ 催化的反应相比能生成更多的支链醛。但遗憾的是,大部分反应结果是在不同的反应条件下生成的,或者由于低反应率很难做解释,所以从严格意义上来说并不具有可比性。

多核金属簇和其对应的单核类相比在催化过程中的作用会有差异^[15]。 $[\text{HRu}(\text{CO})_4]^-$ 的催化活性要比 $[\text{HRu}_3(\text{CO})_{11}]^-$ 好很多^[6]。值得注意的是, $\text{H}_4\text{Ru}_4(\text{CO})_{12}$ 在与 CO_2 的氢甲酰化中特别活跃。^[16]

8

到目前为止,人们接受的未修饰的金属羰基配合物在氢甲酰化中的活性排序如下(按活性降序排列)^[17]:



在接下来的章节里,仅对金属钴、铑、钌、钨、钼、铱和铁相关的氢甲酰化反应进行更为细致的讨论。人们偶尔也会研究钼的配合物(如 $m\text{-Mo}(\text{CO})_3(p\text{-C}_5\text{H}_4\text{N}-\text{CN})_3$)^[18]或钨的配合物[如 $\text{HOs}(\kappa^3\text{-O}_2\text{CR})(\text{PPh}_3)_2$]^[19]。就在最近,人们评估了 $\text{HOs}(\text{CO})(\text{PPh}_3)_3\text{Br}$ 在几种烯烃的氢甲酰化中的作用^[20]。其高异构化倾向(可高达 39%)是主要发现。

参考文献

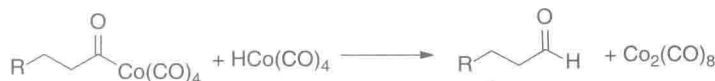
1. Pospech, J., Fleischer, I., Franke, R., Buchholz, S., and Beller, M. (2013) *Angew. Chem. Int. Ed.*, **52**, 2852–2872.
2. Gonsalvi, L., Guerriero, A., Monflier, M., Hapiot, F., and Perruzzini, M. (2013) *Top. Curr. Chem.*, **342**, 1–48.
3. Falbe, J. (1967), and cited literature) *Synthesen mit Kohlenmoxid*, Springer-Verlag, Berlin.
4. Imjanitov, N.S. and Rudkovskij, D.M. (1969) *J. Prakt. Chem.*, **311**, 712–720.
5. Moore, E.J., Sullivan, J.M., and Norton, J.R. (1986) *J. Am. Chem. Soc.*, **108**, 2257–2263.
6. Hayashi, T., Gu, Z.H., Sakakura, T., and Tanaka, M. (1988) *J. Organomet. Chem.*, **352**, 373–378.
7. Whyman, R. (1973) *J. Organomet. Chem.*, **56**, 339–343.
8. Marrakchi, H., Nguini Effa, J.-B., Haimeur, M., Lieto, J., and Aune, J.-P. (1985) *J. Mol. Catal.*, **30**, 101–109.
9. Dengler, J.E., Doroodian, A., and Rieger, B. (2011) *J. Organomet. Chem.*, **696**, 3831–3835.
10. (a) See e.g.: Gwynn, B.H. and Tucci,

- E.R. (to Gulf Research & Development Company) (1968) Patent US 3,361,829;
(b) Tötsch, W., Arnoldi, D., Kaizik, A., and Trocha, M. (to Oxeno Olefinchemie GmbH) (2003) Patent WO 03/078365.
11. For a detailed discussion, compare:
Cornils, B. (1980) in *New Syntheses with Carbon Monoxide*, Reactivity and Structure, Concepts in Organic Chemistry, vol. 11 (ed. J. Falbe), Springer-Verlag, Berlin, pp. 38–45.
 12. (a) Pino, P. (1983) *Ann. N.Y. Acad. Sci.*, **415**, 111–128; (b) Pino, P., Major, A., Spindler, F., Tannenbaum, R., Bor, G., and Hórvath, I.T. (1991) *J. Organomet. Chem.*, **417**, 65–76.
 13. Tannenbaum, R. and Bor, G. (1999) *J. Organomet. Chem.*, **586**, 18–22 and ref. cited therein.
 14. Marco, L. (1974) in *Aspects of Homogeneous Catalysis* (ed. R. Ugo), D. Reidel Publishing Company, Dordrecht, Holland; cited in Cornils, B. (1980) in *New Syntheses with Carbon Monoxide*, Reactivity and Structure, Concepts in Organic Chemistry, vol. 11 (ed. J. Falbe), Springer-Verlag, Berlin, pp. 1–225 as Ref. 75.
 15. Fusi, A., Cesarotti, E., and Ugo, R. (1981) *J. Mol. Catal.*, **10**, 213–221.
 16. Tominaga, K.-i. and Sasaki, Y. (2000) *Catal. Commun.*, **1**, 1–3.
 17. Pruchnik, F.P. (1990) *Organometallic Chemistry of Transition Elements*, Plenum Press, New York, p. 691.
 18. Suárez, T., Fontal, B., Parra, M.F., Reyes, M., Bellandi, F., Diaz, J.C., Cancines, P., and Fonseca, Y. (2010) *Transition Met. Chem.*, **35**, 293–295.
 19. Rosales, M., Alvarado, B., Arrieta, F., De La Cruz, C., González, À., Molina, K., Soto, O., and Salazar, Y. (2008) *Polyhedron*, **27**, 530–536.
 20. Wu, L., Liu, Q., Spannenberg, A., Jackstell, R., and Beller, M. (2015) *Chem. Commun.*, **51**, 3080–3082.

1.2 双金属催化剂

9

早期关于钴-酰基配合物在无 CO 或者低 CO 分压情况下的化学计量学反应研究表明,第二分子的钴配合物有助于氢解作用(图解 1.4)^[1]。



图解 1.4 通过第二分子催化剂来帮助氢解步骤

这就给人们指出了一个方法:为了达到协同作用,可以使用不同的金属进行组合(例如 Co/Rh, Co/Pt, Co/Fe, Co/Mo, Rh/Fe, Rh/Mn, Rh/Re, Rh/W, Rh/Mo)^[2]。最近十年,特别是 Garland 和其同事从光谱测量和密度泛函理论(DFT)计算中得到的数据表明,在由铑催化的非异构化烯烃(环戊烯或 3,3-二甲基-1-烯)的加氢甲酰基化反应中,较不活跃的羰基配合物,比如 $\text{HMn}(\text{CO})_5$ 或 $\text{HRe}(\text{CO})_3$ ^[3],可以在其第二个催化循环中,借助另一个平行的催化循环,协助醛从铑-酰基中间体的还原消去(图解 1.5)^[4]。由此,整个加氢甲酰基化反应的速率得到显著提高。

10