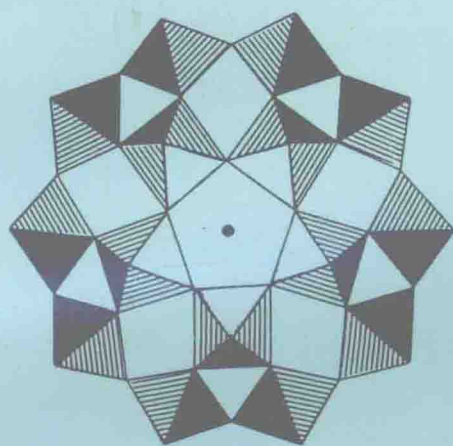


络合催化

第五届全国学术讨论会论文摘要集



暨南大学化学系
广东省化学会

广州 1997年11月21-25日

络合催化

第五届全国学术讨论会论文摘要集

江苏工业学院图书馆
藏书章

暨南大学化学系
广东省化学会

广州 1997 年 11 月 21-25 日

第五届全国络合催化学术讨论会

组织委员会

主任 钟邦克

委员 张渊明

庞先杰

杨 骏

钟前则

第五届全国络合催化学术讨论会得到下列机构、单位和企业的大力支持和热情赞助：

广东省科学技术协会

广东省教育厅

中国科学院兰州化学物理研究所

精细石油化工中间体国家工程中心

广州市乙烯工程公司

齐鲁石油化工公司研究院

广州市化工总公司

北京大学青鸟公司光机电研究所

暨南大学科研处

谨此表示衷心的感谢！

第五届全国络合催化学术讨论会

组织委员会

1997. 11

目 录

二价钯催化的烯—炔偶联反应	陆熙炎 王 忠 张兆国	(1)
分子筛固载催化研究的一些近期进展	庞文琴	(2)
甲烷和分子氧活化的酶催化基础	李树本	(4)
CO ₂ — 未来有机化学工业的新碳源	何 仁 季东峰 杨 宏	(6)
茂金属催化剂的进展—21 世纪的聚烯烃技术	贺大为	(10)
C-H 键的活化和官能团化	奚祖威 尹国川 曹国英	(14)
硫酸对甲醛和甲酸甲酯缩合反应的催化作用	黄卫国 贺德华 刘金尧 周明星 朱起明	(16)
金属离子与漆酶分子的相互作用		
1.Hg ²⁺ 离子对漆酶催化活性的影响	王光辉 涂楚桥	(18)
金属离子与漆酶分子的相互作用		
2.Pd(II)离子对漆酶催化活性的影响	王光辉 涂楚桥	(20)
金属离子与漆酶分子的相互作用		
3.Pt(IV)离子对漆酶催化活性的影响	王光辉 涂楚桥	(22)
金属离子与漆酶分子的相互作用		
4.Ag ⁺ 离子对漆酶催化活性的影响	王光辉 涂楚桥	(24)
金属离子与漆酶分子的相互作用		
5.Fe ²⁺ 离子对漆酶催化活性的影响	王光辉 涂楚桥	(26)
间苯二酚类化合物的漆酶催化氧化行为研究	王光辉 戴述诚	(28)
TPPTS 的合成研究	吕顺丰 李昌秀	(30)
儿茶酚胺类底物的漆酶催化氧化	花建丽 朱筱玲 王光辉	(32)
钼改性 Mo/HZSM-5 催化剂上甲烷芳构化反应的研究		
刘自力 林维明 林绮纯 王琪莹 张 歆 宋一兵 赵修华		(34)
H ₂ 、O ₂ 和 CO 在含硒 PPSEC 络合物上的吸附行为		
刘尚长 闫丽静 金旭东 刘宁徽 曹中秋 宋玉林		(36)
H ₂ 、O ₂ 和 CO 在含锗 PPGE 络合物上的吸附行为		
刘尚长 金旭东 闫丽静 刘宁徽 曹中秋 宋玉林		(37)
高效丙烯聚合催化剂中给电子体作用的研究		
荣峻峰 景振华 洪晓宇		(38)
球形聚乙烯高效催化剂的研究与开发		
吴 帆 毛国芳 周旭华 黄绪耕 洪晓宇		(40)

CH ₄ 、CO ₂ 与O ₂ 制合成气催化剂中稀土助剂作用的研究	宋一兵	赵修华	范洪波	林维明	纪红兵	(42)
CH ₄ 、CO ₂ 与O ₂ 制合成气催化剂制备方法的研究	宋一兵	赵修华	范洪波	林维明	纪红兵	(44)
正己烷中脂肪酶催化不可逆转酯化反应动力学		杨立荣	徐惠娟	姚善涇	朱自强	(46)
有机相酶催化研究的发展趋势		杨立荣	姚善涇	梅乐和	朱自强	(48)
钪催化 1-(6'-甲氧基萘)乙醇的氢酯基化反应	周宏英	陈 静	吕士杰	傅宏祥	汪汉卿	(50)
β-环糊精衍生的手性膦配体的不对称氢化反应		徐小红	周宏英	魏 芸	傅宏祥	(52)
从葡萄糖衍生的一种手性双膦配体及其在烯烃不对称催化氢甲酰反应中的应用	吕士杰	王安来	陈 静	傅宏祥	汪汉卿	(54)
大豆脂肪氧化酶抑制动力学及机理的研究				裴茂清	霍瑞贞	(56)
剑麻蛋白水解酶激活反应动力学及机理研究				杨奇波	霍瑞贞	(58)
CO ₂ /H ₂ 在CuO-ZnO上低压合成甲醇的研究	刘志坚	廖建军	谭经品	李大东		(60)
Cl ⁻ 离子对负载型水溶性膦铈络合物结构的影响	张 宇	袁友珠	陈 忠	张鸿斌	蔡启瑞	(62)
新型钕系聚吡咯络合物的合成、结构及其表征					丁洪生	(64)
Cu(I)/超强酸在羰基化合成羧酸中的催化行为研究	张佐良	朱启明	徐严平	赵修华	施其宏	(66)
α-烯烃线性齐聚研究(I) — 丙烯二聚合成 1-己烯初探	沈玉梅	王冠军	张维萍	钱明星	王 辉	何 仁 (68)
气相法聚乙烯催化剂的制备与评价	达建文	卢 晓	张廷山	任 红	李留忠	严 婕 (70)
水溶性膦配体用于烯烃氢甲酰化反应的研究	王定博	周宏英	李树本	杨世琰		(72)
苯二亚甲基桥联茂铈催化剂用于乙烯/辛烯-1 共聚合		姚 晖	肖士镜	郭建华	钱长涛	(74)
取代基对胺羟基膦酸铈-钪催化剂加氢活性的影响			傅相错	马学兵	龚成斌	(76)
取代的多乙烯多胺乙基膦酸铈-钪催化剂加氢性能			傅相错	马学兵	龚成斌	(78)
新型手性钕催化剂的分子设计和应用	高景星	许翩翩	丁开宁	黄培强	黄幼青	陈守正 万惠林 蔡启瑞 (80)
螯合双膦钕配合物 Ru(OAc) ₂ (Ph ₃ P)L 和 Ru(OAc) ₂ L ₂ (L=dppm,dppe,dppp,dppb)的合成及其催化性能	高景星	林东海	廖新丽	林种玉	魏赞斌	严兴国 杨 如 (82)

分子筛上络合催化剂和酸、碱催化剂的制备与应用研究	王志斌	沈文霞	(84)
前手性酮、二酮的不对称催化还原反应	谢如刚	黎星术	李恒光 (86)
手性恶唑硼烷催化前手性酮还原产物构型探讨	谢如刚	黎星术	(88)
取代茂钛配合物-纳米氢化钠双组分极高活性的加氢催化体系	范荫恒	廖世健	徐 筠 钱延龙 黄吉玲 (90)
中空纤维双金属络合催化膜在环戊二烯选择加氢反应中的催化性能	刘春青	徐 筠	廖世健 余道容 (92)
肉桂醛中碳-碳双键的催化选择加氢	张源魁	廖世健	徐 筠 余道容 鞠尚玉 关芝霞 (94)
单、双金属有机高分子膜催化烯烃选择加氢的研究	徐 筠	廖世健	刘 菁 刘春青 高汉荣 刘 韧 余道容 (96)
高分子负载的钨基双金属催化苯乙烯高区域选择性的氢酯化反应	万伯顺	廖世健	徐 筠 余道容 金明明 张 莉 (98)
高氟金属卟啉模拟酶催化环己烯氧化性能研究	马红竹	索继栓	夏春谷 (100)
高分子担载非对称 salen 型希夫碱金属络合物	王荣民	李树本	王云普 何玉凤 雷自强 刘玉阳 (102)
两相催化体系中烯烃氢甲酰化的界面反应机理研究	黎耀忠	陈 华	祝 庆 程溥明 李东文 陈骏如 李贤均 (104)
铑络合催化剂的中毒失活机理研究			
—Na ₂ SO ₄ 对 RhCl(CO)(TPPTS) ₂ 催化 1-己烯氢甲酰化反应的影响	黎耀忠	黄裕林	陈 华 程溥明 陈骏如 李贤均 (106)
铑络合催化剂的中毒失活机理研究			
—金属离子对 RhCl(CO)(TPPTS) ₂ 催化 1-己烯氢甲酰化反应的影响	黄裕林	黎耀忠	游 丹 陈 华 胡家元 李贤均 (108)
水溶性铑-膦复合体系催化 1-己烯氢甲酰化反应研究—反应条件的影响	祝 庆	陈 华	胡家元 黎耀忠 程溥明 李贤均 (110)
1-己烯氢甲酰化反应研究—不同膦配体的影响	陈 华	李瑞祥	黎耀忠 杨曦婷 黄裕林 李贤均 (112)
铑-膦配合物 HRh(CO)(η ³ -TTP)催化 1-己烯氢甲酰化反应研究	黎耀忠	李智毅	李贤均 贾国成 李汉文 (114)
两相催化体系中 α, β -不饱和酮选择加氢反应的研究			
—钨配合物催化 4-苯基-3-丁烯-2-酮加氢反应性性能的考察	田金忠	黄宁表	胡家元 陈 华 李贤均 (116)
两相催化体系中 α, β -不饱和酮选择加氢反应的研究			
—钨配合物催化 3-丁烯-2-酮加氢反应性性能的考察	田金忠	黄宁表	胡家元 陈 华 李贤均 (118)

羟胺酸-过渡金属配合物催化二甲苯氧化研究

曹红梅 匡德忠 邓立生 韩银仙 李贤均 (120)

冠醚化双 Schiff 碱合钴(II)对氧分子的加合性能研究

孙 斌 李建章 卢晓霞 阳 华 秦圣英 (122)

冠醚化四 Schiff 碱仿生氧载体研究

卢晓霞 孙 斌 李建章 阳 华 秦圣英 (124)

杯芳烃-金属卟啉模型化合物对细胞色素 P450 酶的模拟研究

I.杯芳烃-锰(III)卟啉对苯乙烯环氧化反应的催化性能

王红梅 袁立华 汤仲平 陈淑华 (126)

杯芳烃-金属卟啉模型化合物对细胞色素 P450 酶的模拟研究

II.杯[6]芳烃-锰(III)卟啉催化苯乙烯环氧化反应的影响因素

王红梅 袁立华 汤仲平 罗光荣 陈淑华 (128)

杯芳烃-金属卟啉模型化合物对细胞色素 P450 酶的模拟研究

III.杯[6]芳烃-双卟啉金属配合物对苯乙烯环氧化的催化性能

李东红 陈淑华 汤仲平 赵华明 (130)

杯芳烃-金属卟啉模型化合物对细胞色素 P450 酶的模拟研究

IV.杯[6]芳烃-双卟啉金属配合物催化苯乙烯氧化反应的影响因素

李东红 陈淑华 汤仲平 赵华明 (132)

给化学反应“拍照”——一种基于电流变效应的均相反应原位表征新方法

王智刚 冯良波 刘省明 殷元骐 (134)

$\text{Me}_3\text{NO} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 促进的含 $\mu_3\text{-S/Se}$ 金属簇合物催化烯烃氢化反应

李庆山 丁二润 刘省明 殷元骐 (136)

碳酸酐酶的模拟——三(取代吡唑)硼氢根金属配合物催化 CO_2 可逆水合反应动力学研究

郭胜利 刘省明 赵转云 殷元骐 (138)

顺酐均相催化加氢研究 I.最佳催化体系的选择

刘 蒲 刘 晔 殷元骐 (140)

顺酐均相催化加氢研究 II.反应条件的影响

刘 蒲 刘 晔 殷元骐 (142)

丙醛均相催化加氢制丙醇的研究 I.反应工艺条件的考察

赵转云 杨晶沐 郭秋玲 王欣玫 刘省明 殷元骐 (144)

丙醛均相催化加氢制丙醇的研究 II.反应宏观动力学的考察

赵转云 杨晶沐 郭秋玲 王欣玫 刘省明 殷元骐 (146)

骨架镍催化丙醛加氢制丙醇的研究

杨 华 郭秋玲 解文娟 王欣玫 刘省明 殷元骐 (148)

大环金属有机配合物的合成及催化性能

赵维君 黄唯平 孙文利 张书笈 李万新 张正之 张丽芳 王紫霞 (150)

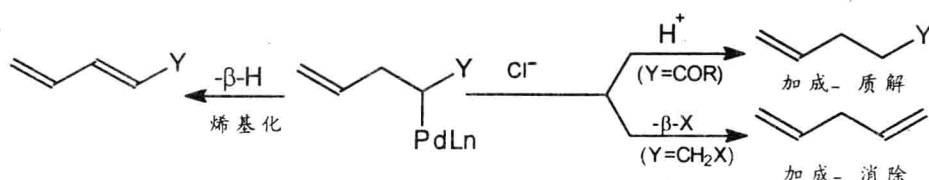
KI-类冠醚化合物对 CO ₂ 和环氧乙烷合成碳酸乙烯酯反应的催化研究	黄唯平 孙文利 王紫霞 赵维君 张书笈 (152)
悬浮 TiO ₂ 粒径对光催化降解亚甲基蓝影响的研究	史载锋 范益群 徐南平 时 钧 (154)
Faujasite-Y Confined Metalloporphyrins for Biomimetic Catalysis	Bi-zeng Zhan and Xiao-yuan Li (156)
色—红(GC-IR)联用技术及其在催化反应中的应用	谢宝汉 牛建中 寇 元 张兆荣 殷元骐 (158)
Application of Water Soluble Phosphine Ligand TPPTS to Hydroesterification of Alkenes	Xie Baohan, Kou Yuan, Wang Dingbe, Xia Chungu and YinYuanqi (160)
四面体手性簇合物的合成、拆分、表征与催化反应	殷元骐 刘省明 赵转云 武和平 丁二润 李庆山 杨 华 孙红随 徐峰 (162)
Lewis acid—聚苯乙烯负载催化剂的双功能效应	李继平 刘宗瑞 刘景洋 王秋艳 于金翠 迟恒伟 (164)
12—钨磷杂多酸及其 Ce(III)、Al(III)难溶盐催化合成肉桂酸异戊酯的研究	庞先杰 钟邦克 (166)
杂多化合物在液相催化氧化反应中应用的新进展	钟邦克 张渊明 杨 骏 (168)
一水合硫酸氢钠的催化酯化作用	李毅群 周艳晖 (170)
聚合物配位附载四苯基金属卟啉催化氧化环己烷的性能	唐 渝 王小白 桂明德 朱申杰 (172)
酸碱性粘土催化剂在酚酯化反应中的应用	陶 克 乌仁其木格 乌 乐 (174)
2,15-十六烷二酮的环合的计算机模拟研究	陈望忠 焦克芳 张绍文 胡远东 (176)
乙烯均相羰化合成丙酸酯的催化研究	徐 魁 崔英德 廖列文 尹国强 黄仲涛 (178)
乙炔硅氢加成反应中配位物对氯铂酸催化剂的影响研究	兰支利 李凤仪 (180)
手性双核锰配合物模拟甲烷单加氧酶的研究	魏俊发 俞贤达 (182)
金属双核酞菁催化氧化苯乙烯的研究	高延敏 乔庆东 (184)
铁(III)卟啉模拟细胞色素 P-450 仿生催化中的立体效应	蒋笃孝 (186)
金属铂胶体的制备及其硅氢加成催化反应性能	兰支利 李凤仪 詹晓利 (188)
作者索引	(191)

二价钯催化的烯-炔偶联反应

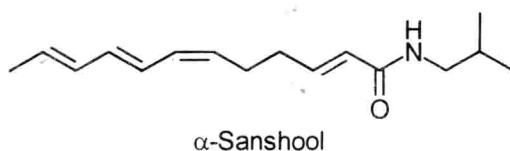
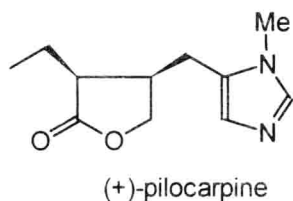
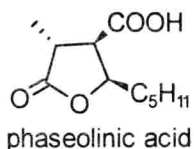
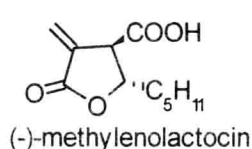
陆熙炎 王忠 张兆国

(中国科学院上海有机化学研究所, 上海, 200032)

烯基钯物种通常和取代烯烃反应时, 通常先发生双键对碳-钯键的插入反应, 然后发生 β -H消除反应而生成产物, 即所谓烯基化反应。我们发现卤离子的存在能抑制 β -H消除反应的发生, 而使 β -杂原子消除($Y=CH_2X$)或烯醇钯盐($Y=COR$)的质解优先发生^[1,2]。



利用这一原理, 我们应用烯炔偶联反应, 顺利地合成了(-)-Methylenolactocin, Phaseolinic acid, 及(+)-Pilocarpine和 α -Sanshool的前体^[3]。



参考文献

1. Wang, Z.; Lu, X. *Chem. Commun.* 535 (1996)
2. Wang, Z.; Lu, X. *J. Org. Chem.* **61**, 2254 (1996)
3. Lu, X.; Zhu, G.; Wang, Z.; Ma, S.; Ji, J.; Zhang, Z. *Pure Appl. Chem.* **69**, 553 (1997)

分子筛固载催化研究的一些近期进展

(详细摘要)

庞文琴

(吉林大学化学系, 长春 130023)

近20年来, 随着分子筛在催化应用上的大量发展与新分子筛合成与开发上的飞速进展, 诸如

(1)具有不同骨架组成元素的分子筛, 由Si、Al、扩展到了II_A、III_A、IV_A、V_A、VI_A族的Be、Mg、B、Al、Ga、In、Ge、Sn、Pb、P、As、Si、S、Se以及第一系列过渡元素Ti、V等。

(2)不同类型微孔化合物的分子筛, 由硅铝酸盐扩展到了磷酸铝系列及其衍生物, M(III)X(V)O₄型, 氧化物型, 硫、硒化合物型, 硼酸盐, 钛酸盐等。

(3)不同一级结构单元组成的分子筛, 例如一级结构单元由单纯TO₄(SiO₄、AlO₄), 发展成为TO₄-TO₆型, TO₄-TO₅-TO₆型等多元化的一级结构单元。

(4)特别是超大微孔(Extra-large micropore)与介孔(Mesoporous)分子筛的合成成功, 可以说是分子筛科学发展中的一个里程碑。

基于新型分子筛的不断问世, 使分子筛的品种, 结构与性能上与传统沸石相比出现了变化, 亦即是使分子筛固载催化的主体有了相当大的变化, 促使其在均相催化, 复相催化的作用上有所扩展。下面就其近期的进展谈一些看法:

一、超大微孔与介孔(Mesoporous)分子筛的合成成功

自1988年M. E. Davis^[1]合成出了含18MR结构的VPI-5后, 近十年来不断又有AlPO₄-8(14员环), Cloverite^[2](1991年, 20MR的GaPO₄), JDF-20^[3](20MR AlPO₄), UTD-1^[4](1996, 14员环, 硅铝酸盐)等称之为超大微孔(Extra-large micropore)分子筛的合成。1992年美国Mobil Kresge^[5]等人又突破性的合成与开发出了一类介于晶体与无定型之间的新型纯硅及硅铝酸盐M41S系列化合物, 其中主要有六方相的MCM-41及立方相MCM-48, 介孔相(mesoporous)的孔径为15~20Å。这是自上世纪发现沸石以来, 这是分子筛科学上的一个极其重大的突破。

二、超大微孔与介孔分子筛催化的兴起

由于这类化合物的孔道尺寸已在纳米范围, 因而具有其它固体催化材料无法比拟的特点, 使它有可能适宜进行庞大烃类或其它有机分子在其孔道与孔腔内进行催化反应, 诸如异构化、烷基化、氧化等等, 并预期有望进行重油的加工以及在孔腔内进行仿生催化过程的研究。现以2, 6, 二叔丁基苯酚(2, 6, DTBP)的氧化为例, 它在为人们所熟知的TS-1进行催化氧化, 醌的转化率仅为6.5%, 而在介孔Ti-HMS(孔径~30Å)进行此反应时, 其转化率高达83%, 选择性>95%, 这是由于2, 6, DTBP仅能进入Ti-HMS的孔道内所致。另一方面, 由于超大微孔与介孔分子筛的出现, 使分子筛固载催化有了长足进展。

三、分子筛孔腔中络合物固载路线与技术的进展

络合催化活性及反应是与络合物在分子筛孔腔的固载状态与结构关系密切。K. J. Balkus^[6]于1995年根据近期研究进展, 总结出四类固载路线:

(1)孔腔中瓶中造船合成金属羰基金属簇合物;

(2)弹性配体法(flexible ligand method);

(3)模板合成路线；

(4)沸石合成路线；

通过对于不同固载路线合成的络合物性能的特征及对于它们在氧化与加氢催化活性的比较，得出了一系列另人感兴趣的结果。

四、以分子筛为载体仿酶催化的全化学模拟体系研究

由于酶催化与仿酶催化的研究在探索生命过程以及对今后在工农业实际应用中的意义与作用，将会越来越重大。因而近期以来，不少催化学术界以具有微孔或介孔(mesoporous)腔的分子筛模拟天然酶蛋白功能部分，在其中组装仿酶活性中心与辅因子，进行全仿酶催化模拟体系的研究，特别是在仿酶氧化催化方面，以铁等过渡金属为中心原子的卟啉、咕啉、西佛碱等大环配合物模拟细胞色素P-450辅基血红素的单加氧酶组装于大孔或介孔分子筛中，获得了一系列有意义的结果^[7]。

五、分子筛孔道中不对称催化反应的开拓

目前，高选择性反应，特别是不对称催化合成反应，已成为研究新反应的焦点之一，而且对于发展药物、农业用化学品、食品添加剂等合成工业应用上，都有重大的作用。近十年来，以分子筛为催化材料，发展不对称合成反应也开始有了不少进展，主要是在以下两个方面：

(1)是以分子筛为主体，固载具有不对称结构的配合物，金属有机化合物等作为发展新型催化材料。1991年A. Corma等人曾将具有手性结构的含钆络合物锚装在与具有 $\sim 10\text{\AA}$ 孔腔的超稳Y型沸石上作为：N-酰基苯丙胺酸的衍生物加氢催化剂，结果发现其对映选择性，高达95%以上。1995年S. Feast开发出了首例，用具有手性二噻烷氧化物锚装于Y型沸石的超笼中，作为酸催化丁醇-2(Butan-2)的气相脱水的手性催化剂，获得了令人极感兴趣的结果，这方面工作虽然正当起步阶段，然而具有非常诱人的前景。

(2)更为令人兴奋的是，在国际上，已有一些研究集体，开始在进行设法合成出具有手性孔道结构的分子筛，且目前已出现了一些很好的开端。1996年，我们研究组与台北化学所李光华分别合成出了两个具有螺旋链结构的磷酸铟晶体： $[\text{H}_3\text{O}]\text{InPO}_6\text{H}(\text{P}_4\text{I}_2\text{I}_2)$ 与 $\text{RbIn}(\text{OH})\text{PO}_4(\text{P}_4\text{I}_3\text{I}_2)$ 。1997年美国G. Stucky^[8]合成出了具有手性结构的 NaCoPO_4 。更令人高兴的是，我们研究室合成出了具有螺旋孔道(6员环)结构的 $\text{HCoPO}_4(\text{P}_6\text{I}_2\text{I}_2)$ ，这些结果将为分子筛手性催化的实验提供了一些很好的基础与希望。

参考文献

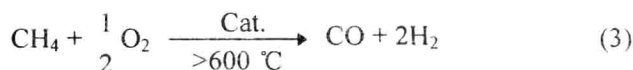
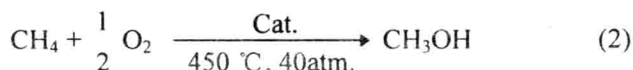
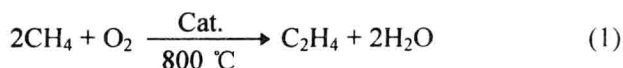
- [1] M. E. Davis, Nature 331, 698(1988)
- [2] M. Estermann et al, Nature 352, 320(1991)
- [3] Q. S. Huo and R. R. Xu et al, J. C. S. Chem. Commun. N. 12, 875(1992)
- [4] K. J. Balkus et al, Stud. Surf. Sci. Catal. 105A 415(1997)
- [5] C. T. Kresge et al, Nature 359, 710(1992)
- [6] K. J. Balkus Jr. et al, J. Inclusion phenomena and Molecular Recognition in Chem. 21, 159(1995)
- [7] F. Bedioui, Coordination Chem. Rev. 144, 39(1995)
- [8] G. D. Stucky et al, J. A. C. S. 119, 2497(1997)

甲烷和分子氧活化的酶催化基础

李树本

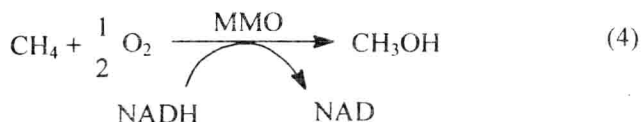
(中国科学院兰州化学物理研究所羰基合成与选择氧化国家重点实验室, 兰州 730000)

甲烷是天然气的主要成份, 由于新发现的天然气可采储量远远超过石油, 下一世纪的石油化工原料有可能逐步从依赖于石油转向天然气。然而甲烷的分子十分稳定, 很难直接利用, 必须借助分子氧将其转化为较为活泼的乙烯、甲醇或合成气:

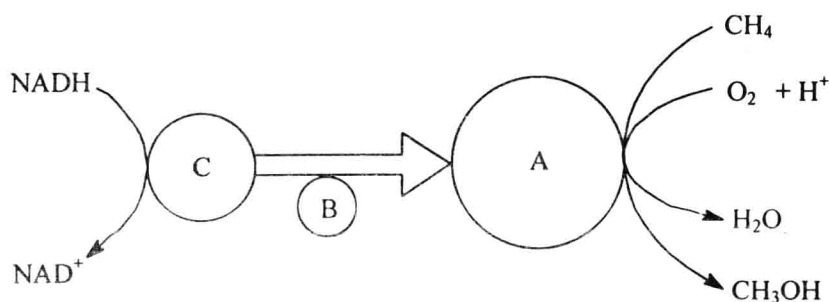


采用常规的化学催化方法进行上述反应并不容易。反应(1)即甲烷氧化偶联制乙烯, 需要在 800 °C 以上的高温下进行才可能获得 20% 以上的转化率, 由于高温引起的匀相深度氧化反应会大大降低选择性, 转化率和选择性之和很难超过 100%; 反应(2)为甲烷部分氧化制甲醇, 需要在压力下进行, 尽管已有近 100 年的研究历史, 转化率仍很难超过 10%; 反应(3)即部分氧化制合成气可同时获得 90% 以上的转化率和选择性, 但也需要在 600 °C 以上才能完成, 而且其产物为 CO 和 H₂, 必须进一步加工才能转化为烯烃或含氧化合物。

自然界中广泛存在的一种微生物——甲烷氧化细菌可以通过它自身含有的甲烷单加氧酶(MMO)在温和条件下将甲烷转化为甲醇:

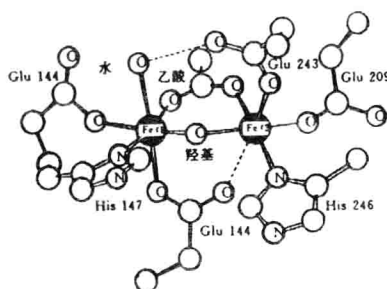


反应(4)只需要在常温常压下进行, 选择性可控制在 100%。用化学催化方法很难完成的甲烷和分子氧的活化过程在自然界早已通过生物催化方法解决了。经过近 20 年的研究表明, 甲烷单加氧酶是由羟化酶(A)、还原酶(C)和调节蛋白(B)组成的一个酶系。甲烷和分子氧的活化在羟化酶(A)的活性中心进行。还原酶(C)的功能是将 NADH 中的电子传递给羟化酶(A)用来活化分子氧, 而调节蛋白(B)则对这种电子传递过程起开关作用。



MMO 催化功能示意图
Catalytic functions of MMO

1993 年美国 MIT 的 Lippard 教授及其合作者在 Nature 上发表了由 Bath 菌提取的羟化酶 X 光单晶衍射分析结果, 证明其活性中心结构为由氧桥连接的双核铁, 两个铁原子由 4 个谷氨酸、2 个组氨酸残基和 1 个水分子配位, 桥联的氧原子则再分别与 1 个羟基和 1 个羧基相联。双核铁中心处于一种疏水的空腔内可以键合甲烷等底物分子。处于氧化态的双核铁(III)是没有催化活性的, 它必须从辅酶 NADH 接受电子还原为铁(II)后才能活化分子氧并通过活泼氧物种 $[F^V = O]$ 或 $[F^{IV} = O]$ 使甲烷活化产生甲基自由基 $CH_3\cdot$ 。



MMO 羟化酶的双铁簇中心结构
Diiron nuclear structure of MMO hydroxylase

甲烷生物催化氧化制甲醇的反应机理和甲烷单加氧酶活性中心结构的研究进展对甲烷和分子氧的活化有着十分重要的理论意义, 但它主要是由生物学家和生物无机化学家完成的。催化化学家和合成化学家倍感兴趣的是如何运用已获得的知识设计和合成具有和甲烷单加氧酶同样功能的分子催化剂, 实现温和条件下甲烷和分子氧的活化, 因为生物学家普遍认为化学催化剂的稳定性和生产强度是生物催化剂难以达到的。

参 考 文 献

- [1] H. Dalton, *Catalysis Today*, **13**, 455-461 (1992)
- [2] A.C. Rosenzweig, C. A. Frederik, S. J. Lippard, P. Nordland, *Nature*, **366**, 537-543 (1993)
- [3] 沈润南, 李树本, *生物化学与生物物理进展*, **22**, 397-403 (1995)
- [4] 沈润南, 李树本, 尉迟力, 马清泉, *催化学报*, **18**, 238-242 (1997)
- [5] 沈润南, 尉迟力, 李树本, 马清泉, *催化学报*, **18**, 310-314 (1997)

CO₂——未来有机化学工业的新碳源

何 仁* 季东峰 杨 宏

(大连理工大学化工学院, 大连 116012)

有机化合物是碳—氢化合物及其衍生物。因此,生产有机化合物的有机化学工业必须有碳源。长期以来煤和石油是有机化学工业的传统碳源。随着工农业的发展,煤和石油需求量猛增,预计在下世纪石油资源将消耗殆尽,煤虽多些但也不乐观。寻找新碳源工作刻不容缓。

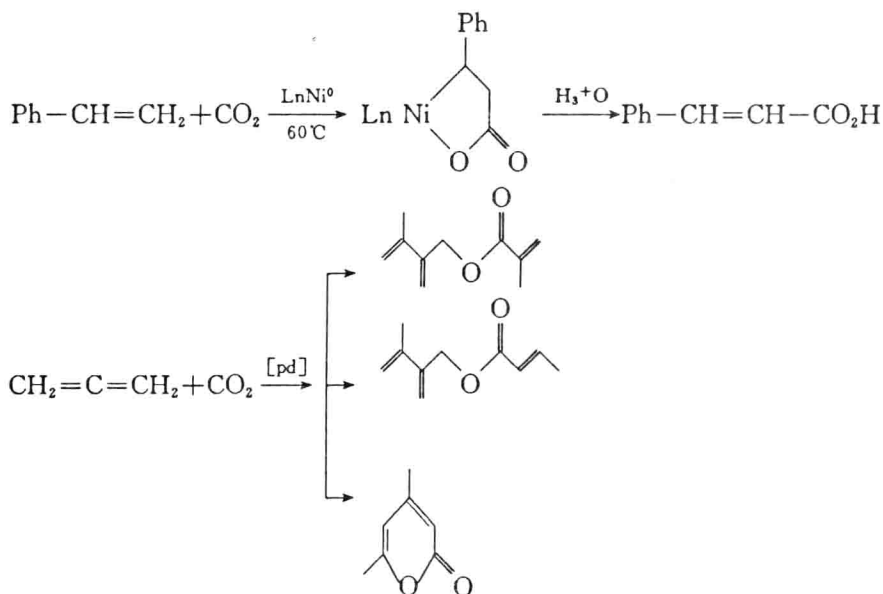
估计地球大气中 CO₂ 含量约为 0.034% (含 10¹⁴ 吨碳)。地壳中以碳酸盐形式存在的 CO₂ 含碳量约为 10¹⁶ 吨,约是目前世界上探明的煤和石油中碳总和的 1000 倍,可见 CO₂ 是世界上最大的碳资源。因此,研究 CO₂ 作为未来有机化学工业的新碳源是有重要意义的。然而,在通常情况下 CO₂ 很难与有机化合物反应。要想利用 CO₂ 必须设法对它进行活化。

现在已有一些关于 CO₂ 活化的报道。其中,采取 CO₂ 与过渡金属络合物配位来活化 CO₂ 的方法研究得最多并已取得了可喜的成果。近年来,也有一些学者研究了用微波,等离子体等物理方法活化 CO₂,还有用固体超强碱对 CO₂ 进行活化的例子。活化的 CO₂ 可以发生一系列反应,得到有机化合物。

一、在过渡金属络合物催化下 CO₂ 的反应

(1) CO₂ 与烯烃反应生成羧酸及其衍生物

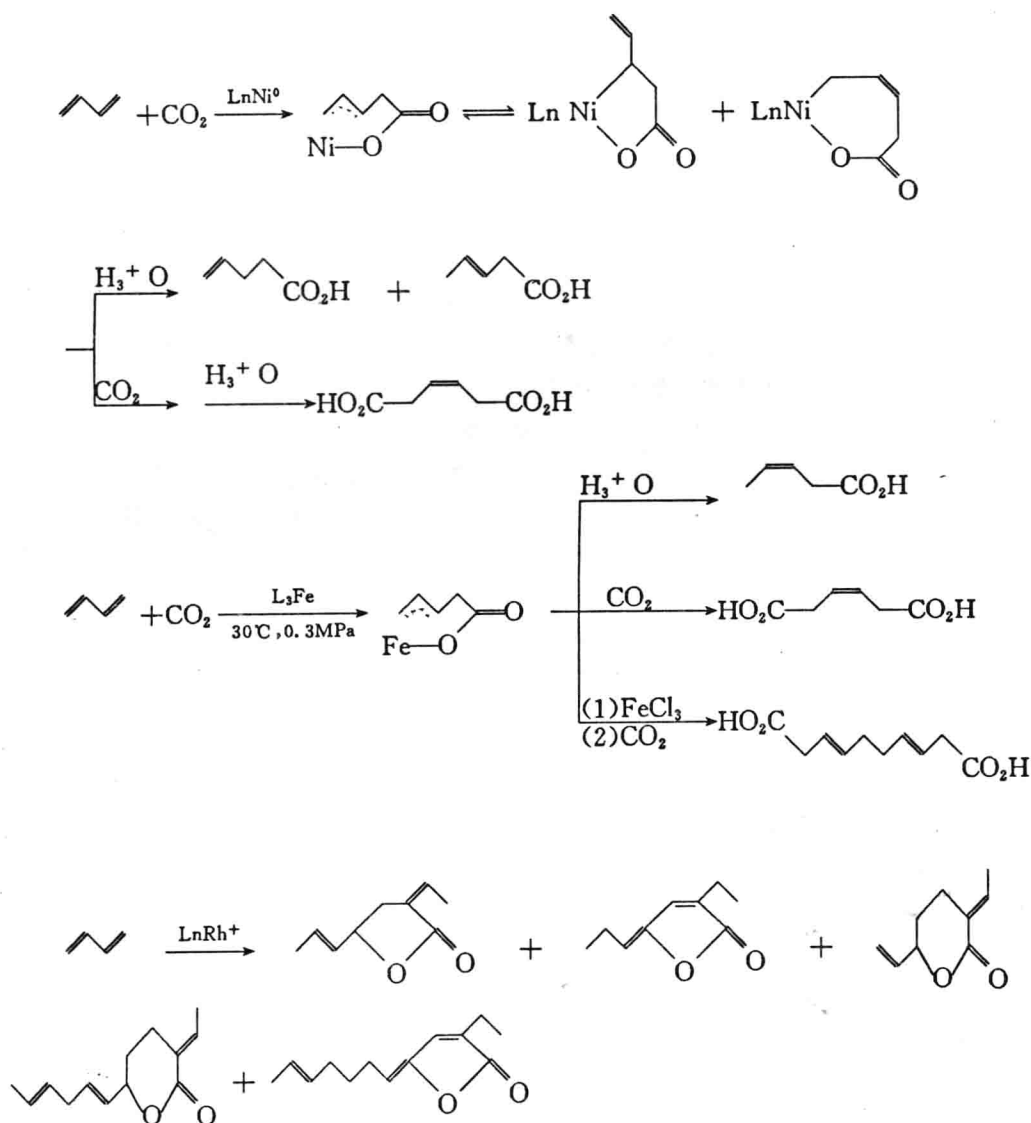
在 Wilkinson 络合物催化下,CO₂ 与乙烯反应生成丙酸。在 Ni⁰ 络合物催化下 CO₂ 与苯乙烯反应生成肉桂酸。在钨络合物催化下 CO₂ 与丙二烯反应生成直链的不饱和羧酸酯或内酯。



• 国家教委碳资源综合利用开放研究实验室

(2) CO₂ 与共轭二烯的反应

在 Ni⁰、Fe⁰ 络合物催化下 CO₂ 与 1,3-丁二烯反应得到一元或二元不饱和羧酸。但在离子型 Rh、Ru、Pd 络合物催化下 CO₂ 与 1,3-丁二烯等共轭二烯烃发生调聚合反应。在 Pd 络合物催化下可得到二分子 1,3-丁二烯与一分子 CO₂ 组成的五、六环内酯或四分子 1,3-丁二烯与一分子 CO₂ 组成的不饱和羧酸酯。但在铑络合物催化下,主要生成三分子 1,3-丁二烯与一分子 CO₂ 组成的五、六环内酯,没有直链不饱和酯生成^[1]。

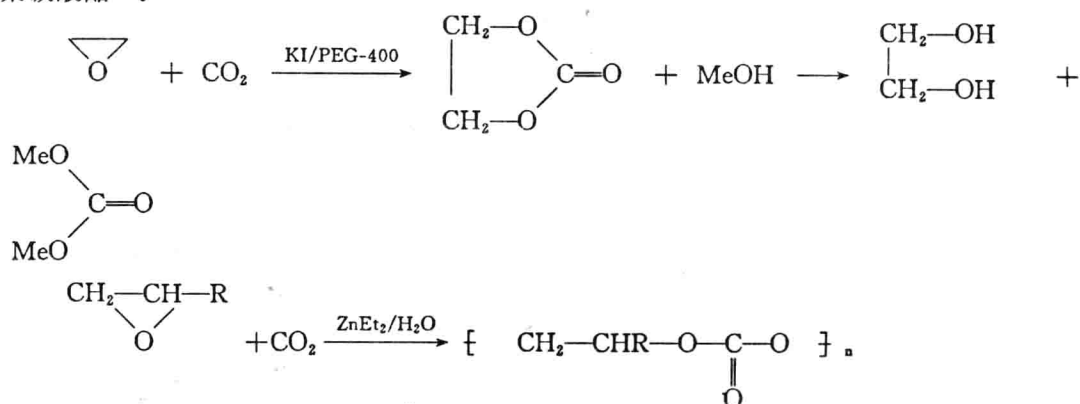


(3) CO₂ 与环氧乙烷及其衍生物的反应

在碱性催化剂作用下 CO₂ 与环氧乙烷反应可得到碳酸乙烯酯。环氧丙烷等也能发生类似的反应。碳酸乙烯酯与醇类通过酯交换可生成一系列碳酸酯类。

在 Et₂Zn/H₂O、Ln(P₂₀₄)₃/i-Bu₃Al/甘油催化下 CO₂ 与环氧乙烷发生共聚合反应生成

聚碳酸酯^[2]。



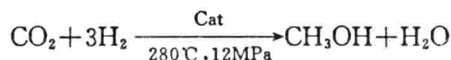
(4) CO₂ 加氢

CO₂ 比 CO 更易加氢。CO₂ 与三分子氢反应可以得到甲醇,同时生成一分子水。由于一分子氢用于合成廉价的水影响它在工业上应用。

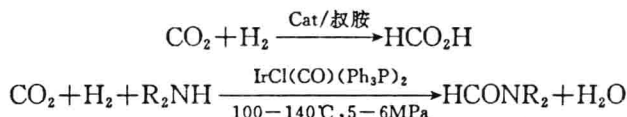
在叔胺存在下用过渡金属络合物催化 CO₂ 与氢反应可得到甲酸,如用仲胺则得到甲酰胺。CO₂ 在加一分子氢的同时发生二聚得到草酸。

与 Fischer-Tropsch 法合成烃相比,CO₂ 更易加氢生成烃类。在 Ni、Rh 等络合物催化下 CO₂ 可在温和条件下被加氢得到烷烃、烯烃。当然会多生成一倍的水。从理论上讲只要有便宜的电能由 CO₂ 加氢得到轻烃是可行的,即 CO₂ 可以作为未来有机化学工业的碳源。

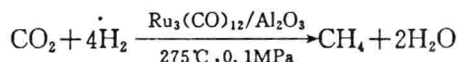
(a) 合成甲醇



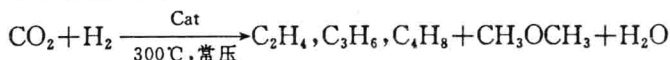
(b) 合成羧酸及其衍生物



(c) 合成甲烷

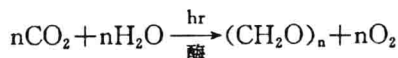


(d) 合成烯烃

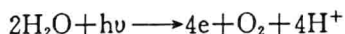
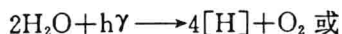


二、CO₂ 与 H₂O 反应

在植物体内 CO₂ 与 H₂O 通过光合作用合成糖类。光合作用可在非常温和条件下进行。



这个反应实际上分二步进行。第一步是在酶催化下光将水分解成氧和电子源。



第二步是 CO₂ 被还原并生成有机分子。