

均相催化

可溶性过渡金属络合物
催化作用的应用与化学

〔美〕G. W. 帕歇尔 著

化学工业出版社

541/191/12

均 相 催 化

可溶性过渡金属络合物
催化作用的应用与化学

〔美〕G. W. 帕歇尔 著

王从厚 译

万邦和 校

化 学 工 业 出 版 社

内 容 提 要

全书共分十二章。绪言一章简单介绍有关均相催化的基本化学过程，最后一章是关于将来的发展趋势。其余各章着重介绍工业上使用可溶性过渡金属催化剂的所有主要反应，包括烯烃反应（异构化和加氢、加成和聚合、氧化）、乙炔反应、芳烃反应、一氧化碳的反应、歧化反应中的卡宾、烃的氧化以及缩聚反应。每章大都包括反应的一般综述，实际应用的评述以及反应机理的讨论等内容。

本书可供从事石油、化工、催化、无机和有机化学等方面的科技人员和有关专业的高等院校师生参考。

本书在译校过程中，还承蒙贝浣智同志指导和帮助，特此致谢。

G. W. Parshall

Homogeneous Catalysis

The Application and Chemistry of Catalysis
by Soluble Transition Metal Complexes

John Wiley & Sons, Inc., 1980

均 相 催 化

可溶性过渡金属络合物
催化作用的应用与化学

王从厚 译

万邦和 校

责任编辑：刘敦贵

封面设计：季玉芳

*

化学工业出版社出版

(北京和平里七区十六号楼)

化学工业出版社印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行

*

开本 $850 \times 1168^{1/32}$ 印张 $9\frac{3}{8}$ 字数245千字印数1—4,870

1985年6月北京第1版1985年6月北京第1次印刷

统一书号15063·3690定价1.90元

前 言

在实验室和化学工业中，用可溶性金属络合物对有机反应进行催化，已经成为一种主要的合成手段。推动这一发展的基础研究在有些领域中已经相当深入，而在另一些领域中尚处于原始阶段。在有关该课题的书籍和评论中反映了这方面的专门研究。这些出版物，其中有些已列在第一章末，提供了这一领域的不太均衡的概貌。较多的注意力是集中到某些流行的科学领域，然而却很少或没有报道其他一些具有很大实际意义的催化反应。

本书的宗旨在于对均相催化给予一个均衡的介绍，使其对有机合成实验室或工厂来说都是有用的。对使用可溶性过渡金属络合物进行催化的所有主要的工业过程，尽我所知均予以介绍。此外，还就《有机合成》，《大分子合成》和《合成》中已经收载的一些比较有用的实验室方法予以评述。对每种反应，在介绍了其实际应用之后，即对该反应的机理知识予以简短评述。但是这方面的评述常常是简单得可怜，因为有关该课题的报道太少了。

George W. 帕歇尔

特拉华 1980年3月

目 录

第一章 均相催化的发展过程	1
参考文献	3
第二章 和催化有关的过渡金属化学	5
2.1 过渡金属离子的成键能力	5
2.2 金属-配位体的相互作用	9
电子效应和位阻效应	11
2.3 基本反应	13
配位体取代反应	13
氧化和还原反应	16
氧化加成和还原消除反应	15
插入反应和消除反应	17
2.4 催化剂的特征	19
参考文献	22
第三章 烯烃和二烯烃的反应：异构化反应和加氢反应	24
3.1 烯烃配位	24
二烯烃的配位	26
成键示意图	26
非定域成键	28
3.2 配位烯烃的反应	30
亲核攻击	30
烯烃插入反应	32
3.3 异构化反应	34
双键移位机理	36
碳骨架异构化反应	39
3.4 加氢反应	40
简单烯烃的加氢反应	41
烯烃的加氢机理	43

3.5	多烯烃的选择加氢反应	46
3.6	不对称加氢反应	49
	参考文献	51
第四章	烯烃和二烯烃的聚合反应与加成反应	54
4.1	烯烃聚合反应	54
	聚乙烯	55
	聚丙烯	57
	乙烯-丙烯共聚物	59
4.2	聚丁二烯和聚异戊二烯	60
4.3	烯烃齐聚反应	63
	铝催化乙烯的齐聚	64
	壳牌高级烯烃过程	65
	烯烃二聚反应	67
4.4	1,4-己二烯	71
4.5	二烯烃的二聚和三聚反应	74
	二烯烃的二聚反应	74
	环十二碳三烯的合成	77
4.6	与烯烃和二烯烃的加成反应	80
	氰氢化反应	80
	硅氢化反应	81
	参考文献	84
第五章	一氧化碳的反应	88
5.1	一氧化碳的配位	88
5.2	CO插入过程	90
5.3	醋酸合成	91
5.4	烯烃的羧基化反应	93
5.5	加氢甲酰化反应	97
	钴系催化剂	98
	铑系催化剂	101
5.6	脱羰基化反应	104
5.7	从硝基化合物制异氰酸酯	106
5.8	CO氧化和变换反应	108
5.9	CO加氢反应	109

乙二醇	109
醇类合成	110
醋酸乙烯酯合成	112
参考文献	113
第六章 烯烃和二烯烃的氧化反应	116
6.1 瓦克法合成乙醛	117
6.2 烯烃和二烯烃的醋酸基化反应	120
从乙烯合成醋酸乙烯酯和乙二醇醋酸酯	120
烯丙基氧化反应	124
二烯烃氧化反应	126
6.3 其他钨催化的氧化反应	128
取代反应	128
烯烃的氧化偶联反应	129
6.4 乙二醇醋酸酯的合成	130
6.5 用氢过氧化物进行的烯烃环氧化反应	133
参考文献	136
第七章 芳烃反应	139
7.1 用苯作为配位体	140
7.2 钨催化的反应	143
芳烃-烯烃偶联反应	143
芳烃-芳烃偶联反应	146
氧化取代反应	147
氧化羰基化反应	149
7.3 铜催化的氧化反应	150
脱羧基反应	150
苯酚偶联反应	153
7.4 卤代芳烃的偶联反应	156
化学计量的偶联反应	156
催化偶联反应	158
7.5 芳烃加氢反应	161
羰基钴体系	161
齐格勒体系	162
烯丙基钴催化剂	163

钇络合物	165
参考文献	166
第八章 乙炔反应	170
8.1 乙炔的配位化学	171
8.2 乙炔化物催化的反应	173
氧化偶联反应	173
与醛和酮的加成反应	175
氯丁二烯合成	176
8.3 与乙炔的加成反应	179
乙醛合成	180
醋酸乙烯酯合成	181
氯乙烯合成	182
氰氢化反应	182
氯化反应	183
8.4 乙炔和一氧化碳的反应	184
丙烯酸酯合成	184
联呋喃二酮合成	186
氢醌合成	187
8.5 齐聚反应	189
环辛四烯合成	190
三聚反应	191
共三聚反应	195
参考文献	195
第九章 烯烃歧化反应和烷烃反应中的卡宾络合物	198
9.1 α -氢消除反应	199
9.2 烯烃歧化过程	201
9.3 烯烃歧化机理	204
9.4 烷烃反应	207
H/D 交换反应	208
氢解和异构化反应	209
参考文献	212
第十章 用分子氧氧化烃类	214
10.1 O_2 与金属络合物的反应	215

10.2	O ₂ 与烃类的反应	218
10.3	己二酸合成	220
	环己烷的氧化反应	220
	环己醇和环己酮的氧化反应	223
10.4	环十二烷的氧化反应	224
10.5	醋酸合成	226
	丁烷的氧化反应	226
	乙醛的氧化反应	229
10.6	甲基苯类的氧化反应	231
	甲苯的氧化反应	232
	二甲苯的氧化反应	232
	其他底物	234
	机理	234
	参考文献	237
第十一章	缩聚聚合反应和相关过程	240
11.1	聚酯合成	240
	酯基交换反应	241
	直接酯化反应	245
11.2	聚氨基甲酸酯合成	247
11.3	聚酰胺和中间体	249
	二氯代丁烯的异构化反应	251
	二氰基丁烯合成	253
	参考文献	254
第十二章	均相催化的发展趋势	256
12.1	新型原料	256
12.2	提高选择性	259
12.3	固载化催化剂	261
12.4	新型催化剂化学	264
	光活化催化剂	264
	金属簇催化剂	265
	参考文献	266
索引		268

第一章 均相催化的发展过程

可溶性的金属络合物，特别是过渡金属络合物在工业中广泛地用于催化合成有机化合物。1977年，美国采用均相催化过程大约生产了九百万吨有机化学品（表1.1）。其中有些过程含有几个催化步骤。但是，在展望这些均相过程的重要性时，人们会想起采用多相催化剂生产化学品的量更大，仅合成氨一项的产量大约等于所有均相催化过程生产量的总和。

均相催化的发展过程比起它的生产规模要给人更为深刻的印象。早在1910年，可溶性的金属盐类就在工业上用作乙炔反应的催化剂，而可溶性催化剂的广泛使用是在二十世纪四十年代才开始的。几种因素凑在一起为发展新方法创造了适宜的时机。在德国，由于战时受到原料的限制，导致出现了一些新的以CO为原料生产燃料和塑料的方法。更为引人注目的是，在1940~1960年间出现了许多新型聚酯、聚酰胺和乙烯基聚合物，这就要求在世界范围内发展一些新的方法来生产这些聚合物的单体。

过渡金属有机化学的迅速发展，促进了新工艺过程的出现。费休（Fischer）、威尔金森（Wilkinson）、齐格勒（Ziegler）和纳塔（Natta）由于在这方面的卓越工作赢得了诺贝尔化学奖。他们的这些工作为我们今天所知道的均相催化奠定了基础。以这些基本发现为基础建立了大约24个采用可溶性过渡金属络合物催化的重要工业过程。这些发展已持续到现在，在本书写作的一年半时间里，就公布了三个重要的新型均相或金属有机的催化过程。

导致均相催化在工业上广泛使用的主要优点是它的选择性，即产物纯、收率高。这种特征在制备药物和聚合物中间体中是非常重要的，因为它们必须是特别纯的。说明这种选择性的许多过

表 1.1 美国化工生产中的均相催化过程 (1977年)

章	反 应 与 产 物	产量 ^① (千吨)
五	羰基化	
	OXO醇类 (加氢甲酰化)	780 ^②
	醋酸 (从甲醇)	180 ^②
四	烯烃聚合	
	聚丁二烯 (配位催化)	345
	乙烯聚合物 (溶液过程)	500 ^②
四, 十一	烯烃加成	
	α - 烯 烃	177
	己 二 酯	200 ^②
	二烯二聚物和三聚物	40 ^②
	氯丁二烯	166
六	烯烃氧化	
	乙 酯	410 ^②
	氧化丙烯 (Oxirane法)	418 ^②
十	烷烃与芳烃氧化	
	对苯二酸和酯	2277
	己 二 酸	698
	醋 酸	986 ^②
	苯甲酸、间苯二酸	86 ^②
十一	缩 聚	
	聚酯纤维	1660 ^③
合计		8923

① 《合成有机化学品——1977年》U. S. 国际贸易委员会。
② 从均相催化过程产生的估计数字。
③ 美国Chem. Eng. News 1978年12月4日。

程将在以后的章节中加以叙述。给人印象最深刻的或许是手征性烯烃加氢生成单一的旋光异构体，收率在90 %以上。这个方法后来在工业上被用来生产治疗震颤麻痹的L-二羟基苯丙氨酸 (L-DOPA) (第3.4节)。

使用可溶性催化剂所看到的选择性大多发生于液相中可以做到的过程控制之中。不仅反应温度和混合操作要比在多相催化体系中容易控制，而且活性催化物种的性质也可以被调节得更加有

效。催化剂和配位体的浓度控制要比在固体表面上容易做到。因此，就只存在有少数几个催化物种来说，以及就它在单一相中操作的传统意义来说，可溶性催化剂往往是均相的。

均相催化的应用已经随着我们对它的化学过程的了解而增长。机理的研究通常跟着工业应用之后进行，但来自这些研究的知识在得到最佳反应条件和发展新型催化剂的工作中是有价值的。均相催化反应机理的研究进展很快，因为大多数物理有机化学技术稍加改进就可使用，用可溶性的催化剂所发展的机理的许多基本原则也可应用到机理知识不多的多相催化剂上。

本书试图提供一份这个迅速发展的领域的水平情况。有关过渡金属有机化学的章节是简短的，因为到处可以找到这一课题的大量论述。这里着重讨论一些在技术上有意义的均相催化反应的应用以及反应化学和机理研究。读者可以注意到过去很少对某些在工业上重要的过程进行机理研究。人们希望今后应对这些有意义的而且是过时的反应进行一些基础研究。

试图对整个领域进行展望从而限制了每个专题使用的篇幅。因此，对个别反应希望知道更多情况的读者，通过广泛选读在过去5~10年间已经出版的专著会是有帮助的。在这些书中包括一些由专家撰写的有关催化专题方面的章节。一般来说，他们提供的选题报道范围具有相当的深度。加氢、聚合和一氧化碳的催化反应充满各卷，这反映均相催化在这些领域中应用的成就。

一般参考文献

- Wender, I., and P. Pino, *Organic Synthesis with Metal Carbonyls*, 1st ed., Wiley, 1968; 2nd ed., 1977. 提供均相催化中多种课题的专门报道，不只是金属羰基反应。
- Taqi Khan, M. M., and A. E. Martell, *Homogeneous Catalysis by Metal Complexes*, Academic Press, 1974, 2 vols., 相当详细地讨论分子活化反应和基本催化原理。
- Schrauzer, G. N., *Transition Metals in Homogeneous Catalysis*, Marcel Dekker, 1971. 由几名作者提供的有关基本过程的章节的汇编。
- Ugo, R., *Aspects of Homogeneous Catalysis*, D. Reidel. 由在各领域工作的学者提供包含有关催化各种情况的章节。

Stone, F. G. A., and R. West, *Advances in Organometallic Chemistry*, Vol. 17, Catalysis and Organic Syntheses, Academic Press, 1979. 由权威人士提供有关烯烃和二烯烃的许多均相催化反应的章节。

Homogeneous Catalysis, *Advances in Chemistry Series 70 and 132*, American Chemical Society, 1968, 1974. 是具有浓厚工业气氛的讨论会论文集。

Rylander, P. N., *Organic Syntheses with Noble Metal Catalysts*, Academic Press, 1973. 对在有机合成中有兴趣的化学计量的和催化的反应给以良好的描述。

几种含有均相催化各章节的连续出版物。突出的有:

Advances in Catalysis, Academic Press.

Advances in Organometallic Chemistry, Academic Press.

Organometallic Reactions, Wiley-Interscience.

Catalysis—Specialist Periodical Reports, Chemical Society.

Catalysis Reviews, Marcel Dekker.

有 关 专 著

B. R. James, *Homogeneous Hydrogenation*, Wiley-Interscience, 1973.

F. J. McQuillin, *Homogeneous Hydrogenation in Organic Chemistry*, D. Reidel, 1976.

J. Falbe, *Carbon Monoxide in Organic Synthesis*, Springer-Verlag, 1970.

J. C. W. Chien, *Coordination Polymerization*, Academic Press, 1975.

C. E. Schildknecht and I. Skeist, *Polymerization Processes*, Wiley-Interscience, 1977.

J. Boor, *Ziegler-Natta Catalysts and Polymerization*, Academic Press, 1978.

第二章 和催化有关的过渡金属化学

均相催化的基元反应通常是大家熟悉的金属有机化学和配位化学的反应。基本步骤有配位体的络合和解离、氧化加成和还原消除，不饱和配位体“插入”到M—C键和M—H键中，以及从烷基上取去H原子^[1,2]。本书以这些反应和成键原理为基础进行初步论述。更加全面和精确的论述可在本章末尾列出的标准教科书中得到。

2.1 过渡金属离子的成键能力

本书中的均相催化涉及某些合成反应，这些反应是由可溶性的过渡金属（Ti, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni和Cu的三元素组）所催化的。这些过渡金属具有活跃的易于接受电子的d轨道，这些轨道仅仅部分填充了电子（至少有一种是正常的氧化态）。无论是这些轨道的数量还是它们的形状都成为过渡金属化合物呈现出多种多样反应途径的部分原因。

典型的过渡金属原子具有在几何形状和能量特征上适合成键的1个s轨道，3个p轨道和5个d轨道。在特定的情况下，这9个轨道可以与9个配位体成键。一个特殊的例子是铼的氢化物络合物 $\text{ReH}_7(\text{PEt}_2\text{Ph})_2$ ^[3]，具有7个Re—H共价键和2个P→Re配位键。配位键是由磷配位体中的电子对给予铼原子的空轨道而形成的。原则上Re—H键与甲烷中的C—H键是相似的。铼原子中的7个价电子分布在7个轨道上，在这些轨道上的电子与7个氢原子上的孤电子配对成键。虽然这个化合物就其高配位数来说是一种特殊情况，但是，这说明金属离子可以以共价键和配位键两种键型与配位体结合。催化作用的魅力就在于这种多功能性。配位体如一氧化碳和烯烃配位到金属离子上会引起这些分子

中电子分布的变化,这些变化改进了配位体分子的反应活性,它有时是非常明显的。

一些简单的规则可用来预测过渡金属配位化合物的存在和稳定性。过渡金属的9个外层轨道能够容纳18个电子,从而得出可预测络合物稳定性的“18电子规则”或“惰性气体规则”。正如这条规则最初用于金属羰基化合物那样^[4],当金属原子上的价电子和由配位体授予的价电子(每个一氧化碳提供2个电子)总数等于惰性气体原子的电子总数时,这个化合物应该是稳定的。例如,在 $\text{Cr}(\text{CO})_6$ 络合物中,铬提供6个电子,一氧化碳配位体供给12个电子,总数为18个电子。若再加上铬原子的18个核电子,这个金属原子由36个电子环绕,这种构型象氪的稳定构型。通常为了方便起见,省略核电子,只简单地计算占据金属外层轨道上的那些电子。从金属价键轨道和供体配位体而来的电子总共为18个电子,可预测络合物的稳定性。这个简单的经验规则成功地预测了已知的单核和双核金属羰基络合物的稳定性。 $\text{V}(\text{CO})_6$ 是例外,它的顺磁单体有17个电子。有趣的是,这个化合物容易还原成 $[\text{V}(\text{CO})_6]^-$,这是一个在它可能成键的轨道上具有18个电子的稳定离子。

18电子规则被广泛地用来预测金属有机化合物的稳定性,并已发展成为相当完善的电子计算规则^[1]。但是就大多数络合物来说,下列体系运用得更好些。以共价键简单成键的配位体,如氯基、甲基和氢基被认为是提供一个电子和金属原子成键的。电子对给予体,如胺类、CO、膦类、异腈类和烯烃提供2个电子,其他一般配位体的给电子能力确定如下:

3— π -烯丙基、亚硝酰基(通常)

4—二烯烃

5— π -环戊二烯基

6— π -芳烃

和简单的金属羰基化合物的情况一样,当电子数为18(金属价键电子和配位体电子的总数)时,会导致人们至少对热降解和

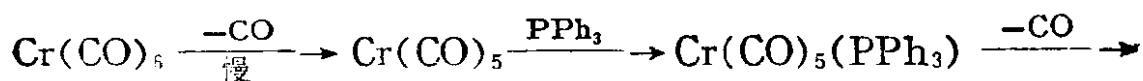
亲核攻击期望获得中度的稳定性。在离子型络合物,如 $[\text{V}(\text{CO})_6]^-$ 上的形式电荷是从全部电子数减去得到的。在计算中省略了不以共价键或配位键键合到金属原子上的抗衡离子(如 NH_4^+ 或 PF_6^-)。

在一个具有几种类型的配位体络合物中,用多功能的加氢甲酰化催化剂, $\text{Rh}(\text{CO})(\text{H})(\text{PPh}_3)_3$ 作为电子计算的一个例子。铑原子具有9个价电子。一氧化碳分子提供2个电子,氢原子提供1个电子,3个三苯基膦配位体,每个提供2个电子,总共为18个电子,此数值是稳定性的魅数。预测这个化合物的稳定性还可以通过观察它在氮气中,172~174℃下融化而没有变化这一事实来证实。这种预测的稳定性仅限于在金属中心上的耐反应性。和许多金属有机化合物一样,氢化铑是容易受到亲电子试剂和那些能直接攻击象H那样的配位体的自由基的攻击的。

虽然18电子规则起初是经验的,但是它可以用来成功地定性解释一些络合物的稳定性。若这9个可能成键的金属轨道是充满的,就说明这个化合物是配位饱和的。用亲核试剂攻击金属原子,就会把电子加到高能金属原子轨道上或反键分子轨道上,这对络合物的稳定性是不利的。因此,配位取代反应通常按类似有机化学中的 $\text{S}_{\text{N}}1$ 机理进行。一般说来,一个配位体解离产生“配位不饱和”型络合物,这种络合物容易和其他可能的配位体结合。

配位体解离-结合过程的普遍性导致衡量过渡金属络合物活性的“16和18电子规则”的产生。这条规则对识别均相催化反应中的最佳反应途径是非常有用的。它有许多例外,并主要限于第VI~VIII族金属的非自由基反应,但对第三章到第六章的化学提供了一个有用的概念性框子。

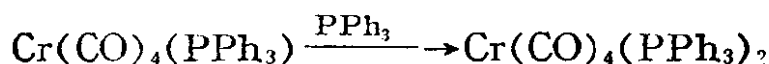
一般说来,16-和18-电子规则预见一个催化反应将通过一系列配位体的解离和结合步骤来进行,在这些步骤中,具有16和18电子的中间体是交替出现的。一个按化学计量反应的简单例子是用三苯基膦配位体取代 $\text{Cr}(\text{CO})_6$ 中的两个羰基:



18电子

16电子

18电子

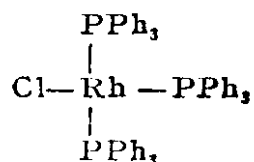


16电子

18电子

如用 18 电子规则预测, 最初的 $\text{Cr}(\text{CO})_6$ 分子是相当不容易发生 $\text{S}_{\text{N}}2$ 亲核攻击的。这里取代的速率仅稍与三苯基膦的浓度有关^[5] (与此类似的 Mo 和 W 的六羰基络合物容易按 $\text{S}_{\text{N}}2$ 型机理进行亲核攻击)。取代的主要途径是 CO 配位体解离得到活性的 $\text{Cr}(\text{CO})_5$ 半体。这个 16-电子物种很快地和三苯基膦分子结合, 生成稳定的 18-电子化合物。CO 进一步解离得到 16-电子五配位的 $\text{Cr}(\text{CO})_4(\text{PPh}_3)$ 物种是很慢的, 但是这是最后生成双(三苯基膦)络合物的主要反应步骤。CO 解离过程需有高的活化能, 但是通过光解可以很容易地促进解离^[6]。这个假定的 $\text{Cr}(\text{CO})_5$ 中间体已在惰性气体基质中用光谱法证实过^[7]。

象将在第 2.4 节讨论催化循环性质中所举例说明的那样, 16-和 18-电子中间体的类似交替变换现象在许多催化反应中也有发生。但是正如前面所提到的那样, 在 16-和 18-电子规则中有许多例外, 明显的一类有铑 (I)、铂 (II) 和金 (III) 的正方平面络合物。这些金属的 16-电子络合物显示出相当大的动力学稳定性, 并常常通过解离反应给出不稳定的 14-电子络合物。一个突出的例子是“威尔金森催化剂”, 这种催化剂可能是一种最容易变化的可溶性催化剂。它的结构^[8]是围绕中心铑原子的四个配位体的给电子原子的平面排布:



$\text{Rh}-\text{Cl}$ 键可以看作正常的共价键, 而三个 $\text{Rh}-\text{P}$ 键是由磷上的电子对给予铑形成的。这个化合物的主要反应途径是三苯基膦配