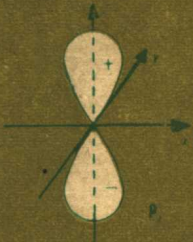
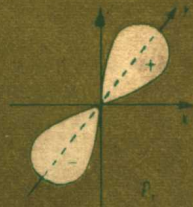
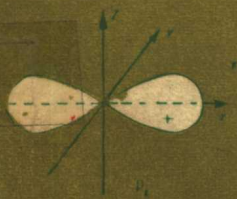
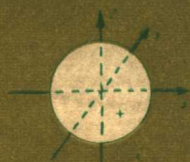
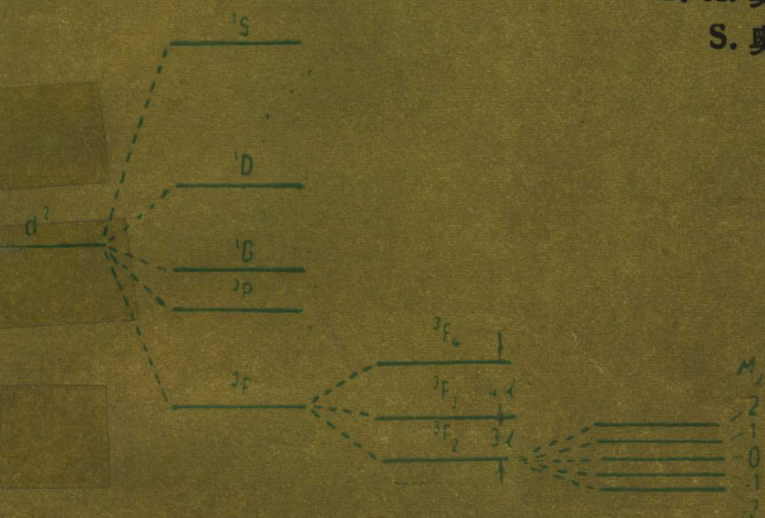


配位与催化

G. H. 奥利韦 著
S. 奥利韦



科学出版社

配 位 与 催 化

G. H. 奥利韦 S. 奥利韦 著

徐吉庆 徐丽娟 等译

罗修锦 校

科 学 出 版 社

1 9 8 6

内 容 简 介

本书译自 H. F. Ebel 编辑的化学专论第九卷。本书共有十二章，内容分为两部分。前六章为配位化学基础，这对从事催化与用过渡金属络合物进行催化的有关化学工作者来说是必不可少的。在这部分，作者始终强调理论与实际应用的关系。本书的后半部分介绍应用。其中第七章介绍过渡金属催化作用概况，以后各章分别介绍一些具体的催化反应，包括烯烃、共轭双烯、一氧化碳、分子氧和分子氮的反应。

本书可作为高等学校催化专业高年级学生和研究生教材，也可供有关专业的教师和从事催化研究工作的科技人员和工程技术人员参考。

G. H. Olivé S. Olivé
COORDINATION AND CATALYSIS
Verlag, Chemie, 1977

配 位 与 催 化

G. H. 奥利韦 S. 奥利韦 著

徐吉庆 徐丽娟 等译

罗修锦 校

— 责任编辑 陆晓明

科学出版社出版

北京朝阳门内大街 137 号

中国科学院印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

*

1986 年 9 月 第 一 版 开本：787×1092 1/32

1986 年 9 月 第一次印刷 印张：14 3/4

印数：0001—3,300 字数：330,000

统一书号：13031·3280

本社书号：4762·13—4

定 价：3.45 元

译 者 的 话

本书是作者根据多年的教学和科研工作的实际经验而写成的一本优秀的现代化学专论。

本书一开始就引导大家复习原子结构，特别是关于 d 轨道和过渡金属方面的基础知识。接着，简要地介绍了在现代化学中广为应用的三个理论，即群论、配位场理论和分子轨道理论。作者在介绍这三个理论时，着重于它们的基本概念、物理意义和实际应用，避免了对实际化学工作者来说过于繁杂和严谨的数学推导。从第七章以后的各章，则是对各类典型的实例进行具体的分析与研究。本书内容丰富，分析深入，引人入胜，并附有大量参考文献，适于从事物理化学、生物化学，特别是从事配位化学和络合催化方面工作的有关人员参考。

参加翻译工作的有：徐丽娟（第一章至第五章及索引），刘喜生（第六章），徐吉庆（序言，第七、八两章），牛淑云（第九章），孙春亭（第十章），张致贵（第十一、十二两章）。由于水平所限，译文中错误在所难免，望读者批评指正。

一九七九年四月

序 言

在过去十年间,用过渡金属配位化合物进行的催化作用,已成为化学诸学科遇到的一个实际课题。从反应产物观点来看,人们感兴趣的也许主要是制备有机化学和聚合物化学,而从催化活性过渡金属中心方面来看,人们关心的则是有机金属和无机配位化学;物理化学方法对于阐明催化过程机理,常常是非常有帮助的,最后要讲的(但并非最不重要的)是,理论化学的概念和计算结果,可以指导催化化学工作者在分子水平上更深入地了解催化剂和作用物*之间的相互作用。

特别是,用确定的可溶性的过渡金属络合物进行的催化作用(均相催化作用)起着突出的作用,它们不仅可以作为像烯烃的醛化、加氢、二聚、齐聚和高聚等这样一些重要的工业和实验室过程的中间物,而且也可以作为较难直接阐述其机理的多相过程的模型,甚至可以作为某些天然酶过程的模型。

本书就是要讨论这类确定的过渡金属络合物和它们在催化作用中的应用。在此对本书内容的安排作些说明也许是合适的。书名“配位与催化”表明,本书内容明显地分为两部分。内容上涉及多学科的特点,有着如下的结果,即对某一催化反应感兴趣的从事实用研究的化学工作者,常常不够熟悉他的邻近学科的同事们所使用的方法和专门技术术语。缺乏这方面的知识,在研究文献时可能产生一系列障碍,并且还可

* 在酶化学中通常称为底物。——译者注

能妨碍一些有关的研究小组之间富有成效的合作。本书前六章的安排就是为了弥补这个缺陷。其内容是提供配位化学的基础知识, 这些知识对那些工作中与过渡金属络合物有关的化学工作者来说是有用的, 甚至是必不可少的。在介绍这一理论基础时, 我们要记住, 对于实用催化化学工作者来说, 了解从某一专门理论得到的信息意义, 要比能够应用这一理论中的复杂的数学进行计算更为重要。

“原子轨道”和“过渡金属离子”两章, 主要是使读者复习原子结构的基础知识, 特别着重于 d 轨道和过渡金属方面的基础知识。具备初步量子化学基础知识的读者, 能够较快地掌握这两章的内容, 但我们希望其他读者从中受益。对于可以从其他方面了解到的信息, 有时只进行非常简要的讨论。而将更多的篇幅用于介绍根据作者的经验来看, 常常是不易搞懂的某些细节。因而, 我们试图回答这样一些基本问题, 例如, d 轨道的四个瓣表示的物理意义是什么, 以致使化学工作者们那样深信不疑地使用它? 为什么其中一个 d 轨道具有不同的形状? d 轨道标记 ($d_{x^2-y^2}$, d_{xz} , 等) 的意思是什么? 还特别仔细地解释了对一个给定的 d^n 组态的 Russell-Saunders 谱项的测定。

第四、五、六章用于介绍三个理论, 即群论、配位场理论和分子轨道理论, 它们是这个领域内所有理论的和半理论工作的基础。与上述内容有关的大多数现代研究出版物, 总要用这当中的某一个理论的语言来描述。本书中介绍群论概念是采用相当重实效的、适合于应用的方法。训练有素的读者, 对完全缺乏数学严谨性或许会予以原谅, 但我们是力图把这个有价值的方法作为一种工具, 而不是作为一门科学来处理。特别是, 群论的某些基础知识, 会大大促进对配位场理论的理解。而配位场理论——这个关于络合物中配位体对过渡金

属中心离子的电子能级的影响的透彻解释——对于全面了解过渡金属络合物的电子光谱和磁性质，以及它们在催化作用中的行为是不可缺少的。群论也是过渡金属络合物的分子轨道理论——在本书中，它被用来解释金属中心和它的配位体之间的共价成键的所有效应和结果——的基本要素之一。

在本书的整个第一部分，我们试图强调理论对实际应用的关系，所以有时省略掉更复杂的处理。我们希望，这种常常是有意进行的简化处理，能促使有兴趣的读者去继续阅读更高深的文献，这些文献列在每章的末尾（如果关于同一课题有好几篇文章，则按先易后难的顺序列出）。

本书的应用部分，开始的一章是“过渡金属络合物催化作用概况”，其中用配位化学的观点讨论了关于过渡金属催化反应一般过程方面的知识（有时是一些看法）。这方面的工作无疑仍处于不断变化之中，因而需要不断地考虑新的设想和建议。在这样一些情况下，这种有选择的介绍，有时必然会过分突出了作者的观点。

有关具体的催化反应的以下各章，是按照尽量减少重叠的方式组织的。因而，虽然一般是强调机理方面的情况，特别是在过渡金属中心配位球内发生的过程，但是分类是按照作用物而不是按照中心金属划分的。烯烃、共轭双烯、一氧化碳、氧和氮的反应，各安排一章进行论述。其中的前三章，严格地限制在真正的催化作用范围内，即忽略了在金属配位球内配位体的所有化学计量反应。而所要讨论的原理是用在技术上十分重要的催化反应来说明。其中最后两章，在这方面做某些“特许”，好像是适宜的。分子氧和分子氮的活化是在最温和的条件下，自然产生的过程，这些过程大部分都是在载有过渡金属的酶存在下发生的。化学乃是学会了解自然界的作用的开端，并希望有一天能模仿自然界的作用。

在本书的应用部分，要把有关用过渡金属络合物做均相催化剂这样广阔领域中所有参考文献都全部包括在内，显然是不可能的，而且也不是我们的目的。经常引用的是比较新的论文，它们在大多数情况下都涉及到较早的原始论文。在新近的工作中，当研究的材料主要是以说教的方式介绍时，一般都这样做。第八至十二各章末尾建议的“补充读物”，大部分指的是评论性文章，这些文章可以使读者扩大关于在该章中所论述的某些催化反应的知识面，再者，这里有点主观选择，看来也是不可避免的。

最后，我们愿意指出，本书适用于哪些读者。从作者在瑞士联邦工业学院和联邦德国 Mainz 大学的教学经验出发，本书一方面是写给希望在这个有趣的领域内从事专门研究的高年级学生。但是另一方面，我们也做了很大的努力，使这本书适合于几年前就完成了他们的学习任务，而又希望跟上现代发展的化学工作者自学。最后但非最不重要的是，在这个领域中从事专门研究的化学工作者，可望从这个近代研究工作选编中得到很大裨益。

(从略)

目 录

序言.....	iii
第一章 绪论.....	1
第二章 原子轨道.....	6
2.1 波动方程与波函数	6
2.1.1 Schrödinger 波动方程	8
2.1.2 波函数的意义	9
2.1.3 氢原子波动方程	10
2.2 氢原子轨道	11
2.2.1 波函数的角度部分与径向部分	14
2.2.2 氢原子的实轨道	17
2.2.3 轨道的图形描述	21
2.2.4 轨道的正交性	25
2.3 角动量	26
第三章 过渡金属离子.....	30
3.1 一般性质	30
3.2 自由离子的电子结构	30
3.2.1 多电子离子的电子组态	31
3.2.2 近似波函数	32
3.3 自由离子的谱项	33
3.3.1 总角动量	35
3.3.2 Russell-Saunders 谱项符号	38
3.3.3 由 d^n 组态产生的谱项	39
3.3.4 d^n 组态的基态谱项.....	42
3.3.5 谱项能量和 Racah 参数	43

3.4	自旋-轨道耦合	44
3.5	过渡金属络合物	47
附录 3.1	角动量与量子数	50
第四章	群论和对称性	51
4.1	群的概念	51
4.2	对称群	53
4.2.1	对称操作和对称元素	53
4.2.2	点群与分子的类型	57
4.3	群的表示	59
4.3.1	变换矩阵	59
4.3.2	波函数作为表示的基	61
4.3.3	特征标表和不可约表示	63
4.3.4	一般表示的约化形式	65
4.4	轨道与谱项的变换性质	70
附录 4.1	矩阵	72
附录 4.2	一些有关群的特征标表	75
附录 4.3	由 d^n 组态产生的谱项劈裂	76
第五章	配位场理论 (LFT)	78
5.1	静电场中 d 轨道的劈裂	79
5.1.1	八面体场	79
5.1.2	高自旋与低自旋络合物	82
5.1.3	非八面体场	84
5.1.4	配位场稳定化能	88
5.2	过渡金属络合物的电子光谱	89
5.2.1	谱带强度	89
5.2.2	d^1 体系光谱	91
5.2.3	配位场中自由离子谱项的劈裂	93
5.2.4	能级图	97
5.2.5	光谱的解释	101

5.2.6	配位体的光谱化学和云扩效应序列	103
5.3	过渡金属络合物的磁矩	106
5.3.1	未成对自旋的顺磁性	107
5.3.2	轨道磁性的贡献	109
5.3.3	抗磁性、铁磁性和反铁磁性	111
第六章	过渡金属络合物分子轨道 (MO) 理论	113
6.1	分子轨道理论的概念	114
6.1.1	原子轨道的线性组合 (LCAO)	114
6.1.2	变分法	116
6.1.3	久期方程和久期行列式	117
6.1.4	原子轨道线性组合——分子轨道的能量和系数	120
6.1.5	分子轨道的对称性	123
6.2	关于配位体和作用物的分子轨道描述	125
6.2.1	同核双原子分子	125
6.2.2	异核双原子分子	129
6.2.3	烯烃和共轭双烯 (Hückel 分子轨道理论)	130
6.3	过渡金属络合物的分子轨道描述	135
6.3.1	配价键	135
6.3.2	配位体对称性轨道	138
6.3.3	过渡金属络合物的分子轨道能级图	141
6.4	共价成键的论据	144
6.4.1	用分子轨道理论解释光谱化学序列	144
6.4.2	电子顺磁共振 (EPR)	145
6.4.3	核磁共振 (NMR) 和 Mössbauer 谱	147
6.4.4	光电子光谱	150
第七章	过渡金属络合物催化作用概况	151
7.1	催化剂中的过渡金属离子	152
7.2	配位成键和催化作用	154
7.2.1	一氧化碳和烯烃	154
7.2.2	烯丙基	161

7.3	过渡金属—碳 σ 键	169
7.4	催化作用中的关键反应	172
7.4.1	嵌入过程	172
7.4.2	β 氢的转移(β 消除)	179
7.4.3	氧化加成和还原消除	181
7.4.4	配位体的解离和配位体的交换	185
7.4.5	外部亲核进攻	188
7.5	活性物种	188
7.5.1	“18 电子规则”	188
7.5.2	活性物种的形成	192
7.5.3	“空位”和“模板”效应	195
7.6	配位体的影响	197
7.6.1	概况	197
7.6.2	“反位影响”和“反位效应”	200
7.6.3	配位体对金属—碳键的稳定性和对嵌入反应的影响	205
7.6.4	配位体对 β 氢转移的影响	209
7.6.5	配位体对氧化加成的影响	210
7.6.6	烯丙基配位体的 “ σ - π 平衡”	211
7.6.7	位阻效应	212
7.6.8	大分子配位体	214
7.6.9	溶剂效应	215
7.7	对称禁阻反应的金属催化作用	215
第八章	烯烃反应	219
8.1	异构化	219
8.1.1	以烷基金属为中间体的双键迁移	221
8.1.2	以 π 烯丙基金属为中间体的双键迁移	222
8.1.3	顺-反异构化	227
8.2	加氢	228
8.2.1	概况	228

8.2.2	含有分子氢均裂的机理	234
8.2.3	含有分子氢异裂的机理	245
8.2.4	选择性和立体定向性	254
8.3	氧化	256
8.3.1	概况	256
8.3.2	Wacker 法的机理	258
8.4	二聚、齐聚和高聚	263
8.4.1	概况	263
8.4.2	烯烃的二聚	264
8.4.3	烯烃的齐聚和高聚	273
8.4.4	极性单体的反应	280
8.5	复分解作用(歧化作用)	281
8.5.1	概况	281
8.5.2	催化剂	282
8.5.3	热力学的研究	285
8.5.4	复分解的立体定向性	286
8.5.5	实际应用	287
8.5.6	反应机理	288
附录 8.1	K'_1 的测定	293
第九章	共轭双烯反应	294
9.1	概况	294
9.2	单烯的选择加氢	296
9.3	二聚和齐聚的开链产物	298
9.3.1	有关金属氢化物为动力学链载体的机理	298
9.3.2	有关零价金属中心为动力学链载体的机理	302
9.3.3	苯乙烯的情况	306
9.4	与单烯共二聚	307
9.5	环二聚和环齐聚	311
9.5.1	丁二烯的环二聚	313
9.5.2	环三聚	314

9.5.3 环化的推广	316
9.6 聚合	317
9.6.1 结构异构化	319
9.6.2 几何异构化	321
9.6.3 等二元聚二烯	323
9.6.4 动力学和分子量	325
第十章 一氧化碳的反应	329
10.1 概况	329
10.2 烯烃的醛化	331
10.2.1 反应条件和催化剂	331
10.2.2 机理	336
10.2.3 产物异构体的分布及其来源	344
10.2.4 改进的催化剂的情况	351
10.2.5 双烯的醛化	357
10.2.6 取代烯烃的醛化	359
10.2.7 不对称的醛化反应	361
10.2.8 均相醛化催化剂的多相化	364
10.3 不饱和烃类的羰基化	365
10.3.1 催化剂和反应机理	365
10.3.2 烯烃的氢羧甲基化反应	367
10.3.3 甲醇的羰基化	371
第十一章 氧分子的活化	374
11.1 概况	374
11.2 自然递氧体模型	375
11.2.1 非铁的金属双氧络合物	375
11.2.2 钴络合物吸氧的动力学	379
11.2.3 “栅子” Fe(II)卟啉	381
11.3 双氧与金属的成键	383
11.3.1 氧分子的电子结构	383
11.3.2 络合物的结构与成键	385

11.4 已配位的双氧反应	396
11.4.1 非催化反应	396
11.4.2 催化反应	399
第十二章 氮分子的活化	405
12.1 概况	405
12.2 氮的高惰性是分子性质的结果	406
12.3 过渡金属的分子氮络合物	408
12.3.1 制备	408
12.3.2 氮和金属的成键	411
12.3.3 在氮桥络合物中的成键	413
12.3.4 端基与侧基成键	416
12.4 配位氮分子的反应	419
12.4.1 Ziegler 及其有关体系的固氮作用	420
12.4.2 与 Lewis 酸反应	422
12.4.3 确定的过渡金属氮分子络合物中 N_2 的质子 化作用	422
12.4.4 在确定的络合物中氮分子的酰化和烷基化 ...	424
12.4.5 固氮酶的模拟	425
12.5 展望	427
参考文献	429
主题索引	440
催化剂分子式索引	453

第一章 绪 论

在过去几十年中,可溶性过渡金属络合物的催化作用,引起了人们极大的注意,这是因为大量化学新产品的出现以及潜在的和已被许多事实所证明了的实际用途造成的。此项工作大概发轫于 1938 年, O. Roelen^[1] 发现烯烃与一氧化碳和氢反应生成醛(氧化合成过程,或烯烃醛化),在此反应中,是以可溶性钴羰基络合物为催化剂。随后,陆续发现了很多其他均相反应,其中最主要的有: 钨络合物使乙烯氧化生成乙醛(Wacker 法)^[2], 铑络合物使甲醇羰基化^[3], 镍络合物使共轭双烯环化齐聚^[4] 和用可溶性 Ziegler 催化剂使烯烃发生二聚^[5]、齐聚^[6]和聚合作用^[7]。

从技术观点来看,这种发展是由于天然气和石油代替煤成为化学工业最主要的原料之后,如何有效地使用廉价烯烃而引起和实现的。在二十世纪四十年代,以煤为基础的乙炔,由于其高反应活性,因而仍是化学工业生产中的主要原料(尤其在德国)。但它逐渐地被乙烯和其他烯烃化合物所取代,这些原料虽然耗费较低,但却需要高效催化剂来补偿其较低的反应活性。另一个促进此项工作发展的原因是来自一种要求较温和反应条件的总趋势。使用多相金属氧化物或金属催化剂的较“经典”的生产常称为“高投资”,意思即每吨产品投资高。这主要是因为通常需要高温高压,并常常产生降低选择性的不良结果。由于很低的单程转化率而带来的从高稀释的混合物中分离产物和反应的循环增加了投资。

另一方面,具有高活性和有时具有惊人选择性的均相催

化剂通常在低压和低温下使用。例如,用 Wacker 法生产乙醛,就是乙烯和氧于水溶液催化剂体系中,仅在几个大气压和水的沸点温度下进行的。这种方法已取代了老的乙醇在温度为 375—500℃ 的气相氧化法。选择性的例子是丁二烯的环化齐聚,在稍许改型的镍催化剂(在 20℃ 和常压下)作用下,丁二烯的环化齐聚可定向地生成环辛二烯或环十二碳三烯。

但是,这决不意味着可溶性过渡金属络合物有希望在各方面都可代替多相金属氧化物和金属催化剂。后者的稳定性和易再生性在催化化学中保证了它们的发展前途。然而,从可溶性催化剂所获得的经验,对多相催化作用也有促进。大多数固体催化剂是非化学计量的,而且是不明确的物质;并且,反应发生在气-固界面上的事实,包含着某些物理的复杂性,例如,传质为速率的控制步骤、孔体积的影响等等。这些条件对多相过程的机理解释是不利的。关于确定的可溶性络合物的工作,对了解过渡金属催化作用的基本原理贡献很大,而且可以认为这些基本原理对多相和均相过程是共同的。例如, Fischer-Tropsch 反应,即在多相钴或铁催化剂上,由一氧化碳和氢生成烃,它在以煤为原料的时期是非常重要的,而今天根据烯烃均相醛化过程中已经确认的各单个步骤^[8],对 Fischer-Tropsch 反应至少已有部分了解。当石油储量继续减少时,则 Fischer-Tropsch 及有关反应可以恢复其作用。从一氧化碳和氢合成甲醇,作为从甲烷(天然气组分)到较易输送的甲醇路线的一步甚至更有意义。甲醇在二十世纪八十年代可能变成中东重要出口量^[9]。很明显,关于从一氧化碳和氢合成甲醇的可溶性催化剂体系的发现,构成了阐明反应机理的重要步骤。另一方面,从可溶性络合物的工作中所得到的概念,在某些情况下,甚至促进多相催化剂的系统变化^[10]。