

高等学校教学参考书

有机化学选论

第三辑

不饱和烃的均相配合催化反应

周科衍 主编

高等教育出版社

高等学校教学参考书

有机化学选论

第三辑

不饱和烃的均相配合催化反应

周科衍 主编

高等教育出版社

高等学校教学参考书

有机化学选论

第三辑

不饱和烃的均相配合催化反应

周科衍 主编

*

高等教育出版社出版

新华书店北京发行所发行

北京印刷一厂印装

*

开本850×1168 1/32 印张 7.875 字数 190 000

1989年5月第1版 1989年5月第1次印刷

印数0001—1030

ISBN 7-04-002086-6/O · 744

定价 2.15 元

前 言

《有机化学选论》第三辑主要介绍有关单烯烃、二烯烃及炔烃等不饱和烃在过渡金属配合物催化下的某些反应，其中包括齐聚反应、调聚反应和羰基合成反应。

众所周知，烯烃的化学反应所涉及的内容是很丰富的。但是，按照课程的基本要求及教学时数的规定，工科有机化学教材上只能讲述最基本的内容。为了丰富参考内容，适应不同专业的需要，本书对上述三种反应的深度和广度稍作引伸，供有关学生和青年教师参考。

1952年，Holzkamp等人在烷基铝中加入镍盐时意外地发现乙烯二聚生成1-丁烯。由此导致Ziegler-Natta型催化剂的发现。目前，仅借镍配合催化下乙烯齐聚所生产的高碳直链 α -烯烃已达每年数十万吨。丙烯和丁烯的齐聚产物可以是高辛烷值汽油或转化为增塑剂醇。

1967年发现的均相催化调聚反应，在有机合成中有重要的作用，可以用于合成其它方法难以合成的化合物以及用调聚物来合成天然产物。

可以认为羰基合成反应是均相催化反应中发展最迅速的。如甲醇低压合成醋酸，丙烯合成丁醇、辛醇，这两个反应在世界上都已用于生产。高碳直链烯烃借钴-磷配合催化剂羰基化直接合成高碳直链伯醇，也已用于生产，而高碳直链伯醇是合成精细化学品表面活性剂的最重要的中间体之一。

本书对这三种反应的机理仅作一般性介绍。有的反应机理比较成熟；有的虽被广泛地接受，但尚需进一步完善；有的则还在

发展之中，各有一定依据，提出不同见解。

我们对上述三种反应进行了一些科研工作并积累了资料。本书就是根据这些资料编写而成的。本书的第一题由高占先编写；第二题由周科衍和高占先合编；第三题由何仁编写；第四题由金子林编写。全书承大连化学物理研究所廖世健研究员审阅，提出了宝贵的意见，在此谨致谢意。

限于编者的水平，书中定有错误和不妥之处，敬希读者批评指正。

编 者

1988年8月于大连理工大学

目 录

一、过渡金属有机配合物化学的基本知识	1
1.1 过渡金属有机配合物的组成	1
1.1.1 中心金属	1
1.1.2 配体及其键合	2
1. 单碳键合配体	2
2. 二碳键合配体	3
3. 三碳键合配体	4
4. 四碳键合非环型配体	6
5. 四、五、六、七、八碳环键合配体	6
6. 非碳键合的有机配体	7
7. 氢配体	8
8. 桥键合配体	8
1.1.3 中心金属氧化态	8
1.2 过渡金属有机配合物的基元反应	9
1.2.1 插入反应	9
1.2.2 β -氢消除反应	11
1.2.3 α -氢消除反应	11
1.2.4 氧化加成反应	12
1.2.5 还原消除反应	12
1.2.6 氧化偶联反应	13
1.2.7 配体的交换反应	13
1.2.8 外部的亲核进攻反应	14
参考资料	14
二、齐聚反应	15
2.1 绪言	15
2.1.1 齐聚反应和齐聚物	15
2.1.2 齐聚反应的类型及其比较	17

1. 自由基齐聚反应	17
2. 阳离子齐聚反应	18
3. 阴离子齐聚反应	18
4. 过渡金属配合物催化的齐聚反应	19
2.1.3 过渡金属配合物均相催化齐聚反应的特点	20
2.2 单烯烃齐聚	21
2.2.1 催化剂、过渡金属配合物催化原理	21
1. 催化剂	21
2. 烯烃齐聚反应的机理	22
3. 齐聚反应的一般规律	25
2.2.2 乙烯齐聚	26
1. 活性物种的形成	27
2. 齐聚度的控制	33
3. 齐聚物中直链烯烃含量的控制	34
2.2.3 丙烯齐聚	36
1. 丙烯齐聚的催化剂	36
2. 膦配体的调变作用	38
3. 不对称烯烃的插入反应	40
4. 丙烯线性齐聚	42
5. 甲基戊烯的制备	44
6. 二甲基-1-丁烯的制备	47
7. 丙烯四聚物的生产	48
2.2.4 1-丁烯及高碳 α -烯烃的齐聚	49
1. 烯烃的异构化反应	49
2. 1-丁烯及高碳 α -烯烃的齐聚	52
2.2.5 内烯烃及取代烯烃齐聚	55
2.2.6 乙烯基化合物齐聚	57
2.2.7 环烯烃齐聚	58
2.3 二烯烃齐聚	60
2.3.1 二烯烃齐聚反应的机理及有关问题	60
2.3.2 1,2-二烯烃齐聚	63
2.3.3 1,3-二烯烃齐聚	64

1. 1,3-二烯烃环齐聚	64
2. 1,3-二烯烃的线性齐聚	67
2.3.4 取代二烯烃齐聚	71
2.4 炔烃齐聚	73
2.4.1 炔烃齐聚反应的机理	73
2.4.2 线性齐聚	75
2.4.3. 环齐聚	76
2.4.4 选择性控制	79
2.5 共齐聚反应	80
2.5.1 单烯烃共齐聚	81
2.5.2 二烯烃共齐聚	82
2.5.3 炔烃共齐聚	83
2.5.4 单烯烃与二烯烃共齐聚	85
2.5.5 单烯烃与炔烃共齐聚	86
2.5.6 二烯烃与炔烃共齐聚	87
2.6 不对称共齐聚	89
2.7 均相过渡金属配合物催化剂的固相化	93
参考资料	99
三、调聚反应	105
3.1 共轭二烯烃的调聚反应	106
3.1.1 共轭二烯烃和含有氧-氢键化合物的调聚反应	106
1. 与脂肪醇的反应	106
2. 与酚类的反应	110
3. 与羧酸的反应	111
4. 与水的反应	114
5. 与含氧酸的反应	116
6. 与肟的反应	119
3.1.2 共轭二烯烃和含有氮-氢键化合物的调聚反应	119
1. 与氨的反应	120
2. 与脂肪胺的反应	121
3. 与芳香胺的反应	123
4. 与酰胺的反应	123

3.1.3 共轭二烯烃与含活泼碳-氢键化合物的调聚反应	125
1. 与羰基化合物 α -氢的反应	126
2. 与脂肪族硝基化合物的反应	131
3. 与腈类的反应	132
4. 与砷类的反应	132
5. 与杂环化合物的反应	133
3.1.4 共轭二烯烃与含有“ $C=X$ ”键化合物的调聚反应	134
1. 与二氧化碳的反应	134
2. 与醛、酮的羰基反应	136
3. 与含碳-氯双键化合物的反应	138
3.2 共轭二烯烃的共调聚反应	140
3.2.1 不同共轭二烯烃的共调聚反应	140
3.2.2 取代烯烃与共轭二烯烃的共齐聚反应	142
3.2.3 羧化调聚反应	142
3.2.4 与多官能团化合物的反应	144
3.3 非共轭二烯烃的调聚反应	147
3.3.1 1,2-丙二烯的调聚反应	147
3.3.2 1,2-丙二烯的共调聚反应	150
3.4 单烯烃的调聚反应	151
3.4.1 乙烯与醇类的反应	151
3.4.2 乙烯与羧酸的反应	152
3.4.3 乙烯与无机酸的反应	153
3.4.4 乙烯与羧酸或无机酸衍生物的反应	153
3.4.5 乙烯与羰基化合物的反应	156
3.4.6 乙烯与腈类的反应	158
3.4.7 乙烯与杂环化合物的反应	159
3.4.8 单烯烃的共调聚反应	161
3.5 调聚反应机理浅论	162
3.5.1 单核机理	163
3.5.2 双核机理	165
参考资料	166
四、羰基合成反应	169

4.1 氢甲酰化反应	169
4.1.1 概述	169
4.1.2 烯烃的氢甲酰化反应	170
1. 烯烃的结构和反应活性	171
2. 主要副反应	174
4.1.3 烯烃取代物的氢甲酰化反应	176
1. 不饱和醇、醛、酮	176
2. 不饱和酯、醚	179
3. 不饱和腈和卤化物	181
4.1.4 反应机理	182
4.1.5 催化剂	185
1. 钴和改性钴催化剂	188
2. 铑和改性铑催化剂	191
3. 固相催化剂	193
4.1.6 反应选择性及其影响因素	195
1. 双键异构及其机理	197
2. 反应条件对产物正/异比的影响	199
3. 反应条件选择	204
4.2 羰基化反应	205
4.2.1 不饱和化合物的羰基化反应	205
1. 催化剂和反应机理	205
2. 炔烃的氢羧(酯)化反应	209
3. 烯烃的氢羧(酯)化反应	213
4. 烯、炔在酸、卤化氢或硫醇存在下的羰基化反应	215
4.2.2 饱和化合物的羰基化反应	219
1. 醇的羰基化反应	219
2. 酯的羰基化反应	223
3. 醚的羰基化反应	224
4. 醛的羰基化反应	225
5. 胺和其它含氮化合物的羰基化反应	228
6. 卤化物的羰基化反应	230
4.2.3 氧化羰化反应	233

1. 乙烯的氧化羰化反应	233
2. 甲醇的氧化羰化反应	237
参考资料	239

一 过渡金属有机配合物 化学的基本知识

二茂铁结构被测定之后，过渡金属有机配合物逐渐引起人们注意。随着新结构新键型的配合物不断发现和分离，到现在过渡金属有机配合物化学已发展成为一门独立的学科。它与催化化学和有机合成化学紧密相连，互相渗透，互相促进。象在这本小册子中将要看到的烯烃、一氧化碳的转化反应那样，许多开拓性新的有机反应是以过渡金属配合物为催化剂或反应中间体的。由于本书的目的及篇幅有限，在此仅介绍过渡金属配合物和烯烃、二烯烃、炔烃、一氧化碳等有关反应的最基本的知识。

1.1 过渡金属有机配合物的组成

过渡金属有机配合物与普通配合物一样，是由中心金属和配位体两部分组成。作为中心金属的过渡金属元素可以是中性原子，也可以是离子；其配位体除了可能具有一般配合物所具有的无机配体，如 X^- 、 ClO_4^- 、 H_2O 、 NH_3 等外，还必须有一个或多个有机配体。有机配体可以是中性基团，如烷基、芳基、烯丙基等，也可以是含有重键的烯烃、芳烃、炔烃、腈、醛等，或含有未共用电子对元素的中性分子，如膦、醚、胺、肼等。下面分别讨论过渡金属元素和有机配体的特点以及它们之间键合方式。

1.1.1 中心金属

过渡金属和主族金属的主要区别是过渡金属除了有 s 、 p 价轨

道外,还具有5个不同对称性的 d 价轨道。在 s 、 p 、 d 价轨道中,每个轨道能容纳2个电子,欲达到同一周期的稳定惰性原子结构,一共能容纳18个电子。因此,大多数稳定的过渡金属有机配合物具有18电子结构,也有少数具有16电子稳定的有机配合物。过渡金属 d 价轨道所含的电子数不同,达到稳定结构需要的配体数不相同,也就产生了不同构型的配合物,如三角形、平面正方形、正四面体、正方锥、三角双锥、正八面体等。过渡金属元素有两个特点,一是能与有机配体中一个或一个以上的碳原子成键;二是大多数过渡金属元素在化学反应中都能改变价态。由于这两个特点,常常把过渡金属有机配合物用作有机反应的催化剂或活性物种,以及用作有机合成反应的试剂。

1.1.2 配体及其键合

1. 单碳键合配体

单碳键合配体大体上有三类:①烃基配体,如 $-\text{CH}_3$ 、 $-\text{C}_6\text{H}_5$ 、 $-\text{CR}=\text{CR}_2$ 、 $-\text{C}_5\text{H}_5$ 、 $-\text{C}\equiv\text{CR}$ 等;②酰基配

体, $\begin{array}{c} \text{O} \\ \parallel \\ -\text{C}-\text{R} \end{array}$; ③碳烯配体, $:\text{C} \begin{array}{l} \nearrow \text{X} \\ \searrow \text{Y} \end{array}$, 其中当 X 、 Y 为 $-\text{OR}$ 、

$-\text{NR}_2$ 等电负性基团时,配合物比较稳定。这些配体与金属形成的共价 σ 键,在没有其它配体阻碍时,可以绕金属-碳键($\text{M}-\text{C}$)旋转。除了上述三类外,一氧化碳也能和过渡金属以单碳键合,它也是一类重要配体。它与金属形成两种键型。如图1-1所示,一氧化碳分子中碳原子的电子对所占据的轨道与金属的 $d_{x^2-y^2}$ 空轨道互相作用形成 $d\sigma$ 键;电子占据的金属 d_{xy} 轨道与一氧化碳的 π 反键轨道形成 $d\pi$ 键(又常写作 $d\pi^*$ 键)。 $d\sigma$ 键使电子流向金属,称为给予键; $d\pi$ 键使电子流向一氧化碳 π 反键轨道,称为反馈键。双重作用的结果使一氧化碳与金属的键合的稳定性增加,同时也使一氧化碳的碳-氧重键得到活化。

2. 二碳键合配体

二碳键合的配体主要是含重键的烯烃和炔烃。以乙烯为例说

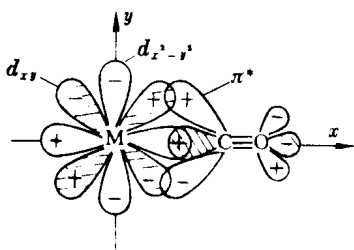


图 1-1 一氧化碳与过渡金属键合

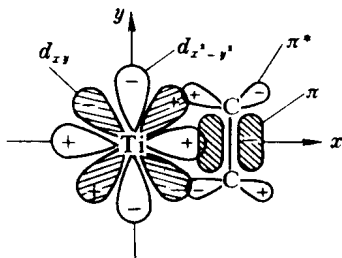


图 1-2 乙烯与过渡金属键合

明键合的情况。如图 1-2 所示，乙烯的 π 成键轨道与金属的空 $d_{x^2-y^2}$ 轨道形成 $d\sigma$ 键；电子占据的金属 d_{xz} 轨道与烯烃 π 反键轨道形成 $d\pi$ 轨道。烯烃的 π 电子给予金属，金属的 d 电子通过 $d\pi$ 键反馈到烯烃的 π 反键轨道，双重作用的结果使烯烃与金属之间的键强度增加，使烯烃双键变弱，从而使烯烃双键活化。这是过渡金属有机配合物催化烯烃转化的基础。乙炔的键合情况比乙烯复杂得多，它可以与过渡金属形成 1 个 $d\sigma$ 键，2 个 $d\pi$ 键和 1 个 δ 键，其作用结果使金属与炔之间的键稳定，从而使炔烃重键活化。对称烯烃或炔烃配合时，重键的两个碳原子与金属原子等距离。烯烃配位到金属上后，重键键长比原来键长增加。但是，有的增加很多，如在三角形、三角双锥结构中；有的增加很少，如在平面正方形、正八面体结构中。后者烯烃可以绕金属-烯烃键轴旋转，而前者不能旋转。在不同结构的配合物中，碳-碳双键取向是不同的。在平面正方形结构中，碳-碳双键垂直于配合物中其它配体与中心金属组成的平面；在三角形结构中，碳-碳双键在三角形平面内。重键上有取代基时，重键两碳原子到金属原子间

的距离不相等〔如图 1-3 所示的在 $(C_6H_5CH=CH_2PdCl_2)_2$ 配合物中〕, 取代基背离金属弯出烯烃重键平面。

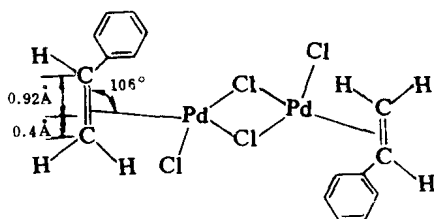


图 1-3 $(C_6H_5CH=CH_2PdCl_2)_2$ 的结构示意图

3. 三碳键合配体

最简单的三碳键合的配体是烯丙基。图 1-4 是配合物 π -烯丙基氯化钯的结构示意图。它是二缔合体, 烯丙基的三个碳原子在同一个平面内, 此平面与金属原子和其它配体所在的平面成 110° 角, 三个碳原子与金属原子几乎是等距离的。

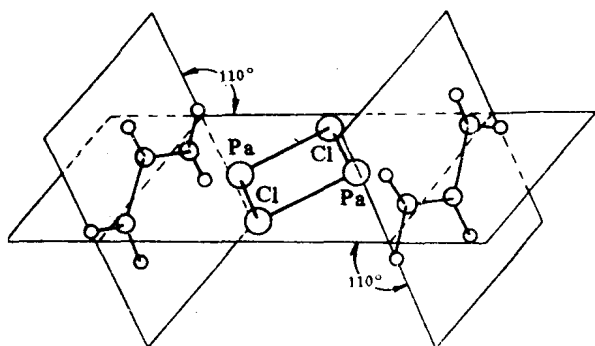
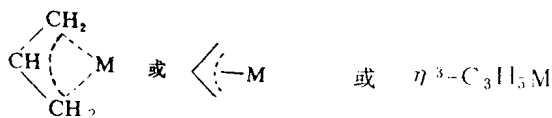
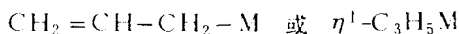


图 1-4 $[(\eta^3-C_3H_5)PdCl]_2$ 的结构示意图

三个碳原子同时键合到同一个金属上的配合物叫 π -烯丙基配合物，写作：



显然， π -烯丙基配体占据两个配位位置。这与单碳键合的烯丙基配合物不同。后者称为 σ -烯丙基配合物，写作：



只占据一个配位位置。如图 1-5 所示，在 $\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5\text{M}$ 中五个

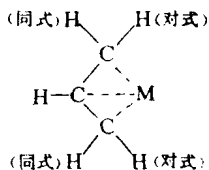
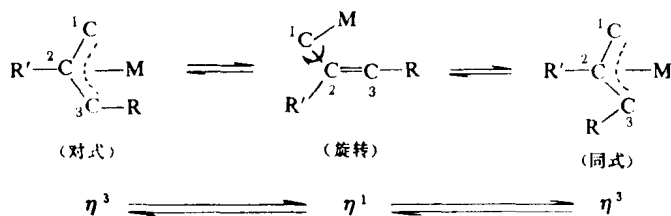


图 1-5 $\eta^3\text{-C}_3\text{H}_5\text{M}$ 的构型

氢原子的位置是不一样的。在两端碳上的两个氢原子，其中一个和中间碳上的氢〔称为中间氢 (meso-)〕在同一边，称为同式 (syn-) 氢；另一个氢在中间氢的对面，称为对式 (anti-) 氢。如果一个基团取代同式或对式氢，则生成同式或对式两种异构体：



π -烯丙基配体失去对称性后,使 C_1-M 键增强,使 C_3-M 键减弱。当配合物分子中其它配体不对称时,也会引起 $C-M$ 键长改变,使 C_1-M 、 C_3-M 键的相对强度发生变化。在烯丙基配合物中, η^3 配合物比 η^1 配合物稳定,从某种意义上说, η^3 保证了配合物的稳定性, η^1 提供了配合物的反应性。 η^3 与 η^1 两种结构能进行异构化,同时还可能发生同式与对式的异构化,其过程为:



在配合物中引入不同的给电子配体,会促进或抑制上述异构化程度。 $\eta^3 \rightleftharpoons \eta^1 \rightleftharpoons \eta^3$ 的过程能使对式与同式异构体达到热力学上稳定的比例。取代 π -烯丙基配合物的同式与对式异构体的比例还与取代基R、中间碳上取代基R'的体积以及配位环境中其它配体的体积有关,即受空间因素影响。

4. 四碳键合非环型配体

非环四碳键合配体的代表是1,3-丁二烯。顺式-1,3-丁二烯的四个碳原子的平面在金属原子的上方,四个碳原子到金属原子的距离几乎相等。如图1-6所示,在配合物 $(C_4H_6)Fe(CO)_3$ 中,丁二烯四个碳的平面不完全平行于三个羰基碳确定的平面,四个 $Fe-C$ (丁二烯)键长为 $2.1\text{\AA}$ 。配合后的丁二烯的各碳-碳键长接近于激发态丁二烯的碳-碳键长,与基态丁二烯的碳-碳键情况不同,亦就是说,配合使丁二烯分子得到活化,易进行反应。

5. 四、五、六、七、八碳环键合配体

这类配体与金属配合时有两种情况。一种是环上所有碳原子