

合成有机化学 中的氢化与氢解

〔荷〕 A. P. G. 凯布歇 著
F. 范兰特威克

李惕川 译

戴乾圆 校

科学出版社

1981

内 容 简 介

本书系统阐述氢化与氢解在有机合成上的反应,并力图把合成制备的实际材料与历程探讨结合起来。

本书对从事有机化学、有机合成、有机催化及理论有机化学等的科研、教学和工程方面的人员皆有参考价值。

A. P. G. Kieboom F. van Rantwijk

HYDROGENATION AND HYDROGENOLYSIS IN SYNTHETIC ORGANIC CHEMISTRY

合成有机化学 中的氢化与氢解

[荷] A. P. G. 凯布默 著
F. 范兰特威克

李惕川 译

戴乾圆 校

责任编辑 王丽云 刘培文

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

*

1981年12月第 一 版 开本:787×1092 1/32

1981年12月第一次印刷 印张:5 7/8

印数:0001—5,020

字数:130,000

统一书号:13031·1765

本社书号:2403·13—4

定价: 0.95 元

译 者 的 话

在有机合成的理论研究和工业应用方面，氢化和氢解反应都占有显著的地位。本反应在甾族化学、多肽化学的发展，以及胡萝卜素、轮烯、冠醚等的合成方面都有其深刻的踪迹；而在基本有机合成、染料、纤维及制药等部门，也有许多人所共知的重要用途。近年来均相催化剂的引入，使氢化和氢解反应更加丰富多姿。六、七十年代之交，人们模拟酶催化的动人突破，正是以均相氢化反应实现的。

理论有机化学概念，至今虽仍属粗浅，但却日趋成熟。曾经难以捉摸的微观催化机理，也正在揭开面纱，其面貌日益清晰。本书作者力图把合成实际与理论规律、宏观现象与微观历程统一起来进行阐述；这种理论与实际相结合的倾向，有利于更好地推进和指导合成实践。因此，原著在系统地总结氢化与氢解的近代资料方面，在理论与实践的结合方面，都不失为了一本简明扼要的好书。

对于书中引用的若干立体化学、理论有机化学的若干近代基础有机化学概念，如国际立体化学暂行命名系统、构象理论、亲核取代及亲电加成理论、金属有机化合物的价键理论、周环反应规则、芳香性概念、波谱方法等，我们未予一一注释，北京工业大学编的《有机化学讲义》，阐述了这些基本概念，若有需要，可以参考。

序

在合成有机化学中，已知的催化氢化和催化氢解的应用实例，不胜枚举。

然而，催化剂和反应条件往往只是根据文献资料类推而加以选择的；至于反应的变量、反应物的结构对于各种可能反应方式的影响，却往往缺乏充分的理解。为了改进这种直观的方法，最重要的是应深入了解在氢化和氢解反应中发挥作用的反应历程和一般而言在连续反应和平行反应中支配着特定反应途径的选择性的反应历程。

虽然，有机化学尤其是氢化和氢解反应，依然是一门实验性科学，撰写本书的目的还是为了使有机化学家具有必要的见解和诀窍以成功地应用这类反应于合成问题。我热切地推荐此书，它一定能使有机化学家从理论上解释催化氢化和催化氢解反应的许多现象，并帮助有机化学家解决这一领域即将遇到的合成问题。此外，据我看来，对于从事均相催化和多相催化的物理化学家和物理有机化学家而论，它也是一本有益的书籍。

最后，两位作者在催化作用和合成有机化学上的十年经验（正如约四十篇论文所反映的），是这篇经过深思熟虑的评论的保证，书中尚包含着援引自作者亲身经验的许多实例。

H. 范贝孔 (van Bekkum)

1976 年 8 月于荷兰德弗特

前 言

本书的主要意图,是为从事制备的有机化学家在合成问题上应用催化氢化和催化氢解时,提供必要的见解和诀窍。

虽然已有好几种催化氢化和催化氢解的著作,然而作者感到:很多化学家将欢迎对这类反应的历程背景及其与合成问题的关系方面给予更多注意的书籍。本书为了从历程观点和制备观点出发来介绍各类氢化和氢解反应,进行了特殊的努力。

在有关催化剂体系和反应条件的简短的一般性绪论之后,分别讨论了氢化和氢解作用。根据在催化体系存在下可被氢还原的各种键的逻辑分类,而编排各章。氢加成的反应速度、选择性以及立体过程,都与反应历程联系起来讨论。关于这些方面,以及关于反应的范围和局限性,援引了许许多多合成上有意义的实例,以资例证。

J. M. Dijkman 先生为本书制了图, T. M. van Linge-Scholten 夫人为手稿打字,谨致谢意。同时感谢英国化学会志和 J. Chatt 博士,允许复制第 4 页上的图。最后,我们感激 H. van Bekkum 教授的有益讨论,并且感激 J. M. A. Baas 博士、D. A. Hoogwater 先生和 J. A. Peters 先生审阅了校样。

A.P.G. 凯布默 F. 范兰特威克

1976 年 8 月于荷兰德弗特

简写、缩写符号对照表

Ac	乙酰基	acetyl
AcO	乙酸基	acetoxy
AcOAc	乙酸(醋)酐	acetic anhydride
AcOH	乙酸	acetic acid
Ar	芳香基	aromatic group
Bu	丁基	butyl
Bzl	苯甲基	benzyl
BzlH	甲苯	toluene
C ₆ D ₆	六氘苯	hexadeuterobenzene
Cu(OAc) ₂	乙酸铜	copper acetate
D ₂ O	氧化氘	deuterium oxide
DMF	二甲基甲酰胺	dimethyl formamide
Et ₃ N	三乙胺	triethylamine
Et ₂ O	乙醚	ether
EtOAc	乙酸乙酯	ethyl acetate
EtOH	乙醇	ethanol
Et ₂ SiH ₂	二乙基甲硅烷	diethyl monosilane
Hal	卤(素)	halogen
HSiMe ₂ Ph	苯基二甲基甲硅烷	phenyl dimethyl monosilane
H ₂ SiPh ₂	二苯基甲硅烷	diphenyl monosilane
<i>i</i> -PrOH	异丙醇	<i>iso</i> -propanol
MeO	甲氧基	methoxy
Me ₂ PhSiH	二甲基苯基甲硅烷	dimethyl phenyl monosilane
MsCl	对甲苯磺酰氯	<i>p</i> -toluenesulphonyl chloride
Ph	苯基	phenyl
Pr	丙基	propyl
PrOH	丙醇	propanol
Ra-Ni		Raney-Ni
Ra-Cu		Raney-Cu
Ra-Co		Raney-Co
<i>t</i> -Bu	叔丁基	<i>tert</i> -butyl
THF	四氢呋喃	tetrahydrofuran

目 录

第一章 绪论	1
一、反应	1
二、活性部位	3
三、历程的研究	7
四、催化剂	10
1. 多相催化剂	11
2. 均相催化剂	14
3. 固定化的均相催化剂	15
五、金属	18
六、反应条件	22
1. 溶剂	22
2. 促进作用与中毒	23
3. 压力与温度	23
七、仪器、操作及安全防护	24
第二章 氢化	27
一、引言	27
1. 化学吸附	28
2. 历程	29
3. 动力学	30
4. 选择性	30
二、烯烃双键的氢化	31
1. 结构与反应活性	32
2. 立体化学	34
3. 异构化作用	39

4. 多烯烃类	43
5. 不饱和官能团	47
6. 可氢化的基团	48
三、芳环的氢化	54
1. 局部氢化	54
2. 立体化学	57
3. 萘系的局部氢化	60
4. 可还原官能团	61
5. 副反应	63
四、碳—碳三键的半氢化	65
1. 催化剂	65
2. 单炔烃类	66
3. 多炔烃类与烯炔烃类	67
4. 官能团	69
五、碳—氧双键的氢化	73
1. 脂肪醛类与脂肪酮类	73
2. 芳香醛类与芳香酮类	74
3. 立体化学	75
4. 选择性	78
5. 副反应	80
六、碳—氮重键的氢化	83
1. 腈类	83
2. 亚胺类	85
七、对映选择性氢化	86
1. 催化剂	87
2. 烯烃类	88
3. 酮类	91
4. 亚胺类	93
第三章 氢解	96
一、引言	96

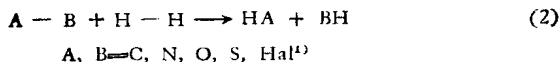
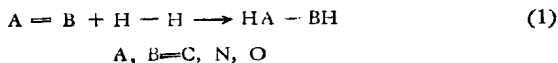
1. 化学吸附	96
2. 动力学	97
3. 选择性	99
4. 催化剂	100
5. 历程	101
二、碳—氢的氢解(氢交换)	101
1. (sp^3) 碳—氢键	102
2. (sp^2) 碳—氢键	108
三、碳—碳的氢解	111
1. 催化剂	112
2. 历程	114
3. 立体化学	114
4. 区域选择性	117
5. 反应活性	120
6. 选择性	121
四、碳—氧的氢解	125
1. (sp^3) 碳—氧键	125
2. 苯甲基—氧键	131
3. (sp^2) 碳—氧键	138
五、碳—氮的氢解	148
1. 历程	148
2. 立体化学	149
3. 应用	151
六、碳—硫的氢解	152
1. 反应活性	154
2. 立体化学	155
3. 选择性	156
4. 应用	156
七、碳—卤的氢解	159
1. 反应活性	159

2. 立体化学与历程	161
3. 选择性	163
4. 应用	164
八、非碳键的氢解	168
1. 氮—氧键	168
2. 氮—氮键	175
3. 氧—氧键	176
4. 硫—氧键	176

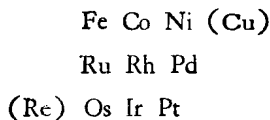
第一章 绪 论

一、反 应

构成本书主要题材的反应,是氢对 π -键的催化加成[氢化,(1)]以及 σ -键的催化还原裂解[氢解,(2)].



可以看出,这种类型的反应,就涉及的同面反应途径来说,在基态时是对称禁止的^[1]. 多数的过渡元素对于上述反应,都或多或少地具有一定的催化活性,但是我们将要考虑的主要是铂族金属^[2]:

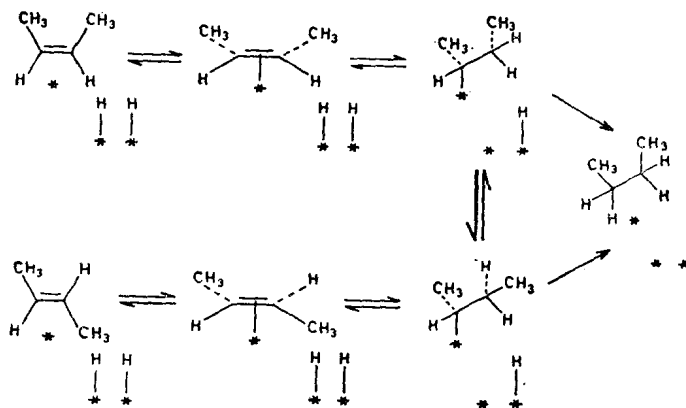


概括地说,催化剂有两种物理形态:即(微)晶态的与原子分散的. 后一种类型,提供了最简单的历程方面的面貌,因为每个单独的金属原子起着催化活性焦点的作用,同时并不与其它金属原子发生相互作用而参与反应. 而晶态催化剂则多少要更复杂一些^[3]. 用术语活性部位可方便地描述催化剂表

1) 表示卤素 (halogen), 此后类似的简写或缩写符号均不译出, 第 iv 页附有对照表. ——译者注

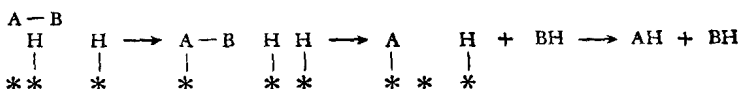
面与反应物的相互作用，每一个活性部位是由一系列金属原子组成的，借形成合金的方法使具催化活性的金属原子稀释，是一项近代的进展^[4]，这种方法在历程及合成的意义上也许是极为重要的。

大多数金属催化氢化的反应模型，可以概括如下： π -键和氢与活性部位形成配位键，然后接着发生氢原子的转移。关于(Z)-2-丁烯的反应方式描绘于下：



第一个氢原子的转移是可逆的：倘若被除去的不是原来已经转移的那个氢原子，而是另外的一个氢原子的话，则发生双键的异构化作用。

氢解的反应方式可以描绘于下：



此种情况下，也可以假定在反应物与催化剂之间有一个瞬时的键； α 或者 β 位置处的不饱和官能团可以起一种“把手”的作用。

参 考 资 料

- [1] R. G. Pearson, *Chem. Eng. News*, 1970 (Sept. 28), 66.
- [2] 更明显的省略是: 碱金属蒽化物及有关体系的催化作用, 参看 K. Tamaru, *Adv. Catal.*, **20**, 327(1969); 离子氢化, D. N. Kursanov, Z. W. Parnes, and N. M. Loim, *Synthesis*, 1974, 633; 细菌催化氢化, H. Simon, B. Rambeck, H. Hashimoto, H. Günter, G. Nohynek, and H. Neumann, *Angew. Chem*, **86**, 675 (1974); B. Rambeck and H. Simon, *Ibid.*, **86**, 675 (1974).
- [3] V. A. Dzis'ko, *Russ. Chem. Rev.* (Engl. Transl.), **43**, 435(1974).
- [4] J. K. A. Clarke, *Chem. Rev.*, **75**, 291(1975); V. Ponec, *Catal. Rev.*, **11**, 41(1975).

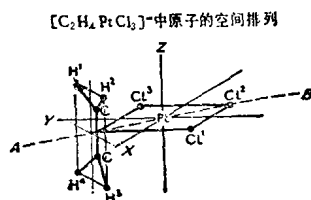
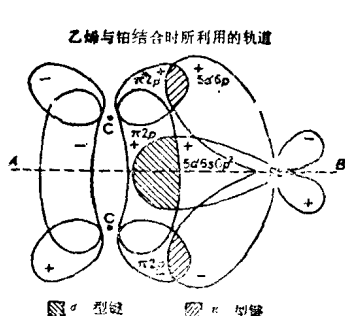
二、活 性 部 位

催化氢化和催化氢解涉及反应物与催化剂之间的共价键合(化学吸附). 用于键合的金属原子的数目,是多相催化剂与均相催化剂之间的一种根本区别^[1]. 在后一种情况下,每一个活性部位是由一个金属原子构成的,该活性部位应该能够在它的配位范围中接纳反应物. 据此,配位不饱和以及至少存在着一个易变配位基是均相催化剂的特征.

多相催化剂在反应中则可以涉及到多个金属原子^[2]. 然而,低配位数仍然是必要的,并且观测证明,仅仅只有金属表面的一小部分才对整个活性有所贡献^[3]. 按照目前的理论,结构敏感性(“要求的”)反应的活性部位是位于角、边以及晶体缺陷^[5]的地方,该处表面原子的配位数要低于规则表面的配位数^[6]. 氢解和异构化作用仿佛都是结构敏感性反应;至于氢化是否也是这样,现在还不清楚.

化学吸附键^[7]的性质曾经是而且至今仍然是一个研究课

题. 均相催化作用显然可以按照Chatt-Dewar-Duncanson模型^[8],



氢原子的平面平行于 Cl¹ZCl³ 平面, 但是由于氢原子受到铂原子的排斥, 而也许会使氢与碳原子的共平面性稍微有所偏移。

(图转引自: J. Chatt and L. A. Duncanson, *J. Chem. Soc.*, 1953, 2939, 版权所有者的许可)

根据配位键而加以描述, 该模型也可作为化学吸附的一种模型^[9]。有人指出^[10]: 甚至更大的苯分子也是吸附于单个金属原子之上的, 这与配位化学是完全类似的。

关于多相氢化, 曾经指出, 反应物是分享着一个活性部位的; 因而在催化剂表面上, 只有那些既能够容纳氢也能够容纳有机反应物的那些位置, 才显示着催化活性。催化反应的速度正比于活性部位的数目(因此也正比于催化剂总量)。对于多相催化的液相反应, 化合物 A 的反应速度 (r_A) 可用 Langmuir-Hinshelwood 动力学方程^[11]表示成:

$$r_A = \frac{d[A]}{dt} = k_A \Theta_A W (p - p_s)^n = \frac{k_A b_A [A] W (p - p_s)^n}{1 + b_A [A] + \sum b_c}$$

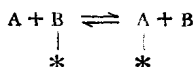
其中: b_A 是吸附常数, k_A 是反应速度常数, Θ_A 是被 A 所覆盖的活性催化剂表面的分数, W 是催化剂的总量, p 是压力, p_s 是溶剂的蒸汽压以及 $\sum b_c$ 是溶剂、氢化产物和氢对 Lang-

muir 式分母项的贡献的总和(由于催化剂被这些化合物部分地覆盖)^[12]。氢的级(n)可在 0 到 1 之间变动,取决于反应条件和催化剂。在氢的压力不变的条件下,我们可以写成:

$$r'_A = k'_A \Theta_A$$

其中, r'_A 和 k'_A 是按催化剂总重量计的反应速度和假反应速度常数。在大多数氢化过程中,反应物几乎完全覆盖着催化剂的表面($\Theta_A \approx 1$)^[12,13],同时化学吸附的氢通常并不影响反应物的化学吸附。另一方面,氢解反应则为生成的产物所严重地阻滞^[14]。这是由于反应物和产物有类似的吸附强度,于是 Θ_A 随反应的进行而减小。

当两个化合物 A 和 B 是在竞争情况下氢化时,则存在的化学吸附平衡:



可用下式描述^[12]

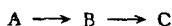
$$K_{A,B} = \frac{b_A}{b_B} = \frac{\Theta_A[B]}{[A]\Theta_B}$$

和

$$\frac{r'_A}{r'_B} = \frac{d[A]}{d[B]} = \frac{k'_A \Theta_A}{k'_B \Theta_B} = \frac{k'_A}{k'_B} K_{A,B} \frac{[A]}{[B]}$$

因此,氢化反应的选择性既与速度常数 k' ,也与化学吸附平衡的位置^[12,15](吸附的相对强度)相关。

对于连续反应类型



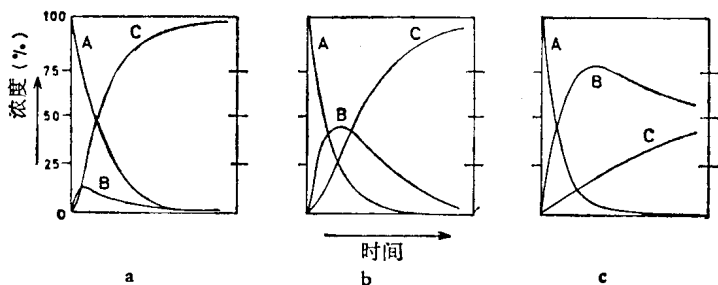
则往往希望以高产率得到 B。这里,生成 B 的总速度按下式给出

$$r'_B = \frac{d[B]}{dt} = k'_A \Theta_A - k'_B \Theta_B$$

当 $\frac{d[B]}{dt} = 0$, 即, $k'_A \Theta_A = k'_B \Theta_B$ 时,则达到 B 的最大浓度。

因此, 如果与 B 比较, A 反应更迅速或者吸附更强烈^[127], 则将得到一个有利的比值 $\frac{[B]}{[A]} = \left(\frac{k'_A}{k'_B}\right) K_{AB}$.

如插图所示, 此种反应对于 B 的选择性, 用 $b_A = 1$, $k'_A = 2$, $k'_B = 1$ 和相应地 $b_B = 10, 1$ 及 0.1 时, 而描绘于下^[127]:



最后, 应该注意在上述考虑中曾经假定: 反应物和产物的吸附或者解吸都不是决定反应速度的, 即 A 和 B 的表面转化是反应过程中的缓慢步骤。在大多数情况下, 已证实这个假定是正确的。

对于选择性氢化来说, 这些考虑是决定性的, 例如乙炔类 (第 65 页) 或者共轭的或易变的多烯烃类 (第 46 页) 的局部氢化。在这些情况下, 速度常数具有相近的数值, 而选择性则完全取决于化学吸附平衡的位置。

关于均相氢化, 配位平衡位置与重排步骤的速度, 决定着反应的动力学和反应的选择性。因为广泛发散 (diverging) 反应的方式^[128]是不可能给出统一的处理方法的。

参 考 资 料

- [1] 这种考虑对于反应的选择性, 有着重要的影响, 见下面。
- [2] 参看 P. Ratnasamy, *J. Catal.*, 31, 466(1973)。
- [3] I. Langmuir, *Trans. Faraday Soc.*, 17, 607(1922)。
- [4] M. Boudart, A. Aldag, J. E. Benson, N. A. Dougharty, and C.

- G. Harkins, *J. Catal.*, **6**, 92(1966).
- [5] G. C. Bond, in "Mechanism of Hydrocarbon Reactions", F. Marta and D. Kalls, Eds., Elsevier, Amsterdam, 1975, p 49.
 - [6] 对于一种面心立方金属, 在(100)平面上的原子, 其表面原子的配位数是8, 对于(110)平面则是7而(111)平面上的则是9, 对于零散的原子则是12.
 - [7] 见 A. Clark, "The Chemisorptive Bond", Academic Press, New York, 1974.
 - [8] M. J. S. Dewar, *Bull. Soc. Chim. Fr.*, **18**, C79(1951). J. Chatt and L. A. Duncanson, *J. Chem. Soc.*, 2939(1953); 也见: F. R. Hartley, *Chem. Rev.*, **69**, 799(1969).
 - [9] G. C. Bond, *Discuss. Faraday Soc.*, **41**, 200(1966).
 - [10] J. M. Basset, G. Dalmai-Imelik, M. Primet, and R. Mutin, *J. Catal.*, **37**, 22(1975).及有关的参考资料.
 - [11] I. Langmuir, *J. Am. Chem. Soc.*, **38**, 2221(1916); C. N. Hinshelwood, *Annu. Rep. Chem. Soc.*, London, **27**, 11(1930).
 - [12] 参看 A. P. G. Kieboom and H. van Bekkum, *J. Catal.*, **25**, 342(1972).
 - [13] 参看 H. van Bekkum, A. P. G. Kieboom, and K. J. G. van de Putte, *Rec. Trav. Chim. Pays-Bas*, **88**, 52(1969).
 - [14] R. W. Meschke and W. H. Hartung, *J. Org. Chem.*, **25**, 137(1960).
 - [15] A. P. G. Kieboom, J. F. de Kreuk, and H. van Bekkum, *J. Catal.*, **20**, 58(1971).
 - [16] A. S. Hussey, R. H. Baker, and G. W. Keulks, *Ibid.*, **10**, 258(1968); Y. Moro-Oka, T. Kitamura, and A. Ozaki, *Ibid.*, **13**, 53(1969).
 - [17] L. Beranek, *Adv. Catal.*, **24**, 1(1975), 及有关的参考资料.
 - [18] B. R. James, "Homogeneous Hydrogenation", Wiley-Interscience, London, 1973.

三、历程的研究

为了解释大量有关多相和均相催化氢化与氢解作用的现象, 已经对这些作用的历程进行了广泛的研究。这些历程研究的主要目的之一, 是更好地了解反应的方式, 从而将有可能在某种程度上预测有关转化的进程。因此, 这些研究的更为