

均相催化中的过渡金属

[美] G. N. 许劳策 编

科学出版社

均相催化中的过渡金属

〔美〕 G. N. 许劳策 编

中国科学院化学研究所

络合催化组 译

科学出版社

1976

内 容 简 介

全书共分七部分。第一部分简单介绍催化的基本概念。第六部分着重介绍对称禁阻反应的基本原理。其余五个部分分别综述均相催化在氢化、聚合、氧化、羰基化及电子转移等方面的进展情况。

本书可供从事石油工业、化学工业、无机化学等方面工作的科技人员和有关专业的高等院校师生参考。

G. N. Schrauzer, Editor
Transition Metals in Homogeneous Catalysis
Marcel Dekker, 1971

均相催化中的过渡金属

〔美〕 G. N. 许劳策 编
中国科学院化学研究所络合催化组 译

*

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

*

1976 年 10 月 第 一 版 开本: 850×1168 1/32
1976 年 10 月 第一次印刷 印张, 11 5/8
印数: 0001—5,550 字数: 307,000

统一书号: 13031·399

本社书号: 602·13-4

定 价: 1.45 元

译 者 的 话

均相催化在近十几年来获得了飞速的发展，不仅在聚合反应方面而且在基本有机合成及石油化学工业方面都有广泛的应用。均相催化的基本规律性的研究也相应地有了进展。随着我国石油化学工业的发展，均相催化必将越来越受到人们的重视。为了加速我国均相催化的科研、教学和在生产上的应用，了解国外的一些情况是有帮助的。遵照伟大领袖毛主席关于“洋为中用”的教导，我们译出此书，以供读者参考。

本书存在着忽视生产实践的弊病，对于生产应用的情况和工艺路线很少介绍。

由于我们水平有限，译文差错之处在所难免，希望读者批评指正。

目 录

一 催化反应的基本问题及范围	1
1-1 历史介绍	1
1-2 化学反应的基本问题	2
1-3 催化剂的主要功能	8
1-4 选择催化	8
参考文献	9
二 氢化和脱氢	10
2-1 引言	10
2-2 氢化循环	11
2-3 第八族金属络合物体系	16
2-4 脱氢	37
2-5 结束语	46
参考文献	47
三 催化反应中的 π -烯丙基体系	55
3-1 引言	55
3-2 单链烯烃的齐聚和共齐聚	56
3-3 链炔烃的齐聚和共齐聚	59
3-4 二烯烃-1,3 的齐聚和共齐聚	60
3-5 二烯烃-1,3 的调聚反应	69
3-6 二烯烃-1,2 的齐聚	74
3-7 氢化反应	75
3-8 异构化反应	76
3-9 聚合反应	79
参考文献	80
四 均相金属催化的有机化合物的氧化反应	88
4-1 引言	88
4-2 烯烃与亲核试剂作用的氧化反应	90
4-3 醇类氧化成为羰基化合物	101
4-4 氧化偶联反应	102

4-5	烷基苯的醋酸化	114
4-6	自动氧化	118
4-7	氧的络合物及其反应	125
4-8	结论	132
	参考文献	132
五	羰基化反应	140
5-1	引言	140
5-2	醛类	142
5-3	醇类	150
5-4	酮类	153
5-5	羧酸和酸酐	162
5-6	酯类	169
5-7	内酯类	177
5-8	醌和氢醌	183
5-9	酰基卤和烷基卤	185
5-10	有机氮化合物	191
5-11	碳氢化合物	202
	参考文献	205
六	对称禁阻反应的催化	214
6-1	引言	214
6-2	[2+2]环加成	216
6-3	[1,3] σ -旋移变换——分子轨道处理	250
	附录 I 重复扩充的 Hückel 算法, 作为轨道对称规则应用 于过渡金属催化的辅助手段	259
	附录 II 关于[1,3] σ -旋移变换的重复扩充的 Hückel 计 算法	262
	参考文献	283
七	电子转移催化反应	286
7-1	引言	286
7-2	简单氧化-还原体系	288
7-3	催化体系的分类及一般特点	326
7-4	特定的催化体系	329
	参考文献	356

一 催化反应的基本问题及范围

G. N. Schrauzer

1-1 历史介绍

即使在比较专门的书籍中,对催化的基本问题一般都不花费多少篇幅。催化现象的本性和范围是什么?催化剂在化学反应中的基本功能是哪些?这些问题显然都需要阐述得比普通文献中的更多些。催化这个名词(来自希腊文的 *katalysis*,意思是拆散或松开)的现有的含意是 1836 年 J. J. Berzelius 所引进的^[1]。为了描述化学反应中叫做催化剂的某些物质的活化效应, Berzelius 设想它们对反应物施加了一种特别的催化力。这种力并不意味着任何神秘的东西,正如 Berzelius 审慎地所陈述的那样,这种力不过是电化学亲合势的另一种表现形式罢了。因此,他的定义至今大体上仍然是适用的;催化剂无疑是对作用物施加了一种力,只不过目前我们能更清楚地对它下定义了。随着十九世纪后期物理化学的发展,特别是化学平衡定律的发现和反应速率理论的提出,催化被认为是一种动态现象。1902 年 W. Ostwald^[2]把催化剂说成是加速化学反应而不影响化学平衡的作用剂。Ostwald 的定义较精确,而且常被证实是对的,因此经常被引用。不过它只适用于可逆反应,并不包括任何形式的自动催化。P. Sabatier^[3]认识到 Ostwald 的定义有缺点,他认为催化不过是一种由某些物质引起或加速化学反应的机制,这些物质本身并不进行不可逆的变化。这样的现象学的定义不象 Ostwald 的定义那样狭隘,但却过于强调了催化剂在反应中必定不进行不可逆的变化。不过,大多数催化剂由于支反应或污染而失去活性。有些反应实际上只能按化学计量进行,因

催化剂变为没有活性的形式。但是这种过程如配上适当的催化剂再生的步骤,就能成为“催化”过程。如果这个步骤和主要的反应同时进行,那么从总的效果来看,它和一个真正的催化过程是分辨不出来的。

随着反应速率理论的发展,已经弄清楚,催化剂一般可以降低一个反应的活化能。这一点从原理上讲是一个有用的定义,虽然它并不能真正表达出催化现象的复杂性和多方面性。应指出,活化能的降低是通过催化剂与作用物相互作用发生的。在更为复杂的催化体系中(例如,酶),某些非化学计量的添加物(如金属离子)可能间接地引起反应速率的增加(例如,引起酶蛋白的构象的变化,而并不真正参与物质的化学变化)。很明显这样的有效物(effectors)或活化物并不是真正的所谓催化剂,虽然严格地区别它们并不一定是可能的。

下面我们将阐明催化现象的基本问题,首先考虑为什么某些化学反应虽然从热力学上看是可能的,而却显现出缺乏动力学的反应活性。对于这种行为的认识,是和所有催化现象密切有关的。

1-2 化学反应的基本问题

A. 碰撞反应中产物的形成

虽然元素在原子状态中,就热力学着眼,一般都是很不稳定的,但是它们在气相中的寿命出乎意料地长。这是由于二元碰撞在形成基态的分子方面是没有有效的。氢原子的复合,例如由于二元碰撞,形成处于激发态 $^3\Sigma_u^+$ 的氢分子,这样的分子要通过辐射变成基态 $^1\Sigma_g^+$ 的氢分子,只有破坏自旋选择规则($\Delta S=0$)才有可能。因此,这样的辐射是一个几率很低的过程,在 10^5 次二元碰撞中^[4]只发生一次。成功的终止反应的发生,几乎全是由于三体碰撞。第三体可以是反应相中任何原子或分子,包括反应器壁。第三体的效率,要看与作用物相互作用的方式。在三体碰撞中,有两种形成产物的能量转移的基本机制^[5]。第一种可以用方程(1)和

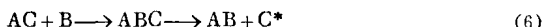
(2)表示,这就是光解反应中主要的次级反应的逆过程



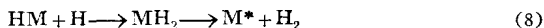
氮原子的复合,伴随着特有的化学发光^[6],是按这个机制进行的;在一氧化碳火焰中形成激发态的 CO_2 ,也按这个机制进行的。三体复合的第二种机制是光敏离解的逆反应



这里并不经常肯定是按方程 (3) 直接进行激发,还是由激发分子 AB^* 把碰撞能量转移而形成激发态第三体 C^* 。这个机制的另一种形式是方程 (5) 及 (6) 所表示的游离基-分子络合物的机制



在这种情形下,第三体 C 的效率要看活化络合物 ABC 的结构和稳定性,以及由二元碰撞形成 AC 的反应截面。虽然不能给出一般的定量规则,但是显然 AC 的形成将具有较大的效率,如果碰撞是“软”的,而不是完全弹性的,如果由于电负性的差别 AC 间有电荷的分离,并且如果 C 是高度可极化的。例如,在碱金属离子催化的氢复合反应中,形成金属氢化物[方程 (7) 及 (8)]^[7]



总的反应是受自旋和角动量的选择规则控制的。自旋选择规则 $\Delta S = 0$ 是最重要的,但是在所有与另一分子碰撞中具有强自旋-轨道耦合的原子中,或者在带电荷的物种存在时,或是在电荷分布不对称的分子中,这规则并不是很严格遵守的。角动量选择规则更易破坏,常常只要把中间络合物的结构从较高对称性变到较低对称性就足以破坏,如下面数节中所述。方程 (3) — (6) 中第三体的效率最后也取决于激发态 C^* 的寿命。如果 C^* 转化到基态是量子力学禁阻的,同时产物 AB 有足够的浓度,那么 AB 将会按方程 (3) — (6) 的反方向离解,看反应物种的能量如何,有些碰撞对手只

是交换能量而不会生成产物。气体动力学条件下原子碰撞的理论分析,这里不加述评,在催化过程中这种分析没有直接的重要性。

B. 绝热和非绝热相互关系

众所周知,同一物种的两个电子态的势能曲线不能相交。但是有时我们注意到,特别是在粗略的计算中,两个电子态好象相交,但是这完全是由于所用的近似法引起的,如果近似法改进后^[8],在所有情况下相交就会消除。如果这二态具有同一对称性,则描述 $\int \psi_1 H \psi_2 d\tau$ 二态的相互作用的非对角线矩阵元一般都是较大的,使这二态呈现图1所示的相当大的共振分裂或“排斥”。

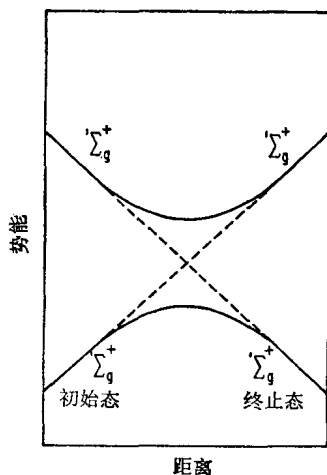


图1 绝热跃迁中二态的势能示意图
(引自文献[5])

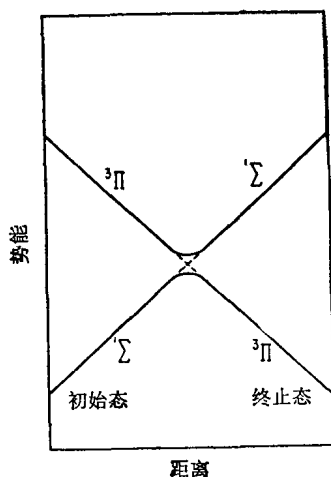


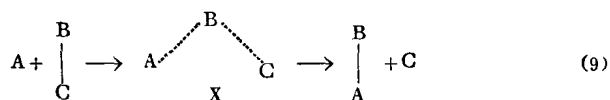
图2 非绝热跃迁中二态的势能示意图
(引自文献[5])

在这种情况下,较低电子态很容易从一态到另一态,而反应体系进入高势能函数(即变成电子激发态)的几率很低。由于 S 或 L 值不变,这种反应的传递系数接近于零,常称为“绝热”反应。具有不同对称性的态不能有很强的相互作用($\int \psi_1 H \psi_2 d\tau$ 较小),导致很小的共振分裂(图2)。它又反过来增大了从低态到高态(或相

反)相交的几率,事实上,这时体系的活动情况看来好象势函数曲线真正相交^[8]。这类反应通常称为非绝热反应,虽然这个命名还不明确。实际化学反应的势能图要复杂得多,并要求用三维而不是二维表示。这些图中同一对称性的能态与势函数的锥相交,而不同对称性的能态是以线相交。Nikitin^[9]最近论述了非绝热跃迁理论。在本节结束前,我们再回到催化定义的问题上。在非绝热体系中,催化剂显然是能增大反应的跃迁几率的任何物质,它起着第三体的作用消除或放松量子力学选择规则,或者为能量转移提供一个有效的机制。在绝热反应中催化也是可能的。如果由于空间效应的缘故传递系数小,那末催化剂可使反应物相互接近,或使其处于空间有利形式以利于化合。

C. 绝热相关规则

Shuler^[10]已制定了化学基元反应的自旋($\Delta S=0$)以及角动量的相关规则,现举例说明之。可能成为 $A + BC \longrightarrow AB + C$ 催化过程的一部分的反应,可形象地写成方程(9)那样



在这反应中,反应物由球体对称性(原子A)和线性对称性(分子BC)通过中间体ABC或络合物X变为新原子C和线性对称性的双原子分子AB。在假设的X的对称性中,A和BC的表示的直积构成ABC的电子态,AB和C的直积构成类似的相互关系。只有当中间络合物X至少有一个表示与反应物和产物的态所产生的表示相同时,反应物和产物的给定态才能绝热地相关。如果中间络合物X对称性最小,象下列具体例子所示的那样,则最经常出现上述表示相同的情况。我们按照文献^[10]研究一下 $CH + O_2 \longrightarrow CO + OH^*$, 这个反应可能说明烃火焰中受激发的OH游离基存在的原因。假定这个反应可以选择两个途径:或者是经过对称性 C_{2v} 的

表 2 C_{2v} 的直积

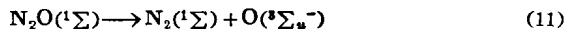
	A_1	A_2	B_1	B_2
A_1	A_1	A_2	B_1	B_2
A_2	A_2	A_1	B_2	B_1
B_1	B_1	B_2	A_1	A_2
B_2	B_2	B_1	A_2	A_1

表 3 C_2 的直积

	A'	A''
A'	A'	A''
A''	A''	A'

态升至第一激发态 $^2\Delta$ ，则相关规则揭示，即使对于对称中间体来说，反应也会变为轨道允许的。

在多原子分子的反应中，上述轨道相关的限制较少，尤其是考虑到振动相互作用时更是如此。然而，在协合电环合反应中对称性论证是非常重要的，因为它们为很大一部分有机化学反应提供了极有用的分类方法。最近 R. B. Woodward 和 R. Hoffman 推导的规则^[11]已被用到催化基本问题中^[12]。例如，两个乙烯分子绝热禁阻转化为环丁烷会变成允许的，如果转化是在过渡金属原子的配位层内进行的话^[12]。对称论点在催化问题上的应用将在第六章内详尽地介绍。自旋守恒原理比轨道相关原理限制性更大。例如，许多单分子分解反应是自旋禁阻的。一氧化二氮的分解[方程(11)]就是一个熟知的反应



其他的自旋禁阻分解涉及有机偶氮化合物、过氧化物等的作用物如 CH_2N_2 , HN_3 , COS , H_2O_2 , O_3 。许多吸热化合物之所以稳定，是因为生成基态的分解产物在热力学上是有利的，是一个 $\Delta S \neq 0$ 的

过程。在这类体系中可观察到催化反应的某些最突出的效应。仔细分析催化剂在放松自旋守恒原理方面的效果时,就会发现它是和催化剂及作用物相互作用的程度还和自旋-轨道偶合参数的大小有着密切的关系。

1-3 催化剂的主要功能

现将催化剂的主要功能归纳如下:

1. 催化剂能放松自旋和角动量的量子力学选择规则所产生的种种限制,加快反应速率。

2. 催化剂使反应参加物以能量上或空间上有利的形式接近(接近效应)。

3. 催化剂由于与作用物的特殊相互作用,能引进别的有效反应途径。

显然,只要能象第三体在碰撞反应中那样提供一弱的微扰,每种物质都会有这种或那种的催化性。虽然由于催化剂的化学个性以及某些催化剂和作用物之间发生很特殊的相互作用,催化现象是自成体系的,但是所有的催化效应总是可以归因于上述三个基本功能。这些定义也适用于电子转移催化反应,即使这里还没有讨论过这个课题。

1-4 选择催化

催化反应中活性络合物的生成对活化熵的贡献是负的,因为它被 ΔF^* 更大的下降所抵消。在简单的可逆体系中,催化剂能提高到达平衡的速率,而对产物分布无影响。适当地改变催化剂或添加选择性的抑制剂,就可能制成一些“受指令”的催化剂,它们只完成一种反应或阻止诸不良副反应。选择性催化剂可被看作是赋有信息的东西。一种催化剂的信息内容至少在原则上是可以用 Brillouin 的负熵信息原理来计算[方程(12)]^[13]

$$I = S_o - S_s = k \ln P_o - k \ln P_s \quad (12)$$

方程(12)中 S_o 和 S_s , P_o 和 P_s 分别是一般(非选择性)体系和选择

性体系的熵和可能性数目(或称几率), k 是玻尔兹曼常数 ($1.38 \cdot 10^{-16}$ 尔格 $\cdot$ 度 $^{-1}$)。假设一催化剂生产比例为 1:1 的非对映异构体的混合物。经选择化后, 催化剂产生 100% 旋光纯的非对映异构体。这样, 催化剂就受令去识别原料的构象, 或者是去完成立体选择性的化学反应。催化剂信息内容对总的活化熵的实际贡献则是小至几乎消失。因此, 催化剂或催化体系能够装大量的信息而不致严重地增加 $\Delta S^\ddagger$ 。这种情况已在酶的反应中得到证实, 但迄今化学工作者从信息论观点出发去构成催化剂还是绝无仅有的事。赋予催化剂信息的一个办法是保证使若干作用物分子围绕活性位置结合起来。在某些情况下发现金属离子或原子, 由于它们的电子结构和它们的生成明确配位几何形的络合物的趋向, 能出色地选择合成复杂的环体系, 成为化学计量反应和催化反应中的模板。为了推广这种合成原理, 目前刚开始研究更精巧的模板体系, 但已取得的结果是令人鼓舞的。

参 考 文 献

- [1] J. J. Berzelius, *Traité de Chimie*, 1, 110 (1845).
- [2] W. Ostwald, *Rev. Sci.*, 1, 640 (1902); *Physik. Z.*, 3, 313 (1902).
- [3] 参考 P. H. Emmett, P. Sabatier and E. E. Reid, *Catalysis Then and Now*, Franklin, 1965.
- [4] 参阅, 例如, G. Herzberg, *Spectra of Diatomic Molecules*, van Nostrand, 2nd ed., 401 (1961).
- [5] K. J. Laidler, *The Chemical Kinetics of Excited States*, Oxford, Clarendon, 126 (1955).
- [6] K. R. Jennings and J. W. Linnett, *Quart. Revs. (London)*, 12, 116 (1958), 及其中所引文献。
- [7] K. R. Bonhoeffer, *Ergeb. Exakt. Naturwiss.*, 6, 201 (1927).
- [8] 更详细的讨论可参阅 G. Herzberg, *Spectra of Diatomic Molecules*, 2nd ed., van Nostrand, 295.
- [9] Nikitin, 在 *Chemische Elementarprozesse* (H. Hartmann ed.), Springer, Berlin, Heidelberg, N. Y., 43 (1968).
- [10] K. E. Shuler, *J. Chem. Phys.*, 21, 624 (1953).
- [11] R. B. Woodward and R. Hoffman, *Acc. Chem. Res.*, 1, 17 (1968).
- [12] F. Mango and J. Schachtschneider, *J. Amer. Chem. Soc.*, 89, 2424 (1967).
- [13] L. Brillouin, *Scientific Uncertainty and Information*, Academic, New York, 13—15 (1964).

二 氢化和脱氢

J. Kwiatak

2-1 引言

从早期的金属催化研究起，氢化和脱氢已经是最重要的基本内容。虽然对表面催化的氢转移反应的性质作了广泛的研究，但阐明机制时遇到了直接观测化学吸附中间体的内在的困难。近年来均相催化体系的发展给我们提供了模型，它将有助于理解催化氢化反应中的各种因素。活泼的中间体易于鉴定，与多相体系相同的各种特点已被揭示。

就金属本身来说，第八族元素的络合物是特别活泼的。这些络合物具有一系列影响它们作为催化剂能力的性质。随着不同活性中心而逐步改变的那些性质(如电子转移能力、键稳定性、配位体取代)助长催化剂的活性。急骤变化的那些特性(如可转移的电子数目、可用的配位位置、电子组态)助长催化剂的选择性。这两类性质又受空间效应的影响。

从这些变量来看，催化活性和选择性只有在具有等电子结构、相同的配位数及改性配位体的络合物之间进行比较才有意义。同时必须认为在催化反应中使用的络合物，严格说来，常常是催化剂的前身。在变为直接参与催化循环的“活性”中心以前，它们可能经历巨大的改变(配位体离解、取代以及金属价态的变更)。这些改变早期可能以一个诱导期表现出来。虽然催化循环中的任一组分都能称为催化剂，但把一个不含任何一种反应物单元的组分称为活性中心，将是方便的。

为了研究影响催化行为的各种因素，活性中心的结构以及直

接参加催化循环的所有别的中间体的结构，必须搞清楚。不幸的是，恰恰是由于催化过程的性质本身所决定，这样的中间体往往太不稳定，以致不能分离，它的结构必须靠间接证据。只有少数体系曾经如此完善地研究过，以致所提出的机制得到普遍的承认。然而，这里对已有充分数据的那些体系进行初步分类还是有用的。

本章限于讨论九个第八族元素的络合物的催化反应。着重于碳-碳不饱和键的氢化和脱氢。Ziegler-Natta 和 Grignard 型的体系^[1]，目前还没有很好地弄清其特征，所以将不予讨论；而醛化和氢解这类反应仅仅在它们与氢化有关系时才加以讨论。关于别的氢化体系和反应物的更进一步的材料，可以在本章作者已经充分引述的一些很好的述评^[2]和论文^[3]中找到。

2-2 氢化循环

虽然具有配位层的扩大和缩小以及中心金属交替氧化和还原的催化过程，其详细步骤随着体系不同而不同，但是在所有的氢化循环中存在着相同的单元。在本章中探讨这些组分。

A. 氢的活化

催化氢化的主要特点是氢的活化。但是分子氢被活性催化中心攻击的精确方式是不清楚的。有一种建议认为，(对于正方形 d^8 络合物)氢分子的反键轨道从充满的金属轨道中接受一个电子。另一种建议认为，是氢的成键电子攻击一个空的金属轨道。但不论哪一种建议中，都有一个含有氢根配位体的络合物生成。氢的活化可分为三种类型[方程(1—3)]。方程(1)和(2)是均裂。方程(3)是异裂



均裂反应具有金属到氢原子的电子转移。因此在类型(1)中两个电子被转移生成一个顺式二氢根络合物，是称为氧化加成反应类