

有机还原反应 原理与应用

YOUJI HUANYUAN FANYING
YUANLI YU YINGYONG

孙昌俊 李文保 王秀菊 主编



化学工业出版社

ISBN 978-7-132-16880-2

主编：王秀菊、李文保、孙昌俊
副主编：王秀菊、李文保、孙昌俊
北京：化学工业出版社，2014.3

有机还原反应 原理与应用

YOUJI HUANYUAN FANYING
YUANLI YU YINGYONG

孙昌俊 李文保 王秀菊 主编

责任编辑：王秀菊
封面设计：王秀菊

北京：化学工业出版社，2014.3
ISBN 978-7-132-16880-2
定价：45.00元

化学工业出版社 北京 010-64910488



化学工业出版社

·北京·

图书在版编目 (CIP) 数据

有机还原反应原理与应用/孙昌俊, 李文保, 王秀菊
主编. —北京: 化学工业出版社, 2014. 3
ISBN 978-7-122-19580-7

I. ①有… II. ①孙…②李…③王… III. ①有机化
学-还原反应-研究 IV. ①O621.25

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2014) 第 013920 号

责任编辑: 王湘民
责任校对: 陶燕华

装帧设计: 韩 飞

出版发行: 化学工业出版社 (北京市东城区青年湖南街 13 号 邮政编码 100011)
印 刷: 北京永鑫印刷有限公司
装 订: 三河市万龙印装有限公司
787mm×1092mm 1/16 印张 39 $\frac{1}{4}$ 字数 978 千字 2014 年 6 月北京第 1 版第 1 次印刷

购书咨询: 010-64518888 (传真: 010-64519686) 售后服务: 010-64518899
网 址: <http://www.cip.com.cn>
凡购买本书, 如有缺损质量问题, 本社销售中心负责调换。

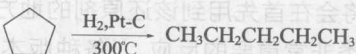
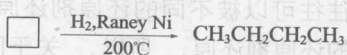
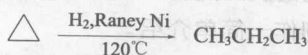
定 价: 168.00 元

版权所有 违者必究

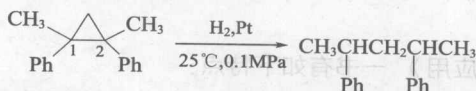
还原反应与氧化反应一样，是有机合成中应用最广泛的反应之一。凡是能使有机物分子得到电子或使参加反应的碳原子上电子云密度增加的反应，都可称为还原反应。在分子组成上主要表现为被还原物氧原子减少，或氢原子增加，或二者兼而有之。

根据所用还原剂及操作方法上的不同，还原反应大致可分为三类。一是化学还原，所有使用化学还原剂（元素、化合物等）所进行的还原反应（本书不讨论电化学还原反应），化学还原反应按反应机理主要分为负氢离子转移还原反应和电子转移还原反应；二是催化氢化，在催化剂存在下，借助于分子氢进行的还原反应，氢解（Hydrogenolysis）是一种特殊的催化氢化；三是生物还原反应，利用微生物发酵或活性酶进行的还原反应（不在本书介绍之列）。

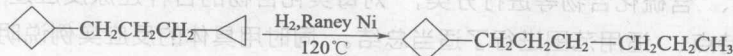
烷烃是稳定的化合物，但一些环烷烃催化氢化可以定量地生成开链烷烃。例如环丙烷和环丁烷在 Raney Ni 存在下氢化，分别于 120°C 和 200°C 发生 C—C 键的断裂生成丙烷和丁烷，环戊烷在 12% 的 Pt-C 催化剂存在下于 300°C 氢化几乎定量地生成戊烷。



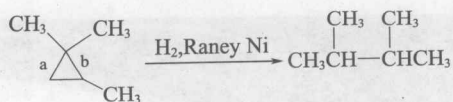
环丙烷衍生物相对比较容易发生环的断裂。1,2-二甲基-1,2-二苯基环丙烷用铂、钯、Raney Ni 催化剂还原时很容易开环，例如在铂存在下于 25°C、0.1MPa 氢气压力下即可在 1,2-位开环，生成相应的开链化合物。



显然，三元环更容易还原开环，与环丙烷环的张力大有直接关系。环的张力越大，开环还原越容易。若分子中同时含有三元环和四元环或五元环时，可以实现选择性开环还原反应，三元环优先还原开环。



若环上含有其它烷基取代基时，环上含取代基最多的碳原子与含取代基最少的碳原子之间的 C—C 键更容易断裂，生成开链化合物。例如：



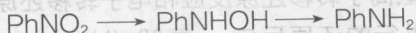
在上述例子中，a键是含最多取代基和最少取代基的两个碳原子之间的键，氢化断裂后生成2,3-二甲基丁烷。

二取代特别是三取代环丙烷用三烷基硅烷和三氟乙酸处理可以开环，1,1,2-三甲基环丙烷生成2,3-二甲基丁烷(65%)，还原没有立体选择性。1-甲基二环[3.1.0]己烷还原生成83%的cis-和7%的trans-二甲基环戊烷，而1-甲基二环[4.1.0]庚烷则生成10.7%的cis-和64.3%的trans-1,2-二甲基环己烷。

环烷烃还原开环的例子比较少，本书中不再单独介绍。

通过还原反应可以合成种类繁多的化合物。还原反应通常是在还原剂或还原催化剂存在下实现的。还原剂种类很多，特点各异。往往一种还原剂可以与多种不同的基团发生反应，而同一种基团也可以被多种还原剂还原，同时还原过程往往伴随很多副反应，因此，在有机合成过程中，选择符合要求的合适的还原剂和反应条件是非常重要的。

值得指出的是，在有些还原反应中，往往会表现出反应的阶段性。例如：



选用适当的还原剂和控制适当的反应条件，可以使反应停止在某一阶段，得到我们希望得到的化合物。

即使是同一基团，由于电子效应、空间位阻等因素的影响，往往也会表现出反应性差异。

关于还原反应的反应机理，不同的反应底物、不同的还原剂，其机理是不同的，本书在介绍各种具体的还原反应时，将分别作一简单介绍。

由于同一类型的反应底物，往往可以被不同的还原剂还原，并且还原产物也会不同，同时，不同的反应底物也会被相同的还原剂还原，所以，关于同一还原剂的使用，会在不同的反应中出现。在本书编写中，将会在首先用到该还原剂的地方，简单介绍该还原剂的性质。

还原反应在有机化学中是一类非常重要的反应，各种版本的有机化学教科书中都毫无例外地介绍了各种不同的还原反应和还原剂。近年来有机化学无论在理论研究方面，还是在具体的有机合成实践方面，都有了长足的发展。还原反应在有机合成中的应用越来越广泛，特别是在药物和天然产物的合成方面。鉴于此，本书编者大胆尝试，写一本关于还原反应的书——《有机还原反应原理与应用》，本书是《有机氧化反应原理与应用》的姊妹篇，为有机化学的发展尽一点微薄之力。

《有机还原反应原理与应用》一书有如下特点：

① 有机还原反应多种多样，新的还原剂层出不穷，即使是常用的还原剂，也不断开发出新的用途。本书尽量收集一些新的还原剂，新的有机反应，并从反应机理上加以解释，以反映现代有机合成的特点，内容比较丰富。

② 在编排方式上，按照有机化合物的类型，如烯、炔、醇、酚、醚、醛、酮、酸、含氮化合物、含硫化合物等进行分类，对每类化合物的各种还原反应逐一进行介绍，并对各种还原剂的特点、适用范围进行了适当总结。同时用具体的反应实例说明各种还原反应在有机合成中的应用，本书列出的还原反应达500多个。

③ 所选用的合成方法，真实可靠、可操作性强。所选化合物的合成方法，大都选自国内外著名杂志、教科书，例如：J Am Chem Soc、J Org Chem、Org Synth、Tetrahed-

ron、Vogel's Textbook of Organic Chemistry Preparations 等，同时适当选择了一些国内学者的研究成果。加上作者四十多年来的有机合成的实践和经验，对所选化合物进行了细心地筛选。参照相应的合成方法，有一定有机合成经验的化学工作者应当能比较顺利地合成出相应的化合物，并可参照相应的方法合成类似的化合物。

④ 对所合成的每一个化合物，都有分子式、相对分子质量、英文名称、物理常数、具体的合成操作步骤、产品收率等内容，并附有大量参考文献。

⑤ 书后附有化合物名称索引，以便于读者查阅。

本书由孙昌俊、李文保(长江学者)、王秀菊(山东省化工研究院)主编。孙琪、马岚、孙风云、孙中云、孙雪峰、陈檀(齐鲁师范学院)、刘艳(山东曲阜师范大学)、曹晓冉、李倩如、王乃永、王飞飞、王世川、王荣周、刘元武、张广洲、张廷峰、张纪明、时乐义、李刚、辛炳炜、连军、连松、周峰岩、房士敏、林振广、赵晓东、倪亚萍、崔月芝、隋洁、董文亮、董江涛、董芳华、楚洋洋、裴超、薛晓霞、魏海舸等人参加了部分内容的编写和资料收集、整理工作，最后由孙昌俊统审并定稿。

编写过程中，得到山东大学化学与化工学院陈再成、赵宝祥教授等的大力支持，在此一并表示感谢。

本书实用性强，适合于从事化学、应化、化工、生化、医药、农药、染料、颜料、日用化工、助剂、试剂等行业的生产、科研、实验室工作者以及大专院校的教师、研究生、本科生使用。

书中定有不妥之处，恳请读者批评指正。

孙昌俊

2014年2月 于济南圣鲁金药物技术开发有限公司

Ac	acetyl		
AcOH	acetic acid		
AIBN	2,2'-azobisisobutyronitrile		
Ar	aryl		
9-BBN	9-borabicyclo[3.3.1]nonane		
Bn	benzyl		
BOC	<i>t</i> -butoxycarbonyl		
bp	boiling point		
Bu	butyl		
Bz	benzoyl		
Cbz	benzyloxycarbonyl		
CDI	1,1'-Carbonyldiimidazole		
<i>m</i> -CPBA	<i>m</i> -chloroperoxybenzoic acid		
DABCO	1,4-diazabicyclo[2.2.2]octane		
DCC	dicyclohexyl carbodiimide		
DDQ	2,3-dichloro-5,6-dicyano-1,4-benzoquinone		2,3-二氯-5,6-二氰基-1,4-苯醌
DEAD	diethyl azodicarboxylate		偶氮二甲酸二乙酯
DMAC	<i>N,N</i> -dimethylacetamide		<i>N,N</i> -二甲基乙酰胺
DMAP	4-dimethylaminopyridine		4-二甲氨基吡啶
DME	1,2-dimethoxyethane		1,2-二甲氧基乙烷
DMF	<i>N,N</i> -dimethylformamide		<i>N,N</i> -二甲基甲酰胺
DMSO	dimethyl sulfoxide		二甲亚砜
dppb	1,4-bis(diphenylphosphino)butane		1,4-双(二苯膦基)丁烷
dppe	1,4-bis(diphenylphosphino)ethane		1,4-双(二苯膦基)乙烷
ee	enantiomeric excess		对映体过量
<i>endo</i>			内型
<i>exo</i>			外型
Et	ethyl		乙基
EtOH	ethyl alcohol		乙醇
$h\nu$	irradiation		光照
HMPA	hexamethylphosphorictriamide		六甲基磷酰胺
HOBt	1-hydroxybenzotriazole		1-羟基苯并三唑
HOMO	highest occupied molecular orbital		最高占有轨道
<i>i</i> -iso-			异

LAH	lithium aluminum hydride	氢化铝锂
LDA	lithium diisopropyl amine	二异丙基氨基锂
LHMDS	lithium hexamethyldisilazane	六甲基二硅氮锂
LUMO	lowest unoccupied molecular orbital	最低空轨道
mol/L	mole/L	浓度单位
<i>m</i> -	meta-	间位
mp	melting point	熔点
MW	microwave	微波
<i>n</i> -	normal	正
NBA	<i>N</i> -bromoacetamide	<i>N</i> -溴代乙酰胺
NBS	<i>N</i> -bromosuccinimide	<i>N</i> -溴代丁二酰亚胺
NCA	<i>N</i> -chloroacetamide	<i>N</i> -氯代乙酰胺
NCS	<i>N</i> -chlorosuccinimide	<i>N</i> -氯代丁二酰亚胺
NIS	<i>N</i> -iodo succinimide	<i>N</i> -碘代丁二酰亚胺
NMM	<i>N</i> -methylmorpholine	<i>N</i> -甲基吗啉
NMP	<i>N</i> -methyl-2-pyrrolidinone	<i>N</i> -甲基吡咯烷酮
TEBA	triethyl benzyl ammonium salt	三乙基苄基铵盐
<i>o</i> -	ortho	邻位
<i>p</i> -	para	对位
Ph	phenyl	苯基
PPA	poly phosphoric acid	多聚磷酸
Pr	propyl	丙基
Py	pyridine	吡啶
R	alkyl etc.	烷基等
rt	room temperature	室温
<i>t</i> -	<i>tert</i> -	叔
S _N 1	Unimolecular Nucleophilic Substitution	单分子亲核取代
S _N 2	Bimolecular Nucleophilic Substitution	双分子亲核取代
TBAB	tetrabutylammonium bromide	溴代四丁基铵
TEA	triethylamine	三乙胺
TEBA	triethylbenzylammonium salt	三乙基苄基铵盐
Tf	trifluoromethanesulfonyl(triflyl)	三氟甲磺酰基
TFA	trifluoroacetic acid	三氟乙酸
TFAA	trifluoroacetic anhydride	三氟乙酸酐
THF	tetrahydrofuran	四氢呋喃
TMP	2,2,6,6-tetramethylpiperidine	2,2,6,6-四甲基哌啶
Tol	toluene 或 tolyl	甲苯或甲苯基
Ts	tosyl	对甲苯磺酰基
TsOH	tosic acid	对甲苯磺酸
Xyl	xylene	二甲苯
		HMPA
		HOBt
		HOMO

801	第一章 烯炔的还原反应	1
101	第一节 催化氢化反应	1
123	一、非均相催化氢化	1
125	二、均相催化氢化	17
131	第二节 催化转移氢化反应	24
131	第三节 氢解反应	30
131	一、氢解脱苄基	30
132	二、碳-硫键、硫-硫键的氢解	32
133	三、碳-卤键的氢解	33
141	四、羧酸及其衍生物的氢解	34
141	第四节 烯炔的化学还原反应	35
141	一、硼氢化反应	35
141	二、双键的其它化学还原法	45
	三、羟汞化-脱汞反应	54
	第五节 丙二烯类化合物的还原	58
	参考文献	61

第二章 炔炔的还原

151	第一节 炔炔还原为烷炔	62
	一、催化氢化	62
	二、化学还原	64
151	第二节 炔炔类化合物的部分催化加氢反应——还原成烯	65
151	第三节 炔炔的化学还原法——还原成烯	71
151	一、还原为顺式烯炔	72
151	二、还原为反式烯炔	76
	参考文献	81

第三章 芳香化合物芳环的还原

第一节 芳环的催化氢化	82
第二节 Birch 还原反应	91
第三节 其它化学还原法	103
参考文献	107

第四章 卤代烃的还原反应

第一节 化学法脱卤素	108
一、金属还原剂	108
二、金属氢化物	112
三、其它化学还原剂	123
第二节 卤代烃的间接还原法	125
第三节 催化氢解脱卤	128
第四节 脱卤偶联反应	131
一、Ullmann 反应	131
二、Grignard 试剂的偶联反应	135
三、Wurtz 反应	139
四、Corey-House 反应	142
五、Suzuki-Miyaura 反应	144
六、炔酮与卤化物的偶联反应	148
参考文献	149

第五章 醇的还原

第一节 醇的催化氢解	150
第二节 醇的化学还原	151
一、醇的直接化学还原	151
二、醇的间接化学还原	157
参考文献	171

第六章 酚的还原

第一节 酚羟基的还原	172
一、酚羟基的直接还原	172
二、酚羟基的间接还原	173
第二节 酚类化合物芳环的还原	177

一、催化氢化	177
二、酚的 Birch 还原	180
参考文献	181

第七章 醚的还原

第一节 醚的催化氢解	182
第二节 环醚的化学还原	186
一、环氧乙烷类化合物还原为醇	186
二、环氧乙烷脱氧生成烯	191
第三节 普通醚类化合物的还原	197
参考文献	201

第八章 醛、酮的还原

第一节 醛、酮还原为烃的反应	202
一、催化氢化还原	202
二、Clemmensen 还原反应	205
三、Wolff-Kishner-黄鸣龙反应	215
四、金属氢化物的还原	231
五、其它还原方法	237
第二节 醛、酮还原为醇类化合物	237
一、醛、酮的催化氢化	237
二、醛、酮的化学还原	245
第三节 羰基化合物的双分子还原偶联反应	281
第四节 Cannizzaro 反应	289
第五节 醛、酮的还原胺化和亚胺的还原	298
参考文献	312

第九章 羧酸的还原

第一节 羧酸还原为醛的反应	314
第二节 羧酸还原为醇的反应	319
一、氢化铝锂	319
二、金属硼氢化物	323
三、硼烷	331
第三节 羧酸还原为烃类化合物	334
第四节 芳香族羧酸芳环的还原	335
参考文献	336

177
180	第十章 酰胺的还原
181
	第一节 酰胺还原为胺	338
	一、直接还原法	338
	二、间接还原法	346
	第二节 酰胺还原为醛或醇	351
	第三节 酰亚胺的还原	357
	参考文献	361

191	第十一章 酰氯的还原
191
	第一节 酰氯还原为醛	362
	一、催化氢解	362
	二、化学还原法	365
	第二节 酰氯还原为伯醇	369
	参考文献	371

205	第十二章 腈的还原
205
	第一节 腈还原为胺	372
	一、催化氢化法	372
	二、化学还原法	377
	第二节 腈还原为醛	383
	一、还原法	383
	二、腈的还原水解法	387
	参考文献	390

215	第十三章 酯的还原
215
	第一节 酯还原生成醇类化合物	391
	一、催化氢化法	391
	二、化学还原法	393
	第二节 酯还原为醛	406
	第三节 酯的双分子还原偶合反应	411
	第四节 酯还原为醚或烃类化合物	414
	参考文献	416

231	第十四章 酸酐的还原
231
	参考文献	420

第十五章 硝基化合物的还原

第一节 硝基化合物还原为胺	421
一、催化氢化法	422
二、转移催化氢化法	431
三、化学还原法	436
第二节 硝基化合物还原为羟胺(胘)	472
一、催化氢化法	472
二、化学还原法	474
第三节 硝基化合物还原为偶氮化合物	477
第四节 亚硝基化合物的还原	484
一、碳-亚硝基化合物的还原	485
二、N-亚硝基化合物的还原	489
参考文献	491

第十六章 偶氮、叠氮、肟、羟胺、氧化胺的还原

第一节 偶氮化合物的还原	492
第二节 叠氮化合物的还原	496
第三节 肟的还原	502
一、催化氢化法	503
二、化学还原法	505
第四节 羟胺的还原	512
第五节 氧化胺的还原	514
参考文献	520

第十七章 重氮化合物的还原

第一节 重氨基还原成胍类化合物的反应	522
一、亚硫酸盐、亚硫酸氢盐还原法	522
二、氯化亚锡还原法	524
第二节 重氨基被氢取代	525
参考文献	533

第十八章 含硫化合物的还原

第一节 硫醇、硫酚的还原	535
第二节 硫醚的还原	537

一、硫醚类化合物的还原	537
二、二硫醚的还原	540
三、硫缩醛、硫缩酮的还原	544
第三节 磺酰氯还原	547
一、还原为硫醇、硫酚	548
二、还原为二硫醚	552
三、还原为亚磺酸(盐)	552
第四节 磺酸酯和磺酰胺的还原	554
第五节 砷和亚砷的还原	557
一、亚砷还原为硫醚	558
二、砷的还原	564
第六节 硫代酯和硫氰酸酯的还原	566
第七节 其它含硫化合物的还原	571
第八节 Pummerer 重排反应 (普梅雷尔重排反应)	574
参考文献	590

第十九章 糖类化合物的还原

第一节 糖类化合物羰基的还原	591
第二节 糖酸酯的还原	594
第三节 卤代糖的还原	596
第四节 糖类化合物羟基的还原	598

化合物中文名称索引

552 羧基还原	并一第
553 亚	一
554 二	二
555 并二第	二
556 参考文献	并二第

第十八章 糖类化合物的还原

552 并一第	并一第
553 并二第	并二第

第一章 烯烃的还原反应

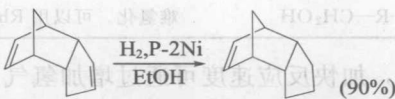
烯烃化合物分子中含有碳-碳双键，碳-碳双键是烯烃的官能团。碳-碳双键可以发生氧化、加成、聚合、还原等一系列化学反应，双键属于性质活泼的官能团之一。

碳-碳双键可以用多种方法还原生成相应的化合物。烯烃加氢生成烷烃，是由烯制备烷烃类化合物的一种方便的方法。采用化学法也可以还原双键，如烯烃的硼烷还原；金属钠、钾、锂的还原等。

另外，烯烃化合物可以分为单烯、共轭双烯和多烯类化合物，在一定的条件下它们都可以被还原。

第一节 催化氢化反应

在没有催化剂存在下，烯烃加氢是非常困难的，但在镍、钨、钼等过渡金属的存在下很容易加氢，而且反应几乎可以定量进行。这种在催化剂存在下的加氢反应称为催化加氢反应。例如：



氢化 (Hydrogenation) 是用分子氢进行的还原反应。由于分子氢在常温常压下还原能力弱，所以常常需加入催化剂，在一定的温度和压力下进行反应。催化剂的作用是降低反应的活化能，改变反应速度。催化氢化按反应机理和作用方式可分为三种类型，催化剂自成一相的称为非均相催化氢化；催化剂溶于反应介质的称为均相催化氢化；氢源为其它有机物分子的为催化转移氢化。按反应物分子在还原反应中的变化情况，则可分为氢化和氢解。氢化是指氢分子加成到烯键、炔键、羰基、氰基、硝基等不饱和基团上使之生成饱和键的反应；而氢解则是指分子中的某些化学键因加氢而断裂，分解成两部分的反应。

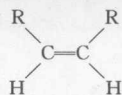
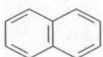
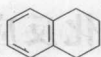


一、非均相催化氢化

1. 概述

在目前的化工、医药生产中，非均相催化氢化居催化氢化反应的主要地位。常用的非均相催化剂有 Raney-Ni、Rh、Ru、Pt-C、Pd-C、Lindlar 催化剂 (Pd/BaSO₄ 或 Pd/CaCO₃)、Adams 催化剂 (PtO₂)、铬催化剂等。

催化氢化的优点是产品纯度较好、收率高，很多情况下氢化结束后，除去催化剂即可得到高收率、高纯度的产物，而且应用广泛，可以用来还原各种不同的有机化合物。表 1-1 列出了可被还原的化合物类型及由易到难的大致顺序。

表 1-1 催化氢化反应中官能团反应活性次序

官能团	反应产物	说明
R-COCl R-NO ₂	R-CHO R-NH ₂	容易还原, Rosenmund 反应 芳香族硝基比脂肪族硝基容易被还原
R-C≡C-R		Lindlar, P-2
R-CHO R-CH=CH-R	R-CH ₂ OH R-CH ₂ CH ₂ -R	用 Pt 作催化剂, Fe ²⁺ 可加快反应速度 氢化活性: 孤立双键 > 共轭双键; 双键碳原子上取代基多, 还原困难
R-CO-R C ₆ H ₅ CH ₂ -Y-R Y=O, N	R-CH(OH)-R C ₆ H ₅ CH ₃ + HYR	氢解活性: $\text{PhCH}_2\text{N}^{\oplus} > \text{PhCH}_2\text{-X}$ $> \text{PhCH}_2\text{-O} > \text{PhCH}_2\text{N}$
C ₆ H ₅ CH ₂ -X X=Cl, Br	C ₆ H ₅ CH ₃ + HX	碱性条件
R-CN	R-CH ₂ NH ₂	用 Ni 时应在 NH ₃ 存在下进行反应, 用 Pd 或 Pt 时在酸性条件下进行反应, 在中性条件下反应有仲胺生成
		也可部分还原
R-CO-OR R-CO-NH ₂	RCH ₂ OH + RCH ₂ OH R-CH ₂ NH ₂	用 Pt, Pd 不能实现还原, 可以在高温、高压下用 Cu(CrO ₂) 活性: 环酰胺 > 脂肪酰胺, 常用二氧六环作溶剂
		一般催化剂难氢化。可选用 PrO ₂ 、RhO ₂ 、RuO ₂ 等
R-COOH	R-CH ₂ OH	难氢化。可以用 RhO ₂ 、RuO ₂ 等高温高压氢化

对于一个具体的氢化反应, 加快反应速度可通过增加氢气压力, 加大催化剂用量或提高反应温度以及搅拌速度来实现。实验室中的氢化反应, 有时需用高压釜, 有时采用常压法。一般常压法氢化装置如图 1-1 所示。

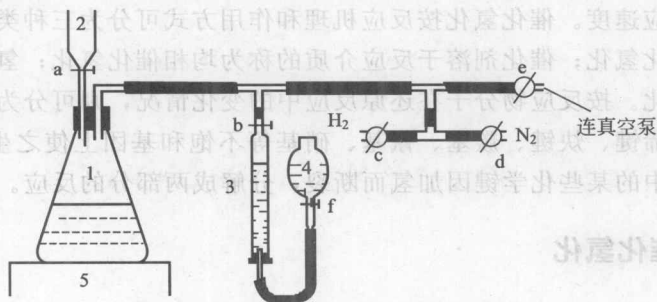


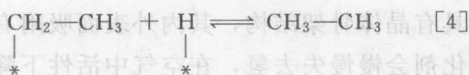
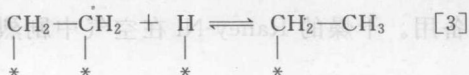
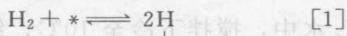
图 1-1 实验室常压氢化装置

1—反应瓶; 2—加料漏斗; 3—气量计(酸式滴定管);
4—平衡瓶(分液漏斗); 5—磁力搅拌器; a~f—活塞

首先在反应瓶 1 中加入被还原物质、溶剂和催化剂, 再在气量计 3 和平衡瓶 4 中加入还原反应所用溶剂, 使溶剂充满 3, 关闭活塞 b。开启 e 抽真空, 排除体系中的空气。关闭 e, 开启 d, 充入氮气, 如此反复 2~3 次, 用氮气置换空气。同样再用氢气置换氮气 2~3 次。

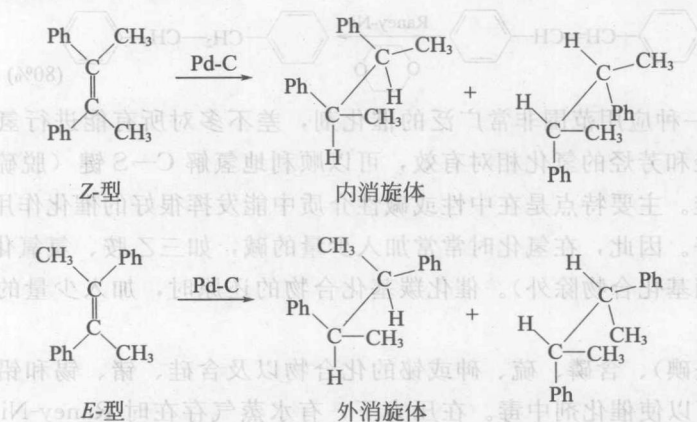
开启 b, 用氢气充满 3, 调节 4 的高度以维持体系压力平衡。开动磁力搅拌器。如有氢气参加反应, 则 3 中液面上升, 若氢气不足, 可随时开启 c 加以补充, 直至反应结束。

关于催化氢化的反应机理, 主要有两种解释。以烯烃的催化加氢为例, Polyani 提出的机理是两点吸附形成 σ -配合物而进行顺式加成, Bond 则提出了形成 π -配合物的顺式加成机理, 在这里我们只介绍前者。Polyani 认为, 首先氢分子在催化剂表面的活性中心上进行离解吸附 [1], 乙烯与相应的活性中心发生化学吸附, π 键打开形成两点吸附活化配合物 [2], 然后活化了的氢进行分步加成, 首先生成半氢化中间产物 [3], 最后氢进行顺式加成得到乙烷 [4]。



大量实验结果表明, 不饱和键的催化加氢, 主要得到顺式加成产物。不饱和键上空间位阻越小越容易被催化剂吸附, 相应也应当容易被还原。

在二苯乙烯的催化加氢反应中, *Z*-型主要得到内消旋体, 而 *E*-型主要得到外消旋体, 为双键的顺式加氢提供了有力的证据。



优良的催化剂应具有催化活性高, 选择性好, 机械强度大, 不易中毒, 使用寿命长以及制备简单, 价格低廉等特点。无论在工业生产中还是在实验室合成中, 常常将催化剂附着在某种载体上。常用的载体有活性炭、碳酸钙、硅藻土、活性氧化铝等。这些载体能增加催化剂的比表面积 (活性炭表面积 $500 \sim 1000 \text{m}^2/\text{g}$, 二氧化硅 $100 \sim 300 \text{m}^2/\text{g}$, 氧化铝 $75 \sim 350 \text{m}^2/\text{g}$), 提高催化剂的机械强度, 同时又能改善催化剂的热稳定性和导热性。在制备催化剂的过程中, 有时加入少量或微量的助催化剂, 使催化剂的活性或选择性大大改善, 有的助催化剂还能提高催化剂的寿命和热稳定性。

影响催化氢化反应的因素很多, 除了催化剂种类、催化剂活性、反应温度、反应压力外, 诸如溶剂、介质的酸碱性、催化剂用量、搅拌效果、空间位阻等也会对催化氢化产生不