

内部资料

化学进展

——化学学科重要领域专题报告

化学进展编写组

《高等学校化学学报》合订本征订启事

《高等学校化学学报》系教育部主办的化学学科综合性学术刊物，主要报导全国各类高等学校化学学科创造性的研究论文、简报、快报及综合评述。本刊从1985年起改为月刊。为满足各专业研究人员不同需要，决定按无机、分析、有机、物化、高分子等专业分类装订成合订本。各专业每半年出版一册，上册七月出版，下册12月末出版。欢迎各高等学校的师生、研究机关的科研人员踊跃订购；个人、集体、全年、半年均可办理。

一、每册定价

无机化学 1.20元； 分析化学 1.20元；
有机化学 1.40元； 物理化学 1.60元；
高分子化学 1.20元。

二、订购办法

通过邮局直接汇款至长春市吉林大学内《高等学校化学学报》编辑部。请在附言栏内清楚书写订购合订本的专业、上、下册及订阅者的姓名和详细地址。

编辑出版：高等学校化学学报编辑部

（地址：长春市吉林大学内）

印刷：吉林大学印刷厂

吉林省内部资料准印证第5123号

成本费：3.85元

前 言

为配合制定化学学科的基础研究规划，我们组织了有关专家，对当前化学学科若干重要领域的进展、国内状况及今后的发展方向，分专题撰写了评述性的报告。这些专题报告是教学、科研、生产部门的专业技术干部、科研人员、教师、研究生和大学高年级学生难得的、有着重要参考价值的学术资料。为饕读者，征得有关方面的同意，汇编其为《化学进展》，作内部资料出版。

这种对某一学科若干重要领域进展情况的评述，在国内尚属初步尝试，以兹抛砖引玉，引起更多的化学工作者对这些领域的关注，广泛积累资料，集思广益，为下次的评述工作作好准备。这也是本书出版的另一目的。

本书的主编由唐教庆教授，副主编由何炳林、孙亦樑教授担任。负责书稿的收集和组审工作的是周秀中、金钦汉、杨忠志副教授。高等学校化学学报编辑部负责编辑出版，责任编辑有：石宝林、赵静宜、李桂英、毕素香、郭景富、赵晓君等同志。

由于本书客观需要紧迫，编辑时间仓促，因此，在资料收集、综合与分析上难免有不够全面、不够确切的地方；在编辑出版方面也有不够严谨、完善的地方，敬请读者予以批评指正。

化学进展编写组

一九八五年四月

目 录

第 一 部 分

重要催化剂和催化基础理论的研究·····	万惠霖 赖伍江 (1)
元素及金属有机化学·····	王序昆 许育明 周秀中 (6)
金属配合物和簇合物研究·····	游效曾 (13)
原子光谱分析的发展、现状与趋势·····	江祖成 (21)
色谱法·····	余仲建 (31)
电分析化学·····	邓家祺 (41)
化学分析法的现状和发展趋势·····	刘锦春 (47)
高分子合成与聚合理论·····	林尚安 (54)
高分子物理·····	江 明 (60)
电化学·····	吴辉煌 (67)
我国高等学校稀土化学研究的回顾与展望·····	黄春辉 (74)
丰产元素化学·····	徐 燕 (80)
天然产物有机化学·····	李裕林 黄飞跃 李崇熙 (90)
功能高分子·····	李乃宏 (95)
量子化学·····	杨忠志 (102)
计算化学·····	杨忠志 (108)
结构化学·····	桂琳琳 陈忠国 (111)
物理有机化学·····	朱申杰 (117)
胶体与界面化学·····	杨孔章 马季铭 (125)
分析化学新方法新技术新仪器的研究·····	金钦汉 (129)

向微观快速复杂方向发展的现代化学动力学

.....高盘良 杨惠星 (134)

第 二 部 分

溶液化学.....李芝芬 (141)

光化学展望.....陆志刚 (147)

热化学研究.....邓 郁 (153)

相平衡及其应用.....叶于浦 (158)

非平衡态热力学和化学.....李如生 (161)

高分子的分子设计.....沈家骅 (167)

高分子辐射加工工艺的进展及其基础研究

.....哈鸿飞 吴季兰 (172)

辐射化学的进展及其发展预测.....吴季兰 (181)

放射化学和核化学.....刘伯里 (188)

同位素化学.....张榕森 (194)

固体无机材料.....汪根时 (199)

物理无机化学.....肖良质 (203)

生物无机化学的研究现状和展望.....唐雯霞 (210)

生体活性物质合成化学的进展

.....王宗睦 李 惟 李青山 (216)

化学与能源.....刘金波 (229)

色谱用试剂.....阎长泰 (235)

有机合成近年来的发展.....胡宏纹 陈伟兴 刘广鉴 (240)

重要催化剂和催化基础理论的研究

万惠霖 赖伍江

(厦门大学化学系物理化学研究所)

催化剂的使用是提高化学反应速度和控制反应方向的最有效方法。催化剂能大幅度地提高化学反应速度(有的甚至能提高10个数量级),其中,选择性的催化剂只对许多竞争反应中的某一个产生这样的影响,使之按预定的反应方向进行。因此,化学催化广泛用于化工生产、能源开发和环境保护。据统计,现代炼油工业和化学工业的生产,百分之八十以上引入了催化过程;而在拟投入工业生产的新工艺流程中,估计有百分之九十将采用催化方法。美国化学化工新闻于1984年初报导,在美国采用催化过程生产的产品产值约占国民生产总值的20%;在拟订的计划中,化学催化已被列为化学学科三个优先发展的领域之一。

我国从六五期间确定的三十八个重点科技攻关项目中,选定了其中特别重大的七个项目为重中之重,而这七个项目中有两项(能源开发及节能技术,石油化工深度加工及综合利用研究)与催化关系密切。中央领导在谈到煤炭化工基地的建设需要开展碳一化学研究时曾指出,关键是催化理论问题。可见催化在国民经济建设中意义之重大。

近一二十年催化科学进展的主要体现

(一) 催化剂和催化过程研究的新成果不断涌现

在新型催化剂的研究开发和一些重要类型催化剂的更新换代方面,取得了不少重要成就,从而可以提高收率和选择性(如采用分子筛裂化催化剂,多金属重整催化剂,丙烯氨氧化制取丙烯腈的铋钼系催化剂,代号C-41的七元复氧化物催化剂和代号C-49的第四代催化剂,以及乙烯和丙烯配位聚合的负载型高效催化剂等情形);缓和催化反应条件和简化生产流程(如低压合成甲醇,由甲醇合成醋酸等);适应原料路线的变革(如由合成气合成低碳混合醇等)和减少环境污染(如用ZSM-5分子筛由苯和乙烯气相制取乙苯)。

(二) 催化作用逐渐从一门工艺发展成一门科学

现在,催化剂的研制虽然还需要一些配方试验,但比以前已经省力多了,表现在催化剂的研制周期缩短,更新换代频繁。这是因为,已经有了从大量实践经验总结出来的催化剂制备规律和有一定科学依据的催化反应与催化剂的分类。更为重要的原因是,由于现代实验手段和理论工具的发展及在催化研究中的应用,对于某些类型的催化剂,现在可以说,在建立其分子设计的科学基础方面,已经迈开了步伐。在实验手段方面,除研究反应机理和动力学的已知常规手段外,近年来,能谱、波谱、光谱和衍射谱等技术均有很大发展,为催化剂(特别是固体催化剂表面)和催化反应体系的物理和化学性质的测

定创造了前所未有的条件。在理论工具方面,由于金属有机化学、络合物化学(包括原子簇络合物化学)和结构化学研究的进展,在分子催化,特别是配位络合催化作用的基本原理和许多重要类型催化剂的活性中心结构、反应分子的活化方式以及催化反应机理等方面,进行了相当深入的研究,进一步揭示出均相催化、多相催化和金属酶催化三者之间的内在联系和共同基础;另一方面,量子化学从头计算法和有关近似计算方法在催化基础研究中的应用也越来越多,并已经在检验催化剂的活性中心模型和反应途径的合理性方面起到一定的作用。

(三) 催化科学正在迅速开拓一些新的研究领域(如仿生、催化电催化、光催化等)

总的看来,催化应用研究(包括应用基础研究)的主要方向是:对现有生产过程研制高活性和高选择性的催化剂,开发以资源丰富的原料为基础的催化反应,对催化剂和反应物体系进行物理-化学研究,利用数学模拟方法计算工艺设备和工艺过程并使之达到最优化。从基础研究的角度看,当前国际上的催化研究,很多是围绕着以下问题在进行:一是催化作用的本质,这里要特别指出的是,在负载型金属催化剂体系中金属与载体、金属与助催化剂之间相互作用这样一个研究“热题”;二是对活化难度较大的氮分子三重键(如酶催化和非酶催化固氮成氨的情形)、一氧化碳三重键(如碳-化学中合成气化学的情形)和烷烃中碳氢键的活化模式及其催化反应性能进行综合实验考察和理论研究,以及利用种种空间因素或反应分子的活化模式以达到提高催化反应的定向性和结构选择性的目的。对以上这些相互联系的问题的研究,将推动催化科学进一步向前发展。

建国三十五年来,在为国民经济建设服务和促进学科发展的过程中,我国已逐渐形成了一支包括科学院、高等院校和产业部门的催化研究队伍,并取得了显著成绩。如在氮肥和石油炼制工业方面,各建立了一套比较完整的催化剂体系;在重有机、高分子合成和无机化工等方面,研制出了不少重要的催化剂;在应用基础和基础研究方面,也做出了一些有一定特色或创新意义的工作。其中,部属高等院校在分子筛、烯烃聚合、烃类脱氢和氧化脱氢、烃类氧化、羰基合成、甲醇氧化制甲醛、乙炔加成和三聚成苯、环境保护等催化剂的研制和分子氮的活化,氨合成铁催化剂的活性中心模型、反应机理和动力学,固氮酶活性中心模型和酶促反应机理,配位络合催化作用原理,烃类氧化的集团结构适应理论以及催化作用的量子化学研究等方面已取得不少成果。在碳-化学、电催化和光催化方面,也开始做了一些有意义的工作。

重要催化剂和催化基础理论的研究内容

根据“经济振兴要依靠科学技术进步,科学技术工作要面向经济建设”的方针,从我国国情出发,参照国际经验,重要催化剂和催化基础理论的研究内容应包括下列三方面。

(一) 重要催化剂的研究

石油、煤炭、天然气等可燃性矿物资源的综合利用是国民经济建设的重大战略问题,综合利用的规划应力求远、中、近期相结合。从现实性出发,近期应以用好我国年产约一亿吨的石油资源,建立比较先进的炼油、石油深度加工和石油化工的综合体系为主要目标。根据我国石油资源的特点和对于动力燃料结构的需求,在炼油及石油深度加

工方面,应研制多出柴油的调变分子筛及层状硅酸盐裂化催化剂,抗卟啉镍类重金属污化的重质油深度加工催化剂,加氢精制的钨、钼、镍、钴氧化物、硫化物催化剂和使链烷比较有效地转化为芳烃的多金属重整催化剂。在石油化工方面,催化剂的研制重点应放在用途广泛、多种多样的烃类选择氧化、氨氧化和氧化脱氢的过渡金属复氧化物催化剂,新一代的烯烃、二烯烃聚合高效催化剂,加氢、脱氢的过渡金属及其化合物催化剂和异构化、烷基化的分子筛催化剂等方面。

催化剂的研究既要适应资源开发的现状,又要适应其发展变化趋势。从可供开发的时间来看,煤炭资源约比石油资源大一个数量级以上;从化学性质来看,本身是烃类的石油资源经化学剪裁后,可作为重化工和精细化工的原料,这些原料中有一些(如某些芳烃和二烯烃)在不久的将来是不容易替代的。所以,从长远来看,石油资源极其宝贵,必须采取措施(以煤代油,或煤与油结合使用),尽可能地节约石油。从1980年在日本召开的第七届国际催化会议和1984年在西德召开的第八届国际催化会议可以看出,以合成气为主的碳一化学越来越受到重视。在这两次会议上都进行了碳一化学专题讨论,尤其在后一次会议上,有关碳一化学的大会报告、专题讨论和论文篇数分别占了五分之一或将近五分之一。即将召开的太平洋地区(包括美、加、日、中等国)化学会也有这一专题。此外,国际上每年都要举行几次碳一化学讨论会。据预测,到2000年,在一百多项石油化工工艺中,将有30~40项为全新的合成气化学工艺。总之,将煤转变为二次能源和化工原料,是能源结构变化的大势所趋。我们应不失时机地开展碳一化学催化剂的研究,并把它作为近、中期的重要项目来抓。在这一方面,应研制由合成气合成甲醇、乙醇、乙二醇、醋酸、醋酐等含氧化合物以及芳烃、高辛烷值汽油等的过渡金属及其化合物催化剂、分子筛催化剂和多种复合型催化剂。

此外,还应重视开展精细化工催化剂,环保和无机化工催化剂的研究。精细化工范围很广,主要包括医药、农药、染料、颜料、涂料、感光材料和界面活性剂等门类与,国民经济各部门和人民生活关系密切。精细化学品是技术密集型产品,具有利润率高、附加产值率高、出口换汇率高等特点,因此在日、美、西德等国,化工精细化率在1977年就已接近或达到50%,而在1980—1985年间,预计将分别增为55%、55%和53%。这些国家的化工产业结构及其调整动向,值得我们注意。在精细化工方面,应开展均相配位络合催化剂、金属有机或金属有机与元素有机联用的催化剂和相转移催化剂的研究。

当前,我国环保催化的重点是用催化方法处理工业废气,如消除“黑龙”(CO等)、“黄龙”(NO_x)和“白龙”(SO₂)。为此,应开展金属、过渡金属(特别是非贵金属)和含稀土的金属复氧化物催化剂的研究。

综上所述,用在石油炼制和石油化工、碳一化学、精细化工以及环保和无机化工四个方面的催化剂主要是分子筛催化剂、过渡金属催化剂、过渡金属化合物催化剂和复合型催化剂。从各类催化剂来看,它们的主要研究内容是什么呢?

在分子筛催化剂和层状硅酸盐的研究方面,应尽快掌握国外较成熟的高效分子筛催化剂(如ZSM-5分子筛等),更重要的是要深入研究分子筛催化剂的择形性能和活性中心本质,以开发新型的分子筛(如含硼、磷的分子筛)催化剂。

在金属和合金催化剂方面,主要研究催化剂的表面结构和组成与催化活性、选择性的关系。如催化反应对催化剂结构、分散度或颗粒大小的敏感性,化学添加剂(促进剂或毒物)和合金催化剂中各金属组分的作用,负载型催化剂中金属与载体和助催化剂的相互作用,以及多功能催化作用的研究。

过渡金属化合物催化剂的研究内容包括过渡金属络合物、盐类、氧化物和硫化物在络合活化某些类型的反应物分子方面的关联,过渡金属氧化物(硫化物)催化剂中各组分的作用,及其在氧化还原催化反应中的电子传递和晶格氧的迁移等。

复合催化剂是由分子筛、过渡金属或过渡金属化合物经适当配搭而制成的催化剂,如金属/分子筛和金属/金属氧化物催化剂。对于这一类型的催化剂,应开展多功能催化作用和金属与载体间相互作用(弱相互作用或静电极化、化合物形成和电子传递反应等形式的强相互作用)的研究。

(二) 仿生催化、电催化、光催化等催化科学前沿的开拓

氧化酶、固氮酶、氢酶和光合作用酶系催化作用化学模拟研究的主要目的在于,通过这些生物催化剂作用机理的研究,揭开其高活性、高选择性的奥秘,开发高效催化剂。所以,近年来,化学催化在选择性氧化和选择性加氢方面正越来越多地向生物催化寻求启发。固氮酶化学模拟的研究就是其中的典型例子。

生物固氮的化学模拟是国际上你追我赶地进行研究的重大课题。除开它的理论意义外,在实践上,通过对固氮酶催化作用机理的深入研究,以期应用其中的某些原理,对现有的氨合成工业铁催化剂进行一些改革,研制出能在较温和的条件下固氮成氨的催化剂,达到化工节能的目的;另一方面,通过模拟固氮酶原子簇络合活化氮分子的原理和ATP驱动电子传递的原理,研究开发电催化固氮成氨或肼的新过程。因此,它的主要研究内容是:在获得可供X-光衍射结构分析的铁钼辅因子单晶之前,通过更精确地测定其化学组成,更深入地利用化学探针方法研究各种底物的酶促反应行为和抑制剂、调变剂的影响,以及活性中心模型和底物分子络合活化的结构化学和量子化学研究,争取在近期内基本弄清固氮酶活性中心结构,并进一步研究酶促反应机理;弄清ATP在固氮酶中的结合部位和方式,以及驱动电子传递的详细机理;合成铁钼辅因子之类的原子簇化合物,并制成高分子负载型催化剂,或结合在电极上作为化学修饰的电极催化剂,进行炔类选择加氢、固氮成氨或肼的研究等。

化学催化的研究以前仅限于具有热力学自发性的反应,而不注意在电能或光能推动下的“上坡”反应。事实上对于“上坡”反应,催化剂也能起很大作用,如降低超电压或提高光能转换效率。电催化把电化学和催化化学两方面的有关知识结合起来,发展成为一门边缘科学,这对于化学电源和电催化合成都是很重要的。光催化也是一门年青的边缘科学,它以开发利用太阳能,使之转换为化学能或电能为主要研究目的。预期氢能开发和光电合成是有研究前景的领域。

在电催化和光(电)催化的研究中,重点是发展化学修饰电极,其中包括新型电极材料、电极催化剂和电极修饰方法的研究。

(三) 催化理论的研究

现在的催化理论研究,一般趋向于采取比较稳健的作法,即主要依靠运用和发展现

代化的实验手段,对某些重要的催化剂和催化反应进行深入的理论研究,以获得比较可靠的资料,在此基础上,再进行分析、总结,发展理论。同时注意应用和发展有关的理论计算方法,作为对实验研究的补充,或与实验结果进行比较对照。

在分子筛催化剂方面,结合新型分子筛的合成、结构和性能表征及开发应用,着重对择形催化理论进行系统研究。

金属和合金催化剂催化理论的研究与表面科学的关系极为密切。借助各种“现场”和“非现场”的表面分析工具,为金属催化剂(包括模型催化剂)的表面化学组成和微区结构、活性中心结构、金属与载体和助催剂的相互作用、反应分子的吸附态及其相互转化等研究提供信息;通过对催化剂表面电子结构(如态密度、 d 带宽度和费米能级等)、吸附态的表面化学组成和表面键合的实验和理论分析,研究表面化学键的性质,发展表面反应的理论模型。

对于过渡金属化合物催化剂,重点是研究配位络合催化作用中的四个效应,即络合活化、定向定构、促进电子传递以及电子与能量偶联传递的效应,并对簇结构敏感型的过渡金属催化作用与过渡金属原子簇络合物和金属酶催化作用进行关联研究。

在理论计算方面,除采用从头计算和各种半经验的量子化学计算方法以外,要注意应用和发展能带理论与分子轨道表面键理论相结合的处理方法。

在催化理论研究中,还要重视积累关于催化剂活性中心、反应分子吸附态和催化反应机理的数据,逐步建立这方面的数据库,为实现催化剂的分子设计奠定科学基础。

为了使我国的催化研究工作在有限的人力、物力条件下为四化建设多作贡献,我们建议:充分发挥部属各高校的特点和有利条件,加强相互间的联系、合作;加强高校与科学院和工业研究机构之间的协作,在中国科协和中国化学会的领导下,成立全国催化学会,定期组织学术交流,逐步做到贵重实验手段相互开放使用,派员互访,以利互相促进,共同提高。在国际交流方面,应逐步加强与法国、西德、比利时、日本、美国有关单位的学术和人才交流。

经费方面,希望有关主管部门在充分调研的基础上,拨给必要的经费,以加强重点实验室的建设。

致谢:在专题报告撰写过程中,北大庞礼、李宣文,南开大学李赫啜,吉林大学王国甲,南京大学秦关林,复旦大学高滋等老师曾提供有关材料;王国甲、秦关林和林俊藩老师并专程来厦对初稿提出修改意见;在本文写作之时,又得到蔡启瑞教授的指导。

参 考 文 献

- [1] *Chemical Engineering News*, 62.1(1984).
- [2] 蔡启瑞,中国化学会1978年大会报告论文集.
- [3] 朱启亨,天然气化工, 8(2),(1983).
- [4] 殷宗泰,现代化工, 3(1),(1983).
- [5] G.A.Somorjai, *Chemistry in Two Dimensions Surfaces*, Cornell University Press, (1981).
- [6] S.M.Davis, G.A.Somorjai, in "The Chemical Physics of Solid Surfaces and Heterogeneous Catalysis (Ed.D.A.King and D.P.Woodruff), Vol.4", Elsevier Scientific Publishing Company, 1982.

元素及金属有机化学

王序昆 许育明 周秀中

(南开大学)

自然界的物质通常被人为地区分为无机物和有机物。从化学上看,无机物几乎包含周期系中所有元素的化合物;有机物却只涉及碳、氢、氧、氮、卤素、硫、磷等少数几个元素。而为数众多的类金属(硼、硅、磷、砷等)、主族金属、过渡金属以及铜系、钢系金属与有机基团相键合(σ -键合、 π -络合、多中心键合等方式)所形成的化合物则称为元素及金属有机化合物。元素及金属有机化合物是无机物与有机物融合而成的第三大类物质,它们主要由人工合成而得。元素及金属有机化学就是研究元素及金属有机化合物的合成、结构、性质及化学反应的科学。它是一门新兴的化学分支,是跨越在无机化学与有机化学之间的新兴学科。

本世纪前半叶,除镁、汞、硅、锂、磷有机化合物曾得到较系统的研究外,其它众多的金属有机化合物则较少研究。过渡金属有机化合物的系统研究是从五十年代初二茂铁的发现与研究开始的。从此,它吸引着国际上许多有机化学家、无机化学家、结构化学家来开拓这一新的领域,至今已发展成为独立的一门学科。许多元素及金属有机化合物已被广泛用于合成试剂、医药、农药、催化剂、添加剂、特种合成材料等方面,同时也对基础化学理论的发展,如原子价概念、价键理论、均相催化机理等做出了重大的贡献。元素及金属有机化学的历史、现状和发展趋势,展示了广阔的前景,它已被公认为是化学领域中最富有活力的前沿学科。

本研究报告分五部份:

- 一、对科学发展和社会经济的影响;
- 二、国外研究现状与发展趋势;
- 三、国内研究现状和潜力分析;
- 四、发展趋势及主要研究内容;
- 五、重大措施的建议。

一、对科学发展和社会经济的影响

近三十年来,元素及金属有机化学获得了突飞猛进的发展,其主要原因就是由于它对人们的生产、生活产生了巨大的影响。

(一)有机磷化合物

在二次世界大战期间发现某些有机磷化合物的剧毒性,战后成功地应用于农业上作为消灭病虫害的特效药剂。五十年代后期,我国建立了有机磷农药的工业生产厂,在发展农林业生产上发挥了积极作用,特别是保证蔬菜、水果以及经济作物的增产发挥了巨

大的经济效益。有机磷化合物还可作稀有元素的萃取剂、农田的杀菌剂和除草剂、不对称合成的均相催化剂配体等。

(二) 有机硅化合物

自四十年代中期甲基和苯基硅单体的直接合成法被发现以后,聚有机硅氧烷类产品即投入工业生产。由于它具有耐高温、优异的电绝缘性及憎水性,因而被广泛用于各种电绝缘材料,有人称之为电绝缘材料的一次革命。主要产品有:(1)硅树脂,主要用于电机、电器绝缘材料;(2)硅橡胶,主要用作耐高温、电绝缘的弹性体;(3)硅油,由于其粘度系数小,可用作特种变压器油、热载体、脱模剂,高温润滑油脂等。此外,许多有机硅产品还应用于人们日常生活的许多方面。解放后为了满足工农业生产的需要,优良的电绝缘材料是不可缺少的,所以五十年代后期在我国建立了有机硅的工业生产厂,目前已形成了较系统的生产行业并在社会主义建设中发挥了积极的作用。

(三) 过渡金属有机化合物

过渡金属有机化学的迅速发展与均相催化的发展密切相关。所谓均相催化剂可以说都属于过渡金属有机化合物(有些只在反应进程中形成),因此过渡金属有机化合物的实用意义主要表现为均相催化剂的巨大经济效益。

1. 费歇尔-托普反应:1925年发现的费歇尔-托普反应是由水煤气在钴或镍催化下合成直链烷烃的方法。二次大战时德国曾利用该反应生产燃料油以解决汽油不足问题。我国于五十年代及六十年代初也曾利用这一方法生产一定数量的正构烷烃,或经进一步重整为汽油,或直接用于生产洗涤剂。直至今日,仍有个别国家保留这一生产方法。近年由于能源紧缺,这一方法又重新引起人们的注意。

2. 羰基合成反应:三十年代后期发现的羰基合成反应(氢甲酰化反应),是在羰基钴的催化下由烯烃、一氧化碳、氢气生产醛或进一步还原为醇的方法。近年改用铑催化剂后,反应可在低压下进行,从而使该方法生产的丁醇、辛醇产量迅速成倍增长,目前年产已达250万吨。我国已经引进了这一技术。

3. 五十年代发现的钯催化由乙烯氧化为乙醛的瓦克方法,钯催化的乙醛瓦克法:迅速代替了过去污染严重的汞催化的乙炔水合法。

4. 齐格勒-那塔催化剂:1955年齐格勒发现的铝-钛催化的低压聚乙烯方法,迅速发展为烯类配位聚合的催化剂,后称之为齐格勒-那塔催化剂。该法目前已成为高分子化学中聚合方法的重要手段之一。自齐格勒-那塔催化剂问世不久,国内即开始了研制,随后即投入一定规模的生产。

5. 铑催化甲醇羰基化制乙酸法:由美国孟山都公司发展起来的铑催化的甲醇羰基化生产乙酸的方法,在国外已发展成为生产乙酸的主要方法。

6. 铑催化氢化合成L-多巴法:利用手性膦配位体的铑催化氢化合成可供直接药用的L-多巴,1979年美国某厂已利用此法代替了微生物发酵法。

元素及金属有机化学对整个化学学科的发展产生了深远的影响。原子价的概念就是上世纪中叶佛朗克兰从不同金属能与不同数目的烷基相结合的现象总结出来的。本世纪中叶,研究金属羰基化合物的结构而提出反馈键理论;对二茂铁夹心结构的研究,乃至大环芳烃、卡宾、卡拜配位体取代环戊二烯的形成的众多夹心、混夹心络合物的研究,都大

大地丰富了结构化学的内容。认识了金属有机化合物键合的多种类型,从而推动了金属有机化学的自身发展。

金属有机化合物在有机合成中的应用是众所周知的。本世纪初发现的格润雅试剂(镁有机试剂)、三十年代锂有机化合物始用于合成、五十年代发现的硼、磷有机化合物都是广泛应用的突出实例。近年来有机硅试剂已成为有机合成的重要手段。

本世纪以来,由于对元素及金属有机化合物的研究成果而获得诺贝尔奖金的化学家达十数人之多。这也反映了元素及金属有机化学的实际意义与理论价值。

二、国外研究现状与发展趋势

(一) 有机硅化合物

自四十年代中期甲基氯硅烷和苯基氯硅烷的直接法合成实现后,聚有机硅氧烷的生产即实现了工业化,从而推动了有机硅聚合物品种多样化及有关基础理论研究的深入。五十年代,国外有机硅产品品种迅速增加。在寻求新的带有官能团的有机硅单体时,发现了氢硅化反应的有效催化剂——氯铂酸,从而使许多特种有机硅聚合物的生产成为可能。六十年代中期以来,国外有机硅化学的研究有偏重基础理论的趋向。

1. 氢硅化反应:近年来又发现了许多过渡金属络合物是有效催化剂;反应机理研究中提出了均相催化观点;应用手性膦作配位体时,可以发生不对称氢硅化反应,由无光学活性的底物直接得到具有光学活性的产物。有关该反应研究的文献已积累了数千篇。

2. 有机硅活性中间体:近十年来硅卡宾(与卡宾有类似反应性)得到了较充分的研究,其插入及加成反应在有机合成中将显示理论和实际意义。硅能否形成($p-p$) π 键,其稳定性如何?这是近二、三十年来硅化学中最引人入胜的理论课题。理论计算上众说纷纭,因而合成化学家进行了不间断的尝试,从俘获产物结构的分析证实了作为反应活性中间体 $>Si=C<$ 、 $>Si=Si<$ 的存在,并研究了它们的产生方法和反应特性。令人鼓舞的是,在无氧条件下,在室温可以稳定存在的 $>Si=C<$ 、 $>Si=Si<$ 型化合物被宣布成为事实(1982年)。有机硅活性中间体的研究将是近年来最活跃的课题。

3. 有机硅在有机合成中的应用:近十年来取得了巨大进展,例如用于保护羟基,已在合成糖类、核酸、前列腺中实现;用于保护羧基,已在青霉素结构改造的生产工艺中实现;利用硅的 β -消除反应借以形成 $>C=C<$ 的方法被称为Peterson反应;硅的烯醇醚在预定活化位置可进行一系列有意义的合成等。有机硅试剂将可用于有机合成的许多重要方面。

4. 手性硅化合物的合成及硅原子上进行的取代反应历程:五十年代末Sommer首先制得了一些具有反应性的手性硅化合物,并确定了它们的构型,进而研究了硅原子上进行取代反应的历程,明确了 S_N2 、 S_Ni-Si 反应历程。随后Corriu充实并概括出了结构与溶剂对历程影响的规律。

5. 多硅烷:某些全甲基环多硅烷表现出芳香性、开链多硅烷有远程传递电子的效应、聚硅烷抽丝后经适当的热处理可得高强度的Si—C纤维,能用作高强度复合材料的原料。近来还有人报导,网状的聚硅烷经掺杂 AsF_5 处理后具有半导体性质,看来这方

面工作有待进一步开发。

6. 具有生理活性有机硅化合物的探求: 聚有机硅氧烷没有生理活性, 所以作为高分子材料在医学上得到广泛应用。具有生理活性的 Silatrane 被发现后, 引起了人们的兴趣, 个别化合物在临床应用已见报导。

(二) 有机磷化合物

有机磷化合物在农业上所作的巨大贡献是公认的。近年来基础理论研究也获得了巨大进展。如手性磷化合物的合成及外消旋体的拆分, 以手性磷化合物作配位体的络合催化不对称合成获得了重大进展。某些手性磷化合物已成为商品, 如(+)或(-)-DIOP等。磷杂环、芳磷以及五配位磷化合物反应机理及有机磷活性中间体的探讨也引起理论化学家的广泛兴趣。

(三) 过渡金属有机化合物

作为催化剂的研究尤为活跃, 发展也最为迅速。近年来对羰基合成、甲醇羰化、烯炔配位聚合及齐聚的选择应用范围、产品分配、反应机理等都有较系统的报导。特别是对新催化体系的寻求、回收及循环利用, 如将均相催化剂负载于不溶性高分子的研究是引人注目的一个方向。金属有机催化剂的特点是选择性好、往往可以生成特定构型的产物; 催化性能好、可使反应在较温和的条件下进行并且副产物少。由于密切联系生产, 这方面的研究工作在国外多由大公司的研究部门进行。主族金属有机化合物在有机合成中的应用已是众所周知的, 过渡金属有机化合物在合成中的应用只是近年来才被重视。作为还原剂, 在偶联反应、活化烯键、保护炔键、成环反应等方面均获得了一定的应用。有关论文及综述介绍逐年大量增加。

在1984年夏天举行的中、日、美三国金属有机化学及催化会议上又反映了新的动态: 过渡金属卡宾作为中间体的合成及其在基本有机合成中的催化作用正在开发; 小分子活化涉及到一氧化碳、二氧化碳、分子氮的活化, 过渡金属有机络合化学可巧妙地解决。这次会议涉及烯、炔、一氧化碳的催化反应的论文占整个会议论文的三分之一, 可见金属有机化学的研究趋向。

(四) 二茂铁及其有关化合物

五十年代以来, 对二茂铁及其它夹心化合物进行了大量的研究, 无论从应用及理论上都取得了很大进展。例如某些烷基二茂铁已用于火箭推进剂的燃速催化剂、聚乙烯二茂铁用于印刷电路及集成电路制版。对结构及物理特性的研究仍在进行中。夹心配位体的置换、多夹心、混夹心结构化合物不断被合成, 更加丰富了这一领域的内容。

(五) 原子簇化合物

原子簇化合物是金属有机化学中出现的富有前景的方面。在结构化学及应用上都有重大意义。

新型结构的金属有机化合物, 如卡宾、卡拜配位的金属有机化合物的合成、金属环状物的离析、金属-金属重键存在的证实、各种簇状化合物的制得等, 为化学键理论及结构化学提供了多种多样的模式。根据分子轨道理论, 近年Hoffmann提出的等瓣相似原理对解释和预示金属有机化合物的结构将发挥重要的作用。

三、国内研究现状和潜力分析

五十年代初,国内首先开展了对锑制剂的研究,对治疗血吸虫病曾发挥过积极作用。随即开始了磷、硅、氟、硼有机化合物的研究。五十年代末有机磷杀虫剂、有机硅单体及聚合物投入了生产、六十年代聚四氟乙烯也有了一定量的生产,从而为进一步开展对这些元素有机化合物研究创造了条件。六十年代又开展了对砷叶立德及二茂铁衍生物的研究。所有这些工作,由于十年动乱被中断了相当长一个时期,直至七十年代后期才逐渐恢复起来。对过渡及稀土金属有机化合物的研究是近年才开始的。元素有机化学研究由于开展早,有生产厂提供有关试剂等方便条件,因而技术力量及基础较好;而金属有机化学研究虽开展晚,但由于理论及实用意义而受到重视,投入力量较大,发展也较快。1979、1981、1984年先后三次召开了全国金属有机化学科学讨论会,分别提出学术论文80、120、310篇。在此基础上,1980、1982、1984年又相继举行了中、日、美三国金属有机化学学术讨论会,会上我方分别提出论文报告多篇、墙报若干篇,反响颇佳。近年来,在全国性学报上发表本领域论文的篇数逐年增加,质量也不断提高。但总的说来,时间短、基础薄,与国外水平相比尚有不小差距,表现在开创性和理论水平高的论文不多。由于我们的工作发展迅速、提高较快,科研队伍在不断扩大和提高,设备条件正在充实和完善,发展前景是令人乐观的。

如上所述,我国元素及金属有机化学研究的基础虽然薄弱,但发展迅速。除科学院系统的研究外,高校的研究课题范围不断扩大、深度也不断增加。目前元素有机方面的硼、硅、磷、氟,除氟有机化学研究稍显薄弱之外,有机硼化学有很好的基础,二十年来取得不少成果,发表了不少文章。有机硅的研究早在五十年代就开始了,应用方面已有不少成果,例如耐高温硅橡胶添加剂、医用硅橡胶和泡沫剂、增强塑料的处理剂、有机硅交联剂和胶粘剂等都已取得了良好的成绩。基础研究方面也进行了D₄二氯化物的合成和结构测定,硅烯的合成产生和反应性的研究已在系统的进行。另外,氢硅化反应、硅—芳键断裂、多(聚)硅烷的都取得了不少成果。

有机磷的研究过去多侧重于杀虫剂方面,近年又开展了除草剂活性与结构关系的定量研究,手性磷化合物的构型与生物活性的关系研究,手性有机磷用于拆分光学异构体以及不对称合成等方面也有不少成果。

在金属有机化学方面,除少数单位研究有机镁、锡等主族金属有机物之外,大多数单位的力量放在过渡金属有机物的研究上,其研究范围几乎遍及全部过渡金属,就连较难制备的稀土金属有机物也有不少工作。其中钛、锆、铪的有机物研究较多,铬、钼、钨有一定数量;铁、钴、镍、钨、钼有机物以及具有金属—金属键的化合物和铁硫原子簇化合物也有不少工作。

据估计,目前我国高校系统参加元素及金属有机化学的科研人员已形成一支数量可观的科技队伍,今后还会迅速加强,如果加以很好的组织将会得到更丰硕的成果。目前存在的问题是人力分散、课题不集中,没能在重要项目上加强协作,人员流动性大,经费不足。

四、发展趋势及主要研究内容

(一) 过渡金属有机化学

与国民经济有重大关系的课题是过渡金属有机催化剂用于基本有机合成,例如由丙烯经氢甲酰化反应制备丁醛进而还原成丁醇或合成乙基己醇;在钨催化剂存在下乙烯氧化生成乙醛;在铈催化剂存在下甲醇羰化生成乙酸;烯烃和多烯烃齐聚、多聚和环聚;烯烃羰化生成羧酸;乙烯氧化生成乙酸乙烯酯;乙炔衍生物聚合等等都是国外已经大规模生产或可能大规模生产的项目。我国在这些方面要加强研究,培养自己的人材,做出自己的成果。我国有丰富的石油蕴藏,对石油产品的利用和深度加工的研究亦是刻不容缓的任务。

(二) 元素及金属有机化合物在有机合成上的应用

有机硼、有机硅、有机磷以及主族金属和过渡金属有机物在有机合成上的应用是寻求新合成方法和新试剂的有效途径,利用这些试剂可以进行特定位置的加成、还原、氧化和其它反应,能进行特定构型天然物的合成及不对称合成等。

(三) 特种合成材料的研制

例如耐高温材料、发光材料、有机半导体材料等都是材料科学中的显要课题,元素及金属有机化学研究将成为重要手段。

(四) 具有生物活性的元素及金属有机化合物的合成

具有生物活性的元素及金属有机化合物的合成是农药、医药科学极有前途的课题。

(五) 动力学、立体化学及反应历程的研究

这是一项很重要的基础理论研究,对推动学科发展提高科研队伍理论水平及指导工业生产实践是极为重要的。

(六) 新型化合物的合成、结构测定及理化性质研究

这是一项基础工作,只有积累丰富的实际材料才能总结出经验性的规律、进而上升为科学理论。这对于处在发展中的新学科尤为重要,我们应该投入相当人力对一些有发展前途的金属有机化合物开展较系统的探索以期取得新的成绩。

(七) 小分子活化

一氧化碳、二氧化碳及氮等小分子的活化是既富理论意义又具有重大实际价值的课题。化学模拟固氮就是这一领域中的一个课题;以一氧化碳为碳源的有机合成工业的发展是显见成效的;二氧化碳的活化是合成含氧有机物及了解有关光合作用的重大课题。小分子烃的活化是利用天然气及石油气来发展有机合成工业的重要问题。以上课题的解决都有赖于金属有机化合物的有效催化来实现。

五、重大措施和建议

(一) 建立专门机构 对一些条件较好、有一定基础的院校,应建立专门研究机构(所、室或组),增添设备,配备人力、下达任务、限期完成。

(二) 重视人材培养 要加强科研领导,通过日常的研究工作进行严格的训练,达到出人材出成果的目的。因为元素及金属有机化学研究在我国起步较晚,可以派一定数量的科研人员出国进修。

(三) 加强国内和国际合作 在国内高校要和科学院系统以及产业部门进行合作。许多对国民经济有重大意义的课题,在科学院系统和产业部门的研究所大多也在研究,若将三个方面的力量组织起来,分工协作、定期开会、讨论交流,科研进展一定会快得多。国际协作方面:一方面要经常派人出席有关国际学术会议;另一方面也要与国外有关部门和个人建立协作关系。

(四) 情报工作 金属有机化学发展很快,国外在图书、期刊、情报资料方面已形成一个独立而完整的系统。有关学术论文每年发表数千篇之多,除发表在原有期刊杂志上之外,还出现若干地区性及国际性的金属有机化学杂志、系列丛书、年鉴、进展综述等;有关专业的丛书及专著达数十种。最近由世界知名金属有机化学家合作撰写的《金属有机化学大全》,全篇达二千万字,并已出版。国内在这方面尚未给予应有重视。

参 考 文 献

- [1] 第三届全国金属有机化学讨论会论文摘要,天津,1984年。
- [2] The Tenth International Conference on Organometallic Chemistry Abstracts, Toronto, Canada, August 9-14, 1981.
- [3] R. Hoffmann; *Angew. Chem.*, 94, 725(1982).
- [4] G. Wilkinson, F. G. A. Stone, E. W. Abel, *Comprehensive Organometallic Chemistry (The Synthesis, Reactions and Structures of Organometallic Compounds)*, Pergman, 1982.
- [5] W. P. Wehe, *Silicon Reagents for Organic Synthesis*, Springer-Verlag, 1983.
- [6] J. P. Collman, L. S. Hegedus, *Principles and Applications of Organotransition Metal Chemistry*, University Science Books, 1980.
- [7] W. S. Knowles, *Acc. Chem. Res.*, 16, 106(1983).