

精细化学品 催化合成技术

下册

催化合成反应与技术

Catalysis Technologies for Synthesis of Fine Chemicals
Catalyzed Synthesis Reactions and Technologies

陈涌英 赵永祥 王琴 编著



化学工业出版社

精细化学品 催化合成技术

下册

催化合成反应与技术

Catalysis Technologies for Synthesis of Fine Chemicals
Catalyzed Synthesis Reactions and Technologies

陈诵英 赵永祥 王琴 编著



化学工业出版社

· 北京 ·

《精细化学品催化合成技术》分上、下两册，上册（第1~6章）为“绿色催化技术”，下册（第7~14章）为“催化合成反应与技术”。

本册（下册）在上册叙述精细化学品合成的绿色催化技术基础上详细介绍了各种类型催化剂参与的各种类型有机合成反应。包括在多孔本体和负载金属催化剂上使用氢气的有机化合物催化加氢和催化加氢裂解反应；在酸碱催化剂上进行精细化学品催化合成反应；使用分子氧和过氧化物作为氧源的催化氧化反应；使用手性辅助试剂催化合成手性化合物的反应；使用生物催化剂催化合成精细化学品的反应。

本书可以作为高等学校化学化工、化学品和材料合成及相关专业本科生、研究生和教师的专业参考书和教材，也可作为从事各种化学品特别是各种精细化学品合成和生产、新产品与催化合成技术研发和设计的广大科技人员、工程师和管理人员的参考书。

图书在版编目 (CIP) 数据

精细化学品催化合成技术. 下册, 催化合成反应与技术 / 陈诵英, 赵永祥, 王琴编著. —北京: 化学工业出版社, 2014. 7
ISBN 978-7-122-20529-2

I. ①精… II. ①陈… ②赵… ③王… III. ①精细化工-化工产品-催化-研究 IV. ①TQ072

中国版本图书馆 CIP 数据核字 (2014) 第 083360 号

责任编辑: 成荣霞
责任校对: 陶燕华

文字编辑: 王琳
装帧设计: 王晓宇

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: 北京永鑫印刷有限责任公司
装订: 三河市胜利装订厂
787mm×1092mm 1/16 印张 30½ 字数 804 千字 2015 年 2 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



前言

FOREWORD

化学是有活力的创造性基础科学之一，作为“中心”、“创造性”和“实用性”的科学，化学在绝大多数技术成就中做出了直接或间接的巨大贡献，今后也是这样。它是化学化工技术的基础。而化学品和化工产品是每个有活力国家的经济基础。化学和化工在社会的发展中，一直起着非常重要的作用。随着世界经济的不断增长和科学技术的飞速发展，人类物质和文化生活水平愈来愈高，人类的寿命不断延长，世界各国对化学工业产品中的精细化学品需求也不断增长，因此，世界各国化学工业中的精细化学品率迅速增加，我国已经达到或超过 60%。现今，我国已经成为国际上最重要的精细化学品生产基地之一，成为国际市场上非常有竞争力的国家之一。

精细化学品的化合物分子结构一般比较复杂，分子内含有的官能团多，其热稳定性通常较差。在合成生产中多用液相反应，合成步骤一般较多，因此收率相对较低，虽然在单一步骤中副产物不一定很多。目前，精细化学品生产仍然大量使用化学计量的有机合成反应，造成的环境污染问题已经成为我国精细化学工业发展的最严重的制约因素。

随着人们环保意识的不断提高以及对环境要求的日益严格，新提出了可以可持续发展的在源头控制污染物产生和排放的战略，也就是绿色化学战略。绿色化学必将成为 21 世纪化学和化学工业发展的主流，因为这非常符合可持续发展战略。显然，在精细化学品合成和生成中，有许多传统的化学计量反应生产方法必须且能够用催化合成方法替代。除了氧化还原反应外，有机合成中的烷基化、还原胺化、羟化、异构化、酰化以及氧化羰基化等合成反应都可以用催化反应替代，这不仅能够大大降低废物的排放量，而且能够达到精细化学品制造绿色化的目的。催化在绿色化学目标的实现过程中起着决定性的关键作用。

笔者从事催化科学研究和发展近半个世纪，已经从年轻小伙成长到人生的古稀之年，几乎接触到催化科学和技术的所有主要领域，包括催化剂的表征，特别是动态表征、催化反应动力学和机理、催化工业工程和催化剂制备技术。在近半个世纪的研究、教学和实际工作经历中，可以分为明显不同的 3 个阶段：掌握基础知识，打下坚实基础的阶段；涉及和解决精细化学品合成中催化技术问题的阶段；总结研究工作和培养研究生所积累的成果和经验，形成系统的各催化基本领域著作阶段。

在进入古稀之年的退休阶段，虽然仍然在为一些民营企业服务、应聘到一些学校如上海师范大学从事教学和帮助培养研究生的工作，但是总会有较多的时间可以用来比较系统地阅读大量专业书籍和文献，有时间来思考和总结评价多年来在催化科学技术研究中积累的经验教训，结合阅读的书籍文献所给出的资料和观点，自然而然地产生了应该写点什么的念头。我想这能够为同行特别是年轻人留点有所帮助和裨益的东西。于是开始筹划和大量收集有关资料和文献，动手写有关催化科学和技术各个领域的教材和参考书，有人说这是在做新

的催化梦。令自己都感到惊奇的是，这样的梦已经基本实现，目前完成并出版了如下 5 本：《吸附与催化》[2001 年，催化剂表征（动态吸附表征）]；《催化反应动力学》（2007 年，催化反应动力学与机理）；《催化反应工程基础》（2011 年，催化反应工程）；《催化反应器工程》（2011 年，催化反应器）；《固体催化剂制备原理与技术》（2012 年，催化剂制备科学与技术）。可以说，对催化科学技术的几个重要基础领域已经形成各自相对独立的著作。

但催化是一门实用科学，催化技术的应用更为重要。本书是笔者准备在有生之年再完成 3 本催化技术实际应用书中的第一本（另外两本是《结构催化剂与污染物治理》和《煤炭能源催化转化技术》）。

自从 20 世纪 80 年代末和 90 年代初提出“绿色”概念后，绿色化学迅速大众化。笔者在为浙江民营企业解决精细化学品合成的催化技术问题时深感绿色催化的重要性，萌发出写一本“精细化学品中的绿色催化和技术”的书（“技术”这个词是闵恩泽院士建议加上的）。绝大多数有关有机合成反应中催化技术应用方面的专业书籍都是由有机合成化学家撰写的，而通常有机合成化学家对催化概念的理解与专门从事非均相催化的物理化学家有所不同。笔者虽然收集和累积了大量有关精细化学品和专用化学品催化合成方面的资料，但一时不知道如何能够有条理和逻辑性地组织这些浩繁的素材。这样一拖就拖了十来年，直至完成了催化基础类的第五本书，听取了多位朋友的意见和建议后，才安静下来，理顺本书的写作思路。

受到 R. L. Augustine 教授所著“Heterogeneous Catalysis for the Synthetic Chemist”（《合成化学家用非均相催化》）和钟邦克教授所编《精细化工过程催化作用》启发，即书中先单独介绍催化概念再讨论催化合成反应和过程的思路，逐渐形成了本书的思路：绿色低碳化是精细化学品和专用化学品生产发展的必然趋势，因此从论证精细化学品合成和生产必须绿色低碳化开始，切入催化在精细化学品生产绿色低碳化中的关键作用，然后介绍精细化学品和专用化学品合成中使用的催化技术，包括概念的理解、各种类别催化剂及其制备技术（金属、酸碱和氧化催化剂）和催化反应工程技术，接下来介绍各类催化剂催化的有机合成反应，包括金属催化剂催化的有机合成反应（主要是各种官能团的加氢和加氢裂解）、酸碱催化剂催化的有机合成反应（主要是各种键的生成和断裂）、氧化催化剂催化的有机合成反应（主要是合成各种含氧化合物的反应）、催化手性分子合成的反应以及生物催化剂催化的有机合成反应。

本书分为“绿色催化技术”和“催化合成反应与技术”上、下两册。

在上册中，第 1 章简要介绍了有关精细化学品的概念、合成和生产特点，其发展必须走绿色低碳化之路；第 2 章叙述了精细化学品生产需要绿色化学概念，详细介绍绿色化学十二原理，指出精细化学品生产绿色低碳化的主要内容、着力点是催化技术；第 3 章详细阐述了催化技术如何支持可持续发展化学和绿色化学目标的实现，以及在精细化学品清洁生产 and 环境友好生产中的关键作用；第 4 章在简要叙述催化概念和催化剂类别之后，系统介绍本体和负载金属催化剂及其制备技术、均相催化剂固定化技术；第 5 章详细介绍了酸碱和氧化催化剂及其制备技术，包括氧化物、分子筛、固体酸和碱；第 6 章重点介绍了应用于精细化学品合成的催化反应工程技术，包括多相催化反应过程的特点和反应过程技术。

在下册中，第 7 至第 9 章系统介绍了本体和负载金属催化的合成反应，主要包括所有不饱和碳碳键的加氢反应，含氧和/或氮化合物的加氢反应，即各种氧碳键、碳氮键、氮氧键的被氢气或氢转移加氢，以及各种键的加氢裂解；第 10 章介绍了酸碱催化

剂催化的有机合成反应，包括均相和多相酸催化反应、固体碱催化合成反应和“一锅煮”反应；第 11 和第 12 章分别介绍在各种氧化催化剂上使用分子氧和过氧化物的氧化合成反应；第 13 章介绍了催化手性分子合成反应，主要包括各种对映选择性催化加氢、环氧化、酰化、环加成，以及不对称加氢和 Aldol 反应等；第 14 章介绍了使用生物催化剂的有机合成反应和一些实例。

笔者在离开中国科学院山西煤炭化学研究所的第二年（即 1998 年）就承担了浙江新和成股份有限公司（前身为浙江新昌合成化工厂）有关催化技术研究发展的任务，十多年来积累了一些精细化学品催化合成经验，在本书中相关部分的一些内容是来自这些方面的研究成果和经验积累。在本书的撰写过程中，该公司领导特别是胡柏蕃董事长和胡柏烈总裁以及其他几位为新和成公司技术服务的浙江大学教授在各个方面都给予了大力支持和帮助，公司还给予了资助，使本书得以顺利出版，对此笔者以及其他作者表示衷心的感谢。同时也感谢在资料收集和写作过程中孩子们给予的理解、支持和帮助。

由于本人的水平所限和经验的欠缺，在书中肯定会存在一些不尽人意和不足之处，问题甚至错误可能也没有完全避免。敬请同行专家学者以及广大读者批评指正，不胜感谢。

陈诵英

2014 年 5 月于浙江大学西溪校区

目 录

CONTENTS

第 7 章 金属催化合成反应 I: 不饱和碳碳键加氢 / 001

7.1 概述	001
7.2 碳碳叁键加氢	001
7.2.1 炔烃加氢	001
7.2.2 使用的催化剂	005
7.2.3 反应条件	009
7.2.4 炔烃类型	009
7.3 烯烃 (C=C 双键) 加氢	011
7.3.1 单烯烃加氢	011
7.3.2 双键迁移 (异构)	015
7.3.3 双键顺反异构	017
7.3.4 烯醇醚、酯、烯胺和烯酰胺中 C=C 双键加氢	020
7.3.5 生物碱中 C=C 双键加氢	022
7.3.6 不饱和羰基化合物中 C=C 双键加氢	022
7.3.7 插烯酯和胺中 C=C 双键加氢	024
7.3.8 单烯烃混合物双键加氢	025
7.4 二烯烃加氢	027
7.4.1 非共轭双烯加氢	028
7.4.2 共轭双烯加氢	030
7.4.3 取代非环共轭双烯加氢	034
7.4.4 相连双键加氢	035
7.5 芳烃化合物加氢	036
7.5.1 碳环芳烃加氢	036
7.5.2 苯酚和苯醚中苯环加氢	039
7.5.3 苯胺加氢	040
7.5.4 苯甲酸及其酯中苯环加氢	042
7.5.5 环庚三烯酮和环庚三烯酚酮中苯环加氢	042
7.5.6 多环芳烃加氢	043
7.6 杂环芳烃加氢	044
7.6.1 吡啶环加氢	044
7.6.2 喹啉和异喹啉环双键加氢	046
7.6.3 吡咯环双键加氢	047

7.6.4	吡啶加氢	047
7.6.5	吡啶、咪唑和其他多环氮杂环双键加氢	047
7.6.6	咪唑环双键加氢	048
7.6.7	吡喃、哌啶、色酮和氧杂萘邻酮环中双键加氢	048
7.6.8	噻吩环双键加氢	049

第 8 章 金属催化合成反应 II: 含氧和含氮官能团加氢 / 050

8.1	概述	050
8.1.1	引言	050
8.1.2	立体化学	051
8.2	醛中羰基加氢	053
8.2.1	饱和脂肪醛	053
8.2.2	化学选择性: 不饱和醛	054
8.3	酮中羰基加氢	058
8.3.1	引言	058
8.3.2	化学选择性	059
8.3.3	立体选择性	060
8.3.4	葡萄糖中 C=O 键加氢	062
8.4	芳香醛和酮中羰基加氢	062
8.5	二羰基化合物中羰基加氢	066
8.6	不饱和羰基化合物中羰基加氢	068
8.6.1	α, β -不饱和醛	068
8.6.2	非共轭不饱和羰基化合物	071
8.7	羧酸中羰基加氢	072
8.8	酯和内酯中羰基加氢	073
8.9	胺和亚胺中羰基加氢	073
8.10	酸酐中羰基加氢	074
8.11	芳烃硝基加氢	075
8.11.1	芳烃硝基加氢中的化学选择性和羟胺累积	075
8.11.2	含氮多键加氢和还原氨化	080
8.11.3	其他硝基选择性加氢	080
8.11.4	碳氮多键加氢	085
8.12	脂肪烃硝基加氢	086
8.13	亚硝基、氧化偶氮基和重氮化合物加氢	088
8.14	腈加氢	089
8.14.1	单腈	090
8.14.2	伯胺的生成	090
8.14.3	氰醇和 α -氨基腈	091
8.14.4	仲胺和叔胺的生成	091
8.14.5	腈水解	092
8.14.6	二腈	092
8.15	亚胺加氢和还原氨化	093

8.16	肟加氢	095
8.17	吡嗪、腺和半卡巴腺加氢	096

第9章 金属催化合成反应Ⅲ: 加氢裂解 / 098

9.1	C—O 键加氢裂解	098
9.1.1	引言	098
9.1.2	C—O 键加氢裂解的立体化学	099
9.1.3	C—O 键加氢裂解机理	099
9.2	苯甲基氧键加氢裂解	103
9.2.1	引言	103
9.2.2	苯甲醇加氢裂解	104
9.2.3	苯甲醚加氢裂解	105
9.2.4	催化脱苯甲醚: 化学选择性和新保护基	106
9.3	苯甲基化合物转移加氢裂解	114
9.3.1	引言	114
9.3.2	催化转移加氢裂解脱保护基	115
9.4	含活性氧化合物加氢裂解	117
9.4.1	含 C—O 键环化化合物的开环	117
9.4.2	环氧乙烷	117
9.4.3	其他氧杂环烷	118
9.5	氧杂环烷烃脱氧	118
9.5.1	烯丙醇脱氧	119
9.5.2	环氧乙烷脱氧	119
9.5.3	缩醛和缩酮脱氧	121
9.5.4	羰基脱氧	121
9.5.5	芳羟基脱氧	121
9.6	C—C 键加氢裂解	122
9.6.1	环丙烷 C—C 键加氢裂解	122
9.6.2	烷烃 C—C 键加氢裂解	126
9.6.3	C—Si 键加氢裂解	127
9.7	C—N 键断裂	128
9.7.1	苄基氮键加氢裂解	128
9.7.2	N-苄基加氢裂解	128
9.7.3	N-苄氧基加氢裂解	133
9.8	其他活性 C—N 键加氢裂解	134
9.8.1	环化合物 C—N 键开环	135
9.8.2	苯甲胺加氢裂解	136
9.9	C—S 和 C—Se 键加氢裂解	138
9.9.1	C—S 键加氢裂解	138
9.9.2	R—CO—SR 加氢裂解	139
9.9.3	S—C—S 加氢裂解	140
9.9.4	C—Se 键加氢裂解	141

9.10 C—X(卤)键加氢裂解	141
9.10.1 C—X键加氢裂解	141
9.10.2 C=C—X中C—X键加氢裂解	142
9.10.3 卤代芳烃加氢脱卤	142
9.10.4 R—COCl加氢脱卤	144
9.10.5 脂肪卤化物加氢脱卤	145
9.10.6 其他卤化物脱卤	146
9.11 N—O键加氢裂解	147
9.11.1 硝基化合物	147
9.11.2 吡咯烷衍生物	147
9.11.3 肟	147
9.11.4 胺氧化物	148
9.11.5 硝酮(=N→O)	148
9.11.6 异噁唑衍生物	148
9.11.7 异噁唑啉	148
9.11.8 亚硝基乙缩醛	149
9.12 N—N键加氢裂解	149
9.12.1 =N—N=键加氢裂解	149
9.12.2 环—N—N—CH ₂ —加氢裂解	150
9.12.3 R—N—N=N的断裂	150
9.13 Si—O键和其他键加氢裂解	151
9.13.1 Si—O键加氢裂解	151
9.13.2 S—S键加氢裂解	151
9.13.3 O—O键加氢裂解	151

第 10 章 酸碱催化合成反应 / 153

10.1 概述	153
10.1.1 酸催化反应应用	153
10.1.2 酸催化反应原理	156
10.2 均相酸催化反应	159
10.2.1 引言	159
10.2.2 烯烃水合	160
10.2.3 酯化和相关反应	161
10.2.4 缩合	162
10.2.5 混杂反应	164
10.3 双液相体系酸催化反应	164
10.3.1 引言	164
10.3.2 四氢呋喃聚合	164
10.3.3 酯化	165
10.3.4 其他反应	165
10.4 固体酸催化液相合成反应	166
10.4.1 引言	166

10.4.2	Friedel-Craft 烷基化	166
10.4.3	Friedel-Craft 酰化	168
10.4.4	Aldol 反应和有关反应	169
10.4.5	Diels-Alder 反应	169
10.4.6	频那醇重排	170
10.4.7	Fries 重排	170
10.4.8	Beckmann 重排	171
10.4.9	Rupe 反应	171
10.4.10	Fisher 吡啶合成	172
10.4.11	芳烃硝化	172
10.4.12	芳烃卤化	173
10.4.13	碳氧键生成	173
10.4.14	环氧化物开环	174
10.4.15	水解反应	175
10.4.16	碳氮键生成	175
10.5	非均相杂多酸催化合成反应	175
10.5.1	引言	175
10.5.2	烷烃烷基化	176
10.5.3	Friedel-Craft 相关反应	177
10.5.4	酯化、水解和相关反应	180
10.5.5	混杂反应	182
10.6	非均相气固体系酸催化合成反应	182
10.6.1	烯烃水合	183
10.6.2	醇脱水	183
10.6.3	酯化	183
10.6.4	Friedel-Craft 反应	184
10.6.5	烯烃低聚	184
10.6.6	烷烃异构	185
10.6.7	甲醇转化为烃类	186
10.6.8	MTBE 合成	186
10.6.9	苯的硝化	187
10.7	沸石催化剂酸催化合成反应	187
10.7.1	引言	187
10.7.2	沸石催化合成精细化学品的某些领域	189
10.7.3	芳烃酰化	189
10.7.4	芳烃苯甲酰化	194
10.7.5	芳烃化合物硝化	195
10.7.6	烯烃低聚	196
10.7.7	糖类化合物转化	197
10.8	固体碱催化合成反应	199
10.8.1	缩合	200
10.8.2	烷基化	200
10.8.3	双键异构	201

10.8.4	脱水	202
10.8.5	加氢	203
10.8.6	胺化	204
10.8.7	Meerwein-Ponndorf-Verley (MPV) 反应	205
10.8.8	共轭双烯的脱氢环二聚	206
10.8.9	烷基化	206
10.8.10	Aldol 加成和缩合	207
10.8.11	Tishchenko 反应	207
10.8.12	Michael 加成	208
10.8.13	Wittig-Horner 反应和 Knoevenagel 缩合	209
10.8.14	甲醇合成 α,β -不饱和化合物	209
10.8.15	环转化	210
10.8.16	有机硅烷的反应	211
10.8.17	聚合物负载有机强碱催化的合成反应	211
10.8.18	嫁接强有机碱催化的合成反应	212
10.9	双功能催化剂上的“一锅煮”反应	213
10.9.1	引言	213
10.9.2	加氢和酸碱步骤的“一锅煮”转化	217
10.9.3	氧化和酸碱步骤的“一锅煮”转化	219

第 11 章 催化氧化合成反应 I: 分子氧氧化剂 / 221

11.1	概述	221
11.1.1	氧源	222
11.1.2	氧化反应选择性和原子利用率概念	223
11.1.3	氧化工艺/氧化催化剂选择	224
11.1.4	氧化剂选择	226
11.1.5	氧化过程分类	228
11.2	气相催化氧化合成	229
11.2.1	气相氧化和氨氧化	229
11.2.2	杂多酸气相催化氧化	230
11.2.3	非均相 Wacker 反应	231
11.3	金属催化醇液相氧化	231
11.3.1	金属催化剂上的氧化	231
11.3.2	糖类化合物的氧化	232
11.3.3	胆甾烷醇的氧化	234
11.3.4	邻二醇的氧化	235
11.3.5	均相催化醇液相氧化	236
11.4	金属催化其他氧化反应	236
11.4.1	氧化偶联反应	236
11.4.2	烃类的氧化或环氧化	237
11.4.3	氧化脱烷基	237
11.4.4	氧化羰基化	237

11.4.5	醛辅助分子氧转移合成反应	238
11.5	杂多酸液相氧化	240
11.5.1	引言	240
11.5.2	一般原理	240
11.5.3	均相氧化	241
11.5.4	HPA+Pd(II) 两组分体系	245
11.5.5	多组分体系	246
11.5.6	液液双相氧化	247
11.5.7	非均相催化液相氧化脱氢	247
11.6	NHPI 辅助分子氧氧化反应	248
11.6.1	引言	248
11.6.2	NHPI 催化烷烃产生碳自由基	249
11.6.3	NHPI 在需氧氧化中的催化作用	250
11.6.4	NHPI 催化苯甲基化合物需氧氧化	251
11.6.5	NHPI 催化金刚烷分子氧氧化	252
11.6.6	NHPI 催化分子氧氧化环己烷直接到己二酸	255
11.6.7	NHPI 催化分子氧氧化低碳烃	256
11.6.8	NHPI 催化分子氧氧化烷基苯	257
11.6.9	NHPI 催化分子氧氧化甲基吡啶	258
11.6.10	NHPI 催化分子氧氧化乙炔制乙炔酮	259
11.6.11	NHPI 催化分子氧氧化醇	261
11.6.12	醇需氧氧化生产过氧化氢	264
11.6.13	分子氧氧化端烯烃的环氧化	265
11.6.14	用 CO 和 O ₂ 使烷烃羧酸化	268
11.6.15	NHPI 辅助钒催化用 SO ₂ -O ₂ 使烷烃磺化	269
11.6.16	烯烃用烷烃和分子氧氧化烷基化	271
11.6.17	α -羟基- γ -内酯的合成	272
11.6.18	1,3-二氧戊环和分子氧烯烃的羟基酰化	272
11.7	使用氮氧化物作氧化剂	273
11.7.1	催化硝化	273
11.7.2	NO 与有机化合物反应	275

第 12 章 催化氧化合成反应 II: H₂O₂ 和有机过氧化物氧化剂 / 277

12.1	概述	277
12.1.1	催化材料	278
12.1.2	吸附或负载的氧化试剂	279
12.1.3	固定化金属配体体系	280
12.2	烯烃环氧化	281
12.2.1	引言	281
12.2.2	形状选择性	282
12.2.3	对映选择性	282
12.2.4	钛催化剂	283

12.2.5	钨催化环氧化·····	286
12.2.6	钨催化剂·····	291
12.2.7	聚苯咪唑或其他载体负载钨·····	292
12.2.8	非均相钨催化剂·····	292
12.2.9	用钨试剂的碱催化环氧化·····	293
12.3	不饱和醇和酮的环氧化·····	293
12.3.1	钛催化剂·····	293
12.3.2	钒催化剂·····	294
12.3.3	碱催化剂·····	295
12.3.4	钨催化剂·····	296
12.3.5	杂多酸盐催化剂·····	297
12.3.6	过渡金属催化剂·····	298
12.3.7	水滑石·····	298
12.3.8	非均相催化环氧化的两步反应·····	299
12.4	钛全硅沸石催化氧化反应·····	300
12.4.1	钛全硅沸石·····	300
12.4.2	TS-1催化的反应·····	300
12.4.3	反应机理·····	303
12.4.4	醇的氧化·····	305
12.4.5	胺的氧化·····	306
12.5	金属负载层柱黏土催化氧化反应·····	307
12.5.1	引言·····	307
12.5.2	苄基氧化到羰基·····	308
12.5.3	烯丙基氧化到不饱和酮·····	309
12.5.4	硫化物的氧化·····	309
12.5.5	醇的氧化·····	310
12.5.6	氧化脱保护反应·····	310
12.5.7	ZnCrCO ₃ -HTLC 催化剂·····	311
12.6	金属离子和金属催化氧化合成反应·····	311
12.6.1	Wacker 氧化·····	311
12.6.2	烯炔氧化分解到醛·····	312
12.6.3	醇的氧化·····	312
12.6.4	酚类氧化·····	313
12.6.5	胺的氧化·····	315
12.7	碱性固体催化有机化合物氧化·····	315
12.7.1	引言·····	315
12.7.2	作为氧化剂载体·····	315
12.7.3	脱除质子以活化氧化剂·····	316
12.7.4	作为活性催化剂·····	319
12.7.5	作为氧化催化剂载体·····	321

第 13 章 手性精细化学品的催化合成 / 325

13.1 概述	325
13.1.1 基本概念	326
13.1.2 手性表面	328
13.1.3 在表面创生手性活性位	329
13.1.4 催化表面上吸附或连接手性分子	330
13.1.5 表面上的对映选择性	331
13.2 对映选择性催化	333
13.2.1 对映选择性催化的科学发展	333
13.2.2 对映选择性催化实际应用问题	334
13.2.3 对映选择性催化的工业玩家	335
13.3 均相手性配体和催化剂	336
13.3.1 引言	336
13.3.2 设计均相加氢催化剂	336
13.3.3 催化试验结果	339
13.3.4 手性单齿配体	339
13.3.5 双齿磷配体家族	340
13.3.6 二茂铁基双磷配体	342
13.3.7 磷酸盐型配体	345
13.3.8 P-手性配体	347
13.3.9 P-O 和 P-N 的双齿磷配体	348
13.3.10 双齿噁嗪-磷配体	350
13.3.11 混合手性配体	351
13.4 非均相配体和催化剂	352
13.4.1 引言	352
13.4.2 分离方法的评估	352
13.4.3 成功的固定化方法学	353
13.4.4 新分离方法	353
13.4.5 非均相催化剂的“工具箱”	354
13.4.6 双金属催化剂	355
13.4.7 胶态催化剂	355
13.4.8 改性催化剂	356
13.5 烯烃对映选择性加氢	357
13.5.1 脱氢氨基酸衍生物和衣康酸衍生物加氢	357
13.5.2 烯醇乙酸酯和烯酰胺	358
13.5.3 混合烯烃	359
13.6 酮对映选择性加氢	359
13.6.1 C=C 和 C=O 化合物化学选择性还原	359
13.6.2 酮对映选择性加氢	360
13.7 C=N 键的非对映和对映选择性加氢	362
13.7.1 C=N 键的非对映选择性加氢	362

13.7.2 C=N 键的对映选择性加氢	363
13.8 芳烃环立体选择性加氢	364
13.9 含氧和氮化合物手性加氢	366
13.9.1 羧酸的手性	366
13.9.2 腈化学选择性加氢	367
13.10 氢转移不对称加氢	367
13.10.1 Ru、Rh 和 Ir 络合物上的对映转移加氢	367
13.10.2 不对称催化反应结果	368
13.11 不对称环氧化和开环反应	369
13.11.1 烯烃不对称环氧化反应	369
13.11.2 环氧化物不对称开环反应	374
13.11.3 不对称二羟化反应	375
13.11.4 不对称环丙烷化反应	376
13.12 氢甲酰化反应	379
13.13 不对称 Aldol 和类 Aldol 反应	382
13.13.1 经典 Aldol 反应	382
13.13.2 亚胺不对称 Aldol 反应	384
13.13.3 Mukaiyama Aldol 反应	385
13.13.4 Michael 加成反应	385
13.14 不对称 1,2-加成反应	386
13.14.1 烷基锌和苯基锌物种加成到羰基化合物	386
13.14.2 Strecker 反应	388
13.14.3 Mannich 反应	389
13.14.4 羰基进入反应	389
13.14.5 烯丙基取代反应	390
13.15 环加成反应	391
13.15.1 Diels-Alder 反应和其他环加成反应	391
13.15.2 1,3-二极性环加成反应	395
13.15.3 烯烃复分解反应	396
13.16 工业化对映选择性催化过程	396
13.16.1 对某些过程的评论	411
13.16.2 (S)-甲氧萘丙酸的催化合成	411
13.16.3 薄荷醇的不对称催化合成	411
13.16.4 大规模生产的配体和手性助剂	412

第 14 章 生物催化合成反应 / 413

14.1 概述	413
14.2 酶催化剂及其应用	415
14.2.1 酶催化剂	415
14.2.2 酶的应用	416
14.2.3 酶的其他应用	419
14.2.4 脂肪酶-酯酶的催化反应	420

14.2.5	酶催化还原反应	420
14.2.6	对映选择性氧化	420
14.2.7	C—C 键形成反应	421
14.3	微生物和细胞催化剂以及应用	421
14.3.1	引言	421
14.3.2	生物合成	422
14.4	生物催化剂的化学选择性和区域选择性	424
14.4.1	引言	424
14.4.2	青霉素 G 酰基转移酶	424
14.4.3	羧基肽酶 Y、嗜热蛋白酶、碱性蛋白酶和肽酰胺酶	429
14.4.4	肽 C 端脱保护	430
14.4.5	糖类化合物的酶催化脱保护	431
14.4.6	乙酰基酯酶	433
14.5	脂肪酶催化有机合成反应	434
14.5.1	引言	434
14.5.2	水解	436
14.5.3	酯化和酯交换	436
14.5.4	预手性和内消旋二醇酰基授体	439
14.5.5	糖酰基授体	439
14.5.6	H ₂ O ₂ 和 ROOH 酰基受体	442
14.5.7	胺酰基受体	442
14.5.8	氨作为酰基受体	444
14.5.9	胍酰基受体	445
14.5.10	氨基酸酰基受体：肽合成	446
14.5.11	非天然酰基授体	446
14.6	卤过氧化物酶催化卤化和催化氧化反应	449
14.6.1	引言	449
14.6.2	卤化反应	449
14.6.3	氧化反应	451
14.7	生物催化合成芳烃化合物	455
14.7.1	引言	455
14.7.2	邻苯二酚的生物催化合成	455
14.7.3	生物催化合成己二酸	457
14.7.4	生物催化合成芳烃手性化合物	458
14.8	聚羟基链烷酸酯的生物催化合成	459
14.8.1	引言	459
14.8.2	PEG 对 PHA 生产的影响 (用产碱杆菌富营养化的突变菌株)	460
14.8.3	PEG 对产碱杆菌侧枝生产 PHB 的影响	462