

高等学校教学用书



有机化学中的 催化作用

YOUJI HUAXUE ZHONG DI CUIHUA ZUOYONG

上册

B. H. 多尔郭夫著
李忠福、裘桂元等译

人民教育出版社

高等学校教学用书



有机化学中的催化作用

YOUJI HUAXUE ZHONG DI CUIHUA ZUOYONG

上册

Б. Н. 多尔郭夫著
李忠福、裴桂元等译

人民教育出版社

本书系根据苏联国立化学科技书籍出版社出版的、鲍里斯·尼古拉耶维奇·多尔郭夫 (Борис Николаевич Долгов) 教授著“有机化学中的催化作用”(Катализ В Органической химии) 一书 1959 年修订版(第二版)重新翻译的。

全书详细地叙述了催化过程的原理和基础,催化作用的因素以及催化理论的现状;反映了有机催化作用领域中的最新成就及其在工业中的应用。

本书可作综合大学化学专业和化工院校的教学参考书,也可供有关方面的研究生、科学工作者和工程技术人员参考。

全书分上下两册出版。

参加本书上册翻译工作的有成都工学院有机化工系刘栋昌、李忠福、黄士英、裘桂元、熊学谦;由李忠福校。

有机化学中的催化作用

上 册

B. H. 多尔郭夫著

李忠福 裘桂元等译

北京市书刊出版业营业许可出字第 2 号

人民教育出版社出版(北京景山东街)

上海市印刷五厂印装

新华书店上海发行所发行

各地新华书店经售

统一书号 K15020·21 开本 850×1168 1/32 印张 15 1/16

字数 346,000 印数 13,961—15,900 定价 (6) ¥1.40

1955 年 11 月第 1 版

1963 年 9 月第 2 版

第二版序言

关于催化作用的科学,比起她的“老大姐”——物理和化学来,是很年轻的;但是她的成就却是如此巨大,以致有机合成工业把很多过程都改变成催化过程——结构上更简单和经济上更合理的过程。像聚合物的合成,液体发动机燃料的制备和加工,天然气的利用方法,以碳的氧化物、稀烃和乙炔为基础的合成,烷基化,异构化等问题,只有借助于催化作用才有可能得到解决。在各种催化剂的存在下,发现并且研究了很多反应,这些反应用经典的有机化学方法是不能了解的,并且在当时看起来甚至是不可思议的。可以毫不夸张地说,有机化学和有机工业的将来,在很大的程度上决定于催化作用的发展。

我国当前的巨大任务是加速化学工业的发展,特别是合成材料(纤维、塑料、橡胶)的生产。这些问题的解决在很大的程度上决定于催化方法的发展、运用和推广。

本书是根据著者二十多年来在荣获列宁勋章的国立列宁格勒日丹诺夫大学化学系讲授的课程而写成的。

在本书第一版发行后的这一段时期里,还没有出现过有关催化作用的教科书或参考书。因此著者认为,经过修改并相当大地补充了内容的第二版的发行是适时的和有益的。

第二版中所有章节都经过重新审定,其中很多还作了根本性的修改,这是因为在过去的一段时期里,我们在催化作用范围内的成就和理论知识已经大大地扩充了。第二章“催化作用的理论和机理”是重新编写的;新增加的几章有:“催化烷基化和芳基化”、“烃的催化异构化”、“氢的催化重排”。引用的参考文献也增加了很多,并且为了利用方便起见把参考文献刊载于每章之后。还作了人名索引。不可能在这里一

一列举第二版中其他的改变, 作者謹将此书交与讀者判断, 并預先向那些以客观的批評态度对本书缺点提出意見的讀者致謝。

最后, 著者愉快地向国立列宁格勒大学有机化学教研室的同事們表示深切的謝意, 特別是實驗室主任副教授 B. A. 柯馬洛夫和高级科学工作人員 B. A. 巴拉托夫对本书个别章节所提出的意見和审閱。

教授 B. 多尔郭夫

目 录

第二版序言	ix
緒論	1
第一章 催化反应的原理和因素	11
概論	11
A. 催化作用的原理	
1. 催化剂对反应物的亲合力	13
2. 催化剂的选择性	17
3. 活化能的降低	20
4. 平衡到达的加速	26
5. 正反应和逆反应的加速	27
6. 反应速度和催化剂量的关系	29
7. 催化剂分散度的影响	30
B. 催化作用的因素	
1. 温度的影响	34
2. 压力的影响	36
3. 体积速度和接触时间	38
4. 溶剂对催化反应速度的影响	39
3. 催化剂	
1. 干法制催化剂	42
2. 湿法制催化剂	43
3. 催化剂的还原	44
4. 催化剂的作用	46
5. 催化剂的再生	49
6. 合金催化剂	49
7. 胶态催化剂	50
8. 悬浮催化剂与雾化催化剂	51
9. 催化剂的活性	53
10. 活化剂(助催化剂)	55
11. 接触毒素(反催化剂)	61
12. 去毒作用	69

13. 毒素的活化作用。变性学说	70
14. 活化剂与反活化剂性质的比较	76
15. 载体	78
参考文献	79
第二章 催化作用的理论和机理	82
1. 中间化合物理论	82
2. 早期的催化吸附理论	86
3. 吸附作用	89
4. 表面上分子的定向	93
5. 化学吸附作用	99
6. 朗格缪尔等温吸附方程式	100
7. 表面不均匀性原理	104
8. 活化中心及其本性	106
9. 洛金斯基的过饱和理论与活化固体的形成(催化剂的形成)理论	111
10. 活化吸附作用	113
11. 变形催化作用	119
12. 活化络合物理论	125
13. 催化作用中的几何因素	135
14. 巴兰金的多位理论	136
15. 活化中心的结晶化学性质	142
16. 卡巴耶夫催化活性集团理论的基础	143
17. 晶格点阵的缺陷与变形	150
18. 在不均匀表面上的催化过程理论	154
19. 催化作用的电子理论	159
20. 催化作用的连锁机理	162
21. 多相催化作用的机理与问题	166
22. 选择催化剂的理论基础与催化反应的类型	170
参考文献	172
第三章 催化氧化	176
总分类	176
A. 氧化	
1. 完全氧化反应	
1. 概论	176
2. CO 催化氧化成 CO ₂ 的作用	177
3. 表面燃烧	178
4. 碳氢化合物完全燃烧过程的理论	181

5. 碳氢化合物的结构与燃烧速度	189
6. 煤的燃烧	194
7. 被微生物氧化的作用	196

II. 不完全氧化反应

1. 饱和烃的氧化	196
2. 不饱和烃的氧化	201
3. 醇的氧化	206
4. 醛氧化成酸的作用	209
5. 胺氧化成醛的作用	210
6. 芳香族化合物的氧化(不破坏)	211
7. 氧化水合作用	219

3. 破坏氧化

1. 饱和烃的氧化	222
2. 酸的氧化	227
3. 芳香族化合物的氧化	229
4. 脂环化合物及杂环化合物的氧化	232
5. 天然烃的氧化	234

B. 自动氧化

1. 概論	239
2. 汽油中树脂的生成	243
3. 醛和醚的自动氧化	244
4. 油脂的发酸	244
5. 油和脂肪的干燥作用	246
6. 油类干燥的机理	248
7. 芳香胺与染料的自动氧化	253
8. 煤的自动氧化	255
参考文献	256

第四章 催化脱氢	260
----------	-----

总分类	260
-----	-----

A. 碳氢化合物的脱氢

1. 环烷烃的脱氢	261
2. 环状化合物脱氢的机理	268
3. 芳香族化合物的脱氢缩合作用	270
4. 在 $AlCl_3$ 存在时芳香族化合物的脱氢缩合作用(肖耳反应)	272
5. 烷基芳烃的脱氢	276
6. 开链碳氢化合物的脱氢	278

7. 脱氢环化.....	282
B. 含氧化合物的脱氢	
1. 醇的脱氢.....	296
2. 从醇制二烯烃.....	301
3. 伯醇的成酯缩合.....	303
4. 从伯醇制酮的作用(伯醇的成酮作用).....	305
5. 生成“二倍醇”的反应.....	310
6. 含氧脂肪族化合物的芳构化.....	312
B. 含氮化合物的脱氢	
T. 某些硅有机化合物的脱氢缩合	
参考文献.....	319
第五章 催化裂化.....	323
1. 概 论.....	323
2. 裂化的催化剂.....	327
3. 裂化的主要类型.....	329
4. 热裂化的机理.....	334
5. 催化裂化的机理和理论.....	337
6. 碳氢化合物的催化裂化.....	345
7. 用氯化铝作催化剂的裂化.....	349
8. 石油的催化起源学说.....	354
参考文献.....	356
第六章 催化氢化与催化还原.....	358
总分类.....	358
A. 催化氢化	
1. 催化剂.....	359
2. 氢化的方法.....	364
3. 用氢化法进行的有机分析.....	370
4. 脂肪族化合物的氢化.....	371
5. 碳环化合物的氢化.....	384
6. 芳香族含氧化合物的氢化.....	395
7. 芳香族含氮化合物的氢化.....	401
8. 脂环化合物及萜烯的氢化.....	403
9. 杂环化合物的氢化.....	407
10. 选择性氢化与竞争性氢化.....	415

B. 催化还原

1. 不放出水的还原作用.....424
2. 放出水、氮、氢、氯化氢的还原作用.....427

B. 破坏氢化

1. 概論.....440
2. 飽和烴的脫甲基作用.....441
3. 各种有机化合物的破坏氢化.....442
4. 环烷烴的破坏氢化.....445
5. 制备液体燃料的破坏氢化.....450
6. 破坏氢化过程的理論.....452

Г. 氢化的理論

1. 中間化合物理論.....454
2. 吸附理論.....457
3. 氢化作用的动力学.....463
- 参考文献.....467

緒 論

催化作用一詞大約是由十六世紀的化學家 A. 里巴維烏斯在他的教科書“煉丹術”中最先引用的。它是從希臘字 *καταλυσις* 衍生出來的，意義是分解或破壞。十九世紀初葉，H. 柏折留斯規定這一術語用於有外來化合物存在時才進行的反應，而這些外來化合物本身好像並不參加反應。根據現代的概念，由於對化學反應的速度和方向有重大影響的專門物質——催化劑的參加，因而易於進行的反應，叫做催化反應。

在生物來源的催化劑（各種生物催化劑）——酶或酵素的作用下而進行的很多反應也屬於催化反應。這些生物催化反應就是在動物和植物器官中進行的，而為生物化學和生理化學研究對象的各種生命過程的基礎。

某些生物催化過程早在遠古時代就已經知道了，並且有了實際的用途。例如烤麵包時發面的調配，製備葡萄酒和其他醇類飲料時葡萄汁和其他液汁的發酵，制醋時酒的酸化，作干酪時乳類產物的發酵，含染色物質的植物和軟體動物的浸取液的發酵等等。這時，逐漸制訂了生產方法和配方，這些方法和配方達到了按當時來講是驚人的完善程度；它們一代又一代的傳下來，即使到了現代，在很多情況下也還沒有失去它們的意義。但是，這些成就只是以經驗性的觀察為基礎的，而被利用的生物催化反應的實質，經過了若干世紀仍舊是未知的；查明這一實質還是不久以前的事。

在十七和十八世紀，當創立最早的化學的科學基礎的時候，不僅發現在生物催化劑的參與下進行的某些催化反應，而且也發現在其他催化劑的參與下進行的催化反應。早在 1666 年 A. 列費布和 H. 列密里就

在更古老的方法的基础上，拟定了合成硫酸的鉛室法。在有机化学领域中，最古老的催化反应大概是在硫酸的作用下，从乙醇制备乙醚的反应。一般认为，这个反应在八世紀时第一次为賈彼尔·依本·哈依（在欧洲他被不正确地叫做吉別尔）所記載；在失傳了几世紀之后，到 1540 年这个反应又重新为瓦列里·柯尔杜斯所发现，并且在 1730 年以前在 C. 伏洛別留斯的工作中达到技术定型。1793 年 M. 克列曼和 X. 吉若尔姆首先研究鉛室法合成硫酸的机理，1828 年 A. 吉涅耳在 M. 法拉第的實驗室里研究生成乙醚的机理，这两个过程就是最早的单相催化反应。

从十七世紀末年開始，出現了有机催化作用領域內的工作。應該指出 K. 謝列的工作，他曾經在 1789 年发现当少量无机酸存在时羧酸被醇酯化的作用。

1778 年 W. 卜里斯特里发现脫水作用的第一个多相催化反应。把乙醇蒸气通过加热的瓷质烟熏管时，他确定了“可燃空气”和水的生成，即是他首先发现乙醇分解成乙烯和水的反应：



此后不久，在 1795 年，四个荷兰化学家（杰曼、范·特洛斯特維克、波恩得特、劳林布尔格）核对了这个著名的事实。他們证实：乙醇蒸气通过加热的瓷管时确实分解成水和“油类气体”（乙烯），并且证实分解作用是在瓷质管壁的影响下进行的。由于已經知道粘土是由几个組份組成的物质，所以研究工作者决心查明这些組分中到底是那些引起醇的分解。根据很多專門設計的实验的結果，确定醇蒸气是在装有 Al_2O_3 或 SiO_2 的管子中分解的，而 CaO 或 CaCO_3 則沒有分解效应。荷兰化学家們沒有能够作出最后的結論，但是这些实验說明：当时化学家們对于在催化剂的作用下所进行的过程，已經理解到多么正确的程度。

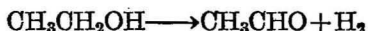
A. 巴尔曼契耶的卓越工作就属于催化作用的历史的这一早期阶段，他在 1781 年拟定了小麦淀粉和馬鈴薯淀粉与稀 H_2SO_4 共沸时的

催化糖化法。此后(1811—1814年),在彼得堡Г. С. 基尔赫郭夫繼續完成了这些工作;后来他的研究工作就成了現代淀粉-糖浆生产的基础。

在欧洲,Г. С. 基尔赫郭夫的工作在大陆封鎖时期(拿破侖和英国之战)引起了极大的兴趣,因为从海外殖民地来的蔗糖已經不容易得到。

Т. Е. 罗維茨在彼得堡的工作(1786年)大体上也属于这一时期,他首先指出:多孔物体,例如炭,能够吸附溶液中的杂质而使溶液脫臭或脫色。这些工作,随同 К. 謝列(1773年)和 Ф. 馮坦(1774年)对于蒸气和气体被炭吸收的观察都实现了;并且实质上成为很久以后 М. С. 茨維特所研究的色层吸附的根据。

1796年 М. 范-馬魯姆詳細地研究各种金属对于乙醇脫氢的影响。他成功地确定乙醇蒸气通过內套瓷管的赤热铁管时(瓷管內填滿各种金属——Ag、Cu、Ce、Fe、Ni、Pb、Sn、Mn),放出并非純氢的“可燃气”。这个可燃气被称为“碳化氢”(hydrogène carbonisé),因为这时无论是铜和其他金属都变成黑色松軟的物体。后来确定,这个“碳化氢”就是氢和乙醛的混合物,它是按下面的反应生成的:



这样就发现第一个多相催化脫氢反应,这个反应后来得到很大的实际应用。

催化反应的不可解釋性引起很大的兴趣,在十九世紀前半期,几乎当时所有的科学家对于催化作用都非常注意。由于为数极多的工作,得到了大量的新材料,这些資料都需要解釋和概括。属于这一时期的,有 Г. 戴維关于无焰燃燒的卓越工作,这个工作使他发明了后来众所周知的矿工的安全灯;有 Л. 切納尔关于氨在各种金属上分解的工作;有 М. 法拉第的研究工作,他把这些工作概括在“論金属及其他固态物体使气体互相結合的能力”一文中;还有法拉第所創立的最早的催化作用

吸附學說之一。屬於這一時期的還有：И. 柏折留斯、Ю. 里比胥、И. 捷別列涅爾、А. 別爾托列、Е. 米切爾里胥、А. 捷·納·里夫以及其他人的工作，關於他們的工作下面將要談到。

他們首先研究催化加氫、還原、水解、氧化等很多反應。例如 1844 年 М. 法拉第實現了乙烯在鉑上變成乙烷的第一個氫化反應；1863 年 Г. 捷布斯在完全相同的條件下從氫氰酸制得甲胺；К. 庫耳曼實現了氮在鉑上氧化成硝酸的反應；И. 捷別列涅爾發現海綿鉑能夠實現很多催化反應的能力，並且製出“氫的打火石（Водородное Огниво）”等等。

不知道為什麼通常總認為把催化過程（接觸法合成硫酸、氨的合成等等）應用於工業中的最初幾次試驗失敗以後，在十九世紀後半期對於催化作用的興趣就減低了；一直到廿世紀初，由於 И. 沙巴契耶發現鎳及其他金屬卓越的催化性質，這種興趣才恢復過來。這是完全不正確的，因為正是在十九世紀後半期，催化作用才為大量的理論工作和實驗工作所豐富，而這些工作就是現代催化作用知識的基礎。

1867 年 Г. 季康研究出世界著名的氯的製法——在銅化合物上用空氣氧化 HCl 來製備氯。1867 年 А. 哥甫曼在鉑上用空氣氧化甲醇首先制得甲醛。1871 年 М. Г. 庫切洛夫發現十分卓越的乙炔水合反應（在汞鹽存在時乙炔與烯硫酸作用），這個反應是乙炔及其同系物以及衍生物的很多催化轉變的基礎。1875 年 К. 芬克列爾終於解決了在鉑催化劑存在時，用空氣使 SO_2 轉變成 SO_3 的催化氧化的問題，擬定出接觸法合成硫酸的工業方法。這個問題從 1831 年 И. 捷別列涅爾的工作和 И. 斐利浦斯的專利開始，就有了好幾年很有趣的歷史；斐利浦斯也曾經建議用鉑催化劑，但是由於不能除去 SO_2 中的接觸毒素而遭到失敗。1877 年，М. М. 查依采夫發表關於各種有機化合物在鉑或鈀上進行多相還原（被氫）的研究工作，這個工作實質上預告了在很久以後才擬定的氫化方法。同年（1877），Н. А. 敏蘇特金開始他的經典研究工作——在研究各種羧酸被醇酯化的速度的範疇中，關於有機化合物化學動力

学的研究。1878年, A. M. 布特列洛夫发现在硫酸的作用下, 烯烴的聚合作用。这是現代具有极大意义的烷基化反应和合成高分子化合物的开端。I. T. 古斯塔夫逊进行一系列关于卤化鋁对有机化合物的催化作用的研究工作, 在这方面比 III. 弗里捷耳和 И. 克拉夫茲的研究工作略胜一筹。

快到廿世紀的时候, II. 沙巴契耶发现鎳的卓越性质, 这就刺激了各种各样有机化合物的加氢、还原和氧化等很多研究工作的开展, 并且促进催化作用在工业中的运用。II. 沙巴契耶和他的同事的工作成为研究各种氢化方法(C. A. 佛金、P. 維耳希泰吉尔、K. 帕耳、A. 斯凱塔、A. 布洛謝等)的刺激剂。1901年 B. H. 依拔契耶夫設計了在高压下进行催化反应的既简单又方便的仪器(“依拔契耶夫彈”), 这就是現代高压操作一切設備(合成氨、合成甲醇、氢化等)的基础。

由于在十九世紀积累起来的大量事实、由于新过程的发现和催化剂的制成, 以及在廿世紀所进行的理論概括, 催化作用在有机工业中得到大量的应用。

虽然即使到了現在, 催化作用的实际成就仍旧远远地超过我們的理論知識和概念。但是催化作用的成就是和催化过程理論的发展密切相联的, 在十九世紀初就有了关于催化現象本质的最初概念。早在1833年 E. 米切尔里胥试图这样來說明在硫酸存在时从醇制成醚的反应过程: 在硫酸的影响下, “醇分解成醚, 正如在酶作用下糖的发酵分解, 或者在金屬作用下过氧化氢的分解一样”。他把一切类似的催化現象統称为“接触反应”; 进行接触反应时只有在接触剂(催化剂)的作用下物质才发生化学变化, 而接触剂(按照 E. 米切尔里胥的材料)則保持不变。差不多与此同时, 論证了中間化合物理論, 即是催化剂活跃地参加了被它催化的过程, 与反应物生成不稳定的中間化合物, 这些中間化合物的生成和分解就使催化反应易于进行。1848年 Л. 卜列費尔非常明确地表述了这个概念, 而在廿世紀 II. 沙巴契耶等人又将它作了最后

的发展。

几乎在同时,产生了把催化作用看成是与吸附现象有关的过程的概念。这就成了 A. 白郎尼(1824 年)和 M. 法拉第(1833 年)最初的催化作用吸附理论的基础。这些理论虽然对于反映催化反应的本质不免有些片面性,但是基本上是正确的;和这些理论同时,还提出了唯心的理论。

大家都知道, II. 柏折留斯坚持有机化学中的生命力学说,他认为组成动物和植物器官的物质,是在动植物中受某种“生命力”的影响而形成的;按照柏折留斯的概念,这种生命力是人类知识所不能了解的。根据这一点,柏折留斯把催化现象的专门性也硬加于某种不可知的、与物质不相关连的力上;他把这种力叫做“催化力”,或“神秘力”(vis occulta),而把催化作用看成是受这个力的影响而进行的物质的变化。柏折留斯在其 1843 年出版的化学教科书中,给催化作用下了一个如下的定义:“某种物质与其他物质接触时就对后者产生一种作用,因而引起化学反应——破坏一些化合物并生成另一些化合物;但是由于它的参与而引起这些现象的那个物质的本身,却一点也没有参加这个过程,我们把引起上述现象的原因叫做催化力”。

在这个定义中,起主导作用的是“催化力”,而催化剂则只不过是“在场”而已。这是根本不正确的,因为已经确切地肯定,催化剂很活跃地参加反应。

此后,随着科学的发展和实验材料的积累, II. 柏折留斯关于有机物和催化现象的形而上学的概念,遭到了失败。但是,即使在很久以后,在科学中还有这些概念的残余。例如, J. 巴斯德在他的研究工作开始时就认为,发酵作用应该与非生物界中的一般催化反应不同,因为它和微生物的生命活动有关,并且发酵作用的基础似乎就是生命力的一种特殊形式——不对称力。

柏折留斯和巴斯德关于催化现象本质的概念受到里比胥的批判;

但是里比胥也是片面地和机械地来估計催化作用的，因为他认为催化剂的作用只有在物质质点的一定性质和状态中才能看出，而完全忽略了能量的作用。里比胥认为，发酵作用的原因，或者一般而論催化反应的原因，“是处于分解状态或其他活化状态中的物体的一种能力，它在与該物体接触的其他物体中引起同一的活动，并使它們发生該物体本身所經受的同一变化”。

和巴斯德相反，里比胥不承认催化过程与发酵作用之間的区别，并认为发酵作用只是催化作用的个别情况。这个延长了几十年的爭論，最后以唯物主义概念的胜利而告終。1871年M. M. 馬拉塞依娜首先确定，而后在1897年E. 布赫涅尔用实验最終证明，发酵作用也可以在沒有活的微生物，或者微生物所产生的酶存在时进行。从机械粉碎后的酵母細胞中压出的汁，也具有与活酵母一样的发酵能力。生机論者认为只有活着的原生质才是作用的起点的概念，被实验駁倒了；实验证明在酵母浸取液中加入丙酮(原生质的有效毒素)后也能发酵。

在完全新的和不太了解的这一化学領域——催化作用中，从有待解釋的事实过渡到理論总结的这一轉变阶段中，物理化学起了很大的作用；在催化反应的基础上，物理化学确定了很多規律性。1870年，Л. 維耳格耳密研究蔗糖在稀酸作用下的催化轉变时，发现质量作用的动力学定律。这就使得后来在1867年K. 古耳得別尔格和П. 瓦格能够以动平衡的形式来表述普遍性的质量作用定律。属于这一时期的有H. 范-霍夫关于动力学規律(区别单分子、双分子和多分子反应的原则)的經典研究工作，M. 波登斯坦关于气体反应及其动力学的工作，以及B. 奥斯特瓦尔德关于催化作用的研究工作。

关于催化剂本质最早的、正确的概念，出現于十九世紀末叶。发现关于催化剂活跃地参加催化反应的概念是正确的。1852年A. H. 賀得涅夫曾經試图以汽态中間化合物的生成(由于催化剂与反应物之間反应的結果)来解釋催化現象，这和后来П. 卜列費尔发表的观点很相近。