



● 化学进展丛书

均相催化进展

● 钱延龙 廖世健 主编

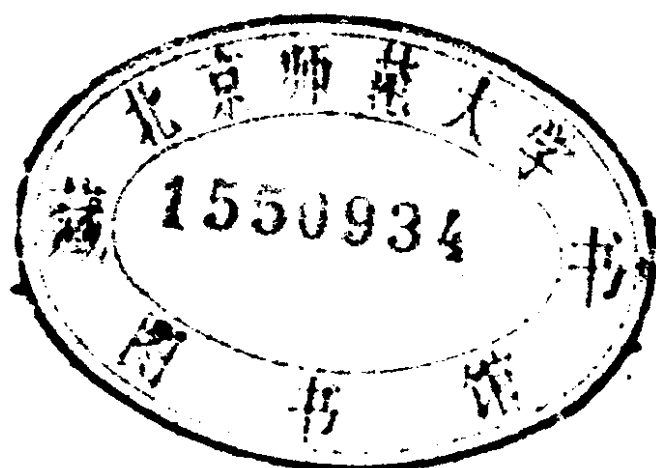
● 化学工业出版社

化学进展丛书

均相催化进展

钱延龙 主编
廖世健

J411.54116



化学工业出版社

内 容 简 介

本书系《化学进展丛书》之二。全书由18篇相互独立而又有联系的综述性文章组成。执笔者都是由从事均相催化领域多年的科学家担任。本书介绍了近年来该领域在国际上的主要进展,也总结了我国化学工作者在这方面的成就。主要内容包括均相催化在精细有机合成和工业上应用的最新进展,不对称均相催化、均相催化小分子活化、氧化、烯烃和炔烃的聚合、氢甲酰化、原子簇催化、酶催化、相转移催化、均相催化剂多相化以及量子化学和磁共振方法在均相催化中的应用等方面。

本书可供从事催化工作的科研技术人员以及高等院校催化专业师生阅读,也可供从事有机化学、无机化学、络合物化学、石油化工的教学和科研工作人员参考,以及作为研究生和大学高年级学生选修课的教学参考书。

化 学 进 展 丛 书 均 相 催 化 进 展

钱延龙 主编
廖世健

责任编辑:何曙霓

封面设计:许立

化学工业出版社出版发行

(北京和平里七区十六号楼)

北京顺义燕华营印刷厂印刷

北京顺义燕华营印刷厂装订

新华书店北京发行所经销

开本 $850 \times 1168^{1/32}$ 印张 $20^{1/4}$ 字数579千字

1990年6月第1版 1990年6月北京第1次印刷

印 数 1—2,470

ISBN 7-5025-0648-9/TQ·386

定 价14.30元

编 者 的 话

催化是化学工业的支柱。现代化学工业和炼油工业的生产，百分之八十以上使用催化过程。半个多世纪以来，化学工业在综合利用资源、发展新的工业生产流程、工业污染的防治和新能源的开发等方面，都是依靠催化过程作为主要的手段。催化又是化学学科中一个十分重要和活跃的分支，也是化学学科的前沿领域。因此，催化科学的发展，受到了世界各国的重视。例如，1983年美国科学院的科学发展规划建议中，就把催化作为化学学科的一个重要前沿。当前，催化学科的基本发展动向是在分子水平上研究催化现象，这也是国际上工业催化剂迅速更新换代的基础，使催化剂的制备从工艺技巧迅速进入化学设计，使催化学科从唯象分类进入到以分子催化为基础的阶段。

催化可以分为多相催化和均相催化两大类型。大多数工业催化剂是多相催化剂，它们的制备和反应过程与表面科学有密切的联系。随着大量实践经验的总结，对多相催化剂的制备规律已有了一定的认识，但是，离开催化剂的分子设计仍有相当的距离。均相催化主要包括酸碱催化和有机金属催化两个方面。均相催化剂以分子或离子水平独立起作用。一般来说，其活性中心性质比较明确，反应动力学和机理也比较清楚。为了发展我国石油化工、精细化工和一碳化学，必须大力开发新型高效催化剂和催化过程，而其关键是要加深对反应分子的活化和催化循环的控制机理的认识。因此，发展均相催化，其意义不仅在于开发它们在工业上的直接应用，更重要的是从分子水平上揭开催化作用原理的奥秘，如中心金属及其价态的选择，配位体的电子效应和空间效应，活性物种的组成和结构，同核和异核多金属催化剂结构本质，催化循环的控制步骤等方面；深入认识催化过程中影响催化活性和选择性的种种因素，从而使整个催化科学发生飞跃。

近年来，我国在均相催化的研究方面已经取得了不少成绩，其中

稀土聚合催化剂的研究在国际上处于领先地位。一支专业研究队伍已经形成。1987年,在兰州召开了全国首届络合催化学术讨论会。为了进一步促进和推动均相催化的发展,我们组织编写了这本《均相催化进展》专题论文集,介绍这个领域在国际上的主要进展和发展趋势,也总结了我国化学工作者在这方面的最新成就。各位作者都是在该领域中从事科学研究多年的专家。本书所介绍的内容包括均相催化在精细有机合成和工业上应用的最新进展,不对称均相催化,均相催化小分子活化,氧化,烯烃和炔烃的聚合,氢甲酰化,原子簇催化,酶催化,相转移催化,均相催化剂多相化以及量子化学和磁共振方法在均相催化中的应用等方面。全书由18篇综述性文章组成,它们互相独立,而又互有联系,但也不可避免地有所交叉和重叠。我们热诚地希望这本书能对我国化学工作者,首先是催化工作者有所裨益。同时,由于时间仓促、编者水平有限,错误和不当之处在所难免,恳请有关专家和读者批评指正。

在本书组织编写和出版过程中,我们得到了出版社的同志大力支持和紧密合作,各位作者在百忙之中抽出时间认真撰写并及时提交稿件,黄吉玲同志在协助审校稿件中耗费不少宝贵的时间,曹玉宝和胡光明二同志为本书精心绘制了插图和结构式,编者在此表示衷心感谢。

钱延龙 廖世健

1988年8月于上海

ADVANCES IN HOMOGENEOUS CATALYSIS

Edited by
Qian Yanlong and Liao Shihtsien

*Shanghai Institute of
Organic Chemistry,
Academia Sinica*

*Dalian Institute of
Chemical Physics,
Academia Sinica*

Chemical Industry Press, Beijing, China
1989

目 录

编者的话

1. 均相催化在精细有机合成中应用的最新进展
.....钱延龙 周其林 黄耀曾 (1)
2. 均相催化的工业应用.....郭和夫 宋永瑞 李荣森 (68)
3. 均相催化在石油化工中的应用.....徐国良 钱延龙 (97)
4. 不对称均相催化的进展.....
..... 杨振云 宋永瑞 张遂之 (134)
5. C_1 化学中均相配位催化及其复相化万惠霖 (161)
6. 均相催化氧化.....奚祖威 杜 文 张铭俊 (189)
7. 小分子的配位催化活化李广年 张良辅 (233)
8. 稀土络合催化沈琪 (305)
9. 烯烃炔烃催化聚合的进展沈之荃 (326)
10. 金属有机化合物对炔烃的均相催化聚合.....
..... 叶大镗 刘道玉 (342)
11. 过渡金属原子簇催化..... 刘家础 (381)
12. 相转移催化 (PTC) 反应..... 刘汉明 (435)
13. 均相催化剂的多相化..... 廖世健 徐筠 (464)
14. 酶催化与有机合成..... 徐杰诚 (487)
15. 生物催化剂的固定化及其应用..... 李树本 (508)
16. 均相催化中量子化学应用的进展.....
..... 徐荫晟 王人虎 何安邦 (531)
17. 磁共振方法在均相催化中应用的进展.....
..... 杨振云 (572)
18. 烯烃氢甲酰化反应..... 殷元骥 (610)
- 常用缩写表 (633)

CONTENTS

Foreword

1. Recent advances in application of homogeneous catalysis in fine organic synthesis
Qian, Yanlong; Zhou, Qiling and Huang, Yaozeng
Shanghai Institute of Organic Chemistry, Chinese Academy of Sciences
2. Industrial application of homogeneous catalysis
Guo, Hefu; Song, Yongrui and Li, Rongsen
Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Dalian
3. Homogeneous catalysis and petrochemical technology
Xu, Guoliang and Qian, Yanlong
Shanghai Institute of Organic Chemistry, Chinese Academy of Sciences
4. Advances in asymmetrical homogeneous catalysis
Yang, Zhenyun; Song, Yongrui and Zhang, Suizhi
Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Dalian
5. Homogeneous coordination catalysis in C_1 chemistry and heterogenization
Wan, Huilin
Department of Chemistry, Xiamen University, Xiamen
6. Homogeneous catalytic oxidation
Xi, Zuwei; Du, Wen and Zhang, Mingjun

Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Dalian

7. Coordination catalytic activation of small molecules

Li, Guangnian and Zhang, Liangfu

Chengtu Institute of Organic Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Chengtu

8. Rare earth metal complex catalysis

Shen, Qi

Changchun Institute of Applied Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Changchun

9. Advances in Catalytic polymerization of olefin and alkylene

Shen, Zhiqun

Department of Chemistry, Zhejiang University, Hangzhou

10. Polymerization of alkylene catalyzed homogeneously by organometallic compounds

Ye, Dakeng and Liu, Daoyu

Department of Chemistry, Wuhan University, Wuhan

11. Transition metal cluster catalysis

Liu, Jiachu

Fujian Institute of Research on the Structure of Matter, Chinese Academy of Sciences, Fuzhou, Fujian

12. Phase transition catalysis reactions

Liu, Hanming

Shanghai Institute of Organic Chemistry, Chinese Academy of Sciences

13. Heterogenization of homogeneous catalysts

Liao, Shihtsien and Xu, Yun

Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Dalian

demy of Sciences, Dalian

14. Enzyme catalysis and organic synthesis

Xu, Jiecheng

Shanghai Institute of Organic Chemistry, Chinese Academy of Sciences

15. Immobilization of biocatalysts and it's application

Li, Shuben

Lanchou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciensis, Lanchou

16. Advances in application of quantum chemistry in homogeneous catalysis

Xu, Yinsheng; Wang, Renhu and He, Anbang

Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Dalian

17. Advances in application of magnetic resonance in homogeneous catalysis

Yang, Zhenyun

Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Dalian

18. Hydroformylation of olefin

Yin, Yuanqi

Lanchou Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Lanchou

Glossary of Abbreviations

均相催化在精细有机合成中应用的最新进展

钱延龙 周其林 黄耀曾

(中国科学院上海有机化学研究所)

一、前言

二、钨催化

1. 氢化
2. 氧化
3. 加成
4. 环化
5. 其他反应

三、铈催化

1. 氢化
2. 环化
3. 羰基化
4. 其他反应

四、钼催化

1. 偶合
2. 羰基化
3. 烯丙基化
4. 环化
5. 重排
6. 其他反应

五、铁催化

1. 烯丙基化
2. 环化
3. 氢化
4. 烯烃异构化

六、钴催化

1. 环化
2. 维生素B₁₂的催化反应
3. 其他反应

七、镍催化

1. 烯丙酯的反应
2. 偶合
3. 其他反应

八、钛催化和锆催化

1. 环氧化
2. 烯烃异构化
3. 还原
4. 氢化
5. 其他反应

九、铜催化

十、钼催化

十一、其他金属催化

参考文献

一、前言

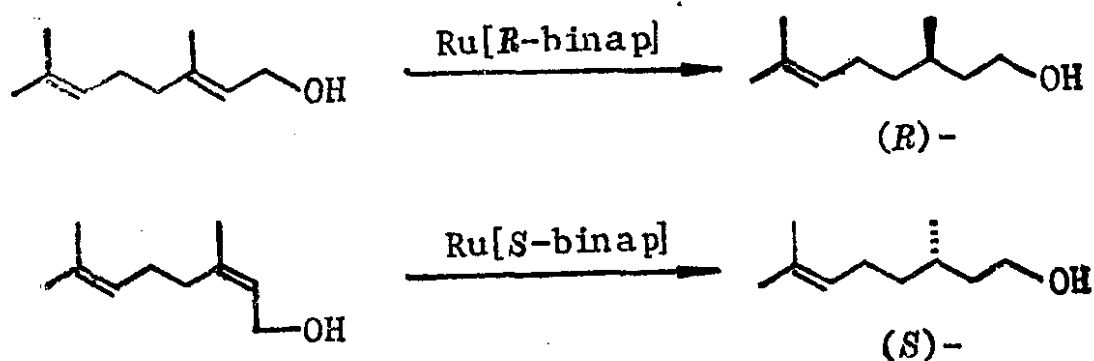
均相催化主要有三个方面的应用。其一是在化工生产中的应用。到目前为止,世界上每年至少有2000万吨有机化学产品是用均相催化反应生产的。均相催化反应具有活性高、反应条件温和及高选择性的优点,因而,对未来化学工业的发展将有重要的影响;但是,也存在产

物难以纯化的缺点。所以，目前的化学工业过程主要还是通过多相催化实现的。其二是用于催化过程的研究。均相催化可以作为相应的多相催化过程的模型反应。通过对过渡金属络合物催化剂与催化反应中间体的研究，有助于从分子水平上理解催化反应机理，也可以用于酶催化的人工模拟，从而将为化工生产带来更为深刻的变化。其三是提供精细有机合成的新方法。众所周知，现代有机合成化学发展的核心是开发新型的高选择性有机合成反应。这些反应应当具有如下的特点：1) 反应条件温和，如反应能在中性、常温和常压条件下进行；2) 高选择性，包括化学选择性、区域选择性、立体选择性和对映选择性；3) 仅需加入少量催化剂，反应便可以反复顺利进行，从原料不断地生成产物；4) 无公害，反应过程中基本不生成和不排放对环境有害的废水、废气和废渣。显然，利用金属有机络合物所进行的均相催化反应是实现上述目标最有希望的途径。事实上，这已成为当代化学家的热门研究课题，每年都有数千篇有关论文发表。关于这一领域在1985年以前的发展情况，可以参阅有关的专著和综述^[1~12]。本文将着重介绍1985年以来在这方面的最新进展，尤其是要尽可能充分地反映我国学者在这一领域中的成就。

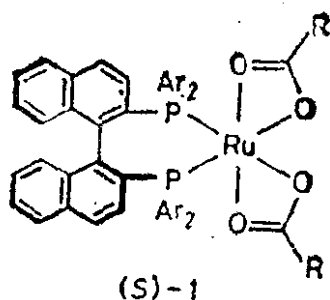
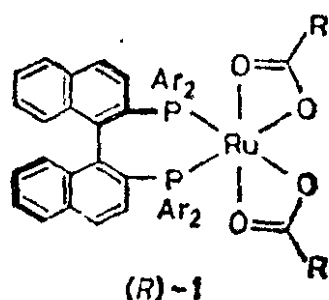
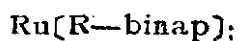
二、钌 催 化

1. 氢化

长期以来，钌催化剂在氢化反应中的应用一直受到人们的注意。近年来，野依良治发现：BINAP配位体引入络合物分子内用于不对称氢化，可以得到十分满意的结果^[13~17]。例如，在烯丙醇的氢化中^[13]：



底物与催化剂之比为530~5000, 产率为97~100%, e.e. 达96~98%。所用的催化剂可为:

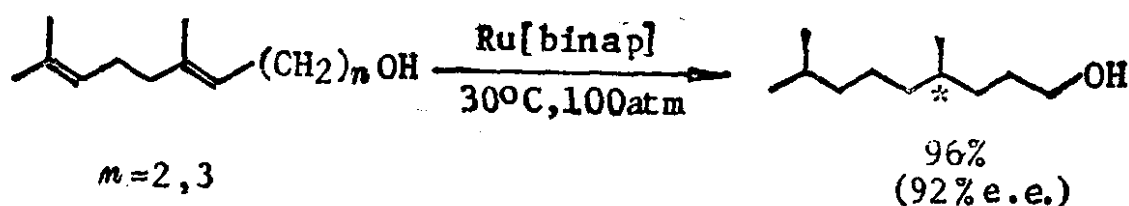


a, Ar = C₆H₅; R = CH₃

b, Ar = C₆H₅; R = C(CH₃)₃

c, Ar = *p*-CH₃C₆H₄; R = CH₃

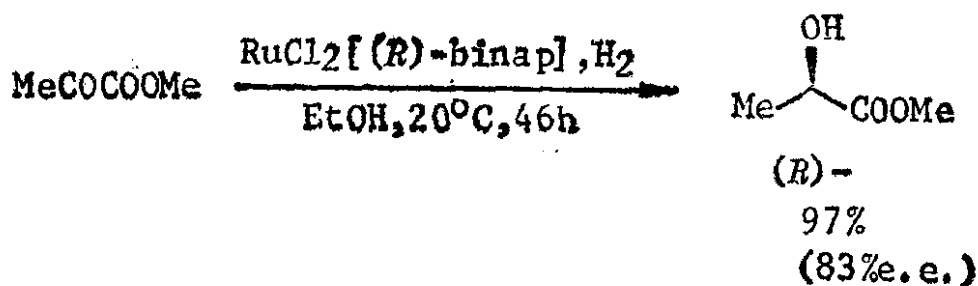
在高烯丙醇的情况下:



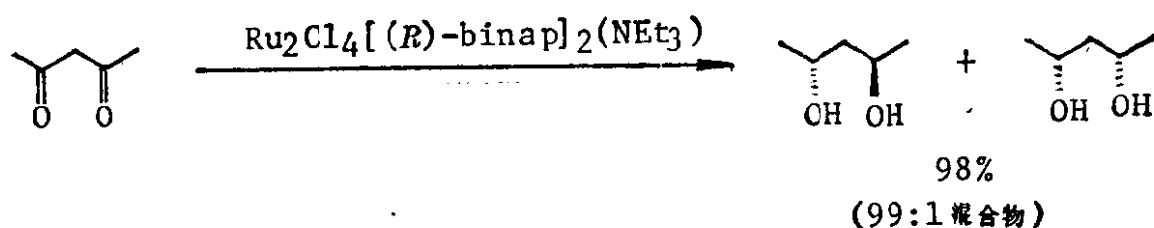
如果 n 数值更大, 则难以实现不对称氢化。

最近, 他们用BINAP—Ru(II)催化氢化, 使烯丙醇动力学拆分^[14]。

带官能团的酮可以在此催化体系下进行不对称氢化^[15], 例如:

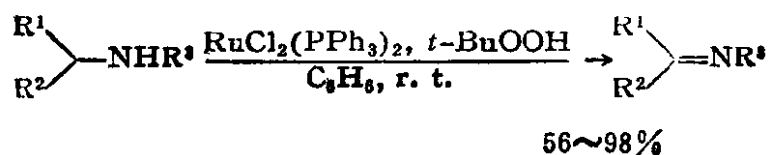


对于二酮化合物, 可以得到立体选择性的结果^[16]:



2. 氧化

在叔丁基过氧化氢存在下，钌催化剂可以使胺氧化为亚胺^[18]：

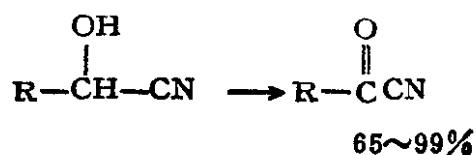


$\text{R}^1 = \text{Ph}, \text{PhCH=CH}$

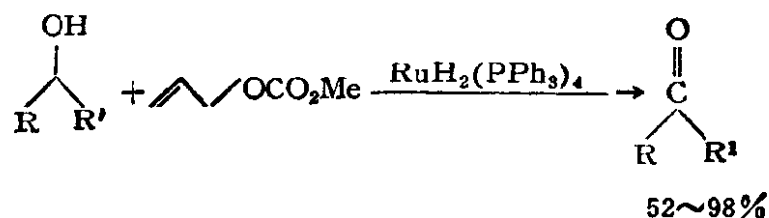
$\text{R}^2 = \text{H}, \text{CN}$

$\text{R}^3 = \text{CH}_2\text{Ph}, \text{芳基}$

羟基腈化物也可以在此条件下氧化为酰基腈化物^[19]：

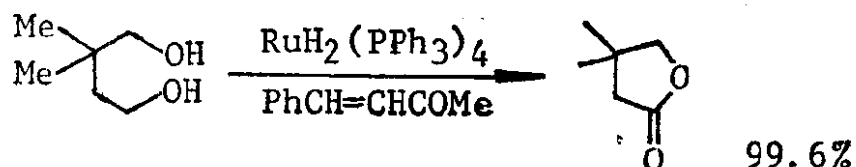


醇可以在钌催化下生成酮^[20]：



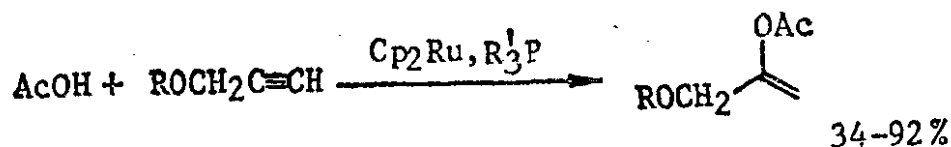
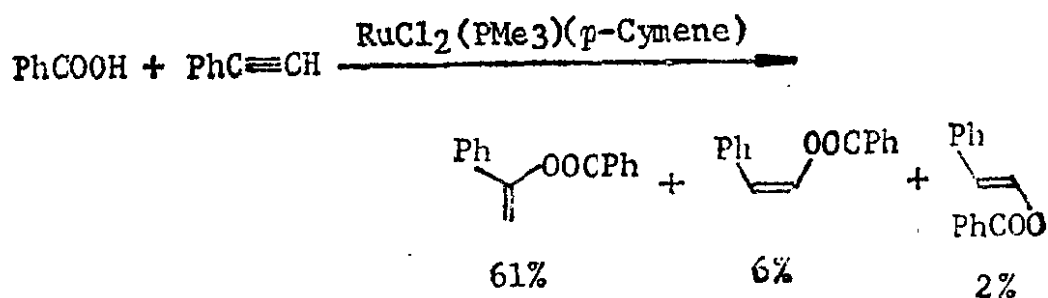
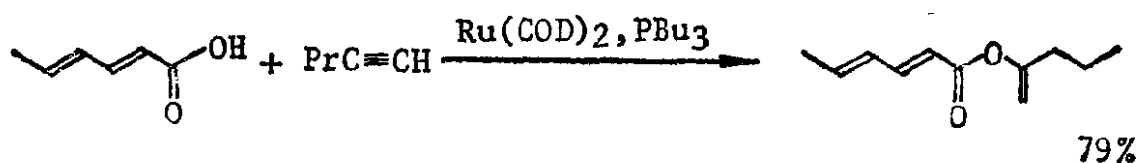
$\text{R}, \text{R}^1 = \text{烷基}, \text{芳基}, \text{H}, \text{酰基}, \text{CO}_2\text{Me}, \text{甾族化合物}$

在 α, ω -二元醇的情况下，高选择性地脱氢成环^[21]：

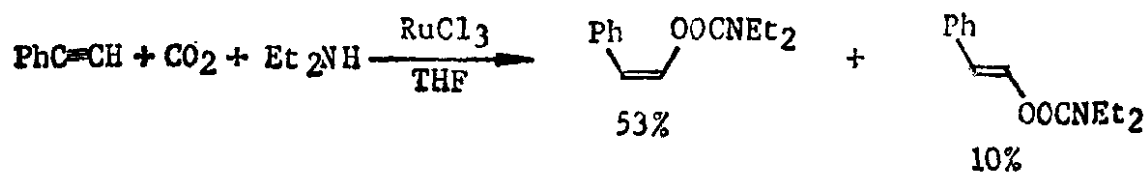


3. 加成

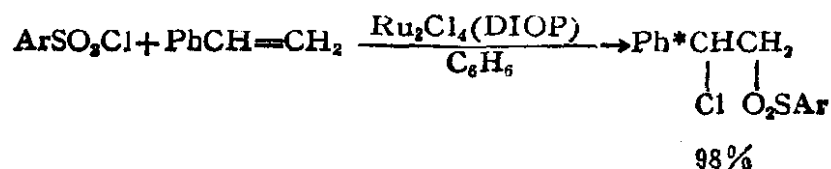
钌的络合物可以催化羧酸与端炔的加成^[22~24],



如果通过 CO_2 和胺对端炔加成, 则一步可以合成氨基甲酸乙烯酯^[25]:



在钌的络合物催化下还可进行不对称加成, 例如^[26]:

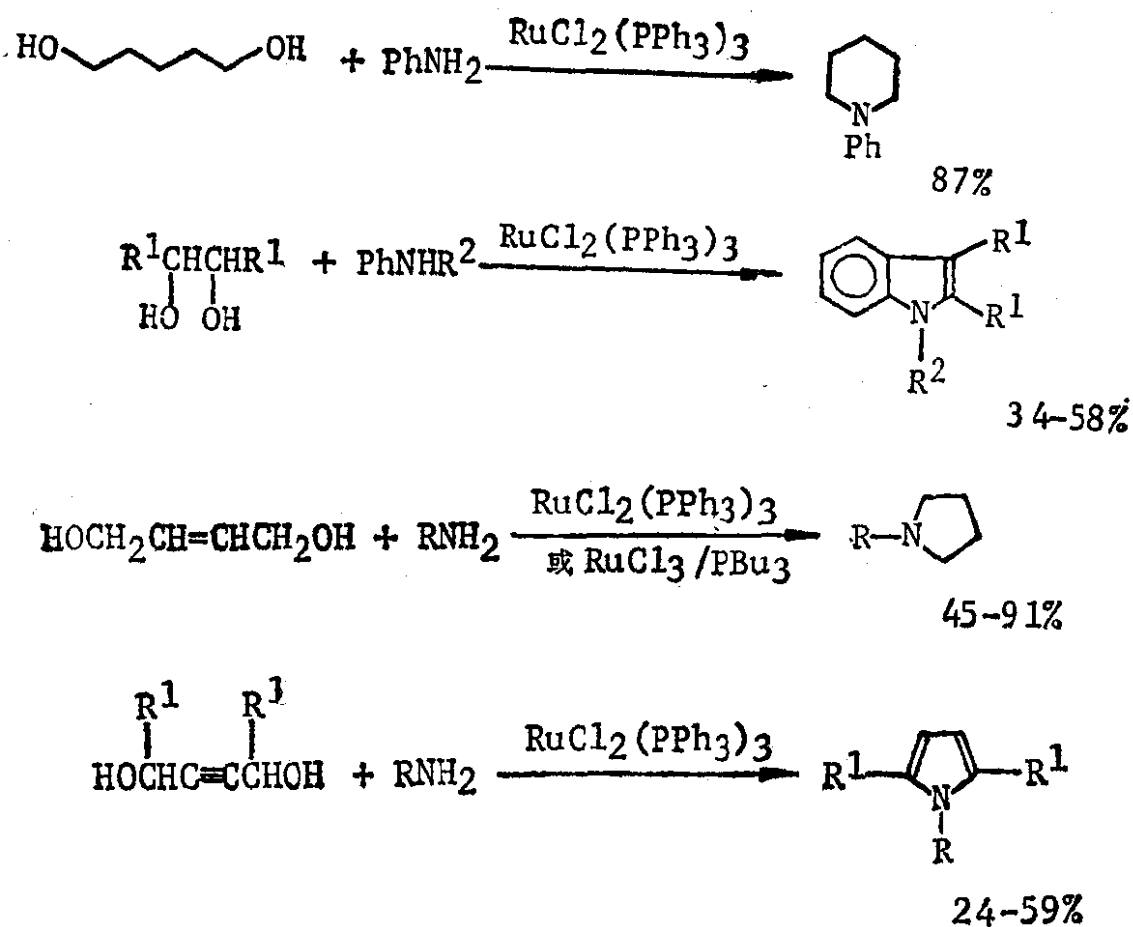


(22~40% e. e.)

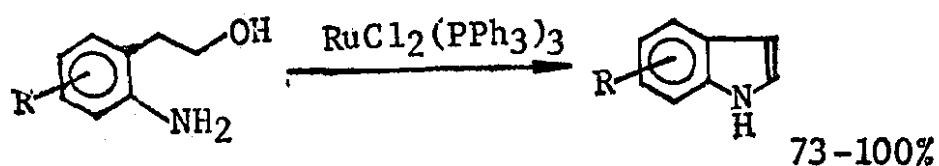
4. 环化

二元醇和胺能在钌催化下生成含氮杂环化合物, 是一个有用的合

成方法^[27~29], 例如:



在氨基芳基醇的情况下, 则发生分子内环化形成吲哚衍生物^[30]:



5. 其他反应

在钌络合物催化下, 腈与胺可以进行酰胺化反应, 产率甚高^[31], 例如:

