

匀相催化与多相催化入门

— 未来的催化化学 —

〔日〕干鯛真信 市川勝 著

陆世维 译 郭和夫 校

宇航出版社

匀相催化与多相催化入门

——未来的催化化学——

〔日〕 千鯛眞信 市川 勝 著

陆世维 译

郭和夫 校

541/191/15

化学工业出版社

内 容 简 介

本书把以金属络合物为代表的匀相催化与采用金属或金属氧化物的多相催化两个研究领域，在同样的化学基础上结合起来讨论。根据已有的确实成果，对比着阐述这两个催化体系的催化机能、结构特性及其应用方法。作者认为，把两个领域统一为“在原子或分子水平上观察的催化化学——未来的催化化学”的时代来到了。全书共分六章。

本书适于广大化学化工科技人员，催化化学研究人员，大专院校化学专业的教师、研究生和高年级学生阅读。

均一触媒と不均一触媒入門

——これからの触媒化学——

© 1983 著作者 干綱真信

市川 勝

発行所 丸善株式会社

匀相催化与多相催化入门

——未来的催化化学——

陆世维 译

郭和夫 校

责任编辑：宋兆武

☆

宇航出版社出版

新华书店北京发行所发行

各地新华书店经销

交通出版社印刷厂印刷

☆

开本：850×1168 1/32 印张：6.625 字数：172千字

1990年2月第1版第1次印刷 印数：1-2000册

ISBN 7-80034-197-6/TQ·005 定价：4.80元

中 文 版 序

本书翻译成中文，我们感到很大的荣誉，同时，希望本书对于开发工业催化剂以及广泛地研究表面和催化而作出很大贡献的中国研究工作者们有所用处。尤其对于现在想学习催化的人、或开始迈出作为专门研究工作者步伐的学生们，本书能成为简便的入门书的话，那就甚感荣幸。

至今，以金属络合物为代表的匀相催化与采用金属或金属氧化物的多相催化的研究领域，往往按各自的途径发展，想在同样的化学基础上相互讨论、共同理解的尝试似乎很少。本书的目的在于根据在这样两个研究领域中获得的确确实的知识，总览这两个催化体系有怎样的催化机能与结构特性，以及是如何应用的。如果对照在匀相和多相催化的章节里记叙的两种催化剂的“特征”和“作用”，并且理解这两者中共通的“催化剂的机能”，想起它们的联系，那么本书的目的就完成了大半。

对于完成本书的翻译，谨向陆世维、以及推荐翻译本书出版的大连化学物理研究所郭和夫副所长表示深切的感谢。

市川 勝
干鯛眞信
1986年8月

序

为了使得化学反应圆满且高效地进行，人们就采用催化剂。我们周围的许多物质，例如塑料、合成纤维、医药品等等，无论哪一种都是经过众多复杂的化学反应而合成的。显然，在各种反应里，催化剂都起着重要的作用。因此，催化已成为当今化学工业的主要支柱。催化剂的范围广泛，它涉及到象质子 (H^+) 那样简单的物质直至能使生物体内的特异反应快速进行的极其复杂的酶。在本书中把这样两种极端的领域除外，而只解释有关金属或者金属氧化物的催化化学。催化按其作用形态可以分为匀相催化和多相催化。以前，这样的化学由于催化剂的形态、反应场、分析手段等等的显著不同而各自以独立的形式发展着。但是，最近把过渡金属络合物担持在聚合物或无机氧化物上的尝试以及具有金属—金属键的所谓金属簇化学的显著进步等，开始把这两个领域牢固地结合起来了。而且人们注意到，在从原子或分子水平上来观察反应的时候，能在相当共同的基础上来理解它们。现在，人们感到把这两个领域统一为“在原子或分子水平上观察的催化化学”的时代到来了。

本书正是基于这样的意图而写的，如蒙能把这两个领域对比着来考察，则是令人高兴的。我们相信，今后的新催化化学只有在这两个领域的坚实基础知识之上才能发展。在这个意义上，本书如若能对读者有所裨益，笔者也就感到欣慰了。

本书的1~3章、4~6章，分别由干鯛、市川执笔。

著者

1983年11月

目 录

第 1 章 绪论	1
1.1 什么叫催化剂	1
1.2 匀相催化剂与多相催化剂	3
第 2 章 过渡金属络合物的基本反应	6
2.1 金属上的配位和解离	6
2.1.1 过渡金属与反应基质的键合	6
2.1.2 配位体的电子效应及立体效应	9
2.2 氧化加成与还原消除	12
2.2.1 金属的形式电荷增加+2 的氧化加成	12
2.2.2 金属的形式电荷增加+1 的氧化加成	17
2.2.3 还原消除	17
2.3 插入反应与消除反应	20
2.3.1 分子内插入反应与消除反应	20
2.3.2 分子间插入反应	25
2.4 卡宾络合物与金属杂环	26
第 3 章 采用过渡金属络合物的匀相催化反应	30
3.1 异构化反应	32
3.1.1 烯烃的异构化	32
3.1.2 骨架异构化	34
3.2 加氢反应	36
3.2.1 加氢反应的机理	36
3.2.2 烯、二烯、酮以及芳香族化合物的加氢反应	40
3.2.3 不对称加氢反应	41
3.3 采用 CO 的有机合成反应	43
3.3.1 氢甲酰化反应 (hydroformylation)	43

3.3.2	炔、烯、有机卤化物的羰基化反应	47
3.3.3	醇的羰基化反应	49
3.3.4	其它反应	51
3.4	低聚反应与高聚反应	52
3.4.1	烯烃的低聚反应	52
3.4.2	二烯的低聚反应	54
3.4.3	炔烃的低聚反应	57
3.4.4	烯烃及二烯的高聚反应	59
3.5	复分解 (metathesis) 反应 (歧化反应)	61
3.6	氧化反应	65
3.6.1	采用钨的烯烃及二烯的氧化反应	65
3.6.2	采用钼化合物的烯烃环氧化反应	67
3.6.3	用钴、锰等的烃类液相自动氧化	68
3.7	采用金属络合物催化剂的有机合成	70
3.7.1	硅氢化反应与氰氢化反应	70
3.7.2	碳-碳耦联反应	72
3.7.3	有效利用钨特性的有机合成	74
3.8	金属络合物催化剂的新进展—固定氮与 CO 加氢	77
3.8.1	固定氮	77
3.8.2	CO 加氢	82
第 4 章	多相催化基础	86
4.1	固体催化剂与多相催化反应	86
4.1.1	多相催化反应的特征	86
4.1.2	固体催化剂的活性中心	88
4.1.3	固体催化剂的作用	90
4.2	固体表面	94
4.2.1	晶体表面的结构	94
4.2.2	清洁的结晶表面	98
4.3	化学吸附与表面化合物	100
4.3.1	化学吸附	100
4.3.2	吸附与催化活性	103
4.3.3	表面化合物的结构与反应性	107

第 5 章 多相催化作用	127
5.1 金属表面的催化作用	127
5.1.1 L-H 以及 E-R 反应机理	129
5.1.2 “随便的反应”与“爱挑剔的反应”	131
5.1.3 溢出效应 (表面吸附种的溢出现象)	134
5.1.4 金属-担体的相互作用 (SMSI 效应)	136
5.1.5 不对称表面	137
5.2 金属簇以及金属固定化催化剂	140
5.2.1 金属簇担持催化剂	140
5.2.2 金属固定化催化剂	143
5.3 合金的催化作用	145
5.3.1 合金的组成与催化活性	145
5.3.2 合金组成与随便的反应, 爱挑剔的反应	147
5.3.3 合金组成与气体吸附	148
5.4 反应性金属氧化物的催化作用	149
5.4.1 氧化物表面的活性中心	149
5.4.2 加氢反应机理	150
5.4.3 脱氢二聚反应及环化反应	154
5.4.4 选择氧化反应与晶格氧的反应性	155
5.5 稳定金属氧化物 (固体酸碱催化剂) 的催化作用	158
5.5.1 固体酸碱的发现	158
5.5.2 固体酸碱的催化作用	160
5.6 分子形状选择性	163
5.6.1 沸石催化剂	163
5.6.2 层间络合物催化剂	165
第 6 章 采用固体的有用的多相催化反应	168
6.1 选择加氢反应	169
6.2 烯烃的水合反应	172
6.3 石蜡的异构化反应及脱氢反应	174
6.4 选择氧化反应	175
6.5 用 CO 的合成化学 (C ₁ 化学)	180
6.5.1 甲烷化及低级烃的合成	181

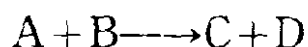
6.5.2	C ₂ -含氧化合物的合成	184
6.5.3	合成甲醇	186
6.6	合成氨	187
6.7	光电催化反应	189
6.8	环境净化催化反应	191
6.8.1	处理 NO _x 的催化剂	192
6.8.2	脱硫用催化剂	193
参考文献		195
附录		199
附录 1	表面分析法	199
附录 2	长周期型周期表	201
附录 3	典型的原子与离子的大小 (Goldschmidt)	202
附录 4	元素的电负性 (Pauling)	203
附录 5	单位换算与物理常数	204

第1章 绪 论

1.1 什么叫催化剂

在我们身边的许多物质，例如塑料、合成纤维、洗涤剂、染料、医药品等等，任何一个都是由好多复杂的化学反应合成的。此时，为了使反应能平稳且有效地进行而采用的物质就是催化剂。在复杂的生体内的反应中，酶则起着这种作用。

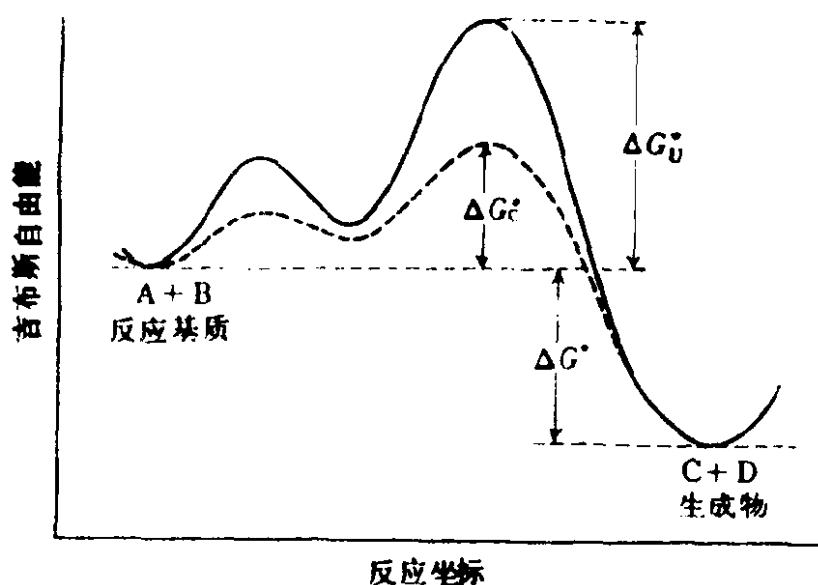
试考察假设的反应



在反应物质A与B相反应给出生成物C和D的反应途径中有好几个障碍。其中最高的障碍控制着整体的反应速度。也就是说，这一个阶段成为反应控制步骤，其速度由活化吉布斯自由能决定。如图1.1所示，在没有催化剂的反应中，活化吉布斯自由能是 $\Delta G_{\ddagger}^{\circ}$ 。如果此值相当大，就难以发生反应。但是，有这样的情况：即若在这体系中加入某种物质，就能减小活化吉布斯自由能，提高反应速度。这种物质就叫作催化剂。催化剂虽与反应基质相互作用并进入反应体系，但能不断再生。这样，催化剂虽然能够提高反应速度，但是不能够改变最终体系的化学平衡位置。平衡是用反应基质与生成物的吉布斯自由能的差 ΔG° ，即由关系式(1.1)决定的。

$$\Delta G^{\circ} = -RT \ln \frac{[C][D]}{[A][B]} \quad (1.1)$$

这里 [A]，[B]，[C]，[D] 是平衡时反应基质及生成物的浓度。所以，在设计某个反应、探索它的催化剂之前，有必要从热力学角度研究这个反应。也就是说，在可能的反应条件下，平衡必须



实线：未用催化剂的反应，虚线：催化反应

图 1.1 假想反应 $A + B \longrightarrow C + D$ 的吉布斯自由能与反应坐标的关系

在某种程度以上偏向生成物。 ΔG° 在 40 kJ 以上的情况下，平衡几乎全偏向原体系，寻找催化剂是不太有意义的。例如



等等反应就属于这种范畴。

催化剂给出这样的反应途径，即它是导至生成物方向的具有低活化吉布斯自由能 ΔG_c^\ddagger 的反应途径。即，能够使反应条件温和，可以节省能量。还有，由于能有选择性地只使一个反应途径的 ΔG_c^\ddagger 下降，也就可能高选择性地合成所希望的生成物。这是有效地利用资源及开发没有副产物的“干净的反应”所不可缺少的。

从 H^+ 或 OH^- 这样单纯的物质到酶那样复杂的物质，催化剂是多种多样的。例如，从 2 分子的醛形成新的 C—C 键的醛醇 (aldol) 缩合反应是由 OH^- 来催化的。即 OH^- 首先攫取羰基 α 位的氢，生成烯醇离子。它进一步求核攻击另一分子醛的羰基的碳，在给出醛醇 (aldol) 的同时再生出 OH^- (图 1.2)。再如，小肠内分泌的 α -胰凝乳蛋白酶 (chymotrypsin) 是选择性地水解憎水性大的氨基酸肽链的酶。反应基质进入这种酶的活性部位，

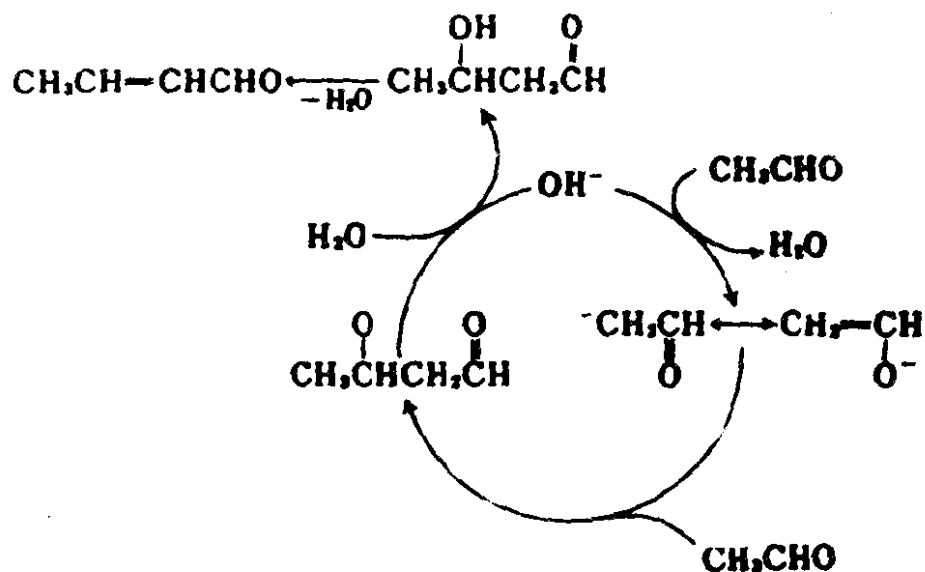


图 1.2 OH^- 作催化剂的丁间醛醇缩合

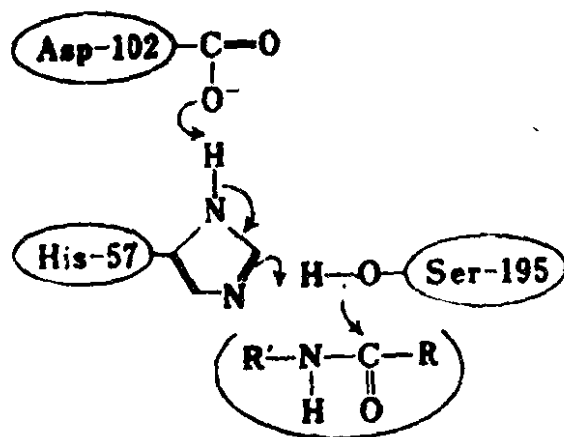


图 1.3 α -胰凝乳蛋白酶的作用机理

如图 1.3 所示由第 102 号的天冬氨酸的羧基, 第 57 号的组氨酸残基的咪唑基以及第 195 号的丝氨酸的羟基的协同作用 (叫做电荷传递) 而加水分解。酶兼备对反应基质的选择性, 温和的反应条件, 更具有很大的反应速度等许多特征, 是一个理想的催化剂。本书由于篇幅所限, 把这样两种极端的领域除外, 仅论述有关化学工业的许多有机合成过程中使用的金属或金属化合物的催化化学。

1.2 匀相催化剂与多相催化剂

按其作用形态, 催化剂可分为匀相催化剂和多相催化剂。一般, 把担持在金属氧化物或无机氧化物上的金属用作为多相催化剂。普通的多相反应是使气体状态的反应基质和固体催化剂相接

触而进行的。反应温度比较高 (250~550°C), 催化活性也大 (表 1.1)。

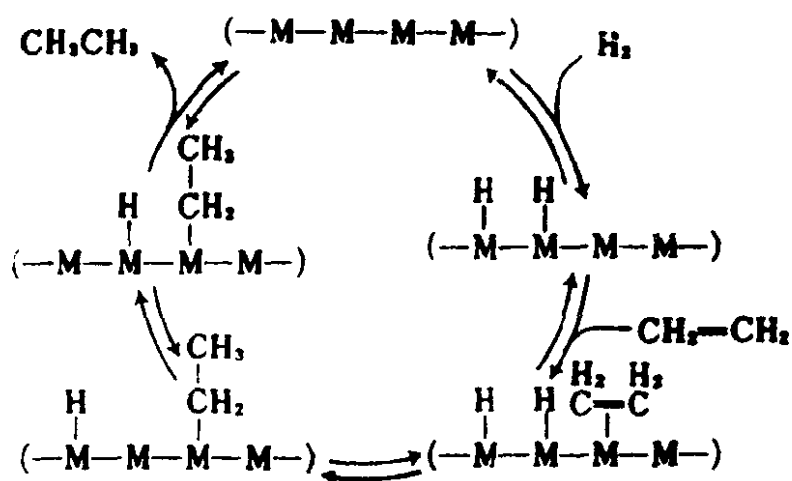
另一方面, 作为匀相催化剂则采用在溶剂中可溶的过渡金属络合物。反应在均一的液相中进行, 反应温度通常在 200°C 以下。与多相催化剂相比, 虽然催化活性低, 但是选择性高是其特征。匀相催化剂的缺点在于必须把对于空气、湿度、温度等等很不稳定的价格很贵的催化剂在反应终了后与生成物相分离。

表 1.1 匀相催化与多相催化的比较

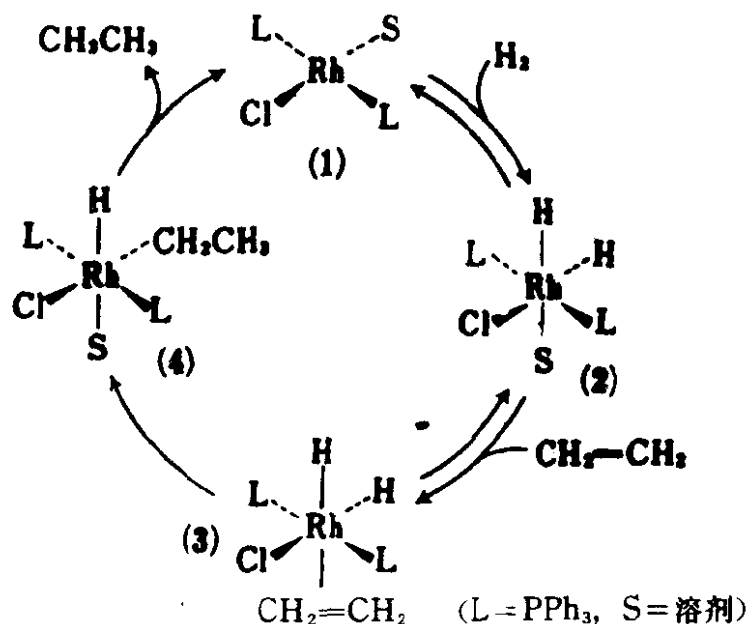
比较项目	匀 相	多 相
催化剂形态	可溶性(单核)过渡金属络合物	担持在无机氧化物上的金属或金属氧化物
催化剂热稳定性	低	高
反应相	液相	气相/固相
反应温度	低 (200°C 以下)	高 (250~550°C)
催化活性	低	高
反应的选择性	高	低
催化剂的分离	困难	容易
反应机理	能在分子水平上相当明确地理解	在分子水平上解释反应机理相当困难

加氢、异构化、羰基化、歧化、氧化以及聚合反应等许多反应都既能在匀相催化剂上, 也能在多相催化剂上进行。但是, 对于饱和烃的C—C键以及C—H键的活化, 或者对 CO 以及N₂的叁键的加氢, 还不知道有高效的匀相催化剂。

关于反应机理, 采用匀相催化剂的反应更能在分子水平上加以理解。因为在匀相催化反应中, 一般反应活性物种是单一的金属络合物。这样, 用红外或者 NMR 等物理化学手段能追踪反应。而且, 有时还能将反应中间体单离, 进行X线结构解析。另一方面, 在多相催化反应中, 表面上有可能存在好几种类型的活性中心。最近开发了 AES (Auger electron spectroscopy, 俄竭电子能谱), UPS (Ultraviolet photoelectron spectroscopy, 紫外光电子能谱), LEED (low energy electron diffraction, 低



(a) 多相催化剂 (M=Ni 等)



(b) 均相催化剂

图 1.4 乙烯加氢

能电子衍射) 等等多种对固体表面分析有效的仪器, 使得能够相当详细地来讨论反应机理。而且也不能忽视均相催化反应的研究成果对解明多相催化反应的机理有很大的贡献。

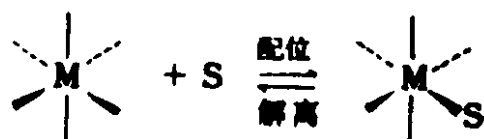
举乙烯加氢为例, 试比较采用均相以及多相催化剂时的反应机理 (图 1.4), 无论哪个反应都能从乙烯插入 M—H 键生成 M—C₂H₅基, 继之它与 M—H 还原消除生成乙烷来说明。但是, 在分子水平上来看, 我们知道均相催化是更能明确地被人们理解的。

第2章 过渡金属络合物的基本反应

因为过渡金属的原子价壳层里有部分填充了的d轨道或f轨道，因而能以多种形式与反应基质相键合。还有，在过渡金属的配位场内发生形形色色的独特反应，这些成为匀相催化反应的重要的基元反应*。下面解释过渡金属络合物上的几个特有的基本反应。

2.1 金属上的配位与解离

过渡金属能把各种分子或化合物(S)引进它的配位场内，使它成为与游离情况不同的状态。与之相反，S从金属的配位场离开的反应就称为解离 [式(2.1)]。

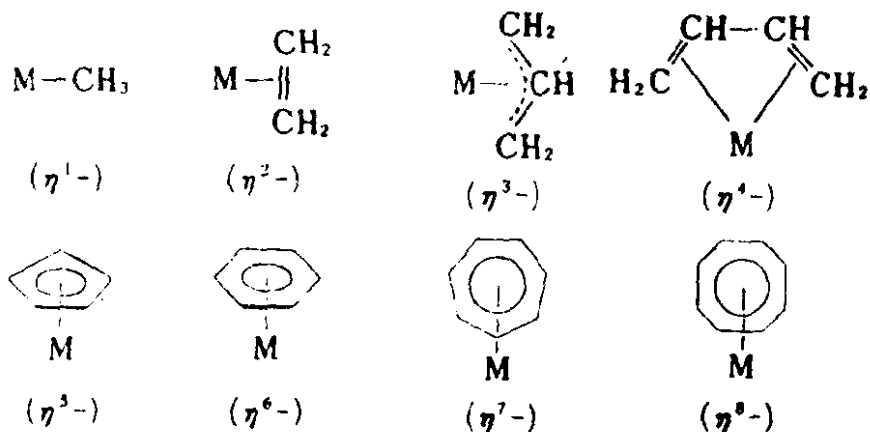


(2.1)

2.1.1 过渡金属与反应基质的键合

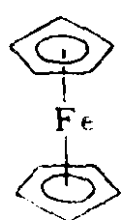
具有过渡金属—碳键的化合物一般称作有机金属化合物，已经知道有以一个碳与金属相键合的化合物至以八个碳与金属相键合的化合物。作为其表示方法，按IUPAC规定，由词头记号 η 来

* 这方面的基础知识，请参照F.R.Hartley: "Elements of Organometallic chemistry", The Chemical Society (1974); 千鯛真信訳 "化学ヒシナーワ有機金属化学の基礎" 丸善(1981)。

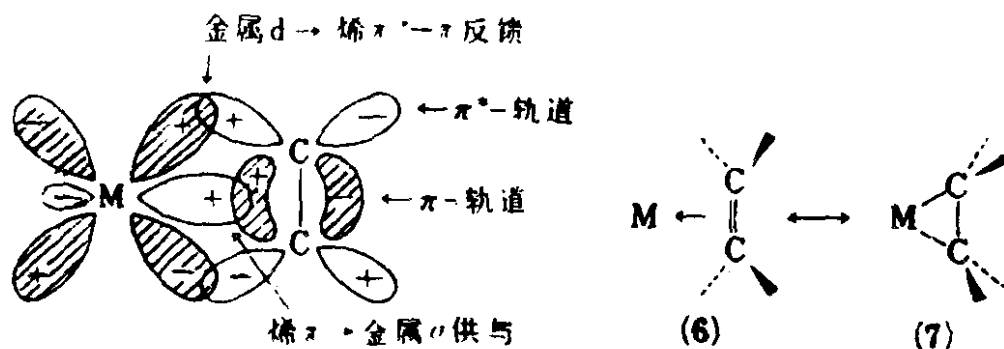


表示，它的右上方标记与金属相键合的碳的数目。

例如，Wilkinson等人把其结构搞明白的二茂铁(5)为双(η^5 -环戊二烯基)铁。



(5) 作为反应基质，首先要提出重要的烯烃，试考察其与金属的键合样式。这个键是由烯烃的填充 π -成键轨道与金属的空轨道相互作用而成的 σ -供与键和由金属的充填d轨道与烯烃的空的 π^* -反键轨道相重叠而成的 π -反馈键(π -back bonding)二者所组成[图2.1(a)]。

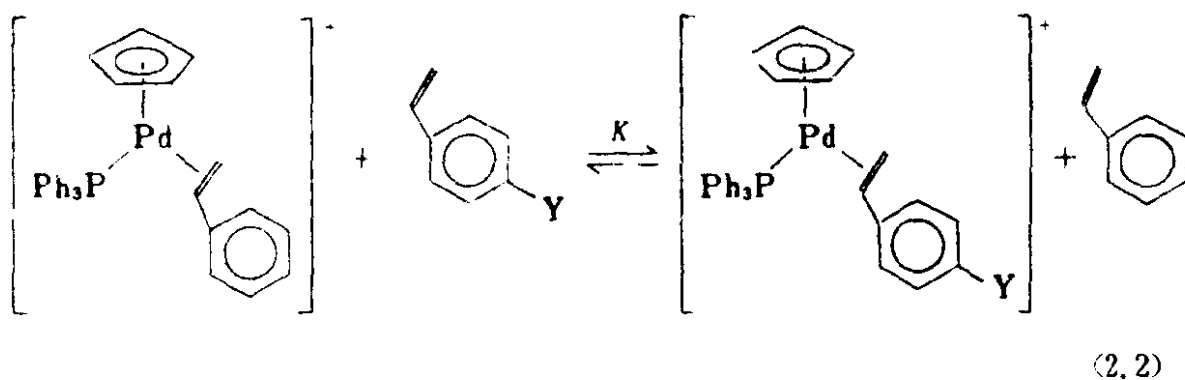


(a) Dewar-Chatt-Duncanson 模型 (b) 按原子价键法描述

图 2.1 金属-烯的成键方式

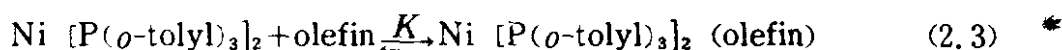
若借助于原子价键法，则可由图 2.1 (b) 的 (6) 和 (7) 的共振结构来表示。其中哪一个的贡献大，则是由金属或烯烃的种类，周围配位体等条件所决定。现举出两种极端的例子来加以

说明。烯烃键合在Pd (II) 或Pt (II) 那样氧化状态比较高的金属上时, σ 电子供与占支配地位。例如若以式 (2.2) 的平衡常数 K 来测定取代苯乙烯在Pd (II) 上成键的难易时, 则带有电子供与取代基的苯乙烯衍生物的 K 值为大。



也就是说, 双键的电子密度越大, 越容易引起向金属供与 σ 电子而形成稳定键。所以, 虽然游离的烯烃受到亲电子试剂的攻击, 可是在这样的Pd (II) 或Pt (II) 上配位的烯烃却容易受到求核攻击。在 3.6.1 中叙述的由乙烯合成乙醛(Wacker反应), 就是利用了 OH^- 或 H_2O 向配位在Pd (II) 上的乙烯的求核攻击反应。

另一方面, Ni (0), Pd (0) 等低原子价金属与烯烃的键合则由 π -反馈键所支配。例如, 烯烃上的取代基的吸电子性越强, 式 (2.3) 中烯烃在Ni [P (*o*-tolyl) $_3$] $_2$ 上的配位平衡常数 K 就变得越大, 与前面 (2.2) 式的关系正好完全相反。



下面试观察烯烃的C—C键距。在 π -反馈键占支配时, 金属的d电子流入烯烃的 π^* -反馈轨道。因此烯烃的C—C键距较之 σ -供与键占支配时显著伸长。而且配位烯的结构也由平面结构相当地偏离了。举出Zeise盐 $\text{K} [\text{PtCl}_3 (\text{CH}_2 = \text{CH}_2)]$ 及 $(\text{Ph}_3\text{P})_2 \text{Pt} [(\text{NC})_2\text{C} = \text{C}(\text{CN})_2]$ 作为各自的代表例, 其键距示于图 2.2。

乙炔或丁三烯等与金属的键合样式本质上也和金属—烯烃键相同。在低原子价金属上, 电子从金属流向乙炔或丁二烯的反键轨道, 配位后的化合物的结构变为与激发状态的结构相似 (图