

〔苏〕A. E. 希洛夫 著

过渡金属络合物对 饱和烃的活化

科学出版社

过渡金属络合物对 饱和烃的活化

〔苏〕A. E. 希洛夫 著

徐吉庆 译

KG29 / 50



科学出版社

1988

内 容 简 介

本书是 R. Ugo 和 B. R. James 主编的丛书《金属络合物的催化作用》中的一卷,是有关烷烃催化活化的第一本专著。全书分五章,第一章简单介绍活化了的 C—H 键的反应;第二、三章描述烷烃同各种化合物的反应,包括在金属表面上的反应;第四章介绍烷烃的均相氧化反应;第五章主要讨论烷烃同金属络合物的反应。本书既有相当数量的实验依据,又有一定深度的理论阐述,而且还收集了不少新文献,对教学、科研都有较高的参考价值。

A. E. Shilov

ACTIVATION OF SATURATED HYDROCARBONS BY TRANSITION METAL COMPLEXES

D. Reidel Publishing Company, 1984

过渡金属络合物对饱和烃的活化

〔苏〕A. E. 希洛夫 著

徐吉庆 译

责任编辑 郑飞勇 林长青

科学出版社出版

北京朝阳门内大街 137 号

中国科学院印刷厂印刷

新华书店北京发行所发行 各地新华书店经售

*

1988 年 2 月第 一 版 开本: 787×1092 1/32

1988 年 2 月第一次印刷 印张: 7

印数: 0001—1,750 字数: 156,000

ISBN 7-03-000183-4/O·51

定价: 1.70 元

译 者 的 话

烷烃的固有惰性使其活化非常困难。它可被过渡金属络合物活化,对这一课题进行研究,构成了配位催化中的一个新领域。这只是近十几年来事,不过其发展前景十分广阔,因为这方面的研究十分重要,它关系到寻找新的烃类加工选择性工业路线问题。

本书是世界著名催化专家、意大利的 R. Ugo 和加拿大的 B. R. James 主编的专著丛书《金属络合物的催化作用》中的一卷,由苏联当代著名的均相催化方面的专家 A. E. Shilov 撰写,是有关烷烃催化活化的第一本专著。

书中第一章简单描述被活化了的 C—H 键参加的反应,后面三章评述烷烃同金属络合物以外的各种化合物的反应及其机理,最后一章是本书的重点,主要讨论过渡金属络合物对烷烃的活化作用。

鉴于国内尚无同类专著,特译出此书供读者参考。

本书的翻译得到了吴越教授和甄开吉副教授的热情支持,译者对此深表谢意。

翻译过程中,译者尽量做到译意准确,对于原文中的错误,根据需要,大都查阅了有关文献,予以认真改正。但由于水平所限,译文错误难免,望读者指正。

1986 年 10 月

前 言

近几十年来,通过对均相溶液中配位催化作用的研究,发现了多种类型分子的催化反应,其中包括分子氢、炔烃、烯烃、芳烃、一氧化碳、二氧化碳、分子氧、分子氮和其他分子。在这些反应中,底物分子或其片段作为配位体进入金属络合物配位球,从化学的观点来看是被活化了,即它获得了参与反应的能力,而这种反应如果没有金属络合物就根本不发生或者进行得很慢。

虽然人们在几十年前就知道烷烃的许多反应(例如,涉及氯化或氧化的自由基链反应,同超酸的反应,金属或金属氧化物上的表面反应,等等),但只是最近才把烷烃算作能被金属络合物活化的分子。

烷烃同金属化合物的反应,早期只限于自由基链氧化的引发和同强氧化剂如 Mn(VII) , Cr(VI) 或 Co(III) 的相互作用,其中,最初形成的自由基进一步导致连续的但相当无选择性的反应。人们对烷烃的催化活化之所以有很大兴趣,可以说主要是由于需要寻找新的烃类加工的选择性工业路线。

此外,同烷烃的某些化学惰性相联系的饱和特性,使得用金属络合物对其进行活化产生了严重困难,这就提出了一个有趣的理论课题。

自从发现金属络合物同烷烃进行的第一个反应以来,好几个研究小组已经取得了重要结果,使得烷烃能被金属络合物活化,从而形成了配位催化中一个新的领域。虽然能被金属络合物催化的烷烃反应的数目还不如分子氢反应那么多,

但有关它们的研究是有前途的，并且这个领域正在成功地发展着。在今后的十年里有可能产生有趣的新成就。随着人们认识到有极大的必要性节省煤、石油和天然气(自地球存在以来，这些东西在自然界已经贮藏了数百万年，而目前却正在被人们不加注意地消耗着)中烃类的消耗，这个领域的研究变得日趋重要，作者正是希望本专著能对这个领域的发展有所贡献。(以下从略)

目 录

导论	1
第一章 金属络合物同含有“活化的”C—H键的化合物的反应	12
1.1 芳烃	12
1.1.1 芳烃同亲电氧化剂的反应	13
1.1.2 汞化和类似的反应	13
1.1.3 芳烃分子被二价钡氧化	15
1.1.4 铂盐溶液中的芳烃反应	19
1.1.5 芳烃同低氧化态金属络合物的反应	20
1.1.6 芳烃同氘的同位素交换	21
1.2 “活化的”脂肪C—H键的反应	22
1.2.1 芳环侧链 α -位C—H键同氧化剂的反应	23
1.2.2 在铂(II)络合物存在下烷基芳烃化合物的反应	25
1.2.3 有钡络合物存在时甲苯的反应	25
1.2.4 极性取代基引起的C—H键活化	27
1.2.5 金属络合物的配位体中C—H键的活化	29
第二章 烷烃同除金属络合物以外的化合物的反应	36
2.1 烷烃同亲电试剂的反应	36
2.2 烷烃同原子和自由基的反应	41
2.3 烷烃与碳烯之间的反应	45
2.4 用过酸使烷烃羟化	47
第三章 烷烃在金属表面和金属氧化物表面上的活化	
烷烃同金属原子和金属离子的反应	50

3.1	同位素交换	51
3.2	脱氢与脱氢环化	56
3.3	多相氧化	59
3.4	烷烃同游离金属原子和金属离子的反应	61
第四章	金属化合物存在下烷烃的均相氧化	64
4.1	烷烃被高氧化态的金属化合物和金属络合物 直接氧化	64
4.1.1	烷烃被铬(VI)和锰(VII)的化合物氧化	65
4.1.2	钨(IV)和铀(IV)的络合物	68
4.1.3	烷烃被钴(III)化合物氧化的特性。其他氧化剂	69
4.1.4	浓硫酸溶液中烷烃的氧化	73
4.1.5	铈络合物	76
4.2	过渡金属离子和络合物参与烃类被分子氧的 氧化	77
4.2.1	氧化的链机理	78
4.2.2	低浓度的过渡金属离子存在下烃类的催化氧化	81
4.2.3	高浓度的过渡金属化合物存在下烃类的催化氧化。 催化剂参与链增长	85
4.3	烷烃的生物氧化	92
4.3.1	α -酮戊二酸偶联的双氧固定酶	95
4.3.2	细胞色素 P-450	95
4.3.3	甲烷单氧固定酶	105
4.3.4	关于生物氧化的机理	108
4.4	烃类和金属络合物的偶联氧化。单氧固定酶的 化学模型	110
4.4.1	同金属离子和络合物的氧化偶联的烃类经化	114

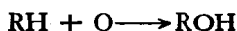
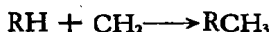
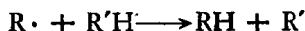
4.4.2	氯化亚锡自动氧化机理	120
4.4.3	同 SnCl_2 的氧化偶联的环己烷氧化机理	124
4.4.4	分子氧同过渡金属化合物的络合物及其反应性	126
4.4.5	过氧化物和亚碘酰苯做为氧化剂: 固氧酶活性中心模型	129
4.5	关于烷烃同亲电氧化剂的反应机理。一般原理	133
第五章 烷烃被中等氧化态和低氧化态金属络合物活化		147
5.1	概论	147
5.2	铂 (II) 络合物存在下芳烃和烷烃的反应	150
5.2.1	同溶剂进行的 H—D 交换	150
5.2.2	H—D 交换动力学	152
5.2.3	H—D 交换中烃类的相对反应性	157
5.2.4	多重交换及其机理	161
5.2.5	在 Pt(II) 和 Pt(IV) 络合物存在下烷烃的氧化和脱氢: 产物	170
5.2.6	不同的烃的反应性。氧化机理	172
5.2.7	在卤化铂同烃类的反应中芳基和烷基铂络合物的分离及其作为中间体的作用	179
5.2.8	烃类同 Pt(II) 络合物反应的一般原理	185
5.3	烷烃同其他铂族金属络合物的相互作用	191
5.3.1	H—D 交换	191
5.3.2	用 Ir(I) 络合物使烷烃脱氢	192
5.3.3	烷烃中的 C—H 键对光化学方法产生的铱(I)络合物的氧化加成	194
5.4	烷烃被低价态的非铂系金属络合物活化	196
5.4.1	Ziegler-Natta 体系	196
5.4.2	甲烷对不饱和分子的加成	197

5.4.3 在铈的氢化络合物存在下烷烃的脱氢	199
5.5 烃类的均相与多相活化的比较	200
结语	204
参考文献	205

导 论

众所周知的烷烃的化学惰性，可以从它们的古老的名字反映出来：链烷烃（来自拉丁语：Parum affinis，缺乏亲和力的意思）和饱和烃，即不能键连的烃。

在温和条件下发生的不涉及过渡金属的烷烃反应，通常容易同具有高反应活性的短寿命物种进行，像自由原子或自由基碳烯及其的类似物



与其他的化学上更活泼的分子相比，烷烃没有多重键，也没有孤对电子，而它们的非极性的 $\sigma-C-H$ 键和 $\sigma-C-C$ 键通常是很稳定的。

表 1 列出了烷烃的某些特性，为了比较，同时也列出了其他分子的特性。当评述列在表 1 中的数据时，就知道为什么烷烃在化学上是惰性的了。它们的键能 [$D(C-H)$] 和电离势 (IP) 高，电子亲和势 (EA) 是负值，质子亲和势 (PA) 虽然是正值，但是低于象乙烯和苯这样的分子。烷烃的酸性比乙炔和分子氢在数值上低好多数量级，更不用说同乙醇和水*这样的分子相比了。

H_2 在金属表面和在金属络合物溶液中的活化（例如，在加氢的情况下），众所周知，很容易进行，以致于在室温甚至更

* 按照不同的估算，烃类的酸性有明显的差异，真实的酸性可能比列在表 1 中的还要低^[1]。但是，各种烃的酸性强弱顺序还是符合表中的值。

低的温度下都可发生,但是,按照列在表1中的数据,用氢的某些参数来判断,它进行反应比烷烃还难。虽然在苯和乙烯中的C—H键能比烷烃中的还高,但是,在有金属络合物参与的一些反应中,这些键可以被破坏。因此,比较一下关于烷烃、分子氢以及其他分子的数据和考虑用各种金属络合物进行反应的可能的机理种类是有趣的。

表1 烷烃和其他分子的某些特性

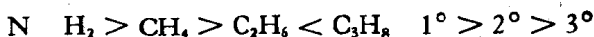
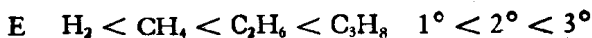
RH 分子	R	$D(R-H)^a$ (kcal mol ⁻¹)	IP (eV)	EA(eV)	PA (eV)	pK_a
H ₂	H	104	15.4	-3.6	4.4	25
CH ₄	CH ₃	104	12.7		5.3	40
C ₂ H ₆	C ₂ H ₅	98	11.5		5.6	42
C ₃ H ₈	<i>n</i> -C ₃ H ₇	97	11.1		6.1	
	<i>iso</i> -C ₃ H ₇	94				44
C ₄ H ₁₀	<i>tert</i> -C ₄ H ₉		10.6			
C ₆ H ₁₄	C ₆ H ₁₃	94	9.9			45
C ₆ H ₆	C ₆ H ₅	109	9.2	-1.10	7.5	37
C ₂ H ₂	C ₂ H	120	11.4			25
C ₂ H ₄	C ₂ H ₃	106	10.5	-1.81	6.9	36.5
CH ₃ OH	CH ₂ O	92	10.9		7.8	16
CH ₃ CN	CH ₂ CN	79	12.1		8.1	24
CH ₃ CH=CH ₂	CH ₂ CH=CH ₂	86	9.7		7.9	35.5
C ₆ H ₅ CH ₃	C ₆ H ₅ CH ₂	85	8.8	-1.3	7.3	35
H ₂ O	OH	118	12.6	1.8	7.14	15.7

^a 1cal = 4.184 J.

对于烷烃,相互作用实际上只限于共价的 σ -C—H或 σ -C—C键。考虑到金属络合物反应中的位阻效应,同C—H键的反应看来是优先的,对于烷烃系列的第一个烷烃即甲烷来说,自然,它是唯一可能的相互作用。

烷烃和分子氢的相对反应性及C—H键起化学反应的选择性,对于亲核和亲电反应(例如H⁺和H⁻的消除),肯定以

相反的顺序变化:



($1^\circ, 2^\circ$ 和 3° 分别代表伯、仲和叔 C—H 键)。这些顺序与电离势, 质子亲合势和动力学酸性的相反趋势是一致的(见表1)。

没有由于烷烃同催化剂的相互作用、存在其他试剂以及同金属络合物的相互作用的竞争生成的产物所引起的强抑制, 这样的反应是很有趣的, 应加以注意。就此而论, 最理想的是活化烷烃的络合物不应是太强的氧化剂(或还原剂), 也不是太强的酸或碱。除此之外, 我们自然喜欢具有真正催化性质的络合物, 它能把烷烃带到特定的化学反应中, 同时催化剂又能再生。

例如, 如果我们考虑某种催化氧化, 那么烷烃被催化剂氧化, 接着应该是催化剂再生, 即在这种情况下, 催化剂被一种试剂再氧化。如果催化剂是一种非常强的氧化剂, 则显然这不是很容易就能达到的。

另一个问题是溶剂的选择, 如果溶剂也具有 C—H 键, 那么很自然它也能同存在于溶剂中的催化剂进行反应, 同烷烃进行竞争。

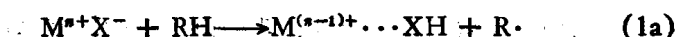
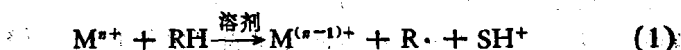
在同烷烃的反应中, 所有的金属络合物可分高氧化态, 中等氧化态* 和低氧化态。

高氧化态络合物可以作为氧化剂或硬酸同烷烃进行反应, 并且随着它们的酸性增加肯定导致它们的氧化性的增加。烷烃的高电离势对于电子转移到氧化剂上肯定是一个障碍。简单的估算表明, $\text{RH} \rightleftharpoons \text{RH}^+ + e^-$ 过程的氧化还原电势, 对于烷烃来说是很高的, 按照单电子转移形成阳离子自由基

* 我们可以按照常规将同烷烃反应的中等氧化态金属络合物定义为: 它们的行为既不是强接受体(高价络合物), 也不是强给予体(低价络合物)。

的机理,为了同烷烃相互作用需要非常强的氧化剂。按此判断,烷烃比芳烃不活泼得多,芳烃的电离势相当低。

同时,在金属络合物为强氧化剂的溶液中,从烷烃生成中性自由基的可能性是很大的。例如,同时发生质子被溶剂给予体分子消除(反应(1))或有配体 X^- 参与的类似过程(反应(1a))的电子转移,比简单的电子转移通常是热力学上更有利的(因为质子溶剂化能量很高)。根据实验结果,实际上,



反应(1)和(1a)是在极性溶剂中烷烃同强氧化剂(包括高氧化态的金属络合物)相互作用的普遍情况。

在金属络合物同某些反应中间体(例如过氧化物)反应中,通过金属络合物的均裂,自由基也可以一开始就生成。一开始生成的自由基将进攻烷烃分子,在一般情况下消除氢原子并且生成烃类自由基。在分子氧存在下,借助于参与链引发和链支化的金属化合物,自由基的生成可以导致烷烃氧化链反应的发生,通过自由基同分子(像 $RO_2 + RH$)反应,进行链生长。这样的反应通常是低选择性的,并且导致产生各种产物。但是用高浓度的金属络合物(像 $Co(III)$ 和 $Mn(III)$),它们能参与链增长,例如,在某些情况下,反应(1)导致应用于工业生产的高选择性氧化过程。

涉及 $C-H$ 键发生自由基断裂的反应(其中包括反应类型(1))通常是通过对比叔、仲和伯 $C-H$ 键的支化烷烃的“正常”选择性 $3^\circ > 2^\circ > 1^\circ$ 来表征。

如果我们想要实现不同的选择性和利用金属配位催化作用的所有其他优点,我们就应该把烷烃引入到金属络合物的配位球内,以便使烃分子或它的碎片变成金属络合物的一个

配位体。

烷烃同其他分子的相互作用可以用微扰理论来研究。

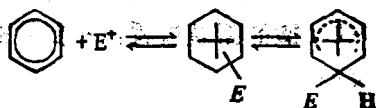
公式

$$\Delta E = - \frac{q_s q_t}{R_{st} \epsilon} + \frac{2(c_s^m c_t^n \Delta \beta_{st})^2}{E_m^* - E_n^*} \quad (2)$$

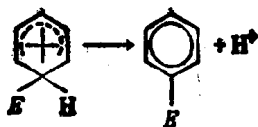
表示两个物种彼此接近所产生的能量^[2]。第一项表示在介电常数为 ϵ 的溶剂中，当距离为 R_{st} 时，分别具有电荷 q_s 和 q_t 的给予体原子 s 和接受体原子 t 之间的静电相互作用。第二项表示，通过共价键的生成而产生的“轨道”相互作用，式中 c_s^m 和 c_t^n 是原子 s 和 t 各自的轨道系数； $\Delta \beta_{st}$ 是相距 R_{st} 的原子 s 和 t 的相互作用轨道之间共振积分的变化； E^* 是表征在孤立分子中，不同分子轨道 m 和 n 的能量值。

因为在烃中 C 和 H 原子上的电荷很小，所以，只有在同烷烃反应的物种上具有大的电荷密度才能产生相当大的库仑相互作用能。这就是说，它必须是一种很强的硬酸或者是一种很强的硬碱。换句话说，烷烃的非常弱的碱性要求很强的酸同它们相互作用。实际上，烷烃质子化只有借助于所谓超酸（例如， HF-SbF_5 体系）才能实现。虽然链烯烃和芳烃也是相当弱的碱，但是它们同普通的酸像硫酸甚至酸的水溶液，即同 H_3O^+ 进行反应，这是由于不饱和烃分子具有更大的极化率产生的。

高氧化态的亲电金属络合物也能按照酸的相互作用机理同芳烃和烯烃相互作用



它可能导致亲电质子取代反应



汞化[用 Hg(II)]和铅化[用 Pb(IV)]就是这样的反应,所产生的金属有机化合物可以被分离出来,同 Pd(II) 络合物进行的反应也属于这类反应,此处金属有机化合物是作为生成的中间体,最终产物可以是偶联氧化的芳烃。

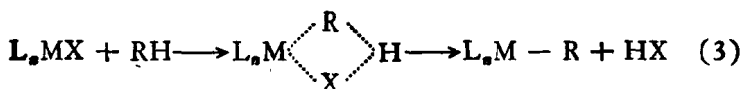
分子亲电加成所导致的带正电中间物种的生成,必然促进接着进行的质子消除和取代产物的生成。对于烷烃,含有预先亲电试剂加成的机理,与烯烃和芳烃比较起来是远为不利的,因为烷烃是很差的给予体(甲烷的质子亲合势比苯低 2eV)。因此,对芳烃的亲电取代反应一般不能扩展到烷烃,预料烷烃只能同很强的酸反应,其中包括高氧化态的金属络合物。虽然同烷烃(起给予体作用)生成加成产物的高价金属络合物的数据,目前仍很缺乏,但是考虑超酸的数据,预料会发现这样的例子。

对于中等氧化态和低氧化态金属络合物,酸—碱同烷烃的相互作用就变得完全不可能了。如果要想使它们同烷烃进行反应,它们必须具有很强的轨道相互作用能力。这种能力可以用方程式(2)的第二项来表达。因此,这些络合物同烷烃的相互作用应该按照下述类型进行:软酸—软碱^[3]作为一般情况生成金属—碳共价键。

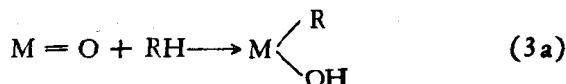
因此,从配位催化作用的观点来看,这显然是最有趣的情况, C—H (或 C—C) 键的断裂过程,一定同时有新键生成,其中包括金属—碳键。

在导致金属—碳键生成的烷烃同金属络合物的反应中, C—H 键活化的三种机理可以设想如下。

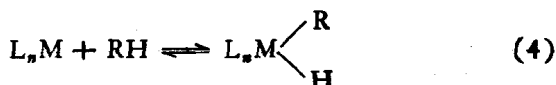
1. 通过配位体 (X) 取代方法生成金属-烷基衍生物而不引起金属氧化态的变化



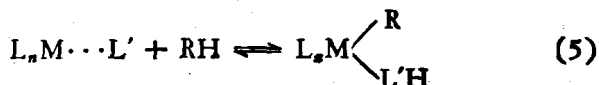
在特定情况下,例如,当 X 是对金属具有双重键(或两个负电荷)的氧原子时,所生成的 HX 分子仍然保留在配位球内



2. 有烷基氢化物生成的氧化加成



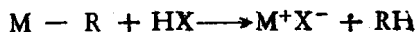
3. 有配位体起辅助作用的氧化加成



例如,当 L' 是烯烃时



对于高氧化态和中等氧化态络合物,反应(3)肯定是可以预料到的,而反应(4)和(5)对于中等氧化态络合物,尤其是低氧化态络合物,肯定是典型的。假如反应(3—5)是热力学上允许的,显然,它们需要低活化能。实际上已经知道反应(3—5)的逆反应在金属有机化合物化学中是快过程。反应(3)的逆反应是众所周知的金属-碳键氢解



反应(4)的逆过程是烷烃从烷基氢化物上还原消除,这是烯烃催化加氢中大家公认的步骤。