

第一章 均相催化的发展过程

可溶性的金属络合物，特别是过渡金属络合物在工业中广泛地用于催化合成有机化合物。1977年，美国采用均相催化过程大约生产了九百万吨有机化学品（表1.1）。其中有些过程含有几个催化步骤。但是，在展望这些均相过程的重要性时，人们会想起采用多相催化剂生产化学品的量更大，仅合成氨一项的产量大约等于所有均相催化过程生产量的总和。

均相催化发展过程比起它的生产规模要给人更为深刻的印象。早在1910年，可溶性的金属盐类就在工业上用作乙炔反应的催化剂，而可溶性催化剂的广泛使用是在二十世纪四十年代才开始的。几种因素凑在一起为发展新方法创造了适宜的时机。在德国，由于战时受到原料的限制，导致出现了一些新的以CO为原料生产燃料和塑料的方法。更为引人注目的是，在1940~1960年间出现了许多新型聚酯、聚酰胺和乙烯基聚合物，这就要求在世界范围内发展一些新的方法来生产这些聚合物的单体。

过渡金属有机化学的迅速发展，促进了新工艺过程的出现。费休（Fischer）、威尔金森（Wilkinson）、齐格勒（Ziegler）和纳塔（Natta）由于在这方面的卓越工作赢得了诺贝尔化学奖。他们的这些工作为我们今天所知道的均相催化奠定了基础。以这些基本发现为基础建立了大约24个采用可溶性过渡金属络合物催化的重要工业过程。这些发展已持续到现在，在本书写作的一年半时间里，就公布了三个重要的新型均相或金属有机的催化过程。

导致均相催化在工业上广泛使用的主要优点是它的选择性，即产物纯、收率高。这种特征在制备药物和聚合物中间体中是非常重要的，因为它们必须是特别纯的。说明这种选择性的许多过

表 1.1 美国化工生产中的均相催化过程 (1977 年)

章	反 应 与 产 物	产量 ^① (千吨)
五	羰基化	
	OXO醇类 (加氢甲酰化)	780 ^②
	醋酸 (从甲醇)	180 ^②
四	烯烃聚合	
	聚丁二烯 (配位催化)	345
	乙烯聚合物 (溶液过程)	500 ^②
四, 十一	烯烃加成	
	α - 烯 烃	177
	己 二 醇	200 ^②
	二烯二聚物和三聚物	40 ^②
	氯丁二烯	166
六	烯烃氧化	
	乙 醛	410 ^②
	氧化丙烯 (Oxirane法)	418 ^②
十	烷烃与芳烃氧化	
	对苯二酸和酯	2277
	己 二 酸	698
	醋 酸	986 ^②
	苯甲酸、间苯二酸	86 ^②
十一	缩 聚	
	聚酯纤维	1660 ^③
合计		8923

《合成有机化学品——1977年》U. S. 国际贸易委员会。

② 从均相催化过程产生的估计数字。

美国|Chem. Eng. News 1978年12月4日。

程将在以后的章节中加以叙述。给人印象最深刻的或许是手征性烯烃加氢生成单一的旋光异构体，收率在90%以上。这个方法后来在工业上被用来生产治疗震颤麻痹的 L-二羟基苯丙氨酸 (L-DOPA) (第3.4节)。

使用可溶性催化剂所看到的选择性大多发生于液相中可以看到的过程控制之中。不仅反应温度和混合操作要比在多相催化体系中容易控制，而且活性催化物种的性质也可以被调节得更加有

效。催化剂和配位体的浓度控制要比在固体表面上容易做到。因此，就只存在有少数几个催化物种来说，以及就它在单一相中操作的传统意义来说，可溶性催化剂往往是均相的。

均相催化的应用已经随着我们对它的化学过程的了解而增长。机理的研究通常跟着工业应用之后进行，但来自这些研究的知识在得到最佳反应条件和发展新型催化剂的工作中是有价值的。均相催化反应机理的研究进展很快，因为大多数物理有机化学技术稍加改进就可使用，用可溶性的催化剂所发展的机理的许多基本原则也可应用到机理知识不多的多相催化剂上。

本书试图提供一份这个迅速发展的领域的水平情况。有关过渡金属有机化学的章节是简短的，因为到处可以找到这一课题的大量论述。这里着重讨论一些在技术上有意义的均相催化反应的应用以及反应化学和机理研究。读者可以注意到过去很少对某些在工业上重要的过程进行机理研究。人们希望今后应对这些有意义的而且是过时的反应进行一些基础研究。

试图对整个领域进行展望从而限制了每个专题使用的篇幅。因此，对个别反应希望知道更多情况的读者，通过广泛选读在过去5~10年间已经出版的专著会是有帮助的。在这些书中包括一些由专家撰写的有关催化专题方面的章节。一般来说，他们提供的选题报道范围具有相当的深度。加氢、聚合和一氧化碳的催化反应充满各卷，这反映均相催化在这些领域中应用的成就。

一般参考文献

Wender, I., and P. Pino, *Organic Synthesis with Metal Carbon-yls*, 1st ed., Wiley, 1968; 2nd ed., 1977. 提供均相催化中多种课题的专门报道，不只是金属羰基反应。

Taqi Khan, M. M., and A. E. Martell, *Homogeneous Catalysis by Metal Complexes*, Academic Press, 1974, 2 vols., 相当详细地讨论分子活化反应和基本催化原理。

Schrauzer, G. N., *Transition Metals in Homogeneous Catalysis*, Marcel Dekker, 1971. 由几名作者提供的有关基本过程的章节的汇编。

Ugo, R., *Aspects of Homogeneous Catalysis*, D. Reidel. 由在各领域工作的学者提供包含有关催化各种情况的章节。

Stone, F. G. A., and R. West, *Advances in Organometallic Chemistry*, Vol. 17, Catalysis and Organic Syntheses, Academic Press, 1979. 由权威人士提供有关烯烃和二烯烃的许多均相催化反应的章节。

Homogeneous Catalysis, *Advances in Chemistry Series 70 and 132*, American Chemical Society, 1968, 1974. 是具有浓厚工业气氛的讨论会论文集。

Rylander, P. N., *Organic Syntheses with Noble Metal Catalysts*, Academic Press, 1973. 对在有机合成中有兴趣的化学计量的和催化的反应应给以良好的描述。

几种含有均相催化各章节的连续出版物。突出的有：

Advances in Catalysis, Academic Press.

Advances in Organometallic Chemistry, Academic Press.

Organometallic Reactions, Wiley-Interscience.

Catalysis—Specialist Periodical Reports, Chemical Society.

Catalysis Reviews, Marcel Dekker.

有 关 专 著

B. R. James, *Homogeneous Hydrogenation*, Wiley-Interscience, 1973.

F. J. McQuillin, *Homogeneous Hydrogenation in Organic Chemistry*, D. Reidel, 1976.

J. Falbe, *Carbon Monoxide in Organic Synthesis*, Springer-Verlag, 1970.

J. C. W. Chien, *Coordination Polymerization*, Academic Press, 1975.

C. E. Schildknecht and I. Skeist, *Polymerization Processes*, Wiley-Interscience, 1977.

J. Boor, *Ziegler-Natta Catalysts and Polymerization*, Academic Press, 1978.

第二章 和催化有关的过渡金属化学

均相催化的基元反应通常是大家熟悉的金属有机化学和配位化学的反应。基本步骤有配位体的络合和解离、氧化加成和还原消除，不饱和配位体“插入”到 $M-C$ 键和 $M-H$ 键中，以及从烷基上取去 H 原子^[1,2]。本书以这些反应和成键原理为基础进行初步论述。更加全面和精确的论述可在本章末尾列出的标准教科书中得到。

2.1 过渡金属离子的成键能力

本书中的均相催化涉及某些合成反应，这些反应是由可溶性的过渡金属（ Ti ， V ， Cr ， Mn ， Fe ， Co ， Ni 和 Cu 的三元素组）所催化的。这些过渡金属具有活跃的易于接受电子的 d 轨道，这些轨道仅仅部分填充了电子（至少有一种是正常的氧化态）。无论是这些轨道的数量还是它们的形状都成为过渡金属化合物呈现出多种多样反应途径的部分原因。

典型的过渡金属原子具有在几何形状和能量特征上适合成键的 1 个 s 轨道，3 个 p 轨道和 5 个 d 轨道。在特定的情况下，这 9 个轨道可以与 9 个配位体成键。一个特殊的例子是铼的氢化物络合物 $ReH_7(PEt_2Ph)_2$ ^[3] 具有 7 个 $Re-H$ 共价键和 2 个 $P \rightarrow Re$ 配位键。配位键是由膦配位体中的电子对给予铼原子的空轨道而形成的。原则上 $Re-H$ 键与甲烷中的 $C-H$ 键是相似的。铼原子中的 7 个价电子分布在 7 个轨道上，在这些轨道上的电子与 7 个氢原子上的孤电子配对成键。虽然这个化合物就其高配位数来说是一种特殊情况，但是，这说明金属离子可以以共价键和配位键两种键型与配位体结合。催化作用的魅力就在于这种多功能性。配位体如一氧化碳和烯烃配位到金属离子上会引起这些分子

中电子分布的变化，这些变化改进了配位体分子的反应活性，它有时是非常明显的。

一些简单的规则可用来预测过渡金属配位化合物的存在和稳定性。过渡金属的 9 个外层轨道能够容纳 18 个电子，从而得出可预测络合物稳定性的“18 电子规则”或“惰性气体规则”。正如这条规则最初用于金属羰基化合物那样^[4]，当金属原子上的价电子和由配位体授予的价电子（每个一氧化碳提供 2 个电子）总数等于惰性气体原子的电子总数时，这个化合物应该是稳定的。例如，在 $\text{Cr}(\text{CO})_6$ 络合物中，铬提供 6 个电子，一氧化碳配位体供给 12 个电子，总数为 18 个电子。若再加上铬原子的 18 个核电子，这个金属原子由 36 个电子环绕，这种构型象氪的稳定构型。通常为了方便起见，省略核电子，只简单地计算占据金属外层轨道上的那些电子。从金属价键轨道和供体配位体而来的电子总共为 18 个电子，可预测络合物的稳定性。这个简单的经验规则成功地预测了已知的单核和双核金属羰基络合物的稳定性。 $\text{V}(\text{CO})_6$ 是例外，它的顺磁单体有 17 个电子。有趣的是，这个化合物容易还原成 $[\text{V}(\text{CO})_6]^-$ ，这是一个在它可能成键的轨道上具有 18 个电子的稳定离子。

18 电子规则被广泛地用来预测金属有机化合物的稳定性，并已发展成为相当完善的电子计算规则^[1]。但是就大多数络合物来说，下列体系运用得更好些。以共价键简单成键的配位体，如氯基、甲基和氢基被认为是提供一个电子和金属原子成键的。电子对给予体，如胺类、CO、膦类、异腈类和烯烃提供 2 个电子，其他一般配位体的给电子能力确定如下：

3— π - 烯丙基、亚硝酰基（通常）

4—二烯烃

5— π - 环戊二烯基

6— π -芳烃

和简单的金属羰基化合物的情况一样，当电子数为 18（金属价键电子和配位体电子的总数）时，会导致人们至少对热降解和

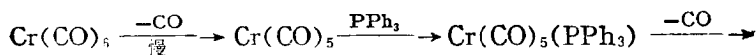
亲核攻击期望获得中度的稳定性。在离子型络合物如 $[\text{V}(\text{CO})_6]^-$ 上的形式电荷是从全部电子数减去得到的。在计算中省略了不以共价键或配位键键合到金属原子上的抗衡离子（如 NH_4^+ 或 PF_6^- ）。

在一个具有几种类型的配位体络合物中，用多功能的加氢甲酰化催化剂， $\text{Rh}(\text{CO})(\text{H})(\text{PPh}_3)_3$ 作为电子计算的一个例子。铑原子具有9个价电子。一氧化碳分子提供2个电子，氢原子提供1个电子，3个三苯基膦配位体，每个提供2个电子，总共为18个电子，此数值是稳定性的魅数。预测这个化合物的稳定性还可以通过观察它在氮气中， $172\sim 174^\circ\text{C}$ 下融化而没有变化这一事实来证实。这种预测的稳定性仅限于在金属中心上的耐反应性。和许多金属有机化合物一样，氢化铑是容易受到亲电子试剂和那些能直接攻击象H那样的配位体的自由基的攻击的。

虽然18电子规则起初是经验的，但是它可以用来成功地定性解释一些络合物的稳定性。若这9个可能成键的金属轨道是充满的，就说明这个化合物是配位饱和的。用亲核试剂攻击金属原子，就会把电子加到高能金属原子轨道上或反键分子轨道上，这对络合物的稳定性是不利的。因此，配位取代反应通常按类似有机化学中的 $\text{S}_{\text{N}}1$ 机理进行。一般说来，一个配位体解离产生“配位不饱和”型络合物，这种络合物容易和其他可能的配位体结合。

配位体解离-结合过程的普遍性导致衡量过渡金属络合物活性的“16和18电子规则”的产生。这条规则对识别均相催化反应中的最佳反应途径是非常有用的。它有许多例外，并主要限于第VI~VIII族金属的非自由基反应，但对第三章到第六章的化学提供了一个有用的概念性框子。

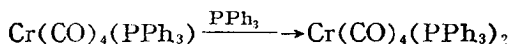
一般说来，16-和18-电子规则预见一个催化反应将通过一系列配位体的解离和结合步骤来进行，在这些步骤中，具有16和18电子的中间体是交替出现的。一个按化学计量反应的简单例子是用三苯基膦配位体取代 $\text{Cr}(\text{CO})_6$ 中的两个羰基：



18电子

16电子

18电子

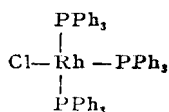


16电子

18电子

如用 18 电子规则预测，最初的 $\text{Cr}(\text{CO})_6$ 分子是相当不容易发生 $\text{S}_{\text{N}}2$ 亲核攻击的。这里取代的速率仅稍与三苯基膦的浓度有关^[5]（与此类似的 Mo 和 W 的六羰基络合物容易按 $\text{S}_{\text{N}}2$ 型机理进行亲核攻击），取代的主要途径是 CO 配位体解离得到活性的 $\text{Cr}(\text{CO})_5$ 半体。这个 16-电子物种很快地和三苯基膦分子结合，生成稳定的 18-电子化合物。CO 进一步解离得到 16-电子五配位的 $\text{Cr}(\text{CO})_4(\text{PPh}_3)$ 物种是很慢的，但是这是最后生成双（三苯基膦）络合物的主要反应步骤。CO 解离过程需有高的活化能，但是通过光解可以很容易地促进解离^[6]。这个假定的 $\text{Cr}(\text{CO})_5$ 中间体已在惰性气体基质中用光谱法证实过^[7]。

象将在第 2.4 节讨论催化循环性质中所举例说明的那样，16-和 18-电子中间体的类似交替变换现象在许多催化反应中也有发生。但是正如前面所提到的那样，在 16-和 18-电子规则中有许多例外，明显的一类有铑（I）、铂（II）和金（III）的正方平面络合物。这些金属的 16-电子络合物显示出相当大的动力学稳定性，并常常通过解离反应给出不稳定的 14-电子络合物。一个突出的例子是“威尔金森催化剂”，这种催化剂可能是一种最容易变化的可溶性催化剂。它的结构^[8]是围绕中心铑原子的四个配位体的给电子原子的平面排布：



$\text{Rh}-\text{Cl}$ 键可以看作正常的共价键，而三个 $\text{Rh}-\text{P}$ 键是由磷上的电子对给予铑形成的。这个化合物的主要反应途径是三苯基膦配

位体解离得到高活性的 14-电子中间体^[9]。这个中间体在烯烃加氢中的作用将在第3.4节中讨论。

2.2 金属-配位体的相互作用

过渡金属络合物在催化中的应用不仅在于它的 d 轨道的数量,而且在于 d 轨道的对称性。如图 2.1 所示,简单的 d 轨道可以在原子轴上或在它们之间。5 个 d 轨道与 p 和 s 轨道的外层杂化可以假设它们有各种各样的形状和取向。金属原子和配位体,如烷基或氢原子或卤原子之间的共价键在定性上类似有机化合物中的那些共价键。最主要的差别在于配位体分子轨道和金属原子轨道之间的配位键。轨道的对称性对于配位键的稳定性是非常重要的,这一点可用过渡金属原子和双氮分子之间的相互作用来说明^[10]。

N_2 分子对大多数试剂是惰性的,但是它与富电子的过渡金属化合物意外地生成稳定的络合物。这时,它往往成为活化了的还原剂。主要的例子是含金属蛋白的固氮酶,它在土壤温度和大气压下把 N_2 催化还原成 NH_3 。配位键合到过渡金属,如铁和钼(固氮酶中的两种金属)上的强度来自两种键型的结合。即使 N_2 是一种非常弱的碱,它不与质子酸或路易斯酸如 PF_5 相互作用,但可把它看作一种电子对给予体,将电子给予金属的空轨道。如图 2.1 的左图所示,位于一个氮原子上的填满的 σ -轨道能够将电子给予金属的空轨道(如 d_{z^2} 轨道所示,虽然 p_z 轨道能够起着完全相同的作用)。电子密度转移到金属上,即使是少量的,但能够增强示于图的右侧的第二种相互作用。填满的金属 d 轨道(xz)对于反馈电子到 N_2 分子的 π_g^* 空轨道上具有合适的对称性。即使 N_2 不和惯用的强亲核试剂如 CH_3^- 或 RS^- 起反应,这种相互作用也是重要的。即使在单独存在的情况下,每种作用都是非常弱的,这两种电子转移的相互作用是协同的,并产生中等强度的 M—N 键。

如图 2.1 所示, σ -供体键和 π -受体键的结合使许多与 N_2 分

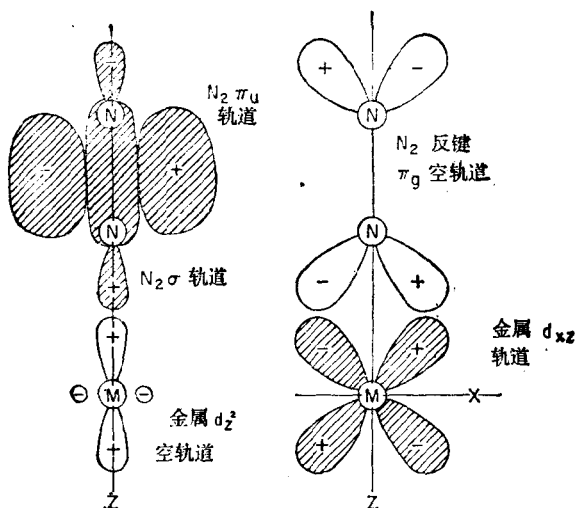


图 2.1 过渡金属 d_{z^2} 和 d_{xz} 轨道以及 N_2 分子轨道沿 xz 平面的截面
 N_2 的 π -轨道在沿着金属 d_{yz} 轨道 (它与 d_{xz} 轨道具有相同的形状) 的 yz 平面上出现相同的结构

子等电子的配位体的络合物稳定化。从实用的观点来看，最重要的是——氧化碳，它形成一大类羰基金属络合物。 $M-CO$ 键的性质与一氧化碳在合成上的应用将在第五章一起讨论。象在图 2.1 中的 N_2 一样，能够键合到金属上的其他配位体有 $RN \equiv C$ 和 $RC \equiv N$ 分子以及 CN^- 、 N_3^- 和 $RC \equiv C^-$ 离子。

令人感兴趣的是，电子密度从金属离子转移到配位体的反键 π_g^* 轨道上，似乎只是轻微地削弱了 $N \equiv N$ 或 $C \equiv O$ 键。虽然配位体的红外振动伸缩频率在实质上可以发生位移，但是在络合时， $N \equiv N$ 或 $C \equiv O$ 的键长改变不大。从催化的观点来看，“端基”配位的最主要影响可能是为电子从低价金属离子转移到配位体上提供了一条容易实现的途径，象用 Ti^{2+} 或 Zr^{2+} 络合物还原 N_2 或 CO 的情况。

双氮分子也能够以与图 2.1 的端基相反的方式“侧基”键合到金属离子上。虽然所有很好表征过的 N_2 络合物都具有端基结构^[11]，但是在金属催化的双氮反应中，过渡态的侧基结构已多次提出。示于图 2.2 中的侧基键与在烯烃络合物和乙炔络合物中所看到的键相似。这些重要的催化底物的成键作用将在第三章和第八章中讨论。

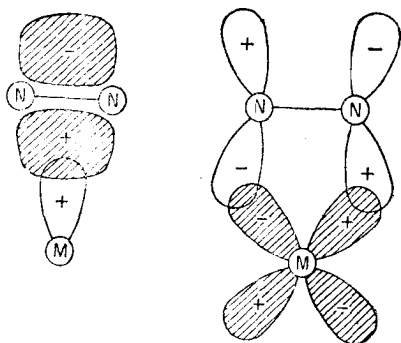


图 2.2 双氮分子与过渡金属离子的 d 轨道“侧基”相互作用

左：从 N_2 的 π_u -成键轨道授予金属空轨道

右：从填满的 d 轨道反馈到配位体的 π_g^* -反键轨道

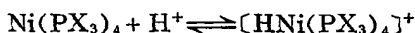
在侧基结构中，配位体-金属键包括电子从填满的 π 轨道的一个波瓣授予金属空轨道上。另外，和在端基模型中一样，这种授予作用增加金属离子上的电子密度，并有利于电子转移到配位体的 π^* -反键轨道上。在这两种成键模型中，金属 d 轨道对于授予反键 π^* -配位体轨道具有合适的对称性。虽然侧基 N_2 络合物的结构数据没有现成的，但是当烯烃或乙炔配位到金属离子上时，它们的 C—C 键在实际上是拉长的。假若反键 π^* 轨道的成分增加到一定的程度，那么 C—C 键的这种削弱应该是可以预料得到的。电子效应和位阻效应

金属络合物作为催化剂的有效性主要取决于排布在中心金属离子周围的配位体之间的相互作用。经典的例子是“反位效应”或“反式影响”^[12]，一个配位体通过这种效应活化了在正方平面或八面体络合物中与它处于反位的另一个配位体。例如，在威尔金森催化剂 $RhCl(PPh_3)_3$ 中，与 PPh_3 成反位的 $Rh-P$ 的距离要比在反位接上氯配位体的 $Rh-P$ 的距离长 $0.1 \text{ \AA}$ ^[8]。配位体之间通过两种通用的机理发生相互作用。电子效应是经过金属-配位

体键传递的。位阻效应主要是由在空间上拥挤的络合物中配位体之间的相互排斥引起的。电子效应在威尔金森催化剂的 $\text{Rh}-\text{P}$ 键拉长中是明显的。而且位阻效应^[13]在这个化合物中也是明显的，因为这四个配位体由于三苯基膦配位体的体积大而形成扭曲性平面。

催化剂对烯烃和二烯烃反应的电子特征一般与发生催化氧化反应的那些络合物的特征大不相同。虽然有几个例外，但是对烯烃加氢、二聚和 α -基化反应的催化剂倾向于用“软的”或可极化的配位体来稳定低价络合物。这一类配位体是以 CO 、 N_2 、膦和较大的卤离子为代表的。氧化催化剂通常是用“硬的”，不可极化的配位体，如水、醇、胺、氢氧化物、羧酸根离子围绕的高价离子。后面这类配位体通过简单的 σ -供体键，常常是完全的离子键连接到金属离子上。“软的”配位体常常是通过 σ -供体和 π -受体的相互作用结合的，如前面举例介绍的双氮分子与金属的结合。

甚至在一系列的配位体如 PX_3 中，也看到成键特征大不相同。三烷基膦是主要的 σ -供体配位体，它把大量的电子密度转移到金属离子上。而 PF_3 很象 CO ，是强电子受体。用三芳基膦和 P(OR)_3 配位体时可看到处于上两者之间的中间特征。当几个相似的配位体连接到如 $\text{Ni(PX}_3)_4$ 中的金属离子上时，这些效应是叠加的。在质子酸与这类络合物的反应中可以说明这种效应：



(质子化反应是产生 $\text{M}-\text{H}$ 键的重要方法，这将在第 2.4 节中予以叙述) 当配位体为三烷基膦时，累积在镍原子上的电子密度会多到使它变成强碱，以至它们的酸性也会降到和乙醇质子化的 $\text{Ni(PEt}_3)_4$ 一样的弱^[14]。相反， $\text{Ni(PF}_3)_4$ 会呈现出不明显的碱性。三烷基和三芳基膦络合物可由各种无机酸来质子化，这与金属上具有中度的电子密度是一致的^[15]。

位阻效应在实验上是不容易定量表示的，但是对可溶性催化剂的作用完全和电子效应一样重要。确定配位体有效体积的一种

有用的方法是测量在空间填满的络合物分子模型中，由配位体所形成的“圆锥角”^[13] (图 2.3)。圆锥角的大小是一种测量配位体在金属配位圈内所占空间大小的近似的尺度。这样四个 $\text{P}(\text{OMe})_3$ 配位体 (圆锥角 107°) 可以适配在 $\text{Ni}[\text{P}(\text{OMe}_3)]_4$ 的四面体排布中，而三-邻-甲苯基亚膦酸酯 (圆锥角 141°) 必须适当地扭曲才能形成类似的络合物。事实上， $\text{Ni}[\text{P}(\text{O}-o\text{-Tol})_3]$ 在室温下会自动地分解形成 $\text{Ni}[\text{P}(\text{O}-o\text{-Tol})_3]_3$ 。

这个络合物的催化效应大都可归因于容易形成在配位上不饱和的三 (亚膦酸盐) 络合物。同样在威尔金森催化剂， $\text{RhCl}(\text{PPh}_3)_3$ 的催化反应中，主要的催化途径包括三苯基膦配位体解离，由体积大的膦来促进反应 (圆锥角 145°)。

2.3 基本反应

均相催化中的主要反应途径只不过是配位化学和金属有机化学的一些基本反应。这些反应出现在催化循环和提供进入循环的催化剂转换两者的许多组合以及连续的过程中。每种反应将在下列各节中予以讨论。即使从机理的观点来看这些基本反应不是完全清楚的，但是已经明确的是象配位体取代、插入和氧化加成这样一些过程要比10年前所认为的复杂得多。

配位体取代反应

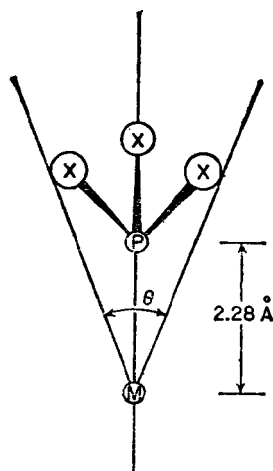


图 2.3 测量配位体 PX_3 配位到金属原子上的圆锥角 θ 的方法

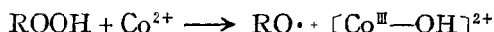
(本图是经 C. A. Tolman 许可从
J. Am. Chem. Soc. 92, 2957 (1970)
上复印的)

位体取代、氧化加成和插入反应中的重要性刚刚开始意识到。

氢化和还原反应

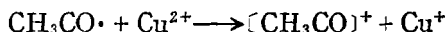
许多重要的均相催化反应是用可溶性的金属络合物来催化有机底物的氧化反应。在这些氧化反应中，金属离子通常是在两个比较稳定的氧化态，如 Co(II) 和 Co(III) 之间循环的。单电子和双电子两个氧化还原循环都是重要的。一些特别重要的单电子循环有 $\text{Co(II)}/\text{Co(III)}$ 、 $\text{Mn(II)}/\text{Mn(III)}$ 和 $\text{Cu(I)}/\text{Cu(II)}$ 。在许多烯烃的氧化反应中有 $\text{Pd(O)}/\text{Pd(II)}$ 的双电子的离子对。这些氧化循环的实例将列举在第六和第十章中。

虽然某些单电子的氧化反应是一个电子在一个金属离子和一个有机底物之间的简单传递，但一个电子和一个配位体的传递在单电子和双电子两个过程中是普遍存在的。烷基氢过氧化物与钴(II)离子的反应（不考虑溶剂化作用）是一个重要的催化过程的例子：



这个反应使 OH 基转移到钴离子上，它是通过从 O—O 键来的一个电子来完成的。至少在形式上，这个产物是 Co(III) 与 OH^- 离子的络合物。

简单的电子转移反应可用 Cu(II) 和乙酰基反应还原成 Cu(I) 的过程来说明：



配位体转移和电子转移两个过程在烃类氧化反应中都是重要的。

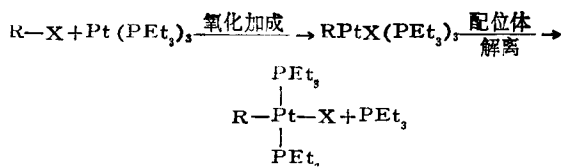
在乙醛催化氧化成为乙醛的反应中含有这两个过程（第十章）。

氧化加成和还原消除反应

除前面所讨论的传统氧化反应和还原反应外，金属有机化学家还喜欢讲氧化加成和它的逆过程：还原消除。氧化加成的概念^[1,19]对于研究均相催化过程已经成为一种有用的方法。而且，在最近几年间，氧化加成是一类反应的标记，而不是一种准确的机理的描述。

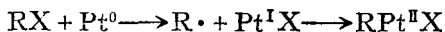
氧化加成的简便例子是卤代烷与铂(0)络合物的

反应^[19,20]



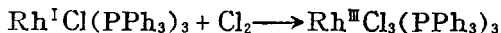
最初的铂络合物 $\text{Pt}(\text{PEt}_3)_3$ 可以看作是由膦配位体溶剂化的铂原子。若 R 和 X 在配位场的理论范围内当作阴离子配位体，则卤代烷加成使铂的形式氧化态从 0 氧化成 +2。RX 组分的这种形式上的氧化和加成与叔胺或膦用卤代烷反应成季碱反应是相似的。与生成季碱反应相类似是十分合理的，因为在这种情况下，假若 RX 是苧基氯，则铂(0)络合物似乎是起亲核试剂的作用，按 $\text{S}_{\text{N}}2$ 反应从苧基碳上取代 Cl^- ^[20]。但是，与成季碱反应相反，氯离子随后与金属成键。

金属有机反应机理的复杂性可通过考察苧基溴和 $\text{Pt}(\text{PEt}_3)_3$ 的反应与苧基氯的反应机理不同来说明。几种证据认为溴化物的氧化加成按非链自由基机理进行^[21]。这种自由基过程可以看作两个连续的单电子氧化反应（不考虑膦配位体）：

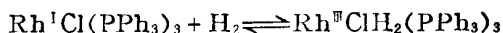


用其他卤代烷的自由基链机理似乎可能包括在与 $\text{Pt}(\text{PEt}_3)_3$ 的反应中。尽管研究工作进行得很广泛^[20,22]，但是整个氧化加成反应的机理图样是不清楚的。

许多活泼的 X—Y 键将会“氧化地加成”到 $\text{Pt}(\text{PEt}_3)_3$ 和其他富电子的过渡金属络合物上。某些加成反应，如 Cl_2 分子与威尔金森催化剂的反应：



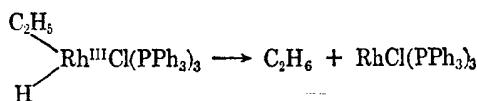
是容易看作氧化过程的。而其他一般的加成反应，如 HCl 分子或芳烃 C—H 键的加成反应在直观上很少看作为氧化过程，最难看作氧化反应的是因为 H_2 分子加成生成二氢化物，这是烯烃催化加氢的重要步骤^[9]。



如同在卤代烷的加成反应中那样， H_2 加成的“氧化”特征只是一种形式。它是以产物中的氢配位体确定为氢化物离子为基础的，即使在事实上 $\text{Rh}-\text{H}$ 键可能是非极性的。

如在方程式中所指出的那样，氢加成到威尔金森催化剂上的反应是可逆反应。当 $\text{RhClH}_2(\text{PPh}_3)_3$ 在真空中加热时，氢消除而络合物中的铑原子被还原成它原来的氧化态 + 1。

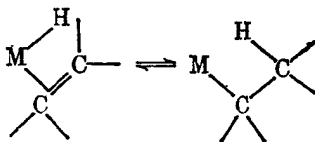
对还原消除反应所进行的研究要比氧化加成少一些，即使它在某些均相催化反应中是关键步骤。一个重要的例子是烷烃从烯烃加氢的中间体，烷基金属氢化物上的还原消除。在乙烯与威尔金森催化剂的加氢反应中，乙基氢化铑在催化循环的最后步骤中还原消除乙烷：



通常假定消除反应是一个协调过程，在这个过程中，两个顺式配位体碰撞在一起并生成 $\text{C}-\text{H}$ 键。但是鉴于氧化加成过程的复杂性，似乎还原消除不可能总是如此简单。

插入反应和消除反应

所谓插入反应在烯烃催化化学中是普遍存在的。最初的例子是烯烃插入到金属-氢键中：



“插入”这个术语是用来描述总包反应的，虽然它在机理描述中是不确切的。较好的说法应该是氢配位体从金属原子转移到配位的烯烃的碳上。这种特征在考虑可逆反应 β -氢消除时是有用的，在这种反应中，烷基上的 β -氢转移到金属原子上。 β -氢消除反应在金属有机化学中是很普通的，但是 α -氢消除产生卡宾络合物的