

# 石油化工的催化反应 与催化剂(X)

## 第六章 催化水合反应

林 国 栋

(厦门大学化学系)

### 一、前 言

水合是一种加成反应，水是作为一种反应物参加反应并只形成一种产物，许多不饱和的有机化合物能和水分子起加成反应，得到像醇、醛、酮等含氧的有机化合物。被加成的不饱和键有：

$\text{>C}=\text{C}<$ 、 $-\text{C}\equiv\text{C}-$ 、 $\text{>C}=\text{O}$ 、 $\text{>C}=\text{N}-$ 、 $-\text{C}\equiv\text{N}$ 等<sup>[1]</sup>。环氧烷

烃的开环水解也被认为是一种水合反应。和碳—碳重键的加成反应不同，碳—杂原子重键的加成反应一般来说比较简单。碳—杂原子重键本身已被强烈地极化，碳一般是正的一端（除异腈外），杂原子一般是负的一端。进行水合反应的时候，羟基加到碳原子上。氢加到杂原子上。不对称的碳—碳重键也存在着这种重键的极化，也就是说在水合反应时，羟基和氢是按照马尔柯夫尼可夫（Markownikoff）规则加到双键的二个碳原子上。因此，炔烃水合反应除了乙炔可以生成乙醛而外，乙炔的同系物均只能得到酮。烯烃水合反应除乙烯得到乙醇而外，乙烯的同系物只能得到仲醇或叔醇。想得到正丁醇、正辛醇之类的伯醇，只能通过其他的合成方法，如由乙醛制正丁醇，由氢甲酰化反应以烯烃制伯醇。在有机合成上，还可以经硼氢化作用由烯烃进行反-Markownikoff的水合反应而制得伯醇<sup>[2]</sup>。

在基本有机化学工业中，通过水合反应这一单元操作生产含氧的有机化工产品的品种并不多。可是由烯烃水合生产醇却是石油化学工业的一个重要过程，而乙炔水合制乙醛在工业上已有五十多年的历史，曾

是乙醛的主要生产方法，至今仍被采用。此外，由环氧乙烷制乙二醇，由丙烯腈生产丙烯酰胺也都是石油化工中催化水合反应的实例。这四个水合反应是与上述几种不同类型的饱和键的加水反应相对应的。从反应机理的角度来看，在这四种水合反应中，除了乙炔水合是由某些过渡金属化合物作为催化剂，以配位络合活化的方式催化反应过程而外，其他的三种水合反应都是酸—碱催化反应的实例。环氧乙烷和丙烯腈的水合有时甚至采用非催化的过程。

### 二、催化水合反应的实例

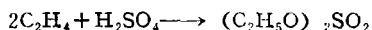
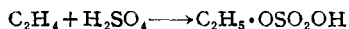
#### 1. 烯烃水合作用<sup>[3—8]</sup>

烯烃水合有二种方法，一种是间接水合法或称硫酸法；另一种是直接水合法或称催化水合法。和水合反应相比较，烯烃的聚合倾向随着烯烃分子量的增大而快速地增大，因此所谓烯烃水合制醇主要是指乙醇和异丙醇，异丁醇已很少采用水合的方法制得。

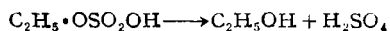
##### (1) 间接水合法

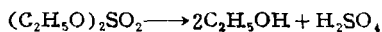
间接水合法系采用硫酸为介质，使烯烃和水分二部合成醇，以乙烯为例：

第一步，乙烯和浓硫酸反应生成硫酸氢乙酯和硫酸二乙酯，1克分子的硫酸吸收1克分子的乙烯所放出的热大约为15千卡。

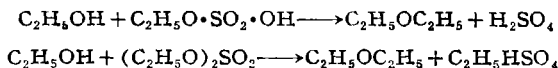


第二步，硫酸氢乙酯、二乙酯水解，重新放出硫酸（变稀）并得到乙醇：

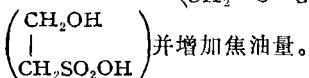
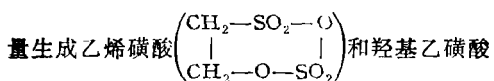




硫酸氢乙酯、二乙酯水解过程中伴随有副反应产生，副反应的产物为乙醚：



乙烯为硫酸所吸收是一个取决于初始酸浓度、温度、总压力和乙烯分压、气液接触情况等因素的复杂过程。一般认为分两步进行，即乙烯分子由气相转入液相；转入液相的乙烯与硫酸进行反应。实践证明，采用高浓度的乙烯和硫酸并使过程在高压下进行对提高乙烯吸收速率是有利的，因为这种条件创造了两种物质分子较好的接触机会。生产上所选择的乙烯分压为15大气压。在这种条件下，乙烯吸收量可达1.2—1.5克分子乙烯/1克分子硫酸。乙烯分压由原料乙烯浓度和系统压力决定。原料乙烯浓度在45—96%范围内均可采用，故系统压力要相应保持在35—17大气压。硫酸浓度以96%为好，温度以低于80℃为宜。采用更浓的硫酸（98%以上）和80℃以上的反应温度，则大量生成乙烯磺酸



烯烃在硫酸中吸收和形成聚合物的容易程度都是按下列次序增大：乙烯 < 丙烯 < 正丁烯 < 异丁烯 < 其他的叔烯烃。各种烯烃在硫酸中吸收的条件有所不同，如表1所示。

表1 烯烃—硫酸反应条件

烯 烃	硫酸浓度%	温度℃
乙 烯	90—98	最高85
丙 烯	70—85	20—40
正-丁 烯	70—85	20—30
异-丁 烯	50—65	15—25

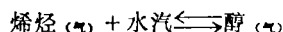
烯烃的间接水合法是石油化工中最早实现工业化生产的过程之一。它的工艺简单，原料乙烯浓度的适用范围较宽，电力消耗低，所以即使在四十年代出现直接水合法之后，仍在一些国家继续采用。这种方法的主要缺点是需要以硫酸作为介质，这不仅消耗大量的浓硫酸，而且对设备的腐蚀是严重的。而浓缩硫酸，特别是浓缩90%以上的硫酸是一种麻烦和不经济的事情。早在二十年代，人们对于在固体催化剂上由

乙烯一步水合制乙醇就有着浓厚的兴趣。

## (2) 直接水合法

早在一百多年以前，人们就已知采用液相的催化过程可以使乙烯水合为乙醇，它是以稀的矿物酸作为催化剂的。但是，在相当长的一段时间内，虽然有不少人进行了催化剂的评选和相平衡的研究工作，可是都没有得到满意的结果。只是在四十年代美国壳牌化学公司发明了固体磷酸催化剂，并建立了生产装置之后，直接水合法的技术路线和催化剂研究工作才活跃起来。

所谓烯烃的直接水合法，即让烯烃和水以气(汽)态引入反应系统，所形成的醇也以汽体的状态排出，因此反应受到热力学平衡的限制：



$$K_P = \frac{(\text{醇})}{(\text{烯烃})(\text{水汽})}$$

一些简单烯烃汽相水合的平衡常数列于表2，平衡常数 $K_P$ 随温度的变化由图1表示。在加压的条件下，各组份偏离理想气体的程度相当可观，因此，必须采用活度表示。

表2 烯烃水合平衡常数

烯 烃	醇	$\log K_P$	$\Delta H$ (卡/克分子)
乙 烯	乙 醇	$\frac{2100}{T} - 6.195$	-9600
丙 烯	异 丙 醇	$\frac{1950}{T} - 6.060$	-9000
正丁烯	仲 丁 醇	$\frac{1845}{T} - 6.395$	-8450
异丁烯	叔 丁 醇	(同异丙醇)	(同异丙醇)

平衡常数可以由热力学计算的方法和直接测定平衡组成求得。但是，平衡常数值的计算精确度取决于热力学数据的精确度，因此不同时期，不同作者所得到的这些数值是不相同的。而由测定平衡组成的方法则受到实验条件和测量精确度的影响，各研究报告所提供的数据也各有差异。对于乙烯水合制乙醇反应的平衡常数，一般认为下列公式比较正确：

$$\log K_P = \frac{2100}{T} - 6.195$$

$$\log K_P = \frac{2093}{T} - 6.304$$

明明和沙家骏用这二个公式计算了水气比（水和乙烯的克分子比）、乙烯浓度、压力、温度对乙烯平衡转化率的影响<sup>(2)</sup>。Vedensky 和 Feldman 以及 Müller 和

Waterman 也进行了类似的计算。

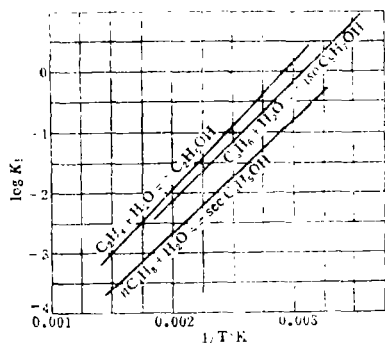


图 1 烯烃水合平衡常数与温度的关系

由上述可见烯烃气相水合的概貌：(i) 醇的平衡浓度很低。在常压，150℃，等克分子的烯烃和水蒸汽条件下，乙醇的平衡浓度是0.4%，异丙醇0.2%，仲丁醇0.03%。这个反应的 $\Delta H$ 是一个负值，高温对于生成乙醇是不利的，但是现有气相水合催化剂在低温下活性低，反应只好控制在较高的温度下进行，一般乙烯的单程转化率仅为5%，大约为平衡转化率的70%。所以设计和研究低温高效的水合催化剂是一个重要的研究课题。(ii) 反应的 $\Delta V = -1$ ，提高反应压力有利于正向反应，因而实际生产过程采用加压，所加的压力受烯烃聚合和设备材料的限制。(iii) 增加反应物之一，即提高水-气比有利于正向反应，但从希望得到较高浓度的产物和足够的反应速率，提高水-气比也有一定的限制，而对采用固体磷酸作为催化剂者，还受到催化剂表面磷酸浓度的限制。对于乙烯水合，所推荐的反应条件是：~70大气压、~300℃、水-气比0.7、乙烯浓度85%。

前已叙及，催化剂是烯烃直接水合法的关键问题之一。曾经提出过各种各样的催化剂。在无机酸方面有：磷酸、硫酸、盐酸、硼酸和它们的盐类，或将它们负载于各种适当的多孔性载体上。例如<sup>[7]</sup>：在金属硫酸盐-硅胶催化剂上能进行丙烯的气相水合反应，催化剂的活性服从于一个简单的规则。即三价金属硫酸盐活性最高，二价次之，一价的没有活性。活性顺序是 $Fe > Al > Cr > Cu > Zn > Co > Ni > Mn > Mg > K, Na$ 。以硅藻土为载体的固体磷酸催化剂仍然是目前主要的烯烃水合催化剂，从四十年代问世一直到目前不断地有这方面的报导和专利出现。固体磷酸催化剂的活性主要取决于在载体空隙间液相中的磷酸浓度，一般为65—85%，最佳值为80—85%，磷酸浓度太低，

反应速率几乎可以忽略不计，浓度太高，将增加副反应特别是聚合和炭化。磷酸浓度是催化剂的使用温度和水蒸汽压力的函数，为此，所选择的反应条件应使催化剂的磷酸浓度维持在所要求的范围内。所选择的制备条件（主要是灼烧条件）应促使磷酸以焦磷酸或正磷酸的形态存在，以使催化剂有较高的活性<sup>[8]</sup>。在催化剂制备的过程中，载体原料硅藻土和粘土的选择和酸处理、灼烧温度、浸渍时磷酸的浓度、浸渍时间等对催化剂性能均有影响。载体原料硅藻土和粘土的主要化学成分是二氧化硅。此外，还有一些其他氧化物，如氧化铁、氧化铝等。它们很容易在正常水合反应温度下与磷酸作用，生成磷酸盐。由此，首先会使起粘结作用的粘土的化学组成发生变化，从而降低了它的粘结作用。同时使催化剂的机械强度受到损伤，其次，所生成的磷酸盐在高温下为半流体状物质，通过催化剂床层流出反应器，同时催化剂的微粒与乙烯裂解所生成的碳化物微粒皆悬浮在此半流体状物质中，当温度稍有降低时，就会凝成一种坚硬的固体。此外，催化剂中氧化铝和氧化铁能促使乙烯聚合，并消耗催化剂中的有效磷酸。因此，对原料硅藻土和粘土选择后，应进行酸处理，以得到合格的催化剂。

各种酸性的氧化物如Al、Th、Ti、W等的氧化物或它们的混合物对烯烃水合也有一定的活性。例如<sup>[9]</sup>，一种新型混合金属氧化物 $TiO_2-ZnO$ 可由多相或均相共沉淀制备。用 $BuNH_2$ 滴定和测定吸附吡啶的红外光谱确定其酸性。含有~7%或57% ZnO的 $TiO_2-ZnO$ 混合氧化物具有很大的酸容量，0.5—0.9毫克分子/克和很高的酸强度 $H_0 \leq -3$ ，对于乙烯水合的催化活性和选择性都很高。另外，如硅钨酸、硼钨酸和硅硼酸等杂多酸也有较好的烯烃水合活性，特别是多钨酸系催化剂在异丙醇生产中的应用<sup>[10]</sup>，这是一种液体催化剂，它是将钨系多阴离子如硅钨酸或其水溶性的盐以合适的浓度及pH值制成。催化剂的通式为 $X_m H_n [Si(W_3O_{10})_4]$ ，其中X可以是H也可以是其他的阳离子，水合活性是随着硅钨酸根的浓度而增加，规定的浓度范围是1/5000—1/100克分子/升，最好是1/3000。在用于丙烯水合的过程中采用高压，压力愈高愈有利于平衡，过剩的水呈液体状态，生成的异丙醇不断地溶于水，大大地提高了效率，转化率高达60—70%，选择性98%。离子交换树脂催化剂也是一种经常报导的烯烃水合催化剂，例如苯乙烯型离子交换树脂催化剂<sup>[10]</sup>，在70大气压，130—140℃，气液混合相反应，转化率可达50—70%。但是这种催

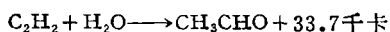
化剂在高温下树脂容易脱落致使催化剂活性下降, 催化剂不易再生。

总而言之, 虽然人们几十年来对烯烃水合催化剂进行了大量的研究和探索, 但仍未发现一种低温下高活性的催化剂, 即使多钨系催化剂能使丙烯转化率高达60—70%, 其主要原因似乎主要是借助于工艺上的创新, 在高压下进行液相反应。为了设计和研制低温高效的烯烃水合催化剂, 人们正从各方面对这个反应过程的催化作用机理等方面进行研究, 为新催化剂的设计和研制奠定基础。

## 2. 炔烃水合作用

炔烃主要是指乙炔, 它比乙烯具有更强的酸性, 因此它对于亲核试剂显示出比较高的反应性, 而对亲电子试剂的亲合力却是很小。作为烯烃水合特殊催化剂的各种质子酸, 在使乙炔及其衍生物转化为相应的醛或酮的反应中, 反应性很差。但是另一方面, 亲核试剂很容易加到炔键上, 例如碘化物对叁键的加成不需要催化剂。可是像 $\text{OH}^-$ 这样的亲核试剂则需要某些金属离子作为催化剂, 使反应以比较大的速率进行。

以乙炔和水加成来制造乙醛的方法, 可以分为气相法与液相法二种。尤其是基于库切洛夫反应的液相汞法, 曾经是工业上生产乙醛的主要方法。催化剂的主要成份为硫酸汞的硫酸溶液, 但由于在系统内通过还原反应生成金属汞的关系, 为了防止催化剂失活, 常常加入铁离子。催化剂溶液有代表性的组成如: 硫酸浓度 200—250 克/升; 铁浓度 50 克/升;  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  7:1, 汞浓度 1—2 克/升。乙炔的水合反应为放热反应, 可用下式表示:



最通常的方法是使大过量的乙炔气将反应热带出反应系统, 同时也可使生成的乙醛快速地由催化剂溶液排出, 以防止乙醛的缩合。反应温度一般为50—100℃, 多数是在接近100℃常压下反应。乙炔的单程转化率为50%左右, 乙醛的理论产率93—95%, 副产物有丙酮、乙酸、丁二酮、丁烯醛以及 $\text{CO}_2$ 等。这一个过程的流程简单、成熟、产品纯度高, 收率也高。但是这种液相汞法催化剂的主要成份汞是有毒物质, 危害工人的身体健康, 污染环境, 为此促使人们去研制乙炔水合的非汞催化剂。

硫酸汞以外的液相法也有种种的研究, 例如以氯化锌水溶液为催化剂, 于常压或加压下反应, 据报可得到相当高的收率, 但活性低。以一价铜离子为主要活性组份的盐酸或硫酸溶液是常见的液相非汞催化

剂。例如<sup>[11]</sup>, 含有氯化亚铜、氯化铜、氯化铵、盐酸、巯基化合物(如巯基醋酸或巯基醋酸乙酯)和甘油的催化剂具有较好的活性、选择性和稳定性。其中, 铜铵比1.2左右, 加入适量的巯基化合物能提高催化剂的活性和选择性。但是在反应的过程中, 有黑色的悬浮物产生, 并均匀地分布在催化剂中。此黑色物在常温下变硬易脆, 随着温度上升变软且粘稠, 于120℃下呈流态。显然, 这是在反应过程中形成的乙炔或乙醛的高聚物。此外在装置材料的选用上也有些问题。

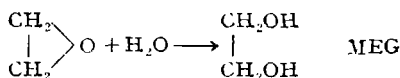
避免使用汞盐催化剂的另一种方式是气相水合法。曾经提出过各种各样的气相非汞催化剂。如铜、锌、镉的磷酸盐、钒酸盐、铬酸盐、钨酸盐等或它们的氧化物。Ю.А.Горин 对此曾作了详细的评述<sup>[12]</sup>。其中磷酸铜钙、磷酸镉钙、磷酸锌或添加磷酸铜活化的磷酸锌为较好的催化剂。含有0.1—0.2%磷酸铜的磷酸铜钙催化剂具有很高的活性和选择性, 40—100小时的单程寿命, 以空气和水蒸汽混合物能使催化剂再生。但是这种催化剂的稳定性不够好, 催化剂的总寿命仅300—600小时。而磷酸镉钙催化剂具有很高的活性、选择性和稳定性(总寿命2600小时)。曾报导过在工业上采用这种催化剂由天然气乙炔生产乙醛<sup>[13]</sup>。可是这种催化剂中的镉盐也是一种有毒的物质, 同时以沉淀法制备的磷酸盐催化剂机械强度较差, 尤其是在流化床反应器中使用, 催化剂的磨损相当严重。为了避免使用镉盐、满足流化床反应器对催化剂机械强度的要求, 负载型的氧化锌催化剂被推荐为乙炔气相水合制乙醛的非汞催化剂<sup>[14]</sup>, 它具有较高稳定性和抗毒能力, 产物中除乙醛外, 尚有一定量的巴豆醛和少量的丙酮、乙醇、丁醛以及 $\text{CO}_2$ 、 $\text{H}_2$ 、 $\text{CH}_4$ 等。而以沉淀法制备的氧化锌或者以氧化锌为主要成份, 含有氧化铁、氧化铬等的混合氧化物催化剂则被用于乙炔水合制丙酮<sup>[15]</sup>。这个过程是包含了乙炔水合生成乙醛, 再由乙醛经缩合、脱氢、脱羰的多步骤反应的过程。对于负载型的催化剂, 大概是由于负载在硅胶表面的薄层氧化锌性能有点像硅酸锌, 基本上已不具有n型半导性的活性中心, 因而失去脱氢的催化活性, 并且缩合的催化活性也大大降低。只要选择适当的水合反应条件, 可以使反应基本上停留在生成乙醛这一步。

综上所述, 乙炔加水反应和加其他HX分子(如 $\text{H}-\text{Cl}$ ,  $\text{H}-\text{AC}$ ,  $\text{H}-\text{CN}$ 等)一样, 所采用的催化剂大都是I B、II B族金属化合物(盐或者氧化物)。在

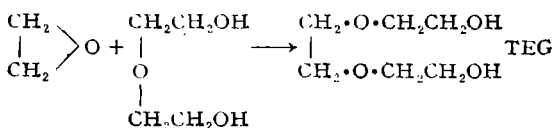
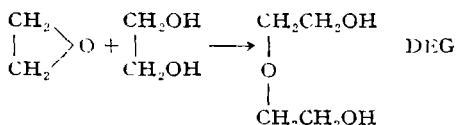
这些金属化合物中, HgSO<sub>4</sub>、CuCl 在100℃ 左右便有很高的催化活性, 在实际生产过程中通常采用液相法, 而像铜、锌、镉的磷酸盐低温下几乎没有活性, 一般是采用高温(300—400℃)下的气相反应, 通常需要以大量过剩的水蒸汽冲稀乙炔, 以使反应过程有较好的选择性。由于石油化工的发展, 特别是自从乙烯氧化制乙醛的 Wacker 过程问世以来, 乙炔水合法已失去了它在乙醛生产中的重要地位, 只在那些具有天然气或煤炭和水电资源的国家和地区中继续采用。

### 3. 环氧乙烷的水合<sup>(4,6)</sup>

环氧乙烷最重要的反应是开环加成反应, 加成物大多数是带有活泼氢的HX型的化合物, 诸如 H<sub>2</sub>O、ROH、HCl、HBr、H<sub>2</sub>S、HCN等。H加到氧原子上, X加到邻近的碳原子上。开环加水即为环氧乙烷水合制乙二醇,



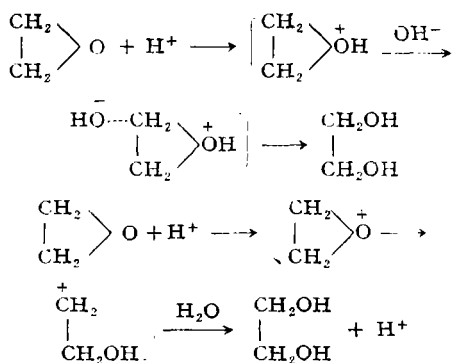
形成的乙二醇和环氧乙烷反应产生二乙二醇, 进而还有三乙二醇和少量更高的聚乙二醇,



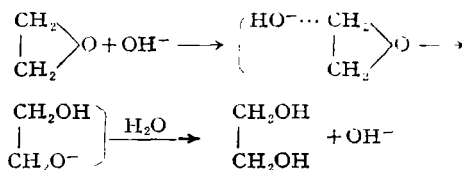
单、二、三乙二醇的比例取决于水合反应的条件, 如水和环氧乙烷的克分子比(水气比)和催化剂。提高水气比有利于提高单乙二醇在产物中的比例, 特别是水气比在1—8范围内尤为有效。太高的水气比不利于提高设备的生产能力, 对提高单乙二醇比例也不显著。虽然碱比酸更能催化环氧乙烷的水合, 但是在开环水解和开环醇解这一竞争反应中, 碱使开环醇解的反应速率增加得更快一些, 所以在实际应用上几乎不采用碱催化过程。酸催化和非催化过程的产物分布是相同的。温度和压力对产物分布几乎没有什么影响, 适用范围可以比较宽。曾测得环氧乙烷水合反应的活化能大约为18—19千卡/克分子。大概环氧乙烷和乙二醇、二乙二醇的醇解反应活化能也是这个数值, 因此三种产物的比例对温度没有什么依赖关系。

对环氧乙烷水合反应的机理研究是通过取代的环氧乙烷水合反应动力学、产物分布和立体化学的研究而进行的。认为在酸催化的条件下, 反应的第一步形

成铯型化合物, 接着是碳原子上的亲核进攻或形成自由的正碳离子, 二种机理表示如下:



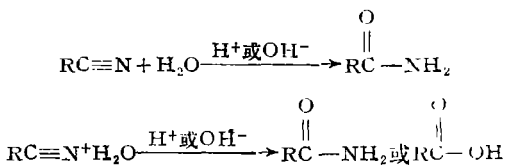
在碱液中, 反应是按下列历程进行,



除了酸碱催化剂外, 离子交换树脂、磷酸盐等也能催化环氧乙烷的水合<sup>(16,17)</sup>。

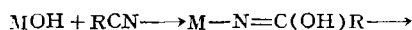
### 4. 丙烯腈水合<sup>(1,17)</sup>

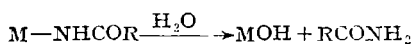
腈可以水解得到酰胺或者羧酸, 酰胺是初始产物, 它可以进一步水解得到羧酸。在使用浓硫酸或其他酸时, 可以使水解停留在酰胺这一步。



在比较古老的生产流程中, 把等克分子的水, 浓硫酸和丙烯腈混合物加热, 使丙烯腈水解得到丙烯酰胺的硫酸盐, 然后加氨中和得到丙烯酰胺和硫酸铵。

采用催化水合的方法使腈水合停留在酰胺这一步, 对芳腈是比较容易做到的, 镍是良好的催化剂。MnO<sub>2</sub>也是一种很有希望的催化剂, 它可以在简单的固定床反应器连续运转, 收率几乎可以达到100%。某些过渡金属络合物也能作为腈水合为酰胺的催化剂。如Pt(Cyclohexyne)-(Et<sub>2</sub>PCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>PEt<sub>2</sub>)可以使乙腈均相地转化为乙酰胺, 其活性取决于它和水反应得到一种含有直接和金属连结的羟基化合物, 然后腈挤入MOH键得到亚胺醇的络合物, 接着快速地重排, 水解为酰胺<sup>(19)</sup>。





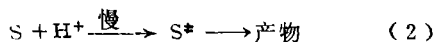
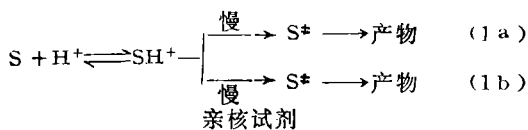
某些铈和铋三腈络合物也是有效的催化剂。

与饱和腈不同,丙烯腈的分子有  $>C=C<$ 、 $-C\equiv N$  二处重键。如用镍催化剂的话,酰胺的收率只有25%,大部份水合反应发生在  $>C=C<$  处,得到75%的3-羟基丙腈。其他金属催化剂如钴、铁、铂、银和金属氧化物催化剂如氧化铜、氧化镍、氧化铬、氧化银等,主要的水合产物也是3-羟基丙腈。但是,金属铜催化剂却不同,已经有各种专利报导铜催化剂使丙烯腈水合为丙烯酰胺,丙烯酰胺的产率接近于100%。水合的反应速率随着温度的升高而增大。但当  $\geq 150^\circ C$  时,丙烯腈和丙烯酰胺趋于聚合,故一般反应温度为  $70-120^\circ C$ 。

### 三、简单烯烃的酸催化水合作用

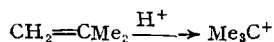
烯烃水合是一种酸催化的亲电子加成反应。

在讨论酸催化反应机理的时候,我们先要判别质子转移在反应坐标上的位置,是在反应速度控制步骤之前呢?还是反应速度控制步骤本身?即酸催化反应可以分为主要的两大类:



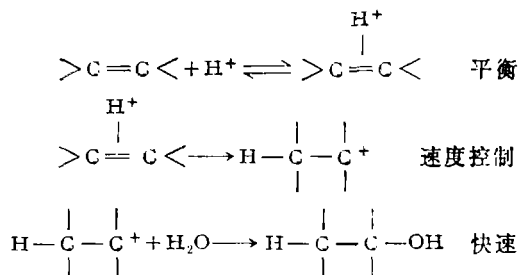
在机理(1a)中,先是快速的质子转移,接着反应物的共轭酸  $SH^+$  慢速地进行单分子反应,最终得到产物,这样的反应历程通常记以 A-1 机理。在(1b)机理中,慢反应步骤是双分子反应,所以通常记以 A-2 机理。A-1 和 A-2 这二种机理都是在反应速度控制步骤之前有一个快速的质子转移。如反应物分子中的重键含有氧、氮原子,通常是按这类机理进行。而如果质子要转移到像  $>C=C<$ 、 $-C\equiv C-$  之类的碱中心上,则这种转移较为困难,通常是按 2 式的机理进行。它包含有一个速度控制的质子转移步骤,类似于双分子亲电取代  $S_E-2$ , 通常记以  $A_{SE}-2$  机理。

早在 1934 年, Lucas 和他的同事就已发表了异丁烯和三甲基乙烯水合的速率常数,明确地提出异丁烯的水合反应是经过质子化为叔丁基正碳离子。

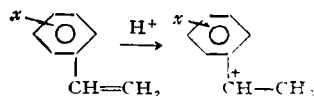


在此之后的十年间, Hammett 等研究了异丁烯水合作用的盐效应。第一个多方面研究烯烃水合反应,

并明确地阐述反应机理的是五十年代 Taft 等人。他们依据烯烃水合速率的酸强度函数关系、特殊氢离子催化作用等实验事实,认为烯烃水合是按 A-1 机理进行,



由这样的反应历程求出的反应速率常数的对数和酸强度函数  $H_0$  之间呈线性关系<sup>[20]</sup>。此后烯烃水合反应的研究工作集中在各种取代的苯乙烯水合,这一大类化合物的水合速率可以使用亲电子取代基常数  $\sigma^+$ , 用 Brown-Hammett 方程关联起来,对于反应性很强的取代的苯乙烯水合发现有普遍的酸催化作用,以及同位素效应等实验事实,人们认为反应是按  $A_{SE}-2$  机理进行<sup>[21]</sup>。与此同时也广泛地进行了烯醚和烯酯水合作用的研究。



事实上,单纯从酸强度函数  $H_0$  与反应速率常数的对数之间的线性关系并不能区分反应是按 A-1 机理或  $A_{SE}-2$  机理进行。按  $A_{SE}-2$  机理进行反应的速率常数和酸强度函数  $H_0$  也有同样的线性关系<sup>[20]</sup>。Taft 本人后来也认为,以前关于烯烃水合的有关数据并不要求速率控制步骤一定是  $\pi$ -络合物的重排<sup>[21]</sup>。

区分反应是 A-1 或  $A_{SE}-2$  机理可以依据反应是否存在有普遍的酸催化作用。1971 年 Kresgo 等人进行了一个简单而又有说服力的实验,证明在简单烯烃水合反应中,存在有普遍的酸催化作用,认定反应是按  $A_{SE}-2$  机理,而不是 A-1 机理<sup>[22]</sup>。鉴定普遍酸催化作用的最好手续是在一系列具有酸对共轭碱为恒定比值,但有不同总浓度的缓冲溶液中测量反应速率。如果反应是普遍酸催化的,那么观察的速率常数将随总浓度而增加。如果反应是特殊氢离子催化的,那么速率常数将只轻微地变化,因为氢离子浓度主要决定于保持恒定的那个比值。为了排除由于酸电离的次盐效应而引起的变化,应该注意保持总的离子强度恒定<sup>[23]</sup>。Kresgo 等人的实验是在  $H_3PO_4-H_2PO_4^-$  和

$\text{HSO}_4^- - \text{SO}_4^{2-}$  二种缓冲体系中进行。以反-环辛烯和 2,3-二甲基丁烯-2 作为反应物, 反应温度  $52.4^\circ\text{C}$ , 缓冲比率在  $\text{H}_3\text{PO}_4 - \text{H}_2\text{PO}_4^-$  中为 2, 在  $\text{HSO}_4^- - \text{SO}_4^{2-}$  中为 4, 以  $\text{NaClO}_4$  调节介质的总离子强度为  $0.1\text{M}$ , 氢离子浓度控制在  $0.014\text{M}$ 。实验结果如图 2 所示。反应速率随未解离的酸的浓度而线性提高。在先前的实验中, 使用了很高的催化剂浓度, 以使反应有足够大的速率进行, 然而这样大的酸浓度, 离子间的相互作用是很大的, 这完全可以掩盖普遍酸催化作用的存在。

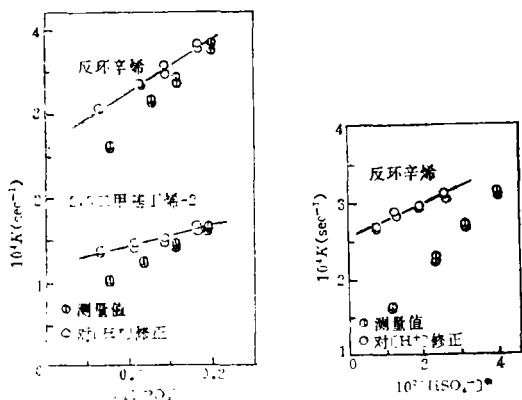


图 2 未离解酸浓度和水合速率的关系  
 •  $10^2[\text{HSO}_4^-]$  中  $10^2$  可能有误, 原文如此。

烯烃水合中的氢同位素效应实验也认为水合反应是按  $\text{A}_{\text{SE}}-2$  机理进行<sup>[24]</sup>。在  $25^\circ$  稀酸水溶液中, 考察了溶剂中以氘、氚取代氢对异丁烯水合反应的影响, 也进行了同位素标记的实验。异丁烯在有同位素标记的介质中水合, 叔丁醇中的九个 C—H 键中都没有发现同位素氢的交换, 只有在 C—OH 中才有交换现象。这样一个实验事实排除了快速平衡的质子化过程的可能性, 因为它将使产生的醇在所有甲基位置上氘化。2-甲基丁烯-2 的水合得到类似的结果。另外, 叔丁醇脱水比叔丁醇氧同位素交换反应慢, 这个事实说明脱水的控制步骤一定是 C—H 键的断裂而不是 C—O 键。如果醇的脱水和烯的水合是按相似机理进行的话, 则 C—H 键形成这一步必定是水合反应的速率控制步骤。由同位素的水合氢离子浓度对反应速率的影响认为, 反应的控制步骤是质子由水合氢离子转移到异丁烯。在过渡态中, 这种质子转移接近于完全。测量乙烯、丙烯、异丁烯的活化参数也推测类似的想法<sup>[25,26]</sup>。

前已叙及, 各种取代的苯乙烯水合反应速率可以用亲电子取代基常数以 Brown-Hammett 方程关联起来, 把这种结构对反应性能影响的研究扩展到乙烯的

各种衍生物也得到类似的结果<sup>[27-29]</sup>。各种各样的乙烯衍生物水合反应的速率是很不相同的, 为了比较他们的反应性, 将速率数据外推到  $H_0 = 0$ ,  $20^\circ\text{C}$  的酸性水溶液时的反应速率  $k_2$  (观察值除以  $H_0$ )。各种链烯水合反应性和它们的亲电子取代基常数  $\Sigma\sigma^+$  的关系如图 3 所示。被比较的烯烃有五种类型, 即 1,1,2-取代烯 (○), 1,3-丁二烯和 2-溴丁二烯 (●), 取代的苯乙烯 (△), 乙烯酯 (▽), 1,2-二取代烯 (□) 共九十几种化合物, 它们可由下式表示:

$$\log k_2 = \rho\sigma^+ + C$$

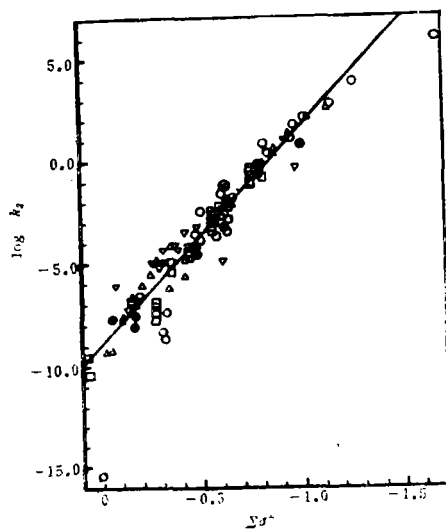
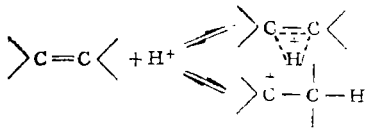


图 3 各种烯烃水合反应性与  $\Sigma\sigma^+$  的关系

由图 3 所有的点求出:  $\rho = -10.5, C = -8.92$ , 相关系数  $r = 0.938$ 。r 值比较低是因为有些烯烃如乙烯、丙烯、1-己烯等的  $k_2$  值由外推计算时误差较大所致。如果选择其中最好的点, 相关系数为 0.980, 而对于包含乙烯和 1,1,2-取代的乙烯的 23 种烯烃的  $\log k_2 - \Sigma\sigma^+$  图求得  $\rho = -12.3$ , 相关系数 0.970。这些结果使我们确信, 简单烯烃也和苯乙烯等的水合有共同的反应历程和相似的中间物。

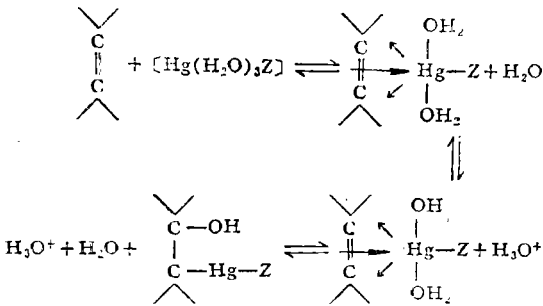
总而言之, 现在倾向于认为简单烯烃水合是按  $\text{A}_{\text{SE}}-2$  机理进行, 反应中间态基本上可以想像与正碳离子相似, 其相似的程度取决于质子转移的程度, 质子多少还保留有某些水合氢离子的特征。质子转移的程度与烯烃的结构有关。一般我们可以认为质子加到双键上去形成二种形式的中间态, 第一种情况是形成  $\pi$  键,  $\text{H}^+$  的空 s 轨道与双键的满充  $\pi$  轨道相结合, 而在第二种情况下是形成  $\sigma$  键,  $\text{H}^+$  的空 s 轨道是与被极化了的双键的负端的一个  $sp^3$  满轨道按马尔可夫尼可

大规则相结合, 并形成一个正碳离子:

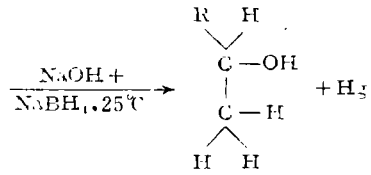
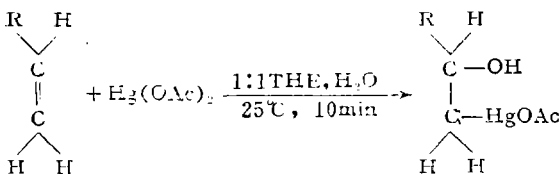


正碳离子的稳定性是随着正碳离子的取代程度而增加的。因此, 人们认为异丁烯水合是经过质子化得到叔丁基正碳离子, 但乙烯在98%的硫酸中“几乎可以肯定不是得到伯正碳离子”, 而是经过一个 $\pi$ 络合物的路线。类似的情况在醇类脱水也存在着。Pines等人详尽地讨论了各种醇在 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 上脱水的行为<sup>[30]</sup>。他们认为叔醇在 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 上脱水作用可以用形成正碳离子机理解释, 而伯醇和仲醇是按协调机理进行。 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 的酸碱中心都参与脱水作用。

应当指出, 双键质子化所构成的中间络合物和下面将要讨论的乙炔过渡金属中心离子所构成的 $\sigma\pi$ -络合物不同, 前者质子可以认为是单配位的络合中心, 它不能同时与水分子和烯烃分子有效地络合。而后者则由于金属离子的 $d$ 电子反馈到炔的 $\pi^*$ 反键轨道( $\sigma\pi$ 配键中的 $\pi$ 成份), 使不饱和烃得到充分的活化。除了极个别专利报导之外, 几乎所有烯烃水合催化剂都是酸催化的, 对于简单烯烃的水合来说, 反应速率是很低的。早已发现汞盐或羟基汞盐能直接加进烯键, 反应机理可能是通过配位重排, 但这种加合物在酸的作用下一般仍分解为烯烃和汞盐(酸催化消去反应):



在水和四氢呋喃的混合溶液中, 由 $\text{NaBH}_4$ 脱汞, 能高产率地得到醇<sup>[31]</sup>:

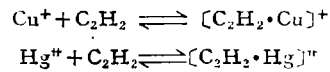


#### 四、乙炔络合催化水合作用

前已叙及, 炔烃和具有活泼氢的极性分子的加成反应, 所用的催化剂大多数是IB、II B族金属的盐, 这些金属离子都具有 $d^{10}$ 的电子构型, 活性的高低顺序大致是:

$\text{Hg}(\text{II}) \gg \text{Cd}(\text{II}) \gg \text{Zn}(\text{II}), \text{Au}(\text{I}) > \text{Cu}(\text{I}) > \text{Ag}(\text{I}) > \text{Cu}(\text{II})$ , 在加成反应过程中, 乙炔和这些金属离子络合, 形成中间化合物。此中间络合物的形成可能即为总过程的速度控制步骤, 络合的结果使炔键受到活化并使炔分子带上部份的正电荷, 而有利于亲核试剂如 $\text{OH}^-$ 、 $\text{RCOO}^-$ 、 $\text{Cl}^-$ 、 $\text{CN}^-$ 等的进攻, 最后水解为产物并使催化剂恢复到原始的活化状态。

Vestin、Temkim等用电位测量法研究了乙炔和汞或铜盐酸性溶液的作用<sup>[32]</sup>。证实铜(I), 汞(II)和乙炔形成稳定的络合物, 认为在溶液中存在如下的反应, 并分别测得其平衡常数,  $\text{Cu}(\text{I}) 7.36 \times 10^5$ ,



$\text{Hg}(\text{I}) 7.75 \times 10^5$ 。Bedde和Dessy<sup>[32]</sup>研究了苯乙炔在水-二氧杂环己烷-过氯酸的介质中, 以过氯酸汞为催化剂, 确定了中间物的组成。在这样的催化剂体系中, 催化剂组份在介质中的作用是缓慢地进行的, 紫外光谱研究认为汞离子和二氧杂环己烷的络合物是催化剂的有效成份, 乙炔加到这种活化的催化剂体系中立即产生一种黄色络合物, 其形成的速率和催化剂的活性有关。光谱数据表明黄色络合物中, 乙炔和汞离子的比例为2:1。由它和水反应即得到苯乙酮。用己炔-1、二苯乙炔也观察到类似的络合物。相似地, Lemav和Lucas认为<sup>[32]</sup>, 己炔-3-汞离子络合物是在冰醋酸中, 以醋酸汞-过氯酸为催化剂的己炔-3和醋酸加成反应的中间物<sup>[32]</sup>。

Halpern详细地研究 $\text{Ru}(\text{III})$ 在炔烃水合中的催化作用<sup>[33]</sup>。在5M的 $\text{HCl}$ 中, 0.1M的 $\text{Ru}(\text{III})$ 和乙炔反应, 主要得到乙醛和少量的巴豆醛。甲基乙炔和乙基乙炔在同样条件下得到相应的酮。乙炔水合的速率方程为:

$$-\frac{d[\text{C}_2\text{H}_2]}{dt} = k[\text{C}_2\text{H}_2][\text{Ru}(\text{III})]$$

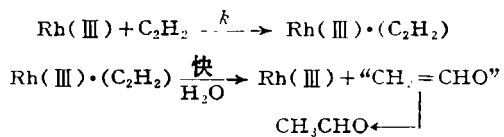


25°C时  $k=2 \times 10^{-3} \text{ mol/l} \cdot \text{min}$ 。速率常数随  $\text{HCl}$  的浓度而变化，最佳值为  $4\text{M HCl}$ ，更高的  $\text{HCl}$  浓度则  $k$  值下降很快。当  $\text{HCl}$  浓度在  $1-6\text{M}$  范围内变化，以  $\text{LiCl}$  使体系的  $\text{Cl}^-$  浓度维持在  $6\text{M}$ ，则  $\text{HCl}$  浓度对活性没有明显的影响。显然地，反应过程与  $\text{Cl}^-$  有关系，由此推论  $\text{Ru}(\text{III})$  络合物在这过程中的变化。James 和 Remple 研究了  $\text{Rh}(\text{III})$  在酸性溶液中催化水合作用，得到类似的结果<sup>[34]</sup>。在  $3\text{M HCl}$  中， $[\text{Rh}] = 0.0125 - 0.0375\text{M}$ ， $[\text{C}_2\text{H}_2] = 3.8 \times 10^{-3} - 2.17 \times 10^{-2}\text{M}$ ，催化反应对每一个反应物均为一级：

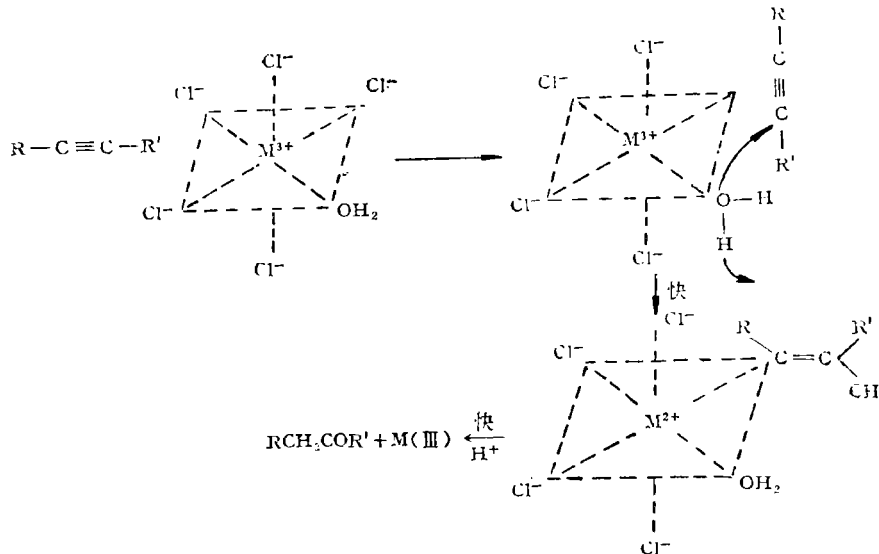
$$-\frac{d[\text{C}_2\text{H}_2]}{dt} = k[\text{C}_2\text{H}_2][\text{Rh}(\text{III})]$$

在  $50^\circ\text{C}$  得到活化参数  $\Delta H^\ddagger = 22.3 \pm 0.4 \text{ kcal/ml}$ ， $\Delta S^\ddagger = -3 \pm 1 \text{ eu}$ ，此数据类似于  $\text{Ru}(\text{III})$  体系， $\Delta H^\ddagger = 21.4$ ， $\Delta S^\ddagger = -1.5$ 。动力学和光谱数据认为存在下面

二个式子：

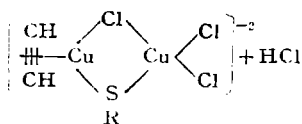
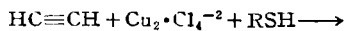


在  $\text{Ru}(\text{III})$  和  $\text{Rh}(\text{III})$  这二种体系中，活性是同  $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})_{6-n}\text{Cl}_n]^{(n-3)-}$  密切相关。当  $n=5$  时，活性最高， $n=0$  活性最低，这很自然地认为配位的水分子对于水合过程是必不可少的。催化剂和乙炔分子的作用类似于双分子亲核取代反应机理，即乙炔分子取代了活性络离子中的一个配位的氯离子，形成中间化合物  $[\text{M}(\text{H}_2\text{O})\text{Cl}_4(\text{C}_2\text{H}_2)]^{1-}$ ，接着是常在一般催化反应如加氢、聚合、异构化、烯炔氧化中见到的快速反应步骤：

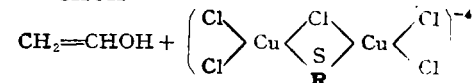
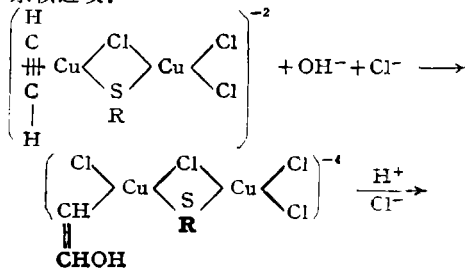


中间化合物的水分子配位体稍具有酸性，可能是由于含有乙炔的络合所引起的电离作用。最后配位的羟基亲核进攻碳原子使乙炔由  $\pi$  络合转化为  $\sigma$  络合（实际上也可能是炔分子扞到  $\text{M}-\text{OH}$  键），然后质子亲电子攻击与金属连接的碳， $\text{M}(\text{III})$  恢复到原始活化状态，并得到产物乙醛。对于  $\text{Cu}^+$  催化剂也提出类似的机理<sup>[35]</sup>，

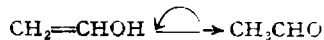
多核络合：



亲核进攻：



重排：



计算了单核和双核络合对乙炔 $p\pi$ 能级的影响,认为双核时,Cu与Cu之间的相互作用。使双核的活性比单核好。选用给电子能力强的成桥配位体(如含硫配位体),局部地取代了 $Cl^-$ 配位体以后,破坏了络合着的乙炔电荷对称性,而有利于 $OH^-$ 的亲核进攻。

由气相非汞水合催化剂的组成、反应温度、产物分布等可以认为和液相催化水合的历程是相似的<sup>[14]</sup>。无论是铜、锌、镉的磷酸盐或者是氧化物,在反应条件下都很容易形成带有羟基的活性中心离子构型。因为前者相应的正磷酸第三个离解常数很小,相当于很弱的酸,而后者则为弱碱性的化合物,它们在高温水蒸汽的作用下都很容易水解。因此那些裸露于催化剂表面的配位不饱和的过渡金属离子,很容易形成带有羟基和水分子配位体的离子构形 $HO-M^{2+}(H_2O)$ 。它们很可能就是乙炔气相水合反应的活性中心。反应时,乙炔分子和水分子竞争吸附位,可逆地排开了一个水分子配位体,并在活性中心离子的极化作用下,带上部份的正电荷。正如上述乙炔和 $M(III)$ 的 $S_N-2$ 反应形成 $[M(III)(H_2O) \cdot Cl_4 \cdot (C_2H_2)]^{1-}$ 一样。接着邻位的羟基负离子嵌入,形成吸附着的乙烯醇基或乙酰基,最后水解为产物乙醛,活性中心恢复到原来带有羟基负离子和空配位的活化状态。

乙炔水合所需要的金属离子的类型决定于金属离子和反应物(亲核试剂和炔分子)之间的相互作用。金属离子对亲核试剂亲和力太强,则亲核试剂就不能加到炔分子上去;如果金属离子和炔分子相互作用太强,则反应的结果形成炔化物或金属有机化合物。当然如果它们的彼此亲和力太弱,则起不了活化炔分子的作用。金属离子和炔分子之间络合能力的大小主要决定于金属离子,其他配位体起调节、影响中心离子的络合能力的作用。乙炔分子是以侧基的方式在金属离子 $M^{2+}(d^{10}$ 构型)上 $\sigma\pi$ 络合着<sup>[36]</sup>。炔分子的一个满填的 $\pi$ 轨道与 $M^{2+}$ 的未填的 $nd(n+1)s(n+1)p$ 杂化轨道(基本上是 $sp$ 杂化轨道)相重叠,形成 $\sigma$ -键,这是炔键授出电子与 $M^{2+}$ 共享的一面。另一方面, $M^{2+}$ 的一个满填的 $nd(n+1)p$ 杂化轨道(基本上是 $d$ 轨道)与炔分子的一个未填的反键 $\pi$ 轨道相重叠。形成 $\pi$ -键型的 $d-p\pi$ 键,这是 $M^{2+}$ 反馈电子与炔分子共享的一面。这样对于炔键来说,成键的 $\pi$ 电子云密度减小了,而原来未填的 $\pi^*$ 键电子云密度增加了,净结果有点象是一个电子激发跃迁过程( $\pi \rightarrow \pi^*$ ),因而炔键受到一定程度的削弱。见图4。由丙炔在 $ZnO$ 上吸附的红外光谱数据可见<sup>[37]</sup>, $\nu_{C\equiv C}$ 可降低 $\sim 50$ 波数。另外,由

参与形成 $\pi$ 反馈键的金属离子 $d$ 轨道能级(如 $Zn^{2+}$ 大约为 $-20$ 电子伏特)比乙炔分子的 $\pi^*$ 轨道能级( $>0$ )低得多,而参与形成 $\sigma$ 键的金属 $s, p$ 能级与乙炔分子的 $\pi$ 能级( $-11.4$ 电子伏)比较靠近,因此,乙炔分子在活性中心络合时,作为 $\sigma$ -供体的倾向比其作为 $\pi$ -受体的倾向大得多,这就使得在金属离子上络合的乙炔分子带有部分正电荷,而有利于亲核试剂(如 $OH^-$ 、 $Cl^-$ 和 $Ac^-$ 等)的进攻。

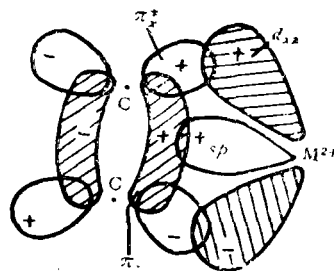
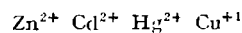


图4 乙炔分子在活性中心上活化示意图

形成 $\sigma\pi$ -键的过程对于 $M^{2+}$ 来说,能级较低的 $d$ 轨道电子云密度减小了,而能级较高的原来未填的 $sp$ 杂化轨道电子云密度增加了,净结果有点像 $nd^{10} \rightarrow nd^9(n+1)s'$ 和 $nd^9(n+1)p'$ 这样的电子跃迁过程。因此,这种 $d^{10}$ 构型的离子与炔或烯构成 $\sigma\pi$ -键的能力应与这些离子的 $nd^{10} \rightarrow nd^9(n+1)s'$ 和 $nd^{10} \rightarrow nd^9(n+1)p'$ 的电子跃迁能大小有密切的关系。 $Zn^{2+}$ 、 $Cd^{2+}$ 、 $Hg^{2+}$ 、 $Cu^+$ 等 $d^{10}$ 构型离子的 $nd^{10} \rightarrow nd^9(n+1)s'$ 和 $nd^{10} \rightarrow nd^9(n+1)p'$ 电子跃迁能大小如下:



$$\Delta E_{nd^{10} \rightarrow nd^9(n+1)s'} (\text{eV}) \quad 9.7 \quad 10.0 \quad 5.3 \quad 2.7$$

$$\Delta E_{nd^{10} \rightarrow nd^9(n+1)p'} (\text{eV}) \quad 17.1 \quad 17.3 \quad 14.7 \quad 8.2$$

这几种金属离子化合物的活性顺序与上述的电子跃迁能大小次序约成反平行关系。在进行这种比较时,尚须考虑其他因素的影响,如活性中心的配位结构等。从电子跃迁能来看, $Zn^{2+}$ 和 $Cd^{2+}$ 对炔键的 $\sigma\pi$ -络合能力应当相差不大,可是在进行水合反应时 $Cd^{2+}$ 的活性显然比 $Zn^{2+}$ 高,这可能是由于 $Zn^{2+}$ 的离子半径( $0.74 \text{ \AA}$ )比 $Cd^{2+}$ ( $0.97 \text{ \AA}$ )小的缘故,乙炔分子要取代 $Zn^{2+}$ 上的水分子配位体比在 $Cd^{2+}$ 上困难。正因为如此,所以负载型的氧化锌催化剂在高温下仍然可以采用比较低水汽比的反应条件。

$\sigma\pi$ -络合着的乙炔分子由于 $\pi$ 电子离域或极化而产生酸性离解,形成与 $-C \equiv N$ 性质相似的炔基负离子,而由 $\sigma\pi$ -型转化为 $\sigma$ -型的端基配位体。当中心离

子再与另一个炔分子络合时( $\sigma\pi$ -型), 炔基负离子就如同  $\text{OH}^-$ 、 $\text{CN}^-$  一样可以加到这个 $\sigma\pi$ -络合着的炔键上。炔配位体酸式离解倾向的大小应该与催化剂使炔的两对 $\pi$ 电子离域或极化程度的大小相对应。因此, 铜系催化剂对水合反应的活性较高, 促进乙炔聚合的倾向也较大。所以液相  $\text{Cu}^+$  系催化剂即使在水汽比为 2—3:1 的条件下, 形成了高聚物仍然是很难避免的。

## 参 考 文 献

- [1] March, J., *Advanced Organic Chemistry, Reaction, Mechanisms and Structure*, McGraw-Hall Book Company, New York, 1968.
- [2] Zweifel, G. and Brown, H. C., *Organic Reactions Vol. 13* Editors Adams, R., et al., New York John Wiley Sons, Inc. London 1963.
- [3] 阴明, 沙家骏, 乙烯直接水合法生产乙醇, 石油化学工业出版社, 1976年。
- [4] *Ethylene and its industrial derivatives*, Edited by Miller, S.A., Ernest Benn Limited, London, 1969.
- [5] Goldstein, R.F., Waddams, A.L., *The Petroleum Chemicals Industry*, Third, revised and enlarged edition, London, E.F.N. Spon Ltd. 1967.
- [6] Wiseman, P., *An Introduction to Industrial Organic chemistry*, Applied Science Publishers Ltd, London, 1972.
- [7] Yoshisada Ogino, *J. Cat.*, 8[1], 64(1967).
- [8] 吉林大学化学系, 乙烯水合制乙醇催化剂的初步设计(1978)。
- [9] Tanabe, Kozo, Lshing, Chijiko, Matsuzaki, Lsao, Ichikawa, Ich, ro, Hottori, Hidcshi, *Bull. Chem. Soc. Japan*, 45 [1], 47 (1972); *C.A.*, [76], 80339.
- [10] 王彩彬, 石油化工, 6[1], 48 (1977)。
- [11] 吉林电石厂、吉林大学, 吉林大学学报, [2] (1974)。
- [12] Ю. А. Горук, *Хим. про.*, [194], (1959)。
- [13] В. Ф. Гогин, Б. Н. Круглов, *Хим. про.*, [9], 641 (1964)。
- [14] 厦门冰醋酸厂, 厦门橡胶厂, 厦门大学化学系, 化学学报, 33[2], 113(1975); 石油化工, 3[3], 197 (1974)。
- [15] 自贡天然气化工研究所, 石油化工, 3 [2], 129 (1974)。
- [16] *C.A.*, [87], 6397.
- [17] *C.A.*, [87], 22379.
- [18] Fuzio Matsuda, *Chemtech*, 7[5], 306(1977)。
- [19] Ewing, D. F., *MTP International Review of Science Organic Chemistry Series Two*, Vol. 2, Edited by Chapman, N. B., Butterworths London-Boston, p.176 (1975)
- [20] Long, F.A., Paul, M.A., *Chem. Rev.*, [57], 935,(1975)。
- [21] Schulsert, W. M., Keeffe, J. R., *J. Amer. Chem. Soc.*, 94[2], 559 (1972)。
- [22] Kresge, A. J., Chiang, Y., Fitzgerald, P. H., McDonald, R. S., Schmid, G. H., *J. Amer. Chem. Soc.*, 93 [19], 4907 (1971)。
- [23] Frost, A. A. and Pearson, R. G., *Kinetics and Mechanism, A Study of Homogeneous Chemical Reactions*, Second Edition, John Wiley, 1961年 (中译本, 化学动力学和历程, 均相化学反应的研究, 科学出版社, 1966)。
- [24] Gold, V., Kessick, M. A., *J. Chem. Soc.*, 6718 (1965)。
- [25] Balig, B.T., Whalley, E., *Can. J. Chem.*, 42 [5], 1019 (1964)。
- [26] Balig, B.T., Whalley, E., *Can. J. Chem.*, 43 [9], 2453 (1965)。
- [27] Nowlan, V.J., Tidwell, T. T., *Accounts of Chem. Research*, 10[7], 252 (1977)。
- [28] Oyama, K., Tidwell, T. T., *J. Amer. Chem. Soc.*, 98[4], 947 (1976)。
- [29] Chwang, W. K., Nowlan, V. J., Tiawell, T. T., *J. Amer. Chem. Soc.*, 99 [2], 7233 (1977)。
- [30] Pines, H., Manassen, J., *Adv. in Cat.*, Vol 16, Edited by Eley, D.D., Pines, H., Weisz, P.B., Academic Press, New York and London, 1966.
- [31] Webster, D.E., *MTP International Review of Science, Organic Chemistry Series One*, Vol. 2, Edited by Chapman, N. B., Butterworths, London-Boston, 30 (1973)。
- [32] Taqui Khan, M. M., Martell, A.E., *Homogeneous Catalysis by Metal Complexes*, Vol 1 Academic Press, New York and London, 91 (1974)。
- [33] Halpern, J., James, R. R., and Kemp, R. L. W., *J. Amer. Chem. Soc.*, [83], 4097 (1961)。
- [34] James, B.R., Rempel, G.L., *J. Amer. Chem. Soc.*, 91 [4], 863 (1969)。
- [35] 吉林大学物质结构催化研究室, 石油化工, 4[4], 445 (1975)。
- [39] 蔡启瑞, 厦门大学学报, 自然科学版, 11[2,3], 23 (1964)。
- [37] Smith, D. M., Brairard, J. R., Grant, M. E., Lieder, C. A., *J. Cat.*, 32 [1], 148 (1974)。