

学校编码: 10384

分类号\_\_\_\_\_密级\_\_\_\_\_

学号: B200025026

UDC \_\_\_\_\_

## 学 位 论 文

# 过渡金属端氧上 C-H 键选择活化的理论研究 Selective Activation of C-H Bond by Transition Metal Oxo:es: A Theoretical Study

傅钢

指导教师姓名: 万惠霖 教授

徐 昕 教授

申请学位级别: 理学博士

专 业 名 称: 物理化学

论文提交日期: 2003 年 12 月

论文答辩时间:

学位授予单位: 厦 门 大 学

学位授予日期: 2004 年 月

答辩委员会主席: \_\_\_\_\_

评 阅 人: \_\_\_\_\_

2003 年 12 月

## 厦门大学学位论文原创性声明

兹呈交的学位论文，是本人在导师指导下独立完成的研究成果。本人在论文写作中参考的其他个人或集体的研究成果，均在文中以明确方式标明。本人依法享有和承担由此论文而产生的权利和责任。

声明人（签名）：傅钢

2003年12月16日

摘要.....	i
Abstract.....	ii
<b>第一章 研究意义和背景.....</b>	<b>1</b>
<b>第一节 低碳烷烃选择性活化的意义.....</b>	<b>1</b>
1.1.1 活性问题.....	1
1.1.2 选择性问题.....	3
<b>第二节 过渡金属配合物上 C-H 键活化的主要类型.....</b>	<b>4</b>
1.2.1 第一类活化：金属中心对 C-H 键的活化.....	4
1.2.2 第二类活化：配体对 C-H 键的活化.....	6
1.2.3 第三类活化：“间接”活化.....	8
<b>第三节 过渡金属端氧物种及其活化 C-H 键可能机理.....</b>	<b>9</b>
1.3.1 周环反应机理.....	10
1.3.2 H 原子脱除机理.....	11
1.3.3 类氧插入机理.....	12
<b>第四节 C-H 键活化的选择性问题.....</b>	<b>13</b>
1.4.1 化学选择性.....	13
1.4.2 区域选择性.....	14
1.4.3 立体选择性.....	15
<b>第五节 理论研究方法.....</b>	<b>16</b>
1.5.1 化学反应能量学.....	16
1.5.2 HF(Hartree-Fock)方法及后自洽场方法.....	17
1.5.3 密度泛函(DFT)及杂化密度泛函 B3LYP 方法.....	18
1.5.4 价键理论(VB)和价键图解方法(VBSCD).....	22
<b>第六节 本文工作.....</b>	<b>23</b>
<b>第二章 C-H 键在高价过渡金属端氧上的活化机理.....</b>	<b>27</b>
<b>第一节 甲烷在高锰酸根 (<math>\text{MnO}_4^-</math>) 上活化机理.....</b>	<b>28</b>

2.1.1 研究背景 .....	28
2.1.2 $\text{MnO}_4^-$ 上 $\text{CH}_3\text{-H}$ 的活化机理.....	29
2.1.3 线性自由能关系—Polanyi 关系.....	33
2.1.4 自交换反应与 Marcus 交叉关系 .....	38
2.1.5 前线轨道分析.....	39
<b>第二节 VB 相关图和质子耦联电子传递在 H 脱除反应中的应用.....</b>	<b>45</b>
2.2.1 H 脱除反应的价键相关图.....	45
2.2.2 质子耦合电子传递 (PCET) 方案.....	49
<b>第三节 <math>\text{MnO}_4^-</math>上 C-H 键氧化的反应历程.....</b>	<b>54</b>
<b>第四节 本章小结.....</b>	<b>59</b>
<b>第三章 C-H 活化的其它重要问题.....</b>	<b>63</b>
<b>第一节 多端氧物种上 C-H 键不同活化机理的竞争.....</b>	<b>63</b>
3.1.1 甲烷活化 H 脱除和[3+2]过程的比较.....	64
3.1.2 C-H、H-H 和 C=C 在双端氧基团上[3+2]反应的比较.....	67
3.1.3 位阻效应对反应机理的影响.....	70
3.1.4 C-H 键[3+2]加成的前线轨道相互作用.....	71
<b>第二节 低碳烷烃的选择性活化.....</b>	<b>75</b>
3.2.1 化学选择性(chemoselectivity) .....	75
3.2.2 区域选择性(regioselectivity) .....	78
3.2.3 立体选择性(stereoselectivity) .....	79
3.2.4 软硬酸碱理论(HSAB) .....	82
<b>第三节 如何理解 C-H 键的 H 脱除机理.....</b>	<b>86</b>
3.3.1 其它 C-H 键小分子反应.....	86
3.3.2 不同 C-H 键 H 脱除过程的 PCET 分析.....	90
<b>第四节 本章小结 .....</b>	<b>93</b>
<b>第四章 <math>\text{M}_3\text{O}_9</math> 氧化物小簇上低烷活化机理(M=Cr, Mo, W)...</b>	<b>95</b>

第一节 甲烷在 $M_3O_9$ 的活化机理(M=Cr, Mo, W) .....	97
4.1.1 研究背景.....	97
4.1.2 甲烷在 $Mo_3O_9$ 上的反应机理.....	98
4.1.3 甲烷在 $Cr_3O_9$ , $Mo_3O_9$ 和 $W_3O_9$ 上的对比研究.....	103
第二节 $Mo_3O_9$ 端氧上丙烷的氧化脱氢机理.....	107
4.2.1 $Mo_3O_9$ 端氧上丙烷 C-H 键的活化机理.....	107
4.2.2 丙基的转化途径.....	110
第三节 本章小结.....	113
论文发表情况.....	117
致谢.....	119

## 摘要

低碳烷烃是天然气的主要成分，其资源丰富、价格低廉，但由于 C-H 键的相对惰性，且活化过程中的选择性难以控制，目前以低烷为原料气的工业过程还为数不多。过渡金属端氧(M=O)化合物常用于烷烃的选择氧化，然而 C-H 键在端氧上活化的微观反应机理至今尚不清楚。

本文采用密度泛函方法，系统地研究了 C-H 键在一系列高价过渡金属端氧物种上的反应过程，现将主要结果总结如下：

一、计算表明，C-H 键在高价过渡金属端氧物种上的活化一般都遵循 H 脱除(H Abstraction)机理，但在某些特定的条件下，其它机理也可成为反应的竞争途径。

二、尽管动力学研究表明端氧脱氢与氧基自由基脱氢类似，但我们的工作揭示了二者的本质差异：(i) 从轨道相互作用上看，端氧脱氢是一个 4 轨道 4 电子过程，而自由基脱氢则为 3 轨道 3 电子过程；(ii) 对于端氧活化，氧上的自旋密度并不是脱氢的前提条件，因此  $d^0$  的过渡金属端氧也能有效地活化 C-H 键；(iii) 端氧脱氢不仅需考虑焓变的影响，反应中质子和电子的耦合情况也将显著地影响活化能垒的大小；(iv) H 在端氧脱除后，产生的烷基自由基能迅速地同近邻的氧原子复合(“rebound”)，从而很大程度上避免了非选择性的自由基链式反应。

三、闭壳层的端氧化合物能够打开 M=O  $\pi$ 键从而进入自由基反应途径，因此端氧反应活性的大小实际上取决于  $\pi^*_{M=O}$  的调变的难易。正是存在这种高度的可调变性，端氧物种在选择氧化和酶催化中都扮演着重要角色。

**关键词：**端氧，C-H 键活化机理，H 脱除

## Abstract

Light alkanes are major constituents of natural gas. However, only limited practical industrial processes are available for their conversion into more valuable organic products, due to the relative inertness of their C-H bonds and the lack of selectivity in alkane transformations. Transition-metal oxo ( $M=O$ ) are well-known active oxidants for the oxidation of hydrocarbons, but the underlying mechanisms of C-H bond activation by  $M=O$  are yet unclear.

In this dissertation we present a systematic DFT exploration of C-H bond oxidation by metal oxo. The main conclusions are summarized as follows:

1. Our calculations reveal that H abstraction (**H-Ab**) mechanism is a dominant pathway in a wide range of oxidation processes involving high-valence transition-metal oxo as oxidants. In some cases other pathways, such as [3+2], may become important.

2. Although recent kinetic studies showed that metal oxo behaves like oxyradicals in the activation of C-H bond, our theoretical work discloses that there are intrinsic differences between these two: (i) **H-Ab** by oxyradical involves three electrons and three active orbitals ( $3e,3o$ ); whereas **H-Ab** by metal-oxo is a ( $4e,4o$ ) process; (ii) the unpaired spin density at the terminal oxygen in metal oxo is not a prerequisite for accepting a H atom, hence even a closed-shell  $d^0$  metal-oxo can act as a H abstractor; (iii) not only the reaction enthalpy but also the coupling between PT (proton-transfer) and ET (electron-transfer) processes must be taken into account for oxo abstraction; (iv) the alkyl radical formed upon **H-Ab** from alkane by metal oxo can be quickly rebounded to the nearby oxygen, greatly prohibiting the unselective radical-chain reactions.

3. A closed-shell metal oxo can adopt a radical pathway by opening its  $M=O$   $\pi$  bond and, accordingly, the reactivity of a metal oxo depends on the character of  $\pi^*_{M=O}$ . This finding is of great importance to the design of effective catalysts for the oxidative activation of light alkanes.

**Keyword:** metal oxo, activation mechanism of C-H bond, H abstraction

## 第一章 研究意义和背景

### 第一节 低碳烷烃选择性活化的意义

低碳烷烃广泛存在于天然气、油田气、煤层气和炼厂气中，其资源丰富，而且价格低廉。对于典型的化工过程，原材料在总成本中约占60%-70%，使用廉价的原材料可以带来巨大的经济效益<sup>[1]</sup>。但迄今为止，低碳烷烃的主要用途还只是直接用作燃料，以之作为原料气的工业过程还为数不多，大部分的目标反应还仅仅停留在研究阶段，参见表 1.1.1<sup>[2]</sup>：

Table 1.1.1 Processes for the conversion of light paraffins (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>)<sup>[2]</sup>

raw material	product	phase	development stage
methane	chloromethanes	gas, het.	industrial
methane	methanol	gas, het./hom.	pilot plant
methane	syngas	gas, het./hom.	research
methane	ethane, ethylene	gas, het./hom.	pilot plant
methane	benzene	gas, het.	research
ethane	acetic acid	gas, het.	research
ethane	ethylene	gas, het./hom.	research
propane	acrolein, acrylic acid	gas or liquid	research
propane	propyl alcohol	liquid, hom.	research
propane	acrylonitrile	gas, het.	demonstrative
propane	propylene	gas, het.	research
n-butane	acetic acid	liquid, hom.	industrial
n-butane	maleic anhydride	gas, het.	industrial
n-butane	butadiene	gas, het.	industrial
i-butane	methacrylic acid	gas, het.	pilot plant
i-butane	isobutene	gas, het.	research
i-butane	t-butyl alcohol	liquid, het. or hom.	research

Het: heterogeneous; hom: homogeneous; het/hom: indicates the likely presence of a mechanism initiated on the catalyst surface and transferred to the gas phase.



烷烃之所以难以有效转化主要是面临两方面问题<sup>[3-5]</sup>：

### 1.1.1 活性问题

烷烃在温和条件下非常稳定，反应活性低。顾名思义，这种相对的化学惰性从其旧称“paraffin”的拉丁文原意“不能亲和” (*parum affinis*) 即可表明。过去认为烷烃难以活化的主要原因是由于其 C-H 键的键能相对较高，在反应过程中不容易被打断。那么较高的键能是否为 C-H 键难以活化的内在因素呢？下表对比了烷烃及其相关物种的键能和其它物理参数：

Table 1.1.2 Characteristics of some X-H compounds<sup>[3][6]</sup>

X-H	X·	D(X-H) kcal/mol	I.P. eV	P.A. eV	pKa
CH <sub>4</sub>	CH <sub>3</sub> ·	104	12.7	5.3	40
C <sub>2</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> ·	98	11.5	5.6	42
C <sub>3</sub> H <sub>8</sub>	n-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ·	98	11.1	6.1	
	i-C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> ·	95			
i-C <sub>4</sub> H <sub>10</sub>	i-C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> ·	92	9.9		44
CH <sub>2</sub> =CH <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> =CH·	106	10.5	6.9	36
CH≡CH	CH≡C·	120	11.4	6.7	25
C <sub>6</sub> H <sub>6</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ·	109	9.2	7.5	37
H <sub>2</sub> O	HO·	118	12.6	7.1	25
NH <sub>3</sub>	NH <sub>2</sub> ·	108	10.1	8.8	35
H <sub>2</sub>	H·	104	15.4	4.4	15

由上表可见，在一系列的烃类中 C-H 键键能的顺序为： $sp$  C-H >  $sp^2$  C-H >  $sp^3$  C-H，烷烃的 C-H 键能在其中是最低的，但其在所有烃类中却最难活的；与同为  $sp^3$  杂化的 O-H 键和 N-H 键相比，烷烃中 C-H 键能也小得多，而在化学反应中前两者却要活泼得多。由此可见，单从键能角度不能解释烷烃的相对惰性。

综合文献报道，烷烃难以活化的主要因素有以下两点，一是电子因素，

烷烃主要由强定域性的 C-H 和 C-C 键构成，整个分子中没有低能级的空轨道，同时也没有高能级的占据轨道，因而在反应过程中不易吸附和活化<sup>[7]</sup>。与烷烃不同，不饱和烃类具有 $\pi$ 电子，易被亲电试剂进攻；而 H<sub>2</sub>O 和 NH<sub>3</sub> 上存在孤对电子，均易吸附和活化。其二是几何因素，H<sub>2</sub> 和 CH<sub>4</sub> 的键能非常接近，都为 104kcal/mol，而且都没有  $\pi$  电子或孤对电子，但在实际的反应过程中，H<sub>2</sub> 却比 CH<sub>4</sub> 要活泼得多。究其原因，主要是由于 H 原子的 1s 轨道可以被全方位地进攻，且在活化过程中能形成多中心配合物，而 sp<sup>3</sup> 杂化的 C 原子存在位阻，不易被进攻，因此 H-H 的活化要比 CH<sub>4</sub> 的 C-H 键活化容易得多<sup>[5]</sup>。

### 1.1.2 选择性问题

烷烃转化所面临的更重要问题是选择性，主要表现在两个方面：一方面，产物或反应的中间体一般都带有活泼的官能团，和烷烃相比更容易参与反应<sup>[7]</sup>。例如表 1.1.1 中甲烷部分氧化制甲醇的反应，产物甲醇上带有羟基，而且甲醇的 C-H 键键能（约 93 kcal/mol）比甲烷的 C-H 键键能（104 kcal/mol）要小得多，除非甲醇能够被快速地移去或者是保护起来，否则甲醇易发生进一步氧化导致整个反应的选择性降低。另一个更普遍的问题是区域选择性，即如何在活化过程中选择性地打断某一特定的 C-H 键。正如 Fokin 和 Schreiner<sup>[8]</sup>指出“烷烃的活化并不是特别的困难，问题的症结在于区域选择性。由于脂肪类的 C-H 和 C-C 键的键能相近，在反应过程中将被不加区分地进攻，从而生成混合的产物。”

综上所述，虽然低碳烷烃是一种潜在的价格低廉的反应气，直接采用低碳烷烃作为原料气生产洁净的燃料、溶剂、塑料、新材料甚至药物是化学家长期以来梦寐以求的过程，但是由于烷烃的相对惰性，且活化过程中的选择性难以控制，如何设计新的催化过程实现烷烃的有效转化是化学领域的一个重要挑战，甚至被誉为化学中的“圣杯” (holy grail)<sup>[9-10]</sup>。

## 第二节 过渡金属配合物上 C-H 键活化的主要类型

过去几十年里，以过渡金属化合物尤其是过渡金属配合物为催化剂的新催化过程的发现给烷烃活化和转化带来了勃勃生机。无论是上世纪七十年代末以正丁烷为原料选择氧化制马来酸酐的工业化<sup>[11]</sup>，还是近年来 Periana 等人报道的低温下以  $\text{PtCl}_2(\text{bipy})$  为催化剂将甲烷转化为甲醇的过程<sup>[12]</sup>，都极大地拓展了人们对烷烃活化的认识。金属配合物活化 C-H 键，特别是烷烃的 C-H 键是目前化学研究中的一个非常活跃的领域，近年来大量的专著<sup>[3]</sup>和评论<sup>[4,5,7,8,13,14]</sup>都致力于这一方向的研究。

一般认为，金属配合物活化 C-H 键的模式可分为三类<sup>[3]</sup>。

### 1.2.1 第一类活化：金属中心对 C-H 键的活化

在反应过程中，金属中心直接参与 C-H 键活化，也就是所谓的“金属有机(organometallic)活化”。第一类活化大致可分为五种情况<sup>[7,13]</sup>，见图 1.2.1:

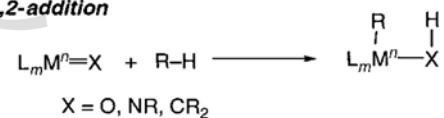
#### oxidative addition



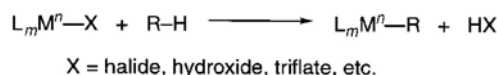
#### $\sigma$ -bond metathesis



#### 1,2-addition



#### electrophilic activation



#### metalloradical activation



Fig.1.2.1 Various pathways of C-H bond activation involving metal center.

**(1) 氧化加成 (oxidative addition)**

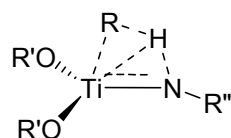
氧化加成是后过渡金属，例如 Re、Fe、Ru、Os、Rh、Ir、Pt 等的低价配合物活化 C-H 键的最为常见的一种形式。活性的反应物种 $[L_nM^x]$ 一般是配位不饱和的，通常是原位条件下产生的，一个典型的例子<sup>[15]</sup>是 $(\eta^5-C_5Me_5)-(PMe_3)Ir^{III}H_2$ ，它可以在光照的条件下脱氢形成活性中间体 $(\eta^5-C_5Me_5)-(PMe_3)Ir^I$ ，再进一步活化 C-H 键。

**(2)  $\sigma$ 键歧化 (sigma-bond metathesis)**

$d^0$  电子构型的前过渡金属的烷基化合物或者是氢化物能够同烃类发生可逆的 $\sigma$ 键歧化反应。在第 3 族金属（如 Sc，镧系和锆系）化合物上这类反应较为常见<sup>[16,17]</sup>，而对第 4 和第 5 族金属化合物的这类反应也有一些报道。通常 R 和 R' (图 1.2.1) 都是烷基，在这种情况下，即可把 $\sigma$ 键歧化看成是烷烃活化，也可将其视为烷基的置换反应。

**(3) 1,2 加成 (1,2-addition)**

1,2 加成涉及到将 C-H 键加成到金属-非金属的双键上，这类反应通常发生在含  $M=N$ 、 $M=O$  或  $M=C$ <sup>[18]</sup> 的前或中过渡金属的配合物上。Cundari 等<sup>[19]</sup>研究了 C-H 键在一系列含  $M=N$  ( $M=Ti, Ta, W$ ) 基团的配合物上的活化机理，认为该反应是通过一个四中心过渡态的协同过程，示意如下：

**(4) 亲电活化 (electrophilic activation)**

近年来报道了一些亲电的后过渡金属配合物参与的，在强极性溶剂（如水或酸酐）中进行的烷烃氧化反应<sup>[13][20]</sup>。这类反应之所以被称为亲电活化，是因为在 C-H 键活化过程中的离去基团是  $H^+$ ，而  $H^+$  能在极性溶液中稳定化从而产生了反应的推动力 (driving force)。亲电活化的反应机理较为复杂，有可能通过类似 1,2 加成的四中心过渡态进行活化，也有可能是通过外层电子转移机理。

### (5) 金属自由基活化 (metalloradical activation)

金属自由基活化是一种较为少见的活化形式，如 Rh(II)卟啉配合物二聚体活化甲烷<sup>[21]</sup>是一个典型的例子，在反应过程中二聚体可逆地转化为单体，金属中心的自由基可以再分别与烷基和氢结合，导致 C-H 键的活化，见图 1.2.1。这类活化的机理目前尚不十分清楚。

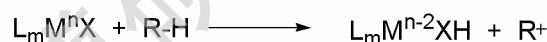
#### 1.2.2 第二类活化：配体对 C-H 键的活化

配体活化是指在 C-H 键的活化过程中烃类和金属配合物的相互作用仅是通过配体，而且在反应的任何阶段都没有 M-C 键的生成。这类活化在酶催化烃类氧化的过程中较为常见，而且一些高价过渡金属酸根物种氧化 C-H 键的反应也可能是通过这种方式。配体的活化一般可分为下面四种情况，见图 1.2.2:

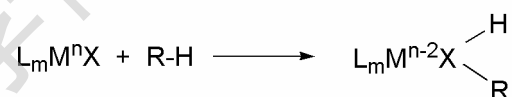
##### H transfer



##### hydride transfer



##### ligand insertion



##### cycloaddition

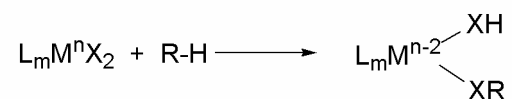


Fig.1.2.2 Various pathways of C-H bond activation by ligand.

#### (1) H 原子转移 (H transfer)

H 原子转移是 C-H 键在配体作用下均裂的过程<sup>[8,14]</sup>，烃基自由基是反应中间体，而金属中心在反应过程中得到一个电子。H 原子转移同自由基脱氢的反应相类似，反应的内在推动力为 H 原子与配体的亲和力。 $CrO_2Cl_2$

氧化环己烷的反应可归于这类反应，反应的可能机理见下图<sup>[14]</sup>：

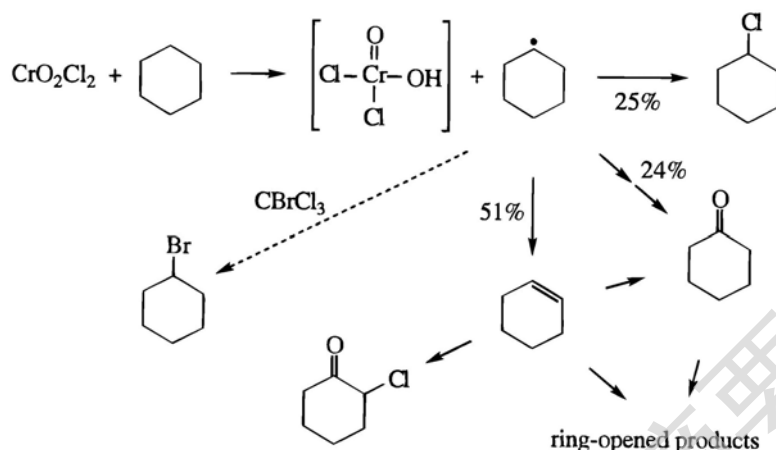


Fig.1.2.3 Mechanism of chromyl chloride oxidation of cyclohexane<sup>[14]</sup>

### (2) H<sup>-</sup> 转移 (hydride transfer)

与 H 原子转移不同，H<sup>-</sup> 转移涉及到一个双电子氧化过程，此时 C-H 键发生异裂，将导致碳正离子中间体生成。通常认为醇类在高锰酸或铬酸中氧化过程遵循 H<sup>-</sup> 转移机理。近年来，Mayer 等<sup>[22]</sup>应用动力学手段研究了甲苯在高锰酸钾水溶液中的氧化反应，认为甲苯 C-H 键初始断裂也可能是通过 H<sup>-</sup> 转移机理。

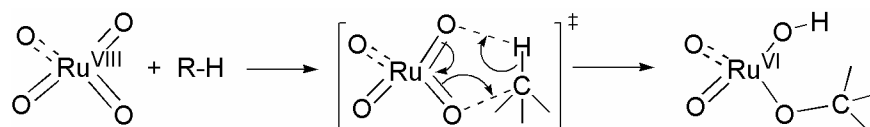
### (3) 配体插入 (ligand insertion)

对于配体插入的反应，配体与 C 原子和 H 原子的键合是一个协同过程，反应中不会产生自由基或碳正离子中间体。例如，应用探针分子研究甲烷单氧化酶(MMO)机理时发现：未重排的产物(协同过程)占主导，而自由基重排(H 原子转移)产物和阳离子重排(H<sup>-</sup> 转移)产物都相对较少，这说明 MMO 羟基化的主要途径可能是通过桥式过氧( $\eta^2\mu_2\text{-oxo}$ )配体的插入<sup>[23,24]</sup>。

### (4) 环加成 (cycloaddition)

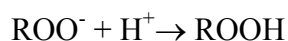
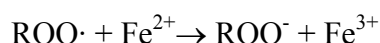
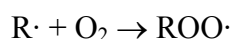
同配体插入的机理类似，环加成也可以视为协同过程，但与前者不同的是，环加成机理涉及到两个或两个以上的配体，解离后的 H 和烃基分别和不同的配体结合，整个反应历程和经典的烯烃环加成反应类似。如

C-H 键在  $\text{RuO}_4$  上活化的反应可能就是按照环加成机理进行, 示意如下<sup>[25]</sup>:

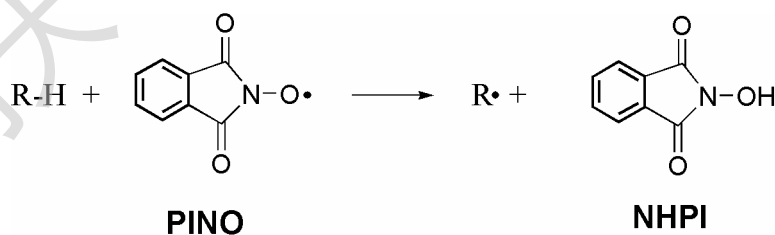


### 1.2.3 第三类活化: “间接”活化

对于第三类活化, 金属配合物并不与烃类直接作用, 而是通过活化其它反应物, 如  $\text{H}_2\text{O}_2$  或  $\text{O}_2$ , 生成活泼的反应物种, 再由这些活性物种活化 C-H 键。例如, 著名的 Fenton 系统<sup>[26]</sup>就可以视为是这种类型, 其可能经历的主要反应途径如下:



另一个例子是 Ishii 氧化<sup>[27]</sup>—使用 N-hydroxyphthalimide(NHPI)和  $\text{Co}(\text{acac})_2$  作为催化剂将烷烃在分子氧存在的条件下转化为含氧产物。该反应在没有 Co 盐的条件下很难进行, 通常认为 Co 盐的作用是在有氧的情况下将 phthalimide N-Oxyl (PINO) 有效地转化为 NHPI, 示意如下:



在以上两个反应中, C-H 键并不是在金属配合物直接作用下断裂的, 而是由反应过程中产生的自由基物种充当 C-H 键活化的氧化剂。

### 第三节 过渡金属端氧物种及其活化 C-H 键可能机理

大量的研究表明，很多具有含氧配体的过渡金属化合物能够有效地氧化烃类，使之官能团化(oxygenate)。常见的含氧配体可分为端氧(oxo)、超氧(superoxo)、过氧(peroxo)、氢(烃)过氧(peroxy)、过氧化氢合羟基(perhydroxo)、桥氧( $\mu$ -oxo)、桥过氧( $\mu$ -peroxo)等等，参见下图<sup>[28]</sup>：

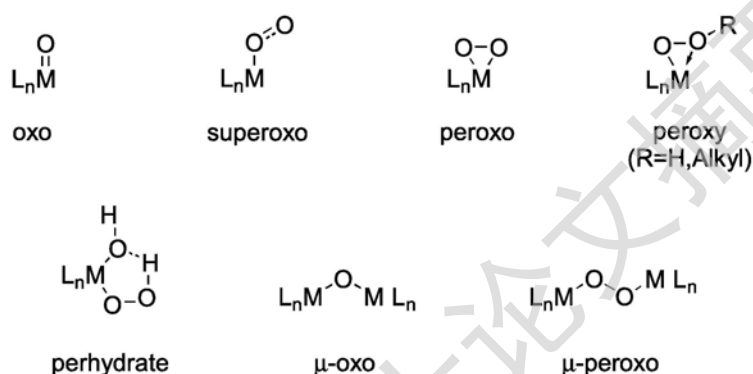


Fig.1.3.1 Various types of metal complexes for oxygen functionalization<sup>[28]</sup>.

其中含端氧的过渡金属化合物是一种重要的氧化剂，在均相反应、多相催化和生物酶催化体系中都广泛存在。例如过渡金属酸根物种(如  $\text{MnO}_4^-$ 、 $\text{RuO}_4$ 、 $\text{CrO}_2\text{Cl}_2$  等)都含有多个端氧配体，是烃类反应常见的氧化剂；而在含 Mo 或 V 等过渡金属氧化物催化剂中，也可能存在这种通常被认为是低碳烷烃转化的活性中心的端氧物种；在很多金属酶的活性中心也含有这类端氧基团，如 P450 中  $\text{Fe}^{\text{V}}=\text{O}$  中心可以有效地羟基化很多有机化合物中的 C-H 键。因此，研究过渡金属端氧物种上 C-H 键的氧化过程是目前化学研究中的一个热点<sup>[29,30]</sup>。

综合文献报道<sup>[8][31]</sup>，C-H 键在过渡金属端氧配合物上的活化途径大致可分为三类：(1) 周环反应机理(cyclic)；(2) H 原子脱除机理(H abstraction)；(3) 类氧插入机理(oxenoid insertion)，示意如下：



Degree papers are in the "[Xiamen University Electronic Theses and Dissertations Database](#)". Full texts are available in the following ways:

1. If your library is a CALIS member libraries, please log on <http://etd.calis.edu.cn/> and submit requests online, or consult the interlibrary loan department in your library.
2. For users of non-CALIS member libraries, please mail to [etd@xmu.edu.cn](mailto:etd@xmu.edu.cn) for delivery details.

厦门大学博硕士论文摘要库