

# 羰基合成与原子簇

殷元骥文选

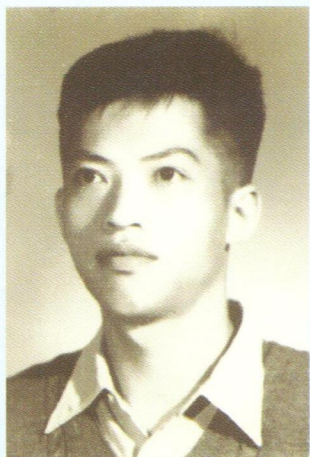
中国科学院兰州化学物理研究所  
羰基合成与选择氧化国家重点实验室  
编



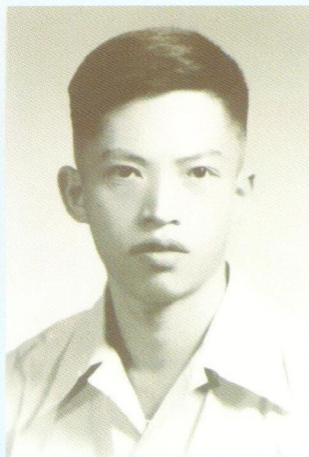
科学出版社

# 成长

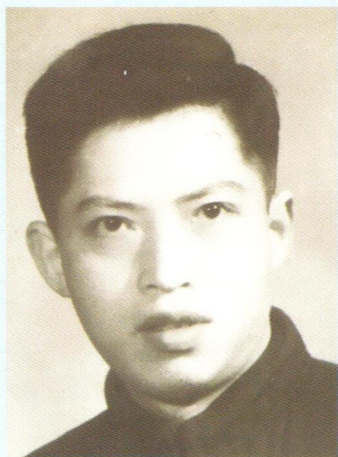
## 经历



1952年在苏州市立第一中学



1956年在北大化学系物化专业学习



1960年在大化所工作



1964年在厦门大学络合催化研究班



在兰化所工作



八旬退休在兰州

# 家庭

生活



殷元骐和夫人梁致翘于1962年在兰州结婚



和孩子们合影（左一长子，右一女儿，中幼子）  
左起：殷健学，殷元骐，梁致翘，殷茵，殷健文



和家人合影（前排左一母亲，中岳母，前排右二岳父）



催化科学启蒙老师肖光琰博士及夫人甄素辉女士和组员合影



大化所所长张大焜院士（左一）和党委书记为我兰州工作送行



络合催化导师蔡启瑞院士和他主持的络合催化研究班全体学员。前座左五为谢希德国体物理院士



北大化学系52级校友毕业40周年返校



在兰州2012年和部分硕博学生合影

后排左起：胡雨来，高国华，徐峰，吴树林，汪国军，索全伶，孙仲岱，朱博超，杨科武，胡斌，李文  
前排左起：景欢旺，陈邳，毛萱，刘晔，殷元骐，刘蒲，朱保华，赵全义，张伟强



参加国家自然科学基金委员会化学科学部评审会



主持中国化学会第八届络合催化学术讨论会



在纽约哥伦比亚大学作访问学者



在日本横滨资源化学研究所作访问教授



在台湾新竹清华大学作学术访问

左起：叶君棣，卢成楸，朱起明，陈庆龄，谢有畅，王奕凯，陈懿，殷元骐



参加第十届台湾地区触媒与反应工程研讨会

左起：叶君棣，殷元骐，谢有畅，王奕凯，朱起明，陈懿





德国著名原子簇化学家H. Vahrenkamp来羰基合成实验室访问



日本高砂香料公司顾问大塚齐之助教授来羰基合成实验室访问

左起：殷元骐，大塚，王弘立，郭和夫

# 羰基合成与原子簇

——殷元骐文选

中国科学院兰州化学物理研究所  
羰基合成与选择氧化国家重点实验室 编

科学出版社

北京

## 内 容 简 介

本书系殷元骢研究员数十年从事科研、教学积累下来的实践记录,涉及众多过渡金属原子簇合物的首例合成路线、结构表征和认证手段。在此基础上进一步展示了簇合物在催化学科中的应用方向和研究方法,包括均相催化、多相催化、均相催化多相化以及均相和多相对应物之间性能对比,本书内容不乏优异的催化性能,而且兼具独特的工艺优势,在简化流程、节能减排方面都有值得尝试和探索的方面。

本书在簇合物与催化科学研究方面有良好的独创性、前瞻性和启发性,理论紧密结合实际,可供从事无机化学、金属有机化学、催化科学、结构化学的教师和相关学科高校高年级学生和研究生参考使用,是不多见的示范性、指导性凸显的参考书。

### 图书在版编目(CIP)数据

羰基合成与原子簇:殷元骢文选/中国科学院兰州化学物理研究所羰基合成与选择氧化国家重点实验室编. —北京:科学出版社,2014.9

ISBN 978-7-03-041809-8

I. ①羰… II. ①中… III. ①羰基合成-研究 ②原子结构-簇状化合物-研究 IV. ①O621.25 ②O641.4

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2014)第 206372 号

责任编辑:刘 冉 / 责任校对:李 影 刘亚琦

责任印制:钱玉芬 / 封面设计:铭轩堂

科学出版社 出版

北京东黄城根北街 16 号

邮政编码:100717

<http://www.sciencep.com>

中国科学院印刷厂 印刷

科学出版社发行 各地新华书店经销

\*

2014 年 9 月 第 一 版 开本:889×1194 1/16

2014 年 9 月 第一次印刷 印张:35 插页:4

字数:970 000

定价:180.00 元

(如有印装质量问题,我社负责调换)

## 编 委 会

主 编 夏春谷

编 委 (以姓氏拼音为序):

陈松丛 高国华 胡 斌 华 曼 景欢旺 刘 蒲

刘 晔 慕新元 宋承立 孙仲岱 夏春谷 熊绪茂

颜 旭 杨晓龙 张伟强 赵全义 朱保华 朱博超

统 筹 胡 斌

## 序 一

殷元骐,1932年生,原籍苏州黎里。1956年在北京大学化学系毕业,分配到中国科学院大连石油研究所(后改为大连化学物理所)工作,随肖光琰博士从事硅酸盐催化剂轻油裂解制汽油的多相催化研究。1962年调入兰州化学物理研究所,专研多相催化,1964年在厦门大学化学系络合催化理论研究班进修(我时任指导教师),主攻络合催化。其后在兰州化学物理研究所开创了均相催化和羰基合成化学领域,组成了课题组和研究室,曾任兰州化学物理研究所络合催化研究室主任、羰基合成与选择氧化(OSSO)国家重点实验室学术委员会主任。筹组了《分子催化》学术刊物,举办了全国络合催化学术讨论会(两年一次)。2002年退休前,在他的主持和组织下,已相继举行了10次全国络合催化学术讨论会,也曾主持召开了第四届全国金属有机化学、第五届全国催化科学和全国首届不对称催化学术讨论会。殷元骐于1990年8月主持的第五届全国催化科学讨论会上,邀请了台湾的同行学者与会,这是两岸催化工作者首次在大陆的学术交流。1991年6月,他作为大陆知名化学家,应邀去台湾参观访问,出席了第十届台湾区触媒及反应工程研讨会,并作“过渡金属羰基簇合物化学”的大会报告。1980~1981年在美国纽约哥伦比亚大学化学系任访问学者,从事金属卡宾、金属卡拜化学的研究。1982年在加州大学洛杉矶分校从事过渡金属原子簇化学的研讨。回国后继续在兰州化学物理研究所从事多相催化、络合催化及均相催化多相化的研究,并拓展了金属有机、配位化学、原子簇化学和一碳化学、羰基合成化学的内容。1991年作为日本东京工业大学资源化学研究所访问教授,参与了F-T反应的研究。

金属有机、配位化学、原子簇化学是络合催化剂的创新切入点。殷元骐与兰州化学物理研究所其他研究人员合成了新的过渡金属原子簇合物百余枚,包括单金属或多金属四面体原子簇、单核或多核、同核或异核光学活性或手性原子簇合物,并测定了它们的催化活性和单晶结构,晶体数据为英国晶体学会所收集保存。

殷元骐教授从事科研四十余年,在原子簇的合成和手性原子簇的拆分方法上有所创新,为过渡金属原子簇合物化学的发展和均相及均相多相化体系的催化应用作出了贡献,为国内外同行所肯定,英文版《中国日报》(*China Daily*)在科学补文中亦为此发表了《催化学科中的发现》的报道和评论。

**蔡启瑞**

厦门大学化学系教授

中国科学院院士

2013年10月29日

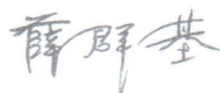
## 序 二

殷元骢先生 1932 年 11 月 28 日生于在江苏省苏州市吴江区黎里镇,毕业于北京大学化学系。1956 年毕业分配到中国科学院大连石油研究所,师从著名爱国华侨科学家肖光琰博士,从事硅铝催化裂化催化剂的研究,开始催化工作。1962 年为支援大西北,随其夫人调往中国科学院石油研究所兰州分所(后改名为中国科学院兰州化学物理研究所)继续做烷烃氧化脱氢的多相催化研究。1964 年在厦门大学化学系络合催化理论讨论班学习,师从蔡启瑞教授,开始进行络合催化的研究。1966 年在他回所后,“文化大革命”开始,研究工作中断。1973 年在百废待兴的日子里,他获准恢复工作,立题进行络合催化的研究。在兰州化学物理研究所创建了均相络合催化和羰基合成化学的研究领域,到 1983 年曾经有过近百人的科研工作队伍。1987 年 10 月他在兰州主持召开了全国第一届络合催化学术讨论会,后又负责中国化学会络合催化学科组的工作,为学科组召集人,同年他又参与筹组和出版了《分子催化》学术期刊,担任常务副主编,其后又连续组织和主持召开了第二至八届全国络合催化学术讨论会,为推动和发展我国的均相络合催化科学作出了重要贡献。他也曾主持召开了第四届全国金属有机化学、第五届全国催化科学和全国首届不对称催化学术讨论会。在 1990 年 8 月第五届全国催化科学讨论会上,他邀请了台湾的同行学者来大陆参加学术讨论,这是两岸催化工作者首次在大陆的交流活动。1991 年 6 月他应邀去台湾参观访问,出席了第十届台湾区触媒及反应工程研讨会,在会上做了“过渡金属羰基簇合物化学”的大会报告。他也曾先后去美国、法国、加拿大、日本等国家参加学术会议和访问。

殷元骢催化工作涉及了多相催化、均相催化和均相催化的多相化反应。1980~1982 年他去美国做访问研究,为了弥补自身在络合催化研究中金属配位化学,特别是配位物合成工作基础的不足,他没有做比较熟悉的催化工作,而是选择了不太熟悉的金属卡宾、金属卡拜和过渡金属原子簇的合成作为研究方向。回国后,继续从事络合催化的工作,研究一氧化碳化学,既以 CO 为过渡金属络合物的配体,寻找新的合成方法、路线,研究骨骼构型和催化性能;又以 CO 为底物,和氢源( $H_2$ ,  $H_2O$ , ROH)及烯烃作用,通过羰基合成反应制取醛、醇、酸、酯,并通过费-托反应制取低碳烯烃(乙烯、异丁烯)。先后已有 6 种络合催化剂和络合催化过程推上了不同规模的中间放大试验和工业化生产过程。与此同时,他还开展了配位化学、原子簇化学的研究,并以羰基金属络合物的合成及其催化性能研究为内容,参加了卢嘉锡教授组织的国家自然科学基金委员会重大项目——原子簇化学的研究。先后设计合成羰基铁、钌、钼等具有催化活性的同核与异核金属簇合物,系统研究了二百余种金属簇合物的单晶结构,全面总结过渡金属羰基化合物的结构特征与催化活性之间的内在联系。在此基础上,他把羰基金属原子簇化学逐步过渡到四面体手征性原子簇化合物的合成、表征、结构和性能的研究,通过手征性原子簇化合物的经典拆分和有机官能团转换的非经典拆分,簇合物结构中对映体过量的诱导合成,消旋体簇合物的酯酶水解分离成功获取了一系列具有光学活性的金属簇合物。光学活性簇合物的取得及其在手性增殖过程中的应用,作为没有手性膦或手性胺配体存在下的、仅利用光学活性的簇核骨骼为不对称反应催化剂,传统的催化剂是不能在没有手性膦或手性胺配体存在的情况下发生不对称催化反应的,具有可贵的独创性,在过渡金属原子簇化学的理论上和应用上都有重要意义。殷先生与人合编了《催化剂手册》,主编了《羰基合成化学》和《不对称催化反应》等书,现在已被化工专业院校用作专业参考书。在“中国知网”(CNKI, China National Knowledge Internet)上查询得到殷元骢和他的合作者发表的全文科技论文共 177 篇;在 SCI(Science Citation Index, 科学引文索引)上,共收录得殷元骢和其合作者的科技论文 163 篇。

在“中国知网”收检的 177 篇文章中,述及多相催化 30 篇,均相催化多相化 19 篇,均相催化 66 篇,簇合物化学 60 篇,材料科学 2 篇。本书收录了上述网检和其他来源的百篇文章。研究内容包括多相、均相催化和均相催化多相化反应及过渡金属四面体簇合物、光学活性和手性金属簇合物的合成、表征、对映体拆分,并探索其催化活性。本人乐见《羰基合成与原子簇——殷元骐文选》的出版发行,并认为对同行研究人员和硕、博研究生都是不可多得的专业深化的参考资料,具有良好的学习和研究意义。

本书是殷元骐先生科研理念的总结,更是羰基金属学科研究的宝贵资料,对于从事羰基金属研究的同行、学者和同学,具有很重要的指导和借鉴意义。



中国科学院兰州化学物理研究所研究员

中国工程院院士

2013 年 11 月 20 日

## 殷元骐小传\*

### 引言

长期从事催化科学的研究,涉及多相、均相、均相催化的多相化及均相催化与多相催化之间关系的研究,由于均相催化对配位化合物的需要,继而展开对过渡金属配位物、金属原子簇合物的合成、结构的研究,羰基金属配位物既以 CO 为配位体,亦以 CO 为催化反应原料,和烯烃及氢源作用,经羰基化和 F-T 反应合成醛、醇、酸、酯和低碳烯烃。特别是光学活性四面体手性原子簇的合成,并用于没有膦、氮手性配位体存在下的不对称反应的催化剂,对不对称催化反应作出了概念上的挑战和突破。

殷元骐生长于苏嘉湖水乡,幼年适逢日寇入侵,家乡沦陷,家室毁于火灾,小学后遭辍学,于上海当搬运工,时年仅 12 岁,深知从学之艰难,中学阶段多次间断,仅用 4 年时间学完了高初中全部课程,毕业于苏州市一中,经会考,入北京大学化学系,得益于黄子卿、傅鹰、张青莲、徐光宪、庞礼、韩德刚教授等著名化学家的授课和指导。毕业分配进中国科学院大连石油研究所,师从著名爱国华侨科学家肖光琰博士,研究硅铝催化裂化催化剂,开始从事催化工作,其间曾任我国催化界元老张大煜教授的学术秘书,对高层次的科学家以及他们的学术思有所接触和了解。1962 年,在我国困难时期,为支援大西北,调往兰州。进中国科学院兰州石油研究所(后改名为中国科学院兰州化学物理研究所)继续作多相催化的研究,内容为烷烃氧化脱氢。1964 年进厦门大学化学系络合催化理论讨论班学习,师从蔡启瑞教授,在学期间的基础课《群论在量化中的应用》、《固体物理》、《生物化学》分别由我国著名科学家卢嘉锡、谢希德、邹承鲁教授讲授,同班学习的有吉大郑作光、南大丁蕴如、厦大肖璋令、兰大孟益民教授等老学长。科学院系统仅其一人参加。教育部对讨论班寄予厚望,曾拨巨款予以支持,但受文化大革命的冲击,讨论班仓促结业,其后由于种种原因,在此络合催化领域内,高校学员几乎未能开展工作。在他回所以后,文化大革命已经开始,其家被抄,妻子进了牛棚,老母被逐回原籍,正在吃奶的女儿只能寄养邻居家中。他曾先后去平凉市华亭县安口镇石铺子村、上海焦化厂、兰化研究院丁烷车间等处接受再教育。1973 年在百废待兴的日子里,他幸运地获准恢复工作,在十分困难的条件下,立题进行络合催化的研究,在兰州化学物理所创建了均相催化和羰基合成化学的研究领域。为进一步提高工作水平的需要,1980~1982 年去美国作访问研究,为了弥补在络合催化研究中关于金属配位化学,特别是配位物合成基础的不足,在美国没有作他比较熟悉的催化工作,而是钻进了他所不熟悉的金属卡宾、金属卡拜和过渡金属原子簇的研究中。这虽然对后来的工作有着很大的帮助,但开始和洋人接触时,亦付出了沉重代价。回国后,继续从事络合催化的工作,研究一氧化碳化学,既以一氧化碳(CO)为过渡金属络合物的配体,探索新的合成方法、路线、骨骼构型和催化性能;又以 CO 为底物,和氢源( $H_2$ ,  $H_2O$ , ROH)及烯烃作用,通过 F-T 反应制取低碳烯烃(乙烯、异丁烯),通过羰基合成反应制取醛、醇、酸、酯。先后已有六种络合催化剂和络合催化过程推上了不同规模的中间放大试验和工业化生产过程。

与此同时,他还开展了配位化学、原子簇化学的研究,以羰基金属络合物的合成及其催化性能研究为特点,参加了卢嘉锡教授组织的,国家自然科学基金委重大项目—过渡金属原子簇化学。在此基础上,逐步过渡到四面体手征性原子簇合物的合成、表征、结构和性能的研究。通过手征性

\* 据中国化学会《中国科学技术专家传略·化学卷》(唐有祺主编)编纂委员会 1998 年收录稿



原子簇合物的拆分,对映体过量的诱导合成,消旋体簇合物的酯酶水解分离,光学活性簇合物的取得及其在手性增殖过程中的应用,作为没有手性磷或手性胺配体存在下的,仅利用簇核骨骼光学活性的不对称反应催化剂,是对基本概念的挑战,实为传统不对称催化反应的突破。

在中国科学院兰州化学物理研究所长期从事催化学科的应用基础和基础研究,培养了一批科研人员、硕士和博士研究生,他们中不少已担任科研骨干、研究员、教授、系主任和院长等职,有的被誉为全国的年度大发明家。他参与筹建由世行贷款的羰基合成国家重点实验室,并被选为该室学委会主任,有6种技术发明专利,发表了200篇学术论文,主编了《羰基合成化学》、《不对称催化进展》等书。曾先后获科学大会奖、中国科学院重大科技成果奖、中国科学院科技进步一等奖、二等奖,中国科学院自然科学三等奖等多项奖励。国务院为表彰其发展我国科学研究事业做出的突出贡献,自1992年起发给政府特殊津贴并发给证书。

曾先后主持召开第一、二、三、四、五、六、七和八届全国络合催化,第四届全国金属有机化学、第五届全国催化科学及全国首届不对称催化学术讨论会,曾先后去美国、法国、加拿大、日本等国家及我国的香港和台湾地区参加学术会议和访问。

曾任中国科学院兰州化学物理研究所羰基合成与选择氧化(OSSO)国家重点实验室学术委员会主任、配位催化与金属有机化学实验室主任、广州暨南大学和浙江杭州大学兼职教授、中国化学会络合催化学科组主任,中国石油化工学会催化剂学科组委员、甘肃省化学会物理化学专业委员会主任,《分子催化》副主编。中国民主同盟第七届中央委员,民盟甘肃省第八、九届省委副主任委员。政协甘肃省第七届委员。

(梁致翘编写)

## 殷元骐简历

- 1932年11月28日 生于江苏省苏州市吴江区黎里镇
- 1952~1956年8月 于北京大学化学系学习,物理化学专业毕业
- 1956~1962年 在中国科学院大连石油研究所工作,任研究实习员,从事多相催化工作
- 1962~1964年 调入兰州化学物理研究所工作,继续做多相催化研究,1963年晋级为助理研究员
- 1964~1966年 在厦门大学化学系络合催化理论研究班学习
- 1966~1972年 进行络合催化研究。1980年任副研究员
- 1980~1981年 在美国纽约哥伦比亚大学化学系做访问研究,从事金属卡宾、金属卡拜化学的工作
- 1982年 在美国加州大学洛杉矶分校化学系做访问研究,从事过渡金属原子簇化学的工作
- 1983年 回国后在兰州化学物理研究所继续从事络合催化工作,并开展了金属有机、配位化学、原子簇化学和羰基合成化学的研究。1986年任研究员
- 1991年 在日本东京工业大学资源化学研究所作访问教授,从事F-T反应的研究
- 1992年6月 作为大陆知名化学家,应邀去台湾进行学术访问
- 1992~1999年 在兰州化学物理研究所继续从事络合催化工作,进行原子簇化学和羰基合成化学的研究。1986年任研究员,络合催化与金属有机研究室主任,羰基合成与选择氧化(OSSO)国家重点实验室学术委员会主任
- 2001~2004年 任中国科学院兰州化学物理研究所学术指导

## 殷元骥指导研究生姓名及其论文题目

### (一) 硕士(共 16 名)

姓名	性别	入学年份	毕业论文题目
特木勒	男	1985	镍的羰基化合物用于制备高分散金属催化剂的研究
张新堂	男	1985	羰基铁和钴原子簇合物的合成、结构及其性质的研究
高国华	男	1986	化学键络合物催化剂及其均相应物的对比研究
孙仲岱	男	1986	不稳定活性中间络合物 $\text{HCo}(\text{CO})_3(\text{PBU}_3)$ 的生成动力学
乐治平	男	1990	铈系烯烃羰化一步制醇催化剂新体系的研究
刘省明	男	1991	多原子分子的红外和拉曼光谱理论计算——简正坐标分析
刘 晔	女	1993	$\text{C}_{60}$ 及其金络合物的制备、分离、表征和催化性能的研究
王晓东	男	1993	糖类为原料合成新型手性膦配体及其在不对称催化中的应用
汪国军	男	1994	$\text{ZrO}_2$ 的制备、结构及其在异合成反应中应用
王智刚	男	1995	基于电流变效应的原位表征新方法 with 手性簇合物的非经典折分
宋翠萍	女	1996	手性四面体过渡金属簇合物的非经典折分
陈 郅	男	1997	金属簇合物和络合物催化环丙烷化、硅氢化及二乙基锌加成反应的研究
祝馨怡	女	1997	$\alpha$ -酮酸酯的合成和应用(提前攻博)
徐宏君	女	1988	水溶性铈膦催化剂的制备及表征
马竞涛	男	1989	直接法合成异核羰基金属簇合物及 $\text{Co}_4(\mu_2\text{-Co})_8(\mu_4\text{-pph})_2$ 催化苯乙烯和重氮乙酸乙酯的环丙化反应研究
边治国	男	1999	$(\mu_3\text{-E})$ 盖帽的含金属镍的手性簇合物的合成、特征、结构及折分的研究

### (二) 博士(共 31 名)

吕正荣	男	1987	过渡金属配合物催化烯烃环氧化反应
魏学红	男	1987	碳络羰基铁原子簇合物催化一氧化碳加氢反应的研究
孙红随	男	1989	金属卡宾、卡拜为前体的异核羰基原子簇合物的合成
索全伶	男	1990	过渡金属配合物的合成、表征及其 CO 加氢反应性能研究
刘省明	男	1991	金属有机化合物的合成及其在催化反应过程中活性中间物的光谱研究
杨科武	男	1991	锌酶及金属硫蛋白的化学模拟
高国华	男	1992	一氧化碳加氢制低碳烃催化剂新体系的研究
武和平	男	1992	$\mu_3\text{-S}$ (或 C) 手性四面体过渡金属羰基簇合物的合成、结构和反应规律的研究
王 博	男	1992	Lewis 酸催化的 1,2-芳基不对称重排合成光学活性 $\alpha$ -芳基丙酸
李 文	男	1992	三种结构 $\text{ZrO}_2$ 催化剂的制备及其 CO 加氢合成低碳烯烃催

			化反应性能的研究
董恒山	男	1993	几系列手性液晶的合成及表征
徐 峰	男	1993	含硫桥杂核过渡金属羰基原子簇的合成及结构研究
郭胜利	男	1994	碳酸酐酶、金属硫蛋白及血蓝蛋白的化学模拟
丁二润	男	1994	手性四面体骨架过渡金属羰基簇合物、含双四面体骨架过渡金属羰基簇合物的合成、结构及反应规律的研究
刘 晔	女	1995	微波催化过程研究: 甲苯气相选择氧化制备苯甲酸
刘 蒲	女	1995	顺酐 $\text{RuCl}_3/\text{PPh}_3$ 均相催化加氢制琥珀酸酐和 $\gamma$ -丁内酯的研究
李庆山	男	1995	含 $\mu_3$ -S/Se 金属羰基簇合物的合成、结构及其催化反应研究
吴树林	男	1995	含炔桥或亚烯桥手性过渡金属羰基簇合物的合成研究及结构表征
谢宝汉	男	1995	钼催化 $\alpha$ -芳基乙醇羰化合成 $\alpha$ -芳基丙酸研究
陈学年	男	1996	同核或异核桥联双四面体簇合物的合成、结构和反应性能
张 矧	男	1996	过渡金属多元簇合物及含功能取代基的异核炔桥簇合物的合成、结构和反应性能研究
张玉华	男	1996	手性四面体及双四面体过渡金属有机化合物的合成、结构和反应性能研究
毛 萱	女	1997	杂多酸催化剂用于低碳烃类选择氧化
余建华	男	1997	1,2-芳基重排法合成(S)- $\alpha$ -芳丙酸及其微波促进芳酮与原甲酸三乙酯的新缩合反应
刘金龙	男	1998	丙烯水合醚化反应及催化剂失活机理的研究
胡雨来	男	1998	带官能团有机锌试剂的 Michael 加成反应
胡 斌	男	2000	含钌手性四面体骨架羰基金属有机化合物的合成及催化性能研究
朱保华	男	2000	含Ru的过渡金属羰基簇合物及异核二元簇合物的合成、结构与反应性能研究
朱博超	男	2001	乙烯淤浆聚合用茂金属催化剂的开发研究
张伟强	男	2001	含茛基配体及炔桥盖帽手性四面体过渡金属簇合物的合成、结构及反应性能研究
赵全义	男	2003	光学活性四面体簇合物的合成、结构及反应性能研究
(三) 博士后(1名)			
景欢旺	男	1998	金属簇合物的不对称催化反应

# 目 录

## 第一部分 簇合物化学

### 一、构筑四面体簇合物

#### 1. 盖帽法生成以( $\mu_3$ -CR)或( $\mu_3$ -CP)为配体的簇合物

含“CCl <sub>3</sub> ”或“C—C”基团的酯类化合物的合成与表征 .....	3
Study on Reaction of ( $\mu_3$ -CCO <sub>2</sub> Et)Co <sub>2</sub> M(CO) <sub>8</sub> (CpMe) (M=Mo, W) with Na <sub>2</sub> [Fe(CO) <sub>4</sub> ]. Synthesis of Two Kinds of the Novel Clusters EtO <sub>2</sub> CCFeCoM(CO) <sub>8</sub> (CpMe)H and (OCC)FeCoM(CO) <sub>8</sub> (CpMe) .....	6
羰基钴簇络合物的合成(第一报) .....	10
新型桥联四面体簇合物的合成与表征 .....	14

#### 2. 含强键合面桥配体 S 或 Se 和 Co<sub>2</sub>(CO)<sub>8</sub>, Ru<sub>3</sub>(CO)<sub>8</sub>, Fe<sub>3</sub>(CO)<sub>12</sub> 等反应

Synthesis and Reduction of [RuCoMo( $\mu_3$ -S)(CO) <sub>8</sub> RC <sub>5</sub> H <sub>4</sub> ][R=HC(O)(2), CH <sub>3</sub> C(O)(3), C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> C(O)(4), CH <sub>3</sub> OC(O)C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> C(O)(5)] Heterometal Clusters and Structure of [RuCoMo( $\mu_3$ -S)(CO) <sub>8</sub> C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> C(O)C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> C(O)OCH <sub>3</sub> ] .....	19
Synthesis and Characterization of the Novel Type of Heterometal Clusters [( $\mu_3$ -S)RuCoM(CO) <sub>8</sub> CpC(O)] <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> (M=Mo, W) and Crystal Structure of [( $\mu_3$ -S)RuCoW(CO) <sub>8</sub> CpC(O)] <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> .....	26
羰基过渡金属异核原子簇 (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CuFe <sub>2</sub> Co(CO) <sub>8</sub> ( $\mu_3$ -S) 和 (PPh <sub>3</sub> ) <sub>3</sub> AuFe <sub>2</sub> Co(CO) <sub>7</sub> ( $\mu_3$ -S) 的合成与表征 .....	29
Electronic Structure Calculation for Co <sub>6</sub> ( $\mu_6$ -C)( $\mu_3$ -S) <sub>2</sub> (CO) <sub>12</sub> Cluster .....	35
含 2,5-二巯基-1,3,4-噻二唑的过渡金属配合物的合成及性质研究 .....	37

#### 3. 用金属卡拜和双金属羰基化合物的加成反应

Syntheses and Reactions of New Type Carbyne Compounds; Crystal Structure of the Compound [Br(CO) <sub>2</sub> (C <sub>5</sub> H <sub>5</sub> N) <sub>2</sub> Mo≡CC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> ] .....	40
Syntheses and Characterization of Tri-metal Cluster Compounds; X-ray Structure Determination of [Co <sub>2</sub> Mo( $\mu_3$ -CC <sub>6</sub> H <sub>5</sub> )Br(CO) <sub>8</sub> (bipy)](bipy= $\alpha$ , $\alpha$ -dipyridyl) .....	46

#### 4. 含 RC≡CR 炔基配体与同核和异核金属原子簇合物反应

A Novel Synthetic Method for the Clusters FeCo <sub>2</sub> (CO) <sub>9</sub> —(RCCR) (R=MeO <sub>2</sub> C, EtO <sub>2</sub> C). X-ray Crystal Structure Analyses of the Clusters FeCo <sub>2</sub> (CO) <sub>9</sub> (MeO <sub>2</sub> CCCCO <sub>2</sub> Me) and Co <sub>4</sub> (CO) <sub>10</sub> (EtO <sub>2</sub> CCCCO <sub>2</sub> Et) .....	53
混合金属钴钨原子簇 Co <sub>3</sub> Ru(CO) <sub>11</sub> (NO), (RC≡CR <sup>1</sup> )Co <sub>3</sub> Ru(CO) <sub>9</sub> (NO) 的合成与表征 .....	57
(s)-萘普生丙炔醇酯的合成 .....	64

#### 5. 含有双 RC≡CR 桥配体与 Co<sub>2</sub>(CO)<sub>8</sub>, Mo<sub>2</sub>(CO)<sub>4</sub>Cp<sub>2</sub> 和 RuCo<sub>2</sub>(CO)<sub>11</sub> 的盖帽反应, 形成双簇核化合物

Synthesis of Clusters containing Two C <sub>2</sub> Co <sub>2</sub> Cores .....	67
双丙炔醇酯类化合物的合成与表征 .....	70

#### 6. 阳离子簇合物和阴离子单核金属碎片反应, 去 NaX 形成三角双锥型簇合物

Synthesis, Characterization and Crystal Structures of ( $\eta^5$ -CH <sub>3</sub> C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> )M(CO) <sub>2</sub> NO and ( $\eta^5$ -CH <sub>3</sub> C <sub>5</sub> H <sub>4</sub> )M( $\mu_3$ -NH)( $\mu_2$ -NO)( $\mu_2$ -CO)Fe <sub>2</sub> (CO) <sub>6</sub> (M=Mo or W) .....	73
--	----

7. 以 $S_2Fe_2(CO)_4$ 引发反应	
Synthesis and Characterization of Chiral $(\mu_3-S)FeCoM(CO)_8(RCp)$ [ $M=Mo, W; R=C_6H_5C(O), CH_3OC(O)C_6H_4C(O)$ ] Clusters and the Crystal Structures of $(\mu_3-S)FeCoMo(CO)_8[CH_3OC(O)C_6H_4C(O)Cp]$ and $(\mu_3-S)FeCoW(CO)_8[CH_3OC(O)C_6H_4C(O)Cp]$ .....	76
Synthesis and Characterization of Chiral $SFeCoM(CO)_8(RCOCp)$ ( $M=Mo, W; R=H, CH_3, C_2H_5O$ ) Clusters and the Crystal Structure of $SFeCoW(CO)_8(CH_3COCp)$ .....	84
二、由四面体簇合物合成手征性簇合物	
手性四面体过渡金属簇合物 .....	94
The Metal Fragment Exchange Reaction .....	104
三、制取光学活性簇合物	
手性原子簇合物与不对称催化反应 .....	126
Regioselective Metal Exchange Reactions in Linked Clusters .....	136
四、簇合物催化的反应	
光学活性四面体过渡金属簇合物的诱导合成 .....	150
Asymmetric Synthesis of Chiral Clusters Induced by Chiral Phase-Transfer Catalyst .....	156
高效液相色谱直接分离 $\mu-FcCCHCoW(CO)_5(CpCOOC_2H_5)$ 簇合物对映体 .....	158
Synthesis and First Separation of Chiral Trimetal Carbonyl Clusters containing an $RuCoMo(\mu_3-S)$ Core .....	162
The Separation of the New Chiral Metal Cluster $(\mu_3-Se)RuCoW(CO)_8-C_5H_4C(O)CH_3$ on an Amylopectin <i>tris</i> -(phenylcarbamate) Chiral Column by HPLC .....	166
Heterometallic Cluster Catalyzing Coordinative Hydrogenation Promoted by Oxygen Transfer Reagent .....	174
$(\mu_3-S)Fe_2CoCu(PPh_3)_2(CO)_8$ 催化苯乙烯环丙烷化反应研究 .....	176
A Novel Bimetallic Tetrahedron Cobalt Complex Promoting the Addition of Diethylzinc to Benzaldehyde .....	181
钌催化剂催化 $C=O$ 加氢反应的研究 .....	185
钴磷簇合物的催化环丙烷化反应 .....	189
碳络羰基铁簇用于费托合成低碳烃 .....	192
$(\mu_3-S)Fe_2CoCu(PPh_3)_2(CO)_8$ 催化苯乙烯环丙烷化反应研究 .....	195
四面体手性配合物催化二乙基锌对苯甲醛的不对称加成反应 .....	200

## 第二部分 均相催化

### 一、羰基合成

庚烯-1 低压法羰化制辛醇的研究 .....	209
低压羰基合成杂质影响的研究 .....	221
二异丁烯低压羰化反应的研究 II. 氯化钴对反应性能的影响 .....	230
烯炔羰化一步制醇铈系催化新体系的研究 .....	236
铈催化剂催化庚烯羰化一步制辛醇的研究 .....	241
烯炔羰化制醇原位红外光谱表征 .....	246
庚烯羰化制醇的原位红外光谱表征 .....	250
对烷氧基苯甲醛合成方法的改进 .....	254
丙醛均相催化加氢制丙醇的研究 .....	257

铑钴四核簇合物的合成表征及其对苯乙烯的氢甲酰化反应性能的研究	261
过渡金属络合物对氢甲酰化反应的某些催化作用规律	265
单膦及双膦配体铑络合物催化的炔烯氢甲酰化反应	278
$\text{Co}_2(\text{CO})_8\text{-Ru}_3(\text{CO})_{12}$ 体系对乙烯氢甲酰化反应的双金属协同效应	284
二异丁烯低压羰化反应的研究	289
低压羰化丙烯一步合成 2-乙基己醇的研究	300
蜡裂己烯低压氢甲酰化制庚醛	308
氯化苄双羰化反应催化剂的研究	313
<b>二、液相加氢</b>	
钌催化剂催化 C=O 加氢反应的研究	316
$\text{RuCl}_3/\text{PPh}_3$ 催化顺酐加氢为琥珀酸酐的反应机理研究	320
椰子油加氢制椰油醇新催化剂的性能	326
<b>三、模拟酶</b>	
碳酸酐酶活性部位模型化合物 $\{\gamma^3\text{-HB(3-Phpz)}_3\text{ZnX}\}$ ( $\text{X}=\text{Cl}^-, \text{Br}^-, \text{I}^-, \text{NO}_3^-$ ) 的合成、表征及量子化学研究	330
三(取代吡唑)硼氢化钾的合成	336
<b>四、烯烃聚合</b>	
茂/茂催化体系合成宽分子量分布聚乙烯	340
甲基铝氧烷的合成	344
<b>五、环丙烷化</b>	
$(\mu_3\text{-S})\text{Fe}_2\text{CoCu}(\text{PPh}_3)_2(\text{CO})_8$ 催化苯乙烯环丙烷化反应研究	348
<b>六、加成反应</b>	
Nickel (II) Complex Catalyzed Conjugate Addition Reaction of Functionalized Organozinc Reagents to $\alpha, \beta$ -Unsaturated Esters	353
<b>七、缩酮反应</b>	
A Novel Condensation Reaction of Alkyl Aryl Ketone with Ethyl Ortho-Formate under Microwave Irradiation	355

### 第三部分 多相催化

#### 一、加氢反应

合成气制低碳烯烃的路线评述	361
$\text{ZrO}_2/\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ 体系中氧化物间的相互作用及其对催化性能的影响	369
三种晶型 $\text{ZrO}_2$ 的制备及其催化性能的研究	373
Correlation Between the Catalytic Property and $\text{Zr}^{3+}$ Ion for $\text{ZrO}_2$ in F-T Reaction	377
$\text{ZrO}_2$ 催化合成气制异丁烯	382
单斜及四方晶相 $\text{ZrO}_2$ 催化 CO 加氢反应性能的比较	386
一氧化碳均相加氢合成低碳烃的催化剂新体系	392
二氧化硅负载铜系催化剂上异丁烯与甲醛缩合一步生成异戊二烯的研究	396
$\text{C}_{60}[\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2]$ 的合成及其对 1-庚烯氢化反应的催化性能研究	403
负载铜镍催化剂氢溢流现象的 TPR 研究	409
凹凸棒土负载铂催化剂上对氯硝基苯的高活性高选择性液相加氢反应	417

二、氧化反应	
铁(Ⅲ)、钴(Ⅱ)和镍(Ⅱ)的三(2-苯并咪唑甲基)胺配合物催化环己烯的氧化反应	425
环己烯环氧化反应新催化剂二乙醇胺钼和三乙醇胺钼络合物	428
丙烯选择氧化制丙烯酸杂多酸催化剂的探索	435
三、水合反应	
丙烯水合醚化反应过程中丙酮生成机理的研究	440
四、裂解反应	
硅铝裂化催化剂的研究Ⅱ. 混合法高铝硅铝的酸性和稳定性	444
五、材料科学	
羰基金属及其衍生物为源的化学气相沉积法制超细金属系列物	448

#### 第四部分 均相催化多相化反应

一、担载液相羰化	
担载液相催化剂的研究Ⅶ. 乙烯羰化制丙醛的宏观动力学	453
担载液相催化剂的研究Ⅱ. 炼厂干气中烯烃的醛化反应	458
担载液相催化剂的研究Ⅳ. 催化剂的原位红外光谱表征	461
二、担载型加氢	
负载型 Fe-Co 双金属催化剂的 CO 加氢反应性能研究及其原位 FT-IR 表征	466
负载型双金属簇催化剂的多相一氧化碳加氢反应性能	472
负载型 Fe-Co 双金属簇催化剂的谱学表征	477
三、化学键联固相化和 EXAFS 谱	
近边 X 光吸收谱(XANES)的发展	482
担载四核羰基簇—FeCo <sub>3</sub> (CO) <sub>11</sub> PPh <sub>3</sub> <sup>-</sup> 在聚苯乙烯表面簇畸变的 EXAFS 研究	488
化学键联固相化催化剂的研究 I. 铈磷-二乙烯苯聚合小球的加氢性能	494
化学键联固相化催化剂的研究 II. 硅胶担载铈-磷系催化剂的合成和醛化活性	498
高分子化学键联铈配合物催化剂及其均相对应物对 1-己烯、乙烯氢甲酰化的对比研究	506
殷元骐专利文目	513
殷元骐发表文章情况(1980—2010)	514