



把碳当作有机合成中最重要的元素是情有可原的。但哈廷斯在此证明，近半个世纪以来，钯才是种种最著名的有机化学反应里最重要的元素。

2010年，钯化学在工业界和化学界以外也成为舆论热点。这一年的诺贝尔奖颁发给了赫克、根岸英一和铃木章，以表彰他们在开发利用钯催化制备碳—碳键化合物方面的贡献。他们研究的化学反应，以及受他们的启发而发展起来的许多类似的化学反应，已经对化学家制

备有机化合物的方法产生了深远的影响。这些化合物已被应用到从工业材料到药品等各式各样的产品中。此外，**钯**在过去数十年一直被用作瓦克法的催化剂，该工艺被认为是最早获得工业应用的有机金属化合物反应。

我们自然而然会问：为什么是**钯**？是什么原因让这种金属成为上述反应的最佳催化剂？化学家们从什么时候开始认识到这一点？

在过渡金属中，具有空配位位置的非饱和金属原子会是良好的催化剂。而二价**钯**就是核外电子排布为 d^8 的几种金属离子之一，这样的金属离子倾向于形成刚好有两个空的轴向配位位置的正方形平面结构。

更为重要的是，要进行瓦克法和Heck/ Sonogashira类偶联反应，金属催化剂必须能够与碳—碳双键结合。事实证明，镍、**钯**和铂都具有适当的轨道能量来做到这一点。然而，铂并不是一个良好的催化剂，部分原因是烯烃—铂键形成慢^[1]。有几种镍络合物也确实在烯烃反应^[1]中显示了催化活性，但唯有**钯**一路过关斩将成为许多成功的烯烃催化剂的金属核心。

钯当然具有一些独特的性质。它的基态电子结构是 $4d^{10}5s^0$ ，使其成为唯一同时拥有全满 d 轨道和全空 s 轨道前沿的过渡金属。此外，**钯**的 d - p 轨道跃迁的最低能量明显大于其他类似金属^[2]的对应跃迁能量。这两个事实似乎表明，**钯**的催化活性主要是由其（与 $5s$ 和 $5p$ 轨道低比例杂化的） $4d$ 轨道电子实现的，这也在某种程度上导致了**钯**能够“刚好适合”催化烯烃反应。

到赫克有关碳—碳偶联反应的首篇论文发表时，人们已经认识到了**钯**作为烯烃反应催化剂的价值^[3]。这些认识部分归功于施密特（Smidt）等人在发展瓦克法上所做的工作。该方法先是采用铂催化，三年后转为使用**钯**^[4]。然而，基于**钯**的烯烃氧化反应可追溯至更早的时期。有关瓦克法的初始文献引用了1894年^[5]弗朗西斯·C. 菲利普斯（Francis C. Phillips）发表的一篇文章，那是有关**钯**在烯烃氧化反应中的催化作用的首次记载。

菲利普斯是19世纪后期西部宾州大学（匹兹堡大学前身）的天然气反应方面的专家。他受资助来研究鉴定在西宾夕法尼亚州开采的天然气成分。为此，他需要先理解天然气混合物中可能存在的各种气体的物理和化学特性。

菲利普斯研究了存在各种金属及其氯化物^{[5] [6]}时，不同气体被空气氧化的情况。研究分为两大部分，其中所付诸的努力或者仅仅是试验的规模都令人印象深刻。在第一阶段，他试图量化气体通过散布于

石棉纤维^[6]中的不同金属时被氧化的程度。第二阶段，通过将这些气体导入含有金属盐^[5]的溶液，他希望能定性描述这些氧化反应。为此，他测试了20种不同的气体和19种不同的催化剂。

正是在第二阶段的研究中，菲利普斯描述了烯烃借助氯化^钼产生的反应。对于乙烯的试验，他写道，“金属被快速还原，并呈现为黑色粉末。没有二氧化碳产生^[5]。”由此他认识到天然气通过^钼被氧化，而且氧化产物不是CO₂。如果他能够分离和表征乙醛，他几乎已经触及瓦克法背后的化学本质。

我认为这里需要特别指出的是，菲利普斯的出发点并不是要通过实验寻找对于工业应用有重要意义的化学反应，他只是试图更好地理解化学。在文末最不起眼的一行，在结束这篇为瓦克法和Heck/Sonogashira偶联反应建立初始框架的报告时，他写道：“未完待续。”

[1] Collman, J. P., Hegedus, L. S., Norton, J. R. & Rinke, R. G. Principles and Applications of Organotransition Metal Chemistry Ch. 14 (University Science Books, 1987).

[2] Moore, C. E. Atomic Energy Levels, Vol. III (Molybdenum through Lanthanum and Hafnium through Actinium) (Circular of the National Bureau of Standards 467, US Government Printing Office, 1958).

[3] Heck, R. F. J. Am. Chem. Soc. 90, 5518–5526 (1968).

[4] Smidt, J. et al. Angew. Chem. Int. Ed. 1, 80–88 (1962).

[5] Phillips, F. C. Am. Chem. J. 16, 255–276 (1894).

[6] Phillips, F. C. Am. Chem. J. 16, 163–187 (1894).