

氯化铁催化有机反应研究

王艳梅 (辽河石油勘探局有限公司石油化工技术服务分公司, 辽宁 盘锦 124010)

摘要: 目前, 应用 FeCl_3 催化有机反应, 已经成为当今有机合成中的一个非常重要的手段, 近年来一直是有机化学和催化化学的研究热点之一, 本文主要根据反应类型的不同对近年来三氯化铁催化的有机反应研究进展进行了简要的阐述。

关键词: FeCl_3 ; 催化; 有机反应; 研究

0 引言

有机反应的“清洁、快速、高效以及高反应选择性”是人们所追求的目标, 这需要越来越多的“绿色试剂”来代替那些容易对环境造成污染的试剂。重金属或稀土金属的络合物催化剂, 由于其毒性及昂贵的价格限制了大规模的应用。而铁在地球上储量丰富, 为周期表中的第 26 号元素, 原子量为 55.847, 是第 VIII 族的元素, 从其电子排布上看, 比较容易失去 4s 上的两个电子和 3d 上的一个电子, 成为二价铁和半充满稳定结构的三价铁离子。多数铁盐及其化合物廉价易得, 且对环境友好无毒性。铁在催化领域的应用已有大量报道, 其中三氯化铁是最常见的铁的化合物之一, 表现其为酸性, 很早就被应用于催化许多化学反应, 在有机合成中有着广泛的应用。

1 加成反应

①羟醛缩合是有机化学中形成 C-C 键的最重要的反应之一, FeCl_3 对羟醛缩合反应有较好的催化活性和选择性等研究了温和反应条件下, 铁催化的两种酮的交叉 Aldol 反应, 通过对多种路易斯酸催化剂研究发现 $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 是最为有效的催化剂。 FeCl_3 可以有效催化多种亲核试剂与羰基的加成。通过丙烯腈与醛交叉缩合合成二乙缩醛, 该反应中丙烯腈首先在钨的催化下与乙醇缩合形成缩醛中间体, 随后与 FeCl_3 聚合形成 α 、 β -不饱和羰基聚合物, 最后进一步反应得到 α -氰基肉桂醛丙烯腈。这是一种 FeCl_3 催化的 1,3-二羰基化合物与烯烃的加成生成苯乙烯衍生物的方法。该方法反应条件温和, 并获得了较高的产率。加成是构筑碳-碳键的重要手段之一, 碱、酸和金属化合物均可用于催化该类反应, 在诸多催化剂中, 铁催化剂具有很大的优势。研究发现 FeCl_3 在温和的条件下可有效催化一系列的直链和环状二羰基化合物和不同底物的反应。此外, FeCl_3 催化不对称加成反应也已有研究。并从 β -酮酸酯合成手性烯胺后, 在 FeCl_3 的催化下, 手性烯胺 MVK 反应水解生成产物, 得到了较高的产率。 FeCl_3 催化反应, 目前也已有研究, FeCl_3 催化不同的仲胺的加成反应, 生成 α 、 β -不饱和的酮和酯, 只生成 1,4-加成产物;

②在 FeCl_3 的催化下, 1-二芳基烷烃很容易通过富电子芳烃和芳香杂环与苯乙烯的 C-H 功能化反应来合成。Bel-ler 等以 FeCl_3 为催化剂, 开发了一种新型的苯乙烯与富电子芳烃和芳香杂环芳基化反应。应用此方法对合成各种 1-二芳基烷烃, 简便实用。目前已经研发出炔烃加氢芳基化的一些高效的方法。如以 FeCl_3 为催化剂, 用芳基取代的炔烃与富电子芳烃可进行烯基化, 此反应可以在室温或者低的加热温度下进行, 不添加酸或特殊试剂, 可大规模

模的应用。

2 取代反应

2.1 亲电取代

芳香烃的亲电取代反应中, 人们注意力主要集中在烷基化与酰基化两个方面, 常采用质子酸或三氯化铝、三氯化铁等路易斯酸作为催化剂。羰基化合物、环氧化合物、缺电子烯烃等的芳基化反应已有广泛的研究, 卤代烷、烯烃醇、环氧和酯类等化合物都可用作烷基化试剂。利用 FeCl_3 作催化剂, 使芳烃与苯磺酰氯类衍生物发生磺酰基化反应。同时, 在该条件下, 一些带有强吸电子基的芳烃, 例如氟苯, 也可快速高产得到目标产物。

2.2 亲核取代

卤代反应是将含氧基团化合物转化为卤代物的一种重要方法, 金属离子试剂为催化剂将伯醇和仲醇转化为相应的氯代烷烃。 FeCl_3 催化羰基化合物的还原氯代反应, 添加 PBr_3 或 NaI , 则发生还原溴代或碘代反应。有可能成为制备卤代烃的一种简易方法。炔丙基化反应常用铜盐或铁盐作为催化剂, FeCl_3 可高效催化炔丙醇与以碳和杂原子为中心的亲核试剂的取代反应, 以 FeCl_3 为催化剂, 采用烯丙基三甲基硅烷等亲核试剂, 对不同的炔丙醇进行亲核取代, 产率高且有较高的区域选择性。

2.3 酯化反应

酯化反应工业上通常多采用硫酸催化法, 而多价金属盐的水合物对脂肪族酸与醇的酯化反应具有出色的催化作用, 与传统酸催化方法相比具有用量少、反应时间短、醇酸比小、产率高及催化剂重复使用性能好的特点, 且产品纯度高、不腐蚀设备、处理简单、操作简便、无污染、具有绿色合成的特点, 有着良好的实用前景, $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 催化长链脂肪酸与醇的酯化反应。十六烷基醇、大分子的固醇与芳香族羧酸、 C_{10} - C_{18} 脂肪酸进行酯化, 也获得较高的产量。反应中铁离子水解形成的阳离子簇具有催化活性, 三价铁离子利用其价层空轨道与羧酸的羰基形成了稳定的复合物, 加入醇后, 水与羧酸羧基部分交换配体活化羧酸, 从而催化反应发生, 此外醇的用量可能对羧酸- Fe^{3+} 复合物的形成有影响。

2.4 偶联反应

过渡金属催化剂, 特别是 VIII-X 族的金属, 对偶联反应有很高的催化效率。常用的催化剂有铁 (III) 盐、铜盐 (II) 和金属络合物 (如 Pd, Rh, Ru, Ir, Ni) 等。

2.4.1 交叉偶联反应

通过醇与其他反应物直接偶联形成碳碳键。如发展了一种通过苄基醇与烯烃的直接偶联合成不对称取代烯基的

方法,此外 C(sp³)-C(sp²)键的形成也可以通过两种不同苄基醇的交叉偶联进行。这两个反应均经历了碳正离子中间体过程。偶联反应是合成烯烃一个有用的方法还研究了铁催化卤代烷与烯基锌试剂选择性的交叉偶联,具有很好的收率与选择性以及立体专一性,是一种高效的通用的合成含碳碳双键功能性分子的方法。其研究发现有必要使用轻微过量 TMEDA,以确保 TMEDA 与铁催化剂配位。此外,伯烷基磺酸盐和仲烷基磺酸盐与芳基锌试剂的交叉偶联反应,也获得了较高的产率对铁催化效果影响的研究,表明铁与 TMEDA 的络合引发催化循环。

2.4.2 联芳基偶联反应

联芳基是许多功能分子的核心结构单元,主要利用过渡金属催化芳基-芳基交叉偶合反应来构建。是一种新型铁催化下的未活化芳烃与芳卤通过 C-H 活化制备二芳基化合物的方法,碱和配体的选择对此反应至关重要,此外当对二溴苯或对二碘苯在碱的存在下用苯处理,则产生三联苯。使用 FeCl₃·6H₂O 作为催化剂,过氧化叔丁醇(TBHP)为氧化剂,选择性地在反应物官能团邻位构建,可生成多种氨基或羟基取代的联芳基化合物,进行芳基氯代物和芳基格氏试剂的选择性交叉偶联反应,证明了 NHC 配体的添加以及氟化物的抗衡离子效应是提高产率及选择性的关键,然而,芳基金属试剂的氧化自身偶联是构建对称的联芳基骨架的一种最高效的合成方法,多种过渡金属卤化物

都被用来催化此反应,并且已经应用简单功能化的芳香镁试剂在铁催化下,进行自身偶联反应,制备出高功能化的联芳基化合物并应用此方法进行分子内偶联合成了 N-甲基苯基定碱,具有高度化学选择性。

3 结语

本文对近年来 FeCl₃ 催化的有机反应的研究进展做了全面综述。它与贵金属催化剂以及其他具有毒性的过渡金属催化剂相比,铁催化的有机反应的研究已经取得了很大的突破。铁催化剂,具有价格低,毒性小,对环境友好等优点,发展铁催化的有机合成反应具有潜在的理论价值和工业应用价值,FeCl₃ 是一种可以方便获得的 Lewis 酸,已被广泛用于催化各种有机反应,获得了很好的效果。近年,铁催化剂广泛应用于加成、取代、催化氧化、偶联、成环、聚合、多组分反应等反应。这些研究成果构成了一个具有前景的新研究领域的基础,尤其是对于大规模的应用,铁催化剂定会成为有机合成中一个更加强大的工具。

参考文献:

- [1] 马巧云,翁云宣,张彩丽.氯化铁催化醇解反应回收聚乳酸[J],中国塑料,2020,34(11).
- [2] 刘希东.分子筛固载化三氯化铁的制备及催化性能研究[J],无机盐工业,2019,51(05):87-91.
- [3] 杨淑清,郑贤敏,王路辉,等.三氯化铁离子液体催化异丁烯的齐聚反应[J],化工学报,2016,67(S1):276-282.

(上接第 242 页)用作蜂窝结构材料,主要步骤为将蜂窝材料作为基底填入聚酰亚胺前体粉末然后放入模具中发泡,得到具有蜂窝结构的硬质聚酰亚胺泡沫材料,检测结果显示泡沫力学性能(压缩强度、拉伸强度及剪切强度)、耐高温性能等都得到了较大的提高^[15-16]。

4 总结与展望

综上所述,硬质聚酰亚胺泡沫材料的制备一般有一步法和两步法,综合比较一步法较两步法更容易实现产业化,所以硬质聚酰亚胺泡沫材料产业化发展的工艺路线可能是一步法。影响硬质聚酰亚胺泡沫材料耐温性能、力学性能等物理化学性能的因素有很多,如发泡剂、热处理、原料配比等。硬质聚酰亚胺泡沫材料由于其力学性能优良、耐高温、自阻燃、空间适应能力强,使其在航空航天、海洋舰船等领域有着广阔的应用前景和发展空间。

参考文献:

- [1] 虞子森,蔡正燕,石明伟,陆卫强.船舶绝热保温新材料的研究与开发[J].造船技术,2004(03).
- [2] 张莹.耐高温聚酰亚胺结构泡沫材料制备及力学性能研究[D].哈尔滨:哈尔滨工程大学,2019.
- [3] 王文鹏.芳纶纸蜂窝芯材对异氰酸酯基聚酰亚胺泡沫阻燃及力学性能影响[D].哈尔滨:哈尔滨工程大学,2018.
- [4] 霍歆彤.聚酰亚胺纳米金属氧化物复合薄膜的制备及性能研究[D].北京:北京服装学院,2016.
- [5] 马明明.聚酰亚胺泡沫塑料的制备与性能表征[D].青岛:青岛科技大学,2012.

- [6] 马晶晶,赵一搏,酒永斌,王耀,王方颖.硬质芳香族聚酰亚胺泡沫的研究进展[J].宇航材料工艺,2019.
- [7] 翟宇,王连才,于宏燕,酒永斌,曾心苗.硬质聚酰亚胺泡沫的制备及性能研究[R].年全国高分子材料科学与工程研讨会学术论文(上册),2012.
- [8] 酒永斌,翟彤,刘翟宇,曹巍,李伯龙,王连才,周成飞.不同密度聚酰亚胺泡沫的制备与性能[J].高分子材料科学与工程,2017.
- [9] 胡爱军,王磊磊,李姝姝,李克迪,王志媛,徐时或,杨士勇.2,3,3',4'-联苯四酸二酐硬质聚酰亚胺泡沫材料的结构与性能[J].高分子材料科学与工程,2016.
- [10] 翁凌,王婷,鞠培海,李红霞,刘立柱.不同用水量对聚酰亚胺泡沫结构与性能的影响[J].绝缘材料,2016.
- [11] 刘燕青.聚甲基丙烯酸酯亚胺泡沫塑料的制备、结构及性能研究[D].株洲:湖南工业大学,2014.
- [12] 胡爱军,李克迪,李姝姝,杨士勇,王磊磊.分子结构对聚酰亚胺泡沫熔体粘度和形貌的影响[J].玻璃钢/复合材料,2017.
- [13] 邱银,汪树军.聚酰亚胺泡沫材料[J].化工新型材料,2003.
- [14] 周成飞.聚酰亚胺泡沫塑料开发研究概述[J].橡塑技术与装备,2005.
- [15] 楚晖娟,朱宝库,徐又一.聚酰亚胺泡沫材料在航空航天飞行器中应用进展[J].宇航材料工艺,2006.
- [16] 付攀,庄洪伟,李国英,刘艳国,刘培礼.聚酰亚胺泡沫制备工艺研究[J].山东化工,2017.