

文章编号: 1001-3555 (2015) 01-0001-08

# FeCl<sub>3</sub>/磷酸三丁酯催化四氯化碳与氯乙烯的 调聚反应: 结构与活性

曾纪珺, 韩 升, 唐晓博, 张 伟, 吕 剑

(西安近代化学研究所, 陕西 西安 710065)

**摘要:** 以四氯化碳与氯乙烯的调聚反应为目标反应, 研究了 FeCl<sub>3</sub>/磷酸三丁酯(TBP)配合物在反应体系中的结构, 并关联了其结构与催化活性. 采用摩尔电导、红外光谱和紫外吸收光谱对配合物的结构进行表征, 结果表明 FeCl<sub>3</sub>/TBP 配合物在四氯化碳溶剂中为加合物 FeCl<sub>3</sub>(TBP)<sub>n</sub> ( $n=1, 2$  和  $3$ ), 配位数  $n$  由 TBP 与 FeCl<sub>3</sub> 的化学计量数决定. 通过表观动力学实验研究了该配合物的催化反应活性, 实验结果表明反应表观速率常数( $k_{obs}$ )随着 TBP 与 FeCl<sub>3</sub> 的摩尔比( $r$ )的增大而增大, 反应引发期( $t_0$ )随着  $r$  的增大而减小. 假定反应遵循链式氧化还原机理, 推导了  $k_{obs}$  和  $t_0$  的表达式, 表达式和实验结果一致, 均表明  $k_{obs}$  只与配合物 FeCl<sub>3</sub>(TBP)<sub>n</sub> 的配位数和浓度有关.

**关键词:** 调聚反应; 四氯化碳; 铁基催化剂; 动力学; 链式氧化还原机理

中图分类号: O643.32

文献标志码: A

多卤代烃与烯烃的调聚反应, 即卡拉希反应 (Kharasch reaction), 现在也被称作原子转移自由基加成反应 (ATRA), 是有机化学中一类重要的反

应, 是生成新碳-碳键的重要方法<sup>[1]</sup>, 尤其是四氯化碳与烯烃的调聚反应, 在合成含氟 ODS 替代品和含氟精细化学品中有着重要的作用 (图1). 比如,

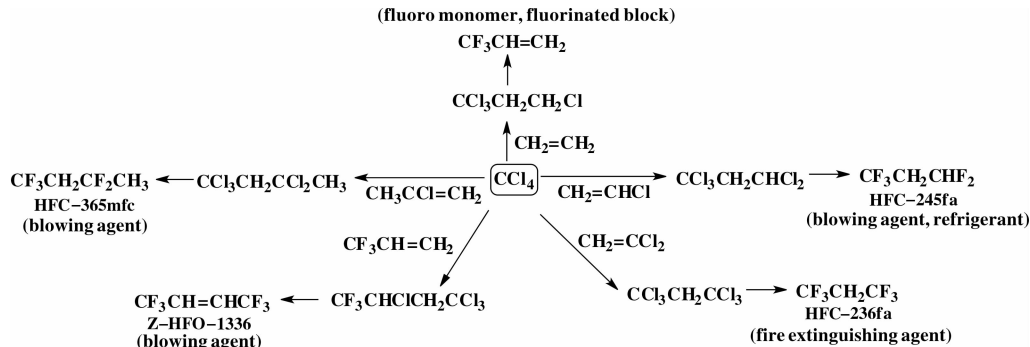


图1 四氯化碳与烯烃的调聚反应用于合成各种含氟化学品

Fig. 1 Synthesis organofluorine compounds by means of telomerization of CCl<sub>4</sub> with various alkene

四氯化碳与乙烯调聚合成得到 1, 1, 1, 3-四氯丙烷, 进一步氟化 1, 1, 1, 3-四氯丙烷可以合成得到新型含氟单体 3, 3, 3-三氟丙烯<sup>[2]</sup>. 四氯化碳分别与氯乙烯和 2-氯丙烯调聚合成得到 1, 1, 1, 3, 3-五氯丙烷和 1, 1, 1, 3, 3-五氯丁烷, 两者可分别用于合成第 3 代发泡剂 HFC-245fa<sup>[3]</sup> 和 HFC-

365mfc<sup>[4]</sup>, 其中 HFC-245fa 环保性能良好, 是我国主要推广的发泡剂, 用于替代正在逐步淘汰的 HCFC-141b, 其市场前景良好.

调聚反应一般在过渡金属催化剂催化下进行<sup>[5]</sup>, 常用的调聚催化体系有 CuCl (或 CuCl<sub>2</sub>) / 有机胺<sup>[6]</sup>、Fe/FeCl<sub>3</sub>/磷酸酯 (或烷基膦)<sup>[3]</sup>、

收稿日期: 2015-01-04; 修回日期: 2015-02-02.

基金项目: 陕西省科技统筹创新工程计划项目 (2012KTCL01-01).

作者简介: 曾纪珺 (1984-), 男, 硕士, 副研究员, 从事氟化催化化工领域的研究.

\* 通讯联系人, 吕剑 (1963-), 男, 研究员, 博导, 从事氟化催化化工领域的研究.

$\text{Fe}(\text{CO})_5$ <sup>[7]</sup>、 $\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3$ <sup>[8]</sup> 和芳基镍配合物<sup>[1]</sup>等, 其中  $\text{Fe}/\text{FeCl}_3$ /磷酸酯体系相比其他催化体系具有催化剂绿色环保、廉价易得、反应体系腐蚀性小、不使用溶剂等优点, 具有很高的工业应用价值.  $\text{Fe}/\text{FeCl}_3$ /磷酸酯是典型的氧化还原调聚催化体系, 其中  $\text{Fe}$  作为引发剂起到还原  $\text{FeCl}_3$  生成  $\text{Fe}^{2+}$ , 引发反应的作用, 而  $\text{FeCl}_3$ /磷酸酯配合物作为主催化剂, 其性质决定了调聚反应的速率和产物选择性.

目前有关  $\text{Fe}/\text{FeCl}_3$ /磷酸酯调聚催化体系的报道主要来自专利<sup>[9-10]</sup>, 仅有的几篇文献只是报道了反应的表观动力学, 而关于主催化剂  $\text{FeCl}_3$ /磷酸酯配合物的结构和催化活性还未见报道<sup>[3, 11]</sup>. 为此, 我们以  $\text{FeCl}_3$ /磷酸三丁酯(TBP)为催化剂, 催化四氯化碳与氯乙烯( $\text{VnCl}$ )调聚合成 1, 1, 1, 3, 3-五氯丙烷, 采用摩尔电导和光谱(红外、紫外可见)方法分析了  $\text{FeCl}_3$ /TBP 配合物在反应体系中的结构, 通过动力学实验研究了该配合物的结构与催化活性的关联.

## 1 实验

### 1.1 试剂与仪器

试剂: 氯乙烯、四氯化碳均为工业品, 铁粉、无水氯化铁和磷酸三丁酯均为分析纯.

仪器: 雷磁 DDS-307A 型电导率仪(上海仪电科学仪器股份有限公司); Nexus870 型 FT-IR 型红外光谱(美国 Nicolet 仪器公司); 岛津 GC-2010 气相色谱仪(日本岛津公司); UV-2802 扫描型紫外可见分光光度计(美国尤尼柯仪器公司)

### 1.2 物性的测定

1.2.1 电导率 使用新鲜制备的  $\text{FeCl}_3$ /TBP 的  $\text{CCl}_4$  溶液, 在室温下测定溶液的电导率, 测定 3 次, 取平均值.

1.2.2 红外光谱 使用新鲜制备的  $\text{FeCl}_3$ /TBP 的  $\text{CCl}_4$  溶液,  $\text{FeCl}_3$  浓度为 0.5 mol/L. 采用 FT-IR 型红外光谱, 扫描频率范围为 400 ~ 4 000  $\text{cm}^{-1}$ , 分辨率 4  $\text{cm}^{-1}$ , 扫描次数 10 次.

1.2.3 紫外可见吸收光谱 采用摩尔比法测定 TBP 与  $\text{FeCl}_3$  的配位比时, 固定  $\text{FeCl}_3$  浓度为  $1.0 \times 10^{-4}$  mol/L, 改变 TBP 的浓度为  $1.0 \times 10^{-4}$  ~  $1.0 \times 10^{-3}$  mol/L, 室温下测定溶液的吸光度. 采用等摩尔连续变化法测定 TBP 与  $\text{FeCl}_3$  的配位比时, 固定  $\text{FeCl}_3$  与 TBP 的浓度之和为  $1.0 \times 10^{-3}$  mol/L, 改变 TBP 与  $\text{FeCl}_3$  的摩尔比为 0.5 : 1 ~ 3 : 1, 室温下测

定溶液的吸光度.

### 1.3 动力学实验

调聚反应采用 1 L 不锈钢高压釜, 其搅拌器为框式搅拌器, 保证铁粉充分搅拌, 系统处理为拟均相. 高压釜采用电加热套加热, 温度控制精度  $\pm 1$   $^{\circ}\text{C}$ .

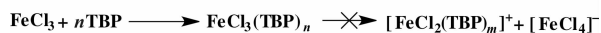
典型操作如下: 将 4.0 g 无水氯化铁和 9.6 g 磷酸三丁酯加入至 500 g 四氯化碳, 搅拌均匀后投入反应器, 加入 0.25 g 铁粉, 密封反应器. 通入 0.5 MPa 氮气保压检漏, 确保反应器不漏后, 把高压釜快速抽真空, 通过气相口一次性吸入 50 g 氯乙烯, 加热至 90  $^{\circ}\text{C}$  并维持恒定. 定时取样, 样品经过冷却后气相色谱分析.

气相色谱仪分析条件: DB-5 毛细管柱(30 m  $\times$  0.32 mm  $\times$  0.25  $\mu\text{m}$ ), 氢火焰(FID)检测器: 280  $^{\circ}\text{C}$ ; 汽化室温度: 250  $^{\circ}\text{C}$ ; 升温程序: 50  $^{\circ}\text{C}$  恒温 5 min, 随后以 10  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$  的速度从 50  $^{\circ}\text{C}$  升温至 250  $^{\circ}\text{C}$ , 保持 3 min. 氯乙烯的转化率采用归一化法测定. 由于氯乙烯和 1, 1, 1, 3, 3-五氯丙烷的色谱响应值相差很大, 因此参照文献报道的方法估算得到校正因子<sup>[12]</sup>, 修正实验的归一化法结果.

## 2 结果与讨论

### 2.1 $\text{FeCl}_3$ /TBP 配合物的结构阐述

2.1.1  $\text{FeCl}_3$ /TBP 配合物的电导率测定 在有机溶剂中,  $\text{FeCl}_3$  与配体 TBP 作用可以形成中性加合物或者离子型化合物<sup>[13]</sup>, 两者可以通过测定溶液的电导率加以判断. 固定  $\text{FeCl}_3$  浓度为 0.005 mol/L 时, 改变 TBP 与  $\text{FeCl}_3$  的摩尔比  $r$  ( $r = [\text{TBP}]/[\text{FeCl}_3]$ ), 在  $r$  为 1 ~ 100 的范围内, 溶液的摩尔电导率均为 0. 随后固定  $r = 3$ ,  $\text{FeCl}_3$  浓度分别为 0.005、0.05 和 0.1 mol/L 时, 溶液的摩尔电导率分别为 0、0 和 0.00206  $\text{ohm}^{-1}\text{mol}^{-1}\text{cm}^2$ . 依据电导率数据可以认为  $\text{FeCl}_3$ /TBP 配合物的  $\text{CCl}_4$  溶液为非电解质, 即在  $\text{CCl}_4$  溶剂中  $\text{FeCl}_3$  与 TBP 作用形成中性加合物  $\text{FeCl}_3(\text{TBP})_n$ , 而不会发生自离子化反应<sup>[14]</sup>.



2.1.2  $\text{FeCl}_3$ /TBP 配合物的红外光谱 对  $\text{FeCl}_3$ /TBP 配合物的  $\text{CCl}_4$  溶液进行红外光谱分析. 由图 2 和表 1 可以看到, 当  $r = 1$  时, 配体 TBP 在 1 280  $\text{cm}^{-1}$  处 P=O 伸缩振动吸收峰消失, 在 1 186  $\text{cm}^{-1}$  处出现了新的强吸收峰, 该峰可以指认为配位后的

$\nu(\text{P}=\text{O})$  吸收峰, 新峰红移值达  $94\text{ cm}^{-1}$ , 表明  $\text{FeCl}_3$  与 TBP 中的  $\text{P}=\text{O}$  的 O 原子发生了强的配位作用<sup>[15]</sup>. 在  $1\,038\text{ cm}^{-1}$  处出现的新吸收峰可以指认为配位后的  $\text{P}-\text{O}-(\text{C})$  键的不对称伸缩振动吸收峰, 新峰向高频移动了  $10\text{ cm}^{-1}$ , 分析为 TBP 与  $\text{FeCl}_3$  配位后, 在减弱  $\text{P}=\text{O}$  键的同时诱导极化了  $\text{P}-\text{O}-\text{C}$  键, 该键得到增强, 也即  $\text{P}-\text{O}-\text{C}$  键中的 O 原子未直接与  $\text{FeCl}_3$  配位.

纯 TBP 在  $1\,235\text{ cm}^{-1}$  处有一较弱的肩峰, 当  $r=1$  时该峰无变化, 而当  $r=2$  时该峰消失, 并在  $1\,237\text{ cm}^{-1}$  处出现新的中等强度吸收峰, 当  $r=3$  时该吸收峰( $1\,239\text{ cm}^{-1}$ ) 相对强度进一步增强. 分析认为  $r=2$  和 3 时出现新的吸收峰仍归属于配合物中  $\text{P}=\text{O}$  伸缩振动吸收峰, 即当  $r=2$  和 3 时存在两种强度不一样的配位键.

由图 2 和表 1 可以看到, 当  $r$  增加至 4 和 6 时, 红外吸收光谱图基本与纯 TBP 的相近. 相比于  $r=3$  的红外谱图, 在  $1\,197$  和  $1\,239\text{ cm}^{-1}$  处吸收峰消失,

在  $1\,263\text{ cm}^{-1}$  处出现一新的强吸收峰, 分析为游离配体的  $\nu(\text{P}=\text{O})$  吸收峰与配合物的  $\nu(\text{P}=\text{O})$  吸收峰叠加后而得. 因此可以推断当 TBP 与  $\text{FeCl}_3$  的摩尔比大于 3 时,  $\text{FeCl}_3$  配位饱和.

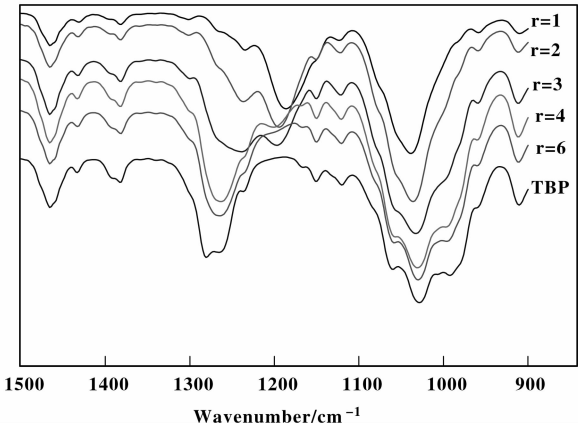


图 2  $\text{FeCl}_3/\text{TBP}(r=1, 2, 3, 4, 6)$  的  $\text{CCl}_4$  溶液的红外光谱图  
Fig. 2 The infrared absorption spectra of  $\text{FeCl}_3/\text{TBP}$   
( $r=1, 2, 3, 4, 6$ ) complex

表 1  $\text{FeCl}_3/\text{TBP}$  的  $\text{CCl}_4$  溶液重要红外吸收谱带波数值及其归属  
Table 1 The IR data of ligand and complex( $\text{cm}^{-1}$ )

| TBP     | $r=1$   | $r=2$   | $r=3$   | $r=4$   | $r=6$   | Assignment                             |
|---------|---------|---------|---------|---------|---------|----------------------------------------|
| 1280 s  | 1186 s  | 1195 s  | 1197 s  | 1263 s  | 1265 s  | $\nu(\text{P}=\text{O})$               |
| 1235 sh | 1235 w  | —       | —       | 1235 sh | 1235 sh | —                                      |
| —       | —       | 1237 m  | 1239 s  | —       | —       | $\nu(\text{P}=\text{O})$               |
| 1028 rs | 1038 rs | 1036 rs | 1033 rs | 1031 rs | 1030 rs | $\nu_{as}(\text{P}-\text{O}-\text{C})$ |

note:  $\nu$ : stretching;  $\nu_{as}$ : asymmetry stretching; w: weak; m: middle strong; s: strong; rs: rery strong; sh: shoulder

综上红外光谱结果表明 TBP 通过  $\text{P}=\text{O}$  键中的 O 原子与  $\text{FeCl}_3$  配位, 改变 TBP 与  $\text{FeCl}_3$  的摩尔比,  $r$  由 1 增加至 6, 形成的配合物  $\text{FeCl}_3(\text{TBP})_n$  中  $n$  可能为 1, 2 或 3, 且最大配位数为 3.

2.1.3  $\text{FeCl}_3/\text{TBP}$  配合物的紫外吸收光谱 对  $\text{FeCl}_3/\text{TBP}$  配合物的  $\text{CCl}_4$  溶液进行紫外可见吸收光谱分析. 首先纯 TBP 的  $\text{CCl}_4$  溶液无紫外吸收峰, 而配合物在 345 和 260 nm 处有最大吸收峰(图 3), 该值与文献报道的  $\text{POCl}_3 \cdot \text{FeCl}_3(\text{g})$  的吸收峰(346 和 257 nm)非常接近, 该吸收峰可归属于配体 TBP 与  $\text{FeCl}_3$  配位的电荷转移跃迁<sup>[16]</sup>.

选择  $\lambda_{\text{max}}=345\text{ nm}$  处的波长, 分别采用摩尔比法和等摩尔连续变化法测定 TBP 与  $\text{FeCl}_3$  的配位

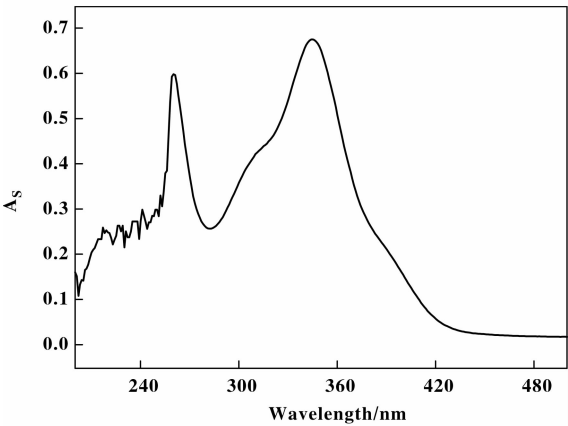


图 3  $\text{FeCl}_3/\text{TBP}(r=1)$  的  $\text{CCl}_4$  溶液的紫外可见吸收光谱  
Fig. 3 UV-vis spectra of the  $\text{FeCl}_3/\text{TBP}(r=1)$  complex

比. 首先采用摩尔比法, 即固定  $\text{FeCl}_3$  浓度, 改变 TBP 与  $\text{FeCl}_3$  的摩尔比 (图 4), 观察  $\lambda_{\text{max}} = 345 \text{ nm}$  处的吸收峰强度, 实验结果表明配合物的吸光度在  $r=2$  时出现平台, 随后  $r$  继续增大至 10 吸光度无明显变化. 因此配体 TBP 与  $\text{FeCl}_3$  的配位比为 2 : 1.

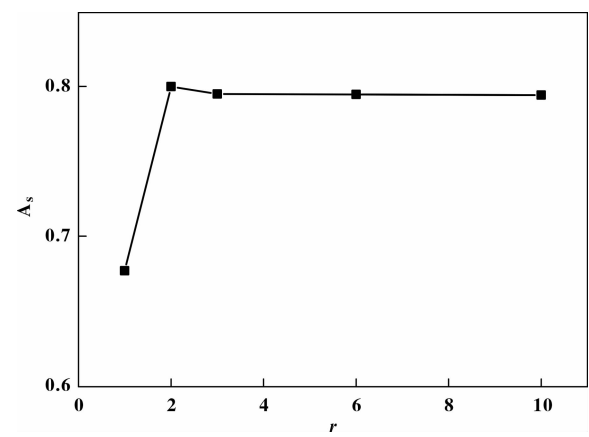


图 4 摩尔比法测定  $\text{FeCl}_3(\text{TBP})_n$  的配位数  
Fig. 4 Determination of the  $\text{FeCl}_3(\text{TBP})_n$  complex by molar ratio method

接着采用等摩尔连续变化法 (Job 法) 确认配合物中的配位数  $n$ . 即固定  $[\text{FeCl}_3]$  与  $[\text{TBP}]$  的总浓度, 改变两者的比例, 在  $\lambda_{\text{max}} = 345 \text{ nm}$  处作  $[\text{FeCl}_3]/[\text{FeCl}_3] + [\text{TBP}]$  与吸光度的变化图, 从图 5 中可以看到在  $[\text{FeCl}_3]/[\text{FeCl}_3] + [\text{TBP}]$  为 0.5 时获得最大吸收值, 即配体 TBP 与  $\text{FeCl}_3$  的配位比为 1 : 1. 因此从紫外吸收光谱分析法得到配体 TBP 与  $\text{FeCl}_3$  的配位比为 1 : 1 和 2 : 1, 也即 TBP 对  $\text{FeCl}_3$  有很高的配位活性, 可以形成不同配位比的配合物.

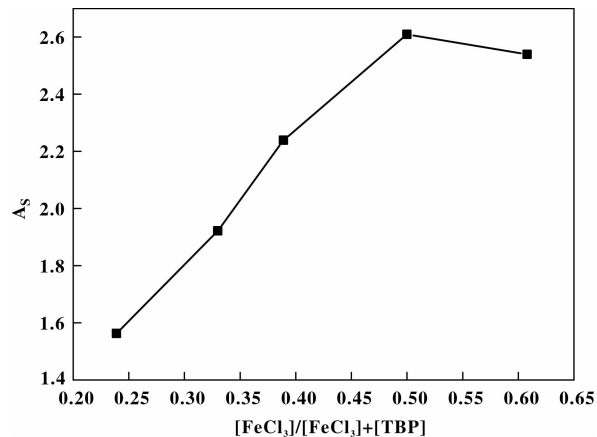


图 5 等摩尔连续变化法测定  $\text{FeCl}_3(\text{TBP})_n$  的配位数  
Fig. 5 Determination of the  $\text{FeCl}_3(\text{TBP})_n$  complex by continuous variation method

综上摩尔电导测定、红外光谱和紫外吸收光谱分析结果, 在  $\text{CCl}_4$  溶液中, TBP 与  $\text{FeCl}_3$  发生了配位反应, 形成中性加合物  $\text{FeCl}_3(\text{TBP})_n$ , 该加合物中的配位数  $n$  可以为 1, 2 或 3, 也即配体 TBP 可以以不同的化学计量值与  $\text{FeCl}_3$  配位, 这与文献报道的  $\text{Fe}^{3+}$  与尿酸形成 1 : 1, 1 : 2, 1 : 3 和 1 : 6 的配合物<sup>[17]</sup>, 与巴比妥酸形成 1 : 1 和 1 : 3 的配合物的实验结果类似<sup>[18]</sup>.

## 2.2 $\text{FeCl}_3/\text{TBP}$ 配合物的催化反应活性

采用表观动力学的方法研究  $\text{FeCl}_3(\text{TBP})_n$  的催化活性, 即通过假一级动力学实验获得不同配位数  $\text{FeCl}_3(\text{TBP})_n$  的表观速率常数. 在  $\text{CCl}_4$  过量的情况下, 将  $\ln(1-X_{\text{VnCl}})$  与时间  $t$  作图, 线性拟合后的决定系数 ( $R^2$ ) 为 0.970 ~ 0.995, 表明氯乙烯的反应级数是一级 (图 6)<sup>[19]</sup>. 令  $X_{\text{VnCl}}$  为 0, 由线性拟合方程获得反应的引发期  $t_0$ . 不同 TBP 与  $\text{FeCl}_3$  的摩尔比  $r$  的一级速率常数  $k_{\text{obs}}$  和反应引发期  $t_0$  见表 2. 由表 2 可知, 在  $r$  为 1 ~ 3 时,  $k_{\text{obs}}$  随着  $r$  的增大而增大,  $t_0$  随着  $r$  的增大而减小.

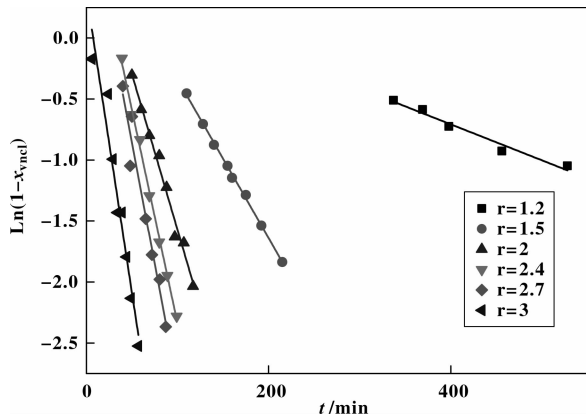


图 6 不同 TBP 与  $\text{FeCl}_3$  的摩尔比 ( $r$ ) 下配合物的催化反应一级动力学曲线

Fig. 6 First order kinetic plots for telomerization of tetrachloromethane with chloroethylene promoted by molar ratios of TBP to  $\text{FeCl}_3$  ( $r$ ).

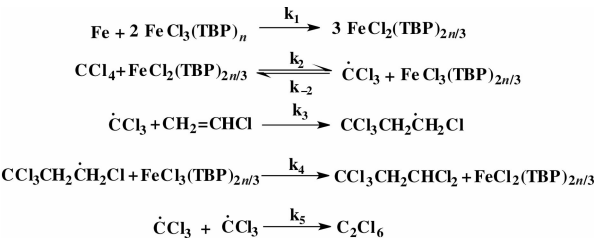
Reaction conditions:  $[\text{Fe}] : [\text{FeCl}_3] : [\text{CCl}_4] = 0.0014 : 0.0076 : 1$ ,  $[\text{VnCl}] : [\text{CCl}_4] = 1 : 4$ ,  $T = 90 \text{ }^\circ\text{C}$ .

目前有 3 种机理描述多卤代烃与烯烃的调聚反应, 分别是纯自由基机理、链式氧化还原机理和非链式氧化还原机理<sup>[1]</sup>.  $\text{Fe}/\text{FeCl}_3$  是典型的氧化还原催化体系, 一般认为其催化调聚反应可能遵循链式氧化还原机理<sup>[3-8, 20]</sup>. 该机理如下描述 (Scheme 1).

表 2 不同 TBP 与 FeCl<sub>3</sub> 的摩尔比 (*r*) 下的一级速率常数 *k*<sub>obs</sub> 和反应引发期 *t*<sub>0</sub>  
Tab 2 The apparent rate constant *k*<sub>obs</sub> and the reaction induction period *t*<sub>0</sub> of molar ratios *r*

| <i>r</i> | <i>k</i> <sub>obs</sub> /min <sup>-1</sup> | <i>t</i> <sub>0</sub> /min | Constitutes of the complexes <sup>1</sup>                                             |
|----------|--------------------------------------------|----------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------|
| 1.0      | 0                                          | —                          | FeCl <sub>3</sub> (TBP)(100%)                                                         |
| 1.2      | 0.00295                                    | 159.7                      | FeCl <sub>3</sub> (TBP)(80%)、FeCl <sub>3</sub> (TBP) <sub>2</sub> (20%)               |
| 1.5      | 0.01302                                    | 74.1                       | FeCl <sub>3</sub> (TBP)(50%)、FeCl <sub>3</sub> (TBP) <sub>2</sub> (50%)               |
| 2        | 0.02549                                    | 38.3                       | FeCl <sub>3</sub> (TBP) <sub>2</sub> (100%)                                           |
| 2.4      | 0.03495                                    | 33.1                       | FeCl <sub>3</sub> (TBP) <sub>2</sub> (60%)、FeCl <sub>3</sub> (TBP) <sub>3</sub> (40%) |
| 2.7      | 0.03979                                    | 28.4                       | FeCl <sub>3</sub> (TBP) <sub>2</sub> (30%)、FeCl <sub>3</sub> (TBP) <sub>3</sub> (70%) |
| 3        | 0.04909                                    | 7.4                        | FeCl <sub>3</sub> (TBP) <sub>3</sub> (100%)                                           |

note: 1. The constitutes of the complexes are calculated based on mass balance.



图式 1 Fe/FeCl<sub>3</sub> 催化四氯化碳与氯乙烯调聚反应  
Scheme1 Telomerization of tetrachloromethane with chloroethylene promoted by Fe/FeCl<sub>3</sub> redox catalyst

第 1 步 Fe 将 FeCl<sub>3</sub> 还原成低价态的 FeCl<sub>2</sub>; 第 2 步 FeCl<sub>2</sub> 作用 CCl<sub>4</sub> 产生自由基 ·CCl<sub>3</sub>, 而 FeCl<sub>2</sub> 则被氧化成 FeCl<sub>3</sub>, 该反应是个可逆反应; 第 3 步产生的自由基 ·CCl<sub>3</sub> 加成到氯乙烯上产生新自由基 CCl<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>·CHCl; 第 4 步新自由基 CCl<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>·CHCl 从 FeCl<sub>3</sub> 上镊去 Cl 得到 1 : 1 加成物, 而 FeCl<sub>3</sub> 被还原成 FeCl<sub>2</sub> 完成催化剂循环; 第 5 步即自由基偶联反应的发生则不断消耗 FeCl<sub>2</sub>, 累积 FeCl<sub>3</sub>. 该反应机理中, 第 1 步和第 2 步为慢速反应, 第 3 ~ 5 步为快速反应.

由 Scheme 1 可知, 在反应引发期期间, 可以认为只发生第 1 步和第 2 步反应, 当反应进行到 *t*<sub>0</sub> 时, 第 2 步反应达到平衡(为了简洁之便, 方程式中未标明金属化合物的配体, 下文如同):

$$\frac{[\cdot \text{CCl}_3][\text{FeCl}_3]}{[\text{CCl}_4][\text{FeCl}_2]} = \frac{k_2}{k_{-2}} = K_2 \tag{1}$$

由于 FeCl<sub>3</sub> 与 CCl<sub>4</sub> 的浓度在反应过程中变化很小, 因此 [FeCl<sub>3</sub>] 和 [CCl<sub>4</sub>] 可以处理为常数, 令

$$K_0 = \frac{[\text{FeCl}_3]_0}{K_2[\text{CCl}_4]_0}, \text{ 可得如下关系式:}$$

$$[\text{FeCl}_2] = K_0[\cdot \text{CCl}_3] \tag{2}$$

同时, 第 1 步和第 2 步反应的化学计量关系表明生成的 FeCl<sub>2</sub> 和 ·CCl<sub>3</sub> 可如下表示:

$$[\text{FeCl}_2]_{t_0} + [\cdot \text{CCl}_3]_{t_0} = 3k_1[\text{Fe}][\text{FeCl}_3]^2t_0 \tag{3}$$

因此, 由式(2)和式(3)可获得反应引发期 *t*<sub>0</sub> 与 [·CCl<sub>3</sub>] 的关系:

$$\frac{1}{t_0} = \frac{3k_1[\text{Fe}][\text{FeCl}_3]^2}{[\cdot \text{CCl}_3]_{t_0}(K_0 + 1)} \tag{4}$$

当反应开始进行时, 由第 3 步反应可知, 氯乙烯的消耗速率为:

$$-\frac{d[\text{VnCl}]}{dt} = k_3[\cdot \text{CCl}_3][\text{VnCl}] \tag{5}$$

也即反应的一级速率常数为:

$$k_{\text{obs}} = k_3[\cdot \text{CCl}_3] \tag{6}$$

一级动力学曲线图表明铁粉的加入量足以克服由于自由基偶联反应带来的稳态自由基效应<sup>[21]</sup>, 因此可以认为自由基偶联反应的速率与生成 FeCl<sub>2</sub> 的速率相等<sup>[22]</sup>:

$$3k_1[\text{Fe}][\text{FeCl}_3]^2 = 2k_t[\cdot \text{CCl}_3]^2 \tag{7}$$

变换式(7)可得在反应时 ·CCl<sub>3</sub> 的浓度:

$$[\cdot \text{CCl}_3] = \sqrt{\frac{1.5k_1[\text{Fe}][\text{FeCl}_3]^2}{k_t}} \tag{8}$$

依据稳态自由基效应的原理, 以及氯乙烯的反应级数为一级实验结果, 可以确定反应时 ·CCl<sub>3</sub> 的浓度为恒定值, 等于 *t*<sub>0</sub> 时 ·CCl<sub>3</sub> 的浓度, 故将式(8)代入至式(4)和式(6):

$$k_{\text{obs}} = \frac{1.225k_3}{\sqrt{k_t}}\sqrt{k_1[\text{Fe}][\text{FeCl}_3]^2} \tag{9}$$

$$\frac{1}{t_0} = \frac{2.449\sqrt{k_t}}{K_0 + 1}\sqrt{k_1[\text{Fe}][\text{FeCl}_3]^2} \tag{10}$$

动力学实验中反应温度和铁粉用量均不变, 因此式(9)和(10)可进一步简化为式(11)和(12), 其中

$$k'_{\text{obs}} = 1.225k_3 \sqrt{\frac{[\text{Fe}]}{k_1}}, t'_0 = 2.449 \sqrt{k_1 [\text{Fe}]}$$

$$k_{\text{obs}} = k'_{\text{obs}} \sqrt{k_1 [\text{FeCl}_3]} \quad (11)$$

$$\frac{1}{t_0} = t'_0 \frac{\sqrt{k_1 [\text{FeCl}_3]}}{K_0 + 1} \quad (12)$$

由式(9)和(11)可知, Scheme 1 中的第1步反应为决速步骤, 而调聚反应速率与第1步反应速率常数  $k_1$  和  $\text{FeCl}_3(\text{TBP})_n$  的浓度有关. 在  $90^\circ\text{C}$  时, 由表2中数据可知  $\text{FeCl}_3(\text{TBP})_n$  催化反应速率有如下比值关系:  $k_{\text{obs}, \text{FeCl}_3(\text{TBP})} : k_{\text{obs}, \text{FeCl}_3(\text{TBP})_2} : k_{\text{obs}, \text{FeCl}_3(\text{TBP})_3} = 0 : 1 : 1.93$ . 依据式(11), 相应的 Fe 与配合物  $\text{FeCl}_3(\text{TBP})_n$  反应的速率常数有如下比值关系:  $k_{1, \text{FeCl}_3(\text{TBP})} : k_{1, \text{FeCl}_3(\text{TBP})_2} : k_{1, \text{FeCl}_3(\text{TBP})_3} = 0 : 1 : 3.72$ , 也即配位数  $n$  越大,  $\text{FeCl}_3(\text{TBP})_n$  越易被 Fe 还原, 反应速率常数  $k_1$  越大, 相应的调聚反应速率越快<sup>[23]</sup>.

对于非整数的摩尔比  $r$ , 参照表2,  $[\text{FeCl}_3]$  可以表示为  $\sum [\text{FeCl}_3(\text{TPP})_n]$ , 因此式(11)可以如下表示:

$$k_{\text{obs}} = k'_{\text{obs}} \left( \sum_{n=1,2,3} \sqrt{k_{1, \text{FeCl}_3(\text{TPP})_n} [\text{FeCl}_3(\text{TPP})_n]} \right) \quad (13)$$

由此可以推断  $r$  在  $1 \sim 2$  及  $2 \sim 3$  两个区间内,  $k_{\text{obs}}$  与  $r$  应呈线性关系.  $k_{\text{obs}}$  与  $r$  的分段线性拟合图(图7)证实了上述推断.

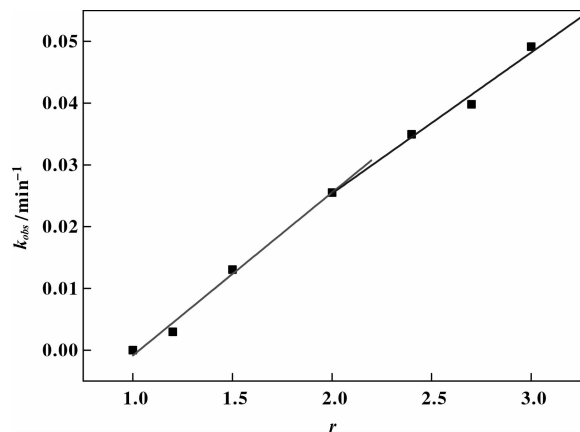


图7 一级速率常数  $k_{\text{obs}}$  与  $r$  的线性拟合图 ( $R^2=0.995$ )

Fig. 7 Linear fitting curve of  $k_{\text{obs}}$  with  $r$

由式(12)可知, 反应引发期  $t_0$  与  $k_1$ 、 $[\text{FeCl}_3]$  和  $K_2$  关, 而  $k_1$ 、 $[\text{FeCl}_3]$  由  $r$  决定. 由图8可知, 在  $r$  为  $1.2 \sim 2.7$  的范围内,  $1/t_0$  与  $r$  基本呈线性关系

( $R^2=0.988$ ), 证实了式(12)的推断. 不过在  $r=3$  处出现了剧增, 这可能是随着  $r$  增大至3时  $K_2$  明显增大, 从而显著缩短引发期.

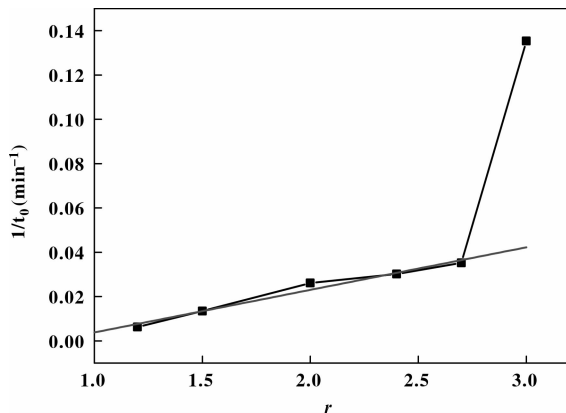


图8 反应引发期  $1/t_0$  与  $r$  的关系图

Fig. 8 Variation of  $1/t_0$  with  $r$

### 3 结论

我们对  $\text{FeCl}_3/\text{TBP}$  配合物的性质及其催化四氯化碳与氯乙烯的调聚反应活性进行了研究. 磷酸三丁酯是一个高活性的配体, 可以分别以  $1:1$ 、 $2:1$  和  $3:1$  的配位比与  $\text{FeCl}_3$  配位, 形成中性加合物  $\text{FeCl}_3(\text{TBP})_n$  ( $n=1, 2$  或  $3$ ). 通过动力学实验关联了  $\text{FeCl}_3(\text{TBP})_n$  的结构与催化反应活性, 实验结果表明配合物  $\text{FeCl}_3(\text{TBP})_n$  配位数越大, 调聚反应的速率越快, 反应引发期越短. 基于链式氧化还原机理推导的关系式验证了调聚反应的速率常数与配合物的配位比的线性相关性.

### 参考文献:

- [1] Robert A G, Lucia V D, Gerard V K. Diaminoarylnickel (II) "pincer" complexes; mechanistic considerations in the kharasch addition reaction, controlled polymerization, and dendrimeric transition metal catalysts[J]. *Acc Chem Res*, 1998, **31**(7): 423-431.
- [2] Liu Jian-hua(刘建华), Zhang Wen-ge(张文革), Zhou Qiang(周强). Research progress in the fluorination of 3,3,3-trifluoropropene from 1,1,1,3-tetrachloropropane (1,1,1,3-四氯丙烷氟化合成3,3,3-三氟丙烯研究进展)[J]. *Chem Produ Technol* (化工生产与技术), 2009, **16**(5): 1-3.
- [3] Zeng Ji-jun(曾纪珺), Zhang Wei(张伟), Kang Jian-ping(亢建平), Hao Zhi-jun(郝志军), Lv Jian(吕剑). Kinetics of synthesis of 1,1,1,3,3-pentachloropro-

- pane promoted by  $\text{Fe}^0\text{-FeCl}_3$  ( $\text{Fe}^0\text{-FeCl}_3$  催化合成 1,1,1,3,3-五氯丙烷的反应动力学) [J]. *Chem Rea Engin Technol* (化学反应工程与工艺, 2009, **25** (5): 463–467.
- [4] Kang Jian-ping (亢建平), Zhang Wei (张伟), Zeng Ji-jun (曾纪琚), *et al.* Kinetics of 1,1,1,3,3-pentachlorobutane synthesis (1,1,1,3,3-五氯丁烷合成反应动力学的研究) [J]. *Petrochem Technol* (石油化工), 2009, **38** (9): 994–997.
- [5] Tomislav P, Matyjaszewski K. Controlled/Living Radical Polymerization; Progress in ATRP Reactions [M]. Washington: American Chemical Society, 2009. 65.
- [6] Asscher M, Vofsi D. Redox transfer. Part VIII. addition of benzenesulphonyl chloride and carbon tetrachloride to substituted styrene: a kinetic study [J]. *J Chem Soc Perkin Trans*, 1973, **90** (17): 1000–1002.
- [7] Tararov V I, Saveleva T F, Belokon Y N. On the mechanism of the  $\text{Fe}(\text{CO})_5$ -catalyzed kharasch reaction 1. stereochemistry of addition of  $\text{BrCCl}_3$  to (R)-3-(E)-Cinnamoyl-4-Phenylloxazolidin-2-One, (R)-3-(E)-Acryloyl-4-Phenylloxazolidin-2-One, and their  $\pi$ -Complexes with  $\text{Fe}(\text{CO})_4$  [J]. *Russ Chem Bull*, 1996, **45** (3): 640–648.
- [8] Bland W J, Davis R, Durrant J L A. The mechanism of the addition of haloalkanes to alkenes in the presence of dichlorotris (Triphenylphosphine)-ruthenium (II),  $[\text{RuCl}_2(\text{PPh}_3)_3]$  [J]. *J Org Chem*, 1985, **280** (3): 397–406.
- [9] Wilson R, Klausmeyer R, Branam L. WO [P] 0228806A1, 2002.
- [10] Rygas T P, Tung H S. US [P], 6187978B1, 2001.
- [11] Ding Yuan-sheng (丁元胜), Zhang Jian-jun (张建军), Wu Jiang-ping (吴江平), *et al.* Kinetics of synthesis of 1,1,1,3-tetrachloropropane (1,1,1,3-四氯丙烷合成的反应动力学) [J]. *Chem Ind Engin Pro* (化工进展), 2008, **27** (4): 550–552.
- [12] Wang Zheng-fan (汪正范). Qualitative and Quantitative Analysis by Chromatography (色谱定性与定量色谱技术) [M], Beijing: Chem Ind Press (北京: 化学工业出版社), 2007. 161–168.
- [13] Viktor G. Ionic and redox equilibria in donor solvents [J]. *Nonaqueous Chem*, 1972, **27** (1): 59–115.
- [14] Geary W J. The use of conductivity measurements in organic solvents for the characterization of coordination compounds [J]. *Coord chem Rev*, 1971, **7** (1): 81–122.
- [15] Lu Nang-quan (卢囊泉), Deng Zhen-hua (邓振华). Practical Infrared Spectrum Analysis (实用红外光谱解析) [M], Beijing: Publishing House of Electronics Industry (北京: 电子工业出版社), 1989. 210–221.
- [16] Soghomon B, George A V, George N P. Gas-phase, liquid and solid complexes in the  $\text{POCl}_3\text{-FeCl}_3$  system [J]. *J Chem Soc, Dalton Trans*, 1996, **16**: 3405–3410.
- [17] Mamdouh S M, Alaa E A, Medhat A S, Gehan S E. Synthesis, computational, spectroscopic, thermal and antimicrobial activity studies on some metal-urate complexes [J]. *Spectrochim Acta Part A*, 2012, **90**: 93–108.
- [18] Mamdouh S M, Khalil E A, Ramadan A M, *et al.* Spectral, electrical conductivity and biological activity properties of some new azopyrimidine derivatives and their complexes [J]. *Spectrochim Acta Part A*, 2007, **67**: 669–677.
- [19] Espenson J H. Chemical kinetics and reaction mechanisms [M]. USA: McGraw-Hill Book Company, 1981. 120.
- [20] Reg D, Groves L F. The reaction of tetrachloromethane with oct-1-ene in the presence of  $[\text{Mo}_2(\text{CO})_6(\eta^5\text{-C}_5\text{H}_5)_2]$  and other transition-metal complexes [J]. *J Chem Soc Dalton Trans*, 1982, **11**: 2281–2287.
- [21] Hanns F. The persistent radical effect: a principle for selective radical reactions and living radical polymerizations [J]. *Chem Rev*, 2001, **101** (12): 3581–3610.
- [22] Marielle N C, Balili, Tomislav P. Persistent radical effect in action: kinetic studies of copper-catalyzed atom transfer radical addition in the presence of free-radical diazo initiators as reducing agents [J]. *Inorg Chem*, 2009, **48** (18): 9018–9026.
- [23] Wei T, Matyjaszewski K. Effect of ligand structure on activation rate constants in ATRP [J]. *Macromolecules*, 2006, **39** (15): 4953–4959.

# FeCl<sub>3</sub> /Tributyl Phosphate Complex as Catalyst in Telomerization of Tetrachloromethane with Chloroethylene: Structure and Activity

ZENG Ji-jun, HAN Sheng, TANG Xiao-bo, ZHANG Wei, LV Jian

(Xi'an Modern Chemistry Research Institute, Xi'an 710065, China)

**Abstract:** The FeCl<sub>3</sub> complex of tributyl phosphate (TBP) ligand had been tested in telomerization of tetrachloromethane with chloroethylene promoted by Fe/FeCl<sub>3</sub> redox catalyst. The structural of the FeCl<sub>3</sub>/TBP complex was investigated by molar conductance analysis, IR spectra and UV-vis spectra. In the reaction system, The FeCl<sub>3</sub>/TBP complex is FeCl<sub>3</sub>(TBP)<sub>n</sub> adduct, the coordination numbers of the adduct are 1, 2 and 3, which are equal to the stoichiometrie of TBP to FeCl<sub>3</sub>. Kinetic results showed that the apparent rate constant  $k_{obs}$  increases gradually with the increase of the molar ratio of TBP and FeCl<sub>3</sub>( $r$ ), while the reaction induction period  $t_0$  is decreased gradually with the increase of  $r$ . Assuming that the telomerization reaction follows a chain redox-catalytic mechanism, the expressions of  $k_{obs}$  and  $t_0$  are derived, the expressions are consistent with the experimental data, and the expression and experimental data all show that the  $k_{obs}$  is related with the coordination number and concentration of FeCl<sub>3</sub>(TBP)<sub>n</sub> complexes.

**Key words:** telomerization; tetrachloromethane; iron catalyst; kinetics; chain redox-catalytic mechanism

## 欢迎订阅《分子催化》

《分子催化》是由中国科学院主管、科学出版社出版,由中国科学院兰州化学物理研究所主办的向国内外公开发行的学术刊物. 主要报导有关分子催化方面的最新进展与研究成果. 辟有学术论文、研究简报、研究快报及进展评述等栏目. 内容侧重于络合催化、酶催化、光助催化、催化过程中的立体化学问题、催化反应机理与动力学、催化剂表面态的研究及量子化学在催化学科中的应用等. 工业催化过程中均相催化剂、固载化的均相催化剂、固载化的酶催化剂等的活化、失活和再生,以及用于新催化过程的催化剂的优选与表征等方面的稿件,本刊也很欢迎. 读者对象主要是科研单位及工矿企业中从事催化工作的科技人员、研究生、高等院校化学系和化工系师生. 欢迎相关专业人员投稿.

本刊为双月刊,每逢双月末出版,大 16 开本,约 16 万字,每册定价 30.00 元.

本刊为国内外公开发行. 中国标准刊号: ISSN 1001-3555/CN 62-1039/O6. 邮发代号: 54-69. E-mail 信箱: FZCH@licp.cas.cn 网址: www.jmcchina.org 通过兰州市邮局发行. 亦可向本刊编辑部直接函购.

本部地址: 甘肃兰州市中国科学院兰州化学物理研究所《分子催化》编辑部

邮政编码: 730000; 电话: (0931) 4968226; 传真: (0931) 8277088.