

离子液体中二茂铁醇、醛、酮衍生物还原反应的研究

摘 要

近年来，离子液体以其良好的物理、化学性质得到了迅猛发展。离子液体作为一类新型的环境友好的溶剂已在许多有机反应中得到应用。本论文主要研究在室温离子液体 BMImBF_4 中用 $\text{NaBH}_4/\text{AlCl}_3$ 高效还原二茂铁醇、醛、酮衍生物为烷基二茂铁的反应。

本论文实验主要分为四个部分

1. 合成了十种不同的离子液体，并研究在不同的离子液体中用 $\text{NaBH}_4/\text{AlCl}_3$ 还原乙酰基二茂铁的反应。实验结果表明：阴离子为 BF_4^- 的离子液体对反应有明显的促进作用。
2. 选择反应效果较好的离子液体 BMImBF_4 为溶剂。考察了不同的投料比，反应温度，反应时间，以及溶剂用量对乙酰基二茂铁在离子液体还原反应的影响。
3. 合成了十六种二茂铁醇、醛、酮衍生物，并在离子液体中用 $\text{NaBH}_4/\text{AlCl}_3$ 还原二茂铁醇、醛、酮衍生物为烷基二茂铁。所有产物均经过红外， ^1H 核磁共振，元素表征。
4. 考察了离子液体重复使用的情况。

本实验优点：条件温和，简单方便，产率高，同时避免使用大量有机溶剂，并且离子液体可以回收重复使用 7 次。

关键词：离子液体，二茂铁醇、醛、酮衍生物， $\text{NaBH}_4/\text{AlCl}_3$ ，还原

THE REDUCTION OF FERROCENYL ALCOHOLS, ALDEHYDE AND KETONES DERIVATIVES TO ALKYLFERROCENE IN THE IONIC LIQUIDS.

ABSTRACT

In recent years, the Ionic liquids dramatically developed with physical and chemical properties. The Ionic liquids as a friendly solvent to environment have been successfully applied many organic reactions. This paper mainly investigated that the reduction of ferrocenyl alcohols, aldehyde, and ketones derivatives to alkylferrocene using sodium borohydride and aluminum chloride in the ionic liquid BMImBF₄.

1. Ten different ionic liquids were synthesized to investigate the reduction of acetylferrocene to ethylferrocene using NaBH₄/AlCl₃ in the ionic liquids. The experimental results showed that the ionic liquids including BF₄⁻ can effectively accelerate this reaction.
2. We choiced BMImBF₄ as reaction solvent. The effect of the molar ratio of substituents, amounts of solvent, reaction temperature, and reaction time were investigated.
3. Sixteen ferrocenyl alcohols, aldehyde, and ketones derivatives were synthesized and effectively reduced to alkylferrocene in the ionic liquid BMImBF₄. All compounds have been characterized by IR, ¹H NMR spectroscopy and elemental analysis.

4. We further explored that the ionic liquid was recycled and reused efficiently.

The experimental procedure is very simple, mild reaction condition, yield, and the ionic liquid was recycled and reused efficiently at seven times.

KEYWORDS: Ionic liquid , sodium borohydride, aluminum chloride,
ferrocenyl alcohols ,aldehyde, ketones and derivatives

原创性声明

本人声明：所呈交的学位论文是本人在导师的指导下进行的研究工作及取得的研究成果。除本文已经注明引用的内容外，论文中不包含其他人已经发表或撰写过的研究成果，也不包含为获得内蒙古大学及其他教育机构的学位或证书而使用过的材料。与我一同工作的同志对本研究所做的任何贡献均已在论文中作了明确的说明并表示谢意。

学位论文作者签名：张洪彦 指导教师签名：史占春
日 期：2008.6.2 日 期：08.6.2

在学期间研究成果使用承诺书

本学位论文作者完全了解学校有关保留、使用学位论文的规定，即：内蒙古大学有权将学位论文的全部内容或部分保留并向国家有关机构、部门送交学位论文的复印件和磁盘，允许编入有关数据库进行检索，也可以采用影印、缩印或其他复制手段保存、汇编学位论文。为保护学院和导师的知识产权，作者在学期间取得的研究成果属于内蒙古大学。作者今后使用涉及在学期间主要研究内容或研究成果，须征得内蒙古大学就读期间导师的同意；若用于发表论文，版权单位必须署名为内蒙古大学方可投稿或公开发表。

学位论文作者签名：张洪彦 指导教师签名：史占春
日 期：2008.6.2 日 期：08.6.2

I. 前言

由于二茂铁及其衍生物在材料学, 电化学, 生物学, 医学等方面都有广泛的应用^[1]。而二茂铁醇、醛、酮衍生物的还原一直是有机合成中的重要课题, 也是制备烷基二茂铁的重要反应。常用的还原方法包括: 催化氢化, Clemmenson, $\text{LiAlH}_4/\text{AlCl}_3$, $\text{NaBH}_3\text{CN}/\text{ZnCl}_2$ 等^[2]。然而这些反应操作复杂, 反应时间长, 并且需要使用大量的有毒溶剂。因此, 探索应用一种高效、无污染的绿色溶剂是非常必要的。

近年来, 离子液体以其良好的物理, 化学性质而得到迅速发展。离子液体是由带正电的离子和带负电的离子构成。与传统溶剂相比离子液体具有很多优良的特性: a) 无可测量的蒸汽压, 不挥发性; b) 具有较大的温度范围, 较好的化学稳定性; c) 对无机、有机物材料表现出良好的溶解能力; d) 离子液体的极性与亲水性/亲油性可以选择合适的阴阳离子进行调整。随着离子液体种类的增加和人们对离子液体认识的深入, 离子液体作为一类新型的环境友好的溶剂是现代化学, 特别是有机合成中研究的热点^[3-4]。

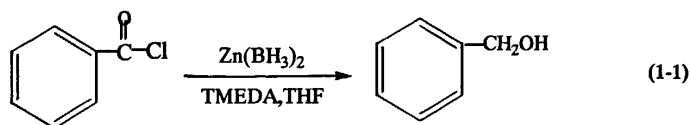
在离子液体介质中研究有机反应之所以吸引人的另一重要原因是, 大部分有机反应在离子液体这样纯离子环境中, 表现出了有别于传统分子溶剂的反应历程和结果^[5], 并且几乎所有的反应速率都得到了一定程度的提高; 传统有机溶剂的挥发和污染问题因为离子液体的使用得到了一定程度的改善; 产物分离也因为离子液体和部分作为萃取剂的非极性有机溶剂不混溶而大大简化; 某些有机反应在离子液体中是专一的, 而在其他有机溶剂中则难以实现; 除了作为溶剂, 离子液体或许还参与到反应过程中促进目标化合物的形成; 离子液体的可设计性使离子液体取代固相合成的固体载体成为可能, 这不但实现了有机反应的均相化, 而且有机官能团的负载量也大幅度的提高。离子液体中有机合成反应的优势还有很多, 可以说离子液体的出现, 拓宽了有机合成策略的范围, 几乎所有的有机合成反应都能找到一个或数个合适的离子液体来实现, 并能得到适当改进的反应结果^[6]。目前为止, 离子液体以在许多有机反应中得到应用。因此, 离子液体在化学上的研究具有广阔的发展前景。

有关前人工作简单综述如下:

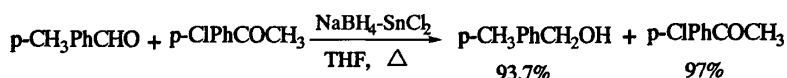
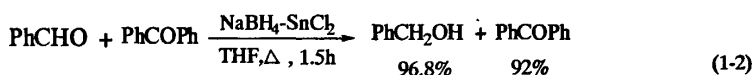
1.1 将化合物中羰基还原为羟基的反应

1986 年, Kotsuki. Hiyoshizo 等在 THF 溶剂中加入 TMEDA ($\text{N}, \text{N}, \text{N}^1, \text{N}^1$ - tetramethylethylene diamine) 用 $\text{Zn}(\text{BH}_4)_2$ 将酰氯还原为醇, 而其他官能团 $-\text{X}$, $-\text{NO}_2$, $-\text{COOR}$, $\text{C}=\text{C}$ 不受

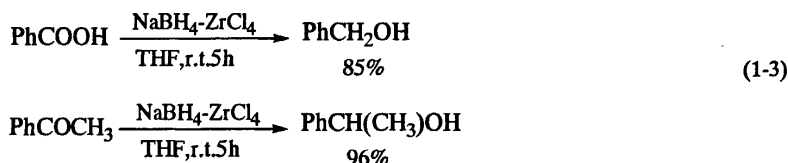
影响, 条件温和。其中 $\text{Zn}(\text{BH}_4)_2$ 是由 NaBH_4 和 ZnCl_2 制得^[7]。



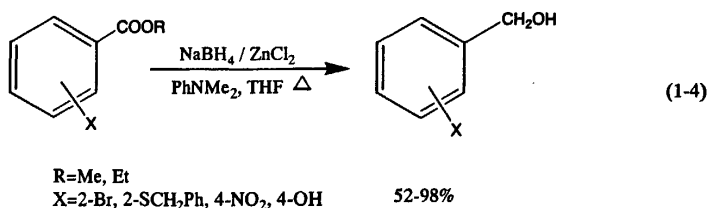
1987 年, Aoi ONO 等报道了在 THF 溶剂中, $\text{NaBH}_4\text{-SnCl}_2$ 还原芳香醛、酮, 与芳香酮相比, 芳香醛更容易被还原为芳香醇, 操作简单, 产率高^[8]。



1988 年, Shinichi Itsuno 等人用 $\text{NaBH}_4\text{-ZrCl}_4$ 将苯甲酸, 苯乙酮还原为相应的醇, 产率高, 条件温和。同时也能很好的还原其他官能团, 包括 $\text{C}=\text{C}$, $\text{C}=\text{N}$, $-\text{CN}$ ^[9]。

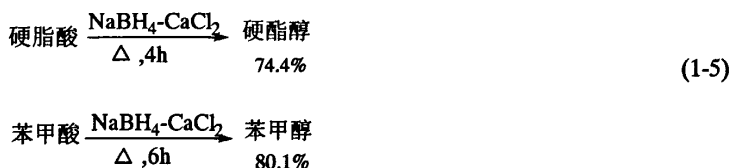


1991 年, Tomio Yamakawa 等人在 THF 溶剂中加入 N, N-二甲基苯胺 (PhNMe_2), 用 $\text{NaBH}_4\text{-ZnCl}_2$ 将酯还原为相应的醇, 同时 $-\text{NO}_2$, $-\text{CN}$ 也被还原为相应的胺基^[10]。



1996 年, 严世强等人在 THF-甲苯混合溶剂中, 用 $\text{NaBH}_4\text{-CaCl}_2$ 将羧酸还原为醇, 并解

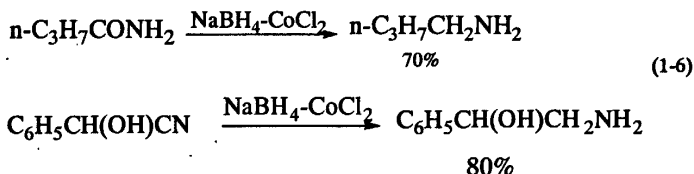
释了 NaBH_4 还原能力增强原理^[11]。



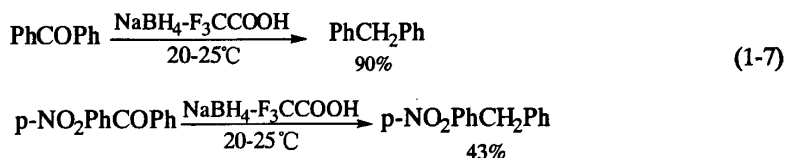
综上所述, 用 $\text{NaBH}_4\text{-MCl}_x$ 将化合物中的羰基还原为羟基, 大多数的反应是在加热回流温度条件下, THF 溶剂中完成的。

1.2 将化合物中羰基还原为亚甲基的反应

1969 年, Toshio Satoh, 等人报道了 $\text{NaBH}_4\text{-CoCl}_2$ 在甲醇溶剂中, 将酰胺、腈还原为相应的胺并且都有很好的产率^[12]。



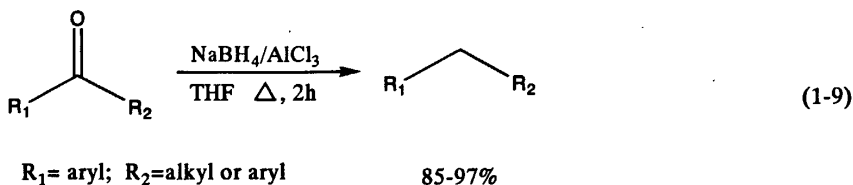
1978 年, W. Gordon 等人报道了 $\text{NaBH}_4\text{-F}_3\text{CCOOH}$ 体系还原二芳基酮为相应的芳基烃, 在没有二氯甲烷为助溶剂的情况下都得到很高的产率, 而且其他官能团 $-\text{OH}$, $-\text{OCH}_3$, $-\text{F}$, $-\text{Br}$, $-\text{NO}_2$, $-\text{COOH}$, $-\text{CN}$ 不受影响。但三氟乙酸对仪器有一定的腐蚀性^[13]。



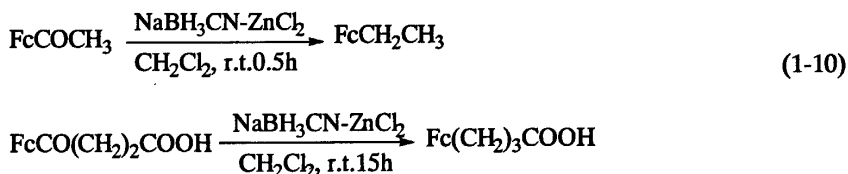
1981 年, Toshio Satoh 等人报道了 $\text{NaBH}_4\text{-PdCl}_2$ 在甲醇溶剂中将酮, 卤代芳烃还原为相应的烃, 而对于位阻较大的酮还原为相应的醇, 条件温和^[14]。



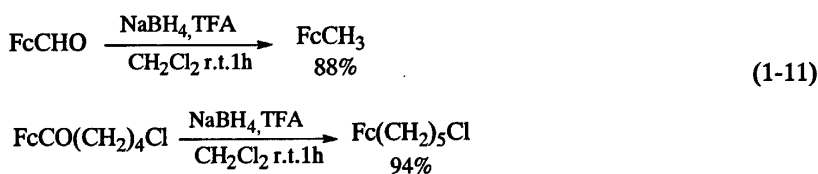
1987 年, Aoi ONO 等人报道了 $\text{NaBH}_4\text{-AlCl}_3$ 在 THF 溶剂中, 回流温度下, 将二芳基酮, 二烷基酮还原为相应的芳香烃, 条件温和, 产率高。并解释了可能的反应机理^[15]。



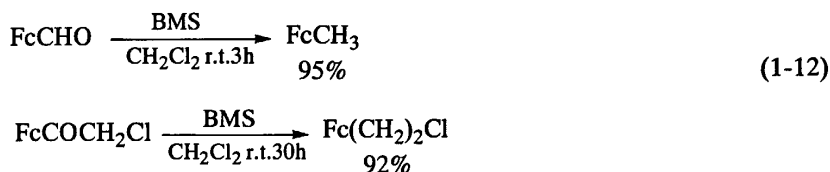
1995 年, 林欣欣报道了 $\text{NaBH}_3\text{CN-ZnCl}_2$ 体系对含氧二茂铁衍生物的选择性还原, 室温条件下, 在乙醚或二氯甲烷溶剂中, 不仅可以还原二茂铁醛、酮, 还可以还原二茂铁衍生物中的醛、醇、酰氯等, 但不能还原羧酸和酯。试剂易处理, 反应易操作^[16]。



1996 年, Sukanta Bhattacharyya 报道了 $\text{NaBH}_4\text{-F}_3\text{CCOOH}$ 在二氯甲烷溶剂中, 室温下还原二茂铁醛、酮为烷基二茂铁。产率高, 操作简单^[17]。



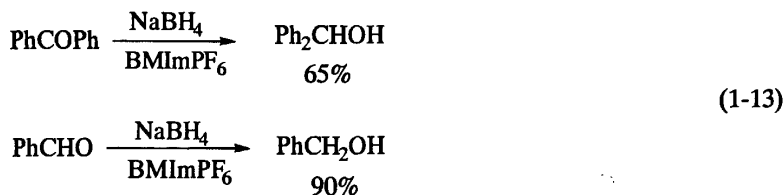
2000 年, Dong-Hoo Kim 等人首次用 BMS ($\text{BH}_3\cdot\text{SMe}_2$) 为还原剂在二氯甲烷溶剂中, 室温条件下还原二茂铁醇、醛、酮为烷基二茂铁, 产率高^[18]。



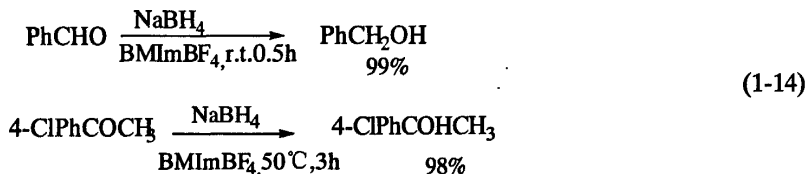
综上所述, 用 $\text{NaBH}_4\text{-MCl}_x$ 将化合物中的羰基还原为亚甲基的反应, 大多数是在室温条件下, 二氯甲烷溶剂中完成的。

1.3 离子液体中的还原反应

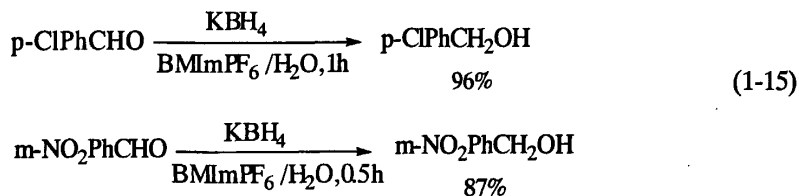
2001 年, J. Howarth 等人报道了在离子液体 BMImPF_6 中, 室温条件下, NaBH_4 将芳香醛、酮还原为相应的醇, 反应时间短, 操作简单, 产物易分离, 离子液体可以重复使用^[19]。



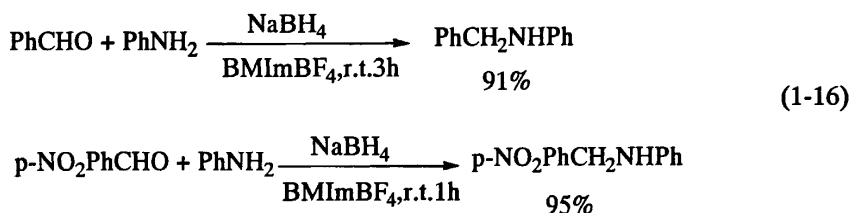
2003 年, 许丹倩等人报道了在离子液体 BMImBF_4 中, NaBH_4 将芳香醛、酮还原为相应的芳香醇, 反应时间短, 操作简单, 产物易分离, 离子液体可以重复使用。对于苯乙烯醛的还原, 离子液体经二氯甲烷提取, 蒸馏, 可重复使用 6 次, 产率仍然能达到 98%^[20]。



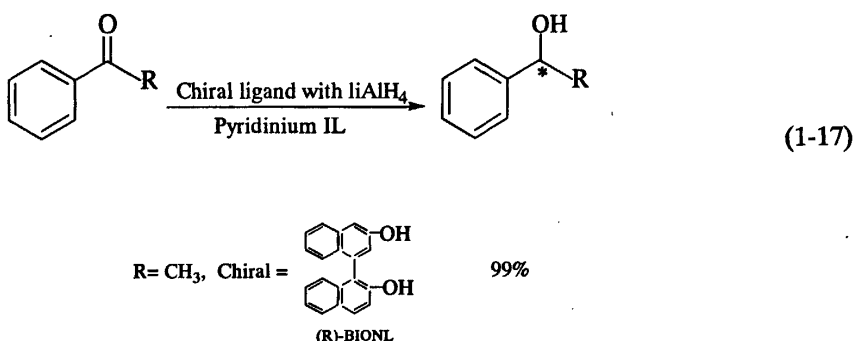
2004 年, 李毅群, 罗慧谋, 报道了在离子液体 $\text{BMImPF}_6/\text{H}_2\text{O}$ 双相体系中, 室温条件下, KBH_4 将芳香醛、酮还原为相应的芳香醇, 而取代基氯, 硝基不受影响。反应条件温和, 反应时间短, 操作简单, 产物易分离, 离子液体可以重复使用^[21]。



2006 年, 罗书平等人报道了在离子液体 BMImBF_4 中, 芳香醛与胺经过缩合 NaBH_4 还原两步连续反应, 芳香胺的总产品收率在 70%-98%, 还原剂 NaBH_4 在 BMImBF_4 离子液体中对还原胺化反应表现出很好的还原能力和选择性。离子液体可以稳定重复使用 12 次以上^[22]。



2000 年, Ying Xiao and sanjiayV 报道了在离子液体 $[\text{EtPy}]^+[\text{BF}_4]^-$, $[\text{EtPy}]^+[\text{CF}_3\text{COO}]^-$ 手性配体 (R)-BINOL and (R)-BINOL-Br 作为活性剂, LiAlH_4 将芳香酮还原为芳香醇, 产率高, 并且离子液体 $[\text{EtPy}]^+[\text{BF}_4]^-$ 可以重复使用^[23]。

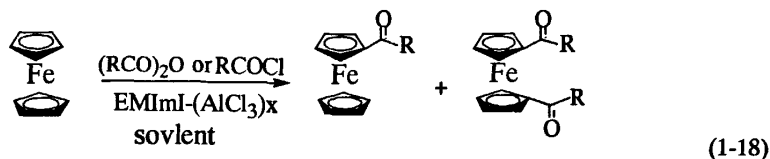


综上所述, 在离子液体中, 用 NaBH_4 将化合物中的羰基还原为羟基的反应, 大多数反应选择的离子液体都是对空气、水, 稳定的 BMImBF_4 , BMImPF_6 为溶剂, 并且离子液体都可以回收重复使用多次。

1.4 离子液体中的其他有机反应

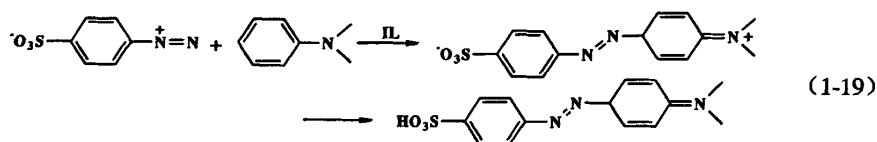
Friedel-Crafts 酰化反应

Stark 等在酸性的 $[\text{EMIm}]\text{I}-\text{AlCl}_3$ 和 $[\text{EMIm}]\text{I}-\text{AlCl}_3/\text{甲苯}$ 中, 当 $[\text{EMIm}]\text{I}/\text{AlCl}_3$ 摩尔比为 1.2 时, 二茂铁的 Friedel-Crafts 酰化产物完全是单酰化的, 二茂铁乙酰化的产率达到 89%。酸性的氯铝酸离子液体催化的 Friedel-Crafts 酰化反应还应用在苯基酮化合物的合成过程中^[24]。



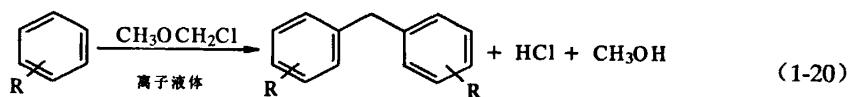
重氮化合物的亲电取代反应

Astolfi 在 $[\text{HMIm}]\text{PF}_6$ 和 $[\text{HMIm}]\text{ClO}_4$ 离子液体中进行 N,N -二甲基苯胺和 4-苯磺酸重氮盐的甲基橙合成反应, 不仅避免了醋酸溶剂的使用, 而且产率较传统方法提高 30% 左右。离子液体的使用还降低了反应的能耗、缩短了反应时间, 其回收利用也非常有效^[25]。



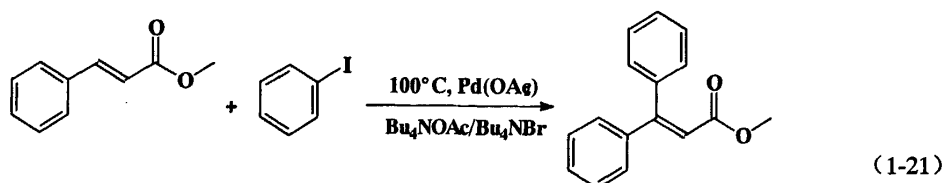
Blanc 氯甲基化反应

乔焜等在卤化 1-烷基吡啶、1-甲基-3-丁基咪唑季铵盐和盐酸三甲基铵与无水氯化铝构成的室温离子液体介质中, 用苯及其衍生物和氯甲醚的 Blanc 氯甲基化反应, 反应具有适中或高的转化率和选择性。氯铝酸离子液体具有重复使用性能^[26]。



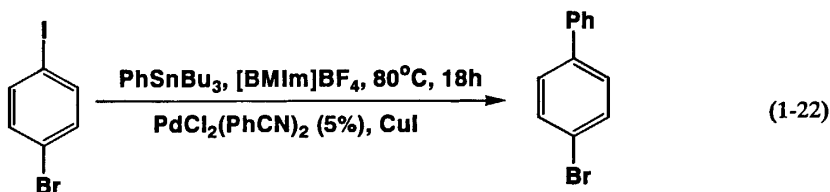
Heck 反应

Heck 反应是指钯催化的有机卤化物或三氟甲磺酸酯和烯烃之间的偶联反应。Herrmann 首次在熔融 $[\text{NBu}_4]\text{Br}$ 中用钯络合物为催化剂研究了卤代苯同苯乙烯之间的 Heck 反应。离子液体的使用有效地防止了催化剂的还原失活, 催化剂连续使用了 8 次而活性没有明显的降低。Battistuzzi 在醋酸四丁基铵和溴化四丁基铵溶液 (2:1.5) 中, 用醋酸钯催化剂在无膦条件下催化肉桂酸酯和芳基碘的 Heck 反应得到高区域选择性的产物, 催化剂和离子液体可以重复使用多次^[27-28]。



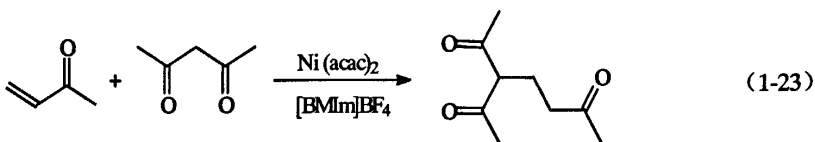
Stille 反应

Handy 等以离子液体作介质,发现二氯化二苯甲腈钯催化剂在 Stille 偶联反应使用 5 次后活性几乎保持不变。值得注意的是,以对溴苯基碘化物为底物时,在 $[\text{BMIm}]\text{BF}_4$ 中的 Stille 偶联只发生在碘位,而保留溴位^[29]。



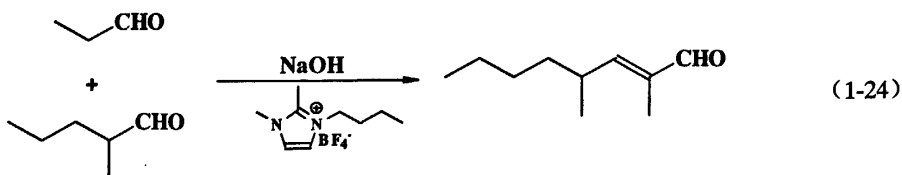
Michael 反应

Michael 反应也是离子液体中研究较多的碳-碳键合反应之一。Dell'Anna 等首次将乙酰丙酮镍溶解到 $[\text{BMIm}]\text{BF}_4$ 用以促进乙酰丙酮和甲基乙烯基酮之间的 Michael 反应,而这一催化剂在无溶剂或有机溶剂中并没有表现出很好的催化活性^[30]。



Aldol 反应

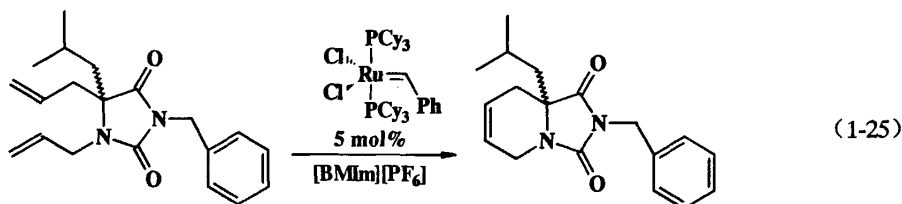
Aldol 缩合既可以在碱性条件下也可以在酸性条件下进行。Mehnert 在含有 1mol% 氢氧化钠的丁基甲基咪唑盐离子液体中,丙醛和 2-甲基戊醛经 Aldol 缩合反应可以高选择性地生成碳九醛。而在水溶液中,由于反应物之一 2-甲基戊醛基本不溶于水而大部分得到丙醛自身缩合的产物^[31]。



烯烃的关环歧化反应

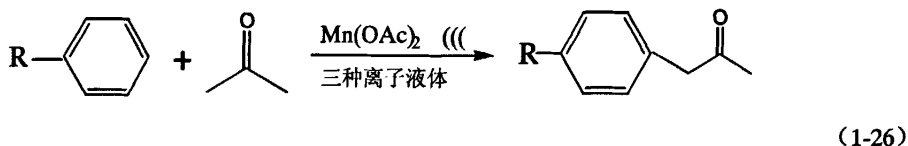
烯烃的歧化反应由于其特殊的合成作用与最近钌催化剂的发现而成为催化和有机研究的热点之一。Buijsman 在 $[\text{BMIm}]\text{PF}_6$ 中使用 Grubbs 催化剂催化烯烃歧化反应能够得到更高的底物转化率,而且,由于溶剂的惰性,能够允许更复杂的底物参加反应。催化剂和

[BMIm]PF₆ 至少可以重复使用三次^[32]。



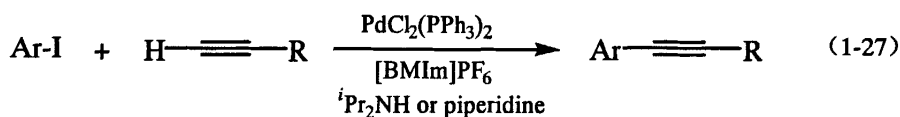
芳烃的氧化偶联反应

Maguirey 在 [BMIm]PF₆ 中, 用原位生成的零价镍可以催化溴代或碘代芳烃的偶联反应。产物分离后, 离子液体和催化剂也可以重复使用。在 [OMIm]BF₄、[BMIm]PF₆ 和 [PPI]CB₁₁H₁₂ (4-甲基-N-戊基吡啶盐) 三种离子液体中在超声波辐射下以醋酸锰(II)作为催化剂催化芳烃和丙酮高选择性地氧化偶联得到, α -芳基酮产率为62-93%^[33]。



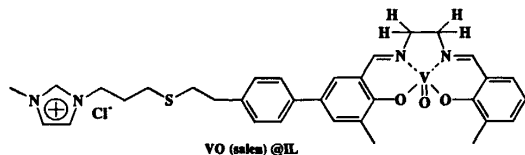
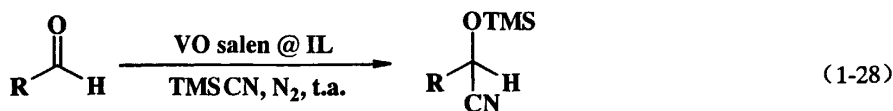
炔烃的氢芳基化反应

Ryu 等发现离子液体 [BMIm]PF₆ 中端炔和多种碘代芳烃之间的 Sonogashira 键合反应可以在不用铜盐作为助催化剂条件下, 单独使用二氯化二(三苯基膦)钯在二异丙基胺、二丁基胺、哌啶等二级胺存在下获得很好的产率。离子液体的使用简化了产物分离过程, 催化剂可以重复使用多次^[34]。



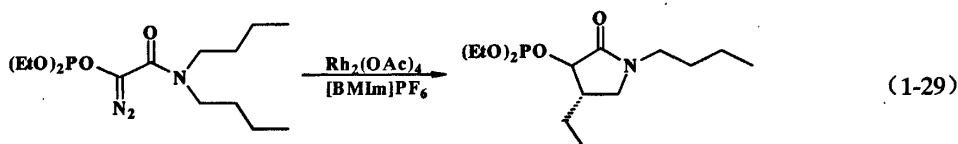
醛的氰硅化反应

Gigante 设计合成了键合有烷基咪唑盐的 VOsalen@IL 复合物催化剂, 在用于催化芳香醛和三甲硅基氰 (TMSCN) 的氰硅化反应过程中, 此催化剂重复使用六次而保持稳定的催化性能。另外, 此催化体系的优势还有操作便捷和近乎完美的催化剂回收^[35-36]。



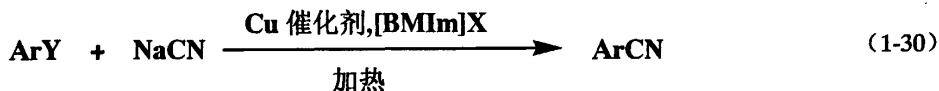
α -磷酸酯内酰胺的合成

α -叠氮- α -磷酸酯基酰胺类化合物在醋酸铑的存在下可以发生碳-氢键的插入反应, 环化得到 α -磷酸酯基内酰胺。Gois 等以离子液体 $[\text{BMIm}]\text{PF}_6$ 作为这一反应的溶剂不仅可以很好的完成 α -叠氮- α -磷酸酯基酰胺类化合物的催化转化过程, 而且还对催化剂醋酸铑有一定的固载作用, 其固载能力根据反应后萃取剂的不同而不同^[37]。



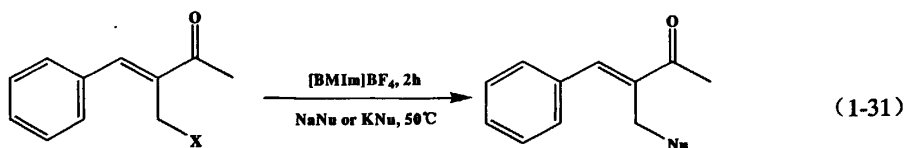
腈化反应

Leadbeater 等在微波加热条件下研究了多种卤代芳烃和氰化钠的反应, 发现只有二烷基咪唑溴化物是有效的溶剂, 而 $[\text{BMIm}]\text{PF}_6$ 并不能完成此反应。另外, 除了芳基碘以外, 芳基溴化物也可以在微波环境下反应^[38]。



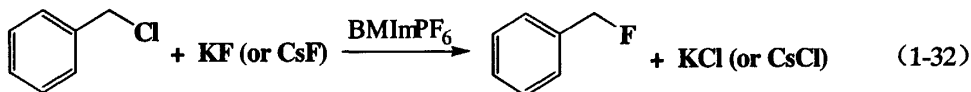
亲核取代反应

Li 和Headley 等在离子液体 $[\text{BMIm}]\text{BF}_4$ 中考察了醋酸钾、叠氮化钠和苯亚磺酸钠与功能化烯丙基卤代物之间的亲核取代反应。同传统有机溶剂相比, 离子液体的使用不仅加快了反应速率, 而且也大大提高了目标产物的产率。例如以醋酸钾为亲核试剂时, 在离子液体 $[\text{BMIm}]\text{BF}_4$ 中反应2个小时就以92%的产率得到目标产物, 但是同一反应在DMF中反应24小时只能达到77%的产率^[39]。



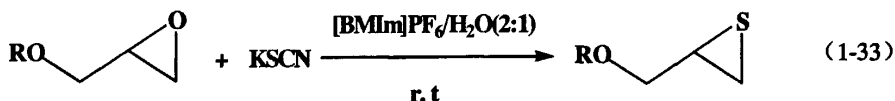
卤代反应

Murray等用 $[\text{BMIm}]\text{PF}_6$ 离子液体取代N,N-二甲基甲酰胺、N,N-二甲基乙酰胺等作为溴代烃或氯代烃反应的介质。对于反应性能较好的苄基卤化物而言,不仅具有较高的底物转化率,而且产物分离更加简单。遗憾的是 $[\text{BMIm}]\text{PF}_6$ 离子液体在氟离子的存在下容易分解,重复使用比较困难^[40]。



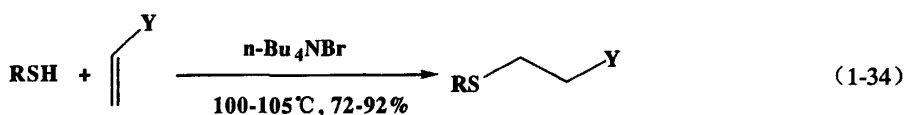
环氧化合物的硫代反应

Yadav 等在水- $[\text{BMIm}]\text{PF}_6$ 两相体系中研究了环氧化合物和硫氰酸钾的转移反应,很多环硫化合物的产率都接近 90%。相对于水- $[\text{BMIm}]\text{PF}_6$ 两相体系,水- $[\text{BMIm}]\text{BF}_4$ 中获得的环硫化合物的产率略低。离子液体的使用避免了重金属催化剂和卤化有机溶剂的使用,反应后离子液体可以回收并且至少稳定的重复使用 5 到 6 次^[41]。



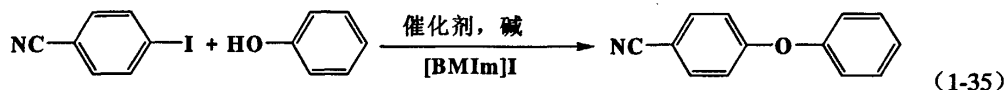
亲核加成反应

硫醇和电负性烯烃的加成的反应,往往需要一个酸性或碱性催化剂来活化烯烃或硫醇。Ranu 等利用较为廉价的离子液体溴化四丁基铵作为此亲核加成反应的催化剂在较为温和的条件下实现了多种电负性烯烃和芳香或脂肪硫醇的加成,硫醚的产率大多超过 80%。反应后通过己烷萃取得到产物,催化剂溴化四丁基铵可以重复使用^[42]。



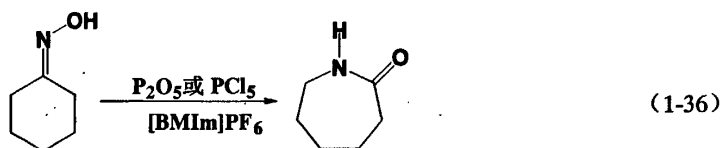
亲核烷基化反应

Luo 等在离子液体 [BMIm]I 中, 使用碘化亚铜作为催化剂, 叔丁醇钠作为碱可以在 110 °C 条件下实现碘代芳烃和酚的偶联过程。部分带有敏感官能团的底物, 例如甲氧基和腈基取代芳烃也可以很好地参与反应^[43]。



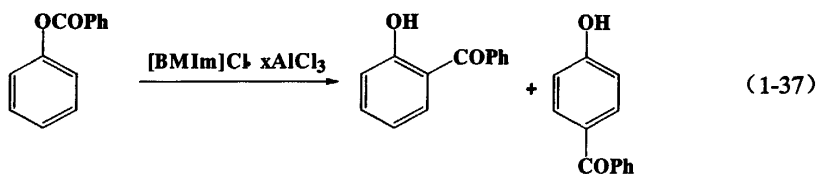
Beckmann 重排反应

Song 等用微波加热的方法在 [BMIm]BF₄、[BMIm]PF₆、[BMIm]SbF₆、[BMIm]OTf (三氟甲磺酸咪唑盐) 等离子液体中研究了多种芳香酮肟的 Beckmann 重排, 不仅克服了传统有机溶剂在微波辐射下挥发性强的特点, 而且用少量的 (5mol%) 硫酸就可以在短时间内实现完全反应^[44]。



Fries 重排反应

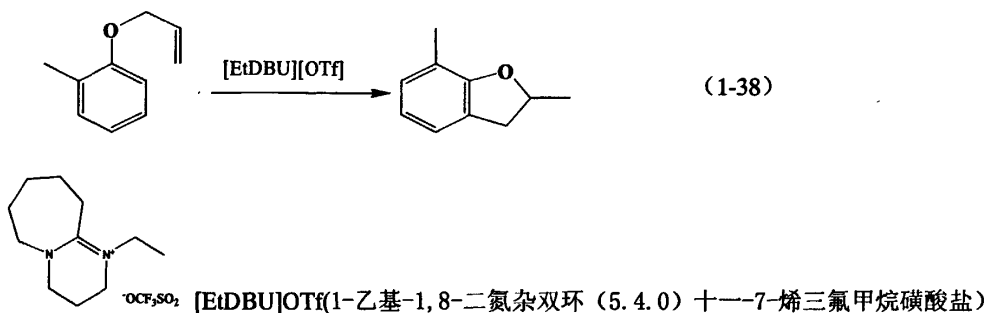
Salunkhe 等发现 Fries 重排反应的转化率和离子液体中氯化铝的摩尔比成正比。和传统催化体系相同, 反应选择性受温度的控制。离子液体中 Fries 重排反应的主要优势在于产物分离简单、反应时间缩短。但是产物分子所携带的酚羟基也可能和氯化铝离子液体发生作用而影响离子液体回收和产物分离, 这在以前氯铝酸离子液体中酚的烷基化反应中已得到证实^[45]。



Claisen 重排反应

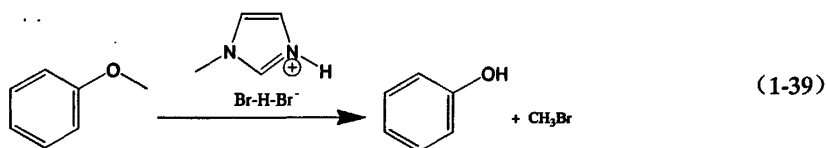
Kitazume 等利用以 EtDBU 为前体制备的三氟甲烷磺酸离子液体固载三氟甲烷磺酸铈后, 在 200 °C 条件下研究了 2-烯丙基酚的 Claisen 重排和紧接着的环化反应。在 [EtDBU]OTf 中, 烷基取代的 2-烯丙基酚反应的产率最高可达 91%。他们强调这种离子液体在反应温度下是非

常稳定的, 催化剂和离子液体至少可以重复使用3次^[46]。



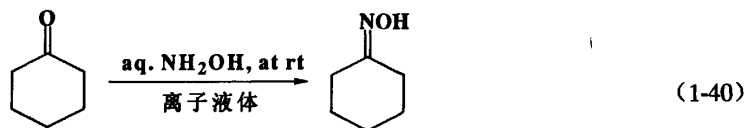
醚键的断裂

Johnson 等采用两分子溴化氢和一分子烷基咪唑构成的离子液体研究了多种醚的断裂现象。当采用苯甲醚为底物时, 产物除了苯酚以外还有一分子的溴甲烷生成。但是这种离子液体的稳定性很差(大约在 160℃ 左右就会分解), 所以不能实现某些高温下的化学反应^[47]。



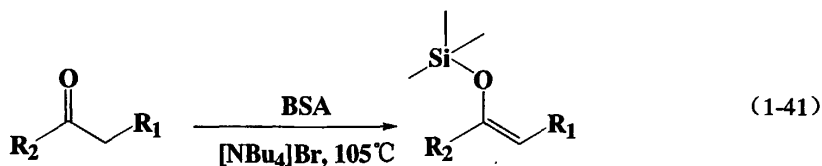
羰基肟化反应

在离子液体 [BMIm]BF₄ 中, 使用羟胺作为原料, 在没有使用任何添加剂的情况下可以将环己酮高产率地转化为环己酮肟。其他无机阴离子的离子液体很难实现这一过程, 说明离子液体的阴离子在这里起到了关键作用^[48]。



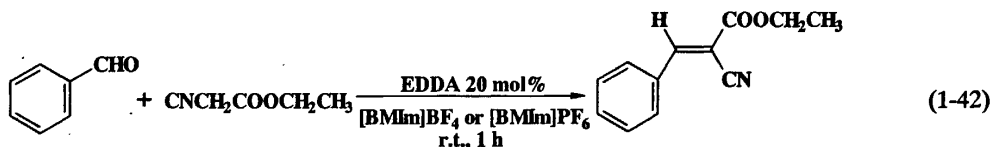
硅烷基醚的合成

Smietana 和 Mioskowski 使用溴化四丁基铵为溶剂, 在 105℃ 条件下高产率的得到了多种羰基化合物的甲硅烷基烯醇醚。咪唑盐离子液体在促进反应方面并没有表现出任何活性, 而卤化季磷盐离子液体则可以在一定程度上和溴化四丁基铵相比^[49]。BSA(牛血清蛋白)



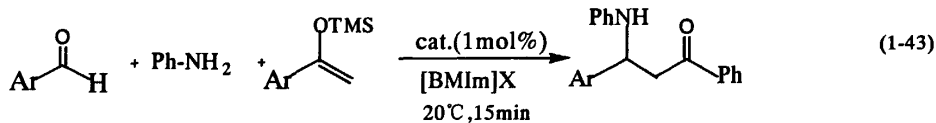
Knoevenagel 缩合反应

Chen 等在离子液体[BMIIm]BF₄ 或[BMIIm]PF₆ 中用乙二胺的醋酸盐作为催化剂研究了芳香醛和腈乙酸乙酯之间的 Knoevenagel 反应。同有机溶剂相比，同样的反应在离子液体中进行不仅可以获得较高的产率，而且反应时间更短。与氯铝酸离子液体不同，[BMIIm]BF₄-乙二胺的醋酸盐催化体系还可以催化酮和 1, 3-二羰基化合物之间的缩合反应，离子液体和催化剂也可以重复使用^[50]。



Mannich 反应

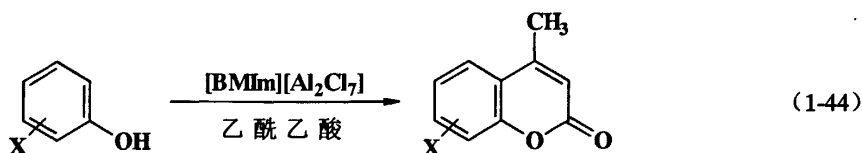
Mannich 反应是由醛、一级胺和酮三组分一步制备带有氨基、羰基等多功能化分子的有利工具，这一过程往往需要酸催化剂（磺酸树脂、金属Lewis 酸盐等）来促进反应的进行。Lee 等采用 [BMIIm]BF₄、[BMIIm]PF₆、[BMIIm]SbF₆ 三种离子液体分别结合催化剂三氟甲烷磺酸铯、三氟甲烷磺酸铟、三氯化铟研究了芳香醛、苯胺和三甲基硅烯醇类化合物的 Mannich 反应，发现 [BMIIm]PF₆/三氟甲烷磺酸铯体系表现出了最好的催化性能^[51]。



Pechmann 缩合反应

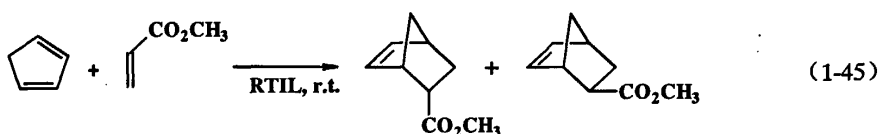
Pechmann 缩合反应往往需要超过底物数倍的酸作为催化剂，既造成资源的浪费又产生大量的固体或液体废料。以二烷基咪唑或丁基吡啶为阳离子的酸性的氯铝酸离子液体，由于既保持了氯化铝的 Lewis 酸性又呈液态而被用于苯酚和乙酰乙酸酯类化合物经

Pechmann 缩合反应合成香豆素类衍生物的介质和催化剂。无论是在 $[\text{BMIm}]\text{Al}_2\text{Cl}_7$ 还是在 $[\text{BPy}]\text{Al}_2\text{Cl}_7$ 中,多种具有取代基的香豆素产率都超过了 90%,而且反应条件非常温和,反应时间也大大缩短^[52-53]。



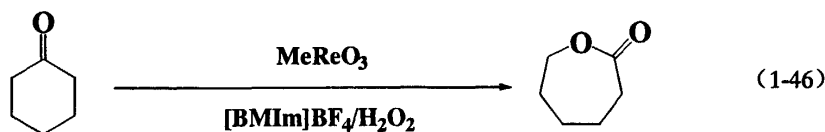
Diels-Alder 反应

Diels-Alder 反应是有机合成中最为重要的成环反应之一。1989 年, Jacger 等首次在离子液体 $[\text{EtNH}_3]\text{NO}_3$ 中考察了环戊二烯和丙烯酸甲酯之间的 Diels-Alder 反应同水相比较其反应速率和立体选择性都得到了明显的提高^[54]。



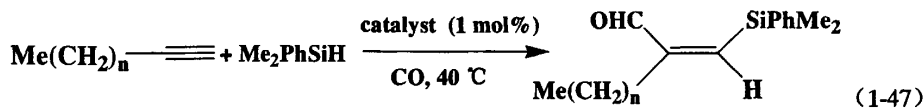
氧化反应

Goggiamani 等将甲基三氧化铼溶解到 $[\text{BMIm}]\text{BF}_4$ 离子液体中,以过氧化氢为氧化剂研究了多种环丁酮、环戊酮和环己酮等环状酮 Baeyer-Villiger 氧化反应,环内酯产率得到大幅度的提高,反应速率得到很大的改善。在 $[\text{BMIm}]\text{BF}_4/\text{H}_2\text{O}_2$ 系中甲基三氧化铼可以连续重复使用 5 次而没有明显的催化活性降低,是离子液体在均相催化剂固载化领域应用的又一例证^[55]。



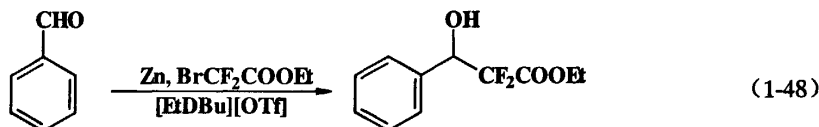
硅甲酰化反应

离子型铼复合物 $[\text{Rh}^+(\text{cod})(\eta^6\text{-C}_6\text{H}_5\text{B-Ph}_3)]$ (cod 为 1,5-环辛二烯) 可以顺利地固载到离子液体 $[\text{BMIm}]\text{PF}_6$ 中,在催化饱和烷基炔烃的硅甲酰化反应中循环使用,催化剂的 TON 值可达 290M/M.反应在一氧化碳气氛中可以高产率地得到目标产物,而反应产物基本都是 Z 型的^[56]



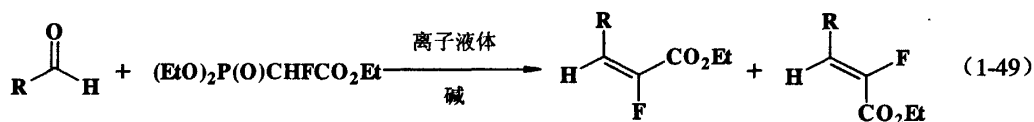
Reformatsky 反应

在 [EtDBu]OTf 中使用三倍量的 α -溴- α , α -二氟乙酸乙酯在锌粉的存在下和苯甲醛反应, Reformatsky 反应产物的产率可以达到 93%。而在离子液体 [BMIm]BF₄、[BMIm]PF₆ 或 四氢呋喃中反应的产率较低。反应后经过乙醚萃取, 离子液体可以回收并且稳定地重复使用至少 3 次以上^[57]。



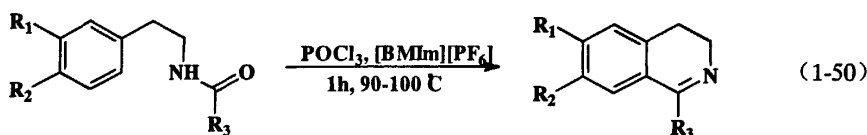
Horner-Wadsworth-Emmons 反应

对于氟化烯烃的合成而言, 碱催化的醛和 α -氟- α -亚磷酸酯基醋酸酯之间的 Horner-Wadsworth-Emmons 反应是比较清洁的路线。Kitazume 在离子液体 [EDBU]OTf 中, 并以 DBU 和无机碱 K₂CO₃ 等尝试了 Horner-Wadsworth-Emmons 反应。反应在离子液体中可以得到更高的产率, 而且主产物的构型随着碱催化剂的不同而不同^[58]。



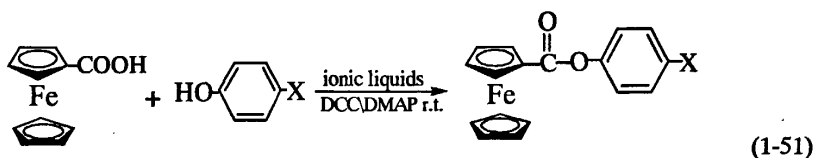
Bischler-Napieralski 环化反应

以 POCl₃ 作为脱水剂, 在离子液体 [BMIm]PF₆ 中, β -苯乙基酰胺 Bischler-Napieralski 环化合成二氢异喹啉的反应可以得到更高的产率, 而且反应时间更短。遗憾的是离子液体的回收难以实现^[59]。



酯化反应

在离子液体中 $[\text{BMIm}]\text{BF}_4$, $[\text{BMIm}]\text{PF}_6$ 中, 采用 (DCC/DMAP) 二环己基碳二亚胺 / 4-二甲氨基吡啶为催化剂, 进行取代苯酚与二茂铁甲酸的酯化反应合成研究。反应条件温和, 简单方便, 产率高, 该反应具有环境友好的特点。研究发现该反应体系被重复使用 5 次, 产物的产率基本不变, 减少了有机溶剂使用, 使反应具有环境友好的特点^[60]。



X: t-Bu, CH₃, NO₂, H, MeO,

鉴于对上述文献的参考与研究: 可以看出, 传统有机溶剂的挥发和污染问题因为离子液体的使用得到了一定程度的改善; 同传统有机溶剂相比, 离子液体的使用不仅加快了反应速率, 大大的提高了目标产物的产率, 而且也使产物分离大大简化。本论文将离子液体应用于二茂铁醇、醛、酮衍生物的还原反应中, 还原体系为廉价的 $\text{NaBH}_4/\text{AlCl}_3$ 。此项研究对于实现在离子液体中完成将化合物中的羰基还原为亚甲基的反应有重要意义。

II. 实验部分

2.1 实验试剂

化学试剂均为分析纯，柱层析用中性氧化铝（200 目）。

2.2 仪器及测试条件

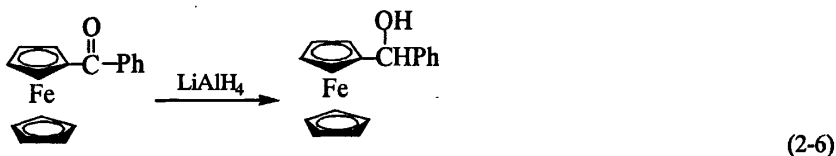
NEXUS-670FT-IR 傅立叶变换红外光谱仪测定，KBr 压片。¹HNMR: Varian Mercury V*400 型核磁共振仪，CDCl₃ 为溶剂，TMS 为内标。

2.3 原料的合成

参考文献[61]合成二茂铁衍生物

2.3.1 二茂铁醇的合成

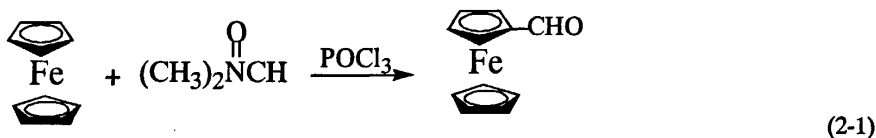
反应式如下所示：



在装有回流冷凝管，滴液漏斗和搅拌器的 500 ml 三颈瓶中，加入 5.8g (20mmol) 苯甲酰基二茂铁和 200ml 干燥乙醚。另取 0.94g (25mmol) 氢化铝锂溶于 80ml 干燥乙醚中，自滴液漏斗缓慢加在反应瓶中。搅拌约 2h 后，在冰水中分解反应物。倾出乙醚溶液，固体用乙醚洗涤，合并乙醚溶液，用水洗至中性，无水硫酸镁干燥。蒸除溶剂后，用氧化铝柱层析，石油醚为洗脱剂，得黄色晶体 4.7g，产率约 80%。

2.3.2 二茂铁醛的合成

反应式如下所示：

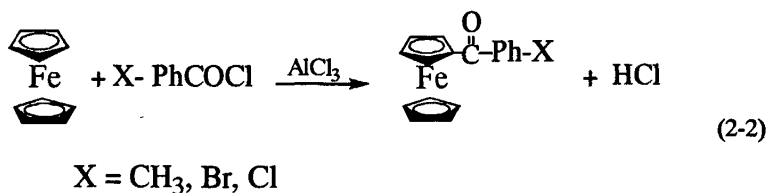


在 500 ml 三颈瓶中，加入 56 g (0.3 mol) 二茂铁，45 g (0.6 mol) DMF 和 250 ml 干燥的三氯甲烷，在冰水冷却和氮气保护下，缓慢滴加 90g (0.6 mol) 三氯氧磷，然后搅拌 10h，减压蒸

除大部分溶剂（水浴不超过 60℃）剩余物倒入冰水中搅拌。用碳酸钠中和水溶液，抽滤，滤液用三氯甲烷提取，依次用 5% 碳酸钠水溶液和水洗涤，无水硫酸镁干燥，过滤，减压蒸除溶剂，粗产品用氧化铝柱层析提纯。

2.3.3 二茂铁酮的合成

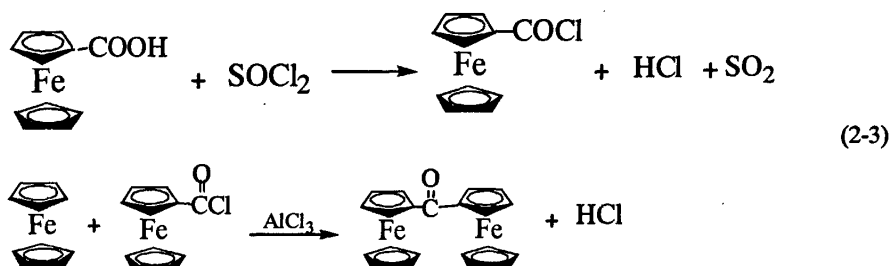
反应式如下所示：



在装有回流冷凝管，滴液漏斗和搅拌器的 500 ml 三颈瓶中，搅拌下加入 28g (0.15mol) 二茂铁和 200ml 干燥二氯乙烷，冷至 0℃，搅拌下加入 (0.16mol) 取代苯甲酰氯，然后分批加入 20g (0.16 mol) 无水三氯化铝。于 0℃ 搅拌 30 min，再于室温搅拌 1.5h。反应完毕，（用薄层色谱监测反应）。将反应混合物倒入冰水中分解。分出有机相，水相用二氯乙烷提取。合并有机相，依次用水，10% 氢氧化钠溶液和水洗涤，无水硫酸镁干燥。蒸除溶剂，粗产品用氧化铝柱层析提纯。用石油醚重结晶，得到纯品。

2.3.4 双二茂铁甲酮的合成

反应式如下所示：



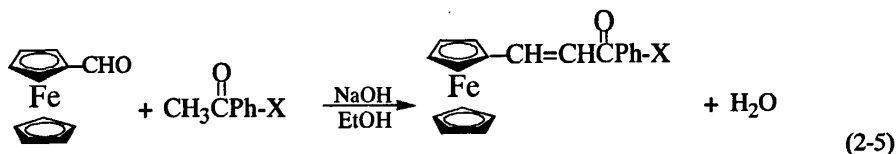
在装有回流冷凝管，滴液漏斗和搅拌器的 250ml 三颈瓶中，加入 7.0 g (30mmol) 二茂铁甲酮和 SOCl_2 (30ml)，加热至回流，约 3h 反应完毕。将反应混合物倾入蒸馏瓶中，减压蒸除溶剂，剩余物冷却后，用约 100ml 石油醚提取。得深红色晶体 7.0 g，产率约 94%。

在 100 ml 三颈瓶中，加入 1.5 g (11mmol) 三氯化铝和 100ml 干燥二氯甲烷。2.5 g (10mmol) 二茂铁甲酰氯的 15ml 干燥二氯甲烷溶液，形成紫色溶液，搅拌至基本溶解。在另一 250 ml 三颈瓶中，加入 1.86g (10mmol) 二茂铁和 50ml 干燥二氯甲烷，冰水冷却和搅拌下滴加上述制备的酰氯和三氯化铝络合物溶液，形成蓝色溶液。滴毕，再于室温反应约 2h，反应完全（用

薄层色谱监测反应)。将反应混合物倒入冰水中分解。分出有机相依次用水, 10%氢氧化钠溶液和水洗涤, 无水硫酸镁干燥。蒸除溶剂, 得红色固体, 用环己烷和苯重结晶, 得到纯品 3.2g, 产率约 76%。

2.3.5 不饱和二茂铁酮的合成

反应式如下所示:



将 2.6 g (65mmol) 氢氧化钠 溶解在 20ml 水中, 并冷至 10℃, 加入 65mmol 取代苯乙酮和 15ml 乙醇 (95%), 再加入 10.8 g 二茂铁甲醛的 30ml 乙醇 (95%) 溶液 (65mmol), 于室温搅拌 2.5h, 放置 5h。抽滤收集固体, 用水充分洗涤, 并用少量乙醇洗涤。干燥后得到固体。用 95%乙醇重结晶得到纯品。

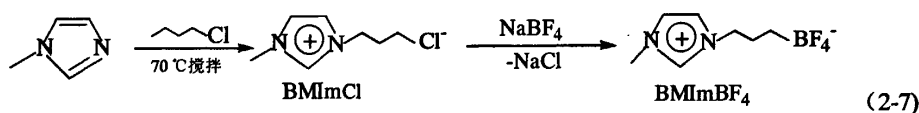
2.4 离子液体的合成

参考文献[62]-[64]合成离子液体

2.4.1 合成 EMImBF₄, BMImBF₄, HMImBF₄

以合成 BMImBF₄ 为例

反应式如下所示:



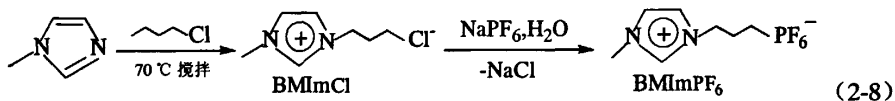
在装有回流冷凝管的 500 ml 三口烧瓶中, 加入 80 ml (1 mol) 甲基咪唑和 130 ml (1.2 mol) 氯丁烷, 70℃ 恒温下反应 36 小时。液体分为两层, 上层是未反应的氯丁烷, 下层是 BMImCl。用分液漏斗分开, 取下层液体, 减压蒸除溶剂。得到无色液体, 倒入烧杯中, 搅拌下加入乙酸乙酯, 在冰水浴下结晶, 过滤, 得白色固体 BMImCl。

在 500 ml 圆底烧瓶中加入 1 mol BMImCl, 1.2 mol NaBF₄ 和 100 ml 丙酮, 室温搅拌 24 h, 滤出无机盐后, 蒸除丙酮, 得到无色离子液体 BMImBF₄。

2.4.2 合成 BMImPF₆, HMImPF₆

以合成 BMImPF₆ 为例

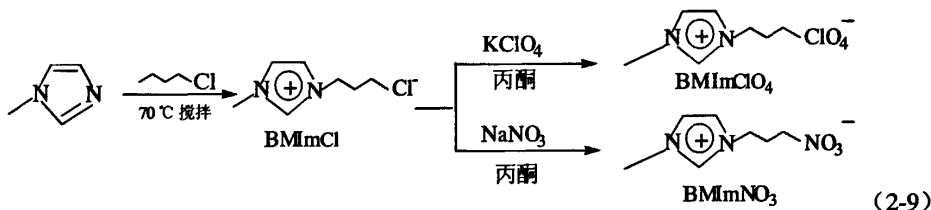
反应式如下所示:



将合成得到的 BMImCl 倒入 500 ml 圆底烧瓶中, 加入 150-200ml 蒸馏水完全溶解, 按 BMImCl: NaPF₆ =1:1.2, 称取 1.2 mol NaPF₆ 将其缓慢溶入烧瓶中, 同时搅拌防止温度过高。反应约 5 h 反应完全后液体分层, 下层为无色离子液体。反应产生的 NaCl 进入水相, 分去水层后, 离子液体层用水洗 (5*500ml) 直到溶液颜色不再变化, 再用乙醚洗两次, 得到含少量水的离子液体, 减压蒸馏除水。得到较纯的离子液体 BMImPF₆。

2.4.3 合成 BMImNO₃, BMImClO₄

反应式如下所示:



合成 BMImNO₃

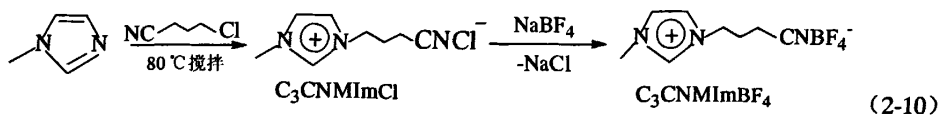
将得到的 BMImCl 在倒入 500 ml 圆底烧瓶中, 按 BMImCl: NaNO₃ =1: 1.2, 加入 1molBMImCl、1.2mol NaNO₃ 和 100 ml 丙酮, 室温搅拌 4 天, 再用 0.1%的 AgNO₃ 滴定恰好无沉淀, 滤出无机盐后, 蒸除丙酮, 得到无色离子液体 BMImNO₃。

合成 BMImClO₄

将得到的 BMImCl 倒入 500 ml 圆底烧瓶中, 按 BMImCl: KClO₄ =1: 1.1, 加入 1molBMImCl 和 1.1mol KClO₄ 和 100 ml 丙酮, 室温搅拌 3 天, 滤出无机盐后, 蒸除丙酮, 得到无色离子液体 BMImClO₄。

2.4.4 合成 C₃CNMImBF₄

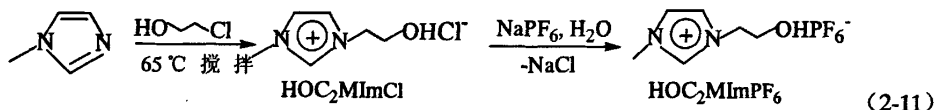
反应式如下所示:



在装有回流冷凝管的 500 ml 三口烧瓶中，加入约 80 ml (1 mol) 甲基咪唑和 130 ml (1.2 mol) 氯丁腈，80℃下恒温反应 48 小时。分液后，用乙酸乙酯在冰水浴下重结晶，得到较纯的 C₃CNMImCl。按 C₃CNMImCl: NaBF₄=1:1.2，在 500 ml 圆底烧瓶中加入 1 mol BMImCl，1.2 mol NaBF₄ 和 100 ml 丙酮，室温搅拌 3 天，滤出无机盐后，蒸除丙酮，得到无色离子液体 C₃CNMImBF₄。

2.4.5 合成 HOC₂MImPF₆

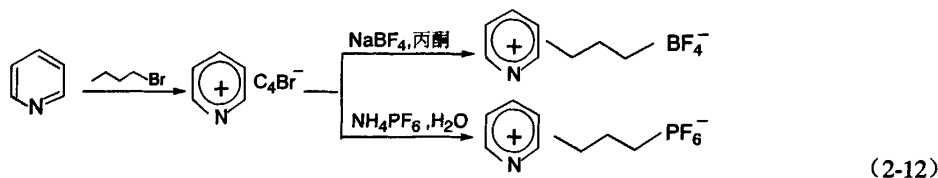
反应式如下所示：



在装有回流冷凝管的 500 ml 三口烧瓶中，加入约 80 ml (1 mol) 甲基咪唑和 130 ml (1.2 mol) 氯乙醇，65℃下恒温反应 48 小时。反应完毕，分液，得到 C₂OHMImCl，搅拌下加入乙酸乙酯和少量乙醇在冰水浴下结晶、过滤，得到 C₂OHMImCl。将得到的 C₂OHMImCl，按 C₂OHMImCl: NaPF₆=1:1.2，在 500 ml 圆底烧瓶中室温进行交换 3 天。滤出无机盐后，水洗，干燥，得到无色离子液体 C₂OHMImPF₆。

2.4.6 合成 BPyBF₄, BPyPF₆

反应式如下所示：



合成 BPyBF₄

在装有搅拌器，回流冷凝管的 500 ml 三口烧瓶中，冰水浴下加入 80g (1 mol) 吡啶和 130 ml (1.2 mol) 溴丁烷，滴毕，40℃间歇式加热反应约 30 小时。反应瓶壁上有大量白色固体析出，用丙酮和乙醇（体积比 10: 1）重结晶两次。得到较纯的 BpyBr。按 BpyBr: NaBF₄=1:1.2，在 500 ml 圆底烧瓶中加入 1molBpyBr， 1.2 mol NaBF₄ 和 100 ml 丙酮，室温搅拌 30 h，滤出

无机盐后，蒸除丙酮，得到无色离子液体 BPyBF₄。

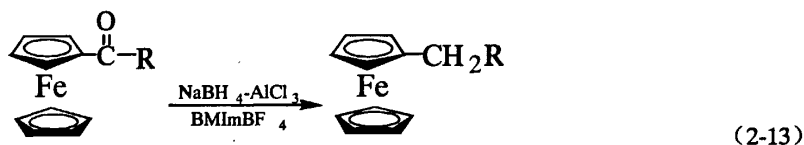
合成 BPyPF₆，

将得到的 BpyBr 倒入 500 ml 圆底烧瓶中，按 BpyBr: NH₄PF₆ = 1:1.2, 加入 1mol BpyBr, 1.2 mol NH₄PF₆ 和 150 ml 水，室温搅拌 30 h，分液，水洗，得到白色固体 BPyPF₆。

2.5 在离子液体 BMImBF₄ 中还原二茂铁醛、酮、醇衍生物

通过实验表明以离子液体 BMImBF₄ 为溶剂的还原反应效果较好。因此，本文将选择 BMImBF₄ 为溶剂进行二茂铁醛、酮、醇衍生物的还原。

反应式如下所示：



以还原乙酰基二茂铁为例，在 250 ml 圆底烧瓶中加入 100ml 离子液体，3mmol (0.684g) 乙酰基二茂铁，加热搅拌至溶。降低温度至室温，加入 4.5mmol (0.6g) AlCl₃，搅拌 30 分钟。加热至 30℃，加入 7.5mmol (0.285g) NaBH₄。在反应过程中薄层色谱监测反应进程。反应结束后，加入 20 ml 水，25ml 乙醚。分出乙醚层，水相用乙醚提取。合并有机相，用无水硫酸镁干燥，浓缩后得到产品 0.604g 产率为 94%。水相用二氯甲烷萃取回收离子液体。

在离子液体 BMImBF₄ 中还原二茂铁醛、酮、醇衍生物，1-7 底物/NaBH₄/AlCl₃ 摩尔比为 1:2.5:1.5; 8-16 底物/NaBH₄/AlCl₃ 摩尔比为 1:3:2; 100ml ILS, 3mmol 底物。所有产物均经过红外，核磁，元素分析表征。几种二茂铁衍生物的还原结果列于表 2.1。其中化合物 IIk - IIn, 未见报道。

表 2.1 在离子液体中用 NaBH₄/AlCl₃ 还原二茂铁衍生物
Table2.1 Reduction of ferrocene derivatives by in BMImBF₄

Entry	原料	产物	温度/℃	时间/min	产率/%
IIa	FcCHO	FcCH ₃	35	50	95
IIb	FcCOCH ₃	FcCH ₂ CH ₃	30	55	94
IIc	FcCOCH ₂ CH ₃	Fc(CH ₂) ₂ CH ₃	40	70	92
IId	FcCO(CH ₂) ₂ CH ₂ Cl	Fc(CH ₂) ₃ CH ₂ Cl	35	35	90
IIe	FcCOPh	FcCH ₂ Ph	45	50	96

II f	FcCOPhCl-m	FcCH ₂ PhCl-m	40	35	98
II g	FcCOPhCl-p	FcCH ₂ PhCl-p	40	35	98
II h	FcCOPhBr-p	FcCH ₂ PhBr-p	50	60	92
II i	FcCOPhCH ₃ -p	FcCH ₂ PhCH ₃ -p	50	55	93
II j	FcCOFc	FcCH ₂ Fc	50	80	78
II k	Fc(COPhCH ₃ -m) ₂	Fc(CH ₂ PhCH ₃ - m) ₂	55	90	78
II l	FcCH=CHCOPh	FcCH=CHCH ₂ Ph	55	80	79
II m	FcCH=CHCOPhCl-p	FcCH=CHCH ₂ PhCl-p	55	65	80
II n	FcCH=CHCOPhCH ₃ -p	FcCH=CHCH ₂ PhCH ₃ -p	55	80	75
II o	FcCH (OH) Ph	FcCH ₂ Ph	45	60	90
II p	FcCH (OH) PhCl-p	FcCH ₂ PhCl-p	40	45	95

几种烷基二茂铁的物理性质及元素分析数据列于表 2.2

表 2.2 化合物 II a~II n 的物理性质及元素分析数据
Table2.2 II a~II n Apperance and Elemental analysis of Compounds

Entry	Compound	Apperance	m.p./°C	Elemental anal. Found (Calcd)/%	
				C(%)	H(%)
II a	FcCH ₃	黄色晶体	35-36	66.04 (66.28)	6.15(6.05)
II b	FcCH ₂ CH ₃	橙色油状	---	67.48 (67.28)	6.81 (6.54)
II c	Fc(CH ₂) ₂ CH ₃	橙色油状	---	68.62 (68.42)	7.54 (7.01)
II d	Fc (CH ₂) ₃ CH ₂ Cl	深橙色油状	---	61.28 (60.76)	6.64 (6.14)
II e	FcCH ₂ Ph	黄色晶体	74-75	74.24 (73.94)	5.99 (5.84)
II f	FcCH ₂ PhCl-m	黄色晶体	89-90	66.53 (65.68)	5.44 (4.82)
II g	FcCH ₂ PhCl-p	黄色晶体	79-80	66.26 (65.68)	5.51 (4.82)
II h	FcCH ₂ PhBr-p	橙色晶体	99-100	57.80 (57.46)	4.63 (4.22)
II i	FcCH ₂ PhCH ₃ -p	橙色晶体	78-80	74.92 (74.48)	6.54 (6.20)
II j	Fc(CH ₂ PhCH ₃ - m) ₂	黄色晶体	100-101	79.73 (79.18)	6.84 (6.59)
II k	FcCH ₂ Fc	黄色晶体	144-146	65.41 (65.60)	5.79 (5.20)
II l	FcCH=CHCH ₂ Ph	橙红色粘稠	---	76.01 (75.49)	6.53 (5.96)
II m	FcCH=CHCH ₂ PhCl-p	橙红色粘稠	---	67.54 (67.75)	5.72 (5.05)
II n	FcCH=CHCH ₂ PhCH ₃ -p	暗红色粘稠	---	75.63 (75.94)	7.14 (6.32)

III. 结果与讨论

3.1 离子液体的选择

离子液体是由带正电荷与带负电荷的离子构成的，具有很强的极性。由于某些有机反应在离子液体中具有专一性，所以离子液体的选择是反应的关键。为了找到最适合的反应溶剂，我们选用乙酰基二茂铁为底物并且考察了乙酰基二茂铁在 11 种不同溶剂中的反应情况，用薄层色谱监测反应进程，结果列于 3.1。从表 3.1 中可以看出，阴离子为 BF_4^- 的离子液体对反应有明显的催化作用，而在阴离子为 PF_6^- ， NO_3^- ， ClO_4^- 的离子液体中反应不能进行。所以本文选择反应效果好的离子液体 BMImBF_4 为溶剂研究了其他二茂铁衍生物的还原。

表 3.1 在不同溶剂中用 $\text{NaBH}_4/\text{AlCl}_3$ 还原乙酰基二茂铁^{*}

Table 3.1 Reduction of acetylferrocene by $\text{NaBH}_4/\text{AlCl}_3$ in different solvent

Entry	Solvent	Temperature/°C	Time/min	yield/%
a	THF	40	55	57
b	EMImBF_4	40	55	90
c	BMImBF_4	40	45	96
d	HmImBF_4	40	55	93
e	BMImPF_6	40	300	---
f	HmImPF_6	40	300	---
g	BMImNO_3	40	300	--
h	BMImClO_4	40	300	---
i	BPyBF_4	40	55	47
j	BPyPF_6	40	300	--

注: FcCOCH_3 2mmol (0.456g), 70ml ILS, $\text{FcCOCH}_3/\text{NaBH}_4/\text{AlCl}_3$ 摩尔比为 1:2.5:1.5

3.2 溶剂用量对反应的影响

对于任何反应，若使用过多的溶剂会造成浪费，而溶剂用量过少，反应物溶解性差，产率会降低。本文也将考虑离子液体的用量对反应的影响。通过实验结果表 3.2 可以看出，离子液体的用量对反应速度有一定的影响，离子液体的用量过少，反应速度会减慢。但

离子液体的用量过多，反应速度也不会明显增加。因此，在 FcCOCH_3 的用量为 2mmol (0.456g)， $\text{FcCOCH}_3/\text{NaBH}_4/\text{AlCl}_3$ 摩尔比为 1:2.5:1.5，反应温度 40℃ 实验条件下，我们选择离子液体为的用量 70ml 进行实验，用薄层色谱监测反应进程。

表 3.2 不同溶剂用量对反应的影响

Table3.2 The effect of the amount of solvent.

Amount of solvent	50ml	60ml	70ml	80ml
Time	2h	55min	45 min	40 min
Yield/%	67	83	96	96

3.3 还原剂用量对反应的影响

我们考察了还原剂 NaBH_4 和 AlCl_3 用量不同时对实验的影响。本实验表明增加还原剂的投料比，不但可以提高转化率，而且还能够缩短反应的时间。对于位阻较大的取代基需要加大还原剂的用量，反应才能够较完全的进行。

3.3.1 NaBH_4 用量对反应的影响

在其它条件不变的情况下，固定 AlCl_3 用量，考察 NaBH_4 用量对还原反应的影响，用薄层色谱监测反应。从表 3.3 中结果可以看出， NaBH_4 的用量对反应有一定的影响，随着 NaBH_4 用量的减少，反应时间明显延长。因此， $\text{NaBH}_4/\text{FcCOCH}_3$ 的比例应不低于 2，否则反应时间过长。

表 3.3 不同 NaBH_4 用量对反应的影响^{*}

Table3.3 The effect of the amount of NaBH_4

Ratio	1: 4: 1.5	1: 3: 1.5	1: 2.5: 1.5	1: 2: 1.5	1: 1.5: 1.5
Time	35 min	40min	45 min	55min	>1.5h
Yield/%	97	96	96	94	72

注: FcCOCH_3 2mmol (0.456g), 70ml ILS, $\text{FcCOCH}_3/\text{NaBH}_4/\text{AlCl}_3$ 摩尔比为 1:X:1.5, 40℃

3.3.2 AlCl_3 用量对反应的影响

在其它条件不变的情况下，固定 NaBH_4 的用量，考察 AlCl_3 用量对还原反应的影响，用薄层色谱监测反应。从表 3.4 中结果可以看出： AlCl_3 的用量对反应影响显著，随着 $\text{AlCl}_3/\text{FcCOCH}_3$ 的比例的减少，催化效果明显下降，反应时间明显延长。因此， $\text{AlCl}_3/\text{FcCOCH}_3$ 的比例应不低于 1.5 为宜。

表 3.4 AlCl_3 的用量对反应的影响^{*}Table3.4 The effect of the amount of AlCl_3

Ratio	1: 2.5:2.5	1:2.5:2	1:2.5:1.5	1:2.5: 1.2	1: 2.5:1
Time	40min	40 min	45 min	2h	4h
Yield%	97	96	96	85	74

注: FcCOCH_3 2mmol (0.456g), 70ml ILS, $\text{FcCOCH}_3/\text{NaBH}_4/\text{AlCl}_3$ 摩尔比 1:2.5:X, 40℃

3.4 温度对反应的影响

在许多有机还原反应中, 温度对反应的影响都很大。在以上选出的较佳还原剂, 溶剂用量条件下, 考察了 25-70℃六个不同温度对反应的影响, 用薄层色谱监测反应的进程。从表 3.5 中结果可以看出: 升高反应温度, 反应速度加快。但反应温度为 70℃时反应 20 分钟后, 反应物变黑。因此, 反应温度应控制在 70℃以下为宜。

表 3.5 反应温度对反应的影响^{*}

Table3.5 The effect of the reaction temperature

Temperature	25℃	30℃	40℃	50℃	60℃	70℃
Time	65min	55 min	45 min	30min	30 min	变黑
Yield%	94	94	96	97	96	67

注: FcCOCH_3 2mmol (0.456g), $\text{FcCOCH}_3/\text{NaBH}_4/\text{AlCl}_3$ 摩尔比为 1:2.5:1.5, 70ml ILS

3.5 离子液体的重复利用

3.5.1 离子液体的回收

反应结束后, 冷却反应体系。向反应瓶中加入 50 ml 水, 分解未反应的 AlCl_3 , NaBH_4 。再加入 50 ml 乙醚提取产物, 约三次, 至乙醚层基本无色。水相加入二氯甲烷, 萃取回收离子液体, 蒸除二氯甲烷, 得到含有少量水的离子液体, 减压蒸除水, 得到离子液体。

3.5.2 离子液体的重复利用次数

由于考虑到离子液体的回收及重复使用, 我们选择 100ml 为离子液体的用量。在此条件下考察了离子液体重复使用对反应的影响, 用薄层色谱监测反应的进程。从表 3.6 中结果可以看出, 离子液体在重复利用了 7 次之后还原效果开始下降。其原因主要是: BMImBF_4 在水中的溶解度很大, 用二氯甲烷萃取离子液体时, 水相中仍残留少量的 BMImBF_4 。因此, 离子液体用量的逐渐损失而导致了还原效果逐渐下降。

表 3.6 还原乙酰基二茂铁离子液体 BMImBF₄ 的重复利用^{*}Table 3.6 Recycling of the BMImBF₄ in synthesis of the ethylferrocene

Times	Temperature/°C	Time/min	Yield/%
1	40	45	96
2	40	55	96
3	40	55	94
4	40	60	92
5	45	60	93
6	45	75	92
7	45	75	80

注: FcCOCH_3 2mmol (0.456g), $\text{FcCOCH}_3/\text{NaBH}_4/\text{AlCl}_3$ 摩尔比为 1:2.5:1.5, 100ml ILS

3.6 波谱分析

3.6.1 红外光谱

化合物 II a ~ II n 的红外光谱数据列于附表 1, 谱图见附图 1-14。化合物 II 1~II n 的特征吸收峰: 在 3097 cm^{-1} 附近出现中等强度茂环的碳氢伸缩振动吸收峰 VC-H 。 1100 cm^{-1} , 1000 cm^{-1} 附近为茂环骨架振动的特征吸收峰。 $2930\sim 2850\text{ cm}^{-1}$ 附近为烷基 VC-H 吸收峰, VC=C-H 中 VC-H 吸收峰出现在 $3075\sim 3090\text{ cm}^{-1}$ 之间, 与茂环 VC-H 有重叠, 不能具体指出归属。在 1600 cm^{-1} , 1500 cm^{-1} , 1450 cm^{-1} 附近出现苯环中等强度特征吸收峰。烯烃的 VC=C 在 $1650\sim 1620\text{ cm}^{-1}$ 附近与苯环 VC=C 有重叠。

3.6.2 核磁共振氢谱

化合物 II a ~ II n 的核磁共振氢谱数据列于附表 2, 谱图见附图 15-28。化合物 II 1~II n 具有共同的特点是: $\delta\ 4.01\sim 4.30\text{ ppm}$ 之间的多重峰为茂环质子峰, $\delta\ 7.09\sim 7.36\text{ ppm}$ 处都出现苯环质子吸收峰, $\delta\ 7.25\text{ ppm}$ 为溶剂峰。 $\delta\ 2.22\sim 2.64\text{ ppm}$ 多重峰为亚甲基 (-C-H) 吸收峰, $\delta\ 3.23\text{ ppm}$ 附近为与亚甲基相连烯烃 ($=\text{C-H}$) 中质子吸收峰。 $\delta\ 6.40\text{ ppm}$ 为与二茂铁相连烯烃 (H-C=) 中质子吸收峰, 由于 (H-C=) 处于茂环的去屏蔽区, 并且与茂发生共轭效应, 故 (H-C=) 质子吸收峰向低场移动, 化学位移较高。

IV. 结 束 语

4.1 结论

本论文首次研究了在室温离子液体中将化合物中的羰基还原为亚甲基的反应。合成十种不同的离子液体，并考察在不同的离子液体中用 $\text{NaBH}_4/\text{AlCl}_3$ 还原乙酰基二茂铁的反应。通过实验结果我们发现，此还原反应在阴离子为 BF_4^- 的离子液体中具有专一性，而在其他几种离子液体中却难以实现。同时，在离子液体 BMImBF_4 中将十六种二茂铁醛、酮、醇衍生物还原为烷基二茂铁。所有产物均经过红外， ^1H 核磁共振，元素表征。另外，离子液体可以回收重复使用 7 次后，产率仍能达到 80%。

4.2 展望

离子液体中有机合成反应的优势还有很多，可以说离子液体的出现，拓宽了有机合成策略的范围，几乎所有的有机合成反应都能找到一个或数个合适的离子液体来实现，并能得到适当改进的反应结果。目前为止，离子液体以在许多有机反应中得到应用。

随着环境问题的日益严重以及化学工业绿色化的要求，离子液体必将会作为一类新型的环境友好的溶剂而广泛使用。离子液体的研究领域还涉及均相催化，高分子，离子液晶等领域。因此，我们相信离子液体在化学上的研究具有广阔的发展前景。

发表论文

1. 在离子液体中用 $\text{NaBH}_4/\text{AlCl}_3$ 还原二茂铁醛、酮。张洪彦, 边占喜. 有机化学增刊, 2007.8.
2. Highly efficient reduction of ferrocenyl aldehyde and ketones in the ionic liquids. *ZhangHongyan, BianZhanxi. Journal of Organometallic Chemistry*, 2007 .10. (692)5687-5689.

参考文献

- [1] M.Emilia N.P.R.A. Silva, ArmandoJ, L, Redox potential and substtuent efficient in ferrocene derivatives [J] .Org.Mel.Chem.1994, (480)81-90
- [2] (a),Ronghui Lin ,Yongmin Zhang. A mild ,efficient reduction of sulfoxides with ferric chloride/borohydride[J]. Syn.com.1978, 17(12), pp1430. (b) Mariappan Periasamy, Muniappan. ThirumalaiKumar. Methods of enhancement of reactivity and selectivity of sodium borohydride for applications in organic synthesis [J]. Organic metallic chemistry . 2000, (609), pp137.
- [3] Peter Wasserschied, Wihelm Kiem. Ionic liquids- new“solutions”for transition metal cataysis[J]. Angew Chem Int Ed,2000,(39),3372. R Sheldon. Catalytic reactions in ionic liquids [J].Chem.Coumm.,2001, 36, 785.
- [4] Welton,T. Room-Temperature Ionic Liquides. Solvent for synthesis and catalysis [J]. Chem, Rev. 1999,99,2071.
- [5] Gordon, C. M., New developments in catalysis using ionic liquids, Appl. Catal. A: Gen., 2001, 222: 101~117.
- [6] Dupont J., de Souza R. F. and Suarez P. A. Z. Ionic Liquid (Molten Salt) Phase Organometallic Catalysis, Chem. Rev., 2002, 102: 3667~3692.
- [7] Hiyoshizo Kotsuki,Yasuyuki Ushio,Efficient Reduction of Acyl Chlorides with Zinc Borohydride N,N, N¹, N¹,-Tetramethylethylenediamine[J].Tetrahedron Letters, 1986, Vol.27, No, 35, pp4213-4214.
- [8] AoiONO, H. Hayakawa, Selective Reduction of Aromatic Aldehyde in the presence of Aromatic Ketones by NaBH₄ and SnCl₂ in THF[J]. chem. lett, 1987, pp853.
- [9] Shinichi Itsuno, Reduction of some Functional Groups with Zirconium Tetrachloride/Sodium Borohydride. synthesis [J]. 1988, pp995.
- [10] TomioYamakawa, Mitsuo Masaki, A new reduction of some Carboxylic Esters with Sodium Borohydried and Zinc Chloride in the Presence of Tertiary Amine. Chem. Sco.Jpn[J].1991,vol. 64,pp2730-2734..
- [11] 严世强, NaBH₄-CaCl₂ 体系还原羧酸的研究. 甘肃学报, 1996, Vol.6,No.3,pp71

- [12] T,satoh, Reduction of organic compounds with sodium borohydride – transition metal salt systems :Reduction of organic nitrile ,nitro and amide compounds to primary amines. [J]Tetrahedron lett. 1969,10,pp4555.
- [13] GordonW.Gribble,William J.Kelly, Reductions of Sodium Borohydride in Acidic Media ; II .Reduction of Diaryl Ketones in Trifluoroacetic acid[J]. synth.commun. 1978, pp76.
- [14] T.Satoh, Naoki Mitsuo. A New powerful and selective Reducing agent sodium Borohydride-Palladium Chloride system[J].Chem.letts, 1981,pp1029-1030.
- [15] Aoi ONO , Tamiko Maruyama. Hydrogenation of diaryl and arylalkyl Ketones by sodium borohydride and Aluminum Chloride[J]. synth. Commun. 1987, 17(8) pp1001.
- [16] 林欣欣, $\text{NaBH}_4\text{-ZnCl}_2$ 体系对含氧基二茂铁衍生物的选择性还原, 应用化学, 1995, vol. 12, No.2, pp101.
- [17] Sukanta. Bhattacharyya, Simple reduction of ferrocenyl aldehydes and ketones by sodium boranuide in trifluoroacetic acid :new, efficient, general preparation of alkyl ferrocenes, [J].Chem.Soc.PerkinTrans.1, 1996, pp1381.
- [18] Dong-Hoo Kim, Eun-SookRyu ,Chan Sik Cho, and Tae-Jeong Kim ,Reductive dexygenation of Ferrocenyl Carbonyl and alcohols to alkylferrocenes[J].Organometallics 2000,19,5784-5786
- [19] J.Howarth, Sodium Borohydride Reduction of Aldehydes and Ketones in the Recyclable ionic liquid BMImPF_6 [J].synth.commun.2001,31(19),2935-2938.
- [20] Dan Qian Xu, Ambient Ionic liquids used in the Reduction of Aldehydes and Ketones [J].Chinese Chemical Letters 2004,Vol.15, No6, pp643-645.
- [21] Yiqun Li, Huimou Luo, $\text{BMImPF}_6/\text{H}_2\text{O}$ Biphasic system Promoted Chemoselective Reduction of Aldehydes and Ketones with Potassium Borohydride as Reduatant [J]. Chinese Journal of Chemistry, 2005, 23, 345-348.
- [22] 罗书平等, 离子液体中芳香醛选择性还原胺反应的研究. 高等化学工程学报, 2006, Vol.20, No. 2, 306
- [23] Ying Xiao and sanjiayV. Malhotra , Asymmetric reduction of aromatic ketones in pyridinium-based ionic liquids[J]. Tetrahedron:Asymmetry, 2006 ,17, 1062-1065.
- [24] Stark, A.; MacLean, B. L. and Singer, R. D. 1-Ethyl-3-methylimidazolium halogenoaluminate ionic liquids as solvents for Friedel-Crafts acylation reactions of ferrocene, J. Chem. Soc., Dalton Trans., 1999, 1: 63~66.

- [25] Astolfi, D. L. and Mayville, F. C. Synthesis of methyl orange using ionic liquids, *Tetrahedron Lett.*, 2003, 44(51): 9223~9224.
- [26] 乔焜, 邓友全, 氯铝酸室温离子液体介质中 Blanc 氯甲基化反应的研究, *化学学报*, 2003, 61(1): 133~136.
- [27] (a), Battistuzzi, G.; Cacchi, S. and. A Molten *n*-Bu₄NOAc/*n*-Bu₄NBr Mixture as an Efficient Medium for the Stereoselective Synthesis of (*E*)- and (*Z*)-3,3-Diarylacrylates, *Synlett*, 2002, 3: 439~442. (b), Deshmukh, R. R.; Rajagopal, R. and Srinivasan, K. V. Ultrasound promoted C-C bond formation: Heck reaction at ambient conditions in room temperature ionic liquids, *Chem. Commun.*, 2001, 17: 1544~1545.
- [28] Herrmann, W. A. and Bohm, V. P. W. Heck reaction catalyzed by phospho-palladacycles in non-aqueous ionic liquids, *J. Organometallic Chem.*, 1999, 572: 141~145.
- [29] Hany, S. T.; Zhang, X. Organic Synthesis in Ionic Liquids: The Stille Coupling, *Org. Lett.*, 2001, 3(2): 233~236.
- [30] Dell'Anna, M. M.; Gallo, V.; Mastroilli, P.; Nobile, F. C.; Romanazzi, G. and Suranna, G. P. Metal catalysed Michael additions in ionic liquids, *Chem. Commun.*, 2002(5): 434~435.
- [31] Mehnert, C. P.; Dispenziere, N. C. and Cook, R. A. Preparation of C₉-aldehyde *via* aldol condensation reactions in ionic liquid media, *Chem. Commun.* 2002: 15: 1610~1611.
- [32] Buijsman, R. C.; Vuuren, E.; Sterrenburg, J. G. Ruthenium-Catalyzed Olefin Metathesis in Ionic Liquids, *Org. Lett.*, 2001, 3(23): 3785~3787.
- [33] Yinghuai, Z.; Bahnmueller, S.; Hosmane, N. S. and Maguirey, J. A.; An Effective System to Synthesize Arylacetones. Substrate-ionic Liquid-ultrasonic Irradiation, *Chem. Lett.*, 2003, 32(8): 730~731.
- [34] Fukuyama, T.; Shinmen, M.; Nishitani, S.; Sato, M. and Ryu, I.; A Copper-Free Sonogashira Coupling Reaction in Ionic Liquids and Its Application to a Microflow System for Efficient Catalyst Recycling, *Org. Lett.*, 2002, 4(10): 1691~1694.
- [35] Baleizão, C.; Gigante, B.; Garcia, H. and Corma, A.; Vanadyl salen complexes covalently anchored to an imidazolium ion as catalysts for the cyanosilylation of aldehydes in ionic liquids, *Tetrahedron Lett.*, 2003, 44(36): 6813~6816.
- [36] Baleizão, C.; Gigante, B.; Garcia, H. and Corma, A.; Ionic liquids as green solvents for the asymmetric synthesis of cyanohydrins catalysed by VO(salen) complexes, *Green Chem.*, 2002,

4(3): 272~274.

- [37] Gois, P. M. P. and Afonso, C. A. M.; Dirhodium(II)-catalysed C---H insertion on α -diazo- α -phosphono-acetamides in an ionic liquid, *Tetrahedron Lett.*, 2003, 44(35): 6571~6573.
- [38] Leadbeater, N. E.; Torenus, H.M. and Tye, H.; Ionic liquids as reagents and solvents in conjunction with microwave heating: rapid synthesis of alkyl halides from alcohols and nitriles from aryl halides, *Tetrahedron*, 2003, 59(13): 2253~2258.
- [39] Kotti, S. R. S. S.; Xu, X.; Li, G.; and Headley, A. D., Efficient nucleophilic substitution reactions of highly functionalized allyl halides in ionic liquid media, *Tetrahedron Lett.*, 2004, 45(7), 1427~1431.
- [40] Murray, C. B.; Sandford, G.; Korn, S. R.; Ionic liquids as media for nucleophilic fluorination, *J. Fluorine Chem.*, 2003, 123(1): 81~84.
- [41] Yadav, J. S.; Reddy, B. V. S.; Reddy, C. S. and Rajasekhar, K.; [Bmim]PF₆: A Novel and Recyclable Ionic Liquid for Conversion of Oxiranes to Thiiranes in Aqueous Media, *J. Org. Chem.*, 2003, 68(6): 2525~2527.
- [42] Ranu, B. C.; Dey, S. S. and Hajra, A.; Catalysis by an ionic liquid: efficient conjugate addition of thiols to electron deficient alkenes catalyzed by molten tetrabutylammonium bromide under solvent-free conditions, *Tetrahedron*, 2003, 59(14): 2417~2421
- [43] Luo, Y.; Wu, J. X.; Ren, R. X.; Ullmann Diaryl Ether Synthesis in Ionic Liquids, *Synlett*, 2003, 11: 1734~1736.
- [44] Lee, J. K.; Kim, D. C.; Song, C. E. and Lee, S.; Thermal Behaviors of Ionic Liquids Under Microwave Irradiation and Their Application on Microwave-Assisted Catalytic Beckmann Rearrangement of Ketoximes, *Synth. Commun.*, 2003, 33(13): 2301~2307.
- [45] Harjani, J. R.; Nara, S. J. and Salunkhe, M. M.; Fries rearrangement in ionic melts, *Tetrahedron Lett.*, 2001, 42(10): 1979~1981.
- [46] Zulfiqar, F. and Kitazume, T.; Lewis acid-catalysed sequential reaction in ionic liquids, *Green Chem.*, 2000, 2(6): 296~297.
- [47] Driver, G. and Johnson, K. E., 3-Methylimidazolium bromohydrogenates(I): a room-temperature ionic liquid for ether cleavage, *Green Chem.*, 2003, 5(2): 163~169.
- [48] Ren, R. X.; Ou, W., Preparation of cyclic ketoximes using aqueous hydroxylamine in ionic liquids, *Tetrahedron Lett.*, 2001, 42(48): 8445~8446.

- [49] Smietana, M. and Mioskowski, C., Preparation of Silyl Enol Ethers Using (Bistrimethylsilyl)acetamide in Ionic Liquids, *Org. Lett.*, 2001, 3(7): 1037~1039.
- [50] Su, C.; Chen, Z. C.; Zheng, Q. G., Organic Reactions in Ionic Liquids: Knoevenagel Condensation Catalyzed by Ethylenediammonium Diacetate, *Synthesis*, 2003, 4: 555~559.
- [51] Lee, S. and Park, J. H., Ytterbium(III) Triflate-Catalyzed One-Pot Mannich-Type Reaction in Ionic Liquid, *Bull. Korean Chem. Soc.* 2002, 23(10): 1367~1368.
- [52] Khandekar, A. C.; Khadilkar, B. M., Pechmann Reaction in Chloroaluminate Ionic Liquid, *Synlett*, 2002, 1: 152~154.
- [53] Xu, D. Q.; Liu, B. Y. and Xu, Z. Y., Synthesis of 2-arylimidazo[1, 2-a]pyrimidines in ionic liquids, *Chin. Chem. Lett.*, 2003, 14(10): 1002~1004.
- [54] Jaeger, D. A.; Tucker, C. E., Diels-Alder reactions in ethylammonium nitrate, a low-melting fused salt, *Tetrahedron Lett.*, 1989, 30(14): 1785~1788.
- [55] Bernini, R.; Coratti, A.; Fabrizi, G. and Goggiamani, A., $\text{CH}_3\text{ReO}_3/\text{H}_2\text{O}_2$ in room temperature Ionic liquids: an homogeneous recyclable catalytic system for the Baeyer–Villiger reaction, *Tetrahedron Lett.*, 2003, 44(50): 8991~8994.
- [56] Okazaki, H.; Kawanami, Y. and Yamamoto, K., The Silylformylation of Simple 1-Alkynes Catalyzed by $[\text{Rh}(\text{cod})][\text{BPh}_4]$ in an Ionic Liquid, $[\text{Bmim}][\text{PF}_6]$, under Biphasic Conditions: An Efficiently Reusable Catalyst System, *Chem. Lett.*, 2001, 30(7): 650~651.
- [57] Kitazume, T. and Kasai, K., The synthesis and reaction of zinc reagents in ionic liquids, *Green Chem.*, 2001, 3(1): 30~32.
- [58] Kitazume, T.; Tanaka, G., Preparation of fluorinated alkenes in ionic liquids, *J. Fluorine Chem.*, 2000, 106(2): 211~215
- [59] Judeh, Z. M. A.; Ching, C. B.; Bu, J.; McCluskey, A., The first Bischler–Napieralski cyclization in a room temperature ionic liquid, *Tetrahedron Lett.*, 2002, 43(29): 5089~5091
- [60] Christopher Imrie, Elago R.T. Elago, Esterification reactions in ionic liquids. The efficient synthesis of ferrocenyl esters in the ionic liquids $[\text{Bmim}]\text{BF}_4$ and $[\text{BMIm}]\text{PF}_6$. *Green Chemistry*, 2002, 4, 159-160.
- [61] 李保国, 边占喜, 胡瑞珏等. 二茂铁衍生物的合成, 内蒙古大学出版社, 2002.
- [62] Sergei V D zyuba, Richard A Bartsch. Efficient synthesis of 1- Alkyl (araryl) – 3 – methyl

1-(ethyl)imidazolium halides: precursors for room-temperature[J]. J Heterocyclic Chem, 2001, 38: 265.

[63] Huddleston J G, Willauer H D, Swatoski R,P. Room temperature ionic liquids as novel media for clean liquid-liquid extraction [J].Chem.Commun,1998:1765-1766.

[64] 刘大飞,徐军等,室温离子液体的合成.化工时刊, 2006, Vol.20,42-46.

致谢

本论文的的研究工作是在导师边占喜教授的精心指导下完成的。三年来，边老师的帮助、鼓励使我克服了实验过程中遇到的各种问题。边老师渊博的知识，宽广的胸怀不仅使我收获科学知识，更让我学习了为人之道，这将使我受益终身。

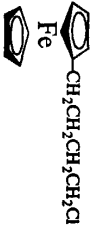
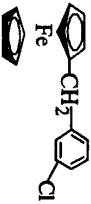
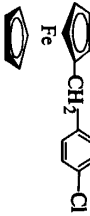
在此我要诚挚的感谢胡瑞珏老师以及有机教研室各位老师给予我的无私帮助。还要感谢同窗好友及师弟师妹们，他们在此期间给了我极大的鼓励，帮我克服了很多困难。

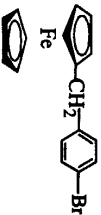
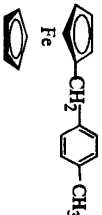
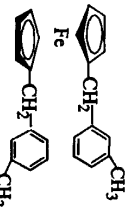
红外光谱由内蒙古大学化学化工学院孟和老师测定，元素分析由内蒙古工业大学测定，核磁共振氢谱由兰州物化所及北大实验室测定，在此一并表示真诚的感谢。

张洪彦

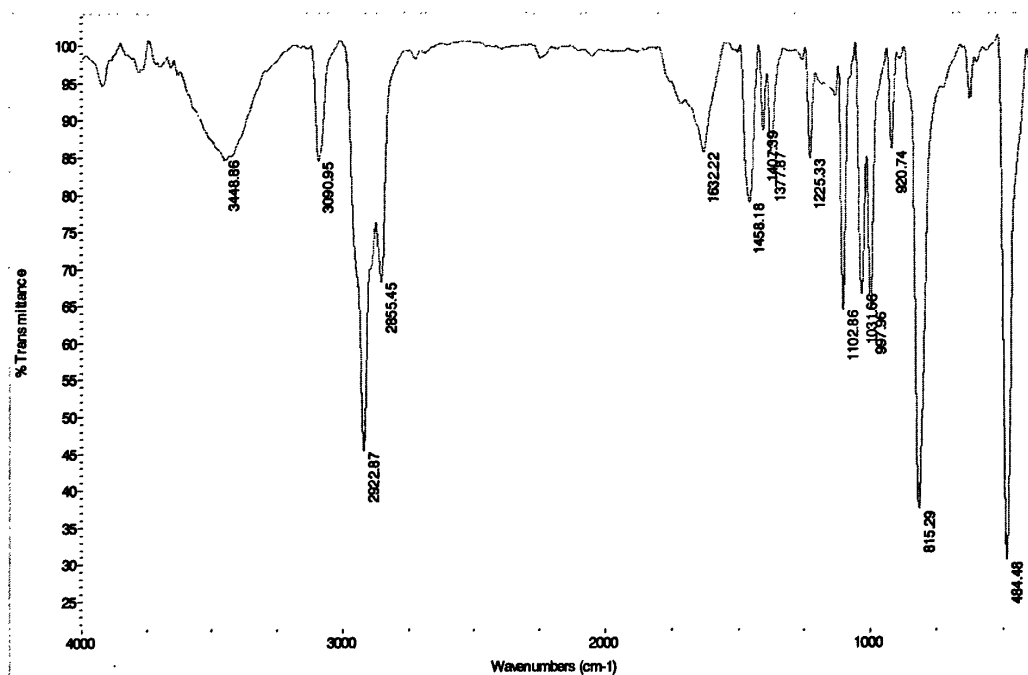
2008年6月2日

附表 1. 化合物 II a~II n 的 IR、¹HNMR
Table 1. IR and ¹HNMR data of compounds II a~II n

Entry	Compound	IR/cm ⁻¹ Vmax/cm ⁻¹	¹ HNM (δ) (400MHz,CDCl ₃):
II a		3090, 2922, 2894, 1458, 1102, 998,816;	1.94 (3H,s), 4.12 (4H,s), 4.17 (5H,s)
II b		3093, 2958, 2925, 2854, 1460, 1105, 1041, 1000, 816;	1.17 (3H,l), 2.33 (2H,q), 4.1 (4H,s), 4.15 (5H,s)
II c		3093, 2958, 2927, 2868, 1461, 1103, 1000, 814	0.91-0.94 (3H,l), 1.49-1.54 (2H,m), 2.27-2.31 (2H,3l), 4.02-4.05 (4H,m), 4.07-4.08 (5H,m)
II d		3091, 2933, 2857, 1638, 1445, 1307, 1273, 1104, 1000, 818, 727;	1.62 (2H, l), 1.78-1.82 (2H, m), 2.28-2.31(2H, m), 3.52-3.55 (2H, l), 4.15-4.20 (9H, m)
II e		3100, 3077, 3021, 2924, 2853, 1602, 1430, 1103, 1027, 928, 820;	3.58 (2H, s), 4.30-4.35 (9H, m), 7.09-7.23 (5H, m)
II f		3073, 2920, 2851, 1627, 1569, 1470, 1103, 998, 806;	3.57 (2H, s), 4.30 (9H, s), 7.01-7.17 (4H, m)
II g		3084, 2922, 2853, 1639, 1571, 1488, 1105, 1087,1005, 816;	3.55 (2H, s), 4.30 (9H, m), 7.05-7.22 (4H, m)

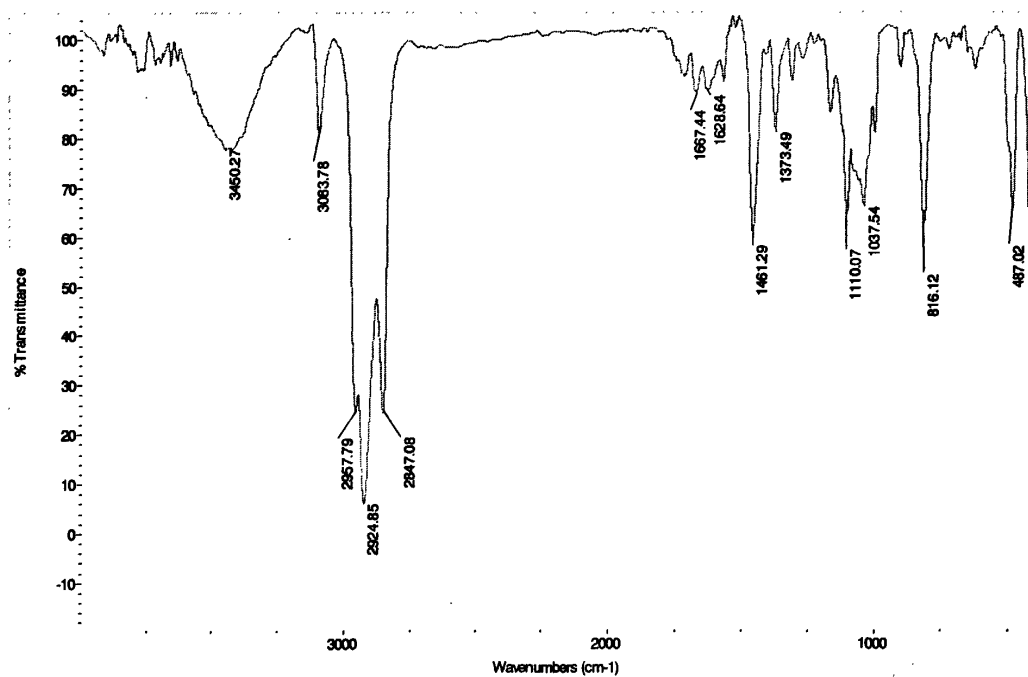
IIh		3104, 3082, 3048, 2916, 2893, 2854, 1638, 1482, 1103, 1002, 813;	3.62 (2H,s), 4.06-4.08 (4H,m), 4.12 (5H,s), 7.02-7.04 (2H,m), 7.34-7.37 (2H,m)
IIi		3093, 3037, 3016, 2994, 2913, 2851, 1638, 1438, 1102, 1020, 997, 922, 815;	2.29(3H,s), 3.64(2H,s), 4.07-4.08(4H,m), 4.12 (5H,s), 7.05 (4H,s)
IIj		3090, 2923, 2853, 1464, 1406, 1103, 1000, 816;	3.36(2H,s), 4.06-4.18(18H,m)
IIk		3083, 3015, 2915, 2851, 1599, 1462, 1037, 813,	2.3 (6H,s), 3.53 (4H,s), 4.20 (8H,s), 6.90-6.97 (8H,m)
III		3092, 3025, 2927, 2853, 1491, 1102, 967, 816,	7.25-7.36 (4H,m), 6.40 (1H,s), 4.09-4.15 (9H), 3.23 (1H), 2.22-2.64 (2H)
IIIm		3091, 2924, 2853, 1490, 1096, 1097, 1005, 816	7.11-7.27 (4H,m), 6.33 (1H,s), 4.12-4.16 (9H,m), 3.20 (1H,s), 2.17-2.60 (2H,m)
IIIn		3097, 3081, 2931, 2852, 1437, 1101, 1000, 822	7.095-7.27 (4H,m), 6.36 (1H,s), 4.01-4.30 (9H,m), 3.21 (1H,s), 2.44 (2H,m), 1.58-1.82 (3H,m)

附图



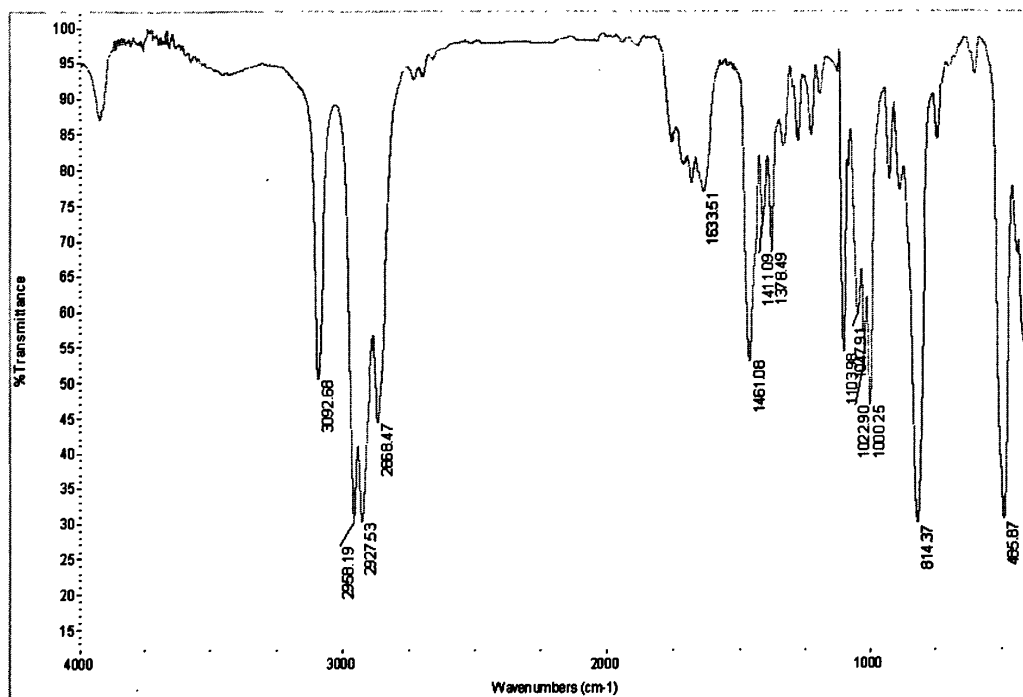
附图 1 甲基二茂铁的红外光谱

Fig. 1 IR of methylferrocene



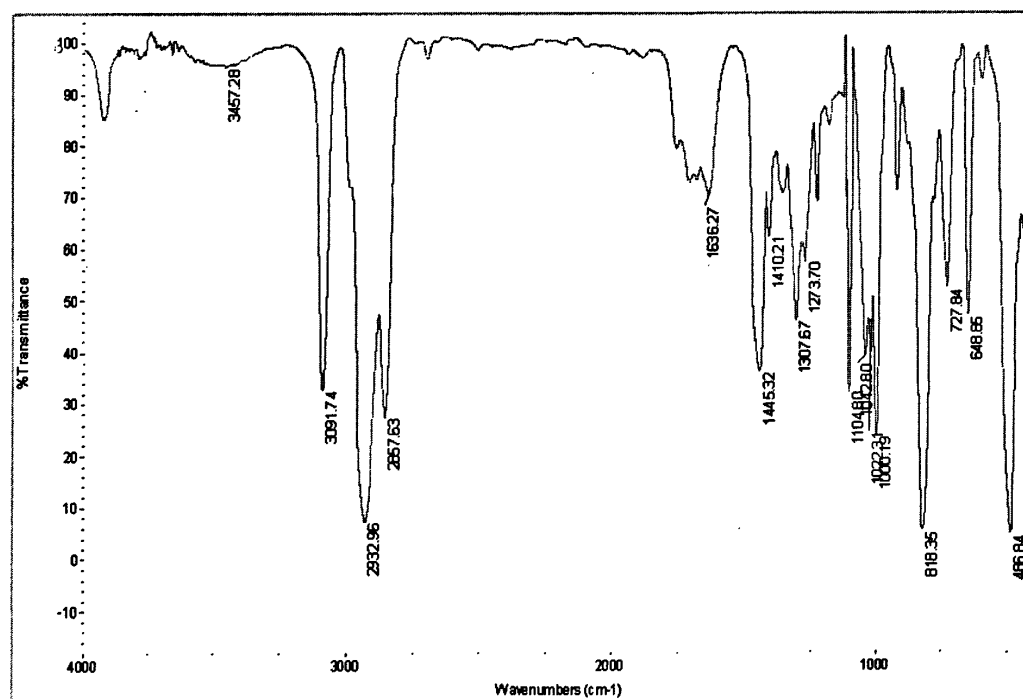
附图 2 乙基二茂铁的红外光谱

Fig. 2 IR of ethylferrocene



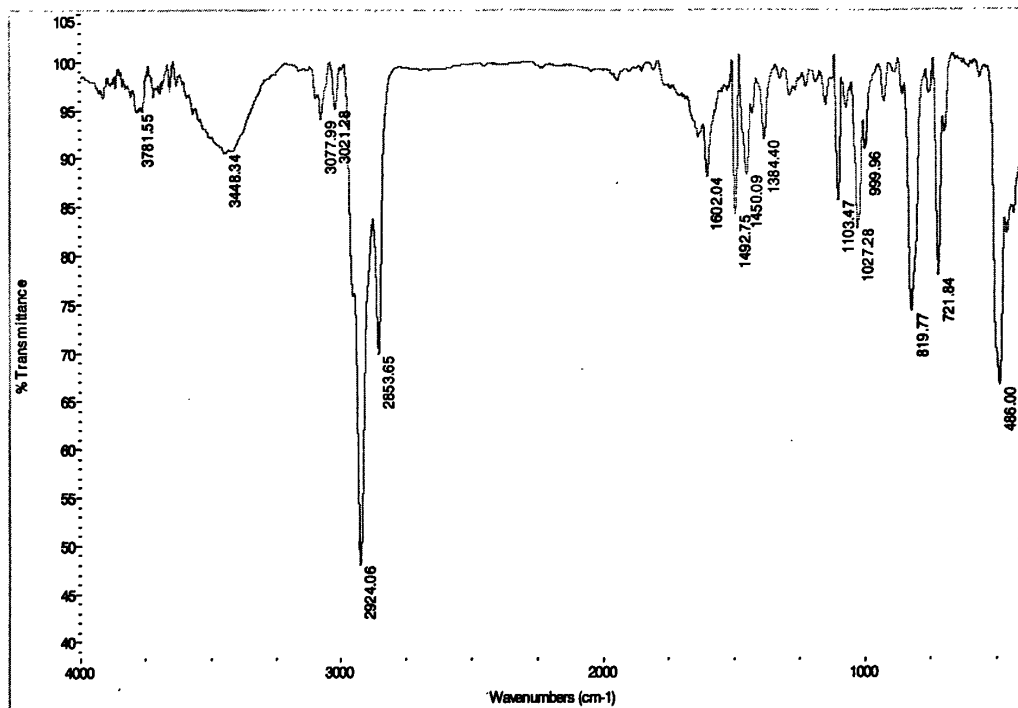
附图 3 丙基二茂铁的红外光谱 $\text{FcCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$

Fig. 3 IR of propylferrocene



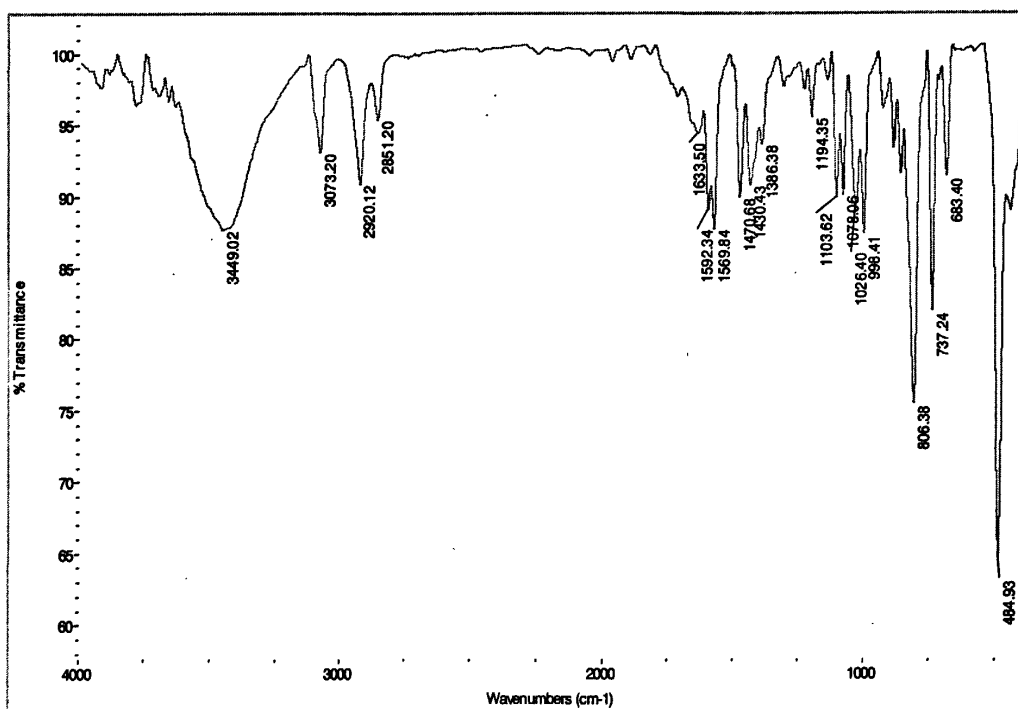
附图 4 4-氯丁基二茂铁的红外光谱

Fig. 4 IR of n-chlorobutylferrocene



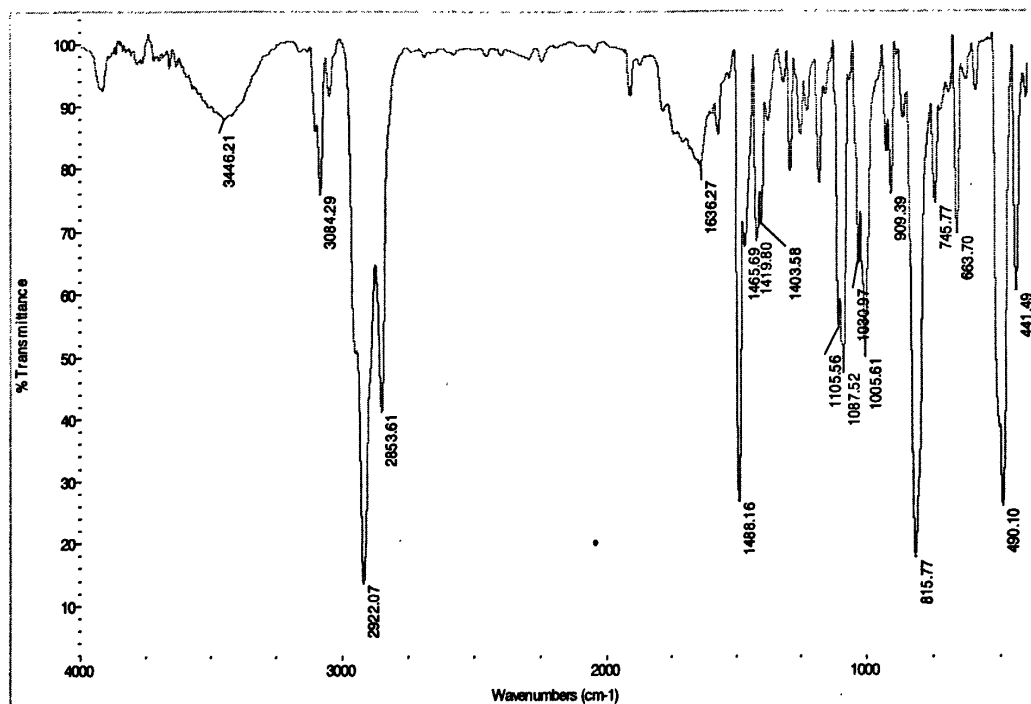
附图 5 苯甲基二茂铁的红外光谱

Fig. 5 IR of phenylferrocene



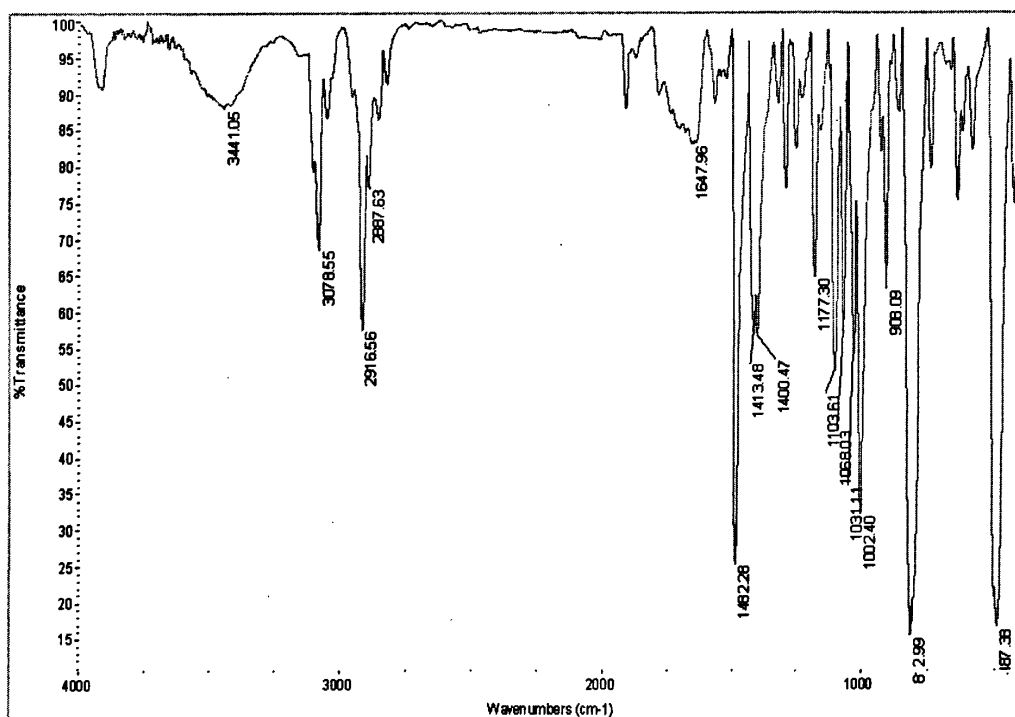
附图 6 间氯苯甲基二茂铁的红外光谱

Fig.6 IR of m-chlorobenzylferrocene



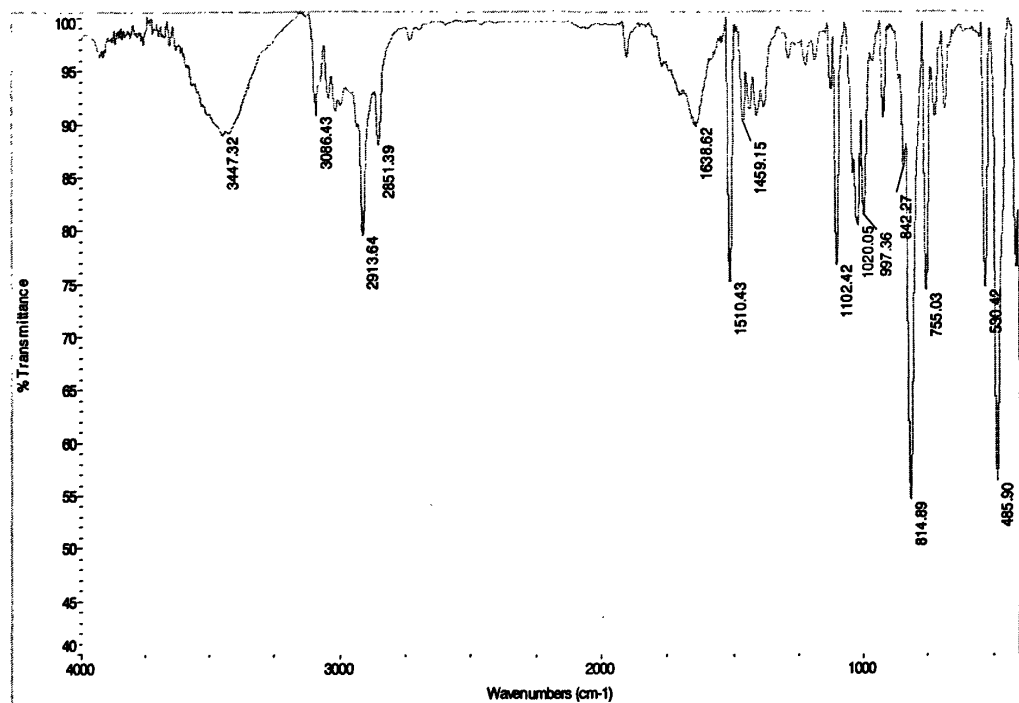
附图 7 对氯苯甲基二茂铁的红外光谱

Fig. 7 IR of p-chlorobenzylferrocene



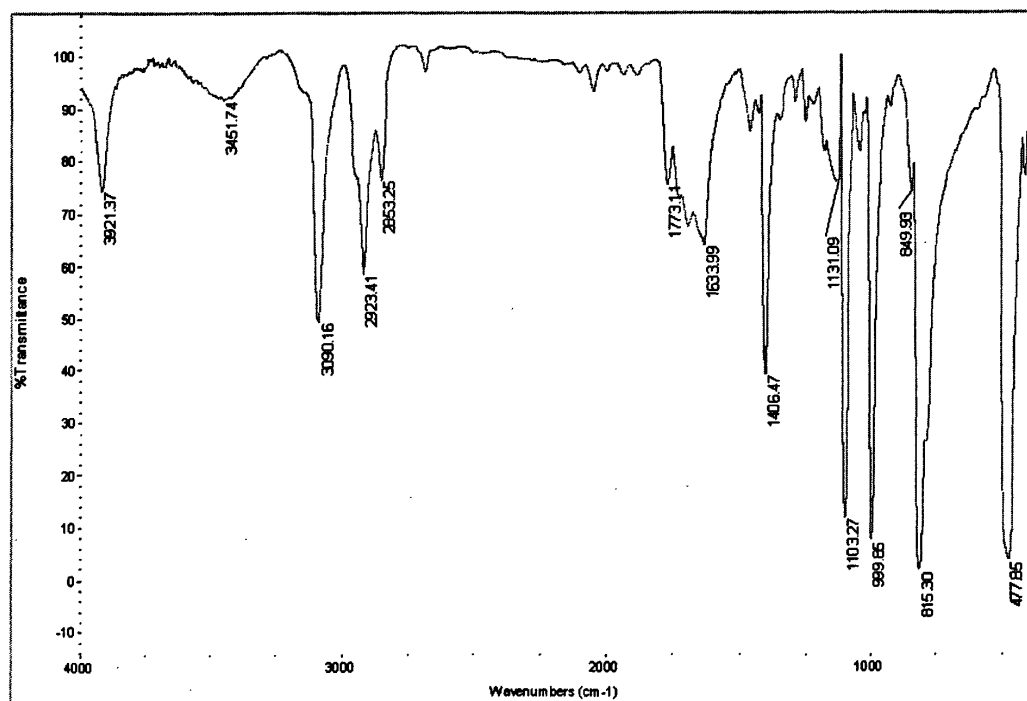
附图 8 对溴苯甲基二茂铁的红外光谱

Fig. 8 IR of p-bromobenzylferrocene



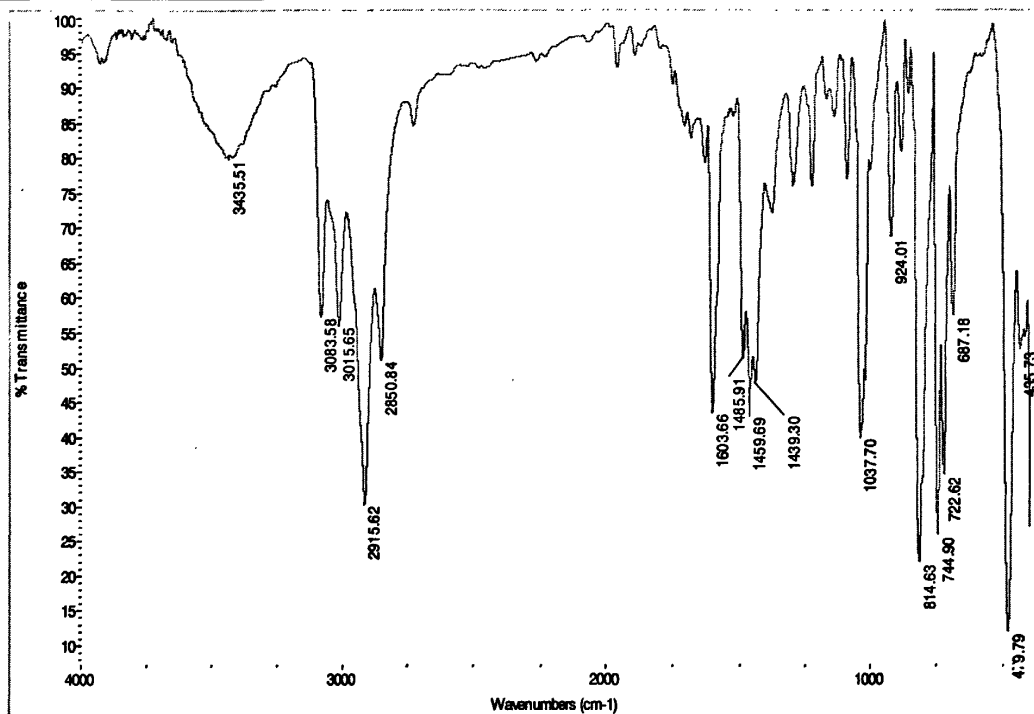
附图 9 对甲基苯甲基二茂铁的红外光谱

Fig. 9 IR of p- methylbenzylferrocene



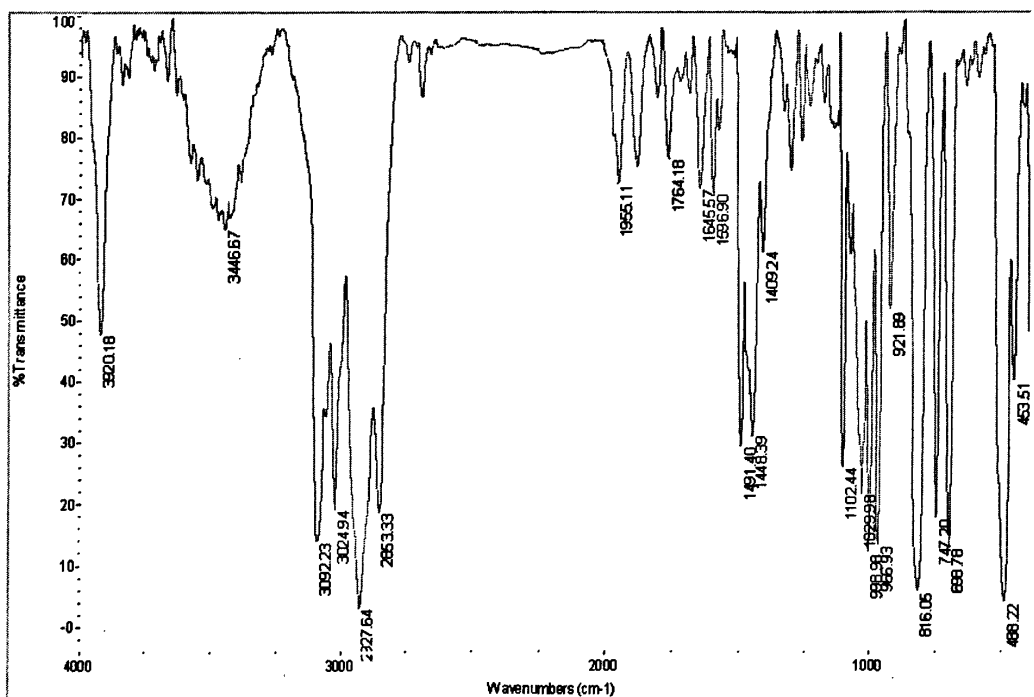
附图 10 双二茂铁甲烷的红外光谱

Fig. 10 IR of diferrocenylmethane



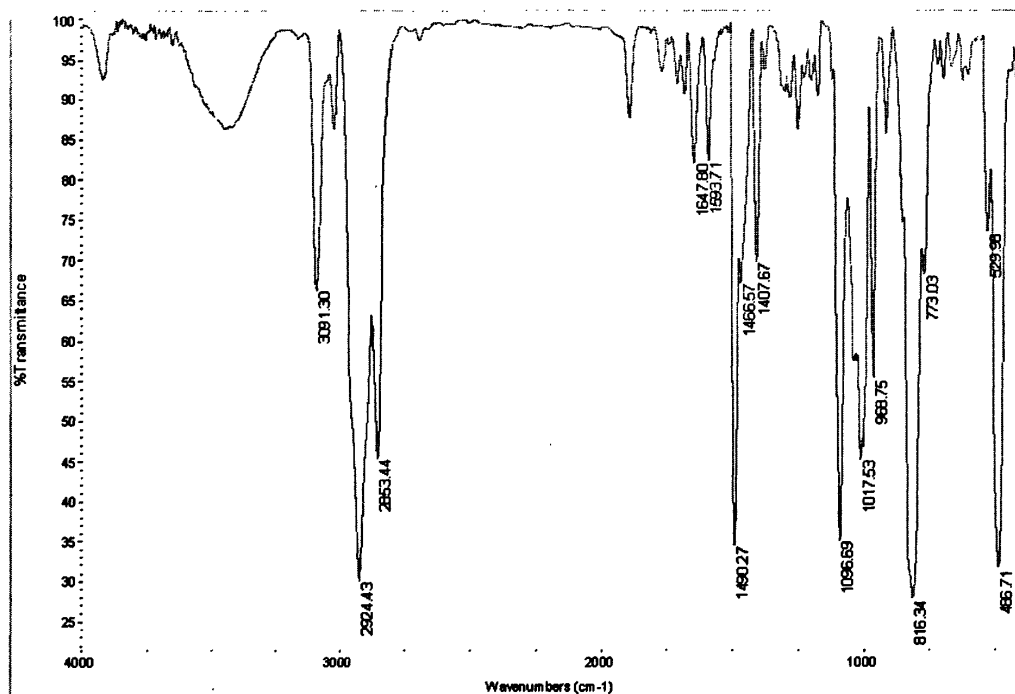
附图 11 二间甲基苯甲基二茂铁的红外光谱

Fig. 11 IR of 1,1'-Di-m-methylbenzylferrocene



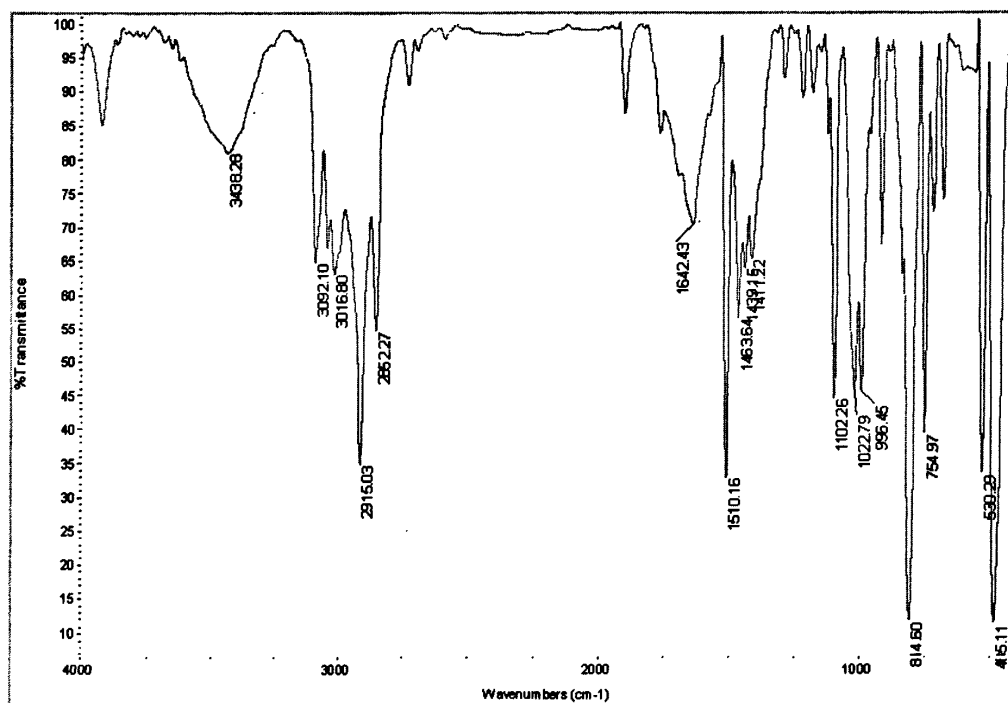
附图 12 3-苯丙烯基二茂铁的红外光谱

Fig. 12 IR of 3-phenylallylferrocene



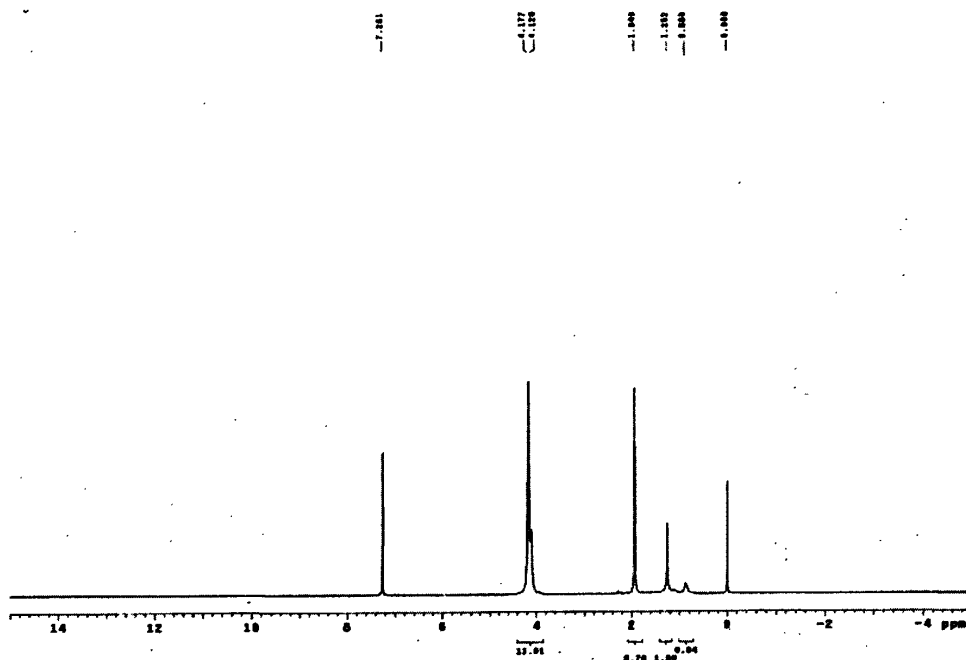
附图 13 3-对氯苯丙烯基二茂铁的红外光谱

Fig.13 IR of 3- p-chlorophenylallylferrocene



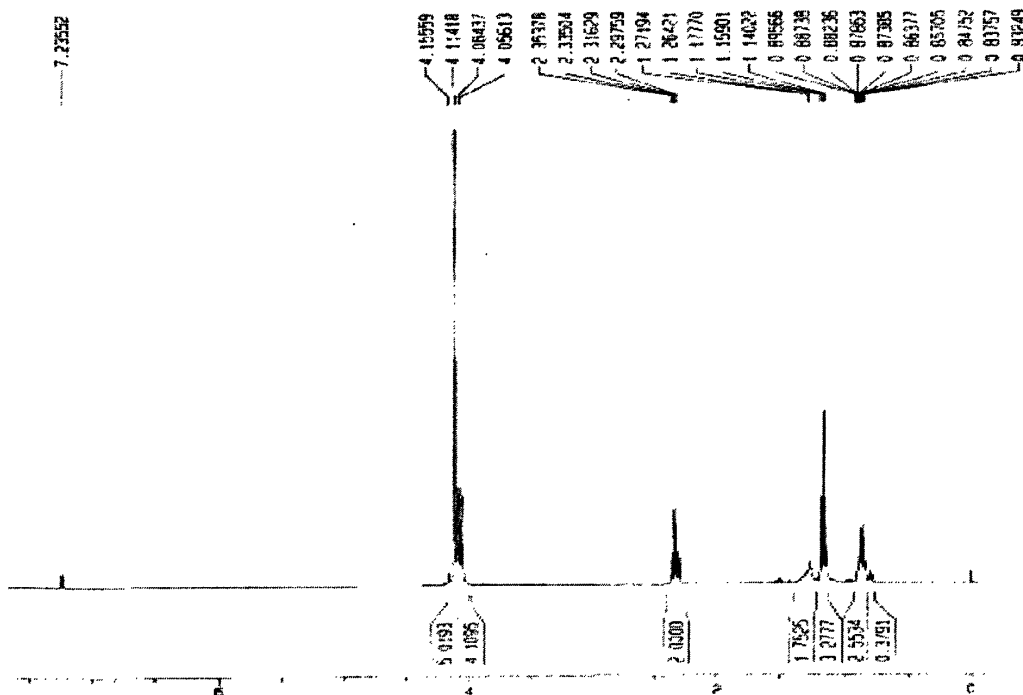
附图 14 3-对甲基苯丙烯基二茂铁的红外光谱

Fig.14 IR of 3- p-methylphenylallylferrocene



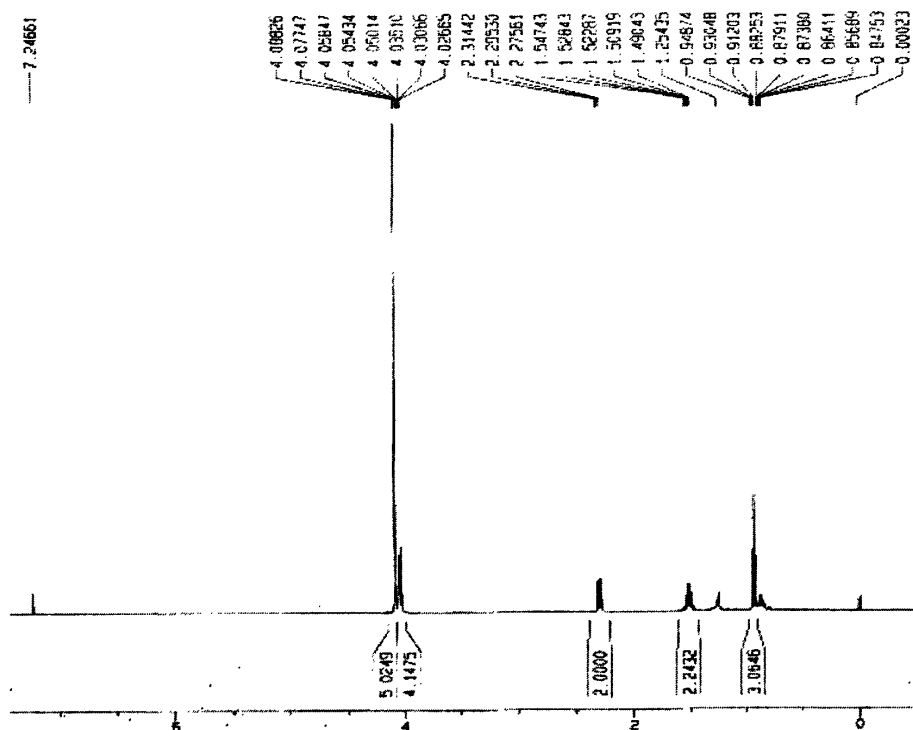
附图 14 甲基二茂铁的核磁共振氢谱

Fig. 14 ^1H NMR of methylferrocene



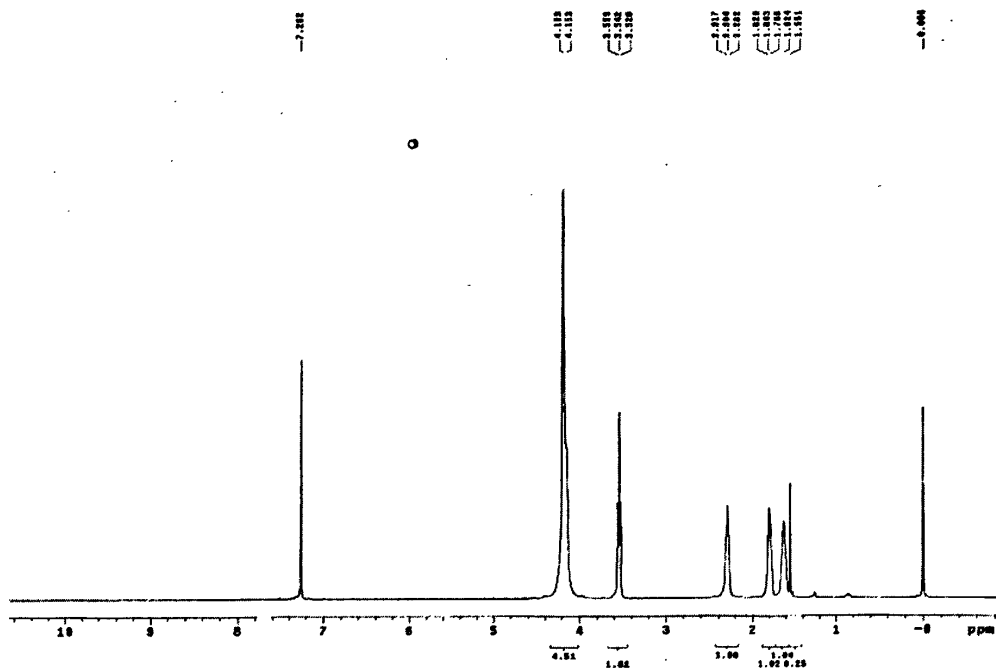
附图 15 乙基二茂铁的核磁共振氢谱

Fig. 15 ^1H NMR of ethylferrocene



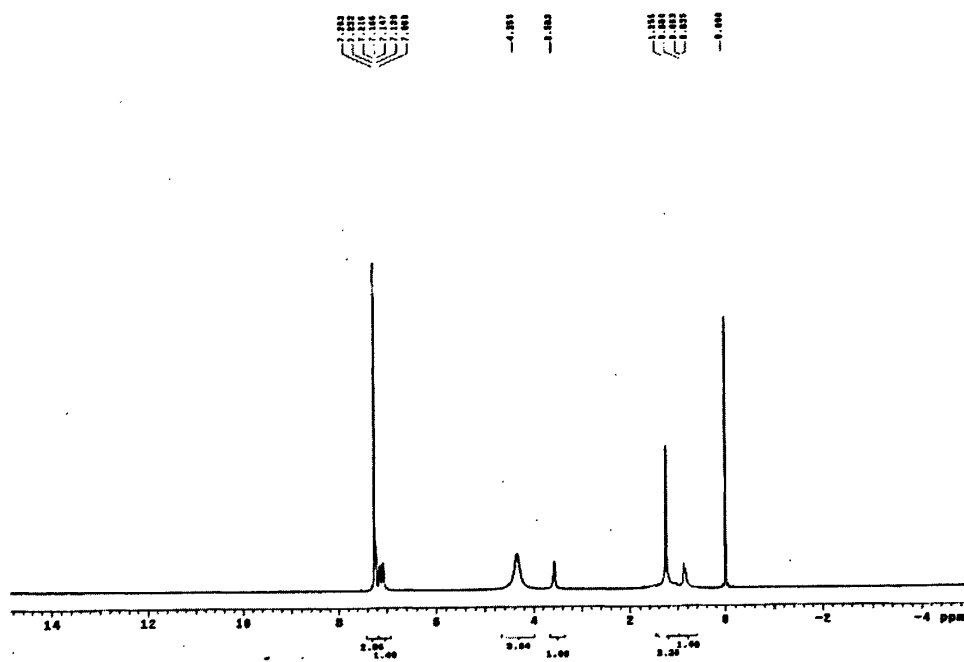
附图 16 丙基二茂铁的核磁共振氢谱

Fig. 16 ^1H NMR of propylferrocene



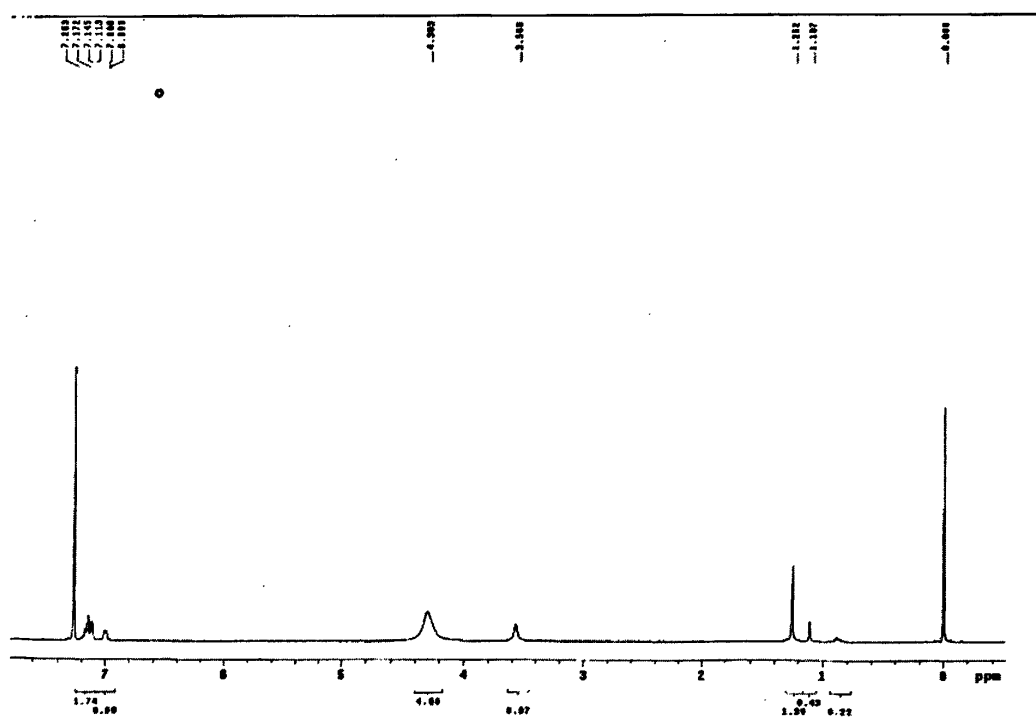
附图 17 4-氯丁基二茂铁的核磁共振氢谱

Fig. 17 ^1H NMR of n-chlorobutylferrocene



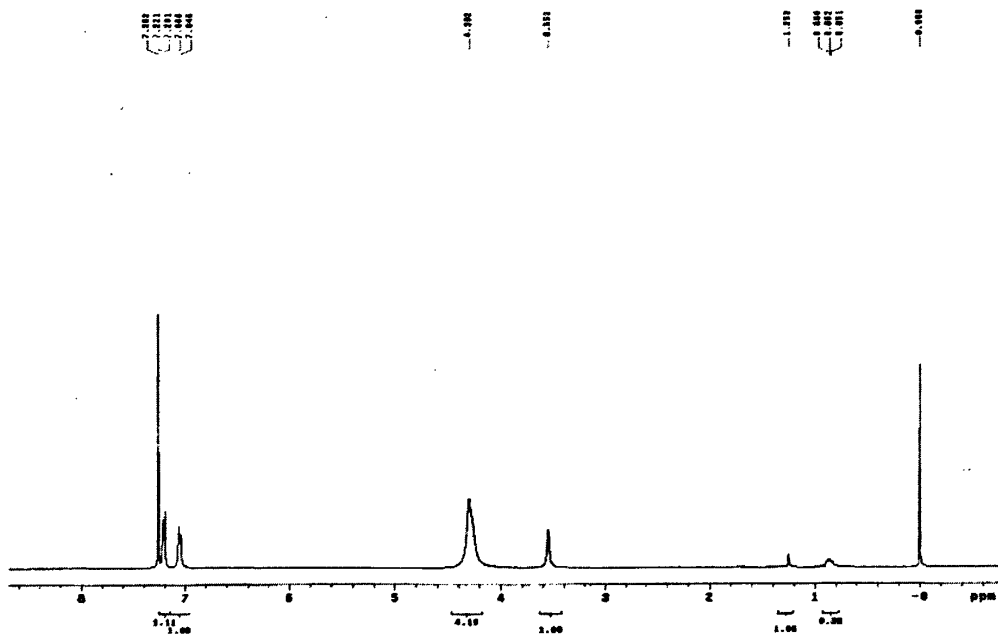
附图 18 苯甲基二茂铁的核磁共振氢谱

Fig.18 ^1H NMR of benzylferrocene

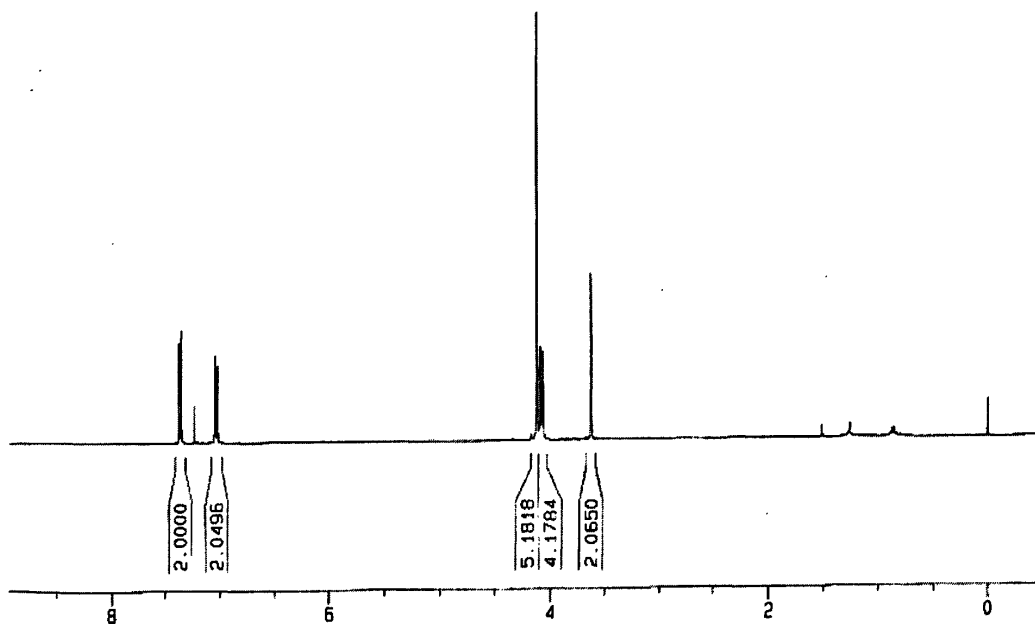


附图 19 间氯苯甲基二茂铁的核磁共振氢谱

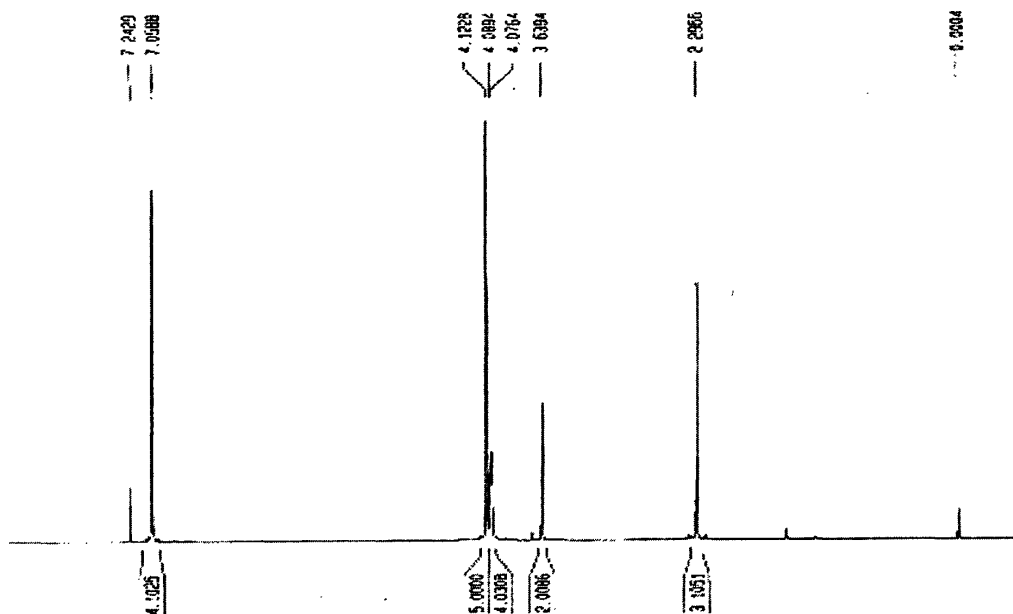
Fig.19 ^1H NMR of m-chlorobenzylferrocene



附图 20 对氯苯甲基二茂铁的核磁共振氢谱
Fig.20 ^1H NMR of p-chlorobenzylferrocene

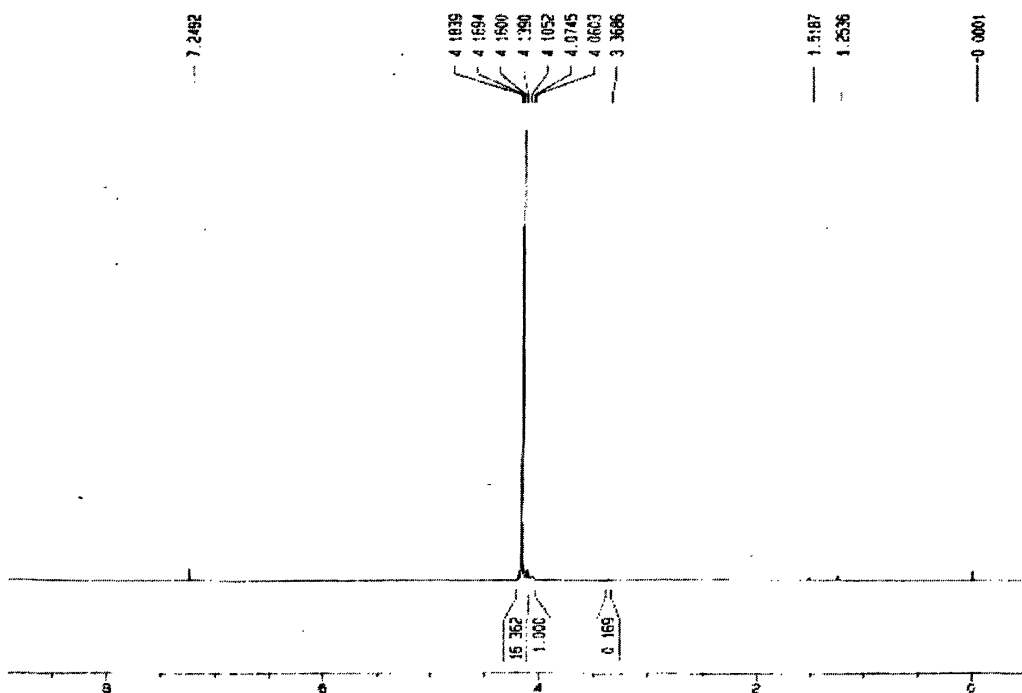


附图 21 对溴苯甲基二茂铁的核磁共振氢谱
Fig.21 ^1H NMR of p-bromobenzylferrocene



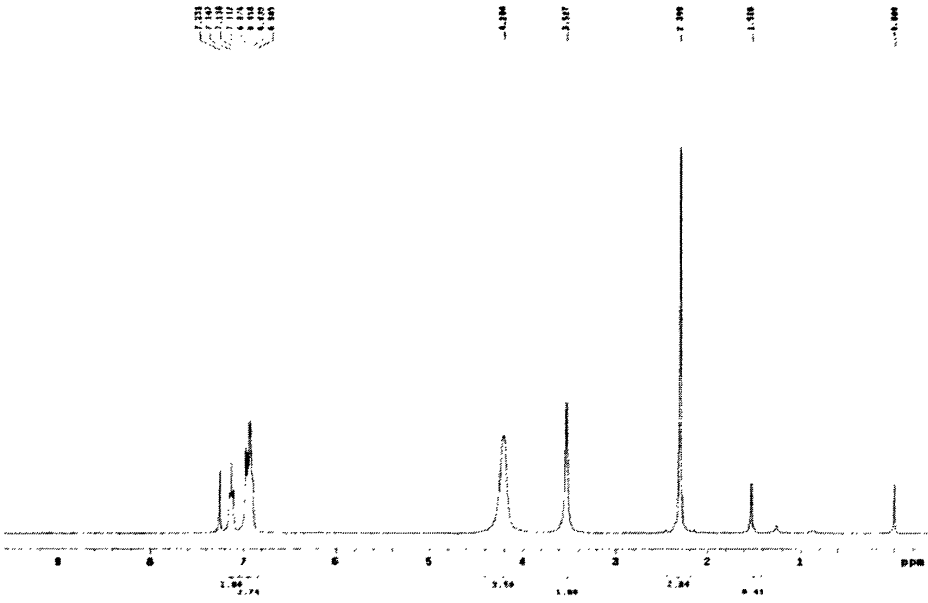
附图 22 对甲基苯甲基二茂铁的核磁共振氢谱

Fig.22 ^1H NMR of p-methylbenzylferrocene



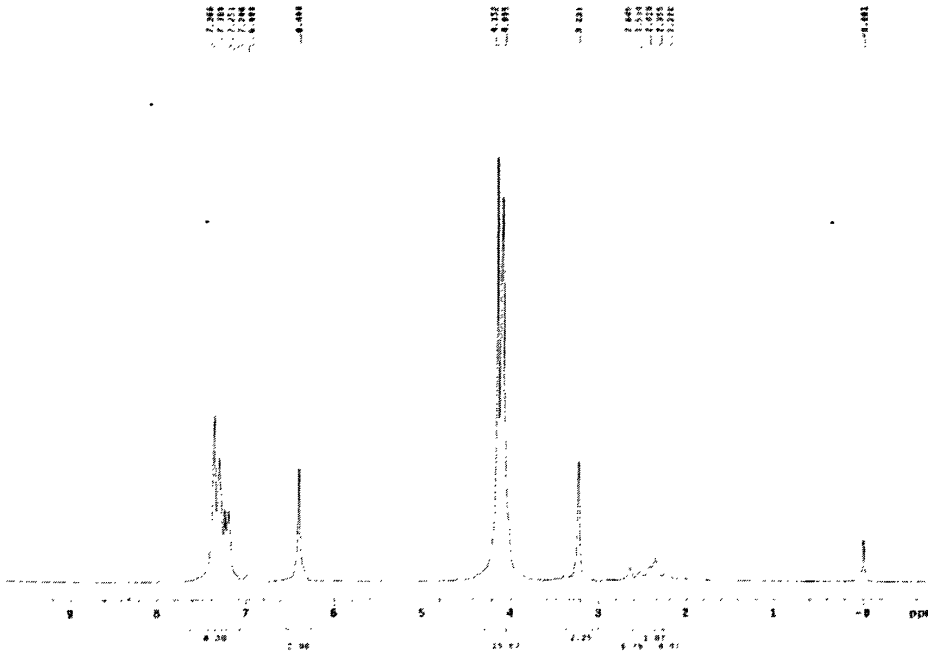
附图 23 双二茂铁甲烷的核磁共振氢谱

Fig.23 ^1H NMR of diferrocenylmethane



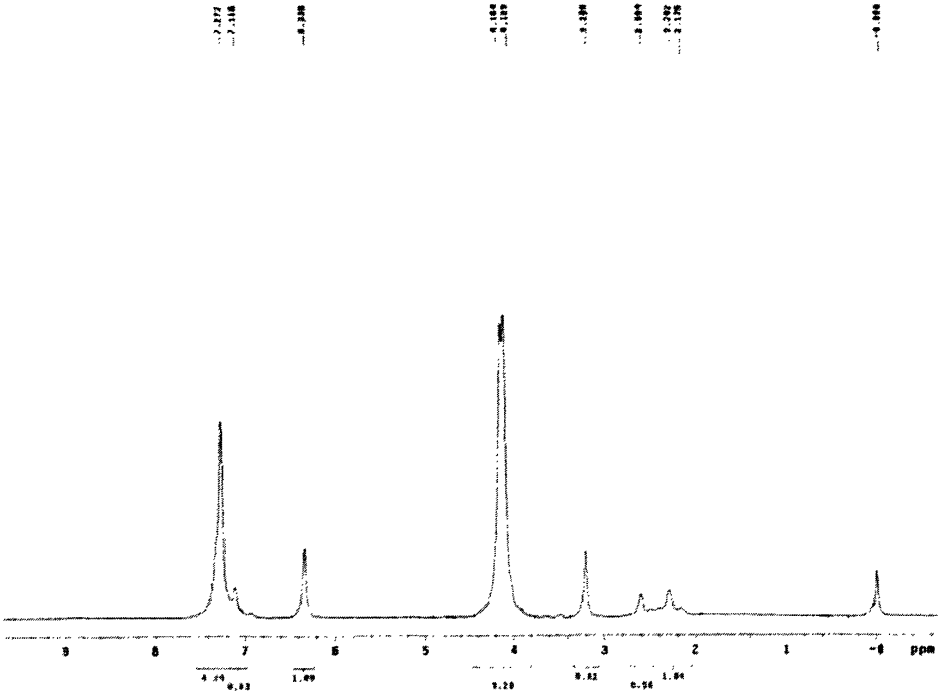
附图 24 双间甲基苯甲基二茂铁的核磁共振氢谱

Fig.24 ^1H NMR of 1,1'-di-*m*-methylferrocene

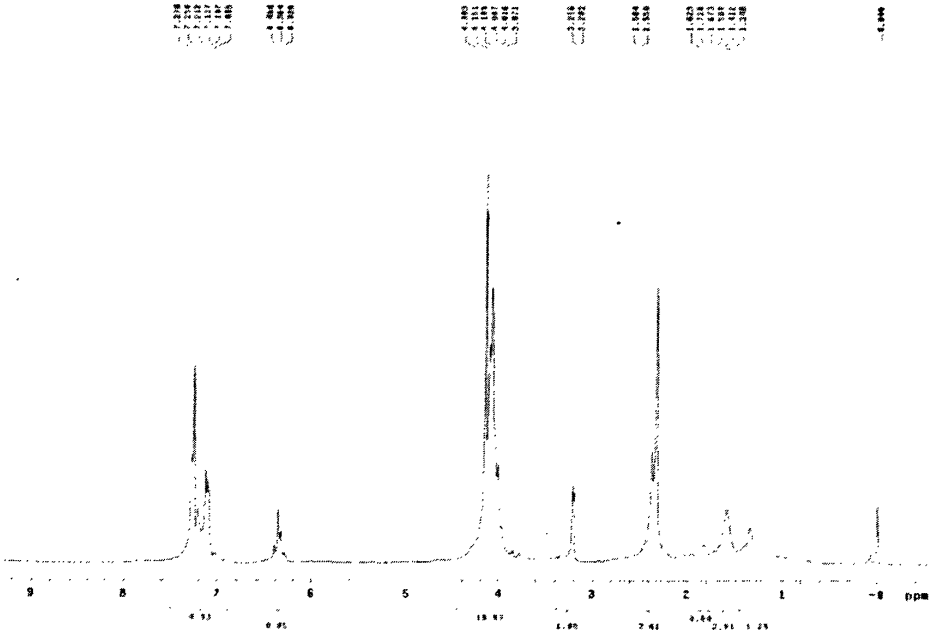


附图 25 3-苯丙烯基二茂铁的核磁共振氢谱

Fig.25 ^1H NMR of 3-phenylallylferrocene



附图 26 3-对氯苯丙烯基二茂铁二茂铁的核磁共振氢谱
Fig.26 ^1H NMR of 3- p-chlorophenylallylferrocene



附图 27 3-对甲基苯丙烯基二茂铁的核磁共振氢谱
Fig. 27 ^1H NMR of 3-p-methylphenylallylferrocene