

原位还原的 FeCl_2 催化合成 1,1,1,3-四氯丙烷

肖自胜, 刘思怡, 宋永祥, 兰支利*, 尹笃林

(湖南师范大学 化学化工学院 石化新材料与资源精细利用国家地方联合工程实验室, 湖南 长沙 410081)

摘要: 以还原铁粉对 FeCl_3 原位还原生成的 FeCl_2 为催化剂、磷酸三丁酯 (TBP) 为配位剂, 构建了 $\text{Fe}/\text{FeCl}_3/\text{TBP}$ 催化体系, 将其用于催化 CCl_4 与乙烯原子转移自由基加成反应, 合成了 1,1,1,3-四氯丙烷 (TCP)。考察了 $\text{Fe}/\text{FeCl}_3/\text{TBP}$ 催化体系组成、反应条件等工艺参数对 CCl_4 (0.4 kg) 转化率、TCP 选择性和收率的影响, 并在最优条件下进行了 20.0 kg 级放大实验。结合密度泛函理论 (DFT) 计算, 探究了 FeCl_2 催化反应过程中各物种结构、相互作用及能量变化, 采用 Hirshfeld 独立梯度模型 (IGMH) 法分析了配合物各片段之间的相互作用。结果表明, 在 $n(\text{CCl}_4) : n(\text{Fe}) : n(\text{FeCl}_3) : n(\text{TBP}) = 520 : 3 : 2 : 6$ 、乙烯压力 1.0 MPa、反应温度 110 $^{\circ}\text{C}$ 、反应时间 6 h 的最优条件下, TCP 收率为 96.4%。当 CCl_4 投料量为 20.0 kg、反应时间 10 h 时, TCP 选择性 99.7%, 收率为 92.4%。反应中间体 1,1,1-三氯丙烯自由基淬灭生成 TCP 的过程具有 +92.9 kJ/mol 的能垒, 成为反应的决速步骤; 乙烯的活化主要通过 $\text{C}=\text{C}$ 的 π 电子窜迁至 FeCl_2 中 Fe 原子反键轨道而实现有效配位。 FeCl_2 对 CCl_4 及乙烯的活化过程是协同进行的。 FeCl_2 活化 CCl_4 及乙烯前后的二阶微扰稳定能变化分别为 +41.71 和 +39.37 kJ/mol。 $\text{Fe}/\text{FeCl}_3/\text{TBP}$ 催化体系催化 CCl_4 与乙烯合成 TCP 为链式氧化-还原反应循环催化机制。

关键词: $\text{Fe}/\text{FeCl}_3/\text{TBP}$ 催化体系; FeCl_2 ; CCl_4 ; 乙烯; 原子转移自由基加成反应; 密度泛函理论

中图分类号: TQ222.24; O643.36 文献标识码: A 文章编号: 1003-5214 (2025) 11-2511-08

Synthesis of 1,1,1,3-tetrachloropropane catalyzed by *in-situ* reduced FeCl_2

XIAO Zisheng, LIU Siyi, SONG Yongxiang, LAN Zhili*, YIN Dulin

(National & Local Joint Engineering Laboratory for New Petro-Chemical Materials and Fine Utilization of Resources, College of Chemistry and Chemical Engineering, Hunan Normal University, Changsha 410081, Hunan, China)

Abstract: A catalytic system of Fe/FeCl_3 /tributylphosphate (TBP) was obtained using FeCl_2 , produced from *in-situ* reduction of FeCl_3 with reduced iron powder as catalyst and TBP as coordination agent, to catalyze the atom transfer radical addition reaction of CCl_4 with ethylene for the synthesis of 1,1,1,3-tetrachloropropane (TCP). The effects of $\text{Fe}/\text{FeCl}_3/\text{TBP}$ system composition and reaction conditions on the conversion of CCl_4 (0.4 kg), selectivity and yield of TCP were analyzed, and a 20.0 kg scale-up experiment was carried out under the optimal conditions. The structures, interactions, and energy changes of various species in the FeCl_2 catalytic reaction process were investigated by density functional theory (DFT) calculation, while the interaction between the complexes were analyzed by Hirshfeld independent gradient model (IGMH). The results showed that under the optimal conditions of $n(\text{CCl}_4) : n(\text{Fe}) : n(\text{FeCl}_3) : n(\text{TBP}) = 520 : 3 : 2 : 6$, ethylene pressure 1.0 MPa, reaction temperature 110 $^{\circ}\text{C}$, reaction time 6 h, the yield of TCP reached 96.4%. When the feeding amount of CCl_4 was 20.0 kg and reaction time was extended to 10 h, the selectivity of TCP was 99.7% while the yield was 92.4%. The quenching of the intermediate 1,1,1-trichloropropene radical to generate TCP was the reaction rate determining step due to its energy barrier (+92.9 kJ/mol). The activation of ethylene was mainly achieved through the migration of π electrons from $\text{C}=\text{C}$ to the anti bonding orbitals of Fe atoms in FeCl_2 , achieving effective coordination. The

收稿日期: 2024-10-22; 定用日期: 2024-11-27; DOI: 10.13550/j.jxhg.20240806

基金项目: 国家自然科学基金项目 (22278122)

作者简介: 肖自胜 (1974—), 男, 博士, 讲师, E-mail: zishengxiao@hunnu.edu.cn。联系人: 兰支利 (1969—), 男, 教授, E-mail: 2403309150@qq.com。

activation process of FeCl_2 to CCl_4 and ethylene was synergistic. The second-order perturbation stabilization energy changed before and after FeCl_2 activated CCl_4 and ethylene were +41.71 and +39.37 kJ/mol, respectively. The cyclic catalytic mechanism of FeCl_2 catalyzed atomic transfer radical addition chain oxidation-reduction reactions.

Key words: $\text{Fe}/\text{FeCl}_3/\text{TBP}$ catalytic system; FeCl_2 ; CCl_4 ; ethylene; atom transfer radical addition reaction; density functional theory

1,1,1,3-四氯丙烷 (TCP) 是合成新一代绿色环保制冷剂 2,3,3,3-四氟丙烯 (HFO-1234yf) 的基础原料^[1],也是制备氟弹性高分子材料中间体 3,3,3-三氟丙烯的关键原料^[2]。以 CCl_4 和乙烯为原料合成 TCP 是最符合“原子经济”行之有效的手段,不仅可以解决 CCl_4 产能过剩、应用受限于《关于消耗臭氧层物质的蒙特利尔议定书》的困局,又能加速绿色环保制冷剂的更新迭代^[3-5],实现经济与环保的“双赢”。

TCP 的合成方法主要有过氧化物引发法^[6]、电磁辐射法^[7]、活性金属催化法^[8-10]等,其中,以 Fe/FeCl_3 为主催化剂、有机磷化合物为助催化剂合成 TCP 是最适合工业生产的技术。一方面,该法所用催化剂经济易得、生产过程零排放;另一方面,具有操作步骤简单、后期处理容易、收率相对较高等优势^[11]。高品质 1,1,2,3-四氯丙烯是合成 HFO-1234yf 的关键原料^[12]。当前,1,1,2,3-四氯丙烯的工业生产主要以 1,2,3-三氯丙烷或 3-氯丙烯为原料,经多步反应合成^[13],这些方法普遍存在原料成本高、工业废水量多、反应釜底残留物(焦油状高聚物)多等问题。而以 CCl_4 与乙烯为原料制备 TCP,继而经消去、加成等反应合成 1,1,2,3-四氯丙烯的主要工艺路线虽然已被美国 OXYVINYLS 公司^[14]和 HONEYWELL 公司^[15]申请了系列专利保护,但专利期限将至,且到目前为止,国内外还未有将这一工艺路线应用于生产的报道。因此,研究以 CCl_4 与乙烯为原料,大规模生产 TCP 的方法具有重要的现实意义和实用价值^[16]。尽管早期相关工作者对以 CCl_4 与乙烯为原料,经原子转移自由基加成(ATRA)反应合成 TCP 的路线开展了一定的实验研究和反应动力学理论探索^[17],但其焦点主要集中在对传统催化工艺技术的改良方面,而对 Fe/FeCl_3 /磷酸三丁酯(TBP)的催化作用机理尚不明确^[18]。

本文拟以 CCl_4 、乙烯为原料,在无溶剂条件下合成 TCP,采用单因素实验,考察 $\text{Fe}/\text{FeCl}_3/\text{TBP}$ 催化体系组成、反应条件等工艺参数对反应的影响,并进行 20 kg 级规模工艺放大实验。采用密度泛函理论(DFT)计算,研究反应路径中各中间物种的结构特征及能量变化,分析可能的各物种结构中 Fe 及 C 原子的 Hirshfeld 电荷与 Mayer 键级变化情况,

采用基于 Hirshfeld 独立梯度模型(IGMH)的方法及自然键轨道,分析 FeCl_2 协同催化过程以及物种内部各分子片段之间的弱相互作用。以期通过实验与 DFT 理论计算揭示 FeCl_2 的催化反应机理,为 TCP 的工业化生产提供理论与技术指导。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

FeCl_3 、 FeCl_2 、还原铁粉(Fe)、TBP、氯苯、TCP, AR, 国药集团化学试剂有限公司; CCl_4 , 工业级, 江西天宇化工有限公司; 乙烯(体积分数 99.995%), 南京长元工业气体有限公司。

500 mL 自吸式高压反应釜, 山东威海自控反应釜有限公司; GC-2014C 型气相色谱仪(GC), 日本 Shimadzu 公司; 台秤(最高量程 10.0 kg), 江苏无锡英衡电子有限公司; JKDD-2L 实验室玻璃精馏塔, 上海京科世纪仪器设备有限公司, 精馏装置的填料为 3 mm×3 mm 瓷环, 精馏柱规格为 16 mm×1300 mm (内径×长度), 配摇摆磁铁漏斗精馏头。

1.2 方法

1.2.1 TCP 的合成

采用 CCl_4 与乙烯釜式高压反应合成 TCP^[11,14,19]。在室温下,向洁净干燥的 500 mL 自吸式高压反应釜中分别加入 400.0 g (2.6 mol) CCl_4 、8.01 g (0.03 mol) TBP、1.62 g (0.01 mol) FeCl_3 和 0.84 g (0.015 mol) Fe, 通入乙烯置换反应器内气体后,再通入乙烯,将反应温度升至 110 °C,并维持反应器压力在 1.0~1.1 MPa,在转速 800 r/min 下反应 6 h 后,关闭乙烯气体,停止反应,冷却、泄压、取样,加入内标物氯苯,气相色谱(GC)分析产品组分及质量分数。

GC 分析条件:毛细管柱(HP-5, 30 m×0.32 mm×0.25 μm),柱温 110 °C,汽化室温度 220 °C,检测器温度 220 °C,氢气压力 0.11 MPa,柱前压 0.11 MPa, CCl_4 保留时间 1.74 min, TCP 保留时间 3.09 min, 副产物 1# (1,3,3,5-四氯戊烷)和副产物 2# (未知结构)的保留时间分别为 8.99 和 9.98 min。

根据式(1)和(2)计算 CCl_4 的转化率(X , %)和 TCP 的收率(Y , %):

$$X/\%=(m_0-m_1)/m_0\times 100 \quad (1)$$

$$Y/\%=m_2\times M_1/(m_0\times X\times M_2)\times 100 \quad (2)$$

式中: m_0 为 CCl₄ 的初始质量, g; m_1 、 m_2 分别为 GC 测定的 CCl₄ 和 TCP 的质量, g; M_1 和 M_2 分别为 CCl₄ 和 TCP 的相对分子质量, 153.823 和 181.876。

将制备的反应液于 120 °C、15 kPa 下减压蒸馏, 可得产品 TCP。

1.2.2 放大实验

4.0 和 20.0 kg 级放大实验是在江西某化工有限公司完成, 对放大实验所得粗产品采用常压闪蒸, 蒸馏出 CCl₄ 后再减压精馏(控制精馏回流比 10 : 1, 塔顶温度 65 °C), 分离得到 TCP。

1.3 DFT 计算

采用 WB97XD 泛函^[20]和 DEF2SVP^[21]基组, 对 TCP 合成反应中的可能物种进行几何优化和振动频率的计算。该 DFT 计算方法可以为金属有机配合物和催化反应的计算提供良好的结果^[22-23]。振动频率的计算证实了各物种的稳态结构没有虚频率, 过渡态(TS)有且只有 1 个虚频率, 在相同的计算水平上进行本征反应坐标(IRC)计算, 定位过渡态, 确认反应路径的有效性^[24]。采用 Def2TZVP^[25-26]对催化反应过程中可能的各主要物种进行单点能量计算, 初始反应系统(催化剂加底物)的总能量设为零, 各物种的吉布斯自由能是吉布斯自由能修正和单点能的组合。基于计算结果, 采用 Multiwfn 软件包^[27]结合可视化分子动力学(VMD)程序^[28]对 Cu 活性中心的 Hirshfeld 电荷、Mayer 键级及电子密度的变化情况进行分析, 采用 IGMH 方法分析各物种的分子片段之间的弱相互作用。所有计算均在 Gaussian 09 程序中进行^[29]。

2 结果与讨论

2.1 催化剂成分组成的影响

表 1 为催化剂 Fe/FeCl₃/TBP 的成分组成对催化 CCl₄ 与乙烯的 ATRA 反应的影响结果。

从表 1 可以看出, 仅用 Fe 为催化剂、TBP 为配位剂时, 反应几乎无法进行(编号 1); 仅用 FeCl₂ (编号 2)为催化剂、TBP 为配位剂, 或仅用 FeCl₃ (编号 3)为催化剂、TBP 为配位剂时, CCl₄ 的转化率和 TCP 的选择性均较高, 副产物较少, 而后者效果更胜一筹。这可能因为, 一方面, FeCl₂ 在空气中易氧化, 导致活性催化剂总量降低; 另一方面, FeCl₃ 可能对实验所用不锈钢反应釜体有轻微的侵蚀, 原位生成了极少量的活性 FeCl₂, 从而加速了反应的进行。由此推测, 在 Fe/FeCl₃/TBP 催化 CCl₄ 与乙烯的 ATRA 反应体系中, 合适的 FeCl₂ 与 FeCl₃

比例有利于反应的顺利进行, 而原位生成的 FeCl₂ 可能具有最佳的催化活性。采用 FeCl₃ 为主催化剂、Fe 粉为助催化剂、TBP 为配位剂时^[22], 实验结果更理想(编号 4)。而采用 FeCl₃ 和 FeCl₂ 为主催化剂、Fe 粉为助催化剂、TBP 为配位剂时, 虽然也能获得较好的实验结果(编号 5), 但基于成本考虑, 采用该催化剂成分组成实际应用意义不大。所以, 以 FeCl₃ 为主催化剂、Fe 粉为助催化剂、TBP 为配位剂组成催化体系(Fe/FeCl₃/TBP)。

表 1 Fe/FeCl₃/TBP 成分组成对 ATRA 反应的影响
Table 1 Effect of Fe/FeCl₃/TBP composition on reaction

$\text{CCl}_4 + \text{H}_2\text{C}=\text{CH}_2 \xrightarrow{\text{Fe/FeCl}_3/\text{TBP}} \text{Cl}_3\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Cl}$				
编号	$n(\text{Fe}) : n(\text{FeCl}_2) : n(\text{FeCl}_3) : n(\text{TBP})$	CCl ₄ 转化率/%	TCP 选择性/%	TCP 收率/%
1	1.5 : 0 : 0 : 3.0	8.6	64.0	5.5
2	0 : 1.0 : 0 : 3.0	86.2	96.2	82.9
3	0 : 0 : 1.0 : 3.0	88.8	97.6	86.7
4	1.5 : 0 : 1.0 : 3.0	99.3	96.8	96.1
5	1.5 : 1.0 : 1.0 : 3.0	97.3	96.8	94.2
6	0 : 1.0 : 1.0 : 3.0	98.7	90.1	88.9
7	1.5 : 0 : 2.0 : 3.0	92.8	96.8	91.7
8	1.5 : 0 : 0.5 : 3.0	57.5	93.5	53.8
9	1.0 : 0 : 1.0 : 3.0	98.5	97.4	95.9
10	4.0 : 0 : 1.0 : 3.0	90.5	94.5	85.5
11	1.5 : 0 : 1.0 : 0	38.5	93.2	35.9
12	1.5 : 0 : 1.0 : 1.0	72.5	94.5	68.5
13	1.5 : 0 : 1.0 : 2.0	96.7	95.3	92.2
14	1.5 : 0 : 1.0 : 4.0	99.5	96.9	96.4

注: 反应条件为 CCl₄ 2.6 mol、TBP 0.03 mol、FeCl₃ 0.01 mol 乙烯压力 1.0 MPa、反应温度 110 °C、反应时间 6 h。

在 Fe/FeCl₃/TBP 催化 CCl₄ 与乙烯的 ATRA 反应体系中, FeCl₃ 与配体 TBP 作用可以生成中性加合物或者离子型化合物, TBP 通过 P=O 键中的 O 原子与 FeCl₃ 配位, 增加 FeCl₃ 的溶解性; Fe 将体系中的 FeCl₃ 部分还原, 生成的 FeCl₂ 是 ATRA 反应“真实的”催化剂^[30]。

从表 1 还可以看出, 在 Fe/FeCl₃/TBP 组成中, FeCl₃ 含量对反应存在显著影响(编号 4、7 和 8)。较少 FeCl₃ 含量的催化剂催化效果不佳(编号 8)。当 FeCl₃ 含量较多时, CCl₄ 转化率(99.3%)和 TCP 选择性(96.8%)均较高, 副产物(1#及 2#)质量分数较低(编号 4), 这可能是因为, FeCl₃ 含量较多, 催化反应的活性位点增加, 从而加快了反应速率^[24]。但 FeCl₃ 较难溶于 CCl₄ 及 TCP 组成的混合体

系中,过多的 FeCl_3 易导致反应釜体不必要的侵蚀性磨损(编号 7)。因此,确定 FeCl_3 的合适用量为 $n(\text{FeCl}_3) : n(\text{CCl}_4) = 1 : 260$ 。

在 $\text{Fe}/\text{FeCl}_3/\text{TBP}$ 催化 CCl_4 与乙烯的 ATRA 反应体系中,Fe 的主要作用是将 FeCl_3 部分还原成还原态的 FeCl_2 , FeCl_2 是 ATRA 反应温和的催化剂^[31]。从表 1 还可以看出,在 $\text{Fe}/\text{FeCl}_3/\text{TBP}$ 的催化剂组成中,Fe 含量也对反应存在影响(编号 4、9 和 10), $n(\text{FeCl}_3) : n(\text{Fe})$ 控制在 1.0 : 1.5 时比较合适(编号 4)。Fe 含量过多时, $n(\text{FeCl}_3) : n(\text{Fe}) = 1.0 : 4.0$ 会加速不锈钢反应釜体的机械磨损(编号 10);Fe 含量过少时 [$n(\text{FeCl}_3) : n(\text{Fe}) = 1.0 : 1.0$],则可能会加重反应釜体的侵蚀性损害(编号 9)。

在 $\text{Fe}/\text{FeCl}_3/\text{TBP}$ 催化 CCl_4 与乙烯的 ATRA 反应体系中,TBP 是一个高活性的配体,TBP 能与 FeCl_3 形成不同配位比的配合物^[32]。从表 1 还可以看出,TBP 用量对反应存在显著影响(编号 4、11~14)。未使用 TBP 时, CCl_4 的转化率仅为 38.5%(编号 11);当 $n(\text{TBP}) : n(\text{FeCl}_3) = 1.0 : 1.0$ 时, CCl_4 的转化率可达 72.5%,副产物(1#及 2#)的质量分数(约 4.0%)较大(编号 12);当 $n(\text{TBP}) : n(\text{FeCl}_3) = 4.0 : 1.0$ 时, CCl_4 的转化接近完全,TCP 的选择性可高达 96.9%(编号 14)。

综合表 1 的实验数据,在 $\text{Fe}/\text{FeCl}_3/\text{TBP}$ 催化 CCl_4 与乙烯的 ATRA 反应体系中,较优化的 $n(\text{FeCl}_3) : n(\text{Fe}) : n(\text{TBP}) = 1.0 : 1.5 : 3.0$, CCl_4 转化率达 99.3%,TCP 选择性为 96.8%,TCP 收率为 96.1%。

2.2 反应条件的影响

2.2.1 反应时间的影响

图 1a 为反应时间对 CCl_4 与乙烯的 ATRA 反应的影响。从图 1a 可以看出,随着反应时间的延长, CCl_4 的转化率升高,两者呈较好的线性关系,但 TCP 的选择性随着反应时间的延长呈略微下降趋势。考虑到工业生产过程中的经济效益等因素,选择反应时间为 6 h。

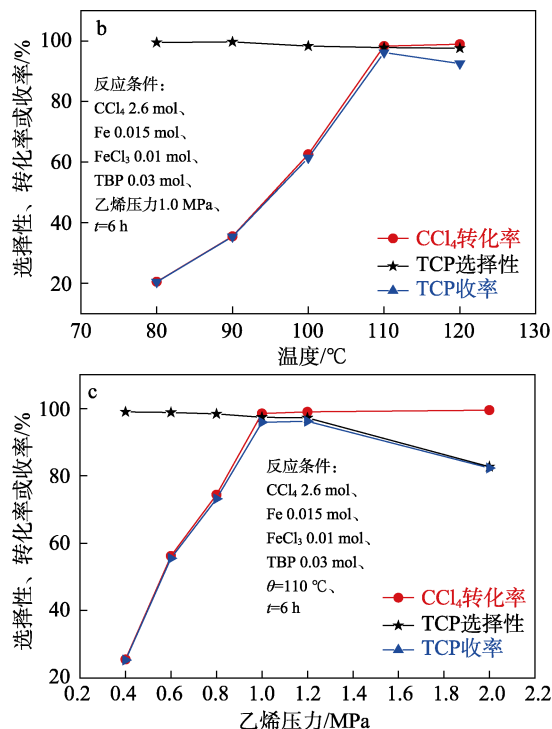
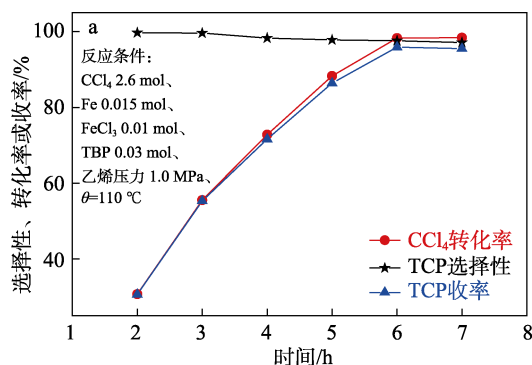


图 1 反应时间(a)、反应温度(b)和乙烯压力(c)对 CCl_4 与乙烯的 ATRA 反应的影响

Fig. 1 Effect of reaction time, temperature and pressure on synthesis of TCP

2.2.2 反应温度的影响

图 1b 为反应温度对 CCl_4 与乙烯的 ATRA 反应的影响。从图 1b 可以看出,随着反应温度的升高, CCl_4 的转化率显著上升,但 TCP 的选择性呈略微下降的趋势。当反应温度达到 110°C 时, CCl_4 已充分转化,TCP 的收率达到最佳;继续提升反应温度至 120°C ,反应液呈明显的深褐色,反应生成的副产物明显增多。定量分析中发现,产物中还有未知的高聚物在 GC 中没有响应。结合实际生产过程中的时间和经济效益等因素,选择反应温度为 110°C 。

2.2.3 乙烯压力的影响

图 1c 为乙烯压力对 CCl_4 与乙烯的 ATRA 反应的影响。从图 1c 可以看出,随着乙烯压力的升高, CCl_4 的转化率升高,同时,副产物的质量分数也随之上升,进一步加大乙烯压力时,反应液由深黄色变为深褐色,反应生成的副产物较多。压力的提高会带来生产设备成本的大幅增长,因此,选择乙烯的压力为 1.0 MPa。

综上,在 $n(\text{CCl}_4) : n(\text{Fe}) : n(\text{FeCl}_3) : n(\text{TBP}) = 520 : 3 : 2 : 6$ 、 CCl_4 的投料量 0.4 kg (2.6 mol)、乙烯压力 1.0 MPa、反应温度 110°C 、反应时间 6 h 的优化条件下,TCP 的收率可达 96.4%;

2.3 催化反应机理的推测

$\text{Fe}/\text{FeCl}_3/\text{TBP}$ 是典型的氧化-还原催化体系,一般认为,其催化 ATRA 反应可能遵循链式氧化-还原

循环反应机理^[33-34], 过程如图 2 所示。反应第 1 步, Fe 将部分 FeCl_3 还原成还原态的 FeCl_2 ; 第 2 步, FeCl_2 作用于 CCl_4 , 诱导其产生自由基 $\cdot\text{CCl}_3$, FeCl_2 则被氧化成 FeCl_3 , 且该基元反应是一个可逆过程; 第 3 步, $\cdot\text{CCl}_3$ 加成到乙烯的 $\text{C}=\text{C}$ 键产生新自由基 $\text{CCl}_3-\text{CH}_2-\text{CH}\cdot$; 第 4 步, $\text{CCl}_3-\text{CH}_2-\text{CH}\cdot$ 从 FeCl_3 上摄取氯原子生成 TCP, 同时 FeCl_3 被还原成 FeCl_2 , 从而进入下一个催化循环。

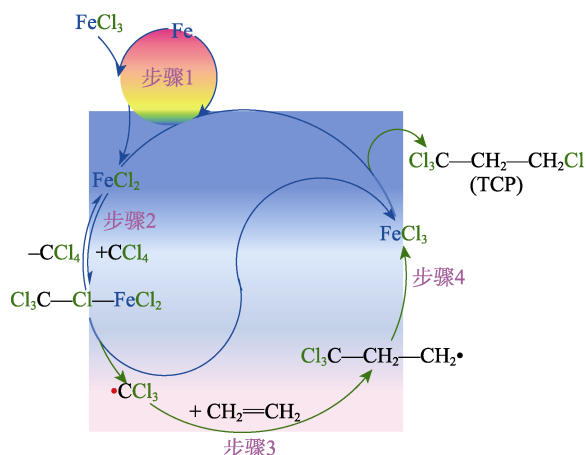


图 2 $\text{Fe}/\text{FeCl}_3/\text{TBP}$ 催化 ATRA 反应的可能机理

Fig. 2 Possible mechanism of ATRA reaction catalyzed by Fe/FeCl_3

2.4 DFT 的计算

2.4.1 催化循环路径分析

采用 DFT 量子计算对 FeCl_2 催化 CCl_4 与乙烯的 ATRA 反应过程进行模拟, 优化反应过程中可能的

各主要物种结构, 并对可能的过渡态进行搜索与确认, 获得了相应的 3 个过渡态结构, 反应过程中各物种结构与能量变化如图 3 所示。

从图 3 可以看出, 反应开始时, CCl_4 与乙烯分子逐渐接近 FeCl_2 中的 $\text{Fe}(\text{II})$ 中心, 通过弱相互作用形成配合物 Com1, 同时 $\text{Cl}-\text{CCl}_3$ 键被拉伸, 克服约 $+64.0 \text{ kJ/mol}$ 的能垒, 经过过渡态 TS1 而发生断裂, 形成 Com2 中间态, 最后转化为 FeCl_3 和 $\cdot\text{CCl}_3$ 。在向 TS1 转化过程中, $\text{Cl}-\text{CCl}_3$ 键长从 0.1761 nm (游离态的 CCl_4 分子中) 拉伸到 0.2209 nm , 意味着强的 $\text{C}-\text{Cl}$ 键 (键能为 $+290.4 \text{ kJ/mol}$)^[35] 容易被 FeCl_2 活化。

在随后的进程中, $\cdot\text{CCl}_3$ 可能与已活化的乙烯发生自由基加成反应, $\cdot\text{CCl}_3$ 自由基克服约 $+3.4 \text{ kJ/mol}$ 的能垒即可与乙烯结合形成过渡态 TS2, 同时 FeCl_3 发生偏移, 与乙烯的另一个 C 原子结合, 生成稳定的 1,1,1-三氯乙烯自由基 Com3, 这一基元反应过程放出约 -50.6 kJ/mol 的热量。在 TS2 中 $\text{C}5-\text{C}9$ 的键长同时也改变为 0.2436 nm 。

在最后的自由基淬灭阶段, 由于自由基 Com3 中 Fe 、 $\text{Cl}3$ 、 $\text{C}10$ 三者之间的相互作用, 形成一个三角形的共轭区域, $\text{Fe}(\text{III})$ 的电荷升高, 氧化性增强, Com3 淬灭生成 TCP 的过程具有 $+92.9 \text{ kJ/mol}$ 的能垒而成为反应的决速步骤, 抑或在 Fe 单质协同作用下, 其中 $\text{Cl}3$ 原子与 $\text{C}10$ 结合形成新的 $\text{C}-\text{Cl}$ 键, 从而生成 TCP 与 FeCl_2 的配合物 Com4, 最后, TCP 脱离并释放出 FeCl_2 , FeCl_2 继续与 CCl_4 及乙烯配位以重新开启下一个催化循环。

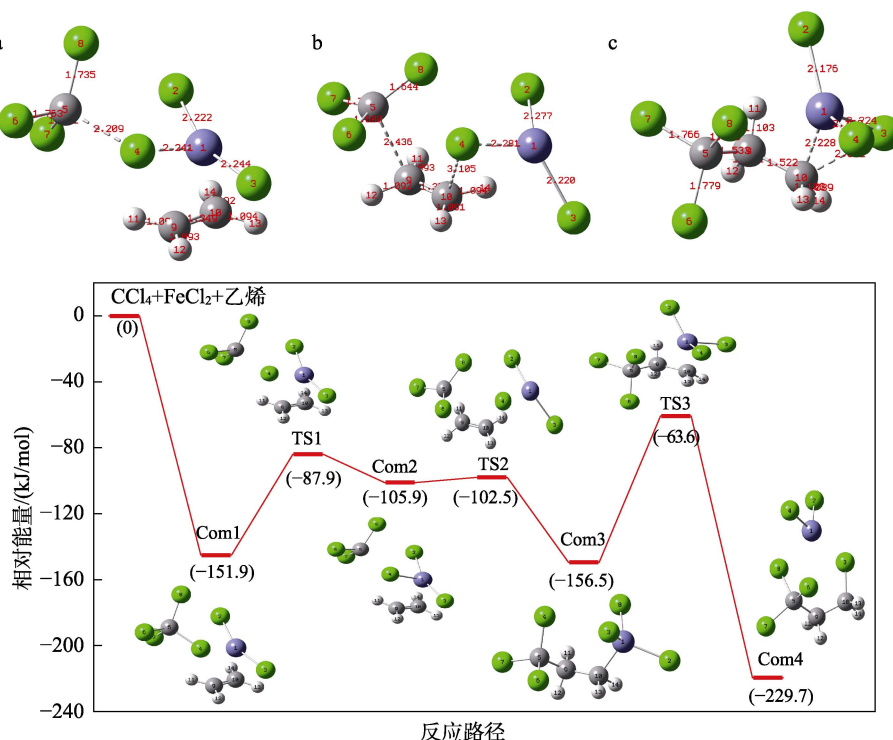


图 3a-c 中键长的单位为 $\text{\AA}$, $1 \text{ \AA}=0.1 \text{ nm}$

图 3 FeCl_2 催化 ATRA 反应的主要过渡态 TS1 (a)、TS2 (b) 和 TS3 (c) 的结构以及能量分布图

Fig. 3 Structure and energy of main transition states TS1 (a), TS2 (b) and TS3 (c) of ATRA reaction catalyzed by FeCl_2

在 Com3 失活过程中,伴随着约-73.2 kJ/mol 的放热值并生成稳定的产物 TCP。在该催化循环中,活性物种 FeCl_2 作为催化活性中心经历了 $\text{Fe}(\text{II})/\text{Fe}(\text{III})$ 的转换,从而使反应得以按照氧化-还原反应机制进行,这也进一步说明 FeCl_2 是 ATRA 催化循环过程的关键催化剂^[36]。

2.4.2 催化活性中心分析

对 FeCl_2 催化 CCl_4 与乙烯的 ATRA 反应过程中可能的各物种结构中的 Fe 及 C 原子的 Hirshfeld 电荷与 Mayer 键级变化情况进行分析,结果如表 2 所示。

从表 2 可以看出,在反应过程中,催化活性中心 Fe 的 Hirshfeld 电荷及 Mayer 键级发生了明显的

变化, Hirshfeld 电荷由 Com1 的 0.264 改变为 Com3 的 0.293, 相应的 Mayer 键级也由 2.81 变化至 4.51, 表明 $\text{Fe}(\text{II})$ 经历了明显的氧化过程, 呈现出 $\text{Fe}(\text{III})$ 特征。随后, Hirshfeld 电荷及 Mayer 键级分别回落至 0.192 和 2.60, 这是 $\text{Fe}(\text{III})$ 的还原过程, 因此, 从 Fe 原子电荷角度分析, 该 ATRA 反应经历了典型的氧化-还原过程, C5 的 Hirshfeld 电荷及 Mayer 键级变化规律则表明, CCl_4 中 $\text{C}-\text{Cl}$ 键断裂生成了 $\cdot\text{CCl}_3$ 。C9 电荷与键级的变化对应 $\cdot\text{CCl}_3$ 的加成过程, C10 前期的电荷与键级变化不显著, 说明 $\cdot\text{CCl}_3$ 与乙烯加成后新生成的自由基在 FeCl_3 的配位作用下具有一定的稳定性, 因此, 可以减少因自由基耦合而生成其他副产物^[20], 从而有利于 TCP 的生成。

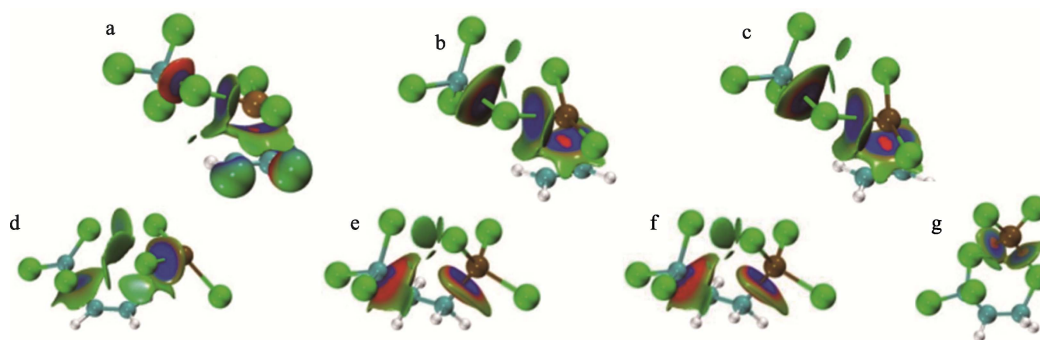
表 2 各物种中 Fe 及 C 原子的 Hirshfeld 电荷与 Mayer 键级
Table 2 Hirshfeld charges and Mayer bond order of Fe and C atoms in various species

物种	FeI		C5 (CCl_4)		C9 (乙烯)		C10 (乙烯)	
	Hirshfeld 电荷	Mayer 键级	Hirshfeld 电荷	Mayer 键级	Hirshfeld 电荷	Mayer 键级	Hirshfeld 电荷	Mayer 键级
Com1	0.264	2.81	0.142	4.61	-0.033	3.74	-0.026	3.70
TS1	0.245	2.88	0.163	4.47	-0.030	3.74	-0.032	3.71
Com2	0.253	2.85	0.161	4.51	-0.030	3.74	-0.031	3.71
TS2	0.267	2.36	0.174	4.47	-0.083	3.74	-0.023	3.72
Com3	0.293	4.51	0.118	4.42	-0.044	3.83	-0.067	3.71
TS3	0.162	3.45	0.124	4.49	-0.040	3.50	0.055	3.76
Com4	0.192	2.60	0.124	4.29	-0.051	3.80	0.009	3.88

2.4.3 相互作用的 IGMH 分析

IGMH^[24,37]是基于实际电子密度的化学体系内各部分相互作用的图形表示方法。IGMH 既能有效展示系统中分子片段之间的弱相互作用,也能展现出它们之间的强相互作用(化学键强度),其分析结果可以为进一步揭示催化剂与底物之间以多重

色散相互作用(MADI)构筑的协同催化效应提供证据^[38]。将催化体系中的 CCl_4 (Cl 与 $\cdot\text{CCl}_3$)、 FeCl_2 (或 FeCl_3) 及乙烯 (或 $\text{CCl}_3\text{CH}_2\text{CH}\cdot$) 定义为分子片段, 设定等值面为 0.01 a.u., 采用 IGMH 分析了催化体系中各分子片段间的相互作用, 分析结果如图 4 所示。



a—Com1; b—TS1; c—Com2; d—TS2; e—Com3; f—TS3; g—Com4

图 4 各物种中分子片段之间相互作用图

Fig. 4 Interaction diagram between molecular fragments in various species

从图 4 可以看出, Cl4 与 C5 之间、 Cl4 与 Fe 之间、Fe 与乙烯之间“肥厚”的等值面将 CCl_4 、乙烯及 FeCl_2 相互之间较强的配位作用很好地展现出来。在 CCl_4 的 $\text{Cl}-\text{CCl}_3$ 键拉伸过程中, C5 与 Cl4 之间等值面由“肥厚”变小变薄, 表明两者之间的

相互作用逐步变小; 与此同时, 裂解出的 Cl 原子 (Cl4) 向 Fe 中心靠拢, 两者之间的等值面变得更“肥厚”, 说明两者相互作用变强。

同理, $\cdot\text{CCl}_3$ 与乙烯之间 ($\text{C5}\sim\text{C9}$) 的相互作用也明显由弱变强, 这对应于两者之间新的 $\text{C}-\text{C}$ 键

的生成; Cl 原子 (C13) 与 Cl₃CCH₂CH•两者之间 (C10~C13) 的相互作用也明显由弱变强, 这对应于两者之间新的 C—Cl 键的生成 (原子编号参考图 3 中的 Com4 原子编号)。从 Fe 催化活性中心处等值面的变化可知, 在 ATRA 反应过程中, FeCl₂ 通过配位作用介导了 CCl₄ 中 Cl4 原子与乙烯 C=C 双键之间电荷的迁移, 协同活化了 CCl₄ 及乙烯的 C=C 键, 从而调控了•CCl₃ 的生成及 Cl₃CCH₂CH•的淬灭, 实现了对 ATRA 反应的协同催化。

2.4.4 自然键轨道分析

对催化体系的自然键轨道 (NBO) 进行了分析, 通过计算 FeCl₂ 对 CCl₄ 与乙烯的二阶微扰稳定能 [E(2)] 来评估 FeCl₂ 对 CCl₄ 及乙烯的活化情况^[33,39]。E(2) 的大小可以表示电子供体和电子受体轨道之间相互作用的相对强弱。NBO 计算结果如表 3 所示。

从表 3 可以看出, 在 FeCl₂ 与 CCl₄ 及乙烯的配位作用过程中, CCl₄ 主要是以其中的一个 Cl 原子 (Cl4) 上的孤对电子 (LP) 作为电子给体窜迁至 Fe 原子的反键轨道 (LP*) 而形成强的相互作用, CCl₄ 在活化前后的 E(2)变化值为+41.71 kJ/mol。受此电子窜迁的影响, Cl4 原子中的 LP 与 C5 原子的里德堡轨道 (RY*) 之间及与 C5~Cl6、C5~Cl7 和 C5~Cl8 的双中心反键轨道 (BD*) 之间的 E(2)减小了近 50%, 表明 CCl₄ 与 FeCl₂ 配位后, CCl₄ 中的其他 C—Cl 也相应地被活化, 为•CCl₃ 电子轨道的重新分布提供了条件。从表 3 还可以看出, FeCl₂ 对乙烯的活化主要是通过 C=C 的 π 电子窜迁至 Fe 原子 LP* 而实现配位, 乙烯活化前后的 E(2)变化值为 +39.37 kJ/mol。NBO 分析结果也表明, FeCl₂ 对 CCl₄ 及乙烯的活化过程可能是协同进行的。

表 3 FeCl₂ 对 CCl₄ 及乙烯活化作用的二阶微扰能分析
Table 3 Second-order perturbation energy of activation of CCl₄ and ethylene by FeCl₂

	CCl ₄				乙烯	
	Cl4(LP)→ Fe1(LP*)	Cl4(LP)→ C5(RY*)	Cl4(LP)→ C5~Cl6(BD*)	Cl4(LP)→ C5~Cl7(BD*)	Cl4(LP)→ C5~Cl8(BD*)	C9~C10(BD)→ Fe1(LP*)
活化前的 E(2)/(kJ/mol)	—	34.52	4.14	4.14	4.14	—
活化后的 E(2)/(kJ/mol)	41.71	17.57	19.79	21.09	23.64	39.37

注: “—”表示无数据。

2.5 放大实验

基于对原位还原的 FeCl₂ 催化 TCP 合成反应机制的深入理解, 对优化条件下 TCP 的合成反应进行了二级放大实验, 保持 n(CCl₄): n(Fe): n(FeCl₃): n(TBP)=520: 3: 2: 6, 将 CCl₄ 的投料量由 0.4 kg 先放大 10 倍至 4.0 kg, 再放大 50 倍至 20.0 kg, 选择对应容积从 0.5 L 依次放大至 5.0 和 25.0 L 的自吸式反应釜进行放大实验, 乙烯压力 1.0 MPa、反应温度 110 °C。为防范实验放大过程中的热效应等因素可能带来的爆聚等实验安全问题, 采用质量法预估了乙烯的使用量, 发现在放大实验中乙烯的消耗速率未按放大比例同等加快, 而是低于预期速率, 这可能是由于乙烯分散不均。因此, 对 CCl₄ 的投料量 4.0 和 20.0 kg 的放大实验反应时间分别增加 2 和 4 h。结果如表 4 所示。

从表 4 可以看出, 在优化条件下, CCl₄ 的转化率、TCP 的选择性和收率均能保持较高的水平。虽然 CCl₄ 投料量 20.0 kg 级放大实验中, TCP 收率为 92.4%, CCl₄ 的转化率为 92.7%, 但以高达 99.7% 的 TCP 选择性获得高质量的 TCP 粗品。CCl₄ 的转化率降低的原因可能是因为, 反应釜设计中用于分散乙烯气体的进气管气体扩散截面积偏小, 导致单位时间内乙烯的分散速率降低。因此, 从实验安全和时空效益角度出发, 应在反应工艺设备设计中提高气体的分散率, 从而提高 TCP 生产效率; 另一方面, 从减少副产物生成及减轻后续精馏工艺负担角度出发, 则实际生产中应依据乙烯分散情况选择合适的反应时间。此外, 如何将 TCP 的合成设计为连续或半连续式生产工艺, 这也是值得深入研究的课题。

3 结论

以 CCl₄ 和乙烯为原料, 在 Fe/FeCl₃/TBP 催化体系中, 经 ATRA 反应合成 TCP, 考察了催化剂组成和反应条件等工艺参数对反应的影响; 采用 DFT 理论计算, 研究了反应过程中催化剂的作用机制及各物种结构特征、相互作用及能量变化; 采用 IGMH 法分析了配合物各片段之间的相互作用。

表 4 TCP 合成过程的放大实验结果

Table 4 Experimental results of amplified TCP synthesis process

反应釜规格/L	CCl ₄ 投料量/kg	CCl ₄ 转化率/%	TCP选择性/%	TCP收率/%
0.5	0.4	99.3	96.8	96.1
5.0	4.0	96.5	98.5	95.1
25.0	20.0	92.7	99.7	92.4

(1) 在 $n(\text{CCl}_4) : n(\text{Fe}) : n(\text{FeCl}_3) : n(\text{TBP}) = 520 : 3 : 2 : 6$ 、 CCl_4 的投料量 0.4 kg (2.6 mol)、乙烯压力 1.0 MPa、反应温度 110 °C、反应时间 6 h 的优化条件下, TCP 的收率可达 96.4%; 当 CCl_4 投料量 20.0 kg、反应时间 10 h 时, TCP 选择性为 99.7%, 收率为 92.4%。

(2) DFT 理论计算表明, 1,1,1-三氯乙烯自由基淬灭生成 TCP 的过程具有 +92.9 kJ/mol 的能垒而成为反应的决速步骤; 乙烯的活化主要是通过 $\text{C}=\text{C}$ 的 π 电子窜迁至 FeCl_2 中 Fe 原子反键轨道而实现有效配位; NBO 分析进一步证实了 FeCl_2 对 CCl_4 及乙烯的活化过程是协同进行的。经计算, FeCl_2 活化 CCl_4 及乙烯前后的 $E(2)$ 变化分别为 +41.71 和 +39.37 kJ/mol。

通过实验与 DFT 计算共同揭示了 FeCl_2 的催化反应机理, 加深了对 ATRA 的链式氧化-还原反应循环机制的理解, 可以为 CCl_4 深加工及 TCP 的工业化生产提供理论指导与技术支持。

参考文献:

- [1] XIN L Y, LIU C, TAN L X, *et al.* Thermal stability and pyrolysis products of HFO-1234yf as an environment-friendly working fluid for organic rankine cycle[J]. *Energy*, 2021, 228: 120564.
- [2] QUAN H D (权恒道), FENG S W (冯仕为), JIA X Q (贾晓卿), *et al.* Environmentally friendly alternative: Synthesis and application of 1-chloro-3,3,3-trifluoropropene[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2022, 39(4): 677-688.
- [3] CHEN A, CHEN D, HU X Y, *et al.* Historical trend of ozone-depleting substances and hydrofluorocarbon concentrations during 2004–2020 derived from satellite observations and estimates for global emissions[J]. *Environmental Pollution*, 2023, 316(Part 1): 120570.
- [4] LICKLEY M, SOLOMON S, FLETCHER S, *et al.* Quantifying contributions of chlorofluorocarbon banks to emissions and impacts on the ozone layer and climate[J]. *Nature Communication*, 2020, 11: 1380.
- [5] ZHANG W Y, JIAO Y, ZHU R B, *et al.* Atmospheric CCl_4 degradation in antarctic tundra soils and the evaluation on its partial atmospheric lifetime with respect to soil[J]. *Science of the Total Environment*, 2022, 835: 155449.
- [6] LI J C (李家才), WANG L (王亮), HE B Y (何邦友). A device and process for preparing 1,1,1,3-tetrachloropropane: CN201910168007 [P]. 2020-09-15.
- [7] WHALEY A M, DAVIS H W. Preparation of 1,1,3,3-tetrachloropropane[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1951, 73(3): 1382-1383.
- [8] ZDENEK O, PAVEL K, KAREL F, *et al.* Processes for producing very high purity 1,1,1,2,3-pentachloropropane: US2016107956-A1 [P]. 2016-04-21.
- [9] MAO W, KOU L G, WANG B, *et al.* Catalytic gas-phase fluorination of 1,1,2,3-tetrachloropropene to 2-chloro-3,3,3-trifluoropropene over the fluorinated Cr_2O_3 -based catalysts[J]. *Applied Catalysis A: General*, 2015, 491: 37-44.
- [10] TIAN S, MAO W, SUN P F, *et al.* Breakthrough synthesis of 2,3,3,3-tetrafluoropropene via hydrogen-assisted selective dehydrochlorination of 1,1,1,2-tetrafluoro-2-chloropropane over nickel phosphides[J]. *Journal of Catalysis*, 2020, 391: 366-377.
- [11] CHAI H (柴华), YANG H E (杨会娥), LI H L (李惠黎), *et al.* Study of preparation 1,1,1,3-tetrachloropropane[J]. *Zhejiang Chemical Industry (浙江化工)*, 2010, 41(5): 1-3.
- [12] ZHANG C P (张呈平), GUO Q (郭勤), QUAN H D (权恒道). Past, present and future of chlorofluorocarbons substitutes[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2023, 40(5): 941-952.
- [13] ZHANG C P (张呈平), QUAN H D (权恒道). Research progress on synthesis of chlorofluorocarbon substitutes or intermediates by gas-phase fluorine-chlorine exchange[J]. *Fine Chemicals (精细化工)*, 2024, 41(10): 2089-2102.
- [14] KLAUSMEYER R, HOLLIS D, KRAMER G, *et al.* Method for making 1,1,3,3-tetrachloropropene: WO2015175791[P]. 2015-11-19.
- [15] YANG T, TUNG H. A method to produce 1,1,2,3-tetrachloropropene with high yield: WO2015153132[P]. 2015-10-08.
- [16] DAVID S, ARCHIE M, QING L, *et al.* Current sources of carbon tetrachloride (CCl_4) in our atmosphere[J]. *Environmental Research Letters*, 2018, 13(2): 024004.
- [17] DING Y S (丁元胜), ZHANG J J (张建君), WU J P (吴江平), *et al.* Kinetics of synthesis of 1,1,1,3-tetrachloropropane[J]. *Chemical Industry and Engineering Progress (化工进展)*, 2008, 27(4): 550-552.
- [18] ALEXANDRE J S, BAKER R T. Fluorocarbon refrigerants and their syntheses: Past to present[J]. *Chemical Reviews*, 2020, 120(17): 9164-9303.
- [19] BELLESIA F, FORTIL, GHELFI F, *et al.* The Fe^0 promoted addition of CCl_4 and CCl_3Br to olefins[J]. *Synthetic Communications*, 1997, 27(6): 961-971.
- [20] SHARMA A, NAKAMURA M. A DFT study on Fe I /Fe II /Fe III mechanism of the cross-coupling between haloalkane and aryl grignard reagent catalyzed by iron-SciOPP complexes[J]. *Molecules*, 2020, 25: 3612.
- [21] SABOLOVIĆ J, GOMZI V. Structure prediction of bis(amino acidato)copper(II) complexes with a new force field for molecular modeling[J]. *Journal of Chemical Theory and Computation*, 2009, 5(7): 1940-1954.
- [22] BAHOTA A, SINGH K, YADAV A, *et al.* Density functional theory study of Cu_6 nanoclusters as a phenylalanine detector[J]. *ACS Omega*, 2024, 9(1): 276-282.
- [23] COLANERI M, VITALI J, PEISACH J. Aspects of structure and bonding in copper-amino acid complexes revealed by single-crystal EPR/ENDOR spectroscopy and density functional calculations[J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2009, 113(19): 5700-5709.
- [24] SHIN H, LIU X, LACELLE T, *et al.* Mechanistic insight into bis(amino) copper formate thermochemistry for conductive molecular ink design[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12(29): 33039-33049.
- [25] MORPURGO S. A DFT study on Cu(I) coordination in Cu-ZSM-5: Effects of the functional choice and tuning of the ONIOM approach[J]. *Journal of Computational Chemistry*, 2015, 36(9): 660-669.
- [26] ZHANG H Y, HU J, ZHAO J Y, *et al.* Spectrometric measurements and DFT studies on new complex of copper(II) with 2-(E)-9-ethyl-3-{2-[6-(4-methylpyridin-2-yl)-pyridin-3-yl]vinyl}-9H-carbazole [J]. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2016, 168(11): 78-85.
- [27] LU T, CHEN F W. Multiwfn: A multifunctional wavefunction analyzer[J]. *Journal of Computational Chemistry*, 2012, 33(5): 580-592.
- [28] HUMPHREY W, DALKE A, SCHULTEN K. VMD: Visual molecular dynamics[J]. *Journal of Molecular Graphics*, 1996, 14(1): 33-38.
- [29] FRISCH M J, TRUCKS G, SCHLEGEL H B, *et al.* Gaussian 09. Revision A.02[Z]. Wallingford: Gaussian Inc., 2009.
- [30] YANG X C, YU G C, XU L J, *et al.* Degradation of the mixed organic solvents of tributyl phosphate and *n*-dodecane by heterogeneous Fenton-like oxidation using nanoscale zero-valent iron as the catalyst[J]. *Chemosphere*, 2022, 292: 133449.
- [31] MONDAL P, ANWESHAN A, PURKAIT M K. Green synthesis and environmental application of iron-based nanomaterials and nanocomposite: A review[J]. *Chemosphere*, 2020, 259: 127509.