

双核二茂铁衍生物合成及燃速催化研究进展

唐孝明

(三明职业技术学院轻纺工业系, 福建 三明 365000)

摘要:综述了近几十年来国内外对双核二茂铁及其衍生物的研究进展. 按照化学结构将这些衍生物进行分类, 系统介绍了烷基化双核二茂铁、酰基化双核二茂铁、含活性基团双核二茂铁、双金属双核二茂铁和其它类型双核二茂铁等衍生物的合成及其燃速催化应用, 并指出了今后的研究方向.

关键词:合成; 双核二茂铁; 燃速催化; 研究进展; 衍生物

中图分类号: TQ231

文献标识码: A

doi: 10.3969/j.issn.1674-2869.2012.1.005

0 引言

自20世纪50年代初, 美国两位科学首次成功合成二茂铁以来, 二茂铁及其衍生物成为化学界的一个研究热点, 表现为新型的二茂铁及其衍生物的合成及合成方法的研究以及新型二茂铁及其衍生物的应用研究^[1], 如二茂铁及其衍生物已广泛作为光敏剂、稳定剂、调节剂、固体推进剂、静电成像剂、抗氧化剂、增塑剂、燃烧剂、键合剂和工艺助剂在各行各业中应用. 由于二茂铁及其衍生物沸点高, 热稳定性好, 不易挥发, 不发生低温结晶, 不易迁移等优点, 具有良好的燃速催化效果, 近几十年来在军事领域方面得到了广泛应用, 二茂铁衍生物在端羟基聚丁二烯和端羧基聚丁二烯复合固体燃速催化剂使用, 已被美国等国家科学家证实能达到军用标准的要求而广泛应用于火箭导弹推进剂^[2-3]. 单核二茂铁燃速催化剂由于铁含量和燃速催化效率比双核二茂铁低而逐渐被双核二茂铁燃速催化剂所取代, 其已成为全世界应用最广泛的一类燃速催化剂. 双核二茂铁及其衍生物还在催化化学、光电化学、染料化学、药物化学、分析化学、电化学等方面具有广泛的应用前景^[4].

为了适应军事和化工领域发展的需要, 世界各国纷纷投入大量的人力、物力和财力对双核二茂铁衍生物进行研制及应用探索, 科学家们将羰基、酯基、乙基、醛基、羧酸基、羟基、氨基等取代基引入双核二茂铁分子中, 使其具有优良的综合性能^[5], 从而拓展了双核二茂铁衍生物的应用范围.

1 烷基化双核二茂铁衍生物的合成及燃速催化

上世纪80年代末, 中国科学院上海有机化学研究所的唐大森等人^[6]对偕-双-(二茂铁基)-烷烃进行了一系列研究, 其中包括了烷基取代双核二茂铁衍生物, 2,2-双(乙基二茂铁基)-丙烷(代号GFP)是日常生活中应用最广泛、也是人们最熟悉的一类烷基取代双核二茂铁衍生物.

烷基取代双核二茂铁衍生物从结构上分析是一偶联桥剂分子与同种或异种二茂铁衍生物缩合而成的一类化合物, 醛或酮与二茂铁或它的衍生物在强酸催化下的反应是合成本类化合物的常用方法, 如图1.

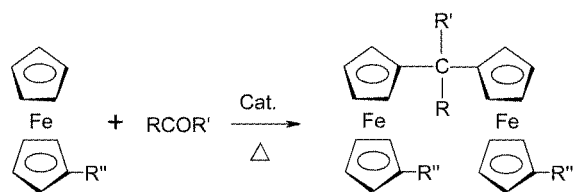


图1 烷基取代双核二茂铁衍生物的合成方法一

Fig. 1 The method one synthesis of alkylbisferrocene

注: 其中R, R', R''均为烷基.

当然, 下图2也不失为一种先进的合成烷基取代双核二茂铁衍生物的方法, 这种方法最先在日本得到应用, 这种合成方法比较方便, 并且简单, 唯独是对产物的分离纯化较困难, 也较复杂, 主要是因为存在着两种氯代烷的傅-克反应.

研究表明, 当二茂铁基的茂环上一旦引入6个碳以下烷基取代基时, 物理状态发生了突变, 在常温下由固体都变成液体, 因此, 要制备这类化合

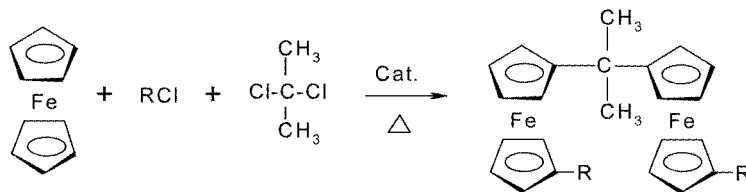


图 2 烷基取代双核二茂铁衍生物的合成方法二

Fig. 2 The method two synthesis of alkylbisferrocene

注:其中 R 为烷基。

物的液态衍生物,可以应用以下两种方法:方法一:在二茂铁的茂环上引入 6 个碳以下的烷基取代基(烷基取代基可为一元取代基或二元取代,亦可是同环取代也可是异环取)即可达到制备液态二茂铁衍生物目的;方法二:液态双核二茂铁衍生物亦可以调节偶联桥结基和茂环上取代基的碳原子数目或改变取代碳链的结构进行制取。

除上述合成烷基取代双核二茂铁衍生物外,也有以酰氯和单体二茂铁在一定的条件下,通过酰化反应制备酰基二茂铁,将得到的酰基二茂铁经克莱门森还原反应还原制得烷基二茂铁;最后由烷基二茂铁与酮或醛利用缩合反应缩合得到相应的双(烷基二茂铁基)烷烃。虽然这种合成方法工序多,工艺流程长,反应时间长,产率低,副产物较多,经过了酰化反应、还原反应和缩合反应,但是此种方法仍然是合成烷基取代双核二茂铁可取方法之一。

继中国科学院上海有机化学研究所进行的相关研究后,吴艳中和杨玉^[7]、张晓涛和边占喜^[8-9]、王晓莉等人^[10]合成了一系列的近二十种新型烷基二茂铁衍生物。通过对这一系列新型烷基取代双核二茂铁衍生物在燃速催化应用方面研究发现:2,2-双(乙基二茂铁)丙烷应用于固体推进剂燃速催化,发现它挥发度小,热稳定性好,不存在低温结晶的问题,是一种综合性能理想的液体燃速催化剂;双-(甲基二茂铁基)甲烷,2,2-双-(甲基二茂铁基)丙烷和 2,2-双(甲基二茂

铁基)丁烷三种烷基取代的双核二茂铁化合物与叔丁基二茂铁进行对比,发现叔丁基二茂铁催化活性低、挥发性较大以及抗迁移性差;在铁含量相同的情况下,单烷基二茂铁基丙烷还原能力和燃速催化性能明显低于双烷基二茂铁基丙烷,单烷基二茂铁基丙烷和双烷基二茂铁基丙烷的燃速催化效率均随着烷基碳链增长表现出缓慢下降的趋势,这主要是随着烷基碳链增长其铁含量降低的原因,影响了其燃速催化性能提高。

2 酰基化双核二茂铁衍生物的合成及燃速催化

在以路易斯酸为催化剂,酰氯(酸酐)为酰化剂,二氯甲烷或二氯乙烷为溶剂,由单体二茂铁同酰氯(酸酐)在一定的温度和催化剂条件下进行酰化反应,可制得一系列酰基化取代双核二茂铁,在酰化反应后,可再次进行酰化反应,此时,可以在酰基化双核二茂铁中引入芳香基团或高聚物等,从而可以得到分子量较大的酰基取代的双核二茂铁衍生物。

例如,在 1960 年,Rausch M D,Fischer E O^[11]等人在特定的条件通过下列反应制得双二茂铁甲酮,反应式如图 3 所示;Martin C Grossel 等人^[12]和李保国等人^[13]也通过上述反应原理成功制取了一系列酰基化双核二茂铁衍生物。

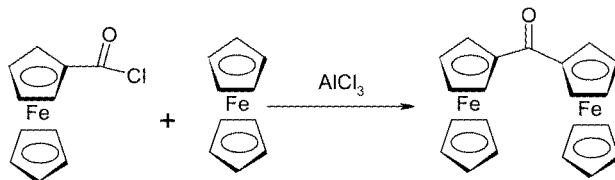


图 3 双二茂铁甲酮的反应式

Fig. 3 The reaction of bisferrocene ketone

众多专家和科研工作者对酰基化双核二茂铁的衍生物的燃速催化研究成果表明:酰基化取代双核二茂铁燃速催化效率高,抗氧化性好,催化活性高,能适当改善推进剂的力学性能和工艺性能,能取得较低

压力指数。Stenhens 曾将一种酰基化取代双核二茂铁用作端羟基聚丁二烯推进剂的燃速催化剂,在做质量损失试验结果表明,添加 1,1-双(二茂铁基)酮无质量损失,也不存在低温结晶问题^[14]。

由于酰基取代双核二茂铁衍生物是一种晶体物质,当分子量低,铁含量高时,其燃速催化效率高,反之,燃速催化效率低.将酰基取代的双核二茂铁衍生物和单核二茂铁衍生物进行比较,可以发现酰基取代的双核二茂铁衍生物燃速催化性能优于单核二茂铁类燃速催化剂.

3 含活性基团双核二茂铁衍生物的合成及燃速催化

3.1 含羟基双核二茂铁衍生物的合成及燃速催化

含羟基双核二茂铁衍生物一般是分两步反应制得,第一步是由单体二茂铁或烷基二茂铁与乙酰丙酸甲酯在一定的条件下进行缩合反应后制得双核二茂铁衍生物,第二步是将缩合后的双核二茂铁衍生物经还原反应即可得到含有羟基的双核二茂铁衍生物.当然,也可以通过控制还原条件制备含羟基双核二茂铁衍生物,比如可以选择合适的催化剂,将含羰基的双核二茂铁衍生物中的羰基经过还原可得到亚甲基,从而可制备所设计的含羟基双核二茂铁衍生物.

式4为含羟基的双核二茂铁衍生物的结构式,美国科学家们^[15]也合成了具有类似结构羟基二茂铁衍生物.

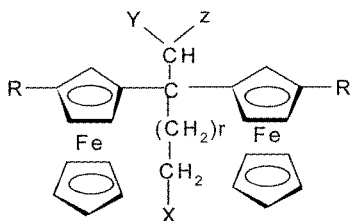


图4 羟基双二茂铁衍生物结构式

Fig. 4 The structure formula of hydroxylbisferrocene derivatives

注:其中 $X = H$ or OH , $Y = H$ or CH_2OH ; $Z = (CH_2)_sCH_2OH$;

R 为 2~6 个碳原子的直链或支链烷烃; $r = 0-8$, $s = 0-8$.

Norris 和 Nielsen^[16-17]、袁耀锋^[18]、李保国^[19]以及段新娥等^[20]通过选用不同的溶剂,更换各种催化剂,改变反应温度和时间,控制反应进程等措施,合成了多种含羟基双二茂铁烷烃衍生物.

关于这类二茂铁衍生物在燃速催化方面的应用研究,国内外众多科研工作者都参加了相关的研究工作,其中西北工业大学^[21]就对添加有 2% 的一元羟甲基-双(二茂铁)丙烷的端羟基聚丁二烯/硼砂/过氯酸铵富燃料推进剂的燃速及燃速催化剂在推进剂中的迁移性进行了探讨,结果表明,

含有羟基的二茂铁衍生物作为燃速催化剂应用时可完全克服 GFP 等的迁移性问题.同时,其它研究结果表明,含羟基双核二茂铁衍生物分子中含有羟基这个活性基团,在作为固体推进剂时,当进入粘合剂基体网络中,能参与推进剂催化固化系统反应,加速其催化效率,并且具有迁移性小、铁含量高、粘度低等优点而被公认为是火箭或气体发生器最佳的燃速催化剂.

3.2 含胺基双核二茂铁衍生物的合成及燃速催化

含胺基双核二茂铁衍生物的合成主要是通过含羟基双核二茂铁衍生物脱羟基得到的碳正离子,再经过胺基化可制备含胺基的双核二茂铁衍生物.根据合成工艺条件和工艺流程,王晓丽^[22]、李保国^[23-24]和 Michael E. Wright 等人^[25]从含羟基的双核二茂铁衍生物出发,在经过反复的试验和探索,最终都成功制备了所需的产物.

含胺基的双核二茂铁衍生物由于含有活性基团氨基,在用作高燃速战术火箭发动机或导弹固体推进剂的燃速催化剂,能够增强与固体推进剂中某些组分的键合作用,使其获得高燃速和高能量;同时又可以作为配体或络合物,与稀土金属、过渡金属等形成配合物或络合物.

3.3 含不饱和官能团双核二茂铁衍生物的合成及燃速催化

含不饱和官能团的双核二茂铁衍生物主要是双核二茂铁衍生物中含有碳碳双键、碳碳叁键、碳氧双键(酯基、羰基和醛基),氮磷双键等一系列不饱和官能团.

这类双核二茂铁衍生物的合成方法:双核二茂铁衍生物在亲核试剂的进攻下,发生了电子的迁移及氢正离子的离去和获得,就可获得一系列不饱和双核二茂铁衍生物.

四十年前,Combs 等人^[26-27]通过上述方法研制了一种含 $C=C$ 的不饱和双核二茂铁衍生物;此后, Pedro Molina^[28]、Wang Xiayan^[29-30]、Stefan Kocher^[31]和 Elena I. Klimova 等人^[32]分别制备了一系列含 $P=N$ 双键的二茂铁衍生物、一种既含有金属 $Ni(II)$ 的又含有碳氮双键双核二茂铁衍生物、一种含有连二茂铁和碳碳叁键为母体新型双核二茂铁衍生物和一系列含不饱和基团的二茂铁衍生物;从此之后,一系列含碳碳双键的双核、三核和多核二茂铁衍生物问世;式5为不饱和取代基双核二茂铁衍生物的合成反应式.

在燃速催化应用方面,上世纪七十年代初就

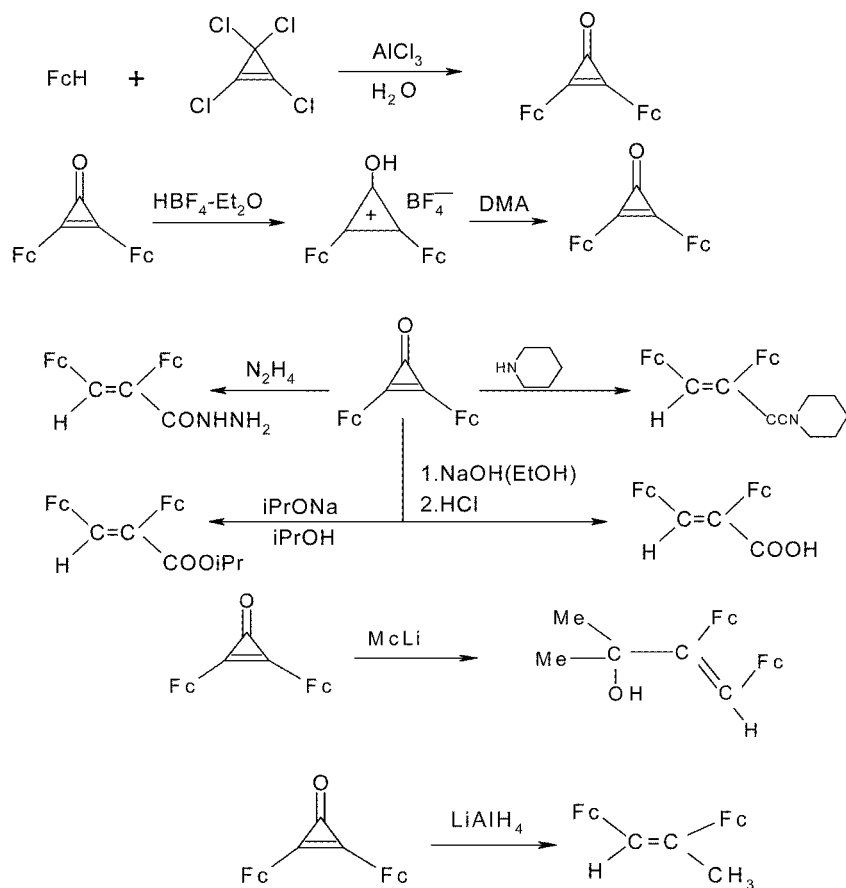
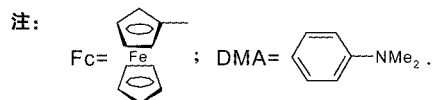


图 5 不饱和取代基双核二茂铁衍生物的合成

Fig. 5 The synthesis of unsaturated groups substituted bisferrocene



已经有相关的人员将这类不易挥发的液态的不饱和官能团双核二茂铁衍生物作为端羟基聚丁二烯和端羧基聚丁二烯复合固体推进剂的燃速催化剂应用,认为含不饱和官能团的双核二茂铁衍生物是高燃速固体推进催化剂. 美国科学家们将含不饱和官能团双核二茂铁衍生物添加到端羟基聚丁烯固体推进剂用作火箭的燃速催化剂,通过试验验证了它的物理化学性能重现性^[33].

4 双金属双核二茂铁衍生物的合成及燃速催化

在双核二茂铁衍生物分子结构中引入第二金属元素,可以得到双金属双核二茂铁配合物. 此类化合物大多以双核二茂铁衍生物为基体,在合适的溶剂中,通过与二价过渡金属钪、钼、铈、金、银、锰、铁、铷、钴、镍、铜、锌、镉、汞等络合形成双金属双核二茂铁配合物. 早在 1994 年,边占喜^[34-35]等人就制得了合成了十一种新的配合物. 此后,刘惠

民等^[36]和盛显良等人^[37]在无水乙醇中通过与二价过渡金属锰、铁、钴、镍、铜、锌、镉、汞等络合,设计、合成并制备了一系列的双金属双核二茂铁衍生物. 其化学分子式如式 6:

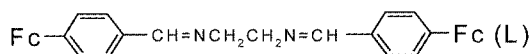
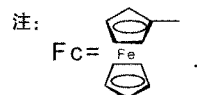


图 6 双核二茂铁配合物的化学分子式

Fig. 6 The chemical formula of bisferrocene complexes



注: L 是 Mn 或 Fe 或 Co 或 Ni 或 Cu 或 Zn 或 Cd 或 Hg

双核二茂铁衍生物通过配合作用而成为双金属双核二茂铁,在燃速催化应用研究方面发现它也具有优良的燃速催化性能,主要是双金属双核二茂铁比一般双核二茂铁中金属含量高,特别是与铁原子再进行配合而成的双铁双核二茂铁的产物,双铁双核二茂铁中铁含量的明显增加大大提高了它的燃速催化效率.

5 其它类型双核二茂铁衍生物的合成及燃速催化

在进入新世纪以来,国内外众多专家学者还试图在二茂铁中引入一些杂原子,如硅、硼、磷、锗、硒、镓、锗、铷、铯、钡、铂、金、镍、钴等^[38],或者专门研制一些像含烷氧基硅烷的双核二茂铁、含醚键的环状脂肪族双核二茂铁衍生物和稠环芳香桥(如蒽醌)键连的双核二茂铁衍生物,并在其中引入一些活性官能团,使其具有独特的性能和效果^[39-41]。

李保国等人^[42]和 Li Xiao 等人^[43]在二茂铁中引入了杂原子磷,设计并成功合成了多种含磷的双核二茂铁衍生物, Beatriz Alonso^[44]和 Noriyoshi Nagahora 等^[45]先后成功制备了多种含硅的双核二茂铁衍生物。

这些含杂原子的双核二茂铁化合物在推进剂配方中具有更加优异的催化性能,据国内外相关文献报道,这些含杂原子的双核二茂铁化合物在航天工业和军事领域中具有潜在的应用价值^[46-47],在航天领域可用于高效不迁移固体火箭燃速催化剂,获得超高燃速,且可改善固体推进剂的力学性能;在军事领域,含杂原子的双核二茂铁衍生物可引入到导弹体系里,作为弹道性能的改良剂,以改善其工艺性能和力学性能^[48-49]。

6 研究展望

在20世纪60年代,曾经掀起一股以研究二茂铁聚合物为主的“二茂铁热”。期间,关于二茂铁衍生物的合成与应用一直没有停止^[50-52]。研究发现,二茂铁及其衍生物茂环上如果连有含有孤对电子的杂原子而成为潜在供电子体,它们能够与铷、铯、钡、铂、金、镍、钴等过渡金属原子螯合形成具有催化活性的化合物。设计、合成并研究这类二茂铁络合物并提供具有协同作用的催化效果将是今后二茂铁衍生物研究领域的一个热点。

双核二茂铁衍生物应用于推进剂领域时,其迁移性、挥发性以及催化效率等是人们重点关注的性能指标。可以预测今后的发展方向也是围绕这些性能进行。因此,第一,研究无迁移和无挥发的液态双核或多核二茂铁类衍生物,这样的催化剂容易在固体推进剂中分散,且不会影响推进剂在储存过程中的安全性能。第二,在追求固体推进剂高燃速和超高燃速的大背景下,研制高效能的新型二茂铁燃速催化剂是迫切需要做的工作。只

有提高催化剂的催化效率,才能解决高添加量给复合固体推进剂带来的能量损失。唐孝明^[53-54]和李战雄^[55]等人在草酰基二茂铁衍生物的基础上发明了一种亚乙撑双二茂铁衍生物及合成方法,其目标产物就是一种无迁移和挥发的液体双核二茂铁类衍生物。第三,利用二茂铁衍生物与其它类型催化剂间的协效作用也可提高燃速催化剂的催化效率。

虽然双核二茂铁衍生物在固体推进剂中作燃速催化剂应用研究得到了广泛开展,可以预料,双核二茂铁衍生物及配合物在生物科学、染料、医药、分子识别、电子学及化学反应催化剂等领域也必将获得越来越广泛的应用。

参考文献:

- [1] 申永存,徐维赞. 1-S-二苯基膦-2-R-二(3,5-二甲基苯基)膦二茂铁的合成[J]. 武汉工程大学学报,2010,32(5):22-24.
- [2] 张晓涛,边占喜,赵庆华. 某些烷基二茂铁与丙酮的缩合[J]. 内蒙古石油化工,2003,30:18-20.
- [3] Kishore K, Rajalingam P. Synthesis of new ferrocene compounds[J]. J Polym Sci Part C: poly lett, 1986,24:471-476.
- [4] Cass A E G, Davis G, Green M, et al. Synthesis of ethylenediamine bicondensed p-ferrocenyl benzaldehyde Schiff base[J]. J Electroanal Chem, 1985(190):117-127.
- [5] Sarhan A A O, Izumi T. Design and synthesis of new functional compounds related to ferrocene bearing heterocyclic moieties-a new approach towards electron donor organic materials[J]. Journal of Organometallic Chemistry, 2003,675:1-12.
- [6] 唐大森,徐思羽,唐松青. 偕-双-(二茂铁基)-烷烃及其在推进剂等方面的应用[J]. 推进技术, 1988,2(2):63-69.
- [7] 吴艳钟,杨玉. 双(甲基二茂铁基)代烷烃的合成[J]. 应用化学,1989,6(5):81-82.
- [8] 张晓涛,边占喜,赵庆华. 某些烷基二茂铁与丙酮的缩合[J]. 内蒙古石油化工,2004,30:18-20.
- [9] 边占喜,赵庆华. 双(烷基二茂铁基)丙烷的合成及其燃速催化性质[J]. 应用化学,2004,21(9):923-927.
- [10] 王晓莉,温国华,温国永,等. 一些6,6'-不同取代2,2'-双二茂铁基烷衍生物的合成与表征[J]. 化学试剂,2009,31(11):924-926.
- [11] Rausch M D, Fischer E O, Grubert H. Some reduction products of benzoylferrocene and 1,1'-dibenzoylferrocene [J]. J Am chem Soc, 1960,82:76-82.
- [12] Grossel C M, Hamilton G D, Vine A T. Acylation of

- Alkyl Ferrocenecarboxylates: An Approach to Unsymmetrical 1,1'-Disubstituted Ferrocene Derivatives and Bridged Metallocene Receptors [J]. *Tetrahedron Letters*, 1997, 38(26): 4639-4642.
- [13] 李保国, 范瑞兰, 边占喜, 等. 二茂铁甲酰基-1,1'-二烷基二茂铁的合成与性质[J]. *应用化学*, 2000, 17(1): 78-80.
- [14] Stephens W D. Solid propellant containing diferrocenyl ketone; US, 4,318,760[P]. 1982-09-20.
- [15] Bruchsal K M, Speyer J B, Brehler U K P. Ferrocene Derivatives; US, 5,872,328[P]. 1999-02-16.
- [16] Norris W P. Preparation of a ferrocenyl compound; US, 3,957,840[P]. 1976-07-06.
- [17] Nielsen A T. Monofunctional diferrocenyl compounds; US, 3,878,233[P]. 1975-11-20.
- [18] 袁耀锋, 李逢泽. 双二茂铁基烷酰化衍生物的还原反应[J]. *应用化学*, 1989, 6(3): 15-20.
- [19] 李保国, 边占喜, 曹立志, 等. 二茂铁基-1,1'-二烷基二茂铁甲醇的合成与性质[J]. *应用化学*, 2001, 18(11): 877-880.
- [20] 段新娥, 张昭, 刘焕蓉, 等. 羟甲基-双(二茂铁基)丙烷的合成方法研究[J]. *山西大学学报: 自然科学版*, 2000, 23(1): 56-60.
- [21] 国际英, 张教强, 苏力宏, 等. 一元羟甲基-双(二茂铁)丙烷的合成与应用研究[J]. *西北工业大学学报*, 2006, 24(3): 350-353.
- [22] 王晓丽, 王艳学, 边占喜. (二茂铁基、乙基二茂铁基)的甲基丁胺的合成与表征[J]. *内蒙古石油化工*, 2003, 29: 26-27.
- [23] 李保国, 边占喜. 二烷基二茂铁的二茂铁甲酰化的研究[J]. *内蒙古大学学报: 自然科学版*, 2001, 32(1): 54-57.
- [24] 李保国, 高岱巍, 边占喜. 二烷基双二茂铁甲胺的合成[J]. *内蒙古大学学报: 自然科学版*, 2001, 32(6): 638-641.
- [25] Wright M E, Laub J, Stafford P R, et al. Synthesis of new ferrocene containing diamines and their use in epoxy resins[J]. *Journal of Organometallic Chemistry*, 2001, 637/639: 837-840.
- [26] Combs C S, Stephens W D. 3,3-bis(ferrocenyl)-isothiocyanic ester as burning rate catalysis in HTPB propellant; US, 3,564,034[P]. 1971-02-04.
- [27] Ashmore C I, Combs C S, Stephens W D. Solid propellant having incorporated therein a ferrocene combustion catalyst; US, 4,108,696[P]. 1978-08-22.
- [28] Molina P, Arques A, Garcia A, et al. Preparation of P, N-Heterodifunctional Ferrocene-Coordinating Ligands by Selective Functionalization of Polyphosphanes by the Staudinger Reaction-Crystal and Molecular Structure of a New Cyclometallaphosphoranimino-phosphane of Palladium(II) [J]. *Eur J Inorg Chem*, 1998(9): 1359-1368.
- [29] Wang Xia Yan, Deng Zhao Xiang, Jin Bao Kang, et al. Study on the spectroelectrochemical properties of S-benzyl-N-(ferrocenyl-1-methyl-methylidene)-dithiocarbamate nickel(II) complex [J]. *Spectrochimica Acta Part A*, 2002, 58(14): 3113-3120.
- [30] Nishihara H, Murata M. Electron Transfer in Ferrocene-containing π -conjugated Polymers [J]. *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 2005, 15(1): 147-156.
- [31] Kocher S, Klink Van G P M, Koten G V, et al. Biferrocene NCN pincer metal-d8 complexes: Synthesis, reaction chemistry and cyclovoltammetric studies [J]. *Journal of Organometallic Chemistry*, 2006, 691(15): 3319-3324.
- [32] Klimova E I, Berestneva T K, Ramirez L R. Arnaldo Cinquantini, Maddalena Corsini, Piero Zanello, Simon Hernandezortega, and Marcos Martinez Garcia. 2,3-Diferrocenylcyclopropenone: Synthesis, Structure, and Some Chemical and Electrochemical Properties [J]. *Eur J Org Chem*, 2003(21): 4265-4272.
- [33] Slobodon V, *Prøgl Naucno-Tec* [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 1986, 36(7): 13-16.
- [34] 边占喜, 范瑞清. 双二茂铁二亚胺、双二茂铁二胺及过渡金属(II)配合物的合成与表征[J]. *化学试剂*, 2002, 24(5): 260-263.
- [35] 边占喜, 刘惠民, 李保国, 等. 二(二茂铁基)-二胺金属配合物的合成与表征[J]. *内蒙古大学学报: 自然科学版*, 1994, 25(5): 524-529.
- [36] 刘惠民, 边占喜, 张景林, 等. 二茂铁甲醛的乙二胺双西佛碱金属配合物的合成与表征[J]. *内蒙古大学学报: 自然科学版*, 1995, 26(1): 63-66.
- [37] 盛显良, 张河, 李树臣, 等. 对二茂铁基苯甲醛双缩乙二胺席夫碱及其过渡金属配合物的合成与表征[J]. *化学试剂*, 2003, 25(1): 27-28, 39.
- [38] 高文涛, 程秀萍, 李阳. (苯并咪唑-2-酰基)二茂铁衍生物的合成与表征[J]. *有机化学*, 2010, 30(3): 456-460.
- [39] Graagam P J, Lindsey R V, Parshall G W. Some Acy Ferrocenes and Their Reactions [J]. *J Am Chem Soc*, 1957, 79(13): 3416-3420.
- [40] Wagner G, Herrmann R, Scherer W. Ferrocene derivatives containing anthracene linked by spacers [J]. *Journal of Organometallic Chemistry*, 1996, 516: 225-232.
- [41] Ossola F, Tomasin P, Benetollo F, et al. Synthesis, structure and properties of new ferrocene-containing [J]. *Inorganica Chimica Acta*, 2003, 353: 292-300.
- [42] 李保国, 边占喜, 赵雅萍. 乙基二茂铁与乙酰丙酸甲酯的缩合反应[J]. *应用化学*. 2001, 18(12):

- 967-970.
- [43] Li X, Mereiter K, Spindler F, et al. A straightforward and modular synthesis of enantiopure C2- and C1-symmetrical 2,2'-bisphosphino-1,1'-biferrocenes [J]. *Tetrahedron: Asymmetry*, 2001 (12): 1105-1108.
- [44] Alonso B, Gonzalez B, Garcia B, et al. Functionalization Via hydrosilylation of linear and cyclic siloxanes with appendent first generation dendros containing electronically communicated ferrocenyl units [J]. *Journal of Organometallic Chemistry*, 2001 (3): 637-639.
- [45] Nagahora N, Ogawa S, Kawai Y, et al. Synthesis, Structure, and electrochemical properties of biferrocenes annulated with 1,2-dithiin and 1,2-dithiin 1,1-dioxides [J]. *Tetrahedron Letters*, 2005, 46: 4157-4160.
- [46] 赵海英,边占喜,李保国. 双二茂铁基(三甲硅烷氧基)乙腈的合成与晶体结构[J]. *结构化学*, 2004, 32 (4): 459-463.
- [47] Sayles D C, Ala H. Combination burning rate catalyst and curative: U S, 3,762,969 [P]. 1973-10-02.
- [48] 杨小红. 二二茂铁丁基二硫的合成[D]. 内蒙古: 内蒙古大学化学化工学院, 2009.
- [49] 张术兵, 韩相恩. 二茂铁及其衍生物的合成与应用进展[J]. *甘肃石油和化工*, 2006, 20 (3): 1-5.
- [50] 黎桂辉, 刘学军, 程红彬, 等. 二茂铁及其衍生物的合成与应用研究进展[J]. *化学研究*, 2010, 21 (4): 108-112.
- [51] 李保国, 范瑞兰, 边占喜, 等. 二茂铁甲酰基 1,1'-二烷基二茂铁的合成与性质[J]. *应用化学*, 2000, 17 (1): 78-80.
- [52] 国际英. 新燃速催化剂的制备与应用研究[D]. 西安: 西北工业大学理学院, 2006.
- [53] 唐孝明, 李战雄, 唐松青, 等. 草酰基二茂铁衍生物合成与结构表征[J]. *含能材料*, 2008, 16 (2): 128-130.
- [54] 唐孝明. 双核二茂铁衍生物的合成与结构表征[D]. 苏州: 苏州大学材料工程学院, 2008.
- [55] 李战雄, 唐孝明, 陈国强, 等. 亚乙撑双二茂铁衍生物及合成方法: CN, 200710191880 [P]. 2008-05-08.

Research progress of burning-rate catalysis and synthesis of ferrocene derivatives with two ferrocene units

TANG Xiao-ming

(Department of Light and Textile Industry Sanming Vocational Technical College, Sanming 365000, China)

Abstract: The progress of ferrocene derivatives with two ferrocene units was researched. These derivatives were classified systematically according to chemical structure to be alkylbiferrocene, acylationbiferrocene, biferrocene derivatives containing active functional group, bimetallic biferrocene complexes and other types of biferrocene. In addition, their preparation and application as burning-rate catalysts were described, the future research work in this direction was discussed.

Key words: synthesis; biferrocene; burning-rate catalysis; research progress; derivatives

本文编辑: 张 瑞