

综合化学实验

乙酰二茂铁的制备与纯化

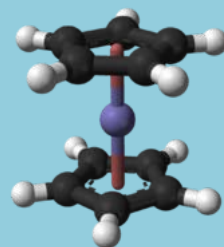
林旭锋

二茂铁介绍

二茂铁的发现开创了金属有机化学。

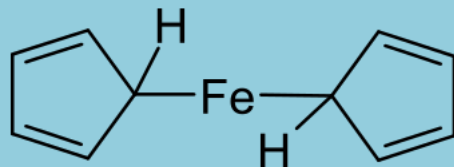
橙黄色的固体，两个环戊二烯负离子与亚铁离子结合， 470°C 才开始分解。加热时（ 100°C ）[升华](#)。可溶于有机溶剂，不溶于水。

二茂铁具有类似夹心面包似的夹层结构。即铁原子夹在两个环中间，依靠环中 π 电子成键，10个碳原子等同地与中间的亚铁离子键合，后者的外电子层含有18个电子，达到惰性气体氩的电子结构，分子有一个对称中心，两个环是交错的。



发现历史

- 二茂铁的发现纯属偶然。1951年，[杜肯大学](#)的 Pauson 和 Kealy 用环戊二烯基溴化镁处理[氯化铁](#)，意外得到了一个很稳定的橙黄色固体。当时他们认为二茂铁的结构并非夹心，而是如图所示。与此同时，Miller、Tebboth 和 Tremaine 在将环戊二烯与[氮气](#)混合气通过一种还原铁[催化剂](#)时也得到了该橙黄色固体。



- [罗伯特·伯恩斯·伍德沃德](#)和[杰弗里·威尔金森](#)，及[恩斯特·奥托·菲舍尔](#) 分别独自发现了二茂铁的夹心结构，并且后者还在此基础上开始合成[二茂镍](#)和[二茂钴](#)。[NMR](#)光谱和[X射线晶体学](#)的结果也证实了二茂铁的夹心结构。二茂铁及其结构的发现展开了环戊二烯基与[过渡金属](#)的众多[π配合物](#)的化学，也为[有机金属化学](#)掀起了新的帷幕。
- 1973年[慕尼黑大学](#)的[恩斯特·奥托·菲舍尔](#)及[伦敦帝国学院](#)的[杰弗里·威尔金森](#)爵士被授予[诺贝尔化学奖](#)，以表彰他们在有机金属化学领域的杰出贡献。

宣布二茂铁错误结构的文献

- Kealy, T. J., Pauson, P. L.. [Nature](#). 1951, **168**: 1039–40.
- Miller, S. A., Tebboth, J. A., Tremaine, J. F. 1. [Journal of the Chemical Society](#). 1952: 632–635.

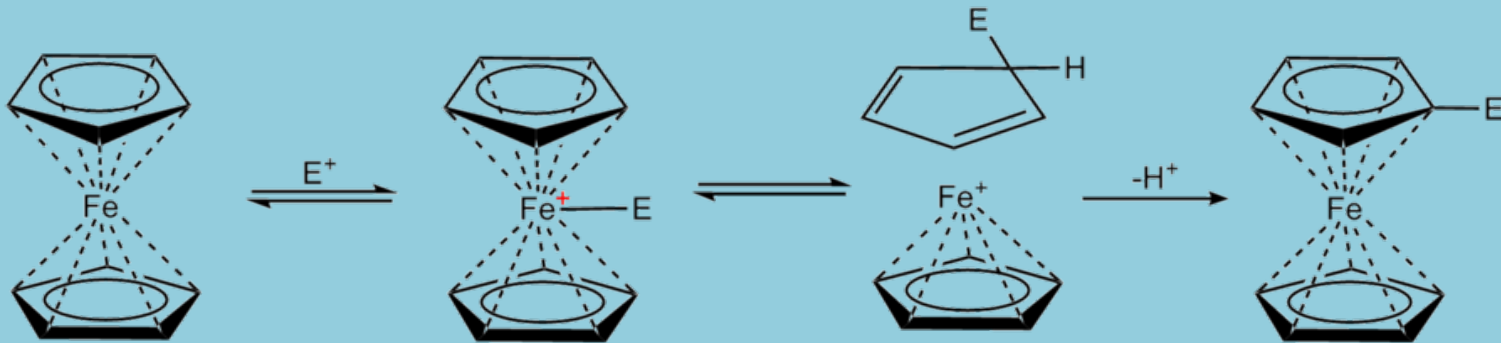
宣布二茂铁“夹心”结构的文献

- [Wilkinson, G.](#), Rosenblum, M., Whiting, M. C., [Woodward, R. B.](#)... JACS1952, **74**: 2125–2126.
- Fischer, E. O., Pfab, W.. [Zeitschrift für Naturforschung B](#). 1952, **7**: 377–379.

二茂铁化学性质

- 二茂铁具有类似于苯的一些芳香性，比苯更容易发生亲电取代反应，例如傅-克酰基化及烷基化反应。

反应明显是铁原子在起主要作用。例如在亲电取代反应中，亲电试剂的进攻看上去是先与铁原子发生作用的：



二茂铁及衍生物的应用

• 抗震剂

- 二茂铁及其衍生物是汽油中的抗震剂，它们比曾经使用过的四乙基铅安全得多。在英国的哈尔福斯 Halfords 可以买到含二茂铁的汽油添加剂，它尤其适用于以前专为四乙基铅抗震剂设计的车辆。二茂铁分解出的铁沉积在火花塞表面，增强了其导热性。添加二茂铁同样也可以减少柴油车冒出的煤烟。

• 医药方面

- 某些二茂铁的盐类具有抗癌活性，如他莫昔芬的二茂铁同类物，其机理为，他莫昔芬可以与雌激素结合，其细胞毒性可以杀死癌细胞。

• 材料学

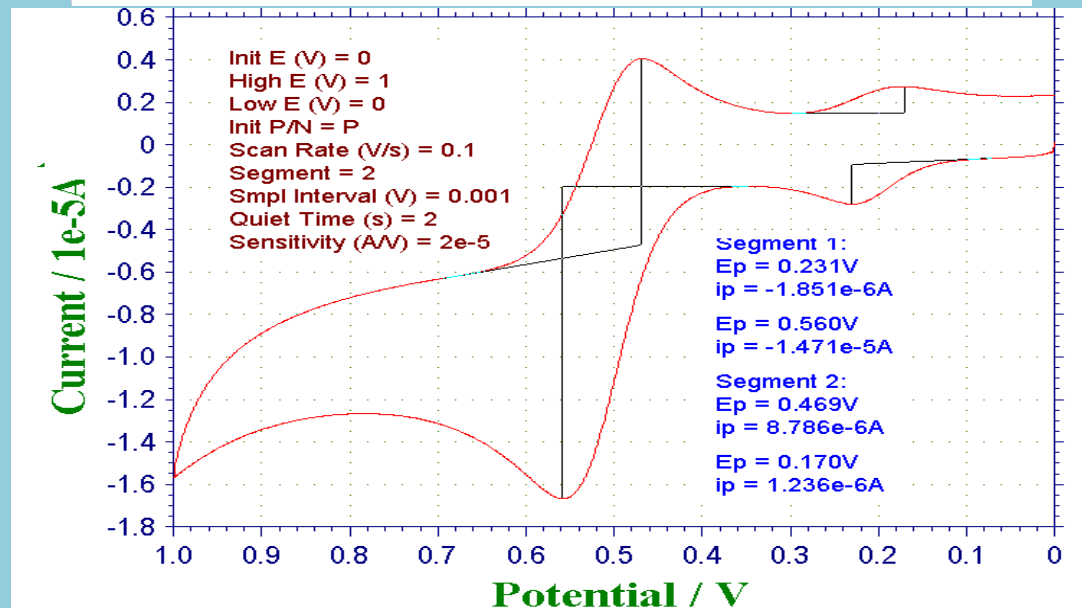
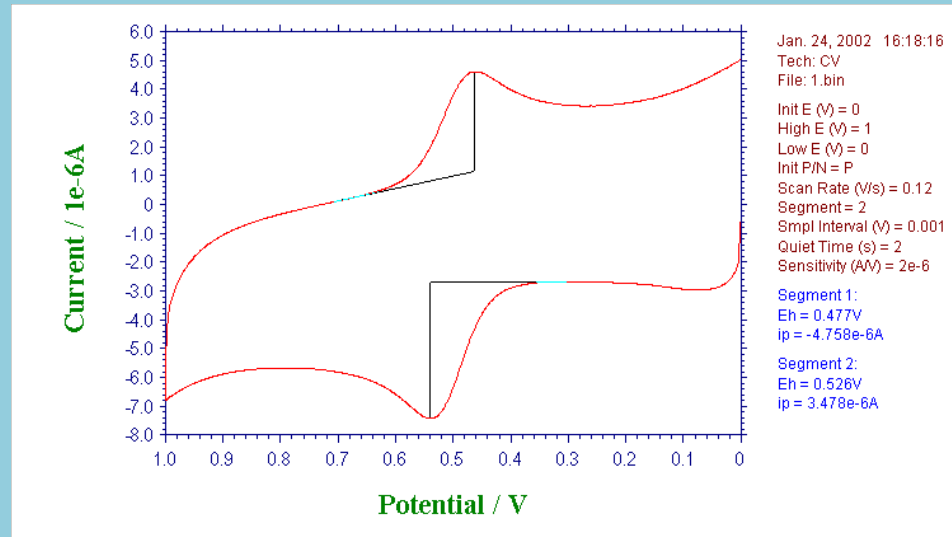
- 二茂铁容易升华的性质可被用于沉积某种特定的富勒烯或碳纳米管。

• 配体

- 二茂铁膦配体应用于一些过渡元素催化的反应。工业上应用此类反应合成药物及农用化学品。
- 双二苯基膦二茂铁（dppf）是有机合成中重要的配体，许多偶联反应的机理即是基于其钯配合物的生成。

电化学性质

乙酰二茂铁在磷酸缓冲溶液中的循环伏安曲线



峰1,4 为乙酰二茂铁的还原氧化峰;2,3为二茂铁的还原氧化峰

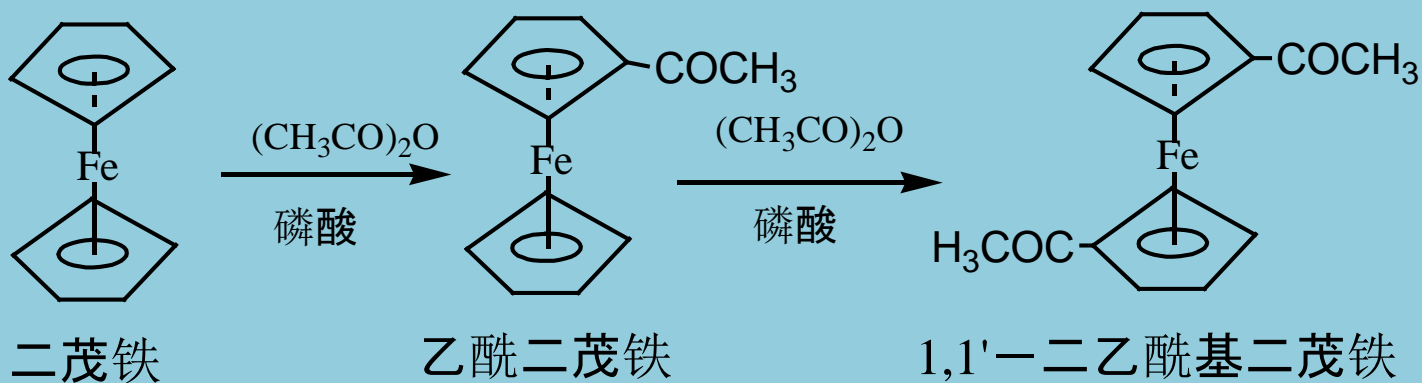
乙酰二茂铁的制备与纯化

实验目的

- 了解金属有机化合物的制备原理与方法
- 掌握利用傅克酰基化反应制备非苯芳酮的原理与方法
- 掌握半微量实验柱层析纯化技术
- 了解金属有机化合物的表征方法
- 学习用薄层色谱跟踪反应进程和检测产品纯度的方法

- 对产物的合成、纯化及表征进行研究。要求学生通过查阅文献，在归纳、对比、总结的基础上设计实验方案。

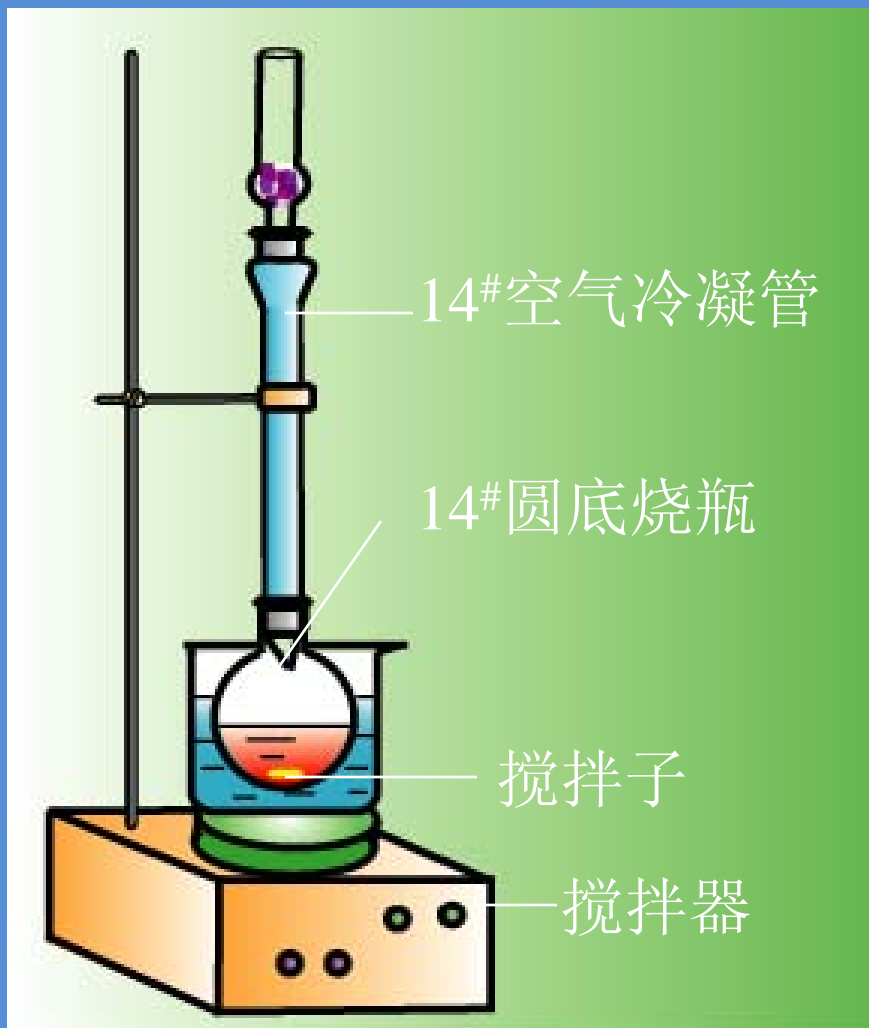
实验原理



- 用无水三氯化铝为催化剂，酰氯或酸酐为酰化剂，当酰化剂与二茂铁的摩尔比为2:1时，反应物以1,1'-二元取代物为主。
- 以乙酸酐为酰化剂，三氟化硼、氢氟酸或磷酸为催化剂，主要生成一元取代物，双乙酰二茂铁很少，但同时有未反应的二茂铁，利用层析分离法。
- 先使用薄层层析探索分离这些配合物的层析条件，然后柱层析分离。

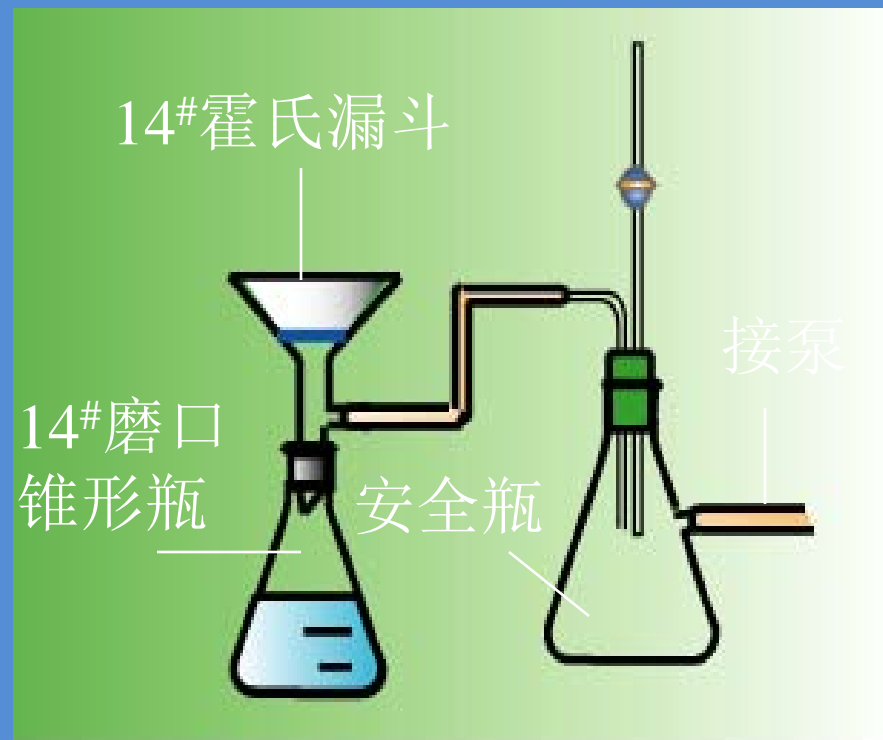
- 薄层层析所使用的吸附剂和溶剂的性质直接影响试样中各组分的分离效果。最常用的吸附剂是硅胶和氧化铝，硅胶略带酸性，适合于分离酸性和中性物质，氧化铝略带碱性，适合于分离碱性和中性物质。若有必要可以将氧化铝转变成中性或酸性氧化铝，或把硅胶转变成中性或碱性硅胶再用。
- 吸附剂所吸附试样的组分由洗脱剂在薄层中展开，当洗脱剂在薄层板上移动时被溶解的组分也跟着向上移动，若组分上移过快，则应选择极性较小的溶剂，若组分上移过慢，则应选择极性较大的溶剂。

装置图



乙酰二茂铁反应装置

三颈瓶-恒压漏斗



霍氏抽滤装置

操作规程

- 乙酰二茂铁的合成

在三颈烧瓶中，加入二茂铁和乙酸酐，加入磷酸，加热反应。倾入冰水，中和，抽滤，水洗两次，压干，干燥得粗品。

用薄层色谱检测粗产品纯度，并为柱层析选好洗脱剂。

产品表征

实验注意事项讨论

- 反应瓶
- 磷酸
- 反应温度
- 水
- 中和
- 干燥（熔点为 85°C ）
- 柱层析
- 表征
- 记录

设计性实验

- 二乙酰基二茂铁
- 丙酰基二茂铁
- 苯甲酰基二茂铁
- 催化剂
- 酰化试剂
-