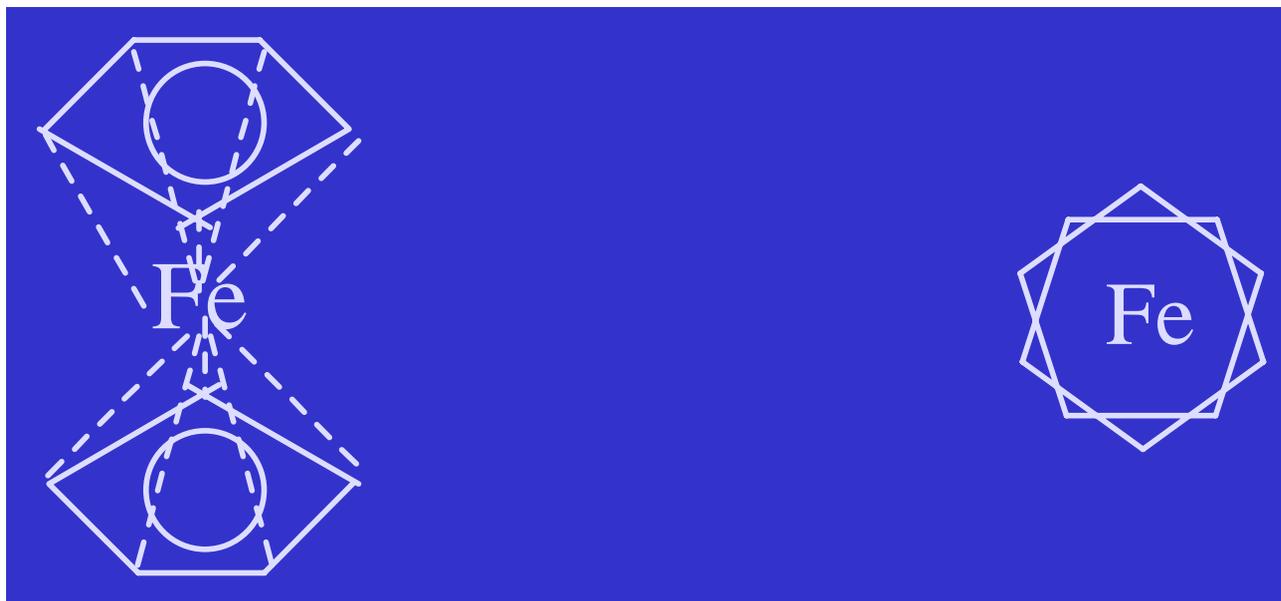


乙酰二茂铁的合成及电化学性质研究

二茂铁的发现是有机化学的一个重要事件，它开创了金属有机化学这门学科的先河。二茂铁是橙色的固体，它是由两个环戊二烯负离子与亚铁离子结合而成的，具有反常的稳定性，加热到470°C以上才开始分解。可用作火箭燃料的添加剂、汽油的抗爆剂和紫外光吸收剂等。

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。二茂铁的发现与合成对传统的价键理论提出了挑战，它标志着有机金属化合物一个新领域的开始，许多过渡金属都能形成同类型的化合物。

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Fridel-Crafts反应。但对氧化的敏感性限制了它在合成中的应用，二茂铁的反应通常需在隔绝空气下进行。

酰化时由于催化剂和反应条件不同，可得到一乙酰二茂铁或1, 1'-二乙酰二茂铁。

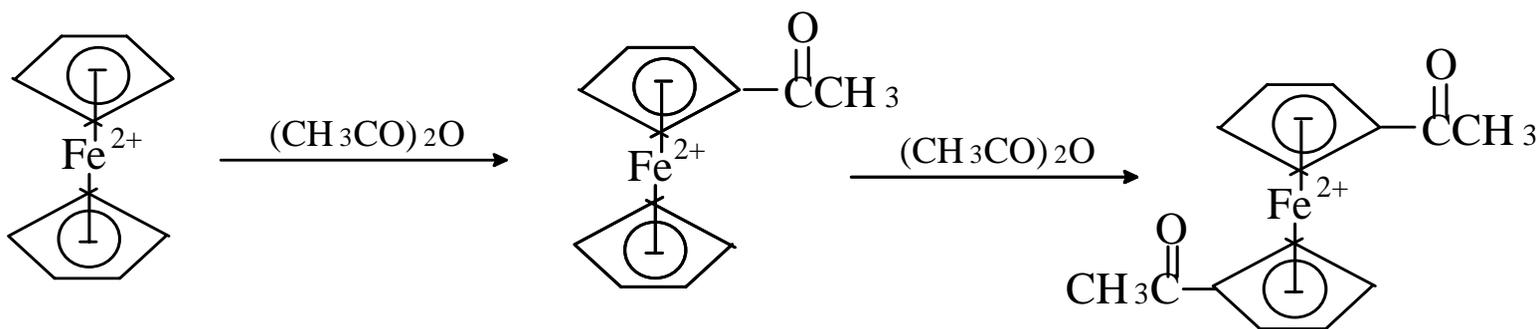
与苯的衍生物的反应相似，由于乙酰基的致钝作用，使两个乙酰基并不在一个环上。虽然二茂铁的交叉构象是占优势的，但发现二乙酰基二茂铁只有一种，说明环戊二烯能够绕着与金属键合的轴旋转。



一、实验目的

- 1、了解金属有机化合物的制备原理与方法。
- 2、练习半微量实验，掌握磁力搅拌器、旋转蒸发仪的操作方法。

二、反应式



三、试剂

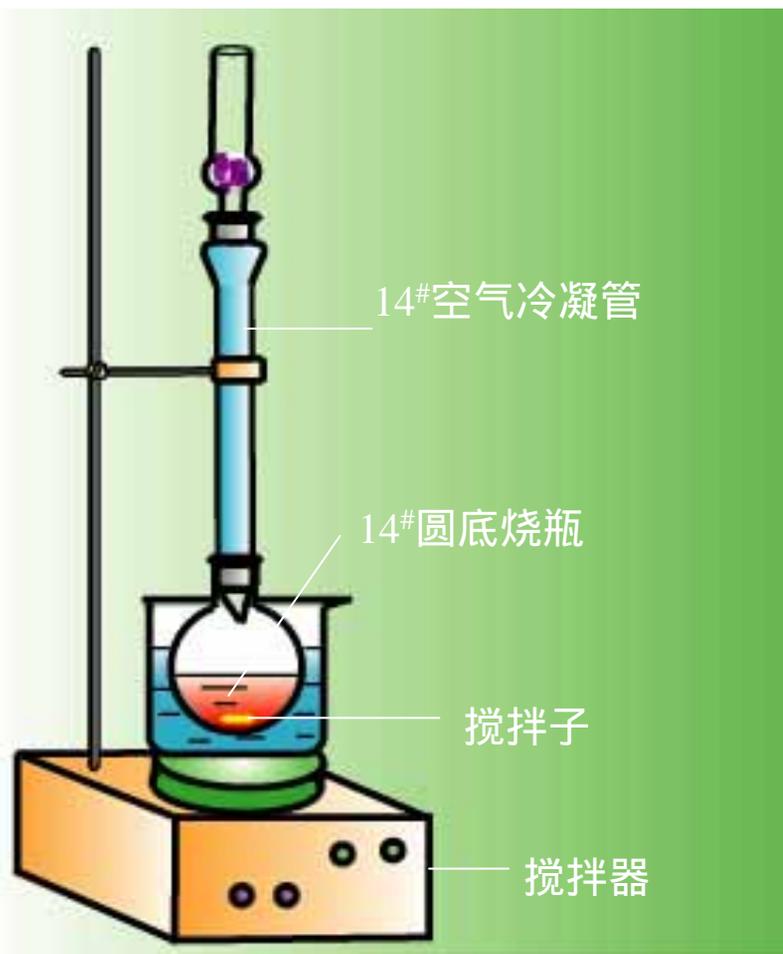
0.1g二茂铁，2ml乙酸酐（新蒸），浓磷酸，3M氢氧化钠、5-6ml石油醚（60-90℃）

四、实验仪器

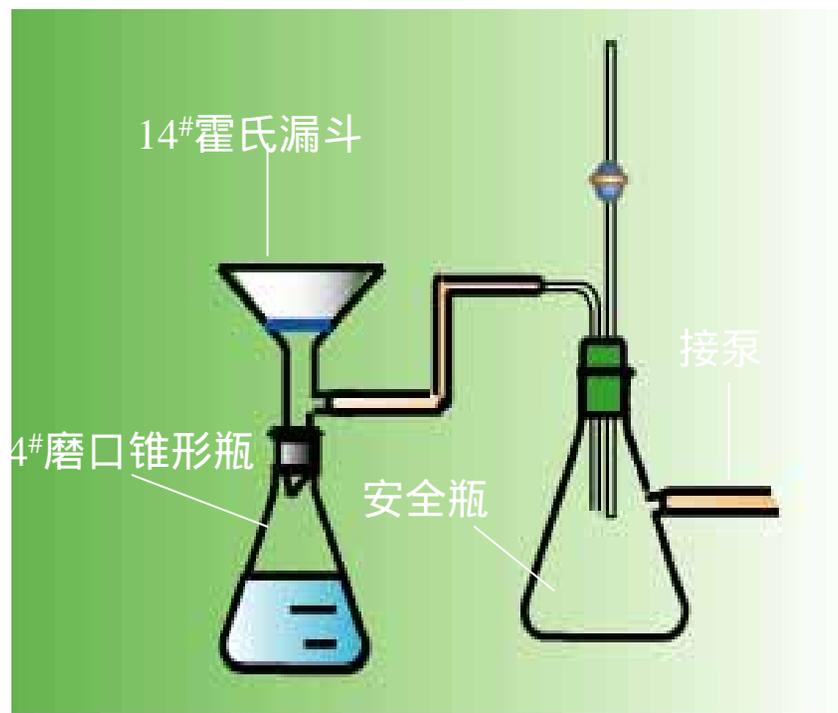
10ml圆底烧瓶（14#）、空气冷凝管（14#）、干燥管（14#）、霍氏漏斗（14#）、抽滤瓶（14#），磁力搅拌器、搅拌磁子、旋转蒸发仪、红外灯。



五、装置图



乙酰二茂铁反应装置



布氏抽滤装置

四、操作规程

10ml烧瓶 $\xrightarrow[+2\text{ml乙酸酐}]{+0.1\text{g二茂铁} + \text{搅拌子}}$ 安装装置 $\xrightarrow[\text{水浴中}]{\text{在}60-75^{\circ}\text{C}}$ 搅拌溶解 $\xrightarrow[+6-8\text{滴浓磷酸}]{\text{在搅拌下}}$

溶液呈深红色 $\xrightarrow[\text{水浴中}]{\text{在}60-75^{\circ}\text{C}}$ 搅拌10min $\xrightarrow{\text{在室温下}}$ 搅拌60min $\xrightarrow{\text{转入加有}1\text{g冰的小烧杯中}}$

20ml冷水洗烧瓶转入小烧杯 $\xrightarrow[\text{搅拌}]{\text{滴}3\text{MNaOH}}$ 至PH7~8 $\xrightarrow{\text{冷却}}$ 析出桔红色晶体

抽滤 $\xrightarrow[\text{二次}]{\text{水洗涤}}$ 得粗产物 $\xrightarrow[\text{红外灯}]{60^{\circ}\text{C}}$ 烘干 $\xrightarrow[+5-6\text{ml石油醚}]{1\text{g粗品}}$ 重结晶 $\xrightarrow{\text{热滤入称重的烧瓶}}$

用旋转蒸发仪 蒸干得产物 $\xrightarrow{\text{称重保留在瓶中}}$



六、操作要点

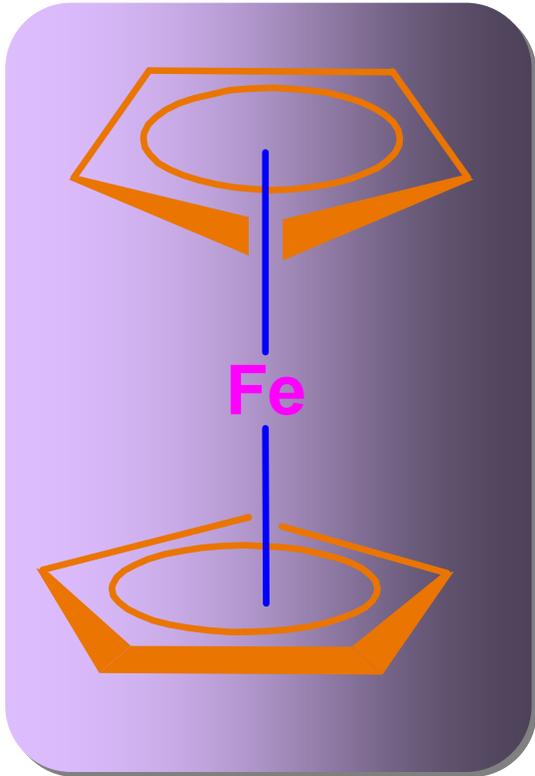
- 1、反应仪器预先烘干：10ml圆底烧瓶、空气冷凝管、干燥管（用14#的仪器）。
- 2、滴加浓磷酸时边滴边搅拌。
- 3、控制在60°C水浴以下，以防止产物发黑，反应正常应析出桔红色结晶。
- 4、在搅拌下调节PH至7~8。
- 5、小于60°C的红外灯下烘干粗产物，否则产物易熔化。



综合实验

二茂铁及其衍生物
的合成与色谱分离

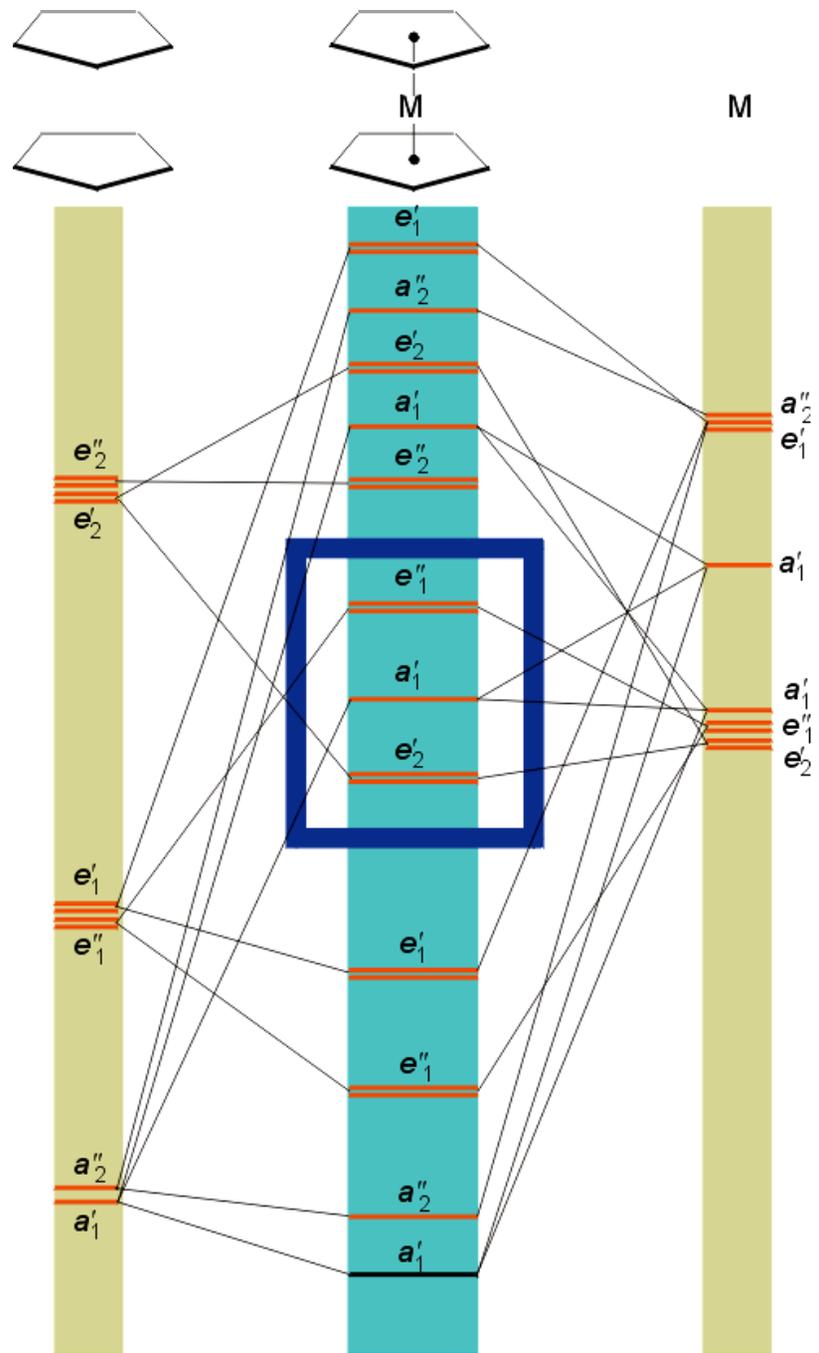
简介



二茂铁的结构

Sandwich Structure

- 二茂铁($\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_5)_2$, ferrocene) 是一个典型的金属有机化合物
- 夹心型(Sandwich)
- G Wilkinson和E O Fischer(共同获得1973年Nobel Prize)确定了它的结构。
- 促进了化学键理论的发展，扩大了配合物的研究领域



二茂铁的性质

物理性质

熔点：172 ~ 173 °C，400 °C 不分解，但在100 °C 开始升华。能溶于乙醚、石油醚等非极性溶剂，不溶于水。

化学性质

对碱和非氧化性酸稳定。具有芳香性，在环上能进行酰化反应，烷基化反应等芳香环所具有的反应特性。特别是它的带有手性的衍生物，可以作为手性配体，用于手性化合物催化合成的辅助配体。

用途

可以作为汽油的抗震剂，紫外线的吸收剂，火箭燃料的添加剂等

制备

二茂铁的合成方法很多，一般都是用氯化亚铁和环戊二烯的盐在碱的作用下得到的。例如：



实验目的

- 1、掌握无水操作的一般方法
- 2、熟悉柱色谱分离技术的技术要点
- 3、了解二茂铁及其衍生物的结构，图谱特征及性质等。

实验步骤

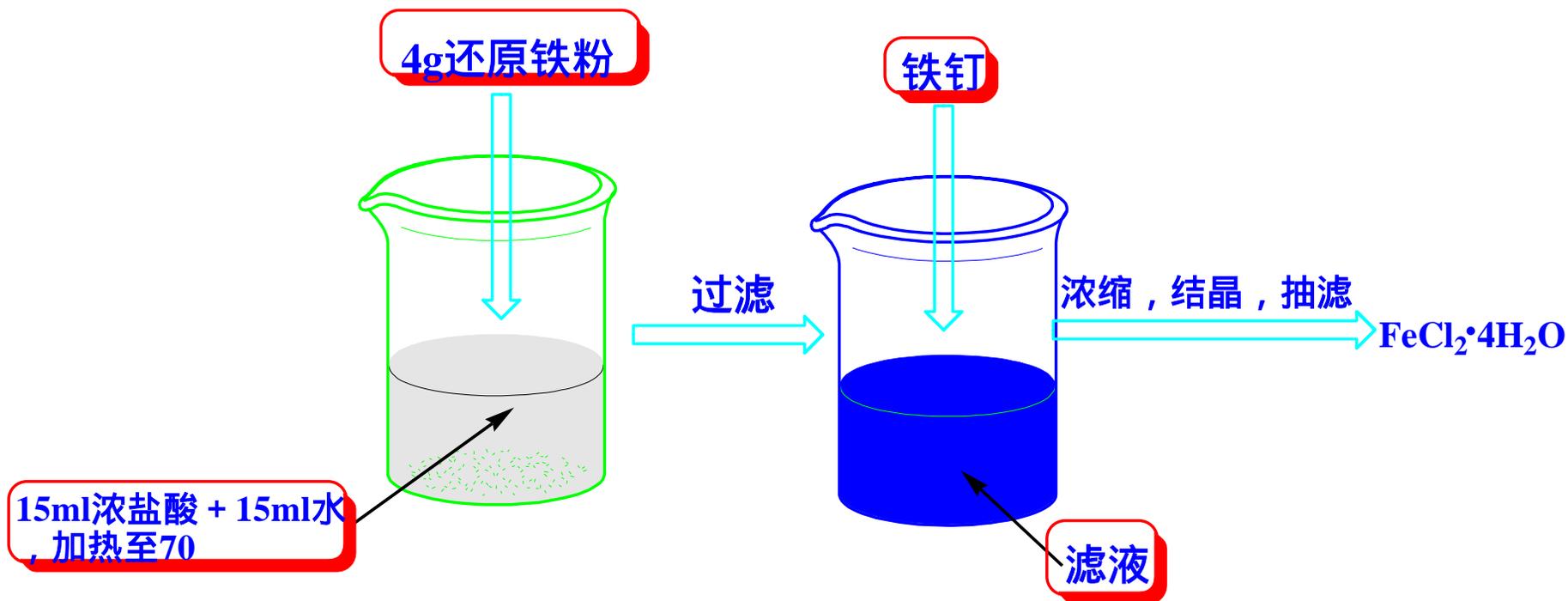
1 环戊二烯解聚



注意事项：

- 1 环戊二烯味道很重，需在通风厨中小心取用，尽量不要洒在实验台上；
- 2 加热套的功率不要放的太大，以免蒸馏速度太快，导致少量环戊二烯二聚体混入单体中；
- 3 解聚后的单体应尽快使用，不要放置太久。

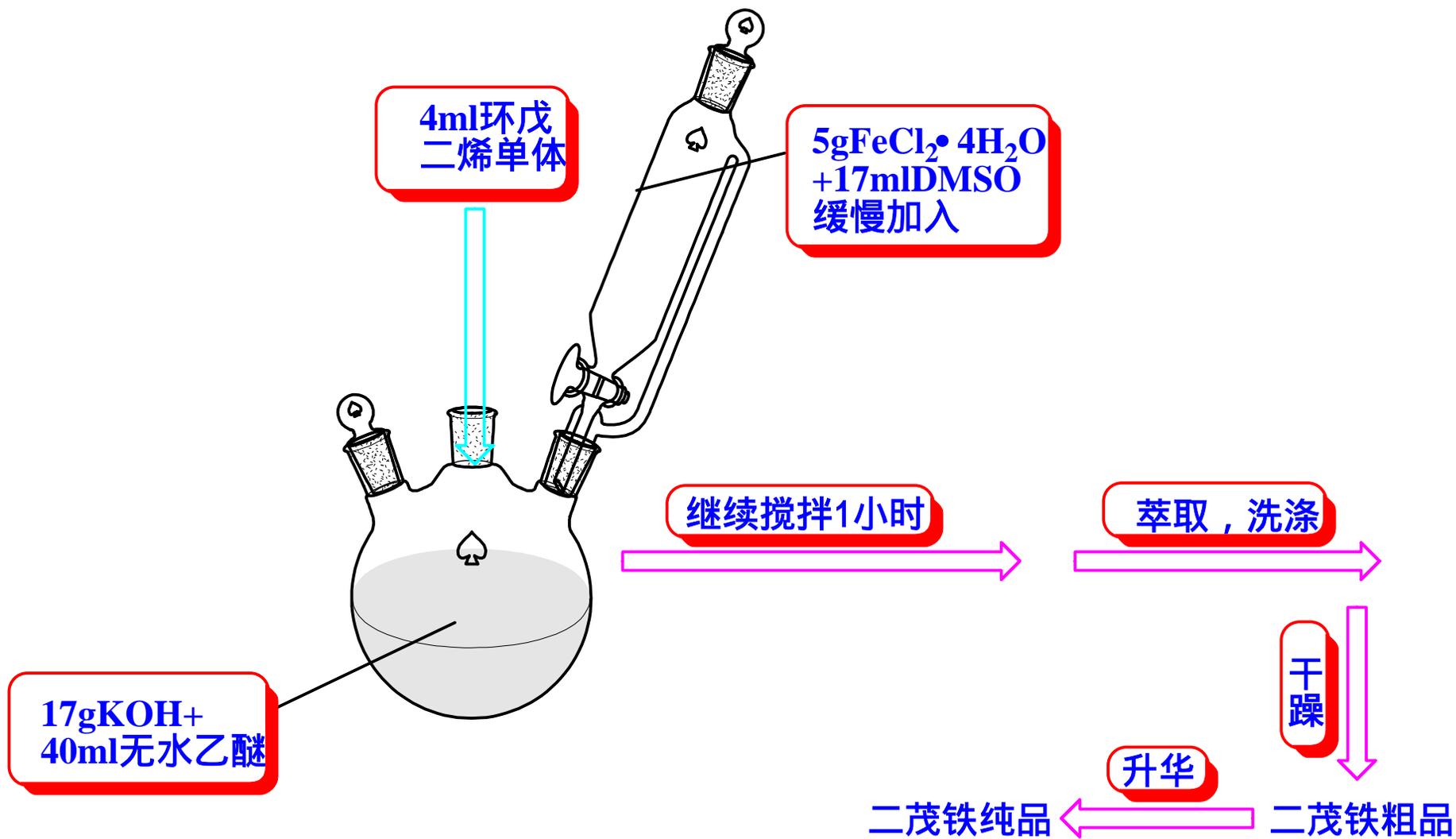
2 氯化亚铁($\text{FeCl}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$)的制备



注意事项

- 1 使用浓盐酸过程中，需小心仔细；
- 2 铁钉除锈后，要用蒸馏水冲洗干净；
- 3 滤液浓缩时，温度不可太高。

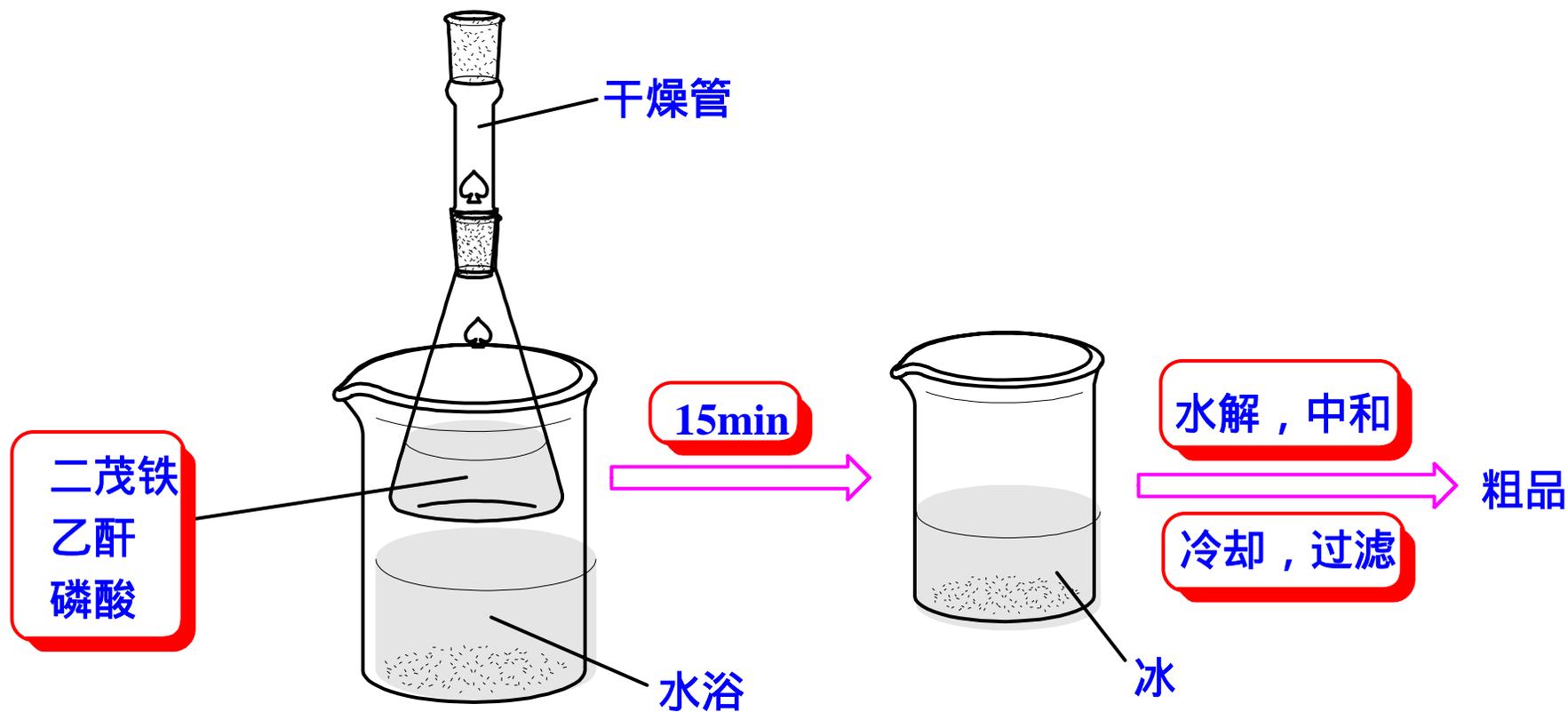
3 二茂铁合成



注意事项

- 1 搅拌器的搅拌头要尽可能接近瓶底，但不要直接接触；
- 2 搅拌过程中，要塞紧瓶塞，但要不时放气，防止乙醚气体冲掉瓶塞；
- 3 搅拌速度应高些，把KOH粉末搅动起来；
- 4 第一次分离水相和有机相时，不要晃动分液漏斗，漏斗中两相界面不清楚时，可通过观察漏斗出口液体颜色来分液。

4 乙酰二茂铁的制备

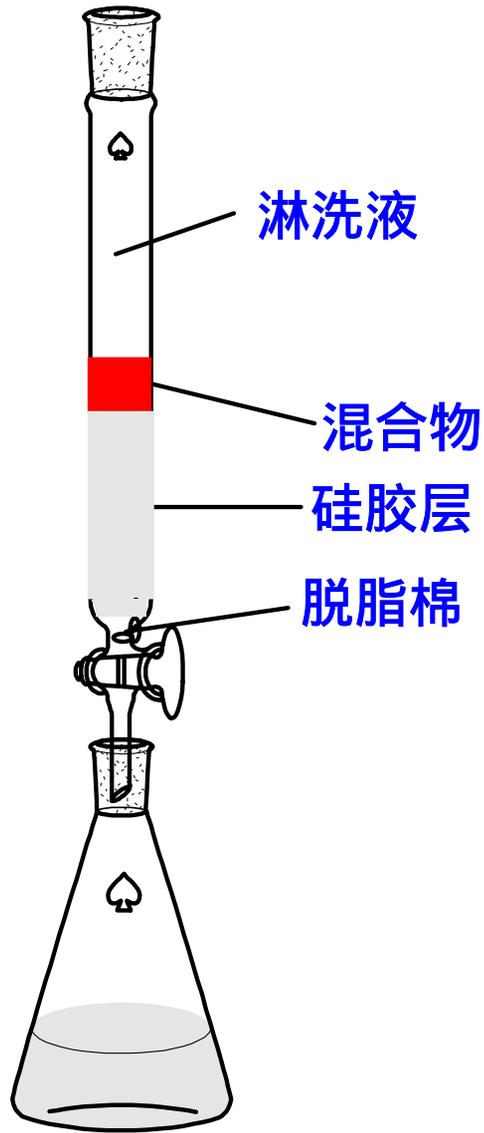


注意事项

- 1 药品加入顺序为二茂铁、乙酰、磷酸，不可颠倒；
- 2 乙酰二茂铁在水中有一定的溶解度，用冰量不可太多，洗涤时最好用冰水，洗涤次数也用水量也切忌过多；
- 3 中和用碳酸氢钠要适量，每次加入量也不能太多，否则会起泡沫溢出烧杯，造成不必要的损失。

5 柱色谱分离

注意事项



- 1 棉花装的松紧程度应合适;
- 2 柱体中不可以出现大的气泡。如出现气泡应赶掉
- 3 装石英砂时应慢慢加入，不可一次加入造成柱层破坏。

6 思考题

- 1 制二茂铁时乙醚层为什么用盐酸和水洗涤？
- 2 合成乙酰二茂铁时为什么其装置要用干燥管进行保护？