

乙酰二茂铁和二茂铁甲酰丙酮的合成、纯化及表征

冯可心, 张婕, 孙雨佳, 艾琼, 李龙春*

安徽农业大学材料与化学学院, 合肥 230036

摘要: 对典型的大学化学实验“乙酰二茂铁的合成”进行创新改进, 拓展成综合性研究型实验“乙酰二茂铁和二茂铁甲酰丙酮的合成、纯化及表征”。实验内容包括乙酰二茂铁的合成, 二茂铁甲酰丙酮的合成、纯化方法以及相关表征等, 首次将乙酰二茂铁的合成和二茂铁甲酰丙酮的合成结合起来。特别是, 提纯二茂铁甲酰丙酮时首次采用“配位-解离”简单实用的纯化方法。本实验采用双轨制的教学原则, 既是典型的“文献查阅-合成制备-分析表征”一体化的综合性教学实验, 同时, 又是“无机化学-有机化学-配位化学”多学科交叉融合的综合性研究型实验。

关键词: 乙酰二茂铁; 二茂铁甲酰丙酮; 综合性实验; 双轨制教学原则

中图分类号: G64; O6

Synthesis, Purification and Characterization of Acetylferrocene and Ferrocenoylacetone

Kexin Feng, Jie Zhang, Yujia Sun, Qiong Ai, Longchun Li *

School of Materials and Chemistry, Anhui Agricultural University, Hefei 230036, China.

Abstract: This study presents an innovative enhancement of the classical undergraduate chemistry experiment “Synthesis of Acetylferrocene”, transforming it into an integrated research-oriented experiment encompassing the synthesis, purification, and characterization of both acetylferrocene and ferrocenoylacetone. The experimental protocol content incorporates three core components: synthesis of acetylferrocene, development of a novel coordination-dissociation purification strategy for ferrocenoylacetone, and comprehensive material characterization. This work establishes the first experimental combination of ferrocene acetylation and subsequent ferrocenoylacetone synthesis in chemical education. Notably, a simple and practical “coordination–dissociation” purification method was employed for the first time in the purification of ferrocenoylacetone. The dual-track pedagogical principle is implemented through two complementary approaches: a comprehensive integration of experimental processes (literature review – synthesis – characterization) and an interdisciplinary integration spanning inorganic, organic, and coordination chemistry.

Key Words: Acetylferrocene; Ferrocenoylacetone; Comprehensive experiment; Dual-track pedagogical principle

1 引言

1951年, Kealy和Pauson首次合成了二茂铁^[1]。1952年Wilkinson和Woodward确认了二茂铁结构^[2], 认为二茂铁是由两个环戊二烯基阴离子和一个二价铁离子组成的夹心型金属 π 配合物, 电子组成符合 $4n + 2$ 规则, 有芳香性, 并正式将该化合物命名为二茂铁。二茂铁化学发展迅速, 二茂铁衍生物、

收稿: 2024-09-06; 录用: 2024-10-28; 网络发表: 2025-05-13

*通讯作者, Email: llch75@ahau.edu.cn

基金资助: 安徽农业大学校级教研项目(2021auxsxxkc16); 安徽省自然科学基金(2008085MB41)

类似物新物种不断涌现, 不仅开创了金属有机化学研究领域, 而且不断拓宽了金属有机化学的研究范畴^[3-5]。二茂铁化学的研究集中在二茂铁及其衍生物的合成、性能及应用研究等方面, 这些极大地推动了无机化学、合成化学和材料化学的发展。二茂铁的合成堪称有机金属化学发展史上一个重要的里程碑, 自此, 有机金属化学进入了一个蓬勃发展的新时期。为此, 二茂铁研究的先驱Wilkinson和Fischer共享了1973年的诺贝尔化学奖^[6]。

二茂铁衍生物及其金属配合物因其特殊的夹心结构、稳定的性能、广泛的用途及其潜在的应用前景一直受到化学工作者的热切关注。由于易将具有配位功能的基团引入二茂铁中, 从而可以合成制备一系列新型的含二茂铁基的金属配合物^[7]。其中, 二茂铁基1,3-二羰基化合物已被许多研究者用于与过渡金属形成螯合物, 广泛应用于均相催化、有机合成和材料科学。

“乙酰二茂铁的合成”是典型的有机化学实验^[8-11], 但该实验只是简单的乙酰二茂铁的合成, 在提纯产物时, 如果采用石油醚重结晶时^[12], 一是产物损失较多, 二是纯度不够高。如果采用柱层析^[13], 则费时费力, 而且要使用大量的溶剂石油醚和乙酸乙酯, 对环境和人体都有较大危害。通过对该实验进行创新性改进, 拓展成综合性研究型实验“乙酰二茂铁和二茂铁甲酰丙酮的合成、纯化及表征”(图1)。利用合成的乙酰二茂铁再制备合成二茂铁基1,3-二羰基化合物, 即二茂铁甲酰丙酮, 并进行化合物的分析表征。纯化二茂铁甲酰丙酮主要是利用1,3-二羰基化合物易于和铜发生配位反应^[14,15], 而与原料和副产物分离, 再加酸进行配合物的解离, 得到纯的产物二茂铁甲酰丙酮。改进后的实验具有综合性、研究性特点。这一创新性改进, 既可以大大缩短教学时间, 又体现实验具有“无机化学-有机化学-配位化学”多学科交叉融合的特点。

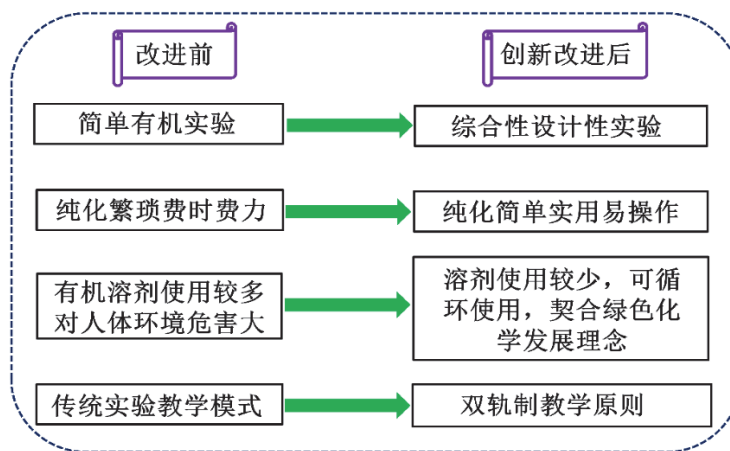


图1 实验创新改进对比图示

本实验采用双轨制的教学原则(图2), 即典型的“文献查阅-合成制备-分析表征”一体化的综合性训练教学实验, 涉及化学多学科的综合创新型实验课程。实验前, 要求学生自己查阅文献, 比较合成方法, 优化设计出操作简单、快速的实验方法。然后, 合成制备出目标化合物, 最后, 再对目标化合物进行表征确定。同时, 该实验又是“无机化学-有机化学-配位化学”多学科交叉融合的综合型设计性研究型实验。通过这一双轨制的实验教学原则和实验改进, 丰富了实验内容, 做到理论和应用相结合, 学以致用, 践行“两性一度”的金课标准。

原实验“乙酰二茂铁的合成”是简单的有机化学实验, 2-3课时左右, 改进后的实验“乙酰二茂铁和二茂铁甲酰丙酮的合成、纯化及表征”是综合性研究型实验, 实验内容丰富, 综合性强, 易于操作及推广, 可在6学时内完成, 适合在本科三年级学生中开设。本实验在安徽农业大学应用化学专业学生中进行了3轮教学实践, 学生总人数达到了200人左右, 取得了很好的教学效果。

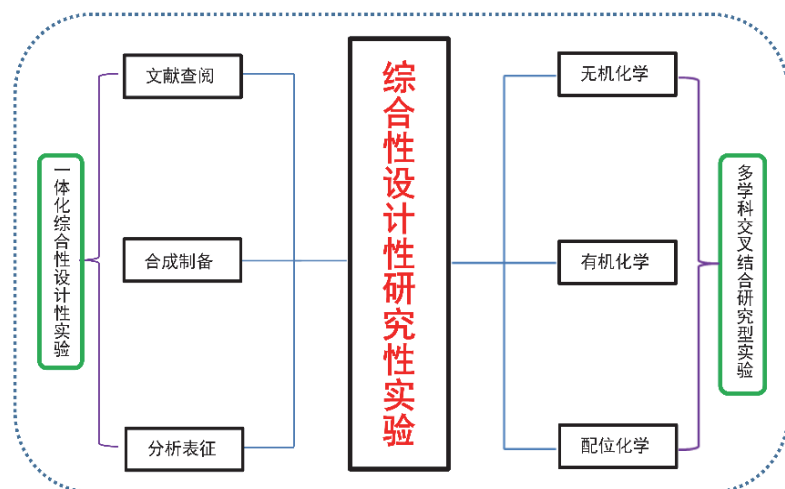


图2 双轨制教学原则图示

2 实验部分

2.1 实验原理

本实验在文献查阅的基础上，优化合成制备路线。选择以乙酸酐为酰化剂、磷酸为催化剂合成乙酰二茂铁粗品(图3)，重结晶纯化乙酰二茂铁。在强碱的作用下，乙酰二茂铁和乙酸乙酯发生反应得到二茂铁甲酰丙酮粗产品，再利用1,3-二羰基化合物与乙酸铜发生配位反应，形成了含铜的配合物，与剩余原料和副产物分离，经过滤得到二茂铁甲酰丙酮铜配合物，然后经盐酸化处理，破坏络合，再用乙酸乙酯萃取，最后蒸发浓缩除去溶剂，得到较纯的产物二茂铁甲酰丙酮(图4)。

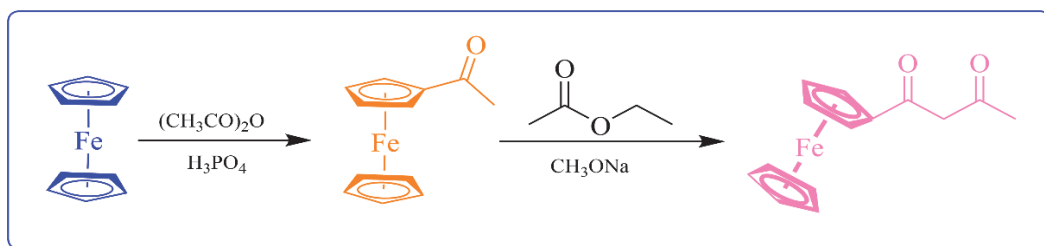


图3 乙酰二茂铁和二茂铁甲酰丙酮的合成路线

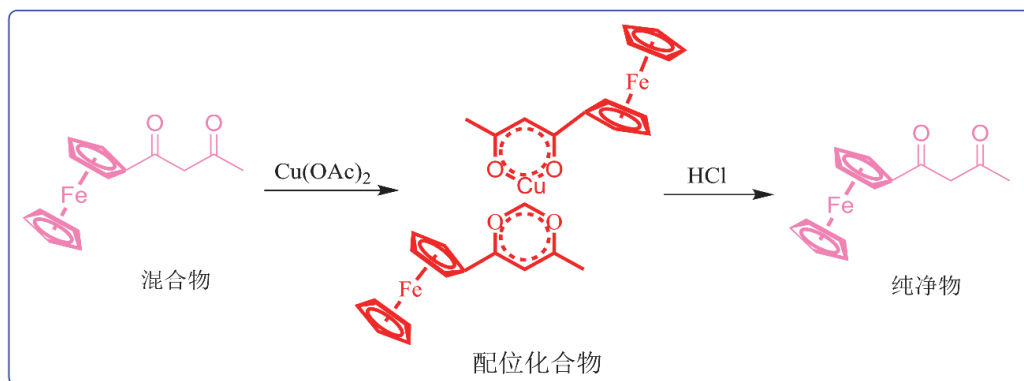


图4 纯化二茂铁甲酰丙酮的创新设计思路

2.2 试剂或材料

实验试剂或材料见表1。

2.3 实验仪器

实验仪器见表2。

表1 试剂或材料

序号	试剂	纯度	制造商	序号	试剂	纯度	制造商
1	二茂铁	分析纯	天津市光复精细化工研究所	7	盐酸	分析纯	上海博河精细化学品有限公司
2	乙酸酐	分析纯	国药集团上海化学试剂公司	8	醋酸铜	分析纯	国药集团上海化学试剂有限公司
3	磷酸	分析纯	天津市天力化学试剂有限公司	9	碳酸氢钠	分析纯	广州西陇科学股份有限公司
4	乙酸乙酯	分析纯	广州西陇科学股份有限公司	10	无水硫酸钠	分析纯	广州西陇科学股份有限公司
5	石油醚	分析纯	广州西陇科学股份有限公司	11	乙醇	分析纯	无锡市展望化工试剂有限公司
6	甲醇钠	分析纯	上海麦克林生化科技有限公司	12	氘代氯仿	优级纯	阿达玛斯中国试剂有限公司

表2 主要仪器设备

序号	试剂	型号	制造商
1	电子台秤	SE601F	奥豪斯中国仪器有限公司
2	磁力搅拌器	SZCL-3A	巩义市予华仪器有限责任公司
3	磁力搅拌器	SZCL-4A	巩义市予华仪器有限责任公司
4	真空泵	SHZ-D(III)	河南省予华仪器有限公司
5	熔点仪	X-4	上海精松仪电产品有限公司
6	旋转蒸发器	RV-10	艾卡中国仪器设备有限公司
7	干燥箱	DHG-9030A	上海三发科学仪器有限公司
8	核磁共振仪	Agilent 600 MHz	安捷伦中国科技有限公司

2.4 实验步骤/方法

实验总体步骤与流程如图5所示。

2.4.1 乙酰二茂铁的合成

在100 mL三口烧瓶中, 加入1.5 g二茂铁和10 mL乙酸酐, 搅拌下慢慢加入2 mL 85% H_3PO_4 , 55 °C反应30 min。将反应液倒入盛有40 g碎冰的烧杯中, 分批加入饱和 $NaHCO_3$ 调混合物的pH至中性。抽滤, 干燥, 称重, 得1.6 g棕色固体, 产率为85%。

2.4.2 乙酰二茂铁的重结晶

在100 mL干燥圆底烧瓶中加入上述步骤中得到的棕色固体, 滴加5 mL石油醚(沸程: 60–90 °C)加热回流, 在回流状态下, 如不能完全溶解, 可继续滴加适量石油醚, 直至棕色固体完全溶解, 停止加热, 冷却, 析出橙黄色固体, 抽滤, 干燥, 进行薄层色谱(Thin Layer Chromatography, TLC)检验, 得到纯净的橙黄色乙酰二茂铁, 称重为1.2 g, 产率为67%。如果产物纯度不够, 可进行第二次重结晶, 只是在重结晶时用第一次过滤后的母液进行重结晶, 也能取得较高较纯的产物。

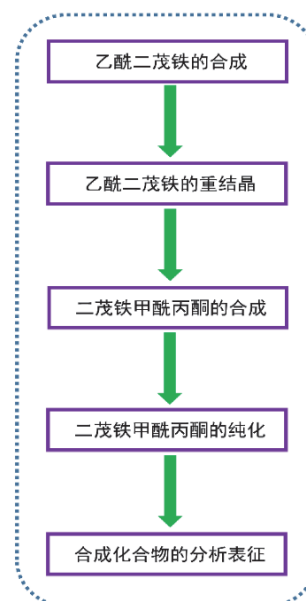


图5 创新实验步骤流程图

2.4.3 二茂铁甲酰丙酮的合成

在100 mL干燥圆底烧瓶中分别加入1.0 g乙酰二茂铁和0.3 g甲醇钠，再加入10 mL石油醚(沸程：60–90 °C)，滴液漏斗缓慢滴加3.0 mL乙酸乙酯。滴加完成后改成回流装置，70 °C回流反应1 h。反应结束后，冷却，将圆底烧瓶内的生成液转至分液漏斗中，少量水和乙酸乙酯洗涤圆底烧瓶，都转移至分液漏斗内。滴加10%的盐酸溶液，调pH至2–3(注意：应缓慢滴加，防止滴加过量)，乙酸乙酯萃取(20 mL × 3)，合并有机层，干燥，减压蒸馏除去溶剂，得到0.8 g二茂铁甲酰丙酮粗产物。在减压蒸馏过程中，回收的溶剂乙酸乙酯，可以用于二茂铁甲酰丙酮的纯化实验中，达到减少有机溶剂使用的目的，契合绿色化学发展理念。

2.4.4 二茂铁甲酰丙酮的纯化

将旋蒸后的二茂铁甲酰丙酮粗产物转移到250 mL圆底烧瓶中，加入事先配制好的饱和醋酸铜溶液50 mL，充分震荡，混合均匀，使之与醋酸铜充分结合生成蓝色絮状络合物。抽滤含有此絮状络合物的溶液，分别用乙酸乙酯(可循环使用上一步骤中回收的乙酸乙酯，下同)、乙醇和水各2 mL依次洗涤滤饼，得到固体。将此固体转移至烧杯中，加入5 mL乙酸乙酯，然后加入10 mL 10%盐酸溶液，使固体完全溶解(完全破坏络合)，出现分层现象。用乙酸乙酯(20 mL × 3)进行萃取，合并有机层，无水硫酸钠干燥。旋去溶剂，得到纯化后的1,3-二羰基化合物，即为橙红色的二茂铁甲酰丙酮。称重0.7 g，产率为65%。

3 结果与讨论

3.1 实验结果

重结晶得到的乙酰二茂铁为橙黄色固体，进行熔点测定，熔点在4X显微熔点仪上测定(未做校正)。测得熔点为83–85 °C(平行测定三次，取统计值)，文献值为84–85 °C^[16]，实验产率可达85%。核磁共振谱在Agilent-600核磁共振波谱仪测定，氘代试剂为氘代氯仿，核磁内标为四甲基硅烷。核磁共振谱图见图6和图7，核磁共振谱图数据为：¹H NMR (600 MHz, CDCl₃) δ 4.73 (s, 2H), 4.46 (s, 2H), 4.16 (s, 5H), 2.36 (s, 3H); ¹³C NMR (150 MHz, CDCl₃) δ 201.87, 79.30, 72.27, 69.81, 69.56, 27.36。¹H NMR中乙酰二茂铁的氢分为两部分：二茂铁氢和甲基氢，谱图上区分明显。甲基氢为2.36处单峰，积分为3H。4–5区间的峰为二茂铁氢，分为3组，积分比例为2:2:5。无取代茂环电子云密度大，屏蔽作用强，在高场出现，即4.16处，积分值5H。剩余两组峰位于4.73和4.46处，积分都是2H。¹³C NMR中，201.87处为乙酰二茂铁羰基上的碳，27.36处为乙酰二茂铁甲基上的碳，而69.56–79.30为二茂铁环上的10个碳。

通过“配位-解离”简单实用的方法纯化得到的二茂铁甲酰丙酮为橙红色固体，测得熔点为96–98 °C(平行测定三次，取统计值)，文献值为95–96 °C^[17]，实验产率65%。核磁共振谱图见图8和图9，核磁共振谱图数据为：¹H NMR (600 MHz, CDCl₃) δ 4.77 (s, 2H), 4.49 (s, 2H), 4.22 (s, 2H), 4.18 (s, 5H), 2.08 (s, 3H); ¹³C NMR (150 MHz, CDCl₃) δ 192.29, 186.36, 72.96, 71.89, 70.18, 68.53, 55.97, 29.65。¹H NMR中二茂铁甲酰丙酮的氢分为三部分：二茂铁氢、甲基氢和活泼亚甲基氢。甲基氢为2.08处单峰，积分为3H。活泼亚甲基氢为4.22处单峰，积分为2H。无取代茂环电子云密度大，屏蔽作用强，在高场出现，即4.18处，积分值5H。剩余两组峰位于4.77和4.49处，积分都是2H，与取代茂环上的氢分为乙酰基邻位和间位两组相符。羰基具有磁各向异性，其所在平面为去屏蔽区域；同时羰基与茂环共轭后电子将向羰基转移，对邻位的影响更大。因此取代茂环氢较无取代茂环氢位于低场，化学位移大。4.77峰为茂环上乙酰基邻位氢，4.49峰为茂环上乙酰基间位氢。¹³C NMR中，192.29和186.36处为二茂铁甲酰丙酮两个羰基上的碳，29.65处为茂铁甲酰丙酮甲基上的碳，55.97为活泼亚甲基上的碳，而68.5–77.17为二茂铁环上的10个碳。

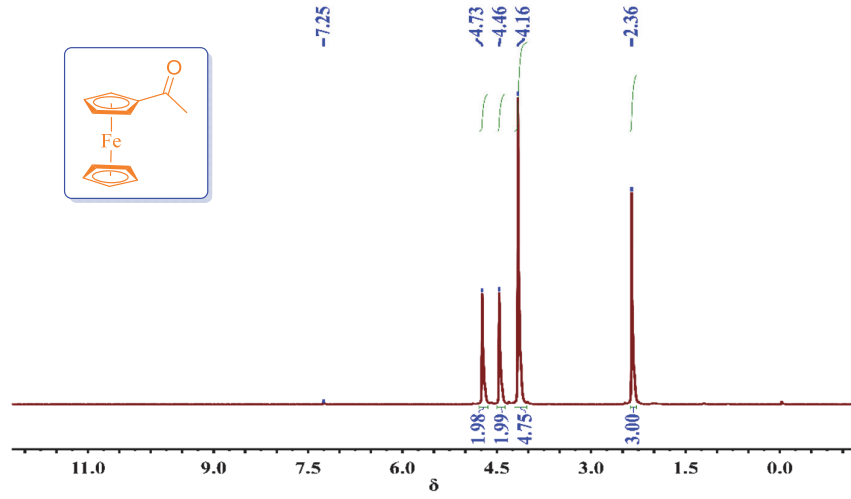


图6 乙酰二茂铁核磁共振氢谱

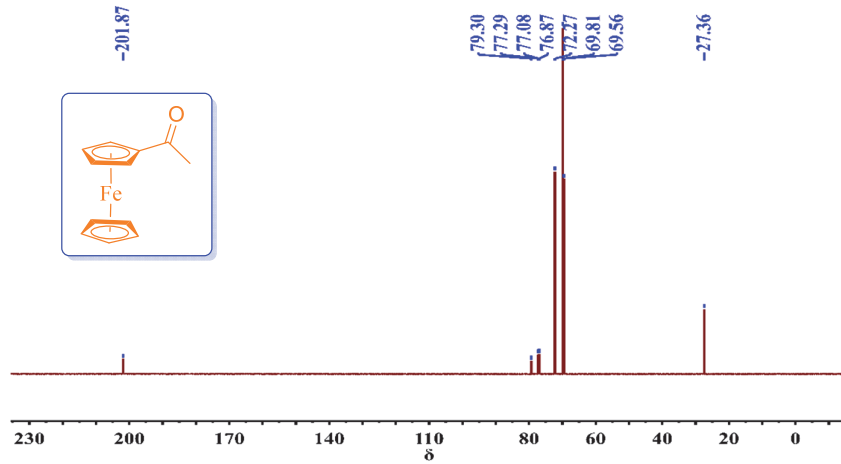


图7 乙酰二茂铁核磁共振碳谱

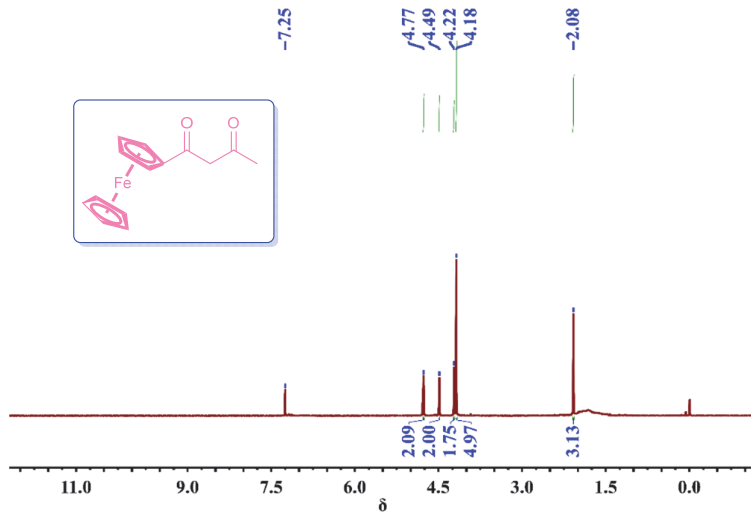


图8 二茂铁甲酰丙酮核磁共振氢谱

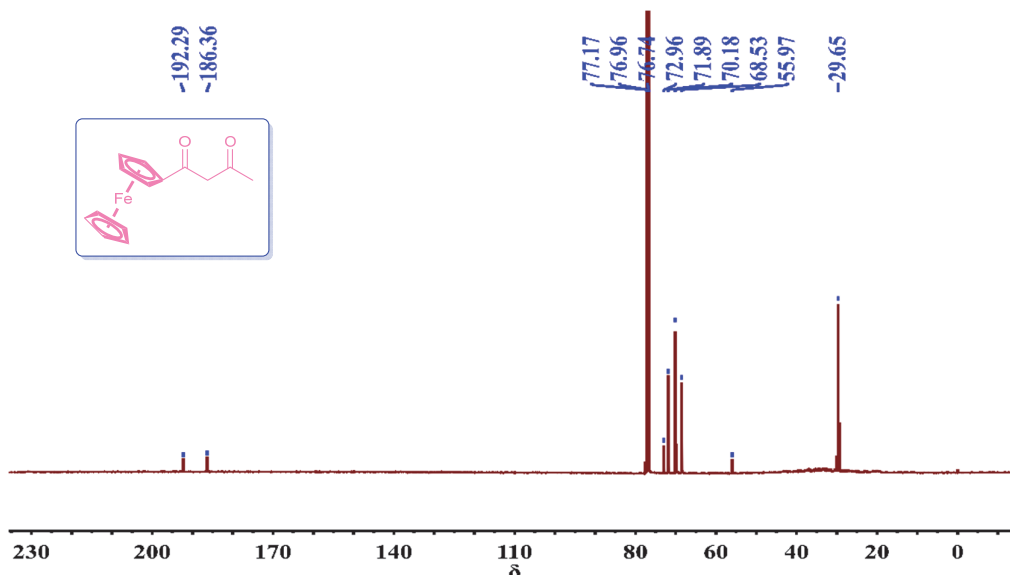


图9 二茂铁甲酰丙酮核磁共振碳谱

3.2 实验讨论

合成乙酰二茂铁过程中，反应混合物中主要含有大量的酸、产物乙酰二茂铁、少量未反应的二茂铁以及副产物二乙酰二茂铁，利用混合物各组分溶解性的不同可以通过萃取或洗涤抽滤的方法得到粗产物。首先，将反应混合物趁热倒入冰水中后，酸溶解于水中，而二茂铁及其衍生物在水中不溶。然后，加入碳酸氢钠中和，此时，要充分搅拌，使pH呈中性后进行抽滤，这样操作更便捷，并且避免了有机萃取溶剂的使用。

选择石油醚(沸程：60–90 °C)进行重结晶，主要考虑产物乙酰二茂铁和剩余的原料二茂铁和副产物二乙酰二茂铁的极性相差很大，二茂铁和二乙酰二茂铁在石油醚中的溶解度大，而产物乙酰二茂铁在石油醚中的溶解度小而析出。如果产物纯度不够，可进行第二次重结晶，只是在重结晶时用第一次过滤后的母液进行重结晶，也能取得较高较纯的产物。

二茂铁甲酰丙酮的合成过程中，采用强碱甲醇钠做催化剂，反应结束后，冰浴条件下加入稀盐酸进行中和，调pH至偏酸性。需要注意的是，应缓慢滴加稀盐酸，防止滴加过量。萃取，干燥，旋蒸除去并回收乙酸乙酯，循环使用。

在二茂铁甲酰丙酮的纯化实验中，利用二茂铁甲酰丙酮与乙酸铜反应，形成了含铜的配合物，与剩余原料和副产物分离，经过滤得到二茂铁甲酰丙酮铜配合物，然后经盐酸化处理，破坏络合，析出二茂铁甲酰丙酮。这样操作更便捷，并且避免了进行柱层析操作而使用大量的有机溶剂。

4 结语

本实验首次创新性地乙酰二茂铁的合成和二茂铁甲酰丙酮的合成结合起来，形成包括多种操作、多学科交叉融合的综合型研究型实验。特别是，在纯化二茂铁甲酰丙酮时首次采用“配位-解离”的纯化方法。该方法具有实验原理明确、简单实用易操作以及实验教学时间大大缩短等特点。原实验“乙酰二茂铁的合成”是简单的有机化学实验，2–3课时左右，改进后的实验“乙酰二茂铁和二茂铁甲酰丙酮的合成、纯化及表征”是综合性研究型实验，实验内容丰富，综合性强，易于操作及推广，可在6学时内完成，适合在本科三年级学生中开设。在实验教学过程中采用双轨制的教学原则，丰富了实验内容，做到理论和应用相结合，学以致用，践行“两性一度”的金课标准。

本综合性研究型实验已在安徽农业大学应用化学专业进行了3轮教学实践,取得了良好的实验效果,学生总体对该实验评价很高。通过该实验,可以有效锻炼学生的实验操作技能以及分析问题、解决问题的能力。

参 考 文 献

- [1] Pauson, P. L.; Kealy, T. J. *Nature* **1951**, *168* (4285), 1039.
- [2] Wilkinson, G.; Rosenblum, M.; Whiting, M. C. *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, *78* (8), 2125.
- [3] Kanis, D. R. *Chem. Rev.* **1994**, *94* (1), 230.
- [4] 北京师范大学, 华中师范大学, 南京师范大学. 无机化学. 北京: 高等教育出版社, 2020: 867–869.
- [5] 项斯芬, 姚兴庆. 中级无机化学. 北京: 北京大学出版社, 2024: 179–182.
- [6] 任红艳, 李广洲, 宋心琦. 大学化学, **2003**, *18* (6), 57.
- [7] Cullen, W. R.; Woollins, J. D. *Coord. Chem. Rev.* **1981**, *39* (1–2), 1.
- [8] 徐伟亮. 基础化学实验. 北京: 科学出版社, 2005: 373–375.
- [9] 白银娟, 南志祥, 李珺. 大学化学, **2016**, *31* (8), 81.
- [10] 袁耀锋. 大学化学, **2019**, *34* (12), 91.
- [11] Birdwhistell, K. R.; Nguyen, A.; Ramos, E. J.; Kobelja, R. *J. Chem. Edu.* **2008**, *85* (2), 261.
- [12] 兰州大学. 有机化学实验. 第3版. 北京: 高等教育出版社, 2010: 265–267.
- [13] 刘约权, 李敬慈, 杨丽华. 实验化学(上册). 第3版. 北京: 中国农业出版社, 2019, 262–264.
- [14] Imai, H.; Ota, T. *Bull. Chem. Soc. Jap.* **1974**, *47* (10), 2497.
- [15] Vigato, P. A.; Peruzzo, V.; Tamburini, S. *Coord. Chem. Rev.* **2009**, *253* (7–8), 1099.
- [16] Graham, P. J.; Lindsey, R. V.; Parshall, G. W.; Peterson, M. L.; Whitman, G. M. *J. Am. Chem. Soc.* **1957**, *79* (13), 3416.
- [17] 张国敏, 熊和平, 张伦. 无机化学, **1985**, *1* (1), 122.