

浙江大学实验报告

95

课程名称：有机化学实验 实验类型：设计型

实验项目名称：乙酰二茂铁的合成与柱色谱纯化

学生姓名：秦寒冰 专业：生物科学(强基) 学号：

同组学生姓名：无

指导老师：蓝国纯

实验地点：化学中心532 实验日期：2025年12月4日

装订线

- 一、实验目的和要求
- 二、实验内容和原理
- 三、主要仪器设备（装置图）
- 四、主要试剂及产物的理化性质
- 五、实验步骤和现象及数据记录
- 六、实验结果与分析
- 七、讨论、心得

一、实验目的和要求

1. 掌握二茂铁的Friedel-Crafts酰基化反应制备乙酰二茂铁的原理和实验操作。
2. 掌握磁力搅拌器的使用方法。
3. 掌握利用TLC跟踪反应进程。
4. 学习柱色谱分离技术。

实验名称: _____ 姓名: _____ 学号: _____

二、实验内容和原理.

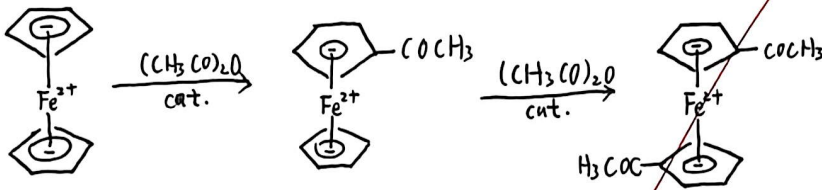
二茂铁是最重要的金属茂基配合物,是夹心配合物,包含两个环戊二烯环与铁原子成键.

二茂铁具有芳香性,其茂基环上能发生多种取代反应,且亲电取代反应比苯更容易,可在环上形成多种取代基的衍生物.二茂铁广泛用于火箭燃料添加剂、汽油抗震剂、紫外光吸收剂等.

二茂铁与乙酸酐可发生Friedel-Crafts反应,根据条件不同形成取代个数不同的产物.以磷酸、HF、BF₃催化时生成单取代乙酰二茂铁.

乙酰基钝化作用使进攻第二个茂环生成1,1'-二乙酰基二茂铁.以无水FeCl₃催化,酰氯或酸酐为酰化剂,酰化剂与二茂铁物质的量比为2:1时反应物以1,1'-二取代产物为主.

装
订
线



柱色谱:分离混合物和提纯少量有机化合物,分经典柱色谱、气相色谱与高效液相色谱.气相色谱法的固定相可以是普通的固体吸附剂,也可以是惰性固体表面均匀涂布的高沸点有机化合物.高效液相色谱的固定相除固体吸附剂,更多的是键合在载体表面的特种有机化合物,应用更广.

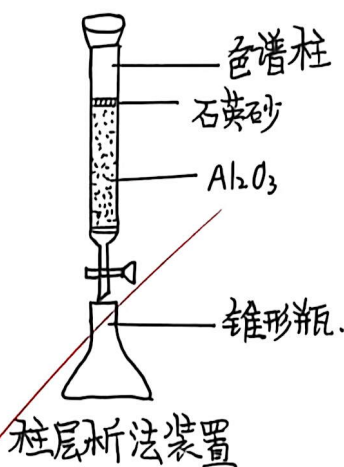
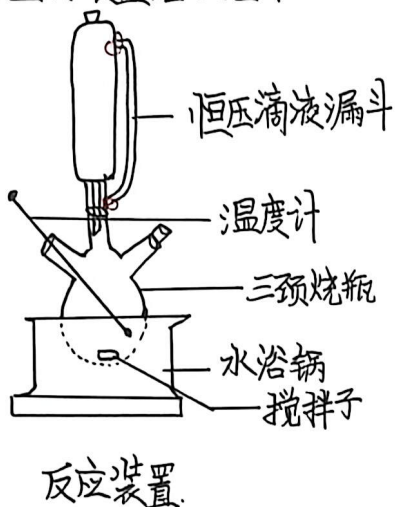
流程: 装柱 → 上样 → 洗脱 → 收集.

三、主要试剂与产物的理化性质

名称	分子量	性状	熔点/°C	沸点/°C	相对密度	折光率	溶解度
二茂铁	186.03	桔黄色针状结晶	172.5-173	249	1.49	1.446	不溶于水,溶于苯.
乙酰二茂铁	228.068	橙色结晶粉末	81-83	160-163	\	1.502	不溶于水,易溶于苯
二乙酰二茂铁	270.1	棕色至棕色固体	125-127	\	\	\	不溶于水
乙酸酐	102.09	无色易挥发液体	-73.1	140	1.087	1.389	溶于冷水,热水分解
磷酸	98.00	无色透明粘稠液体	21	158	1.685	1.685	溶于水或乙醇

实验名称: _____ 姓名: _____ 学号: _____

四. 主要装置结构图.



装

五. 实验步骤、现象与数据.

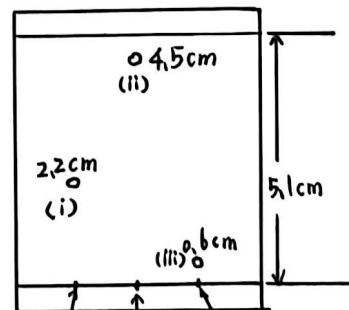
订
线

1. 在 100 ml 三口烧瓶中加入 0.98g 二茂铁和 10ml 乙酸酐, 搭建装置 (带水浴, 温度计), 反应前点样爬板.
2. 搅拌下滴加 2ml 85% 的磷酸 (恒压滴液漏斗加入), 点样爬板.
3. 55~60°C 水浴上加热搅拌约 25min 左右, 采用薄层色谱跟踪反应.
4. 将反应混合物倾入盛有 40g 碎冰的 400ml 烧杯中, 并用 10ml 冷水冲洗烧瓶并入烧杯中.
5. 搅拌下分批加入固体 Na_2CO_3 至溶液呈中性, 将中和后的反应混合液置于冰水浴中冷却 15min.
6. 抽滤得到橙黄色固体粗产品, 用 30ml 冰水洗涤 3 次, 压干后真空干燥, 之后进行色谱.

反应温度约为 58°C.
反应时间约为 40min

每 15s 加入一滴, 温度计温度逐渐上升, 随磷酸的加入, 溶液颜色逐渐加深
红棕色 → 深褐色 → 黑褐色.

①. 第一次爬板



一取代 样品 二取代
(i). 红棕色 (ii). 黄褐色
(iii). 黄褐色

实验名称: _____ 姓名: _____ 学号: _____

柱色谱操作:

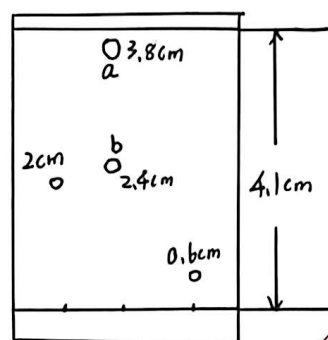
装柱—上样—洗脱—收集

上样时注意溶剂液面刚好到相切时再一点一点地加样,待液面与石英砂表面接近时,滴加少量洗脱剂洗涤,待洗脱剂到石英砂表面时,再少量洗脱剂,直到样品全部进入固定相后再加入大量洗脱剂。本次选取乙酸乙酯:石油醚=1:4

选取粗样品 0.2g.

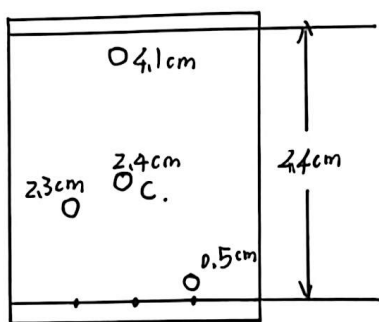
↓ 4.1cm 时修板这个 -2

②. 第二次点样爬板



a: 黄色 b: 黄褐色

③. 第三次点样爬板



柱色谱前烧瓶为 82.80g

旋蒸之后烧瓶为 82.96g.

∴ 产品为 0.16g. 干燥后粗产品为 0.76g.

随柱色谱分离的过程,下方先分离出黄色的二茂铁,后洗脱后为橙黄色乙酰二茂铁.

装
订
线

六. 实验结果与分析

(1). 制备乙酰二茂铁时, 理论产量 $m_{理} = \frac{0.98g}{186.03g/mol} \times 228.068g = 1.20g$.

由干燥后粗品为 0.76g = $m_{粗}$.

∴ 粗产品产率 $w_{粗} = \frac{m_{粗}}{m_{理}} \times 100\% = \frac{0.76g}{1.20g} \times 100\% = 63.3\%$

制备中三次进行取样进行薄层色谱分析, 可见, 随反应时间的增加, 乙酰二茂铁的产率逐渐增加, 由此中间的黄褐色点位置与左侧乙酰二茂铁标准样品点相接近.

①. 第一次爬板: $R_f(\text{二茂铁}) = \frac{4.5cm}{5.1cm} = 0.88$ $R_f(\text{乙酰二茂铁}) = \frac{2.2cm}{5.1cm} = 0.43$
 $R_f(\text{二乙酰二茂铁}) = \frac{0.6cm}{5.1cm} = 0.12$

②. 第二次爬板: $R_f(\text{乙酰二茂铁}) = \frac{2cm}{4.1cm} = 0.49$ $R_f(\text{二乙酰二茂铁}) = \frac{0.6cm}{4.1cm} = 0.15$
 $R_f(\text{二茂铁}) = \frac{3.8cm}{4.1cm} = 0.93$ $R_f(b) = \frac{2.4cm}{4.1cm} = 0.58$.

实验名称: _____ 姓名: _____ 学号: _____

③、第三次爬板: $R_f(\text{乙酰二茂铁}) = \frac{2.3\text{cm}}{4.4\text{cm}} = 0.52$ $R_f(\text{二乙酰二茂铁})$
 $= \frac{0.5\text{cm}}{4.4\text{cm}} = 0.11$ $R_f(\text{二茂铁}) = \frac{4.1\text{cm}}{4.4\text{cm}} = 0.93$
 $R_f(\text{C}) = \frac{2.4\text{cm}}{4.4\text{cm}} = 0.54$

可见第三次爬板处的点比第二次爬板反处的点迁移率更接近乙酰二茂铁的迁移率, 在考虑拖尾效应的情况下, 可知反应接近合成更多乙酰二茂铁, 且二乙酰二茂铁未有合成。

(2) 柱色谱分离: 柱色谱加入样品用量为 0.2g, $m_p = 0.16\text{g}$. \therefore 柱色谱分离效率为 $w = \frac{0.16\text{g}}{0.2\text{g}} = 80\%$.

七、实验讨论与心得.

本次实验反应得到的粗产品产率为 63.3%, 产率较为一般。由第三次爬板结果可知, 可能是反应未彻底进行, 因为仍有二茂铁条带出现。若要增大反应的进行程度, 可增加乙酸酐用量, 但考虑到反应平衡的限度, 可尝试将产品及时分离, 促进反应平衡右移。(乙酰二茂铁的沸点约 160°C 左右, 二茂铁沸点为 249°C, 乙酸酐沸点为 140°C, 因此可以进行分馏带出产品, 但由于乙酸酐与乙酰二茂铁沸点接近, 可以多次回收再分馏出产品。

同时, 进行柱色谱分离时, 在加入样品时要注意一点点慢慢滴入, 注意不要把石英砂冲散或冲沉下去。在加入石油醚时应注意用量, 刚好使石英砂湿润但又不至于下方的 Al_2O_3 被弄干。多次少量加入石油醚后使样品完全进入 Al_2O_3 中后, 待样品进入后分开一段时间再同样地加入洗脱液进行第二次洗脱。