双乙酰基二茂铁的合成及其与 1,10-邻菲啰啉之间的光配体交换反应产物剖析

——推荐一个新颖有趣的综合化学实验

孟祥茹, 李纲*

郑州大学化学学院, 绿色催化中心, 郑州 450001

摘要: 首先以二茂铁和乙酰氯为原料, 通过Friedel-Crafts酰基化反应制备1,1'-二乙酰基二茂铁(DAF), 此过程涉及低温控制、无水无氧操作、萃取、减压蒸馏、重结晶等基本操作; 然后利用DAF的光敏性以及1,10-邻菲啰啉(phen)的强螯合能力, 在可见光的照射下进行配体交换反应: phen取代乙酰基环戊二烯配体并得到配合物 $[\text{Fe}(\text{phen})_3](\text{C}_5\text{H}_4\text{COCH}_3)_2 \cdot \text{CH}_3\text{CN} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。最后借助粉末X射线衍射、元素分析、红外光谱、核磁共振氢谱等手段确定光反应产物的组成。本实验难度适中, 测试手段多样, 使得大三或者大四的本科生能够在综合化学实验(I)以及无机、分析、有机化学实验的基础上, 独立完成一个基本的科研训练过程。

关键词: 1,1'-二乙酰基二茂铁; 1,10-邻菲啰啉; 光配体交换反应; 综合化学实验

中图分类号: G64; O6

Synthesis of Diacetylferrocene and Analysis of Photo-ligand Exchange Reaction Product between Diacetylferrocene and 1,10-Phenanthroline: A New and Interesting Comprehensive Chemistry Experiment

Xiangru Meng, Gang Li *

Green Catalysis Center, College of Chemistry, Zhengzhou University, Zhengzhou 450001, China.

Abstract: 1,1-diacetylferrocene (DAF) was synthesized through Friedel-Crafts acylation reaction by using ferrocene and acetylchloride as starting materials. This process involves basic laboratory skills, such as low temperature control, anhydrous and anoxic operation, extraction, vacuum distillation and recrystallization. The photo-ligand exchange reaction between DAF and 1,10-phenanthroline (phen) was carried out under visible light irradiation due to the photosensitivity of DAF and the strong chelating ability of phen. Phen substituted acetyl cyclopentadiene ligand, and produced complex $[\text{Fe}(\text{phen})_3](\text{C}_5\text{H}_4\text{COCH}_3)_2 \cdot \text{CH}_3\text{CN} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. The composition of the photoreaction product was determined by means of powder X-ray diffraction, elemental analysis, infrared spectrum and ^1H NMR spectra. This comprehensive chemistry experiment is appropriate in difficulty, and the testing methods are diversified, which enables junior or senior undergraduates to complete a basic scientific research training process independently on the basis of comprehensive laboratory (I) and basic inorganic, analytical and organic chemistry laboratories.

Key Words: 1,1-Diacetylferrocene; 1,10-Phenanthroline; Photo-ligand exchange reaction; Comprehensive chemistry experiment

收稿: 2020-08-27; 录用: 2020-09-24; 网络发表: 2020-11-06

*通讯作者, Email: gangli@zzu.edu.cn

基金资助: 2017 年郑州大学校级质量工程项目“重点教材建设项目”

1951年, Kealy和Pauson在用格氏试剂 $\text{C}_5\text{H}_5\text{MgBr}$ 处理 FeCl_3 时, 意外得到了一种稳定的橙黄色固体, 经测定其分子量及C、H、Fe的含量, 确定其分子式为: $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{Fe}$, 并命名为dicyclopentadienyl iron, 即二茂铁^[1]。随后Wilkinson和Fisher两个课题组分别对二茂铁的结构进行了进一步研究, 确定其为夹心型结构且两个茂环相互错开成全错结构^[2,3]。基于这两个课题组对二茂铁结构的确定所做出的突出贡献, 这两位科学家分享了1973年的诺贝尔化学奖。

二茂铁的制备及其结构的确定开辟了金属有机化学的一个新领域。几十年来, 人们对二茂铁及其衍生物的研究热情一直有增无减, 合成了种类繁多的二茂铁衍生物, 并对其在非线性光学材料、分子磁体材料、绿色催化、医药等领域的应用进行了广泛而系统的研究^[4-7], 发现了一批具有潜在应用价值的二茂铁衍生物。另外, 由于二茂铁属于一种夹心型 π 配合物, 其中的一个茂环或者两个茂环可以与其他 π 配体发生配体交换反应生成一系列的 π 配合物^[8-11], 例如, Astruc及其合作者通过二乙酰基二茂铁与苯或者甲苯之间的配体交换反应得到了两个新的 π 配合物^[12]。

到目前为止, 文献中有关二茂铁及其衍生物的配体交换大多是在热反应条件下进行的, 芳烃与二茂铁衍生物直接进行光配体交换反应的报道很少。本实验首先希望学生利用前期的学习基础, 完整合成并提纯1,1'-二乙酰基二茂铁(DAF), 进而利用DAF的光敏性以及1,10-邻菲罗啉(phen)的强螯合能力, 在可见光的照射下发生phen取代乙酰基环戊二烯配体的光反应并得到相应的配合物 $[\text{Fe}(\text{phen})_3](\text{C}_5\text{H}_4\text{COCH}_3)_2 \cdot \text{CH}_3\text{CN} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。然后让学生利用前面两年半或者三年所学的理论知识以及所掌握的实验技能, 对光反应产物进行剖析, 最终确定其结构和组成, 完成一个科研的系统训练。

本实验所涉及的内容发表在1997年9月的*Inorganica Chimica Acta*上^[13]。以该文的研究结果为基础, 将相关的研究内容设计成了一个适合高年级本科生的综合化学实验课题, 对于学生的实验能力、科研能力以及综合分析能力都是很好的锻炼。据我们所知, 这也是第一次将有关二茂铁衍生物的光配体交换反应引入到本科生的化学实验训练中。

1 实验目的

- (1) 练习如何通过查阅文献去了解二茂铁及其衍生物的物理和化学性质。
- (2) 掌握1,1'-二乙酰基二茂铁的合成原理和方法以及相关实验仪器的操作方法。
- (3) 认识一种光配体交换反应。
- (4) 掌握一种光化学反应产物的分析方法。
- (5) 掌握元素分析、红外光谱、核磁共振谱、粉末X射线衍射图谱的测试方法以及分析方法。
- (6) 在综合化学实验(I)以及无机、分析、有机化学实验的基础上完成该综合性实验。

2 实验原理

研究表明含有光活性羰基的酰基二茂铁具有较大的光活性^[14,15]。1,1'-二乙酰基二茂铁(DAF)是一种简单易得的光活性羰基二茂铁衍生物, 可以通过二茂铁与乙酰氯或者醋酸酐之间的Friedel-Crafts酰基化反应得到^[16,17], 这两种方法均需选择无水三氯化铝作为催化剂。

本实验以二茂铁和乙酰氯为原料, 无水三氯化铝为催化剂, 先后在冰水浴和室温下反应得到DAF。其主要反应如式(1)所示:

含有光活性羰基的DAF在可见光的作用下, 可与1,10-邻菲罗啉(phen)进行光配体交换反应, 其主要反应如式(2)所示:

其机理是在可见光作用下, 发生了从金属到配体的电荷转移, 这种荷移有利于茂环上羰基的光烯醇化, 其结果是削弱了茂环与 Fe^{2+} 的配位, 加上phen与 Fe^{2+} 的强配位能力, 也促进了这种电荷的转移, 从而生成了配合阳离子 $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$, 而茂环部分则以烯醇化阴离子的形式处于配合物的外界。借助于元素分析、红外光谱、核磁共振谱、粉末X射线衍射图谱等测试手段可以最终确定光配体交换产物的结构与组成。

3 主要试剂和仪器

3.1 试剂

所有试剂均为市售分析纯。二茂铁, 乙酰氯, 无水三氯化铝, 1,10-邻菲啰啉来自阿拉丁试剂有限公司, 二氯甲烷, 氯化钠, 碳酸氢钠, 无水硫酸镁, 乙腈, 四氯化碳, 氢氧化钠, 高氯酸钠来自国药集团化学试剂有限公司, 盐酸来自洛阳市化学试剂厂, 氮气来自河南科益气体股份有限公司, 纯度: 99.999%。二氯甲烷在使用之前先用分子筛干燥48 h, 其他试剂在使用前未做进一步处理。

3.2 仪器

电子分析天平(赛多利斯科学仪器有限公司, BS 224 S), 电热磁力搅拌器(巩义市予华仪器有限责任公司, GJB-A180), 旋转蒸发仪(郑州长城科工贸有限公司, R-3001), 循环水泵(郑州长城科工贸有限公司, SHB-III), 真空干燥箱(重庆银河设备有限公司, CS101-1AB), 真空泵(郑州长城科工贸有限公司, MP-201Z), 氙灯光源(北京中教金源科技有限公司, EL-HXUV300), 红外光谱仪(Bruker-ALPHA傅立叶变换红外分光光度计)、核磁共振仪(瑞士Bruker, AVIII HD 600), 元素分析仪(美国Thermo, FLASH EA 1112), X射线粉末衍射仪(荷兰PANalytical X' Pert PRO衍射仪)。

4 实验步骤

4.1 DAF的合成

将干净、干燥的100 mL三口瓶置于冰水浴中, 依次加入10 mL二氯甲烷, 30 mmol (4.0 g)研细的无水三氯化铝, 搅拌下滴加乙酰氯(25 mmol, 2 mL)的二氯甲烷溶液(5 mL)。滴加完毕, 通入氮气, 继续在冰水浴中搅拌并缓慢滴加二茂铁(10 mmol, 1.9 g)的二氯甲烷溶液(6 mL), 反应液变为紫红色, 10 min内加完。然后在室温下反应2 h。反应结束后将反应混合物倾倒入冰水混合物中, 分出有机相, 水相用二氯甲烷萃取(3×10 mL), 合并有机相, 依次用饱和食盐水和5%的碳酸氢钠溶液洗涤, 减压下蒸除溶剂, 得到粗品。所得粗品在水中重结晶, 得到红色针状晶体, 真空干燥, 称重并计算产率。

4.2 DAF与phen之间的光配体交换反应

在100 mL的圆底烧瓶中, 加入DAF (0.54 g, 2 mmol)、phen (1.08 g, 6 mmol)以及40 mL乙腈, 充分搅拌使固体全部溶解。减压抽除体系中的氧, 关闭活塞, 置于装有冰水的烧杯中, 氙灯光源透过烧杯壁和冰水照在真空反应瓶内的反应液上, 曝光30 min后, 减压蒸除溶剂, 残余物用 CCl_4 多次洗涤以便除去剩余的反应物, 直至 CCl_4 不再着色, 抽滤, 得红色微晶状产物。真空干燥, 称重并计算产率。

5 结果与讨论

5.1 DAF的特征

红外光谱是化合物结构与组成的常见表征方式之一。在红外光谱仪上测定光反应产物的红外光谱, 与数据库中(网址: https://sdb.sdb.aist.go.jp/sdb/cgi-bin/direct_frame_top.cgi) DAF的红外光谱进行

比较,可以初步确认第一步的反应产物确实是DAF。另外, Rosenblum曾对二茂铁及其衍生物的红外光谱进行了总结,给出了可作为结构鉴定依据的1100–1000规则^[18]:二茂铁在3096、1420、1100、1000和820 cm^{-1} 附近有振动吸收峰,如果只有一个茂环被取代,就会在1100和1000 cm^{-1} 附近出现特征吸收峰;若两个茂环均被取代,则两峰消失。如果产物的红外光谱图与数据库中的红外光谱图一致,在3091 cm^{-1} 附近处出现C–H的伸缩振动峰,在1663 cm^{-1} 附近处出现C=O的伸缩振动峰,在1456 cm^{-1} 附近处出现–CH₃变形振动峰,而在1100 cm^{-1} 和1000 cm^{-1} 附近没有特征峰。则可以判定在茂环上发生了酰化反应,而且是双酰化反应而不是单酰化反应,生成的产物是目标产物1,1'-二乙酰基二茂铁。

5.2 DAF与phen之间的光配体交换反应产物的确定

5.2.1 通过红外光谱初步确定光反应产物

测定光反应产物的红外光谱,并与文献^[13]中的红外光谱进行比较。在该产物的红外光谱中,C–H弯曲振动峰由phen的740 cm^{-1} 移至配合物的724 cm^{-1} 。表明phen分子中含有孤电子对的两个氮原子参与了配位,与铁(II)离子之间形成了整合五元环^[19]。DAF红外光谱中的C–Fe弯曲振动峰(724 cm^{-1} , m)的消失说明DAF已经解离,而C=O伸缩振动峰(1633 cm^{-1} , s)的消失则说明乙酰基环戊二烯阴离子发生了烯醇化。

5.2.2 通过测定光反应产物的XRD图谱,确定光反应产物

借助粉末X射线衍射仪测定化合物的XRD图谱,然后与标准卡片对照,即可确定化合物的组成。对于该光配体交换反应,其产物的XRD图谱不能在标准卡片库中找到,因此我们在乙腈、苯和环己烷的混合溶剂中培养了该产物的单晶,并且成功测定了该单晶的晶体结构。结果显示该光反应产物的分子式为 $[\text{Fe}(\text{phen})_3](\text{C}_5\text{H}_4\text{COCH}_3)_2 \cdot \text{CH}_3\text{CN} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 。借助该单晶的cif数据和mercury软件,可以模拟出该产物的XRD图谱(图1)。学生只需要测定该产物的XRD图谱,然后与图1比较即可确定其光反应产物的组成。

5.2.3 通过化学方法确定光反应产物

5.2.3.1 光反应产物中阴离子的确定

称取0.5 g光反应产物溶于4 mL水中,然后用2 mol·L⁻¹的盐酸(5 mL)进行酸化,使产物的阴离子质子化,以少量的CCl₄多次萃取,合并有机相,水洗,适量的无水MgSO₄干燥,滤出亮黄色的CCl₄溶液,进行核磁共振氢谱测试。其核磁共振氢谱图分析如下,¹H NMR (CCl₄): δ 2.38 (s, 3H), 3.30 (m, 2H), 6.63 (m, 1H), 6.73 (m, 1H), 7.33 (m, 1H)。根据文献^[20]报道,乙酰基环戊二烯阴离子(a)可以如图2所示烯醇化得到(b),也可以质子化得到(c)。

图1 光配体交换反应产物的XRD谱图

图2 乙酰基环戊二烯阴离子的存在形式

本实验得到的核磁共振氢谱与文献^[20]报道的化合物(c)的核磁共振氢谱相吻合。结合光反应产物的红外光谱的分析结果:乙酰基环戊二烯阴离子发生了烯醇化。由此可以推断光反应产物的阴离子

部分为:

5.2.3.2 光反应产物中阳离子的确定

把上述 CCl_4 萃取后的鲜红色水相,用 $4\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的 NaOH 水溶液调至中性,然后在搅拌下滴加饱和 NaClO_4 水溶液,可以观察到有大量红色絮状沉淀生成,过滤,水洗,在乙腈和水的混和溶剂中重结晶,得暗红色针状晶体。进行元素分析的测试,与按照 $[\text{Fe}(\text{phen})_3](\text{ClO}_4)_2$ 理论计算的元素含量进行比较,推断产物的组成。测试其红外光谱,从该红外光谱中可分析出 3062 cm^{-1} 为 $\text{Ar}-\text{H}$ 伸缩振动, 1631 、 1578 、 1514 cm^{-1} 为芳环骨架伸缩振动, 1416 cm^{-1} 为 $\text{C}=\text{N}$ 伸缩振动, 1088 cm^{-1} 为 ClO_4^- 的特征伸缩振动吸收峰, 847 、 725 cm^{-1} 为 $\text{Ar}-\text{H}$ 面外弯曲振动。结合文献^[13],可以初步确认该暗红色固体是 $[\text{Fe}(\text{phen})_3](\text{ClO}_4)_2$ 。另外,还可以测定该暗红色固体的XRD图谱,然后与图3进行比较,二者吻合的很好,可以最终确定该红色固体为 $[\text{Fe}(\text{phen})_3](\text{ClO}_4)_2$ 。据此可以判断光反应产物的阳离子部分为: $[\text{Fe}(\text{phen})_3]^{2+}$ 。

图3 $[\text{Fe}(\text{phen})_3](\text{ClO}_4)_2$ 的XRD谱图

综上所述,最终可以推断光反应产物为:

6 实验安排和教学组织建议

本实验可以分为三个模块。模块1: DAF的合成与表征(需要6小时,包括本实验的4.1、5.1部分);模块2: DAF与phen之间的光配体交换反应及其产物的红外光谱和XRD图谱表征(需要6小时,包括本实验的4.2、5.2.1、5.2.2部分);模块3: DAF与phen之间的光配体交换反应以及通过化学方法确定光反应产物(需要6小时,包括本实验的4.2、5.2.3部分)。在实际的教学过程中根据仪器设备的具体情况以及课时的要求,可以按照表1灵活安排实验内容。

表1 实验内容与对应的学时

6小时	12小时	18小时
模块1	模块1+模块2	模块1+模块2+模块3
模块2 (实验室提供DAF)	模块1+模块3	
模块3 (实验室提供DAF)	模块2+模块3 (实验室提供DAF)	

以前我校化学专业本科只有一门综合化学实验,我们采用的是模块1+模块3的教学模式。从2016年开始,针对大三本科生开设了综合化学实验(I),其内容涉及十多种大型仪器的操作和使用。其中包括单晶X射线衍射仪、粉末X射线衍射仪、透射电镜、扫描电镜、元素分析仪、核磁共振仪、气相色谱质谱联用仪、红外光谱仪、荧光光谱仪、紫外-可见吸收光谱仪等。从2017年开始,我们把该实验内容纳入了综合化学实验(II),采用了模块1+模块2+模块3的教学模式。学生实验以小组为单位进行,2-4人一组。通过这些年的试验教学实践,取得了良好的教学效果。学生普遍反映该实验让他们认识到了如何完成一个基本的科研过程,为今后顺利地开展工作奠定了基础。

7 结语

本文介绍了一种利用Friedel-Crafts酰基化反应制备含有光活性羰基基团的二茂铁衍生物-1,1'-二乙酰基二茂铁(DAF)的方法。然后探究了在可见光的照射下DAF与phen之间的光配体交换反应。在对光反应产物进行表征的过程中,让学生更进一步地认识元素分析、红外光谱、核磁共振谱、X射线衍射技术等在现代化学中的应用。本实验有助于引导学生在综合化学实验(I)、无机、分析、有机化学实验的基础上独立开展科学研究,为今后从事科学研究打下初步的基础。

参 考 文 献

- [1] Kealy, T. J.; Pauson, P. L. *Nature* **1951**, *168*, 1039.
- [2] Wilkinson, G.; Rosenblum, M.; Whiting, M. C.; Woodward, R. B. *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, *74* (8), 2125.
- [3] Fisher, E. O.; Pfab, W. *Z. Naturforsch.* **1952**, *7b*, 377.
- [4] Rahimi, M.; Chermette, H.; Jamehbozorgi, S.; Ghiasi, R.; Kalhor, M. P. *Russ. J. Phys. Chem.* **2019**, *A93* (9), 1747.
- [5] Miller, J. S. *Chem. Rev.* **1988**, *88* (1), 201.
- [6] Foo, K.; Sella, E.; Thomé, I.; Eastgate, M. D.; Baran, P. S. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136* (14), 5279.
- [7] 李标, 刘秋霞, 周元清, 贾赵栋, 朱曼毓, 徐琰, 宋毛平. 有机化学, **2017**, *37*, 2008.
- [8] Roman, E.; Dabard, R.; Moinet, C.; Astruc, D. *Tetrahedron Lett.* **1979**, *16*, 1433.
- [9] Astruc, D. *Tetrahedron* **1983**, *39* (24), 4027.
- [10] Sutherland, R. G.; Iobal, M.; Piórko, A. *J. Organomet. Chem.* **1986**, *302* (3), 307.
- [11] Nesmeyanov, A. N.; Vol'kenau, N. A.; Bolesova, I. N. *Tetrahedron Lett.* **1963**, *94* (25), 1725.
- [12] Astruc, D. *Tetrahedron Lett.* **1973**, *4* (36), 3437.
- [13] Che, D. J.; Li, G.; Du, B. S.; Zhang, Z.; Li, Y. H. *Inorg. Chim. Acta* **1997**, *261* (2), 121.
- [14] 纪海星, 徐广智, 孙利军, 师树简. 化学通报, **1987**, No. 9, 26.
- [15] Xia, X.; Yu, H.; Wang, L.; Deng, Z.; Shea, K. J.; Abdina, Z. U. *Eur. Polym. J.* **2018**, *100*, 103.
- [16] 张俊祥, 高松平, 王之珏. 兵工学报, **2008**, *29* (4), 500.
- [17] 吴平, 任帅. 吉林化工学院学报, **2017**, *34* (7), 15.
- [18] 钱鹰, 孙岳明, 刘举正. 功能材料, **1999**, *30* (6), 604.
- [19] 于斌, 孙波, 赵莹, 阎晓琦. 光谱学与光谱分析, **2004**, *24* (12), 1571.
- [20] Okuyama, T.; Ikenouchi, Y.; Fueno, T. *J. Am. Chem. Soc.* **1978**, *100* (19), 6162.