

文章编号: 1006-9941(2008)02-0128-03

## 草酰基二茂铁衍生物合成与结构表征

唐孝明, 李战雄, 唐松青, 陈国强

(苏州大学材料工程学院, 江苏 苏州 215021)

**摘要:**以草酰氯为酰化剂,无水三氯化铝为催化剂,二氯乙烷为溶剂,对二茂铁和乙基二茂铁分别进行了草酰化反应,得到了草酰基二茂铁和草酰基-(乙基二茂铁)两种草酰基二茂铁衍生物。通过<sup>1</sup>H NMR、FT-IR、质谱和元素分析对目标产物进行了结构表征;利用差热分析(DTA)和热重(TG)研究了在高氯酸铵(AP)中分别添加 5% 题目标化合物后的热分解性能,发现添加草酰基二茂铁衍生物后,AP 的 DTG 峰温提前了约 100 °C。

**关键词:**有机化学;草酰基二茂铁;草酰基-(乙基二茂铁);合成

**中图分类号:**TJ55; O62

**文献标识码:**A

### 1 引言

二茂铁衍生物用作丁羟复合固体推进剂中的燃速催化剂已被国内外广泛报道<sup>[1]</sup>。其中,双核二茂铁衍生物由于具有燃速催化效果优良<sup>[2]</sup>,沸点高,热稳定性好,不易挥发,在固体推进剂中不易迁移等优点,逐渐取代了单核二茂铁类燃速催化剂,且其具有增塑性,工艺性能好,是目前应用较广泛的一类燃速催化剂。

最为人们所熟知的双烷基二茂铁衍生物是 2,2-双(乙基二茂铁基)-丙烷(GFP),由美国<sup>[3]</sup>最先合成出来(Catocene)并应用于固体推进剂燃速催化,是一种高效燃速催化剂,它挥发小,热稳定性好。

2004 年,边占喜等<sup>[4]</sup>也在浓硫酸-甲醇混合溶剂中使单烷基二茂铁和双烷基二茂铁分别与丙酮进行非均相缩合反应,通过柱层析分离得到了 2,2-二(单烷基二茂铁基)丙烷和 2,2-二(双烷基二茂铁基)丙烷两个系列的化合物。并比较单烷基二茂铁基丙烷和双烷基二茂铁基丙烷在固体推进剂中的燃速催化效能,得出了两个系列化合物燃速催化效率均随着烷基碳链增长表现出缓慢下降的趋势,这主要是其铁含量降低的原因,在铁含量相同的情况下,双烷基二茂铁基丙烷燃速催化性能明显高于单烷基二茂铁基丙烷。

本文报道了一种含草酰基的双核二茂铁衍生物合成方法,由此合成了两种草酰基二茂铁衍生物,并以差热分析(DTA)和热重分析(TG)研究了其对高氯酸铵

(AP)的催化热分解性能。

### 2 实验部分

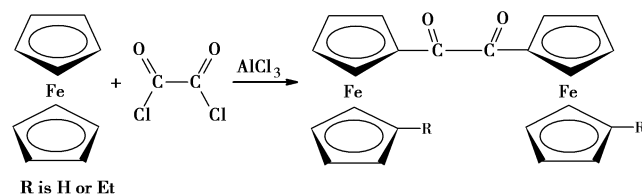
#### 2.1 仪器与试剂

Nicolet 5700 型红外光谱仪(美国),EA-1106 元素分析仪(意大利 CARLO ERBA 公司),300 MHz 超导核磁共振谱仪(美国),氘代氯仿为溶剂,CDR-4P 差动热分析仪(中国上海),升温速率为 10 °C · min<sup>-1</sup>,样品重量为 6.00 ~ 7.00 mg,数据采集温度范围 50 ~ 500 °C;OA-TOF 质谱仪(英国)。

合成所用原料中,二茂铁为工业品(纯度为 98.5%,上海嘉辰化工有限公司),其它试剂均为分析纯。

#### 2.2 实验步骤

分别对二茂铁和乙基二茂铁<sup>[5-7]</sup>直接进行草酰化反应,通过柱层析可得到下式中的目标产物,其为酰化反应生成各种异构体中的主要组分。



#### 2.2.1 草酰基二茂铁合成

在装有电磁搅拌、回流冷凝管、温度计和加料漏斗的三口烧瓶中,加入 9.3 g 二茂铁(0.05 mol),6.7 g (0.05 mol)无水三氯化铝和 250 mL 二氯甲烷,开启搅拌,于室温滴加草酰氯 3.2 g (0.025 mol),滴毕后反应一定时间,反应完成后,水解,分出有机相,水洗,干燥,蒸除溶剂,得 3.0 g 粗产物。柱层析分离(乙醚:氯仿 = 1 : 5)得 0.9 g 紫红色的固体,即为目标产物草

收稿日期: 2007-08-21; 修回日期: 2007-12-21

作者简介:唐孝明(1981-),男,硕士研究生,主要从事二茂铁衍生物合成及性能研究。

通讯联系人:李战雄(1970-),男,博士,副教授,研究方向为推进剂用特种化学品制备。e-mail: lizhanxiong@163.com

酰基二茂铁,产率 8%。 $^1\text{HNMR}$  (氯仿- $d_6$ ):  $\delta$  7.264 (8H),  $\delta$  4.286 (10H)。IR (KBr 压片,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3091.7 ( $\nu_{\text{C-H}}$ ), 1607.4 ( $\nu_{\text{C=O}}$ ), 1676.5 ( $\nu_{\text{C=O}}^*$ )。元素分析 (%):  $\text{Fe}_2\text{C}_{22}\text{H}_{18}\text{O}_2$  实测值 (计算值) C 62.20 (62.60), H 4.30 (4.40)。MS (EI)  $m/z$ : 424.1 (13.00)、213.0 [(M-Fc-CO) $^+$ , 100.00]。

### 2.2.2 草酰基-(乙基二茂铁)合成

按照上述反应装置和反应条件,加入乙基二茂铁 10.7 g (0.05 mol),经同样反应及处理可得到 5.0 g 粗产物。柱层析分离(丙酮:石油醚 = 1:1),得草酰基-(乙基二茂铁)产物 2 g,产率 17%。 $^1\text{HNMR}$  (氯仿- $d_6$ ):  $\delta$  7.266 (8H),  $\delta$  4.113 (10H),  $\delta$  2.064 (4H,  $-\text{CH}_2$ ),  $\delta$  1.576 (6H,  $-\text{CH}_3$ )。IR (KBr 压片,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3092.4 (Fc,  $\nu_{\text{C-H}}$ ), 1703.5 ( $\nu_{\text{C=O}}$ ), 1778.1 ( $\nu_{\text{C=O}}^*$ )。元素分析 (%):  $\text{Fe}_2\text{C}_{26}\text{H}_{26}\text{O}_2$  实测值 (计算值) C 64.83 (65.09), H 5.74 (5.94)。MS (EI)  $m/z$ : 482.1 (12.00)、467.1 [(M- $\text{CH}_3$ ) $^+$ , 73.00]、452.1 [(M-Et-H) $^+$ , 100.00]。

## 3 结果与讨论

### 3.1 反应条件选择

二茂铁及乙基二茂铁与草酰氯反应属于傅克酰基化反应,可选的催化剂有  $\text{BF}_3$ 、 $\text{AlCl}_3$  和  $\text{ZnCl}_2$  等。由于二茂铁与乙基二茂铁酰基化反应活性颇高,所以选用强路易斯酸催化,结果表明,无水三氯化铝催化可顺利完成反应,但反应过程中产生副产物,导致最终反应收率偏低。

酰化反应温度越高,越容易发生副反应,从而生成多取代产物。因此,选择室温进行酰化反应,在相对较低的温度条件下长时间反应达到较大的转化率。

### 3.2 结构表征

在草酰基二茂铁和草酰基-(乙基二茂铁)的红外谱图上,3092  $\text{cm}^{-1}$  左右处显示茂环 C-H 伸缩振动的吸收峰,820  $\text{cm}^{-1}$  处的峰是茂环上 C-H 键的弯曲振动吸收峰。1002  $\text{cm}^{-1}$  左右则为二茂铁基茂环骨架的特征吸收峰。对于草酰基二茂铁,两个羰基的  $\nu_{\text{C=O}}$  比一般酮结构中的  $\nu_{\text{C=O}}$  ( $\sim 1700 \text{ cm}^{-1}$ ) 吸收波数低,两个羰基的位置分别为 1607.4  $\text{cm}^{-1}$  和 1676.5  $\text{cm}^{-1}$ 。与之相反,草酰基-(乙基二茂铁)的茂环存在推电子的乙基取代基,该化合物的  $\nu_{\text{C=O}}$  比一般酮结构中的  $\nu_{\text{C=O}}$  高,两个羰基的位置分别为 1703.5  $\text{cm}^{-1}$  和 1778.1  $\text{cm}^{-1}$ 。乙基 C-H 键的弯曲振动吸收峰分别为 2877.1  $\text{cm}^{-1}$  和 2966.0  $\text{cm}^{-1}$ 。

所合成的两个目标化合物结构相似,其 $^1\text{HNMR}$ 谱中,两种化合物茂环上 H 的化学位移非常相近。草酰

基二茂铁结构中,与草酰基相连的茂环上 H 化学位移为  $\delta$  7.246,而未连接草酰基的茂环上 H 化学位移出现在  $\delta$  4.286,这也从侧面证实了反应过程中未出现多取代产物。对于草酰基-(乙基二茂铁),连接了强吸电子草酰基的茂环上 H 化学位移为  $\delta$  7.266,未连接草酰基的茂环上 H 化学位移为  $\delta$  4.113。 $\delta$  2.064 和  $\delta$  1.576 处出现的吸收分别为乙基取代基中亚甲基和甲基 H 的吸收峰。

### 3.3 差热分析

图 1 和图 2 是添加草酰基二茂铁衍生物前后 AP 的热分解曲线。曲线 1, 2 和 3 分别代表 AP、添加 5% 草酰基二茂铁的 AP 和添加 5% 草酰基-(乙基二茂铁)的 AP。从图 1 可以看出,未添加草酰基二茂铁衍生物的 AP 在 306.95, 478.52  $^{\circ}\text{C}$  出现了两个强的放热分解峰,至 480  $^{\circ}\text{C}$  时分解完全。添加草酰基二茂铁后,AP 分解提前,在 316.8  $^{\circ}\text{C}$  和 379.23  $^{\circ}\text{C}$  分别出现了两个放热峰,至 380  $^{\circ}\text{C}$  即分解完全。而添加 5% 草酰基-(乙基二茂铁)的 AP 在 313.15, 385.07  $^{\circ}\text{C}$  出现了两个放热峰,至 382  $^{\circ}\text{C}$  时分解完全。由此可知,添加草酰基二茂铁衍生物作为燃速催化剂后,AP 的第二段分解温度大大提前。

由图 2 中热失重曲线可看出,1, 2, 3 号样品失重 5% 时(一般认为材料失重 5% 则开始分解)对应的温度分别为 290.2, 300.5, 304.7  $^{\circ}\text{C}$ ,可知添加催化剂后初始分解温度升高,但由 1, 2, 3 号样品的 DTG 峰温可知添加草酰基二茂铁衍生物后 AP 的加速分解温度大大提前了。三种样品达到最大失重速率时对应的温度分别为 475.07, 375.74, 381.07  $^{\circ}\text{C}$ ,这说明目标化合物作为 AP 的燃速催化剂,催化分解效果非常明显。

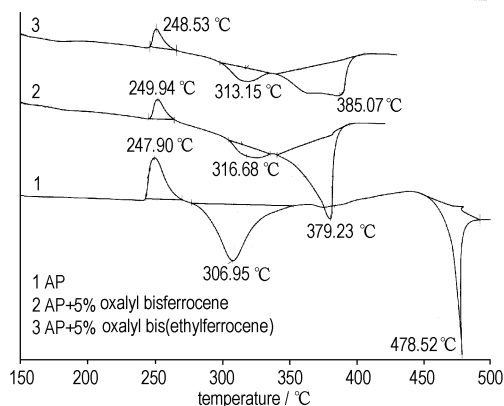


图 1 AP 的差热分析曲线

Fig. 1 The differential thermal analysis (DTA) curves of AP

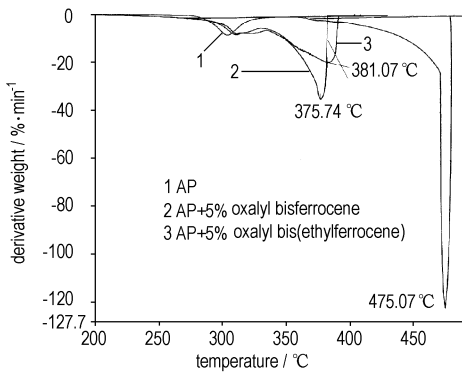


图2 AP的微商热重曲线

Fig.2 The derivative thermogravimetric (DTG) curves of AP

## 4 结论

(1) 在二茂铁衍生物分子结构中首次引入了草酰基,得到了两种新型草酰基二茂铁衍生物。以 FT-IR、<sup>1</sup>HNMR、MS 和元素分析鉴定了目标化合物的分子结构。

(2) 草酰基二茂铁衍生物 AP 热分解具有良好的催化效果,在 AP 中添加 5% 的草酰基二茂铁衍生物后,AP 的 DTG 峰温提前了约 100 °C。

### 参考文献:

- [1] 张晓涛,边占喜,赵庆华. 某些烷基二茂铁与丙酮的缩合[J]. 内蒙古石油化工,2003,30: 18-20.

ZHANG Xiao-tao, BIAN Zhan-xi, ZHAO Qing-hua. Condensation of bis-alkylferrocene and acetone [J]. *Inner Mongolian Petrochemical Industry*, 2003, 30: 18-20.

- [2] Kishore K, Rajaliangam P. Synthesis of new ferrocene compounds [J]. *J polym Sci part C: polym leu*, 1986, 24(9): 471.
- [3] 唐大森,徐思羽,唐松青. 偕-双-(二茂铁基)烷烃及其在推进剂等方面的应用[J]. 推进技术,1988,4(2): 63-70.
- TANG Da-sen, XU Si-yu, TANG Song-qing. Application of bis(propylferrocenyl)alkane in propellant [J]. *Journal of Propulsion Technology*, 1988, 4(2): 63-70.
- [4] 边占喜,赵庆华. 双(烷基二茂铁基)丙烷的合成及其燃速催化性质[J]. 应用化学,2004,21(9): 923-927.
- BIAN Zhan-xi, ZHAO Qing-hua. Synthesis and burning-rate catalytic property of 2,2-bis(alkylferrocenyl) propane [J]. *Chinese Journal of Applied Chemistry*, 2004, 21(9): 923-927.
- [5] 李保国,张海波. 乙酰基二茂铁的合成[J]. 化学试剂,2001,23(5): 41-42.
- LI Bao-guo, ZHANG Hai-bo. Synthesis of acetylferrocene [J]. *Chemical Reagents*, 2001, 23(5): 41-42.
- [6] 李保国,边占喜,赵雅萍. 乙基二茂铁与乙酰丙酸甲酯的缩合反应[J]. 应用化学,2001,18(12): 967-970.
- LI Bao-guo, BIAN Zhan-xi, ZHAO Ya-ping. Condensation of ethylferrocene with methyl levulinate [J]. *Chinese Journal of Applied Chemistry*, 2001, 18(12): 967-970.
- [7] 王艳学,边占喜,赵庆华,等. 烷基二茂铁的合成及性质[J]. 应用化学,2002,19(2): 950-953.
- WANG Yan-xue, BIAN Zhan-xi, ZHAO Qing-hua, et al. [J]. *Chinese Journal of Applied Chemistry*, 2002, 19(2): 950-953.

## Synthesis and Characterization of Oxalylferrocene Derivatives

TANG Xiao-ming, LI Zhan-xiong, TANG Song-qing, CHEN Guo-qiang

(College of Materials Engineering, Soochow University, Suzhou 215021, China)

**Abstract:** Two novel ferrocene derivatives (oxalylferrocene and oxalyl(ethylferrocene)) were synthesized by using acylchloride as acylating agent, anhydrous aluminum chloride as catalyst and 1,2-dichloroethane as solvent. The structures of the titled compounds were characterized by <sup>1</sup>HNMR, FT-IR, MS and elemental analysis techniques, and the thermal decomposition properties of AP with 5% (weight) titled compounds were investigated by differential thermal analysis (DTA) and thermogravimetry (TG). Results show that the maximum weight loss rate peak temperature of AP is reduced by about 100 °C when adding 5% (weight) ferrocene derivatives.

**Key words:** organic chemistry; oxalylferrocene; oxalyl(ethylferrocene); synthesis