



普通高等教育“十一五”国家级规划教材

综合化学实验

南 京 大 学

章文伟 主编



高等教育出版社
Higher Education Press

普通高等教育“十一五”国家级规划教材

综合化学实验

南京大学
章文伟 主编

高等教育出版社

内容简介

本书为普通高等教育“十一五”国家级规划教材。

本书根据化学学科的发展趋势,选编了45个内容较为经典,但又不失新颖且能较好反映当今化学学科研究前沿与热点的实验,综合了无机化学、分析化学、有机化学、物理化学和高分子化学等化学分支学科中的重要实验方法和技术。实验分基础型综合实验和研究型综合实验两个层次,并附有部分拓展实验,以满足不同层次学生的需求。本书实验的设计有助于培养学生的科研兴趣、创新意识、科学思维和综合素质,从而使学生基本具备独立开展科研工作的能力。

本书可作为综合性大学和高等师范院校化学类专业的高年级本科生及研究生的实验教材。

图书在版编目(CIP)数据

综合化学实验/章文伟主编. —北京:高等教育出版社, 2009. 7

ISBN 978-7-04-026644-3

I. 综… II. 章… III. 化学实验-高等学校-教材
IV. O6-3

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2009)第 085517 号

策划编辑	鲍浩波	责任编辑	鲍浩波	封面设计	于文燕	责任绘图	尹 莉
版式设计	范晓红	责任校对	俞声佳	责任印制	韩 刚		

出版发行 高等教育出版社
社 址 北京市西城区德外大街 4 号
邮政编码 100120
总 机 010-58581000

经 销 蓝色畅想图书发行有限公司
印 刷 北京宏信印刷厂

开 本 787×1092 1/16
印 张 16.25
字 数 380 000

购书热线 010-58581118
咨询电话 400-810-0598
网 址 <http://www.hep.edu.cn>
<http://www.hep.com.cn>
网上订购 <http://www.landraco.com>
<http://www.landraco.com.cn>
畅想教育 <http://www.widedu.com>

版 次 2009 年 7 月第 1 版
印 次 2009 年 7 月第 1 次印刷
定 价 17.90 元

本书如有缺页、倒页、脱页等质量问题,请到所购图书销售部门联系调换。

版权所有 侵权必究

物料号 26644-00

郑 重 声 明

高等教育出版社依法对本书享有专有出版权。任何未经许可的复制、销售行为均违反《中华人民共和国著作权法》，其行为人将承担相应的民事责任和行政责任，构成犯罪的，将被依法追究刑事责任。为了维护市场秩序，保护读者的合法权益，避免读者误用盗版书造成不良后果，我社将配合行政执法部门和司法机关对违法犯罪的单位和个人给予严厉打击。社会各界人士如发现上述侵权行为，希望及时举报，本社将奖励举报有功人员。

反盗版举报电话：(010) 58581897/58581896/58581879

反盗版举报传真：(010) 82086060

E - mail: dd@hep.com.cn

通信地址：北京市西城区德外大街 4 号

高等教育出版社打击盗版办公室

邮 编：100120

购书请拨打电话：(010)58581118

《综合化学实验》编委会

主 编 章文伟

编 委 (按姓名拼音排序)

白俊峰	湛东中	韩志坚	雷建平	李百秦	李一志
林 晨	刘 震	芦昌盛	沈群东	沈 珍	王伯康
王少仲	吴兴才	谢鸿峰	杨 琥	张墩明	赵健伟
郑和根	郑佑轩	左景林			

前言

化学是一门以实验为基础的自然科学,化学实验是化学学科赖以生存和发展的基础,实验教学在化学教学中占有非常重要的地位,是培养学生创新能力和综合素质的有效手段。为把学生培养成“基础厚、知识新、素质高、能力强”的适应时代发展需要的创新型人才,克服由于专业划分过细导致的学生知识面过窄的弊端,适应社会对人才的知识结构、能力结构和综合素质的更高要求,同时,也便于本科教学在化学一级学科层面上展开,并利于实验室的建设和管理,1997年南京大学化学化工学院取消了无机、分析、有机、物化、高分子等学科的专门化实验,率先在全国高校中建立了综合化学实验室,开设综合化学实验,并于2000年在南京大学出版社出版了《综合化学实验》教材。目前,综合化学实验是南京大学化学化工学院本科生的主干必修课程。综合化学实验的开设,打破了传统二级学科的界限,便于按化学学科的整体性在化学一级学科的层面上整合实验教学内容,以促进各二级学科知识的融合,让学生从化学一级学科的高度上学习化学、领略化学、理解化学,有利于学生综合素质、创新意识和创新能力的培养。

近年来,随着科学技术的日新月异,化学学科的发展发生了很大的变化,其研究范围和内涵飞速拓展和丰富,出现了很多新的研究领域、研究手段和方法。另外,创新型人才的培养已成为我国高等教育的一项重要内容。所以,不论是从化学学科本身的发展情况来看,还是从培养人才的目标来看,原来的《综合化学实验》教材已经不能满足当今教学的需要,编写一本既能适应化学发展趋势,又能满足教学培养目标的新实验教材已迫在眉睫。

本书是南京大学化学化工学院综合化学实验课程近几年来教学改革和实践的结晶。在实验内容的选取上,我们根据“知识点”来进行设计选择,即对化学学科的内容、要求及近几年的发展变化进行通盘考虑,把学生应该掌握的知识点、实验技术、实验方法和各种表征手段,以及应该了解的当今化学研究的前沿领域筛选出来,进而对实验内容进行设计和选择。不求“多”,但求“精”。全书共选编45个实验,一部分来自我们不同阶段的实验教学内容,一部分来自教师的科研成果,还有一部分则来自近些年文献上发表的比较重要的研究成果。实验内容涉及手性合成及催化、绿色合成、有机方法学、天然产物全合成、光化学、生物无机化学、超分子化学,以及自组装单分子膜、单分子磁体、非线性光学材料、纳米材料、导电复合材料、超导材料、中孔分子筛、液晶、单晶的制备和结构解析等,并使用红外光谱、紫外光谱、核磁共振谱、质谱、高效液相色谱、毛细管电泳、热重分析、热-质联用、比表面积分析、凝胶渗透色谱、单晶X射线衍射、粉末X射线衍射、光散射等现代化大型仪器进行表征,体现了化学各二级学科之间及化学与材料、生命、环境等学科之间的交叉和融合。所有实验分为两个层次进行编排:第一个层次为基础型综合实验,选取了一些内容比较经典,但又不失新颖且适于教学的实验,涵括了无机化学、分析化学、有机化学、物理化学和高分子化学各门学科的基本知识点,以及学生必须掌握的各种现代实验技术、方法和

表征手段。学生通过这一层次综合性实验的训练,即能基本具备独立开展科研工作的能力。第二个层次为研究型综合实验,这一层次更侧重于新知识点的引入,并能较好地反映当今化学学科的研究面貌和发展趋势,不仅培养学生的研究兴趣,更注重学生科研能力和创新思维的培养,使将来有志于从事化学研究的学生能够尽快地入门。某些实验后面,还列出了一些有意义的拓展实验和相应的文献,供有兴趣的学生选做。这样,一方面可开拓学生的视野,另一方面便于因材施教,满足不同层次学生的需求,培养学生的研究热情和科研能力。

本书由章文伟担任主编并负责全书的统稿。负责南京大学化学化工学院综合化学实验课程教学的20余位教师参与了本书的编写,各实验的具体编写者注于实验内容之后,附录由章文伟收集整理。

本书在编写过程中,得到了国家基础科学人才培养基金和高等教育出版社的大力支持,同时也得到了南京大学化学化工学院王志林教授、孙尔康教授、董林教授、张剑荣教授和原教材主编王伯康教授,以及许多曾经执教综合化学实验课程教师的大力支持和帮助,柯晓康、张晖对此书的编辑出版也做了很多工作。本书初稿承蒙中山大学毛宗万教授审阅,提出了许多宝贵意见。在此,谨致以衷心的感谢!

虽然编者在选材和编写过程中已经尽了很大努力,但限于水平,书中的不妥和错误之处在所难免,恳切期望专家、同行及使用本书的教师和同学们不吝指正。

编者

2009年5月

目 录

第一部分 基础型综合实验

实验 1	二茂铁及其衍生物的合成与性质测定	3
实验 2	$trans-[Co(en)_2Cl_2]_3[Fe(C_2O_4)_3] \cdot 4.5H_2O$ 配合物的制备及性质测定	10
实验 3	$[Co(Salen)]$ 配合物的制备和载氧作用	15
实验 4	双(1,3-二硫杂环戊烯-2-硫酮-4,5-二硫)合镍(II)酸四丁基铵的 合成与表征	20
实验 5	自旋转换配合物 $[Fe(Htrz)_3](ClO_4)_2$ 的合成及其磁性研究	24
实验 6	Z 扫描法测定 $MoS_4Cu_2Ag(PPh_3)_3Br$ 非线性光学性质	29
实验 7	$K_3[Fe(C_2O_4)_3] \cdot 3H_2O$ 单晶的制备及其结构测定	32
实验 8	配合物几何异构体 $cis-K[Cr(C_2O_4)_2(H_2O)_2]$ 和 $trans-K[Cr(C_2O_4)_2(H_2O)_2]$ 的 制备及其异构化速率常数和活化能测定	51
实验 9	配合物键合异构体 $[Co(NH_3)_5NO_2]Cl_2$ 和 $[Co(NH_3)_5ONO]Cl_2$ 的制备、鉴别 及其异构化速率常数测定	56
实验 10	纤维素三苯甲酯的合成及其在气相色谱中的应用	61
实验 11	核酸酶酶解-高效液相色谱法分析 DNA 组成	64
实验 12	微透析取样-在线样品浓缩-毛细管电泳联用分析方法的建立	67
实验 13	自组装膜表面 pK_a 的电化学测定	74
实验 14	硫醇自组装动力学的测定	79
实验 15	结晶法诱导不对称转化:D-(+)-脯氨酸的合成	83
实验 16	2-甲基-1,3-苯二酚的合成	87
实验 17	常压非均相催化氢化反应:药物 Balsalazide 的合成	90
实验 18	Sonogashira 交叉偶联反应合成 D-A 型共轭化合物 1-FcAq	94
实验 19	己二酸的绿色合成	101
实验 20	绿色能源——生物柴油的制备	105
实验 21	硅铝酸钠沸石分子筛的合成及其物性测定	109
实验 22	MCM-41 有序介孔分子筛的制备	114
实验 23	Bi 系超导材料的制备与单晶的生长	119
实验 24	控制合成 CdSe 量子点及其光学性质测定	124
实验 25	苯乙烯-丙烯酸酯乳液的制备	127

实验 26	悬浮聚合法制备聚苯乙烯离子交换树脂小球	131
实验 27	丙烯酸的沉淀聚合及聚丙烯酸相对分子质量、溶液中粒径大小和分布表征	134
实验 28	缩合型有机硅胶黏剂的制备	141
实验 29	环氧树脂的制备及其水溶性改性的研究	144
实验 30	聚氨酯的合成及其功能化	148
实验 31	加聚反应动力学——膨胀计法测定苯乙烯聚合反应速率及引发剂的反应级数	151

第二部分 研究型综合实验

实验 32	稀土铈、铽 β -二酮配合物的合成、表征及其发光性能测定	159
实验 33	单分子磁体 $[\text{Mn}_{12}\text{O}_{12}(\text{O}_2\text{CMe})_{16}(\text{H}_2\text{O})_4]$ 的合成与表征	163
实验 34	1,10-菲咯啉-苏氨酸-铜(II)配合物的 DNA 切割活性研究	169
实验 35	纳米组装血红蛋白的直接电化学和催化研究	175
实验 36	手性金属 Salen 配合物的合成及其在不对称催化反应中的应用	178
实验 37	L-脯氨酸催化不对称 Aldol 反应:(S)-Hajos-Parrish 酮的合成	184
实验 38	光致变色化合物:二芳基乙烯的合成与表征	188
实验 39	天然生物碱——喜树碱[(+)-camptothecin]的全合成	192
实验 40	化学气相沉积法制备碳纳米管	198
实验 41	钛酸盐纳米管的水热合成	201
实验 42	功能化超支化聚酯的合成	204
实验 43	天然高分子改性絮凝剂研究	210
实验 44	主链型超分子液晶聚合物设计合成及其性质表征	214
实验 45	界面聚合法合成聚苯胺纳米纤维及导电复合材料制备	220

第三部分 附 录

附录 1	常用溶剂的物理常数	225
附录 2	常见基团和化学键的红外吸收特征频率	228
附录 3	核磁共振中化学位移 δ 的参考数据	232
附录 4	磁化率、反磁磁化率和结构改正数	236
附录 5	溶剂的精制	238
附录 6	惰性气氛操作技术	246

第一部分

基础型综合实验

实验 1

二茂铁及其衍生物的合成与性质测定

一、实验目的

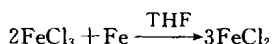
1. 合成二茂铁及其衍生物,掌握惰性气氛合成技术。
2. 了解薄层色谱(TLC)作为分析工具和柱色谱作为提纯手段的使用方法。
3. 学会用 UV、IR、NMR 等波谱表征化合物,并学会用 CV 法测定化合物的电化学性质。

二、实验原理

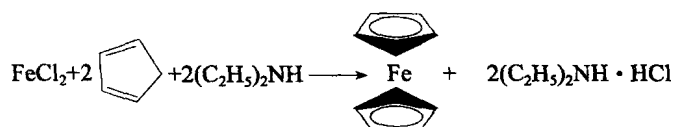
二茂铁的发现开辟了过渡金属有机化学的崭新领域。自 1951 年由 Kealy 和 Pauson 首先合成二茂铁以来^[1],对二茂铁及其衍生物的研究一直方兴未艾^[2-5]。由于二茂铁基团具有芳香性、氧化还原活性、较高的稳定性和低毒性等特殊性质,使其在很多领域有着广泛的应用,如在功能材料方面,可用作超导材料、半导体材料、非线性光学材料、磁性材料、液晶材料以及光敏剂、消烟剂、燃速催化剂、增塑剂、稳定剂等;在有机化学反应中作为不对称反应的催化剂和有机合成的中间体;在生物学、医学、微生物学等方面用作生物酶电极以及治疗贫血、抗肿瘤药物,还可用于杀菌、杀虫、抗炎、调节植物生长等;在分析化学上用作膜电极、滴定剂等。

乙酰二茂铁和乙炔二茂铁都是二茂铁家族中非常重要的成员,是合成其他二茂铁衍生物的重要中间体。本实验不仅介绍二茂铁的合成方法,而且还介绍乙酰二茂铁和乙炔二茂铁的合成方法,并对它们进行表征和电化学性质测定。

二茂铁的合成方法有很多,主要有环戊二烯钠法、二乙胺法、相转移催化法、二甲基亚砷法等。本实验采用二乙胺法,即在水无氧的惰性气氛下,以四氢呋喃为溶剂,先用铁粉将三氯化铁还原为氯化亚铁:

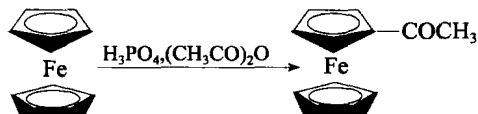


然后在二乙胺的存在下,氯化亚铁与环戊二烯反应生成二茂铁:



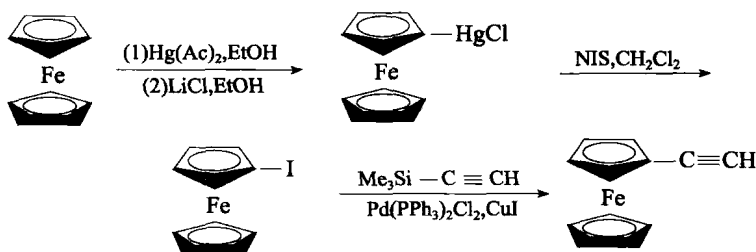
合成乙酰二茂铁的方法亦有多种,具有代表性的有:在磷酸催化下用乙酰酐酰化二茂铁;三氯化硼催化下在二氯甲烷中用乙酰酐酰化二茂铁;在活性氧化铝存在下,用三氟乙酸—醋酸对二茂铁

进行酰化。也有报道在二氯甲烷中以三氯化铝为催化剂,乙酰氯为酰化剂对二茂铁进行酰化,但产物中二乙酰基二茂铁所占比例较高,不易提纯。本实验采用磷酸作催化剂,乙酐作亲电试剂,合成乙酰二茂铁:



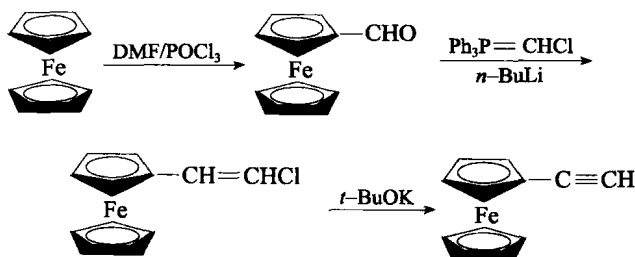
文献报道的乙炔二茂铁的合成方法常见的有以下三种。

(1) 由二茂铁先制备碘代二茂铁^[6a],再由碘代二茂铁和三甲基硅乙炔反应制备乙炔二茂铁^[6b],合成路线如下:



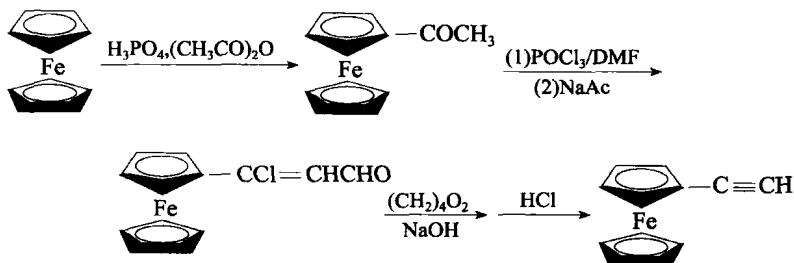
此合成方法反应条件较为苛刻,成本较高,产率不太理想,并且有重金属化合物作为反应的试剂,有悖于绿色化学,不是一条理想的合成路线。

(2) 利用 Vilsmeier、Witting 等反应制备乙炔二茂铁,合成路线如下^[7]:



此方法虽然产率较高,但操作繁杂,反应条件较为苛刻,成本也较昂贵。

(3) 以二茂铁为初始原料,经由乙酰二茂铁和(2-甲酰-1-氯乙烯基)二茂铁,最后得乙炔二茂铁^[8]。该路线反应条件温和,产率较高,是一条较为经济合理的合成路径,具体如下:



考虑到反应条件、产率、成本等诸多因素,我们选择方法(3)作为反应路径,合成乙炔二茂铁。

实验过程中,通过双排管 Schlenk 惰性气氛合成技术及柱色谱分离方法,合成、分离、提纯二茂铁及其衍生物。通过 IR、UV、 ^1H -NMR 等波谱表征化合物,用 CV 法测定化合物的电化学性质。

三、仪器和试剂

1. 仪器

双排管,分馏柱,三颈瓶,干燥管,滴液漏斗,球形冷凝管,烧杯,量筒,固体漏斗,玻璃漏斗,层析柱,溶剂球,分液漏斗,磨口锥形瓶,茄形瓶,吸滤瓶,布氏漏斗,磨口塞,抽气头,培养皿,镍匙,骨匙,搅拌磁子,滴管,玻璃棒,洗瓶,温度计,容量瓶,层析缸,表面皿,电动搅拌器,磁力搅拌器,干燥塔,氮气钢瓶,真空泵,旋转蒸发仪,真空干燥器,熔点测定仪,红外光谱仪,紫外-可见分光光度计,核磁共振仪,电化学工作站。

2. 试剂

环戊二烯(CP),四氢呋喃(CP),无水三氯化铁(CP),二乙胺(CP),环己烷(CP),氢氧化钾(CP),铁粉(CP),金属钠(CP),乙酸酐(CP),磷酸(CP),氢氧化钠(CP),碳酸氢钠(CP),磷酰氯(CP),乙酸钠(CP),无水硫酸镁(CP),无水氯化钙(CP),盐酸(CP),硅胶(100~200目),石英砂,*N,N*-二甲基甲酰胺(AR),乙醚(AR),1,4-二氧六环(AR),石油醚(60~90℃)(AR),二氯甲烷(AR),正己烷(AR)。

四、实验步骤

1. 合成二茂铁(ferrocene)^[9]

(1) 无水氯化亚铁的制备

取一只 250 mL 三颈圆底烧瓶,在一个口颈上装一只回流冷凝管,另一个口颈连接双排管,作为通入氮气口,在中间口颈上装电动搅拌器。单尾应接管上接一个三通旋塞,三通旋塞一端接油封,另一端接干燥塔,干燥塔再与安全瓶和油泵相连。当制备无水氯化亚铁时,三通旋塞与油封接通;当制备无水氯化亚铁的反应结束后,需减压蒸馏蒸出四氢呋喃时,则将三通旋塞与干燥塔接通。整个装置如图 1-1 所示。

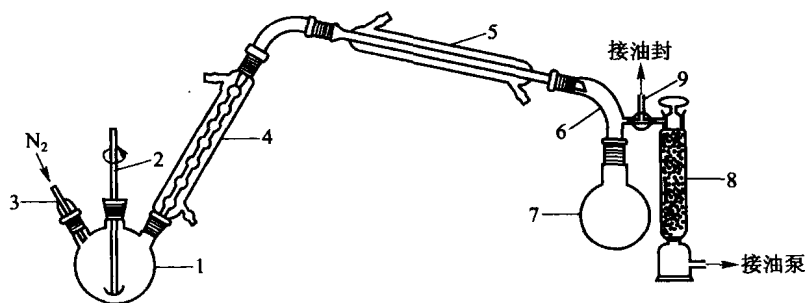


图 1-1 氯化亚铁和二茂铁的制备装置示意图

1. 三颈瓶; 2. 搅拌器; 3. 接双排管; 4. 球形冷凝管; 5. 直形冷凝管; 6. 应接管;
7. 接收瓶; 8. 干燥塔; 9. 三通旋塞

氮气氛下,将 100 mL 纯净而干燥的四氢呋喃加入到三颈烧瓶中,搅拌并分批加入无水三氯化铁 27 g 和细的纯铁粉 4.5 g。将混合物搅动回流 4.5 h。

(2) 环戊二烯的解聚

环戊二烯一般以二聚体的形式存在,使用前需加热解聚分馏。利用上述搅动回流期间,将环戊二烯蒸馏而制得单体。在 100 mL 烧瓶内盛约 70 mL 环戊二烯,烧瓶口上装一只分馏柱,柱外包石棉绳,在柱顶装上蒸馏头(并附有温度计)和冷凝管,装置如图 1-2 所示。加热蒸馏,收集 44 °C 的馏分约 45 mL,馏出液应尽快使用或密封后放在液氮中冷冻保存。

(3) 二茂铁的合成

在制备无水氯化亚铁的回流结束以后,将图 1-1 所示的三通旋塞与干燥塔接通,减压蒸馏蒸出四氢呋喃,待残留物近干时停止加热。取下尾部的接收瓶[所收集的四氢呋喃要回收经处理(附 1)后再用],换上空接收瓶并继续通入氮气。用冰水冷却反应瓶,在残留物中加入 45 mL 新蒸馏的环戊二烯和 100 mL 干燥的二乙胺,在继续通入氮气的情况下,强烈搅动 4 h。然后减压蒸馏蒸出过量的胺。在残留物中加入 20 mL 新蒸馏过的石油醚,回流,使二茂铁溶解于其中,趁热过滤,重复 2~3 次。将滤液蒸发至干,所得产物即为二茂铁。最后用戊烷或环己烷,将产物重结晶(或者用升华法将二茂铁提纯)。产物经真空干燥后,称量,计算产率。用 IR、UV、 ^1H -NMR 等波谱表征化合物。

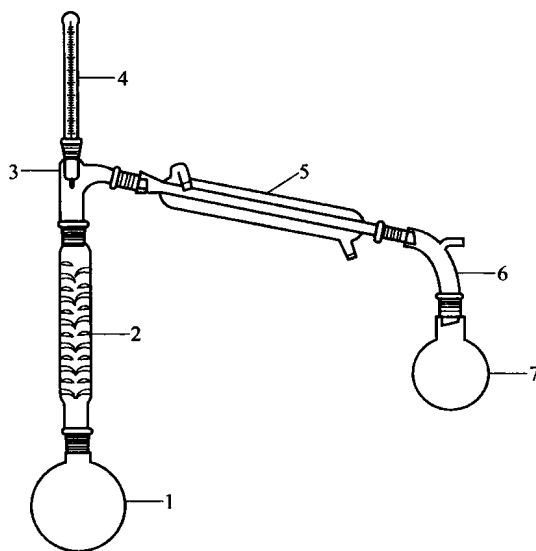


图 1-2 二环戊二烯的解聚装置示意图

1. 烧瓶; 2. 分馏柱; 3. 蒸馏头; 4. 温度计; 5. 冷凝管;
6. 应接管; 7. 接收瓶

2. 合成乙酰二茂铁(acetylferrocene)^[10]

在 1.5 g (8 mmol) 二茂铁中,加入 5 mL (53 mmol) 乙酸酐(接 CaCl_2 干燥管保护反应混合物),搅拌下,慢慢加入 1 mL 85% 的 H_3PO_4 , 65 °C 水浴中反应 30 min。然后,将反应混合物倒入装有 20 g 碎冰的烧杯中,慢慢滴入 10% NaOH 溶液中和混合液至中性,冰浴冷却 30 min。过滤,水洗至滤液呈浅黄色。将所得棕色固体在红外灯下干燥。粗产品用石油醚(60~90 °C)重结晶,冷却,过滤,称量,计算产率。测定熔点。用 IR、UV、 ^1H -NMR 等波谱表征化合物。

也可将粗产品经柱层析分离[硅胶(100~200 目)]。具体的方法是:首先通过薄层色谱确定合适的洗脱液,之后,将粗产品用最少量二氯甲烷溶解,转移至层析柱中,先用石油醚(60~90 °C)淋洗,待第一个谱带(黄色,未反应完的二茂铁)淋出后,改用乙醚淋洗,接收第二个谱带(棕色),减压浓缩除去溶剂,即得乙酰二茂铁。

3. 合成 2-甲酰-1-氯乙烯基二茂铁[(2-formyl-1-chlorovinyl)ferrocene]^[8]

在氮气氛 0 °C 条件下,将 1.5 mL (15 mmol) 磷酰氯(POCl_3)与 5 mL DMF 的混合液,滴加到溶有 1.14 g 乙酰二茂铁(5 mmol)的 7.5 mL DMF 溶液中,反应 15 min 后,于室温下继续反应 1.5 h。之后,将 37.5 mL 20% 的乙酸钠溶液倒入反应液中,并于氮气氛下,继续搅拌 1 h。溶液用 CH_2Cl_2 萃取 2~3 次,萃取液用水洗涤,以除去 DMF。干燥后,浓缩得红色油状液,立

刻进行柱层析[硅胶(100~200目),石油醚(60~90℃)/乙醚=3/1(体积比)],收集紫色谱带,浓缩蒸干后,得红色棱柱状固体2-甲酰-1-氯乙烯基二茂铁。称量,计算产率。测定熔点。用IR、UV、 ^1H -NMR等波谱表征化合物。

4. 合成乙炔二茂铁(ethynylferrocene)^[8]

氮气氛围下,将476 mg(1.73 mmol)2-甲酰-1-氯乙烯基二茂铁溶解于15 mL 1,4-二氧六环中,加热至回流后,迅速加入10 mL $0.5\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ NaOH溶液。回流反应30 min后,将溶液倒入50 mL冷水中(冰浴)。HCl酸化后(冰浴,pH=2~3),乙醚萃取完全,水洗至中性, MgSO_4 干燥。过滤浓缩后,柱层析分离[硅胶(100~200目), CH_2Cl_2 /正己烷=1/2(体积比)],收集第一条黄色谱带,浓缩蒸出溶剂后,得乙炔二茂铁。称量,计算产率。测定熔点。用IR、UV、 ^1H -NMR等波谱表征化合物。

5. 电化学性质测定

通过电化学工作站测定各化合物的循环伏安曲线,测定时采用三电极系统:玻璃碳(或者铂)圆盘电极为工作电极, Ag/Ag^+ ($0.01\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$)电极为参比电极,Pt丝电极为对电极。溶剂为无水乙腈(加入 P_2O_5 蒸馏除水),高氯酸四丁基铵(TBAP)为支持电解质,浓度为 $0.1\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$,待测化合物的浓度为 $1\times 10^{-3}\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 。扫描速度为 $50\sim 500\text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 。测定之前,溶液先通氮气除氧15 min。比较不同化合物在同一扫描速度下的半波电位,比较同一化合物在不同扫速下的峰电流和峰电位的变化。

五、注意事项

1. 本实验有些反应需在惰性气氛下进行。惰性气氛反应基本技术包括:①搭装置(真空线连接在反应装置上);②使整个体系为惰性气氛(抽气-通氮,循环三次);③惰性气氛下,加入反应物和经无水无氧处理后的溶剂;④惰性气氛下,反应。

2. 在用柱层析提纯产品之前,应先通过TLC,将反应后所得溶液与原料同时点板展开,以确定合适的洗脱剂。

3. 柱层析时需注意如下两点。

(1) 湿法装柱:用洗脱剂将吸附剂(硅胶或氧化铝)调成糊状,先在柱内加入一些洗脱剂,然后通过固体漏斗将糊状的吸附剂加入柱内,轻敲柱壁,使吸附剂均匀地在柱中沉积形成吸附柱。装柱过程中,始终使溶剂液面超过吸附剂。最后,在吸附剂顶层小心地铺一层0.5~1 cm的石英砂或放一片滤纸,以防加入洗脱剂时,冲动吸附剂表面。

(2) 柱层析:将待分离物质溶解在最少量的溶剂中,小心转移至层析柱内(吸附剂上溶剂尽可能的少),调节流速,使待分离物质全部转移至吸附剂后,小心加入洗脱剂,控制合适的流速,使各组分在层析柱上分离。分别收集不同的组分(若各组分是有色物质,可按色带分别收集;若是无色物质,可先用多个试管收集,然后将每一份收集液通过TLC分析,确定所需要的组分),浓缩干燥后,分别进行表征。

4. 在合成乙酰二茂铁时,投料次序不同,反应温度不同,可能会对产物产生不同的影响。可将学生分成几组,做如下对照实验,比较在不同条件下所生成的产物的产率和质量。

(1) 比较以下两种投料方式对产率的影响:①室温下,先加入乙酸酐和二茂铁,再滴加磷酸;②室温下,先加入乙酸酐和磷酸,再加入二茂铁。

(2) 比较不同反应温度对产物的影响: ① 50~60 °C; ② 60~70 °C; ③ 70~80 °C; ④ 80~90 °C; ⑤ 100 °C;

5. 循环伏安法测定电化学性质时, 须先将工作电极磨好。磨电极的一般方法是: 将待用的工作电极依次在 1.0、0.3、0.05 μm 氧化铝粉上打磨, 打磨时用力要均匀, 每次打磨完后都要将电极浸入去离子水中超声除去表面吸附的杂质, 并依次用去离子水、丙酮冲洗, 氮气吹干。

六、结果与讨论

1. 对二茂铁及其衍生物的 IR、UV、 ^1H -NMR 等波谱图及 CV 图进行解析。
2. 比较二茂铁及其衍生物的 UV 吸收波长的变化情况, 并总结规律。
3. 解释二茂铁及其衍生物的氧化还原峰电位变化的原因。

七、思考题

1. 常用的化合物的分离与提纯方法有哪些? 对柱色谱法而言, 要使化合物各组分分离完全, 需注意哪些问题?
2. 使用双排管惰性气氛合成技术, 该如何正确操作? 需注意哪些问题?

附 试剂的除水处理及 TBAP 的制备

1. 四氢呋喃的除水处理

本实验要求严格的无水无氧条件, 因此对所用的溶剂四氢呋喃必须进行除水处理。在四氢呋喃溶剂中, 加入新鲜的金属钠片, 加入适量二苯甲酮, 回流至呈蓝紫色后, 再蒸馏收集沸点为 66 °C 的馏出液, 馏出液密封后待用。

2. 二乙胺的除水处理

在二乙胺中, 加入 KOH, 加热回流 2~3 h 后, 蒸馏收集 55~56 °C 的馏分, 馏出液密封后待用。

3. TBAP 的制备

搅拌下, 向 6.42 g 四丁基溴化铵 ($M=321.20$) 的热水溶液 (70~80 °C) 中慢慢滴加与其等物质的量的 2.80 g 高氯酸钠 ($M=139.96$) 溶液。冷却, 得白色针状晶体。过滤, 水洗至无 Br^- 离子 (用新配制的 AgNO_3 检验)。用 50% 的乙醇-水溶液重结晶两次, 得白色针状晶体, 过滤, 红外灯下烘干, 并真空干燥至恒重。

参考文献

- [1] KEALY T J, PAUSON P L. A new type of organo-iron compound[J]. Nature, 1951, 168: 1039-1040.
- [2] NGUYEN P, GÓMEZ-ELIPE P, MANNERS I. Organometallic polymers with transition metals in the main chain[J]. Chem Rev, 1999, 99: 1515-1548.
- [3] MISRA R, KUMAR R, CHANDRASHEKAR T K, et al. 22π Smaragdyrin molecular conjugates with aromatic phenylacetylenes and ferrocenes; syntheses, electrochemical, and photonic properties[J]. J Am Chem Soc, 2006, 128: 16083-16091.
- [4] KOJIMA K, ZHANG W W, KONDO M, et al. Synthesis of π -conjugated ferrocene-anthraquinone alternating polymers and their protonation reactions[J]. J. Inorg. Organomet. Polym Mater, 2007, 17: 135-141.