

二茂铁苯基衍生物的综合化学实验设计

鄢剑锋, 肖雅婷, 左鑫, 林彩霞, 袁耀锋*

福州大学化学学院, 福州 350108

摘要: 介绍了一个综合化学实验, 涉及二茂铁苯基衍生物的合成、光物理和电化学性质的表征。该实验难度适中, 综合运用了多种表征方法和测试手段, 将大学基础化学理论、基本实验技能与金属有机领域的学术研究相结合。采用逆合成分析法设计了“一锅法”水相合成路线, 旨在帮助学生树立绿色化学的概念以及培养可持续发展的思想。实验运用了紫外-可见吸收光谱和电化学方法对目标化合物的光物理和电化学性质进行研究, 并结合量化计算手段详细比较了给电子基团和吸电子基团对分子电荷分布带来的影响。通过以科研反哺教学的模式, 本实验不仅使学生掌握了基本的科研训练, 而且培养了他们的综合实验素质。

关键词: 二茂铁苯基衍生物; 水相合成; 光物理; 电化学; 量化计算; 综合化学实验

中图分类号: G64; O6

Comprehensive Chemistry Experimental Design of Ferrocenylphenyl Derivatives

Jianfeng Yan, Yating Xiao, Xin Zuo, Caixia Lin, Yaofeng Yuan *

College of Chemistry, Fuzhou University, Fuzhou 350108, China.

Abstract: This article presents a comprehensive chemistry experiment that involves the synthesis, photophysical and electrochemical characterization of ferrocenylphenyl derivatives. By integrating multiple characterization methods and test approaches, this experiment helps students learn fundamental college chemistry theory, basic laboratory skills, and academic research in the field of organometallics. UV-Visible spectroscopic and electrochemical methods were utilized to study the target compounds and compare the electron-donating and electron-withdrawing effects on the molecular spectrum *via* a quantitative computation methodology. Furthermore, it stimulates the creation of green chemistry values and sustainable development mindfulness while developing students' scientific research and comprehensive experimental skills.

Key Words: Ferrocenylphenyl derivatives; Aqueous synthesis; Photophysical; Electrochemistry; Quantum chemical calculation; Comprehensive chemistry experiment

综合化学实验是一门涵盖无机、有机、分析和物理化学等多个领域的综合设计性实验课程, 旨在培养学生在化学实验技术、科学思维和实验设计等方面的综合能力。该课程通过融合四大基础化学课程的实验原理和操作技能, 实现各学科知识的关联与渗透。近年来, 越来越多的高校将科研成果与实验教学相结合, 例如将前沿交叉学科领域的研究成果应用于实验教学中, 为化学教育带来新颖的教学资源^[1,2]。通过将科研中最新的进展与实验教学相结合, 不仅促进了化学教育的创新和可持

收稿: 2023-10-09; 录用: 2023-11-28; 网络发表: 2023-12-18

*通讯作者, Email: yaofeng_yuan@fzu.edu.cn

基金资助: 国家自然科学基金项目(22071025); 教育部2022年度基础学科拔尖计划2.0研究课题(20222114); 福建省中青年教育科研项目(科技类)(JAT210020)

续发展，同时也培养了具备科研素养、实践能力和创新意识的化学人才，以应对未来化学领域的挑战。作为化学专业的重要课程，综合化学实验在本科实验教学中具有重要的地位，并为相关领域的学术研究提供了基础和支持。为此，我们基于文献调研以及笔者多年以来对二茂铁衍生物的研究成果^[3,4]，开设综合化学实验，将有机化学实验结合紫外-可见吸收光谱、电化学等现代分析测试手段，加强学生对实验结果的综合分析和问题解决能力。通过目标导向的研究性实验教学，可以激发学生对综合化学实验的兴趣。

逆合成分析是一种将目标分子反向拆解为更简单的反应片段的方法。通过第二年有机化学理论课程以及相关的选修课程^[5]，学生已经初步掌握了逆合成分析法在设计合成路线中的应用。然而，目前逆合成分析仅限于理论学习阶段，在本科的实验教学中很少涉及。因此，研究如何将逆合成分析引入到实验教学中，将“纸上谈兵”转化为“实战演练”变得尤为重要。在本次实验教学中，我们选择二茂铁苯基衍生物作为研究对象。根据逆合成分析的基本原则，并结合目标化合物的分子结构特点，指导学生进行切断分析，如图1所示。

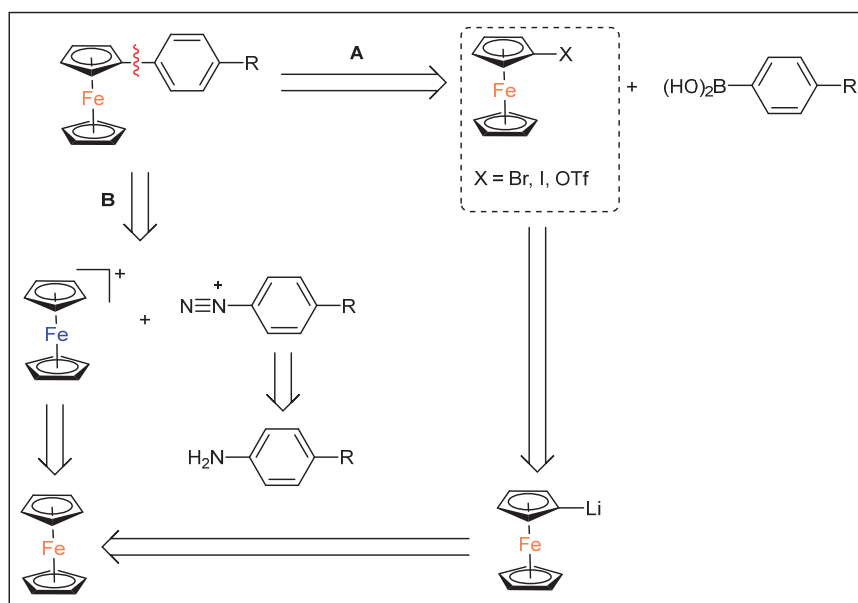


图1 二茂铁苯基衍生物的逆合成分析

目前文献中最常用的方法是合成路线A^[6,7]。虽然该方法能够有效地完成反应，但反应步骤繁多，条件苛刻，涉及使用贵重的Pd催化剂进行Suzuki等交叉偶联反应，制备中间体时还需要使用锂试剂^[8]，因此不适宜在学时较少的实验教学中应用。而在合成路线B中，则采用了重氮盐溶液和二茂铁鎓离子盐的Gattermann反应。该方法无需苛刻的无水无氧条件，只需在低温或常温的水相中进行。此外，该合成方法使用的原料也比较廉价。值得一提的是，由于学生们已经通过基础有机化学实验掌握了重氮化反应在制备甲基橙过程中的应用^[9]，因此可以轻松上手。在选择合成路线时，特别是作为实验教学的方法，我们需要考虑到安全性和绿色环保，并且需要能够在短时间内完成目标化合物的合成。我们结合了逆合成分析原则进行了探讨，最终决定在实验教学中采用简单安全、绿色的合成路线B。该路线不仅符合我们对于安全和绿色的需求，而且通过“一锅法”水相反应，在短时间内能够高效合成目标化合物，非常适合用于本科教学实验。

通过将科研成果应用于教学，根据科研工作的总结，我们筛选了二茂铁苯基衍生物的水相合成和性质研究作为一个适合高年级本科生的综合化学实验。这个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。同时，我们将量化计算与本次综合化学实验课程结合，以达到

理论与实验教学互相补充的目的，并提高学生对抽象概念的理解。结合量化计算方法与实验结果的对比分析，可以凸显理论与实验之间的相辅相成关系，有助于激发学生对化学课程的兴趣，并提升他们的实践能力。

1 实验安排

实验安排24学时，共3天完成，适合在短时间内集中开设，每组学生3–4名。具体实验进程安排如下：

(1) 实验前的预习：查阅文献，掌握二茂铁苯基衍生物的水相合成原理和方法，熟悉实验过程中各种化学试剂的物理常数以及各种实验仪器的基本操作规程。

(2) 第一天(8学时)：投料进行反应；对目标产物的结构进行建模，并提交到服务器进行密度泛函理论(DFT)计算。

(3) 第二天(8学时)：完成二茂铁苯基衍生物的制备、纯化和表征，以及电化学测试所用的支持电解质四正丁基六氟磷酸铵的纯化。

(4) 第三天(8学时)：完成紫外-可见吸收光谱(UV-Vis)和循环伏安(CV)的测试，完成数据分析和实验报告，探讨实验中存在的问题及改进措施。

1.1 实验部分

1.1.1 实验目的

- (1) 掌握重氮化、Gattermann反应的基本原理和实验方法。
- (2) 巩固萃取、薄层色谱和柱层析纯化等基本操作方法。
- (3) 学习熔点、核磁共振、UV-Vis吸收光谱和电化学等相关实验仪器的测试以及分析方法。
- (4) 巩固取代基的诱导效应和共轭效应的概念。

1.1.2 实验原理

二茂铁(Fe)及其衍生物具有特殊的三维芳香性、氧化还原性、生物活性等特性，因此在催化剂、功能材料和医学等多个领域有着广泛的应用。其中二茂铁苯基衍生物在二茂铁化合物中独具特色，其双芳香族结构、优异的物理性质、可调控的化学性质和广泛的应用前景等特点赋予了它们许多独特的性质和应用前景，在二茂铁化合物中具有重要的地位。

二茂铁的环戊二烯环(Cp)容易发生多种取代反应^[10,11]，特别是各类亲电取代反应。本实验通过铜催化的Gattermann反应合成非对称联芳基化合物。反应混合物中主要成分按极性顺序排列为：二茂铁<二茂铁苯基衍生物<少量多取代产物等。因此，该反应可以通过薄层色谱进行反应监测，并使用柱色谱进行产物的分离和纯化。反应机理如图2所示。

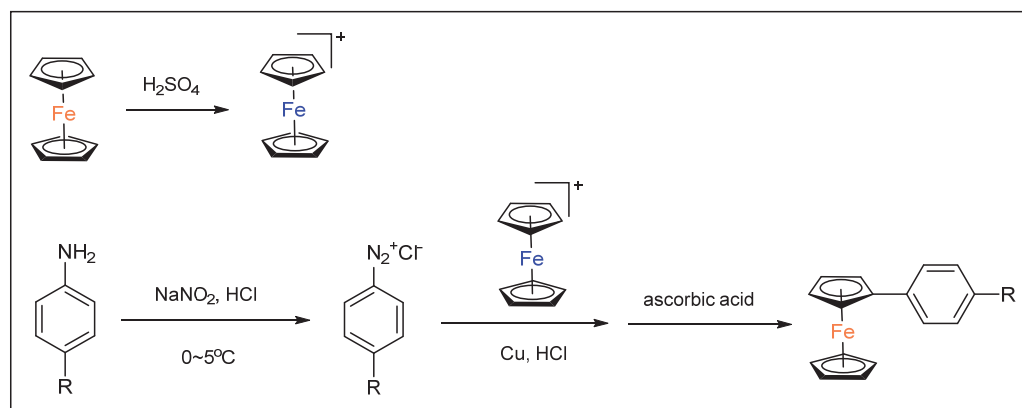


图2 二茂铁苯基衍生物水相反应的机理

1.1.3 主要试剂与仪器

试剂：所有试剂均为市售分析纯。二茂铁、浓硫酸、对硝基苯胺、对甲氧基苯胺、苯胺、浓盐酸、亚硝酸钠、尿素、铜粉、抗坏血酸、二氯甲烷和硅藻土均购自国药集团化学试剂有限公司。100–200目硅胶和硅胶板(GF254)均购自青岛海洋化工有限公司。60–90 °C石油醚购自安耐吉试剂有限公司。四正丁基六氟磷酸铵、电化学和光谱性质测试中使用的色谱纯乙腈购自上海泰坦科技股份有限公司，氮气来自福州新航工业气体有限公司。

仪器：烧杯、分液漏斗、锥形瓶、抽滤装置(布氏漏斗、抽滤瓶、滤纸)、圆底烧瓶、玻璃棒、磁力搅拌子。电子分析天平(德国赛多利斯科学仪器(北京)有限公司, BSA 124S), 电热磁力搅拌器(德国IKA(广州)仪器设备有限公司, RCT basic), 旋转蒸发仪(瑞士BUCHI有限公司, R-100), 循环水多用真空泵(杭州庚雨仪器有限公司, SHB-IIIYL), 直联旋片式真空泵(临海市谭氏真空设备有限公司, 2XZ-2), 核磁共振仪(瑞士布鲁克仪器有限公司, Avance 400), 紫外-可见-近红外分析仪(美国珀金埃尔默仪器有限公司, Lambda 750), 电化学工作站(瑞士万通中国有限公司, Autolab PGSTAT 302N)。

1.1.4 实验步骤

(1) (4-硝基苯基)二茂铁FcPhNO₂的合成。

制备二茂铁鎓离子盐溶液。将磁子、二茂铁(1.90 g, 10.2 mmol)和12 mL浓硫酸依次加入到25 mL烧杯中，室温下搅拌2 h(二茂铁颜色很快变为蓝绿色)。将反应混合液倒入装有约50 g碎冰的500 mL烧杯中，然后放置使其升温至室温。

制备重氮盐溶液。在另一个25 mL烧杯中配制溶液A，包括5 mL含对硝基苯胺(0.83 g, 6.0 mmol)的H₂O/浓盐酸(1/1, V/V)的悬浊液，通过冰盐浴保持温度在0–5 °C。在另一个10 mL烧杯中配制溶液B，包括2.5 mL含NaNO₂(0.46 g, 6.6 mmol)的溶液，同样通过冰盐浴保持温度在0–5 °C。在温度保持在0–5 °C的情况下，使用滴管将溶液B滴加到溶液A中，滴加完毕后继续保持温度反应30 min。如果产生红色沉淀，加入少量尿素以消除。

在第一步的二茂铁鎓离子盐溶液中加入0.5 g铜粉，然后使用滴管滴加第二步的重氮盐溶液，滴加完毕后在室温下反应过夜。加入2.5 g抗坏血酸，继续反应1 h。加入50 mL二氯甲烷，然后分离出有机层。继续用3 × 15 mL二氯甲烷对水相进行萃取，然后将合并的有机层经过硅藻土过滤并旋转蒸发除去溶剂。通过100–200目硅胶柱层析分离，首先用石油醚洗脱第一色带未反应的原料二茂铁(*R_f*值为0.65，展开剂为石油醚)，然后用石油醚/二氯甲烷(3/2, V/V)洗脱收集第二色带深紫红色带(*R_f*值为0.46，展开剂为石油醚/二氯甲烷(3/2, V/V))。在旋转蒸发除去溶剂后进行真空干燥，得到深紫红色固体0.80 g，产率为44%。回收二茂铁1.04 g，转化率为56%。m.p. 168–169 °C。¹H NMR (500 MHz, CDCl₃) δ 8.14 (dt, *J* = 8.8, 2.4 Hz, 2H, phenyl-H), 7.56 (dt, *J* = 8.8, 2.4 Hz, 2H, phenyl-H), 4.74 (t, *J* = 1.9 Hz, 2H, Cp-H), 4.47 (t, *J* = 1.9 Hz, 2H, Cp-H), 4.06 (s, 5H, Cp-H)。

实验操作流程如图3所示。

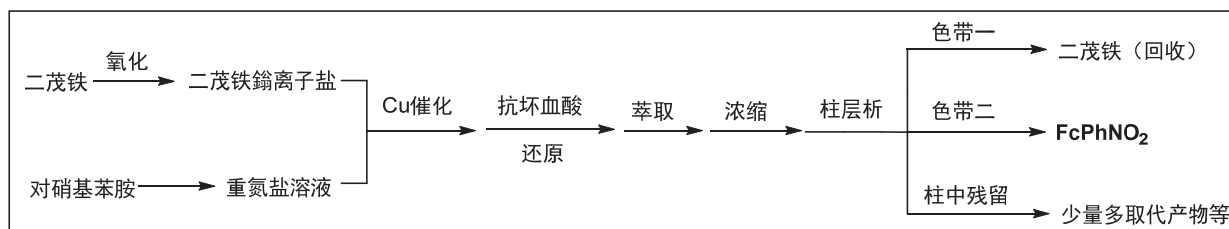


图3 FcPhNO₂的纯化分离图

(2) (4-甲氧基苯基)二茂铁FcPhOMe的合成。

以对甲氧基苯胺(0.74 g, 6.0 mmol)为反应物，合成方法类似FcPhNO₂，用石油醚/二氯甲烷(2/1，

V/V)洗脱收集第二色带橙红色带(R_f 值为0.45, 展开剂为石油醚/二氯甲烷(2/1, V/V))。旋转蒸发除去溶剂, 真空干燥后得橙红色晶体0.64 g, 产率37%。回收二茂铁0.93 g, 转化率为42%。m.p. 112–113 °C。 $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) δ 7.41 (dt, $J = 8.8, 3.0$ Hz, 2H, phenyl-H), 6.85 (dt, $J = 8.8, 3.0$ Hz, 2H, phenyl-H), 4.57 (t, $J = 1.9$ Hz, 2H, Cp-H), 4.27 (t, $J = 1.9$ Hz, 2H, Cp-H), 4.04 (s, 5H), 3.82 (s, 3H, OMe)。

(3) 4-苯基二茂铁FcPh的合成。

以苯胺(0.56 g, 6.0 mmol)为反应物, 合成方法类似FcPhNO₂, 用石油醚/二氯甲烷(100/1, V/V)洗脱收集第二色带橙色带(R_f 值为0.44, 展开剂为石油醚/二氯甲烷(100/1, V/V))。旋转蒸发除去溶剂, 真空干燥后得橙色固体0.52 g, 产率33%。回收二茂铁0.93 g, 转化率为38%。m.p. 109–110 °C。 $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) δ 7.50–7.46 (m, 2H, phenyl-H), 7.29 (tt, $J = 7.5, 1.8$ Hz, 2H, phenyl-H), 7.19 (tt, $J = 7.5, 1.3$ Hz, 1H, phenyl-H), 4.64 (t, $J = 1.9$ Hz, 2H, Cp-H), 4.31 (t, $J = 1.9$ Hz, 2H, Cp-H), 4.04 (s, 5H, Cp-H)。

(4) 四正丁基六氟磷酸铵的纯化。

5 g四正丁基六氟磷酸铵(纯度99%)用约20 mL无水乙醇复结晶一次, 冷却后抽滤, 真空干燥。

1.1.5 结果与讨论

(1) 合成。

相较于苯环, 二茂铁更容易进行亲电取代反应, 其反应位点也更多, 因此在反应过程中会发生更多的副反应。本实验利用二茂铁优秀的氧化还原可逆性, 将二茂铁中的 Fe^{2+} 氧化至 Fe^{3+} , 使茂环的电子流向金属中心可在一定程度上降低茂环上的电荷密度, 抑制亲电取代反应副产物的生成。此外, 氧化后产生的二茂铁鎓离子盐具有良好的水溶性, 有利于水相反应。首先, 我们使用廉价的二茂铁作为起始原料, 在Cu催化下通过一锅法进行Gattermann反应成功制备了三种二茂铁苯基衍生物, 它们分别是FcPh、FcPhNO₂和FcPhOMe。与有机溶剂的反应体系相比, 水相合成有助于学生理解绿色化学合成的理念。该过程的主要目的是帮助学生巩固重氮化、萃取、薄层色谱和柱层析等实验操作技能。

随后, 我们使用了熔点测定和核磁共振氢谱等方法对产物进行了鉴定和表征。目标化合物的熔点数据和文献值非常接近, 并且熔程范围在1 °C以内, 可以定性说明目标化合物有较高的纯度。整个合成和表征工作可以在两天内完成。值得注意的是, 目标产物、未反应的原料二茂铁以及一些副产物都具有明显的颜色, 并且它们在薄层色谱中的 R_f 值差异明显。因此, 在进行薄层色谱跟踪反应和柱层析分离时, 可以通过肉眼直接观察来判断。未反应的原料二茂铁可以回收并重复使用, 用于下一次的合成反应, 从而减少废弃物产生量和实验成本, 展示了绿色合成的重要性和实践意义。从最终结果来看, 无论是以吸电子基还是供电子基取代的苯胺化合物为原料, 都能以中等产率得到对应的目标产物。虽然相比文献报道的合成路线A的产率稍低, 但从合成条件、时间和实验成本等方面考虑, 仍然具有明显的优势。

在过去的部分综合实验和分组实验中, 经常出现一个人独自进行操作, 而其他人则只是旁观的现象。在本次实验中, 鼓励学生发挥团队合作精神和共同分工合作制备目标化合物。每名学生都有机会亲身参与实验操作, 从中增强实践能力、培养合作精神和团队意识。

(2) $^1\text{H NMR}$ 谱图分析。

苯环衍生物中大多数取代基既可以与苯环发生诱导效应, 也可发生共轭效应, 最终的表现是综合了两者的结果^[12]。对于硝基, 具有相同方向的弱吸电子诱导效应和强吸电子共轭效应, 总体表现为强吸电子效应; 而对于甲氧基, 具有相反方向的弱吸电子诱导效应和强给电子共轭效应, 总体表现为强给电子效应。

通过对图4中FcPh、FcPhNO₂和FcPhOMe进行核磁氢谱分析, 发现这三个化合物在 δ 4.0–4.8范围内均有三组积分比为5 : 2 : 2的峰。这种现象是典型的单取代二茂铁衍生物的核磁信号峰。对于FcPhNO₂和FcPhOMe, 在 δ 6.7–8.2的区域出现了一组典型的1,4-二取代苯化合物的AA'BB'体系的dt六

重峰^[13]。由于硝基具有强吸电子特性，导致二茂铁基团和苯环上的电子云密度降低，从而减小了茂环和苯环上 π 电子流产生的去屏蔽效应。因此，与FcPh相比，FcPhNO₂中的二茂铁基团和苯环的核磁信号均向低场移动。同样地，由于甲氧基的给电子效应，与FcPh相比，FcPhOMe中的二茂铁基团和苯环的核磁信号均向高场方向移动。在FcPhOMe中， δ 3.82处的单重峰是由甲氧基上的三个H引起的核磁信号峰。

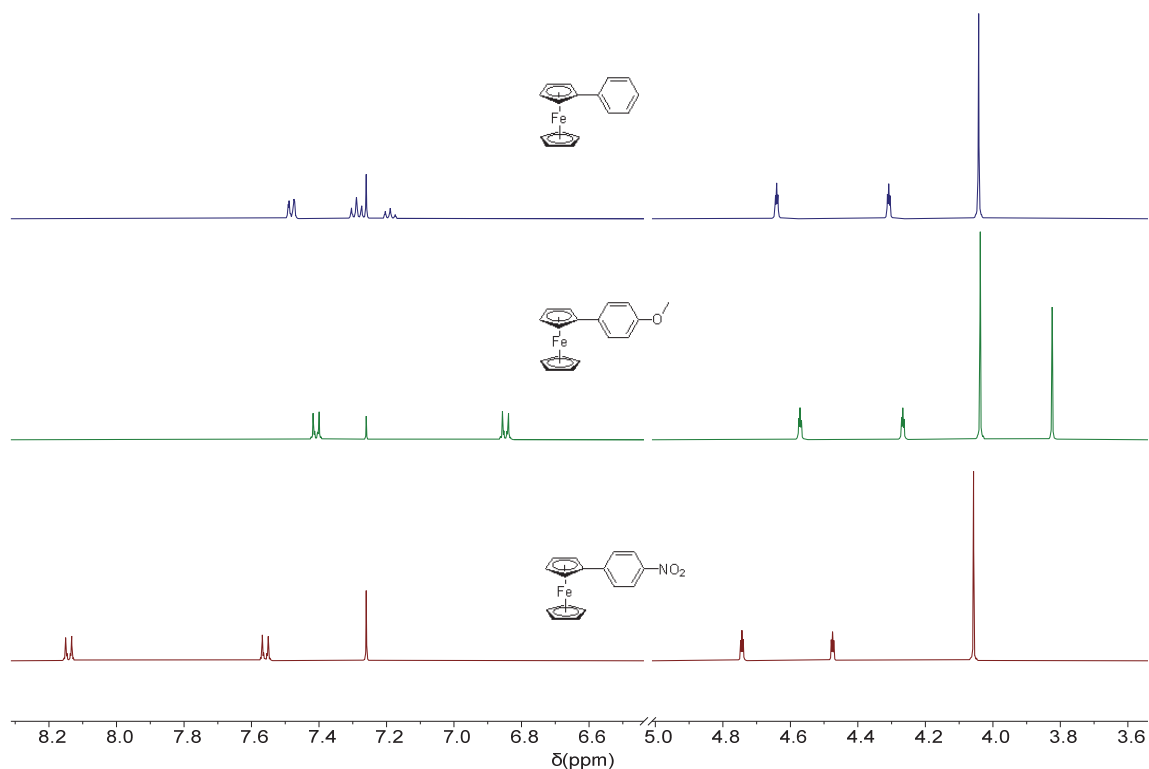


图4 二茂铁苯基衍生物FcPh、FcPhNO₂和FcPhOMe的¹H NMR谱图

(3) 光物理性质分析。

为了考察吸电子基和给电子基对二茂铁苯基衍生物光物理性质的影响，我们将Fc、FcPh、FcPhNO₂和FcPhOMe分别配制成浓度为 $5 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的乙腈溶液，测得的UV-Vis吸收光谱谱图和数据分别如图5(a)和表1所示。在数据处理过程中，我们使用了Origin软件的分峰拟合功能。从图5(a)中可以看出当茂环被共轭基团取代时，光谱发生了显著的变化。这三个二茂铁苯基衍生物在紫外区出现很强的吸收峰，归属于配体的 $\pi-\pi$ 跃迁。二茂铁的UV-Vis吸收光谱可归属三个自旋允许的配位场跃迁，即： ${}^1A_{1g} \rightarrow a^1E_{1g}$ 、 ${}^1A_{1g} \rightarrow {}^1E_{2g}$ 和 ${}^1A_{1g} \rightarrow b^1E_{1g}$ 配位场($d-d$)跃迁^[14]。前两个跃迁是不可分辨的，对应于可见光区437 nm处的吸收带；紫外区318 nm的吸收带归属于第三个跃迁。由于配位场跃迁的拉比特(Laporte)禁阻特性，这两个吸收带都很弱。而三个二茂铁苯基衍生物中，由于二茂铁基与苯环相连形成大的共轭体系，导致这两个吸收峰分别具有不同程度的红移，并且其摩尔消光系数大幅增加。

由于苯环上对位分布了电子效应互补的基团^[13]，即给电子效应的二茂铁基团以及强吸电子效应的硝基，FcPhNO₂可以被视为一个D- π -A体系，有利于整个共轭体系内的电子离域。因此，在这三个化合物中，FcPhNO₂的主吸收峰发生最显著的红移并具有最高的摩尔消光系数。特别的是，FcPhNO₂在500 nm处有一个较强的金属-配体电荷转移(MLCT)带，由于该吸收带的波长和摩尔消光系数更高，

因此与二茂铁基团的 $d-d$ 跃迁吸收带发生重叠。由于苯环上对位分布了电子效应不互补的基团，FcPhOMe与FcPh相比，其光谱变化不太明显。

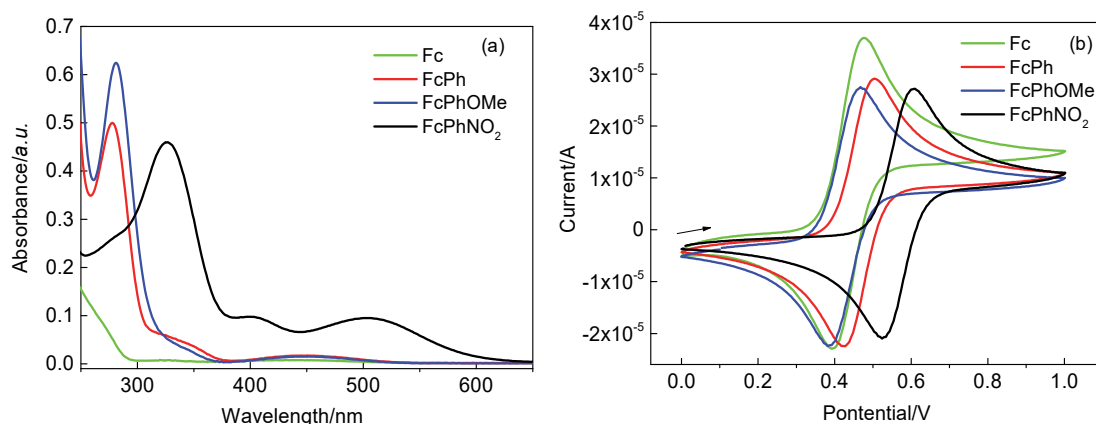


图5 Fc、FcPh、FcPhNO₂和FcPhOMe的UV-Vis吸收光谱图(a)与CV图(b)

电子版为彩图，下同

表1 Fc、FcPh、FcPhNO₂和FcPhOMe的UV-Vis吸收光谱数据

化合物	λ_{\max}/nm [$\epsilon_{\max}/(\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm}^{-1})$]
Fc	318 (53), 437 (80)
FcPh	278 (9994), 321 (sh), 451 (224)
FcPhOMe	282 (12474), 331 (sh), 452 (282)
FcPhNO ₂	326 (9194), 400 (1950), 504 (1894)

sh表示间峰

(4) 电化学性质分析。

二茂铁化合物通常表现出优良的氧化还原可逆性，电化学方法是研究氧化还原可逆性的主要方法。为了研究吸电子基和给电子基对二茂铁苯基衍生物电化学性质的影响，将Fc、FcPh、FcPhNO₂和FcPhOMe分别配制成浓度为 $1 \times 10^{-3} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的乙腈溶液进行了CV测试，以 $0.1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ TBAPF₆作为支持电解质。在电化学测试中，采用了标准的三电极系统，其中玻碳电极、Ag/AgCl ($3.0 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ KCl)电极和铂丝电极分别作为工作电极、参比电极和对电极。测试前进行了10 min的氮气鼓泡除氧。本实验中，我们以 $100 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ 的扫描速率进行了三个循环的CV测试，并从中选取了第二个循环的数据进行绘图和分析。图5(b)展示了Fc、FcPh、FcPhNO₂和FcPhOMe的CV图，相应的CV数据列于表2。

表2 二茂铁、FcPh、FcPhNO₂和FcPhOMe的CV数据

化合物	Fc/Fc ⁺			
	E_{pa}/mV	E_{pc}/mV	$\Delta E_{\text{p}}/\text{mV}$ ^a	E°/mV ^b
二茂铁	478	393	85	436
FcPh	504	428	76	466
FcPhNO ₂	609	524	85	567
FcPhOMe	468	382	86	425

^a $\Delta E_{\text{p}} = (E_{\text{pa}} - E_{\text{pc}})$, E_{pa} 和 E_{pc} 分别代表了阳极峰电位和阴极峰电位; ^b $E^{\circ} = (E_{\text{pa}} + E_{\text{pc}})/2$

从图5(b)可以观察到,在电势范围0–1000 mV内, Fc、FcPh、FcPhNO₂和FcPhOMe均显示出了一组可逆的氧化还原峰,这说明它们经历了二茂铁基团的单电子转移氧化还原过程。与Fc相比, FcPh的氧化峰电位向正方向移动了26 mV,这是由于FcPh中的苯基表现出的弱吸电子效应导致了二茂铁基团上的电荷密度降低^[15]。由于硝基的强吸电子效应及形成的D- π -A体系,在FcPhNO₂中,二茂铁基团上电荷密度急剧下降,导致氧化峰电位相比FcPh向正方向移动105 mV;而在FcPhOMe中,由于甲氧基的给电子效应,二茂铁基团上电荷密度增加,导致氧化峰电位相比FcPh向负方向移动36 mV。

(5) 量化计算分析。

通过量化计算的方法,我们能够将抽象的概念转化为具体的图形,帮助学生将理论知识与实际情况联系起来,培养学生的抽象思维能力。DFT计算是通过使用Gaussian 16^[16]软件,并采用B3LYP^[17,18]泛函进行的几何优化和频率分析来完成的。在量化计算中,我们使用了SDD^[19]赝势基组来描述Fe原子,而其他元素则采用了6-31+G(d)基组。结构优化和频率分析在相同的理论水平上进行,在计算过程中不存在虚频。我们使用GaussView 6^[20]软件绘制了FcPh、FcPhNO₂和FcPhOMe的静电势能图和HOMO-LUMO能级图(图6)。静电势能图直观地展示了分子的电荷分布,负的高电子密度区域用红色显示,表示静电势能较低,表明该区域富含电子;而蓝色区域则相反。在FcPh和FcPhOMe中,可以明显观察到电荷密度最高的区域位于二茂铁环和苯环的上下方;然而,在FcPhNO₂中,由于硝基的强吸电子性,二茂铁环和苯环上下方的电荷密度大幅下降,呈现蓝色。由于FcPhNO₂中二茂铁环上的电荷密度远低于FcPh和FcPhOMe,故较难发生氧化反应。这与FcPhNO₂的二茂铁基团在CV测试中表现出更高的氧化电位相符。通过DFT计算得到的化合物偶极矩与实验中测得的 R_f 值的变化走势相符,这一结果与化学直觉相符。此外,从图6(b)可见, FcPhNO₂中HOMO-LUMO能级差明显小于其他两个化合物,表明FcPhNO₂具有最大的共轭体系。这与先前的UV-Vis光谱结果一致。

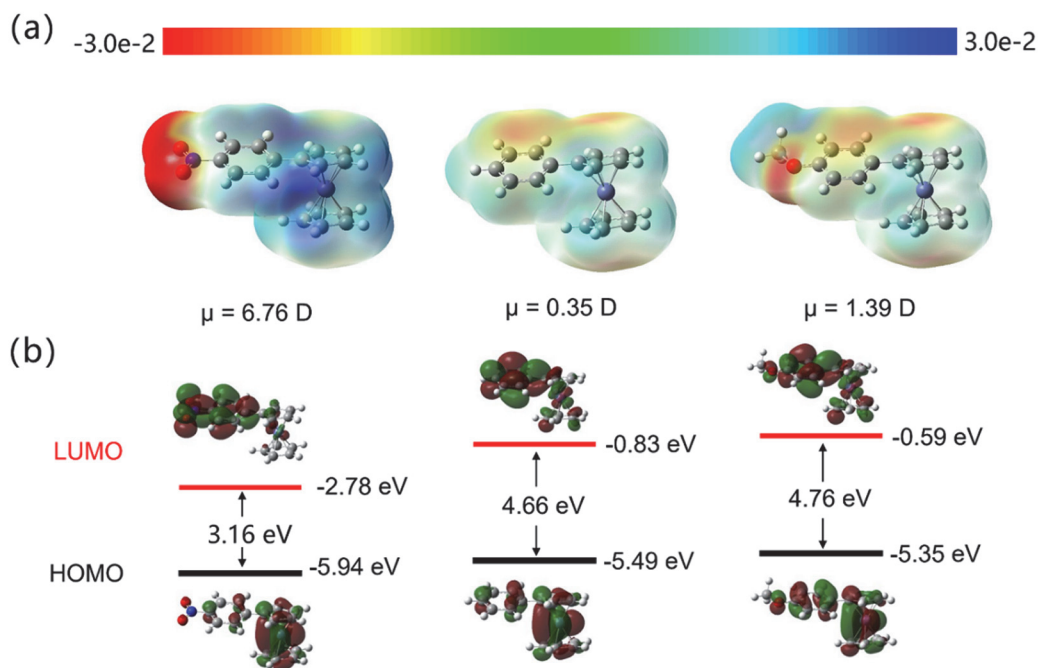


图6 FcPh、FcPhNO₂和FcPhOMe的静电势能图(a)和HOMO-LUMO能级图(等值面: 0.004) (b)

2 结语

本综合化学实验设计将二茂铁苯基衍生物的合成与光物理、电化学、量化计算等方法相结合,为学生提供了综合科学研究训练的机会。既全面增强了学生的基础科研综合能力,又激发了他们对

化学的兴趣。通过此综合化学实验，不仅有助于巩固学生已学的基础理论知识，更重要的是培养学生将专业知识应用于实践和提升综合科研能力，使他们更好地适应未来的科研或工作需求。

参 考 文 献

- [1] 何亚珂, 张思怡, 黎雅珊, 何本钊. 大学化学, **2023**, *38* (4), 134.
- [2] 孟祥茹, 李纲. 大学化学, **2021**, *36* (6), 2008065.
- [3] 袁耀锋. 大学化学, **2019**, *34* (12), 91.
- [4] Yan, J.-F.; Men, R.-X.; Chen, X.-X.; Lin, C.-X.; Nockemann, P.; Yuan, Y.-F. *New J. Chem.* **2021**, *45* (42), 19917.
- [5] 袁耀锋, 林彩霞, 林伟, 谢在来, 王心晨. 大学化学, **2021**, *36* (5), 2102063.
- [6] Tobisu, M.; Takahira, T.; Ohtsuki, A.; Chatani, N. *Org. Lett.* **2015**, *17* (3), 680.
- [7] Heijnen, D.; Tosi, F.; Vila, C.; Stuart, M. C. A.; Elsinga, P. H.; Szymanski, W.; Feringa, B. L. *Angew Chem. Int. Ed.* **2017**, *56* (12), 3354.
- [8] Carter, C.; Kratish, Y.; Jurca, T.; Gao, Y.; Marks, T. J. *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142* (43), 18715.
- [9] 王清廉, 李瀛, 高坤, 许鹏飞, 曹小平. 有机化学实验. 第4版. 北京: 高等教育出版社, 2017.
- [10] 李玲玲, 兰泉, 郑媛, 蒋俊, 查正根. 大学化学, **2022**, *37* (2), 2109014.
- [11] 白银娟, 南志祥, 李珺. 大学化学, **2016**, *31* (8), 81.
- [12] 邢其毅, 裴伟伟, 徐瑞秋, 裴坚. 基础有机化学. 第4版. 北京: 北京大学出版社, 2020.
- [13] Dudley, H.; Ian, F. 有机化学中的光谱方法. 第6版. 张艳, 邱颀, 施卫峰, 王剑波, 等译. 北京: 北京大学出版社, 2015.
- [14] Yamaguchi, Y.; Ding, W.; Sanderson, C. T.; Borden, M. L.; Morgan, M. J.; Kutal, C. *Coord. Chem. Rev.* **2007**, *251* (3), 515.
- [15] Nagy, A. G.; Toma, S. *J. Organomet. Chem.* **1984**, *266* (3), 257.
- [16] Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Scalmani, G.; Barone, V.; Petersson, G. A.; Nakatsuji, H.; et al. *Gaussian 16*, Rev. C.01; Gaussian, Inc.: Wallingford, CT, USA, 2016.
- [17] Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G. *Phys. Rev. B* **1988**, *37* (2), 785.
- [18] Stephens, P. J.; Devlin, F. J.; Chabalowski, C. F.; Frisch, M. J. *J. Phys. Chem.* **1994**, *98* (45), 11623.
- [19] Dolg, M.; Wedig, U.; Stoll, H.; Preuss, H. *J. Chem. Phys.* **1987**, *86* (2), 866.
- [20] Dennington, R.; Keith, T. A.; Millam, J. M. *GaussView*, Version 6.0.16.; Semichem Inc.: Shawnee Mission, KS, USA, 2016.