

金属有机化合物的分析 XII

磺酰基、羧基、吡唑基二茂铁化合物的反相高效液相色谱

杨学谨 曹雪梅 胡永忠 江景熙 韩毓鼎
(南开大学化学系, 天津) (内蒙古大学化学系, 呼和浩特)

二茂铁类化合物的高效液相色谱工作已有一些报道。Eberhardt⁽¹⁾在 Carbowax400/Corasil 柱上对酰基、苯基、酰基、甲基二取代二茂铁分离。作者⁽²⁾以 YWG-C₁₈H₃₇ 作固定相对烷基、羟基二茂铁分离以及 Mckone, Harold⁽³⁾对二茂铁、乙酰二茂铁及 1,1'-二乙酰二茂铁分离等。含杂环二茂铁的高效液相色谱尚未见报道。由于 C₁₈ 反相柱应用范围广, 所以本工作采用该柱, 以不同配比的甲醇/水作流动相, 分离了三类二茂铁化合物。为比较各化合物的保留特性, 以 2,4-二硝基苯酚为非滞留组分测定死时间 t₀, 计算了这些化合物的分离度 R_s、容量因子 k' 及相对保留因子 α 值。

实 验 部 分

使用日本岛津 LC-4A 高效液相色谱仪。色谱柱 I, 4.6mm I.D. × 15cm, N₁ = 3129 块/15cm, 色谱柱 II, 4.6mm I.D. × 20cm, N₂ = 3656 块/20cm。

柱内填充固定相均为 Zorbox ODS (Dupont), 粒度 5μm。流动相为甲醇(分析纯)/水(二次蒸馏), 其配比分别为 (I) 95/5, (II) 85/15, (III) 80/20, (IV) 75/25, (V) 70/30。

样品溶于甲醇, 每次进样 10μl。

结 果 与 讨 论

(一) 二茂铁类化合物的分离

1. 磺酰胺、苯磺酰胺取代二茂铁类

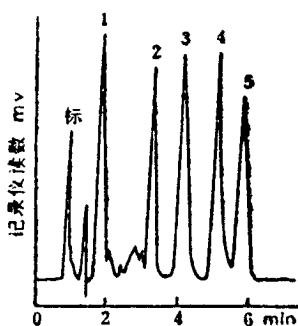
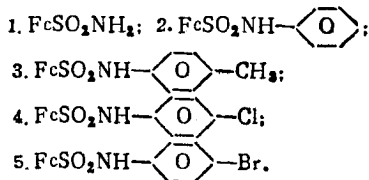


图 1 苯磺酰胺基二茂铁分离



分离条件: 柱 I, 流动相 I, 流量 1.0ml/min, 254nm 检测。

图 1 中五种化合物得到了 R_s > 1.5 的分离。

这组化合物中 FcSO2NH2 极性最大, 保留时间最小。其他四种化合物的保留时间随磺酰基上取代基分子量增加递增。其保留时间顺序为 -C6H3(Br) > -C6H3(Cl) > -C6H3(CH3) > -C6H4。

同样条件下分离两种磺酰肼 FcSO2-NHNH2 (6) 和 FcSO2NHNH-C6H4

表 1 羰基二茂铁化合物的保留值和分离度

分离条件	化 合 物	t_R (min)	k'	α	R_s
柱 I 流动相 I 柱压 7.85×10^6 Pa 流量 1.0 ml/min	标 样	1.38			
	8. $\text{Fc}-\text{C}(\text{NOH})=\text{CH}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5$	4.18	2.09	1.27	2.31
	10. $\text{Fc}-\text{C}(=\text{O})=\text{CH}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5$	4.94	2.58		
	9. $\text{Fc}-\text{C}(=\text{O})=\text{CH}=\text{CH}-\text{N}-\text{C}_6\text{H}_5$	4.19	2.04	1.26	2.25
	10. $\text{Fc}-\text{C}(=\text{O})=\text{CH}=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5$	4.94	2.58		
	11. $\text{Fc}-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_2-\text{C}(=\text{O})-\text{C}_6\text{H}_5$	5.63	3.08	1.19	1.83
柱 I 流动相 V 柱压 1.17×10^7 Pa	标 样	1.09			
	12. $\text{Fc}-\text{C}(=\text{O})-\text{CH}_2\text{CHO}$	2.92	1.68	1.15	1.20
	13. $\text{Fc}-\text{C}(=\text{O})-\text{C}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CN})_2-\text{CH}_3$	3.21	1.94	1.32	2.44
	14. FcCHO	3.89	2.57		

表 2 吡唑基二茂铁化合物的保留值与分离度

分离条件	化 合 物	t_R (min)	k'	α	R_s
柱 I 流动相 III 柱压 1.00×10^7 Pa 流量 1.0 ml/min	1. 标 样	1.17			
	15. $\text{Fc}-\text{C}(\text{CH})_2-\text{N}(\text{NH})-\text{C}(\text{CH})_2-\text{CH}_3$	3.68	2.14	1.40	2.99
	16. $\text{Fc}-\text{C}(\text{CH})_2-\text{N}(\text{NH})-\text{C}(\text{CH})_2-\text{CH}_3$	4.67	2.99		
	17. $\text{Fc}-\text{C}(\text{CH})_2-\text{N}(\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CN})-\text{C}(\text{CH})_2-\text{CH}_3$	3.18	1.72	1.34	2.47
	18. $\text{Fc}-\text{C}(\text{CH})_2-\text{N}(\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CN})-\text{C}(\text{CH})_2-\text{CH}_3$	3.86	2.30	1.24	2.01
	19. $\text{Fc}-\text{C}(\text{CH})_2-\text{N}(\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CN})-\text{C}(\text{CH})_2-\text{C}_6\text{H}_5$	4.52	2.86		

表内各组化合物均达到 $R_s > 2.0$ 的分离。

(7), 其保留时间分别为 2.16分和 3.87分。

2. 羰基二茂铁类

表 1 的第一组化合物中, 样9,10分子量相近, 极性 $9 > 10$, 样 8 与 11 分子量相近且较9,10大, 但样 8 有一羟基, 极性最大, 其出峰次序为 $t_{R8.9} < t_{R10} < t_{R11}$ 。

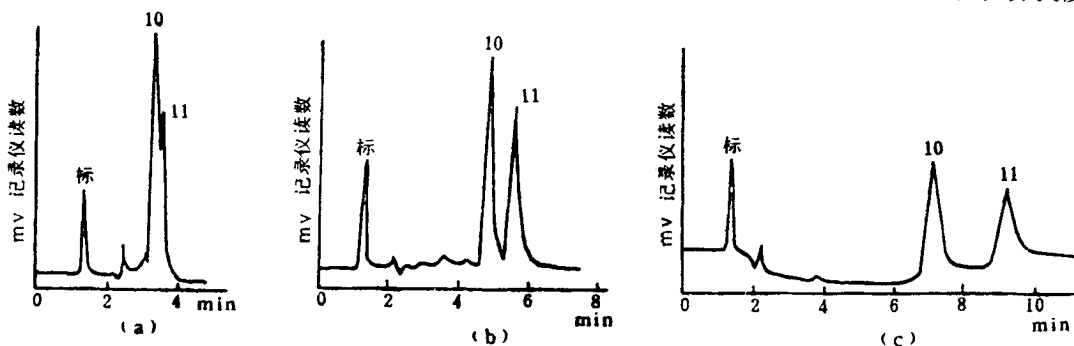


图.2 肉桂酰基二茂铁及其异构体的分离

(a) 柱 I, 流动相 I
流速: 1.0ml/min
柱压: 6.47×10^6 Pa

(b) 柱 I, 流动相 I
流速: 1.0ml/min
柱压: 7.85×10^6 Pa

(c) 柱 I, 流动相 IV
流速: 1.0ml/min
柱压: 8.83×10^6 Pa

见表 2。

(二) 流动相组成对分离的影响

综上所述, 可得出如下结论:

这三类二茂铁化合物的保留机理符合疏溶剂理论。即保留作用是由于化合物与极性流动相之间的排斥力, 使其与 C_{18} 键合相烃基发生缔合。分子量相近的化合物, 随极性增加, 疏溶剂力降低, 保留时间减小。极性相近的化合物, 随分子量增加, 与键合相烃基非极性部分缔合力增强, 疏溶剂力加大, 保留时间增加。当提高流动相中水含量时, 表面张力加大, 增强了化合物与极性流动相的疏溶剂力; 有利于化合物与键合相的缔合, 从而使保留值增大 (见图 2)。

致谢 部分样品由师树筒教授、张建国老师提供, 特此致谢。

参 考 文 献

(1) R. Eberhardt, H. Lehnve and R. Schlogl, *Monatsh. Chem.*, 104(5), 1409(1973).
(2) 杨学谨、孙月稳、师树筒等, 高等学校化学学

报, 7(6), 513(1986).
(3) T.H. McKone, *J. Chem. Educ.*, 57(5), 380(1980).
(4) Cs. Horvath, W. Melander and I. Molnar, *J. Chromatogr.*, 125, 129(1976).
(5) Cs. Horvath, W. Melander, *Am. Lab.*, 10(10), 17(1978).

3. 吡唑基二茂铁类

吡唑基二茂铁化合物的保留值及分离度

(收稿日期: 1986年9月18日)
Analysis of Organometallic Compounds XII. Reversed-Phase High Performance Liquid Chromatography of Sulfonyl, Carbonyl and Pyrazolyl Substituted Ferrocene Derivatives Yang Xuejin, Cao Xuemei and Hu Yongzhong, Department of Chemistry, Nankai University, Tianjin; Jiang Jingxi and Han Yuding, Department of Chemistry, University of Inner-Mongolia, Huhahaote

Nineteen sulfonyl, carbonyl and pyrazolyl substituted ferrocene derivatives have been successfully separated by RP-HPLC using C_{18} -bonded stationary phase and methanol-water as mobile phase. The evaluation of the resolution R_s , capacity factor k' and relative retention values for these compounds have also been made. The results showed that the retention time for the compounds with similar molecular weight decreases with the increase of the polarity, whereas for the compounds with similar polarity, their retention time increases with the increase of the molecular weight.