

表 2 六种芳烃在Nucleosil-3C₁₈柱上的k'实验值(k'exp)及k'预测值(k'pre)

| A, C, C _B 值 溶质 | A | C | 90.5% | | 86.0% | | 81.0% | | 77.0% | |
|------------------------------|-------|--------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | | | k'exp | k'pre | k'exp | k'pre | k'exp | k'pre | k'exp | k'pre |
| 苯 | 5.01 | -6.37 | 0.47 | — | 0.64 | 0.63 | 0.85 | 0.84 | 1.18 | 1.11 |
| 萘 | 7.36 | -8.32 | 0.85 | — | 1.23 | 1.23 | 1.83 | 1.79 | 2.68 | 2.60 |
| 蒽 | 8.89 | -9.37 | 1.50 | — | 2.33 | 2.30 | 3.56 | 3.51 | 5.38 | 5.35 |
| 葱 | 10.01 | -10.46 | 1.72 | — | 2.79 | 2.76 | 4.47 | 4.42 | 7.38 | 7.08 |
| 芘 | 10.89 | -10.99 | 2.58 | — | 4.26 | 4.23 | 6.91 | 6.91 | 11.63 | 11.33 |
| 苊 | 12.29 | -12.22 | 3.41 | — | 6.01 | 5.94 | 10.27 | 10.29 | 18.45 | 17.85 |

* 出自文献(3), 柱: Nucleosil-3C₁₈, 3μm, 125×4.6mm, i.d., 流动相: 甲醇-水.

值参数A值及各物质的作用指数C值, 预测结果还是比较较好地接近实验值的。

参 考 文 献

- (1) P.Jandera, M. Spacek, J. Chromatogr., 366, 107(1986).
- (2) 陈农, 张玉奎, 李玉珊, 卢佩章, 色谱, 6, 325 (1988).
- (3) Zhou Hanfa, Zhang Yuqi, Lu Peichang, Abstract of the 38th Pittsburgh Conference & Exhibition, Atlantic City, New Jersey, No.586, 1987.

(收稿日期: 1987年12月30日)

The Prediction Mode of Retention Values in Reversed-Phase High Performance Liquid Chromatography
Chen Cong, Zhang Yukui, Bao Miansheng, Dong Lifu, and Lu Peichang, Dalian Institute of Chemical Physics, Academia Sinica, Dalian Chromatographic R.&D. Center of China

Based on the interaction index, C, which was derived from the fundamental elution equation $\ln k' = A + C \cdot C_B + B \ln C_B$, a retention prediction mode in RP-HPLC was proposed. According to this approach, only one preliminary experiment is needed to predict the retention in RPLC over certain concentration of the mobile phase. The prediction is quite satisfactory.

金属有机化合物分析XIV

四环戊二烯基二芳氧基-μ-氧合二锆衍生物

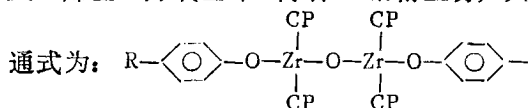
的薄层色谱与高效液相色谱的研究

杨学谨 李松兰 孙月稳 李 易* 陈寿山 玄镇爱

(南开大学化学系, 天津)

(南开大学元素有机化学研究所, 天津)

由于锆类有机金属化合物在催化等方面的应用价值, 陈寿山等(1)合成了一系列四环戊二烯基二芳氧基-μ-氧合二锆衍生物, 其



物理常数参看表 1. CP:



这类化合物在空气中都比较稳定。

本文根据化合物结构对称, 极性较小的特点, 按照陈淑华等(2)关于流动相选择的原

理: 用溶剂系统极性强度公式 $\epsilon_s = \frac{\sum_{i=1}^n V_i \epsilon_i}{V_s}$ 计

算(假定混合时无体积效应, 式中 ϵ_i : 组成溶剂系统各单一溶剂的介电常数, V_i 单一溶剂体积, $V_s = \sum_{i=1}^n V_i$), 选择 ϵ_s 值在10以下的溶剂系统, 并根据 J. Touchstone(3)的观点:

* 83级大学毕业生

表 1

各化合物的物理性能

| R | 2,3,4-Cl ₃ | P-Cl | m-Cl | O-CH ₃ | P-CH ₃ | m-CH ₃ | P-C(Me) ₃ | P-Br |
|-----|-----------------------|---------|---------|-------------------|-------------------|-------------------|----------------------|---------|
| 颜色 | 白色结晶 | 白色结晶 | 白色结晶 | 白色结晶 | 白色结晶 | 白色结晶 | 白色结晶 | 白色结晶 |
| 熔点℃ | 239-240 | 103-105 | 182-183 | 133-135 | 97-99 | 148-151 | 162-164 | 116-119 |

两种溶质不能被预先选定的一定强度的流动相分开时, 可被强度相当的不同组成的流动相分开的原则, 简捷地筛选出最佳的溶剂系统, 使该类化合物在薄层分析中得到了好的 R_f 值, 在高效液相色谱中也得到了有效地分离。

实验部分

仪器和试剂

薄层色谱: 青岛海洋化工厂薄层层析硅胶G, 常规制板, 板厚0.3mm。

高效液相色谱 Varian 5060 型液相色谱仪; UV-100 可变波长紫外检测器, λ=254nm; 色谱柱: YWG300×4mm (5μ), 天津试剂二厂; C-R1B微处理机。

所用流动相 均为AR级, 高效液相色谱实验中的试剂都经过蒸馏后使用。石油醚沸程为90°~120℃。

结果与讨论

(一) 芳氧基上氯取代的位置和数目不同时, R_f 值、t_R 值呈现有规律的变化, 见表 2 图 1,

表 2 芳氧基上氯取代位置、数目不同时 R_f 值、t_R 值的一致变化数据

| 化合物 | 色谱方法 | TLC | | | HPLC |
|-----------------------|----------------------|------------------|------------------|---------------|-------------------------|
| | | 石油醚: 丙酮 = 15:1 | 石油醚: 丙酮 = 10:1 | 石油醚: 丙酮 = 7:1 | 正己烷: 二氯甲烷: 异丙醇 = 92:7:1 |
| | 流动相 ε _s 值 | t _R 值 | R _f 值 | | |
| | | 3.29 | 3.82 | 4.45 | 2.68 |
| 2,3,4-Cl ₃ | | 0.10 | 0.12 | 0.21 | 8.00 |
| p-Cl | | 0.23 | 0.30 | 0.49 | 4.15 |
| m-Cl | | 0.33 | 0.36 | 0.58 | 3.86 |

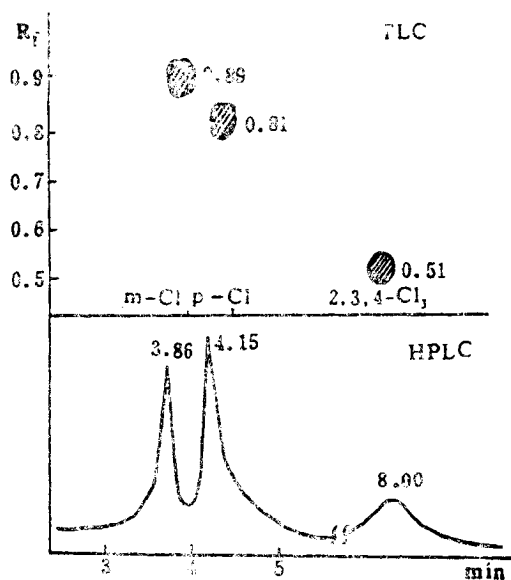


图 1 m-Cl, p-Cl, 2,3,4-Cl₃ 化合物的薄层色谱、高效液相色谱对照图
TLC 展开剂—石油醚: 丙酮=3:1, ε_s=6.77;
HPLC 条件同表 2。
流速: 1.0ml/min, 柱温: 26℃, 柱压: 5.88×10⁶Pa

从以上图表看出: 溶剂系统 ε_s 在 2.00—7.00 范围内获得有效的分离, 并有 R_f(p-Cl) < R_f(m-Cl), t_R(m-Cl) < t_R(p-Cl) 及 R_f(p-Cl) 或 (m-Cl) > R_f(Cl₃), t_R(Cl₃) > t_R(p-Cl) 或 (m-Cl) 的一致规律, 且呈现出溶剂系统的 ε_s 值愈大, 化合物比移值递增的一致变化。

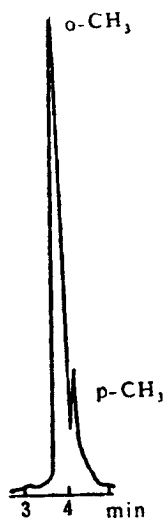
(二) 芳氧基上甲基取代位置不同时, 各化合物的 R_f 值、t_R 值的规律变化, 见表 3、图 2。

甲基取代在芳氧基上位置不同时, 化合物比移值变化规律为 R_f(o-CH₃) > R_f(m-CH₃) ≈ R_f(p-CH₃) 化合物在 HPLC 中保留时间变化规律为: t_R(o-CH₃) < t_R(m-CH₃) ≈ t_R(p-CH₃)。

(三) 芳氧基上的氢原子为烷基或卤素取代时, 各化合物的比移值和保留值呈现

表 3 芳氧基上甲基取代位置不同时 t_R 值、 R_f 值

| 化合物 | 色谱方法 | | TLC | | | HPLC |
|-------------------|-------------------|---------|-------|-------|-------|-------|
| | ϵ_s | 流动相 | 环己烷: | 环己烷: | 环己烷: | 石油醚: |
| | | | 二氯乙烷 | 四氢呋喃 | 丙酮 | |
| | $t_R(\text{min})$ | R_f 值 | =25:1 | =25:1 | =25:1 | =25:1 |
| | 2.03 | | 2.24 | | 2.74 | 2.15 |
| o-CH ₃ | 0.42 | | 0.44 | | 0.47 | 3.82 |
| m-CH ₃ | 0.32 | | 0.38 | | 0.38 | 4.16 |
| p-CH ₃ | 0.30 | | 0.36 | | 0.35 | 4.18 |



R_f (烷基取代) $>$ R_f (未取代) $>$ R_f (卤素取代), 而保留值呈现 t (卤素取代) $>$ t (未取代) $>$ t_R (烷基取代) 的规律。参看表 4、5 和图 3。

图 2 o-CH₃, p-CH₃ 的HPLC图
流速: 1.0ml/min, 柱温: 22℃, 压力: 6.86 × 10⁶Pa.

表 4 芳氧基上氢原子被叔丁基或溴取代后化合物的 R_f 值、 t_R 值

| 化合物 | 色谱方法 | | TLC | | | HPLC |
|----------------------|--------------|----------------|------|-------|------|--------|
| | R_f 值 | ϵ_s 值 | 石油醚: | 石油醚: | 石油醚: | 石油醚: |
| | | | 乙酸乙酯 | 四氢呋喃 | 丙酮 | |
| | t_R 值(min) | | =5:1 | =10:3 | =3:1 | =77:23 |
| | 2.78 | | 3.39 | | 6.77 | 3.25 |
| p-C(Me) ₃ | 0.66 | | 0.73 | | 0.83 | 4.2 |
| H | 0.61 | | 0.68 | | 0.78 | 4.54 |
| p-Br | 0.54 | | 0.62 | | 0.73 | 5.3 |

表 5 芳氧基上间位为烷基或卤素取代时, 化合物的 R_f 值、 t_R 值

| 化合物 | 色谱方法 | | TLC | | | | HPLC |
|-------------------|--------------|----------------|------|------|-------|------|--------|
| | R_f 值 | ϵ_s 值 | 正己烷: | 石油醚: | 石油醚: | 石油醚: | 石油醚: |
| | | | 二氯乙烷 | 二氯乙烷 | 四氢呋喃 | 乙酸乙酯 | |
| | t_R 值(min) | | =1:1 | =1:5 | =10:3 | =5:1 | =77:23 |
| | 2.02 | | 2.14 | | 2.64 | 2.74 | 3.25 |
| m-CH ₃ | 0.27 | | 0.41 | | 0.43 | 0.59 | 4.06 |
| m-Cl | 0.22 | | 0.35 | | 0.38 | 0.51 | 4.41 |

注: 表 5 中HPLC实验条件同图3。

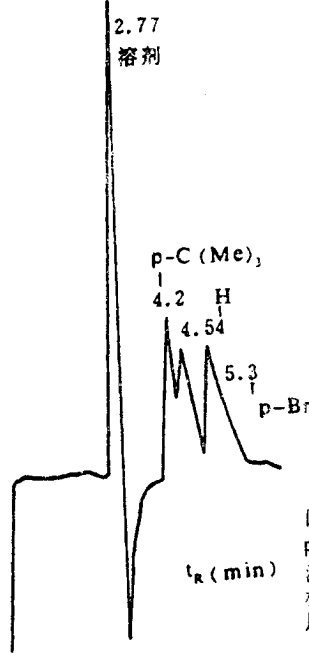


图 3 p-C(Me)₃, H, p-Br化合物HPLC图
流速: 1.0ml/min, 柱温: 27℃, 压力: 6.27 × 10⁶Pa.

以上化合物的分离过程中, 始终以 J. Touchstone⁽³⁾ 理论作工具筛选溶剂系统, 既减少劳动, 又节省药品。例如 m-CH₃、m-Cl 分离过程中选用 $\epsilon_s = 2.03$ (环己烷: 二氯乙烷 = 25:24) 的溶剂系统, 则 $R_f(m-CH_3) 0.32 \approx R_f(m-Cl) 0.31$, 不能得到分离, 但该 R_f 值在薄层色谱中是斑点的适宜区, 说明选用此极性强度是合适的。按照 J. Touchstone 的观点, 改用其它试剂, 并使各溶剂体积配比满足 ϵ_s 在 2.03 附近, 例改用 $\epsilon_s = 2.02$ (正己烷: 二氯乙烷 = 1:1), 二化合物比移值分别为 $R_f(m-CH_3) = 0.27, R_f(m-Cl) = 0.22$, 得到了较为满意的分离。

参 考 文 献

- (1) 陈寿山、刘以寅、王积涛, 中国科学, 10, 1225(1981).
- (2) 陈淑华、罗光荣、赵华明, 四川大学学报, 1, 76(1985).
- (3) J. Touchstone, M. F. Dobbins, "Practice of Thin Layer Chromatography", New York, A Wiley-Interscience Publication, p.101, 1978.

(收稿日期: 1988年9月9日)

Analysis of Organometallic Compounds(XIV) —Thin-Layer Chromatography and High Performance Liquid Chromatography of Tetrakis(cyclopentadienyl)di-(aryloxy)- μ -Oxodizirconiums Yang Xuejin, Li-Songlan, Sen Yuewen and Li Yi, Department of Chemistry, Nankai University, Tianjin, Chen Shoushan and Xuan Zhen ai, Institute of Elemento-Organic Chemistry, Nankai University, Tianjin

Tetrakis(cyclopentadienyl) di(aryloxy) - μ - oxodizirconiums have been separated using silica gel as stationary phase and petroleum ether-acetone (15:1, 10:1, 7:1) or cyclohexane-dichloro

ethane (25:1) as developer for thin-layer chromatography, and petroleum ether-acetone(3:1) or petroleum ether-tetrahydrofuran (25:1) as mobile phase for high performance liquid chromatography.

The following rules for different substitutions have been obtained:

1. $R_f(p-Cl) < R_f(m-Cl), t_R(p-Cl) > t_R(m-Cl)$
2. $R_f(o-CH_3) > R_f(m-CH_3) \approx R_f(p-CH_3)$
 $t_R(o-CH_3) < t_R(m-CH_3) \approx t_R(p-CH_3)$.
3. $R_f(\text{alkyl substituted}) > R_f(\text{nonsubstituted}) > R_f(\text{halogen substituted})$
 $t_R(\text{halogen substituted}) > t_R(\text{nonsubstituted}) > t_R(\text{alkyl substituted})$.

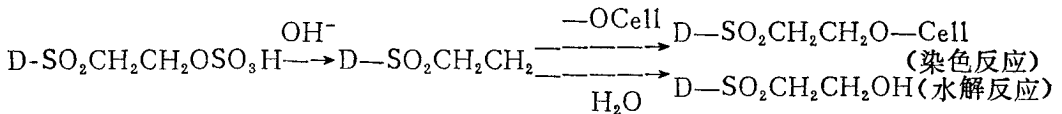
薄层色谱法测定乙烯砜型活性染料的水解产物

李桂贞 乐一鸣* 朱正华 刘允毅

(华东化工学院, 上海)

在活性染料中, 乙烯砜型染料有本身特殊的优点, 其具有中等的反应活性和良好的水溶性,

这类染料和纤维素的结合属亲核加成反应, 形成醚键结合, 其反应机理为:



乙烯砜硫酸酯基在碱性介质中迅速脱去硫酸酯基, 形成具有活性的乙烯砜基, 这时染料的亲和力增加, 有利与纤维素负离子的加成反应。在染色反应进行的同时, 还存在着乙烯砜基和水的加成反应, 即染料的水解反应。一旦乙烯砜基水解成羟乙砜基, 即失去了与纤维素的反应能力。对测定三嗪型活性染料的水解速度的分析方法, 前人已有报道⁽¹⁻⁴⁾。本文采用薄层色谱扫描法测定乙烯砜型活性染料碱性水解前后的含量, 求得反应速度常数,

流动相: 氯仿: 甲醇: 丙酮 = 9:1.5:1;
固定相: 硅胶 H(青岛海洋化工厂); 展开时间: 20min; 波长 λ_1 (染料的吸收波长), λ_2 (参比波长) = 700nm; 扫描形式: 锯齿形扫描。

(三) 标准曲线

1. 乙烯砜染料 采用外标法定量。称取未水解的乙烯砜染料103.38mg, 常规法制备浓度为2.07mg/ml, 1.035mg/ml的标准溶液, 用同样的方法稀释得到乙烯砜染料的标准浓度 x_n (n 为稀释倍数, $n=1, 2, 3, 4, 5, 6$) 将各标准样点在板上进行展开, 展开后用薄层扫描仪进行定量测定, 得到斑点的峰面积 y , 由 $y \sim x$ 绘制标准曲线, 标准曲线的回归方程为 $y = 347.97 + 14515.59x$; 相关系数为 $\gamma = 0.999$ 。

2. 羟乙砜基染料 用同样方法, 配制

实验部分

(一) 试剂及仪器

试剂: 氯仿、甲醇、丙酮、二氧六环均为A、R、级纯染料(含量为99%)。

仪器: 日本岛津CS-910型, 双波长薄层层析扫描仪。

(二) 色谱条件

* 上海染料研究所