

参 考 文 献

(1) J. W. Hellgeth et al., J. Chromatogr. Sci., 24, 519(1986).  
 (2) C. M. Conroy et al., Anal. Anal. Chem., 57(4), 822(1985).  
 (3) C. C. Johson et al., Anal. Chem., 56(14), 2642(1984).  
 (4) 张乐洋等, 色谱, 3, 121(1985).  
 A Combined Method of Microbore HPLC with a Flow Cell FTIR Spectrometer *Huang Weidong, Wang*

*Junde, Che Xun and Song Guonan Dalian Institute of Chemical Physics, Academia Sinica*

A combined method of normal microbore HPLC with a flow cell FTIR spectrometer has been developed. Some combined factors were examined in detail. Some mixtures (such as a model four-component mixture) were separated and identified successfully, and detection limit of 90 ng for carbon-hydrogen stretch band of 4-Methyl-2-Pentanone was obtained. This method can be applied to the analysis of complex mixtures.

## Fe—Sn—Fe三核金属有机化合物 分配薄层色谱与紫外光谱的研究

李松兰 杨学谨 孙华林\* 孙 成\* 王序昆 刘向阳

(南开大学化学系, 天津, 300071)

(南开大学元素有机化学研究所, 天津, 300071)

王序昆等<sup>(1)</sup>合成了一系列  $(Fe(CO)_2 CP)_2 Sn-Ar-R$  三核金属有机化合物。  

$$\begin{array}{c} \downarrow \\ X \end{array}$$

$R_1: -H, -O-CH_3, -P-CH_3, -m-CH_3, -P-OCH_3, -m-Cl, -P-Cl; 2,4,6-(CH_3)_3, 2,3,4,5,6-(Cl)_5, X_2: -Sph, -SCN, -SCNMe, -NO_2, -NO, -N_3, -Cl, -Br, -I$ 。我们用分配薄层色谱<sup>(2,3)</sup>研究了它们的色谱行为,各分组化合物的 $R_f$ 值相差较大,得到了满意的分离。本文还重点讨论了该类型化合物分配薄层色谱比移值随不同基团(R基或X基)的变化以及紫外光谱B带 $\lambda_{max}$ 随不同基团变化关系的一致性。

### 实 验 部 分

(一) 仪器 薄层色谱涂布器: 南开大学自制。

紫外光谱仪 日本岛津UV-240,  
分辨率0.15nm。

(二) 试剂 丙酮、乙腈、二氯乙烷、乙酸、乙醇、四氢呋喃、液体石蜡都为分析纯。  
紫外光谱用试剂:

四氢呋喃 用少量金属钠和数克二苯酚加热回流,溶液为粉红色时,再加金属钠和二苯酚回流,直至为兰色,蒸馏后使用。

乙醇 用氧化钙浸泡,放置24小时,蒸馏后使用。

(三) 分配薄层板的制作 1. 用含5%液体石蜡的石油醚溶液浸渍硅胶G<sup>(2)(3)</sup>(青岛海洋化工厂出品),放真空中或放通风柜中(防止被沾污)稍加真空,抽掉石油醚后,用硅胶G和水以1:2.5比例调合,涂布厚度为0.3mm薄板,90~110℃活化一小时。


2. 用上述硅胶G与0.5%羧甲基纤维素钠水溶液以1:3重量比涂布成0.3mm薄板,105~110℃活化一小时,然后将铺好的薄板在30%石蜡油的石油醚(30~60℃)浸泡,晾干。

(四) 紫外光谱操作条件 溶液浓度~ $10^{-4}$ mol/L(四氢呋喃),  
狭缝宽度: 2nm,  
扫描范围: 200nm~400nm。

\* 84级本科毕业生。

## 结果与讨论

### (一) 分配薄层色谱

1. 具有相同的母体  $(\text{Fe}(\text{CO})_2\text{CP})_2\text{Sn}$    $-\text{Ar}-\text{R}$ ), 不同的R取代基系列化合物的分配薄层色谱行为, 参看图1。

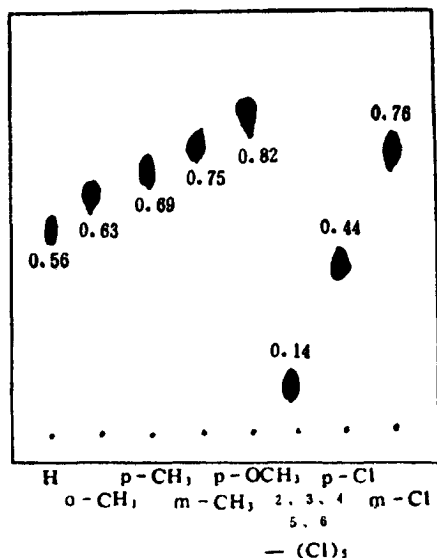
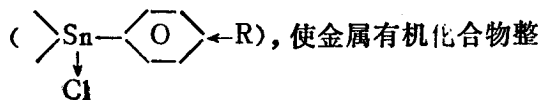


图1  $(\text{Fe}(\text{CO})_2\text{CP})_2\text{Sn}-\text{Ar}-\text{R}$ 类化

合物, 不同R基团TIC图


图中数据为五次实验平均 $R_f$ 值, 绝对偏差 $\pm 0.02$ 。展开剂: 二氯乙烷: 丙酮: 水: 乙腈(0.4:2.5:4:7)。

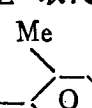
从图1看出, 该类型化合物配体苯环上的H被推电子基团烷基、烷氧基取代后由于取代基和氯有一致的电子效应

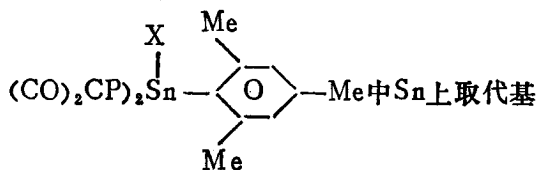


个分子极性增加, 故  $R_f$  烷基或烷氧取代物  $> R_f$  未取物而且呈现出正常的规律。即R推电子能力愈强, 极性增加愈显著,  $R_f$  值愈大。因此有:  $R_{f\text{Me}} 0.82 > R_{f\text{m-CP}_3} 0.75 > R_{f\text{p-Cl}} 0.69 > R_{f\text{o-CH}_3} 0.63 > R_f\text{H} 0.56$  的规律。

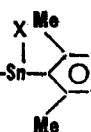
但当苯环上H有电负性较大的Cl取代后, 由于和母体上Cl(和Sn上相连的Cl)

诱导方向不一致 (   $\rightarrow \text{Cl}$ ), 化合物的极性降低,  $R_f$  值减小, 即  $R_f$  氯取代物  $< R_f$  未取代物, 且呈现出  $R_{f\text{p-Cl}} 0.44 < R_{f\text{m-Cl}} 0.76$ 。当苯上多个氢原子被氯原子取代后, 由于多个氯原子的诱导效应方向不一致, 电子效应彼此抵消, 使整个化合物偶极矩矢量和减小, 化合物极性降低,  $R_{f\text{2,3,4,5,6-(Cl)_5}}$  取代 0.14 最小。

2. 苯环上R取代基相同, 化合物  $(\text{Fe}(\text{CO})_2\text{CP})_2\text{Sn}$   中Sn上取代基

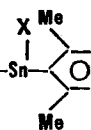


X不同化合物的分配薄层色谱性能, 见表1、表2。

表1  $(\text{Fe}(\text{CO})_2\text{CP})_2-\text{Sn}$   X: Cl, Br, I

展开剂	电负性			
	$R_f$ 值	-Cl	-Br	-I
丙酮:水:乙腈:乙酸:二氯乙烷 (1.5:3.5:7:0.1:0.3)		3.16	2.96	2.66
		0.81	0.75	0.66

表中 $R_f$ 值为五次实验平均值, 偏差 $\pm 0.02$ 。

表2  $(\text{Fe}(\text{CO})_2\text{CP})_2-\text{Sn}$   X: 含S和含N取代基

展开剂	含S化合物		含N化合物				
	$R_f$ 值	-Sph	-SCN	-SCNMe	-NO <sub>2</sub>	-NO <sub>2</sub> -N <sub>3</sub>	
二氯乙烷: 丙酮: 乙腈: 水: 乙酸 (0.3:1.5:7:3.5:7)		0.56	0.62	0.71	0.61	0.69	0.76

表中 $R_f$ 值为三次实验结果平均值, 绝对偏差 $\pm 0.03$ 。

从表1, 表2看出, 当X为卤素时, 随着X电负性增加, 化合物偶极矩也依次增

加, 即极性增加、 $R_f$ 值递增。对于含 S 取代基和含 N 取代基时, 表现有  $R_f\text{-SCNMe} > R_f\text{-SCN} > R_f\text{-Sph}$  和  $R_f\text{N}_3 > R_f\text{-NO}_3 > R_f\text{-NO}_2$  的变化关系, 而且彼此之间的分离效果较为理想。

(二) 分配薄层色谱的  $R_f$  值和紫外光谱 B 带  $\lambda_{\max}$  值之间一致的变化关系。

化合物在薄层色谱上的  $R_f$  值、和取代苯在紫外光谱上各吸收带表现的最大吸收  $\lambda_{\max}$  值都和化合物的偶极矩有关。因此化合物表现出的  $R_f$  值,  $\lambda_{\max}$  值变化的一致性正是化合物结构特征的反映。例如  $\text{CH}_3 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_4 \rightarrow \text{Cl}$  偶极矩

(2.21)(4) 大于  $\text{C}_6\text{H}_4 \leftarrow \text{CH}_3$  偶极矩(1.56), 前者的极性大于后者, 前者由于两个取代基的协同效应其  $\lambda_{\max}$  红移程度也大于后者(5)。

我们曾作过二茂铁、镉邻位取代苯甲酸衍生物的吸附薄层色谱与紫外光谱 R 带的  $\lambda_{\max}$  随不同取代基团是相反的变化关系(6)。这和本论文所作的分配薄层色谱  $R_f$  值和紫外光谱 B 带的  $\lambda_{\max}$  值随不同基团呈一致变化关系表面上看起来相反, 从色谱原理和紫外光谱原理则完全一致。参看图 2, 苯环上 R 取代基的给电子效应增加, 在分配薄层色谱上,  $R_f$  值依次处于较高的位置上, 而在吸附薄层上,  $R_f$  值依次处于较低的位置上(6)。在紫外光谱中, 苯环上的 R 取代基的  $\lambda-\pi$  超

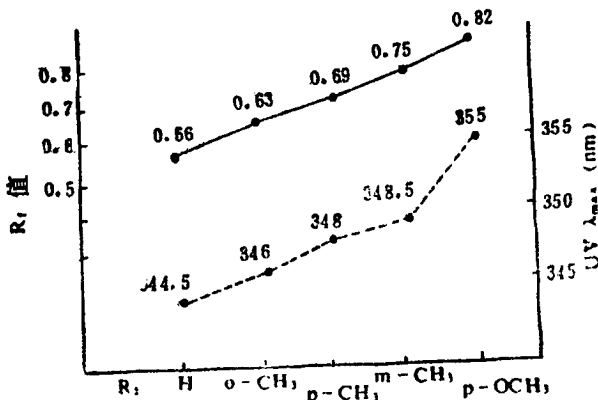


图 2 不同 R 取代基导致化合物  $R_f$  值增加和 UV  $\lambda_{\max}$  升高关系图

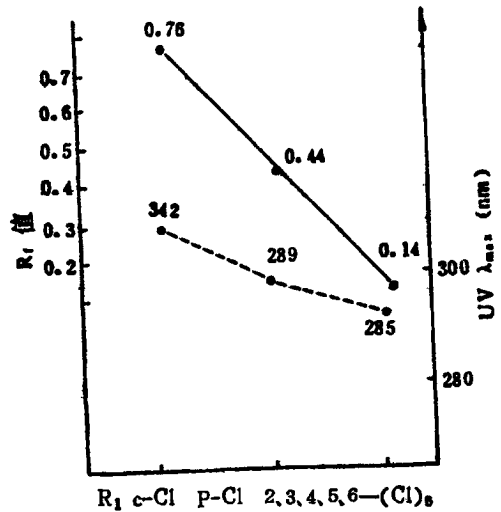


图 3 Cl 取代物  $R_f$  值和  $\lambda_{\max}$  关系图

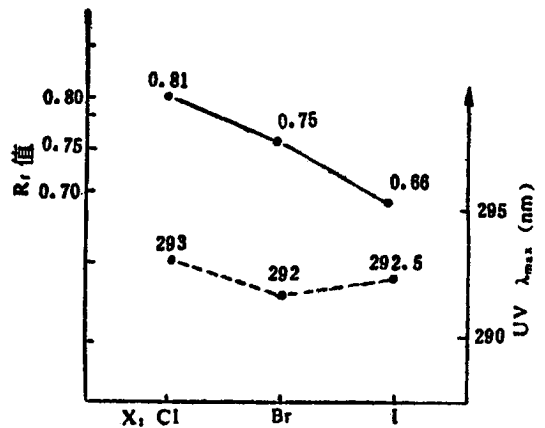


图 4  $(\text{Fc}(\text{CO})_2\text{CP})_2\text{Sn}$  中不同 X 取代物  $R_f$  值  $\lambda_{\max}$  变化关系图

共轭效应使 B 带  $\lambda_{\max}$  产生红移的规律不变。故化合物在分配薄层色谱和在吸附薄层色谱上  $R_f$  值和紫外光谱 B 带  $\lambda_{\max}$  变化规律表面上看起来有不一致的情况。

当 R 为 Cl 取代的化合物中, 分配 TIC 的  $R_f$  值和 UV B 带  $\lambda_{\max}$  变化同样有一致的关系。图 3。

当金属  $\left( \begin{array}{c} - \end{array} \right)_f \text{Sn} - \left( \begin{array}{c} - \end{array} \right)$  锡上连有不同基团  
 $\begin{array}{c} | \\ \text{X} \end{array}$

X 时, 上述两者之间的变化关系依然吻合。实验结果, 仅卤素取代系列中, I 取代物例外, 即 Cl, Br 取代物  $R_f$  值、 $\lambda_{\text{max}}$  变化关系依然一致。图4这可能是由于  $\text{Sn} \rightarrow \text{I}$  键中, I 的诱导效应和共轭效应竞争的结果, 使受原子核较小束缚力的孤对电子向 Sn 原子上转移程度要大于 Br 取代物。通过 Sn 原子作用, 减小了 B 带电子跃迁能,  $\lambda_{\text{max}}$  表现出红移。

在含 N 和含 S 化合物中,  $R_f$  值  $\lambda_{\text{max}}$  值变化关系也一致:  $R_f(-\text{NO}_2, 0.61 < -\text{NO}_3, 0.69 < -\text{N}_3, 0.76)$  和  $\lambda_{\text{max}}(-\text{NO}_2, 358 < -\text{NO}_3, 360 < -\text{N}_3, 364)$ 。以及  $R_f(-\text{Sph}, 0.56 < -\text{SCN}, 0.62 < -\text{SCNMe}, 0.71)$  和  $\lambda_{\text{max}}(-\text{Sph}, 337 < -\text{SCN}, 350 < -\text{SCNMe}, 355)$ 。

### 参 考 文 献

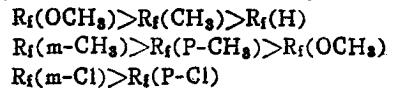
- (1) 王序昆、刘向阳、张正之、梁树森, 化学学报, 45(10), 938 (1987)。
- (2) P. Davidhova, J. Gasparic, J. Chromatogr., 410, 59(1987)。
- (3) 黄以辉等, 色谱, 2(1), 49 (1985)。
- (4) Robert C. Weast, "Handbook of Chemistry

- and Physics," The Chemical Rubber Co. Fifty-first Edition Cleveland, P E71, 1970.
- (5) 姚新生等, "有机化合物波谱分析", 人民教育出版社, 北京, P. 33, 1981。
  - (6) 李松兰、杨学谦等, 高等学校化学学报, 11(4), 25(1990)。
  - (7) D. H. Williams et al., "Spectroscopic Methods in Organic Chemistry", Third edition McGraw-Hill Book Company (UK) limited London. Now York, P.24, 1984。

(收稿日期: 1988年11月26日)

Studies on the Relationship between Partition Thin-Layer Chromatography and Ultra-Violet Spectroscopy for Fe-Sn-Fe Tri-nuclears Organometallic Compounds  
 Li Songlan, Yang Xiejun, Sun Hualin, Sun Cheng Dept. of Chemistry, Nankai University, Tianjin Wang Xukun Liu Xiangyang Institute of Element-Organic Chemistry, Nankai University, Tianjin

A series of Fe-Sn-Fe tri-nuclears organometallic compounds have been separated by partition thin-layer chromatography using liquid paraffin as stationary phase. The results show that increasing the electron donating ability of the substituting groups on the aromatic rings will cause the  $R_f$  values to increase as follows:



increasing the negative induction effect of the substituted groups on the metal Sn also lead the  $R_f$  to increase. The  $\lambda_{\text{max}}$  values in the B band of Ultra-Violet Spectroscopy change with the same rule as the results obtained by partition thin-layer Chromatography as well.

## 吡啶、苯系物和季碳原子的有效碳数贡献研究

蒋筱筠 曾宪谋 顾以健

(中国科学院大连化学物理研究所, 116012)

在气相色谱 (GC) 中, FID 对绝大多数有机化合物都有很灵敏的响应, 且响应大小和有机物的有效碳含量有关<sup>(1)</sup>。七十年代初, Clementi<sup>(2)</sup>等证明了含 N, O, S 的茂杂环衍生物的有效碳数 ( $N_e$ ) 比分子中实际碳原子数减少了一个单位; 至今对六员杂环衍生物的  $N_e$  未见报道, 本文对吡啶衍生物的  $N_e$  作了探讨, 为用  $N_e$  近似计算吡啶衍生物在 FID 上的相对

响应值提供了方便。

### 实 验 部 分

仪器 SP-103 型气相色谱仪, 岛津 C-RIA 微处理机, 氢焰检测器; SE-30/102 白色担体, 10%, 2m × 3mm, I.D., 不锈钢柱; 柱温见表 2; 载气  $\text{N}_2$ , 48ml/min; 燃气  $\text{H}_2$ , 45ml/min, 空气 450ml/min。