

金属有机络合物色谱行为研究 I. 取代苯乙炔六羰基二钴 色谱疏水参数与结构活性关系的相关分析

刘舒元* 杨学谨 李松兰 宋礼成 胡青眉

(南开大学化学系, 天津, 300071)

摘要 以甲醇-水、乙腈-水为 RP-HPLC 和 RP-TLC 流动相测定了取代苯乙炔六羰基二钴的疏水性。logk' 与流动相中有机改性剂体积分数成线性关系。logk_w 及 R_M 与 Hansch's π 值有较好的相关性。说明疏水性是控制保留机理的主要因素, 容量因子的差异取决于络合物取代基的疏水性, 其 RP-HPLC 保留值可由多因素参数公式进行预测。

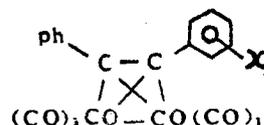
结构活性定量关系 (Quantitative Structure-Activity Relationship, 简称 QSAR) 是近十余年发展起来的一新课题。疏水性在物理化学、生物化学及环境科学现象中起重要作用, 是 QSAR 重要参数之一。用色谱法测疏水性在国内迄今尚未见有报道。钴-碳炔基络合物是金属有机化学中令人感兴趣的课题之一, 研究 μ-炔炔六羰基二钴络合物的色谱行为及其有关物理化学性质与结构之间的关系, 对于全面深入了解该类化合物很有意义。

实验部分

(一) 高效液相色谱 Varian 5060 型液相色谱仪, UV-100 紫外检测器 (检测波长 254nm), C-R1B 微处理机。300×4mm 不锈钢柱, 填充天津试剂二厂产 YWG-C₁₈(10μ) 固定相。无水甲醇为分析纯, 乙腈为色谱试剂级, 均用 G5 漏斗过滤。水为二次蒸馏水。正癸胺为化学纯, 重蒸后使用。溶剂使用前均经脱气处理。

(二) 薄层色谱 板规格 20×20cm, 青岛海洋化工厂薄层层析硅胶 G(10~40μ) 经石蜡油涂层后铺板。展开剂与高效液相色谱所用试剂的规格相同。在室温下展开。

样品



X = (1. p-OCH₃, 2. m-OCH₃, 3. p-NO₂,
4. m-NO₂, 5. p-CO₂C₂H₅, 6. p-COCH₃,
7. p-NHCOCH₃, 8. p-Cl, 9. p-CH₃)

经重结晶或柱层析提纯。

(三) 数据处理 使用 IBM PC/XT 计算机, PASCAL 语言。

结果与讨论

(一) logk' 与流动相有机溶剂含量的关系

YWG-C₁₈ 为固定相, 甲醇-水、乙腈-水为流动相, 流动相中加入 0.1% 正癸胺为固定相残余硅醇掩蔽剂, 柱温 25℃, 流速 1ml/min, 测定了不同有机溶剂体积分数 φ (φ_{M_eOH} 分别为 0.90, 0.85, 0.80, 0.75; φ_{M_eCN} 分别为 0.85, 0.80, 0.75, 0.70, 0.65) 对应的容量因子 logk'。实验发现当 φ_{M_eOH} 低于 0.75, φ_{M_eCN} 低于 0.65 时容量因子趋于无穷大 (4 小时也未出峰)

对所测 logk' ~ φ 作线性回归分析, 结果表明容量因子与有机溶剂含量成线性关系:

* 南开大学八五级研究生

表 1 $\log k'(\text{MeOH}) = \log k_w(\text{MeOH}) + S\varphi$ 线性回归结果及预测 $\log k^*$ 值

编号	$\log k_w$	S	n	F	s	γ	$\log k_w^*$
1	6.07	-6.26	4	789.20	0.025	0.999	5.87
2	5.92	-6.12	4	369.875	0.036	0.997	5.87
3	5.70	-6.00	4	558.067	0.028	0.998	5.50
4	5.44	-5.72	4	323.562	0.036	0.997	5.50
5	6.42	-6.60	4	673.866	0.023	0.993	6.59
6	4.89	-5.18	4	322.794	0.032	0.997	5.15
7	4.86	-5.16	4	247.659	0.037	0.996	4.79
8	6.65	-6.80	4	717.076	0.028	0.999	6.66
9	6.52	-6.66	4	541.983	0.032	0.998	6.45

(表中n, 组数, F: 显著性检验F比, s: 标准偏差, γ : 相关系数)。

表 2 $\log k'(\text{MeCN}) = \log k_w(\text{MeCN}) + S\varphi$ 线性回归结果及预测 $\log k_w^*$ 值

编号	$\log k_w$	S	n	F	s	γ	$\log k_w^*$
1	3.73	-3.86	5	6004.229	0.008	1.000	3.72
2	3.73	-3.83	5	7105.357	0.007	1.000	3.72
3	3.70	-3.96	5	4265.503	0.010	1.000	3.49
4	3.59	-3.84	5	2323.225	0.013	0.999	3.49
5	3.96	-4.04	5	4449.213	0.010	1.000	3.99
6	3.23	-3.44	5	1354.782	0.013	0.999	3.32
7	2.84	-3.02	5	1022.833	0.015	0.993	2.99
8	4.10	-3.44	5	6206.592	0.008	1.000	4.19
9	4.02	-4.08	5	8026.916	0.007	1.000	4.09

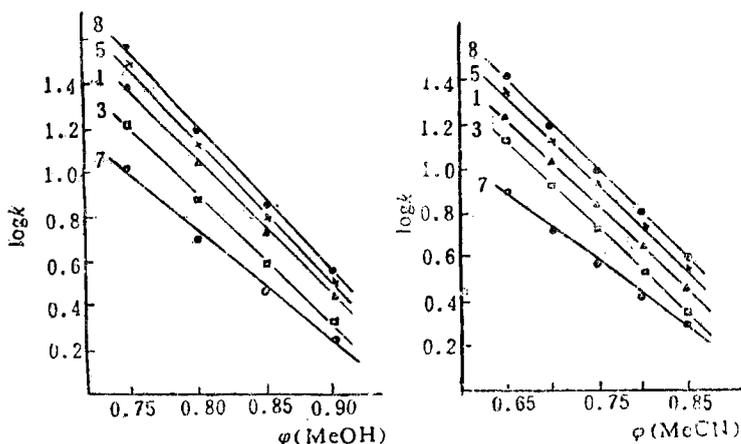


图 1 容量因子 $\log k'$ 与有机溶剂体积分数 φ 的直线关系图

$$\log k' = \log k_w + S\varphi \quad (1)$$

$\log k_w$ 为截矩, 表示外推至 100% 水的容量因子, S 为斜率, 结果参见表 1、2。图 1 为 $\log k'$

$\sim \varphi$ 关系图。

这一变化规律说明在所测区间控制保留机理的因素是连续不变的, 负的斜率说明这一因素就是溶质的疏水脱出 (hydrophobic expulsion)。溶质仅在低水含量才被洗脱说明络合物是强疏水性的。

$\log k'$ 与 φ 成直线关系实为曲线的极端形式。已发现许多因素使 $\log k' \sim \varphi$ 偏离直线, 如溶质的构象转变⁽¹⁾, 溶质在流动相中的溶解度⁽²⁾等造成随溶剂组成的改变保留机理不是连续的。对于 ODS 固定相, 亲硅醇作用通常是导致偏离直线的主要因素, 这一作用使容量因子随溶剂极性降低而增大。Horvath⁽³⁾ “双保留机理理论” 指保留机理取决于两方面因素, 即溶质的极性和溶剂极性。溶质极性弱、溶剂极性强有利于疏水脱出, 溶质极性、溶剂极性弱有利于亲硅醇作用。甲醇是与水性质最为接近的有机溶剂, 加入甲醇对水分子的排列和极性影响最小, 因此甲醇-水是极性最强的二元流动相体系, 对疏溶剂机理最为有利。乙腈的偶极矩和氢键能力与水差别较大, 加入乙腈破坏了水的网状结构, 导致体系的极性显著降低, 相对有利于亲硅醇作用。本实验的结果表明络

合物在两种体系中均是疏水脱出的保留机理, 未表现亲硅醇特征, 说明溶质强疏水性对保留机理起决定作用, 溶剂极性影响为次要矛盾方面。从结构分析, 较大的分子量及较少的极性基团使分子具有较大的疏水表面积是导致其强疏水性的主要原因。

对各络合物直线之间关系进一步探讨, 回归分析发现截矩 $\log k_w$ 与斜率 S

呈线性关系:

$$\log k_w(\text{MeOH}) = -1.10S - 0.82 \quad (2)$$

($n = 9, F = 3487.388, s = 0.032, \gamma = 0.999$)

$$\log k_w(\text{MeCN}) = -1.10S - 0.54 \quad (3)$$

$$(n=9, F=209.788, s=0.077, Y=0.984)$$

说明九条直线收敛于一点, 络合物的相似结构在一定条件下体现相同性质, 交点为母体色谱保留特征, 保留值受同一因素制约^(4,5)。

(二) 容量因子与分子结构的定量关系

尽管 $\log k'$ 取代 Leo⁽³⁾ 的 $\log P_{oc}$ 作为疏水性指数有其优越性, 但实测容量因子 (isocratic capacity factor) 受实验条件和溶剂组成的影响很大, 近来更多的研究表明 Hulshoff⁽⁷⁾ 提出的 $\log k_w$ 是 QSAR 的更理想参数⁽⁸⁾。 $\log k_w$ 由直线外推 100% 水得到, 即直线截矩, 参见表 1、2。结果 $\log k_w(\text{MeOH})$ 大于 $\log k_w(\text{MeCN})$, 而不是常数, 这是由于有机改性剂本身具有不同的疏水性并参与保留机理⁽⁵⁾。

许多结构参数如碳数、分子连通性指数、克分子极化度、疏水表面积、分配系数等用于描述疏水性和保留值⁽⁹⁻¹⁴⁾。根据该系列络合物在苯环上连有不同取代基的结构特点, 用 Hansch 疏水取代基常数 π 分析取代基对保留值的影响, 线性回归结果发现 $\log k_w$ 与 Hansch's π ⁽¹⁵⁾ 值具有较好的相关性:

$$\log k_w(\text{MeOH}) = 1.16\pi + 5.87 \quad (4)$$

$$(n=9, F=104.161, s=0.179, Y=0.968)$$

$$\log k_w(\text{MeCN}) = 0.69\pi + 3.68 \quad (5)$$

$$(n=9, F=74.463, s=0.126, Y=0.956)$$

观察反相 TLC 保留值与 π 值相关性, 在甲醇-水 (9.5:5)、乙腈-水 (8:2) 展开剂中测得容量因子 R_M , 回归分析表明 R_M 与 π 线性相关:

$$R_M(\text{MeOH}) = 0.67\pi - 0.30 \quad (6)$$

$$(n=9, F=72.831, s=0.124, Y=0.955)$$

$$R_M(\text{MeCN}) = 0.74\pi - 0.16 \quad (7)$$

$$(n=9, F=58.606, s=0.152, Y=0.945)$$

上述结果说明疏水性是决定保留机理的主要因素, 络合物保留值的相对大小取决于取代基的疏水性, 母体疏水性的贡献是相同的, 可相互抵消, 直线截矩就是母体的保留值, 说明容量因子也具有定量结构加合性。

应该指出, 这一结论必须以取代基不影响母体疏水性和极性的基本假设为基础, 具有统计意义, 某种程度包含了一些确实存在的作用, 如诱导效应、共轭效应和空间效应等。

由于氢键作用与溶质和流动相的相互作用有关, 我们又通过多元线性回归分析研究了电子效应因素 HA、HD⁽¹⁵⁾ 对保留值的影响:

$$\log k_w(\text{MeOH}) = 1.36\pi + 0.21(\text{HA} + \text{HD}) + 5.69 \quad (9)$$

$$(n=9, F=53.711, s=0.177, Y=0.973)$$

$$\log k_w(\text{MeCN}) = 0.63\pi - 0.07(\text{HA} + \text{HD}) + 3.74 \quad (10)$$

$$(n=9, F=33.009, s=0.134, Y=0.957)$$

相关性有所提高, 表明氢键作用有一定影响, 我们还可通过这种多因素数理统计分析对同类化合物保留值进行预测。根据式 (9)、(10) 计算的 $\log k_w^*$ 见表 1、2。

综上所述, 通过对钴碳羰基络合物保留值随溶剂组成变化规律研究及保留值与结构参数的相关分析, 论证了其疏溶剂保留机理, 以结构与活性的定量关系解释了色谱保留行为与其结构的内在联系。

参 考 文 献

- (1) W.R.Melander, A. Nahum, Cs. Horvath, J. Chromatogr., 135, 129(1979).
- (2) D.C.Locke, J. Chromatogr. Sci., 12, 433(1974).
- (3) A.Nahum, Cs. Horvath, J. Chromatogr., 203, 55(1981).
- (4) D.Reymond, G. N.Chung, J.M.Mayer, B.Testa, J. Chromatogr., 291, 97(1987).
- (5) T.Braumann, G.Weber, L. H. Grimme, J. Chromatogr., 261, 329(1988).
- (6) A. Leo, C. Hansch, D. Elkins, Chem. Rev., 71, 525(1971).
- (7) A. Hulshoff, S. H. Perrin, J. Chromatogr., 129, 203(1976).
- (8) N.El. Tayar, H. Van de Waterbeemd, B. Testa, J. Chromatogr., 320, 293(1985).
- (9) R.E.Koopmans, R.F.Rekker, J. Chromatogr., 235, 267(1984).
- (10) R. M. Smith, J. Chromatogr., 209, 1(1981).
- (11) K.Jinno, K.Kawasaki, Chromatographia, 17, 445(1983).
- (12) K.Jinno, K.Kawasaki, Chromatographia, 18,

103(1984).

- (13) W.E.Hammers, G.J.Meurs, C.L. De Ligny, *J. Chromatogr.*, 247,1(1982).
- (14) M.J.M.Wells, C.R.Clark, *J.Chromatogr.*, 244, 231(1982).
- (15) C.Hansch, A.Leo, "Substituents Constants for Correlation Analysis in Chemistry and Biology", Wiley, New York, 1979.

(收稿日期: 1989年4月4日)

Studies on Chromatographic Behaviours of Organometallic Complexes. I. The Correlation between the Chromatographic Hydrophobic Parameters of Diphenylacetylene-Hexacarbonyldicobalts and their Structure-Activity Relationships *Liu Shuyuan, Yang Xuejin, Li Songlan, Song Licheng and Hu Qingmei, Department of Chemistry, Nankai University,*

Tianjin, 300071

The hydrophobicity of the diphenylacetylene-hexacarbonyldicobalts was determined by RP-HPLC and RP-TLC with methanol-water and acetonitrile-water as eluents. A linear relationship was found between the value of $\log k'$ and the fraction of the organic modifier in the eluent. The $\log k_w$ and R_M values correlate well with Hansch's π value. These results indicate that hydrophobicity is the dominant factor to control the retention mechanism and the difference of the capacity factor is determined by the hydrophobicity of substituents. Their retention in RP-HPLC can be predicted with the help of the equations derived from multicomination of parameters.

交联高分子液晶玻璃毛细管柱的制备*

辛保民** 张迎潮 傅若农 朱鹤孙

(北京理工大学化工系, 100081)

摘要 用新合成的两种侧链聚硅氧烷高分子液晶涂渍并交联成玻璃毛细管色谱柱, 这种色谱柱具有很高的选择性和相当好的热稳定性, 适用于分离3~5环多环芳烃异构体。

自从 Finkelmann 于1982年合成了侧链聚硅氧烷高分子液晶并用作毛细管色谱固定液以来, 已进行了较多的研究工作⁽¹⁾。我们在国内首次合成了这类高分子液晶⁽²⁾, 并涂渍在玻璃毛细管柱上, 用于分离3~5环多环芳烃⁽³⁾。最近李国镇等也合成了一个系列的中温侧链聚硅氧烷高分子液晶, 并涂渍在玻璃毛细管柱上⁽⁴⁾。可用于分离多环芳烃的高分子液晶如不进行交联则寿命不长, 不能在280℃的高柱温下长时间工作。因此我们研究了侧链聚硅氧烷高分子液晶毛细管柱的涂渍和交联。在M.L.Lee的工作中⁽⁵⁾采用偶氮特丁烷作交联引发剂, 我们则研究了另外的交联途径, 使用了类似于Buijten⁽⁶⁾的方法, 用DCUP和含乙烯基的环硅氧烷 V_4 作交联剂, 得到交联效率高、热稳定好的玻璃毛细管柱。这一交联方法我们也用于常规固定液

的交联⁽⁷⁾。

实验部分

(一) 仪器和试剂

1. 仪器: GC-5A 气相色谱仪 (日本岛津制作所), 配FID和自制的毛细管系统。
2. 试剂: 所用化学试剂均为分析纯。
 V_4 : 吉林化学工业公司提供,
多环芳烃样品: 中国环境科学研究院提供。

(二) 高分子液晶

合成方法类似于 H.Finkelmann 的方法, 利用含氢硅油作主链, 把一端为烯基的液晶基元以硅氢加成方式接枝到聚硅氧烷链上, 反应如下:

* 本工作受中国科学院科研基金资助

** 现在中国科学院长春应用化学研究所九室工作