

芳硫基乙酸酯及其氧化产物的色谱行为

I. 在薄层色谱中的行为

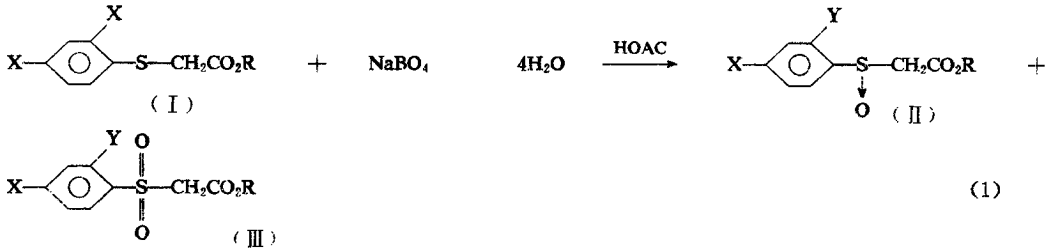
练鸿振 茅力* 徐小青** 张正

(南京大学现代分析中心, 210008)

(南京大学化学系, 210008)

有机硫化合物的制备和应用是近代有机合成中一个十分引人注目的课题^[1]。我们发现,在乙酸体系中,用过硼酸钠可以氧化芳硫基乙酸酯(I)^[2],当过硼

酸与I等摩尔时,产物为单一的芳亚磺基乙酸酯(II);当过硼酸钠过量时,产物主要为芳磺基乙酸酯(III),部分反应中产物中,有II与III并存。



氧化产物 I、III 中的亚磺酰基 —S— 、磺酰基



都是活化基团,因此它们在复杂化合物的合

成中具有重要意义^[3-6]。本文首次报道了十组共 29 个含硫化合物(其中 21 个为新化合物)的薄层色谱(TLC)行为,探讨了它们的分子结构对其 TLC 行为的影响,并实际用于反应过程的监测,获得满意结果。

实验部分

(一)试剂和仪器 实验所用样品为本实验室合成精制,各化合物的结构已经元素分析、红外光谱、有机质谱、核磁共振谱确证^[7]。样品全部用甲醇配成 5mg/ml;薄层层析用硅胶 GF₇₅₄, CP(青岛海洋化工厂);甲醇、石油醚(沸程 60—90℃)、乙酸乙酯、二氯甲烷均为 AR 级。紫外灯, 254nm(日本岛津)。

(二)步骤 按常规方法在玻璃板(20×20cm)上铺涂硅胶 GF₂₅₄, 薄层厚 0.3mm。110℃活化半小时后 用平口微量注射器点样 10 μl, 展开剂为石油醚—乙酸乙酯—二氯甲烷, 40 : 10 : 4 V/V, 展开时间 40 分钟。将展开后的薄层板置于紫外灯下照射, 板的背景显荧光, 样品斑点呈暗色。所有化合物的 R_f 值列入表 1。

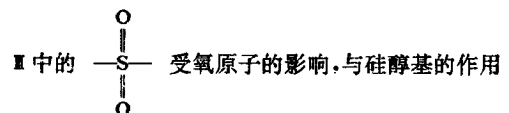
结果与讨论

(一)展开剂的选择 溶剂系统的强度与

其介电常数 ϵ_s 成比例, 因此 ϵ_s 可作为溶剂系统强度的一个量度^[7]。本实验中, 当石油醚—乙酸乙酯为 4 : 1 时($\epsilon_s = 2.91$), 所有化合物的 R_f 值偏小, 有的甚至接近于 0, 说明展开剂的强度偏低; 增加极性溶剂乙酸乙酯的比例, 使石油醚—乙酸乙酯为 3 : 2 ($\epsilon_s = 3.69$), 只提高 R_f 值, 对分离并不利。Touchstone^[8] 曾指出, 一组混合物不能被一定强度的溶剂系统分开时, 常常能被极性强度不同的不同组成的溶剂系统分开。据此, 我们在展开剂中加入二氯甲烷, 使 ϵ_s 在 3.69 左右, 分离效果得到改善, 用石油醚—乙酸乙酯—二氯甲烷(40 : 10 : 4 V/V)作展开剂($\epsilon_s = 3.37$), 除 1j 和 3j 分离度略差($\Delta R_f = 0.03$)外, 其余 a—h 组每组三个化合物都能一一分开($\Delta R_f \geq 0.05$)。

(二)分子结构对 R_f 值的影响 经典的理论认为, 当固定相和展开条件确定后, R_f 值主要取决于样品分子与硅胶表面硅醇基之间的使用力, 而分子中极性官能团的极性和数目又是决定这个作用力的关键^[9]。下面就从这一基本点出发, 探讨芳硫基乙酸酯及其氧化产物的分子结构对 R_f 值的影响。

1. 化合物母体 图 1 为 C 组三个化合物在紫外灯下显现的薄层色谱的复制图, 由图可见 R_{f(1c)}} > R_{f(3c)}} > R_{f(2c)}}。考察其它九组化合物, 存在同样规律, 即 R_{f(a)}} > R_{f(b)}} > R_{f(c)}}。这是因为, I 中的 —S— 和



* 南京医学院卫生化学教研室,
** 苏州医学院生物化学教研室。

表 1 样品的 R_f 值

组别	母体*	取代基			代号	结晶颜色	熔点(°C)	R _f 值
		-X	-Y	-R				
a	I				1a	淡黄	65—66	0.41
	II	NO ₂	H	CH ₃	2a	无色	124—125	0.05
	III				3a	无色	124—125	0.15
b	I				1b	淡黄	54—56	0.53
	II	NO ₂	H	CH(CH ₃) ₂	2b	无色	100—101	0.11
	III				3b	无色	94—95	0.29
c	I				1c	淡黄	80—81	0.43
	II	NO ₂	Cl	CH ₃	2c	无色	94—95	0.11
	III				3c	无色	82—83	0.24
d	I				1d	淡黄	97—98	0.58
	II	NO ₂	Cl	CH(CH ₃) ₂	2d	无色	77—78	0.24
	III				3c	无色	85—86	0.43
e	I				1e	黄	86—88	0.35
	II	H	NO ₂	CH ₃	2e	黄	79—80	0.07
	III				3e	无色	118—119	0.13
f	I				1f	黄	47—48	0.52
	II	H	NO ₂	CH(CH ₃) ₂	2f	黄	75—76	0.11
	III				3f	无色	71—72	0.23
g	I				1g	黄	100—101	0.40
	II	Cl	NO ₂	CH ₃	2g	黄	108—109	0.13
	III				3g	无色	130—131	0.27
h	I				1h	黄	65—66	0.58
	II	Cl	NO ₂	CH(CH ₃) ₂	2h	黄	87—88	0.23
	III				3h	无色	70—71	0.43
i	I				1i	黄	90—92	0.19
	II	NO ₂	NO ₂	CH ₃	2i	黄	79—80	0.07
j	I				1j	黄	67—68	0.37
	II	NO ₂	NO ₂	CH(CH ₃) ₂	2j	黄	107—108	0.14
	III				3j	无色	109—110	0.34

* I、II、III 的意义同式(1)

力大于 I 中的—S—，而 $\begin{matrix} \text{O} \\ \parallel \\ \text{—S—} \\ \parallel \\ \text{O} \end{matrix}$ 又受到分子对称性的影响，氧原子对分子极性的贡献被削弱，因而与硅醇基的作用力小于—S—，化合物母体的极性次序为：

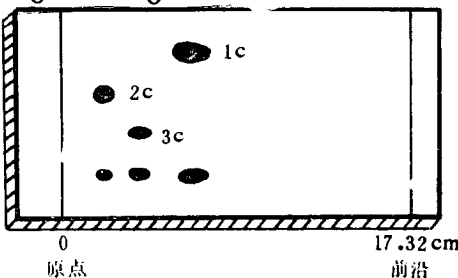
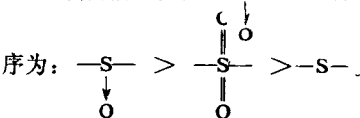


图 1 1c、2c、3c 的薄层色谱

2. 取代基 当样品分子母体和取代基 X、Y

都相同时，对带不同烷基 R 的化合物，它们的 R_f 值之间呈线性关系(图 2)。

Snyder^[10] 曾指出，液固吸附色谱对于同系物一般只表现有很小的选择性，即没有分子量的选择性。本文中化合物的 R_f 值却随烷基的增大而增大，用位阻效应的概念可以解释这种现象，当分子中酯基—CO₂R 向硅醇基靠近时，R 的空间位阻将阻碍酯基与硅醇基的作用，而且这种效应随烷基的增大而增大。

当样品分子母体和取代基 R 都相同时，作为极性基团的 X、Y 的导入应使 R_f 值下降，但本文的实验结果没有很好地符合这一规则。我们推测这很可能与—NO₂、—Cl 在芳环上的位置有关。一方面它们的导入会引起芳环及相邻官能团电荷密度的变化；另一方面它们也会对相邻官能团产生位阻效应。由于诸因素相互制约，对 R_f 值的影响比较复杂，我们将在第二报“在高效液相色谱中的行为”中继续探讨。

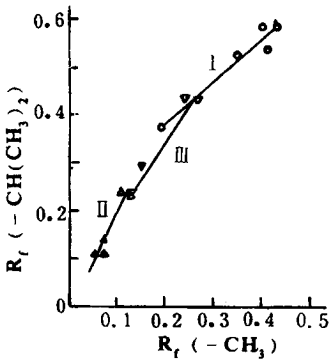


图2 R_f 值的相关性

I. $R_f(-CH(CH_3)_2) = 0.221 + 0.858R_f(-CH_3)$, $\gamma = 0.969$; II. $R_f(-CH(CH_3)_2) = 0.00833 + 1.83R_f(-CH_3)$, $\gamma = 0.938$; III. $R_f(-CH(CH_3)_2) = 0.0582 + 1.45R_f(-CH_3)$, $\gamma = 0.976$. I、II、III 的意义同式(1)。

(三) TLC 在监控合成反应中的应用

在反应进行的过程中,取出反应液少许,用 TLC 检测。对于制备 II 的反应,产物单一,如 I 的斑点消失,说明反应已经完成;对于制备 III 的反应,除生成 III 外,尚有部分 II 生成,如 I 的斑点消失,且 II 和 III 的斑点暗度及相对面积不变,说明反应进行完毕。TLC 的实验表明反应速度、产率与 I 的分子结构有关^[2]。

参 考 文 献

[1] E. Block, "Reaction of Organosulfur Compounds", Academic Press, New York, P. 1, 1978.
 [2] 徐小青, 硕士研究生论文, 南京大学化学系, 1989.
 [3] T. Durst et al., Can. J. Chem., 51, 1704 (1973).
 [4] C. Y. Xu et al., Syn. Commun., 17, 1839 (1987).

[5] K. Kondo, D. Tunemoto, Tetrahedron Lett., 12, 1007 (1975).
 [6] D. Arnould et al., Bull. Soc. Chim. France, 130, 1985.
 [7] 陈淑华等, 四川大学学报, 1, 76 (1985).
 [8] J. C. Touchstone and M. F. Dobbins, "Practice of Thin Layer Chromatography", A Wiley- Interscience, New York, P. 101, 1978.
 [9] B. Fried and J. Sherma, "Thin Layer Chromatography", Marcel Dekker, New York, P153, 1982.
 [10] J. J. Kirkland, "Modern Practice of Liquid Chromatography", John Wiley, New York, Chapter 4 and 6, 1971.

(收稿日期:1990年1月7日)

The Chromatographic Behaviour of Arylthioacetates and Their Oxidation Products I. in Thin-Layer Chromatography Lian Hongzhen, Mao Li, Center of Materials Analysis, Nanjing University, 210008; Xu Xiaoping, Zhang Zheng; Department of Chemistry, Nanjing University, 210008

Arylthioacetates and their oxidation products have been separated by thin-layer chromatography (TLC) using silica gel as the stationary phase and petroleum ether-ethyl acetate-dichloromethane (40 : 10 : 4 V/V) as the developer. The relationship between the TLC behaviour and the molecular structure of arylthioacetates and their oxidation products was investigated. In this paper the concept of steric effect is used to interpret the change of the R_f values with the number and the position of the groups on aromatic ring.

超临界流体色谱对油脂的分离测定*

沈玉峰 周玉新 楼献文 王清海 周良模

(中国科学院大连化学物理研究所, 116012)

人们利用动植物油脂的历史极为悠久。对其组成及不同油脂组成变化规律的研究对润滑过程、食品营养学、食品工业、医疗卫生等方面具有重要意义。

对于甘油酯类的分析应包括以下内容: 1. 甘油酯中各种脂肪酸的组成与含量测定; 2. 不同种类脂肪酸组成的甘油酯的分离与测定; 3. 决定不同种类脂肪酸在甘油酯中三个位置排列顺序。

对于甘油酯中各种脂肪酸组成与含量的测定, 可采用先酯化, 然后用气相色谱(GC)分析^[1]。但这种方法不能确定甘油母体与各种脂肪酸的连接关系。不将其酯化, 直接用 GC 测定, 需要 350~400℃柱温^[2]。高温 GC 存在固定相流失严重, 柱寿命短; 固定相极性受到限制以及油脂部分分解(在 350~400℃时, 油脂分解 3~15%^[3])等缺点难以克服。

用高效液相色谱(HPLC)对油脂进行测定, 可使