

薄层色谱法在金属有机合成中的应用*

成小飞 马怀让**

(西北大学化学系 西安 710069)

1 前 言

高效薄层色谱分析(HPTLC)具有操作简便,快速,样品用量少等优点。我们将其用于金属有机化合物的合成及反应研究中,在指示反应进程、摸索分离条件、判断产物纯度等方面取得了满意的效果。

2 实验部分

2.1 仪器和试剂

HSG F₂₅₄(烟台化工科技开发试验厂),254nm紫外分析仪,六羰基铬 Cr(CO)₆(Switzerland),柱色谱用中性 Al₂O₃(100~200目)。

2.2 薄层色谱分析

用毛细管取样,点于50×10mm的硅胶板上,室温下用苯展开至溶剂前沿离板顶5mm,取出,吹干后在紫外分析仪中观察。

2.3 指示反应进程

六羰基铬与苯胺制备三羰基苯胺铬⁽¹⁾, C₆H₅NH₂ + Cr(CO)₆ $\xrightarrow[180\sim 200^\circ\text{C}]{\text{decalin}}$ (π-C₆H₅NH₂)Cr(CO)₃ + 3CO,此反应若回流时间太长,反应物及产物会分解;时间太短,反应进行不完全,使产率降低。用HPTLC可优选出合适的反应时间。反应开始后,每隔1h取样一次,点于硅胶板上,同时点已知样对比,薄层色谱分析的结果如图1。

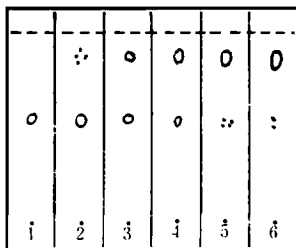


图1 指示反应进程的薄层色谱

1. Cr(CO)₆样品, 2~6. 不同时间反应液样品。

从图1清楚地看出,回流5h后谱图中Cr(CO)₆斑点消失,说明反应完全,处理后得三羰基苯胺铬黄色晶体,熔点160~3℃。

2.4 摸索分离条件

苯硒基溴和苯胺制备4-氨基二苯硒醚⁽²⁾, C₆H₅SeBr + C₆H₅NH₂ $\xrightarrow{\text{Et}_2\text{O}}$ C₆H₅SeC₆H₄NH₂,此反应产物较复杂,可用HPTLC指导柱色谱分离。苯为洗脱剂,每10mL收集1份,并点样于硅胶板上,同时点已知样对比,薄层色谱分析结果如图2所示。

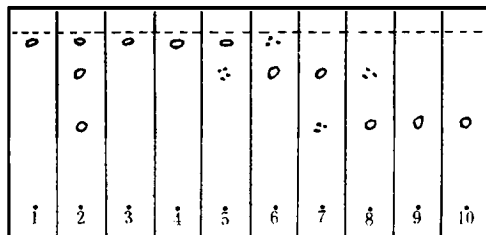


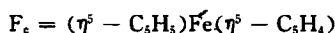
图2 收集各份溶液的薄层色谱

1. 二苯二硒醚样品, 2. 未分离样品, 3~10. 洗脱得各份溶液样品。

从图2可看出,3~6与1一致,处理后得二苯二硒醚黄色结晶,熔点56~8℃。合并6~7及8~10得两种物质,后者重结晶几次得4-氨基二苯硒醚橙红色晶体,熔点92~3℃。

2.5 判断产物的纯度

酰基二茂铁和4-氨基二苯硒醚制备 Schiff 碱:



可用HPTLC判断产物的纯度,把每次重结晶后的样品点于硅胶板上,同时点已知样对比,薄层色谱分析结果如图3所示。

从图3可看出,经过三次重结晶,谱图上只有一个斑点,说明已无杂质,是产物。

* 国家自然科学基金资助项目

** 通讯联系人

本文收稿日期:1993年3月11日,修回日期:1993年5月16日

