

### 三、应用举例

1. 使用 25m × 0.53mm PEG-20M 交联柱分析

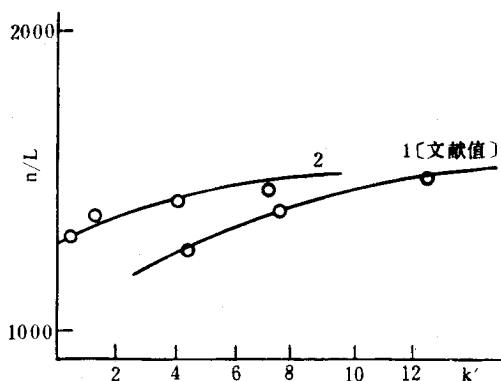


图1 每米理论板数  $n$  与  $k'$  的关系

1. 12m × 0.7mm,  $d_t$  5.8 $\mu$ m; 2. 13.5m × 0.55mm,

$d_t$  3.9 $\mu$ m.

中国普通白酒。结果见图 2。

2. 使用 20m × 0.53mm SE-30 交联柱分析 13 吗啉(结果见图 3)。

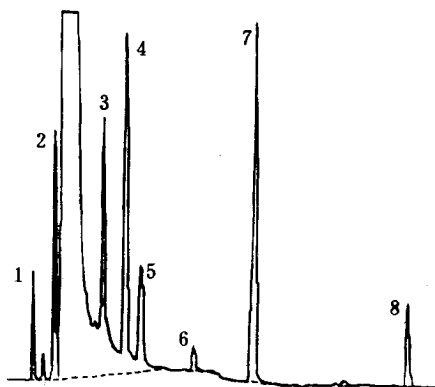


图2 白酒分析色谱图

1. 乙醛, 2. 乙酸乙酯, 3. 丁酸乙酯, 4. 乙酸丁酯, 5. 异丁醇, 6. 正丁醇, 7. 异戊醇, 8. 乳酸乙酯。

### 参 考 文 献

- (1) Grob, HRC&CC, 6, 133 (1983).
- (2) 吴烈钧等, 第六次全国色谱学术报告会文集, 上册, 105页, 上海, 1987.
- (3) 武杰等, 全国第三届毛细管色谱报告会文集, 66页, 兰州, 1988.

(收稿日期: 1990年9月11日, 修回日期: 1992年5月25日)

Study on Preparation and Characteristics of Wide-Bore Capillary Column Xiu Zhenjia, Li Haochun & Zhang Yukun, Dalian Institute of Chemical Physics, Academia Sinica, National Chromatographic Research & Analysis Center, Dalian, 116012

The preparation and characteristics and application of wide-bore capillary column are briefly described in this paper.

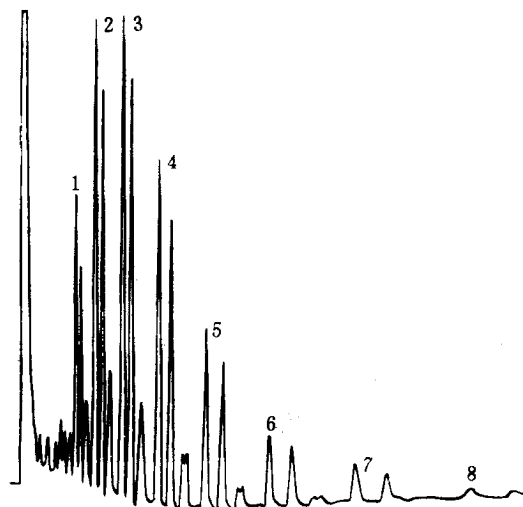


图3 13吗啉色谱分析图

1. 12 吗啉, 2. 13 吗啉 3. 14 吗啉, 4. 15 吗啉, 5. 16 吗

啉, 6. 17 吗啉, 7. 18 吗啉, 8. 19 吗啉。

## 用高效液相色谱法研究 $[\text{Co}(\text{acac})_2(\text{Me}_3\text{en})]\text{ClO}_4$

### 配合物的异构化作用

马桂林

(扬州师范学院化学系, 225002)

宋根萍

(扬州医学院基础部, 225002)

已有报道<sup>[1,2]</sup>, 含不对称配位氮的三价钴配合物

在水溶液中碱催化下, 因不对称配位氮的翻转而使配



$$v = k_{sp}[\text{配合物}][\text{OH}^-]$$

由于  $k_{sp} = k_1 + k_{-1}$ ,  $k_{eq} = \frac{k_1}{k_{-1}}$  ( $k_{eq}$ : 异构化反应平衡常数), 故可求得  $k_1$  ( $0.62 \text{mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$ ) 和  $k_{-1}$  ( $0.32 \text{mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$ )。有关实验数据列于表 1。

如以  $\Delta(S)\Delta(R)$  异构体为反应物, 则得到相同结果。

比较  $[\text{Co}(\text{acac})_2(\text{Me}_3\text{en})]\text{ClO}_4$  和  $[\text{Co}(\text{acac})_2(\text{Me-en})]\text{ClO}_4$  配合物不对称配位氮翻转异构化性质,  $\text{Me}_3\text{en}$  配合物的  $k_1, k_{-1}$  值约为  $\text{Me-en}$  配合物  $k_1$  ( $7.0 \times 10^{-2} \text{mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$ )、 $k_{-1}$  ( $6.0 \times 10^{-2} \text{mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$ ) 值的 5—9 倍。可见, 在乙二胺的氮原子上引入较多的甲基, 将使其不对称配位氮翻转异构化速率常数增大。

表 1  $\Delta(R)\Delta(S)-[\text{Co}(\text{acac})_2(\text{Me}_3\text{en})]\text{ClO}_4$  异构化反应数据 (34.0°C)

pH	$k_{sp}(\text{obs})$	$k_{sp}$	$k_{eq}$	$k_1$	$k_{-1}$
8.69	$8.89 \times 10^{-6}$	0.93	1.98	0.62	0.31
9.36	$3.82 \times 10^{-5}$	0.93	1.90	0.61	0.32
9.91	$1.49 \times 10^{-4}$	0.94	1.93	0.62	0.32
平均值		0.93	1.94	0.62	0.32

高效液相色谱法对  $[\text{Co}(\text{acac})_2(\text{Me}_3\text{en})]\text{ClO}_4$  配合物异构化作用的研究具有快速、简便、试样消耗少、重现性好等优点。

### 参 考 文 献

- [1] M. Kojima et al., *Inorg. Chim. Acta.*, 117, 1(1986).
- [2] K. Nakajima et al., *J. Chromatogr.*, 362, 281(1986).
- [3] Y. Ouyang et al., *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, 58, 2705 (1985).

(收稿日期: 1991年2月24日, 修回日期: 7月6日)

Studies on the Isomerization of  $[\text{Co}(\text{acac})_2(\text{Me}_3\text{en})]\text{ClO}_4$  by Using High Performance Liquid Chromatography Ma Guilin, Yangzhou Teacher's College, 225002; Song Genping, Yangzhou Medical College, 225002

The rates of the base-catalyzed inversion (epimerization) at chiral nitrogen center of  $[\text{Co}(\text{acac})_2(\text{Me}_3\text{en})]\text{ClO}_4$  in aqueous solution have been measured at 34.0°C by reversed-phase liquid chromatography. It was found that the isomerizations are all first order to  $[\text{OH}^-]$  and [complex]. The forward and reverse second-order rate constants,  $k_1$  and  $k_{-1}$  were  $0.62$  and  $0.32 \text{mol}^{-1} \cdot \text{L} \cdot \text{s}^{-1}$ , respectively. The rate constants of the  $\text{Me}_3\text{en}$  complexes were ca. 5—9 times of those of  $\text{Me-en}$  complexes.

## 高效液相色谱法测定 $\text{Mg}^{2+}$ 与腺嘌呤核苷三磷酸和腺嘌呤核苷二磷酸的表现稳定常数

陈佩红 都恒华

(南京大学化学系, 210008)

用高效液相色谱法测定配合物的表现稳定常数, Horvath 等<sup>[1]</sup>曾有报道。只要待测物与其配合物的保留时间有差异即可用本法测定。如样品中含有杂质, 可通过色谱柱分离, 不需事先纯化, 这对于腺嘌呤核苷三磷酸(ATP)和腺嘌呤核苷二磷酸(ADP)这些易降解的生物物质表现稳定常数的测定尤为有利。

### 实验部分

#### (一) 仪器与试剂

1. 仪器 岛津 LC-4A 色谱仪; 色谱柱: Nucleosil-ODS,  $4 \times 250 \text{mm}$ ,  $7 \mu\text{m}$  (大连化学物理研究所仪器厂装)。

2. 试剂 ATP, 上海生化试剂商店; ADP, 上海生

化研究所。其余试剂均为分析纯。溶液均用二次重蒸蒸馏水配制。

#### (二) 色谱条件

流动相:  $0.02 \text{mol/L NaH}_2\text{PO}_4 - \text{Na}_2\text{HPO}_4$ , 再分别加入 (1)  $0.010 \text{mol/L Na}_2\text{SO}_4$ ; (2)  $0.0002 \text{mol/L MgSO}_4$ ,  $0.0098 \text{mol/L Na}_2\text{SO}_4$ ; (3)  $0.0005 \text{mol/L MgSO}_4$ ,  $0.0095 \text{mol/L Na}_2\text{SO}_4$ ; (4)  $0.0010 \text{mol/L MgSO}_4$ ,  $0.0090 \text{mol/L Na}_2\text{SO}_4$ ; (5)  $0.0020 \text{mol/L MgSO}_4$ ,  $0.0080 \text{mol/L Na}_2\text{SO}_4$ ; (6)  $0.0040 \text{mol/L MgSO}_4$ ,  $0.0060 \text{mol/L Na}_2\text{SO}_4$ , 各溶液的 pH 值均调至 5.9。流速  $0.8 \text{ml/min}$ , 柱温  $35^\circ\text{C}$ , 检测波长  $254 \text{nm}$ 。

### 结果和讨论

ATP 和 ADP 中磷酸基上容易发生质子的离解。