

乙醛酸缩氨基硫脲和锌(Ⅱ)、铅(Ⅱ)、铜(Ⅱ)、锰(Ⅱ)、镍(Ⅱ)、钴(Ⅱ)配合物的薄层色谱与紫外光谱的研究*

李怀娜 尤进茂 李 峰** 田君濂 刘 翠**

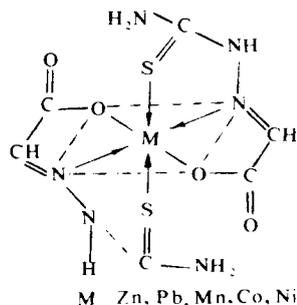
(曲阜师范大学化学系 山东曲阜 273165)

提要 用正相薄层色谱法研究了乙醛酸缩氨基硫脲和锌(Ⅱ)、铅(Ⅱ)、铜(Ⅱ)、锰(Ⅱ)、镍(Ⅱ)、钴(Ⅱ)配合物的色谱行为,各组分配合物的比移值 R_f 相差较大,得到了满意的分离。讨论了该系列配合物正相吸附薄层色谱比移值与紫外光谱 R 带 λ_{\max} 变化关系的一致性。

关键词 薄层色谱法,乙醛酸缩氨基硫脲配合物

1 前言

乙醛酸缩氨基硫脲(H_2GATSC)和锌(Ⅱ)、铅(Ⅱ)、铜(Ⅱ)、锰(Ⅱ)、镍(Ⅱ)、钴(Ⅱ)配合物已由田君濂等合成^(1,2),并通过元素分析、摩尔电导测定、红外光谱和电子光谱确定,该系列配合物为非电解质。乙醛酸缩氨基硫脲是三齿配体, $Zn(Ⅱ)$, $Pb(Ⅱ)$, $Mn(Ⅱ)$, $Co(Ⅱ)$, $Ni(Ⅱ)$ 形成六配位的八面体配合物,与 $Cu(Ⅱ)$ 形成四配位平面配合物,结构如下图所示:



关于此类化合物的薄层色谱分析法未见报道。我们对该系列配合物的薄层色谱行为进行了研究,利用均匀设计法⁽³⁾选择薄层色谱最佳溶剂系统配比,使配合物得到了满意的分离,并讨论了配合物的 R_f 值与紫外光谱 R 带 λ_{\max} 的变化关系。

2 实验部分

2.1 仪器和试剂

仪器:UV-330 紫外光谱仪(日本岛津),分辨率 $\pm 0.1 \text{ nm}$;点样器($10 \mu\text{L}$)。试剂:硅胶 G(青岛海洋化工厂),二甲基亚砜(DMSO),二甲基甲酰胺(DMF)。甲醇、乙酸乙酯、丙酮均为 AR 试剂。

2.2 操作方法

2.2.1 薄层色谱 称取 10 g 硅胶 G,加入 25 mL 蒸馏水,搅拌均匀。然后均匀地涂铺在洗净晾干的四块玻璃板($5 \times 18 \text{ cm}$)上。放置晾干后,在 $110 \sim 120^\circ\text{C}$ 活化 1 h,置于干燥器中冷却,随后点样。样品用二甲基亚砜配成饱和溶液(展开前临时配制),于室温下上行展开。取出板子晾干后,放入碘蒸气中显色,出现黄色斑点。

2.2.2 紫外光谱操作条件 溶液浓度为 $\sim 10^{-4} \text{ mol/L}$ (二甲基亚砜:水 = 80:20, V/V),狭缝宽度:6nm,扫描范围:200nm~400nm。

3 结果与讨论

3.1 样品溶解度的测定和展开剂的选择

实验表明,乙醛酸缩氨基硫脲与六种金属离子的配合物不溶于水、丙酮、氯仿、乙醇等溶剂,微溶于甲醇,较易溶于 DMSO 和 DMF,因此薄层点样用 DMSO 为溶剂。根据溶解度实验,得出薄层色谱的最佳溶剂系统为水-甲醇-丙酮-乙酸乙酯。根据均匀设计法⁽³⁾进行溶剂系统调配比,最后得出丙酮:乙酸乙酯:甲醇:水 = 2.22:4.44:3.33:0.5 (V/V) 为最佳配比,此时 R_f 值适中,六种配合物得到满意的分离,如图 1 所示。

3.2 薄层色谱行为分析

实验结果表明,配合物之间的 R_f 值差别较大,因而这六种配合物可以由此得到鉴别。另外,六种配合物的 R_f 值大小的顺序为: $R_{fMn} < R_{fNi} < R_{fCu} < R_{fZn} < R_{fPb} < R_{fCo}$, 固定相对它们的保留能力依次减弱,配合物的极性依次减小。这显然与中心离子本身

* 山东省自然科学基金资助项目

** 本系 94 届毕业生

本文收稿日期:1994 年 7 月 15 日,修回日期:1994 年 10 月 12 日

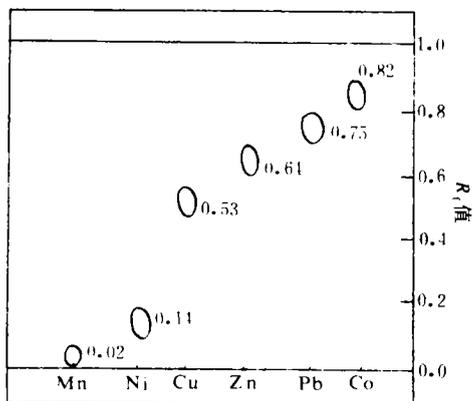


图1 配合物的薄层色谱分离图

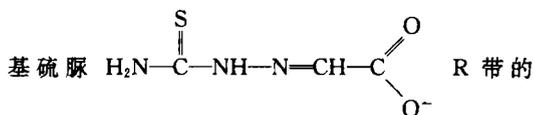
点样量 2μL; R_f 值为三次平均值, 绝对偏差为 ±0.02。

展开距离: 10cm。

的电子结构有关。Mn(Ⅰ) (3s²3p⁶3d⁵), Co(Ⅰ) (3s²3p⁶3d⁷), Ni(Ⅰ) (3s²3p⁶3d⁸), Cu(Ⅰ) (3s²3p⁶3d⁹), Zn(Ⅰ) (3s²3p⁶3d¹⁰), Pb(Ⅰ) (5s²5p⁶5d¹⁰6s²)^[4], 从中心离子的电子层结构可以看出从 Mn(Ⅰ) 到 Zn(Ⅰ) 和 Pb(Ⅰ) 的 d 轨道由未充满到全充满, 因此接受配位基的配位电子的能力依次减弱, 配位体向中心离子转移电子程度依次减小, 配合物的极性依次减小, 故在正相吸附色谱上 R_f 值依次增大^[5], 而钴的配合物出现反常现象。

3.3 薄层色谱 R_f 和紫外光谱最大吸收波长的关系

图 2 列出了配合物 R_f 值与 R 带 λ_{max} 的变化关系。从图 2 可以看出, 配合物 R 带 λ_{max} 和薄层色谱 R_f 值呈一致的变化规律。从 Mn(Ⅰ) 到 Pb(Ⅰ) 配合物的极性相对减小, 而紫外光谱中配位体乙醛缩氨



λ_{max} 和中心离子的电子云密度有关^[6]。由于从 Mn(Ⅰ) 到 Pb(Ⅰ) 的 d 轨道电子由未充满到全充满, 电子云密度较大, 接受配位基的配位电子的能力减弱, 配位体向中心离子转移电子的程度依次减小, 使配位体 n→π* 跃迁的能级差降低, 因此紫外光谱 R 带的 λ_{max} 值发生红移, 符合图 2 的变化规律。

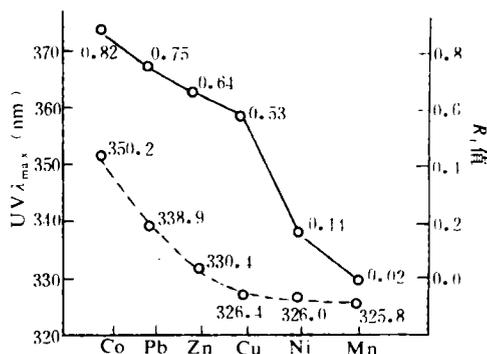


图2 配合物 R_f 值与 UV λ_{max} 的变化关系

参 考 文 献

- 田君濂等. 青岛化工学院学报, 1993, 14(增刊): 69
- Tian J L, Liu S X. Synth React Inong Met-Org Chem, 待发表
- 班允东, 孙毓庆等. 药物分析杂志, 1991, 11(4): 247
- [捷]Z. 霍耳兹贝赫等著, 中山大学等译. 无机分析中的有机试剂手册. 北京: 高等教育出版社, 1984: 5
- 李松兰, 杨学谨, 孙华林等. 色谱, 1990, 8(2): 102
- 李松兰等. 高等学校化学学报, 1990, 11(4): 367

A Study on the Thin-Layer Chromatography and Ultraviolet Spectrum of Cobalt(Ⅱ), Copper(Ⅱ), Zinc(Ⅱ), Lead(Ⅱ), Manganese(Ⅱ) and Nickel(Ⅱ) as Their Glyoxylic Acid Thiosemicarbazone Complexes

Li Huaina, You Jinmao, Li Feng, Tian Junlian and Liu Cui

(Department of Chemistry, Qufu Normal University, Shandong, Qufu, 273165)

The thin-layer chromatographic behaviors of cobalt(Ⅱ), copper(Ⅱ), zinc(Ⅱ), lead(Ⅱ), manganese(Ⅱ) and nickel(Ⅱ) as their glyoxylic acid thiosemicarbazone complexes were studied on silica gel G plate with acetone-ethyl acetate-methanol-water (2.22 : 4.44 : 3.33 : 0.5) as mobile phase. The results showed that the R_f values of six complexes increased in the following order: R_f(Co) > R_f(Pb) > R_f(Zn) > R_f(Cu) > R_f(Ni) > R_f(Mn). The R_f values changed in the same direction as the λ_{max} values of ultraviolet spectrum for the series of complexes.

Key words thin-layer chromatography, glyoxylic acid thiosemicarbazone complexes