

正交设计法用于取代茂铁硼烷化合物的 TLC 溶剂系统的选择*

杨学谨 吴琳 裴亚琨 胡培植

(南开大学化学系 天津 300071)

(武汉大学化学系 武汉 430072)

提 要 采用薄层色谱技术分离一组取代茂铁硼烷化合物。以含有烷基卤化铵离子对试剂的丙酮-环己烷流动相,用正交设计法选择色谱分离条件。把离子对试剂种类、浓度和丙酮、环己烷含量作为影响分离效果的因素。实验条件按 $L_9(3^4)$ 正交设计表安排,应用统计力学方差分析法对反映分离效果的薄层色谱指标——色谱总分度(D_s)进行分析,确定了影响化合物分离的主要因素和最佳展开剂体系。在最佳条件下的结果令人满意。
关键词 薄层色谱法,正交设计法,取代茂铁硼烷化合物

分类号 O6581

1 前言

正交设计法^[1]是一种科学地安排与分析多因素试验的方法。在色谱分离条件选择中的应用日益广泛^[2-5]。考虑到样品的实际情况,如果不在展开剂中加入离子对试剂,这些样品就很难得到分离^[6]。我们通过试验,选出3种离子对试剂:溴化铵、四甲基溴化铵和四乙基溴化铵,按其不同的浓度与丙酮/环己烷二元展开剂以不同的比例混合,依照正交设计表 $L_9(3^4)$ 安排实验,寻找色谱分离的最佳条件。薄层色谱对多元组分的分离程度,一般以信息量来度量^[7]。由于计算信息量要人为固定 R_f 值的分段,既未考虑相邻组分的 R_f 差值,又忽略了同一 R_f 值区间段内不同 R_f 值的微小变化,同时,因薄层色谱信息量不是连续函数,只能取有限的几个分立值,有时会导致相同的信息量值对应相差很远的色谱结果,故我们以薄层色谱总分度 D_s ^[8] 为正交试验指标:

$$D_s = \frac{1}{n-1} \left(\sum_{i=1}^{n-1} \sqrt{\Delta R_{f_i}} \right)^2 \quad (1)$$

这里, n 是样品组分的个数, $\Delta R_{f_i} = R_{f_{i+1}} - R_{f_i}$ 是相邻两个斑点比值之差。

D_s 是一个连续函数,它可以反映出色谱分离结果的微小差异。同时, D_s 随 ΔR_f 变化的灵敏度不同: ΔR_f 较小时, D_s 的导数较大; ΔR_f 较大时, D_s 的导数较小。这样就避免了分离较大的相邻组分对分离较小的相邻组分的掩盖,因而能真实地反映色谱图上斑点的分离质量。由式(1)可知, $D_s (0 \leq D_s \leq 1)$ 直接反映了色谱的分离效果。 D_s 越大, 色谱分离效果越好。反之则色谱分离效果越差。

2 实验部分

2.1 仪器与试剂

仪器 薄层色谱仪(南开大学自制),薄层板为厚度0.3mm自制硅胶G板(青岛海洋化工厂)。

展开剂 丙酮、环己烷,均为分析纯。

离子对试剂 溴化铵水溶液(0.1, 0.2, 0.4m ol/L), 四甲基溴化铵水溶液(0.1, 0.2, 0.4m ol/L), 四乙基溴化铵水溶液(0.1, 0.2, 0.4m ol/L), 四甲基氯化铵水溶液(0.2m ol/L), 四甲基碘化铵水溶液(0.2m ol/L), 四乙基氯化铵水溶液(0.2m ol/L), 四乙基碘化铵水溶液(0.2m ol/L), 氯化铵水溶液(0.2m ol/L), 碘化铵水溶液(0.2m ol/L), 以上各离子对试剂均为 AR 级试剂。

2.2 样品

- ① $Fe(C_3H_4CH_2-N(CH_3)_2)_2B_{20}H_{18}$
- ② $Fe(C_3H_4CH_2-N(C_2H_5)_2)_2B_{20}H_{18}$
- ③ $Fe(C_3H_4CH_2-N(CH_3)_2)_2B_{20}H_{18}$
- ④ $Fe(C_3H_4CH_2-N(CH_3)_2)_2B_{20}H_{18}$
- ⑤ $(t-C_4H_9C_6H_5FeC_5H_5)_2B_{12}H_{12}$
- ⑥ $(o-(CH_3)_2C_6H_4FeC_5H_5)_2B_{12}H_{12}$
- ⑦ $(1, 3, 5-(CH_3)_3C_6H_3FeC_5H_5)_2B_{12}H_{12}$
- ⑧ $(1, 2, 4, 5-(CH_3)_4C_6H_2FeC_5H_5)_2B_{12}H_{12}$

2.3 操作方法

以常规方法点样,室温上行展开,晾干后,放入

* 国家自然科学基金资助项目
本文收稿日期:1996-05-15, 修回日期:1996-08-02

碘缸显色, 分别测定各斑点 R_f 值。

2.4 初步试验, 选择离子对试剂

在进行正交试验之前, 首先用尝试法分别配制 0.2 mol/L 浓度的氯化铵、溴化铵、碘化铵、四甲基氯化铵、四甲基溴化铵、四甲基碘化铵、四乙基氯化铵、四乙基溴化铵、四乙基碘化铵的水溶液, 以尽可能多的样品组分的 R_f 值落在 0.2~0.8 合理范围内为判断, 在离子对试剂-丙酮-环己烷(1:1.6:2)展开剂体系中分离样品混合物。结果表明, 除溴化铵、四甲基溴化铵、四乙基溴化铵外, 其它离子对试剂并不能改善色谱分离效果, 样品组分①~④几乎不移动, 样品组分⑤~⑧拖尾情况严重, 无法辨认主斑点。而在含溴化铵和烷基溴化铵的展开体系中, 样品都发生移动, 斑点集中。因此, 我们选择溴化铵、四甲基溴化铵和四乙基溴化铵作为影响色谱分离效果的因素。

3 结果与讨论

3.1 正交试验及其结果

按正交设计表 $L_9(3^4)$ 安排试验, 因子与水平关系见表1(在以下各试验中, 每种体系的离子对试剂用量均为 1 mL)。

表1 因子与水平的关系

| 水平 Level | 因子 ^a Factor ^a | | | |
|-------------|--|-----|----|---|
| | A | B | C | D |
| 1 | a | 0.1 | 16 | 2 |
| 2 | b | 0.2 | 15 | 3 |
| 3 | c | 0.4 | 14 | 4 |

^a A. 离子对试剂 (ion-pair reagent): a. 四甲基溴化铵 (tetramethyl ammonium bromide), b. 四乙基溴化铵 (tetraethyl ammonium bromide), c. 溴化铵 (ammonium bromide); B. 离子对试剂浓度 (concentration of ion-pair reagent) (mol/L); C. 丙酮用量 (content of acetone) (mL); D. 环己烷用量 (content of cyclohexane) (mL)。

8个样品组分在不同试验条件下的 R_f 值见表2 (每个试验条件重复两次取平均值)。由此可求出各试验条件下的总分离度 D_s 。正交试验结果见表3。

表2 8个化合物在不同正交实验条件下的 R_f 值

Table 2 R_f values of the eight compounds in each orthogonal design experiment

| 试验 Test | 样品 Compounds | | | | | | | |
|------------|--------------|------|------|------|------|------|------|------|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 |
| I | 0.11 | 0.13 | 0.28 | 0.33 | 0.61 | 0.36 | 0.48 | 0.53 |
| II | 0.09 | 0.12 | 0.33 | 0.36 | 0.62 | 0.37 | 0.44 | 0.50 |
| III | 0.07 | 0.13 | 0.18 | 0.17 | 0.44 | 0.20 | 0.29 | 0.35 |
| IV | 0.04 | 0.06 | 0.12 | 0.33 | 0.64 | 0.39 | 0.50 | 0.58 |
| V | 0.08 | 0.12 | 0.31 | 0.54 | 0.88 | 0.68 | 0.71 | 0.73 |
| VI | 0.09 | 0.14 | 0.29 | 0.58 | 0.74 | 0.69 | 0.71 | 0.73 |
| VII | 0.06 | 0.07 | 0.13 | 0.29 | 0.70 | 0.47 | 0.55 | 0.56 |
| VIII | 0.12 | 0.14 | 0.24 | 0.39 | 0.85 | 0.69 | 0.74 | 0.76 |
| IX | 0.26 | 0.32 | 0.49 | 0.68 | 0.89 | 0.79 | 0.82 | 0.85 |

对试验结果进行直观分析和方差分析(分别见图1和4)。由图1可以看出, 离子对试剂种类、浓度及环己烷用量的变化都会引起 D_s 的较大波动。

表3 正交实验结果^a

Table 3 Results of the orthogonal design experiments

| 试验号 No. of test | A | B | C | D | D_s |
|--------------------|------|------|------|------|-------|
| 1 | a | 0.1 | 16 | 2 | 0.42 |
| 2 | a | 0.2 | 15 | 3 | 0.44 |
| 3 | a | 0.4 | 14 | 4 | 0.34 |
| 4 | b | 0.1 | 15 | 4 | 0.51 |
| 5 | b | 0.2 | 14 | 2 | 0.68 |
| 6 | b | 0.4 | 16 | 3 | 0.50 |
| 7 | c | 0.1 | 14 | 3 | 0.53 |
| 8 | c | 0.2 | 16 | 4 | 0.58 |
| 9 | c | 0.4 | 15 | 2 | 0.56 |
| I | 1.20 | 1.46 | 1.50 | 1.66 | |
| II | 1.69 | 1.70 | 1.51 | 1.47 | 4.56 |
| III | 1.67 | 1.40 | 1.55 | 1.43 | |

A, B, C, D 同表1 (The meaning of A, B, C, D as in Table 1)。

3.2 讨论

(1) 正交试验结果表明, 离子对试剂种类对样品组分分离效果的影响最为显著。此外, 离子对试剂浓度及环己烷用量也都直接影响色谱的分离状况, 而强极性溶剂丙酮对色谱分离效果的影响不明显。

(2) 试验确定最佳条件为 $A_2B_2C_3D_1$, 即选择四乙

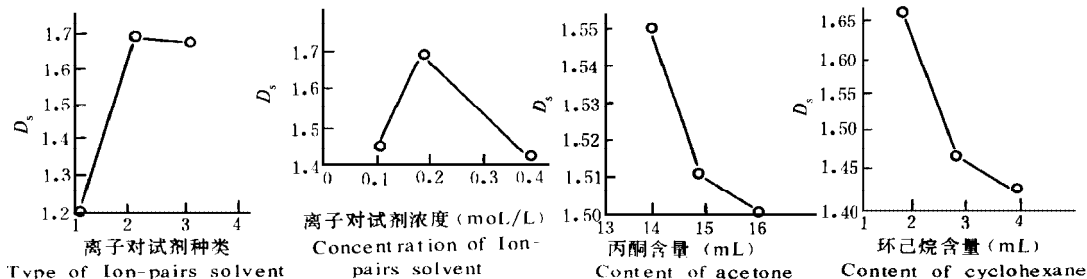


图1 因素与指标 D_s 的关系

Fig. 1 Relationships between factors and criterion

表4 正交设计 $L_9(3^4)$ 的方差分析($n=18$)
Table 4 Variance analysis of the orthogonal design $L_9(3^4)$ ($n=18$)

| 方差来源 | 偏差平方和 | 平均偏差平方和 | 临界值 F^* | 显著性 |
|--------------------|-------------------------|---------------------------------|----------------|----------|
| Source of variance | Sum of deviation square | Sum of average deviation square | Critical value | Feature |
| A | 0.051 | 2 | 0.025 | 47.2 + + |
| B | 0.017 | 2 | 0.0085 | 15.1 + |
| C | 0.00047 | 2 | 0.00024 | 0.45 |
| D | 0.010 | 2 | 0.0050 | 9.43 + |

* $F_{0.01}(2, 9) = 8.02, F_{0.05}(2, 9) = 4.26.$

基溴化铵为离子对试剂, 浓度为 0.2 mol/L ; 展开剂体系组成为离子对试剂·丙酮·环己烷 ($0.59 \cdot 8.24 \cdot 1.18$)。验证试验结果令人满意 (见图2)。

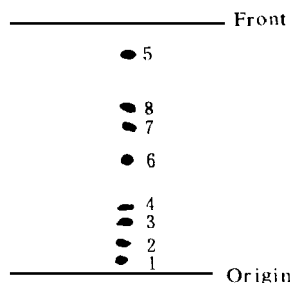


图2 最优化条件下的薄层色谱图

Fig. 2 Chromatogram under the optimum condition

(3)用正交设计法选择最佳实验条件, 具有很大的优越性。与单因素优选法相比, 试验次数大大减少。同时, 通过正交试验结果可以直观地分析影响指标的因子的主次, 为进一步优化指明了方向, 从而大

大减小了实验的盲目性。

参 考 文 献

- 1 北京大学数学力学系概率编写组. 正交设计法. 北京: 石油化学工业出版社, 1976
- 2 Chiu Y Ch, Yong Ch L. J High Resolution Chromatogr, 1994; 17(11): 784
- 3 许国旺, 国振双, 杨黎等. 色谱, 1995; 13(4): 235
- 4 闫明, 宋铁珊, 仲婕等. 第九次全国色谱学术报告会文集(中), 青岛, 1993, 沈阳: 辽宁科学技术出版社, 1993: 361
- 5 杜学风, 宋国栋. 第九次全国色谱学术报告会文集(下), 青岛, 1993, 沈阳: 辽宁科学技术出版社, 1993: 585
- 6 杨学谨, 孙月稳, 李建萍等. 色谱, 1985; 2(1): 13
- 7 Massart D L. J Chromatogr, 1973; 79: 157
- 8 戈早川, 林辉概. 高等学校化学学报, 1992; 13(11): 1387

Selection of TLC Solvent System for Separating Substituted Ferrocyclopentadienyl Borane Using Orthogonal Array Method

Yang Xuejin, Wu Lin, Pei Yakun and Hu Peizhi*

(Chemistry Department of Nankai University, Tianjin, 300071)

* (Chemistry Department of Wuhan University, Wuhan, 430072)

Abstract A series of substituted ferrocyclopentadienyl borane compounds were separated by using thin-layer chromatographic technique. The optimum mobile phase was acetone-cyclohexane-tetraethyl ammonium halide ($0.59 \cdot 8.24 \cdot 1.18$). The orthogonal array method was used to get the optimum chromatographic condition. The types and the concentrations of different kinds of ion-pair reagents, the contents of acetone and cyclohexane were considered as factors which affected the results of separation. The operating conditions for each experiment was adopted based on the $L_9(3^4)$ design. A statistical method of variance analysis was used to evaluate the overall degree of separation (D_s), a criterion which reflects the degree of optimization. As a result, we found the most important factors that affected the separation and the optimum chromatographic condition for 8 compounds of this sort.

Key words thin-layer chromatography, orthogonal array method, substituted ferrocyclopentadienyl borane compounds