

研究简报 ·

多壁碳纳米管作为气相色谱固定相的性能研究

李权龙 袁东星^{*,*}

(厦门大学环境科学研究中心 厦门大学海洋环境科学教育部重点实验室 厦门 361005)

摘要 将甲烷催化裂解法生产的经过纯化的多壁碳纳米管(PMWCNTs)、活性炭、石墨化碳黑(Carbopack B)分别填装成气相色谱填充柱,比较它们分离烷烃、芳香烃、卤代烃、醇、酮、醚、酯类的性能。分别在 PMWCNTs 和 Carbopack B 上涂渍 5 % (w/w) 的 Carbowax 20M,填装成气相色谱填充柱后,比较它们分离醇、酮、醚、酯、有机酸类的性能。结果表明,PMWCNTs 是一种性能优异的气相色谱固定相。与相同比表面积的 Carbopack B 石墨化碳黑相比较,它有更强的保留能力,适合于分析沸点相对较低的化合物;具有更均匀的表面,表现为极性化合物亦可得到对称的峰形;理论塔板数较小。此外,和 Carbopack B 一样,PMWCNTs 涂渍 5 % (w/w) Carbowax 20M 后可用来分离极性化合物,甚至是强极性的小分子有机酸。

关键词 气相色谱固定相,多壁碳纳米管,活性炭,石墨化碳黑

Study of Properties of Multi-Walled Carbon Nanotubes (MWCNTs) as Gas Chromatographic Column Packing Material

LI, Quan-Long YUAN, Dong-Xing^{*}

(Environmental Science Research Center, Research Lab of SECD of Marine Environment, Xiamen University, Xiamen 361005)

Abstract The purified MWCNTs (PMWCNTs), prepared by catalytic decomposition of methane, activated carbon and graphitized carbon black (Carbopack B) were used as gas chromatographic column packing materials. Their characteristics of separation of aromatic hydrocarbons, alkanes, halogenated hydrocarbons, ketones, ethers, esters and alcohols were compared. PMWCNTs and Carbopack B modified with 5 % (w/w) Carbowax 20M were also used as gas chromatographic column packing materials to separate ketones, ethers, esters, alcohols and organic acids for comparison of their separation properties. The results show that PMWCNTs are excellent packing materials. Comparing to Carbopack B with the same surface area, PMWCNTs has the following characteristics: having stronger retention ability, suitable for the separation of compounds with relatively low boiling points, showing symmetric peaks for polar compounds due to its more homogeneous surface, having lower theoretical plate number. Similar to Carbopack B, PMWCNTs modified with 5 % (w/w) Carbowax 20M can be used to separate polar compounds, even lower organic acids.

Key words gas chromatographic column packing material, multi-walled carbon nanotubes (MWCNTs), activated carbon, graphitized carbon black

碳纳米管(Carbon Nanotubes, CNTs)是近年来引起高度兴趣的一类纳米碳质材料,在气体的储存、复合材料、电子器件、场发射、催化剂载体材料与吸附

分离介质等领域有许多现实或潜在的重要用途^[1]。目前,对 CNTs 的研究侧重于合成和表征,应用研究较少,而 CNTs 的实验室产量已从每炉次毫克级发

* E-mail: yuandx@jingxian.xmu.edu.cn

Received December 25, 2001; revised July 1, 2002; accepted August 24, 2002.

展到克级^[2]. 开发 CNTs 的实际用途已成为当务之急.

碳质吸附剂如活性炭、石墨化碳黑等经常被作为气相色谱固定相使用^[3~7]. 尤其是石墨化碳黑,它是非孔、高热稳定性和化学稳定性的吸附剂,有相对大的比表面积和石墨结构的疏水表面. 表面几乎不存在不饱和键、孤对电子、自由基、离子,有很高的物理化学均匀性^[8]. 它经常被用来分离同分异构体. 涂渍固定液如 Carbowax 20M 后,可用来分离有机酸、醇、酮、醚、胺等^[9].

厦门大学固体表面物理化学国家重点实验室生产一种由甲烷在 Ni-Mg-O 催化剂上裂解生长的多壁碳纳米管(MWCNTs)^[10,11],外径 15~30 nm,内径 3 nm. XRD 测试结果表明,此 MWCNTs 具有类似石墨的体相结构,但 XRD 特征峰稍宽,表明这些纳米结构的长程有序度不如石墨的高. 碳纳米管中 C 1s 的电子结合能比石墨的下降约 0.5 eV. TPO 试验结果显示产物中无定形碳含量很低,其整体结构的石墨化程度较高. 这些结构特点表明此 MWCNTs 可作为气相色谱固定相使用. 本课题组用高温氢气处理结合盐酸回流的方法对其进行纯化处理,以去除残留的催化剂颗粒和表面的极性基团,得到比较纯净的碳纳米管,具体的处理方法和处理结果将另文报道. 将上述经过纯化处理的 MWCNTs (PMWCNTs)、活性炭、石墨化碳黑(Carbopack B) 填充成气相色谱填充柱,比较它们分离烷烃、芳香烃、卤代烃、醇、酮、醚、酯类的性能,探讨 CNTs 在分离领域中应用的可能性. 同时在 PMWCNTs 和 Carbopack B 上分别涂渍 5% (w/w) 的 Carbowax 20M,填充成气相色谱填充柱后,比较它们分离醇、酮、醚、酯、有机酸类的性能.

1 实验

1.1 仪器和试剂

气相色谱仪配 FID 检测器(日本岛津 GC-9A), HW 色谱工作站(南京千谱软件公司),感量 0.1 mg 电子分析天平(德国 Sartorius 公司),甲烷催化裂解法生产的经过纯化处理的 PMWCNTs(粗产品来自厦门大学固体表面物理化学国家重点实验室,经本课题组纯化处理,粒度 60~80 mesh,比表面积 98 m²/g), Carbopack B 石墨化碳黑(美国 Supelco 公司,粒度 60~80 mesh,比表面积 100 m²/g),活性炭(层析用,上海活性炭厂,粒度 60~80 mesh,比表面积 600 m²/g), Carbowax 20M(美国 Supelco 公司),苯、甲苯、二甲苯、乙苯、正戊烷、正己烷、环己烷、正庚烷、二氯

甲烷、三氯甲烷、四氯化碳、1,2-二氯乙烷、甲醇、乙醇、丙酮、丁酮、乙醚、乙酸甲酯、乙酸乙酯、乙酸、丙酸、正丁酸、正戊酸(均为分析纯,上海化学试剂公司),正丙醇、异丙醇、正丁醇、异丁醇(均为色谱标样,北京化学试剂公司).

1.2 固定液的涂渍

分别称取 0.1 g 和 0.15 g Carbowax 20M,溶于无水乙醇后,分别加入 2.0 g 和 3.0 g 的 Carbopack B 和 PMWCNTs,浸泡 1 h,待溶剂完全挥发后置于干燥器中备用.

1.3 色谱柱的填充和老化

分别称取 1.5 g PMWCNTs, 1.5 g 涂渍 Carbowax 20M 的 PMWCNTs, 1.6 g 层析用活性炭, 1.0 g Carbopack B, 1.0 g 涂渍 Carbowax 20M 的 Carbopack B,装入内径为 0.3 cm,长度为 50 cm 的空玻璃填充柱中,所制成的填充柱有效长度均为 30 cm. 接入气相色谱仪. 涂渍有固定液的柱子,使用前在柱温 220、载气(氮气)流速 20 mL/min 的条件下老化 5 h.

1.4 气相色谱实验

往 100 mL 带有硅橡胶垫片瓶盖的充有氮气的玻璃瓶中注入一定量(0.1~1.0 μ L)的各种待测化合物液体,待其充分挥发后,以注射器穿透硅橡胶垫片吸取瓶中气体,作为实验试样. 实验了 8 类化合物,分别是烷烃(正戊烷、正己烷、环己烷、正庚烷)、卤代烃(二氯甲烷、三氯甲烷、四氯化碳、1,2-二氯乙烷)、芳香烃(苯、甲苯、二甲苯、乙苯)、醇(甲醇、乙醇、正丙醇、异丙醇、异丁醇、正丁醇)、酮(丙酮、丁酮)、醚(乙醚)、酯(乙酸甲酯、乙酸乙酯)、有机酸(乙酸、丙酸、正丁酸、正戊酸). 以氮气为载气(60 mL/min),氢气为燃气(45 mL/min),空气为助燃气(300 mL/min);进样口温度 250, FID 温度 250,柱箱温度因不同的色谱柱和实验气体而异;进样体积 100 μ L. 由于活性炭的保留能力强,尤其是高沸点的化合物出峰时间极长,因此在活性炭填充柱的实验中,只分别实验了 10 μ L 的乙醇、苯、正戊烷、二氯甲烷的饱和蒸汽.

2 结果与讨论

2.1 芳香烃化合物在不同柱上的色谱行为比较

试验了芳香烃化合物在活性炭, Carbopack B, PMWCNTs 填充柱上的保留和分离. 柱温为 320 时,苯在活性炭柱上得到对称的峰形,保留时间为 6.46 min. 在 Carbopack B 柱和 PMWCNTs 柱上,各芳香烃的典型色谱图见图 1. 4 种芳香烃的峰形对称,

对二甲苯和乙苯完全重叠,间二甲苯和邻二甲苯没有完全分开.芳香烃化合物在 PMWCNTs 填充柱上,即使柱温比 Carbopack B 柱高出 60 ,出峰时间仍较长. PMWCNTs 柱的总体分离效果较差.

2.2 烷烃化合物在不同柱上的色谱行为比较

考察了烷烃化合物在活性炭, Carbopack B, PMWCNTs 填充柱上的保留和分离.柱温为 280 时,正戊烷在活性炭柱上得到对称的峰形,保留时间

为 5.83 min;烷烃化合物在其它两种柱上分离的典型色谱图见图 2.在 Carbopack B 柱上,4 种烷烃的峰形对称,正戊烷和环己烷完全分离;在 PMWCNTs 柱上,4 种烷烃的峰形对称,正戊烷和环己烷未能完全分离. PMWCNTs 柱的柱温较 Carbopack B 柱高 60 ,烷烃化合物出峰时间仍较长, PMWCNTs 柱的总体分离效果稍差.

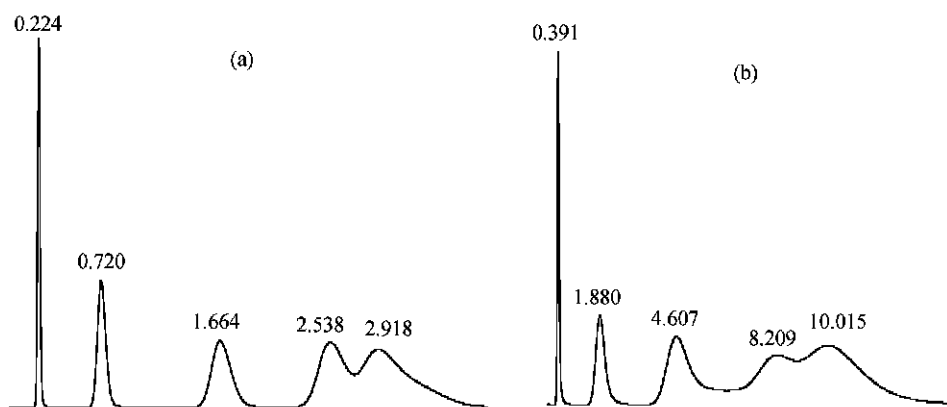


图 1 芳香烃化合物在色谱柱上的色谱图

(a) Carbopack B 柱,柱温:260 ;(b) PMWCNTs 柱,柱温:320 ;谱峰从左到右依次为:苯、甲苯、对二甲苯/乙苯、间二甲苯、邻二甲苯,峰顶所示数字为保留时间(min)

Figure 1 The chromatograms of aromatic hydrocarbons on different packed columns

(a) Carbopack B column, temperature 260 ;(b) PMWCNTs column, temperature 320 . Peaks from left to right: benzene, toluene, *p*-xylene/ethylbenzene, *m*-xylene, *o*-xylene, respectively. The number marked on the peak is the retention time (min).

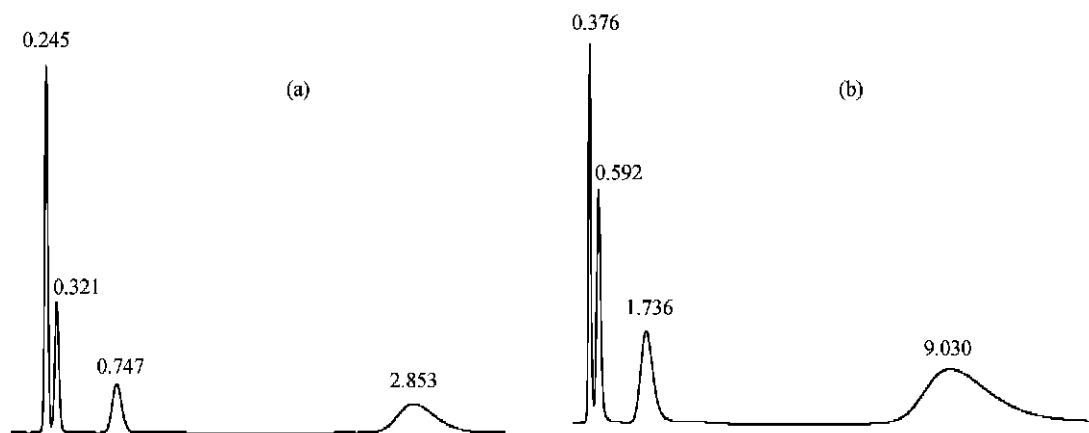


图 2 烷烃化合物在色谱柱上的色谱图

(a) Carbopack B 柱,柱温:220 ;(b) PMWCNTs 柱,柱温:280 ;谱峰从左到右依次为:正戊烷、环己烷、正己烷、正庚烷,峰顶所示数字为保留时间(min)

Figure 2 The chromatograms of alkanes on different packed columns

(a) Carbopack B column, temperature 220 ;(b) PMWCNTs column, temperature 280 . Peaks from left to right: *n*-pentane, cyclohexane, *n*-hexane, *n*-heptane, respectively. The number marked on the peak is the retention time (min).

2.3 卤代烃化合物在不同柱上的色谱行为比较

在活性炭, Carbowax B, PMWCNTs 填充柱上试验比较了卤代烃化合物的保留和分离. 柱温为 160 时, 二氯甲烷在活性炭柱上的峰形对称, 保留时间为 28.1 min. 其它两种柱上卤代烃的典型色谱图见图 3. Carbowax B 柱上, 4 种卤代烃的峰形对称, 三氯甲烷、1, 2-二氯乙烷基本分离, 分离度为 1.3; PMWCNTs 柱上, 4 种卤代烃的峰形对称, 三氯甲烷和 1, 2-二氯乙烷完全分开, 但 1, 2-二氯乙烷和四氯化碳重叠. 卤代烃化合物在 PMWCNTs 柱上, 虽然柱温较高, 出峰时间仍然比较长, 总体分离效果较差.

2.4 醇类化合物在不同柱上的色谱行为比较

比较了醇类化合物在活性炭, Carbowax B, PMWCNTs, Carbowax B/ Carbowax 20M, PMWCNTs/ Carbowax 20M 填充柱上的分离, 部分色谱图示于图 4. 柱温为 200 时, 乙醇在活性炭柱上得到的峰形拖尾严重, 谱图未给出; Carbowax B 柱上, 6 种醇类峰形不对称, 重叠且拖尾, 显示 Carbowax B 的表面并非完全均匀, 依然存在少量极性基团. PMWCNTs 柱上, 4 种醇类峰形基本对称, 略有拖尾, 除正丙醇和异丙醇的峰部分重叠外, 其余 4 种醇类实现基线分离, 由此说明 PMWCNTs 的表面均匀性比 Carbowax B 好, 极性基团亦少. 6 种醇类在 Carbowax B/ Carbowax 20M 上峰形对称, 基本实现基线分离; 在 PMWCNTs/ Carbowax 20M 上峰形对称, 甲醇、乙醇、异丙醇的峰部分重叠; 后者的分离效果不如前者.

2.5 酮、醚、酯类化合物在不同柱上的色谱行为比较

试验了酮、醚、酯类化合物在 Carbowax B, PMWCNTs, Carbowax B/ Carbowax 20M, PMWCNTs/ Carbowax 20M 填充柱上的保留和分离, 典型色谱图见图 5. 各化合物在 Carbowax B 柱上峰形对称性差且拖尾. 而在 PMWCNTs 柱上峰形基本对称, 除乙醚和丁酮部分重叠外, 其余 3 种化合物可实现基线分离. 这再次说明 PMWCNTs 表面的极性基团比 Carbowax B 少. 在 Carbowax B/ Carbowax 20M 上各色谱峰均不拖尾, 但丙酮和乙醚完全重叠, 各峰没有分开. PMWCNTs/ Carbowax 20M 上色谱峰略有拖尾, 丁酮和乙酸乙酯完全重叠. 加上固定液后, 乙醚在两种柱上的峰位置都前移, 总体分离效果变差.

2.6 有机酸类化合物在不同柱上的色谱行为比较

有机酸在活性炭, Carbowax B, PMWCNTs 填充柱上均严重拖尾. 试验了有机酸类化合物在 Carbowax B/ Carbowax 20M, PMWCNTs/ Carbowax 20M 填充柱上的保留和分离, 典型的色谱图见图 6. 各化合物在两种填充柱上都得到对称的谱峰, 且基本实现基线分离. 前者的分离效果比后者稍好.

2.7 色谱行为综合比较

柱温相同的情况下, 苯、戊烷和二氯甲烷在活性炭柱上的保留时间比 PMWCNTs 柱的长得多, 说明活性炭保留能力比 PMWCNTs 强. 由图 1 至图 5 可发现, 和 Carbowax B 柱相比, PMWCNTs 柱温高 40 ~ 60

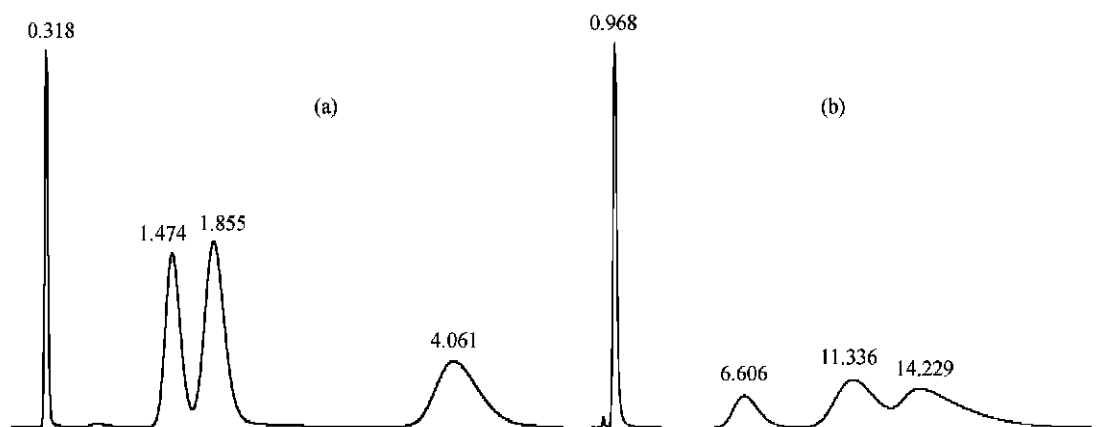


图 3 卤代烃化合物在各色谱柱上的色谱图

(a) Carbowax B 柱, 柱温: 120 ; (b) PMWCNTs 柱, 柱温: 160 ; 谱峰从左到右依次为: 二氯甲烷、三氯甲烷、1, 2-二氯乙烷、四氯化碳, 峰顶所示数字为保留时间 (min)

Figure 3 The chromatograms of halogenated hydrocarbons on different packed columns

(a) Carbowax B column, temperature 120 ; (b) PMWCNTs column, temperature 160 . Peaks from left to right: dichloromethane, trichloromethane, 1, 2-dichloroethane, tetrachloromethane, respectively. The number marked on the peak is the retention time (min) .

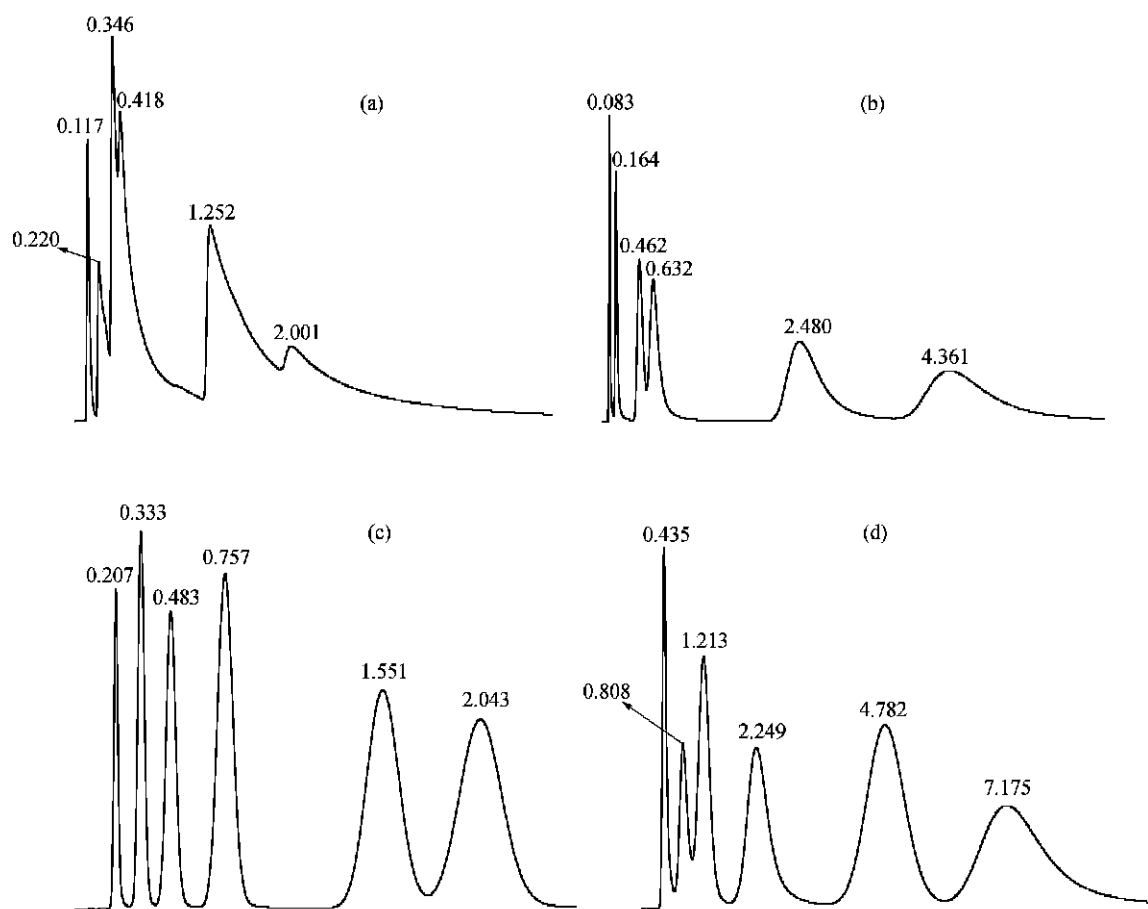


图4 醇类化合物在各色谱柱上的色谱图

(a) Carbowax B 柱,柱温:140 ;(b) PMWCNTs 柱,柱温:200 ;(c) Carbowax B/ Carbowax 20M 柱,柱温:60 ;(d) PMWCNTs/ Carbowax 20M 柱,柱温:60 ;谱峰从左到右依次为:甲醇、乙醇、异丙醇、正丙醇、异丁醇、正丁醇,峰顶所示数字为保留时间(min)

Figure 4 The chromatograms of alcohols on different packed columns

(a) Carbowax B column, temperature 140 ;(b) PMWCNTs column, temperature 200 ;(c) Carbowax B/ Carbowax 20M column, temperature 60 ;(d) PMWCNTs/ Carbowax 20M column, temperature 60 ; Peaks from left to right :methanol, ethanol, *iso*propanol, *n*-propanol, *iso*butanol, *n*-butanol, respectively. The number marked on the peak is the retention time (min).

的条件下,同一化合物的出峰时间仍然较长,说明 PMWCNTs 保留能力比 Carbowax B 强.一般认为,固定相的比表面积越大,其保留能力越强.但本研究中所用的 PMWCNTs 的比表面积和 Carbowax B 的几乎一样,前者保留能力却比后者强得多.这可能正是碳纳米管的特性造成的,碳纳米管的外表面和管腔中的力场不同,分子在管腔内所受的力大于在管外表面所受的力.碳纳米管管腔是其吸附能力增强的原因. PMWCNTs 可以用于分离沸点相对较低的非极性化合物,但其分离效果不如 Carbowax B.

由图 4 和图 5 可知,极性化合物在 PMWCNTs 柱上峰形的对称性比在 Carbowax B 柱上的好,说明 PMWCNTs 的表面极性基团比 Carbowax B 少,表面均匀性更好,可直接用来分离某些极性化合物,而无需涂渍固定液.

由图 4、图 5 和图 6 可发现,无论是 Carbowax B 还是 PMWCNTs,涂渍固定液后均可用来分离极性化合物,甚至是强极性的有机酸.但前者的分离效果比后者稍好.

表 1 为本实验条件下得到的几种色谱柱上无交叠色谱峰的理论塔板数.由表 1 可知,PMWCNTs 柱的理论塔板数比 Carbowax B 柱小,和活性炭柱相近.其原因可能是 PMWCNTs 和活性炭中都有微孔,分子在其中扩散速率慢,引起色谱峰变宽,理论塔板数下降.

PMWCNTs 的机械强度好于 Carbowax B,接近活性炭. PMWCNTs 经过 900 高温处理,更能耐高温且有较长的寿命.总之,PMWCNTs 作为气相色谱固定相有自己的特色,是一种高性能的固定相.

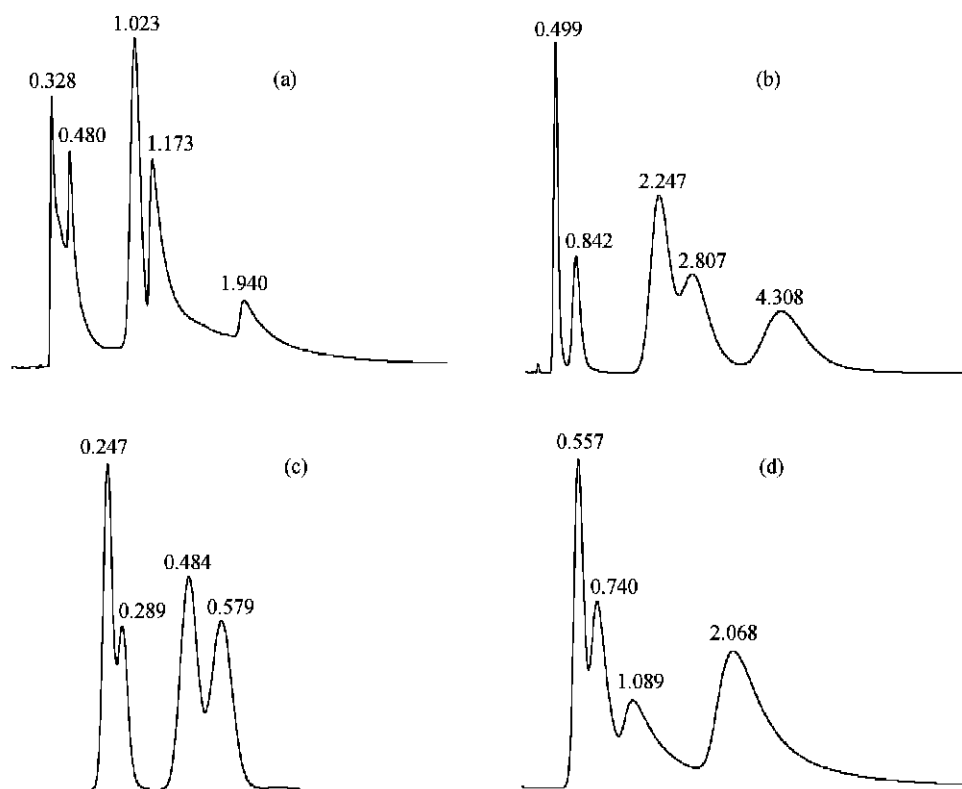


图5 酮、醚、酯类化合物在色谱柱上的色谱图

(a) Carbopack B 柱,柱温:140 ; (b) PMWCNTs 柱,柱温:200 ; (c) Carbopack B/ Carbowax 20M 柱,柱温:60 ; (d) PMWCNTs/ Carbowax 20M 柱,柱温:60 ; (a) 和 (b) 中谱峰从左到右依次为:丙酮、乙酸甲酯、乙醚、丁酮、乙酸乙酯; (c) 中谱峰从左到右依次为:丙酮/ 乙醚、乙酸甲酯、丁酮、乙酸乙酯; (d) 中谱峰从左到右依次为:乙醚、丙酮、乙酸甲酯、丁酮/ 乙酸乙酯;峰顶所示数字为保留时间(min)

Figure 5 The chromatograms of ketones, ether, esters on different packed columns

(a) Carbopack B column, temperature 140 ; (b) PMWCNTs column, temperature 200 ; (c) Carbopack B/ Carbowax 20M column, temperature 60 ; (d) PMWCNTs/ Carbowax 20M column, temperature 60 ; in (a) and (b) peaks from left to right: acetone, methyl acetate, ether, 2-butanone, ethyl acetate, respectively; in (c) peaks from left to right: acetone/ ether, methyl acetate, 2-butanone, ethyl acetate, respectively; in (d) peaks from left to right: ether, acetone, methyl acetate, 2-butanone/ ethyl acetate, respectively. The number marked on the peak is the retention time (min).

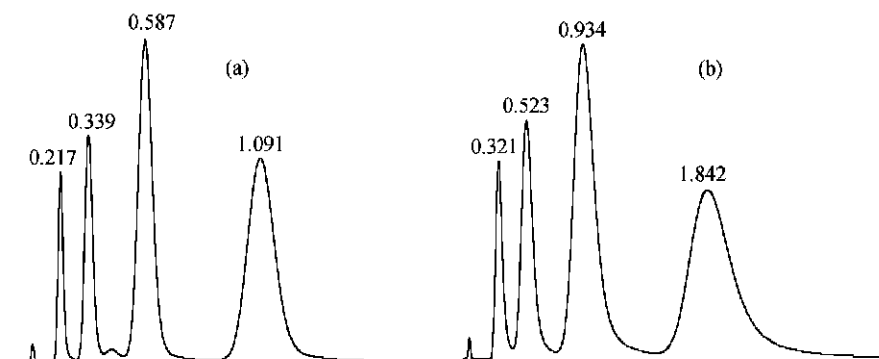


图6 有机酸化合物在色谱柱上的色谱图

(a) Carbopack B/ Carbowax 20M 柱,柱温 160 ; (b) PMWCNTs/ Carbowax 20M 柱,柱温 160 ;谱峰从左到右依次为:乙酸、丙酸、正丁酸、正戊酸,峰顶所示数字为保留时间(min)

Figure 6 The chromatograms of acids on different packed columns

(a) Carbopack B/ Carbowax 20M column, temperature 160 ; (b) PMWCNTs/ Carbowax 20M column, temperature 160 ; Peaks from left to right: acetic acid, propionic acid, *n*-butanoic acid, *n*-pentanoic acid, respectively. The number marked on the peak is the retention time (min).

表 1 苯、二氯甲烷、正己烷、异丁醇、正丁酸在几种色谱柱上的理论塔板数(块/m)

Table 1 The theoretical plate numbers of benzene, dichloromethane, *n*-hexane, *iso*-butanol, *n*-butanoic acid on different packed columns (plate/m)

柱 型	理论塔板数				
	苯	二氯甲烷	正己烷	异丁醇	正丁酸
活性炭柱	377	460	—	—	—
Carbopack B 柱	1497	1683	1727	—	—
PMWCNTs 柱	490	530	480	—	—
Carbopack B/ Carbowax 20M	—	—	—	1253	1190
PMWCNTs/ Carbowax 20M	—	—	—	580	473

3 结 论

甲烷催化裂解法生产的经过纯化的多壁碳纳米管(PMWCNTs)是一种性能优异的气相色谱固定相.与相同比表面积的 Carbopack B 石墨化碳黑相比较,它有如下特点:(1) 更强的保留能力,适合于分析沸点相对较低的化合物;(2) 更均匀的表面,表现为极性化合物的对称峰形;(3) 理论塔板数较小.此外和 Carbopack B 一样,PMWCNTs 涂渍 5 % (*w/w*) 的 Carbowax 20M 后可分离极性化合物,甚至是强极性的小分子有机酸.

致谢 本研究所用的碳纳米管由厦门大学固体表面物理化学国家重点实验室林国栋教授提供,在此深表谢意.

References

1 Dai, H. *Surf. Sci.* **2002**, 500(1~3), 218.

2 Zhang, H.-B.; Lin, G.-D.; Tsai, K.-R. *Journal of Xiamen University* **2001**, 40(2), 387 (in Chinese). (张鸿斌,林国栋,蔡启瑞,厦门大学学报(自然科学版), **2001**, 40(2), 387.)

3 Rhodes, H. L. *J. Gas Chromatogr.* **1968**, 6, 488.

4 Chuang, T.; Chang, L. *J. Chromatogr.* **1968**, 37, 14.

5 Kirsh, S. I.; Kozeeva, A. A.; Fomikheva, T. N.; Karabanov, N. T. *J. Anal. Chem.* **1990**, 45, 1934.

6 Lopez Garzon, F. L.; Fernandez Morales, I.; Domingo Garcia, M. *Chromatographia* **1987**, 23, 97.

7 Crescentini, G.; Managani, F.; Mastrogiacomio, A. R.; Palma, P. *J. Chromatogr.* **1987**, 392, 83.

8 Bruner, F.; Crescentini, G.; Mangni, F. *Chromatographia* **1990**, 30(9~10), 565.

9 Lebeda, R.; Lodyga, A.; Gerak, A. *Mater. Chem. Phys.* **1997**, 51, 216.

10 Chen, P.; Zhang, H.-B.; Lin, G.-D.; Hong, Q.; Tsai, K.-R. *Carbon* **1997**, 35(10~11), 1495.

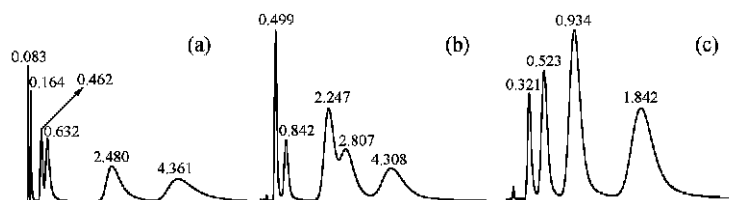
11 Chen, P.; Zhang, H.-B.; Lin, G.-D.; Tsai, K.-R. *Chem. J. Chin. Univ.* **1998**, 19, 765 (in Chinese). (陈萍,张鸿斌,林国栋,蔡启瑞,高等学校化学学报, **1998**, 19, 765.)

(A0112252 CHENG, B.; ZHENG, G. C.)

Study of Properties of Multi-Walled Carbon Nanotubes (MWCNTs) as Gas Chromatographic Column Packing Material

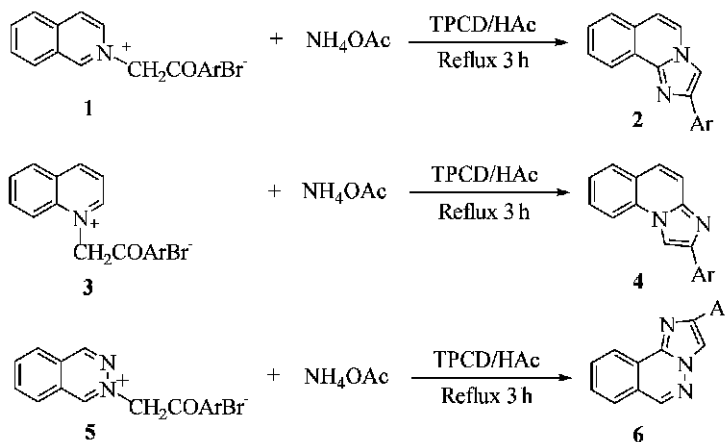
LI, Quan-Long; YUAN, Dong-Xing

Acta Chimica Sinica **2002**, 60(10), 1876



Chromatograms of polar compounds on packed columns of purified MWCNTs.

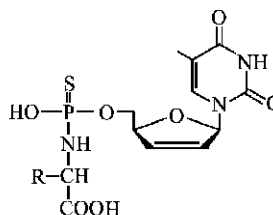
A Novel Method for the Synthesis of 2-Arylimidazo(2,1-a)isoquinolines



WANG, Bing-Xiang; SUN, Yuan-Yuan; LI, Guo-Dong; WANG, Xiao-Rong; Hu, Hong-Wen
Acta Chimica Sinica **2002**, 60(10), 1883

A one-pot procedure has been developed to prepare the derivatives of 2-arylimidazo(2,1-a)isoquinolines (**2a** ~ **2b**), 2-arylimidazo(1,2-a)quinolines (**4a** ~ **4b**) and 2-arylimidazo(2,1-a)phthalazines (**6a** ~ **6c**) in moderate yields (51 % ~ 62 %) by the reaction of isoquinolinium salts, quinolinium salts or phthalazinium salts with ammonium acetate in the presence of tetrakispyridine cobalt(II) dichromate (TPCD).

Synthesis and Spectroscopic Analysis of 2,3-Didehydro-2,3-dideoxythymidine (d4T) 5-thiophosphoramidates

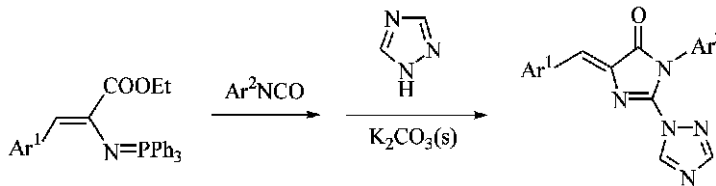


a R=H; **b** R=CH₃; **c** R=(CH₃)₂CH; **d** R=CH₂Ph; **e** R=CH₂OH

MIAO, Zhi-Wei; FENG, Yi-Ping; FU, Hua; TU, Guang-Zhong; ZHAO, Yi-Fen
Acta Chimica Sinica **2002**, 60(10), 1887

2,3-Didehydro-2,3-dideoxythymidine (d4T) 5-thiophosphoramidates were synthesized through a highly efficient approach. The new compounds are characterized by NMR, IR and ES/MS.

Synthesis and Fungicidal Activities of 1-(2-Imidazolonyl)-1,2,4-triazoles



DING, Ming-Wu; SHU, Ya-Li; LIU, Xiao-Peng; LIU, Zhao-Jie
Acta Chimica Sinica **2002**, 60(10), 1893

1-(2-Imidazolonyl)-1,2,4-triazoles were synthesized via tandem azide-Wittig reaction of vinyliminophosphorane, aromatic isocyanate and 1H-1,2,4-triazole. The results showed that some of the compounds exhibited good fungicidal activities.