

C₆₀吡咯烷聚硅氧烷的合成及其在毛细管气相色谱中的应用*

刘 英¹ 陈远荫^{* 2} 曾昭睿² 叶汉英^{* *} 盛蓉生¹

(¹ 武汉大学分析测试科学系 ² 武汉大学化学系 武汉 430072)

提 要 通过 C₆₀吡咯烷衍生物(I)和甲基二氯硅烷的硅氢加成产物和端羟基甲基硅油缩合,合成了首例 C₆₀衍生物气相色谱固定相——C₆₀吡咯烷聚硅氧烷(II),并首次研究了它在毛细管气相色谱中的应用。结果表明,该固定相可有效分离多环芳烃,对高沸点的邻苯二甲酸二酯类化合物有很好的分离效果,且有很好的热稳定性,360℃时基线漂移量为 5fA。

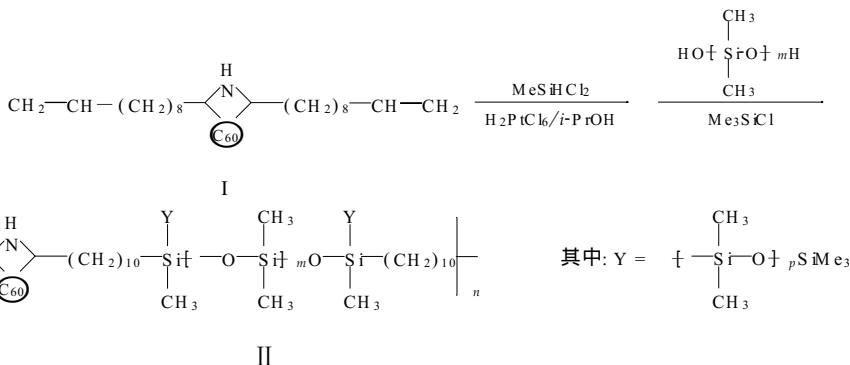
关键词 毛细管气相色谱法, C₆₀, C₆₀吡咯烷聚硅氧烷, 固定相

分类号 O658

1 前言

自 1990 年 C₆₀能以克量级制备以来,一系列 C₆₀衍生物被相继合成,其中的许多衍生物显示出了作为新材料的诱人应用前景。C₆₀衍生物固定相在液相色谱中的应用已有一些报道^[1-4],但尚未见在气相色谱中的应用报道。C₆₀具有的独特球形三维 π 电子

共轭体系以及良好的热稳定性,有可能在气相色谱中表现出某些特异性。Golovnya 等^[5]通过测定 C₆₀的分散作用力,预言 C₆₀毛细管色谱柱在气相色谱-质谱分析中大有用途。本文中,我们合成了首例 C₆₀的气相色谱固定相——C₆₀吡咯烷聚硅氧烷,并研究了它在毛细管气相色谱中的应用。其合成途径如下:



2 实验部分

2.1 仪器和试剂

SC-7 型气相色谱仪(四川分析仪器厂),氢火焰电离检测器(FID),弹性石英毛细管柱(河北永年光导纤维厂)。

苯(分析纯,压钠丝回流后蒸馏),二氯甲烷(分析纯,使用前重蒸),端羟基甲基硅油(江西星火化工厂产品, M_n = 500)。

2.2 C₆₀吡咯烷聚硅氧烷固定相的合成及表征

2.2.1 C₆₀吡咯烷衍生物(I)的合成

C₆₀和十一碳烯醛在氨水存在下反应后经柱色谱分离纯化得到 C₆₀吡咯烷衍生物(I)。

FAB-MS(m/z: 1039, 720, 319)。

2.2.2 C₆₀吡咯烷聚硅氧烷(II)的合成

将 104mg C₆₀吡咯烷衍生物 I (0.1mmol)溶于 20mL 无水苯中,加入 0.5mL 甲基二氯硅烷和 50μL 0.1mol/L 的氯铂酸-异丙醇溶液,45~50℃(浴温,下同)下反应 20h,升温至 80℃反应 5h。TLC 检测原料基本反应完全,蒸出过量的甲基二氯硅烷和苯,得棕褐色固体。¹H-NMR(90MHz, C₆D₆)表明双键峰消失,并在 δ = 0.5 处出现一 SiCH₂ 峰。将此产物用 20mL 无水苯溶解,加入 0.2g 端羟基甲基硅油(M_n = 500),50℃搅拌反应 5h,再加入 0.5mL 三甲基氯硅烷回流反应 5h 后蒸出溶剂和过量的三甲基氯硅

* 国家自然科学基金资助课题,项目号 29573115

** 通讯联系人

*** 现在武汉广播电视大学工作

本文收稿日期:1998-03-20,修回日期:1998-04-21

烷, 将所得产物加氯仿溶解, 过滤除去少量不溶性的交联物, 滤液用甲醇-水(1: 1)溶液洗涤除去氯铂酸, 减压蒸出氯仿, 得棕黄色胶状物 0.2g。

FT-IR: 526, 536, 577, 702, 801, 864, 1 025, 1 092, 1 261, 1 412, 2 854, 2 905, 2 963 cm^{-1} 。其中 526, 577 cm^{-1} 为 C_{60} 的骨架振动峰。

2.3 石英毛细管柱的涂制

将石英毛细管柱(15m × 0.25mm i. d.)先用无水甲醇清洗吹干, 于 250℃ 下通氮气高温处理 2h。将 C_{60} 吡咯烷聚硅氧烷配制成质量浓度为 250mg/L 的二氯甲烷溶液, 用静态法涂渍在石英柱内壁, 将涂渍好的毛细管柱在氮气流下程序升温至 320℃ 老化处理 2h。

3 结果与讨论

3.1 C_{60} 吡咯烷聚硅氧烷固定相的极性与选择性

将合成的 C_{60} 吡咯烷聚硅氧烷(C_{60} -PSO)直接涂渍在弹性石英毛细管柱的内壁, 以萘为样品, 测得涂渍效为 2 800N/m, 表明 C_{60} -PSO 有较好的涂渍效果。麦氏常数(McReynold's constant)通常用来表征色谱固定相的极性和选择性, 在 120℃ 时测定 C_{60} -PSO 柱的麦氏常数, 并与甲基聚硅氧烷类固定液 SE-30 比较, 结果见表 1。

从表 1 可以看出, C_{60} -PSO 属于弱极性固定相。将 C_{60} 吡咯烷引入到聚硅氧烷主链上, 可能由于 C_{60} 独特的三维共轭体系的诱导极化作用使得其麦氏常数比 SE-30 大。

表 1 C_{60} -PSO 柱的麦氏常数和平均极性

Table 1 McReynold's constants and average polarity of C_{60} -PSO column

固定相	苯	丁醇	戊酮-2	硝基丙烷	吡啶	平均极性
Stationary phase	Benzene	Butanol	Pentanone-2	Nitropropane	Pyridine	Average
C_{60} -PSO	35	93	69	87	140	84.8
SE-30	15	53	44	64	41	43.4

3.2 C_{60} -PSO 毛细管色谱柱的分离应用

在 C_{60} -PSO 毛细管柱上, 各种醇、酯、胺、酮等均能得到较好的分离, 含氮杂环化合物及芳香胺类也有很好的选择性。如吡咯、吡啶、哌啶、甲基吡啶在该

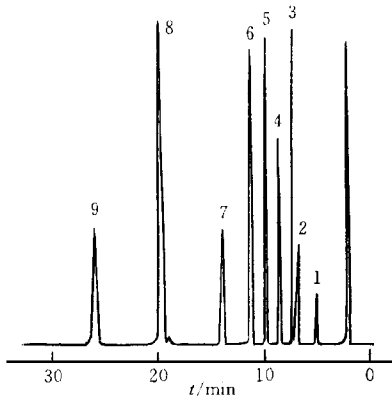


图 1 多环芳烃在 C_{60} -PSO 柱上的分离

Fig. 1 Chromatogram of PAHs on C_{60} -PSO column

色谱条件: 130℃ 程序升温至 188℃。峰: 1. 萘, 2. β -甲基萘, 3. α -甲基萘, 4. 联苯, 5. 二苯甲烷, 6. 芴, 7. 芘, 8. 菲, 9. 三苯甲烷。

Condition: 130℃ programmed to 188℃. Peak: 1. naphthalene, 2. β -methyl naphthalene, 3. α -methyl naphthalene, 4. biphenyl, 5. diphenyl methane, 6. acenaphthylene, 7. fluorene, 8. phenanthrene, 9. triphenyl methane.

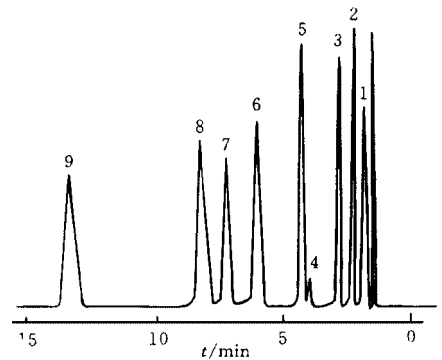


图 2 邻苯二甲酸二酯在 C_{60} -PSO 柱上的分离

Fig. 2 Chromatogram of phthalic diesters on C_{60} -PSO column

色谱条件: 240℃ 程序升温至 294℃。1. 邻苯二甲酸二乙酯, 2. 邻苯二甲酸二丁酯, 3. 邻苯二甲酸二戊酯, 4. 邻苯二甲酸二异己酯, 5. 邻苯二甲酸二正己酯, 6. 邻苯二甲酸二异辛酯, 7. 邻苯二甲酸二正辛酯, 8. 邻苯二甲酸二壬酯, 9. 邻苯二甲酸二癸酯。

Condition: 240℃ programmed to 294℃. Peak: 1. diethyl phthalate, 2. dibutyl phthalate, 3. diamyl phthalate, 4. di-iso-hexyl phthalate, 5. di-n-hexyl phthalate, 6. di-iso-octyl phthalate, 7. di-n-octyl phthalate, 8. dinonyl phthalate, 9. didecyl phthalate.

柱上的容量因子(k')分别为(柱温 70℃): 0.37, 0.41, 0.55, 0.92; 邻甲苯胺、间甲苯胺、*N*-乙基间甲苯胺、*N,N*-二乙基间甲苯胺的 k' 分别为(柱温 110℃): 1.55, 1.74, 3.86, 6.02。考虑到 C₆₀ 的三维共轭体系可能与多环芳烃之间存在较强的 π - π 作用力, 更适合于分离多环芳烃类化合物。实验结果也证实了这一点。图 1 是 9 种多环芳烃在 C₆₀-PSO 柱上的分离谱图。从图中可以看到, 各峰峰形对称, 分离良好。

由于 C₆₀ 具有良好的热稳定性, 因此将 C₆₀ 吡咯烷引入到聚硅氧烷主链上会使该柱子的热稳定性大大提高。将柱温以 4℃/m in 速率从 250℃ 程序升温至 360℃, 基线从 300℃ 开始漂移, 360℃ 时漂移量为 5fA, 表明该柱子有很好的热稳定性。C₂~C₁₀ 邻苯二甲酸二酯类化合物(图 2)在该柱上以 4℃/m in 的速率从 240℃ 程序升温至 294℃ 分离良好, 各峰峰形对

称, 无拖尾现象; C₁₂~C₃₆ 正构烷烃在该柱上从 180℃ 程序升温至 322℃ 也可完全分离。这一结果表明 C₆₀ 衍生物固定相在分离高沸点化合物方面具有良好的应用前景。

参 考 文 献

- 1 Saito Y, Ohta H, Terasaki H et al. JHRC, 1995, 18: 569-571
- 2 Saito Y, Ohta H, Terasaki H et al. JHRC, 1995, 19: 475-477
- 3 Bianco A, Gasparrini F, Maggini M et al. J Am Chem Soc, 1997, 119: 7550-7554
- 4 刘 英, 冯钰奇, 达世禄等. 色谱, 1998, 16(2): 115~117
- 5 Golovnya R V, Terenina M B, Ruchkins E L et al. Mendeleev Commun, 1993, 6: 231-233

Synthesis of [60] Fulleropyrrolidinesiloxane and Its Application to Capillary Gas Chromatography

Liu Ying, Chen Yuanyin^{*1}, Zeng Zhaoru¹, Ye Hanying and Sheng Rongsheng

(Department of Analysis and Measurement Science,¹Department of Chemistry, Wuhan University, Wuhan, 430072)

Abstract The hydrosilation adduct of [60] fulleropyrrolidine derivative(I) with dichloromethylsilane in the presence of H₂PtCl₆·i-PrOH was polycondensed with silanol-terminated dimethyl silicon oil (M_n= 500) in a molar ratio of 1: 4 and then treated with excess chlorotrimethylsilane to obtain [60] fulleropyrrolidinesiloxane(II). The polymer II was characterized by ¹H-NMR and FT-IR and used as stationary phase for capillary chromatography for the first time. A fused-silica capillary column was coated with a 0.25% solution of polymer II in dichloromethane by the static method. The column efficiency is 2 800 plates per metre. The average polarity of the column, represented by the McReynold's constant, was 84.8, which was a little higher than that of SE-30(43.4). The column showed good selectivity towards nitrogenous compounds and aromatic amines. For example, the capacity factors(k') for pyrrole, pyridine, piperidine and *N*-methylpyridine (at 70℃) were 0.37, 0.41, 0.55 and 0.92 respectively and k' for *o*-methylaniline, *m*-methylaniline, *N*-ethyl-*m*-methylaniline and *N,N*-diethyl-*m*-methylaniline (at 110℃) were 1.55, 1.74, 3.86 and 6.02 respectively. It can well separate polyaromatic hydrocarbons (PAHs) due to the π - π interaction of three-dimensional π system of C₆₀ and PAHs. Phthalic diesters can be well separated on this column. The column also showed excellent therm stability. Column bleed was measured by programming the operating temperature from 250℃ to 360℃ at 4℃/m in. The results showed that the column began to bleed at 300℃ and the baseline drift was 5fA at 360℃.

Key words capillary gas chromatography, C₆₀, [60] fulleropyrrolidinesiloxane, stationary phase