

研究快报

# C<sub>60</sub>侧链线性聚硅氧烷毛细管气相色谱 固定相的制备与色谱性能\*

范剑虹, 曾昭睿, 方鹏飞, 陈远荫

(武汉大学化学系, 湖北 武汉 430072)

摘要: 首次以含氢硅油依次与溴丙烯、叠氮钠及 C<sub>60</sub> 反应合成了两种新的 C<sub>60</sub> 侧链线性聚硅氧烷并用作毛细管气相色谱固定相。该类固定相柱效高, 使用温度范围宽, 热稳定性好, 最高柱温达 360 °C, 基线漂移量为 30~40 fA, 呈弱极性, 对各种醇、酮、芳胺、多环芳烃、邻苯二甲酸酯类有良好的分离选择性, 尤其对各类位置异构体有着独特的分离效果。

关键词: 毛细管气相色谱法; C<sub>60</sub>; C<sub>60</sub> 线性聚硅氧烷; 固定相

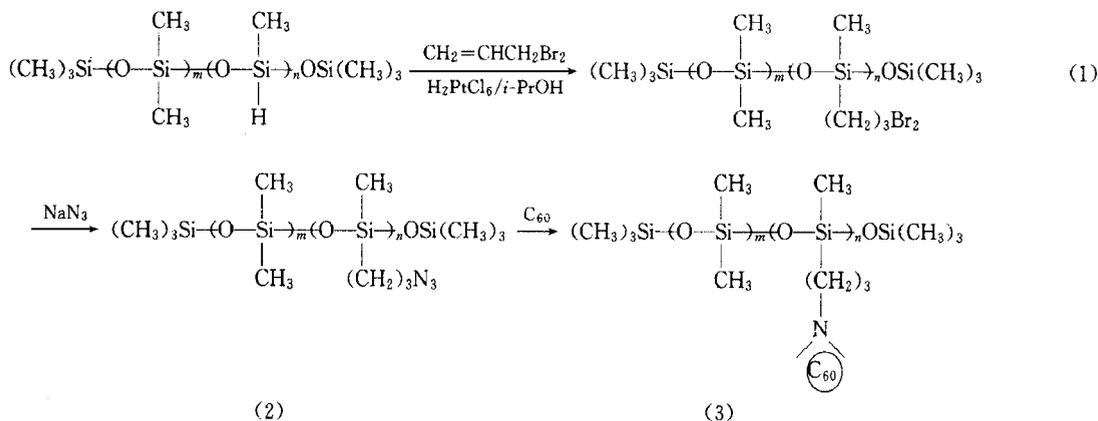
中图分类号: O658 文献标识码: A 文章编号: 1000-8713(1999)06-0529-04

## 1 前言

自1990年 K ratschmer 等<sup>[1]</sup>找到了制备克量级 C<sub>60</sub> 的方法以来, 如何合成具有特定功能的 C<sub>60</sub> 衍生物并探索它们在不同领域的独特应用, 已成为化学工作者追求的目标。C<sub>60</sub> 具有独特球形三维 π 电子共轭体系以及良好的热稳定性, 其衍生物在色谱领域, 特别是在 HPLC 方面已有一些应用<sup>[2,3]</sup>。在 GC 方面, 我们已合成了首例具有三维空间网状结构的 C<sub>60</sub> 吡咯烷聚硅氧烷并用作毛细管气相色谱固定相<sup>[4]</sup>,

发现该固定相具有高的热稳定性, 对多环芳烃和高沸点的邻苯二甲酸二酯有好的分离能力。

考虑到线性结构的聚硅氧烷具有更好的流动性和成膜性, 空间位阻小, 将其应用于气相色谱, 有可能得到更高柱效和更独特分离效果的固定相。本文首次提出含氢硅油依次与溴丙烯、叠氮钠及 C<sub>60</sub> 反应, 合成了 C<sub>60</sub> 侧链线性聚硅氧烷(C<sub>60</sub>-PSO)。以两种 C<sub>60</sub> 负载量不同的 C<sub>60</sub>-PSO-1(负载 C<sub>60</sub> 30 mg)和 C<sub>60</sub>-PSO-2(负载 C<sub>60</sub> 60 mg)用作毛细管气相色谱固定相, 研究了其色谱特性及分离应用。合成途径如下:



\* 收稿日期: 1999-04-12, 修回日期: 1999-05-30

基金项目: 国家教委博士点基金资助课题(98048624)

作者简介: 范剑虹(1962-), 女(汉族), 湖北人, 武汉大学访问学者, 华中理工大学汉口分校副教授。

通讯联系人: 曾昭睿, Tel(027)87686155

## 2 实验部分

### 2.1 仪器及试剂

SC-7型气相色谱仪(四川分析仪器厂), 氢火焰离子检测器(FID), 弹性石英毛细管柱(河北永年光纤厂), 苯(分析纯, 压钠丝回流后蒸馏), 二氯甲烷(分析纯, 使用前重蒸), 含氢甲基硅油(江西星火化工厂产品,  $M_n = 500$ )。

### 2.2 C<sub>60</sub>线性聚硅氧烷固定相的合成及表征

化合物(1)的合成: 在5.0 g 含氢硅油(SiH 0.05%) 15 mL 干苯中加入0.6 g 溴丙烯, 在室温下搅拌1 h, 再加入50  $\mu$ L 0.1 mol/L H<sub>2</sub>PtCl<sub>6</sub>/i-PrOH 溶液, 60  $^{\circ}$ C 下反应10 h, 蒸去溶剂和过量癸烯, 所得产物加氯仿溶解, 用V(甲醇):V(水)=1:1 溶液洗涤数次, 蒸干溶剂, 得淡黄色胶状物5.25 g。

化合物(2)的合成: 在5 g 化合物(1)的15 mL 二氯甲烷溶液中加入2 g NaN<sub>3</sub>(溶于40 mL 二甲亚砜中), 于70  $^{\circ}$ C 下反应24 h, 然后倒入冷水中, 用CHCl<sub>3</sub> 萃取3次, 蒸干溶剂, 得4.68 g 无色粘稠物。FT-IR: 2 963, 2 927, 2 856, 2 097, 1 412, 1 260, 1 093, 1 022, 862, 800, 702。

化合物(3)的合成: 将30 mg(60 mg) C<sub>60</sub>溶于30

mL 氯苯中, 加入1 g 化合物(2), 在Ar气保护下回流10 h, TLC 发现C<sub>60</sub>反应完全, 然后加入1 mL 环己烯在60  $^{\circ}$ C 下再反应2 h, 蒸掉溶剂和过量的环己烯, 得到1.003 g 褐色粘稠物。FT-IR: 2 963, 2 925, 2 854, 1 412, 1 261, 1 093, 1 024, 861, 801, 702。UV-Vis(CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>):  $\lambda_{max}$  为231, 258, 325 nm。

### 2.3 石英毛细管柱的涂制

用无水甲醇将石英毛细管柱清洗吹干, 于250  $^{\circ}$ C 下通氮气高温处理2 h, 将两种C<sub>60</sub>侧链线性聚硅氧烷分别配制成质量浓度为5 g/L 的二氯甲烷溶液, 用静涂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到350  $^{\circ}$ C, 老化处理2 h。

## 3 结果与讨论

### 3.1 C<sub>60</sub>侧链线性聚硅氧烷固定相的色谱特性

将合成的两种C<sub>60</sub>线性聚硅氧烷(C<sub>60</sub>-PSO)直接涂渍在弹性石英毛细管柱的内壁, 以萘为样品在120  $^{\circ}$ C 下测其柱效: C<sub>60</sub>-PSO-1 为3 450塔板数/米, C<sub>60</sub>-PSO-2 为3 020塔板数/米, 均优于C<sub>60</sub>吡咯烷聚硅氧烷固定相<sup>[4]</sup>, 表明有很好的涂渍效果, 并在120  $^{\circ}$ C 测定其麦氏常数, 与甲基聚硅氧烷类固定液SE-30比较, 结果见表1。

表1 C<sub>60</sub>-PSO 的麦氏常数及平均极性(120  $^{\circ}$ C)

Table 1 McReynold's Constants and average polarity of C<sub>60</sub>-PSO column (120  $^{\circ}$ C)

固定相 Stationary phase	苯 Benzene $x'$	丁醇 Butanol $y'$	戊酮-2 Pentanone-2 $z'$	硝基丙烷 Nitropropane $u'$	吡啶 Pyridine $s'$	平均 Average
C <sub>60</sub> -PSO-1	23	78	44	78	183	79
C <sub>60</sub> -PSO-2	34	83	56	86	207	93
SE-30	15	53	44	64	41	43

从表1可以看出, 该类固定相均属于弱极性固定相, 麦氏常数均比SE-30增大, 并且随C<sub>60</sub>负载量的增多, 麦氏常数呈上升趋势。C<sub>60</sub>引入到含叠氮基聚硅氧烷侧链上, 可能由于C<sub>60</sub>独特的三维共轭体系的诱导极化作用使麦氏常数比甲基聚硅氧烷SE-30大。同样的原因使C<sub>60</sub>负载量高的C<sub>60</sub>-PSO-2的麦氏常数比含C<sub>60</sub>负载量低的C<sub>60</sub>-PSO-1大。

G<sub>rob</sub> 试剂各组分在两种C<sub>60</sub>-PSO毛细管气相色谱柱上不需程序升温就能得到较好的分离。出峰顺序为: 1, 3-丁二醇、癸烷、十一烷、辛醇-1、2, 6-二甲苯酚、十二烷、2, 4-二甲基胺、萘, 并且峰形对称, 无

拖尾现象, 表明该色谱柱具有优良的选择分离能力。从出峰顺序可看出, C<sub>60</sub>-PSO毛细管柱对萘有较强的保留。

### 3.2 C<sub>60</sub>侧链线性聚硅氧烷毛细管色谱柱的分离应用

在两种C<sub>60</sub>-PSO毛细管柱上, C<sub>5</sub>~C<sub>11</sub>正构醇、壬醇、丁二醇异构体及各类芳香族位置异构体、酮及芳香胺化合物等均能得到较好的分离。实验结果表明, C<sub>60</sub>-PSO-2柱的 $k'$ 均大于C<sub>60</sub>-PSO-1柱, 这说明C<sub>60</sub>负载量的增多会增加物质的保留。 $\alpha$ 值一般也随C<sub>60</sub>负载量的增多而增大, 但也有某些位置异构体的

$\alpha$  值会随着 C<sub>60</sub> 负载量的增加而减小, 这可能是由于侧链链长较短, C<sub>60</sub> 负载量的增多使空间位阻相对增大而导致的。

由于 C<sub>60</sub> 的三维共轭体系使其与芳烃之间存在较强的  $\pi$ - $\pi$  作用力, 因而苯系物、萘系物及多环芳烃类化合物在该柱上均有很好的分离选择性, 尤其对各类芳香族位置异构体, 例如硝基甲苯、硝基氯苯、硝基乙苯、二硝基苯、氯酚等有着独特的分离效果。图1为硝基乙苯在 C<sub>60</sub>-PSO-1 色谱柱上的分离谱图。

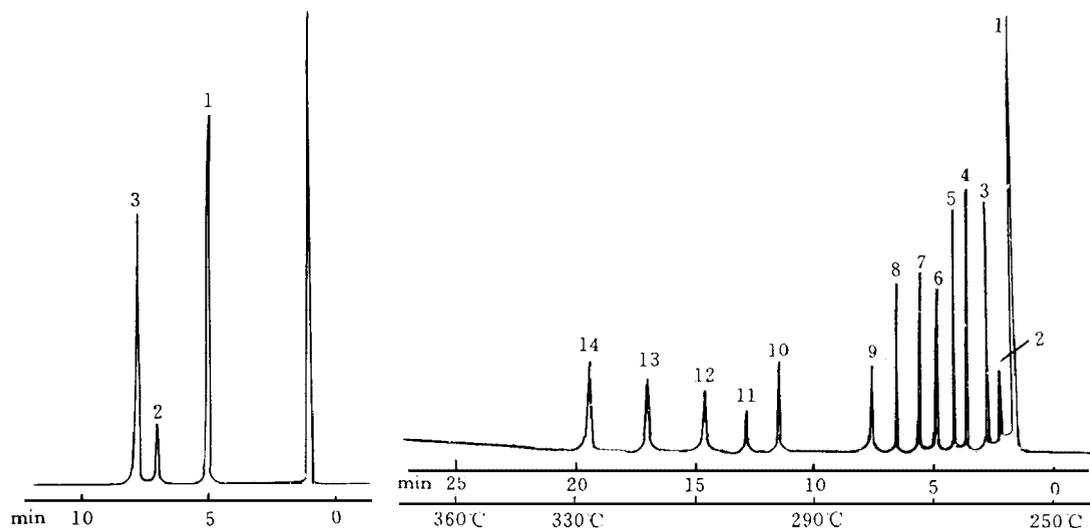


图1(左) 硝基乙苯在 C<sub>60</sub>-PSO-1(12 m × 0.25 mm) 色谱柱上的分离谱图

Fig. 1(L) Chromatogram of nitroethylbenzene on C<sub>60</sub>-PSO-1(12 m × 0.25 mm) column

色谱条件: 柱温 140 °C。出峰: 1. 邻硝基乙苯, 2. 间硝基乙苯, 3. 对硝基乙苯。

Conditions: column temperature 140 °C. Peak identifications: 1. *o*-nitroethylbenzene, 2. *m*-nitroethylbenzene, 3. *p*-nitroethylbenzene.

图2(右) 正构烷烃在 C<sub>60</sub>-PSO-2(14 m × 0.25 mm) 色谱柱上的分离谱图

Fig. 2(R) Chromatogram of *n*-alkanes on C<sub>60</sub>-PSO-2(14 m × 0.25 mm) column

色谱条件: 以 4 °C/m in 流速从 250 °C 程序升温至 350 °C。出峰: 1. 十四烷, 2. 十六烷, 3. 二十烷, 4. 二十二烷, 5. 二十三烷, 6. 二十四烷, 7. 二十五烷, 8. 二十六烷, 9. 二十七烷, 10. 三十烷, 11. 三十一烷, 12. 三十二烷, 13. 三十四烷, 14. 三十六烷。

Conditions: temperature program from 250 °C to 350 °C at 4 °C/m in. Peak identifications: 1. tetradecane, 2. hexadecane, 3. eicosane, 4. docosane, 5. tricosane, 6. tetracosane, 7. pentacosane, 8. hexacosane, 9. heptacosane, 10. triacontane, 11. hentriacontane, 12. dotriacontane, 13. tetratriacontane, 14. hexatriacontane.

## 参 考 文 献

- 1 Kratschmer W, Lamb L D, Fostiropoulos K et al. Nature, 1990, 347, 354-358
- 2 Saito Y, Ohta H, Terasaki H, J High Resol Chromatogr, 1996, 19: 475-477

matogr, 1996, 19: 475-477

- 3 Bianco A, Gasparmi F, Maggini M. J Am Chem Soc, 1997, 119: 7500-7504
- 4 Zeng Z R, Ye H Y, Liu Y et al. Chromatographia, 1999, 49(5/6): 293-298

# Preparation and Chromatographic Characteristics of Linear [ 60 ] Fullerene Polysiloxane Stationary Phase for Capillary Gas Chromatography

FAN Jian-hong, ZENG Zhao-rei<sup>†</sup>, FANG Peng-fei, CHEN Yuan-yin

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

**Abstract:** Hydrosilylation of polymethylhydrosiloxane (active hydrogen content was 0.05%) and reactions with allyl bromide (or undecenyl bromide), sodium azide and [60] fullerene in their given orders is described. Two kinds of fullerene-containing polysiloxanes were obtained [polymer(3)]. Their [60] fullerene contents were 30 mg (C<sub>60</sub>-PSO-1) and 60 mg (C<sub>60</sub>-PSO-2) respectively. These polymers (3) were characterized by FT-IR, <sup>1</sup>H-NMR, UV-V, <sup>13</sup>C-NMR and used as stationary phase for capillary chromatography. Two fused-silica capillary columns (0.25 mm i. d.) were coated with a 5 g/L solution of polymer (3) in dichloromethane by the static method. The column efficiencies were 3450 plates/m (C<sub>60</sub>-PSO-1) and 3020 plates/m (C<sub>60</sub>-PSO-2), for naphthalene at 120 °C. The average polarities of these columns, represented by the McReynold's Constant, were 79 and 93 respectively. The polarity of C<sub>60</sub>-PSO-2 was a little higher than that of C<sub>60</sub>-PSO-1, which was in turn a little higher than that of SE-30(43). These columns showed wide operation temperature range (100-360 °C) and outstanding thermal stability. It could be used at 360 °C with a baseline drift of 30-40 fA. Gradient mixtures eluted on these columns in the order of 1,3-butanediol, *n*-decane, 1-octanol, *n*-undecane, 2,6-dimethylphenol, *n*-dodecane, 2,4-dimethylaniline, naphthalene, indicating that the strong  $\pi$ - $\pi$  interaction of [60] fullerene with aromatic moieties played an important role in separation mechanism. The columns exhibited unique selectivity for many organic compounds, such as alkanes, alcohols, ketones and anilines. It can well separate benzene homologues, naphthalene homologues and polyaromatic hydrocarbons (PAHs) due to the  $\pi$ - $\pi$  interaction of three-dimensional  $\pi$  system of C<sub>60</sub> and aromatic hydrocarbons. And the columns are especially good for the separation of positional isomers (nonanol, butanediol, nitrotoluene, nitrochlorobenzene, nitroethylbenzene, dinitrobenzene, chlorophenol). The columns also have excellent thermal stability and are particularly suitable for the separation of high boiling compounds. For example, polycyclic aromatic hydrocarbons and fatty acid methyl esters are well separated on them.

**Key words:** capillary gas chromatography; fullerene; polysiloxane; stationary phases

## 《色谱》编辑部迁址通知

因工作需要,《色谱》编辑部已于1999年4月下旬迁至大连市中山路457号(中科院大连化学物理研究所院内)。邮编:116023,电话/传真:(0411)4665097, E-mail:sepu@ms.dicp.ac.cn。望广大作者、读者及广告客户周知。

《色谱》编辑部

1999-04-30