

聚丙烯酸正丁酯硅胶键合固定相对含 π 电子结构异构体的分离研究

董伟, 范旭, 曹光群, 徐荣来

(江南大学 化学与材料工程学院 江苏 无锡 214122)

摘 要: 以 3-巯丙基三甲氧基硅烷为偶联剂, 将聚丙烯酸正丁酯 (BA_n) 键合到硅胶上, 制得高效液相色谱用 $Si-BA_{16}$ 固定相。以甲醇-水混合液作为流动相, 对中性、酸性、碱性苯取代物的结构异构体进行了色谱评价。结果表明, $Si-BA_{16}$ 能迅速分离多环芳香族化合物; 对二硝基苯、萘酚、硝基苯胺结构异构体具有良好的选择性, 且比常用的十八烷基硅胶键合固定相 (ODS) 分离效果好。

关键词: 聚丙烯酸正丁酯; 多环芳烃; 反相高效液相色谱; 结构异构体

中图分类号: O 658 **文献标识码:** A **文章编号:** 1671-3206(2010)06-0840-04

Poly(*n*-butyl acrylate)-grafted silica as stationary phases for separation of structural isomers with π -electron compounds

DONG Wei, FAN Xu, CAO Guang-qun, XU Rong-lai

(School of Chemical and Material Engineering, Jiangnan University, Wuxi 214122, China)

Abstract Poly(*n*-butyl acrylate), BA_n , where *n* is the average degree of polymerization, with a terminal reactive group at the one side was prepared by modification of the telomerization method of *n*-butyl acrylate with 3-mercaptopropyltrimethoxysilane. The BA_n was grafted onto porous silica ($Si-BA_n$) to be used as stationary phase to investigate the efficiencies of the carbonyl groups in the polymer chain for recognition of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) as π -electron containing elutes in RP-HPLC, and compared with conventional octadecylated silica (ODS). Results showed that $Si-BA_n$ showed higher selectivity for structural isomers of neutral, acidic, alkaline solutes than ODS. It also indicated that $Si-BA_n$ has excellent chromatographic properties and it can restrain the activity of the residual silanol group on silica surface.

Key words poly(*n*-butyl acrylate); polycyclic aromatic hydrocarbons; reverse phase-high performance liquid chromatography (RP-HPLC); structural isomers

自从 1971 年 Kikkawa 首次将制备的反相键合固定相用于高效液相色谱分离以来, 反相高效液相色谱已被广泛应用于生物、化学、制药等领域。随着分析对象的不断增加, 需要固定相具有很高的分离选择性^[1], 但是常用的十八烷基硅胶键合固定相 (ODS) 由于仅依靠疏水作用, 不能很好地分离分析结构异构体, 使得其在快速分离分析复杂物质方面受到了一定的限制。因此, 开发研究具有特异分子识别性能的新型固定相具有重要的理论价值和潜在的应用前景。

本研究将丙烯酸正丁酯 (BA) 通过偶联剂 3-巯丙

基三甲氧基硅烷反应, 制备具有末端带有活性功能基团的聚丙烯酸正丁酯 (BA_n), 然后将其键合至多孔质硅胶上制得高效液相色谱用固定相 $Si-BA_n$, 这样除了疏水作用, 还可以利用聚合物侧链上的羰基 π 与溶质分子苯环 π 间的相互作用, 提高其对结构异构体的分子识别性能^[2-5]。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

3-巯丙基三甲氧基硅烷 (MPS), 工业品; 丙烯酸正丁酯 (除去阻聚剂后使用)、偶氮二异丁腈 (AIBN)

收稿日期: 2010-03-25

修改稿日期: 2010-04-08

基金项目: 教育部留学回国人员启动基金项目 (1044130201080100); 江南大学青年科学基金资助项目 (10400052210730)

作者简介: 董伟 (1970-), 女 (锡伯族), 辽宁抚顺人, 江南大学讲师, 博士, 主要从事功能高分子的制备及应用研究工作。

电话: 13382888595 E-mail: weidong_lv@ yahoo. com. cn

Deemter 方程式理论相一致。因此, Si₃BA₁₆ 符合性能良好的色谱柱的普遍规律。

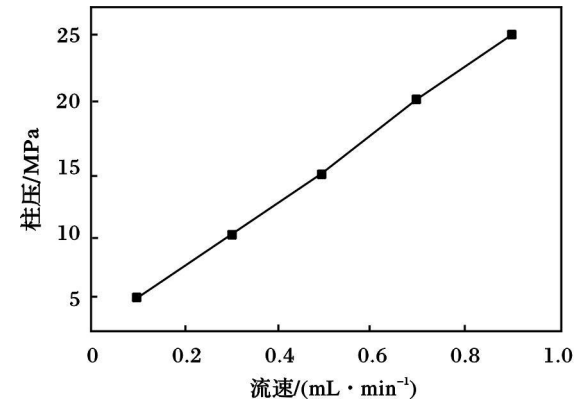


图 2 流速与 Si₃BA₁₆ 柱压的关系

Fig 2 Relationship between flow rate of mobile phase and column pressure
流动相: 甲醇/水 = 70/30

由图 2 可知, 流速在 0.1~1.0 mL/min 范围内, 随着流速增大, 色谱柱的柱压成正比增大, 这说明了 Si₃BA₁₆ 固定相颗粒均匀, 色谱柱渗透性良好。

2.2.2 多环芳烃的分离 以苯、甲苯和多环芳烃、萘、联苯、菲为溶质分子, 测试 Si₃BA₁₆ 的色谱性能, 结果见图 3。

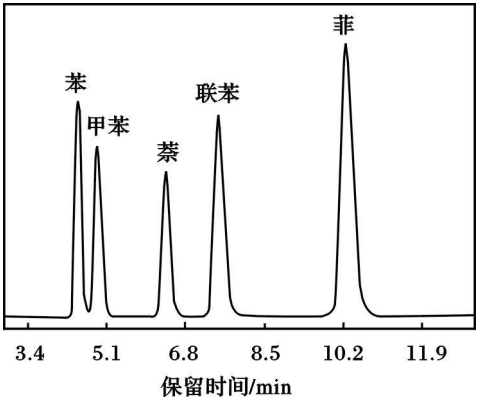


图 3 Si₃BA₁₆ 分离多环芳烃色谱图

Fig 3 Chromatogram of PAHs with Si₃BA₁₆
流动相: 甲醇/水 = 80/20 流速: 10 mL/min

由图 3 可知, Si₃BA₁₆ 对多环芳烃能达到基线分离, 且与 ODS 柱有相同的保留顺序, 说明 Si₃BA₁₆ 与 ODS 一样具有反相色谱作用机理。以萘计算的理论塔板数为 $61\,240\text{ m}^{-1}$, 说明该固定相具有较高的柱效。

2.2.3 中性、酸性、碱性结构异构体的分离 以二硝基苯作为中性、萘酚作为酸性、硝基苯胺作为碱性溶质分子, Si₃BA₁₆ 和 ODS 柱的分离结果见图 4 图 5 和表 1。

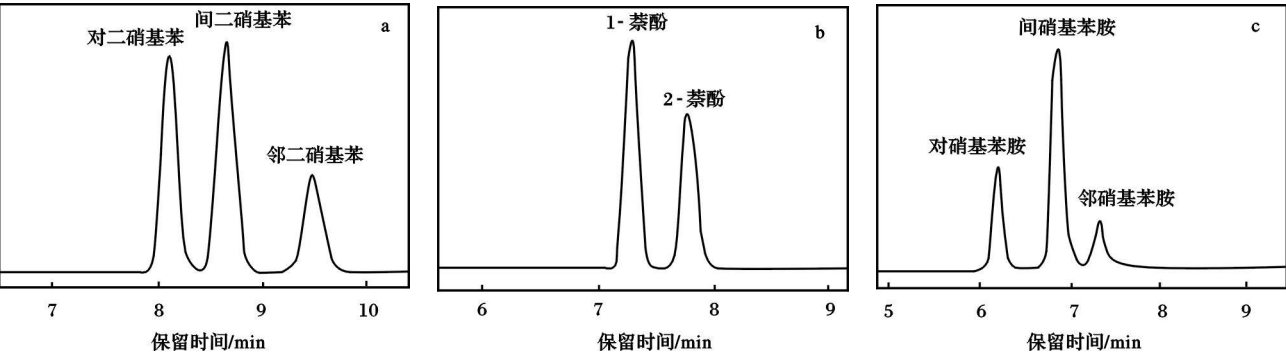


图 4 Si₃BA₁₆ 分离中性、酸性、碱性溶质的色谱图

Fig 4 Chromatograms of structural isomers with Si₃BA₁₆
流动相: 甲醇/水 = 70/30 流速: 1 mL/min

a 对、间、邻二硝基苯; b 1-萘酚, 2-萘酚; c 对、间、邻硝基苯胺

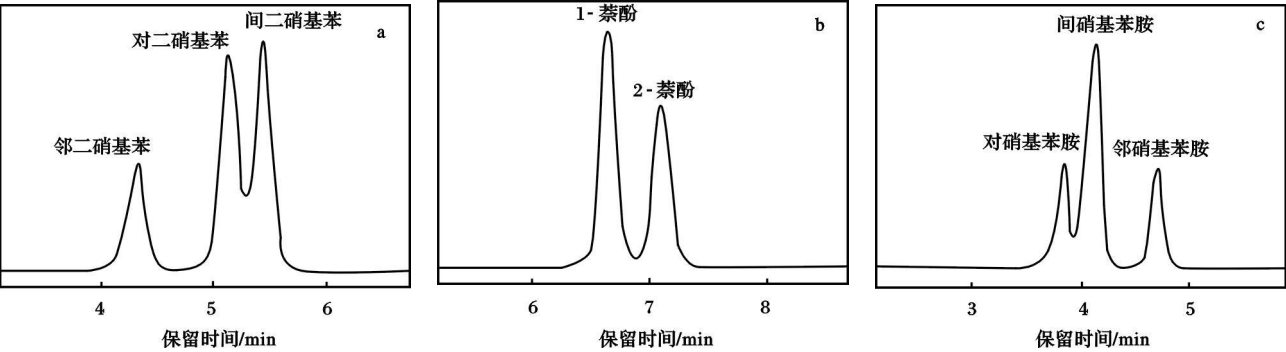


图 5 ODS 分离中性、酸性、碱性溶质的色谱图

Fig 5 Chromatograms of structural isomers with ODS
流动相: 甲醇/水 = 70/30 流速: 1 mL/min

a 对、间、邻二硝基苯; b 1-萘酚, 2-萘酚; c 对、间、邻硝基苯胺

表 1 SiI-BA₁₆与 ODS 的容量因子 (*k*)

Table 1 Retention factor (*k*) of structural isomers with SiI-BA₁₆ and ODS

	SiI-BA ₁₆	ODS
对二硝基苯	1.96	0.87
间二硝基苯	2.17	0.96
邻二硝基苯	2.48	0.63
1-萘酚	2.56	2.24
2-萘酚	2.79	2.46
对硝基苯胺	6.20	3.82
间硝基苯胺	6.87	4.06
邻硝基苯胺	7.20	4.71

注: 流动相: 甲醇/水 = 70/30 流速: 1 mL/min
由图 4 图 5 可知, 对比 SiI-BA₁₆与 ODS 二者:

①对中性溶质邻、间、对二硝基苯洗脱顺序不一致, SiI-BA₁₆为对、间、邻二硝基苯, 而 ODS 为邻、对、间二硝基苯, SiI-BA₁₆对极性大的邻二硝基苯有良好的选择性; ②对酸性溶质萘酚的洗脱顺序一致; ③SiI-BA₁₆对碱性溶质邻、间、对硝基苯胺三者能够达到基线分离, 峰形对称; 而 ODS 则不能, SiI-BA₁₆的分离性能明显优于 ODS, 因此判断 SiI-BA₁₆的高分子侧链对硅胶表面的硅羟基起了掩蔽效应, 减小了碱性样品拖尾情况。

由表 1 可知, $k_{\text{溶质, SiI-BA}_{16}} > k_{\text{溶质, ODS}}$ 。这是由于 SiI-BA₁₆与溶质间除了疏水作用外, 还有侧链羰基 π 电子与溶质苯环 π 电子间存在的弱 π - π 相互作用, 使得 SiI-BA₁₆与溶质间作用力大于仅仅依赖于疏水作用的 ODS, 因此容量因子要比 ODS 大, 作用机理见图 6。

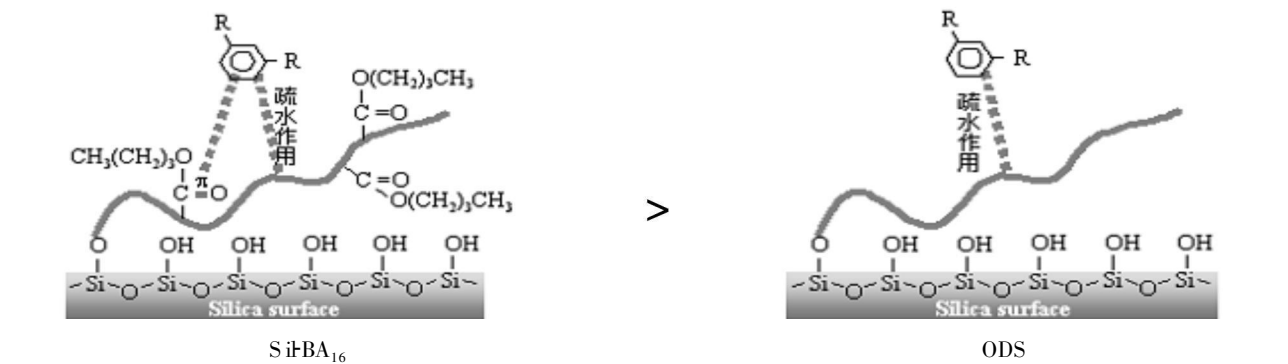


图 6 SiI-BA₁₆羰基 π -溶质苯环 π 间作用在高效液相色谱机理示意图
Fig 6 Proposed illustration for separation of structural isomers containing π -electron through carbonyl π -benzene interaction with SiI-BA₁₆

3 结论

(1)通过自由基聚合及接枝反应制备聚合物硅胶键合液相色谱固定相 (SiI-BA₁₆)。

(2)SiI-BA₁₆具有反相色谱保留机理。

(3)SiI-BA₁₆不仅对多环芳烃, 并且通过羰基 π -苯环 π 电子间的作用力对含有 π 电子的中性、酸性、碱性结构异构体具有良好的选择性。由此可以推断, SiI-BA₁₆具有良好的色谱性能以及具有潜在的应用价值。

参考文献:

[1] 余琼卫, 屈粒, 何海波, 等. 茚基丁酸键合硅胶固定相对含 π 电子物质的高效液相色谱分离研究 [J]. 高等学校化学学报, 2006, 27(4): 622-626

[2] Ihara H, Dong W, Minaki T, et al Poly(4-vinylpyridine) as novel organic phase for RP-HPLC. Unique selectivity for polycyclic aromatic hydrocarbon [J]. Journal of Liquid Chromatography & Related Technologies 2003, 26: 2473-2485.

[3] Takafuji M, Dong W, Goto Y, et al Polymer effect on molecular recognition: enhancement of molecular shape selectivity for polycyclic aromatic hydrocarbons by poly(acrylonitrile) [J]. Polymer Journal 2002, 34: 437-442.

[4] Ihara H, Fukui M, Minaki T, et al Poly(4-vinylpyridine) as a reagent with silanemasking effect for silica and its specific selectivity for pahs and dinitropyrenes in a reversed phase[J]. Analytica Chimica Acta 2005, 548: 51-57.

[5] 徐荣来, 杨同华, 董伟. 聚 N-异丙基丙烯酰胺硅胶键合固定相的制备与评价 [J]. 色谱, 2008, 26: 246-249