

研究简报

有机氟键合相高效液相色谱填料的研究

VI. 四氟乙烯五聚体丙氧基键合相的制备、性能及应用

李文华* 王锦华 翁秋璇 陈立佛

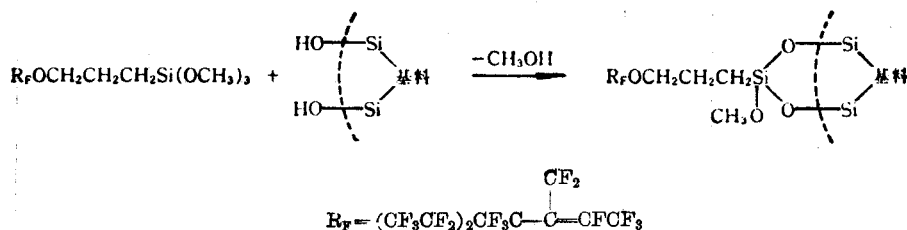
(中国科学院上海有机化学研究所, 上海)

为了发展对极性甾族化合物及含氟化合物有较好分离的填料, 我们曾利用不同的氟硅试剂制备了氟酰胺和氟烃键合相填料^[1~6], 最近利用四氟乙烯五聚体丙氧基三甲氧基硅烷(1)^[7]与硅胶反应, 又制备了一种四氟乙烯五聚体丙氧基键合相填料(4F-OYWG)。用于 HPLC, 发现此键合相亦具有与氟酰胺键合相填料相似的性能, 也能加快分析速度, 改进峰形拖尾。用其分析了二十个甾族化合物, 并与硅胶柱及氟酰胺、氟烃柱进行了比较, 其极性小于硅胶及氟酰胺柱, 但大于氟烃柱。在分析含有不同链长烷基取代的联苯胺及带有不同取代基的苯胺时, 均取得满意结果。故此填料可作为用于 HPLC 上的一种弱极性的填料。

实 验

试剂及仪器 1: 无色透明液体, b.p. 140~142°C/3 mm Hg; YWG: 青岛硅胶, 5 μ 粒度; F113(CF₃OICF₂OI)为精馏品, 沸点 46.5~47.6°C, 经 5A 分子筛处理; 氟酰胺键合相填料(F-NYWG), 氟烃键合相填料(F-YWG)均为自制; 其他溶剂皆为分析纯。仪器为本所自制 KYS 高效液相色谱仪, 附紫外(254 nm)检测器。

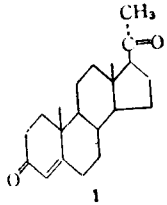
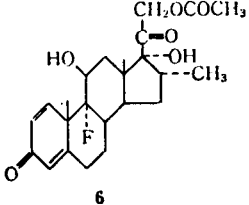
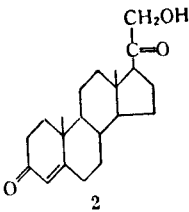
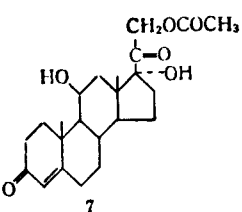
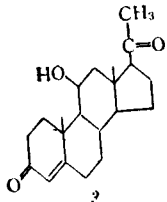
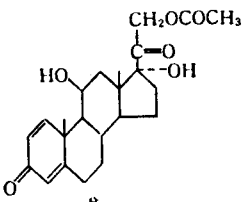
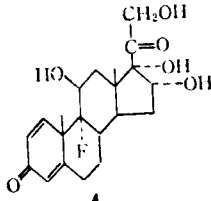
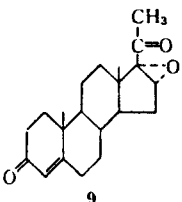
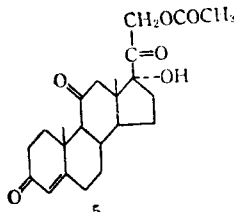
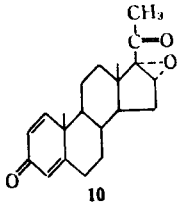
4F-OYWG 键合相的制备 1 中含有活性基团 OR 与硅胶反应制备出新的键合相(4F-OYWG), 制备方法与氟酰胺键合相相同^[2], 利用控制氟硅试剂的浓度, 我们制备了两种不同表层浓度的填料, 即 4F-OYWG(I)和 4F-OYWG(II), 经元素分析碳含量分别为 2.47%、2.67% 及 6.02%、6.27%, 氟含量分别为 5.32%、5.53% 及 13.66%、13.82%, 氟与碳之比分别为 2.14 和 2.25, 与四氟乙烯五聚体丙氧基三甲氧基硅烷基的氟碳比 2.15 相近, 推测硅试剂与硅胶发生如下反应:



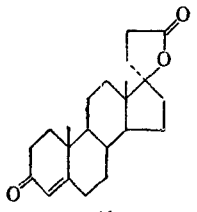
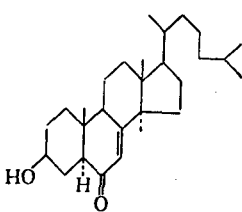
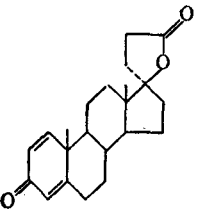
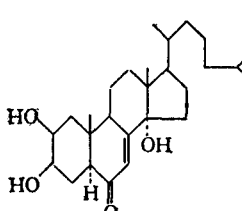
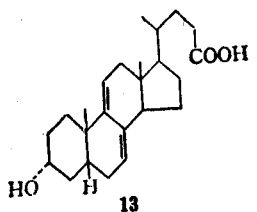
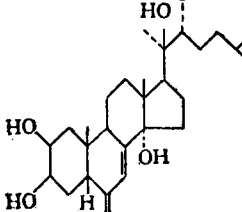
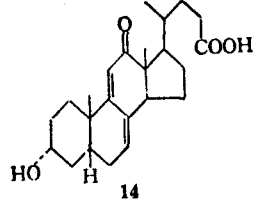
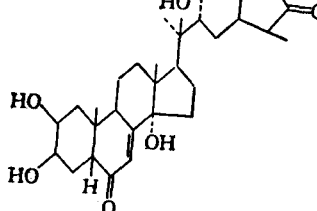
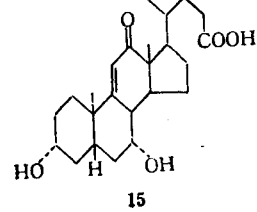
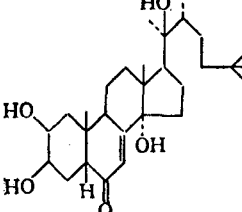
从 O, F 元素分析结果及硅胶的比表面积(300 m²/g)计算出该键合相填料有机层浓度分别为 0.5 $\mu\text{mol}/\text{m}^2$ 和 1.27 $\mu\text{mol}/\text{m}^2$, 经异丙醇溶剂浸泡过夜再分析该填料的碳氟含量基本不变, 因此我们认为此填料是稳定的, 无键合层的流失问题。

1984 年 4 月 23 日收到。本文第 V 报见色谱, 1985, 3, 18。

表1 二十个甾族化合物在 YWG(a)、F-NYWG(b)、4F-OYWG(c) 和 F-YWG(d) 柱上的容量因子(k')值

样 品	k' 值			样 品	k' 值			
	a	b	c		a	b	c	d
 1	0.7	0.5	0.4	 6	8.0	3.1	2.7	
 2	1.7	1.2	0.8	 7	10.1	3.8	3.2	
 3	4.5	2.8	1.8	 8	14.8	5.3	4.5	
 4	3.2	1.17	1.16	 9	1.5	1.0	0.7	0.5
 5	6.1	2.2	1.9	 10	2.6	1.2	1.2	1.0

(续表)

样 品	k' 值				样 品	k' 值			
	a	b	c	d		a	b	c	d
 11	6.2	4.2	2.7	2.4	 16	1.0	0.8	0.6	
 12	9.5	6.4	4.1	3.6	 17	1.8	1.5	1.1	
 13	2.0	0.9	0.6	0.5	 18	4.1	3.1	2.1	
 14	6.2	2.3	1.4	1.2	 19	10.1	7.4	4.7	
 15	滞留 柱上	7.4	3.9	3.4	 20	12.9	9.2	6.0	

样品移动相正己烷:乙酸乙酯:甲醇的体积比如下:

1~3, 13~15 为 100:60:6; 4~8 为 150:100:3; 9~12 为 100:50:15; 16~20 为 100:30:15

4F-OYWG 填料的色谱性能 将 4F-OYWG 填料用于 HPLC, 发现该键合相具有与氟酰胺键合相相似的性能, 即能加快分析速度。改进峰形拖尾及对称性, 见图 1c。

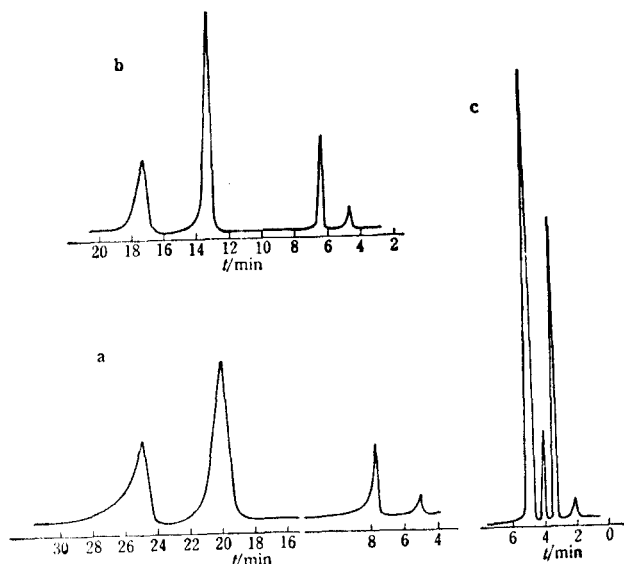


图 1 样品 15, 19 和 20 在 YWG, F-NYWG, 4F-OYWG 柱上的分离比较

a—YWG; b—F-NYWG (0.5 $\mu\text{mol}/\text{m}^2$); c—4F-OYWG (0.5 $\mu\text{mol}/\text{m}^2$) 柱: 150×5 mm; 移动相: 正己烷:乙酸乙酯:甲醇(100:30:16); 流速: 1 mL/min

我们用其分析了二十个甾族化合物, 并与硅胶及同样键合浓度的氟酰胺柱、氟烃柱进行了比较, 发现这些化合物在硅胶上的 k' 值最大, 其次为 F-NYWG (0.5 $\mu\text{mol}/\text{m}^2$), 在 4F-OYWG (0.5 $\mu\text{mol}/\text{m}^2$) 柱上的 k' 较小, 但大于 F-YWG 柱的 k' 值(表 1)。对于一些极性较强的化合物, 如表 1 中 3 α , 7 α -二羟-12 酮 Δ^{11} 胆烯酸(15), 平卧牛膝甾酮(19)及蜕皮激素(20), 在 YWG 柱上有的滞留柱上, 有的是 t_R 值在 20 min 以上; 在 F-NYWG 柱上 t_R 值亦均在 15 min 以上。但在 4F-OYWG 柱上 t_R 值分别为 11'17'', 13'1'' 及 15'55'', 可见这些化合物用 4F-OYWG 柱来进行分析有一定的优点。我们并将此三个样品在相同的移动相, 同样粒度的 YWG 柱、F-

NYWG 柱及 4F-OYWG 柱上进行分析, 结果见图 1a~c。从三个谱图中可明显看出 F-NYWG 柱能改进拖尾, 加快分析时间, 但 4F-OYWG 柱对此三种样品的改进拖尾及加快分析速度的效果更为显著。

另外, 此填料对于分离不同链长烷基取代的联苯腈亦获得满意结果, 如图 2 中所分离的三个化合物的差异只是烷基的不同, 在 4F-OYWG 柱上给出很好的分离结果。此外, 不同取代基的苯胺的分离也是令人满意的(图 3)。通过以上实验, 我们认为此填料的极性较硅胶、氟酰胺均弱, 可作为一种用于 HPLC 上的弱极性键合相填料。

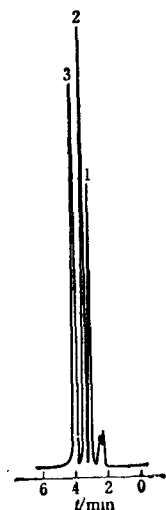
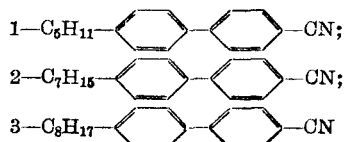


图 2 不同链长烷基取代的联苯腈的分离



柱: 4F-OYWG(I) 150×5 mm; 移动相: 正己烷:乙酸乙酯=100:3; 流速: 1 mL/min; 检测器: UV (254 nm)

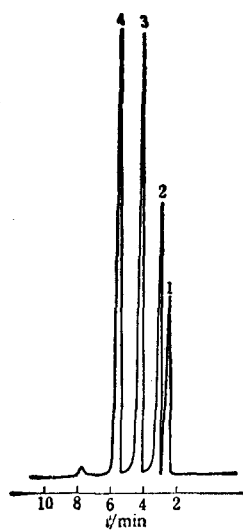
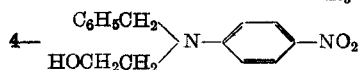
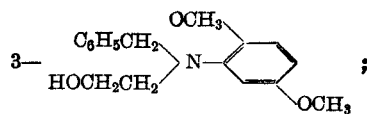
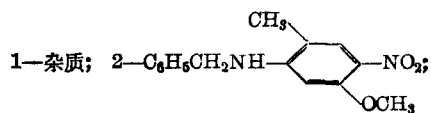


图3 几种带有不同取代基的苯胺的分离



柱: 4F-OYWG 150×5 mm; 移动相: 正己烷:乙酸乙酯:甲醇=70:30:2; 检测器: UV (254 nm);
流速: 1 mL/min

参 考 文 献

- [1] 李文华, 王锦华, 陈立佛, 胡振元, 化学学报, 1981, 39, 735.
- [2] 李文华, 王锦华, 林志平, 化学学报, 1981, 40, 49.
- [3] 李文华, 王锦华, 化学学报, 1982, 40, 377.
- [4] 李文华, 王锦华, 陈立佛, 化学学报, 1982, 40, 1159.
- [5] Li, W. -H.; Wang, J. -H.; Chen, L. -F.; Hu, Z. -Y., "Proceedings of Sino-West Germany Symposium on Chromatography", Science press, Beijing, 1983, p. 447.
- [6] 李文华, 王锦华, 翁秋璇, 色谱, 1985, 3, 18.
- [7] 中国科学院上海有机化学研究所第六研究室, 有机化学, 1975, 4, 25.

Studies on the Fluoro-organic Bonded Phase as HPLC Packing

VI. Preparation, Properties and Application of Tetrafluoroethylene Pentamer Bonded Phase

Li Wen-Hua* Wang Jin-Hua

Weng Qiu-Xuan Chen Li-Fo

(Shanghai Institute of Organic Chemistry, Academia Sinica, Shanghai)

Abstract

A fluorinated organosilicon compound (**1**) derived from tetrafluoroethylene pentamer was used to prepare fluoro-organic bonded stationary phase (4F-OYWG) for HPLC. By comparing with the fluoro-amide (F-NYWG) and fluoro-alkyl (F-YWG) bonded phase packings previously prepared by us, it was shown that 4F-OYWG has the similar chromatographic performance in improving the peak symmetry and reducing tail. It was demonstrated from the retention data that 4F-OYWG behaves as a less polar bonded stationary phase than F-NYWG but more polar than F-YWG. Applications of the 4F-OYWG bonded stationary phase for separation of steroidal compounds, cyano diphenyls and anilines were demonstrated. The proposed stationary phase may be used as a weak polar bonded phase packing for HPLC.