

## 新型苯基桥键色谱固定相的热力学性质

吴利平<sup>1,2</sup>, 连东<sup>2,3</sup>, 张庆合<sup>2\*</sup>, 李红梅<sup>2</sup>

(1. 化工资源有效利用国家重点实验室, 北京化工大学, 北京 100029;

2. 中国计量科学研究院, 北京 100013; 3. 中国地质大学(北京), 北京 100083)

**摘要** : 将制备的球形苯基桥键型杂化介孔色谱固定相与商品化的 C<sub>18</sub> 和苯基键合硅胶固定相对比, 研究其热力学性质。以稠环芳烃为例, 探讨了溶质在固定相和流动相之间的迁移焓变、迁移熵变等热力学参数的变化。结果表明, 与两种商品化的固定相不同, 实验制备的苯基桥键固定相不存在明显的焓-熵补偿效应, 证实新型桥键固定相分离机理是疏水作用、 $\pi$ - $\pi$  作用、包结作用等协同作用的结果。

**关键词** : 苯基桥键 ; 介孔材料 ; 焓-熵补偿 ; 保留机理 ; 色谱固定相

中图分类号 : O658 文献标识码 : A 文章编号 : 1000-8713(2010)07-0693-04

## Thermodynamic properties of novel phenylene-bridged periodic mesoporous organosilica as high performance liquid chromatographic stationary phase

WU Liping<sup>1,2</sup>, LIAN Dong<sup>2,3</sup>, ZHANG Qinghe<sup>2\*</sup>, LI Hongmei<sup>2</sup>

(1. State Key Laboratory of Chemical Resource Engineering, Beijing University of Chemical Technology,

Beijing 100029, China; 2. National Institute of Metrology, Beijing 100013, China;

3. China University of Geosciences, Beijing 100083, China)

**Abstract** : The thermodynamic properties of spherical phenylene-bridged periodic mesoporous organosilica (PMOs) as high performance liquid chromatographic stationary phase were investigated and compared with commercial grafted C<sub>18</sub> and phenyl stationary phases. The retention behavior of several compounds of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) was investigated. The thermodynamic parameters of transfer from mobile phase to stationary phase were discussed. The results showed that the enthalpy-entropy compensation effect does not exist for homemade phenylene-bridged PMOs. The retention mechanism of solutes on the prepared stationary phase involves synergistic interaction of hydrophobic,  $\pi$ - $\pi$  and inclusion interactions, which is different with that on the commercial stationary phases.

**Key words** : phenylene-bridged ; periodic mesoporous organosilica ; enthalpy-entropy compensation ; retention mechanism ; chromatographic stationary phase

色谱分离介质的研究一直是色谱学科研究的重点, 不同种类与特性的液相色谱固定相基质及其表面性能具有不同的选择性, 进而能够完成不同的分离分析任务。近年来, 微纳技术研究的深入极大地推动了色谱分离介质的研究进程, 具有微观有序结构的新型色谱固定相的研制与开发已经成为近期色谱学科的研究热点。

桥键型有机-无机杂化介孔材料(periodic mesoporous organosilicas, PMOs)<sup>[1-4]</sup>具有高的比表

面积、有序排列的孔结构、分布均匀且大小可调的孔径等特点, 尤其是球形桥键型杂化介孔材料, 作为色谱固定相有潜在的优势和广阔的应用前景。Kim等<sup>[5]</sup>最早对合成的乙烷桥键介孔材料色谱分离性能进行研究, Rebbin等<sup>[6]</sup>采用苯基桥键介孔材料对极性相差很大的化合物进行分离, 取得了较好的结果。朱桂茹等<sup>[7,8]</sup>在酸性条件下合成了含末端苯基的乙烷桥键和球形乙烷桥键介孔材料, 实现了苯、萘、联苯、菲、芘5种稠环芳烃化合物的基线分离。

\* 通讯联系人 张庆合, 博士, 研究员, 主要研究方向为色谱、电泳分离材料。Tel : (010)64271638, E-mail : qhzhang204@gmail.com.

基金项目 : 国家自然科学基金项目(No. 20775075)和科技部科技基础性工作专项项目(No. 2008FY130200)。

收稿日期 2010-02-03

我们在前期工作<sup>[9]</sup>中对文献的方法加以改进,发展了一种新型苯基桥键介孔液相色谱固定相的制备方法,成功合成球形的苯基桥键型杂化介孔材料,并对其结构与色谱性能作了系统的表征。

色谱分离的本质在于溶质与固定相表面相互作用的微小差别。结合不同固定相表面特征并通过选择流动相体系,可实现不同分离模式下的色谱分离。球形苯基桥键型介孔材料表面不仅含有可以与溶质或极性分子相互作用的硅羟基,也含有裸露的苯基,同时结合介孔的空间特性,使其具有独特的色谱分离选择性。色谱固定相对应的分离机制取决于其热力学性质。耿信笃等<sup>[10]</sup>结合计量置换理论(SDT-R)对 C<sub>18</sub> 固定相上溶质的热力学行为作了系统的研究。本文基于 SDT-R 理论将所合成的新型苯基桥键固定相与商品化的 C<sub>18</sub> 和苯基键合硅胶固定相的分离性能进行对比,对其热力学性质加以系统研究,为这类新型固定相的进一步研究、开发与应用提供了理论依据。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器与试剂

Agilent 1100 高效液相色谱仪(美国 Agilent 公司)。尿嘧啶、苯、甲苯、乙苯、丙苯、丁苯、邻三联苯、苯并[9,10]菲(美国 Sigma-Aldrich 公司),菲、蒽、苯并[a]芘、苯并[g,h,i]芘、茚并[1,2,3-cd]芘标准品(中国计量科学研究院);甲醇(色谱纯,美国 Tedia 公司)。所用水为 Milli-Q 超纯水发生器(美国 Millipore 公司)制得。

### 1.2 色谱条件

进样量 5 μL,流速 0.4 mL/min,柱温 30 °C,检测波长 254 nm。以尿嘧啶的保留时间作为死时间。色谱柱:苯基桥键色谱柱(50 mm × 4.6 mm,自制苯基桥键介孔材料 4 ~ 6 μm,由中国科学院大连化学物理研究所填充),Agilent ZORBAX Eclipse XDB-C<sub>18</sub> 色谱柱(50 mm × 4.6 mm, 1.8 μm),Agilent ZORBAX SB-Phenyl 色谱柱(150 mm × 4.6 mm, 5 μm)。3 种色谱柱固定相的物理化学参数见表 1。

表 1 3 种色谱固定相的理化参数

Table 1 Physical and chemical parameters of three stationary phases

Stationary phase	S <sub>BET</sub> / (m <sup>2</sup> /g)	Average pore diameter/nm	w <sub>C</sub> / %
Phenylene-PMOs	593	3.15	38.2
XDB-C <sub>18</sub>	180	8.00	10.0
SB-phenyl	180	8.00	5.5

S<sub>BET</sub>: BET surface areas; w<sub>C</sub>: carbon element contents.

## 2 结果与讨论

### 2.1 基于 SDT-R 理论确定的柱相比

SDT-R 理论适用于除了排阻色谱(SEC)以外的各种色谱模式的统一保留理论,它涉及 4 个参数 lg I、Z、j 和 lg φ<sup>[11]</sup>。对于溶质与固定相作用力为非选择性作用力的反相液相色谱(RPLC)和高效疏水色谱(HPHC),流动相中有机调节剂的浓度 C 与溶质的保留因子 k 之间的关系可以表示为<sup>[11]</sup>:

$$\lg k = \lg I + Z \lg (1/C) \tag{1}$$

$$\lg I = jZ + \lg \varphi \tag{2}$$

其中 lg I 表示与 1 mol 溶质对固定相亲和势有关的参数;Z 表示 1 mol 溶剂化溶质被溶剂化固定相吸附时,从两者接触表面处释放出的有机溶剂的物质的量;j 表示 1/Z mol 溶质或 1 mol 置换剂对固定相的亲合势;φ 为相比,在 SDT-R 理论中将 φ 定义为非溶质项对溶质保留因子的贡献。研究发现 φ 与溶质的种类无关,且基本不受温度的影响。

表 2 列出了在甲醇-水体系下,将烷基苯溶质通过 C<sub>18</sub>、苯基和苯基桥键 3 种色谱柱的实验结果代入式(1)和(2)所得到的 φ 值。可以看出自制的 Phenylene-PMOs 柱的相比最大,其次为 C<sub>18</sub> 柱。文献[10]中提出相比随固定相表面键合碳链的增长而增大。据此,由于 C<sub>18</sub> 固定相的非极性大于苯基固定相,其相比应大于 SB-Phenyl 柱,该结论与表 2 的结果一致。利用文献[12]中的方法,以经典色谱中柱相比的定义对 C<sub>18</sub> 柱的相比进行估算,得到相比为 0.1546。两种方法得到的 C<sub>18</sub> 柱的相比数值不相符。马敏娟等<sup>[13]</sup>指出不同的定义方法得到的相比不具有可比性。但是 3 种色谱柱的相比大小趋势没有差别。因此可以利用 SDT-R 理论得到的相比进行热力学计算与数据比较分析。

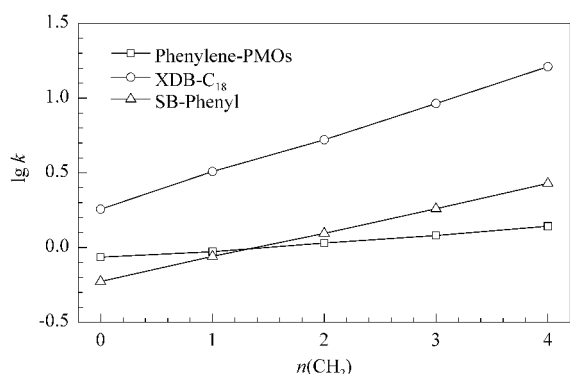
表 2 3 种色谱柱的相比

Table 2 Phase ratios (φ) of three columns

Column	φ	r <sup>2</sup> *
Phenylene-PMOs	0.3233	1.0000
SB-Phenyl	0.0326	0.9998
XDB-C18	0.0694	0.9999

\* the correlation coefficient of lg I-Z for the five alkyl-benzenes.

图 1 为苯、甲苯、乙苯、丙苯、丁苯 5 种烷基苯分别在 C<sub>18</sub>、苯基、苯基桥键 3 种固定相上的 lg k 随亚甲基数目(n(CH<sub>2</sub>))变化的关系图,直线斜率反映固定相的疏水选择性。对应 3 条直线的斜率分别为 0.2363、0.1633、0.0522,可见 3 种固定相的疏水选择性依次降低。从该结果可以看出,虽然苯基桥键型色谱柱的相比高,但是对化合物的保留较弱,证明大部分苯基基团对化合物的保留贡献不大。

图 1 烷基苯的  $\lg k$  与烷基苯上的亚甲基数目之间的关系Fig. 1 Plots of  $\lg k$  vs. the number of methylene groups ( $n(\text{CH}_2)$ ) in alkylbenzenes

Mobile phase: methanol-water (70:30, v/v).

## 2.2 稠环芳烃的迁移焓变和熵变

溶质在流动相和固定相之间的迁移行为取决于其在两相间迁移的 Gibbs 自由能,更具体地讲,溶质在两相中的焓和熵的差异直接决定了其分离的效果。

溶质的保留因子与其在两相间的迁移焓变和迁移熵变的关系满足 van 't Hoff 公式<sup>[12]</sup>,即:

$$\lg k = -\frac{\Delta H}{2.303RT} + \frac{\Delta S}{2.303R} + \lg \varphi \quad (3)$$

其中  $T$  为柱温,  $R$  为气体常数。

由于相比不易确定,一般将其改写成下面的形式<sup>[14]</sup>进行色谱热力学研究:

$$\lg(k/k_0) = \frac{\Delta\Delta H}{2.303RT} + \frac{\Delta\Delta S}{2.303R} \quad (4)$$

通过相对值加以探讨比较简单,但是热力学参数绝对值的得到能清楚地了解单个溶质在两相中的迁移行为,它对机理的研究将更具有意义。因此,本文仍采用式(3)进行研究,并引入表2的实验结果。

在 20、25、30、35、40 °C 下,分别考察了蒽、菲等 7 种稠环芳烃在商品化的 C<sub>18</sub>、苯基和自制苯基桥键 3 种固定相上的保留行为。实验发现,随着温度的升高,溶质保留时间变短,这是因为随着温度的升

高,流动相的黏度减小,加快了传质速率<sup>[15]</sup>。以  $\lg k$  对  $1/T$  作图得到 van 't Hoff 曲线,所有化合物的线性关系良好 ( $r^2 > 0.9850$ ),说明温度的变化过程中保留机理未发生改变。van 't Hoff 直线斜率和截距分别对应于  $-\Delta H/(2.303R)$  和  $\Delta S/(2.303R) + \lg \varphi$ 。计算得到溶质从流动相转移到固定相的焓变  $\Delta H$  和熵变  $\Delta S$ ,以 30 °C 为例,数据见表 3。

从表 3 可以看出,  $\Delta H$  和  $\Delta S$  均为负值,证明溶质在 3 种固定相上的分离过程均为焓控制过程,部分稠环芳烃溶质的  $\Delta H$  值与文献结果一致<sup>[16]</sup>。 $|\Delta H|$  越大,表明溶质与固定相的作用力越强。同种溶质分子在 3 种固定相上的  $|\Delta H|$  存在差别,说明溶质在 3 种固定相上的作用力不同,与商品化的 C<sub>18</sub> 和苯基固定相相比,溶质在苯基桥键固定相上的  $|\Delta H|$  差别不大,应该与其较弱的疏水性有关,但是溶质在苯基桥键固定相上相对较大的  $|\Delta H|$  可能是因为还存在  $\pi$ - $\pi$  作用的缘故。

$|\Delta S|$  越大,说明溶质与固定相的构型效应越明显。在苯基桥键固定相上,稠环芳烃溶质的  $|\Delta S|$  值明显大于其他两种固定相。与 C<sub>18</sub> 和苯基固定相对比,溶质在苯基桥键固定相上的构型作用强弱顺序有明显的差异,在苯基桥键固定相上邻三联苯、蒽、苯并[*a*]芘的  $|\Delta S|$  值最大(邻三联苯的构型效应最明显,其  $|\Delta S| = 62.70 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$ );而在 C<sub>18</sub> 和苯基固定相上,  $|\Delta S|$  值最大的 3 种溶质分别为茚并[1,2-*bc*]芘、苯并[*g,h,i*]芘、苯并[*a*]芘,且顺序相同。这应归结于新型材料的特殊结构,苯基桥键固定相与环糊精、杯芳烃等环状或穴状结构类似,新型材料可看作是存在官能团直接分布于材料骨架上的空腔结构,因此溶质大小(客体)与苯基桥键材料空腔(主体)间的空间匹配对溶质的保留强弱起关键作用。说明固定相与溶质可能因体积匹配存在包结作用。

$|\Delta G|$  反映溶质的出峰顺序。从表 3 可以看

表 3 稠环芳烃在 3 种固定相上的热力学参数(30 °C)

Table 3 Thermodynamic parameters (30 °C) of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) on three stationary phases

PAH	$\Delta H/(\text{kJ}/\text{mol})$			$\Delta S/(\text{J}/(\text{mol} \cdot \text{K}))$			$\Delta G/(\text{kJ}/\text{mol})$		
	Phenylene-PMOs	SB-Phenyl	XDB-C <sub>18</sub>	Phenylene-PMOs	SB-Phenyl	XDB-C <sub>18</sub>	Phenylene-PMOs	SB-Phenyl	XDB-C <sub>18</sub>
Phenanthrene	-19.36	-12.04	-15.84	-48.99	-2.03	-9.11	-4.50	-11.42	-13.08
Anthracene	-20.17	-12.56	-16.94	-51.28	-3.02	-11.63	-4.62	-11.65	-13.42
<i>o</i> -Terphenyl	-22.81	-15.99	-16.89	-62.70	-9.19	-6.49	-3.80	-13.20	-14.92
Triphenylene	-19.67	-15.19	-20.05	-46.59	-5.58	-15.41	-5.55	-13.49	-15.38
Benz[ <i>a</i> ]pyrene	-21.88	-17.95	-26.15	-50.02	-9.88	-28.81	-6.72	-14.96	-17.41
Benzo[ <i>g,h,i</i> ]perylene	-21.06	-19.65	-28.61	-45.80	-12.05	-33.18	-7.17	-15.99	-18.55
Indeno[1,2- <i>bc</i> ]pyrene	-21.98	-20.31	-29.79	-49.19	-13.86	-36.47	-7.07	-16.11	-18.73

出,邻三联苯、苯并[*g,h,i*]芘、茚并[1,2,3-*cd*]芘在苯基桥键固定相上的出峰顺序与商品化的苯基和C<sub>18</sub>固定相不同。也说明稠环芳烃在苯基桥键固定相上存在着除了疏水作用和 $\pi$ - $\pi$ 作用外的其他保留机理。

### 2.3 焓-熵补偿效应

为进一步研究固定相的分离机理,以甲醇-水(80:20, v/v)为流动相,分别在20、25、30、35和40℃温度条件下,以不同溶质的lg*k*对其作图(见图2)。若不同溶质的lg*k*(- $\Delta H$ )的线性关系较好,则说明溶质的保留过程中存在焓-熵补偿,可认为溶

质在固定相上有着相同的保留机理。

从图2可以看出,溶质在C<sub>18</sub>和苯基固定相上的lg*k*与一定温度下的- $\Delta H$ 的线性关系较好( $r \geq 0.9721$ ),说明稠环芳烃在两种色谱柱上的保留机理相同,主要基于疏水作用。溶质在苯基桥键固定相上的线性关系较差( $r \leq 0.2151$ ),这也证明了稠环芳烃在苯基桥键固定相上存在着多种保留机理。苯基桥键固定相对某些稠环芳烃溶质有独特的体积匹配,存在包结作用,使溶质在固定相上表现出选择性保留。可见,新型固定相的分离机理是疏水作用、 $\pi$ - $\pi$ 作用、包结作用等协同作用的结果。

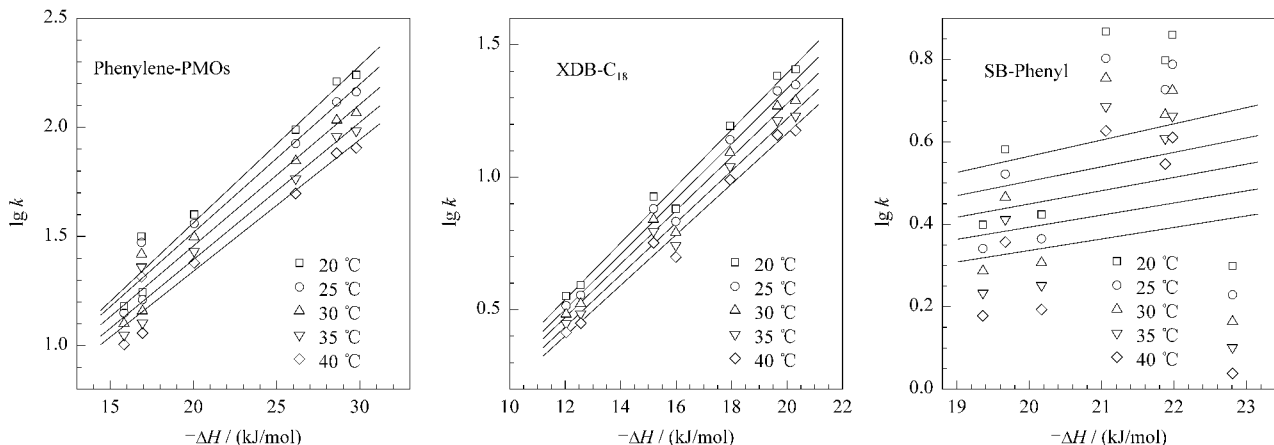


图 2 不同柱温下表 3 中的 7 种稠环芳烃在 3 种色谱柱上的 lg*k* 与 - $\Delta H$  的关系图

Fig. 2 Plots of lg*k* vs. - $\Delta H$  of 7 PAHs in Table 3 on the three columns at different column temperatures

### 3 结论

本文对制备的球形苯基桥键介孔色谱固定相的色谱热力学行为进行了考察。以稠环芳烃溶质在 3 种固定相上的热力学行为为例,结合计量置换保留理论,探讨了溶质在流动相和固定相之间迁移的热力学特征,证明了稠环芳烃在新型苯基桥键固定相上存在疏水作用、 $\pi$ - $\pi$ 作用、包结作用等协同作用,为此类材料的进一步研究和应用提供了理论基础。

### 参考文献:

[ 1 ] Inagaki S, Guan S Y, Fukushima Y, et al. J Am Chem Soc, 1999, 121( 41 ): 9611  
 [ 2 ] Melde B J, Holland B T, Blanford C F, et al. Chem Mater, 1999, 11( 11 ): 3302  
 [ 3 ] Asefa T, MacLachlan M J, Coombs N, et al. Nature, 1999, 402( 6764 ): 867  
 [ 4 ] Liu J, Yang Q H, Zhang L, et al. Progress in Chemistry( 刘健, 杨启华, 张磊, 等. 化学进展 ), 2005, 17( 5 ): 809  
 [ 5 ] Kim D J, Chung J S, Ahn W S, et al. Chem Lett, 2004, 33( 4 ): 422

[ 6 ] Rebbin V, Schmidt R, Fröba M. Angew Chem Int Ed, 2006, 45( 31 ): 5210  
 [ 7 ] Zhu G, Yang Q, Jiang D M, et al. J Chromatogr A, 2006, 1103( 2 ): 257  
 [ 8 ] Zhu G R, Yang Q H, Li C. Chinese Journal of Chromatography( 朱桂茹, 杨启华, 李灿. 色谱 ), 2007, 25( 4 ): 505  
 [ 9 ] Lian D, Zhang Q H, Luo X M, et al. Journal of Instrumental Analysis( 连东, 张庆合, 罗锡明, 等. 分析测试学报 ), 2010, 29( 2 ): 120  
 [ 10 ] Zhang W P, Gao J, Geng X D. Chinese Journal of Analytical Chemistry( 张维平, 高娟, 耿信笃. 分析化学 ), 2002, 30( 10 ): 1179  
 [ 11 ] Geng X D. Stoichiometric Displacement Theory and Its Applications. Beijing: Science Press( 耿信笃. 计量置换理论及应用. 北京: 科学出版社 ), 2004  
 [ 12 ] Cole L A, Dorsey J G. Anal Chem, 1992, 64( 13 ): 1317  
 [ 13 ] Ma M J. [ MS Thesis ]. Xi 'an: Northwest University( 马敏娟. [ 硕士学位论文 ]. 西安: 西北大学 ), 2005  
 [ 14 ] Shi J H, Cheng X W, Zhou L, et al. Chinese Journal of Analytical Chemistry( 施介华, 程向炜, 周亮, 等. 分析化学 ), 2007, 35( 5 ): 714  
 [ 15 ] Li J W, Carr P W. Anal Chem, 1997, 69( 5 ): 837  
 [ 16 ] Chmielowiec J, Sawatzky H. J Chromatogr Sci, 1979, 17: 245