

## 酞菁键合硅胶的制备及分离取代酞菁异构体

方 昕 林国发 许秀枝 王俊东 陈耐生\*

(福州大学化学化工学院功能材料研究所, 结构化学国家重点实验室, 福州 350002)

**摘要:** 制备和表征了一种新的酞菁键合硅胶, 三- $\beta$ -(辛疏基)- $\beta$ -(磺酰胺基)-酞菁铜键合硅胶。研究了该键合酞菁硅胶作为 HPLC 固定相的基本色谱性能。实验结果表明, 该固定相可以分离四- $\alpha$ -(2,2,4-三甲基-3-戊氧基)酞菁(铜、镍)的 4 种异构体, 也可以观察到四- $\alpha$ -(2,2,4-三甲基-3-戊氧基)无金属酞菁的 4 种异构体, 而商业 C<sub>18</sub>(VERTEX Eurospher)却只能观察到两组峰, 表明这种酞菁键合硅胶固定相在分析、分离一些取代酞菁异构体方面比商业 C<sub>18</sub> 具有更好的分离效果。

**关键词:** 酞菁键合硅胶; 制备; 分离; 异构体

中图分类号: O614.121; O613.72

文献标识码: A

文章编号: 1001-4861(2007)11-1935-06

## Preparation of Phthalocyanine Bonded Silica Gel for the Separation of Phthalocyanine Isomers

FANG Xin LIN Guo-Fa XU Xiu-Zhi WANG Jun-Dong CHEN Nai-Sheng\*

(Institute of Research on Function Materials, College of Chemistry and Chemical Engineering, Fuzhou University;  
State Key Laboratory of Structural Chemistry, Fuzhou 350002)

**Abstract:** Tri- $\beta$ -(octyl-1-thiol)- $\beta$ -sulfamide-phthalocyanine copper bonded silica gel, which can be used as stationary phase of high performance liquid chromatography, was prepared and characterized. The prepared stationary phase can clearly separate the four isomers of some tetraalkoxy substituted metalophthalocyanines. For tetraalkoxysubstituted phthalocyanines free from metal, the four isomers can also be differentiated. Compared with the commercial C<sub>18</sub> column (VERTEX Eurospher), on which only two peaks were distinguished for the four isomers, the phthalocyanine-bonded silica gel column is more effective in separation of isomers of some substituted phthalocyanines.

**Key words:** phthalocyanine bonded silica gel; preparation; separate; isomer

酞菁具有的特殊性能,使其在很多领域得到广泛应用<sup>[1,2]</sup>。当在酞菁环上引入取代基时,可能存在取代基相对位置不同的异构体。例如四取代酞菁可能存在 4 种异构体,如图 1 所示<sup>[3]</sup>。这些酞菁异构体的分离难度较大,迫切需要研究新的分离分析方法。

硅胶表面含有丰富的硅羟基,可以进行表面键合修饰<sup>[4]</sup>。以硅胶为载体的键合 C<sub>18</sub> 作为固定相已广

泛应用于 HPLC 中。通过酞菁键合硅胶作为色谱固定相用于分离富含  $\pi$  电子的药物、稠环芳烃、诱变剂、环境污染物、生化样品等物质或利用酞菁与酞菁间的  $\pi$ - $\pi$  相互作用来分离取代酞菁异构体的研究虽然已有一些报道<sup>[5-7]</sup>,但对酞菁异构体的分离效果不够理想。

本文报道了一种新型的酞菁键合硅胶固定相的制备,并研究了用它作为 HPLC 色谱柱填料分离

收稿日期:2007-07-09。收修改稿日期:2007-09-10。

福建省科技厅资助项目(No.2006F5058)。

\*通讯联系人。E-mail:fangxin@fzu.edu.cn;nschen@fzu.edu.cn

第一作者:方 昕,女,36 岁,讲师;研究方向:配位化学。

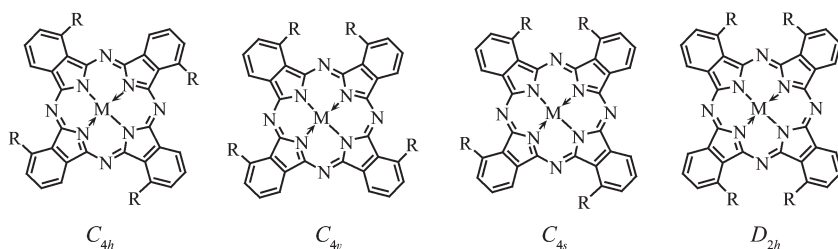


图 1 四取代酞菁可能的 4 种结构异构体

Fig.1 Four structural isomers of tetrasubstituted phthalocyanine

四- $\alpha$ -(2,2,4-三甲基-3-戊氧基)酞菁金属配合物异构体。研究表明,本文制得的固定相对酞菁金属配合物异构体具有很好的分离能力,其分离效果明显好于商业 VERTEX Eurospher C<sub>18</sub> 色谱柱,有望成为一种高效分离取代酞菁异构体的专用色谱固定相。

## 1 实验部分

### 1.1 仪器与试剂

System Gold®液相色谱仪(美国 Beckman Coulter 公司);125 型溶剂输送系统;166 型可变波长紫外检测器;Rheodyne 7725i 型进样阀和 32 Karat™ 色谱工作站;Nicolet Raman 910 型傅立叶变换拉曼光谱仪;Lambda900 紫外可见光谱仪(英国 Perkin-Elmer 公司);Vario EL III 元素分析仪;XL30ESEM 扫描电镜。

4-(辛硫基)邻苯二甲腈参照文献<sup>[8,9]</sup>方法合成,4-磺酰氯邻苯二甲腈参照文献<sup>[10]</sup>方法合成,其他常用试剂(分析纯)均购自中国医药集团上海化学试剂公司。除特别说明外所用药品和试剂均未经进一步纯化处理。

### 1.2 酞菁键合硅胶的制备

#### 1.2.1 酞菁键合硅胶前驱体的制备

参照文献方法<sup>[11-14]</sup>,活化的硅胶(A)和氨丙基三乙氧基硅烷进行硅烷化得到氨丙基硅胶(B),再和 4-磺酰氯邻苯二甲腈反应得到(3,4-二腈基)苯磺酰丙胺键合硅胶(C)。

#### 1.2.2 三- $\beta$ -(辛硫基)- $\beta$ -(磺酰胺基)-酞菁铜键合硅胶(SG-Pc)的制备

参照文献方法<sup>[13]</sup>,在装有回流冷凝装置的三口烧瓶中加入 1 g C、0.824 g 4-(辛硫基)邻苯二甲腈、1.52 g 尿素、0.105 g 氯化亚铜、0.112 g 氯化铵和催

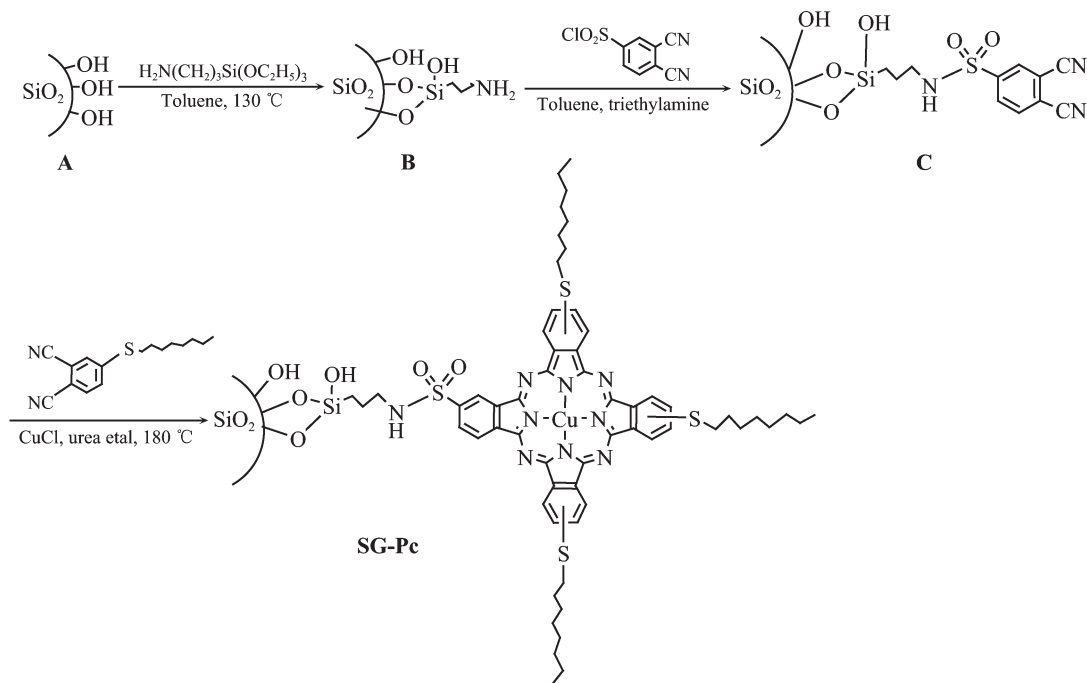


图 2 酞菁键合硅胶固定相的制备路线

Fig.2 Preparation scheme of phthalocyanine bonded silica gel

化量钼酸铵,5 mL 硝基苯,在氮气保护下 180 ℃ 反应 6 h,冷却至室温,过滤出三- $\beta$ -(辛烷基)- $\beta$ -(磺酰胺基)-酞菁铜键合硅胶(以下简称 **SG-Pc**)。其纯化方法如下:(1) 用甲醇、氯仿、THF、DMF 离心洗涤,除去大部分脂溶性四- $\beta$ -(辛烷基)酞菁铜和一些未反应的原料及副产物等;(2) 用~3%盐酸溶液和去离子水进行离心洗涤,除去金属及金属离子;(3) 用甲醇、THF、DMF、甲醇进行沉降洗涤,除去硅胶中残余的少量杂质,在 120 ℃ 下真空干燥。

### 1.3 色谱方法

**SG-Pc** 为固定相的色谱柱委托北京创新通恒有限公司装填, $C_{18}$  色谱柱为市售 VERTEX Eurospher  $C_{18}$ 。规格均为 150 × 4.6 mm。

色谱固定相用四氢呋喃和甲醇反复冲洗后,再用流动相平衡,待基线平稳后进样测定。以四氢呋喃-甲醇为流动相,使用前流动相用聚偏氟乙烯微孔滤膜(直径:50 mm,孔径:0.2  $\mu\text{m}$ ;上海兴亚净化材料厂)过滤,超声脱气 10 min,流速 1.0  $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ,检测波长 700 nm,溶质用四氢呋喃配制成浓度为 50~200  $\mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$  的溶液,每次进样体积为 20  $\mu\text{L}$ 。用四氢呋喃测定死时间,所有分析均在室温下进行,每个分析样品在相同色谱条件下至少测定 2 次。

## 2 结果与讨论

### 2.1 酞菁铜键合硅胶的表征

#### 2.1.1 紫外光谱

在 200~800 nm 测定了 **SG-Pc** 的固体紫外漫反射光谱。在 700 nm 左右出现了酞菁的 Q 带特征吸收峰,说明酞菁已经键合到硅胶固定相表面。

#### 2.1.2 比表面和孔径孔径

在低温下 (77 K) 用氮气吸附法测定了硅胶及 **SG-Pc** 的比表面和孔结构。

从表 1 中的数据可以看出,**SG-Pc** 的比表面积和孔径、孔径都比未键合的硅胶来得小。

表 1 硅胶及 **SG-Pc** 的比表面积和孔结构数据

Table 1 Specific surface area and pore structure data of silica gel and **SG-Pc**

| Compound     | Specific surface area / ( $\text{m}^2\cdot\text{g}^{-1}$ ) | Pore volume / ( $\text{cm}^3\cdot\text{g}^{-1}$ ) | Pore diameter / nm |
|--------------|------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------|--------------------|
| Silica gel   | 395                                                        | 0.74                                              | 3.8                |
| <b>SG-Pc</b> | 174                                                        | 0.33                                              | 0.76               |

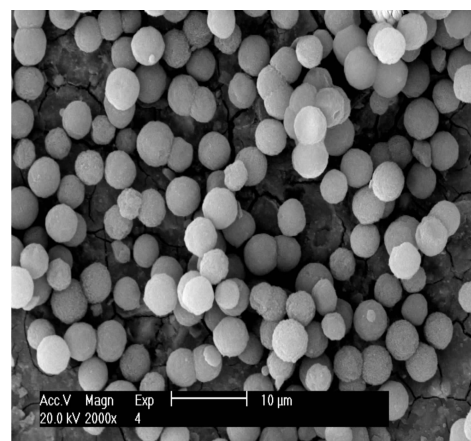
#### 2.1.3 元素分析

**SG-Pc** 的元素分析结果(%)为:C 8.77,H 2.06,

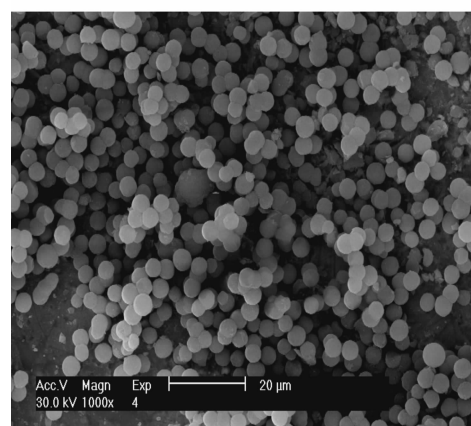
N 2.43,Cu 0.50。根据元素分析的结果计算得其表面酞菁键合量约为  $7.8\times 10^{-5} \text{ mol}\cdot\text{g}^{-1}$ 。

#### 2.1.4 扫描电镜

用扫描电镜在工作电压为 20 kV 下观察了硅胶及 **SG-Pc** 的表面形貌结果如图 3 所示。从扫描电镜的照片可以看出键合前后硅胶的表面形貌没有明显变化,键合后硅胶也没有出现明显的团聚现象。



Activated silica gel (A)



**SG-Pc**

图 3 活化硅胶(A)和 **SG-Pc** 的扫描电镜照片

Fig.3 SEM photograph of activated silica gel (A) and Pc bonded silica gel (**SG-Pc**)

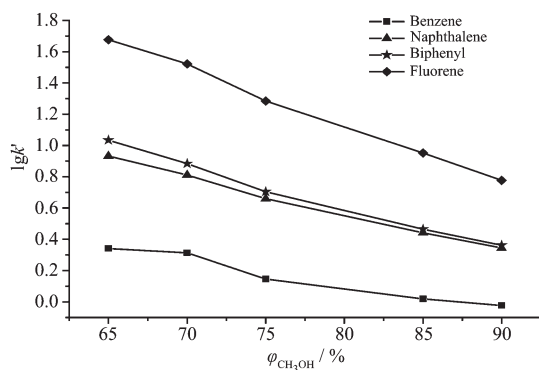
### 2.2 酞菁铜键合硅胶固定相的基本色谱性能评价

#### 2.2.1 柱效及稳定性考察

以芴为溶质,85%甲醇-水为流动相,测得芴在 **SG-Pc** 固定相上的理论塔板数为 14 906  $\text{m}^{-1}$ ;采用甲醇和甲醇-0.01  $\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$   $\text{KH}_2\text{PO}_4$  的混合溶液(75:25,V/V)反复交替冲洗该柱(3 d)。芴的保留时间变化很小( $\pm 0.16 \text{ min}$ ),柱效几乎不变,说明 **SG-Pc** 固定相色谱柱性能稳定,长期的稳定性在考察中。

#### 2.2.2 疏水性评价

通过改变流动相(甲醇/水)的体积比组成考察了 **SG-Pc** 固定相的疏水性。图 4 为 5 种稠环芳烃的  $\log k'$  随流动相中甲醇体积分数( $\varphi_{\text{CH}_3\text{OH}}$ )变化的关系图。随着  $\varphi_{\text{CH}_3\text{OH}}$  的增加,溶质保留值减小,保留时间的大小顺序也与  $\text{C}_{18}$  柱所获得的结果相同。说明了该固定相是一种反相色谱分离材料,在相同条件下,稠环芳烃的每一相应组分(PAHs)在  $\text{C}_{18}$  柱上的保留值小于在该固定相上的保留值,说明该固定相的疏水性比  $\text{C}_{18}$  柱强。



Eluant: methanol- $\text{H}_2\text{O}$ ; Flow rate= $1.0 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ ,  $\lambda=254 \text{ nm}$

图 4 稠环芳烃在 **SG-Pc** 柱上的  $\log k'$  与甲醇含量 ( $\varphi_{\text{CH}_3\text{OH}}$ ) 的关系图

Fig.4  $\log k'$  of PAHs and methanol content of eluant on the **SG-Pc** column

### 2.3 酞菁键合硅胶固定相分离四取代酞菁异构体的性能

本论文所选用的四- $\alpha$ -(2,2,4-三甲基-3-戊氧基)系列酞菁参照文献<sup>[15]</sup>合成。配合物的分子结构如图 5 所示。

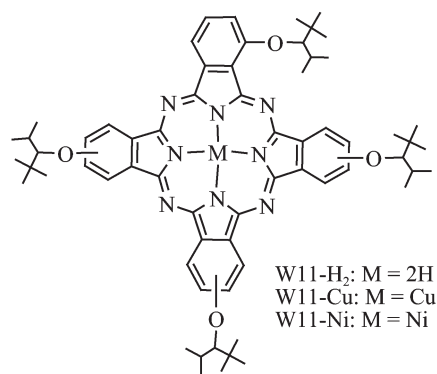
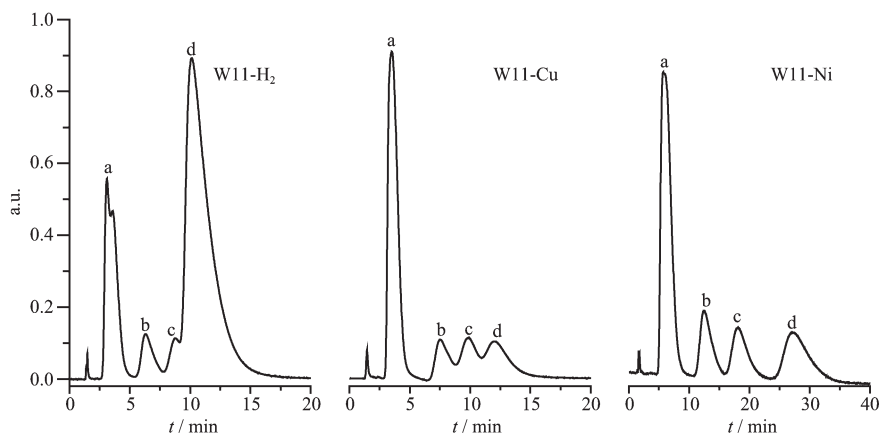


图 5 四- $\alpha$ -(2,2,4-三甲基-3-戊氧基)系列酞菁分子结构示意图

Fig.5 Structure of tetra- $\alpha$ -(2,2,4-trimethyl-3-pentyloxy)phthalocyanines

#### 2.3.1 分离四- $\alpha$ -(2,2,4-三甲基-3-戊氧基)酞菁异构体的性能

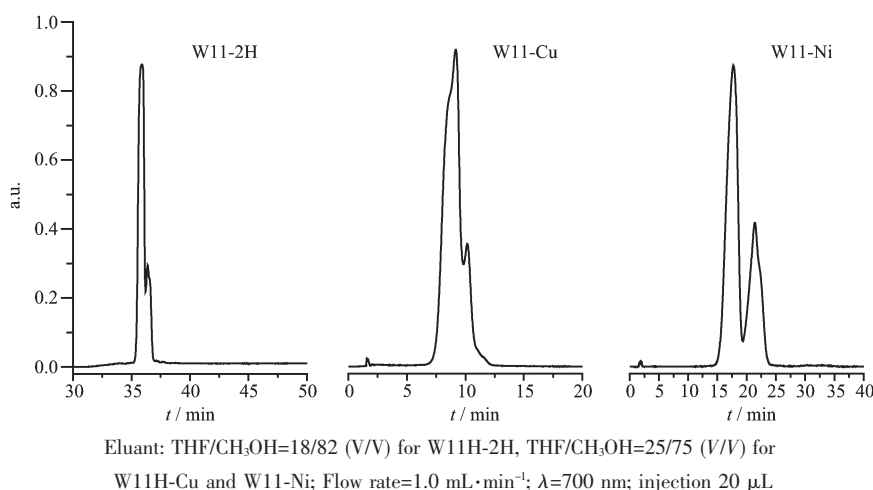
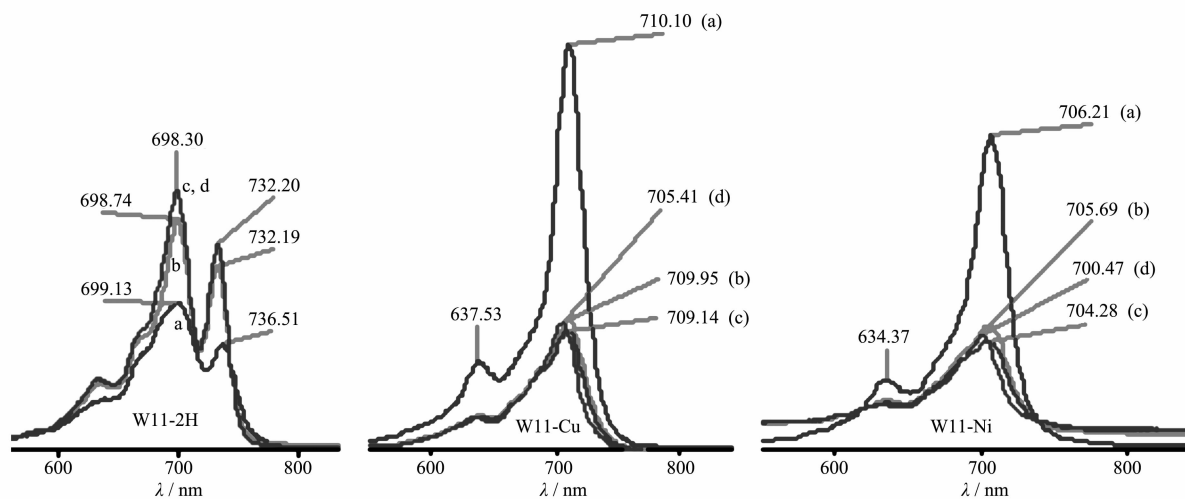
从图 6~8 可以看出, **SG-Pc** 柱对 3 种四- $\alpha$ -(2,2,4-三甲基-3-戊氧基)酞菁配合物的异构体有特殊的分离能力。对 W11-Cu、W11-Ni 都可以清楚的分出 4 个峰,这 4 个峰的每一个单峰组分的紫外光谱都没有出现 Q 带的分裂,且最大吸收峰的位置有所不同。随着相应组分保留时间的增加,其紫外光谱最大吸收波长有所减小,说明这 4 个组分对应 4 种不同的物质。这就表明了该种酞菁键合硅胶固定相可以实现对这 2 种四- $\alpha$ -(2,2,4-三甲基-3-戊氧基)金属酞菁配合物的 4 种异构体进行基线分离。同时该固定相对四- $\alpha$ -(2,2,4-三甲基-3-戊氧基)无金属酞菁也可以分辨出 4 个异构体组分,但其中 2 种异构体难以实现基线分离。但  $\text{C}_{18}$  柱对这 3 种酞菁都只能分出 2 个峰,分离效果明显不如 **SG-Pc** 柱。



Eluant: THF/ $\text{CH}_3\text{OH}=70/30$  (V/V); Flow rate= $1.0 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ ;  $\lambda=700 \text{ nm}$ ; injection  $20 \mu\text{L}$

图 6 **SG-Pc** 柱分离四- $\alpha$ -(2,2,4-三甲基-3-戊氧基)系列酞菁异构体

Fig.6 Isomers of tetra- $\alpha$ -(2,2,4-trimethyl-3-pentyloxy)phthalocyanines separated on **SG-Pc** column

图 7  $C_{18}$  柱分离四- $\alpha$ -(2,2,4-三甲基-3-戊氧基)系列酞菁异构体Fig.7 Isomers of tetra- $\alpha$ -(2,2,4-trimethyl-3-pentyloxy)phthalocyanines found on  $C_{18}$  column

Spectra were measured by use of the eluate directly

图 8 **SG-Pc** 柱分离四- $\alpha$ -(2,2,4-三甲基-3-戊氧基)系列酞菁异构体不同组分的紫外光谱Fig.8 UV-Vis spectra of isomers of tetra- $\alpha$ -(2,2,4-trimethyl-3-pentyloxy)phthalocyanines separated on the **SG-Pc** column

这是因为在  $C_{18}$  柱上键合的是长的碳链, 和负载样品(即欲分离物)之间仅是物理化学的溶解分配作用。而样品在 **SG-Pc** 柱固定相中, 不仅键合酞菁环上取代巯基可与样品存在上述溶解分配作用, 而且样品和键合固定相上的酞菁可产生酞菁分子间的  $\pi$ - $\pi$  相互作用。因此, 样品在酞菁键合固定相上即存在通常的层析作用, 又可以识别不同的异构体, 提高了异构体在层析过程中的分离度, 从而使不同的组分有不同的保留时间而被分开, 所以分离效果比  $C_{18}$  柱要好。

### 3 结 论

制备和表征了一种新的酞菁键合硅胶固定相,

三- $\beta$ -(辛巯基)- $\beta$ -(磺酰胺基)-酞菁铜键合硅胶(**SG-Pc**)。研究了所制备的色谱固定相用于分析、分离酞菁异构体。结果表明,**SG-Pc** 柱对于四- $\alpha$ -(2,2,4-三甲基-3-戊氧基)酞菁及其铜、镍配合物异构体的分离效果优于商业  $C_{18}$  柱, 有望成为一种分析、分离取代酞菁异构体的专用色谱柱填料。

### 参考文献:

- [1] Leznoff C C, Lever A B P. *Phthalocyanines: Properties and Applications*. New York: VCH Publications, **1989**. Vol. I; **1992**. Vol. II; **1993**. Vol. III; **1996**. Vol.
- [2] Mckeown N B. *Phthalocyanines Materials: Synthesis, Structure and Function*. Cambridge: Cambridge University Press,



- 1998.**
- [3] Kasuga K, Asano K, Lin L, et al. *Bull. Chem. Soc. Jpn.*, **1997**, **70**:1859~1865
- [4] YANG Xin-Li(杨新立), WANG Jun-De(王俊德), XIONG Bo-Hui(熊博晖). *Sepu(Chinese Journal of Chromatography)*, **2000**, **718**(4):308~312
- [5] Masaki M, Kenjiro M, Yuji K, et al. *Talanta*, **2004**, **63**(4): 1035~1038
- [6] Masaki M, Yoshihiro M, Midori O, et al. *Analytical Sciences*, **1998**, **14**(6):1127~1131
- [7] SHENG Zi-Liang(盛梓良), WANG You-Qian(王佑强). *Jinzhou Shifan Xueyuan Xuebao(Journal of Jingzhou Teachers College (Natural Science))*, **2000**, **23**(2):61~64
- [8] Karadayi N, Isik S, Akdemir N, et al. *Acta Cryst.*, **2004**, **E60**: o254~o255
- [9] Diner M, Özdemir N, Akdemir N, et al. *Acta Cryst.*, **2004**, **E60**: o896~o898
- [10] XU Xiu-Zhi(许秀枝), LIN Mei-Jin(林梅金), LIN Guo-Fa(林国发). *Hecheng Huaxue(Chinese Journal of Synthetic Chemistry)*, **2006**, **14**:64~65
- [11] Unger K K, Lork K D. *J. Chromatography*, **1991**, **556**:395~406
- [12] Hirth A, Sobbi A K, Wöhrle D. *J. Porphyrins Phthalocyanine*, **1997**, **1**:275~279
- [13] LIU Chan-Yu(刘常玉), XU Xiu-Zhi(许秀枝), LIN Mei-Jin(林梅金), et al. *Fuzhou Daxue Xuebao(Journal of Fuzhou University (Natural Science))*, **2005**, **3**:387~390
- [14] XU Xiu-Zhi(许秀枝). *Thesis for the Doctorate of Fuzhou University(福州大学博士学位论文)*. **2006**.
- [15] JIANG Zhou(江舟), CHEN Nai-Sheng(陈耐生), WANG Jun-Dong(王俊东). *Wuji Huaxue Xuebao(Chinese J. Inorg. Chem.)*, **2005**, **21**(12):1891~1896