

高效液相色谱 β -环糊精键合固定相直接拆分 硫代和硒代缩水甘油醚对映异构体*

于兆文 周志强 蒋生祥 陈立仁**

(中国科学院兰州化学物理研究所 兰州 730000)

提 要 用两种不同的方法合成了 β -环糊精键合固定相。通过对硝基苯胺异构体的拆分,对键合相进行了评价。拆分了 3 种硫代缩水甘油醚和 2 种未见文献报道的硒代缩水甘油醚。

关键词 高效液相色谱法, β -环糊精, 手性固定性, 对映体分离

分类号 O658

1 前言

由于环糊精(CD)结构能与许多分子形成包容络合物,并具有光学活性和立体识别能力的特殊性,使其成为分析化学研究的热门课题之一。在高效液相色谱手性分离技术中,环糊精键合手性固定相(CD-CSP)发挥着重要的作用。我们用本实验室合成的硅胶合成了 β -CD-CSP,通过对 *o*-, *m*-, *p*-硝基苯胺的拆分对固定相进行了评价。在 β -CD-CSP 上拆分了 3 种硫代缩水甘油醚和 2 种硒代缩水甘油醚。其中对硒代缩水甘油醚的拆分未见文献报道。

2 实验部分

2.1 试剂

3-缩水甘油基丙基三甲氧基硅烷(KH-560)(上海耀华玻璃厂); β -CD(重结晶两次,陕西永泉化工有限公司);氢氧化钠(Merck);硅胶(本实验室合成,球形,粒径 5~6 μm ,比表面积 110 m^2/g ,平均孔径 13 nm)。CD-CSP I 按 Armstrong 方法^[1]合成,CD-CSP II 按黄天宝方法^[2]合成。硫代和硒代缩水甘油醚由本所胡雨来博士提供。

2.2 仪器与色谱条件

液相色谱仪由 M6000 泵(USA Waters)、SPD-1 型紫外-可见波长检测器(日本岛津)、K501 进样阀(10 μL ,上海分析仪器厂)、C-R2A 色谱数据处理器(日本岛津)组成。

色谱柱为 150 mm \times 4.6 mm i. d.,用匀浆法在 37 MPa 压力下填充,流动相为不同体积比的甲醇-

0.3%醋酸三乙胺(TEAA)缓冲溶液, pH 5.0, 流速 1 mL/min,所有分离均在室温下进行。

3 结果和讨论

3.1 CD-CSP 对硝基苯胺结构异构体的拆分

硝基苯胺在 β -CD 柱上的保留值可用于定性判断 β -CD 的键合量。对位和邻位硝基苯胺的容量因子 k' 值相差越大, β -CD 的键合量就越大^[3]。在相同色谱条件下,在 CD-CSP I 上的差值为 0.2,在 CD-CSP II 上的差值为 3.0。可见 CD-CSP II 的色谱性能明显优于 CD-CSP I,说明了第二种方法 CD 键合量较大。图 1 为 *o*-, *m*-, *p*-硝基苯胺异构体在 CD-CSP II 上的色谱图。

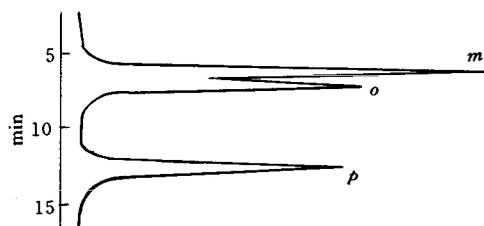


图 1 硝基苯胺的色谱图

Fig. 1 Chromatogram of nitroaniline

流动相: $V(\text{甲醇}) : V(\text{缓冲液}) = 30 : 70$ 。

mobile phase: $V(\text{methanol}) : V(\text{buffer}) = 30 : 70$ 。

3.2 硫代和硒代缩水甘油醚在 CD-CSP II 上的拆分

3 种硫代和 2 种硒代缩水甘油醚经元素分析、红外光谱和核磁谱表征,其结构见图 2。

* 中国科学院重点项目基金资助

** 通讯联系人

本文收稿日期:1998-05-19,修回日期:1998-06-25

影响手性分离的因素很多,其中最主要的是环糊精键含量、样品分子结构和流动相组成。我们以不同体积比的甲醇-0.3%TEAA 缓冲液(pH 5.0)为流动相,考察了流动相组成对保留和拆分的影响(表1)。从表1可以看出,随着甲醇体积分数的增大,容

量因子 k' 减小很快,分离因子 α 总的趋势也是逐渐减小的,但变化不大。随着流动相中甲醇体积分数的增大,甲醇分子占据 CD 疏水内腔的几率增大,样品芳香环进入 CD 内腔的几率减小,故保留值减小。

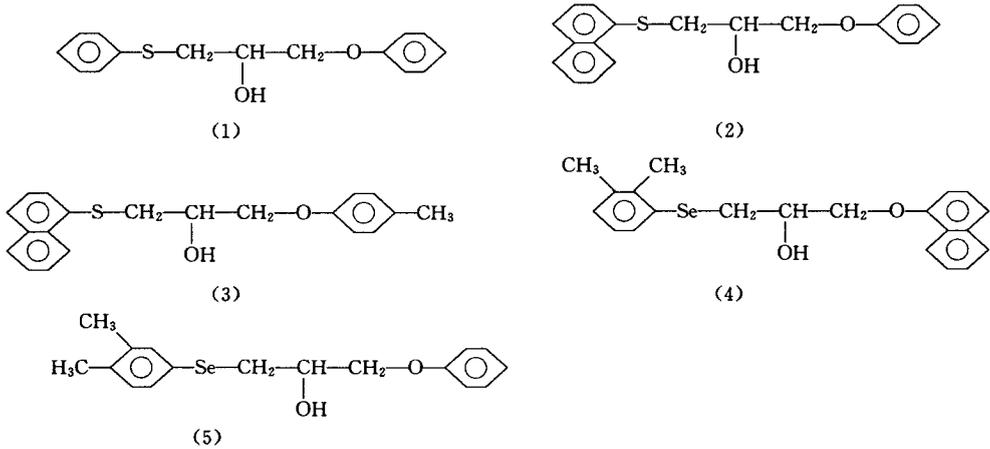


图2 3种硫代和2种硒代缩水甘油醚结构

Fig. 2 Structures of three thioglycidyl ethers and two glycidylselenides

表1 流动相中甲醇体积分数对保留和拆分的影响

Table 1 Effects of methanol volume fraction on the retention and resolution

样品 Sample	V(甲醇 methanol) : V(缓冲液 buffer)								
	40 : 60			45 : 55			50 : 50		
	k'_1	k'_2	α	k'_1	k'_2	α	k'_1	k'_2	α
1	4.00	6.74	1.69	2.34	3.38	1.44	1.64	2.09	1.29
2	6.99	11.23	1.61	3.32	5.13	1.54	1.87	2.71	1.45
3	12.24	16.53	1.35	5.05	6.71	1.33	2.72	3.51	1.29
4	8.08	10.31	1.28	4.20	5.35	1.33	1.96	2.50	1.28
5	4.93	7.27	1.47	3.10	4.04	1.30	1.91	2.61	1.37

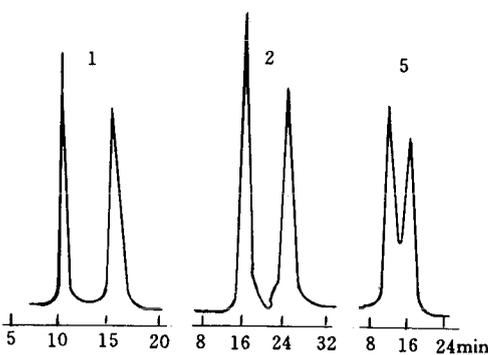


图3 化合物1,2,5的色谱图

Fig. 3 Chromatograms of compounds 1,2,5

流动相: V(甲醇) : V(缓冲液) = 40 : 60.

Mobile phase: V(methanol) : V(buffer) = 40 : 60.

在用 CD-CSP 拆分对映异构体时,对样品分子的结构有特殊要求:一是样品分子必须能够部分进入 CD 内腔;二是样品分子手性中心上的极性基团与 CD 腔口的羟基发生缔合作用^[4]。所拆分的5种样品都含有苯环或萘环,能与 CD 空腔发生包容络合作用。尽管样品分子手性中心上的羟基距芳香环较远,但通过合适的取向,仍能与 CD 腔口的羟基形成氢键。所以这几种化合物在 CD-CSP 上能得到较好的对映体分离。图2给出样品1,2,5的色谱图。

参 考 文 献

1 Armstrong D W. U. S Pat, 1985,4539399
 2 黄天宝,吴邦桂,龙远德等. 分析化学,1991,19:1257~1260

- 3 Armstrong D W, Demonel W, Alak A. Anal Chem, 1985, 57: 234-237
- 4 Ward T J, Armstrong D W. J Liq Chromatogr, 1986, 9: 407-423

Chiral Separation of Thioglycidyl Ether and Glycidylselenide on Cyclodextrin Bonded Stationary Phase via High Performance Liquid Chromatography

Yu Zhaowen, Zhou Zhiqiang, Jiang Shengxiang and Chen Liren

(Lanzhou Institute of Chemical Physics, the Chinese Academy of Sciences, Lanzhou, 730000)

Abstract β -Cyclodextrin bonded chiral stationary phases (CD-CSP) were prepared after the method of Armstrong (CD-CSP I) and of Huang Tianbao (CD-CSP II). With the separation of *o*-, *m*-*p*-nitroaniline, it was found that the chromatographic properties of CD-CSP II was superior to that of CD-CSP I. Three racemes of thioglycidyl ethers and two racemes of glycidylselenides were resolved on CD-CSP I via high performance liquid chromatography. The mobile phase consisted of different volume ratios of methanol/0.3% triethylammonium acetate buffer solution (pH 5), and the eluate was detected with a UV-visible detector at a wavelength of 254 nm. With the increase of methanol volume ratio in the mobile phase, the retention time decreased rapidly, but within the range of methanol volume ratio 40/100 to 50/100, the separation factor only decreased slightly. The racemes examined contained aromatic groups and hydroxy groups which can form inclusion complexes and hydrogen bonding interactions with β -cyclodextrin. The chiral separation of the racemes is successful with the mobile phase of $V(\text{methanol}) : V(\text{buffer}) = 40 : 60$.

Key words high performance liquid chromatography, β -cyclodextrin, chiral stationary phase, enantioseparation

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: (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. 4. 30