

硒代缩水甘油醚在 Chiralcel 10 JH 手性柱上的拆分

刘艳华 韩小茜 魏燕 李军 王明权 刘峻

(兰州交通大学, 化学与生物工程学院 兰州 730070)

摘要 采用高效液相色谱 Chiralcel 10 JH 色谱手性柱, 在正相条件下对硒代缩水甘油醚手性化合物进行手性拆分, 讨论流动相的组成、溶质的结构对手性拆分的影响。

关键词 手性拆分 手性固定相 硒代缩水甘油醚

利用高效液相色谱手性固定相直接分离手性化合物已经越来越广泛地应用于现代研究的许多领域(如农药、医药等)。近 20 年来, 高效液相色谱手性固定相的研究发展十分迅速^[1,2], 在众多的手性固定相中, 多糖衍生物固定相由于拆分范围广而应用最多。它主要包括直链淀粉、纤维素及环糊精的衍生物, 其中纤维素类手性固定相是目前高效液相色谱(HPLC)中应用最为广泛的手性固定相(CSP)之一^[3,4], 对各种类型的外消旋体都表现出很高的对映体选择性, 因其负载量大特别适用于对映体制备分离^[5]。

本文采用纤维素-3(4-甲基苯甲酸酯)手性固定相(商品名称 Chiralcel 10 JH)在正相条件下对硒代缩水甘油醚进行手性拆分, 讨论流动相的组成、溶质的结构对拆分的影响。硒代缩水甘油醚在 Chiralcel 10 JH 色谱手性柱上的拆分目前尚未见报道。

1 实验部分

1.1 仪器和试剂

色谱系统包括 LC-10AT 泵, DGU-12A 脱气设备, SPD-10A 紫外可见波长检测器和 SCL-10ASP 色谱数据处理器(日本岛津公司)。

流动相所用的正己烷、异丙醇、乙醇、正丙醇、正丁醇、叔丁醇、异丁醇均为分析纯, 购自天津化学试剂二厂。所有流动相均经 0.45 μm 过滤器过滤并经超声波脱气后使用。手性柱: 纤维素-3(4-甲基苯甲酸酯)(日本, Daicel, Chiralcel 10 JH, 色谱柱为 250 × 4.6 mm i.d.)。

1.2 色谱条件

以不同体积比的正己烷-异丙醇、一定体积比的正己烷和不同醇的混合物作流动相, 样品溶解在流动相中, 所有的色谱拆分均在室温下进行, 流动相流

速均为 0.5 mL/min。检测波长 254 nm, 灵敏度 0.02 A.U.F。

1.3 色谱计算

色谱柱死体积(t_0)用 1, 3, 5-三叔丁基苯测定, 分离因子(α)按 $\alpha = k_2'/k_1'$, 容量因子(k')按 $k_1' = (t_1 - t_0)/t_0$ 计算, 分离度 $R_s = 2(t_2 - t_1)/(W_1 + W_2)$, W_1 和 W_2 分别为第一个洗脱峰和第二个洗脱峰之基线峰宽。

2 结果与讨论

本实验中所拆分的四种外消旋手性化合物的结构(见图 1)。

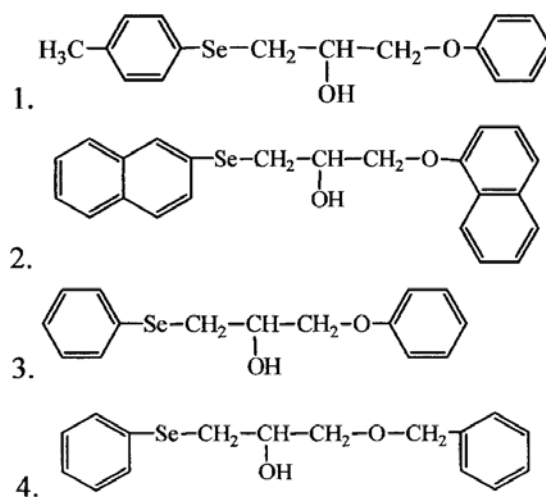


图 1 四种拆分手性化合物的结构

2.1 流动相的组成对手性拆分的影响

2.1.1 醇含量对手性拆分的影响 硒代缩水甘油醚在 Chiralcel 10 JH 柱正相条件下的拆分结果(见表 1), 从实验结果可以看出, 减少流动相中醇的含量可以达到增加样品的保留、改善分离的效果。这是因为流动相中异丙醇的含量越多, 溶剂的极性就越大, 它与溶质对固定相上的氢键作用部位的竞争就

增强,从而溶质和 CSP 的相互作用就减弱,溶质的保留就变小。在不同比例的正己烷/异丙醇流动相中,化合物 1 和 2 都没有得到分离,化合物 3 和 4 得到不同程度的分离。实验结果表明在 Chiralcel O J-H 柱上正相条件下这几种物质的拆分会受溶剂的极性影响。

2.1.2 碳链长度以及醇的立体效应对手性拆分的影响 从表 1 中可以看到,醇的种类也影响拆分结果。当用其他种类的醇作为极性改性剂时,拆分结果有很大的不同。从无水乙醇,正丙醇到正丁醇,醇的碳链长度增大,醇的极性降低,溶质的保留呈增大的趋势;当用相同比例相同碳原子数不同结构的醇作流动相时,如从正丁醇,异丁醇到叔丁醇,手性化合物的保留呈增大的趋势,这表明,随着醇的空间位

表 1 硒代缩水甘油醚手性化合物在 Chiralcel O J-H 柱上的手性拆分结果

Mobile phase (V/V)	手性化合物				
	1	2	3	4	
正己烷/异丙醇 = 80/20	k_1'	3.07	8.47	3.68	6.06
	α	1.00	1.00	1.05	1.24
	R_s	0.00	0.00	0.36	0.98
正己烷/异丙醇 = 70/30	k_1'	1.93	5.95	2.48	3.65
	α	1.00	1.00	1.00	1.23
	R_s	0.00	0.00	0.00	1.09
正己烷/异丙醇 = 60/40	k_1'	1.68	5.10	1.98	3.27
	α	1.00	1.00	1.00	1.25
	R_s	0.00	0.00	0.00	1.21
正己烷/异丙醇 = 50/50	k_1'	1.52	4.72	1.81	2.80
	α	1.00	1.00	1.00	1.25
	R_s	0.00	0.00	0.00	1.36
正己烷/乙醇 = 70/30	k_1'	1.91	5.39	2.42	3.70
	α	1.00	1.00	1.00	1.20
	R_s	0.00	0.00	0.00	1.45
正己烷/正丙醇 = 70/30	k_1'	2.09	7.66	2.65	4.31
	α	1.05	1.00	1.05	1.23
	R_s	0.12	0.00	0.28	1.49
正己烷/正丁醇 = 70/30	k_1'	2.79	10.95	3.33	6.76
	α	1.33	1.00	1.08	1.29
	R_s	1.80	0.00	0.56	1.23
正己烷/叔丁醇 = 70/30	k_1'	4.83	16.72	4.53	9.62
	α	1.17	1.00	1.13	1.33
	R_s	0.98	0.00	0.67	1.35
正己烷/异丁醇 = 70/30	k_1'	2.81	11.94	3.43	7.10
	α	1.24	1.00	1.15	1.30
	R_s	1.41	0.00	0.86	1.26

流动相流速: 0.5 mL/min; 检测波长: 254 nm; 灵敏度: 0.02 AU F;

阻增大,醇进入纤维素的立体空腔中的程度变小,从而溶质与 CSP 的相互作用增强,导致溶质的保留增大,但样品在 Chiralcel O J-H 柱上的选择性和分离结果有不同程度的变化,如化合物 1 在正己烷/异丙醇 = 70/30 的流动相中获得基线分离;化合物 2 没有得到拆分;化合物 3 在正己烷/异丁醇 = 70/30 的流动相中获得最大的选择性和分离度;化合物 4 在正己烷/正丙醇 = 70/30 的流动相中获得最大的分离度。实验结果说明在 Chiralcel O J-H 柱上,溶质在 CSP 上的保留和拆分会不仅受溶剂中醇的立体结构的影响而且也样品的结构有关。

2.2 溶质结构对手性拆分的影响

从图 1 中可知,被拆分的四种化合物都含有羟基,可以与 CSP 上的氨基甲酸酯基团发生氢键作用,偶极-偶极作用;被拆分的四种手性化合物中,溶质分子都带有苯环和萘环,这就使得它们容易和 CSP 产生 π - π 作用和空间位阻作用;另外,被拆分化合物本身的空间位阻也影响拆分结果。

四种被拆分的化合物具有相似的结构,但从实验结果可以看出,化合物 3 的对映体选择性和分离度都比化合物 2 好,这是因为化合物 3 中硒原子和氧原子上直接连的是苯环,而化合物 2 中硒原子和氧原子上直接连的是一个萘环,萘环的空间位阻较大,不易进入 CSP 的手性空腔形成包络络合物,从而使拆分效果变差;同样,化合物 1 和化合物 3 的结构不同之处在于化合物 1 中硒原子上连的是一个苯甲基,化合物 3 中与硒原子直接相连的是一个苯环,显然苯甲基的空间位阻比苯环要大,所以整体来说化合物 3 的拆分结果比化合物 1 要好些;化合物 3 和 4 不同之处在于化合物 3 中氧原子连的是苯环,化合物 4 中氧原子连的是一个甲基苯,结果在同一色谱条件下化合物 3 和化合物 4 的选择性和分离度也各不相同。

从以上结果可以看出,各种不同结构的手性化合物在 Chiralcel O J-H 柱正相条件下的拆分结果有较大的不同,四种手性化合物中化合物 2 没有得到分离,化合物 3 和 4 得到不同程度的分离,化合物 1 达到基线分离,说明 Chiralcel O J-H 柱正相条件下对化合物的拆分结果受溶质结构的影响。

图 2 给出手性化合物的色谱拆分图。

3 结论

手性化合物在 Chiralcel O J-H 柱上的手性识别过程中,溶剂的极性和醇的立体结构对拆分结果的

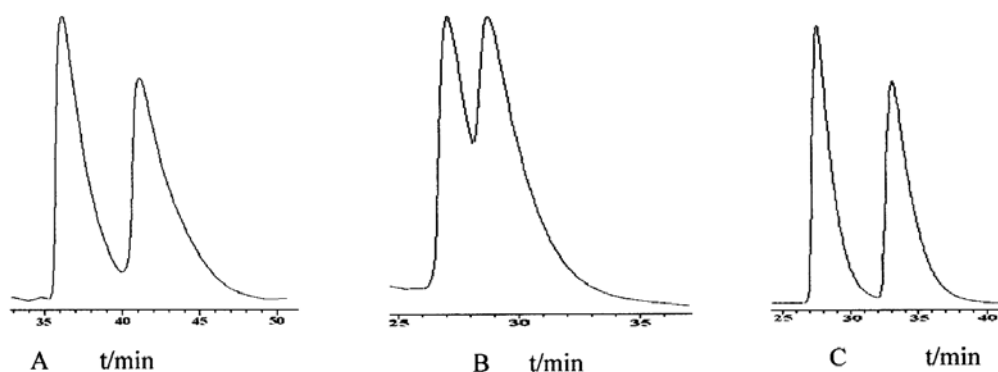


图2 手性化合物的拆分色谱图

(A. 化合物 1; 流动相 V (正己烷) / V (叔丁醇) = 70 / 30; B. 化合物 3; 流动相 V (正己烷) : V (正丁醇) = 70 / 30; C. 化合物 4; 流动相: V (正己烷) / V (异丙醇) = 60 / 40;)

影响较大, CSP 与溶质分子间的 π - π 相互作用和空间位阻也影响拆分结果。

参考文献

- 1 邹汉法, 张玉奎, 卢佩章 高效液相色谱法, 分析化学丛书, 第三卷(3) M, 北京: 北京科学出版社, 1998
- 2 刘月启, 周文峰, 韩小茜等 直链淀粉—三(氨基甲酸苯酯)手性固定相的手性拆分性能, 分析测试学报, 2001, 20(1): 43~45
- 3 周志强, 邱静, 江树人等 涂敷纤维素类手性固定相对甲霜灵中间体的高效液相色谱拆分, 分析测试学报, 2003, 22(1): 89~90
- 4 徐莉, 何建峰, 刘岚等 薄层色谱用纤维素类手性固定相的制备及色谱性能, 分析测试学报, 2003, 22(2): 1~4
- 5 邵保海, 徐秀珠, 吕建德等 纤维素衍生物手性固定相用于高效液相色谱对映体分离, 分析化学(FENXI HUAXUE) 评述与进展, 2003, 31(2): 239~244

Chiral resolution of glycerin selenide on chiralcel O J-H

Liu Yanhua Han Xiaolian Wei Yan Li Jun Wang Mingquan Liu Jun

(College of Chemical and Biological Engineering, Lanzhou Jiaotong University, Lanzhou 730070)

Abstract The chiral separation of Glycerin Selenides on Chiralcel O J-H in HPLC was studied. The influences of the mobile phase composition and the structures of solute was analyzed.

Key words Chiral compounds Chiral stationary phase Glycerin selenide

(上接第 23 页)

- 6 汪源源, 陈斯中, 吴晓峰, 王威琪 脉冲多普勒信号最大最小频率的估计 [J], 复旦学报(自然科学版), 1998, 37(6): 782~788
- 7 张羽, 余建国, 王威琪, 汪源源 流速的多普勒定量测量 [J], 复旦学报(自然科学版), 2004, 39(2): 163~166
- 8 BERNARD S A brief history of Doppler Ultrasound in the diagnosis of peripheral vascular disease [J] Ultrasound in Med & Biol, 1998, 24(2): 169~176
- 9 彭旗宇, 高上凯 医学超声成像中的编码激励技术及其应用 [J], 生物医学工程学杂志, 2005, 22(1): 175~180

Pulsed doppler measurement in medical ultrasonic endoscope imaging system

Bao Jing Chen Xiaodong Wen Shijie Yu Daoyin

(College of Precision Instrument & Opto-electronic Engineering, Tianjin University, Opto-electronic Information Science and Technology Lab, Tianjin 300072 China)

Abstract Ultrasonic Doppler in Medical Ultrasound imaging system enriches the application of Ultrasonic diagnosis. We put forward a scheme for pulse Doppler signal disposal to quantitatively analyze the hemodynamic parameters in Medical Ultrasound Endoscope imaging system. It displayed the frequency distributed chart via coded excitation, pulse compression, quadrature demodulation, LPF, 90° phase shift and FFT disposal. The output of simulation and the circuits were reported in the article, and the results met our expectation and realized the measurement of Doppler speed.

Key words Ultrasonic doppler Pulse doppler Hemodynamic parameter FPGA