

分子间缩聚制备纤维素手性固定相及其甲霜灵拆分性能

刘芹^{a,b} 王利涛^a 董树清^a 张志欣^{a,b} 张霞^{a,b} 张榕^a 王思琪^a 冯钟璞^a 赵亮^{a*}

(*中国科学院兰州化学物理研究所, 兰州, 730000; ^b中国科学院研究生院, 北京, 100049)

【关键词】: 纤维素手性固定相; 分子间缩聚; 高效液相色谱; 甲霜灵拆分

手性化合物的拆分是分析化学和药理学等领域的研究重点和热点之一^[1,2]。基于纤维素苯基氨基甲酸酯和苯甲酸酯衍生物的手性选择剂被广泛应用于对映体的拆分^[3,4]。本文利用区域选择法制备了6位带有少量3-(三乙氧基硅)丙基基团的纤维素衍生物,然后利用分子间缩聚将纤维素衍生物高效的固定到硅胶基质上,制备了新型纤维素手性固定相,考察了其对甲霜灵对映体的拆分性能。

根据文献的方法将纤维素衍生物涂敷到硅胶上^[5,6]。将涂敷硅胶(6.5 g)置于乙醇(60 ml),水(15 ml)和三甲基氯化硅(1 ml)的混合液中,110℃油浴加热12 h,使硅胶表层的三乙氧基硅基团通过缩聚反应交联在一起。反应完成后,固定相用四氢呋喃洗涤干净,真空干燥,得到纤维素-二(3,5-二甲基苯基氨基甲酸酯)手性固定相。

以甲霜灵作为测试对映体,考察了新型纤维素手性柱的手性识别能力。在柱温25℃、检测波长230 nm、流速1 mL/min时,考察了5%~50%范围内流动相中异丙醇含量对甲霜灵对映体拆分的影响。随着流动相中异丙醇含量的降低,甲霜灵的分度相应增加,当正己烷/异丙醇=80:20(v/v)时,甲霜灵对映体得到了很好的分离,其保留因子为1.53,分离度为4.36。在制备的新型纤维素手性柱和涂敷型手性柱上对甲霜灵进行了拆分对比。在新型纤维素手性柱上,对映体分别在保留时间 $t_1=9.56\text{min}$ 和 $t_2=13.67\text{min}$ 时被完全分离。而在涂敷型纤维素手性柱上的色谱分离色谱图上,甲霜灵对映体分别在保留时间 $t_1=4.74\text{min}$ 和 $t_2=14.26\text{min}$ 时被洗脱,并完全分离,分离度为4.75。结果表明,新型纤维素手性柱与涂敷型纤维素手性柱具有相当的手性分离能力,并且新型纤维素手性固定相具有更好的峰型。

参考文献:

- [1] Ward, T. J.; Ward, K. D. *Anal. Chem.* 2010, 82, 4712.
- [2] Xie, S. M.; Zhang, Z. J.; Wang, Z. Y.; Yuan, L. M. *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, 133, 11892.
- [3] Ikai, T.; Okamoto, Y. *Chem. Rev.*, 2009, 109, 6077.
- [4] 明永飞, 杨薇薇, 赵亮, 张红丽, 师彦平, 李永民, 分析试验室, 2007, 26, 14.
- [5] Okamoto, Y.; Kaida, Y. *J. Chromatogr. A*, 1994, 666, 403.
- [6] 李文志, 杜明霞, 徐翠兰, 邵鑫, 尹贻彬, 赵利民, 化学学报, 2009, 67, 2709.