

硫酸钡改性 β -环糊精气相色谱手性毛细管柱制备与研究

郭登峰* 潘剑波

(江苏工业学院化工系,常州 213016)

1 引言

β -环糊精 (β -cyclodextrin, β -CD) 是由 7 个葡萄糖单元通过 (1,4) 糖苷键连接而成的环状低聚合物。近年来,环糊精衍生物以其高选择性,适用范围广而成为气相色谱手性分离研究中发展最快的固定相。本研究采用全烷基化和部分酰基化方法合成了两种环糊精衍生物,2,3,6-O-三丁基- β -CD (TB- β -CD) 和 2,6-O-二丁基-3-O-三氟乙酰基- β -CD (DB-TFA- β -CD),硫酸钡微晶对玻璃毛细管内壁进行改性,用上述两种固定相和中等极性的聚硅氧烷 OV-1701 混合制备出柱效高、热稳定性好的手性石英毛细管柱,并研究了色谱柱的选择性能。

2 实验部分

2.1 仪器和试剂 GC9790I 型气相色谱仪(浙江温岭福立分析仪器有限公司);WdL-95 气相色谱工作站(中国科学院大连化学物理研究所);FID 检测器;0.32 mm I.D. 石英毛细管(河北永年光纤厂);超声波振荡仪。 β -CD(苏州味精厂)、三氟乙酸酐、二甲亚砜(DMSO)、四氢呋喃(THF)等试剂均为市售分析纯。

2.2 β -环糊精衍生物的合成 (1) DB- β -CD 的合成 称取 8 g β -CD 置于干燥的 500 mL 三口烧瓶中,加入 120 mL DMSO,搅拌溶解后加入 10 g 研细的 NaOH 粉末,搅拌 1 h,再加 40 mL 溴丁烷,搅拌下反应过夜。次日加水终止反应。用二氯甲烷萃取后,有机相用水洗至中性,用无水 Na_2SO_4 干燥。60 $^\circ\text{C}$ 蒸去二氯甲烷,用硅胶柱纯化,得粘稠黄色液体为 DB- β -CD,产率为 85%;(2) TB- β -CD 的合成 称取 2 g DB- β -CD 溶于 30 mL 四氢呋喃(THF),加 3 g 研细的氢氧化钠粉末,室温下反应 5 h,再加入 20 mL 溴丁烷,回流 24 h。蒸去未反应的溴丁烷,产物用二氯甲烷萃取。5% NaHCO_3 溶液和水洗涤,无水 Na_2SO_4 干燥。60 $^\circ\text{C}$ 蒸除溶剂,用硅胶柱分离纯化,得到 TB- β -CD,产率 88%;(3) DB-TFA- β -CD 的合成 2 g DB- β -CD 溶于 30 mL 四氢呋喃(THF),加 2 g 三氟乙酸钠,滴加 8 mL 三氟乙酸酐,回流 24 h,加水终止反应。用二氯甲烷萃取,5% NaHCO_3 溶液和水洗涤,无水 Na_2SO_4 干燥。60 $^\circ\text{C}$ 蒸除溶剂,用硅胶柱分离纯化,得到目的产物,产率 82.5%。

2.3 毛细管色谱柱制备 将硫酸钡微晶的 1,3-丙二醇悬浮液用超声波处理 30 min 后,动态涂于毛细管内壁,升温至 240 $^\circ\text{C}$ 并保温 4 h,除去溶剂。将 TB- β -CD 与 DB-TFA- β -CD 分别与 OV-1701 以 1:3 比例混合,以二氯甲烷和异丙醚(1:1)作溶剂配成浓度为 2.5% 的固定液,用快速超动态法涂固定液,涂好的柱子先在 60 $^\circ\text{C}$ 老化 2 h,然后以 3 $^\circ\text{C}/\text{min}$ 程序升温到 180 $^\circ\text{C}$,老化 10 h,制备毛细管柱。

3 结果和讨论

3.1 固定液配比的选择 选取 OV1701 与 DB-TFA- β -CD 以不同的混合比制备毛细管色谱柱,以难分离的间、对二甲苯为基准物,考察分离系数。结果表明,随着固定液混合比中 DB-TFA- β -CD 含量的增加,间、对二甲苯的分离系数先是明显增加,后来趋于平缓,同时,柱温明显提高。这是由于 DB-TFA- β -CD 具有独特的空间结构,对分离对象选择性保留能力比 OV-1701 要强。所以,为达到最佳分离效果,兼顾分离度、柱温两因素影响,选择固定液配比 1:3 较为合适。

3.2 柱性能评价 本实验采用硫酸钡微晶处理毛细管内壁,再涂 β -CD 衍生物,柱效较高,柱温可升到 210 $^\circ\text{C}$,在 210 $^\circ\text{C}$ 保温 6 h 后柱容量和柱效基本保持不变,色谱柱具有较好的热稳定性。选用十二烷为基准物测试毛细管柱、的柱效,测试温度为 120 $^\circ\text{C}$ 。有效塔板数分别为 3235 块/m 和 2847 块/m,用 Gob 试剂对柱的惰性进行检验,各组分得到很好分离,峰形对称,表明柱子有很好的惰性。

3.3 柱、柱立体选择性比较 DB-TFA- β -CD、TB- β -CD 手性毛细管柱,对实验的醇、胺、烷等手性化合物都具有手性拆分能力,DB-TFA- β -CD 较 TB- β -CD 极性稍强,拆分效果也不同。DB-TFA- β -CD 在分离极性对映体如醇、胺时,较 TB- β -CD 具有更强的选择性,这可能是因为在 β -CD 上 3 位羟基(指向笼穴内)酰基化,三氟乙酰基上的氟和氧都可作为受体,与对映体上氢形成氢键,导致选择性增加,亦有可能是偶极-偶极作用所致。同时也可以看出, TB- β -CD 对烷烃具有更强的选择性,且随着烷链的增长,其选择性有下降的趋势,可能在对映体的分离过程中,空间包络作用和范德华力相互作用的结果。笔者亦将 DB- β -CD 与 OV-1701 混合制备毛细管色谱柱,发现其对上述手性化合物无立体选择性,可见 3 位取代基的结构和大小对立体选择性影响较大。

2003-09-08 收稿;2004-06-24 接受

本文系江苏工业学院科技基金资助项目(o. 2002016)