

## 乙氧呋草黄对映体的手性拆分研究

王 鹏, 江树人, 周志强\*, 刘 丹, 刘丰茂

(中国农业大学理学院应用化学系, 北京 100094)

**摘 要:** 进行了除草剂乙氧呋草黄对映体在自制的纤维素-三(3,5-二甲基苯基氨基甲酸酯)(CDMPC)高效液相色谱手性柱上的拆分研究。使用了两种流动相体系:正己烷-异丙醇;石油醚-异丙醇,并分别考察了流动相中加入的极性改性剂对手性拆分的影响。试验结果显示,乙氧呋草黄在两种流动相体系中都能得到最好的拆分,但正己烷体系优于石油醚体系,流动相中的极性改性剂的含量减少有利于手性拆分。在正己烷流动相条件下考察了柱长、温度对手性拆分的影响。对对映体的拆分机理进行了讨论。

**关键词:** 乙氧呋草黄; 手性固定相; 拆分

**中图分类号:** O 658      **文献标识码:** A

**文章编号:** 0367-6358(2004)11-0581-02

## Study on the Chiral Separation of the Enantiomers Ethofumesate

WANG Peng, JIANG Shu-ren, ZHOU Zhi-qiang, LIU Dan, LIU Feng-mao

*(Department of Applied Chemistry, College of Sciences, China Agricultural University, Beijing 100094, China)*

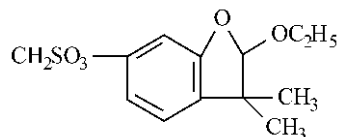
**Abstract:** The direct separation of the two enantiomers of ethofumesate on the CDMPC chiral stationary phase of the high-performance liquid chromatograph was studied. Two mobile phases, *n*-hexane-isopropane and petroleum ether-isopropane, were used, and the effect of isopropane content was investigated. Satisfactory results were obtained in both systems. The influence of column length and temperature were also studied in *n*-hexane system.

**Key words:** ethofumesate; chiral stationary phase; resolution; HPLC

近几年,手性在医药、农药领域已成为热门研究话题。在农药领域,目前已有不少的品种都被证实对映体具有不同的生物活性,如甲霜灵,喹禾灵,一些菊酯类等,手性农药对映体的环境行为也是不同的,如一些苯氧羧酸类的除草剂在土壤中的降解是具有优先选择性的<sup>[1]</sup>。目前市场上所使用的农药约 25% 具有手性,但绝大部分是以外消旋体的形式销售,因此,有必要进行光学纯度的测定以及对映体的生物活性、环境行为的研究,建立手性农药对映体的拆分方法就显得十分重要。目前手性固定相法较多的用于手性化合物对映体的拆分,其中,多糖类手性固定

相是应用最广泛的一种<sup>[2,3]</sup>。

乙氧呋草黄(ethofumesate)是一种除草剂,化学名称为 2-乙氧基-2,3-二氢-3,3-二甲基苯并呋喃-5-基甲磺酸酯,化学结构为:



分子中具有 1 个手性碳,含有一对对映异构体。适用于甜菜、玉米、胡萝卜等作物防除看麦娘、野燕麦、早熟禾、狗尾草等一年生禾本科杂草和多种阔叶杂草。

收稿日期: 2003-12-25; 修回日期: 2004-09-11

作者简介: 王 鹏(1978~),男,北京人,硕士,主要从事手性农药的拆分研究。

本文对乙氧喹草黄进行了手性拆分研究,就得了很好的拆分效果。目前鲜见文献报道利用手性固定相法对乙氧喹草黄对映体进行过拆分。

### 1 试验部分

#### 1.1 仪器及试剂

HP1100 高效液相色谱仪(Agilent 公司),液相色谱装柱机(北京福思源机械加工部),3,5-二甲苯基异氰酸酯(Merck 公司);微粒硅胶(中国科学院兰州化物所):球形,粒度 5~7 μm,比表面积 110 m<sup>2</sup>/g,平均孔径 6.7 nm;微晶纤维素(上海试剂四厂);3-氨基丙基三乙氧基硅烷(KH-550)(辽宁盖县化工厂)。乙氧喹草黄样品(96.5%,中国农业大学农药残留分析实验室);所使用的溶剂均为色谱纯或分析纯。

#### 1.2 手性固定相的合成

按文献<sup>[4,5]</sup>的方法合成手性固定相,于 3.7 × 10<sup>7</sup> Pa 压力下装入不锈钢柱,制得高效液相色谱手性柱。

#### 1.3 色谱条件

色谱柱 1: 150 mm × 4.6 mm, 色谱柱 2: 250 mm × 4.6 mm, 色谱操作除考察温度影响试验外均在室温下进行,流动相为正己烷:异丙醇和石油醚:异丙醇,流速 1.0 mL/min,进样量 10 μL,检测波长 230 nm。考察温度影响试验的温度范围为 0~25 ℃,异丙醇含量为 15%,色谱柱的死时间(*t*<sub>0</sub>)用 1,3,5-三叔丁基苯测定。

### 2 结果与讨论

正己烷流动相条件下,异丙醇含量对拆分效果的影响见表 1。温度对拆分效果的影响见表 2,石油醚流动相条件下,异丙醇含量对拆分效果的影响见表 3,色谱柱 2 的分离效果如图 2 所示。

表 1 正己烷流动相条件下异丙醇含量及柱长度对分离效果的影响

异丙醇体积分数/%	色谱柱 1				色谱柱 2			
	<i>k</i> <sub>1</sub>	<i>k</i> <sub>2</sub>	α	<i>R</i> <sub>s</sub>	<i>k</i> <sub>1</sub>	<i>k</i> <sub>2</sub>	α	<i>R</i> <sub>s</sub>
20	4.89	7.20	1.47	1.28	4.72	7.01	1.48	2.15
15	7.26	10.9	1.50	1.55	7.34	11.00	1.50	3.36
10	10.1	16.8	1.65	1.79	10.80	17.91	1.66	4.44
5	16.2	30.9	1.92	2.56	17.40	33.02	1.90	5.10
2	22.9	52.0	2.27	3.04	21.90	50.89	2.33	6.34
0	No elution				No elution			

*k* 是容量因子; α 是选择因子; *R*<sub>s</sub> 是分离度

试验结果显示,乙氧喹草黄在两种流动相系下,两对映体能得到很好的拆分,最大分离因子可达到

表 2 正己烷流动相条件下温度对手性拆分的影响

温度/℃	<i>k</i> <sub>1</sub>	<i>k</i> <sub>2</sub>	α	<i>R</i> <sub>s</sub>
0	9.29	18.50	1.99	3.93
5	9.19	47.48	1.90	3.69
10	8.72	16.14	1.85	3.45
15	6.72	12.09	1.80	3.39
20	6.53	11.25	1.72	3.33
25	5.91	9.78	1.65	3.06

*k* 是容量因子; α 是选择因子; *R*<sub>s</sub> 是分离度; 流动相中含 15% 异丙醇

表 3 石油醚流动相条件下异丙醇含量对分离效果的影响

异丙醇体积分数/%	<i>k</i> <sub>1</sub>	<i>k</i> <sub>2</sub>	α	<i>R</i> <sub>s</sub>
20	3.24	4.66	1.44	1.98
15	3.73	5.63	1.51	2.22
10	4.51	7.28	1.61	3.75
5	6.17	11.12	1.80	3.96
2	9.97	20.89	2.10	5.49
0	No elution			

*k* 是容量因子; α 是选择因子; *R*<sub>s</sub> 是分离度

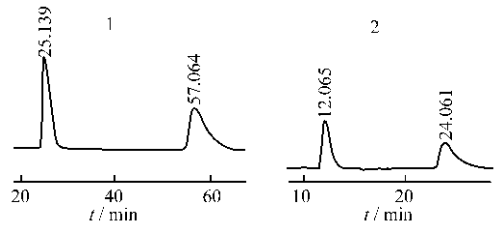


图 2 乙氧喹草黄的手性分离色谱图

1. 正己烷:异丙醇= 98 2. 石油醚:异丙醇= 98 2

2.33, 极性成分异丙醇的含量减少都会使分离效果增加,但同时也导致较强的保留,使分析时间延长。正己烷流动相条件下的拆分效果优于石油醚流动相条件。在所试验的温度范围内温度的降低有利于对映体的拆分。通常认为对映体的手性拆分是由于两对映体与手性固定相通过各种相互作用形成的暂时复合物的稳定性不同,两个对映体由于空间构型的不同,存在一个优势构型,与固定相形成作用力的数目多或强度大,而达到分离。乙氧喹草黄的分子结构中含有苯环,可与手性固定相的苯环形成 π-π 相互作用,手性碳上的氧原子可与手性固定相氨基上的氢形成氢键,这两种作用力可能是实现对映体手性拆分的主要作用力。异丙醇含量减少及温度的降低都使得两对映体与固定相形成的复合物的稳定性差别增大,因而分离度增大。

(下转第 580 页)

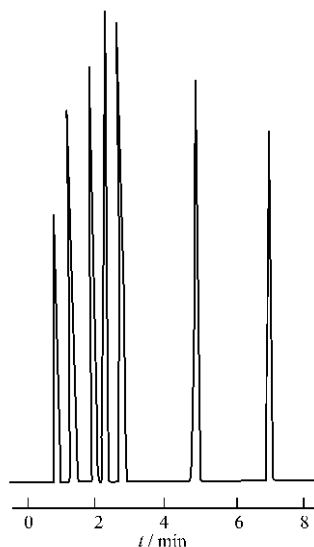


图 4 对芳烃的分离

1. 苯 (benzene); 2. 甲苯 (toluene); 3. 乙苯 (ethylbenzene) 4. 对二甲苯 (*p*-xylene); 5. 异丙苯 (*iso*-propylbenzene); 6. 1, 2, 4-三甲苯 (1, 2, 4-trimethylbenzene); 7. 氯化苄 (benzylchloride)。柱温 (column temperature): 80 °C; 柱前压 (column pressure): 0.06 MPa。

表 1 柱 1 对羧酸的定量分析数据

标准样	标准 浓度 / %	实测平均 浓度 / %	相对 误差 / %	相对标准 偏差 / %
丙酸	1.1601	1.1707	0.9137	4.31
丁酸	1.5608	1.5776	0.6122	4.46
戊酸	2.3159	2.4474	5.6781	2.59
己酸	2.5498	2.6429	3.6513	1.64
庚酸	3.2537	3.3384	2.6032	1.41
辛酸	4.3903	4.3614	0.6800	1.14

### 3 结论

3.1 十二烷基苯磺酸铝是一种极性较强的色谱固定相, 极性总和为 1466。

3.2 热稳定性好, 最高使用温度为 280 °C。

3.3 平均柱效高, 其塔板数在 2500 ~ 3000 块之间。

3.4 分离范围广, 不但可分离弱极性的物质及部分异构体, 尤其对极性较强的有机羧酸等物质更具有较好的分离能力, 这为有机盐固定相的实际应用做了有益的探索。

### 参考文献:

- [1] Pacholec F, Buter H T. Molten organic salt phase for gas-liquid chromatography [J]. *Anal Chem*, 1982, 54: 1938-1941.
- [2] Furton K G, Poole C F. Solute-solvent interaction in liquid alkylammonium 4-Toluenesulfonate salt studied by gas chromatography [J]. *Anal Chem*, 1987, 59: 1170-1176.
- [3] 陈 实, 陈贻文, 金军仙. 硫酸锌结晶水合物用作气相色谱固定相测定酚类化合物[J]. *色谱*, 1998, 26(4): 314-316.
- [4] 王东新. 溶胶-凝胶-毛细管气相色谱柱热稳定性的研究[J]. *分析化学*, 2003, 31(4): 467-471.
- [5] 寇登民, 云希勤, 王宏等. 硫酸钡微晶改性毛细管柱的制备及分离性能的研究[J]. *分析化学*, 1993, 21(5): 504-508.
- [6] 卢佩章, 戴朝政. 色谱理论基础[M]. 北京: 科学出版社, 1989, 123-124.
- [7] 吉林化学公司研究院. 气相色谱手册.[M]. 北京: 化学工业出版社, 1980: 443-466.

(上接第 582 页)

### 参考文献:

- [1] Mirua M, Terashita Y, Funazo K, *et al.* Separation of phenoxy acid herbicides and their enantiomers in the presence of selectively methylated cyclodextrin derivatives by capillary zone electrophoresis[J]. *J of Chromatogr A*, 1999, 846: 359-367.
- [2] Okamoto Y, Kaida Y. Resolution by high performance liquid chromatography using polysaccharide carbamates and benzoates as chiral stationary phases[J]. *J Chromatogr*, 1994, 666(2): 403-419.
- [3] Yashima E. Polysaccharide-based chiral stationary phases for high-performance liquid chromatographic enantioseparation[J]. *J Chromatogr A*. 2001, 906(1): 105-125.
- [4] Koppenhoefer B, Trettin U, Gral R, *et al.* Chirbase, a molecular database for the separation of enantiomers by chromatography[J]. *J Chromatogr A*. 1994, 666(1): 557-568.
- [5] 周志强, 王 鹏, 江树人, 等. 涂敷型淀粉类液相色谱手性固定相对丙稀菊醇的手性拆分[J]. *色谱*, 2003, 21(1): 44-45.