

基于巯基-烯点击化学法的 β -环糊精固定相 多模式色谱保留行为研究

徐雪峰, 沈爱金, 郭志谋*, 梁鑫淼

(中国科学院大连化学物理研究所, 辽宁 大连 116023)

摘要: 基于巯基硅胶与单取代-6^A-烯丙氨基- β -环糊精的巯基-烯点击化学反应, 制备了 β -环糊精(Click TE-CD)共价键合固定相。元素分析结果表明 β -环糊精被成功键合到硅胶表面。以黄酮苷类化合物为模型, 考察了Click TE-CD固定相在亲水、反相和超临界流体色谱等分离模式下的色谱保留行为。黄酮苷类化合物保留时间随流动相中乙腈含量的变化呈现典型的U型曲线, 表明Click TE-CD固定相具有亲水/反相的双重保留特性。应用几何学方法测得Click TE-CD固定相在反相/亲水、亲水/超临界、反相/超临界混合模式下的正交性分别为69.8%、50.8%、50.8%。对比复杂中药样品降香提取物在反相、亲水、超临界等模式下的分离情况, 结果表明Click TE-CD固定相在分离中药复杂样品方面具有极大潜力, 可以在一根色谱柱上通过分离模式的改变, 实现二维液相色谱的分离。Click TE-CD固定相不同分离模式的分离性能和较好的正交性表明该固定相具有在液相色谱方法发展和二维液相色谱分离方面应用的潜力。

关键词: β -环糊精固定相; 巯基-烯点击化学法; 黄酮苷类化合物; 正交性

中图分类号: O658

文献标识码: A

文章编号: 1000-8713(2013)03-0185-06

Chromatographic evaluation of multi-mode retention behavior of thiol-ene click chemistry based β -cyclodextrin stationary phase

XU Xuefeng, SHEN Aijin, GUO Zhimou*, LIANG Xinmiao

(Dalian Institute of Chemical Physics, Chinese Academy of Sciences, Dalian 116023, China)

Abstract: A native β -cyclodextrin (β -CD) stationary phase was prepared by covalent bonding of β -CD on silica particles via thiol-ene click chemistry. The resulting β -CD bonded silica (Click TE-CD) was characterized by elemental analysis, which proved the successful immobilization of β -CD on the silica support with thiol-ene click chemistry. Click TE-CD was chromatographically evaluated with a set of flavone glycosides under hydrophilic interaction chromatography (HILIC) mode, reversed-phase chromatography (RPLC) mode and supercritical fluid chromatography (SFC) mode. The acetonitrile content dependent "U" retention curves indicated its HILIC/RPLC mixed-mode retention behavior. The difference of the separation selectivity between HILIC, RPLC and SFC was described as orthogonality by using geometric approach. The orthogonalities between HILIC/RPLC, HILIC/SFC, and RPLC/SFC reached 69.8%, 50.8% and 50.8%, respectively. The separation of Chinese traditional medicine *Lignum Dalbergia Odorifera* extract under HILIC, RPLC and SFC modes indicated the potential of Click TE-CD stationary phase in the analysis of complex samples. The mixed-mode HPLC properties and excellent orthogonality demonstrated its flexibility in HPLC method development and its great potential in two-dimensional liquid chromatography separation on one HPLC column by different separation modes.

Key words: β -cyclodextrin (β -CD) stationary phase; thiol-ene click chemistry; flavone glycosides; orthogonality

* 通讯联系人, E-mail: guozhimou@dicp.ac.cn.

基金项目: 国家杰出青年科学基金项目(20825518); 国家自然科学基金青年基金项目(21005077).

收稿日期: 2012-11-30

环糊精(cyclodextrin, CD) 具有独特的外部亲水、内部疏水特性,人们合成了多种环糊精固定相,用于化合物的分离。在这些环糊精固定相中应用最广泛的是 β -CD 固定相。自从 Armstrong^[1]首次将 β -CD 稳定地共价键合到硅胶上制备成色谱固定相以来,键合 CD 固定相被广泛应用于正相、反相等模式的高效液相色谱中来分离手性化合物和位置异构体^[2,3]。1990 年 Alpert^[4]提出亲水色谱(hydrophilic interaction chromatography, HILIC)概念后,人们开始关注 β -CD 固定相在极性化合物分离方面的应用,将其用于亲水色谱来分离一些中等极性和极性较大的化合物^[5-7]。

Kawaguchi 等^[8]和 Fujimura 等^[9]分别合成了硅基氨和酰胺键合固定相,但这些固定相稳定性差,易水解。1985 年,Armstrong^[1]通过碳-氧-碳醚键连接方式把 β -CD 稳定键合到硅胶上,制成不易水解的键合 β -CD 固定相,该固定相可以有效地分离位置异构体和对映异构体^[10]。在此基础上,不同间隔臂的 CD 键合固定相和衍生化 CD 键合固定相得到很大发展。比较典型的为 Hargitai 等^[11]用 6 种不同的空间间隔臂将硅胶和 β -CD 连接起来,制得不同的 β -CD 键合手性固定相,并对 14 种手性化合物进行了拆分。Zhang 等^[12]通过 Staudinger 反应将 β -CD 键合到硅胶上,制备了几种不同衍生化的 β -CD 键合固定相。2001 年 Sharpless 等^[13]提出点击化学的概念。由于其具有高效、高选择性等优势,我们课题组把基于 Cu(I)催化的叠氮-炔基 1,3-偶极环加成反应的点击化学技术应用到色谱固定相合成中,制备了许多新型色谱固定相材料^[14-16]。在基于点击化学技术所制备的环糊精固定相中,具有代表性的主要有:Zhang 等^[17]以 CuSO₄/抗坏血酸钠催化体系合成了 β -CD 键合手性固定相,成功分离了一些手性化合物;Wang 等^[18]以 CuI(PPh₃)催化叠氮基修饰的环糊精与端炔修饰的硅胶反应制备了 3 种环糊精羟基不同取代的 β -CD 键合手性固定相;Guo 等^[19]通过叠氮修饰的环糊精参与的点击反应合成了新型环糊精固定相,拓展了点击反应合成环糊精固定相途径,并在反相和亲水模式下研究了一些强极性化合物的色谱保留行为;Zhao 等^[20]通过点击化学法合成了分别以四聚乙二醇、十二烷基二醇为间隔臂的 β -CD 键合固定相,并考察了其在反相液相色谱模式下的分离行为。随着点击化学研究的深入,巯基-烯(thiol-ene)这类非金属催化,没有金属残留的新型点击化学反应^[21],引起了人们的关注,并作为一种具有应用前景的点击化学反应被应用到固

定相合成中。Shen 等^[22]报道了通过巯基-烯点击化学法合成了一种半胱氨酸键合的两性离子亲水液相色谱固定相,并考察了该固定相在亲水模式下对极性化合物的色谱保留行为以及该固定相在亲水和反相二维色谱中的正交性。Chen 等^[23,24]应用巯基-烯点击化学法制备了用于毛细管电色谱的有机-无机杂化硅胶整体柱。基于巯基-烯点击化学反应无需金属催化的优势,本研究采用巯基-烯点击化学法合成了环糊精键合固定相(Click TE-CD),并对该固定相进行表征和色谱性能考察。以极性范围较广泛的黄酮苷样品考察其在反相色谱(RPLC)、亲水色谱(HILIC)、超临界色谱(SFC)等不同分离模式下的保留行为,同时研究其在各种分离模式下的正交关系。最后以含有黄酮类成分的中药样品降香提取物为实际样品,考察不同分离模式下的分离情况。

1 实验部分

1.1 仪器与试剂

高效液相色谱评价所用仪器为 Waters Alliance 高效液相色谱仪,包括 2695 型分离单元、自动进样器、柱恒温系统、2996 型光电二极管阵列检测器、Empower 色谱工作站。超临界流体色谱分析所用仪器为 Waters ACQUITY UPC²™ 超高效合相色谱系统,包括分离单元、自动进样器、柱恒温系统、光电二极管阵列检测器、Empower 色谱工作站。元素分析结果通过 Vario EL III 元素分析仪(德国 Elementar 公司)测得。色谱纯乙腈、甲醇为美国 Fisher 公司产品,乙酸、乙酸铵、烯丙胺为美国 Acros 公司产品,实验用水纯化自 Milli-Q 系统(美国 Millipore 公司),无水甲苯、二氯甲烷和 *N,N*-二甲基甲酰胺购自天津市科密欧化学试剂有限公司。硅胶(粒径 5 μ m,孔径 10 nm,比表面积 300 m²/g)购自日本富士硅化学有限公司,3-巯基丙基三甲氧基硅烷购自德国 ABCR 公司,偶氮二异丁腈购自上海化学试剂公司。黄酮苷类化合物对照品(纯度大于 95%)分别来源于中国药品生物制品检定所(北京)、中国科学院上海有机化学研究所和作者所在课题组自身纯化分离的产品。中药提取物降香是中国科学院知识创新工程重要方向性项目“基于现代理论和技术的复方中药系统研究”中的标准组分。

1.2 Click TE-CD 固定相的制备

Click TE-CD 固定相的合成主要参考 Ai 等^[25]所做的工作,其合成路线如图 1 所示。称取 10 g 硅胶置于三颈圆底烧瓶中,在 120 $^{\circ}$ C 下干燥过夜。然后加入 80 mL 无水甲苯,在氮气氛围下搅拌均匀。

加入 6 mL 3-巯基丙基三甲氧基硅烷,在 110 °C 下回流 24 h。反应完毕后,填料用玻璃砂芯漏斗抽滤,分别用 20 mL 甲苯、二氯甲烷、甲醇、水、甲醇洗涤,在 80 °C 下干燥过夜,得到巯基丙基硅胶(I)。

单取代-6^A-对甲苯磺酰基- β -环糊精按照 Guo 等文献^[19]所述方法合成。在三颈圆底烧瓶中加入 20 g 单取代-6^A-对甲苯磺酰基- β -环糊精,加入 70 mL 烯丙胺,在氮气氛围下搅拌均匀,升温至 40 °C 回流搅拌 16 h。反应完毕,加入甲醇分散,然后在搅拌的条件下逐步加入乙腈使产物析出。用玻璃砂芯漏斗抽滤,在 40 °C 下烘干获得单取代-6^A-烯丙氨基- β -环

糊精(II)。

在 250 mL 三颈圆底烧瓶中,加入 60 mL *N,N*-二甲基甲酰胺。然后加入 8 g 单取代-6^A-烯丙氨基- β -环糊精(II),8 g 巯基丙基硅胶(I)及 20 mg 偶氮二异丁腈,升温至 60 °C,在氮气氛围下回流搅拌 6 h。反应完毕,用玻璃砂芯漏斗抽滤,分别用 30 mL 水和甲醇洗涤,然后在 80 °C 下干燥过夜,得到 β -环糊精固定相 Click TE-CD(III)。采用匀浆法将所制备的固定相装填在 150 mm × 4.6 mm 不锈钢色谱柱管中,用于实验分析。

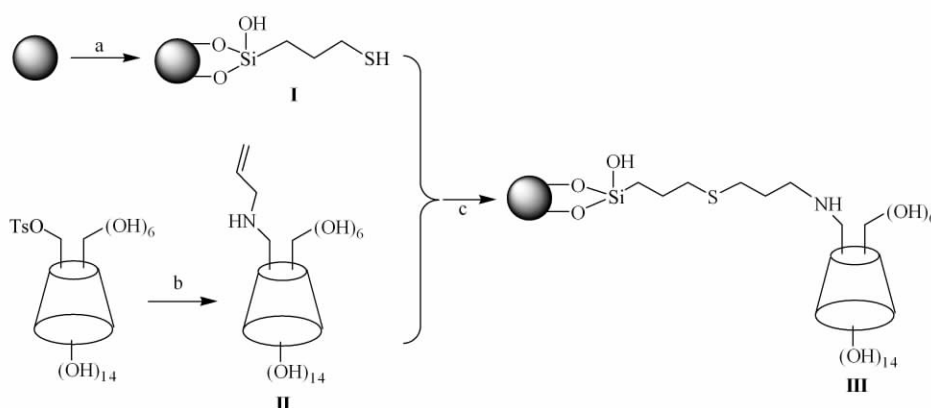


图1 Click TE-CD 固定相的制备

Fig. 1 Synthesis of Click TE-CD stationary phase

Reaction conditions: a. (3-mercaptopropyl) trimethoxysilane/anhydrous toluene, 110 °C; b. allylamine, 40 °C; c. *N,N*-dimethyl formamide/2, 2'-azobisisobutyronitrile, 60 °C.

I. 3-mercaptopropyl silica gel; II. mono-(6^A-*N*-allylamino-6^A-deoxy)- β -CD; III. Click TE-CD.

1.3 色谱条件

黄酮苷类化合物对照品分析条件:流动相 A 为乙腈;流动相 B 为 100 mmol/L 乙酸铵水溶液(pH 4.5);流动相 C 为纯水。RPLC 模式梯度为:0 ~ 30 min, 5% A-30% B-65% C → 40% A-30% B-30% C; 30 ~ 35 min, 40% A-30% B-30% C; 35 ~ 41 min, 40% A-30% B-30% C → 90% A-0% B-10% C。HILIC 模式梯度为:0 ~ 35 min, 95% A-5% B-0% C → 70% A-5% B-25% C; 35 ~ 36 min, 70% A-5% B-25% C。柱温 30 °C, 流速 1.0 mL/min, 检测波长 280 nm, 进样体积 10 μ L。SFC 分离流动相为:二氧化碳-甲醇(60:40, v/v), 柱温 40 °C, 流速 2.0 mL/min, 提取检测波长 280 nm, 背压 1.3×10^7 Pa, 进样体积 10 μ L。

1.4 数据处理

按照文献^[26]方法进行正交性评价,具体方法为:按照方程(1)对溶质在 RPLC、HILIC 和 SFC 模式下的保留时间(RT)进行归一化。

$$RT_{i(\text{norm})} = \frac{RT_i - RT_{\min}}{RT_{\max} - RT_{\min}} \quad (1)$$

其中 $RT_{\max}$ 和 $RT_{\min}$ 分别为溶质中最长和最短的保留时间。 RT_i 为溶质保留时间, $RT_{i(\text{norm})}$ 为溶质归一化保留时间。

将 RPLC、HILIC 和 SFC 模式的归一化保留时间在 5 × 5 个小方格上作图,描述二维分离状况,按照方程(2)进行正交度(O)计算。

$$O = \frac{\sum \text{bins} - \sqrt{P_{\max}}}{0.63P_{\max}} \quad (2)$$

其中 $\sum \text{bins}$ 为归一化保留时间二维分布图上所占格数, $P_{\max}$ 为总格数。

2 结果与讨论

2.1 Click TE-CD 固定相的元素分析表征

为了验证 β -环糊精是否键合到硅胶表面,采用元素分析仪分别对巯基丙基硅胶 I 和 Click TE-CD 键合相进行表征。其中巯基丙基硅胶 I 含碳量为 3.68%,含氮量为 0.08%。而 Click TE-CD 键合相的

含碳量为 5.64%, 含氮量为 0.21% 相比巯基丙基硅胶其含碳量增加 1.96%, 证明 β -环糊精通过巯基-烯点击反应已经成功键合到固定相表面。参照文献^[27] 根据其碳含量的增加量计算得到环糊精在硅胶表面的键合量为 $0.76 \mu\text{mol}/\text{m}^2$ 。

2.2 Click TE-CD 固定相保留机理研究

由于环糊精具有外亲水、内疏水的双重特性, 因而 Click TE-CD 固定相可能具有亲水和反相双重保留特性。因此以 3 种黄酮苷类化合物为例, 研究 Click TE-CD 固定相在不同乙腈浓度下的保留行为。3 种黄酮苷类化合物在 Click TE-CD 固定相上的保留时间随乙腈浓度的变化曲线均为 U 形, 即黄酮苷类化合物在 RPLC 和 HILIC 模式下都能很好地保留 (见图 2)。在 0 ~ 50% 乙腈范围内, 保留时间随乙腈含量增大而减小, 表现出 RPLC 的保留特性。而当乙腈含量在 50% 以上时, 保留时间随乙腈含量增大而增大, 表现出 HILIC 的保留特性。这与前人报道一致, 是亲水、反相双重保留行为的典型特征^[28]。

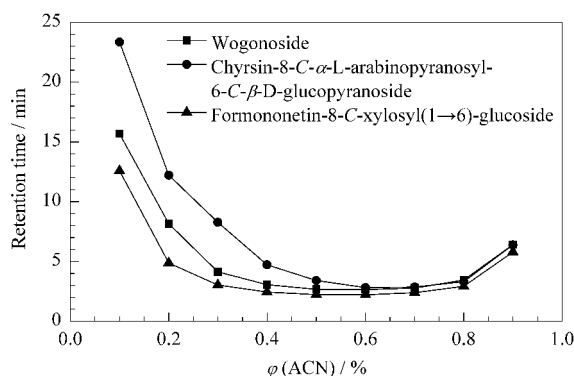


图 2 黄酮苷保留时间与流动相中乙腈含量的关系

Fig. 2 Dependency of retention times of flavone glycosides on acetonitrile (ACN) content

Mobile phase: 10 mmol/L NH_4Ac in ACN solution (pH 6.3) with content of ACN as indicated; flow rate: 1.0 mL/min; UV detection: 280 nm.

2.3 Click TE-CD 固定相在各种色谱分离模式下的正交性

黄酮苷是一类极性范围较广的化合物。由于 RPLC、HILIC、SFC 的分离机理有差异, 且环糊精内外的亲水性存在差异, 黄酮苷在各种分离模式下的选择性应有所区别。采用 Gilar 等^[26] 发展的几何计算方法, 选取 25 种黄酮苷类化合物, 研究了 Click TE-CD 固定相在 RPLC、HILIC、SFC 各种分离模式下的正交性。黄酮苷类化合物在 3 种分离模式下的保留时间和归一化保留时间见表 1。溶质样品数为 25, 因此二维空间被划分为 25 个方格, 对溶质在任意两种分离模式下的归一化保留时间作图, 分布到

二维空间中 (见图 3)。根据二维空间被占据的方格数, 计算出每 2 种分离模式下的正交度。结果表明, RPLC 和 HILIC 模式下的正交度为 69.8%、RPLC 和 SFC 模式下的正交度为 50.8%、HILIC 和 SFC 模式下正交度为 50.8%, 而且从图 4 中可以看出, 汉黄芩苷在 3 种分离模式下的保留行为具有显著差异性。因此, Click TE-CD 在构建二维液相色谱方面具有一定的潜在优势, 可以在一根色谱柱上实现两种不同模式的分离。Click TE-CD 固定相在各种不同的分离模式下的良好正交性是由环糊精的特殊结构所决定的。疏水的空腔和亲水的外缘可以使环糊精分子提供多种作用力, 包括氢键作用力、疏水作用力和偶极作用力等, 因此存在多种保留机理。不同机理涉及截然不同的分子间作用力, 适用于不同的色谱分离模式, 因此产生很好的正交性。

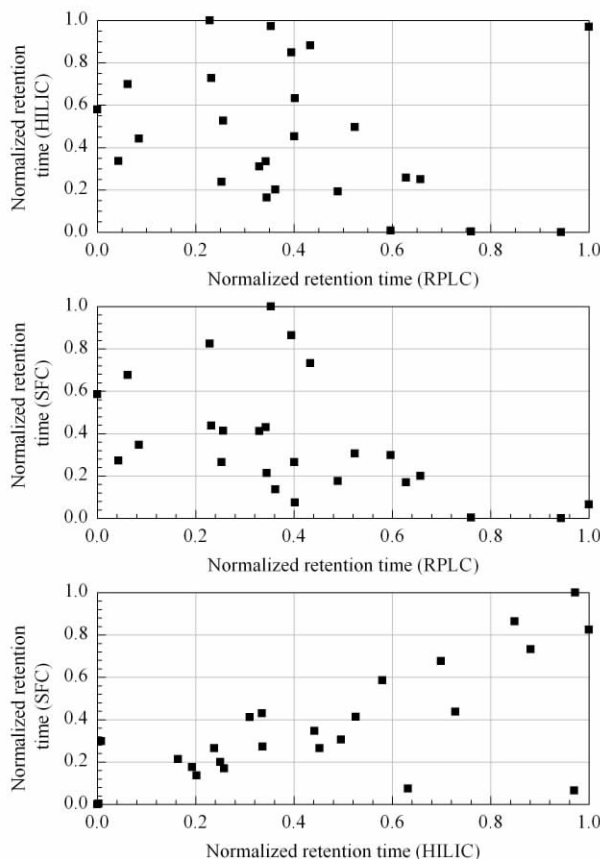


图 3 黄酮苷在各种分离模式下的归一化保留时间

Fig. 3 Normalized retention time plots of flavone glycosides under different separation modes

2.4 Click TE-CD 固定相在分析降香提取物中的应用

降香是一种传统中药材, 药理学研究表明降香中的有效成分具有抗炎、抑制中枢神经系统、抗凝血和血管舒张、抗血脂等作用。降香中的主要成分为挥发油和黄酮类化合物。对这些化合物的分离和结

构鉴定有利于降香的物质基础研究。本研究采用降香提取物为分离对象,考察 Click TE-CD 固定相在 RPLC、HILIC 和 SFC 分离模式下的分离情况。从图 5 中可见降香提取物在 SFC 和 RPLC 模式下分离情况较好,而在 HILIC 模式下分离情况较差。这可能是由于降香中所含的极性黄酮类成分较少的缘故。但从 3 种分离模式的谱图形貌的差别来看,Click TE-CD 固定相在 3 种分离模式下具有不同的分离选择性,这揭示了多维液相色谱分离复杂样品的潜力。因此,Click TE-CD 固定相可以用于分离复杂样品体系。不同分离模式在分离机理上的差别,使得应用该固定相建立多维色谱分离系统成为可能。

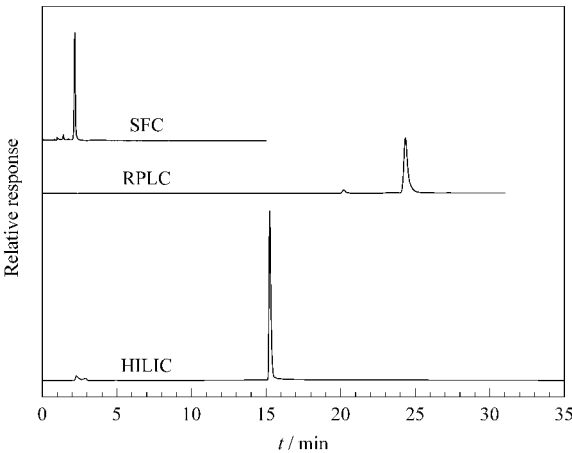


图 4 汉黄芩苷在不同分离模式下的色谱图

Fig. 4 Chromatograms of wogonoside under different separation modes

表 1 黄酮苷类化合物在不同分离模式下的保留时间和归一化保留时间

Table 1 Retention times and normalized retention times of flavone glycosides under different separation modes

Number	Flavone glycoside	RPLC		HILIC		SFC	
		Retention time/min	Normalized retention time	Retention time/min	Normalized retention time	Retention time/min	Normalized retention time
1	acacetin-7-rutinoside	17.157	0.597	2.217	0.008	5.342	0.298
2	apigenin-5-O- β -glucoside	13.677	0.402	10.666	0.632	2.298	0.075
3	ahyrsin-6-C- α -L-arabinopyranosyl-8-C- β -D-glucopyranoside	10.584	0.229	15.655	1	12.543	0.825
4	chrysin-8-C- α -L-arabinopyranosyl-6-C- β -D-glucopyranoside	13.558	0.395	13.615	0.849	13.074	0.864
5	wogonoside	24.346	1	15.249	0.970	2.174	0.066
6	hesperidin	12.386	0.330	6.314	0.310	6.898	0.412
7	puerarin	8.025	0.085	8.093	0.442	6.008	0.347
8	3'-methoxypuerarin	7.259	0.043	6.653	0.336	4.999	0.273
9	3'-hydroxypuerarin	6.500	0	9.966	0.580	9.279	0.586
10	4'-methoxydaidzin	15.227	0.489	4.715	0.193	3.670	0.175
11	daidzin	11.012	0.253	5.378	0.238	4.890	0.265
12	puerarin-6''-apioside	7.605	0.062	11.577	0.699	10.508	0.676
13	genistin	12.651	0.345	4.334	0.164	4.177	0.213
14	formononetin-8-C-apiosyl(1 $\rightarrow$ 6)-glucoside	11.070	0.256	9.237	0.526	6.911	0.413
15	formononetin-8-C-xylosyl(1 $\rightarrow$ 6)-glucoside	10.646	0.232	11.976	0.728	8.155	0.438
16	1,5- β -trihydroxy-3-methoxy-xanthonoid-8-O-glucoside	12.956	0.362	4.843	0.202	3.145	0.137
17	1,7- β -trihydroxy-3-methoxy-xanthonoid-7-O-xylosyl(1 $\rightarrow$ 2)xyloside	17.710	0.628	5.596	0.258	3.580	0.169
18	1,7- β -trihydroxy-3-methoxy-xanthonoid-7-O-rhamnosyl(1 $\rightarrow$ 2)xyloside	18.224	0.657	5.488	0.250	4.010	0.200
19	1-hydroxy-3,7- β -trimethoxy-xanthonoid-1-O-pimeoeroside	15.854	0.524	8.822	0.496	5.450	0.306
20	1-hydroxy-2,3,4,5-tetramethoxy-xanthonoid-1-O-pimeoeroside	13.664	0.401	8.228	0.452	4.890	0.265
21	1,5- β -trihydroxy-3-methoxyxanthonoid	20.058	0.760	2.152	0.003	1.325	0.004
22	1-hydroxy-3,7- β -trimethoxyxanthonoid	23.335	0.943	2.106	0	1.275	0
23	kaempferol-3-O-[2-O-(6-O-E-ferloyl)- β -D-glucopyranosyl]- β -D-galactopyranoside	14.235	0.433	14.042	0.881	11.266	0.732
24	quercetin-3-O-[2-O-(6-O-E-ferloyl)- β -D-glucopyranosyl]- β -D-galactopyranoside	12.800	0.353	15.281	0.972	14.930	1
25	neohesperidin	12.614	0.343	6.700	0.335	7.152	0.430

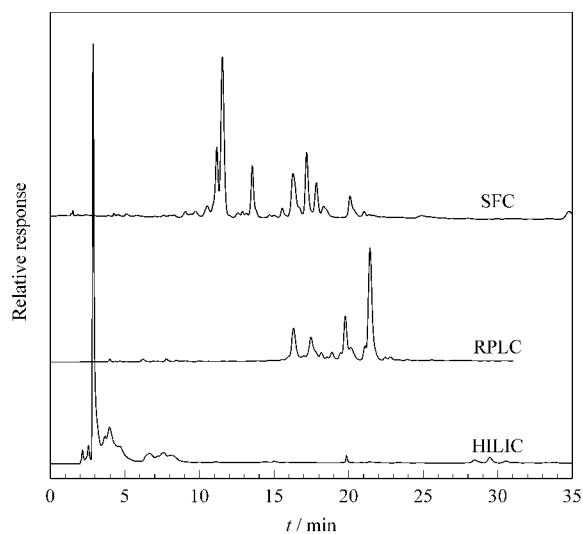


图 5 Click TE-CD 固定相在 HILIC、RPLC 和 SFC 模式下分离降香提取物的色谱图

Fig. 5 Chromatograms of *Lignum Dalbergia Odorifera* extract separated on Click TE-CD stationary phase under HILIC, RPLC and SFC modes

For HILIC and RPLC, mobile phase A: ACN; mobile phase B: 100 mmol/L NH_4Ac (pH 4.5); mobile phase C: water. Gradient for HILIC: 0–30 min, 95% A–5% B–0% C→70% A–5% B–25% C; 30–35 min, 70% A–5% B–25% C. Gradient for RPLC: 0–25 min, 5% A–30% B–65% C→40% A–30% B–30% C; 25–30 min, 40% A–30% B–30% C; 30–32 min, 40% A–30% B–30% C→90% A–0% B–10% C. Column temperature: 30 °C; flow rate: 1.0 mL/min; UV detection: 280 nm; injection volume: 10 μL . For SFC, mobile phase A: CO_2 ; mobile phase B: methanol. Gradient for SFC: 0–30 min, 95% A–5% B→60% A–40% B; 30–35 min, 60% A–40% B→95% A–5% B. Column temperature: 40 °C; flow rate: 2.0 mL/min; UV detection: 280 nm; back pressure: 1.3×10^7 Pa; injection volume: 10 μL .

3 结论

制备了基于巯基硅胶与单取代-6^A-烯丙氨基- β -环糊精点击反应的 β -环糊精共价键合固定相,考察了其在 RPLC、HILIC 和 SFC 模式下对黄酮苷类化合物的分离。色谱保留行为研究结果表明 Click TE-CD 固定相具有反相和亲水的双重保留特性,并且可以用于超临界流体色谱。由于 Click TE-CD 在各种分离模式之间具有较好的正交互补性,可以在一根色谱柱上通过改变流动相实现不同分离模式的转换和分离选择性调控。其在复杂中药组分的多模式分离中具有较好的应用价值。

参考文献:

- [1] Armstrong D W. US Patent ,4539399 ,1985
- [2] Lai X H , Tang W H , Ng S C. J Chromatogr A ,2011 ,1218: 3496
- [3] Wang Y , Young D J , Tan T T Y , et al. J Chromatogr A ,2010 ,1217: 7878
- [4] Alpert A J. J Chromatogr A ,1990 ,499: 177
- [5] Berthod A , Berthod L , Armstrong D W. J Liq Chromatogr Related Technol ,2005 ,28: 1669
- [6] Zhang H , Guo Z M , Li W , et al. J Sep Sci ,2009 ,32: 526
- [7] Feng J T , Guo Z M , Shi H , et al. Talanta ,2010 ,81: 1870
- [8] Kawaguchi Y , Tanaka M , Nakae M , et al. Anal Chem ,1983 ,55: 1852
- [9] Fujimura K , Ueda T , Ando T. Anal Chem ,1983 ,55: 446
- [10] Paleologou M , Li S , Purdy W C. J Chromatogr Sci ,1990 ,28: 319
- [11] Hargitai T , Kaida Y , Okamoto Y. J Chromatogr A ,1993 ,628: 11
- [12] Zhang L F , Wong Y C , Chen L , et al. Tetrahedron Lett ,1999 ,40: 1815
- [13] Kolb H C , Finn M G , Sharpless K B. Angew Chem Int Ed ,2001 ,40: 2004
- [14] Guo Z M , Lei A W , Liang X M , et al. Chem Commun ,2006: 4512
- [15] Guo Z M , Lei A W , Zhang Y P , et al. Chem Commun ,2007: 2491
- [16] Guo Z M , Liu Y F , Xu J Y , et al. J Chromatogr A ,2008 ,1191: 78
- [17] Zhang Y P , Guo Z M , Ye J X , et al. J Chromatogr A ,2008 ,1191: 188
- [18] Wang Y , Xiao Y , Tan T T Y , et al. Tetrahedron Lett ,2008 ,49: 5190
- [19] Guo Z M , Jin Y , Liang T , et al. J Chromatogr A ,2009 ,1216: 257
- [20] Zhao Y Y , Guo Z M , Zhang Y P , et al. Talanta ,2009 ,78: 916
- [21] Hoyle C E , Bowman C N. Angew Chem Int Ed ,2010 ,49: 1540
- [22] Shen A J , Guo Z M , Cai X M , et al. J Chromatogr A ,2012 ,1228: 175
- [23] Chen Y Z , Wu M H , Wang K Y , et al. J Chromatogr A ,2011 ,1218: 7982
- [24] Wang K Y , Chen Y Z , Yang H H , et al. Talanta ,2012 ,91: 52
- [25] Ai F , Li L S , Ng S C , et al. J Chromatogr A ,2010 ,1217: 7502
- [26] Gilar M , Olivova P , Daly A E , et al. Anal Chem ,2005 ,77: 6426
- [27] Kibbey C E , Meyerhoff M E. Anal Chem ,1993 ,65: 2189
- [28] Liu X D , Pohl C. J Chromatogr A ,2008 ,1191: 83