

乙草胺对映体的手性识别

王鹏, 江树人, 刘东晖, 王萍, 姜伟, 周志强

(中国农业大学理学院应用化学系, 北京100094)

摘要 乙草胺对映异构体在纤维素衍生物手性固定相上得到了分离, 分离系统为高效液相色谱, 流动相为正己烷和石油醚, 流动相中添加了乙醇、丙醇、异丙醇和丁醇为极性改性剂, 考察了各种改性剂及其含量对拆分的影响。在0~25℃范围内研究了温度对拆分的影响。试验结果显示, 丙醇和丁醇在2%~15%含量范围内对乙草胺没有分离效果, 乙醇和异丙醇有一定的分离效果。流动相中醇含量的减少及温度的降低有利于对映体的拆分, 在异丙醇含量为2%, 温度为0℃时有最佳的分离效果, 分离因子为1.20。

关键词 乙草胺, 对映体, 高效液相色谱, 手性拆分

中图分类号: TQ457.2

文献标识码: A

文章编号: 1006-0413(2005)03-113-02

Chiral Recognition of Acetochlor Enantiomers

WANG Peng, JIANG Shu-Ren, LIU Dong-Hui, WANG Ping, JIANG Wei, ZHOU Zhi-Qiang

(Department of Applied Chemistry, College of Science, China Agricultural University, Beijing 10094, China)

Abstract: Acetochlor enantiomers were separated using high performance liquid chromatography (HPLC) with a cellulose derivative fixed phase. The mobile phase was *n*-hexane or petroleum ether with the additives ethanol, propanol, 2-propanol, and butanol serving as polar modifiers. The influence on separation of these modifiers and their concentration was investigated across a temperature range of 0-25 °C. Propanol and butanol at 2-15% provided no separation, while ethanol and 2-propanol provided some separation. Reducing alcohol concentration and temperature facilitated separation. Best separation results were obtained with 2% 2-propanol at 0 °C, yielding a separation factor of 1.20.

Key words: acetochlor, enantiomer, HPLC, chiral separation

乙草胺化学名称为2'-乙基-6'-甲基-N-(乙氧甲基)-2-氯代乙酰替苯胺。属酰胺类选择性芽前除草剂, 其作用机理为干扰核酸代谢及蛋白质合成。对马唐等禾本科杂草活性高, 反枝苋敏感, 对藜、马齿苋、大豆菟丝子、龙葵等杂草有一定防效。土壤吸附强, 淋漏少。乙草胺分子结构如图1所示, 分子中含有一不对称轴, 使得分子具有手性^[1]。手性农药对映体往往具有不同的环境行为, 包括毒性、毒理、降解、代谢等。目前有关手性农药异构体选择性环境行为的研究非常少^[2,3], 手性农药对映体分离分析检测方法难于建立是阻碍该研究领域发展的主要原因。

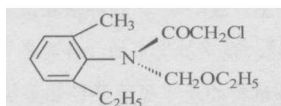


图1 乙草胺的分子结构

手性化合物的分离方法较多, 常用的如高效液相色谱法、气相色谱法、毛细管电泳法等。本文以纤维素的衍生物纤维素-三(3,5-二甲基苯基氨基甲酸酯)手性固定相于高效液相色谱上对乙草胺进行了拆分研究。比较了两种流动相的分离效果, 考察了醇改

性剂含量对拆分的影响, 为了优化拆分并在0~25℃范围内研究了温度的影响情况。

1 试验部分

1.1 仪器及试剂

高效液相色谱仪 (Agilent 1100) 3,5-二甲基苯基异氰酸酯 (Merck 公司); 微粒硅胶 (中国科学院兰州化学物理研究所): 球形, 粒度5~7μm, 比表面积110m²/g, 平均孔径6.7nm; 微晶纤维素 (上海试剂四厂); 3-氨基三乙氧基硅烷 (KH-550, 辽宁盖县化工厂); 乙草胺 (89%, 中国农业大学农药残留分析实验室)。

1.2 色谱条件

色谱柱 250×4.6mm i.d. (自制^[4]), 考察温度的范围为0~25℃, 除此之外色谱操作在室温下进行, 流动相为正己烷和石油醚, 正己烷流动相中考察了乙醇、丙醇、异丙醇和丁醇的含量对拆分的影响, 石油醚流动相中则以异丙醇为改性剂。流速1.0ml/min, 进样量10ml, 检测波长254nm。考察温度的影响试验中, 以正己烷为流动相, 改性剂为异丙醇, 含量为2%。其

收稿日期: 2004-09-14

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (20377052)

作者简介: 王鹏 (1978-), 男, 辽宁大连人, 中国农业大学博士研究生, 从事手性农药的分离分析研究。电话: 010-62732937, Email: zqzhou@cau.edu.cn

中色谱柱的死时间 (t_0) 均用 1,3,5-三叔丁基苯测定。容量因子 $k':(t-t_0)/t_0$, 分离因子 $\alpha: k_2'/k_1'$, 分离度 $R_s: 2(t_2-t_1)/(w_1+w_2)$ 。

2 结果与讨论

2.1 醇对拆分的影响

正己烷流动相条件下比较了 4 种醇对分离的影

响, 结果发现丙醇和丁醇在试验的含量范围内没有拆分效果, 乙醇和异丙醇的拆分结果及含量的影响列于表 1 中, 由表 1 可见, 乙草胺在手性固定相上的保留非常弱, 在异丙醇含量为 2% 时的分离因子为 1.13。以异丙醇为改性剂在石油醚流动相条件下进行了拆分, 试验结果如表 2 所示, 在异丙醇含量为 2% 时, 有最大分离因子为 1.12。

表 1 醇对乙草胺对映体拆分的影响

含量(%)	乙醇				异丙醇			
	k_1'	k_2'	α	R_s	k_1'	k_2'	α	R_s
15	1.92	1.92	1.00	0	1.90	2.03	1.06	0.58
10	2.15	2.15	1.00	0	2.15	2.31	1.08	0.65
5	2.40	2.57	1.07	0.61	2.67	2.94	1.10	0.77
2	3.04	3.32	1.09	0.73	3.69	4.15	1.13	0.92

表 2 石油醚流动相条件下异丙醇含量对手性拆分的影响

异丙醇含量(%)	k_1'	k_2'	α	R_s
15	1.88	2.02	1.07	0.49
10	2.14	2.29	1.07	0.64
5	2.81	3.11	1.10	0.76
2	3.85	4.32	1.12	0.83

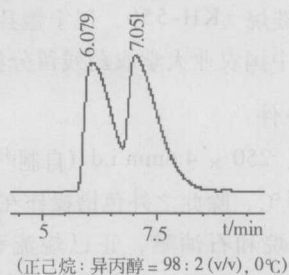
2.2 温度对拆分的影响

温度对乙草胺对映体拆分的影响见表 3, 在 0 时有最佳分离效果, 分离因子和分离度分别为 1.20 和 1.05。随着温度的升高, 分离因子和分离度逐渐减小。乙草胺对映体的分离色谱图如图 2 所示。

表 3 温度对手性拆分的影响

温度(°C)	k_1'	k_2'	α	R_s
0	4.53	5.41	1.20	1.05
5	4.45	5.32	1.20	0.97
10	4.31	5.06	1.17	0.95
15	4.05	4.73	1.17	0.89
20	3.78	4.30	1.14	0.82
25	3.52	3.99	1.13	0.80

正己烷/异丙醇 = 98/2 (v/v)



(正己烷: 异丙醇 = 98: 2 (v/v), 0°C)

图 2 乙草胺对映体的色谱拆分图

试验结果显示, 在本文所使用的流动相模式下列纤维素-三(3,5-二甲基苯基氨基甲酸酯)手性固定相对乙草胺对映体有一定的手性识别能力, 流动相中醇含量的减少及温度的降低有利于分离, 对乙草胺对映体的拆分条件还有待于进一步优化。

参考文献

- [1] Muller M D, Buser H R. Environmental behavior of acetamide pesticide stereoisomers[J]. Environ Sci Technol, 1995, 29 (8): 2023-2030
- [2] Lewis D L, Garrison A W, Wommack K E, et al. Influence of environmental changes on degradation of chiral pollutants in soils[J]. Nature, 1999, 401: 898-901
- [3] Williams G M, Harrison I, Carlick C A, et al. Changes in enantiomeric fraction as evidence of natural attenuation of mecoprop in a limestone aquifer[J]. J Contam Hydrol, 2003, 64(3-4): 253-267
- [4] Zhou Z Q, Wang P, Jiang S R, et al. The preparation of polysaccharide-based chiral stationary phases and the direct separation of five chiral pesticides and related intermediates[J]. J Liq Chromat Rel Technol, 2003, 26: 2873-2880

责任编辑: 陈启辉

江苏将施行蔬菜使用农药“管理办法”

江苏省目前正在制订《江苏省蔬菜使用农药管理办法(草案)》, 管理办法规定, 使用违禁农药或出售农药超标蔬菜最高可处以 3 万元的罚款, 该管理办法有望自 2005 年 3 月 1 日起施行。

《草案》中规定, 蔬菜农药检测由政府“买单”。同时, 为确保老百姓吃上“放心菜”, 该办法在蔬菜进入市场时设立了多道“门槛”。蔬菜批发市场、各类集贸市场举办单位或者其经营服务机构和超市等蔬菜经营单位, 应当与蔬菜经营者通过协议的方式共同约定, 如果发现农药残留量超标的蔬菜, 由蔬菜经营者就地销毁。农业、工商或者质量技术监督部门应当建立流动检测制度, 加强对上市蔬菜的抽样检测, 并将检测结果予以公示。

该办法对使用违禁农药和出售农药超标蔬菜也作出了相应规定, 蔬菜生产者将违禁农药用于蔬菜生产的, 由农业行政主管部门给予警告, 责令其销毁所生产的蔬菜, 并处 5000 元以上 3 万元以下罚款。