

## 2,2-二苯环丙烷酸农药中间体的对映体分离研究

何红梅,潘春秀,蔡小军,徐秀珠

(浙江大学 分析测试中心,浙江 杭州 310027)

**摘要:**利用 Pirkle 型(S, S) - Whelk - O1 手性固定相对 2,2-二苯环丙烷羧酸农药中间体进行了对映体分离研究。考察了在流动相正己烷中,异丙醇的浓度变化对手性分离的影响,初步探讨了其手性识别机理,结果表明,(S,S) - Whelk - O1 上溶质与固定相之间主要是通过吸引作用发生手性识别。

**关键词:**2,2-二苯环丙烷羧酸;对映体分离;高效液相色谱;手性固定相

**中图分类号:**O658

**文献标识码:**A

**文章编号:**1671-8798(2003)S0-0071-02

拟除虫菊酯杀虫剂最初是对天然植物中除虫菊素的杀虫作用及化学结构进行研究,然后开始人工模拟合成的一类杀虫剂,是近 50 年来迅速发展的一类高效、安全、新型杀虫剂,具有触杀、胃毒作用和驱避、击倒力快的特点,可防治多种作物上的多种害虫。在拟除虫菊酯杀虫剂中,越来越多光学活性产品进入工业化生产。这类手性仿生农药拟除虫菊酯及抗生素 citastatin 等具有生理活性的物质是含手性环丙烷化合物,2,2-二苯环丙烷羧酸是一种中间体,其对映体分离尚未见文献报道。

Whelk - O1 是 Pirkle 型手性固定相<sup>[1,2]</sup>,其立体识别基于三点作用原理,其手性选择部分具有  $\pi$  授受基团,因此带  $\pi$ -酸或  $\pi$ -碱的对映体均能获得有效分离。本文利用(S, S) - Whelk - O1 手性柱对 2,2-二苯环丙烷羧酸进行了对映体分离研究,考察了流动相正己烷中异丙醇浓度的变化对手性分离的影响,在此基础上对其手性识别机理进行探讨。

### 1 实验部分

#### 1.1 仪器与试剂

Waters 2690 高效液相色谱仪, Waters 996 光电二极管阵列检测器, Waters Millennium<sup>32</sup> 软件系统。2,2-二苯环丙烷羧(2,2-Biphenyl-cyclopropanecarboxylic acid)(以下简称环丙烷酸,结构见图 1)(浙江大学化学系)。正己烷(99%, A.R., 杭州炼油厂);异丙醇(99.8%, HPLC 试剂,上海陆都化学试剂厂);乙醇(99.8%, 杭州长征化工厂);其他试剂均为国产分析纯或化学纯。

#### 1.2 实验方法

1.2.1 手性柱 (S,S) - Whelk - O1(12  $\mu$ m, 250 mm  $\times$  4.0 mm i.d.)手性柱(结构见图 2)。

1.2.2 样品和流动相的制备 样品用乙醇配成合适浓度,经 0.2  $\mu$ m 微孔膜过滤。将醇、酸和正己烷配成所需比例,经 0.5  $\mu$ m 微孔膜过滤并超声脱气。

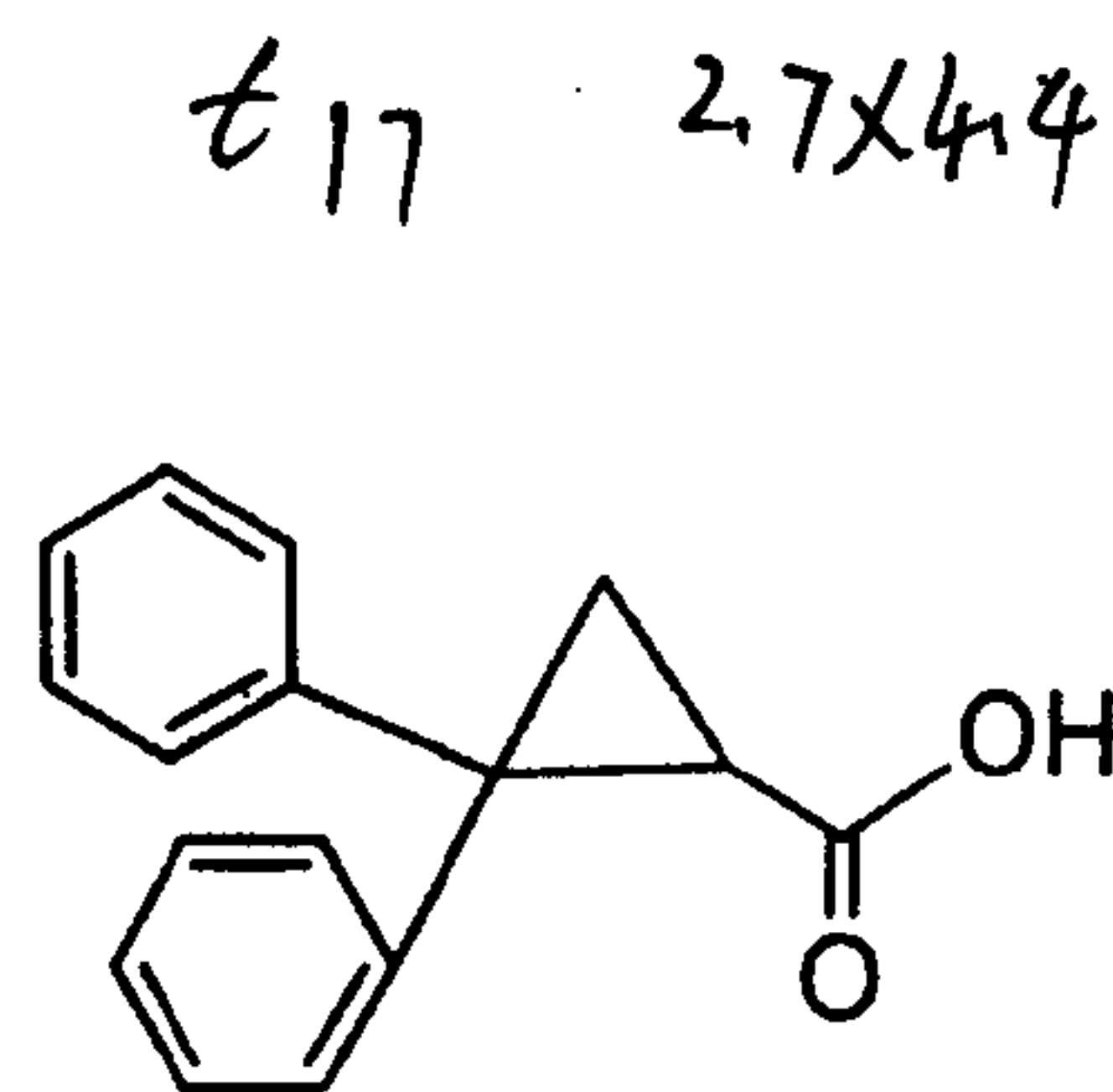


图 1 2,2-二苯环丙烷羧酸的结构

收稿日期:2003-09-25

作者简介:何红梅(1978—),女,在读研究生,浙江人,主要从事色谱分析方法研究。

## 2 结果与讨论

改变正己烷中异丙醇的浓度(含 0.1% 乙酸)进行对映体分离,结果示于表 1。(S,S)-Whelk-O1 手性柱上的对映体分离色谱图及对应峰的紫外光谱图见图 3,此两峰紫外光谱图几乎相同,可确定为对映异构体。

由表 1 显示:环丙烷酸未获得基线分离;异丙醇含量从 5% 减小到 1%,保留因子增加了 279%,分离度增加了 450%,分离因子也增加了 16.8%。分离因子增加,说明流动相极性的改变对手性固定相识别的实质有影响。随着异丙醇浓度的减少,其对氢键点的竞争作用减弱,溶质的保留增强,分离度增大,表明在 Whelk-O1 上决定溶质保留和发生手性识别的关键是溶质与固定相之间的吸引作用,包括氢键作用和苯环之间的  $\pi-\pi$  作用。

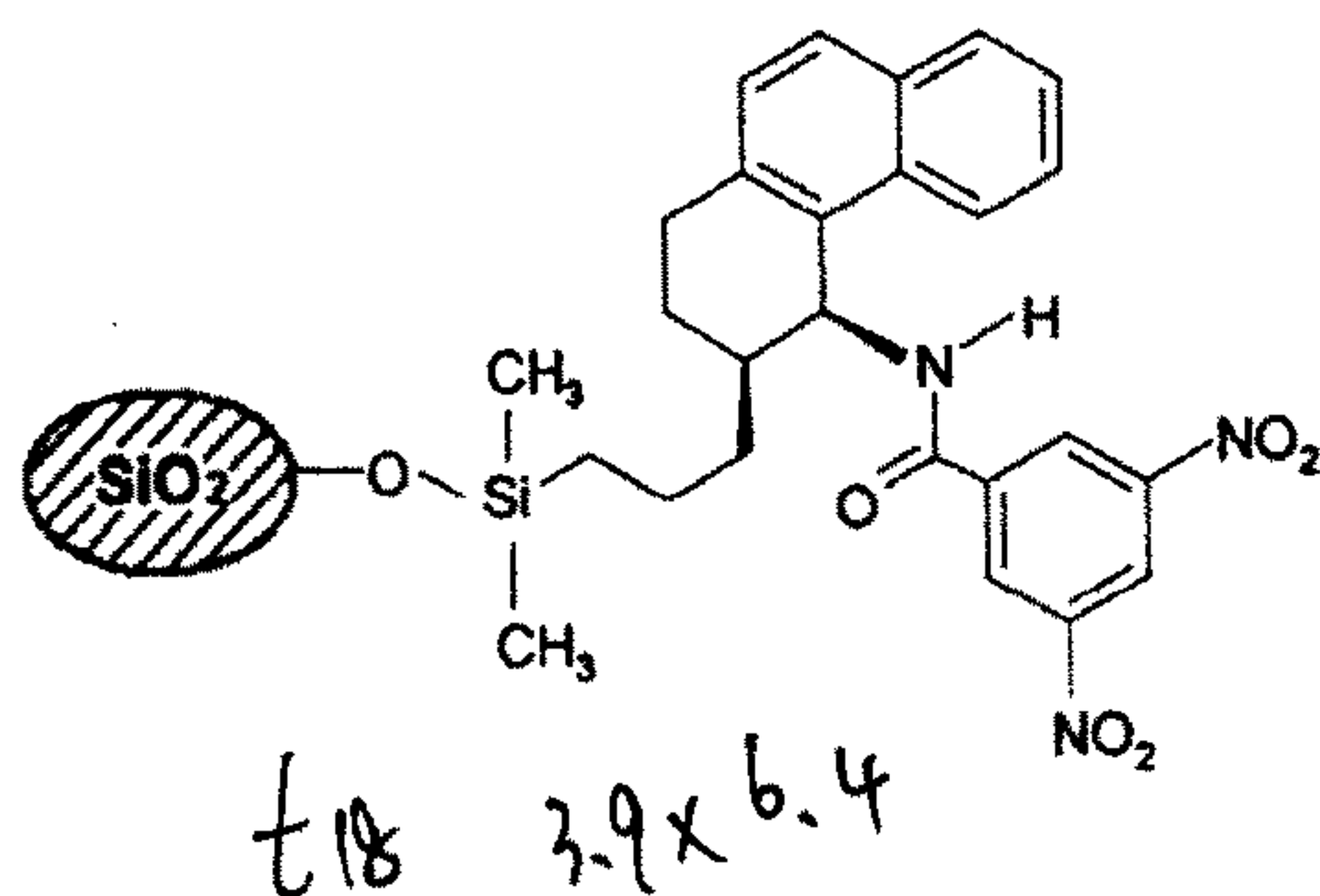


图 2 (S,S)-Whelk-O1 手性固定相的结构

表 1 流动相中异丙醇浓度对酸性手性化合物在 Whelk-O1 上对映体分离的影响

| 异丙醇含量/% | $k_2'$ | $\alpha$ | $R_s$ |
|---------|--------|----------|-------|
| 10      | 0.80   | 1.00     |       |
| 5       | 1.37   | 1.07     | 0.18  |
| 3       | 2.03   | 1.10     | 0.35  |
| 2       | 3.23   | 1.14     | 0.99  |
| 1       | 5.19   | 1.25     | 0.99  |

色谱条件:流速, 1.5 mL/min; 温度, 25℃; 检测波长, 205 nm。

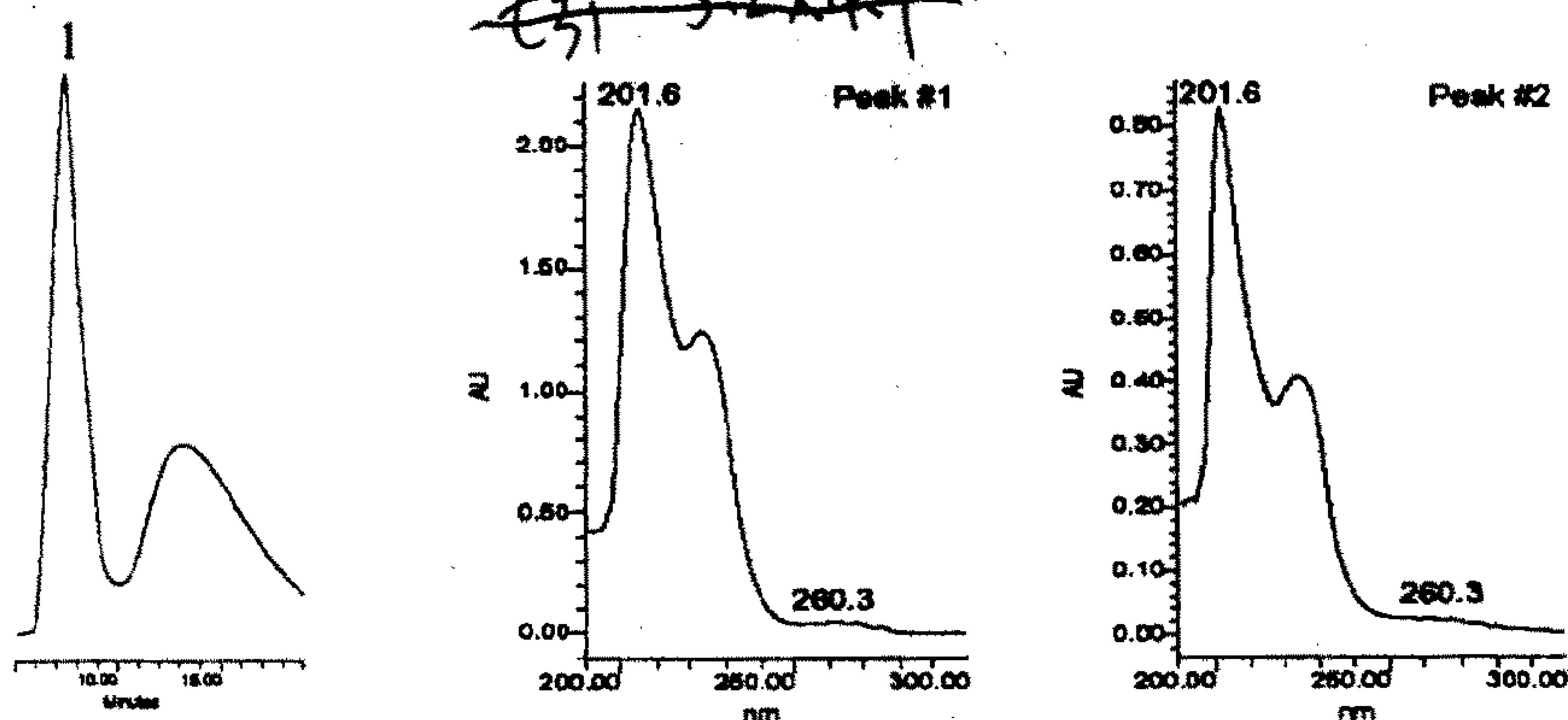


图 3 环丙烷酸在 (S,S)-Whelk-O1 手性柱上的对映体分离色谱图及紫外光谱图

色谱条件:流动相,正己烷-异丙醇-乙酸(99:1:0.1v/v);流速,1.5 mL/min;温度,25℃;检测波长,205 nm。

## 3 结论

本文在(S,S)-Whelk-O1 上首次对环丙烷酸进行了手性分离研究,研究了流动相正己烷中异丙醇浓度对手性分离的影响,探讨了其手性识别机理。结果表明:环丙烷酸在实验条件下未获基线分离,其与固定相之间主要是通过吸引作用发生手性识别的。

致谢 Pirkle 型(S,S)-Whelk-O1 手性柱子由德国 J.N. Kinkel 教授赠送,特此致谢!

## 参考文献:

- [1] Pirkle W H, Brice L J, Caccamese S. Facile separation of the enantiomers of diethyl N-(aryl)-1-amino-1-arylmethanephosphonates on a rationally designed chiral stationary phase[J]. J Chromatogr A, 1996, 721(2): 241-246.
- [2] Kennedy J H. Comparison of chiral separations on polysaccharide chiral stationary phases to an improved Pirkle phase[J]. J Chromatogr A, 1996, 725(2): 219-224.

(下转第 81 页)