

硫苷反相色谱分离保留机理的量子化学研究

王志刚,袁丽凤,郭伟强

(浙江大学化学系,浙江 杭州 310028)

摘 要:应用量子化学中的 AM1 法,从分子的电子结构水平探讨硫苷的色谱保留机理,借助多元线性回归方法建立了硫苷在 C_{18} 上的定量结构-色谱保留关系(QSRR)相关方程。结果表明,硫苷与固定相相互作用的体系总能量,分子偶极距,流动相氢键作用与保留值之间具有一定的相关性。

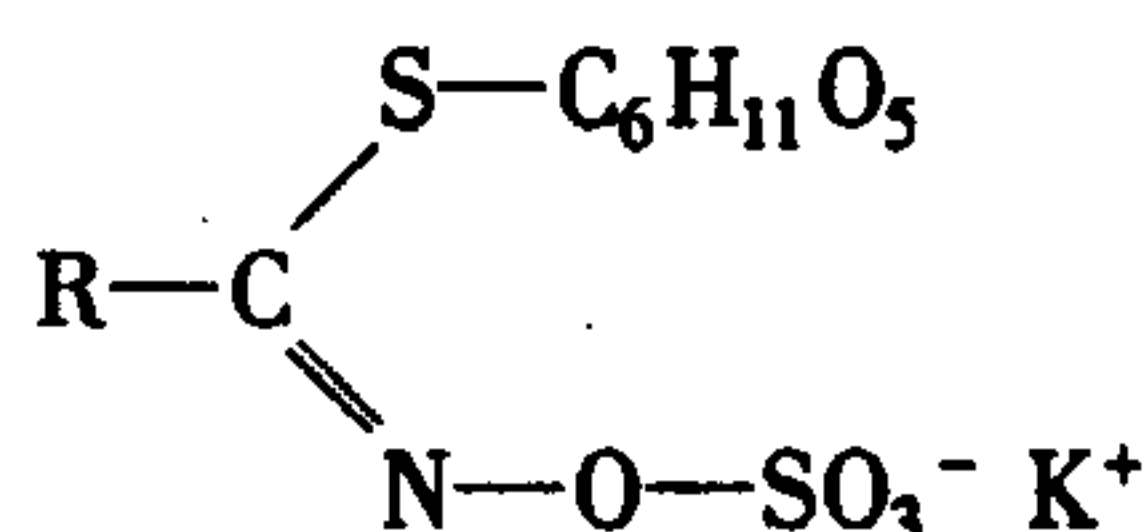
关键词:硫苷;定量结构-色谱保留关系(QSRR);AM1 法;保留值

中图分类号:O658

文献标识号:A

文章编号:1671-8798(2003)S0-0059-03

近年来,分子结构与色谱保留定量相关(QSRR)研究在色谱领域中日益受到关注。QSRR 研究对预测保留值、选择分离条件、探索色谱保留机理和研究分子识别方法等都有重要意义。目前 QSRR 研究已经从不同角度建立了许多方法^[1,2]。本文把溶质与固定相看作一个通过超分子作用力相互作用的整体,近而用量子化学 AM1 法^[3],从分子的电子结构水平探讨色谱保留机理。硫代葡萄糖苷(硫苷)结构如下:



硫代葡萄糖苷作为十字花科蔬菜中主要的含硫化合物,其生物活性很早就引起了人们的兴趣,硫代葡萄糖苷在内源芥子酶的作用下容易发生降解,其降解产物(如腈类、硫氢酸酯类和异硫氢酸酯类)很多都具有毒性,对脊椎动物的成长有害^[4,5],最典型的是由 2-羟基-3-丁烯基硫苷衍生而得的氧氮杂环戊烷,其主要存在于油菜籽中,它的存在严重影响了油菜籽中植物蛋白的应用价值,因此油菜籽的脱毒工作已经成为了国内外研究的重大课题。另外已有文献报道其对病虫害的防治具有很好的效果,是很好的植物杀虫剂^[6]。除此以外,硫苷的生物活性主要表现在其抗癌活性上。到目前为止,硫苷及其代谢产物在抗癌方面的作用已经得到了很多专家的证实,对硫苷的提纯和分离有很好的应用价值。但目前对硫苷的分离存在一定的局限性。因此,有必要对硫苷的保留机理进行研究。

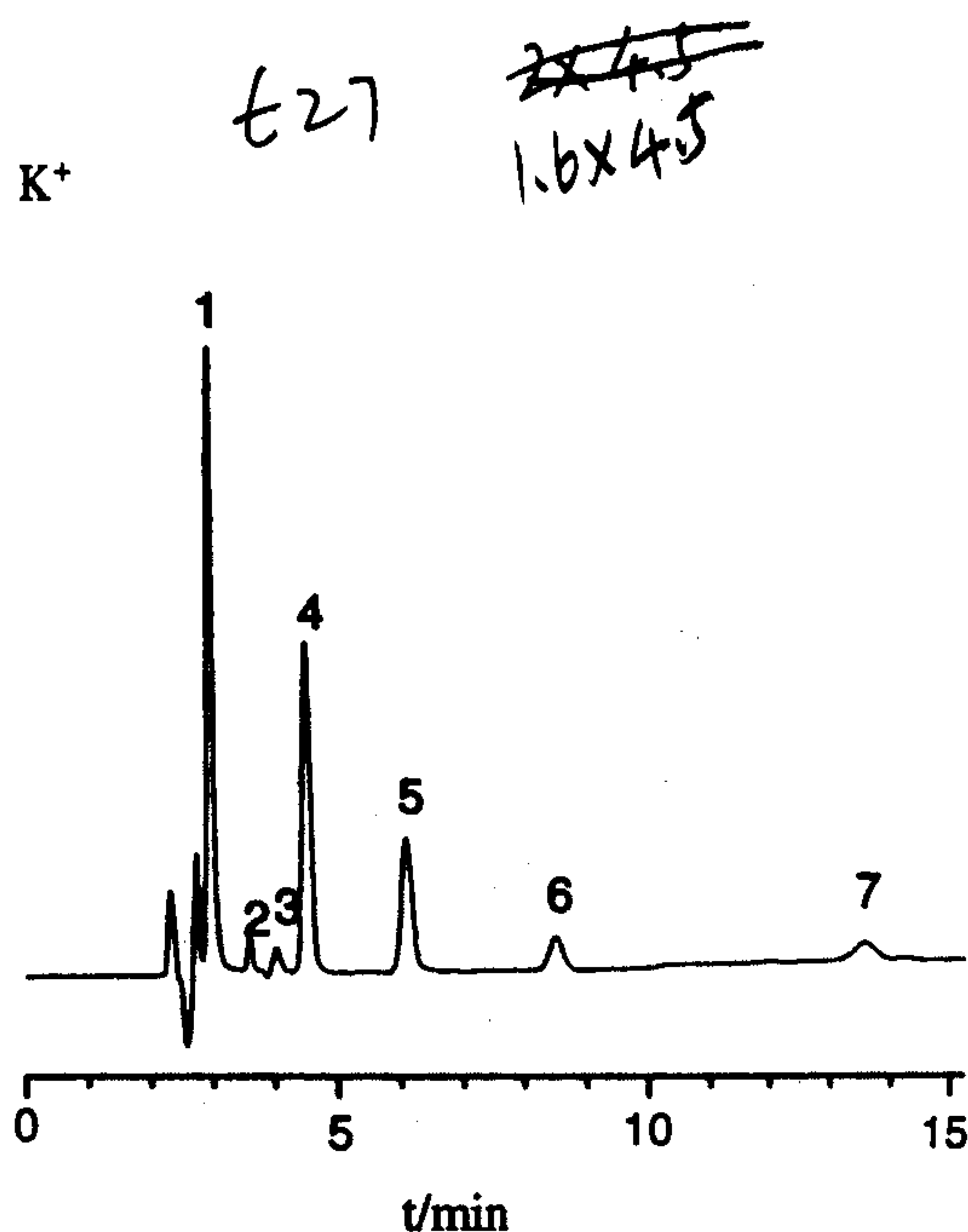


图1 硫代葡萄糖苷的色谱分离

收稿日期:2003-09-10

作者简介:王志刚(1976—),男,在读研究生,浙江人,主要从事色谱分析研究。

1 实验部分

1.1 液相色谱分离条件

色谱柱为:Kromstar ODS(4.6 mm×200 mm);流动相组成为甲醇:水=20:80,含0.2%三乙胺,用醋酸调节pH为5.5;紫外检测波长230 nm,得到硫苷的分离谱图(见图1)。

1.2 程序软件

本文采用分子结构优化软件包MOPAC7.0中的AM1,经PIII-450微机上运行得结果。线性回归及相关数据分析借助Excel软件进行处理。

1.3 量子化学计算过程

油菜籽中的7种硫苷不同之处在于R基团的不同。本文认为R基团与C₁₈烷烃形成超分子体系。把超分子体系中的各原子的三维空间粗略坐标(x,y,z)输入,建造各分子的标准结构,然后进行分子力学优化,最后经AM1的全构型优化,得到最佳的分子构型。所得体系能量、分子偶极距、电子云密度及各硫苷的色谱保留时间示于表1。

表1 硫代葡萄糖苷各组分的量化计算结果

序号	名 称	总能量(E/eV)	偶极距	氢键电子云密度	保留时间 t _R (min)
1	2-羟基-3-丁烯基硫硫苷	-655 6.546 94	8.618	6.303 3	2.97
2	5-甲硫氧基戊基硫苷	-709 2.494 73	13.484	6.772 1	3.61
3	2-羟基-4-戊烯基硫苷	-671 4.481 56	11.216	6.303 6	4.04
4	3-丁烯基硫苷	-623 9.755 21	7.825	/	4.52
5	4-戊烯基硫苷	-639 2.401 49	8.303	/	6.10
6	吲哚-3-甲基硫苷	-709 7.293 49	16.543	/	8.51
7	苯乙基硫苷	-677 9.709 91	8.824	/	13.55

2 结果与讨论

将表1中7种硫苷的与体系的总能量,偶极距,电子云密度运用EXCEL软件进行多元回归,建立最佳的多元线性方程为:

$$\lg t = -0.00083E - 0.00229\mu^2 - 0.0699e - 4.31455$$

式中,t:保留时间;E:体系总能量; μ :分子偶极距;e:形成氢键的氧原子上的电子云密度。

从所得的数据和方程可以看出,由量子化学AM1法计算的体系总能量,偶极距,电子云密度与保留时间存在着一定的相关性。保留时间的大小主要受到三个方面的影响。

2.1 超分子体系的总能量

根据色谱分离的原理,对于结构相关的同类化合物而言,溶质的色谱保留值主要反映了溶质参与分子间非极性或色散作用力的能力。在非极性固定相上,量化计算的分子总能量反应了这种保留能力。从硫苷在C₁₈上得到的数据及回归方程的系数(负值)表明能量越大其越不稳定,保留时间越短。但同时也看到了总能量对硫苷在C₁₈上的保留能力并不是唯一的影响因素。

2.2 分子偶极距

由于溶质分子的偶极距相差比较大,同时流动相采用的是极性的甲醇/水溶液。由分子偶极距和偶极距间产生的作用力就有大有小。数据表明偶极距越大其与流动相作用力就越大,保留时间就越小。如吲哚-3-甲基硫苷的能量比苯乙基硫苷小,但是吲哚-3-甲基硫苷的偶极距比苯乙基硫苷大,综合考虑结果吲哚-3-甲基硫苷的保留值比苯乙基硫苷小。

2.3 与流动相的氢键作用

在7种硫苷的R基团上,其中2-羟基-3-丁烯基硫苷,2-羟基-4-戊烯基硫苷存在羟基,5-甲硫氧基戊基硫苷存在甲硫氧基,它们都有氧原子,能与流动相甲醇形成氢键。由于氢键的作用力比范德华作用力强,因此在硫苷的保留时间上就贡献较大。本文以R基团上的氧原子上的电子云密度作为衡量氢键大小的参数。认为电子云密度越大其提供电子对的能力就越大,与流动相形成作用力就越大。同时从方程的系数中可以看出氢键作用的系数是偶极距系数的30.5倍,是总能量系数的83.013倍。本文认为硫苷在反相色谱中以极性的甲醇/水溶液作为流动相时,氢键的作用是最突出的。

3 结 论

本文将硫苷与 C_{18} 烷烃看作一个超分子体系进行研究,应用量子化学的AM1法,对其从电子结构水平进行探讨,发现硫苷在反相液相色谱的保留能力不仅仅与体系的总能量有关,而且与偶极距和氢键有关。特别是氢键的大小对硫苷的保留时间影响较大。由于硫苷的提取和分离的因素,目前获得其保留时间的数据有限,因而回归得到的方程在定量方面还存在局限性,但是对保留机理的探讨和预测保留能力的大小有一定的意义。尽管目前模型的计算结果还存在较大的误差,但用量子化学方法进行色谱保留机理方面的研究还是会有很大的应用前景。

参考文献:

- [1] 王连生, 韩朔睽. 有机定量结构-活性相关[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1993: 301-331.
- [2] 王连生, 支正良, 高松亭, 等. 分子结构与色谱保留[M]. 北京: 化学工业出版社, 1994: 213-298.
- [3] Dewar M J S, Zoebisch E G, Healy E F, et al. Development and use of quantum mechanical molecular model[J]. J Am Chem Soc.. 1985, 107(13): 3902-3909.
- [4] Duncan A J G. In toxic substances in crop plants. [J]. The Royal Society of Chemistry, Cambridge, 1991, 126-147.
- [5] Griffiths D W, Birch A N E, Hillman J R. Antinutritional compounds in the brassicaceae: analysis, biosynthesis, chemistry and dietary effects[J]. Journal of Horticultural Science and Biotechnology, 1998, 73: 1-18.
- [6] Lin C M, Kim J, Du W X, Wei C I. Bactericidal activity of isothicyantes against pathogens on fresh produce[J]. Journal of Food Protection, 2000, 63: 25-30.

Quantum research for glucosinolates on reversed - phase high liquid chromatography

WANG Zhi - gang, YUAN Li - feng, GUO Wei - qiang
(Department of Chemistry Zhejiang University, Hangzhou 310028, Chian)

Abstract: using AM1 semiempirical quantum method for glucosinolate and C_{18} . the quantitative structive - property relationship(QSRR) equations of glucosinolate was established based on theory energy dipole moment hydrogen bond by forward stepwise multiple regression methodology.

Key words: Glucosinolates; structive - property relationship(QSRR); AM1; relative retention time