

高效液相色谱法分离水田除草剂萘丙胺光学异构体

施介华*

徐秀珠

(浙江工业大学化工学院, 杭州 310032) (浙江大学分析测试中心, 杭州 310027)

摘 要 采用高效液相色谱法分离水田除草剂萘丙胺光学异构体。实验结果表明, 在键合 (S)-(+)-N-(3,5-二硝基苯甲酰基) 苯甘氨酸[3,5-DNB-(S)-(+)-PG] 手性色谱柱上以正己烷/异丙醇(100/10, V/V) 为流动相时, 能较好地分离其萘丙胺的光学异构体, 其容量因子分别为 5.81 和 6.20; 分离因子为 1.08。

关键词 萘丙胺, 2-(2-萘氧基) 丙酰替苯胺, 除草剂, 光学异构体, 高效液相色谱, 手性柱

1 引 言

水田除草剂萘丙胺, 其化学名称为 2-(2-萘氧基) 丙酰替苯胺, 结构式如图 1 所示, 是日本三井东压化学公司和日本宇都宫大学联合开发的芳氧链烷酰胺类水田除草剂。对一年生和多年生杂草具有触杀作用, 而对水稻高度安全, 具有较高的实用价值^[1,2]。然而, 2-(2-萘氧基) 丙酰替苯胺是一旋光性化合物, (+)-2-(2-萘氧基) 丙酰替苯胺异构体的除草活性是 (±)-2-(2-萘氧基) 丙酰替苯胺的 2 倍, 而 (-)-2-(2-萘氧基) 丙酰替苯胺却对杂草无效。因此, 开展该除草剂的对映体的分离研究对我国开发高效光学除草剂, 增加化学除草剂的种类和促进环境保护都具有一定的现实意义。

有关 (±)-2-(2-萘氧基) 丙酰替苯胺的对映体分离, 国外仅 Ichida 等^[3] 曾报道了在纤维素三苯甲酸酯手性柱上以正己烷/异丙醇为流动相分离 (+)-2-(2-萘氧基) 丙酰替苯胺, 但至今国内尚未见公开报导。我们采用高效液相色谱在手性柱上进行 (±)-2-(2-萘氧基) 丙酰替苯胺对映体的分离研究, 实验结果表明, (±)-2-(2-萘氧基) 丙酰替苯胺对映体在手性色谱柱 (S)-(+)-N-(3,5-二硝基苯甲酰基) 苯甘氨酸[3,5-DNB-(S)-(+)-PG] 上以正己烷-异丙醇为流动相时获得较好的分离效果, 其对映体的分离因子为 1.08, 容量因子分别为 5.82 和 6.20。

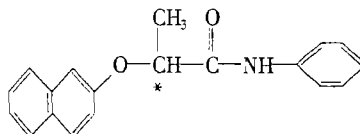


图 1 2-(2-萘氧基) 丙酰替苯胺结构式

Fig.1 Construction of 2-(2-naphthyloxy)propionanilide

* 不对称碳原子 (asymmetric carbon atom)。

2 实验部分

2.1 仪器和试剂

Shimadzu LC-4A 高效液相色谱仪 (日本岛津公司); Waters 991 二极管阵列检测器; 键合 3,5-DNB-(S)-(+)-PG (250 mm × 4.6 mm, 5 μm) 手性色谱柱; 负载三苯甲酸纤维素酯 (250 mm × 4.6 mm, 10 ~ 20 μm) 手性色谱柱; 键合聚-(S)-N-(丙酰基) 苯丙氨酸乙酯 (250 mm × 4.6 mm, 5 μm) 手性色谱柱 (手性柱由德国纽伦堡格奥尔格-西蒙-奥姆技术学院的 Joachim N. Kinkel 教授提供); (±)-2-(2-萘氧基) 丙酰替苯胺 (纯品) (由浙江工业大学精细化工研究室提供); 正己烷、

1999-01-18 收稿; 1999-05-24 接受。

异丙醇等所用试剂均为分析纯。

2.2 色谱条件

色谱柱:键合 3,5-DNB-(S)-(+) -PG(250 mm × 4.6 mm, 5 μm) 手性色谱柱;流动相:正己烷-异丙醇(100/10, V/V);流速:0.8 mL/min;检测器:UV(190 ~ 349 nm)。

3 结果与讨论

3.1 色谱柱的选择

作者首先比较了(±)-2-(2-萘氧基)丙酰替苯胺对映体在不同手性柱上的分离情况。试验结果表明,在键合了聚-(S)-N-(丙烯酰基)苯丙氨酸乙酯手性色谱柱上以正己烷/异丙醇为流动相,2-(2-萘氧基)丙酰替苯胺和 2-氯代丙酰替苯胺对映体都不能得到分离;在三苯甲酸纤维素酯的手性色谱柱上以乙醇或乙醇/水为流动相时,两者也不能够达到分离;但在手性色谱柱 3,5-DNB-(S)-(+) -PG 上能够较好的分离(±)-2-(2-萘氧基)丙酰替苯胺对映体;如图 2 所示。这是由于在 3,5-DNB-(S)-(+) -PG 手性柱上(±)-2-(2-萘氧基)丙酰替苯胺的光学异构体与手性识别试剂 3,5-DNB-(S)-(+) -PG 之间的相互作用符合 Dalglish^[4]提出的三作用点原理,即溶质与手性固定相间芳基与 3,5-二硝基苯基形成 $\pi \sim \pi$ 键、-CO-基团与 -NH-基团之间的氢键作用以及酰胺偶极静电作用;而(±)-2-氯代丙酰替苯胺因与 3,5-DNB-(S)-(+) -PG 手性固定相之间不能形成三作用点,从而在该手性柱上不能被分离,如图 3 所示。

3.2 流动相的选择

在 3,5-DNB-(S)-(+) -PG 手性色谱柱上,作者比较了不同流动相对(±)-2-(2-萘氧基)丙酰替苯胺对映体的分离效果。实验结果表明,当流动相的极性增加时,(±)-2-(2-萘氧基)丙酰替苯胺对映体的出峰时间明显缩短,但分离效果却明显降低。其中流动相以正己烷-异丙醇混合液(100/10, V/V)为最佳,当其流速为 0.8 mL/min 时,其萘丙胺光学异构体的分离因子为 1.08,容量因子分别为 5.81 和 6.20。

同时,还发现流动相流速在 0.5 ~ 1.0 mL/min 时,对萘丙胺光学异构体的容量因子、分离因子以及分离度的影响不明显,但流速降低出峰时间明显延长。为此,(±)-2-(2-萘氧基)丙酰替苯胺对映体的分离测定的最佳色谱条件为:在键合 3,5-DNB-(S)-(+) -PG 手性柱上以正己烷/异丙醇(100/10, V/V)为流动相,其流速为 0.8 mL/min。在此色谱条件下 2-(2-萘氧基)丙酰替苯胺对映体获得较好地分离,并且其一对色谱流出物的紫外光谱图完全一致(如图 4),这进一步说明了这一对色谱流出物确为其 2-(2-萘氧基)丙酰替苯胺的光学异构体。

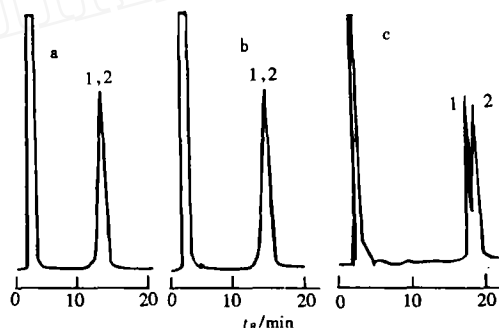


图 2 2-(2-萘氧基)丙酰替苯胺在不同手性色谱柱上的色谱图

Fig. 2 Chromatogram of 2-(2-naphthoxy) propionanilide on the different chiral chromatographic column

a. 色谱柱(column):聚-(S)-N-(丙烯酰基)苯丙氨酸乙酯(Poly-N-acryloyl-(S)-phenylalanine ethyl ester);流动相(mobile phase):正己烷/异丙醇(hexane/2-propanol) = 100/10 (V/V); b. 色谱柱(column):三苯甲酸纤维素酯(Tribenzoylcellulose);流动相(mobile phase):乙醇/水(ethanol/water) = 100/5 (V/V); c. 色谱柱(column):(S)-(+) -N-(3,5-二硝基苯甲酰基)苯甘氨酸(3,5-DNB-(S)-(+) -PG);流动相(mobile phase):正己烷-异丙醇(hexane/2-propanol) = 100/10 (V/V)。流速(flow rate):1 mL/min;浓度(concentration):0.219 g/L, 10 μL。1, 2-2-(2-萘氧基)丙酰替苯胺的光学异构体(optic isomers of 2-(2-naphthoxy) propionanilide)。

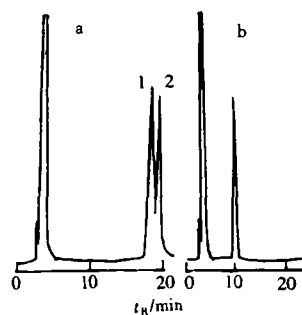


图 3 2-取代丙酰替苯胺色谱图

Fig.3 Chromatogram of 2-substituted propionanilide
 色谱柱 (column): 3, 5-DNB-(S)-(+)-PG; 流动相 (mobile phase): 正己烷/异丙醇 (hexane/2-propanol) = 100/10 (V/V); 流速 (flow rate): 1 mL/min. a. 2-(2-萘氧基)丙酰替苯胺 (2-(2-naphthyl-oxy) propionanilide), 浓度 (concentration): 0.219 g/L, 10 μ L; b. 2-氯代丙酰替苯胺 (2-chloropropionanilide), 浓度 (concentration): 0.187 g/L, 10 μ L. 1, 2. 2-(2-萘氧基)丙酰替苯胺的光学异构体 (optic isomers of 2-(2-naphthyl-oxy) propionanilide)。

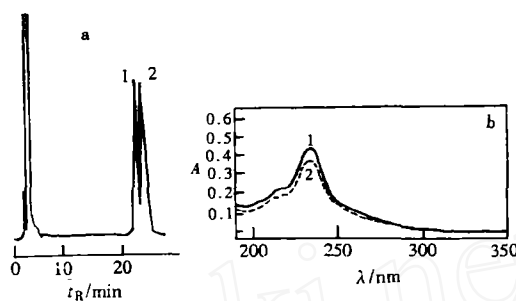


图 4 2-(2-萘氧基)丙酰替苯胺的色谱图和 UV 光谱图

Fig.4 Chromatogram and UV spectra of 2-(2-naphthyl-oxy) propionanilide

a. 色谱图 (chromatogram) 色谱柱 (column): 3, 5-DNB-(S)-(+)-PG; 流动相 (mobile phase): 正己烷/异丙醇 (hexane/2-propanol) = 100/10 (V/V); 流速 (flow rate): 0.8 mL/min. b. UV 光谱图 (UV spectra) 1, 2. 2-(2-萘氧基)丙酰替苯胺的光学异构体 (optic isomers of 2-(2-naphthyl-oxy) propionanilide)。

致 谢 浙江工业大学工业分析专业的诸葛溶彬和郑国华参与了本文的部分研究工作。

References

- 1 Sha Jiajun(沙家骏), Zhang Minheng(张敏恒), Jiang Yajun(姜雅君). *Handbook of New Variety of Oversea Pesticide* (国外新农药品种手册). Beijing(北京): Chemical Industry Press(化学工业出版社), 1992: 394
- 2 Shi Jiehua(施介华), Li Fuxin(李富新). *Pesticides* (农药), 1998, 37(12): 40 ~ 41
- 3 Ichida A, Shibata T, Okamoto I, Yuki Y, Toga Y. *Chromatographia*, 1984, 19: 280 ~ 284
- 4 Dalglish C E. *J. Chem. Soc.*, 1952, 137: 3940 ~ 3942

Separation of the Optic Isomers of a Rice Paddy Herbicide Naproanilide by High-performance Liquid Chromatography

Shi Jiehua*

(College of Chemical Engineering, Zhejiang University of Technology, Hangzhou 310032)

Xu Xiuzhu

(Center of Analysis and Measurement, Zhejiang University, Hangzhou, 310027)

Abstract The separation of the optic isomers of a rice paddy herbicide naproanilide was studied by high-performance liquid chromatography. The experimental results showed that the optic isomers of naproanilide could be separated on the bonded 3, 5-DNB-(S)-(+)-PG chiral chromatographic column and hexane/2-propanol (100/10, V/V) using as mobile phase. Their capacity factor were 5.81 and 6.20, respectively and the separation factor was 1.08.

Keywords Naproanilide, 2-(2-naphthyl-oxy) propionanilide, herbicide, optic isomer, high-performance liquid chromatography, chiral column

(Received 18 January 1999; accepted 24 May 1999)