

文章编号: 1006-9941(2005)06-0421-01

用 HPLC 研究 β -环糊精对小分子含能化合物的包结行为

张敏^{1,2}, 史真¹

(1. 西北大学化学系, 陕西 西安 710069; 2. 西安近代化学研究所, 陕西 西安 710065)

β -环糊精(β -CD)是通过酶解淀粉得到的一种由7个葡萄糖单元通过 α -(1,4)糖甙键首尾连接的环状化合物,类似圆柱体结构。葡萄糖的2,3-位羟基位于圆柱体的大端,6-位羟基位于圆柱体的小端。圆柱体的空腔内相对疏水性,而其外侧则相对亲水性,它是一种很好的天然主体。通过包结,不仅可以使客体分子在水中的溶解度增大,同时形成的包结复合物有着与客体不同的性能。因此 β -CD作为主-客体化学研究中充当一类最重要的主体化合物,它与小分子、中分子有机客体化合物能形成包结复合物已被广泛使用,并已应用于医药、农药、生物化学等各个领域。

β -CD对小分子、中分子有机化合物包结行为的表征,目前主要的方法有超导核磁共振、X射线、傅里叶变换红外光谱、质谱、毛细管气相色谱、填充柱气相色谱、圆二色谱、毛细管电泳色谱、高效液相色谱(HPLC)等方法。而HHPLC法 β -CD的分子识别主要依靠客体的结构特征,不同的客体结构特征导致色谱的保留时间的差异性来识别。 β -CD在HPLC中作为分子识别剂,主要是通过两种方法。一种是作为固定相被固载在硅胶上,另一种是作为添加剂直接把 β -CD添加到流动相中。

本文用 β -CD作分子识别剂,用HPLC法研究 β -CD对小分子含能化合物(客体)的识别行为,通过客体分子在HPLC中的保留时间及色谱峰的形状与主-客体分子的保留时间及色谱峰的形状的比较研究,推断 β -CD对这些小分子含能化合物客体的包结行为。

研究方法是分别称取适量的 β -CD(主体),用 $V(\text{甲醇}):V(\text{水})=60:40$ 配成 $5.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 浓度的 β -CD溶液;再分别称取适量的客体TNT、2,5-DNT、2,6-DNT、RDX、HMX、3,4-DNT、NTO、TO等,用甲醇溶液配成 $5.0 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 浓度的客体溶

液。然后分别取等体积的上述主、客体溶液充分混合均匀,超声波振荡12h,用HPLC测定。其测定条件为:YWG C₁₈ 250 mm \times ID4.0 mm \times 10 μm 色谱柱、以甲醇与水为流动相、流动相比比例甲醇/水为7:3(V/V)、流速 $1.0 \text{ mol} \cdot \text{min}^{-1}$ 、UV检测器波长254 nm(NTO、TO为210 nm)、进样量由定量环进样20 μL 。

结果表明,在无 β -CD时,客体TNT、2,5-DNT、2,6-DNT、3,4-DNT、RDX、HMX、NTO、TO的保留时间分别为:5.56,5.51,5.16,5.69,4.07,3.65,4.73,4.92 min,而有 β -CD时,客体TNT、2,5-DNT、2,6-DNT、3,4-DNT、RDX、HMX、NTO、TO的保留时间分别为:5.62,5.60,5.24,5.74,4.14,3.72,4.81,5.01 min。上述客体分子的保留时间短于有 β -CD时的保留时间,说明 β -CD与这些化合物有明显的超分子作用力,这种作用力可能首先是 β -CD的羟基与客体分子中氧原子间形成了氢键,然后客体分子与 β -CD形成稳定的包结物。当 β -CD用量加大时,2,5-DNT、3,4-DNT、RDX、NTO、TO色谱流出峰不仅保留时间延长,而且当 β -CD的用量增加大到一定程度时,这些客体的色谱流出峰呈一小倒峰(一般为正峰),从而推测2,5-DNT、3,4-DNT、RDX、NTO、TO这些分子直径小的化合物完全包结在 β -CD的空腔内;而TNT、2,6-DNT、HMX等分子直径比较大的分子,即使增加 β -CD的用量,也不出现倒峰这一现象,从而推测 β -CD只能部分包结TNT、2,6-DNT、HMX等分子直径比较大的分子。 β -CD对小分子含能化合物的包结行为研究,不仅丰富了这些小分子含能化合物的分析、检测方法,同时在含有这些小分子含能化合物的推进剂中添加一定量的 β -CD可望用于特定的降低燃速的推进剂中。另外,利用 β -CD对小分子含能化合物的包结行为,作者们正在研究该类化合物的选择性还原,从而制备特定的既具有氨基又具有硝基的化合物。

关键词: 分析化学; β -环糊精; 高效液相色谱; 小分子含能化合物; 包结行为

中图分类号: TJ55; O65

收稿日期: 2005-09-15; 修回日期: 2005-10-16

基金项目: 国家自然科学基金资助(20472067)

作者简介: 张敏(1973-)男,博士,工程师,从事超分子化学研究。

e-mail: zhangmin0801@126.com