

有机过氧化物的微化学反应 TLC 检测研究

辛小燕
(云南工业大学化学学院化工系 昆明 650051)

罗士德
(中国科学院昆明植物所 昆明 650204)

摘 要 研究了利用 NaBH_4 乙醇溶液进行有机过氧化物的薄层色谱微化学反应检测方法结果表明, 该微化学反应 TLC 检测有机过氧化物具有灵敏度高、空气干扰小及副反应少等优点, 在天然有机过氧化物的定性检测上结果满意。

关键词 有机过氧化物 TLC 微化学反应

Studies on Analysis of Peroxides About Microchemical Reaction by TLC

Xin Xiaoyan

(College of Chemical and Light Industrial Engineering, Yunnan Polytechnic University Kunming 650051)

Luo Shide

(Kunming Institute of Botany, Academia Sinica Kunming 650204)

ABSTRACT Analysis method of peroxides about microchemical reaction by TLC was studied. The Results was showed that the method was applied to determine the peroxides of natural products with satisfactory results.

KEYWORDS peroxides TLC microchemical reaction

1 介绍

有机过氧化合物是指其结构中含有过氧基团($-\text{O}-\text{O}-$)的化合物。由于其具有独特结构, 许多过氧化物具有强的抗癌作用, 其中最典型的化合物是青蒿素^[1]和鹰爪甲素^[2]等。抗癌作用的机理由中科院上海有机化学研究所证明是自由基机理。

正是由于有机过氧化物具有特殊结构和作用, 并存在于许多植物中, 因此其定性检测就引起化学工作者的极大关注^{[3][4][5][6]}。一般有① $\text{NH}_4\text{SCN}-\text{FeSO}_4$ 试剂法, 其原理是过氧基团将 Fe^{2+} 氧化成 Fe^{3+} , 后者与 SCN^- 离子络合形成棕红色络合物, 缺点是灵敏度低和空气干扰严重; ② $\text{KI}-$ 淀粉法, 其原理是过氧基团将 KI 氧化成单质碘, 然后碘遇淀粉变兰色^[3], 缺点是空气干扰极为严重; ③对二甲基胺基苯胺

($\text{H}_2\text{N}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{N}(\text{CH}_3)_2$) 法, 其原理是苯胺类化合物很容易被过氧基团等氧化而呈现各种颜色^[4], 缺点仍然是灵敏度低和空气干扰严重; ④对胺基—二甲替苯胺二氯化物试剂法^[5], 原理和缺点同③; ⑤Farbentwicker-4 法^[6], 其原理是过氧基团先将 Fe^{2+} 氧化成 Fe^{3+} , 然后 Fe^{3+} 与复杂的苯胺类化合物形成兰色络合物, 此方法尽管克服了灵敏度低和空气干扰严重的问题, 但副反应较多。故将上述方法变成通用方法须进行完善和改进。本文利用 NaBH_4 乙醇溶液进行薄层色谱(TLC)微化学反应, 并结合⑤法可用作有机过氧化物检测的通用方法, 优点是灵敏度高, 几乎无空气干扰及副反应少等。

2 实验条件和方法

2.1 试剂和样品

NaBH₄、乙醇、单邻过氧苯甲酸、石油醚(60~90℃)、β-谷甾醇乙酸酯、α-桉叶醇、乙酸乙酯等为A、R试剂;青蒿素是从黄花蒿中分离所得(经MS、NMR鉴定);三过氧三环己酮三聚物按文献^[7]制备(经m.p., NMR鉴定);薄层板为黄岩GF₂₅₄薄层板。

2.2 方法

将单邻过氧苯甲酸(标为A), 青蒿素(标为B)及三过氧三环己酮三聚物(标为C), β-谷甾醇乙酸酯(标为D)及α-桉叶醇(标为E)用适量乙醚和丙酮溶解配成2%的溶液, 取一份用7%的NaBH₄乙醇溶液还原, 原液和还原液分别在TLC上点样后, 用石油醚: 乙酸乙酯=4:1的混合溶剂作展开剂进行上行层析, 层析完毕后, 取出TLC, 等展开剂差不多挥发完后, 按⑤法喷洒Farbentwicker-4的混合液, 观察颜色变化。

表1 化合物在TLC的R_f值及其斑点颜色随时间的变化

TLC时间(min)	A	B	C	D	E
直接显色					
3	兰色	浅兰色	—	—	—
6	兰色	兰色	浅兰色	—	—
10	兰色	兰色	兰色	浅兰色	—
20	浅兰色	兰色	兰色	浅兰色	—
30	—	浅兰色	兰色	浅兰色	—
R _f	0.40	0.56	0.63	0.72	0.80
还原后显色					
3	—	—	—	—	—
6	—	—	—	—	—
10	—	—	—	浅兰色	—
20	—	—	—	浅兰色	—
30	浅兰色	浅兰色	—	浅兰色	—
R _f	0.30	0.50	0.40	0.72	0.80

3 结果与讨论

有机过氧化合物能将Fe²⁺氧化成Fe³⁺, 然后与复胺类化合物形成兰色络合物斑点, 即使1×10⁻⁶的浓度也能检出, 故A(单邻过氧苯甲酸), B(青蒿素)及C(三过氧三环己酮三聚物)经按①法显色后显兰色斑点, 而E(α-桉叶醇)不显色, D(β-谷甾醇的乙酸酯)有浅兰色干扰斑点副反应出现。若先将这些化合物中滴入NaBH₄乙醇液, 由于过氧化合物(A、B、C)会与NaBH₄反应, 故再经按⑤法喷洒显色剂后, 其斑点与没有发生微化学反应的斑点完全不同, 其R_f值也不同(见表1), 而非过氧物(D、E), 其斑点与进行微化学反应的斑点完全相同, 其R_f值相同。因此利用微化学反应TLC检测有机过氧化物, 既保留了显色法(Farbrentwicker-4方法)的高灵敏度和空气干扰小的优点, 同时克服了其副反应多的缺点, 在有机过氧化物, 尤其是天然有机过氧化物的定性检测上具有十分重要的作用和意义。

参考文献

- 1 青蒿素结构研究协作组. 一种新型的信半萜内酯—青蒿素. 科学通报, 1977, 22: 142
- 2 梁晓天等. 鹰爪甲素的化学结构. 化学学报, 1979, 37: 215
- 3 Stall E, Chemiker-Zeitung, 1958, 82: 323
- 4 陈耀祖编. 有机分析. 北京: 高等教育出版社, 51
- 5 Kinappeu E, Peteri D. Z Anal Chem, 1962, 190: 386
- 6 Huber W等. 过氧化化合物的显色反应研究. Chromatographia, 1973, (5): 256
- 7 Story P R等. 大环合成Ⅱ环己酮过氧化合物. Journal of Organic Chemistry, 1970, 35(9): 3059~3062

(收稿日期: 1999-01-11)