

光学活性起源的研究*

I. 乙醇辐解产物2,3-丁二醇旋光异构体的气相色谱分析

王文清 苏雅丽 吴季兰 戚生初 周玉荣

(北京大学技术物理系)

本文以乙醇为对象,研究其辐解产物2,3-丁二醇旋光异构体的形成及分布。用气相色谱法分离并测定了meso-与dl-2,3-丁二醇的含量及其溶解热。

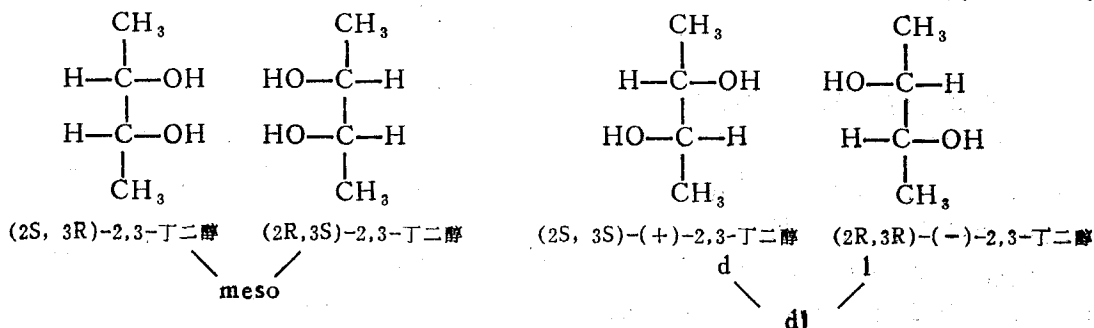
关键词 乙醇辐解, 2,3-丁二醇, 旋光异构体, 气相色谱。

一、引言

自然界光学活性起源是化学进化的一个重要课题。生物化学研究表明,地球上生命组织的蛋白质,除了无不对称碳原子的甘氨酸外,所有氨基酸都是L型,而承担生命复制的核酸中,糖总是D型。生物体光学活性有机化合物的存在成为生命最显著的特征之一。

手性分子的对映体除了有相反而等量的旋光度外,还具有截然不同的生理性质。例如天然尼古丁有毒,而其对映体D-尼古丁的毒性极小;L-谷氨酸钠可作味精,但其对映体几乎无味。Kaltenbach报道^[1],猪肉在高剂量 γ 辐照下会产生微量低毒的D-丝氨酸。因此研究光学活性起源,不仅对探索生命起源有理论上意义,也有重要的实际意义。

本文选择乙醇作为起始物,一因乙醇分子是一种星际分子。1974年在人马座 β_2 星云中发现,根据谱线强度计算出乙醇含量为 $8 \times 10^{27} \text{ dm}^3$,比人类有史以来酿酒的总量还要多^[2]。这是星际分子形成的研究课题。二因酒辐照会生成2,3-丁二醇,它有下列不同的空间构型:



辐照酒的风味与2,3-丁二醇的含量及构型有关。1982年W. Postel^[3]曾测定了天然酿造的葡

* 国家自然科学基金资助项目
1987年7月17日收到。

葡萄酒、白酒中, 2,3-丁二醇含量以1型及meso异构体存在。由于酒的成分较为复杂, 为此采用乙醇作为酒的模式体系, 探讨2,3-丁二醇旋光异构体的形成及分布。本文报道用气相色谱法分离并测定meso与dl-2,3-丁二醇及其在色谱柱上的溶解热。

二、实验部分

1. 仪 器

- (1) 日本岛津GC-9A气相色谱仪, 配有FID检测器和岛津C-R2A微处理机。
- (2) 色谱柱I, UCON LB-550X玻璃毛细管柱 (20m×0.28mm), HCl沥取, Superox-4, 310°C去活, 动态涂渍, 自制。色谱柱II, UCON LB-550X玻璃毛细管柱 (30m×0.28mm), HCl沥取, NaCl粗糙化, Superox-4, 310°C去活, 动态涂渍, 自制。
- (3) 辐照管, 不同内径、高度以及带有回流通水的玻璃管。
- (4) 钴源, 2800居里 (1.04×10^{11} Bq)。

2. 试 剂

- (1) 无水乙醇, 优级纯。用无水 Na_2SO_4 干燥, 常压蒸馏收集78~79°C馏分。气相色谱法测得纯度为99.96%。乙醛含量小于 1×10^{-6} mol/l。
- (2) 2,3-丁二醇标样, 有不同型号三种, 两种为混旋体, 一种为单体1型。
 - (a) Fluka AG, 98%(GC), $d_4^{20}=1.001$, $n_D^{20}=1.4350$, dl:meso=1:7的混旋体。
 - (b) Merck-Schuchart, 96%(GC), 含水0.5%, dl:meso=6:1的混旋体。
 - (c) (2R,3R)-(-)-2,3-丁二醇(1型), 98%(GC), Aldrich化学试剂公司产品。

3. 分析方法

样品经辐照后, 用岛津GC-9A气相色谱仪作分析测定。对乙醇辐解产物2,3-丁二醇分析采取浓缩进样。

三、实验结果与讨论

1. 气相色谱法分离与测定dl与meso-2,3-丁二醇

2,3-丁二醇的旋光异构体d, l, meso型, 由于它们在性质上的相似性, 一般气相色谱分析只给出一个峰。1982年W.Postel等采用下述分离条件, 测定了葡萄酒、白酒中2,3-丁二醇meso与l型的含量。其分析条件为

色谱柱: 3.05m×1mm(内径); 固定液: 5%UCON LB-550X; 担体: Chromosorb G-AW-DMCS, 80~100目; 载气流速: 40ml/min; 氢气流速: 50ml/min; 空气流速: 400ml/min; 汽化室温度: 200°C; 检测室温度: 200°C; 检测器: FID; 柱温: 120°C
 (2min) $\xrightarrow[\text{升温}]{20^\circ\text{C}/\text{min}}$ 200°C。

得到的气相色谱图绘于图1中。

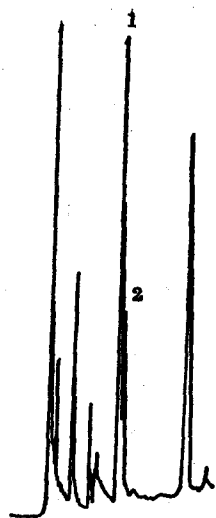


图1 Postel分析2,3-丁二醇1, meso气相色谱图
1——1型; 2——meso型。

图中1号峰为1型, 保留时间为2.55min, 2号峰为meso型, 保留时间为2.69min。1与meso有部分重叠, 分辨率低。

本文采用玻璃毛细管柱色谱, 对 meso与dl-2, 3-丁二醇进行了分离测定。测定条件如下:

色谱柱I } 见实验部分说明; 空气流量;
色谱柱II }

300ml/min; 氢气流量: 30ml/min; 补充气流量: 30ml/min; 载气平均流速: I——15cm/s; II——14cm/s; 载气: 高纯氮99.999%; 工作温度: 120°C; 汽化室温度: 200°C; 检测室温度: 200°C; 进样方式: 分流进样, 分流比: $\frac{1}{30}$ 。

为了使标样比例接近所研究的辐照乙醇体系, 将Fluka AG与Merck-Schuchart两种混旋体标样混合, 得到 meso:dl=0.85±0.013 的2, 3-丁二醇标样。将该标样配成 1×10^{-7} — 5×10^{-6} g/ μ l的乙醇溶液, 测定meso与dl-2, 3-丁二醇峰面积与浓度的关系, 结果示于图2, 图3和表1, 表2。

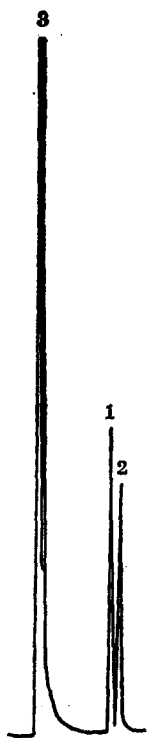


图2 2,3-丁二醇标样气相色谱图(色谱柱 I)

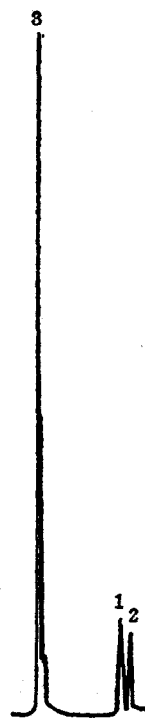


图3 2,3-丁二醇标样气相色谱图(色谱柱 II)

1——dl; 2——meso; 3——CH₃CH₂OH。

表1 色谱柱I分析2,3-丁二醇标样

浓度c, ×10 ⁻⁷ g/μl	dl 峰面积	meso 峰面积	dl+meso 峰面积	meso dl
1.00	490	424	914	0.87
3.00	1980	1659	3639	0.84
5.00	3873	3256	7129	0.84
7.00	5578	4835	10413	0.87
10.00	8413	7136	15549	0.85

表2 色谱柱II分析2,3-丁二醇标样

浓度c, ×10 ⁻⁷ g/μl	dl 峰面积	meso 峰面积	dl+meso 峰面积	meso dl
1.00	545	458	1003	0.84
3.00	2435	2036	4471	0.84
5.00	4617	3835	8452	0.83
7.00	6243	5289	11532	0.85
10.00	8900	7461	16361	0.84

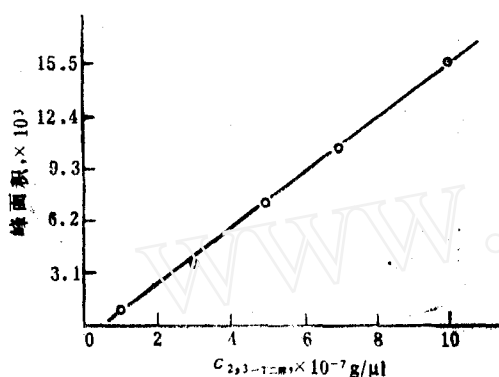


图4 2,3-丁二醇标样峰面积与浓度关系图(色谱柱I)

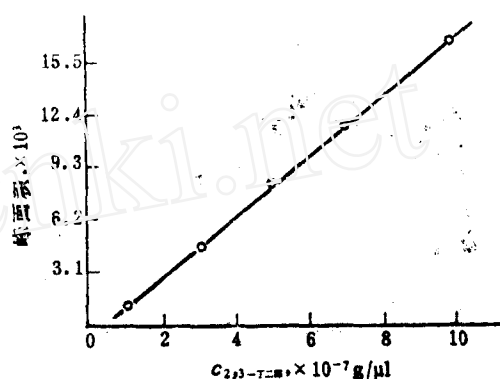


图5 2,3-丁二醇标样峰面积与浓度关系图(色谱柱II)

根据表1及表2数据, 绘dl+meso总面积与2,3-丁二醇浓度的关系图(图4及5), 得到两条很好的直线, 可用于2,3-丁二醇的定量分析, 定量分析的误差在10%以内。由图2及图3可见, 2,3-丁二醇meso与dl得到了很好的分离, 分辨率达1.5, 1.4。结果列于表3。由于有较高的分辨率, 使得2,3-丁二醇meso与dl比例分析的标准误差仅为1%, 为研究乙醇辐解体系2,3-丁二醇光学异构体的生成是否有选择性奠定了分析基础。

表3 色谱柱I, II分离效果

柱号	色谱柱I		色谱柱II	
	dl	meso	dl	meso
2,3-丁二醇构型				
保留时间, min	9.7	10.5	21.4	23.2
分辨率	1.5		1.4	

用以上的气相色谱分析条件, 对γ射线、β射线、电火花放电作用于乙醇体系的主要辐解产物2,3-丁二醇dl与meso异构体进行了分离测定, 分辨率为1.4。图6为γ辐解乙醇的气相色谱分析图。另一主要辐解产物乙醛沸点与2,3-丁二醇相差很大, 其色谱峰位于乙醇之前, 其它辐解产物量很小, 对2,3-丁二醇的分析测定无影响。

2. 气相色谱法测定meso与dl-2,3-丁二醇的溶解热ΔH

在色谱柱确定和气流稳定的情况下, 分析样品的校正保留时间t'与溶解热、有如下的关系

$$\lg t' = -\frac{\Delta H}{2.303RT} + A'$$

其中 $t' = t - t_{\text{CH}_4}$; t_{CH_4} 为死时间; t 为分析样品保留时间。据此, 我们测定了 2,3-丁二醇 meso 与 dl 在色谱柱 I 上的溶解热 ΔH , 结果列于表 4。

作 $\lg t' - \frac{1}{T}$ 图 (图 7), 求得溶解热 $\Delta H_{\text{meso}} = -50.8 \text{ kJ/mol}$, $\Delta H = -49.0 \text{ kJ/mol}$,

两者相差 1.8 kJ/mol 。可见, 用气相色谱法测定溶解热较量热法优越, 也可见内消旋体 meso 与外消旋体 dl 热力学稳定性有差别。

表 4 2,3-丁二醇 dl, meso 在不同柱温下的保留时间 (min)

柱温, °C	t_{dl}	t_{meso}	t_{CH_4}	t'_{dl}	t'_{meso}
100	18.505	20.675	2.277	16.228	18.398
110	12.909	14.200	2.249	10.660	11.951
120	9.569	10.470	2.217	7.352	8.253
130	7.110	7.810	2.173	4.937	5.637
140	5.638	5.965	2.141	3.497	3.824



图 6 γ 辐照乙醇气相色谱分析图

1——dl-2, 3-丁二醇; 2——meso-2, 3-丁二醇。

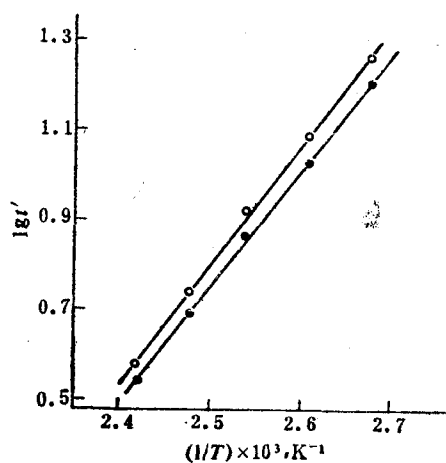


图 7 $\lg t' - 1/T$ 图

○——2, 3-丁二醇 meso 体;
●——2, 3-乙二醇 dl 体。

参 考 文 献

- [1] Kaltenbach, J.P. et al., *Exp. Mol. Pathol.*, **30**, 209 (1979).
- [2] 赵南生, 宇宙化学, 科学出版社, 1985年, 第152-157页。
- [3] Postel, W. et al., *Dtsch. Lebensm. Rundsch.*, **78**, 170 (1980).

STUDY ON THE SOURCE OF OPTICAL ACTIVITY*

I. THE GAS CHROMATOGRAPHIC ANALYSIS OF THE RADIOLYTIC PRODUCTS OF ETHANOL— OPTICAL ISOMERS OF 2,3-BUTANEDIOL

WANG WENQING SU YALI WU JILAN

QI SHENGCHU ZHOU YURONG

(Department of Technical Physics, Beijing University)

ABSTRACT

There are three space conformations of 2,3-butanediol which coexist in d-, l-, meso- and dl-isomers. It has been reported that the meso- and l-2, 3-butanediol in grapewine and liquor are quantitatively measured by gas chromatography with packed column. The resolving power between the meso- and dl-isomers is less than 0.05 and consequently there is a part overlap between the two peaks^[1].

In this paper the meso- and dl-2, 3-butanediol optical isomers are separated and measured by using a capillary column gas chromatography. The resolving power between meso- and dl-isomers is 1.5 and the heat of solution of dl- and meso-2, 3-butanediol is measured, with $\Delta H_{dl} = -49.0$ kJ/mol and $\Delta H_{meso} = -50.8$ kJ/mol respectively.

Using the gas chromatographic method, we determine the 2,3-butanediol and the ratio of its meso- and dl-isomers formed in pure ethanol which is deaerated with N₂ gas and irradiated with γ -rays, β -rays and electric discharges.

Key words Radiolysis of ethanol, 2, 3-butanediol, Optical isomer, Gas chromatography.

*Supported by National Natural Science Foundation of China