

TỔNG HỢP, ĐÁNH GIÁ VÀ SO SÁNH NĂNG LỰC TÁCH ĐỒNG PHÂN QUANG HỌC CỦA DẪN XUẤT CELLULOSE KHÔNG ĐỒNG NHẤT TỔNG HỢP BẰNG HAI PHƯƠNG PHÁP HÓA HỌC KHÁC NHAU

SYNTHESIS, EVALUATION, AND COMPARISON OF ENANTIOMER SEPARATION CAPACITY OF HETEROGENEOUS CELLULOSE DERIVATIZES SYNTHESIZED BY TWO DIFFERENT CHEMICAL PATHWAYS

Nguyễn Thị Minh Nguyệt¹, Nguyễn Vy Thảo Lam², Bùi Viết Cường^{1*}

¹Trường Đại học Bách khoa - Đại học Đà Nẵng, Việt Nam

²Sinh viên lớp 21H2, Khoa Hóa, Trường Đại học Bách khoa - Đại học Đà Nẵng, Việt Nam

*Tác giả liên hệ / Corresponding author: bvcuong@dut.udn.vn

(Nhận bài / Received: 22/02/2024; Sửa bài / Revised: 01/6/2024; Chấp nhận đăng / Accepted: 05/6/2024)

Tóm tắt - Dẫn xuất cellulose không đồng nhất được tổng hợp bằng phương pháp tritylation/detrylation và carbonate aminolysis, được định tính bằng AT-FTIR, định lượng bằng phân tích thành phần nguyên tố hóa học và GPC. Năng lực tách đồng phân quang học của các dẫn xuất cellulose không đồng nhất được đánh giá và so sánh. Phổ FTIR và kết quả phân tích thành phần nguyên tố hóa học đã khẳng định các dẫn xuất cellulose đã được tổng hợp thành công với mức độ thế cao. Các dẫn xuất cellulose được tổng hợp bằng phương pháp carbonate aminolysis có năng lực tách đồng phân quang học cao hơn so với phương pháp tritylation/detrylation. Nghiên cứu đã góp phần hoàn thiện phương pháp tritylation/detrylation và carbonate aminolysis để tổng hợp dẫn xuất cellulose không đồng nhất.

Từ khóa - Tritylation/detrylation; carbonate aminolysis; dẫn xuất cellulose không đồng nhất; đồng phân quang học; HPLC

1. Giới thiệu

Các đồng phân quang học có thành phần nguyên tố hóa học, tính chất vật lý và tính chất hóa học giống nhau. Tuy nhiên, tính chất sinh học của chúng không giống nhau vì sự định hướng khác nhau của các nguyên tố/nhóm chức xung quanh một hoặc nhiều trung tâm chiral, đây là đặc điểm riêng biệt của đồng phân quang học so với các loại đồng phân khác [1, 2]. Sự khác nhau về tính chất sinh học của các đồng phân quang học có thể quan sát ở qui mô vĩ mô [3]. Ví dụ, *R*-asparagin có vị ngọt nhưng *S*-asparagin có vị đắng [3], hoặc hương bạc hà thuộc về *R*-carvone nhưng *S*-carvone có hương caraway [4]. D,L-Natri tartrate là đồng phân quang học đầu tiên được tách bởi Louis Pasteur vào năm 1848 bằng phương pháp cơ học, từ đó khái niệm đồng phân quang học được giới thiệu [5]. Tầm quan trọng và nhu cầu tách đồng phân quang học trong thực phẩm, dược phẩm, thuốc bảo vệ thực vật, tổng hợp hóa học,... không giảm mà còn tiếp tục tăng theo thời gian [3]. Tách đồng phân quang học rất khó hoặc không thực hiện được với phương pháp hóa lý (chưng cất, cô đặc, lọc, ...), đặc biệt với qui mô công nghiệp. Ngày nay, hầu hết các đồng phân quang học được tách bằng sắc kí lỏng hiệu năng cao

Abstract - Heterogeneous cellulose derivatives were synthesized by tritylation/detrylation and carbonate aminolysis chemical pathways, qualified by AT-FTIR, and quantified by chemical elemental analysis in parallel with GPC. The enantiomer separation capacity of heterogeneous cellulose derivatives was evaluated and compared. FTIR spectrum and chemical element analysis results confirmed that cellulose derivatives were successfully synthesized with a high degree of substitution. Cellulose derivatives synthesized by the carbonate aminolysis method have higher enantiomer separation capacity than by the tritylation/detrylation one. The research has contributed to perfecting the tritylation/detrylation and carbonate aminolysis methods regarding synthesizing heterogeneous cellulose derivatives.

Key words - Tritylation/detrylation; carbonate aminolysis; heterogeneous cellulose derivatives; enantiomer; HPLC.

(HPLC) ở qui mô phân tích hoặc công nghiệp [6].

Polysaccharide – polymer sinh học – được sinh tổng hợp bởi nhiều sinh vật khác nhau: thực vật, vi sinh vật, tảo và động vật. Polysaccharide là nguồn carbon dự trữ năng lượng hoặc polymer tạo cấu trúc [7]. Trong nhóm polysaccharide có cấu trúc đại phân tử thì cellulose có trữ lượng lớn và được sử dụng trong nhiều lĩnh vực khác nhau: Sản xuất giấy, sợi,... Tuy nhiên, tiềm năng ứng dụng của cellulose chưa được khai thác triệt để, đặc biệt vật liệu kĩ thuật cao với dẫn xuất cellulose [8]. Một trong những ứng dụng quan trọng của dẫn xuất cellulose đó là làm vật liệu tách đồng phân quang học [6]. Lüttringhaus và cộng sự – nhóm nghiên cứu tiên phong – ứng dụng thành công cellulose acetate làm vật liệu tách đồng phân quang học 4.5.6.7-Dibenzo-1.2-dithiacyclooctadien vào năm 1967 [9]. Tuy nhiên, những thành tựu lớn và nổi bật về phương pháp tổng hợp hóa học và ứng dụng dẫn xuất polysaccharide làm vật liệu tách đồng phân quang học thuộc về Yoshio Okamoto và cộng sự [10, 11]. Cho đến nay, các dẫn xuất polysaccharide có khả năng tách 90% đồng phân quang học thương mại. Một số lượng lớn vật liệu tách đồng phân quang học được tổng hợp với nhóm thế

¹ The University of Danang - University of Science and Technology, Vietnam (Minh Nguyệt Thi NGUYEN, Cuong Viet BUI)

² Student at class 21H2, Faculty of Chemical Engineering, The University of Danang - University of Science and Technology, Vietnam (Thao Lam Vy NGUYEN)

phenyl carbamate và/hoặc benzoate ester trên mạch polysaccharide của cellulose đã được giới thiệu và thương mại hóa trong 40 – 50 năm qua [10, 11].

Các dẫn xuất cellulose không đồng nhất nhìn chung có năng lực tách đồng phân quang học cao hơn so với các dẫn xuất cellulose đồng nhất [10, 11]. Năm 1993, Kaida và Okamoto – những nhà khoa học đầu tiên – ứng dụng thành công phản ứng tritylation/detritylation để tổng hợp dẫn xuất cellulose không đồng nhất [11]. Nhiều vật liệu tách đồng phân quang học dựa trên các dẫn xuất cellulose không đồng nhất với các nhóm thế phenyl carbamate và benzoate ester khác nhau được tổng hợp bằng phương pháp tritylation/detritylation đã được công bố và thương mại hóa. Ngoài ra, một số nghiên cứu khẳng định nhóm thế tại C6 của đơn vị glucose của dẫn xuất cellulose không đồng nhất quyết định năng lực tách đồng phân quang học của chúng. Tuy nhiên, phương pháp tritylation/detritylation yêu cầu nhiều phản ứng dẫn đến tiêu tốn hóa chất nhiều, thời gian tổng hợp dài và hiệu quả kinh tế không cao. Yêu cầu một phương pháp mới thay thế cho phương pháp tritylation/detritylation là cần thiết [12]. Trong nỗ lực phát triển phương pháp tổng hợp hóa học mới, Bùi Viết Cường và cộng sự đã ứng dụng thành công phản ứng carbonate aminolysis để tổng hợp dẫn xuất cellulose không đồng nhất ứng dụng làm vật liệu tách đồng phân quang học vào năm 2022. Phương pháp carbonate aminolysis đã giảm số lượng phản ứng, thời gian phản ứng, lượng hóa chất cần thiết và tăng số lượng dẫn xuất cellulose không đồng nhất được tổng hợp [13]. Tuy nhiên, tính chất (khối lượng phân tử và mức độ thế) và năng lực tách đồng phân quang học của các dẫn xuất cellulose không đồng nhất được tổng hợp bằng hai phương pháp tritylation/detritylation và carbonate aminolysis chưa được đánh giá và so sánh.

Trong nghiên cứu này, cellulose 6-(*R/S*-phenylethyl carbamate)-2,3-*bis*(3,5-dimethylphenyl carbamate) được tổng hợp bằng hai phương pháp hóa học: Tritylation/detritylation và carbonate aminolysis. Tính chất của các dẫn xuất cellulose không đồng nhất và năng lực tách đồng phân quang học được đánh giá và so sánh.

2. Nguyên liệu và phương pháp nghiên cứu

2.1. Cellulose và hóa chất

Cellulose I (Avicel® PH-101) – cung cấp bởi Sigma-Aldrich (Đức) – được sấy chân không ở 40°C ít nhất 2 ngày trước khi sử dụng. 4-Methoxytrityl chloride (97%) mua tại ABCR (Đức). 3,5-Dimethylphenyl isocyanate (> 98%); (3-aminopropyl)triethoxysilane (> 98%); phenyl chloroformate (> 98%); (*R*)-(+)- α -methylbenzylamine (> 99%) và (*S*)-(–)- α -methylbenzylamine (> 98%) được cung cấp bởi TCI (Bi). Tất cả các dung môi hữu cơ cho phản ứng tổng hợp hóa học: *N,N*-dimethylacetamide; *N,N*-dimethylformamide; tetrahydrofuran; pyridine; ... được mua tại Sigma-Aldrich (Đức) và được tách ẩm bằng zeolite 3 Å ít nhất 3 ngày trong bình kín trước khi sử dụng. Ethanol dùng cho quá trình kết tủa và tinh chế dẫn xuất cellulose không đồng nhất được cung cấp bởi Fisher Scientific (Áo). HPLC silica gel (NUCLEOSIL® 1000–7, 7 μ m, 1000 Å) được cung cấp bởi Bruckner Analystechnik (Áo). TLC silica gel 60 F254 được mua

tại (Đức). Cột sắc kí rỗng (150 \times 4 mm, i.d.) và các bộ phận phụ trợ được cung cấp bởi BischoffAnalystechnik (Đức). Dung môi HPLC: *n*-hexane (95%) và 2-propanol (99,9%) được mua tại Fisher Scientific (Áo). Chất phân tích sử dụng để đánh giá năng lực tách đồng phân quang học của các dẫn xuất cellulose không đồng nhất: α -Methyl-D,L-phenylalanine methyl ester (98%) và D,L-Phenylalanine methyl ester hydrochlorid (98%) được cung cấp bởi Thermo Scientific (Đức), Tröger's base (98%) được mua tại Sigma-Aldrich (Đức), 2-Phenylcyclohexanone (> 98%), benzoin (> 98%), Pirkle'salcohol (> 99%) và *trans*-stilbene oxide (98%) được cung cấp bởi TCI (Bi).

2.2. Tổng hợp dẫn xuất cellulose (VL1/2) bằng phương pháp tritylation/detritylation

Phương pháp tritylation/detritylation tối ưu hóa bởi Bùi Viết Cường và cộng sự [14] được sử dụng để tổng hợp VL1 tương ứng với cellulose 6-(*R*-phenylethyl carbamate)-2,3-*bis*(3,5-dimethylphenyl carbamate) – và VL2 tương ứng với cellulose 6-(*S*-phenylethyl carbamate)-2,3-*bis*(3,5-dimethylphenyl carbamate) – với sự thay đổi, cụ thể nguyên liệu và dung môi cho phản ứng tritylation là cellulose I và *N,N*-dimethylacetamide/LiCl thay vì cellulose II và pyridine. Cellulose I (3 g) được khuấy đều trong *N,N*-dimethylacetamide (90 mL) trong môi trường khí nitơ, sau đó hỗn hợp được gia nhiệt đến 120°C trong 2 h. Sau khi hỗn hợp được làm nguội bằng không khí đến 90°C; 5,4 g LiCl được thêm vào hỗn hợp và khuấy đều đến khi cellulose hòa tan hoàn toàn thành dung dịch trong suốt. Sau khi thêm pyridine (9 mL) vào dung dịch và khuấy đều, phản ứng tritylation được thực hiện ở 80°C với thời gian phản ứng 24 h. Hiệu suất thu nhận: 98% tương ứng với VL1 và 96% tương ứng với VL2.

2.3. Tổng hợp dẫn xuất cellulose (VL3/4) bằng phương pháp carbonate aminolysis

Vật liệu tách đồng phân quang học – VL3 tương ứng với cellulose 6-(*R*-phenylethyl carbamate)-2,3-*bis*(3,5-dimethylphenyl carbamate) và VL4 tương ứng với cellulose 6-(*S*-phenylethyl carbamate)-2,3-*bis*(3,5-dimethylphenyl carbamate) – được tổng hợp bằng phương pháp carbonate aminolysis đề xuất bởi Bùi Viết Cường và cộng sự [12] với nguyên liệu là cellulose I. Hiệu suất thu nhận: 94% tương ứng với VL3 và 95% tương ứng với VL4.

2.4. Tổng hợp 3-aminopropyl silica gel

Chất mang cho pha tĩnh – 3-aminopropyl silica gel – được tổng hợp dựa trên phương pháp được đề xuất bởi Engelhardt và Orth [15], Yashima và cộng sự [16], Okada và cộng sự [17].

2.5. Chuẩn bị pha tĩnh và nhồi cột sắc kí

Pha tĩnh cột sắc kí được chuẩn bị bằng phương pháp phù với khối lượng dẫn xuất cellulose không đồng nhất trên nền chất mang 3-aminopropyl silica gel là 20% [12, 14]. Cột sắc kí lỏng được nhồi theo phương pháp huyền phù được đề xuất bởi Bùi Viết Cường và cộng sự [12, 14, 18].

2.6. Định tính dẫn xuất cellulose bằng ATR-FTIR

Tính chất của VL1/2 và VL3/4 được định tính bằng ATR-FTIR (PerkinElmer, US). Kết quả ATR-FTIR được

phân tích và đánh giá với phần mềm SpectraGryph (Version 1.2.25, Đức).

2.7. Phân tích thành phần nguyên tố hóa học của dẫn xuất cellulose

Thành phần nguyên tố hóa học (C, H, O, và N) của **VL1/2** và **VL3/4** được phân tích bằng thiết bị EURO EA 3000 CHNS-O (Đức).

2.8. Định lượng khối lượng phân tử của dẫn xuất cellulose

Sắc kí rây phân tử (GPC) với phương pháp được phát triển bởi Henniges và cộng sự [19], Jusner và cộng sự [20] được sử dụng để định lượng khối lượng phân tử của **VL1/2** và **VL3/4**.

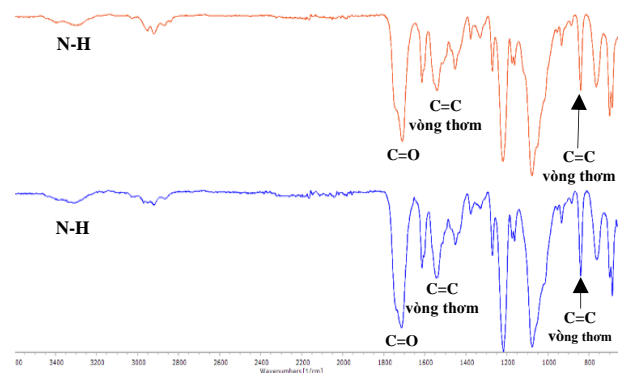
2.9. Đánh giá và so sánh năng lực tách đồng phân quang học của dẫn xuất cellulose

Sắc kí lỏng hiệu năng cao (HPLC, version 1100, Agilent, USA) gồm các bộ phận: Bài khí (G1322A), bơm bậc bốn (G1311A), tiêm mẫu tự động (G1313A), buồng ổn nhiệt (G1316A) và đầu dò DAD (G1315A) được sử dụng để đánh giá và so sánh năng lực tách đồng phân quang học của các cột sắc kí với pha tĩnh là **VL1/2** và **VL3/4** được phủ trên nền 3-aminopropyl silica gel. Nồng độ chất phân tích 1 mg/mL, dung môi: *n*-hexane:2-propanol (90:10, v:v), tốc độ dòng 1 mL/min, thể tích mẫu được tiêm 5 μ L và bước sóng của đầu dò để đo độ hấp thụ của đồng phân quang học 254 nm. Số lần tiêm mẫu (số lần lặp) để đánh giá và so sánh năng lực tách đồng phân quang học của các dẫn xuất cellulose không đồng nhất là 3. Kết quả được phân tích và đánh giá bằng phần mềm OpenLab Chemstation (Agilent, USA).

3. Kết quả nghiên cứu và thảo luận

3.1. Định tính VL1/2 và VL3/4 bằng AT-FTIR

Tính chất của các dẫn xuất cellulose không đồng nhất (**VL1/2** tổng hợp bằng phương pháp tritylation/detritylation và **VL3/4** tổng hợp bằng phương pháp carbonate aminolysis) được phân tích, đánh giá và định tính bằng AT-FTIR. Phổ FTIR của **VL1** và **VL3** được trình bày ở Hình 1.



Hình 1. Phổ FTIR của VL1 (phía trên) và VL3 (phía dưới)

Các peak ở 3392 và 3300 cm^{-1} đặc trưng cho nhóm N-H; 1743 và 1707 cm^{-1} đặc trưng cho nhóm C=O; 1613, 16602, 1536, 1450 và 842 cm^{-1} đặc trưng cho C=C của vòng thom trên phổ FTIR của **VL1** và **VL3** đã khẳng định dẫn xuất cellulose 6-(*R*-phenylethyl carbamate)-2,3-

bis(3,5-dimethylphenyl carbamate) đã được tổng hợp thành công. Phổ FTIR của **VL2** và **VL4** có cùng tính chất tương tự với phổ FTIR của **VL1** và **VL3**. Kết quả phổ FTIR của các dẫn xuất cellulose không đồng nhất tổng hợp được trong nghiên cứu này tương tự với nghiên cứu của Bùi Viết Cường và cộng sự [12, 14] đã khẳng định các dẫn xuất cellulose không đồng nhất đã được tổng hợp thành công.

3.2. Phân tích thành phần nguyên tố hóa học và khối lượng phân tử của các dẫn xuất cellulose

Kết quả phân tích thành phần nguyên tố hóa học của **VL1/2** và **VL3/4** được trình bày ở Bảng 1. Số lần lặp cho phân tích từng nguyên tố là 3, kết quả được trình bày với giá trị trung bình \pm sai số chuẩn.

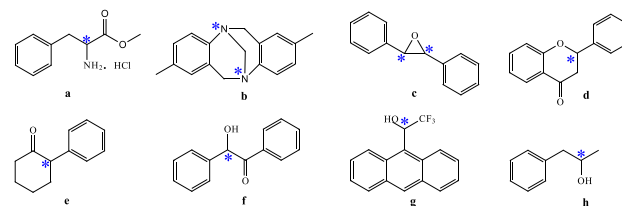
Bảng 1. Kết quả phân tích thành phần nguyên tố hóa học của các dẫn xuất cellulose không đồng nhất

Dẫn xuất cellulose	Giá trị tính toán (wt%)				Kết quả phân tích (wt%)			
	C	H	O	N	C	H	O	N
VL1	65,66	6,18	21,20	6,96	62,17 \pm 0,99	6,36 \pm 0,38	20,73 \pm 0,53	6,33 \pm 0,30
VL2	65,66	6,18	21,20	6,96	61,93 \pm 1,17	6,14 \pm 0,10	20,64 \pm 0,68	6,34 \pm 0,20
VL3	65,66	6,18	21,20	6,96	61,59 \pm 0,71	6,33 \pm 0,19	21,21 \pm 0,55	6,27 \pm 0,16
VL4	65,66	6,18	21,20	6,96	61,59 \pm 0,54	6,20 \pm 0,21	21,38 \pm 0,46	6,54 \pm 0,18

Mức độ thể với các nhóm thế *R/S*-phenylethyl carbamate và 3,5-dimethylphenyl carbamate của **VL1** lần lượt 0,75 và 1,98; **VL2** lần lượt 0,75 và 1,98; **VL3** lần lượt 0,6 và 2,1 và **VL4** lần lượt 0,72 và 2,1. Có sự khác nhau mức độ thể của các nhóm thế giữa **VL1/2** và **VL3/4** vì khác nhau về phương pháp tổng hợp (tritylation/detritylation và carbonate aminolysis). Khối lượng phân tử của **VL1** và **VL2** lần lượt là 187,3 và 186,7; **VL3** và **VL4** lần lượt 259,8 và 257,7. Khối lượng phân tử của **VL1/2** nhỏ hơn so với **VL3/4** do **VL1/2** được tổng hợp với phương pháp có nhiều phản ứng hơn.

3.3. Đánh giá và so sánh năng lực tách đồng phân quang học của VL1/2 và VL3/4

Tám đồng phân quang học thương mại: D,L-Phenylalanine methyl ester hydrochloride (**a**), Tröger's base (**b**), *trans*-stilbene oxide (**c**), flavanone (**d**), benzoin (**e**), 2-phenylcyclohexanone (**f**), Pirkle's alcohol (**g**) và 1-phenyl-2-propanol (**h**) được sử dụng để đánh giá và so sánh năng lực tách đồng phân quang học của các dẫn xuất cellulose không đồng nhất. Cấu trúc hóa học của các đồng phân quang học thương mại được trình bày ở Hình 2.



*: Trung tâm chiral

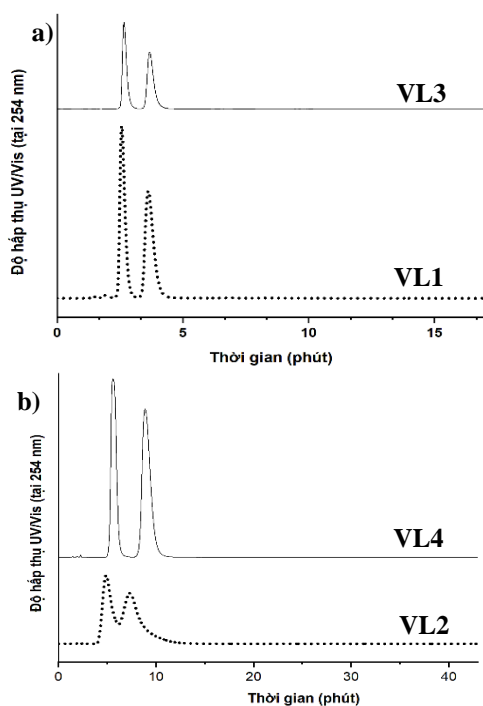
Hình 2. Cấu trúc hóa học của các đồng phân quang học thương mại

Năng lực tách đồng phân quang học của các dẫn xuất cellulose không đồng nhất bằng HPLC được đánh giá và so

sánh. Độ phân giải (R_s) được sử dụng để so sánh năng lực tách đồng phân quang học giữa **VL1** và **VL3** tương ứng với cellulose 6-(*R*-phenylethyl carbamate)-2,3-*bis*(3,5-dimethylphenyl carbamate), **VL2** và **VL4** tương ứng với cellulose 6-(*S*-phenylethyl carbamate)-2,3-*bis*(3,5-dimethylphenyl carbamate) được tổng hợp bằng phương pháp tritylation/detritylation và carbonate aminolysis (Bảng 2). Sắc kí đồ của Tröger's base được tách bởi **VL1** và **VL3**, Pirkle's alcohol được tách bởi **VL2** và **VL3** được trình bày ở Hình 3.

Bảng 2. Độ phân giải (R_s) của các đồng phân quang học được tách bởi VL1/3 và VL2/4

Đồng phân quang học	VL1 R_s	VL3 R_s	VL2 R_s	VL4 R_s
a	$0,83 \pm 0,01$	$0,62 \pm 0,01$	$0,54 \pm 0,01$	$0,53 \pm 0,01$
b	$0,93 \pm 0,02$	$1,07 \pm 0,02$	$0,51 \pm 0,03$	$1,01 \pm 0,03$
c	$0,51 \pm 0,01$	$0,64 \pm 0,02$	0	$0,53 \pm 0,01$
d	0	0	0	0
e	$0,98 \pm 0,02$	$0,47 \pm 0,01$	$0,45 \pm 0,01$	$0,89 \pm 0,02$
f	$0,92 \pm 0,01$	$0,93 \pm 0,01$	$0,47 \pm 0,01$	$1,27 \pm 0,02$
g	$0,79 \pm 0,01$	$1,05 \pm 0,02$	$0,54 \pm 0,01$	$1,39 \pm 0,04$
h	0	0	0	0



Hình 3. Sắc kí đồ của a) Tröger's base được tách bởi VL1 và VL3, b) Pirkle's alcohol được tách bởi VL2 và VL4

Nhìn chung, sáu (**a**, **b**, **c**, **e**, **f**, và **g**) trong tám đồng phân quang học được lựa chọn trong nghiên cứu này có thể tách bởi các dẫn xuất cellulose không đồng nhất. D,L-Phenylalanine methyl ester hydrochloride (**a**) và benzoin (**e**) ($R_s = 0,83 \pm 0,01$ và $0,98 \pm 0,02$) có khả năng tách bởi **VL1** cao hơn khi được tách bởi **VL3** ($R_s = 0,62 \pm 0,01$ và $0,47 \pm 0,01$). Trong trường hợp của Tröger's base (**b**), *trans*-stilbene oxide (**c**) và Pirkle's alcohol (**g**) được tách bởi **VL3** có độ phân giải $R_s = 1,07 \pm 0,02$; $0,64 \pm 0,02$ và $1,05 \pm 0,02$ cao hơn khi được tách với **VL1** (tương ứng với độ phân giải $R_s = 0,93 \pm 0,02$; $0,51 \pm 0,01$ và $0,79 \pm$

$0,01$). Tuy nhiên, độ phân giải R_s của 2-phenylcyclohexanone (**f**) khi được tách bởi **VL1** ($R_s = 0,92 \pm 0,01$) và **VL3** ($R_s = 0,93 \pm 0,01$) tương đương nhau. Nhìn chung, năng lực tách các đồng phân quang học được lựa chọn trong nghiên cứu này của **VL3** cao hơn so với **VL1** vì **VL3** có khối lượng phân tử cao hơn so với **VL1**, điều này phù hợp với kết luận trong nghiên cứu [17], [21].

VL4 có năng lực tách các đồng phân quang học vượt trội hơn so với **VL2** khi mức độ thể với các nhóm thể *R/S*-phenylethyl carbamate và 3,5-dimethylphenyl carbamate gần bằng nhau (mục 3.2). Cụ thể, *trans*-stilbene oxide (**c**) được tách bởi **VL4** với $R_s = 0,53 \pm 0,01$ nhưng không được tách bởi **VL2** hoặc Tröger's base (**b**), 2-phenylcyclohexanone (**f**) và Pirkle's alcohol (**g**) được tách với **VL4** có độ phân giải ($R_s = 1,01 \pm 0,03$; $1,27 \pm 0,02$ và $1,39 \pm 0,04$) cao hơn nhiều so với khi được tách với **VL2** ($R_s = 0,51 \pm 0,03$; $0,47 \pm 0,01$ và $0,54 \pm 0,01$). Chỉ duy nhất D,L-Phenylalanine methyl ester hydrochloride (**a**) được tách bởi **VL2** và **VL4** có cùng độ phân giải R_s (tương ứng với $0,54 \pm 0,01$ và $0,53 \pm 0,01$). Khối lượng phân tử của **VL2** thấp hơn so với **VL4** (mục 3.2) dẫn đến năng lực tác động phân quang học thấp hơn. Điều này tương ứng với nghiên cứu [17], [21].

4. Kết luận

Cellulose 6-(*R/S*-phenylethyl carbamate)-2,3-*bis*(3,5-dimethylphenyl carbamate) – ứng dụng làm vật liệu tách đồng phân quang học – được tổng hợp thành công trong nghiên cứu này với phương pháp tritylation/detritylation và carbonate aminolysis với mức độ thể cao dựa trên kết quả phân tích thành phần nguyên tố hóa học, đồng thời năng lực tách đồng phân quang học của các dẫn xuất cellulose không đồng nhất được đánh giá và so sánh. Các dẫn xuất cellulose không đồng nhất được định tính bởi AT-FTIR, tính chất phổ FTIR của các dẫn xuất cellulose không đồng nhất trong nghiên cứu này tương tự so với các nghiên cứu đã được tiến hành. Mặc dù, cellulose không đồng nhất được tổng hợp bằng phương pháp carbonate aminolysis có ưu điểm hơn so với phương pháp tritylation/detritylation khi số lượng phản ứng, lượng hóa chất tiêu tốn và thời gian phản ứng ít hơn, nhưng năng lực tách các đồng phân quang học được lựa chọn trong nghiên cứu này của các dẫn xuất cellulose không đồng nhất tổng hợp bởi phương pháp carbonate aminolysis cao hơn so với phương pháp tritylation/detritylation. Nghiên cứu này đã tối ưu hóa hơn phương pháp tritylation/detritylation để tổng hợp dẫn xuất cellulose không đồng nhất của nghiên cứu trước [14] bằng cách dùng cellulose I được hòa tan trong dung môi *N,N*-dimethylacetamide/LiCl thay vì cellulose II và dung môi pyridine đã giảm số lượng phản ứng, đồng thời đã so sánh được năng lực tách đồng phân quang học của các dẫn xuất cellulose không đồng nhất được tổng hợp bằng phương pháp tritylation/detritylation và carbonate aminolysis do đó đã hoàn thiện các nghiên cứu của Bùi Việt Cường và cộng sự [12, 14] khi các dẫn xuất cellulose không đồng nhất tổng hợp bằng phương pháp tritylation/detritylation và carbonate aminolysis được so sánh và đánh giá toàn diện về nguyên liệu, phương pháp tổng hợp và năng lực tách đồng phân quang học.

Lời cảm ơn: Bài báo này được tài trợ bởi Trường Đại học Bách khoa - Đại học Đà Nẵng với đề tài có mã số: T2023-02-T34.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1] V. A. Davankov, "Analytical chiral separation methods", *Pure Applied Chemistry*, vol. 69, no. 7, pp. 1469-1474, 1997.
- [2] H. Hettegger, "Synthesis and Evaluation of Arylcarbamoylated Cinchona-based Chiral Anion Exchangers for HPLC", Master's thesis, Analytical Chemistry, University of Vienna, Vienna, Austria, 2012.
- [3] C.V. Bui, T. Rosenau, and H. Hettegger, "Polysaccharide- and β -Cyclodextrin-based chiral selectors for enantiomer resolution: Recent developments and applications", *Molecules*, vol. 26, no. 14, pp. 4322, 2021.
- [4] L. Turin and F. Yoshii, *Structure-odor relations: A modern perspective*. Boca Raton, Florida, USA: CRC Press, 1994.
- [5] A. Berthod, "Chiral recognition mechanisms", *Analytical Chemistry*, vol. 78, no. 7, pp. 2093-2099, 2006.
- [6] H. Hettegger, W. Lindner, and T. Rosenau, *Derivatized polysaccharides on silica and hybridized with silica in chromatography and separation - A mini review*. Amsterdam, Netherlands: Elsevier Inc., 2020.
- [7] T. Heinze, T. Liebert, and A. Koschella, *Esterification of polysaccharides*. Berlin, Germany: Springer Science & Business Media, 2006.
- [8] T. Elschner and T. Heinze, "Cellulose carbonates: A platform for promising biopolymer derivatives with multifunctional capabilities", *Macromolecular Bioscience*, vol. 15, no. 6, pp. 735-746, 2015.
- [9] A. Lüttringhaus, U. Hess, and H. J. Rosenbaum, "Optisch aktives 4.5.6.7-Dibenzo-1.2-dithiacyclooctadien", *Z. Naturforsch. B*, vol. 22, no. 12, pp. 1296-1300, 1967.
- [10] B. Chankvetadze, *Polysaccharide-based chiral stationary phases for enantioseparations by high-performance liquid chromatography: An overview*. Totowa, New Jersey, USA: Humana Press, 2019.
- [11] B. Chankvetadze, "Recent trends in preparation, investigation, and application of polysaccharide-based chiral stationary phases for separation of enantiomers in high-performance liquid chromatography", *Trends in Analytical Chemistry*, vol. 122, pp. 115709, 2020.
- [12] C. V. Bui, T. Rosenau, and H. Hettegger, "Synthesis by carbonate aminolysis and chiral recognition ability of cellulose 2,3-bis(3,5-dimethylphenyl carbamate)-6-(α -phenylethyl carbamate) selectors", *Cellulose*, vol. 30, no. 1, pp. 153-168, 2022.
- [13] C. V. Bui, T. Rosenau, and H. Hettegger, "Synthesis of polyanionic cellulose carbamates by homogeneous aminolysis in an ionic liquid/DMF medium", *Molecules*, vol. 27, no. 4, pp. 1384, 2022.
- [14] C. V. Bui, T. Rosenau, and H. Hettegger, "Optimization of the regioselective synthesis of mixed cellulose 3,5-dimethylphenyl and α -phenylethyl carbamate selectors as separation phases for chiral HPLC", *Cellulose*, vol. 30, no. 4, pp. 2337-2351, 2022.
- [15] H. Engelhardt and P. Orth, "Alkoxy silanes for the preparation of silica based stationary phases with bonded polar functional groups", *Journal of liquid chromatography*, vol. 10, no. 8-9, pp. 1999-2022, 1987.
- [16] E. Yashima, P. Sahavattanapong, and Y. Okamoto, "HPLC enantioseparation on cellulose tris(3,5-dimethylphenylcarbamate) as a chiral stationary phase: Influences of pore size of silica gel, coating amount, coating solvent, and column temperature on chiral discrimination", *Chirality*, vol. 8, no. 6, pp. 446-451, 1996.
- [17] Y. Okada, C. Yamamoto, M. Kamigaito, Y. Gao, J. Shen, and Y. Okamoto, "Enantioseparation using cellulose tris(3,5-dimethylphenylcarbamate) as chiral stationary phase for HPLC: Influence of molecular weight of cellulose", *Molecules*, vol. 21, no. 11, pp. 1484, 2016.
- [18] C. V. Bui, T. Rosenau, and H. Hettegger, "Immobilization of a cellulose carbamate-type chiral selector onto silica gel by alkyne-azide click chemistry for the preparation of chiral stationary chromatography phases", *Cellulose*, vol. 30, no. 2, pp. 915-932, 2022.
- [19] U. Henniges, M. Kostic, A. Borgards, T. Rosenau, A. Potthast, "Dissolution behavior of different celluloses", *Biomacromolecules*, vol. 12, no. 4, pp. 871-879, 2011.
- [20] P. Jusner, F. Bausch, S. Schiehser, E. Schwaiger, A. Potthast, and T. Rosenau, "Protocol for characterizing the molar mass distribution and oxidized functionality profiles of aged transformer papers by gel permeation chromatography (GPC)", *Cellulose*, vol. 29, no. 4, pp. 2241-2256, 2022.
- [21] W. Chen, M. Ding, M. Zhang, J. Zhang, X. Gao, J. He, and J. Zhang, "Chiral separation abilities of homogeneously synthesized cellulose 3,5-dimethylphenylcarbamates: Influences of degree of substitution and molecular weight", *Chinese Journal of Polymer Science*, vol. 33, pp. 1633-1639, 2015.