

# 不同溶剂及配比对碳纳米管辅助薄层色谱拆分盐酸普萘洛尔的影响

姚元香<sup>1</sup>, 刘金云<sup>1</sup>, 谭新良<sup>1</sup>, 彭志光<sup>1,2</sup>, 金杭丹<sup>2</sup>

1. 湖南中烟工业有限责任公司技术研发中心, 长沙 410014
2. 中南大学化学化工学院, 有色资源化学教育部重点实验室, 长沙 410083

**摘要** 以羟丙基- $\beta$ -环糊精、甲基- $\beta$ -环糊精为手性固定相, 氧化多壁碳纳米管为拆分辅助吸附添加剂, 采用薄层色谱法拆分了盐酸普萘洛尔对映体。优化得到了最佳展开剂条件, 并对展开剂中是否添加冰醋酸进行了比较。当以羟丙基- $\beta$ -环糊精/氧化多壁碳纳米管为固定相制备薄层色谱板, 用于拆分盐酸普萘洛尔时, 最佳的展开剂条件为: 乙腈/异丁醇(体积比为 9:1)混合溶剂中添加体积分数为 2% 的冰醋酸。当以甲基- $\beta$ -环糊精/氧化多壁碳纳米管为固定相制备薄层色谱板, 用于拆分盐酸普萘洛尔时, 最佳的展开剂条件为: 乙腈/正丁醇(体积比为 1:1)混合溶剂中添加体积分数为 2% 的冰醋酸。

**关键词** 多壁碳纳米管;  $\beta$ -环糊精衍生物; 手性分离; 薄层色谱

**中图分类号** O656.9 **文献标志码** A **doi** 10.3981/j.issn.1000-7857.2014.009

## Effects of Various Solvent Systems and the Ratios on Thin-Layer Chromatographic Enantio-separation of Propranolol Hydrochloride

YAO Yuanxiang<sup>1</sup>, LIU Jinyun<sup>1</sup>, TAN Xinliang<sup>1</sup>, PENG Zhiguang<sup>1,2</sup>, JIN Hangdan<sup>2</sup>

1. Research and Development Center, China Tobacco Hunan Industrial Corporation, Changsha 410014, China
2. Key Laboratory of Resources Chemistry of Nonferrous Metals, College of Chemistry and Chemical Engineering, Central South University, Changsha 410083, China

**Abstract** This paper evaluates the hydroxypropyl- $\beta$ -cyclodextrin or methyl- $\beta$ -cyclodextrin-based chiral stationary phase, with oxidized multi-walled carbon nanotubes as additional adsorbing materials, for the chiral separation of propranolol hydrochloride enantiomers. The compositions of the developing solvent (acetonitrile/various alcohols), with/without acetic acid, are optimized. The optimal solvent system of acetonitrile/iso-butanol 9/1 (V/V) containing 2% acetic acid (in volume) for hydroxypropyl- $\beta$ -cyclodextrin/oxidized multi-walled carbon nanotubes impregnated thin-layer chromatography, and the optimal solvent system of acetonitrile/n-butanol 1/1 (V/V) containing 2% acetic acid (in volume) for methyl- $\beta$ -cyclodextrin/oxidized multi-walled carbon nanotubes impregnated thin-layer chromatography are obtained.

**Keywords** carbon nanotubes;  $\beta$ -cyclodextrin derivatives; chiral separation; thin-layer chromatography

作为生物自然界普遍存在的一种基本现象, 构成生物体的分子如 DNA、氨基酸等都具有手性(chirality)<sup>[1]</sup>。光学纯手性分子(enantiomer)在液晶、功能材料、非线性光学材料、药

物、农药、香料等领域内发挥着重要作用。单一旋光手性药物的获得是当前研究的热门课题之一。手性拆分(resolution or enantioseparation)或光学拆分(optical resolution), 是从外消

收稿日期: 2013-07-29; 修回日期: 2013-10-31

基金项目: 国家自然科学基金项目(21201181); 有色金属资源化学教育部重点实验室开放基金项目(2012-KF-04); 湖南省科技计划项目(2012RS4007)

作者简介: 姚元香, 工程师, 研究方向为新材料制备及应用、分离分析新技术等, 电子信箱: yuanxyao@sina.com; 彭志光(通信作者), 讲师, 研究方向为纳米材料制备及应用, 电子信箱: zhgpeng@csu.edu.cn

引用格式: 姚元香, 刘金云, 谭新良, 等. 不同溶剂及配比对碳纳米管辅助薄层色谱拆分盐酸普萘洛尔的影响[J]. 科技导报, 2014, 32(1): 65-69.

旋化合物中分离纯化得到光学纯手性单体的有效途径,已广泛应用于获取光学活性药物。但对映体化合物之间除了对偏振光偏转方向刚好相反的微小差异以外,其他理化性质完全相同,所以不易分离。针对手性化合物拆分已开发了多种方法如化学拆分法、酶解拆分法、色谱法等<sup>[2-4]</sup>。传统方法(化学拆分法、酶解拆分法等)操作相对复杂,且拆分工艺繁琐、成本较高,有很大局限性,也难以用于微量分离和测定。而色谱法(主要有气相色谱法(gas chromatography, GC)、液相色谱法(liquid chromatography, LC)、毛细管电泳法(capillary electrophoresis, CE)、薄层色谱法(thin-layer chromatography, TLC)等)具有操作相对简单、测定速度快、结果可靠且准确度高、分离效果好等优点,在手性药物及中间体对映体的拆分应用中最为广泛<sup>[5,6]</sup>。TLC拆分法由于其操作简便、成本低廉、易于实现等特点,正被越来越多研究者所关注<sup>[7]</sup>。近年来,采用TLC拆分手性化合物的研究重点是开发普适性、拆分性能优异的新型手性选择体,如新型手性离子液体等。但目前已有的手性选择体仍远远满足不了手性拆分高效率、普适性的要求,人们把目光转向了蓬勃发展的纳米材料。

比表面积较大的纳米粒子可为手性选择体提供动态/静态的载体,而通过疏水作用或共价键结合将手性选择体吸附/接枝在纳米粒子表面,使手性选择体更好地与待拆分对映体底物相互作用,可望提高其手性识别能力,改善对映体拆分的选择性和分离度。鉴于,纳米材料(如纳米硅,纳米金、富勒烯、碳纳米管、聚合物纳米材料、纳米二氧化钛等)已逐渐被用于高效拆分手性化合物。碳纳米管(carbon nanotubes, CNTs)是1991年发现的一种新型一维的、层状中空结构碳材料<sup>[8,9]</sup>。碳纳米管直径约为2~80 nm,长度可达数十微米。由于其具有较大的比表面积,可吸附多种物质广泛应用于分离纯化领域。碳纳米管表面仅存在六元环及五元芳香环碳原子,还可与其他分子间形成 $\pi-\pi$ 作用力<sup>[10-12]</sup>。近年来,将碳纳米管作为手性拆分的辅助材料得到密切关注<sup>[13]</sup>。碳纳米管分为多壁碳纳米管(multi-walled carbon nanotubes, MWCNTs)与单壁碳纳米管(single-walled carbon nanotubes, SWCNTs)2种,其中单壁碳纳米管管径更细,仅为一层石墨烯卷曲而成,但其制备成本较高;采用多壁碳纳米管作为辅助添加剂用于拆分已经被证明是可行的<sup>[10]</sup>。近年来,针对碳纳米管在手性拆分领域可提高手性识别能力的方向开展研究,成为目前研究的热点之一<sup>[14]</sup>。以羟丙基- $\beta$ -环糊精(hydroxypropyl- $\beta$ -cyclodextrin, HP- $\beta$ -CD)修饰的碳纳米管作手性固定相用于TLC手性拆分时,发现引入吸附能力较强的MWCNTs有助于提高拆分效果<sup>[13]</sup>。而Huang等<sup>[10]</sup>研究发现,直接将 $\beta$ -环糊精( $\beta$ -cyclodextrin,  $\beta$ -CD)与MWCNTs、硅胶GF254机械混合后铺制的TLC板亦可有效拆分氧氟沙星对映体。

为增强MWCNTs与被吸附物之间的作用力,在其表面氧化修饰后引入羧基、羟基等可能是一种有效方法。本研究采用浓硝酸修饰MWCNTs制备了氧化多壁碳纳米管(ox-MWCNTs)引入羧基及羟基,并将其分别与2种 $\beta$ -环糊精

衍生物:HP- $\beta$ -CD或甲基- $\beta$ -环糊精(methyl- $\beta$ -cyclodextrin, Me- $\beta$ -CD)分别混合后制备了手性TLC板,用于拆分盐酸普萘洛尔对映体(图1),探讨了多种溶剂体系及其不同配比、添加冰醋酸等因素对拆分性能的影响。

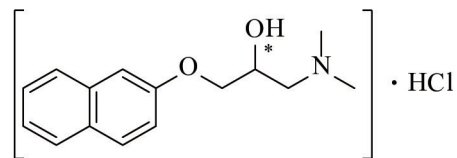


图1 盐酸普萘洛尔的化学结构式  
Fig. 1 Chemical structure of propranolol hydrochloride

## 1 实验

### 1.1 试剂及仪器

多壁碳纳米管(MWCNTs, 纯度 $\geq 95\%$ , 长度5~15  $\mu\text{m}$ , 直径10~20 nm, 深圳纳米港有限公司); 羟丙基- $\beta$ -环糊精(hydroxypropyl- $\beta$ -cyclodextrin, HP- $\beta$ -CD, 纯度 $\geq 98\%$ , 山东桓台新大精细化工有限公司); 甲基- $\beta$ -环糊精(methyl- $\beta$ -cyclodextrin, Me- $\beta$ -CD, 医药级, 山东滨州智源生物科技有限公司); 层析硅胶GF254(化学纯, 青岛海洋化工有限公司); 盐酸普萘洛尔(纯度 $\geq 99\%$ , Artis Chemistry (Shanghai) Co. Ltd.); 其他试剂均为市售分析纯, 使用前未作其他处理。

载玻片(25 mm $\times$ 76 mm, 江苏飞舟玻塑有限公司); 玻璃点样毛细管(内径0.5 mm, 华西医科大学仪器厂); FB223型电子天平(上海燕恒实业有限公司); KQ3200型超声波清洗器(昆山超声仪器有限公司); SHB-IV型循环水多用真空泵(郑州长城有限公司); DZF-605型电热恒温鼓风干燥箱(上海福玛实验设备有限公司); WFH-203B型紫外分析仪(上海精科实业有限公司)。

### 1.2 氧化MWNTs(ox-MWNTs)的制备

参照文献[15]、[16]方法,在圆底烧瓶(100 mL)中加入200 mg原始MWCNTs、60 mL浓硝酸,磁力搅拌下回流反应24 h。反应结束后,反应冷却至室温,然后将反应液转移至1000 mL烧杯中,搅拌下加入600 mL去离子水。离心,将离心管中的黑色固体收集后,用去离子水反复洗涤并抽滤,直至滤液为中性。再用无水乙醇洗涤2~3次,乙醚洗涤1次,所的产物转移至真空干燥箱中于80 $^{\circ}\text{C}$ 下烘48 h,得ox-MWCNTs 183.1 mg。

### 1.3 盐酸普萘洛尔溶液的配制

在洁净离心管(1.5 mL)中加入20.0 mg盐酸普萘洛尔溶于1 mL去离子水中,超声振荡使其充分溶解后,室温下放置备用。

### 1.4 薄层色谱板的制备及拆分实验

洁净小烧杯(100 mL)中分别加入1.0g HP- $\beta$ -CD或Me- $\beta$ -CD、40 mL 0.3%(质量分数)的羧甲基纤维素钠上清液,搅拌至其溶解;往烧杯中加入100 mg ox-MWCNTs、15.0 g薄层

层析硅胶 GF254, 继续搅拌 30 min, 用玻璃棒沿烧杯内壁不断研磨赶走气泡并使颗粒分散均匀; 采用涂覆法制备层析板 (7.5 cm×2.5 cm), 室温下自然晾干, 然后置于烘箱中于 105°C 下活化 1.5 h, 转移至干燥器中存放备用。

在 100 mL 容量瓶中预先配制好体积比的多种混合溶液 (表 1), 分别量取 2 mL 展开剂加入展开缸中, 盖上层析缸盖使其被展开剂蒸汽饱和 5 min。然后取出 TLC 板, 在距任意一端约 1 cm 处, 用铅笔轻轻画一条横线作为点样起点线。用干净、干燥的毛细管 (内径 0.5 mm) 吸取少量的普萘洛尔溶液, 轻轻点样至 TLC 板的起点线, 快速吹干。再将 TLC 板点有样品的一端朝下侧放入层析缸中, 盖上盖进行层析实验。当展开剂前沿距离 TLC 上端约 0.5 cm 处, 取出并晾干后置于 ZT-1 三用紫外分析仪中显色, 用铅笔将斑点描出红色样品斑点, 测量并计算比移值  $R_f$  和手性分离因子  $R_s$ 。

表 1 不同展开剂对 HP- $\beta$ -CD/ox-MWCNTs 固载薄层色谱拆分盐酸普萘洛尔对映体的影响

Table 1 Effects of different developing solvents for resolution of propranolol hydrochloride enantiomers on HP- $\beta$ -CD/ox-MWCNTs impregnated TLC plates

乙腈/其他试剂 (体积比 1:1)	完全展开所需 时间/min	$R_{f1}$	$R_{f2}$	$R_s (=R_{f1}/R_{f2})$
乙腈/甲醇	9	0.2586	0.0603	4.286
乙腈/乙醇	10	0.7414	0.1724	4.300
乙腈/丙醇	10	0.6724	0.1466	4.588
乙腈/异丙醇	12	0.7155	0.1034	6.917
乙腈/正丁醇	13	0.7241	0.1034	7.000
乙腈/仲丁醇	12	0.7333	0.0750	9.778
乙腈/叔丁醇	11	0.6917	0.0417	16.600
乙腈/异丁醇	12	0.7500	0.0333	22.500
乙腈/甲苯	8	0.0667	—	—
乙腈/丙酮	7	0.4750	0.0583	8.143
乙腈/氯仿	9	0.0917	—	—
乙腈/乙酸乙酯	8	0.0750	—	—

## 2 结果及分析

### 2.1 乙腈/其他溶剂混合展开剂对拆分的影响

以 HP- $\beta$ -CD/ox-MWCNTs 固载 TLC 拆分盐酸普萘洛尔对映体, 考查了不同展开剂的影响。以总体积为 1 mL, 乙腈与其他试剂体积比为 1:1 的混合溶剂作为展开剂, 拆分结果如图 2 所示, 拆分比移值  $R_f$  和手性分离因子  $R_s$  见表 1。结果表明, 乙腈与甲醇、乙醇、丙醇、异丙醇、正丁醇、仲丁醇、叔丁醇、异丁醇或丙酮的混合溶剂能有效拆分盐酸普萘洛尔, 其中甲醇拆分效果较其他多碳醇类要差, 而以甲苯、氯仿、乙酸乙酯与乙腈的混合溶剂作为展开剂则不能实现拆分。

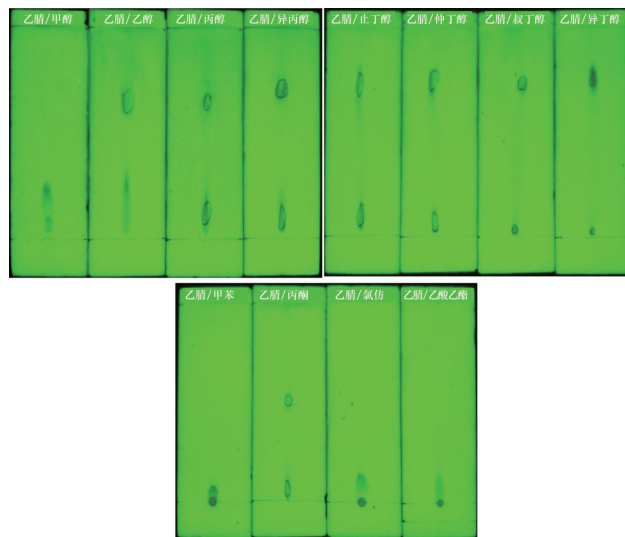


图 2 以不同展开剂对 HP- $\beta$ -CD/ox-MWCNTs 固载薄层色谱拆分盐酸普萘洛尔对映体

Fig. 2 Resolution of propranolol hydrochloride enantiomers on HP- $\beta$ -CD/ox-MWCNTs impregnated TLC plates using different developing solvents

### 2.2 展开剂中添加有机弱酸对拆分效果的影响

对于 TLC 分离分析成盐的有机化合物, 展开剂中加入合适的、适量的酸/碱溶液有望改善效果。以 HP- $\beta$ -CD/ox-MWCNTs 固载 TLC 拆分盐酸普萘洛尔对映体, 选择以乙腈/异丁醇混合溶剂 (不同体积比) 为展开剂, 当固定展开剂体积为 1 mL, 拆分盐酸普萘洛尔对映体的结果如图 3 所示。可以看出拆分后的样品斑点拖尾现象较严重, 拆分效果不好。

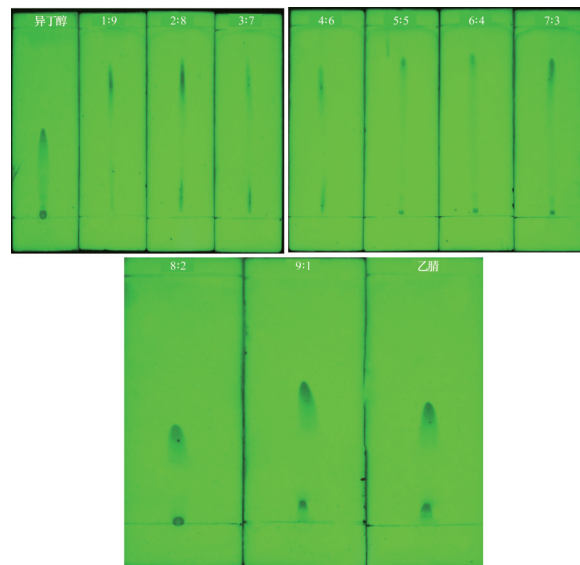


图 3 未加冰醋酸条件下, 以乙腈/异丁醇为展开剂拆分盐酸普萘洛尔对映体色谱图

Fig. 3 Resolution of propranolol hydrochloride enantiomers on HP- $\beta$ -CD/ox-MWCNTs impregnated TLC plates using acetonitrile/iso-butanol without adding acetic acid

以 HP- $\beta$ -CD/ox-MWCNTs 固载 TLC 拆分盐酸普萘洛尔对映体, 选择以不同体积比的乙腈/异丁醇混合溶剂为展开剂, 当固定展开剂体积为 1 mL, 分别加入 20  $\mu$ L 冰醋酸, 拆分盐酸普萘洛尔对映体的结果如图 4 所示, 与图 3 比较可看出, 冰醋酸的加入有效改善了拖尾现象, 拆分效果令人满意。

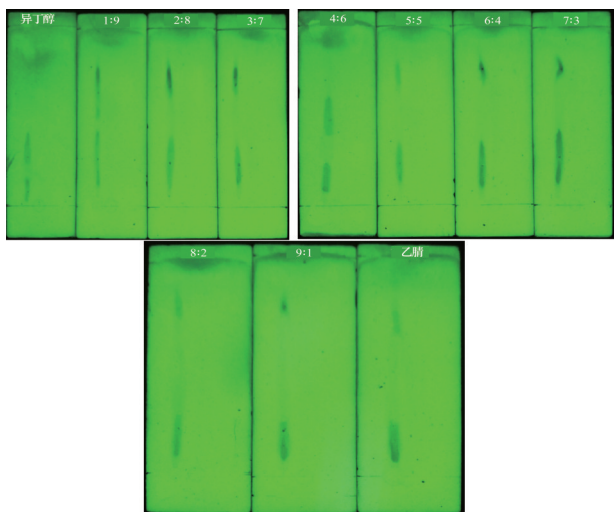


图 4 添加 2% (体积分数) 冰醋酸的乙腈/异丁醇展开剂拆分盐酸普萘洛尔

Fig. 4 Resolution of propranolol hydrochloride enantiomers on HP- $\beta$ -CD/ox-MWCNTs impregnated TLC plates using the solvent of acetonitrile/iso-butanol with 2% acetic acid

### 2.3 以 Me- $\beta$ -CD/ox-MWCNTs 固载 TLC 拆分盐酸普萘洛尔

以 Me- $\beta$ -CD/ox-MWCNTs 作为手性固定相制备 TLC 板, 乙腈/正丁醇为展开剂, 当混合溶剂体积为 1 mL 时, 考查乙腈/正丁醇体积比对拆分盐酸普萘洛尔对映体的影响, 并在展开剂中加入 20  $\mu$ L 冰醋酸来抑制拖尾, 拆分结果如图 5 所示。

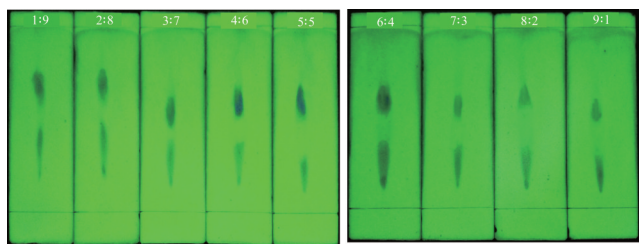


图 5 添加 2% (体积分数) 冰醋酸的乙腈/正丁醇展开剂拆分盐酸普萘洛尔

Fig. 5 Resolution of propranolol hydrochloride enantiomers on Me- $\beta$ -CD/ox-MWCNTs impregnated TLC plates using the solvent of acetonitrile/iso-butanol with 2% acetic acid

计算拆分后的 TLC 比移值  $R_f$  和手性分离因子  $R_s$  见表 2。结果表明, 不同体积比的乙腈/正丁醇混合展开剂 (添加了体积比为 2% 的冰醋酸) 均可实现盐酸普萘洛尔对映体有效拆分, 且手性分离因子  $R_s$  均大于 1.5, 实现基线分离。当混合展开剂条件为:  $V(\text{乙腈}):V(\text{正丁醇})=1:1$ , 同时添加体积比为 2% 的冰醋酸时, 样品拆分后的斑点大小均一, 拖尾现象被有效抑制, 拆分效果最好。

表 2 添加了 20  $\mu$ L 冰醋酸的不同体积比乙腈/正丁醇混合展开剂对拆分的影响

Table 2 Effects of different developing solvents for resolution of propranolol hydrochloride enantiomers on Me- $\beta$ -CD/ox-MWCNTs impregnated TLC plates

$V(\text{乙腈}):V(\text{正丁醇})$	完全展开所需时间/min	$R_{f1}$	$R_{f2}$	$R_s (=R_{f1}/R_{f2})$
1:9	26	0.6667	0.3583	1.860
2:8	22	0.6750	0.3667	1.841
3:7	17	0.5250	0.2750	1.909
4:6	16	0.6000	0.2833	2.118
5:5	13	0.6083	0.2167	2.808
6:4	12	0.6000	0.2583	2.323
7:3	10	0.5667	0.2500	2.267
8:2	9	0.6167	0.2500	2.467
9:1	8	0.5250	0.2000	2.625

### 2.4 不同溶剂体系对拆分的影响

当以乙腈与其他溶剂 (体积比为 1:1) 为展开剂、HP- $\beta$ -CD 为手性选择体时, 多种醇类 (丙醇、异丙醇、正丁醇、仲丁醇、叔丁醇、异丁醇) 及丙酮均可实现普萘洛尔的有效拆分。而将苯、氯仿、乙酸乙酯作为配比溶剂之一时, 则不能实现拆分。从普萘洛尔 (图 1) 的化学结构式可以看出, 存在的羟基和氨基使得该化合物分子极性较大, 所以极性小的苯、氯仿、乙酸乙酯作为展开剂时, 样品在 TLC 板上移动距离很小, 从而不能实现拆分。当在展开剂中再加入极性更大的冰醋酸时, 促进了样品在 TLC 板上的迁移, 有效避免了样品与固定相的作用力较强而引起的拖尾, 所以可有效改善拆分效果<sup>[10,13]</sup>。但同时由于展开剂极性增强减弱了对映体 2 种不同单体与固定相的作用力的差异, 从而手性分离因子  $R_s$  减小。

### 2.5 负载碳纳米管的手性固定相拆分机制分析

碳纳米管是由石墨烯层卷曲而成, 所以裸露在外的管壁具有较大的比表面积及类似苯环的闭合离域大  $\pi$  键结构特征。当碳纳米管与含有芳香性官能团的分子作用时, 它们之间可能存在  $\pi$ - $\pi$  堆积、极性相互作用及氢键作用力<sup>[12]</sup>。在拆分时, 固定相中的 ox-MWCNTs 不仅与样品间有  $\pi$ - $\pi$  堆积作用, 还可以提供额外的氢键作用力, 从而为手性化合物的拆分起到增强分离效果的作用 (图 6)。

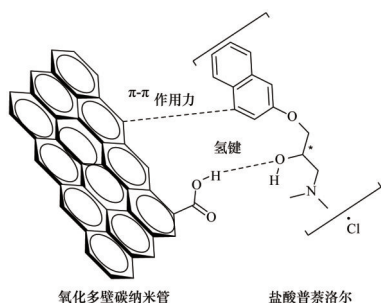


图6 氧化多壁碳纳米管与盐酸普萘洛尔的作用机制  
Fig. 6 Proposed interaction mechanism between ox-MWCNTs and propranolol hydrochloride

### 3 讨论

当手性碳原子的支链为极性取代基团如羰基、羟基、氨基等时,这些官能团可与环糊精的羟基或其生物衍生时引入的官能团(如羟丙基、甲基、巯基、氨基等)以分子间氢键、偶极-偶极等方式作用。同时,被拆分化合物结构中的疏水苯基可与环糊精疏水空腔形成疏水作用。当上述分子间作用满足了“三点作用”原则时,即可实现一对对映体的手性拆分。而当氧化碳纳米管被引入手性选择体中,碳纳米管表面的芳香碳环提供了额外的 $\pi$ - $\pi$ 作用及疏水作用,此外,氧化碳纳米管表面的羟基与羧基也为被拆分化合物提供了新的氢键、偶极-偶极作用,从而使得氧化碳纳米管辅助HP- $\beta$ -CD固载薄层色谱的手性识别能力大大增强。与HP- $\beta$ -CD固载薄层色谱拆分盐酸普萘洛尔的方法相比<sup>[17]</sup>,氧化碳纳米管辅助HP- $\beta$ -CD固载的薄层色谱在拆分时,其手性分离因子 $R_f$ 及拆分后的样品斑点形状均得到很大的改善。因此,在手性固定相中引入具有特定官能团的纳米材料,可以改善其手性拆分性能。

### 4 结论

研究了2种 $\beta$ -环糊精衍生物/氧化多壁碳纳米管固载薄层色谱拆分盐酸普萘洛尔对映体的色谱条件。经不同配比展开剂的对比实验,得到最佳拆分条件:以HP- $\beta$ -CD/ox-MWCNTs固载薄层色谱拆分盐酸普萘洛尔对映体时,拆分效果最佳的展开剂为体积比9:1的乙腈/异丁醇;采用Me- $\beta$ -CD/ox-MWCNTs固载TLC拆分时,拆分效果最佳的展开剂为体积比1:1的乙腈/正丁醇。同时研究了展开剂中添加冰醋酸对拆分效果的影响,结果表明添加体积比为2%的冰醋酸可有效改善拖尾。因氧化多壁碳纳米管的加入可有效改善拆分效果,有望将其广泛应用于手性化合物的拆分领域。

#### 参考文献(References)

[1] Gingras M, Félix G, Peresutti R. One hundred years of helicene chemistry. Part 2: Stereoselective syntheses and chiral separations of carbohelicenes[J]. Chemical Society Reviews, 2013, 42(3): 1007-1050.  
[2] Sayre C L, Takemoto J K, Martinez S E, Davies N M. Chiral analytical method development and application to pre-clinical pharmacokinetics of

pinocebrin[J]. Biomedical Chromatography, 2013, 27(6): 681-684.  
[3] Ribeiro A E, Rodrigues A E, Pais L S. Separation of nadolol stereoisomers by chiral liquid chromatography at analytical and preparative scales[J]. Chirality, 2013, 25(3):197-205.  
[4] Pandey S, Mishra S B. Chromatographic resolution of racemic  $\alpha$ -amino acids: Chiral stationary phase derived from modified xanthan gum[J]. Carbohydrate Polymers, 2013, 92(2): 2201-2205.  
[5] Dai Z, Pittman C U, Li T Y. Enantiomeric separation of racemic 4-aryl-1,4-dihydropyridines and 4-aryl-1,2,3,4-tetrahydropyrimidines on a chiral tetraproline stationary phase[J]. Chirality, 2013, 25(4): 238-242.  
[6] Sardella R, Marinozzi M, Ianni F, et al. Simultaneous diastereo- and enantioseparation of farnesoid X receptor (FXR) agonists with a quinine carbamate-based chiral stationary phase[J]. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2013, 405(2/3): 847-862.  
[7] Bhushan R, Tanwar S. Direct TLC resolution of atenolol and propranolol into their enantiomers using three different chiral selectors as impregnating reagents[J]. Biomedical Chromatography, 2008, 22(9): 1028-1034.  
[8] Ebbesen T W, Ajayan P M. Large-scale synthesis of carbon nanotubes[J]. Nature, 1992, 358(6383): 220-222.  
[9] Iijima S. Helical microtubules of graphitic carbon[J]. Nature, 1991, 354(6348): 56-58.  
[10] Huang D, Yu J, Liu W, et al. Multi-walled carbon nanotubes mediated thin-layer chromatographic enantioseparation of ofloxacin[J]. Current Nanoscience, 2013, 9(1): 139-140.  
[11] 彭志光, 银董红, 刘建福, 等. 从芳香性碳-碳双键的反应特性阐述碳纳米管功能化修饰[J]. 科技导报, 2013, 31(8): 67-71.  
Peng Zhiguang, Yin Donghong, Liu Jianfu, et al. Elaborating Carbon Nanotubes Functionalization in the view of reaction characteristics of aromatic C-C double bonds[J]. Science & Technology Review, 2013, 31(8): 67-71.  
[12] 李三清, 刘耀驰, 于金刚. 羟丙基- $\beta$ -环糊精-多壁碳纳米管复合材料与扁桃酸的吸附作用[J]. 科技导报, 2013, 31(11): 60-64.  
Li Sanqing, Liu Yaochi, Yu Jingang. Interaction of Hydroxypropyl- $\beta$ -cyclodextrin modified multi-walled carbon nanotubes and mandelic acid [J]. Science & Technology Review, 2013, 31(11): 60-64.  
[13] Yu J G, Huang D S, Huang K L, Hong Y. Preparation of hydroxypropyl- $\beta$ -cyclodextrin cross-linked multi-walled carbon nanotubes and their application in enantioseparation of clenbuterol[J]. Chinese Journal of Chemistry, 2011, 29(5): 893-897.  
[14] Chen X Q, Liao X Y, Yu J G, et al. Chiral carbon nanotubes and carbon nanotube chiral composites: Preparation and applications[J]. Nano, 2013, 8(4): 1330002.  
[15] Yu J G, Huang K L, Liu S Q, Tang J C. Preparation and characterization of soluble methyl- $\beta$ -cyclodextrin functionalized single-walled carbon nanotubes[J]. Physica E: Low-dimensional Systems and Nanostructures, 2008, 40(3): 689-692.  
[16] Yu J G, Huang K L, Liu S Q, Tang J C. Preparation and characterization of polycarbonate modified multiple-walled carbon nanotubes[J]. Chinese Journal of Chemistry, 2008, 26(3): 560-563.  
[17] Yu J, Huang K, Liu S, et al. Resolution of propranolol hydrochloride using chiral selector impregnated thin-layer chromatography[J]. Chinese Journal of Analysis Laboratory, 2006, 25(2): 59.

(编辑 田恬)