



USA), 200-0182型可变波长紫外检测器及记录器(Hitachi, Ltd, Tokyo Japan)。溶剂为分析级或色谱纯。

(二) 色谱条件 色谱柱为不锈钢柱, 柱长10或15cm, 内径0.5cm, 以四氯化碳为溶剂进行匀浆法装柱, 压力  $3.9 \times 10^7$  Pa。样品溶于异丙醇或异丙醇-己烷混合液中, 流动相为已烷与异丙醇的混合液, 流量1.3—1.5ml/min。

(三) 手性固定相的制备 方法同制备L-缬氨酸-酰胺型固定相<sup>(1,4)</sup>, 产物的元素分析和物化性质列于表1。

表1 固定相和填充柱的物化特性

特性	TBiLS	TBAS	TBLS	TBPS
元素分析				
N(%)	1.92	2.24	2.09	2.18
C(%)	8.95	8.59	8.69	9.88
H(%)	1.60	1.52	1.67	1.57
键合前化合物的比旋度(α) <sub>D</sub>	-41.0° (13.5℃)	-59.5° (12℃)	-52.6° (15℃)	-7.5° (20℃)
10cm填充柱的理论板数	1410	1870	2250	1570

### 结果和讨论

首先以异丙醇/己烷为洗脱液对四种固定相的拆分结果同TBVS作了比较, 结果见表2。五种固定相中TBiLS对四种氨基酸拆分效果优于其他四种固定相。虽然拆分效果同固定相氨基酸中α-碳原子上取代基的立体效应(E<sub>S</sub>)之间没有明显的规律性的关系<sup>(5)</sup>, 但取代基的立体效应增大时拆分效果略有增加。由于TBiLS显示了较好的拆分效果, 除了上述四种氨基酸衍生物外, 又拆分了正亮氨酸、天门冬氨酸、甲硫氨酸、亮氨酸二肽、二茂铁类特种氨基酸和α-氨基烷基磷酸酯衍生物, 结果见表3。

实验结果表明TBiLS柱对多种氨基酸衍生物都有一定的拆分效果, 对二肽和具有二茂铁结构的氨基酸衍生物的拆分效果优于一般氨基酸, 保留时间也明显缩短。对α-氨

表2 L-氨基酸-叔-丁酰胺型固定相拆分N-乙酰-α-氨基酸甲酯

色谱柱: 10×0.5cm I.D.; 温度: 室温; 流动相: 己烷: 异丙醇=98:2(v/v)  
流量: 1.3ml/min; 检测: 230nm。

对映体	手性固定相	TBVS	TBiLS	TBAS	TBLS	TBPS
DL-Val	k' <sub>1</sub>	8.88	10.09	8.89	9.62	9.32
	k' <sub>2</sub>	9.51	11.68	9.32	10.63	10.19
	α	1.13	1.16	1.05	1.11	1.09
DL-Leu	k' <sub>1</sub>	9.22	11.28	9.5	11.19	10.49
	k' <sub>2</sub>	10.54	13.09		12.36	11.58
	α	1.14	1.16	1.00	1.11	1.10
DL-Phe	k' <sub>1</sub>	11.39	14.64	12.71	13.37	13.20
	k' <sub>2</sub>	12.78	16.67		14.64	14.37
	α	1.12	1.14	1.00	1.10	1.09
*DL-Trp	k' <sub>1</sub>	24.72	20.68		15.37	15.87
	k' <sub>2</sub>	26.90	22.77		16.41	17.25
	α	1.09	1.10		1.0	1.09

\* 流动相为己烷: 异丙醇=92:8(v/v)

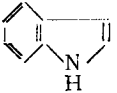
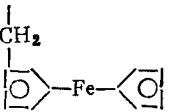
基烷基磷酸酯类化合物的拆分效果比一般氨基酸好, 且分离速度快, 当α-氨基烷基磷酸酯的R<sub>1</sub>取代基由苄氧羰基(Cbz)改为乙酰基时, 保留时间明显延长, 这可能是由于乙酰基的疏水性小于Cbz, 使整个分子的油水分配系数明显减少, 在正相系统中洗脱时间延长。初步结果也表明R<sub>2</sub>取代基的立体效应(E<sub>S</sub>)大, 拆分效果好, R<sub>3</sub>为苯基或乙基都有同样的趋向(图1), 同拆分α-氨基酸衍生物的结果相似<sup>(1)</sup>, 因此立体效应对光学异构体的拆分有重要影响。R<sub>2</sub>和R<sub>3</sub>取代基的疏水常数(π)同拆分效果之间无规律性关系。α-氨基酸的洗脱次序是D-型先洗脱<sup>(1)</sup>。二茂铁基丙氨酸和α-氨基苄基磷酸二苯酯都是左旋异构体先洗脱, 图2,3分别为α-氨基苄基磷酸二苯酯和二茂铁丙氨酸衍生物的色谱图。

此外TBiLS柱对一系列具磷手性的磷酸酯也有较好的拆分效果<sup>(6)</sup>, 具有磷、碳二个手性中心的化合物可同时拆分为四个异构体, 这一结果值得注意。

表 3

TBiLS柱拆分氨基酸衍生物和 $\alpha$ -氨基烷基膦酸酯

色谱条件——色谱柱 柱 I: 10×0.5cm I.D. (拆分氨基酸); 柱 II: 15×0.5cm I.D. (拆分 $\alpha$ -氨基烷基膦酸酯); 流动相 己烷: 异丙醇=98:2(v/v); 流量: 柱 I 为 1.3ml/min; 柱 II 为 1.5ml/min; 检测: 氨基酸衍生物 230nm;  $\alpha$ -氨基烷基膦酸酯 220nm 或 254nm; 温度: 室温.

Compounds		Column I			Compounds		Column II			
R <sub>1</sub> CONHCH(R <sub>2</sub> )COOCH <sub>3</sub>					R <sub>1</sub> NHCH(R <sub>2</sub> )P(O)(OR <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>					
R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	k' <sub>1</sub>	k' <sub>2</sub>	$\alpha$	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	R <sub>3</sub>	k' <sub>1</sub>	k' <sub>2</sub>	$\alpha$
CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	11.28	13.09	1.16	Cbz	CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	1.24	1.46	1.18
CH <sub>3</sub>	(CH <sub>2</sub> ) <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>	10.40	11.99	1.15	Cbz	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	1.99	2.80	1.41
CH <sub>3</sub>	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	10.09	11.68	1.16	Cbz	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	1.47	1.66	1.13
CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	14.67	16.67	1.14	Cbz	CH <sub>3</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	2.61	2.88	1.09
CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	26.88	27.62	1.05	Cbz	CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	1.23	1.43	1.15
CH <sub>3</sub>	CH <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> SCH <sub>3</sub>	25.21	28.04	1.11	Cbz	CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	1.56	1.4	1.13
*CH <sub>3</sub>		20.68	22.77	1.10	CH <sub>3</sub> CO	C <sub>6</sub> H <sub>5</sub>	C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	10.75	13.39	1.31
CHCH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	CH <sub>2</sub> CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1.16	1.55	1.34						
**CH <sub>3</sub>		5.22	6.71	1.29						

\* 洗脱液为 己烷/异丙醇(92/8, v/v). \*\* 使用柱 II 拆分, 化合物为 乙酯.

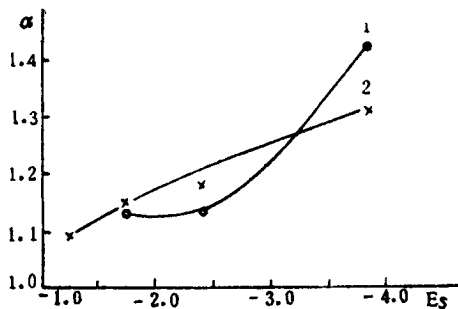


图 1 溶质结构对分离因子( $\alpha$ )的影响  
1. 二苯酯, 2. 二乙基酯.

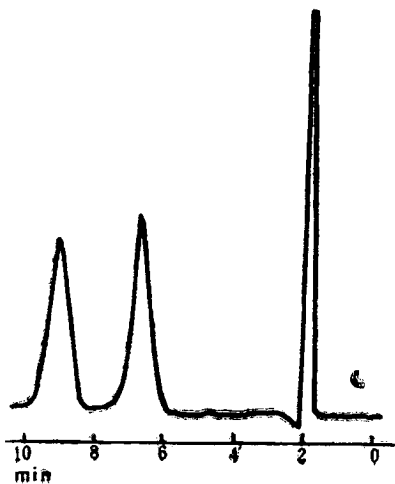


图 2 TBiLS柱拆分 $\alpha$ -苄氧羰基氨基- $\alpha$ -苄基膦酸二苯酯的色谱图  
色谱条件同表 3.

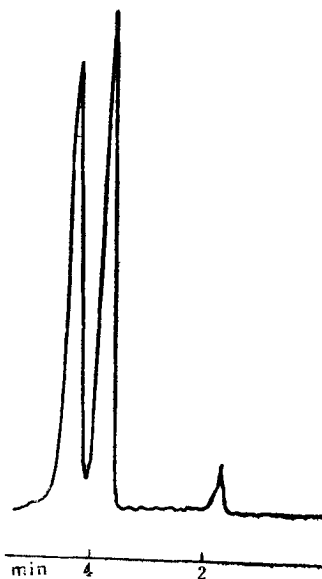


图 3 TBiLS柱拆分N-乙酰-二茂铁取代丙氨酸乙酯的色谱图  
色谱条件同表 3.

致谢: 本工作元素分析、旋光测定由本所分析室代作, 色谱柱由叶新法同志充填, 谨致谢意。

参 考 文 献

(1) 徐修容等, 色谱, 1(1), 22(1984).  
 (2) M.N.Perkins et al., Neuroscience Lett., 23, 333 (1981).  
 (3) J.G.Allen et al., Nature., 272, 56(1978).  
 (4) 徐修容等, 化学学报, 41(3), 232(1983).  
 (5) C.Hansch et al., "Substituent Constants for Correlation Analysis in Chemistry and Biology", John Wiley, New York, 1979.  
 (6) 赵国辉等, 第六次全国色谱学术报告会文集, 下册, P.503, 1987.

(收稿日期: 1988年2月27日)

**Chiral Stationary Phase in Liquid Chromatography III. Preparation of L-Amino Acid t-Butylamide Bonded Phases and Resolution of Enantiomers of  $\alpha$ -Amino Acid and  $\alpha$ -Aminoalkylphosphonic Acid Derivatives**  
*Tang Qinmei, Xu Xiucong and Shi Mingying, Shanghai Institute of Materia Medica, Academia Sinica, Cao Zheyu and Xu Jiecheng, Shanghai Institute of Organic Chemistry, Academia Sinica*  
 Four L-amino acid t-butylamide type bonded phases for direct resolution of enantiomers in

liquid chromatography were prepared. The amino acids were alanine (TBAS), isoleucine (TBiLS), phenylalanine (TBPS), and leucine (TBLs). Four racemic  $\alpha$ -amino acid derivatives were selected as solutes for the primary resolution trial. TBiLS exhibited the better results. The separation factors for pairs of D- and L-isomers varied from 1.10 to 1.16 on these bonded phases mentioned above. Four additional racemic  $\alpha$ -amino acids one dipeptide and several  $\alpha$ -aminoalkylphosphonic derivatives were tested on TBiLS column. The resolution of these compounds were also successful. The resolution of enantiomers of ferrocenylalanine and dipeptide derivatives were better than  $\alpha$ -amino acid derivatives. D-amino acid derivatives were eluted faster than the corresponding L-isomers in all cases. The separation factors of  $\alpha$ -aminoalkylphosphonic acid derivatives varied from 1.09-1.41 and most compounds were eluted faster than  $\alpha$ -amino acid derivatives. The relationship between separation factors and the structure of  $\alpha$ -aminoalkylphosphonic acid derivatives have been studied. It showed that a large steric effect of the substituted group in  $\alpha$ -carbon atom enhanced the resolution.

• 国外新产品 •

HP5921A原子发射色谱检测器

据美国惠普公司1989年1月9日新闻发布消息, 分析仪器部色谱分部新年伊始, 献给广大化学分析家一件新的工具—5921A 微波等离子体原子发射光谱色谱检测器(AED)。这一新检测器可以检测除氦以外的一切元素, 检测限可低达pg级。主要应用领域有石油、石油化工、环境监测及化学品制造业等。

AED 是一个气相色谱仪选择性检测器, 通过检测被激发的原子发射出的特征波长光强获得色谱柱分离出的组分的元素色谱图。检测器由三部分组成: 微波感应等离子体光源、分光器及发光二极管矩阵光检测器。

AED 的光源是常压微波感应产生的氢等离子体, 由水冷式放电管产生。放电管置于一重入式新式凹腔内。凹腔由波导管与产生微波的磁控器联接。这种结构可以产生稳定的原子发射, 而无需调节微波。

检测器的光学单元有一个自动聚焦狭缝。PDA在160至800nm范围内移动, 随时接收波宽10至30nm的一段光谱, 在被测波长段内有原子发射

的元素均可同时被检测到。最多一次可同时检测到四种元素。由于元素周期表中的元素在160至800nm的波长范围内至少有一条发射谱线, 所以AED能检测到元素周期表中所有的元素。

由于PDA能进行实时多点背景校准, 因而选择性能优良。输出谱图可随时贮存, 用于下一步确定色谱峰中的元素。

AED能提供分析样品的元素组成信息, 是创立叶红外光谱和质谱技术互补的分析技术。

AED的主要性能特点如下:

1. 检测限: 碳  $5 \times 10^{-13}$  克/秒, 氟  $1 \times 10^{-11}$  克/秒。
2. 大多数元素对应碳的选择性为10,000倍。
3. 一次进样可以同时检测四种元素。
4. 谱图实时在线显示色谱峰中元素的信息。
5. 同一元素在不同化合物中的响应因子接近常数。
6. 由于响应因子接近常数, 使化合物的元素比测定精度优于10%。
7. 可配用小至100 $\mu$ m内径的石英毛细管柱或大至1/4英寸的填充柱。
8. 分析系统的化学工作站提供全自动分析操作。其程序编写功能使用户可按需决定报告的内容和格式。下一步的软件程序将提供开发任选元素方法的能力。

(中国惠普有限公司化学仪器部供稿)