

HPLCではキラル化合物への2つの対処があります。(I)キラル固定相(CSP)により直接分離分析を行う。(II)適切なキラル誘導体化試薬を使用し、ジアステレオマー形成を行い間接的な方法で分析を行う方法です。直接分離分析が失敗した時の代替的なアプローチが(II)になります。通常、キラルなタグ付け試薬はUVや蛍光検出で高感度化がなされるので、間接的な誘導体化法はエナンチオマーの微量成分分析により良い感度を与えます。

### 典型的な例：

1. FLEC：1-(9-fluorenyl) ethyl chloroformate：Both (+) and (-)
2. GITC：2,3,4,6-tetra-O-acetyl- $\beta$ -D-glucopyranosyl isothiocyanate
3.  $\alpha$ -Methylbenzyl isocyanate：Both R(+) and S(-) available
4. OPA/NAC (thio-)：Phthalaldehyde/N-Acetyl-L-cysteine

### アキラル誘導体化のための試薬：Achiral Reagents

これらの試薬はアミノ酸を含む低分子アミン類を誘導体化するのに適しています。誘導体化を通して、これらの試薬は付加的な相互作用を与えません。例えば、 $\pi$ - $\pi$ 相互作用(3,5 DNB)、水素結合性(F-MOC)、検出感度の改善(F-MOC, Dansyl, CBZ)。

### 典型的な例：

- |   |  |
|---|--|
| 1. 3,5-Dinitrobenzoyl chloride (3,5-DNB)<br>Procedure (3,4): <ul style="list-style-type: none"><li>- 1-5mg サンプル, 5mg 3,5-DNB を 3mL methylene chlorideにゆっくり溶解</li><li>- 1mL 0.05% triethylamine/methylene chloride溶液加える</li><li>- よく混合し, 10-15min. 放置</li><li>- エバポレート蒸発乾固, 5mL MeCNで再溶解</li></ul> | 4. 1-N, N'-Dimethylaminonaphthalene-5 sulfonyl chloride (Dansyl)<br>Procedure (12-14): <ul style="list-style-type: none"><li>- 約1-5mg サンプル, 200mM pH8.5 borate buffer溶液, 75nmol dansyl chloride/MeCN溶液を混合</li><li>- 90min. 室温放置, 0.5N HClを加え混合(反応停止剤として)</li></ul>   |
| 2. tert-Butoxycarbonyl (t-BOC)<br>: Amino acids/peptides<br>see references: (5-9)   | 5. Benzyl chloroformate (CBZ)<br>Procedure (15): <ul style="list-style-type: none"><li>- 0°Cで、1-5mg chiral amine (1mol-eq), benzyl chloroformate (tech. 95%, 1.05 mol-eq), N, N-diisopropylethylamine (99% pure, 3 mol-eq)となるTHF溶液を混合</li><li>- 0°C 数時間 混合(反応活性化のため、且未反応物が残らないよう行う)</li><li>- 水で反応停止し、methylene chloride 抽出を行う</li></ul> |
| 3. 9-Fluorenylmethyl chloroformate (F-MOC)<br>Procedure (10,11): <ul style="list-style-type: none"><li>- 1-5mg サンプル, 1mL 200mM pH7 borate buffer 溶液に混合</li><li>- 1mL 1-5mM F-MOC/MeCN溶液を加える, 10-20min.室温放置</li><li>- 2mL pentane で2回洗浄, 下層を除去し, 移動相で希釈</li></ul>                                  | 6. Acetic anhydride<br>Procedure: (see Acylation in GC)<br>Additional readings (ref: 16-18)  |