

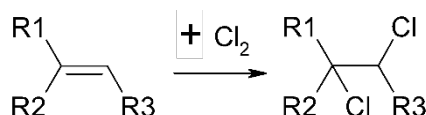
УДК 543.51:547.1

# **ХРОМАТО-МАСС-СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ ПРОДУКТОВ ОРГАНИЧЕСКИХ РЕАКЦИЙ – ОСНОВАНИЕ ДЛЯ ПЕРЕСМОТРА СУЩЕСТВУЮЩИХ ПРЕДСТАВЛЕНИЙ ОБ ИХ МЕХАНИЗМАХ**

Зенкевич И.Г., Корнилова Т.А.

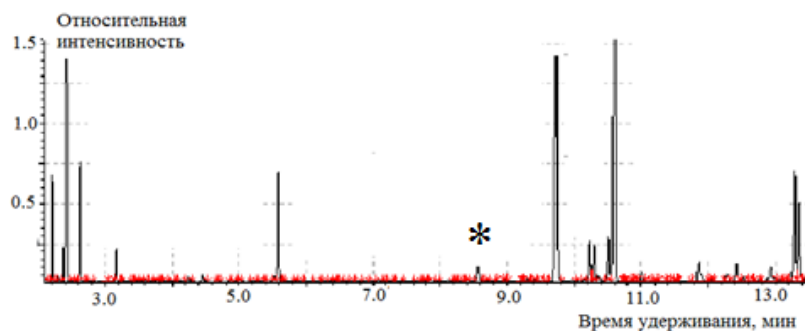
Санкт-Петербургский государственный университет, Институт химии, С-Петербург  
198504, Университетский просп., 26  
izenkevich@yandex.ru

Отсутствие в современных базах масс-спектров и газохроматографических индексов удерживания сведений о каких-либо объектах соответствует необходимости их хромато-масс-спектрометрической характеристики. По этому критерию были выбраны продукты хорошо известной органической реакции - электрофильного присоединения хлора к двойным связям С=С непредельных соединений. По существующим представлениям в результате образуются соответствующие вицинальные дихлориды:



В число субстратов входили изопрен (молекулярная масса  $M = 68$  Да), 1-гексен (84), (*E*)-3-гексен (84), 1-метилциклогексен (96), 2-метил-2-гексен (98), (*Z*)-циклооктен (110), 1-октен (112), аллилбромид (120), 1-нонен (126),  $\alpha$ -пинен (136), лимонен (136), 1,2,3,4,5-пентаметилцилопентадиен (136), 1-децен (140), 1-ундецен (154) и 6-фенил-1-гексен (160).

Вопреки литературным данным, ожидаемые *виц*-дихлориды оказались главными продуктами хлорирования только в случае субстратов с терминальными двойными связями С=С, т.е. всех 1-алкенов, аллилбромида и 6-фенил-1-гексена. Если связи С=С не терминальные, локализованы в циклах или сопряжены с другими кратными связями, то вместо преобладающих продуктов взаимодействия получают многокомпонентные реакционные смеси, что соответствует низкой селективности как процессов, так и состава реакционных смесей. Для иллюстрации приведена хроматограмма реакционной смеси продуктов хлорирования (*Z*)-циклооктена (рисунок), на которой ожидаемый 1,2-дихлорциклооктан соответствует минорному сигналу (\*):



**Рисунок.** Фрагмент хроматограммы продуктов хлорирования (*Z*)-циклооктена. Целевой продукт – 1,2-дихлорциклооктан – соответствует минорному пику (\*).

Одни лишь масс-спектры для идентификации продуктов оказались неинформативными. Дополнительно использованы газохроматографические индексы удерживания, которые допускают теоретические оценки различными способами.

УДК 543.544.1

## **ТЕНДЕНЦИИ В РАЗВИТИИ ХИРАЛЬНОЙ ХРОМАТОГРАФИИ, И ВКЛАД РОССИЙСКИХ УЧЁНЫХ В РАЗДЕЛЕНИЕ ЭНАНТИОМЕРОВ**

Гуськов В. Ю.

*Уфимский университет науки и технологий. Республика Башкортостан, г. Уфа, ул. Заки Валиди 32.  
guscov@mail.ru*

Разделение энантиомеров в условиях газовой хроматографии впервые было осуществлено Гил-Авом и Фейбушем в 60-х годах прошлого века. При этом ранние годы развития хиральной хроматографии неразрывно связаны с именем Вадима Александровича Даванкова. В 1968 году им был синтезирован первый хиральный сорбент путём введения в структуру сверхсшитого полистирола активной L-пролина. А в 1971 году в журнале *Journal of Chromatography* Даванковым и Рогожиным была опубликована работа, по первому в истории разделению рацемической аминокислоты с помощью жидкостной хроматографии. Этот момент считается рождением хиральной жидкостной хроматографии. Важность открытия, сделанного Вадимом Александровичем, привела к номинированию его на Нобелевскую премию.

Для газохроматографического разделения энантиомеров в основном используют следующие неподвижные фазы: на основе производных хиральных аминокислот и комплексов металлов, циклодекстринов, а также хиральных фаз на основе структурированных наноматериалов. Фазы на основе хиральных аминокислот позволяют распознавать энантиомеры вследствие образования диастереомеров между производными аминокислот и разделяемыми соединениями. Для хиральных неподвижных фаз на основе комплексов металлов разделение осуществляется за счет отличий в механизмах комплексообразования энантиомеров с металлокомплексами, имеющими различную хиральную структуру. Однако подавляющее большинство разделений в ГХ выполняется на фазах на основе модифицированных циклодекстринов. Данные неподвижные фазы отличаются сравнительной универсальностью, доступностью, а также широким потенциалом для модифицирования.

В ВЭЖХ полисахаридные хиральные неподвижные фазы на основе производных амилозы и целлюлозы являются доминирующими, обеспечивая разделение более 80% энантиомеров. Также находят применение макроциклические гликопептиды (тейкоплатин, ванкомицин). Оба типа хиральных неподвижных фаз применяются как в аналитической, так и препаративной хроматографии.

УДК 543.544.3:621.38

## **МИКРОФЛЮИДНЫЕ ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКИЕ СИСТЕМЫ ДЛЯ АНАЛИЗА ГАЗОВЫХ СРЕД**

Платонов И.А., Платонов В.И.

*Самарский национальный исследовательский университет,  
(443086, г. Самара, ул. Московское шоссе, 34)  
pia@ssau.ru*

Основной тенденцией развития мониторинга газовых сред во всем мире является проведение скоростных и высокоскоростных анализов непосредственно на