

Хироспецифический анализ летучих растительных веществ

А.В.Ткачев

Новосибирский институт органической химии им. Н.Н.Ворожцова

Сибирского отделения Российской академии наук

630090 Новосибирск, просп. Акад. Лаврентьева, 9, факс (383)330–9752

Обсуждены особенности анализа летучих растительных веществ методом энантиоселективной газовой (газо-жидкостной) хроматографии и хромато-масс-спектрометрии. Рассмотрены новейшие достижения в области дизайна энантиоселективных неподвижных фаз, и приведены примеры приготовления наиболее эффективных фаз на основе модифицированных циклодекстринов. Систематизированы известные на сегодняшний день сведения об успешном аналитическом разделении на оптические антиподы летучих растительных веществ различных типов — соединений алифатического и ароматического рядов, моно-, сескви- и дитерпеновых соединений — с указанием использованных хиральных неподвижных фаз, температурных условий и факторов разделения энантиомеров. Описаны примеры разделения энантиомеров душистых веществ, компонентов растительных экстрактов, вин, эфирных масел.

Библиография — 157 ссылок.

Оглавление

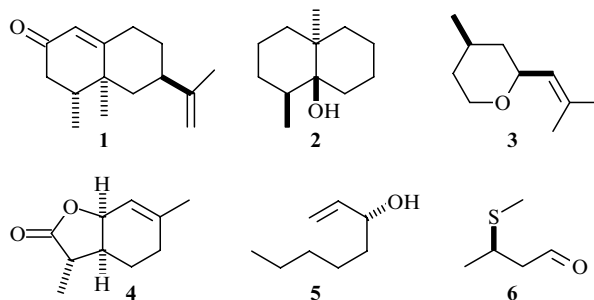
I. Введение	1014
II. Хиральная газо-жидкостная хроматография	1015
III. Двумерная газо-жидкостная хроматография	1020
IV. Препаративное разделение энантиомеров	1021
V. Идентификация энантиомеров	1021

I. Введение

Энантиодифференциация — распознавание энантиомеров (оптических изомеров) — играет важную роль в функционировании живых систем и проявлении биологической активности. К настоящему времени обнаружено огромное число примеров, касающихся различий в биологической активности оптических антиподов. Анализ оптической чистоты имеет большое значение для химии природных соединений, тонкого органического синтеза, фармакогнозии и технологии лекарственных веществ, аналитической и экоаналитической химии. Главными инструментами исследования энантиомерного состава природных летучих веществ являются энантиоселективная газовая (газо-жидкостная) хроматография и хромато-масс-спектрометрия.

Различия в свойствах оптических изомеров проявляются в их различном распознавании на молекулярном уровне. Так, можно привести множество удивительных примеров подобного рода распознавания летучих растительных веществ, формирующих своеобразный запах растений и продуктов их переработки, поскольку восприятие запахов также связано с молекулярным распознаванием энантиомеров при их взаимодействии с обонятельными хеморецепторами. Напри-

мер, сесквитерпеноид (+)-нооткатон (1), имеющий горький грейпфрутовый вкус, обладает в 2200 раз более интенсивным характерным запахом грейпфрута, чем его (–)-энантиомер.¹ Выделенный из виноградных вин (–)-геосмин (2) имеет гораздо более сильный аромат (по крайней мере в 10 раз), чем (+)-геосмин. В виноградных винах, полученных из винограда сорта Каберне Совиньон, содержится только (–)-геосмин.² Из четырех изомерных розоксидов только (2*S*,4*R*)-розоксид (3) обладает сильным приятным запахом роз, в то время как другие стереоизомеры запаха не имеют. Природный (3*S*,3*aS*,7*aR*)-лактон 4 имеет в 25 млн (!) раз более интенсивный сладкий запах с кокосовым оттенком, чем его (3*R*,3*aR*,7*aS*)-изомер.^{3,4} Окт-1-ен-3-ол является одним из основных компонентов, формирующих запах грибов, но только (*R*)-(–)-энантиомер 5 обладает сочным грибным ароматом.⁵ (*R*)-3-Метилтиобутаналь (6) имеет характерный аромат картофельных блюд, в то время как (*S*)-энантиомер вообще не имеет запаха.⁶



А.В.Ткачев. Доктор химических наук, профессор, заведующий лабораторией терпеновых соединений НИОХ СО РАН.
Телефоны: (383)330–8852, 330–9855, e-mail: atkachev@nioch.nsc.ru
Область научных интересов: органическая химия, химия природных соединений, молекулярная спектроскопия.

Дата поступления 16 мая 2007 г.

Выборка примеров не случайна: развитие методов энантиоселективного анализа не в последнюю очередь связано с исследованием душистых веществ, энантиомерный состав которых часто определяет тот или иной специфический запах.

Различные растения продуцируют терпены разной оптической чистоты, энантиомерный состав которых зависит от многих факторов. Так, при исследовании эфирного масла укропа (*Anethum graveolens* L.) установлено, что соотношение энантиомеров основных компонентов (дилл-эфира,[†] лимонена, α - и β -фелландренов, карвона) меняется с возрастом растения и неодинаково в разных частях растения.⁷ Камфора в эфирных маслах различных растений семейств *Lamiaceae* и *Compositae* имеет различную энантиомерную чистоту в интервале от 0 до 100%, причем в одних растениях преобладает (+)-энантиомер, а в других — (–)-энантиомер.^{8,9} Как показано на примере экстрактов из корней и семян дягиля (*Angelica archangelica* L.), содержание энантиомеров монотерпенов может различаться в зависимости от места произрастания растения.¹⁰ Анализ энантиомерного состава компонентов эфирного масла позволяет определить подлинность предлагаемых на рынке образцов масел, например мелиссы (*Melissa officinalis* L.).^{11, 12}

Сесквитерпеновые углеводороды содержатся в растительных экстрактах, как правило, в оптически активной форме с преобладанием того или иного энантиомера, а в оптически неактивной форме (в виде рацемата) обнаруживаются те производные, которые являются артефактами и образуются в результате неферментативных вторичных процессов при обработке растительного материала.¹³

Хироспецифический анализ (анализ энантиомерного состава компонентов) имеет огромное значение при изучении пищевых продуктов, ароматических и душистых веществ. Так, например, качество виноградных вин можно определять по соотношению энантиомеров этиловых эфиров молочной кислоты.¹⁴ В яблоках разных сортов обнаружен только один из энантиомеров октан-1,3-диола и некоторых его производных.¹⁵ Зная энантиомерный состав компонентов запаха земляники, можно отличить продукты, полученные из земляники, от продуктов, ароматизированных синтетическими имитаторами земляничного запаха.¹⁶ В формирование ароматов красных виноградных вин сортов Каберне Совиньон и Мерло основной вклад вносит (*R*)-3-меркапто-2-метилпропанол,¹⁷ а в формирование ароматов сыра «Пармезан» и характерного запаха баранины — определенные энантиомеры разветвленных карбоновых кислот.^{18, 19}

Современные методы хироспецифического анализа позволили провести исследования рацемических форм соединений, издавна используемых в качестве душистых веществ. Например, выяснено, что характерный запах лилия обусловлен главным образом присутствием (*R*)-изомера, который в сотни раз более пахучий, чем (*S*)-изомер.²⁰ Исследовано множество синтетических производных камфоленового и фенхолонового альдегидов, что обусловлено их необычными древесными и сандаловыми ароматами.^{21, 22} Описано²³ энантиоселективное газохроматографическое разделение энантиомеров α -иона — важного душистого соединения.

Анализ энантиомерного состава метаболитов растений имеет множество приложений. Он играет существенную роль при определении происхождения растительных экстрактов, подлинности образцов эфирных масел, ароматических и вкусовых добавок, при решении вопросов о путях биосинтеза тех или иных соединений.

Для разделения энантиомеров различных химических соединений можно использовать разнообразные методы: газовую хроматографию, высокоэффективную жидкостную хроматографию, капиллярный электрофорез, сверхкритическую флюидную хроматографию, капиллярную электрохроматографию, тонкослойную хроматографию и др.²⁴ Для анализа энантиомерного состава летучих растительных и душистых веществ наиболее широко применяется газо-жидкостная хроматография (ГЖХ).

Энантиомеры могут быть разделены с помощью ГЖХ прямым или косвенным методом. Косвенный метод заключается в получении производных анализируемого соединения с каким-либо энантиомерно чистым реагентом^{25, 26} с целью превращения пары энантиомеров в пару диастереомеров с последующим их разделением методом ГЖХ на обычной, т.е. нехиральной, неподвижной фазе. В качестве примера можно привести разделение энантиомеров эфиров (–)-ментола и ряда гидроксикислот в виде *O*-трифторацетильных производных.²⁷ Как правило, этот метод используют при анализе полярных соединений — спиртов, аминов, кислот, аминокислот и др., — прямое газо-хроматографическое исследование которых затруднительно или невозможно.

Гораздо более привлекательным является прямое разделение энантиомеров с использованием колонок с энантиоселективной неподвижной фазой (хиральная ГЖХ). В этом случае не требуется предварительного превращения анализируемых соединений в какие-либо производные, а разделение достигается за счет образования диастереомерных ассоциатов между энантиомерами анализируемого вещества и хиральным селектором[‡] неподвижной фазы.

История, достижения и тенденции развития метода хиральной ГЖХ рассмотрены в обзорах^{28, 29}.

II. Хиральная газо-жидкостная хроматография

1. Типы хиральных неподвижных фаз

Несмотря на большое разнообразие неподвижных фаз, используемых в газовой хроматографии, не существует универсальной фазы для разделения всех типов веществ. Каждая фаза демонстрирует ограниченную селективность по отношению к тем или иным группам соединений. Однако если среди обычных, ахиральных, неподвижных фаз можно найти такую, которая подходит для разделения сразу нескольких групп органических соединений, то найти более или менее универсальную фазу среди хиральных неподвижных фаз в настоящее время не представляется возможным.

Энантиоселективные неподвижные фазы, используемые в хиральной ГЖХ, можно разделить на три группы в зависимости от характера взаимодействия анализируемого вещества (селектанда) и хирального селектора:

- производные оптически активных аминокислот (анализируемые вещества образуют водородные связи с неподвижной фазой);

- оптически активные металлокомплексы (анализируемые вещества образуют координационные соединения с компонентами неподвижной фазы);

- природные и модифицированные циклодекстрины, оптически активные краун-соединения и каликсарены (анализируемые вещества образуют соединения включения с компонентами неподвижной фазы³⁰).

Общая методология, механизм разделения, границы применимости и примеры использования хиральной ГЖХ под-

[†] От английского dill (укроп) ether, систематическое название (3*S*,3*aS*,7*aS*)-3,6-диметил-2,3,3*a*,4,5,7*a*-гексагидробензо[*b*]фуран.

[‡] Хиральный селектор — энантиомерно чистый компонент неподвижной фазы, ответственный за распознавание оптических изомеров.

робно рассмотрены в обзорах^{31–34}. В рамках настоящего обзора мы рассмотрим лишь хиральные селекторы и неподвижные фазы, относящиеся к третьей группе, которые наиболее часто используются для анализа летучих веществ растительного происхождения, душистых и ароматических веществ, а именно, неподвижные фазы на основе модифицированных циклодекстринов, с применением которых было осуществлено около 90% всех описанных в литературе случаев успешного разделения энантиомеров.³⁵ В частности, опубликованы обзоры по использованию таких хиральных неподвижных фаз для анализа энантиомерного состава компонентов эфирных масел и душистых веществ,^{36–40} ряда душистых моноциклических монотерпеноидов,⁴¹ пахучих компонентов сыров.⁴²

Производные природных аминокислот, пригодные для использования в ряде специфических случаев,⁴³ и неподвижные фазы на основе полисилоксанов, содержащие в качестве хиральных селекторов оптически активные металлокомплексы⁸ (например, 3-(перфторацил)камфоратные комплексы металлов (Ni(II), Co(II), Mn(II), Rh(I), Eu(III)), которые были применены для разделения энантиомеров разнообразных соединений, в том числе и некоторых терпенов³⁴) нами не рассматриваются.

а. Циклодекстрины в энантиоселективном анализе

Циклодекстрины — циклические олигомеры, молекулы которых построены из остатков α -D-глюкопиранозы, связанных друг с другом гликозидными связями α -(1 $\rightarrow$ 4). В настоящее время коммерчески доступны α -, β - и γ -циклодекстрины, имеющие в молекуле 6, 7 и 8 остатков α -D-глюкопиранозы соответственно. Молекулы циклодекстринов имеют форму усеченного конуса, у которого внешняя сторона обладает гидрофильными свойствами, а внутренняя поверхность — гидрофобными. Такая особенность строения циклодекстринов проявляется в легкости образования ими комплексов включения с органическими молекулами, относящимися к различным классам соединений.⁴⁴ Именно способность образовывать комплексы включения делает циклодекстрины такими привлекательными объектами для самых разнообразных приложений,¹ связанных с молекулярным распознаванием.⁴⁶

Полагают, что в механизме распознавания энантиомерных молекул циклодекстринами и их производными главную роль играет образование комплексов типа «хозяин–гость».⁴⁷ Формирование комплексов гидрофобных молекул с циклодекстринами происходит в результате взаимодействия субстрата (селектанда) с гидрофобной полостью циклодек-

стрина, причем молекула «гостя» может менять свою конформацию в процессе комплексообразования.⁴⁸ Прочность связывания менее полярных молекул, как правило, выше, чем более полярных, а поскольку объем полости в α -, β - и γ -циклодекстринах различен, то устойчивость комплексов гидрофобных молекул с тем или иным циклодекстрином зависит от соответствия размера молекулы «гостя» величине полости циклодекстрина.⁴⁵ Образование таких комплексов зафиксировано в условиях анализа методом ГЖХ.⁴⁹

Механизм распознавания энантиомеров с использованием циклодекстриновых неподвижных фаз до конца не выяснен: при анализе обширной серии модельных рацемических смесей не удалось выявить зависимости удерживания от термодинамических характеристик взаимодействия селективов с хиральным селектором.⁵⁰ Однако отсутствие детальных сведений о механизме распознавания не мешает успешно использовать неподвижные фазы на основе циклодекстринов для разделения энантиомеров самых разнообразных веществ. Энантиоселективная хроматография на циклодекстриновых неподвижных фазах играет важную роль в анализе эфирных масел при определении их качества и подлинности,⁵¹ в стереохимическом анализе терпеноидов, при определении абсолютной конфигурации и энантиомерной чистоты компонентов сложных природных смесей⁵² и др.

б. Хиральные неподвижные фазы на основе модифицированных циклодекстринов

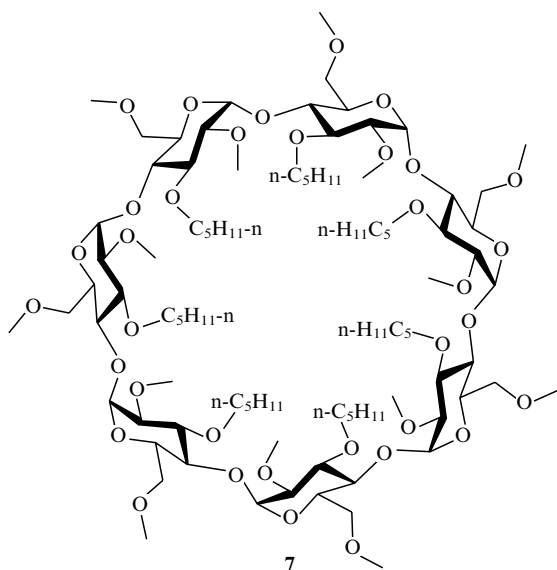
Циклодекстрины и их простые производные имеют высокие температуры плавления. Поскольку при использовании в качестве неподвижной фазы в ГЖХ циклодекстрины должны находиться в жидком (некристаллическом) состоянии, то анализ следует проводить при высоких температурах. Однако энантиоселективность хиральных неподвижных фаз, как правило, резко падает с повышением температуры, поэтому циклодекстрины сами по себе и их простые производные мало пригодны для использования в капиллярной хиральной ГЖХ: при температурах, когда эти вещества переходят в жидкое состояние, они перестают быть эффективными хиральными селекторами.

Одним из решений этой проблемы является разбавление высокоплавких производных циклодекстринов полисилоксанами, за счет чего энантиоселективность разделения достигается при температурах ниже температур плавления чистых циклодекстринов,⁵³ причем природа полисилоксана влияет как на эффективность колонки, так и на ее энантиоселективность.^{54–56} Однако лучшим на сегодняшний день решением признается использование низкоплавких производных циклодекстринов. Начало этому направлению работ было положено Кёнигом в 1988 г.,^{57–60} когда были синтезированы жидкие или воскоподобные при комнатной температуре производные циклодекстрина, которые обладали высокой термостабильностью, хорошо растворялись в малополярных органических растворителях и полисилоксанах, а также показывали высокую энантиоселективность при разделении широкого круга низкомолекулярных веществ. Впоследствии было синтезировано большое число подобных производных, многие из которых оказались весьма эффективными в энантиоселективном анализе летучих растительных веществ.^{29, 61–66}

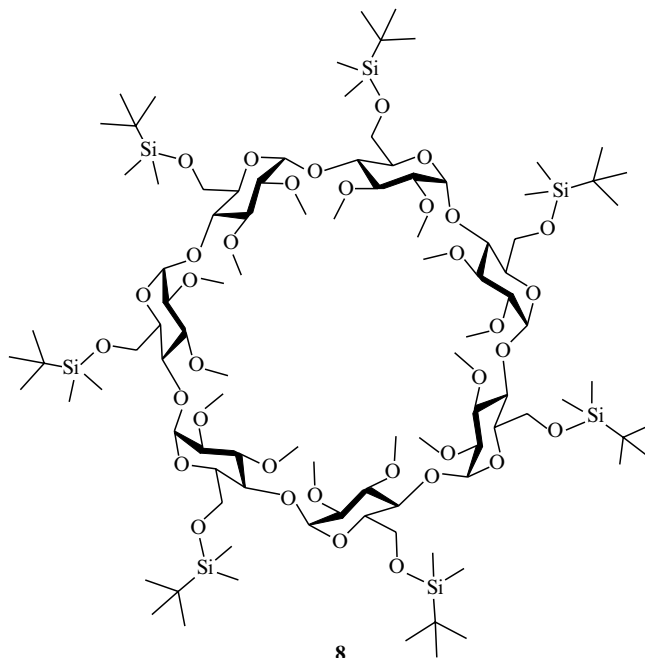
Из всех синтезированных к настоящему времени производных циклодекстринов наиболее популярными хиральными селекторами, на которых выполнено наибольшее число успешных разделений терпеновых соединений и компонентов эфирных масел, являются гептакис(2,6-ди-*O*-метил-3-*O*-*n*-пентил)- (7) и гептакис(2,3-ди-*O*-метил-6-*O*-*трет*-бутилдиметилсилил)- β -циклодекстрины (8).

§ По данным, приведенным в обзоре⁴³, популярность фаз, содержащих хиральные комплексы металлов, стремительно падает в связи с повсеместным использованием производных циклодекстринов, о чем свидетельствует драматическое уменьшение (практически до нуля в период 2001–2004 гг.) числа научных публикаций по использованию фаз на основе хиральных комплексов металлов.

¶ Циклодекстрины благодаря их способности различать позиционные изомеры (изомеры положения), функциональные группы, гомологи и энантиомеры широко используются для разделения самых разнообразных веществ различными физико-химическими методами. В частности, в обзоре⁴⁵ приводятся сведения о новых применениях циклодекстринов в гель-электрофорезе, изотахофорезе, электрофоретическом фокусировке, в препаративных вариантах электрофоретических методов, в тонкослойной хроматографии, электрохимически модулированной жидкостной хроматографии, микродиализе, для разделения на полых волокнах, жидких и композитных мембранах, в пеннофлотационном обогащении, твердофазной и жидкостной экстракции, противоточной хроматографии.



7



8

Особый интерес представляют производные циклодекстринов, в которых содержится *трет*-бутилдиметилсилильная группа, так как такие соединения лучше смешиваются с различными полисилоксанами, используемыми в качестве разбавителей и получившими широкое распространение в капиллярной газовой хроматографии, что облегчает приготовление хиральных неподвижных фаз. Хотя в таких фазах полисилоксановую компоненту и называют разбавителем, она не является абсолютно инертной для хроматографического процесса: неподвижные фазы, приготовленные на основе одного и того же хирального селектора, но с использованием разных полисилоксановых разбавителей, показывают несколько различную энантиоселективность (см., например, работы^{55, 56, 67–69}). Неполарные и малополярные полисилоксаны в качестве разбавителей производных циклодекстринов обеспечивают более низкую температуру анализа и, как следствие, более высокую энантиоселективность разделения.⁷⁰ На энантиоселективность колонки с хиральной неподвижной фазой оказывает влияние также соотношение циклодекстринового селектора и разбавителя. Так, для фаз, содержащих 20, 40 или 60% октакис(2,6-ди-*O*-*n*-пентил-3-*O*-

бутаноил)- γ -циклодекстрина, максимальная величина фактора селективности (R_s , α)[†] для одних энантиомеров достигается при 60%-ном содержании селектора, а для других — при 40%-ном.⁷¹

Энантиоселективность циклодекстриновых фаз зависит как от размера полости циклодекстрина, так и от природы и количества заместителей в положениях 2, 3 и 6 остатков α -D-глюкопиранозы в молекуле циклодекстрина.^{31, 33} Так, в зависимости от размера циклодекстрина может меняться порядок элюирования энантиомеров.³⁸ Например, при переходе от хиральных неподвижных фаз на основе производных β -циклодекстрина к фазам на основе α -циклодекстрина наблюдается уменьшение относительных времен удерживания кислородсодержащих компонентов эфирных масел.⁷² На примере 22 соединений показано, что времена удерживания молекул анализируемых соединений, измеренные относительно *n*-ундекана, зависят от их строения, что может быть использовано в ходе предварительного анализа неизвестных соединений с целью отнесения их к той или иной структурной группе.

Тип и положение заместителей в производных циклодекстринов играют, по-видимому, сопоставимо важную роль.^{73, 74} Даже небольшие изменения в структуре молекулы производного циклодекстрина могут оказывать значительное влияние на энантиоселективность фазы, в связи с чем для получения однозначных результатов необходим тщательный контроль синтеза на всех стадиях, так как не до конца доведенные реакции замещения часто дают смеси производных циклодекстрина.⁷⁵ Кроме того, во избежание проблем с воспроизводимостью результатов последующего энантиоселективного анализа необходимо полностью охарактеризовать полученный продукт.⁷⁶

Несмотря на то что капиллярные колонки для хиральной ГЖХ имеются в каталогах многих поставщиков газохроматографического оборудования, исследователи до сих пор готовят неподвижные фазы и колонки самостоятельно, в первую очередь с целью получения новых, более селективных и эффективных колонок. Ниже приведены некоторые примеры синтеза циклодекстриновых хиральных селекторов для хиральной ГЖХ.

Моно-2-*O*-алкилзамещенные производные циклодекстринов получают обработкой последних диметил-, диэтилсульфатом или аллилбромидом в 0.37 М водном растворе гидроксида натрия.⁷⁷ Очистку продуктов проводят фракционной кристаллизацией из системы вода – толуол с последующей колоночной хроматографией. Завершают процесс очистки кристаллизацией из воды. 2-*O*-Пропилциклодекстрины получают восстановлением соответствующих аллильных производных.⁷⁷ Наибольшее распространение получили *O*-пентильные производные циклодекстринов.

Следует отметить, что влияние длины цепи алкильного заместителя на энантиоселективность неподвижной фазы до сих пор остается предметом дискуссии. Так, найдено, что в ряду 2,3-ди-*O*-алкил-6-*O*-*трет*-бутилдиметилсилильных производных циклодекстринов размер алкильного заместителя заметно влияет на хроматографические характеристики хиральных фаз. По данным, приведенным в работе⁷⁰, гептакис(2,3-ди-*O*-этил-6-*O*-*трет*-бутилдиметилсилил)- β -циклодекстрин и октакис(2,3-ди-*O*-этил-6-*O*-*трет*-бутилдиметилсилил)- γ -циклодекстрин показывают одинаково хорошие результаты при разделении рацемических смесей летучих соединений, в то время как колонки с соответствующими 2,3-ди-*O*-метильными производными менее пригодны для этих целей. Синтез длинноцепочечных производных циклодекстринов описан в работе⁷⁸.

[†] Фактор селективности — отношение времен удерживания энантиомеров, как правило, в изотермическом режиме.

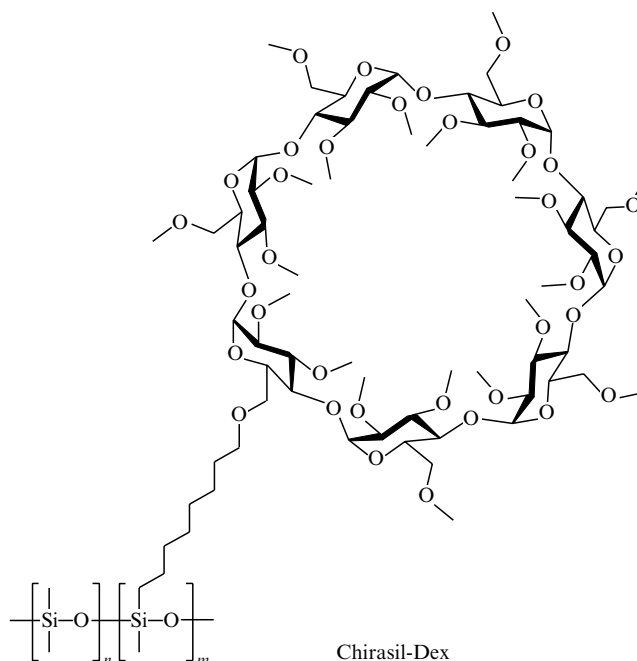
в. Оптимизация селективности циклодекстринового хирального селектора

При анализе сложных смесей, состоящих из хиральных соединений с разной полярностью и с различными функциональными группами, для разделения всех пар энантиомеров часто необходимо применение сразу нескольких хиральных неподвижных фаз с различной энантиоселективностью. Для приготовления смешанных хиральных неподвижных фаз в последние годы разработано несколько подходов.^{73, 79–81} Простейший из них — использование смеси взаимодополняющих друг друга по энантиоселективности циклодекстриновых производных. Такой подход был с успехом применен для одновременного (в рамках одного анализа) разделения энантиомеров различных классов соединений: монотерпеновых углеводов, спиртов, кетонов и лактонов.⁸⁰

Другой способ оптимизации свойств хирального циклодекстринового селектора состоит в селективном замещении некоторых функциональных групп в D-глюкопиранозных циклах. Так, разделяющие свойства двух циклодекстринов — соединения **8** и его 2,3-ди-*O*-ацетильного аналога — удалось совместить в одном соединении путем замены в одном из глюкопиранозных фрагментов соединения **8** 3-*O*-метильной группы на ацетильную. Полученный таким способом β -циклодекстрин сочетал в себе разделяющие свойства индивидуальных 2,3-ди-*O*-метильного и 2,3-ди-*O*-ацетильного производных.⁷³ Аналогично полезные свойства октакис(2,3-ди-*O*-метил-6-*O*-*трет*-бутилдиметилсилил)- и октакис(2,3-ди-*O*-ацетил-6-*O*-*трет*-бутилдиметилсилил)- γ -циклодекстринов удалось совместить в октакис(2-*O*-метил-3-*O*-ацетил-6-*O*-*трет*-бутилдиметилсилил)- и октакис(2-*O*-ацетил-3-*O*-метил-6-*O*-*трет*-бутилдиметилсилил)- γ -циклодекстринах.⁷⁹

Повысить энантиоселективность и добиться большей универсальности колонки удастся также за счет смешения двух хиральных селекторов различной природы. В работе⁸² показано, что добавка хирального неполимерного селектора Lipodex E (октакис(3-*O*-бутаноил-2,6-ди-*O*-*n*-пентил)- γ -циклодекстрина) к полимеру на основе L-валина приводит к образованию смешанной неподвижной фазы, обладающей хорошей энантиоселективностью по отношению к более широкому кругу пар энантиомеров, чем фазы с этими отдельно взятыми хиральными селекторами, причем для всех тестированных соединений факторы селективности при разделении энантиомеров на смешанной фазе имеют усредненные по двум фазам значения. Так, энантиомеры линалоола не удается разделить на колонке с неподвижной фазой на основе L-валина ($\alpha = 1.00$), но можно разделить на колонке с фазой Lipodex E ($\alpha = 1.05$). На смешанной неподвижной фазе также удастся провести разделение энантиомеров линалоола, при этом фактор селективности ($\alpha = 1.02$) оказывается меньше, чем в случае Lipodex E, но больше, чем при использовании фазы на основе L-валина.

С целью совершенствования циклодекстриновых фаз осуществляют их химическое связывание с полисилоксановой основой, которую в свою очередь химически связывают с внутренней поверхностью колонки.⁸³ Колонки подобного типа благодаря прочному удерживанию хиральной неподвижной фазы являются более долговечными и характеризуются высокой стабильностью. Кроме того, они могут быть легко регенерированы промыванием растворителями.²⁹ Примером такой неподвижной фазы является фаза Chirasil-Dex, содержащая химически связанный с полиметилполисилоксаном селектор циклодекстринового типа на основе моно-6-*O*-октаметилперметил- β -циклодекстрина.⁸⁴ Эта удобная и достаточно стабильная фаза широко используется для энантиоселективного анализа разнообразных соединений.



Аналогичным образом устроена и фаза Chirasil- γ -Dex, представляющая собой октакис(2,6-ди-*O*-*n*-пентил-3-*O*-бутаноил)- γ -циклодекстрин, привитый к полиметилполисилоксану посредством октаметиленового спейсера.⁷¹

В последнее время усилия исследователей направлены на создание универсальных фаз для хиральной ГЖХ. К таким фазам относятся, в частности, комбинированные (гибридные) фазы, например фаза Chirasil-Calixval-Dex, представляющая собой поли(гидрометил)диметилполисилоксан, к которому химически привиты два хиральных селектора — каликсарен с «висячими» диамидными группами на основе L-валина и полиметилированный β -циклодекстрин. Такая комбинированная фаза, сохраняя энантиоселективность, характерную для каждого хирального селектора, сочетает в себе их разделяющие свойства. Связывание селектанта с этой фазой происходит как за счет образования водородных связей с каликсареновыми фрагментами, так и за счет его включения в полость циклодекстрина. Такие комбинированные фазы обеспечивают разделение и неполярных соединений (углеводородов), и полярных производных аминокислот.⁸¹

2. Условия хроматографирования

а. Температура анализа

Современные коммерчески доступные капиллярные колонки с хиральными неподвижными фазами на основе замещенных циклодекстринов позволяют работать в интервале температур от 10 до 250°C, что достаточно для анализа летучих алифатических, алициклических и ароматических соединений, моно- и сесквитерпеноидов, дитерпенов, а также некоторых наиболее летучих альдегидов, спиртов, простых и сложных эфиров, относящихся к дитерпеновому ряду. Термолabile соединения, например производные фурана, можно разделять на циклодекстриновых фазах в условиях сверхкритической флюидной хроматографии при 45°C и давлении диоксида углерода 200 кг·см⁻² (см.⁸⁵).

На многочисленных примерах показано, что энантиоселективность циклодекстринового селектора обычно возрастает с уменьшением температуры, при которой проводят газохроматографическое разделение. Поэтому для достижения наилучших результатов следует уменьшать длину хро-

матографической колонки. Это позволяет не только снизить температуру анализа и тем самым улучшить энантиоселективность разделения, но и одновременно сократить время анализа.⁶⁸ Известны примеры сверхбыстрого разделения энантиомеров. Так, авторам работы⁸⁶ для разделения энантиомеров бромфторхлорметана на колонке длиной 50 см при комнатной температуре (26°C) потребовалось менее 10 с.

В качестве иллюстрации влияния температуры на энантиоселективность можно привести пример разделения энантиомеров сесквитерпена эритродиена: при 120°C разделения не происходит, а при 100°C α -фактор составляет 1.027.⁸⁷

6. Детектирование

При газохроматографическом разделении энантиомеров используют как обычные методы детектирования, разработанные для ахиральной хроматографии (например, пламенно-ионизационный или хемилюминесцентный детекторы при определении малых количеств серосодержащих соединений⁸⁸), так и специфические методы, основанные на особенных свойствах оптических изомеров. Несмотря на то что самым простым способом распознавания энантиомеров является измерение угла отклонения плоскости поляризованного света, поляризметрические детекторы не находят применения в хиральной газовой хроматографии из-за того, что разделение на капиллярных колонках, получившее широкое распространение, требует очень высокой чувствительности детектора, а такой чувствительностью поляризметрические детекторы не обладают.

Для исследования компонентов смесей душистых веществ используется ольфактометрическое детектирование: элюат после разделения на колонке с хиральной неподвижной фазой делится на две части: одна часть поступает на «обычный» детектор (пламенно-ионизационный, масс-селективный и т.п.), а другая — через специальное устройство (англ. Sniffing port) подается к носу специалиста, который и оценивает запах элюата.¹⁹ В качестве примеров можно привести исследования ароматов, которые присущи разветвленным карбоновым кислотам, содержащимся в сыре «Пармезан» и баранине.^{18, 19}

Ольфактометрическое детектирование играет важную роль при изучении душистых компонентов пищевых продуктов, так как далеко не всегда компоненты, присутствующие в больших количествах, вносят решающий вклад в формирование того или иного запаха. Так, на примере анализа запаха свежесжатого апельсинового сока показано, что огромную роль в формировании запаха играют компоненты, которые из-за их малого содержания едва ли можно надежно идентифицировать при рутинном анализе, а их действительная роль может быть выявлена только с помощью ольфактометрического определения.⁸⁹

Использование масс-спектрометрического детектора позволяет проводить энантиоселективный анализ отдельных компонентов в смесях соединений без их предварительного препаративного разделения. Однако из-за некоторых особенностей масс-спектрометрического детектора и связанных с ними заметных различий в его чувствительности по отношению к разным группам веществ проведение количественного анализа методом хромато-масс-спектрометрии представляет известные трудности. В то же время количественный анализ энантиомерного состава компонентов смесей методом хиральной хромато-масс-спектрометрии осуществляется очень легко, т.е. прямым методом без использования корректирующих коэффициентов или коэффициентов чувствительности, поскольку энантиомеры ведут себя абсолютно одинаково в масс-спектрометрическом детекторе. Соотношение площадей хроматографических пиков энантиомеров равно соотношению энантиомеров в анализируемой смеси.

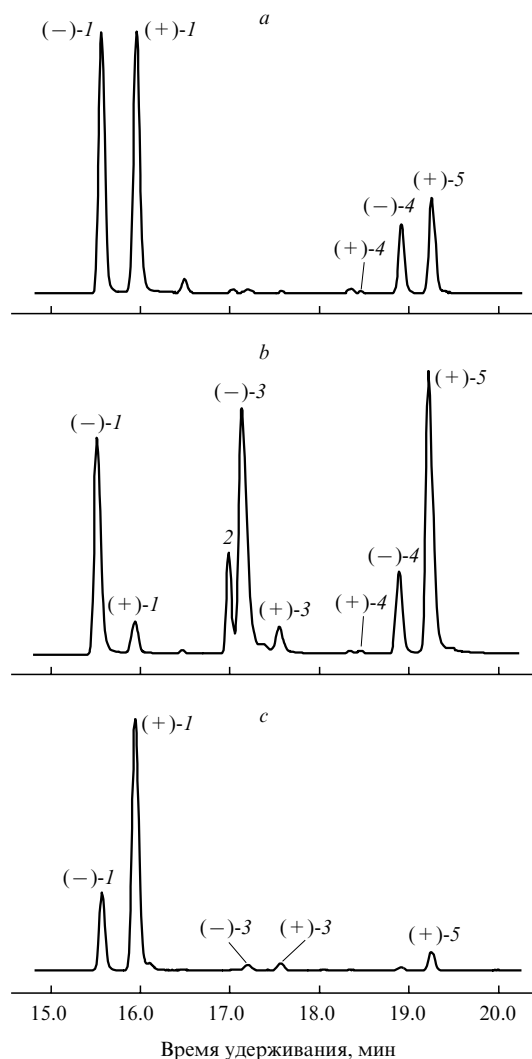


Рис. 1. Хроматограммы монотерпеновых углеводородов из живицы кедра сибирского (*Pinus sibirica* Du Tour.) (a), ели сибирской (*Picea obovata* Ledeb.) (b) и сосны обыкновенной (*Pinus sylvestris* L.) (c), полученные методом хиральной хромато-масс-спектрометрии на колонке CycloSil-B 30 м × 0.25 мм (0.25 мкм) при температурах от 50 до 180°C (скорость нагрева — 2 град·мин⁻¹). Арабскими цифрами обозначены пики соединений: 1 — α -пинен, 2 — β -мирцен, 3 — камфен, 4 — β -пинен, 5 — 3-карен.

На рис. 1 приведены хроматограммы, полученные при разделении смесей монотерпеновых углеводородов. Видно, что на хроматограммах отсутствуют пары перекрывающихся пиков, т.е. разделение прошло успешно. На рис. 2 показан более сложный пример хроматографического разделения энантиомеров при анализе многокомпонентных смесей, содержащих лимонен и β -фелландрен. Эти монотерпеновые углеводороды, присутствующие во многих растениях, часто встречаются совместно и представляют собой проблемную пару соединений, поскольку на многих колонках с широко используемыми неполярными полисилоксановыми фазами пики этих компонентов не разделяются. Данную пару удалось разделить на фазе DB-1701 (рис. 2, a), однако при попытке разделить каждое соединение на отдельные энантиомеры с использованием колонки CycloSil-B (рис. 2, b) вновь возникла проблема: пики (–)-лимонена и (+)- β -фелландрена совпадали.

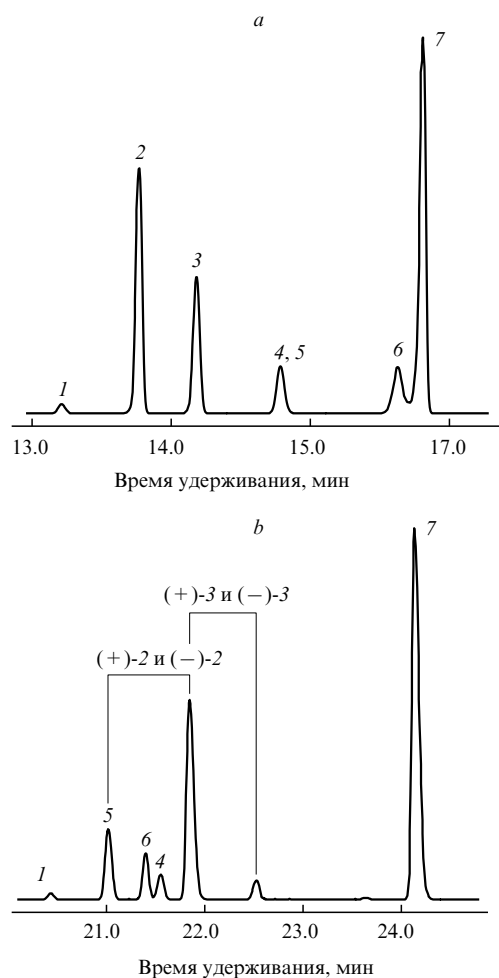


Рис. 2. Фрагменты хроматограмм фракции монотерпеновых углеводородов эфирного масла из надземной части жабрицы бухтарминской (*Seseli buchtormense* (Fischer ex Sprengel) W.Koch), полученных на колонках DB-1701 (a) и CycloSil-B (b).

a — колонка DB-1701, 30 м × 0.25 мм (0.25 мкм), температура 50–220°C (скорость нагрева — 2 град·мин⁻¹); b — колонка CycloSil-B, 30 м × 0.25 мм (0.25 мкм), температура 50–180°C (скорость нагрева — 2 град·мин⁻¹). Цифрами обозначены пики соединений: 1 — α-терпинен, 2 — лимонен, 3 — β-фелландрен, 4 — n-цимол, 5 — *cis*-β-оцимен, 6 — *trans*-β-оцимен, 7 — γ-терпинен.

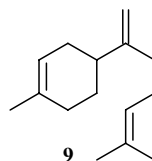
В ряде случаев, например при анализе лабильных соединений, когда обнаружить целевые компоненты напрямую не удается, получают их производные. Так, для обнаружения (*R*)-3-меркапто-2-метилпропанола в красных виноградных винах соединения, содержащиеся во фракции низкотемпературной вакуумной дистилляции, подвергают ацетилированию и целевое соединение определяют в виде *O,S*-диацетильного производного.¹⁷ Энантиомеры некоторых терпеновых спиртов разделяют в виде *O*-трифторацетильных производных.⁶²

III. Двумерная газо-жидкостная хроматография

При анализе летучих растительных веществ и пищевых экстрактов, как правило, приходится иметь дело с очень сложными смесями, которые невозможно полностью разделить с применением ни одной из самых современных колонок. Существенный прогресс в исследовании таких смесей

был достигнут лишь при использовании двумерной ГЖХ.⁹⁰ В основе этого метода лежит последовательное разделение образца на двух разных колонках. Анализируемую пробу вводят в колонку 1 (эту колонку называют предколонкой) и осуществляют первичное разделение компонентов, после чего отбирают нужную фракцию элюата и делят ее на две части. Одну часть направляют в детектор 1, а другую — в колонку 2 (называемую основной колонкой), в которой происходит второе разделение с последующим детектированием в детекторе 2. Предколонка представляет собой обычную капиллярную колонку длиной 10–30 м с малополярной полисилоксановой фазой. На ней проводят «грубое» разделение исходной сложной смеси и выделяют нужную (узкую) фракцию для последующего прецизионного анализа на основной колонке. Основная колонка заполнена неподвижной фазой с хиральным селектором, что открывает широкие возможности для прямого энантиоселективного анализа компонентов сложных смесей природных соединений.⁸⁷

Так, большинство смесей сесквитерпеновых соединений, в отличие от смесей монотерпеноидов, не поддается прямому энантиоселективному анализу из-за большой «плотности» компонентов на хроматограмме и большого количества перекрывающихся пиков. Только применение техники двумерной хроматографии позволяет провести прямой анализ. На рис. 3 приведен пример анализа смеси сесквитерпеновых углеводородов, выделенных из живицы пихты белокорой, с последующим определением оптической чистоты β-бизаболена (β-бисаболена (9)) в составе сложной смеси изомеров.



Первое хроматографирование смеси сесквитерпеновых углеводородов проводили на колонке с полисилоксановой фазой с выделением фракции, содержащей β-бизаболен (время удерживания в интервале 26.60–26.70 мин). Разделе-

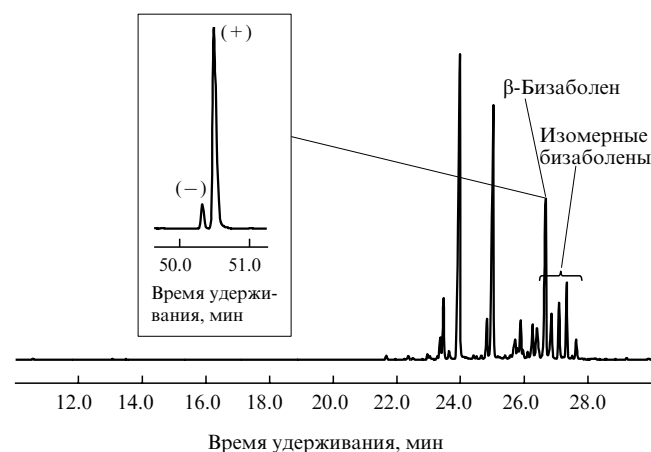


Рис. 3. Определение оптической чистоты β-бизаболена в смеси сесквитерпеновых углеводородов живицы пихты белокорой (*Abies nephrolepis* Maxim.) с использованием двумерной ГЖХ.

Колонка 1: CPSil-5, 25 м × 0.25 мм (0.25 мкм), температура 50–200°C (скорость нагрева — 4 град·мин⁻¹); колонка 2: 30% гептакис(2,3-ди-*O*-метил-6-*O*-трет-бутилдиметилсилил)-β-циклодекстрина в OV-1701 (на врезке), 25 м × 0.25 мм (0.125 мкм), температура 50–180°C (скорость нагрева — 2 град·мин⁻¹).

ние этой фракции на отдельные энантиомеры осуществляли на колонке с фазой на основе β -циклодекстрина. Следует отметить, что прямой анализ (в одномерном варианте) фракции сесквитерпеновых углеводов не дает результата, поскольку смесь содержит помимо β -бизаболена также и все другие изомерные (*Z*)- α -, (*E*)- α -, (*Z*)- γ - и (*E*)- γ -бизаболены, которые мешают анализу энантиомеров β -бизаболена.

Существуют два принципиально различных варианта размещения предколонки и основной колонки в методе двумерной хиральной ГЖХ: в одном или в разных термостатах. В настоящее время производители газо-хроматографического оборудования предлагают простые решения для двумерной хроматографии в виде приборов, у которых обе колонки размещены в одном термостате. Однако такая простота прибора хотя и дает выигрыш в цене, но приводит к потере гибкости в настройке. В подавляющем большинстве случаев для достижения оптимального разделения в двумерной хиральной ГЖХ предколонка и основная колонка с хиральной неподвижной фазой должны работать в разных температурных режимах, чего невозможно достичь с использованием прибора, у которого обе колонки размещаются в одном термостате.

Разработан ускоренный вариант анализа энантиомерного состава смеси методом двумерной хиральной ГЖХ с использованием короткой (1 м) колонки с циклодекстриновой фазой. Таким путем удается достичь удовлетворительного разделения энантиомеров лимонена всего за 8 с (!), а за время 8–9 мин — определить энантиомерный состав всех монотерпеновых соединений бергамотового масла.⁹¹

Еще одним эффективным комбинированным методом определения энантиомерного состава смеси является сочетание жидкостной и газовой хроматографии (LC-GC), однако к настоящему времени описано лишь несколько успешных примеров его применения.⁴⁰

IV. Препаративное разделение энантиомеров

Препаративное разделение энантиомеров летучих природных соединений методом хиральной ГЖХ с использованием циклодекстриновых неподвижных фаз проводят на насадочных колонках, заполненных твердым носителем с нанесенным слоем модифицированного циклодекстрина в качестве неподвижной фазы. Этот метод позволяет получать миллиграммовые количества индивидуальных энантиомеров.⁹²

Препаративная хиральная ГЖХ имеет некоторые особенности, связанные с тем, что наилучшее разделение энантиомеров достигается, как правило, при минимальных температурах анализа, так как понижение температуры приводит к увеличению времени удерживания компонентов. Чтобы снизить температуру анализа, используют достаточно короткие колонки и насадку с небольшим (по сравнению с обычными препаративными колонками) содержанием неподвижной фазы. Кроме того, разделение проводят при скоростях газаносителя, в 3–4 раза превышающих оптимальные. Увеличение скорости газаносителя приводит к незначительному снижению эффективности колонки, но в целом этот недостаток компенсируется выигрышем в энантиоселективности разделения за счет снижения температуры.

Препаративную хиральную ГЖХ обычно осуществляют на стальной колонке длиной 1.8–2.0 м, диаметром 4–5 мм, заполненной твердым носителем (например, сорбентом Chromosorb W/HP с размером зерен 100–120 меш), на который нанесена в количестве 2–6% неподвижная фаза, представляющая собой 20–50%-ный раствор модифицированного циклодекстрина (гептакис(2,6-ди-*O*-метил-3-*O*-*n*-пентил)- β -циклодекстрина,⁹³ гептакис(2,3-ди-*O*-метил-6-*O*-*n*-гексил)- β -циклодекстрина,⁹⁴ октакис(2,3-ди-*O*-*n*-пентил-6-*O*-метил)- γ -циклодекстрина,⁹⁵ октакис(2,6-ди-*O*-метил-

3-*O*-*n*-пентил)- γ -циклодекстрина,⁹⁶ гептакис(2,3-ди-*O*-метил-6-*O*-трет-бутилдиметилсилил)- β -циклодекстрина⁹⁶) в полисилоксане (OV-1701,⁹⁷ PS-086,⁹⁵ SE-52 (см.⁹⁶)). Расход газаносителя составляет 200–400 мл·мин⁻¹, а температура подбирается в зависимости от характера разделяемых соединений и варьируется от 35–45°C (для монотерпеновых углеводов) до 100–120°C (для сесквитерпенов). Температуру процесса хроматографирования следует подбирать таким образом, чтобы обеспечить величину фактора селективности ≥ 1.1 . Это позволит получить энантиомеры с оптической чистотой не менее 90%.

В таких условиях однократное хроматографирование позволяет разделять 1–2 мг рацемического вещества, а несколько повторов обеспечивают получение миллиграммовых количеств чистых энантиомеров (до 97% *ee*), которых вполне достаточно для определения знака оптического вращения, а следовательно, для установления порядка элюирования энантиомеров, а также для биологического тестирования и фармакокинетических исследований.⁹²

Известны примеры использования для препаративного разделения энантиомеров капиллярных колонок большого внутреннего диаметра (0.53 мм) с увеличенной толщиной слоя неподвижной фазы,^{98,99} что дает выигрыш в разделяющей способности по сравнению с насадочными колонками. Однако такой прием не получил пока широкого распространения, по-видимому, из-за довольно сложного технического оснащения и трудоемкости эксперимента, связанной с низкой емкостью капиллярных колонок по сравнению с насадочными.

Среди летучих растительных веществ встречаются газообразные, однако до сих пор не описано случаев энантиоселективного анализа газообразных растительных метаболитов, хотя техника препаративного разделения хиральных газообразных соединений на циклодекстриновых фазах при комнатной температуре отработана на примере бромфторхлорметана.¹⁰⁰

V. Идентификация энантиомеров

Надежное отнесение пиков оптических изомеров имеет решающее значение в хиральной хроматографии. Поскольку механизм энантиодифференциации при взаимодействии хирального селектора с парой энантиомеров до конца не выяснен, в настоящее время практически невозможно заранее предсказать порядок элюирования энантиомеров. Учитывая, что селективность колонок зависит в том числе и от условий хроматографирования, можно заключить, что идентификация энантиомеров — весьма непростая задача. Обычно для надежного отнесения пиков требуется по крайней мере два модельных образца. Первый образец должен содержать оба энантиомера (предпочтительным является наличие рацемической смеси). Этот образец используется для подбора оптимальных условий хроматографирования. Второй образец должен быть обогащен определенным энантиомером, с тем чтобы при анализе в оптимизированных условиях можно было определить последовательность элюирования оптических изомеров.

Многие из наиболее распространенных монотерпеновых соединений являются коммерчески доступными продуктами как в виде рацемических смесей, так и в виде индивидуальных энантиомеров. Сложнее обстоит дело с менее распространенными веществами: образцы этих соединений исследователям зачастую приходится самостоятельно синтезировать или выделять из природных смесей. Особенно это относится к сесквитерпеновым соединениям, из которых лишь немногие присутствуют в каталогах фирм-поставщиков реактивов. Более того, для многих сесквитерпеноидов не найдено природных источников, из которых эти вещества могли бы быть

легко выделены в требуемых количествах. В этой связи заслуживают особого внимания работы, направленные на получение отдельных сесквитерпеноидов или их смесей известного состава для использования в качестве образцов-свидетелей в хиральной ГЖХ. Например, авторам работы¹⁰¹ посредством кислотно-катализируемых, фото- или термоиндуцируемых перегруппировок удалось превратить легкодоступный природный сесквитерпеновый углеводород гермакрен D в смеси сесквитерпеноидов известного состава, содержащие сесквитерпеноиды селинанового, кадалинового, эвдесманового и оппозитанового типов, и в другие родственные соединения, входящие в биогенетическое дерево гермакрена. Однако далеко не все важные сесквитерпены, требуемые в качестве стандартов, могут быть получены из известных предшественников путем перегруппировок. В качестве источников «необычных» энантиомеров растительных сесквитерпеноидов можно привести экстракты некоторых низших растений и грибов.⁹⁵

К настоящему времени накоплен обширный экспериментальный материал по разделению энантиомеров летучих растительных веществ, душистых и ароматических соединений методом хиральной ГЖХ на капиллярных колонках с неподвижными фазами на основе хиральных селекторов. В литературе можно найти данные по факторам разделения энантиомеров различных соединений, в том числе и природных веществ растительного происхождения. В частности, был осуществлен анализ энантиомеров на капиллярных колонках с фазами на основе октакис(6-*O*-метил-2,3-ди-*O*-*n*-пентил)- γ -циклодекстрина,¹⁰² гептакис(2,6-ди-*O*-метил-3-*O*-*n*-пентил)- β -циклодекстрина,¹⁰³ октакис(3-*O*-бутирил-2,6-ди-*O*-*n*-пентил)- γ -циклодекстрина.¹⁰⁴ Описано разделение энантиомеров октан-1,3-диола, (5*Z*)-октен-1,3-диола, этил-3-гидроксиоктаноата и этил-(5*Z*)-3-гидроксиоктеноата на колонке с гептакис(2,3-*O*-ацетил-6-*O*-*трет*-бутилдиметил-силл)- β -циклодекстрином.^{15, 105} Однако представленные в этих работах сводки данных не всегда оказываются полезными в практической работе, поскольку не содержат сведений о порядке элюирования энантиомеров. В обзоре¹⁰⁶ приведены сведения по разделению 260 пар энантиомеров цикло-

пропановых производных с указанием факторов селективности, но без указания условий разделения. Сообщается об успешном разделении энантиомеров γ - и δ -тиолактонов жирного ряда (C₆, C₈, C₁₀, C₁₂),¹⁰⁷ оптических изомеров различных природных и синтетических соединений,¹⁰⁸ трифторацетатов терпеновых и нетерпеновых спиртов,⁶² а также β - и γ -лактонов жирного ряда,⁶² однако авторы этих работ также не указывают порядок элюирования энантиомеров, хотя и приводят факторы селективности.

В настоящем обзоре предпринята попытка дать наиболее полную информацию о проведении хироспецифического анализа летучих растительных веществ. В табл. 1–4 приведены систематизированные данные по разделению энантиомеров природных растительных веществ и некоторых важнейших душистых соединений: моно-, сесквитерпеноидов и родственных им веществ (табл. 1); сесквитерпеновых углеводородов (табл. 2); дитерпеноидов (табл. 3); различных алифатических и алициклических соединений (табл. 4). Представленные данные включают тип хирального селектора (модифицированный циклодекстрин), температурный режим хроматографирования, фактор селективности и порядок элюирования энантиомеров.

В таблицах используются следующие сокращенные обозначения хиральных циклодекстриновых селекторов, которые входят в состав неподвижных фаз: сначала указывается природа исходного циклодекстрина (α , β или γ), а затем (в скобках) положение и характер заместителей в молекуле модифицированного циклодекстрина. Так, например, запись β -(2,6-*Me*-3-*Pe*) означает, что неподвижная фаза для хиральной ГЖХ получена на основе гептакис(2,6-ди-*O*-метил-3-*O*-*n*-пентил)- β -циклодекстрина. Для температурного режима использовалась следующая запись: 60°(18)–120°(1°)(10)–200°(10°)(5), которую следует читать так: нагревание в течение 18 мин при 60°С с последующим подъемом температуры до 120°С со скоростью 1 град·мин^{–1}, выдержка в течение 10 мин при 120°С, подъем температуры до 200°С со скоростью 10 град·мин^{–1} и выдержка в течение 5 мин при 200°С. Для многих пар энан-

Таблица 1. Разделение энантиомеров моно- и сесквитерпеноидов и родственных соединений методом хиральной ГЖХ на неподвижных фазах, содержащих в качестве хиральных селекторов производные циклодекстринов.

Селектанд	Хиральный селектор ^a	Температура колонки (°C) или температурный режим (см. пояснения в тексте)	α	Энантиомер, элюирующийся первым	Ссылки
Борнеол	β -(2,3- <i>Ac</i> -6- <i>TBS</i>)	80°	1.032		108
Борнеол ^b	γ -(2,6- <i>Pe</i> -3- <i>But</i>)	90°		(+)	62
Изоборнеол	β			(–)	109
	β -(2,3- <i>Ac</i> -6- <i>TBS</i>)	90°	1.038		108
Изоборнеол ^b	γ -(2,6- <i>Pe</i> -3- <i>But</i>)	90°		(–)	62
Вербенон	γ -(2,6- <i>Pe</i> -3- <i>But</i>)	60°(2)–200°(4°)		(+)	110
Витиспирин I	β -(2,6- <i>Me</i> -3- <i>Pe</i>)	60°(25)–240°(1.5°)		(2 <i>R</i> ,5 <i>R</i>)	111
Витиспирин II	β -(2,6- <i>Me</i> -3- <i>Pe</i>)	60°(25)–240°(1.5°)		(2 <i>R</i> ,5 <i>S</i>)	111
Дилл-эфир	γ -(2,3- <i>But</i> -6- <i>TBS</i>)	60°–200°(2.5°)	1.014	(3 <i>R</i> ,3 <i>aR</i> ,7 <i>aS</i>)	112
Дилл-эфир (<i>цис</i> -изомер)	γ -(2,3- <i>But</i> -6- <i>TBS</i>)	60°–200°(2.5°)	1.018	(3 <i>S</i> ,3 <i>aR</i> ,7 <i>aS</i>)	112
Камфен	β -(2,3- <i>Pe</i> -6- <i>Me</i>)	35°	1.074	(–)	113
	β -(2,3- <i>Pe</i> -6- <i>Me</i>)	70°–220°(6°)	1.04	(–)	10
	β -(2,6- <i>Pe</i> -3- <i>Me</i>)	60°		(–)	114
	γ -(2,3- <i>Pe</i> -6- <i>Me</i>)	35°	1.000 ^c		113
	γ -(2,3- <i>Pe</i> -6- <i>Me</i>)	45°	1.000 ^c		113
	α (см. ^d)	70°	2.31	(–)	49
α -Камфоленаль	β -(2,3,6- <i>Me</i>)	110°		(<i>R</i>)	21
Камфора	γ -(2,6- <i>Pe</i> -3- <i>But</i>)	100°–160°(2°)		(+)	62
	β -(2,3- <i>Ac</i> -6- <i>TBS</i>)	100°	1.054	(<i>S</i>)	108
	γ -(2,6- <i>Pe</i> -3- <i>But</i>)			(+)	114
	γ -(2,6- <i>Pe</i> -3- <i>But</i>)	50°(2)–100°(1°)		(1 <i>R</i>)-(+))	8
	β -(2,3- <i>Ac</i> -6- <i>TBS</i>)	60°(18)–120°(1°)–200°(10°)		(1 <i>S</i>)	115
	β -(2,3- <i>Et</i> -6- <i>TBS</i>)	60°(10)–120°(3°)		(–)	9

Таблица 1 (продолжение).

Селектанд	Хиральный селектор ^a	Температура колонки (°C) или температурный режим (см. пояснения в тексте)	α	Энантиомер, элюирующийся первым	Ссылки
<i>транс</i> -Карвеол	γ -(2,3- <i>Pe</i> -6-Me)	50°(1.5)–110°(2°)(8)–200°(20°)(6)	1.014	(+)	116
<i>цис</i> -Карвеол	γ -(2,3- <i>Pe</i> -6-Me)	50°(1.5)–110°(2°)(8)–200°(20°)(6)	1.022	(–)	116
Карвон	α (см. ^d)	70°	1.11	(+)	49
	β -(2,3- <i>Ac</i> -6-TBS)	110°	1.05	(<i>R</i>)-(–)	108
	α -(2,3,6- <i>Pe</i>)	100°		(–)	114
	β -(2,3- <i>Me</i> -6-TBS)	100°	1.018	(+)	73
	β -(2,3- <i>Ac</i> -6-TBS)	100°	1.065	(–)	73
	γ -(2,3- <i>Pe</i> -6-Me)	50°(1.5)–110°(2°)(8)–200°(20°)(6)	1.015	(+)	116
3-Карен	β -(2,3- <i>Pe</i> -6-Me)	35°	1.040	(+)	113
	β -(2,3- <i>Pe</i> -6-Me)	70°–220°(6°)	1.03	(+)	10
	γ -(2,3- <i>Pe</i> -6-Me)	35°	1.000 ^c		113
	γ -(2,3- <i>Pe</i> -6-Me)	45°	1.388	(+)	113
	β -(2,6- <i>Pe</i> -3- <i>AcF</i>)			(–)	37
Лавандуллол	β -(2,3- <i>Ac</i> -6-TBS)	60°(18)–120°(1°)–200°(10°)		(<i>R</i>)	115
	β -(2,3- <i>Ac</i> -6-TBS)	80°	1.022	(<i>R</i>)	108
Лимонен	β -(2,3- <i>Pe</i> -6-Me)	35°	1.026	(–)	113
	β -(2,3- <i>Pe</i> -6-Me)	70°–220°(6°)	1.01	(–)	10
	β -(2,6- <i>Pe</i> -3-Me)	60°		(–)	114
	β -(2,3- <i>Et</i> -6-TBS)	45°(6)–180°(2°)		(–)	117
	γ -(2,3- <i>Pe</i> -6-Me)	35°	1.261	(+)	113
	γ -(2,3- <i>Pe</i> -6-Me)	45°	1.180	(+)	113
	γ -(2,3- <i>Pe</i> -6-Me)	55°		(+)	118
	β (см. ^c)	40°(8)–200°(2°)		(–)	119
	β -(2,3,6-Me)			(–)	37
	γ -(2,3,6-Me)	50°	1.03	(+)	120
	α (см. ^d)	70°	1.11	(+)	49
	γ -(2,3- <i>Pe</i> -6-Me)	50°(1.5)–110°(2°)(8)–200°(20°)(6)	1.044	(+)	116
<i>транс</i> -Лимонен-1,2-эпоксид	γ -(2,3,6-Me)	50°	1.01	(+)	120
<i>цис</i> -Лимонен-1,2-эпоксид	γ -(2,3,6-Me)	50°	1.04	(–)	120
Линалилацетат	β -(2,3- <i>Ac</i> -6-TBS)	60°(18)–120°(1°)–200°(10°)		(<i>R</i>)	115
	β -(2,3- <i>Ac</i> -6-TBS)	80°	1.021	(<i>R</i>)	108
Линалоол	β -(2,3- <i>Ac</i> -6-TBS)	60°(18)–120°(1°)–200°(10°)		(<i>R</i>)	115
	β -(2,3- <i>Ac</i> -6-TBS)	80°	1.08	(<i>R</i>)-(–)	108
	β -(2,3- <i>Ac</i> -6-TBS)	60°(20)–120°(1.3°)		(<i>R</i>)-(–)	11
	β -(2,3- <i>Et</i> -6-TBS)	45°(6)–180°(2°)		(–)	117
	β -(2,3,6- <i>Pe</i>)	80°		(–)	114
	α (см. ^d)	70°	1.000 ^c		49
	β -(2,3,6-Me)			(–)	37
(<i>E</i>)-3,7-Диметилокта-1,5-диен-3,7-диол	β -(2,3- <i>Me</i> -6-TBS)	60°(25)–200°(2°)		(3 <i>R</i>)	121
	β -(2,3- <i>Ac</i> -6-TBS)	60°(30)–200°(2°)	1.000 ^c		121
3,7-Диметилокта-1,7-диен-3,6-диол (I)	β -(2,3- <i>Me</i> -6-TBS)	60°(25)–200°(2°)		(3 <i>R</i> ,6 <i>S</i>)	121
	β -(2,3- <i>Ac</i> -6-TBS)	60°(30)–200°(2°)		(3 <i>R</i> ,6 <i>S</i>)	121
3,7-Диметилокта-1,7-диен-3,6-диол (II)	β -(2,3- <i>Me</i> -6-TBS)	60°(25)–200°(2°)		(3 <i>R</i> ,6 <i>R</i>)	121
	β -(2,3- <i>Ac</i> -6-TBS)	60°(30)–200°(2°)		(3 <i>S</i> ,6 <i>S</i>)	121
(<i>E</i>)-3,7-Диметилокта-1,6-диен-3,8-диол	β -(2,3- <i>Me</i> -6-TBS)	60°(25)–200°(2°)	1.000 ^c		121
	β -(2,3- <i>Ac</i> -6-TBS)	60°(30)–200°(2°)		(6 <i>S</i>)	121
(<i>Z</i>)-3,7-Диметилокта-2,7-диен-1,6-диол	β -(2,3- <i>Me</i> -6-TBS)	60°(25)–200°(2°)		(3 <i>R</i>)	121
	β -(2,3- <i>Ac</i> -6-TBS)	60°(30)–200°(2°)	1.000 ^c		121
(<i>E</i>)-3,7-Диметилокта-2,7-диен-1,6-диол	β -(2,3- <i>Me</i> -6-TBS)	60°(25)–200°(2°)		(3 <i>R</i>)	121
	β -(2,3- <i>Ac</i> -6-TBS)	60°(30)–200°(2°)	1.000 ^c		121
Пираноидный <i>транс</i> -линалоолоксид	β -(2,3,6-Me)			(2 <i>S</i>)	41
	β -(2,3,6- <i>Et</i>)			(2 <i>S</i>)	41
	β -(2,3- <i>Ac</i> -6-TBS)			(2 <i>R</i>)	41
	β -(2,3- <i>Me</i> -6-TBS)			(2 <i>S</i>)	41
Пираноидный <i>цис</i> -линалоолоксид	β -(2,3,6-Me)			(2 <i>S</i>)	41
	β -(2,3,6- <i>Et</i>)			(2 <i>S</i>)	41
	β -(2,3- <i>Ac</i> -6-TBS)			(2 <i>S</i>)	41
	β -(2,3- <i>Me</i> -6-TBS)			(2 <i>S</i>)	41

Таблица 1 (продолжение).

Селектанд	Хиральный селектор ^a	Температура колонки (°C) или температурный режим (см. пояснения в тексте)	α	Энантиомер, элюирующийся первым	Ссылки
Фураноидный <i>транс</i> -линалоолоксид	β -(2,3,6-Me)			(2 <i>R</i>)	41
	β -(2,3,6-Et)			(2 <i>R</i>)	41
	β -(2,3-Pe-6-Me)			(2 <i>R</i>)	41
	β -(2,3-Ac-6-TBS)			(2 <i>S</i>)	41
	β -(2,3-Me-6-TBS)			(2 <i>R</i>)	41
Фураноидный <i>цис</i> -линалоолоксид	β -(2,3,6-Me)			(2 <i>R</i>)	41
	β -(2,3,6-Et)			(2 <i>R</i>)	41
	β -(2,3-Pe-6-Me)			(2 <i>R</i>)	41
	β -(2,3-Ac-6-TBS)			(2 <i>R</i>)	41
	β -(2,3-Me-6-TBS)			(2 <i>R</i>)	41
<i>n</i> -Мент-1-ен-8-тиол	β -(2,3-Me-6-TBS)			(<i>S</i>)	38
<i>транс</i> -8-Меркапто- <i>n</i> -мент-3-он	β -(2,3,6-Me)	110°		(1 <i>R</i> ,4 <i>R</i>)	122
<i>транс</i> -8-Меркапто- <i>n</i> -мент-3-он	γ -(2,3-Ac-6-TBS)	80° – 125°(1.5°)(40) – 190°(3°)		(1 <i>R</i> ,4 <i>R</i>)	123
<i>цис</i> -8-Меркапто- <i>n</i> -мент-3-он	β -(2,3,6-Me)	110°		(1 <i>R</i> ,4 <i>S</i>)	122
<i>цис</i> -8-Меркапто- <i>n</i> -мент-3-он	γ -(2,3-Ac-6-TBS)	80° – 125°(1.5°)(40) – 190°(3°)		(1 <i>S</i> ,4 <i>R</i>)	123
<i>транс</i> -8-Ацетилмеркапто- <i>n</i> -мент-3-он	γ -(2,3-Ac-6-TBS)	80° – 125°(1.5°)(40) – 190°(3°)		(1 <i>R</i> ,4 <i>R</i>)	123
<i>цис</i> -8-Ацетилмеркапто- <i>n</i> -мент-3-он	γ -(2,3-Ac-6-TBS)	80° – 125°(1.5°)(40) – 190°(3°)		(1 <i>S</i> ,4 <i>R</i>)	123
Ментилацетат	γ -(2,3-Pe-6-Me)	85°		(–)	118
	β -(2,3-Ac-6-TBS)	90°	1.035		108
	β -(2,3,6-Me)			(–)	37
Ментол	β -(2,3-Me-6-TBS)	47°(19) – 70°(20°)(15) – 210°(1.5°)		(–)	124
	γ -(2,3-Pe-6-Me)	75°(15) – 150°(2°)		(+)	118
	β -(2,3-Ac-6-TBS)	90°	1.048		108
	α (см. ^d)	70°	1.000 ^c		49
Изоментол	β -(2,3-Me-6-TBS)	47°(19) – 70°(20°)(15) – 210°(1.5°)		(+)	124
	β -(2,3-Ac-6-TBS)	100°	1.043		108
Неоментол	β -(2,3-Me-6-TBS)	47°(19) – 70°(20°)(15) – 210°(1.5°)		(+)	124
	β -(2,3-Ac-6-TBS)	100°	1.039		108
	α (см. ^d)	70°	1.000 ^c		49
Неоизоментол	β -(2,3-Me-6-TBS)	47°(19) – 70°(20°)(15) – 210°(1.5°)		(–)	124
Ментон	γ -(2,3-Pe-6-Me)	75°(15) – 150°(2°)		(+)	118
	β -(2,3-Ac-6-TBS)	75°	1.073		108
	α (см. ^d)	70°	1.10	(+)	49
	β -(2,3-Me-6-TBS)	47°(19) – 70°(20°)(15) – 210°(1.5°)		(–)	124
	γ -(2,6-Pe-3-But) ^f	80°	1.088 – 1.164	(2 <i>R</i> ,5 <i>S</i>)-(+)	71
	γ -(2,6-Pe-3-But)	100° – 160°(2°)		(+)	62
	γ -(2,6-Pe-3-AcF)			(+)	37
	β -(2,3,6-Me)		1.000 ^c		37
	γ -(2,3-Pe-6-Me)	75°(15) – 150°(2°)		(+)	118
	β -(2,3-Ac-6-TBS)	75°	1.059		108
	α (см. ^d)	70°	1.21	(–)	49
	γ -(2,6-Pe-3-But)			(+)	31
Изоментон	γ -(2,6-Pe-3-But)	100° – 160°(2°)		(+)	62
	γ -(2,6-Pe-3-AcF)		1.000 ^c		37
	β -(2,3,6-Me)			(+)	37
	β -(2,3-Me-6-TBS)	47°(19) – 70°(20°)(15) – 210°(1.5°)		(+)	124
	β -(2,3,6-Me)			(<i>R</i>)	37
	β -(2,3-Ac-6-TBS)	60°(13) – 85°(0.4°)		(<i>R</i>)-(+)	11
	β -(2,6-Pe-3-AcF)			(6 <i>R</i> ,7 <i>aR</i>)-(–)	37
	β -(2,6-Pe-3-AcF)			(<i>S</i>)-(–)	37
	γ -(2,6-Pe-3-But)	120°		(+)	114
	β -(2,6-Pe-3-Me)	100°		(–)	114
Миртенол ^b	γ -(2,3-But-6-TBS)			(<i>R</i>)-(+)	41
Неролоксид	β (см. ^c)	40°(8) – 200°(2°)		(–)	119
<i>цис</i> -Пинан	γ -(2,6-Pe-3-But) ^f	26°	1.018 – 1.044	(1 <i>R</i>)-(+)	71
<i>транс</i> -Пинан	β -(2,3-Pe-6-Me)	35°	1.054	(–)	113
α -Пинен	γ -(2,6-Pe-3-But) ^f	26°	1.032 – 1.068	(1 <i>R</i>)-(+)	71
	β -(2,3-Pe-6-Me)	70° – 220°(6°)	1.04	(–)	10
	γ -(2,3-Pe-6-Me)	35°	1.053	(+)	113
	γ -(2,3-Pe-6-Me)	45°	1.000 ^c		113
	β (см. ^c)	40°(8) – 200°(2°)		(–)	119
	γ -(2,3-Pe-6-Me)	55°		(+)	118

Таблица 1 (продолжение).

Селектанд	Хиральный селектор ^a	Температура колонки (°C) или температурный режим (см. пояснения в тексте)	α	Энантиомер, элюирующийся первым	Ссылки
α -Пинен	α (см. ^d)	70°	2.22	(–)	49
	γ -(2,6-Pe-3-But) ^f	26°	1.03 – 1.07	(+)	71
	β -(2,3,6-Me)			(–)	37
β -Пинен	β -(2,6-Pe-3-Me)	60°		(–)	114
	β -(2,3-Pe-6-Me)	35°	1.034	(–)	113
	β -(2,3-Pe-6-Me)	70° – 220°(6°)	1.008	(–)	10
	β -(2,3-Et-6-TBS)	45°(6) – 180°(2°)		(+)	117
	γ -(2,3-Pe-6-Me)	35°	1.060	(+)	113
	γ -(2,3-Pe-6-Me)	45°	1.043	(+)	113
	γ -(2,3-Pe-6-Me)	55°		(+)	118
	α (см. ^d)	70°	1.86	(–)	49
	β -(2,3,6-Me)			(+)	37
	β -(2,3,6-Me)	100°		(–)	21
α -Пинен эпоксид	α (см. ^d)	70°	1.15	(–)	49
Изопинокамфеол	β -(2,6-Pe-3-Me)	100°		(–)	114
<i>транс</i> -Пинокарвеол ^b	γ -(2,3-Pe-6-Me)	75°(15) – 150°(2°)		(–)	118
Пиперитон	β -(2,3-Ac-6-TBS)	90°	1.037		108
	γ -(2,6-Pe-3-But)	100° – 160°(2°)		(–)	114
	α (см. ^d)	70°	1.000 ^c		49
Пулегон	β -(2,3,6-Me)	130°		(R)	122
	γ -(2,6-Me-3-Pe)			(2S)	41
	β -(2,3-Ac-6-TBS)	70°	1.040	(2R,4R)	108
<i>транс</i> -Розоксид	γ -(2,6-Pe-3-AcF)			(2S)	41
	γ -(2,6-Pe-3-AcF)			(+)	37
	β -(2,3-Ac-6-TBS)			(2R)	41
	β -(2,3-Ac-6-TBS)	60°(20) – 120°(1.3°)		(2R,4R)-(–)	11
	γ -(2,3-Ac-6-TBS)			(2R)	41
	α -(2,3,6-Me)		1.000 ^c		37
	γ -(2,3,6-Me)		1.000 ^c		37
	γ -(2,6-Pe-3-But)			(+)	37
	γ -(2,6-Me-3-Pe)			(2S)	41
	β -(2,3-Ac-6-TBS)	70°	1.039	(2R,4S)	108
<i>цис</i> -Розоксид	γ -(2,6-Pe-3-AcF)			(2S)	41
	β -(2,3-Ac-6-TBS)			(2R)	41
	β -(2,3-Ac-6-TBS)	60°(20) – 120°(1.3°)		(2R,4S)-(+)	11
	γ -(2,3-Ac-6-TBS)			(2R)	35
	α -(2,3,6-Me)			(–)	37
	γ -(2,3,6-Me)			(–)	37
	γ -(2,6-Pe-3-But)		1.000 ^c		37
	γ -(2,6-Pe-3-AcF)			(–)	37
	β -(2,3-Ac-6-TBS)			(2S)	41
	β -(2,3-Ac-6-TBS)			(2R)	41
<i>транс</i> -Розоксид-кетон	β -(2,3-Pe-6-Me)	35°	1.063	(+)	113
<i>цис</i> -Розоксид-кетон	β -(2,3-Pe-6-Me)	70° – 220°(6°)	1.02	(+)	10
	γ -(2,3-Pe-6-Me)	35°	1.124	(–)	113
	γ -(2,3-Pe-6-Me)	45°	1.093	(–)	113
Терпинен-4-ол	β -(2,3-Et-6-TBS)	45°(6) – 180°(2°)		(+)	117
	β -(2,3-Ac-6-TBS)	60°(18) – 120°(1°) – 200°(10°)		(R)	115
	β -(2,3-Ac-6-TBS)	110°	1.042	(R)	108
	β -(2,3-Et-6-TBS)	45°(6) – 180°(2°)		(+)	117
	α (см. ^d)	70°	1.000 ^c		49
	β -(2,3,6-Me)			(+)	37
	α (см. ^d)	70°	1.000 ^c		49
α -Терпинеол	β -(2,3-Ac-6-TBS)	80°	1.059		108
	β -(2,3,6-Me)			(–)	37
	β -(2,3-Et-6-TBS)	45°(6) – 180°(2°)		(–)	117
α -Туйен	β -(2,3-Pe-6-Me)	35°	1.045	(+)	113
	γ -(2,3-Pe-6-Me)	35°	1.040	(–)	113
	γ -(2,3-Pe-6-Me)	45°	1.000 ^c		113
Фенхоленаль	β -(2,3,6-Me)	115°		(R)	21

Таблица 1 (окончание).

Селектанд	Хиральный селектор ^a	Температура колонки (°C) или температурный режим (см. пояснения в тексте)	α	Энантиомер, элюирующий-ся первым	Ссыл-ки
Фенхон	α (см. ^d)	70°	2.01	(–)	49
	γ -(2,6-Рс-3-But)	100° – 160°(2°)		(–)	62
	γ -(2,6-Рс-3-But) ^f	70°	1.083 – 1.131	(1R)–(–)	71
α -Фелландрен	β -(2,3-Рс-6-Me)	35°	1.020	(–)	113
	γ -(2,3-Рс-6-Me)	35°	1.248	(+)	113
	γ -(2,3-Рс-6-Me)	45°	1.202	(+)	113
	γ -(2,3,6-Рс)	80°		(+)	114
	α (см. ^d)	70°	1.24	(–)	49
β -Фелландрен	β -(2,3-Рс-6-Me)	35°	1.030	(–)	113
	β -(2,3-Рс-6-Me)	70° – 220°(6°)	1.000 ^c		10
	γ -(2,3-Рс-6-Me)	35°	1.000 ^c		113
	γ -(2,3-Рс-6-Me)	45°	1.000 ^c		113
Хо-триенол	β -(2,3-Ме-6-TBS)	60°(25) – 200°(2°)		(3R)	121
	β -(2,3-Ас-6-TBS)	60°(30) – 200°(2°)		(3R)	121
Цитронеллаль	β -(2,3-Ас-6-TBS)	60°(20) – 120°(1.3°)		(S)–(–)	11
	β -(2,3-Ас-6-TBS)	90°	1.036		108
	β -(2,6-Рс-3-Ас)			(–)	37
	α (см. ^d)	70°	1.000 ^c		49
Цитронеллен	α (см. ^d)	70°	1.000 ^c		49
Цитронеллол	β -(2,3-Ас-6-TBS)	60°(20) – 120°(1.3°)		(S)–(–)	11
	β -(2,3-Ас-6-TBS)	80°	1.022	(S)–(–)	108
Цитронеллол ^b	γ -(2,6-Рс-3-But)	110°		(+)	62
α -Ионон	β -(2,3,6-Me)	120°		(–)	23
	β -(2,3-Ас-6-TBS)	135°	1.029		108
	γ -(2,6-Рс-3-АсF)	120°		(–)	23
	γ -(2,6-Рс-3-But)	75°		(–)	23
	β -(2,3-Ме-6-TBS)	60 – 200°		(S)	16
	β -(2,3,6-Me)			(–)	37
α -Ирон (I)	β -(2,3-Ас-6-TBS)	125°	1.049		108
α -Ирон (II)	β -(2,3-Ас-6-TBS)	125°	1.238		108
2,3-Дегидро- α -ионол I [(2,6,6-триметил-циклогекса-2,4-диенил)бут-3-ен-2-ол]	β -(2,6-Ме-3-Рс)	100°(60) – 200°(2°)	1.003	(2R,1'S)	125
2,3-Дегидро- α -ионол II	β -(2,6-Ме-3-Рс)	100°(60) – 200°(2°)	1.004	(2S,1'S)	125
3,4-Дегидро- γ -ионол I	β -(2,6-Ме-3-Рс)	100°(95) – 200°(1°)	1.003	(2R,1'R)	125
3,4-Дегидро- γ -ионол II	β -(2,6-Ме-3-Рс)	100°(60) – 200°(2°)	1.002	(2S,1'R)	125
Рислинг-ацеталь	β -(2,3,6-Me)	60°(15) – 220°(2°)		(5R,6S,9S)	126
Теаспиран А	β -(2,3,6-Me)			(2R,5R)–(–)	37
	β -(2,3,6-Me)	80°(20) – 220°(2°)	1.016	(2R,5R)	127
Теаспиран В	β -(2,3,6-Me)			(2S,5R)–(+)	37
	β -(2,3,6-Me)	80°(20) – 220°(2°)	1.010	(2S,5R)	127
Теаспирон А	β -(2,3,6-Me)	80°(20) – 220°(2°)	1.007	(2R,5R)	127
	β -(2,3,6-Me)			(2R,5R)–(+)	37
	β -(2,6-Ме-3-Рс)	60°(25) – 240°(1.5°)		(2R,5R)	111
Теаспирон В	β -(2,3,6-Me)	80°(20) – 220°(2°)	1.006	(2S,5R)	127
	β -(2,3,6-Me)			(2S,5R)–(+)	37
	β -(2,6-Ме-3-Рс)	60°(25) – 240°(1.5°)		(2S,5R)	111
<i>транс</i> -Эдулан I	β -(2,6-Ме-3-Рс)	60°(20) – 200°(2°)		(2S,8aR)	128
<i>цис</i> -Эдулан II	β -(2,6-Ме-3-Рс)	60°(20) – 200°(2°)		(2R,8aR)	128
<i>транс</i> -3,4-Дигидро-3-оксоэдулан	β -(2,6-Ме-3-Рс)	60°(20) – 200°(2°)	1.003	(2S,8aR)	129
<i>цис</i> -3,4-Дигидро-3-оксоэдулан	β -(2,6-Ме-3-Рс)	60°(20) – 200°(2°)	1.016	(2S,8aS)	129
(<i>E</i>)-2,3-Дигидрофарнезаль	β -(2,3-Ас-6-TBS)	110°(40) – 160°(1°)		(3S)	130
(<i>Z</i>)-2,3-Дигидрофарнезаль	β -(2,3-Ас-6-TBS)	110°(40) – 160°(1°)		(3S)	130
(<i>E</i>)-2,3-Дигидрофарнезеновая кислота	β -(2,3-Ме-6-TBS)	130°(5) – 155°(1.5°)(5) – 162°(0.5°) – 200°(2°)(20)	1.000 ^c		130
(<i>Z</i>)-2,3-Дигидрофарнезеновая кислота	β -(2,3-Ме-6-TBS)	130°(5) – 155°(1.5°)(5) – 162°(0.5°) – 200°(2°)(20)		(3S)	130

^a Принятые обозначения: AcF — трифторацетил, Bu — *n*-бутил, But — бутирил (бутаноил), Рс — *n*-пентил, TBS — *трет*-бутилдиметилсилил;

^b определен в виде трифторацетата; ^c энантиомеры не разделяются; ^d 0.162 М раствор α -циклодекстрина в глицерине; ^e 10% β -циклодекстрина в полисилоксане SPB-35; ^f фаза Chirasil- γ -Dex: хиральный селектор γ -(2,6-Рс-3-But) привит через октаметиленовый спейсер к полиметил-полисилоксану.

Таблица 2. Разделение энантиомеров сесквитерпеновых углеводородов методом хиральной ГЖХ в изотермическом режиме на неподвижных фазах, содержащих в качестве хиральных селекторов производные циклодекстринов.

Селектанд	Колонка 1 ^a			Колонка 2 ^b			Ссылки
	α	температура колонки, °C	энантиомер, элюирующийся первым	α	температура колонки, °C	энантиомер, элюирующийся первым	
α -Аморфен	1.385	120	(–)	1.193	120	(–)	87
γ -Аморфен	1.895	115	(+)	1.218	115	(+)	87
δ -Аморфен	1.394	120	(+)				131
ε -Аморфен				1.093	115	(+)	87
Аристолен	1.078	90 ^c	(–)				87
Аристолохен	1.120	110	(+)				132
Аромадендрен	1.170	120	(–)	1.437	120	(–)	87
<i>алло</i> -Аромадендрен	1.233	110	(–)	1.379	110	(–)	87
α -Барбатен	1.025	90	(–)				97
β -Барбатен	1.057	90	(–)				97
<i>цис</i> - α -Бергамотен	1.070	100	(–)				132
<i>транс</i> - α -Бизаболен	1.036	85 ^c	(–)				93
β -Бизаболен	1.018	85 ^c	(–)	1.050	115	(–)	93
Бициклогермакрен	1.000 ^d			1.078	100	(+)	93
Бициклоэлемен	1.100	80 ^c	(+)	1.143	110		87
α -Бурбонен				1.152	105	(+)	87
β -Бурбонен	1.068	105 ^c	(+)	1.081	105	(–)	87
Валенцен	1.120	110 ^c	(–)	1.075	125	(–)	87
Гейерен				1.071	115		87
Гермакрен D	1.11	110 ^c	(+)	1.074	115	(+)	133
α -Гурьюнен	1.000 ^d			1.344	110	(–)	87
γ -Гурьюнен	1.000 ^d			1.150	100	(+)	134
Зонарен				1.170	120	(–)	87
<i>эти</i> -Зонарен				1.437	120	(–)	87
Изобарбатен	1.032	90 ^c	(+)				97
Изобициклогермакрен	1.037	105 ^c	(+)				87
Изолонгифолен	1.120	85 ^c	(+)				87
Изосативен	1.049	105 ^c	(+)				87
α -Иланген	1.220	90	(+)				87
β -Иланген	1.088	120	(+)	1.064	115	(–)	87
Кадина-1,4-диен	1.038	115	(–)	1.249	120	(+)	87
α -Кадинен				1.140	120	(–)	87
β -Кадинен				1.145	120	(–)	87
γ -Кадинен	1.257	115	(–)	1.249	115	(–)	87
δ -Кадинен	1.680	115 ^c	(–)	1.260	115	(–)	93
ε -Кадинен	1.230	120	(+)				87
α -Калокорен	1.084	120 ^c	(+)				13
<i>транс</i> -Каламенен				1.257	120	(–)	93
<i>цис</i> -Каламенен				1.272	120	(–)	93
Каларен	1.045	90 ^c	(+)	1.026	100	(+)	135
Кариофиллен	1.131	95 ^c	(+)	1.065	100	(+)	95
Кловен	1.039	80 ^c	(–)				87
α -Копаен	1.084	90 ^c	(+)	1.015	90 ^c		93
β -Копаен				1.052	115	(–)	87
α -Кубебен	1.173	90 ^c	(+)	1.030	100	(+)	135
β -Кубебен	1.000 ^d			1.028	90 ^c	(–)	135
Купарен	1.027	105 ^c	(–)	1.048	120	(–)	135
α -Купренен	1.029	95 ^c	(–)				87
Изо- <i>ar</i> -куркумен	1.031	110		1.041	110		87
<i>ar</i> -Куркумен	1.030	85	(+)	1.030	115	(+)	93
Леден	1.05	105 ^c	(–)				135
Лонгифолен	1.048	80 ^c	(–)				87
α -Лонгипинен	1.030	80 ^c	(+)	1.028	105	(–)	87
α -Микробиотен	1.020	110	(–)				136
β -Микробиотен	1.022	110	(+)				136
<i>транс</i> -Мурол-4-ен		110 ^c	(1R)				137
<i>цис</i> -Мурол-4-ен		110 ^c	(1R)				137
α -Муролен	1.206	105 ^c	(–)	1.056	125	(–)	87

Таблица 2 (окончание).

Селектанд	Колонка 1 ^a			Колонка 2 ^b			Ссылки
	α	температура колонки, °C	энантиомер, элюирующийся первым	α	температура колонки, °C	энантиомер, элюирующийся первым	
γ -Муrolен	1.146	115 ^c	(–)	1.163	115	(+)	87
ε -Муrolен				1.124	115	(–)	87
α -Неокаллитропсен	1.066	110	(–)				87
α -Селинен	1.110	110 ^c	(–)				87
α -7-эпи-Селинен	1.060	105	(+)	1.085	105	(–)	132
β -Селинен	1.148	110 ^c	(+)	1.136	115	(+)	135
δ -Селинен	1.133	120	(+)	1.073	120	(+)	138
Туйопсен	1.048	110	(+)				135
α -Цедрен	1.079	110 ^c	(+)	1.076	110	(+)	135
β -Элемен	1.000 ^d			1.024	90	(+)	95
γ -Элемен	1.023	110	(+)				135
δ -Элемен	1.026	80 ^c		1.063	90 ^c		93
Эремофиллен	1.063	100 ^c	(–)	1.024	100 ^c	(–)	87
Эритродиен	1.027	100					87

^a 50% β -(2,6-Ме-3-Рс) в полисилоксане OV-1701; ^b 50% β -(2,3-Ме-6-TBS) в полисилоксане OV-1701; ^c соответствующий циклодекстрин взят в количестве 20%; ^d энантиомеры не разделяются.

Таблица 3. Разделение энантиомеров дитерпеноидов методом хиральной ГЖХ в изотермическом режиме на неподвижных фазах, содержащих в качестве хиральных селекторов производные циклодекстринов.

Селектанд	Хиральный селектор	Температура колонки, °C	α	Энантиомер, элюирующийся первым	Ссылки
Абиета-7,13-диен	β -(2,3-Ме-6-TNS)	150	1.02	(+)	139
15-Бейерен	β -(2,6-Ме-3-Рс)	145	1.03	(+)	139
Долабрадиен	γ -(2,6-Ме-3-Рс)	120		(–)	140
15-Каурен	β -(2,6-Ме-3-Рс)	145	1.04	(–)	139
16-Каурен	β -(2,6-Ме-3-Рс)	145	1.08	(–)	139
Изопимара-8,15-диен	β -(2,3-Ме-6-TBS)	150		(–)	141
13-эпи-Манойлоксид	β -(2,3-Ме-6-TBS)	140		(+)	140
Пимара-8,15-диен	β -(2,3-Ме-6-TBS)	150		(+)	141
Пимара-8(14),15-диен	γ -(2,6-Ме-3-Рс)	120		(+)	140
Роза-5,15-диен	γ -(2,6-Ме-3-Рс)	120		(+)	140
Скларен	γ -(2,6-Ме-3-Рс)	150		(–)	140
Склареол	β -(2,3-Ме-6-TBS)	175		(–)	140

Таблица 4. Разделение энантиомеров душистых и ароматических веществ нетерпеновой природы методом хиральной ГЖХ на неподвижных фазах, содержащих в качестве хиральных селекторов производные циклодекстринов.

Селектанд	Хиральный селектор	Температура колонки (°C) или температурный режим	α	Энантиомер, элюирующийся первым	Ссылки
2-Метилбутаналь	β -(2,3-Ас-6-TBS)	40°(5)–220°(1.5°)		(R)	142
Филбертон	β -(2,3-Ас-6-TBS)	80°	1.108		108
Алк-1-ен-3-олы (C ₅ –C ₉)	γ -(2,3-Bu-6-TBS)	40°(5)–220°(1°)		(R)	142
Алкан-3-олы (C ₆ –C ₈)	γ -(2,3-Bu-6-TBS)	40°(5)–220°(1°)		(R)	142
Алкан-2-олы (C ₅ –C ₁₀)	γ -(2,3-Bu-6-TBS)	40°(5)–220°(1°)		(S)	142
Окт-1-ен-3-ол	β -(2,3-Ас-6-TBS)	80°	1.044	(S)	108
	β -(2,3-Ас-6-TBS)	60°(18)–120°(1°)–200°(10°)		(S)	115
	β -(2,3-Ас-6-TBS)	60°(20)–120°(1.3°)		(S)-(+))	11
Октан-3-ол	β -(2,3-Ас-6-TBS)	60°(18)–120°(1°)–200°(10°)		(R)	115
	β -(2,3-Ас-6-TBS)	60°(20)–120°(1.3°)		(R)-(–)	11
	β -(2,3-Ас-6-TBS)	80°	1.013	(R)	108
Октан-1,3-диола	β -(2,3-Ас-6-TBS)				105
1,3-Диоксаны	β -(2,3-Ас-6-TBS)				143
2-Метилбутан-1-ол	β -(2,3-Ме-6-TBS)	70°(5)–200°(1.5°)		(R)	38
	β -(2,3-Ас-6-TBS)	50°	1.064	(R)	108
2-Метилпентан-1-ол	β -(2,3-Ас-6-TBS)	70°	1.065	(R)	108

Таблица 4 (продолжение).

Селектанд	Хиральный селектор	Температура колонки (°C) или температурный режим	α	Энантиомер, элюирующийся первым	Ссылки
2-Метилгексан-1-ол	β -(2,3-Ас-6-TBS)	70°	1.071	(R)	108
2-Этилгексан-1-ол	β -(2,3-Ас-6-TBS)	70°	1.075	(R)	108
2-Метилбутилацетат	β -(2,3-Ме-6-TBS)	70°(5)–200°(1.5°)		(S)	32
3-Бутил-4-винилциклопентен	CP-Cyclodex 236 M	30°(4)–215°(1°)	1.009	(3S,4S)-(+)	144
Этил-2-метилбутаноат	β -(2,3-Ме-6-TBS)	70°(5)–200°(1.5°)		(R)	38
	β -(2,3,6-Ме)			(R)-(–)	37
Пропил-2-метилбутаноат	β -(2,3-Ас-6-TBS)	55°	1.033	(S)	108
Метил-2-метилбутаноат	β -(2,3-Ме-6-TBS)	60°(13)–108°(1.5°)–200°(2.5°)		(R)	16
Метилжасмонат	β -(2,3,6-Ме)			(1R,2R)-(–)	31
	β -(2,6-Ме-3-Рс)	120°		(–)	92
Метил-этил-жасмонат	β -(2,6-Рс-3-АсF)			(1R,2S)-(+)	37
Метил-2-гидроксипропаноат (метиллактат)	γ -(2,6-Рс-3-But) ^a	80°	1.198–1.236	(S)-(–)	71
Этил-2-гидроксипропаноат (этиллактат)	β -(2,3-Ме-6-TBS)	80°(7)–200°(2°)		(R)	14
Этил-4-гидрокси-5-оксогексаноат	β -(2,6-Ме-3-Рс)	100°(20)–200°(2°)		(R)	145
Метиловый эфир липоевой кислоты	β -(2,6-Рс-3-Ас)	180°		(R)	118
Метиловые эфиры α -гидроксикислот (C ₁₀ –C ₂₂)	β -(2,3-Ме-6-TBS)	110°–175°(1.5°)–190°(0.5°)		(R)	123
Метиловые эфиры 2-метилкарбоновых кислот (C ₄ –C ₇)	β -(2,3-Ме-6-TBS)	40°–230°(1.5°)		(R)	123
Метиловый эфир 2-этилкапроновой кислоты	β -(2,3-Ме-6-TBS)	40°–230°(1.5°)		(R)	123
Метиловые эфиры 4-метилкарбоновых кислот (C ₆ –C ₉)	β -(2,3-Ме-6-TBS)	40°–230°(1.5°)		(S)	123
2-Метилмасляная кислота	β -(2,3-Ме-6-TBS)	70°(5)–200°(1.5°)		(S)	38
	β -(2,3,6-Ме)			(S)-(+)	37
2-Метилкарбоновые кислоты (C ₄ –C ₇)	β -(2,3-Ме-6-TBS)	90°(5)–230°(1.5°)		(S)	123
	γ -(2,3-Ме-6-TBS)	80°(5)–230°(1.5°)		(S)	123
2-Метилбутановая кислота	β -(2,3-Ме-6-TBS)	40°(5)–85°(5°)–140°(1.5°)–230°(4°)		(2S)	18
2-Метилпентановая кислота	γ -(2,3-Ме-6-TBS)	40°(5)–100°(10°)–130°(1°)–235°(3°)		(2S)	19
	β -(2,3-Ме-6-TBS)	40°(5)–85°(5°)–140°(1.5°)–230°(4°)		(2S)	18
2-Метилгексановая кислота	γ -(2,3-Ме-6-TBS)	40°(5)–100°(10°)–130°(1°)–235°(3°)		(2S)	19
	β -(2,3-Ме-6-TBS)	40°(5)–85°(5°)–140°(1.5°)–230°(4°)		(2S)	18
2-Метилгептановая кислота	γ -(2,3-Ме-6-TBS)	40°(5)–100°(10°)–130°(1°)–235°(3°)		(2S)	19
	β -(2,3-Ме-6-TBS)	40°(5)–85°(5°)–140°(1.5°)–230°(4°)		(2S)	18
2-Метилоктановая кислота	γ -(2,3-Ме-6-TBS)	40°(5)–100°(10°)–130°(1°)–235°(3°)		(2R)	19
2-Этилгексановая кислота	β -(2,3-Ме-6-TBS)	90°(5)–230°(1.5°)		(S)	123
	γ -(2,3-Ме-6-TBS)	40°(5)–100°(10°)–130°(1°)–235°(3°)		(2S)	19
	γ -(2,3-Ме-6-TBS)	80°(5)–230°(1.5°)		(S)	123
3-Метилкарбоновые кислоты (C ₅ –C ₇)	β -(2,3-Ме-6-TBS)	90°(5)–230°(1.5°)		(S)	123
3-Метилкарбоновые кислоты (C ₅ , C ₈ –C ₁₀)	γ -(2,3-Ме-6-TBS)	80°(5)–230°(1.5°)	1.000 ^d		123
3-Метилэнантовая кислота	γ -(2,3-Ме-6-TBS)	80°(5)–230°(1.5°)		(S)	123
4-Метилкарбоновые кислоты (C ₆ –C ₉)	β -(2,3-Ме-6-TBS)	90°(5)–230°(1.5°)		(R)	123
4-Метилгексановая кислота	γ -(2,3-Ме-6-TBS)	80°(5)–230°(1.5°)	1.000 ^d		123
	β -(2,3-Ме-6-TBS)	90°(5)–190°(1.5°)(20)		(4R)	130
4-Метилкарбоновые кислоты (C ₈ , C ₉)	γ -(2,3-Ме-6-TBS)	80°(5)–230°(1.5°)		(R)	123
4-Этилоктановая кислота	β -(2,3-Ме-6-TBS)	90°(5)–230°(1.5°)		(4R)	18, 19
	γ -(2,3-Ме-6-TBS)	40°(5)–100°(10°)–130°(1°)–235°(3°)		(4R)	19
4-Пентанолид	β -(2,3-Ас-6-TBS)	140°	1.422		108
4-Гексанолид	β -(2,3-Ас-6-TBS)	140°	1.221	(R)	108
4-Гептанолид	β -(2,3-Ас-6-TBS)	140°	1.061	(R)	108
4-Октанолид	β -(2,3-Ас-6-TBS)	155°	1.056	(R)	108
	β -(2,3-Ме-6-TBS)	60°(13)–108°(1.5°)–200°(2.5°)		(R)	16
4-Нонанолид	β -(2,3-Ас-6-TBS)	160°	1.047	(R)	108
4-Деканолид	β -(2,3-Ме-6-TBS)	60°(13)–108°(1.5°)–200°(2.5°)		(R)	16
	β -(2,3-Ас-6-TBS)	165°	1.043	(R)	108
4-Ундеканолид	β -(2,3-Ас-6-TBS)	170°	1.042	(R)	108
4-Додеканолид	β -(2,3-Ас-6-TBS)	175°	1.038	(R)	108
	β -(2,3-Ме-6-TBS)	60°(13)–108°(1.5°)–200°(2.5°)		(R)	16
γ -Лактоны (C ₇ –C ₁₂)	β -(2,6-Рс-3-Ас)			(R)-(+)	37
5-Гексанолид	β -(2,3-Ас-6-TBS)	140°	1.121	(R)	108
5-Октанолид	β -(2,3-Ас-6-TBS)	145°	1.070	(S)	108
5-Нонанолид	β -(2,3-Ас-6-TBS)	140°	1.039	(S)	108

Таблица 4 (окончание).

Селектанд	Хиральный селектор	Температура колонки (°C) или температурный режим	α	Энантиомер, элюирующийся первым	Ссылки
5-Деканолид	β -(2,3-Ас-6-TBS)	155°	1.030	(S)	108
5-Ундеканол	β -(2,3-Ас-6-TBS)	170°	1.023	(S)	108
5-Додеканол	β -(2,3-Ас-6-TBS)	175°	1.022	(S)	108
δ -Лактоны (C ₈ –C ₁₂)	β -(2,3-Ас-6-TBS)	45°(2)–120°(20°)(15)–125°(3°)–175°(1.5°)		(S)	146
δ -Лактоны (C ₈ –C ₁₄)	γ -(2,6-Рс-3-АсF)			(S)-(–)	37
δ -Лактоны (C ₁₃ –C ₁₈)	β -(2,3-Ас-6-TBS)	45°(2)–120°(20°)(35)–160°(2°)–200°(1°)		(S)	146
	β -(2,3-Ас-6-TBS)	120°(15)–220°(1.5°)		(S)	123
Дец-2-ен-5-олид (massoilactone)	α -(2,6-Рс-3-Ас)	80°–160°(1°)		(S)-(+)	147
4-Метил-5-деканол	β -(2,3-Ме-6-TBS)	60°(13)–108°(1.5°)–200°(2.5°)		(R)	148
γ -Жасмин-лактон	β -(2,6-Рс-3-Ас)			(+)	37
δ -Жасмин-лактон	β -(2,6-Рс-3-Ас)			(R)-(–)	37
Шерри-лактон	γ -(2,6-Рс-3-Bu)				149
Фуранео	β -(2,3-Ме-6-TBS)	35°(2)–80°(20°)(5)–230°(1°)		(–)	150
2-Метил-4-пентил-1,3-диоксан	β -(2,3-Ас-6-TBS)	50°(30)–220°(1°)		(2S,4R)	143
Диацетат 3-меркапто-2-метилпропанола	β -(2,3-Ме-6-TBS)	50°–210°(1°)		(–)	17
<i>транс</i> -2-Метил-4-пропил-1,3-оксатиан	β -(2,3,6-Ме)			(2R,4R)-(+)	37
	β -(2,3-Ас-6-TBS)	100°	1.100	(2R,4S)	108
	γ -(2,3-But-6-TBS)	40°(5)–105°(5°)(22)–150°(1.5°)–220°(1.5°)(30)		(2R,4R)	151
<i>цис</i> -2-Метил-4-пропил-1,3-оксатиан	β -(2,3,6-Ме)			(2R,4S)-(–)	37
	β -(2,3-Ас-6-TBS)	100°	1.227	(2R,4R)	108
	γ -(2,3-But-6-TBS)	40°(5)–105°(5°)(22)–150°(1.5°)–220°(1.5°)(30)		(2R,4S)	151
2,2-Диметил-4-пропил-1,3-оксатиан	γ -(2,3-But-6-TBS)	40°(5)–105°(5°)(22)–150°(1.5°)–220°(1.5°)(30)		(4S)	151
	β -(2,3-Ас-6-TBS)	80°	1.043		108
3-(Метилтио)гексан-1-ол	β -(2,3,6-Ме)			(R)-(–)	37
	β -(2,3-Ас-6-TBS)	95°	1.035	(S)	108
2-Меркапто-3-пентанол	β -(2,3,6-Ме)			(+)	37
3-(Метилтио)бутаналь	γ -(2,3-But-6-TBS)	50°(5)–220°(1.5°)(30)		(S)	6
3-(Метилтио)бутан-1-ол	γ -(2,3-But-6-TBS)	50°(5)–220°(1.5°)(30)		(S)	6
3-Меркаптобутан-1-ол	γ -(2,3-But-6-TBS)	50°(5)–220°(1.5°)(30)		(S)	6
3-Меркаптогексан-1-ол	β -(2,3-Ас-6-TBS)	95°	1.164	(S)	108
3-Меркаптогексилацетат	γ -(2,3-But-6-TBS)	40°(5)–105°(5°)(22)–150°(1.5°)–220°(1.5°)(30)		(R)	151
3-Меркаптогексилпропаноат	γ -(2,3-But-6-TBS)	40°(5)–105°(5°)(22)–150°(1.5°)–220°(1.5°)(30)		(R)	151
3-Меркаптогексилбутаноат	γ -(2,3-But-6-TBS)	40°(5)–105°(5°)(22)–150°(1.5°)–220°(1.5°)(30)		(R)	151
3-Бутилгексагидрофталид I	β -(2,3-Ас-6-TBS)	110°(120)–120°(1.5°)(5)–180°(1°)	1.037	(3S,3aS,7aR)	152
	β -(2,3-Ас-6-TBS)	40°(5)–140°(60°)(25)–180°(1.5°)	1.032	(3S,3aS,7aR)	152
3-Бутилгексагидрофталид II	β -(2,3-Ас-6-TBS)	110°(120)–120°(1.5°)(5)–180°(1°)	1.014	(3S,3aR,7aS)	152
	β -(2,3-Ас-6-TBS)	40°(5)–120°(60°)(70)–180°(1°)	1.018	(3S,3aR,7aS)	152
3-Бутилгексагидрофталид III	β -(2,3-Ас-6-TBS)	110°(120)–120°(1.5°)(5)–180°(1°)	1.010	(3S,3aR,7aR)	152
	β -(2,3-Ас-6-TBS)	40°(5)–105°(60°)(120)–125°(1.5°)(30)	1.009	(3S,3aR,7aS)	152
3-Бутилгексагидрофталид IV	β -(2,3-Ас-6-TBS)	110°(120)–120°(1.5°)(5)–180°(1°)	1.023	(3S,3aS,7aS)	152
	β -(2,3-Ас-6-TBS)	40°(5)–140°(60°)(25)–180°(1.5°)	1.031	(3S,3aS,7aS)	152
3-Бутилфталид	γ -(2,3-TBS)	140°(5)–180°(2°)		(3S)	153
	β -(2,3-Ас-6-TBS)	95°(25)–109°(2.5°)(160)–150°(1.2°)(30)		(3S)	154
3а,7а- <i>транс</i> -3-Бутилгексагидрофталид	β -(2,3-Ас-6-TBS)	95°(25)–109°(2.5°)(160)–150°(1.2°)(30)		(3S,3aR,7aR)	154
				(3S,3aS,7aS)	154
3а,7а- <i>цис</i> -3-Бутилгексагидрофталид	β -TBS ^b	140°(1)–160°(1°)(1)–200°(20°)(10)			155
	β -(2,3-Ас-6-TBS)	95°(25)–109°(2.5°)(160)–150°(1.2°)(30)		(3S,3aS,7aR)	154
3-Метилалкан-1-тиолы	β -(2,3-Ме-6-TBS)				6
Пентан-2-тиол	β -(2,3-Et-6-TBS)	40°	1.04	(S)	88
Солерол I	β -(2,3-Ас-6-TBS)	100°(20)–200°(2°)		(4S,5S)	156
	γ -(2,6-Ме-3-Рс)	110°(30)–200°(1°)		(4S,5S)	156
Солерол II	β -(2,6-Ме-3-Рс)	100°(20)–200°(2°)		(4R,5S)	156
	γ -(2,6-Ме-3-Рс)	110°(30)–200°(1°)		(4S,5R)	156
Солерон	β -(2,3-Ас-6-TBS)	100°(20)–200°(3°)		(R)	145
Лилиаль-альдегид	β -(2,3-Ас-6-TBS)	40°(5)–110°(60°)(35)–140°(1.5°)		(S)	20
2-Фенилпропаналь	β -(2,3-Ас-6-TBS)	40°(5)–100°(60°)(30)		(R)	157
2-Фенилпропанол	β -(2,3-Ас-6-TBS)	40°(5)–100°(60°)(30)		(R)	157
Диметилацеталь 2-фенилпропаноля	β -(2,3-Ас-6-TBS)	40°(4)–100°(60°)(10)–140°(1.5°)		(R)	157
Арабинитол ^c	α -(2,3,6-Рс)	110°		(D)	118
Геосмин	β -(2,3-Ме-6-TBS)	60°(35)–200°(1.5°)		(+)	2

^a Фаза Chirasil- γ -Dex: хиральный селектор γ -(2,6-Рс-3-But) привит через октаметиленовый спейсер к полиметилполисилоксану; ^b 6-*трет*-бутилдиметилсилил- β -циклодекстрин в полисилоксане; ^c в виде пентакис(трифторацетильного) производного; ^d энантиомеры не разделяются.

тиомеров приведены факторы селективности (α) и указан энантиомер, элюирующийся первым.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 07-03-00 620-а). Автор благодарит Ткачеву Наталью Ивановну (НИОХ СО РАН) за помощь в подборе литературы.

Литература

1. H.G.Haring, F.Rijkens, H.Boelens, A.Van der Gen. *J. Agric. Food Chem.*, **20**, 1018 (1972)
2. P.Darriet, S.Lamy, S.La Guerche, M.Pons, D.Dubourdieu, D.Blancard, P.Steliopoulos, A.Mosandl. *Eur. Food Res. Technol.*, **213**, 122 (2001)
3. H.Guth. *Helv. Chim. Acta*, **76**, 1559 (1996)
4. E.Brenna, C.Fuganti, S.Serra. *Tetrahedron: Asymmetry*, **14**, 1 (2003)
5. R.Zawirska-Wojtasiak. *Food Chem.*, **86**, 113 (2004)
6. B.Weber, A.Mosandl. *Z. Lebensm.-Unters.-Forsch. A*, **204**, 194 (1997)
7. B.Faber, K.Bangert, A.Mosandl. *Flavour Fragr. J.*, **12**, 305 (1997)
8. U.Ravid, E.Putievsky, I.Katzir. *Flavour Fragr. J.*, **8**, 225 (1993)
9. F.Tateo, M.Bononi, E.D.Dominicis, V.Fumagalli. *Anal. Commun.*, **36**, 149 (1999)
10. Y.Holm, P.Vuorela, R.Hiltunen. *Flavour Fragr. J.*, **12**, 397 (1997)
11. P.Kreis, A.Mosandl. *Flavour Fragr. J.*, **9**, 249 (1994)
12. U.Hener, S.Faulhaber, P.Kreis, A.Mosandl. *Pharmazie*, **50**, 60 (1995)
13. I.H.Hardt, A.Reick, C.Fricke, W.A.König. *Flavour Fragr. J.*, **10**, 165 (1995)
14. A.Kaunzinger, M.Wüst, H.Grobmiller, S.Burow, U.Hemmerich, A.Dietrich, T.Beck, U.Hener, A.Mosandl, A.Rapp. *Z. Lebensm.-Unters.-Forsch. A*, **203**, 499 (1996)
15. T.Beuerle, P.Schreier, P.Brunerie, C.Bicchi, W.Schwab. *Phytochemistry*, **43**, 145 (1996)
16. M.Kreck, A.Scharrer, S.Bilke, A.Mosandl. *Eur. Food Res. Technol.*, **213**, 389 (2001)
17. P.Bouchilloux, P.Darriet, D.Dubourdieu, R.Henry, S.Reichert, A.Mosandl. *Eur. Food Res. Technol.*, **210**, 349 (2001)
18. V.Karl, A.Kaunzinger, J.Gutser, P.Steuer, J.Angles-Angel, A.Mosandl. *Chirality*, **6**, 420 (1994)
19. V.Karl, J.Gutser, A.Dietrich, B.Maas, A.Mosandl. *Chirality*, **6**, 427 (1994)
20. D.Bartschat, S.Börner, A.Mosandl, J.W.Bats. *Z. Lebensm.-Unters.-Forsch. A*, **205**, 76 (1997)
21. R.Reinhardt, A.Steinborn, W.Engewald, K.Anhalt, K.Schulze. *J. Chromatogr., A*, **697**, 475 (1995)
22. A.Steinborn, R.Reinhardt, W.Engewald, K.Wyssuwa, K.Schulze. *J. Chromatogr., A*, **697**, 485 (1995)
23. F.Quattrini, G.Biressi, M.Juza, M.Mazzotti, C.Fuganti, M.Morbidelli. *J. Chromatogr., A*, **865**, 201 (1999)
24. T.J.Ward. *Anal. Chem.*, **74**, 2863 (2002)
25. N.R.Srinivas, W.C.Shyu, R.H.Barbhaiya. *Biomed. Chromatogr.*, **9**, 1 (1995)
26. G.Sándor. *Fresenius' J. Anal. Chem.*, **362**, 4 (1998)
27. K.-R.Kim, J.Lee, D.Ha, J.H.Kim. *J. Chromatogr., A*, **891**, 257 (2000)
28. W.A.König. *TrAC — Trends Anal. Chem.*, **12**, 130 (1993)
29. V.Schurig. *TrAC — Trends Anal. Chem.*, **21**, 647 (2002)
30. Л.А.Карцова. *Молекулярное распознавание в хроматографии: использование макроциклов в составе хроматографических фаз*. Изд-во СПбГУ, Санкт-Петербург, 2004
31. Z.Juvancz, P.Petersson. *J. Microcolumn Sep.*, **8**, 99 (1996)
32. B.Feibush. *Chirality*, **10**, 382 (1998)
33. V.Schurig. *J. Chromatogr., A*, **906**, 275 (2001)
34. V.Schurig. *J. Chromatogr., A*, **965**, 315 (2002)
35. W.A.König. *Gas Chromatographic Enantiomer Separation with Modified Cyclodextrins*. Hüthig, Heidelberg, 1992
36. A.Mosandl. *J. Chromatogr., A*, **624**, 267 (1992)
37. P.Werkhoff, S.Brennecke, W.Bretschneider, M.Güntert, R.Hopp, H.Surburg. *Z. Lebensm.-Unters.-Forsch. A*, **196**, 307 (1993)
38. A.Mosandl. *Food Rev. Int.*, **11**, 597 (1995)
39. C.Bicchi, V.Manzin, A.D'Amato, P.Rubiolo. *Flavour Fragr. J.*, **10**, 127 (1995)
40. C.Bicchi, A.D'Amato, P.Rubiolo. *J. Chromatogr., A*, **843**, 99 (1999)
41. M.Wüst, A.Mosandl. *Eur. Food Res. Technol.*, **209**, 3 (1999)
42. R.G.Mariaca, M.I.Imhof, J.O.Bosset. *Eur. Food Res. Technol.*, **212**, 253 (2001)
43. L.He, T.E.Beasley. *J. Liq. Chromatogr. Relat. Technol.*, **28**, 1075 (2005)
44. M.V.Rekharsky, Y.Inoue. *Chem. Rev.*, **98**, 1875 (1998)
45. E.Schneiderman, A.M.Stalcup. *J. Chromatogr., B*, **745**, 83 (2000)
46. J.Szejtli. *Chem. Rev.*, **98**, 1743 (1998)
47. W.A.König, R.Krebber, G.Wenz. *J. High Resolut. Chromatogr.*, **12**, 641 (1989)
48. Ю.А.Жданов, Ю.Е.Алексеев, Е.В.Компанцева, Е.Н.Вергейчик. *Успехи химии*, **61**, 1025 (1992)
49. M.Asztemborska, D.Sybilska, R.Nowakowski, G.Perez. *J. Chromatogr., A*, **1010**, 233 (2003)
50. R.Reinhardt, W.Engewald, U.Himmelreich, B.Christian, B.Koppenhoefer. *J. Chromatogr. Sci.*, **33**, 236 (1995)
51. W.A.König, C.Fricke, Y.Saritas, B.Momeni, G.Hohenfeld. *J. High Resolut. Chromatogr.*, **20**, 55 (1997)
52. W.A.König. *Chirality*, **10**, 499 (1998)
53. V.Schurig, H.-P.Nowotny. *J. Chromatogr., A*, **441**, 155 (1988)
54. H.-G.Schmarr, A.Mosandl, A.Kaunzinger. *J. Microcolumn Sep.*, **3**, 395 (1991)
55. A.Dietrich, B.Maas, G.Brand, V.Karl, A.Kaunzinger, A.Mosandl. *J. High Resolut. Chromatogr.*, **15**, 769 (1992)
56. A.Dietrich, B.Maas, A.Mosandl. *J. Microcolumn Sep.*, **6**, 33 (1994)
57. W.A.König, S.Lutz, P.Mischnick-Lübbecke, B.Brassat, G.Wenz. *J. Chromatogr.*, **447**, 193 (1988)
58. W.A.König, S.Lutz, G.Wenz. *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.*, **27**, 979 (1988)
59. W.A.König, S.Lutz, G.Wenz, E.von der Bey. *J. High Resolut. Chromatogr.*, **11**, 506 (1988)
60. W.A.König, S.Lutz, C.Colberg, N.Schmidt, G.Wenz, E.von der Bey, A.Mosandl, C.Günther, A.Kustermann. *J. High Resolut. Chromatogr.*, **11**, 621 (1988)
61. W.A.König, S.Lutz, M.Hagen, R.Krebber, G.Wenz, K.Baldenius, J.Ehlers, H.T.Dieck. *J. High Resolut. Chromatogr.*, **12**, 35 (1989)
62. W.A.König, R.Krebber, P.Mischnick. *J. High Resolut. Chromatogr.*, **12**, 732 (1989)
63. W.A.König, R.Krebber, G.Wenz. *J. High Resolut. Chromatogr.*, **12**, 641 (1989)
64. W.A.König, D.Icheln, T.Runge, I.Pforr, A.Krebs. *J. High Resolut. Chromatogr.*, **13**, 702 (1990)
65. G.Wenz, P.Mischnick, R.Krebber, M.Richters, W.A.König. *J. High Resolut. Chromatogr.*, **13**, 724 (1990)
66. W.A.König, B.Gehrcke, D.Icheln, P.Evers, J.Dönnecke, W.Wang. *J. High Resolut. Chromatogr.*, **15**, 367 (1992)
67. C.Bicchi, G.Artuffo, A.D'Amato, V.Manzin, A.Galli, M.Galli. *J. High Resolut. Chromatogr.*, **16**, 209 (1993)
68. I.H.Hardt, W.A.König. *J. Microcolumn Sep.*, **5**, 35 (1993)
69. C.Bicchi, A.D'Amato, V.Manzin, A.Galli, M.Galli. *J. Microcolumn Sep.*, **7**, 327 (1995)
70. C.Bicchi, A.D'Amato, V.Manzin, A.Galli, M.Galli. *J. Chromatogr., A*, **742**, 161 (1996)
71. H.Grosenick, V.Schurig. *J. Chromatogr., A*, **761**, 181 (1997)
72. T.J.Betts. *J. Chromatogr., A*, **724**, 403 (1996)
73. M.Junge, W.A.König. *J. Sep. Sci.*, **26**, 1607 (2003)
74. G.Chen, X.Shi. *Anal. Chim. Acta*, **498**, 39 (2003)
75. H.Cousin, O.Trapp, V.Peulon-Agasse, X.Pannecoucke, L.Banspach, G.Trapp, Z.Jiang, J.C.Combret, V.Schurig. *Eur. J. Org. Chem.*, 3273 (2003)
76. A.Jaus, M.Oehme. *J. Chromatogr., A*, **905**, 59 (2001)
77. J.Jindrich, J.Pitha, B.Lindberg, P.Seffer, K.Harata. *Carbohydr. Res.*, **266**, 75 (1995)
78. M.-Y.Nie, L.-M.Zhou, X.-L.Liu, Q.-H.Wang, D.-Q.Zhu. *Anal. Chim. Acta*, **408**, 279 (2000)
79. C.Bicchi, G.Brunelli, G.Cravotto, P.Rubiolo, M.Galli. *J. Sep. Sci.*, **25**, 125 (2002)
80. S.Tamogami, K.-i.Awano, M.Amaike, Y.Takagi, T.Kitahara. *Flavour Fragr. J.*, **16**, 349 (2001)
81. A.Ruderisch, J.Pfeiffer, V.Schurig. *J. Chromatogr., A*, **994**, 127 (2003)

82. P.A.Levkin, A.Levkina, H.Czesla, S.Nazzi, V.Schurig. *J. Sep. Sci.*, **30**, 98 (2007)
83. J.Dönnecke, W.A.König, O.Gyllenhaal, J.Vessman, C.Schulze. *J. High Resolut. Chromatogr.*, **17**, 779 (1994)
84. V.Schurig, M.Jung, S.Mayer, M.Fluck, H.Negura, H.Jakubetz. *J. Chromatogr., A*, **694**, 119 (1995)
85. H.F.Kasai, M.Tsubuki, K.Takahashi, M.Shirao, Y.Matsumoto, T.Honda, Y.Seyama. *J. Chromatogr., A*, **977**, 125 (2002)
86. H.Grosenick, V.Schurig, J.Costante, A.Collet. *Tetrahedron: Asymmetry*, **6**, 87 (1995)
87. W.A.König, N.Bülow, Y.Saritas. *Flavour Fragr. J.*, **14**, 367 (1999)
88. T.König, C.Ruff, M.Kleinschmitz, P.Schreier, N.Fischer, W.Neugebauer. *J. High Resolut. Chromatogr.*, **21**, 371 (1998)
89. A.Hinterholzer, P.Schieberle. *Flavour Fragr. J.*, **13**, 49 (1998)
90. J.Beens, U.A.T.Brinkman. *Analyst (Cambridge, UK)*, **130**, 123 (2005)
91. R.Shellie, P.J.Marriott. *Anal. Chem.*, **74**, 5426 (2002)
92. I.Hardt, W.A.König. *J. Chromatogr., A*, **666**, 611 (1994)
93. W.A.König, A.Reick, I.Hardt, B.Gehrcke, K.-H.Kubeczka, H.Muhle. *J. High Resolut. Chromatogr.*, **17**, 315 (1994)
94. M.M.Sonwa, W.A.König, K.-H.Kubeczka, O.Motl. *Phytochemistry*, **45**, 1435 (1997)
95. C.Fricke, A.Reick, I.H.Hardt, W.A.König, H.Muhle. *Phytochemistry*, **39**, 1119 (1995)
96. A.M.Adio, C.Paul, P.Kloth, W.A.König. *Phytochemistry*, **65**, 199 (2004)
97. W.A.König, A.Reick, Y.Saritas, I.H.Hardt, K.-H.Kubeczka. *Phytochemistry*, **42**, 461 (1996)
98. C.Bicchi, A.D'Amato, V.Manzin, A.Galli, M.Galli. *J. High Resolut. Chromatogr.*, **20**, 493 (1997)
99. C.Bicchi, C.Balbo, A.D'Amato, V.Manzin, P.Schreier, A.Rozenblum, P.Brunerie. *J. High Resolut. Chromatogr.*, **21**, 103 (1998)
100. M.Juza, E.Braun, V.Schurig. *J. Chromatogr., A*, **769**, 119 (1997)
101. N.Bülow, W.A.König. *Phytochemistry*, **55**, 141 (2000)
102. J. *High Resolut. Chromatogr.*, **16**, 312 (1993)
103. W.A.König. *J. High Resolut. Chromatogr.*, **16**, 338 (1993)
104. W.A.König. *J. High Resolut. Chromatogr.*, **16**, 569 (1993)
105. T.Beuerle, W.Schwab. *Z. Lebensm.-Unters.-Forsch. A*, **205**, 215 (1997)
106. B.Koppenhoefer, U.Epperlein. *J. Chromatogr. Sci.*, **33**, 244 (1995)
107. I.Röling, H.-G.Schmarr, W.Eisenreich, K.-H.Engel. *J. Agric. Food Chem.*, **46**, 668 (1998)
108. B.Maas, A.Dietrich, A.Mosandl. *J. High Resolut. Chromatogr.*, **17**, 169 (1994)
109. P.Kreis, A.Dietrich, A.Mosandl. *Pharmazie*, **49**, 761 (1994)
110. U.Ravid, E.Putievsky, I.Katzir, E.Lewinsohn, N.Dudai. *Flavour Fragr. J.*, **12**, 109 (1997)
111. P.Herion, G.Full, P.Winterhalter, P.Schreier, C.Bicchi. *Phytochem. Anal.*, **4**, 235 (1993)
112. S.Reichert, M.Wüst, T.Beck, A.Mosandl. *J. High Resolut. Chromatogr.*, **21**, 185 (1998)
113. W.A.König, A.Krüger, D.Icheln, T.Runge. *J. High Resolut. Chromatogr.*, **15**, 184 (1992)
114. W.A.König, R.Krebber, P.Evers, G.Bruhn. *J. High Resolut. Chromatogr.*, **13**, 328 (1990)
115. P.Kreis, A.Mosandl. *Flavour Fragr. J.*, **7**, 187 (1992)
116. H.J.Bouwmeester, J.A.R.Davies, H.Toxopeus. *J. Agric. Food Chem.*, **43**, 3057 (1995)
117. L.Mondello, M.Catalfamo, C.Dugo, P.Dugo. *J. Microcolumn Sep.*, **10**, 203 (1998)
118. W.A.König. In *Drug Stereochemistry. Analytical Methods and Pharmacology*. (Ed. I.W.Wainer). Marcel Dekker, New York, 1993. P. 107
119. N.Yassaa, B.Y.Meklati, A.Cecinato. *Atmos. Environ.*, **34**, 2809 (2000)
120. G.P.Blanch, G.J.Nicholson. *J. Chromatogr. Sci.*, **36**, 37 (1998)
121. F.Luan, D.Hampel, A.Mosandl, M.Wüst. *J. Agric. Food Chem.*, **52**, 2036 (2004)
122. T.Köpke, A.Mosandl. *Z. Lebensm.-Unters.-Forsch. A*, **194**, 372 (1992)
123. B.Maas, A.Dietrich, V.Karl, A.Kaunzinger, D.Lehmann, T.Köpke, A.Mosandl. *J. Microcolumn Sep.*, **5**, 421 (1993)
124. B.Faber, A.Dietrich, A.Mosandl. *J. Chromatogr., A*, **666**, 161 (1994)
125. W.Neugebauer, P.Schreier. *J. Agric. Food Chem.*, **43**, 1647 (1995)
126. B.Dollman, G.Full, P.Schreier, P.Winterhalter, M.Güntert, H.Sommer. *Phytochem. Anal.*, **6**, 106 (1995)
127. G.Full, P.Winterhalter, G.Schmidt, P.Herion, P.Schreier. *J. High Resolut. Chromatogr.*, **16**, 642 (1993)
128. G.Schmidt, G.Full, P.Winterhalter, P.Schreier. *J. Agric. Food Chem.*, **43**, 185 (1995)
129. G.Schmidt, W.Neugebauer, P.Winterhalter, P.Schreier. *J. Agric. Food Chem.*, **43**, 1898 (1995)
130. D.Bartschat, C.Kuntzsch, M.Heil, A.Schittigkeit, K.Schumacher, M.Mang, A.Mosandl, R.Kaiser. *Phytochem. Anal.*, **8**, 159 (1997)
131. S.Melching, N.Bülow, K.Wihstutz, S.Jung, W.A.König. *Phytochemistry*, **44**, 1291 (1997)
132. Y.Saritas, N.Bülow, C.Fricke, W.A.König, H.Muhle. *Phytochemistry*, **48**, 1019 (1998)
133. C.O.Schmidt, H.J.Bouwmeester, J.-W.de Kraker, W.A.König. *Angew. Chem., Int. Ed.*, **37**, 1400 (1998)
134. M.M.Sonwa, W.A.König. *Phytochemistry*, **58**, 799 (2001)
135. W.A.König, A.Reick, C.Fricke, S.Melching, Y.Saritas, I.H.Hardt. In *Proceedings of the 13th International Congress of Flavours, Fragrances and Essential Oils*. (Ed. K.-H.C.Baser). AREP Publ., Istanbul, 1995. P. 169
136. S.Melching, A.Blume, W.A.König, H.Muhle. *Phytochemistry*, **48**, 661 (1998)
137. Y.Saritas, M.M.Sonwa, H.Iznaguen, W.A.König, H.Muhle, R.Mues. *Phytochemistry*, **57**, 443 (2001)
138. W.A.König, N.Bülow, C.Fricke, S.Melching, A.Reick, H.Muhle. *Phytochemistry*, **43**, 629 (1996)
139. M.Pietsch, W.A.König. *J. High Resolut. Chromatogr.*, **20**, 257 (1997)
140. M.Pietsch, W.A.König. *Phytochem. Anal.*, **11**, 99 (2000)
141. H.Oikawa, H.Toshima, S.Ohashi, W.A.König, H.Kenmoku, T.Sassa. *Tetrahedron Lett.*, **42**, 2329 (2001)
142. B.Maas, A.Dietrich, D.Bartschat, A.Mosandl. *J. Chromatogr. Sci.*, **33**, 223 (1995)
143. C.Dietrich, T.Beuerle, B.Withopf, P.Schreier, P.Brunerie, C.Bicchi, W.Schwab. *J. Agric. Food Chem.*, **45**, 3178 (1997)
144. T.Kajiwar, Y.Akakabe, K.Matsui, K.Kodama, H.Koga, T.Nagakura. *Phytochemistry*, **45**, 529 (1997)
145. D.Häring, T.König, B.Withopf, M.Herderich, P.Schreier. *J. High Resolut. Chromatogr.*, **20**, 351 (1997)
146. D.Lehmann, B.Maas, A.Mosandl. *Z. Lebensm.-Unters.-Forsch. A*, **201**, 55 (1995)
147. A.Bernreuther, V.Lander, M.Huffer, P.Schreier. *Flavour Fragr. J.*, **5**, 71 (1990)
148. D.Bartschat, D.Lehmann, A.Dietrich, A.Mosandl, R.Kaiser. *Phytochem. Anal.*, **6**, 130 (1995)
149. R.Näf, A.Jaquier, A.F.Boschung, M.Lindström. *Flavour Fragr. J.*, **10**, 243 (1995)
150. G.Bruche, A.Dietrich, A.Mosandl. *Z. Lebensm.-Unters.-Forsch. A*, **201**, 249 (1995)
151. B.Weber, B.Maas, A.Mosandl. *J. Agric. Food Chem.*, **43**, 2438 (1995)
152. D.Bartschat, M.Wüst, A.Mosandl, H.Hanssum. *J. High Resolut. Chromatogr.*, **20**, 251 (1997)
153. D.Bartschat, B.Maas, S.Smietana, A.Mosandl. *Phytochem. Anal.*, **7**, 131 (1996)
154. D.Bartschat, T.Beck, A.Mosandl. *J. Agric. Food Chem.*, **45**, 4554 (1997)
155. G.G.G.Manzardo, S.Kürsteiner-Laube, D.Perrin. *Z. Lebensm.-Unters.-Forsch. A*, **203**, 501 (1996)
156. D.Krajewski, W.Neugebauer, I.K.Amajoyi, P.Schreier, C.Bicchi. *Z. Lebensm.-Unters.-Forsch. A*, **201**, 378 (1995)
157. D.Bartschat, A.Mosandl. *Z. Lebensm.-Unters.-Forsch. A*, **202**, 266 (1996)

CHIROSPECIFIC ANALYSIS OF VOLATILE PLANT SUBSTANCES**A.V.Tkachev***N.N.Vorozhtsov Novosibirsk Institute of Organic Chemistry**Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences**9, Prosp. Akad. Lavrentieva, 630090 Novosibirsk, Russian Federation, Fax +7(383)330–9752*

Characteristic features of analysis of volatile plant substances by enantioselective gas (gas liquid) chromatography and gas chromatography/mass spectrometry are discussed. The most recent advances in the design of enantioselective stationary phases are considered and examples of preparation of the most efficient phases based on modified cyclodextrins are given. The current knowledge on the successful analytical resolution of volatile plant substances of various types (aliphatic and aromatic compounds, mono-, sesqui- and diterpene derivatives) into optical antipodes is described systematically; the chiral stationary phases used in these experiments, the temperatures and the factors of enantiomer resolution are indicated. Examples of separation of fragrance compounds, plant extract components, wines and volatile oils are given.

Bibliography — 157 references.

Received 16th May 2007