АРИФМЕТИЧЕСКИЕ ОПЕРАЦИИ СО СТРУКТУРАМИ ОРГАНИЧЕСКИХ СОЕДИНЕНИЙ КАК ОСНОВА АДДИТИВНЫХ СХЕМ ДЛЯ ОЦЕНКИ ГАЗОХРОМАТОГРАФИЧЕСКИХ ИНДЕКСОВ УДЕРЖИВАНИЯ

И.Г. Зенкевич
Санкт-Петербургский государственный университет, химический факультет,
198504 Санкт-Петербург, Университетский просп., 26
izenkevich@mail15.com

Важнейшим требованием к современным алгоритмам хромато-масс-спектрометрической идентификации является возможность их применения к аналитам, не охарактеризованным ни масс-спектрами, ни хроматографическими индексами удерживания (ИУ). Решение таких задач возможно при использовании расчетных значений ИУ, в том числе на основании аддитивных схем. Известно несколько типов таких схем:

I. Суммирование инкрементов отдельных атомов или фрагментов структуры (по аналогии с молярными рефракциями) [1]:

$$\mathbf{RI} = \sum \Delta \mathbf{RI_i} \qquad (1)$$

II. Суммирование ИУ «базовых» соединений с инкрементами преобразования отдельных функциональных групп [2]:

$$\mathbf{RI(AY) = RI(AX) + \Delta RI(X \rightarrow Y)} \qquad (2)$$

III. С помощью «обращенных» аддитивных схемах при выявлении по масс-спектрам неизвестных аналитов отдельных структурных фрагментов молекул *K* можно оценить ИУ их более простых структурных аналогов [3]

$$\mathbf{RI(\mathit{US}) \approx RI(\mathit{UK}) - \Delta RI(\mathit{S} \rightarrow \mathit{K})} \qquad (3)$$

Общим недостатком всех таких схем является необходимость предварительного вычисления инкрементов и, часто, их чрезмерное многообразие. Однако существует вариант, исключающий само понятие «инкремент». Структуры характеризуемых соединений можно «собирать» из структур более простых аналогов пользуясь формальными арифметическими операциями сложения и вычитания, например:

$$\mathbf{ABCD = ABC + BCD - BC}$$

Последующие арифметические операции с ИУ соответствуют выбранной схеме:

$$\mathbf{RI(ABCD) = RI(ABC) + RI(BCD) - RI(BC)} \qquad (4)$$

Преимуществами такого способа, кроме исключения необходимости вычисления инкрементов, являются:

1. Возможность выбора разных предшественников для дублирования вычислений;

2. Непосредственный контроль особенностей структуры молекул;

3. Способ применим не только к структурным изомерам, но и к диастереомерам.

Эффективность такого подхода был показана на примерах идентификации 839 конгенеров полихлорированных гидроксибифенилов [4], изомерных алкилбензолов, 211 изомерных 4-нонилфенолов, продуктов хлорирования циклогексана [5], конденсации карбонильных соединений, и смесях продуктов других регионеселективных органических реакций.

Применение различных вариантов аддитивных схем иллюстрировано примерами.

Литература

[1] *Stein S.E., Babushok V.I., Brown R.L.* // J. Chem. Inf. Model. 2007. V. 47. № 3. P. 975-980.
[2] *Oszczapowic J., Osek J., Dolecka E.* // J. Chromatogr. A. 1984. V. 315. P. 95-100.
[3] *Zenkevich I.G.* // Chemometr. Intel. Lab. Systems. 2004. V. 72. P. 233-240.
[4] *Zenkevich I.G., Moeder M., Koeller G., Schrader S.* // J. Chromatogr. A. 2004. V. 1025. P. 227-236.
[5] *Zenkevich I.G., Eliseenkov E.V., Kasatochkin A.N.* // Chromatographia. 2009. 70, № 5/6. P. 839-843.