

Programový príspevok k chromatografickému štúdiu zloženia a štruktúr éterických olejov

VÁCLAV KOMAN

Súhrn. V práci sa opisuje možnosť analýzy a hodnotenia prírodných zmesí éterických olejov vrátane štruktúrnych parametrov ich zložiek metódou adsorpčnej chromatografie s uplatnením poznatkov o štruktúrnych reláciách Martinových R_M hodnôt a Kovatsových retenčných indexov. V tomto zmysle sa vypracoval výpočtový program, ktorý umožňuje z nameraného pomeru vzdialenosti štartu a čela zóny látok výpočet R_M hodnôt a z nich ďalej výpočet všetkých rozdielov (vrátane skupinových konštánt) a pomerov analyzovaných látok.

Demonštruje sa potreba iného prístupu k vyjadrovaniu štruktúrnych parametrov funkčných skupín látok oddeľovaných adsorpčnou chromatografiou ako pri rozdeľovacej chromatografii. Uvažuje sa o termínoch „štruktúrna konštanta“ a „relatívny adsorpčný index“.

Experimentálne chromatografické údaje, ako R_F alebo R_M hodnoty, môžu mať i v súčasnosti svoju vysokú informačnú hodnotu a úroveň [1, 2]. Predovšetkým v prípadoch posudzovania zloženia zmesí prírodných látok, ako sú terpény [2, 3], resp. éterické oleje, sú uvedené chromatografické veličiny nezastupiteľnými zdrojmi posúdenia kvalitatívnych aj štruktúrnych parametrov sledovaných látok.

V prípadoch, keď nie je možnosť systematicky využívať prístrojovú techniku rozdeľovacej plynovej chromatografie (GLC) [4, 5] alebo vysokotlakovej kvapalinovej chromatografie (HPLC) [6], zostávajú techniky chromatografií v plošnom usporiadaní (na tenkých vrstvách alebo papieri) jedinými pomocami na vyjadrenie separačných, identifikačných, ako aj štruktúrnych parametrov analyzovaných látok. Kvôli svojej manipulačnej jednoduchosti i materiálnej nenáročnosti sa stávajú odporúčanými technikami vo všetkých analytických, kontrolných i výskumných laboratóriách [1].

Doc. Ing. Václav Koman, DrSc., Katedra technickej mikrobiológie a biochémie, Chemicko-technologická fakulta SVŠT, Radlinského 9, 812 37 Bratislava.

Z hľadiska separačných možností sa doteraz chromatografické metódy neprekonali a nachádzajú jedinečné uplatnenie aj v oblasti posudzovania štruktúrnych parametrov látok, resp. ich funkčných skupín.

Hoci poznáme veľa metód určujúcich funkčné skupiny (napr. spektrálne: UF, IČ, NMR), tieto sa uplatňujú najmä vtedy, ak sú látky v čistom (izolovanom) stave. Nezanedbateľné sú i náklady na takéto zariadenia. Príkladom vrcholu súčasných analytických a štruktúrnych možností je spojenie chromatografickej kapilárnej kolóny s hmotnostným spektrometrom [7] ako detektorom.

Za určitých podmienok však už iba chromatografické metódy môžu poskytnúť základné informácie o štruktúre sledovaných látok. Pre možnosti uplatnenia chromatografických metód v oblasti posudzovania štruktúr sa zvyčajne aplikujú:

- metódy štandardov (vnútorné, vonkajšie);
- výsledky Martinových prác [8, 9] využitím poznatkov o reláciách R_M hodnôt a lineárnej aditívnosti determinujúcich funkčných skupín príslušných látok. Ide o aplikovanie vzťahu:

$$R_M = m\Delta R_{M(x)} + n\Delta R_{M(y)} + \dots K, \quad (1)$$

kde $R_M = \log(1/R_F - 1)$

Podľa toho je teda R_M hodnota určitej látky výslednicou jej parciálnych funkčných skupín (x, y, \dots) a ich počtu (m, n, \dots);

- retenčné (Kovatsove) [10] indexy vyjadrujúce relatívnu retenčnú hodnotu látky vzhľadom na retenčné hodnoty dvoch susediacich „bezfunkčných“ uhľovodíkov. Podľa toho

$$R_I = \left[\frac{\log V_N(\text{látky}) - \log V_N(z)}{b} + z \right] 10^2, \quad (2)$$

kde b je hodnota, ktorá vyplynie z empirického vzťahu

$$b = a + cx, \quad (3)$$

kde x = počet uhlíkových atómov alebo

$$b = \frac{\log V_{N(Z+n)} - \log V_{N(Z)}}{n} \quad (4)$$

V prvom, Martinovom [1] prípade sa jednotlivé parciálne hodnoty funkčných skupín látok určia experimentálne a potom výpočtom pomocou tzv.

štruktúrnych konštánt, ktorými sú vlastne priemerné R_M hodnoty diferencií dvoch následne susediacich chromatografických zón.

Oba posledné uvedené prístupy k interpretáciám štruktúr chromatografovaných látok majú výhodné uplatnenie v oblasti rozdeľovacích chromatografických metód, ktoré sú charakteristické lineárnymi priebehmi rozdeľovacích izoteriem.

V práci sa uvádza výpočtový program, ktorý dovoľuje výpočty R_M hodnôt a z nich vyplývajúcich diferencií štruktúrnych konštánt (ŠK), ako aj výpočty všetkých vzájomných pomerov R_M hodnôt, ktoré charakterizujú jednotlivé zóny (látky) v danom chromatografickom systéme tenkovrstvovej chromatografie.

Experimentálna časť

Význam, možnosti určovania, spôsoby uplatnenia R_M hodnôt vo vzťahu k určovaniu funkčných skupín chromatografovaných látok uvádzajú práce [2, 11-14].

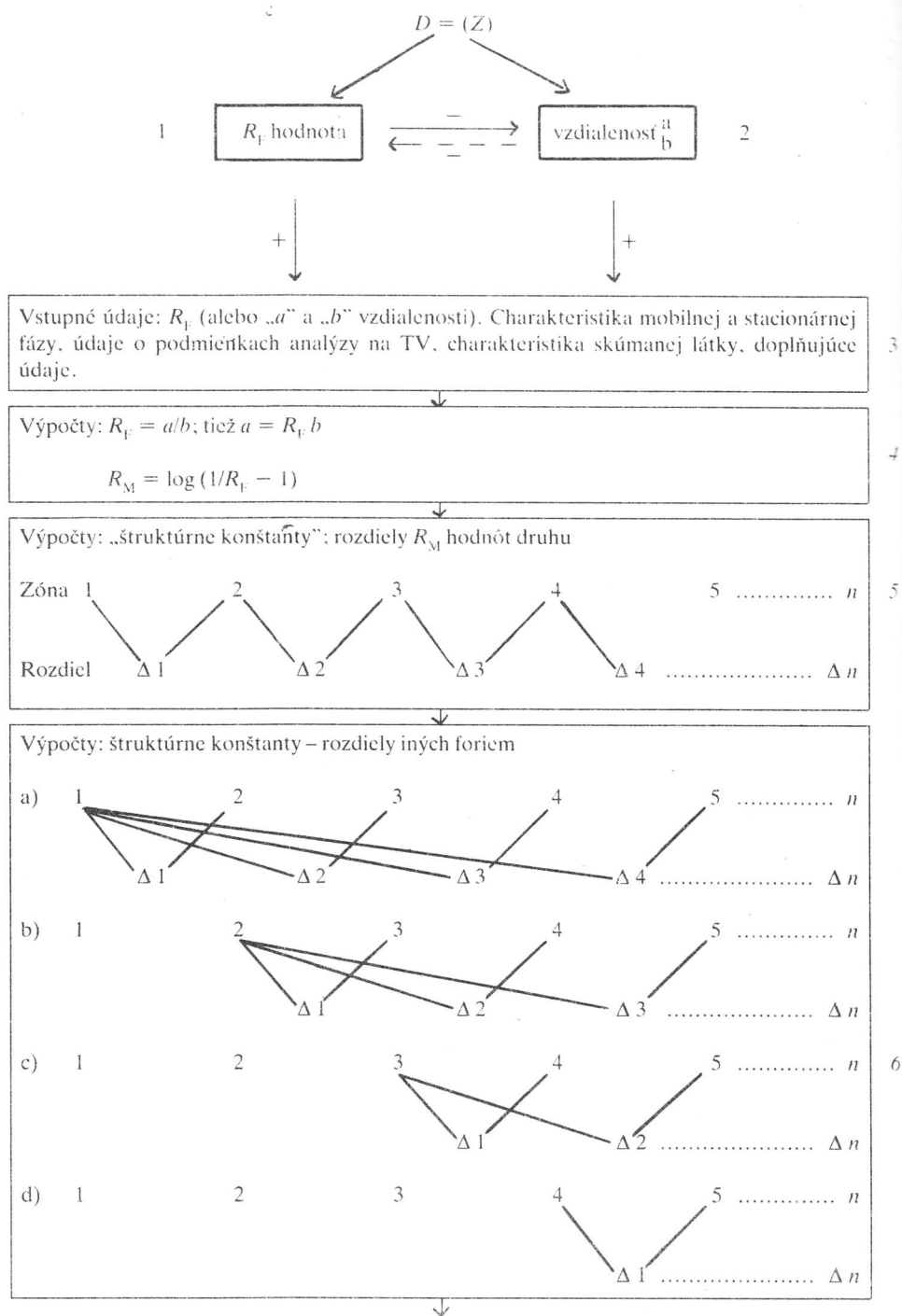
Na výpočet R_M hodnôt všetkých druhov rozdielov medzi chromatografickými zónami a ich pomerov, ak vstupným údajom je iba vzdialenosť zóny od štartu k čelu rozpúšťadla, vypracoval sa výpočtový program, ktorého podstatu vyjadruje vývojový diagram na obrázku 1.

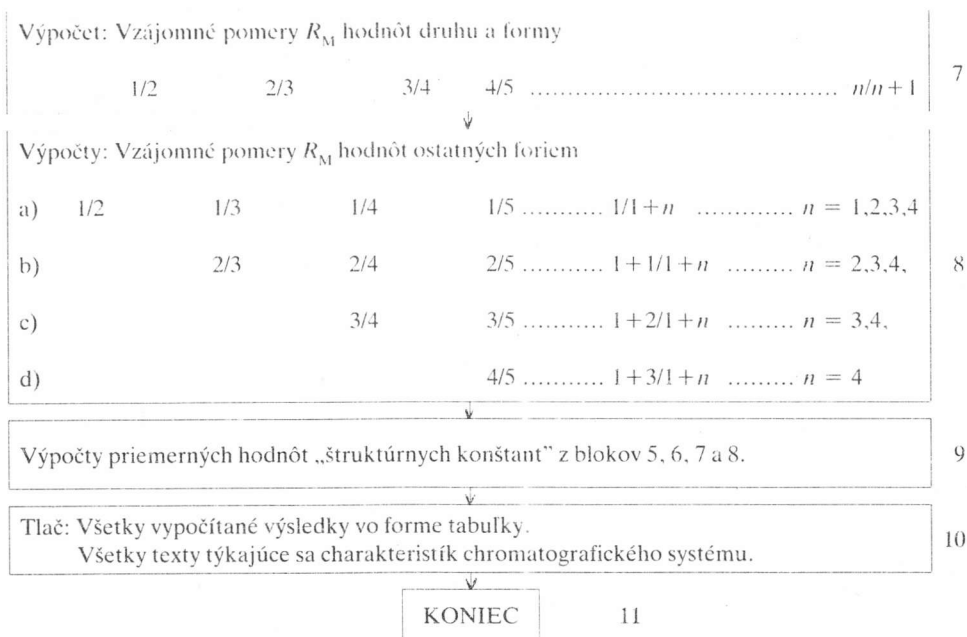
Algoritmus uvedeného programu je dialógový s využitím príkazu INPUT. Pracovným jazykom je BASIC. Jeho vypracovanie sa realizovalo na počítači IBM mod. 400TX s modulom pre disk a disketu a zapisovačom. Celý program má rozsah 1400 programových riadkov. Na overovacie výpočty sa použili údaje z Darwishovej práce [15] zhrnújúce výsledky chromatografického delenia éterického oleja rastliny *Artemisia absinthium*.

Použitým chromatografickým systémom bola tenká vrstva silikagelového adsorbenta a benzén + etylacetát (95:5) ako mobilná fáza. Získané R_F hodnoty uvádza tabuľka 1.

Uvedené hodnoty sú blízke hodnotám študovaného éterického oleja *Artemisia arborescens* z oblasti Tlemcen (ADLR) a pomôžu pri posúdení jeho zloženia a štruktúrnych parametrov jednotlivých zložiek [16].

Vzhľadom na odlišnosť afinitných princípov adsorpčne chromatografických metód sme v práci použili významovo analogické termíny: „štruktúrna konštanta“ (namiesto skupinová [9]) a „relatívny adsorpčný index“ (namiesto retenčný index [10]).





O b r. 1. Vývojový diagram programu výpočtu R_M hodnôt, štruktúrnych konštant a charakteristík.

F i g. 1. 1. Development diagram of the program for the computation of R_M values, structural constant and characteristics. (¹ R_F value; ²Distance; ³Input data: R_F (or the distance «a» and «b»). Characteristics of the mobile and stationary phases, data on the conditions of TLC analysis, characteristics of the compound studied, additional data; ⁴Computations; ⁵Computations: structural constants; R_M values differences of the type; zone, difference; ⁶Computations: structural constants–differences of other forms; ⁷Computation: mutual ratios of R_M values of the type and form; ⁸Computations: mutual ratios of R_M values of other forms; ⁹Computations of the average values of structural constants from the blocks 5, 6, 7 and 8; ¹⁰Print: all computed values in form of a table.

All texts concerning the characteristics of the chromatographic system; ¹¹END.)

Tabuľka 1. R_F hodnoty jednotlivých zložiek éterického oleja *Artemisia absinthium* zvolenej za modelovú zmes

Table 1. R_F values of the components of the aetheric oil of *Artemisia absinthium* chosen as a model mixture

Zóna ¹	R_F hodnoty ²	Látka ³
1	0,97	uhľovodík ⁴
2	0,92	azulén ⁵
3	0,86	nerylacetát ⁶
4	0,73	eukalyptol ⁷
5	0,66	cineol ⁸
6	0,59	<i>p</i> -cymén ⁹
7	0,51	nerol ¹⁰
8	0,44	thujon ¹¹

¹Zone; ² R_F values; ³Compound; ⁴Hydrocarbon; ⁵Azulene; ⁶Nerylacetate; ⁷Eucalyptol; ⁸Cineole; ⁹*p*-Cymene; ¹⁰Nerol; ¹¹Thujone.

Výsledky a diskusia

Tabuľka 2 uvádza výsledky použiteľné na identifikáciu látok chromatografovaných na TV, resp. výsledky vhodné pre úvahy o štruktúre pri využití poznatkov o R_M hodnotách zavedením pojmu „štruktúrna konštanta“, t.j. rozdielu postupných dvojíc chromatografovaných zón a ich následné spriemerňovanie.

Výpis chromatografických údajov získaný pomocou programu s algoritmom vymedzeným vývojovým diagramom na obrázku 1 je uvedený v tabuľke 3. Ako vstupné údaje pre tento príklad sa zvolili R_F hodnoty éterického oleja *Artemisia absinthium* z práce [15].

Tabuľka 2. Príklad určenia funkčnej skupiny $-\text{CH}_2-$ výpočtom jej štruktúrnej konstanty

$$R_{M(-\text{CH}_2-)} [18]$$

Table 2. An example of the determination of the $-\text{CH}_2-$ functional group by computation of its structural constant $R_{M(-\text{CH}_2-)} [18]$

Látka ¹	Počet, $-\text{CH}_2-$ skupín	R_F	R_M	$R_{Mn} - R_{Mn-1} = \Delta R_{M(-\text{CH}_2-)}$
kys. jantárová ³	2	0,31	0,347	
kys. glutarová ⁴	3	0,48	0,035	-0,312
kys. adipová ⁵	4	0,64	-0,234	-0,269
kys. pimelová ⁶	5	0,77	-0,524	-0,290

Priemerná hodnota štruktúrnej konstanty pre $-\text{CH}_2-$ skupinu je -0,290.

Average value of the structural constant for the $-\text{CH}_2-$ group is -0,290.

¹Compound; ²Number of $-\text{CH}_2-$ groups; ³Succinic acid; ⁴Glutaric acid; ⁵Adipic acid; ⁶Pimelic acid.

Tabuľka 3. Kópie výstupu formátu a výsledkov meraní na tenkých vrstvách adsorbentu v podmienkach programu

Table 3. Computation results from the measurements on thin layers of adsorbents

a [cm]	b [cm]	R^E	R^M	Štruktúrna konštanta ¹	Pomery ² R_M	R_F (relat.)	R_M (relat.)
14,55	15	0,97	-1,509	-0,448	1,423	1,0	1,0
13,8	15	0,92	-1,060	-0,272	1,345	0,948	0,702
12,9	15	0,86	-0,788	-0,356	1,825	0,886	0,522
10,95	15	0,73	-0,431	-0,143	1,499	0,752	0,286
9,90	15	0,66	-0,288	-0,129	1,822	0,680	0,190
8,84	15	0,59	-0,158	-0,140	9,097	0,608	0,104
7,65	15	0,51	-0,017	-0,122	-0,165	0,525	0,011
6,6	15	0,44	0,104	-0,107	0,492	0,453	-0,069
5,7	15	0,38	0,212	-0,134	0,611	0,391	-0,140
4,65	15	0,31	0,347	-0,804	0,804	0,319	-0,230
4,05	15	0,27	0,431	-0,143	0,750	0,278	-0,286
3,15	15	0,21	0,575	-0,289	0,664	0,216	-0,381
1,8	15	0,12	0,865	-0,258	0,770	0,123	-0,573
1,05	15	0,07	1,123	0	9	0,072	-0,744

³PRIEMERNÁ HODNOTA ŠTRUKTÚRNYCH KONŠTÁNT = -0,2025.

⁴PRIEMERNÁ HODNOTA POMEROV R_M = 1,611.

⁵VŠETKY DIFERENCIE R_M HODNÔT (v zmysle obr. 1, blok 6a)

⁶PRVÁ SÉRIA (rozdiely oproti prvej uhlíkovodíkovej zóne)

-0,721	-1,077	-1,221	-1,351	-1,492
-1,614	-1,722	-1,857	-1,941	-2,085
-2,374	-2,633			
-0,628	-0,772	-0,902	-1,043	-1,165
-1,273	-1,408	-1,492	-1,636	-1,925
-2,184	-0,356	-0,500	-0,630	-0,770
-0,893	-1,000	-1,135	-1,220	-1,363
-1,653	-1,911	-0,143	-0,273	-0,414
	0,644	-0,779	-0,863	-1,007
-1,297	-1,555	-0,129	-0,270	-0,392
-0,500	-0,635	-0,720	-0,863	-1,153
-1,411	-0,140	-0,262	-0,370	-0,505
-0,590	-0,733	-1,023	-1,281	-0,122
-0,229	-0,364	-0,449	-0,592	-0,882
-1,140	-0,107	-0,242	-0,327	-0,470
-0,760	-1,018	-0,134	-0,219	-0,362
-0,652	-0,910	-0,084		-0,227
-0,517	-0,775	-0,143	-0,433	-0,691
	-0,547	-0,258		

VŠETKY POMERNÉ HODNOTY R_M (v zmysle obr. 1, blok 8a)⁷.
Prvá séria (pomerné hodnoty oproti prvej uhľovodíkovej zóne)⁸

1,914	3,494	5,240	5,550	86,890
-14,413	-7,100	-4,344	-3,494	-2,623
	-1,343			
2,455	3,682	6,710	61,050	-10,127
-4,988	-3,052	-2,455	-1,843	-1,225
-0,944	1,825	2,736	4,987	45,376
-7,527	-3,708	-2,268	-1,825	-1,370
-0,911	-0,701	1,499	2,732	24,862
-4,124	-2,031	-1,243	-1,0	-0,750
-0,499	-0,384	1,822	16,580	-2,750
	-0,828	-0,666	-0,500	-0,332
-0,256	9,097	-1,509	-0,743	-0,454
-0,365	-0,274	-0,183	-0,140	-é,165
-0,081		-0,049		
	-0,030	-0,020		
	0,492	0,301	0,242	0,182
0,121	0,093		0,611	0,492
0,369	0,245	0,189	0,804	0,603
0,401	0,309	0,750	0,499	0,384
0,664	0,512	0,770		

CHARAKTERISTIKY CHROMATOGRAFICKÉHO SYSTÉMU REALIZOVANÉ PRO-GRAMOM

(v zmysle obr. 1, blok 10)⁹

¹⁰STACIONÁRNA FÁZA – adsorbent G; stupeň aktivity = 3

¹¹MOBILNÁ FÁZA: Benzén + etylacetát = 95 : 5

¹²CHROMATOGRAFOVANÁ LÁTKA: *Artemisia absinthium*.

¹³Detekcia: H_2SO_4 + vanilín + $KMnO_4$ + 2,4-dinitrofenylhydrazín + UV žiarenie

¹⁴Zóny (zhora nadol):

1. uhľovodíky¹⁵

2. ?

3. nerylacetát¹⁶

4. ?

5. cineol

6. *p*-cymen¹⁷

7. nerol

8. thujon

9–14. ?

¹Structural constant; ²Ratios; ³Average value of structural constants; ⁴Average value of the ratios;

⁵All differences of R_M values (according to Fig. 1, block 6a); ⁶First series (differences against the

first hydrocarbon zone); ⁷All relative R_M values (according to Fig. 1, block 8a); ⁸First series (relative values against the first hydrocarbon zone); ⁹Characteristics of the chromatographic system realized by the program (according to Fig. 1, block 10); ¹⁰Stationary phase – adsorbent: silicagel G, activity degree = 3; ¹¹Mobile phase: benzene + ethyl acetate; ¹²Chromatographed compound: *Artemisia absinthium*; ¹³Detection: H_2SO_4 + vaniline + $KMnO_4$ + 2,4-dinitrophenylhydrazin + UV irradiation; ¹⁴Zones (from top to bottom); ¹⁵Hydrocarbons; ¹⁶Nerylacetate; ¹⁷*p*-Cymene.

Tieto i ďalšie údaje sú síce ľahko vypočítateľné, ale zatiaľ sami o sebe ešte nevyjadrujú tie štruktúrne poznatky a vzťahy ako v prípade rozdeľovacích chromatografických metód. Rozdiely v adsorpčných koeficientoch nie sú také výrazné, aby odzrkadlili také malé rozdiely v štruktúre, ako je napr. homologický prírastok ($-CH_2$ skupiny) a pod., ako to umožňuje rozdeľovací systém kvapalina – kvapalina alebo plyn – kvapalina. Najvýraznejším vyjadrením rozdielov medzi oboma typmi chromatografií je už sám priebeh – tvar – ich izoteriem. Vzhľadom na to sa možnosti uplatnenia R_M hodnôt a skupinových konštánt získaných pomocou TLC nedajú tak využiť ako v prípade rozdeľovacích chromatografických techník.

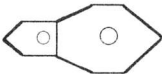
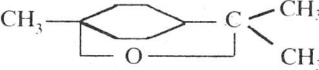
Rozdiely R_F , resp. R_M hodnôt sú totiž v prípade adsorpcnej chromatografie determinované iba výraznejšími funkčnými skupinami molekúl delených látok, preto nemožno iba jednoducho substitúciou, či už do Martinovho výrazu [1] alebo Kovatsových retenčných formulácií [2], dospieť k rovnakým výsledkom v hľadaných štruktúrnych interpretáciách. Konkrétnym dôkazom toho môžu byť aj relácie funkčných skupín niektorých éterických olejov s hodnotami vypočítaných štruktúrnych konštánt, ako uvádza tabuľka 4. Tam vidieť, že napr. nerylacetát s relatívne najvyššou mólovou hmotnosťou (195,03) má oveľa nižšiu retenčnú hodnotu i štruktúrnú konštantu ako napr. *p*-cymén, ktorý naopak s mólovou hmotnosťou iba 134,2 má oveľa vyššiu retenčnú hodnotu i štruktúrnú konštantu. Takýto jav sa v prípade rozdeľovacích chromatografických techník nemôže vyskytnúť.

Z uvedeného vidieť, že v danej vyvíjacej sústave na tenkej vrstve nasledujú za sebou úplne odlišné štruktúry éterických olejov pri takmer rovnakých mólových hmotnostiach. Táto nelineárnosť štruktúrnych parametrov a retenčných údajov je numericky vyjadriteľná napr. ešte diferenciami oproti uhľovodíkovej zóne (diferenčná konštantu).

Preto sa pre opis štruktúry látky delenej adsorpčnými technikami lepšie uplatnia štruktúrne konštanty – diferencie – vzťahované iba na jednu – referenčnú – chromatografovanú látku, ako je to naznačené v bloku vývojového diagramu. Za referenčnú látku sa zvolil „bezfunkčný“ uhľovodík, pretože bude vždy prvou zónou na chromatograme TLC a zóny ostatných látok sa budú od neho líšiť diferenciou úmernou adsorpcnej schopnosti funkčnej skupiny príslušnej molekuly oddeľovanej látky. Takáto „relatívna štruktúrna konštantu“ (RŠK) je interpretovaná hodnotami v druhom stĺpci tabuľky 4 a bude

Tabuľka 4. Z tabuľky 1 programom vypočítané štruktúrne konštanty (postupne párové a relatívne diferencované oproti prvej uhľovodíkovej zóne) a tomu zodpovedajúce štruktúry jednotlivých éterických olejov

Table 4. Structural constants computed by the program from Table 1 (subsequently paired and relatively differentiated against the first hydrocarbon zone) and the corresponding structures of the individual aetheric oils

Zóna ¹	Štruktúrna konštanta ²	Rozdiel oproti uhľovodíkovým zónam ³	Sumárny vzorec ⁴	Molekulová hmotnosť ⁵	RAI	Látka ⁶
1	-0,449	0,449	C_nH_{2n}	$12n + 1,06n$	-	$CH_3(CH_2)_nCH_3$ uhľovodík ⁷
2	-0,272	0,721	$C_{10}H_{12}$	133,06	38,5	 azulén ⁸
3	-0,356	1,077	$C_{12}H_{20}O_2$	195,03	80,8	$CH_3 - \underset{\underset{CH_3}{ }}{C} = CH(CH_2)_2 - \underset{\underset{CH_3}{ }}{C} = CH - CH_2 - OCO - CH_3$ nerylacetát ⁹
4	-0,144	1,352	$C_{10}H_{18}O$	154,25	310,9	 eukalyptol ¹⁰

objektívnejšou hodnotou ako doteraz uvažovaná „štruktúrna konštanta“ len susediacich zón na TLC (prvý stĺpec tab. 4).

Uplatnenie Kovatsových retenčných indexov v oblasti adsorpčnej chromatografie je tiež zložité. Ich použitie je viazané podmienkou, aby počet uhlíkových atómov pred skúmanou látkou a za ňou bol známy. V prípade uhľovodíkov a rozdeľovacej chromatografie môže byť táto podmienka dodržaná, avšak menšia aplikovateľnosť je na adsorbentoch. Tam všetky testovacie uhľovodíky budú v jedinej zóne a napr. všetky monoterpény, ktoré majú rovnaký počet atómov uhlíka (10C) (podobne di-, tri-, seskviterpény), nachádzajú sa v rôznych polohách TLC. Dedukcia na počet uhlíkových atómov tu nemôže byť jednoznačná a na posúdenie štruktúry molekuly z posunu o n -uhlíkových atómov by bola potrebná séria porovnávacích látok.

Ak sa však posudzovanie identity a štruktúr molekúl éterických olejov delených na TV modifikuje idea retenčných indexov podľa Kovatsa (2) [10] a zvolí sa interval sledovaných látok medzi retenčnými hodnotami uhľovodíka nejakej inej a známej látky na chromatograme (TLC) možno dospieť k modifikovanému výrazu:

$$RAI = \frac{(k_1 - a)}{(k_2 - a)} 100, \quad (5)$$

kde $k_1 = 1$, a – pomerná R_M hodnota nižšej zóny, k_2 – pomerná R_M hodnota najnižšej zvolenej zóny.

Z éterických olejov uvedených v tabuľke 4 je to napr. k_2 , thujon. Výraz (5) pomerne úzko aproximuje pôvodný výraz Kovatsa (2) [10]. Dosadzovanými hodnotami sú priamo pomery R_M hodnôt jednotlivých zón oproti stálemu uhľovodíkovému štandardu, idúcemu najbližšie s čelom rozpúšťadla.

Hodnoty relatívneho adsorpčného indexu (RAI) vypočítané za uvedených predpokladov a podmienok pomocou výrazu (5) pre modelovú sériu éterických olejov zhrňa tabuľka 5. Možno predpokladať, že hodnoty RAI by mohli byť vhodné najmä pre prípady rýchlej identifikácie zmesí. Tak možno súčasne získať aj určité údaje o štruktúrnych parametroch látok v zvolenom intervale

dvoch látok

bezfunkčného uhľovodíka a najpolárnejšej látky (druhého štandardu)

v podobe numerického kódu. V rovnakých pracovných podmienkach budú takto interpretované hodnoty RAI štandardnými konštantami, resp. analógmi Kovatsových retenčných indexov známych z oblasti rozdeľovacích chromatografických techník.

Ďalšími údajmi pri posudzovaní zloženia prírodných zmesí éterických olejov analyzovaných adsorpčnou chromatografiou na TV budú môcť byť i nu-

Tabuľka 5. Hodnoty relatívnych adsorpčných indexov počítaných podľa vzťahu (5) v intervale uhľovodík, thujon

Table 5. Values of relative adsorption indices computed according to the relation (5) within the interval (hydrocarbon, thujone)

Zóna ¹	R_M	Štruktúrna ² konštanta	Relat. R_M oproti uhľovodíku	RAI ^a	RAI ^b	Zložka ⁴
1	-1,509	-0,4489	1	—	—	uhľovodík ⁵
2	-1,060	-0,2723	0,7026	38,5233	91,145	azulén ⁶
3	-0,7884	-0,3564	0,5222	80,764	115,249	nerylacetát ⁷
4	-0,432	-0,1439	0,2862	200,731	297,4141	eukalyptol ⁸
5	-0,2880	-0,1299	0,1908	310,99	309,00	cineol ⁹
6	-0,1581	-0,1407	0,1047	514,245	300,06	p-cymén ¹⁰
7	-0,0174	-0,1221	0,01151	1221,715	315,567	nerol ¹¹
8	+0,1048	-0,1079	-0,0694	1301,57	327,209	thujon ¹²

^aRAI hodnoty získané substitúciami relatívnych R_M hodnôt; RAI values obtained by substitutions of the relative R_M values.

^bRAI hodnoty získané substitúciami štruktúrnych konštánt; RAI values obtained by substitutions of structural constants.

¹Zone; ²Structural constant; ³Relative R_M against hydrocarbon; ⁴Component; ⁵Hydrocarbon;

⁶Azulene; ⁷Nerylacetate; ⁸Eucalyptol; ⁹Cineole; ¹⁰p-Cymene; ¹¹Nerol; ¹²Thujone.

merické vyjadrenia retenčných údajov Fourierovými koeficientmi [16] a aproximáciami pomocou trigonometrických polynómov a tiež transformáciami retenčných údajov z výsledkov analýz rozdeľovacej chromatografie na hodnoty R_F a R_M [17]. Kľúčom k týmto možnostiam štúdia prírodných zmesí a štruktúr éterických olejov adsorpčnou chromatografiou zostane však výpočtový program uvedený v tejto práci.

Primárny program s pracovným názvom RFETRM sa nachádza na pracovisku autora.

Záverom chcem poďakovať doc. RNDr. M. Vallovi, CSc. a Ing. J. Komanovi za pomoc pri vypracovaní programu.

Literatúra

1. STAHL, E.: Dünnschicht-Chromatographie. Berlin, Springer-Verlag 1962.
2. SHWARZ, V. – LABLER, L.: Chromatografie na tenké vrstvě. Praha, Nakl. ČSAV 1965.
3. MARKO, M.: Organická chémia. Bratislava, SVTL 1955.
4. ŠINGLIAR, M.: Plynová chromatografia v praxi. Bratislava, SVTL 1961.
5. McNAIR, H. M. – BONELLI, E. J.: Basic Gas Chromatography. Berkeley, LCP 1968.

6. HEWLETT-PACKARD: The HPLC Application Book. Vols I, II. Avondale 1963.
7. KOVÁČ, Š. a kol.: Spektrálne metódy v organickej chémii. Bratislava, Alfa 1987.
8. MARTIN, A. J. P. – SYNGE, R. L. M., Biochem. J., 35, 1941, s. 1358.
9. MARTIN, A. J. P., Soc. Symp. (Cambridge, G. B.), 10, 1963, s. 42.
10. KOVATS, E., Helv. Chim. Acta, 41, 1958, s. 1915.
11. PROCHÁZKA, Ž., Chem. Listy, 58, 1954, s. 911-943.
12. STAHL, E., Parfümerie und Kosmetik, 39, 1958, s. 564.
13. JORK, H., Deutsch. Apotheker-Ztg, 40, 1963, s. 1263.
14. SCHAUER, H. K. – BULIRCH, R., Z. Naturforsch., 13b, 1958, s. 327.
15. DARWISH, M., Bull. Pharm. Pharmacol. (Egypt), 1, 1978, s. 86.
16. KOMAN, V., (v tlači).
17. KOMAN, V., (v tlači).
18. ŠANDA, V. – PROCHÁZKA, Ž. – LE MOAL, H., Chem. Listy, 52, 1956, s. 1546.

Do redakcie došlo 3. 4. 1989

Программная статья к хроматографическому исследованию состава и структур натуральных эфирных масел

Резюме

Описывается возможность анализа и оценки натуральных смесей эфиромасличных масел вместе со структурными параметрами их компонентов методом адсорбционной хроматографии с применением познаний о структурах взаимоотношениях R_M величин Мартин и ретенционных индексов Коватса. В этом смысле была разработана вычислительная программа, которая позволяет из измеренного соотношения расстояния старта и фронта зоны расчет R_M величин и дальше из них расчет всех различий (вместе с групповыми данными) и соотношение анализированных веществ.

Устанавливается и продемонстрируется необходимость другого способа выражения структурных параметров функциональных групп веществ отделенных адсорбционной хроматографией по сравнению с распределительной хроматографией. Рассуждается о терминах «структурная константа» и «относительный адсорбционный индекс».

Program contribution to chromatographic study of the composition and structure of aetheric oils

Summary

The possibility of analysis and evaluation of natural mixtures of aetheric oils including the structural parameters of their components by adsorption chromatographic method is described. The informations on structural relations the Martin R_M values and Kovats retention indices were applied. Thus, a computer program has been worked out enabling the computation of the R_M values from the measured ratio of the distance of start and front of the compound zones. Subsequently, all the differences (including the group constants) and the rations of the analysed compounds can be computed.

The need of a different approach to express the structural parameters of functional groups of compounds separated by adsorption chromatography as used for partition chromatography is postulated and demonstrated. The terms «structural constant» and «relative adsorption index» are discussed.