

# ЗАСТОСУВАННЯ ХРОМАТОГРАФІЇ ПРИ ВИВЧЕННІ ЕФІРНИХ ОЛІЙ, ЯКІ ВЖИВАЮТЬСЯ У ФАРМАЦЕВТИЧНІЙ ПРАКТИЦІ

І. М. ПЕРЦЕВ, Г. П. ПІВНЕНКО

(Харківський фармацевтичний інститут)

## ПОВІДОМЛЕННЯ ІІІ

### МІКРОАНАЛІЗ ЕФІРНИХ ОЛІЙ КОРИАНДРУ, ЛАВАНДИ І МУСКАТНОЇ ШАВЛІЇ НА ТОНКИХ АДСОРБЦІЙНИХ ШАРАХ

В одній з наших робіт (I) повідомлялося, що ефірні олії, які являють собою суміш різноманітних речовин (спиртів; альдегідів, кетонів, вуглеводнів та ін.), важко поділяються на окремі компоненти з огляду на велику схожість молекулярної формули і фізичних властивостей багатьох компонентів. Використати характерні реакції на функціональні групи також не завжди можна у зв'язку з великою реактивністю терпенів і окислених терпенів, що містяться в цих оліях.

Застосування хроматографічних пластинок як одного з видів хроматографічного методу може допомогти у визначенні складу ефірних олій не тільки шляхом порівняння  $R_f$  величин з відомими речовинами, а й проведенням реакцій безпосередньо на хроматопластинках на функціональні групи окремих компонентів (реакція на спирти, альдегіди, кетони тощо).

Метод хроматопластинок дає змогу також виявити можливість утворення похідних окремих компонентів безпосередньо на пластинках, уникаючи процесів очищення їх, перекристалізації і т. д.

Крім того, цей простий і швидкий метод не потребує великих кількостей ефірної олії і обмеження в застосуванні реактивів для оброблен-

на хроматограм, дозволяє вживати такі реактиви, як концентровані мінеральні кислоти та ін. (2).

У літературі є роботи, присвячені вивченню та виділенню окремих компонентів ефірних олій за допомогою хроматографічного методу аналізу. Так, наприклад, співробітники Всесоюзного науково-дослідного інституту синтетичних і натуральних запашних речовин Р. Я. Рафанова та А. В. Буланова (3) показали, що можна виділити ліналілацетат позитивної парфюмерної оцінки з ефірних олій мускатної шавлії та лаванди.

В іншій роботі (4) автори застосували хроматографію на силікагелі для з'ясування причини незадовільної парфюмерної оцінки ефірної олії клонової лаванди. Вони довели, що підвищений вміст в олії вуглеводно оцимену значно знижує її парфюмерну якість.

Щоб поділити штучні суміші компонентів таких ефірних олій, як борнеол, бензиловий спирт, цитронелол, дециловий спирт, гераніол, нерол та ін., у вигляді антранілатів, Хаясі (5) використав метод електрофорезу (напруга струму 3000—8000 в). Для виявлення плям вказаних речовин він використав реактив Ерліха-Мюллера (6), п'ятихлористу сурму, бромфлуоресцеїновий реактив, еозин і опромінювання ультрафіолетовим промінням. Методом електрофорезу авторам вдалося поділити й деякі альдегіди.

Фрідман, Монте і Тропаревський (7), вивчаючи деякі аргентинські сорти ефірних олій, використали хроматографічні пластинки, виготовлені з силікагелю. Щоб поділити вуглеводні, застосовували *n*-гексан, а для поділу сумішей кисневмісних компонентів — 15% розчин етилацетату в петролейному ефірі. Проявляли хроматограми за допомогою бромфлуоресцеїнового реактиву, суміші концентрованих сірчаної і азотної кислот (9 : 1), розчину 2,4-динітрофенілгідразину та інших реактивів. Автори поділили і знайшли величини *R<sub>f</sub>* для піпероналу, іонуна, саліцилового, альдегіду, фенхону, цитралю, ваніліну, пулегону, метилсаліцилату, карвону, тимолу, пінену та деяких інших компонентів ефірних олій. Використовуючи метод хроматопластинок, вони визначили кількість компонентів у 20 зразках малодосліджених ефірних олій.

Зважаючи на позитивні результати, одержані нами при застосуванні хроматографічних пластинок до вивчення ефірної олії перцевої м'яти (1), ми вирішили використати цю техніку й при вивченні інших ефірних олій вітчизняного виробництва.

Об'єктами для дослідження було взято ефірні олії коріандру, лаванди і мускатної шавлії, які використовуються у медичній практиці.

## ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

Ефірні олії, використані в цій роботі, відповідали вимогам Державної фармакопеї СРСР VIII видання; їхні фізико-хімічні властивості наведені в таблиці 1.

Техніка хроматографування ефірних олій, яку ми застосовували в цій роботі, докладно описана у повідомленні I (1). Для виготовлення хроматографічних пластинок використано силікагель марки «КСМ» після попередньої активації, додаткового подрібнення й просіювання крізь сито № 100 (1600 отворів в 1 см<sup>2</sup>). Хроматопластинки, виготовлені з такого адсорбенту, мали прекрасні механічні властивості і добру адсорбційну вибірність до складових компонентів ефірних олій.

Як розчинник для проявлення хроматограм на пластинках застосовували хлороформ (т. кип. 60°) та 15% розчин етилацетату в петролейному ефірі. Проявляли пластинки в герметично закритій скляній камері.

Для виявлення компонентів ефірних олій на хроматограмах використовували різні реактиви на функціональні групи: 1) розчин *n*-диме-

## Короткі фізико-хімічні властивості ефірних олій коріандру, лаванди та мускатної шавлії

Досліджу-вана олія	$d_{20}^{20}$	$n_D^{20}$	$\alpha_D$ (в градусах)	Кислотне число	Ефірне число	Ефірне число після ацетилювання	Розчинність у 70% спирті	Примітка
Коріандрова	0,8688	1,4661	+9,55	0,72	11,91	181,30	1 : 2,5	Легкорухлива прозора рідина блідо-жовтого кольору з характерним запахом стиглих плодів коріандру
Лавандова	0,8840	1,4679	-4,40	0,5	141,5	208,5	1 : 3	Легкорухлива прозора рідина жовтуватого кольору з приємним запахом квіток лаванди
Мускатної шавлії	0,8970	1,4640	-14,80	0,69	180,0	230,0	1 : 1	Прозора рухлива рідина злегка жовтуватого кольору з приємним запахом лаванди, на смак така, як виноград

тиламінобензальдегіду в сірчаній кислоті; 2) суміш концентрованих кислот  $H_2SO_4$  та  $H_3PO_4$  (1 : 9); 3) бромистофлуоресцеїновий реактив (8); 4) реактив Ерліха-Мюллера (6); 5) 0,4% розчин 2,4-динітрофенілгідрозину в 2 н. хлористоводневій кислоті; 6) 0,25% розчин  $KMnO_4$ .

Вивчали також флуоресценцію окремих компонентів в ультрафіолеті.

Відтворюваність величин  $R_f$  на хроматографічних пластинках була задовільною. Проте, щоб точніше визначити наявність речовин в аналізованій олії, а також їх місце на мікрохроматограмі, складові частини ефірних олій визначали не тільки за величиною  $R_f$ , але й шляхом порівняння з заздалегідь відомими речовинами. З цією метою використовували максимально очищені речовини шляхом сублімації або фракційної розгонки і перевіряли на чистоту методом хроматографії. Їх короткі фізико-хімічні властивості наведено в таблиці 2. Кожну речовину аналізованої олії порівнювали з речовиною, застосовуваною як свідок на хроматограмах, одержаних в однакових умовах на тій самій пластинці.

На рисунках 1 і 2 показано мікрохроматограми ефірних олій, які піддавалися аналізу.

Одержані результати свідчать про те, що мікроаналіз ефірних олій коріандру, лаванди і мускатної шавлії можна провадити на хроматоластинках з силікагелю марки «КСМ». Величини  $R_f$  для основних компонентів, які містяться в цих оліях, наведені в таблиці 3. Виявляли речовини на пластинках оббризуванням 0,5% розчином *n*-диметиламінобензальдегіду з наступним нагріванням їх у шафі при температурі 105°.

З таблиці 3 видно, що кращим розчинником при використанні хроматографічних пластинок для мікроаналізу ефірних олій коріандру, лаванди та мускатної шавлії є хлороформ. Проте речовини, що містилися в оліях, які мали невелику величину, поділялися краще при застосуванні як розчинника суміші петролейного ефіру з етилацетатом.

Як видно з рисунків 1 і 2, різні за своєю природою компоненти ефірних олій дають плями різної форми. Так, ефіри спиртів ліналоолу, борнеолу, гераніолу та інші утворюють сплюснуту пляму; спирти (ліналоол та ін.) — витягнуту пляму; гераніол і терпінеол (подібно до ментону у м'ятній олії) — круглі плями в усіх випробуваних нами розчинниках.

## Короткі фізико-хімічні властивості основних компонентів ефірних олій кориандру, лаванди та мускатної шавлії

Речовина	$d_{20}^{20}$	$n_D^{20}$	$\alpha_D$ (в граду-сах)	Температу- ра кипіння (в граду-сах)	Розчинність у 70% спир- ті	Примітка
d-Ліналоол	0,8669	1,4629	+17,8	198,0	1:1,5	Рідина з приємним за- пахом конвалії
l-Ліналоол	0,8669	1,4630	-20,6	198,0	1:2	Те саме
Гераніол	0,8842	1,4771	= 0	229,5	1:1,7	Безбарвна рідина з за- пахом троянди
Терпінеол	0,9350	1,4823	—	217,8	1:2	Солодкувата на смак рі- дина з запахом бузку
Борнеол	1,0145	—	—	212,0	—	Легколетка тверда ре- човина з камфорним запахом
Ліналілаце- тат	0,9075	1,4498	-8,5	220,0	1:4	Солодкувата на смак рі- дина з приємним за- пахом квітів
Геранілаце- тат	0,8990	1,4599	± 0	243,5	1:8,5	Рідина гіркого смаку з запахом троянди
Терпінілаце- тат	0,9593	1,4656	—	220,2	1:4,5	Рідина, запах якої на- гадує бергамот
Борнілаце- тат	0,9884	—	—	223,5	1:3,6	Кристали з запахом хвої з т. топлення 29°
Феландрен	0,8505	1,4739	—	174,0— 174,5	—	Рухлива рідина з слаб- ким жовтуватим від- тінком

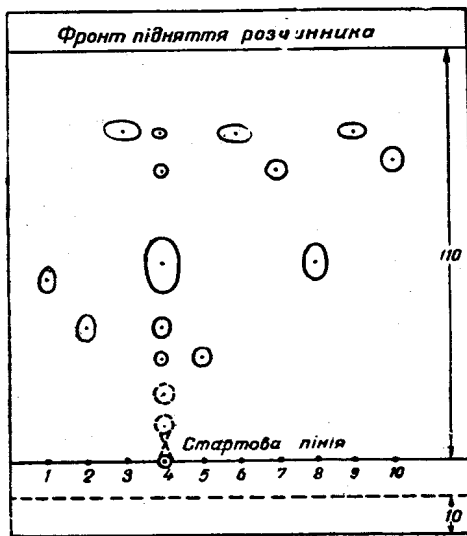


Рис. 1. Мікроаналіз ефірної олії кориандру на хроматопластинці з силікагелю марки «КСМ». Проявник — 15% розчин етилацетату в петролейному ефірі:

- 1) борнеол (50 г), 2) терпінеол (50 г), 3) ліналілацетат (75 г), 4) ефірна олія кориандру (150 г), 5) гераніол (25 г), 6) терпінілацетат (50 г), 7) цинеол (25 г), 8) ліналоол (50 г), 9) геранілацетат (75 г), 10) феландрен (50 г).

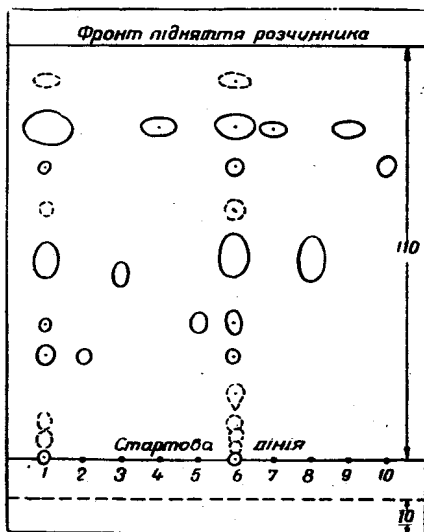


Рис. 2. Мікроаналіз ефірних олій лаванди та мускатної шавлії на хроматопластинці з силікагелю:

- 1) ефірна олія мускатної шавлії (150 г), 2) гераніол (25 г), 3) борнеол (50 г), 4) ліналілацетат (75 г), 5) терпінеол (25 г), 6) ефірна олія лаванди (200 г), 7) геранілацетат (75 г), 8) ліналоол (50 г), 9) терпінілацетат (75 г), 10) цинеол (25 г).

Примітка. Плями, які не порівнювалися з чистим зразком, на рис. 1 і 2 позначені пунктиром.

На хроматографічних пластинках з шаром адсорбенту, товщина якого більша за 0,3 мм, плями компонентів досліджуваних олій виходять чіткішими і менш розпливчастими; проте чутливість цього методу з застосуванням таких хроматопластинок знижується.

При повторній обробці пластинок водою колір плям змінювався: плями, що відповідають ліналоолу, гераніолу, ліналілацетату та ін., набирали темно-фіолетового кольору; борнеолу — фіолетового, що переходить у синій.

Таблиця 3

**Виявлення речовин ефірних олій коріандру, лаванди та мускатної шавлії на хроматографічних пластинках**

Речовина	Rf		Колір плями
	A	B	
Гераніол . . . . .	0,235—0,240	0,249—0,254	Світло-коричньовий
Терпінеол . . . . .	0,273—0,280	0,326—0,331	Те саме
Борнеол . . . . .	0,346—0,349	0,443—0,459	Коричньовий з рожевим відтінком
<i>d</i> -Ліналоол . . . . .	0,386—0,391	0,476—0,480	Світло-коричньовий з жовтуватим відтінком
<i>l</i> -Ліналоол . . . . .	0,391—0,399	0,487—0,490	Те саме
Цинеол . . . . .	0,487—0,490	0,709—0,712	Рожевий, що переходить у коричньовий з сірим відтінком
Феландрен . . . . .	0,518—0,526	0,727—0,735	Коричньовий
Геранілацетат . . . . .	0,756—0,760	0,789—0,793	Те саме
Терпілацетат . . . . .	0,756—0,765	0,789—0,795	Те саме
Борнілацетат . . . . .	0,758—0,765	0,795—0,798	Світло-коричньовий
<i>d</i> -Ліналілацетат . . . . .	0,759—0,764	0,789—0,799	Світло-коричньовий з жовтуватим відтінком
<i>l</i> -Ліналілацетат . . . . .	0,759—0,769	0,799—0,805	Те саме

Примітки. 1. Величини Rf є середніми з 5 і більше визначень. 2. Як розчинники застосовували: А — хлороформ; В — 15% розчин етилацетату в петролейному ефірі.

Аналізуючи олії коріандру та лаванди описаною методикою, ми виявили закономірність при визначенні величини Rf. Для *d*-ліналоолу величина Rf була менша, ніж для *l*-ліналоолу; це саме спостерігалось і при визначенні відповідних їм ефірів.

Слід відмітити, що фронт підняття розчинника після закінчення проявлення хроматопластинки треба відмічати дуже швидко, бо проявляючі розчинники швидко випаровуються, що призводить до деякої неточності при визначенні величини.

Корисним у всіх випадках був перегляд хроматограм в ультрафіолетовому світлі з застосуванням світлофільтра Вуда. Так, наприклад, незважаючи на те, що величина Rf плями терпінеолу збігалася з величинами Rf деяких плям у лавандовій і коріандровій оліях, під час перегляду хроматограм в ультрафіолетовому світлі зроблено висновок, що ці речовини неоднакової природи, бо флуоресценція їх плям різна.

Використовуючи цей метод для мікроаналізу ефірних олій, можна одержати попередні відомості про якісний і кількісний склад їх, не витрачаючи багато часу для аналізу і маючи кілька крапель олії.

Порівнюючи плями аналізованої олії з плямами відомих речовин, нанесених у певних кількостях, можна мати більш повне уявлення про кількість тієї чи іншої речовини у хроматографованій олії.

## ВИСНОВКИ

1. Проведено мікроаналіз ефірних олій кориандру, лаванди та мускатної шавлії.

2. Ідентифіковано основні компоненти ефірних олій за величинами  $R_f$  і шляхом порівняння з чистими зразками речовин.

3. Рекомендований метод не потребує багато часу, а також дає можливість провести аналіз з мінімальною кількістю олії. Ця методика може бути цінною при характеристиці різних сортів ефірних олій, де потрібна велика кількість дослідів.

## ЛІТЕРАТУРА

1. І. М. Перцев, Г. П. Півненко, Фармацевтичний журнал, 1, 21 (1962).—
2. E. Nürnberg, Arch. Pharmazie, 262/64, 11, 610 (1959).—
3. Р. Я. Рафанова, А. В. Буланова, Тр. Всесоюзного н.-и. ин-та синтетических и натуральных душистых веществ, 4, 98 (1958).—
4. Р. Я. Рафанова, А. В. Буланова, там же, с. 93.—
5. K. Hayaschi, Pharmac. Bull., 5, 6, 518 (1957).—
6. H. Müller, Chem. Ztg., 678 (1951).—
7. B. J. Frydman, A. L. Montes, A. Troparevsky, Anales Asoc. Quim. Arg., 45, 4, 248, 257, 261 (1957).—
8. J. G. Kirchner, J. M. Miller and G. J. Keller, Anal. Chem., 23, 420 (1951).

Надійшла 7.VII 1961 р.

## ПРИМЕНЕНИЕ ХРОМАТОГРАФИИ ПРИ ИЗУЧЕНИИ ЭФИРНЫХ МАСЕЛ, ПРИМЕНЯЮЩИХСЯ В ФАРМАЦЕВТИЧЕСКОЙ ПРАКТИКЕ

*И. М. ПЕРЦЕВ, Г. П. ПИВНЕНКО*

### СООБЩЕНИЕ III

**Микроанализ эфирных масел кориандра, лаванды и мускатного шалфея  
на тонких адсорбционных слоях**

## РЕЗЮМЕ

Проведен мікроаналіз ефірних масел кориандра, лаванди та мускатного шалфея на тонких адсорбційних шарах із силікагеля (растворители: хлороформ і 15% р-р етилацетата в петролейном ефіре).

Основні компоненти ефірних масел ідентифіковані по величинам  $R_f$  і шляхом порівняння з чистими зразками речовин. В статті вказується на деякі переваги пропонуваного методу.